

環境にやさしい「延伸技術」で 超高性能・高機能な膜を作る

大学院理工学府 物資・環境部門
材料科学プログラム
教授

上原 宏樹

[うへはら ひろき]

千個以上の原子からできている分子を「高分子」といい、その形態はひも(あるいは糸)が何本も長く連なり、絡み合っている状態だ。

この絡み合った分子を引き延ばして分子の向きを揃えると同じ繊維でも強度が格段に向上する。コンビニ袋の原料であるポリエチレンでも、分子を極限まで引き延ばすと、防弾チョッキや釣り糸に使われる「高強度繊維」になる。このように分子が絡まった状態から引き伸ばすことを「延伸」という。大学院理工学府の上原宏樹教授はこの延伸技術に関する研究の第一人者だ。

上原教授は主にポリエチレンを材料に、延伸の構造形成メカニズムを解明したり、延伸によって新素材を相次いで開発するなど延伸技術研究開発の最先端を走り続けている。



— 延伸加工とは何ですか。

長く連なり絡み合っている分子鎖を滑らせながら引き伸ばすことで絡み合いの解きほぐしと高配向化(分子の向きがそろうこと)を両立させる「超延伸」技術が超高分子量ポリエチレンを対象として1970年代から開発されてきました(図1)。これらの方法によって分子鎖を整列させると、超高性能が発現することが知られています。

— 延伸というテーマに取り組むようになったきっかけは何ですか。

分子鎖の絡み合いを強く意識するようになったのは、東京理科大学大学院の金元哲夫先生の研究室で

「ポリエチレン重合パウダーの超延伸」をテーマとして与えられた時です。

— 当時の研究、産業界の状況を説明してください。

当時、代表的な超延伸技術としてゲル延伸法があり、超高分子量ポリエチレン強力繊維の実生産に用

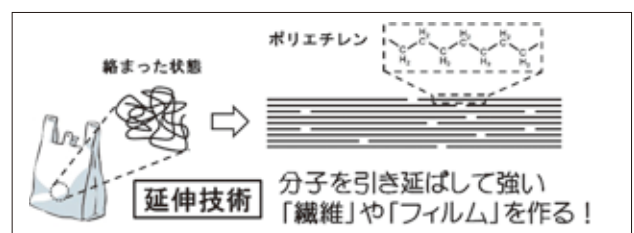


図1 分子の向きがそろう延伸加工

いられていました。これはデカリンやベンゼンなど有機溶剤を用いて超高分子量ポリエチレンの分子鎖絡み合いを低減させる方法です。

このゲル延伸法でフィルムを調製すると、溶剤除去に伴って多孔化が起こります。この現象を出発点として、微多孔膜の製造法である「熱誘起相分離法」が開発され、リチウムイオン電池セパレーターの製造方法として、現在、広く用いられています。

有機溶剤を使わない

— ということは、有機溶剤を使えば分子鎖の絡み合いがほとんどなく、簡単に分子の向きをそろえられるんですね。

そうです。いったん溶かして加工するわけですから。イメージとしては、大量の水で洗濯をすると服が絡まり合わずにきれいに洗える感じです。スパゲッティを湯がく際に、お湯の量が多い方が均等に熱が通りやすいのと同じです。この製法は昔も今も使われています。しかし、有機溶剤は価格が高いため、その製品コストを押し上げます。また、これらの有機溶剤は環境を汚染してしまうため、回収するためのコストもかかります。加えて、発がん性物質でもあるため、製造作業している方に健康被害が及ばないように、製造工程を密閉管理するための設備投資も膨大です。

しかし、金元先生の方法は有機溶剤を使いません。分子の絡み合いがあるのであれば、それを使おう、といった考え方です。製品価格はものによって、有機溶剤を使った場合の数千分の一になります。

— 金元先生はどんな研究をされていたのですか。

金元先生らは当時、先進的な延伸法である「重合パウダー延伸法」を開発していました。ポリエチレンは結晶化速度が速いことに着目し、超高分子量ポリエチレンの重合パウダーを融点以下で圧縮成形し、そのまま延伸する方法です。これにより、ゲル紡糸繊維に匹敵する高い機械物性を有するフィルムを得ています。

この方法は、溶媒をまったく用いることなく高性能フィルムを成形できる点で低環境負荷であり、コスト面でも優れています。

— 上原先生はこの「ポリエチレン重合パウダーの超延伸」に関わったのですか。

この超延伸法では、分子鎖絡み合いを発生させないように融点以下で延伸を行うことが必須となります。私もこの超高分子量ポリエチレンの重合パウダー延伸に携わり、ポリエチレンの融点以上であっても超延伸が可能であることを見出しました。これは、延伸する途中で、六方晶という液晶状態を経ることで、分子鎖が引きそろえやすくなることが原因であることが、後になってわかりました。

超延伸が可能であることを発見

— その発見の意義は？

このような液晶状態を通過させることができれば、溶融状態からでも高配向するのではないかとこの予測から、新たに溶融状態からの延伸(溶融延伸)に取り組みました。

「溶融」とは融点以上の温度にしてフィルムを融かすことで、コンビニ袋に使われるような低分子量のポリエチレンでは融け切れてしまいましたが、超高分子量ポリエチレンのように分子鎖が長い高分子では、超延伸が可能であることを発見しました。

重合パウダー延伸では、分子鎖同士が絡み合わないよう、融点以下の温度で原料パウダーを圧縮成形してフィルム化する必要があるのですが、パウダー同士がうまく接着しないことも多く、帯状のフィルムにはできても、膜のような大面積にまで延伸するのは難しいのが現状です。

得られた結果から、製膜条件によって解きほぐしやすい「浅い」絡み合いと解きほぐしにくい「深い」絡み合いが存在することを提唱しました。当時、絡み合いに「違い」があるという考え方自体が受け入れられませんでした。その後、インプロセス計測技術によってこの概念が実証されるに至り、現在では多くの研究者に広く認識されるようになりました。

— その後、上原先生は米国マサチューセッツ大学に留学しますね。

そうです。そこでRoger S. Porter先生にご指導いただきました。Porter先生から与えられたのは「Show Entanglement (絡み合いを見る)」でした。

金元先生とPorter先生は、いずれも高分子鎖の絡み合いに関する研究では世界的に知られていた研究者で、両先生の深い洞察に多くを学びました。お二人の影響を受け、その学統を引き継ぎ、今日までひたすら「ポリエチレンを延伸する」という、至極単純ではあるものの奥深い研究をつづけています。

—— なぜ研究の対象がポリエチレンなのか。

ポリエチレンは最も安価な汎用樹脂でありながら高性能、高機能を発揮するポテンシャルをあわせ持っているからです。

低価格なのは生産コストが低いからですが、それはナフサを原料とするエチレンガスをそのまま原料としていることと、極めて活性の高い金属触媒が開発されていることによります。

熔融状態で超延伸すると高強度化

—— 1997年から群馬大学で研究を開始し、1999年に熔融延伸技術開発をしました。どういう技術ですか。

分子量が100万以上の超高分子量ポリエチレンを熔融させると高粘度となります。熔融とは、先ほども述べたように溶けて柔らかくなった状態です。コンビニ袋の原料である低分子量のポリエチレンの場合は「どろどろ」という感じですが、超高分子量のポリエチレンの場合は、分子鎖同士が絡み合っているため、お餅のように柔らかい感じになります。



写真1 高強度ポリエチレン薄膜

この熔融状態で超延伸(いわゆる「熔融延伸」)すると高強度化できることを見出しました。その強度は、先ほど紹介した重合パウダー延伸フィルムの方の2分の1程度ですが、大面積の膜に延伸できるなどの利点もあります(写真1)。

—— 熔融延伸における構造形成メカニズムの解明でも大きな成果を出していますね。

この熔融延伸過程における高分子鎖の動きを追跡することができたことです。

熔融延伸過程では、分子鎖の絡み合いが解きほぐれることと、分子の向きがそろっていくことが同期的に達成されると予想されます。しかし、熔融延伸物の構造や物性を後から観察・測定する従来の解析法では、熔融延伸過程における高分子鎖の振る舞いを追跡することは極めて難しいのです。

そこで、京都大学化学研究所の村上昌三先生に延伸過程におけるX線測定(インプロセスX線計測)を、また、群馬大学に赴任してからは、山延健先生にNMR測定(インプロセスNMR計測)を、それぞれご教示いただき、熔融延伸過程で起こる構造・物性発現メカニズムを攪上将規博士(現・准教授)とともに「その場(in-situ)」計測しました(写真2)。X線測定は結晶構造の解析を得意とします。一方、NMR測定は非晶構造を解析できる数少ない測定法の一つです。研究当初は、斜方晶/六方晶の相転移など結晶構造の変化に注目していましたが、次第に分子鎖絡み合いを直接的に評価できるNMR計測法の有用性に気付くこととなりました。



写真2 延伸過程を追跡可能なインプロセス NMR 計測システム

二軸延伸は大面積膜の製造に有効

—— 溶融延伸技術を二軸延伸(縦と横に引き延ばすこと)に拡張することに成功しました。

二軸延伸は大面積膜の製造に有効です。実現できた膜の面積は1.2メートル四方の大きさであり、企業での生産が可能なレベルになりました。また、膜厚はサブミクロン(髪の毛の太さの10分の1)まで薄くできます。薄くなると、透明になるなどの利点があります。また、この膜は高強度であるとともに、高いガスバリア性を示し、LSI用の保護膜としての利用が期待されています(写真3左)。

また、溶融二軸延伸して大きくした後に、膜を縮めて小さくし、さらに融点以下でまた大きく延伸すると、「ナノポーラス化」できました。ナノポーラスというのは、ナノ単位のポーラス(多孔質)、分かりやすく言うと多数の小さな穴や空洞ができていることです(写真3右)。

膜を小さくして冷却したときに、これら分子鎖絡み合いを基点とした結晶化によって均一ラメラ構造が得られます。ラメラ構造とは分子鎖が折り畳まれて固まった板状の構造です。このラメラ構造は重なっているのですが、延伸で引きはがした隙間が孔になって、膜のナノポーラスに結びついています。

有機溶剤を一切用いることなく、ナノポーラス薄膜が調製できることを見出したことは画期的な成果です。

リチウムイオン電池セパレーターや水質浄化フィルターとしての応用が期待されています。

産学連携のSメンブレン・プロジェクト

—— 先生はその後も革新的な技術開発、延伸に関する大きな発見をし、さらにそれらの技術をさまざまな分野に応用する研究を続けていますが、異分野の研究者、企業と産学連携プロジェクトを推進されています。

「スーパー・メンブレン」プロジェクト(略称:Sメンブレン・プロジェクト)です。メンブレンとは膜(薄膜)のことです。本学大学院理工学府の「製膜技術(高分子科学)」、「元素融合技術(無機科学)」、「センシング技術(デバイス科学)」の3分野の研究者が中心となり、周辺分野の研究者および企業等と連携して、世界トップクラスの性能や機能を有する「膜」の創製とその産業応用を目指しています。

2017年に始動。先端技術開発に関する国際シンポジウム・フォーラム、複合材料に関する研究会、技術開発と人材育成に関する交流会などを行っている。大学の重点支援プロジェクト「推進研究」に選ばれています。

—— 中長期的に目指しているところは？

いくつかの「すごい膜」を積層、あるいは配線によって組み合わせることで、エネルギー・環境デバイス(CO₂選択透過膜、燃料電池膜など)、バイオ集積回路生体センサー(Lab-on-a-chip、生体センサーなど)、医療用デバイス(薬物除放機能など)を創製することにチャレンジしています。こうした「スマート・アセンブリ」の社会実装が夢です。

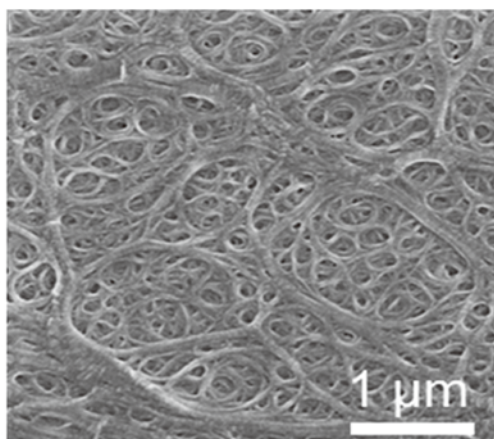
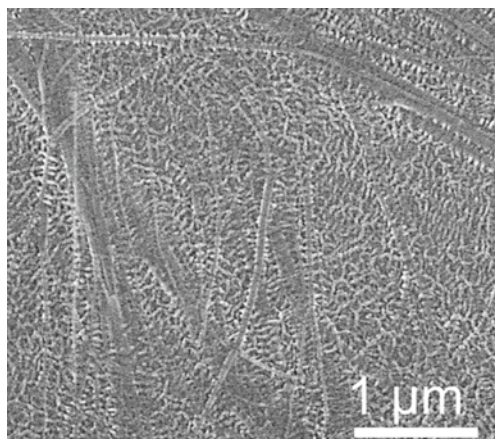


写真3 サブミクロン薄膜(左)とナノポーラス膜(右)の電子顕微鏡像