

## フォルダブルフィルムの分子鎖凝集構造解析 Molecular Aggregation Structure Analyses of Foldable Films

大原 明宏<sup>a</sup>, 沈 君偉<sup>a</sup>, 大林 駆<sup>b</sup>, 小椎尾 謙<sup>b</sup>  
Akihiro Ohara<sup>a</sup>, Junwei Shen<sup>a</sup>, Kakeru Obayashi<sup>b</sup>, Ken Kojio<sup>b</sup>

<sup>a</sup> 三菱ケミカル株式会社, <sup>b</sup> 九州大学  
<sup>a</sup>Mitsubishi Chemical Corporation, <sup>b</sup>Kyushu University

折り曲げ変形による高分子フィルムの高次構造変化を理解するため、逐次二軸延伸したポリエチレンテレフタレートフィルムの屈曲部について、BL19B2にて小角 X 線散乱 (SAXS) 測定を行った。分子鎖の配向方向が畳まれる方向で折り曲げた時には、フィルム全体として圧縮の長周期変化、分子鎖と垂直方向に折り曲げた時には引張の長周期変化となっており、高分子鎖の分子配向と引張圧縮の非対称性が関係していることが示唆された。

**キーワード：** ポリエチレンテレフタレート、小角 X 線散乱、屈曲、折り曲げ

### 背景と研究目的：

新たなモバイル電子機器として、折り曲げ可能なフォルダブルディスプレイを有するスマートフォンが注目されている。大画面をコンパクトに折り畳めることが新しい特徴であるが、現在のディスプレイはヒンジ部の曲率半径が大きく、十分に小さく折り畳むことが不可能である。その原因として、小さな曲率半径で繰り返し、あるいは長時間ディスプレイを折り曲げていると、ディスプレイを構成するフィルムに折れ跡が形成され、表示画像が歪む、ディスプレイの美しさが損なわれる、といった課題が挙げられる。引張および圧縮変形下における高分子材料の疲労特性については、先行研究により、球晶の破壊やナノボイドの形成がそのメカニズムであると提案されている[1,2]。しかし、高分子フィルムの折り曲げにおいては、延伸により結晶ラメラが球晶を形成していないこと、折り曲げは一軸引張/圧縮と応力状態が異なることなどから、上記のメカニズムだけでは折れ跡形成の過程を説明することはできない。本研究では、屈曲部における高分子の高次構造変化を解析することで、折れ跡形成メカニズムを解明することを試みた。

### 実験：

逐次二軸延伸により製膜した 50  $\mu\text{m}$  厚のポリエチレンテレフタレートフィルム (PET フィルム) を 4 枚重ね、所定の折り曲げ幅 (1、2、3 mm) で折り曲げた状態で、BL19B2にて小角 X 線散乱 (SAXS) 測定を行った (図 1(a))。折り畳み方向 (長さが半分になる方向) はフィルム製膜時の材料が流れる方向 (MD 方向) と、MD に対して垂直の方向 (TD 方向) とした。なお、本実験に用いた PET フィルムの分子鎖は TD 方向に配向している。SAXS の検出器にはピクセル検出器 (PILATUS 2M) を用い、merge 測定により欠損値のない散乱像を得た。X 線エネルギー 18 keV (波長 0.0689 nm)、カメラ長 3.043 m (ベヘン酸銀較正) で、X 線はフィルム面に対して垂直方向から照射した。折れ幅に対する透過 X 線強度プロファイルを求めることにより、折れ目の中心部を測定することを試みた。

### 結果および考察：

MD 方向 (分子配向と垂直方向) を折り畳んだ PET フィルム、及び折り畳んでいない平坦な PET フィルムの二次元 X 線散乱像を図 2 に示す。折り曲げ幅 1 mm で折り曲げた時は、図 2 に示すように折り畳み方向にストリークを生じたが、折り曲げ幅 2 mm、3 mm の時は平坦な PET フィルムと類似した散乱像であった。折り曲げ変形に対する長周期変化を調べるため、折り畳み方向に対して平行、垂直方向についてそれぞれ積分を行った (図 1(b))。散乱ベクトル  $q$  に対する X 線散乱強度の一次元プロファイルを図 3 に示す。図 3(a) が示すように、折り畳み方向に対して平行には、折り曲げ幅 1 mm の時に、ストリーク由来の散乱が見られ、さらに折り曲げ変形によりラメラの

長周期に相当するピークが low  $q$  側にシフトしていたことから、折り畳み方向の長周期間隔が広がっていることが示唆された。一方、図 3(b)が示すように、折り畳み方向と垂直方向には長周期に相当するピークは High  $q$  側にシフトしたことから、長周期間隔は狭くなっていることが示唆された。これは、全体的には折り曲げる方向に引っ張りの歪みが生じていることを示している。同様の手法で TD 方向 (分子配向と平行方向) を折り畳んだ PET フィルムについて解析したところ、折り畳み方向に対して平行には長周期間隔は短く、垂直方向には僅かに長くなっていたことから、全体的に圧縮の歪みが生じていることを示している。これらの解析結果は、高分子鎖の分子配向と引張圧縮の非対称性が関係していると考えられる。

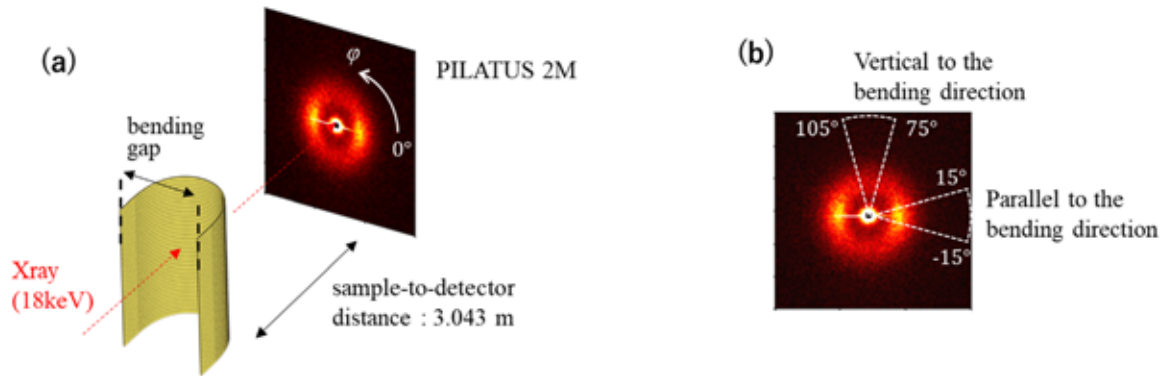


図 1. (a) SAXS 測定の概略図、(b) 散乱強度プロファイル作成時の積分範囲。折り畳み方向に平行方向 ( $-15-15^\circ$ ) と垂直方向 ( $75-105^\circ$ )。

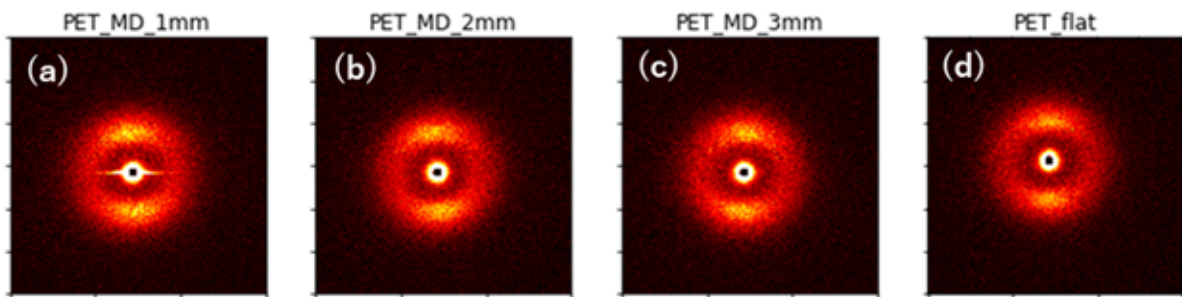


図 2. 種々の折り曲げ状態に保持した PET フィルムの二次元 SAXS 像。(a) PET\_MD 方向折り畳み (幅 1 mm)、(b) PET\_MD 方向折り畳み (幅 2 mm)、(c) PET\_MD 方向折り畳み (幅 3 mm)、(d) 折り曲げ前の PET フィルム

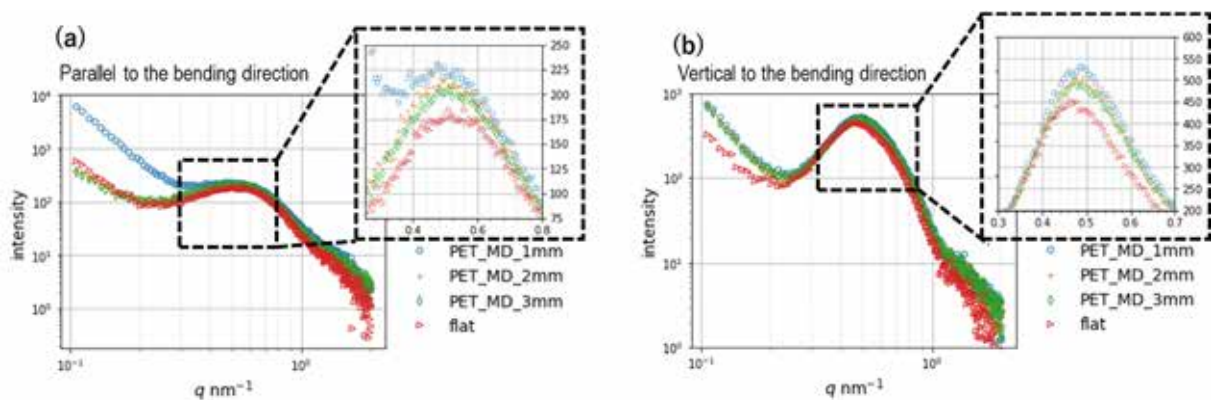


図 3. MD 方向 (幅 1 mm) の折り曲げ状態に保持した PET フィルムの散乱ベクトル  $q$  に対する散乱強度。折り畳み方向に(a)平行方向、(b) 垂直方向の一次元プロファイル

**今後の課題：**

ラマン散乱等の分析手法を用いて、折り曲げ変形下における分子配向変化を解析する。

**参考文献：**

- [1] H. Rolland, *et al.*, *Composites Part B*, **143**, 217 (2018)
- [2] 七条 司朗, *高分子*, **35**, 1094 (1986)