(1998年5月31日受付・1998年7月30日受理)

超高分子量ポリエチレン重合体粉末の 2段固相共押出物に現れる欠陥

東京理科大学理学部応用化学科 宗包英里・金元哲夫

Polymer Science & Engineering, University of Massachusetts Roger S. Porter

Flaws Generated upon Two-Stage Solid-State Coextrusion of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene Reactor Powder

Eri Munekane^{*1}, Tetsuo Kanamoto^{*1}, Roger S. Porter^{*2}

^{*1}Department of Applied Chemistry, Science University of Tokyo, Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162-8601, Japan

^{*2}Polymer Science & Engineering, University of Massachusetts, Amherst, MA 01003, USA

Abstract : Ultrahigh molecular weight polyethylene reactor powder has been drawn in the crystalline state by two-stage coextrusion at 120°C to a total extrusion draw ratio (EDR_t) of 24. EDR_t is a product of the EDR's for the two stages. The flaws generated by coextrusion draw have been characterized by polarized photomicroscopy, wide-angle X-ray diffraction, and atomic force microscopy. The effect of flaws within drawn products on the stress/strain behavior was also observed. Two kinds of flaws, i.e., kink bands running at an angle of 45-75° to the fiber axis and significant variations of sample thickness along the fiber axis, have been observed. The generation of these flaws, which were not present in a superdrawn single crystal mat, was found to be strongly dependent on the combination of the first-stage EDR and the second-stage EDR. The mechanism for the formation of flaws is not known at present, and is currently under study.

(Received 31 May, 1998 ; Accepted 30 July, 1998)

1. 緒 言

超高分子量ポリエチレン(UHMW-PE)の希薄溶液から析出した単結晶集合体[1-3],あるいは準希薄溶液から得られたゲル[4,5]は絡み合いが少なく,優れた延性を示し,超延伸物は高強度・高弾性率を示すことが知られている。

以前,我々は市販のUHMW-PE重合体粉末には絡み合いが少なく,2段延伸法(固相共押出,次いで引張延伸)[6-8]を適用すれば超延伸が可能であり,得られた延伸テープの力学物性は市販のゲル紡糸繊維にほぼ匹敵することを報告した。最近,この溶媒処理を必要としないUHMW-

PEの新しい超延伸法の工業化が検討され,パイロットプラントでの製造が行われている[9]。

一方,Porterら[10]は固相共押出法を繰り返し行なう事により,UHMW-PE重合体粉末を100倍程度に延伸し,70GPa程度のヤング率を有する試料が得られたことを報告している。固相共押出法による多段延伸で作成された超延伸物の力学物性は[10],我々の2段延伸法で作成した延伸物の力学物性[6,7]に比べてかなり低い。

本研究では,UHMW-PE重合体粉末の固相共押出条件が欠陥の発生に与える影響を広角X線回折,偏光顕微鏡および原子間力顕微鏡(AFM)で観察するとともに,試料に

存在する欠陥が応力/歪み曲線に与える影響を検討した。

2. 実験

試料として用いたUHMW-PE重合体粉末は、Montell Polyolefins社製のHifax1900であり、粘度平均分子量(Mv)は約 4.0×10^6 であった。このUHMW-PE粉末試料(融点 141°C)を 130°C 、 12MPa で30分間圧縮成形して、厚さ $0.2 \sim 0.3\text{mm}$ のパウダー・フィルムを得た。

パウダー・フィルムの延伸は、Porterら[10,11]が提案した固相共押出を2回繰り返して行った。ただし、2段目の共押出が終了した時点での総押出延伸比(EDRt)が一定値24になるように、1段目と2段目の共押出には適当な押出比を有するダイスを用いた。したがって、二段押出試料を表すのに、例えば 12×2 のように、(1段目のEDR=12) $\times$ (2段目のEDR=2)で表すことにする。なお、押出は 120°C で行った。

AFMによる共押出物の表面観察には、Digital Instruments社製NanoscopeIIIを使用し、Tapping Modeでheight imageおよびphase imageを得た。その他、偏光顕微鏡観察および広角X線回折写真の撮影、室温での引張試験は定法にしたがって行った。

3. 結果と考察

上で述べたように、UHMW-PE重合体粉末の圧縮成形フィルムの2段延伸において、我々の固相共押出、次いで引張延伸[6-8]で作成した延伸試料のヤング率の方が、Porterらの2段固相共押出法(固相共押出を2回繰り返す)[10,11]で作成した延伸物よりもかなり大きい。この事実は、粉末フィルムの2段固相共押出過程で欠陥が発生する可能性を示唆している。

図1には、1段目と2段目の共押出において、異なる押出比のダイスを用いて作成した3種(EDRt= 12×2 , 4×6 , 2×12)の2段共押出試料の応力/歪み曲線を示した。これら全ての試料のEDRtは等しく、24である。 4×6 試料と 2×12 試料はほぼ同じ挙動を示している。しかし、 12×2 試料では、低歪み領域($<10\%$)で平坦部が現れ、かつ高歪み領域でも他の2種の試料に比べて応力の立ち上がりが緩やかである。また、破断伸びも押出ダイスのEDRの組み合わせにより顕著に異なっている。

図2には、このように顕著に異なる応力/歪み曲線を示す3種の2段押出試料の偏光顕微鏡写真を示した。上段は直交ニコルに対して試料の繊維軸を 45° 傾けて得られた写真であり、下段は偏光子に延伸軸を平行にして得られた写真である。何れの試料も周期 $15 \sim 25\mu\text{m}$ の明暗のコントラストを示し、分子配向あるいは試料厚が周期的に変化していることを示している。また、2段目の押出比

Fig. 1 Stress/strain curves for a series of doubly coextrusion-drawn products with a constant EDRt of 24, prepared by the combination of different extrusion dies. EDRt was the products of the first and second-stage EDR's. The tensile tests were made at room temperature.

が小さいほど偏光顕微鏡で見られる試料内の不均一性が増している。さらに、これらのコントラストは、延伸軸に対してほぼ垂直に走るものと $45 \sim 75^\circ$ の角度を有するものがある。

図3は、これら延伸物の膜面にX線を垂直(上段)および平行(下段)に入射して得られた広角X線回折写真である。偏光顕微鏡写真で見られた欠陥を反映して、何れの試料も結晶の配向性が悪い。特に、2段目の押出比が最も小さい 12×2 試料では(110), (200)反射の方位角方向の広がりが大きく、かつ、赤道線上および赤道線から約 45° ずれた位置に反射強度極大を示している。これは、延伸方向に対して平行および約 45° 方向に分子鎖が選択的に配向していることを意味している。後者はキンク・バンド[12,13]の存在を示唆しているが、これに関しては以下に述べるように、AFM観察により検討した。

図4-a, 4-bには、それぞれ 12×2 , 4×6 試料、および 2×12 試料のAFM像を示した。比較のために図4-bには、ヤング率 230GPa 、破断強度 5.5GPa を有するUHMW-PE単結晶マットの超延伸物(延伸比=300)のAFM像も示した。延伸方向は写真中の矢印で示されている。これら一連のAFM写真の左側はheight image、右側はphase imageであり、両者は同時に得られた同じ視野の像である。height imageでは試料の凹凸が良く分かり、phase imageでは詳

Fig. 2 Photomicrographs for a series of doubly coextrusion-drawn products. The upper photographs were obtained with the fiber axis at an angle of 45° to the crossed polarizers, and the lower one's with the fiber axis parallel to one of the polarizers.

Fig. 3 Wide-angle X-ray diffraction patterns for a series of doubly coextrusion-drawn products. The upper photographs were recorded with the incident beam perpendicular to the wide surfaces of extrudates, and the lower one's parallel to the surfaces.

Fig.s 4-a,4-b. AFM images observed by the tapping mode for a series of the extrudates. The imaging was made by a height mode (left) or a phase mode (right). AFM images of an extremely drawn UHMW-PE, prepared from a single crystal mat, were also included in Fig. 4-b for comparison.

細な微細構造が解像されている。全ての試料は幅 $0.7\sim 1.5\mu\text{m}$ のフィブリルから成り、さらに、このフィブリルはより小さな幅 $0.3\mu\text{m}$ 程度のフィブリルの集合体であることが分かる。12×2試料のAFM imageにおいては、延伸方向に沿って不規則な凹凸が走り、かつ多数の明瞭なキンク・バンドが存在することが分かる。2段階押し出し試料においては、2段階目の押し出し比が大きくなる程フィブリルの平行性及び延伸方向に沿っての凹凸が減少し、より規則的な構造を有する傾向がある。ポリエチレンの結晶弾性率(235GPa)にほぼ等しいヤング率(230GPa)を有する単結晶マットの超延伸試料においては、繊維軸と垂直方向に

フィブリルの幅に相当する凹凸が存在するが、平行方向は平坦であり、フィブリルが平行に整然と配列している様子が分かる。

このような試料中に存在する凹凸をより高い分解能で見るために、繊維軸に沿った高さの分布を測定し、図5に示した。12×2試料では、押し出し方向に対して種々の角度で傾斜した多数の乱れたキンク・バンドの存在を反映し(図4-a参照)、 $5\mu\text{m}$ 程度の周期で凹凸が小刻みに変化している。4×6試料では、押し出し方向に沿って周期 $20\mu\text{m}$ 程度、高さ方向の振幅 $0.5\sim 0.7\mu\text{m}$ の凹凸が存在している。しかし、2段階目の延伸比が大きい2×12試料では、凹凸の周期は4×

Fig. 5 Variations in the height along the fiber axis for a series of the extrudates.

6試料と同じ20 μ m程度であるが、高低の振幅が小さくなり、試料表面はより平滑になっている。このような凹凸は、図2の偏光顕微鏡で観察された明暗のコントラストの周期15~25 μ mと良く一致しており、光学顕微鏡で観察された明暗が試料の凹凸に起因することが分かった。

このように、2段固相共押出法では延伸過程で欠陥が発生し易く、そのために我々の2段延伸法(固相共押出、次いで引張延伸)で延伸した試料よりも力学物性が劣ることが明らかになった。

最後に、誤解を避けるために、種々の延伸法で作成した延伸ポリエチレンの力学物性を議論した太田の総説[14]に言及する。種々の延伸法で作成された延伸ポリエチレンのグリフィスプロットにおいて、Porterらの固相押出試料はヤング率の上昇の割には引張破断強度が上昇しないことが指摘されている[14]。このようなデータは、固相押出ポリエチレンには破断の核になる欠陥が多数存在することを示唆しているようにも解釈できるが、実は破断強度の測定法に問題があるためである。固相押出により得られたポリエチレン試料は、高い分子配向性(配向関数 $f_c=0.996$, 複屈折 $\Delta n=0.618$)を有する透明度の高い直径1.5~3mmのロッドであり、本研究における固相共押出を2回繰り返して作成したポリエチレンの延伸テープに現れたような分子配向の低下を伴うような構造欠陥は観察されない[15]。ロッド状押出試料の破断強度の測定は、半円柱状の溝を有する2枚の金属版にサンドペーパーを巻き付けた押出物を挟み、金属板を強固に締め付けて試料を固定して行われる。このような試料の引張試験においては、常に試料末端の固定部から破断が順次進行し、破断後の試料は極度にフィブリル化している。したがって、固相押出して得られたロッド状ポリエチレン配向試料の引張破断強度がヤング率から予想される値よりもかなり低い値を示す理由は、押出試料の破断強度の測定法と関係した試料の破断様式によるものであり、少なくとも本研究で観察されたような構造欠陥が多数存在するためではない[15,16]。

4. まとめ

UHMW-PE重合体粉末を2段固相共押出法によりEDRt=24に延伸し、試料に現れる欠陥を偏光顕微鏡、広角X線回折、AFMで検討するとともに、欠陥が応力/歪み曲線に与える効果を検討した。共押出試料には、結晶弾性率に近いヤング率を示す単結晶マットの超延伸物には存在し

ない2種の欠陥、即ちキンク・バンドおよび繊維軸方向に沿った周期20 μ m程度の凹凸が観察された。これら2種の構造欠陥の発生は、2段目の押出比の影響を強く受けることが分かった。しかし、これらの欠陥が押出ダイス内のどの場所で、なぜ生成するかに関しては今後検討する必要がある。

文 献

1. T. Kanamoto, A. Tsuruta, K. Tanaka, M. Takeda, and R. S. Porter, *Polym. J.*, **15**, 32(1983).
2. K. Furuhashi, T. Yokokawa, and K. Miyasaka, *J. Polym. Sci., Phys. Ed.*, **22**, 133(1984).
3. T. Kunugi, S. Oomori, and S. Mikami, *Polymer*, **29**, 814(1988).
4. P. Smith, P. J. Lemstra, H. C. Booij, *Colloid Polym. Sci.*, **258**, 891(1980).
5. M. Matsuo, C. Sawatari, M. Iida, and M. Yoneda, *Polym. J.*, **17**, 1179(1985).
6. T. Kanamoto, T. Ohama, K. Tanaka, M. Takeda, and R. S. Porter, *Polymer*, **28**, 1617(1987).
7. T. Ohama, T. Kanamoto, K. Tanaka, M. Takeda, and R. S. Porter, *Rept. Progr. Polym. Phys. Japan*, **30**, 325(1987).
8. H. Uehara, T. Kanamoto, A. Kawaguchi, and S. Murakami, *Macromolecules*, **29**, 1540(1996).
9. O. Otsu, S. Yoshida, T. Kanamoto, and R. S. Porter, 14th Annual Meeting of Polymer Processing Society, Yokohama, June 8-12, 1998, Preprint, P-586.
10. G. T. Pawlikowsky, D. J. Mitchell, and R. S. Porter, *J. Polym. Sci., Phys. Ed.*, **25**, 1865(1988).
11. P. D. Griswold, A. E. Zachariades, and R. S. Porter, *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 861(1978).
12. R. A. Duckett, B. C. Goswami, and I. M. Ward, *J. Polym. Sci., Phys. Ed.*, **15**, 333(1977).
13. T. Ohta, *Sen-i Gakkaishi*, **45**, T337(1989).
14. T. Ohta, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 697(1983).
15. Ultra-High Modulus Polymers, Ed. A. Ciferri and I. M. Ward, Chapter 2, Applied Science, London, 1979.
16. A. Peterlin, *Polym. Eng. Sci.*, **16**, 127(1976).