超高分子量ポリエチレン のゲル延伸

三橋重信・井口正俊

Shigenobu Mitsuhashi・Masatoshi Iguchi, 繊維高分子材料研究所

1. はじめに

汎用ポリマーを代表するポリエチレンは、昨年、発明 50 周年を迎え、ロンドンで盛大な祝賀会が開催された。開発当初、英仏間の海底ケーブル用絶縁材料として使用されたポリエチレンは、この半世紀の間にチーグラ触媒などの新触媒の発明によって種々の品質の素材の生産が可能となり、これに加工法の進歩が加わって需要、用途を著しく拡大して今日にいたっている。ここで取上げる超高分子量ポリエチレンはチーグラ触媒を用いて低圧法で製造される高密度ポリエチレンのうち、平均分子量 100 万クラスのことを指す。現在、世界的に 4 社（三井石油化学、旭化成、Hercules、Hoechst）において商業規模の生産が行なわれており、耐摩耗性や自己潤滑性といった物性的特徴を活かした応用が図られている。しかし、熔融粘度がきわめて高いため射出成形などの通常の方法によって成形物を得ることは困難、まして延伸などの方法によって繊維やフィルムをつくることはほとんど不可能に近かった。

この材料がにわかに新素材として注目されるようになった契機は、おそらく 1965 年以来ポリエチレン溶液のかくはん結晶化の研究を続けていたオランダ DSM 社（後に Groningen 大学）の Pennings¹⁾ が“Shish-kebabs”の shish についてヤング率 27 GPa を実測²⁾、次いで 1976 年には shish だけを選択的か

Super-Drawing of Ultra-high Molecular Weight Polyethylene

つ連続的に取出す方法³⁾を開発して、ヤング率 90 GPa、強度 1.05 GPa という驚くべき性能を達成したことによる。なじみの薄い読者のためにいえば、通常のポリエチレンのヤング率は 1~2 GPa、上記の仕事は理論ヤング率~320 GPa への飛躍的アプローチとなった。さらに 1979 年には同社の Smith ら⁴⁾が希薄溶液を冷却して得られるゲル状の繊維またはフィルムが超延伸性を有することを発見、同様の性能の配向物が得られることを発表して、実用材料開発への期待を高めた。

ゲル延伸の研究は、現在、学問および技術の両面から多くの大学、研究所および会社で盛んに研究されている。本稿においては、この分野におけるこれまでの進歩に筆者らの研究を加えて解説を試みる。

2. 溶液の調製

Smith らの研究ではゲル生成のための溶液として、濃度 1~3% の希薄溶液が用いられた。これはものごとのスタートとしては当然であり、また後で触れるようにより高いヤング率、より高い強度を目指す極限の追求にはむしろ好ましい。一方、ゲル延伸法の実用技術への応用を考える場合には、対象が繊維にせよフィルムにせよ、効率上より高濃度の溶液から出発することが不可欠であろう。しかし、超高分子量ポリエチレン分子は分子量が大きいことが原因して溶解性が悪く、従来、高濃度の均一な溶液の調製はきわめて困難であった。ちなみに、原料に溶媒を加えて加熱する常法によっては、粒子表面のみが溶媒和した、いわゆる“ままこ（またはフィッシュ・アイ）”を生ずるのみで

三橋重信 繊維高分子材料研究所第 3 部構造物性研究室 (305 茨城県筑波郡谷田部町東 1-1-4)

昭和 23 年横浜工業専門学校化学工業科卒。23 年より繊維高研勤務。専門は高分子の結晶組織など。

<趣味>動植物の飼育・培養

井口正俊 同上、室長・工博

昭和 41 年東京工業大学大学院博士課程修了。東工大助手を経て、42 年より繊維高研に勤務。研究分野は高分子の構造と物性、とくに結晶成長。

図 1 ポリエチレン粒子によるデカリンの収着量

図 2 デカリン中のポリエチレン濃度と転移温度

ある。特許などには溶解を助けるために超音波を照射したり、希薄溶液を濃縮したりといったアイデアも示されたが、ほとんど実践的ではなかった。筆者ら⁵⁾はこの問題を検討するなかで、このポリマーの原料が多孔質のか粒状（直径 $\sim 200\ \mu\text{m}$ ）であることに着目し、少量の低温の溶媒を用いて粒子に湿潤処理を施し、ついで緩やかにかくはんしつつ高温に加熱した同一溶媒を一気に加えて溶解させる方法を見出した。この方法は操作的には日常生活で葛湯（または英国の gruel）をつくる際と全く同様で、濃度 20% 程度までの均一な溶液が容易に得られる。この溶解法の要諦は膨潤の制御にあり、それを厳密に行なえばさらに高濃度（ $\sim 50\%$ ）溶液をつくることも困難でないことがわかった⁶⁾。溶媒としてデカリンを用いた場合の膨潤挙動を図 1⁷⁾に示す。粒子の溶媒吸収量は温度の上昇につれて少しずつ増加、70°C で粒子重量とほぼ等量に達したのち 100 $\sim$ 110°C の間で急増、130°C において約 9 倍量に達する。なお超高分子量ポリエチレン溶液の流動粘性はほぼ通常分子量のポリエチレンのそれに匹敵する。ちなみに、超高分子量ポリエチレンの“融液”はほとんど流動性を示さない。

なお、この方法では原料と溶媒を高温に長時間さらしたりかくはんしたりすることがなく、簡単かつ短時間に溶解が行なわれるので、分子量低下などの変質のおそれもほとんどない。

3. ゲルの生成

ポリエチレン溶液が冷却の際にポリエチレンが沈殿したり巨視的な意味での相分離を起こすことなく溶液の体積を保って固化するゲル化の現象は、通常のポリ

エチレンについてもある濃度範囲内の特定の溶媒系で観察されている⁸⁾が、超高分子量ポリエチレンの場合には、条件を問わずに普遍的に起こる。このようなゲルの成因については、Smith ら⁹⁾が分子鎖の部分的結晶化による微結晶が物理的な橋かけ点となり、分子鎖レベルの 3 次元的網状組織を形成するためと推定しているが、この考え方は妥当と思われる。図 2⁷⁾に高濃度 にいたる各濃度の溶液を加熱、冷却した場合の DSC ピーク温度のプロットを掲げるが、これらの温度は視覚によるゾル→ゲル転移に対応し、可逆的に行なわれる。形態学的には、希薄溶液から生成したゲルは比較的疎らに大きく発達したラメラの集合である。しかし、濃度が数%を超えるあたりからラメラが細分化、集積する傾向がみられ、10%を超えると球晶状の組織になることが観察されている。

技術面について若干触れよう。ゲルをフィルムのかたちで得たいのであれば、溶液を適当な方法によって流延するか、装置を用いてスリットから押し出して冷却し、脱溶媒、乾燥すればよい。ゲル状繊維の製造はいわゆる湿式紡糸法によって行なわれるが、基本技術はすでに戦前、戦後のビスコースレーヨン工業で確立されている。延伸に先立つ第一段階ではゲル状の繊維を得ることを目的とし、若干の酸化防止剤を含む熱溶液をしかるべき孔径のノズルから紡出、たとえば水中に導いて冷却する。Smith が採用したのもこの方法である。ポビンに巻き取ったゲル状ポリエチレンは水中に保存する限り安定で、ポリエチレンが結晶化して溶媒を排除することはない。室温で乾燥すると透明な繊維となるが、メタノールなどの溶剤でデカリンを抽出除去して乾燥すると白色の多孔繊維となる。乾燥した

図3 濃度の異なる溶液から調製したフィルムの延伸性

繊維は形態学的には前述のようにラメラ状結晶の無秩序な配列組織からなり、X線的にはほぼ無配向、また融解温度は素材粒子のそれとほとんど同じ135°Cあたりにある。かくして得たフィルムや繊維はきわめて伸びやすく、常温においてもネッキングを起こしつつ10倍近くまで延伸することができる。この理由について、Kalb¹⁰⁾は多孔性に起因する自由容積の増加によって分子鎖移動のためのエネルギー障壁が低下するためと考えている。

4. ゲルの延伸

ゲル状繊維やフィルムの延伸性については、低濃度溶液からのゲルに関する限りSmithら^{11), 12)}によって延伸温度、分子量および溶液濃度などの影響を含めて詳しく検討されており、太田¹³⁾の総説に要領よく記述されているので、ここでは簡単にその一部に触れ、高濃度溶液から出発した場合の結果を若干加えたい。

試料が未乾燥であるか乾燥済みであるかは、紡糸直後のゲル状繊維を温度こう配のある炉中(70~120°C)で連続的に乾燥および延伸を行なった場合と、あらかじめ脱溶媒、乾燥を行なった繊維を延伸した場合との比較実験から、最高延伸倍率に対してほとんど関係のないことが示された。ただし、ゲル中に溶剤が含まれる場合には、その量によって融解温度が変化する(100~130°C)ので、温度および速度の調整に配慮が必要である。乾燥ゲルの場合、到達倍率は140°Cまでの温度範囲内で高温ほど高くなるが、得られた延伸物の性能は120°Cで延伸した場合に最高値に達している。

分子量の影響に関しては、重量平均分子量100万~400万の範囲で、高分子量物ほど延伸性が増加することが知られている。

溶液濃度依存性については、希薄溶液から調製したフィルム状試料について、90~120°Cでの延伸に際して、その最大延伸倍率が溶液中のポリマーの容積分率の $-1/2$ 乗に比例することが最初に報告されていた。そして延伸可能なゲルを与える溶液濃度の下限として、松生¹⁴⁾は溶液粘度が急上昇を開始する0.4 g/100 mlを指摘し、その理由を、それ以下の濃度では分子鎖間の絡み合いがないためとしている。つまりゲルの延伸性は延伸の過程で解きほぐされない橋かけ点すなわち分子鎖の絡み合いの程度に依存する。そしてその密度はゲル生成に先立つ溶液中での分子鎖の絡み合いによって決定されるというのが通説であり、真理のようである。事実、濃度依存性の $-1/2$ 乗則は、結晶組織が変化する高い濃度範囲まで適用可能であることが、また冷却条件にほとんど関係ないことが筆者らの実験で確かめられた。図3に、Smithのプロットに高濃度溶液からのデータを加えたもの⁷⁾を示す。なお、絡み合い分子鎖から成る結晶組織とその超延伸過程に関する理論的考察が飯田¹⁵⁾によって提出されている。

ゲル延伸法によって極限を追求するといった立場からは、永久的な絡み合いの少ない希薄溶液を用いるほうがよい道理である。ラメラを形成する折れたたみ分子は延伸によって引きそろえ可能であり、有名なPeterlin¹⁶⁾はその理想を描いたものである。これらのことを証明する実験はゲル延伸法の発明されるはるか以前の1969~1970年代に、宮坂^{17), 18)}によって行なわれた。彼らは通常分子量ポリエチレンの希薄溶液から成長させた単結晶マットを延伸、30倍を超える延伸倍率と23 GPaの弾性率を得ている。最近、宮坂¹⁹⁾、金本²⁰⁾および松尾¹⁴⁾は超高分子量ポ

図4 濃度の異なる溶液から紡糸した繊維の延伸倍率と弾性率

リエチレンの希薄溶液から得たラメラのマットについて、200~300 倍の延伸倍率と 200 GPa 以上の弾性率を実現している。

効率を優先させ高濃度溶液を用いる場合には、濃度とともに到達性能は低下するはずであり、また粘度も上昇して作業性が悪くなるので、現実には妥協点を探すことになる。図 4⁷⁾には、各種濃度の溶液から Smith らに準じた装置によって試験的に紡糸、延伸した結果を示す。延伸倍率は、濃度 2% の溶液からの繊維について 30 倍、5% からのもので 20 倍、そして 10% からのもので 14 倍と低下したが、逆に濃度が高いほど性能の向上は速く、弾性率 100 GPa、強度 3 GPa レベルの繊維が得られる。

延伸に伴う構造変化はゲルを生成する溶液濃度や延伸条件にも依存するので一概に記述できないが、おおむね数倍の延伸倍率において X 線的には繊維図形を示すようになる。しかし、それを超える延伸の過程においても構造変化が継続するわけで、DSC の融解曲線には主ピークの高温側へのシフトとともに、150°C 以上に新たなピークが出現、形態的に 2 種類の配向構造が生成し、量的に変化することが明らかにされている²¹⁾。

5. お わ り に

筆者の一人²²⁾によって最初に見い出された“ラメラ積層構造”(Shish-kebabs)は、当時どちらかといえば形態学的興味で捉えられたが、そこに産業技術としての可能性を見通した欧州人の慧(けい)眼に敬意を表する。ゲル延伸の発明はポリマーとして最も単純な構造のポリエチレンが最強の材料のひとつとなり得ることを示したわけで、遠からず実用化され、種々の用途を見出すことを期待したい。本稿に引用した手元の研究結果の多くは、繊維高分子材料研究所、三井石油化学の共同研究に基づくものであること、執筆に当たっては繊維高分子材料研究所第 3 部構造物性研究室、京谷裕子技官に助言を賜ったことを付記して、

謝意を表する。

文 献

- 1) A. J. Pennings, A. M. Kiel: *Kolloid-Z.*, **205**, 160 (1965)
 - 2) A. J. Pennings, C. J. H. Shouteten, A. M. Kiel: *J. Polym. Sci.*, **C 38**, 167 (1972)
 - 3) A. Zweinenburg, A. J. Pennings: *Kolloid & Polymer Sci.*, **254**, 868 (1976)
 - 4) P. Smith, P. J. Lemstra: *Makromol. Chem.*, **180**, 2983 (1979)
 - 5) 三橋重信, 井口正俊, 山本正秀: 公開特許広報, 昭和 59—78238
 - 6) 井口正俊, 三橋重信, 大野隆夫: 特許出願中
 - 7) 三橋重信, 京谷裕子, 井口正俊, 加藤政雄, 大野隆夫: 昭和 59 年度繊維高研研究発表会資料(印刷中)
 - 8) 松田英臣: 昭和 57 年度科学研究費補助金研究成果報告書, 昭和 58 年 3 月
 - 9) P. Smith, P. J. Lemstra: *J. Material. Sci.*, **15**, 505 (1980)
 - 10) B. Kalb, A. J. Pennings: *Polymer*, **21**, 3 (1980)
 - 11) P. Smith, P. J. Lemstra: *Polymer*, **21**, 1341 (1980)
 - 12) P. Smith, P. J. Lemstra, H. C. Booy: *J. Polym. Sci., Phys.*, **19**, 877 (1981)
 - 13) 太田利彦: 繊維と工業, **40**, 407 (1984)
 - 14) 松生 勝: 高分子年次大会予稿集, **32**, 841 (1983)
 - 15) 飯田昌造: 繊維と工業, **38**, 245 (1982)
 - 16) A. Peterlin: *J. Material. Sci.*, **6**, 490 (1971)
 - 17) K. Ishikawa, K. Miyasaka, M. Maeda: *J. Polym. Sci., A-2*, **7**, 2029 (1969)
 - 18) M. Maeda, K. Miyasaka, K. Ishikawa: *J. Polym. Sci., A-2*, **8**, 355 (1970)
 - 19) 横川拓哉, 古畑研一, 宮坂啓象: 高分子年次大会予稿集, **32**, 742 (1983)
 - 20) P. Smith, P. J. Lemstra: *Makromol. Chem.*, **180**, 2983 (1979)
 - 21) 京谷裕子, 三橋重信, 井口正俊, 大野隆夫: 高分子年次大会予稿集, **33**, 711 (1984)
 - 22) 三橋重信: 繊維工試報, **66**, 1 (1963)
-
- (101 頁より続く)
- Repts. Progs. Polym. Phys. Japan*, **25**, 801 (1982)
- 17) J. Magoshi, S. Nakamura: *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 1013 (1975)
 - 18) J. Magoshi, Y. Magoshi, S. Nakamura, N. Kasai, M. Kakudo: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **15**, 1675 (1977)
 - 19) J. Magoshi, M. Mizuide, Y. Magoshi, K. Takahashi, M. Kubo, S. Nakamura: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **17**, 515 (1979).
- 馬越 淳, 高論, **31**, 463 (1974)
- 20) 馬越 淳: 材料, **22**, 499 (1973)
 - 21) J. Magoshi: *Polymer*, **18**, 643 (1977)
 - 22) 石川 博, 祖父江 寛: 工化誌, **64**, 1320 (1961)
 - 23) J. Magoshi, S. Nakamura: *Polymer*, in press.
 - 24) 馬越 淳: 材料科学, **21**, 197 (1984)