

溶液及び熔融状態から調製した超高分子量 ポリエチレンフィルムの延伸/圧縮による単斜晶の生成

群馬大院工¹・東工大院理工² 森田翔¹・攪上将規²・上原宏樹¹・山延健¹

Monoclinic Crystal Formation Induced by Drawing / Compression for Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Films Prepared from Solution and Melt

Sho Morita¹, Masaki Kakiage², Hiroki Uehara¹, and Takeshi Yamanobe¹

(¹ Department of Chemistry and Chemical Biology, Gunma University, ² Tokyo Institute of
Technology)

Ultra-high molecular weight polyethylene films were prepared under different crystallization conditions. Combination of drawing and subsequent compression of these films gave monoclinic formation which was detectable using wide-angle X-ray diffraction measurement and the ¹³C solid-state NMR. A comparison of the monoclinic content for the films drawn up to the similar ratios indicated that monoclinic formation is controlled by initial morphology of the prepared films.

1) 緒言

通常、ポリエチレンは斜方晶の結晶構造をとる。これに対して延伸/圧縮といった応力を加えることで単斜晶が生成されることが知られている。どちらの結晶構造でも、分子鎖コンホメーションはトランスジグザク構造であるが、分子鎖パッキング状態は異なり、斜方晶ではジグザク面が互いにほぼ垂直に配列しているのに対し、単斜晶では平行に配列している。この単斜晶の生成には、延伸倍率、延伸速度、温度などといった成形加工条件が影響することが報告されている。本研究では、超高分子量ポリエチレンフィルムの作製条件の違いや、分子量、延伸方法の違いによる単斜晶生成への影響について検討した。

2) 実験

試料は、三井化学(株)製 Hizex million 145M($M_v=1.0 \times 10^6$)、240M($M_v=2.0 \times 10^6$)、340M($M_v=3.0 \times 10^6$)、630M($M_v=6.0 \times 10^6$)の4種の超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)を用いた。原料パウダーを180℃で熔融、圧縮徐冷して熔融結晶化フィルムを、圧縮急冷してクエンチフィルムを作製した。また、原料パウダーを *p*-xylene に溶解し室温にてキャスト、乾燥しキャストフィルムを作製した。これらのフィルムを10mm×70mmの短冊状試験片に切り出し、延伸速度10mm/min、延伸温度125℃で延伸し延伸試料を、さらに延伸方向に対して垂直に350MPaで圧縮し延伸/圧縮試料を得た。また、ロール延伸は短冊状試験片に切り出したフィルムを延伸速度0.25rpm、延伸温度23.5℃で行ないロール延伸試料を作製した。これらの試料の結晶構造を比較するために広角X線回折(WAXD)及び¹³C固体NMR測定を行った。

3) 結果と考察

図1に各条件で作製された240Mフィルムを延伸/圧縮した試料の固体NMRスペクトルを示す。延伸倍率(DR)は9倍程度にそろえた。単斜晶が34.2ppm、斜方晶が

キーワード： 配向度 / モルホロジー / 単斜晶 / 延伸・圧縮 / 超高分子量ポリエチレン

もりた しょう・かきあげ まさき・うえはら ひろき・やまのべ たけし

32.7ppm、非晶が 31.3ppm 付近に観測される。また、ピーク分離の結果 33.2ppm 付近に中間相の存在も確認できた。この結果、単斜晶の生成量は、熔融結晶化フィルムで最も多く、キャストフィルムで最も少ないことがわかる。ここで熔融結晶化フィルムとクエンチフィルムでは結晶化度に差がある。単斜晶は非晶ではなく斜方晶の分子鎖面がすべることで生成することが知られている。クエンチフィルムは結晶量が少ないため単斜晶の生成量が少なかったと考えられる。

キャストフィルムでは、非晶成分が他のフィルムに比べ顕著に少ない。つまり、初期モルホロジーの違いが単斜晶の生成量に影響すると考えられる。ある程度非晶成分の存在が、分子鎖の移動に影響することがわかる。

図 2 に未延伸試料、延伸試料、延伸/圧縮試料、ロール延伸試料の固体 NMR スペクトルを示す。この結果から延伸のみでは単斜晶の生成量はあまり増加せず、延伸後圧縮することにより増加していることがわかる。延伸することで斜方晶の化学シフトは高磁場側にシフトし、非晶は低磁場側にシフトしていた。このことから延伸により結晶成分では非晶成分の一部が入り込むことで不完全な成分が増加し、非晶成分では延伸によりトランスの割合が増加すると考えられる。

また、未延伸フィルムからはロール延伸のみで単斜晶が生成されることがわかった。この結果からロール延伸では延伸・圧縮の過程が一度に行われていると考えることができる。ロール延伸では延伸/圧縮試料に比べ斜方晶は高磁場側に、非晶は低磁場側に観察された。この結果は異なる分子量でも同じ傾向がみられた。以上の結果から調製法の異なる試料では配向度の違いだけでなく非晶成分の量も単斜晶の生成に影響を及ぼす。延伸/圧縮やロール延伸といった応力のかけ方の違いで単斜晶の生成量やコンホメーションの違いがでてくることが明らかになった。

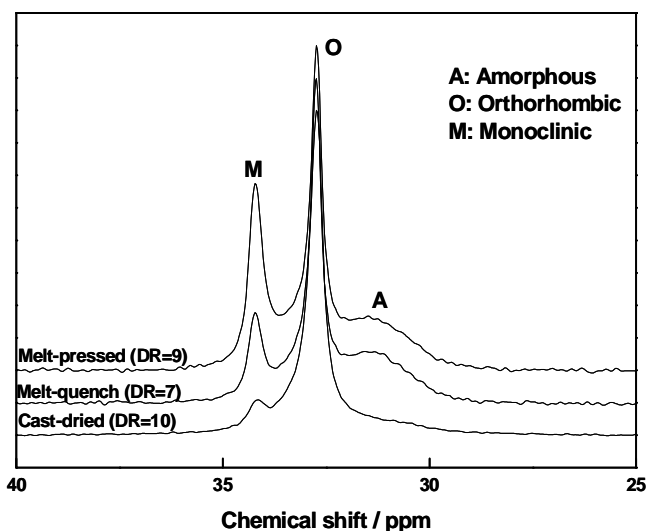


Fig.1 NMR spectra of 240M films prepared under different conditions.

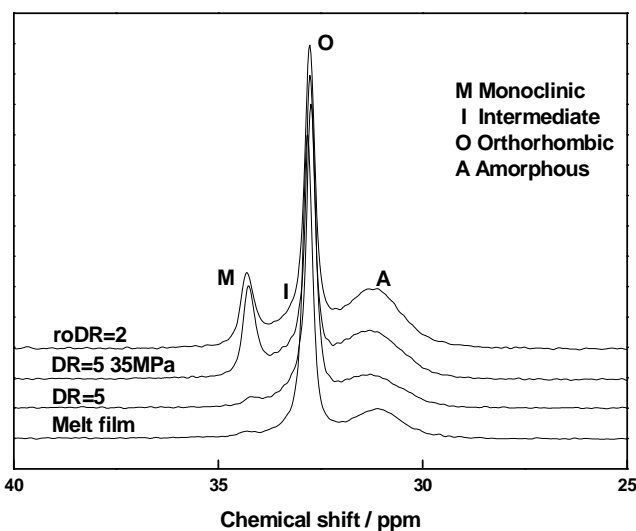


Fig.2 NMR spectra of 240M films were taken different stress