ポリエチレン繊維のゾーン延伸過程における非晶配向挙動

高橋 哲也*¹・田中 豊秋*¹・亀井 良祐*¹・奥居 徳昌*²

高広 政彦*²・梅本 晋*²・酒井 哲也*²

(受付 1987 年 7 月 4 日・審査終了 1987 年 8 月 27 日)

要 旨 連続ゾーン延伸装置を用いて作成した PE の高強度、高弾性率繊維の非晶配向挙動を調べた。実測複屈折は結晶の極限複屈折を越え、非晶相の複屈折は 0.10 と高い値に達した。非晶相の複屈折の逆数と延伸倍率の 2 乗の逆数との間に良い直線関係があり、非晶相の極限複屈折として 0.21 が得られた。ゾーン延伸過程における折りたたみ分子鎖の unfolding 機構として、折りたたみリボン結晶の結晶間、結晶内の変形が考えられ、延伸によるタイ分子鎖の数は主に延伸温度に依存するリボン結晶間、結晶内の変形の割合で決まり、延伸倍率には依存しない結果が得られた。このような延伸により得られるタイ分子鎖は結晶ブロック間に囲まれる結果、室温でも高い配向状態が安定に保たれる。

1 緒 言

超高弾性率繊維材料の開発方法として大きく二つに分類できる。その一つは可とう性高分子を超配向させ、分子の持つ極限性能を引き出す方法と、他は剛直性高分子鎖を分子設計し、液晶紡糸などにより容易に一軸配向繊維を得る方法である。汎用の可とう性高分子材料より高強度高弾性率材料を製造する代表例として、高圧押出し^{1), 2)}、ダイ延伸³⁾、ゾーン延伸^{4), 5)}、ゾーン熱処理^{6), 7)}、ゲル紡糸^{8), 9)}、ゲル延伸¹⁰⁾、単結晶マット超延伸^{11), 12)}などが挙げられる。

我々は、ゾーン延伸法により中高分子量の PE から 120 GPa に達する高弾性率繊維が得られることを見いだした³⁾。最近、PE 以外的高分子から高弾性率繊維を製造する試みが種々なされているが、我々は高分子鎖に化学構造上、水素結合をもたない PE は分子鎖を束状に引き揃えやすく、かつ、モノマー単位長が短いことから到達結晶化度が高く、極限弾性率に達しやすい高分子であることを報告した¹³⁾。さらに、ゾーン延伸を連続化する装置を試作し、中高分子量 PE より、動的弾性率 74 GPa に達するポリエチレン繊維を連続生産することが可能であることを見いだした¹⁴⁾。本研究では、このゾーン延伸により高弾性率繊維が発現する原因を非晶分子鎖の配向挙動から検討した。

2 実 験

2.1 試料

昭和電工(株)製、高密度ポリエチレン・SHOLEX 高強力糸グレード ($\bar{M}_w = 15 \times 10^4$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 3 \sim 4$) を押出機により熔融紡糸し、原繊維として用いた。なお、原繊維の直径は、約 0.7 mm、密度は 0.953、複屈折は 3.2×10^{-3} である。

実験に用いた連続式ゾーン延伸装置は先に報告した装置¹⁴⁾を使用した。本装置は、送り出しロールと巻き取りロールより成っており、送り出しロールにより送り出された原繊維は、そのロール間に備えつけてある 2 mm の加熱帯を通ることにより、スムーズにネッキング延伸される。延伸温度を 95~135°C、送り出し速度 V_e を 2~10 mm/min の条件で、巻き取り速度 V_d を変化させ各々異なる延伸倍率の繊維を作成した。

2.2 測定方法

a) 密度 水-メタノール系密度勾配管を使用し、測定温度 20°C で 1 日間放置後、密度を測定した。結晶相と非晶相の密度の値として 1.00 g/cm³、0.852 g/cm³ を用いて、体積結晶化度を算出した。

b) 複屈折 偏光顕微鏡により Na-D 線 (波長 589 nm) の光源下でベレックコンペンセーターを用い、試料の複屈折 (Δn) を測定した。非晶相の複屈折は、次式より計算した。

$$\Delta n = \Delta n_c \cdot X_c + \Delta n_a \cdot (1 - X_c) \quad (1)$$

$$\Delta n_c = \Delta n_c^* \cdot f_c \quad (2)$$

ここで、 Δn_c , Δn_a は結晶相、非晶相の複屈折、 Δn_c^* は

*¹ 昭和電工(株)川崎樹脂研究所 (〒210 川崎市川崎区千鳥町 3-2)

*² 東京工業大学工学部有機材料工学科 (〒152 目黒区大岡山 2-12-1)

結晶相の極限複屈折で 0.057 を使用した¹⁵⁾。 f_c は結晶配向度、 X_c は体積結晶化度である。なお、形態複屈折 Δn_{form} は一般に極めて小さいと思われるので無視した。

c) 広角 X 線回折強度 理学電機(株)製・X 線回折装置を用い、Cu-K α 線下 Ni フィルターを使用し、40 kV, 150 mA の出力で散乱強度曲線をシンチレーションカウンターで測定した。(200) 反射の X 線回折強度の方位角

Fig. 1. Plots of crystallinity against draw ratio for different drawing temperatures.

依存性から結晶 c 軸の配向度 (f_c) を求めた。また、反射の回折線の広がりから、Scherrer の式を用いて、(110), (200), (002) の各方向の結晶サイズを求めた。

d) 結晶分散温度 東洋ボールドウィン(株)製 VIBRON DDV-II 型を用い、駆動周波数 110 Hz, 昇温速度 2°C/min で -150°C から 120°C の温度範囲で動的損失 (E'') を測定し、 α 分散 (結晶分散) 温度を求めた。

e) IR-スペクトル BIO-RAD 社製 FT-IR 分光計に顕微鏡装置を取り付けて透過スペクトルを測定し、積算は 1000 回行った。

3 結果と考察

3.1 非晶分子鎖の配向挙動

結晶化度の延伸条件依存性を Fig. 1 に示す。延伸温度が高いほど結晶化度は高くなり、延伸倍率の増加とともに結晶化度が高くなっている。Table 1 に示す結晶サイズも延伸温度、延伸倍率とともに増加し、結晶化度の増加とよく対応している。

複屈折の延伸条件依存性を示したのが Fig. 2 である。なお、図中の破線は、結晶の極限複屈折 0.057 を示している。ゾーン延伸における複屈折 Δn は、延伸温度 115~120°C, 延伸倍率 15 倍以上の範囲において、結晶の極限複屈折より高い値を示した。そこで、広角 X 線より結晶配向度 f_c を求め、密度より求めた体積結晶化度 X_c 及び

Table 1. Structure parameters of the drawn polyethylene fibers

T_d , drawing temperature; λ , draw ratio; f_c , crystalline orientation factor; $\bar{D}_{hkl}$, crystallite dimensions normal to the (hkl) planes; T_a , α -transition temperature; N_e/N_a , percentage of effective network chains in amorphous phase.

T_d (°C)	λ	f_c	$\bar{D}$ (110) (Å)	$\bar{D}$ (200) (Å)	$\bar{D}$ (002) (Å)	T_a (°C)	N_e/N_a (%)
95	10.2	0.947	69.8	61.2	236.1	49.4	0.823
	12.9	0.947	70.6	65.0	226.3	55.1	
	14.4	0.960	72.4	62.4	253.2	57.6	
105	10.8	0.954	79.5	70.2	260.4	58.7	0.867
	16.5	0.966	75.3	63.3	278.3	68.7	
	17.7	0.972	67.4	67.6	265.2	66.7	
115	12.8	0.968	74.4	62.6	267.9	63.2	1.082
	16.4	0.970	73.0	63.4	271.3	65.6	
	20.0	0.972	81.5	69.7	288.1	64.7	
120	13.0	0.961	75.6	63.6	283.4	64.6	1.082
	17.5	0.972	77.6	64.2	272.6	68.7	
	20.3	0.980	77.6	68.2	272.7	68.7	
125	12.9	0.964	75.4	65.6	272.2	65.6	0.778
	17.5	0.970	77.0	70.8	276.2	68.0	
	19.0	0.965	76.1	69.1	292.3	66.5	
135	15.0	0.966	80.9	73.8	268.3	66.4	0.534
	18.2	0.972	75.1	73.6	267.1	70.5	
	20.6	0.970	78.1	68.2	299.8	71.1

Fig. 2. Plots of birefringence against draw ratio for different drawing temperatures. Dotted line indicates the intrinsic birefringence of the crystals, 0.057.

Fig. 3. Plots of birefringence of amorphous phase against draw ratio for different drawing temperatures. Dotted line indicates the birefringence of the crystal-line phase.

実測複屈折から、結晶相の複屈折 Δn_c と非晶相の複屈折 Δn_a を分離して図示したのが Fig. 3 である。結晶配向度は 0.95 以上 (Table 1) と高く、延伸条件に対する依存性が小さいため、結晶相の複屈折はほとんど一定値を示し、Fig. 3 に一本の破線で表した。一方、非晶相の複屈折 Δn_a は、延伸温度、延伸倍率の両方に大きく依存している。特に、延伸温度 115, 120°C, 延伸倍率 20 で、 Δn_a は約 0.10 の大きな値を示している。

Δn_a の逆数と延伸倍率の 2 乗の逆数をプロットすると Fig. 4 のように直線性が各延伸温度において成立し、延伸倍率の 2 乗の逆数を 0 に外挿して求めた極限複屈折 Δn_a^* は、各延伸温度とも約 0.210 となり文献値^{3), 16), 17)}とよく一致する。ここで、 $1/\Delta n_a$ と $1/\lambda^2$ の関係は、式 (3)

Fig. 4. Relationship between reciprocal of amorphous birefringence and reciprocal of draw ratio squared.

で表せる³⁾。 N_a は非晶相中における体積当たりの分子鎖の数、 N_e は体積当たりの有効網目鎖 (タイ分子鎖の数に対応)、 λ は延伸倍率である。

$$\frac{1}{\Delta n_a} = \frac{1}{\Delta n_a^*} \left(1 + 5 \cdot \frac{N_a}{N_e} \cdot \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (3)$$

また、Fig. 4 の直線の傾きの大きさから非晶相間にあるタイ分子率 (N_e/N_a) が推定できる。同一の延伸温度では式 (3) に従う直線性を与えることから、 N_e/N_a の比は λ に存在しない。しかし、延伸温度には N_e/N_a の比は依存し、延伸温度 115, 120°C で傾きが最も小さいことから、この温度範囲で最も有効にタイ分子鎖の数が発現していると考えられる。この原因として、Fig. 5 に示すような延伸モデルによって説明できる。すなわち、折りたたみ分子鎖の延伸による変形機構として、ラメラ間の滑り変形 (Fig. 5 B) と、ラメラ晶内の折りたたみ分子鎖の unfolding (Fig. 5 A) が考えられる³⁾。いいかえると、折りたたみ分子鎖から成るリボン間の滑り変形と、リボン結晶内の分子鎖の unfolding である。リボン内変形の方が、リボン間変形より多くのタイ分子鎖を形成する。しかし、一般にはリボン間で主に滑り変形が起こるが、延伸温度が高くなるとリボン内変形も起こる可能性がある。分子鎖の滑り変形 (せん断変形) は延伸温度に大きく依存し、結晶分散温度 (約 120°C)¹⁸⁾ までは同一の変形機構に従うと考えられる。125°C 以上の温度では、分子鎖の緩和が著しく生じ、延伸により有効に分子鎖の配向が起こりにくいと考えられる。延伸温度が一定の場合には、延伸倍率によらずタイ分子鎖の数が増加しない理由として、Fig. 5 B に示すように、リボン内の折りたたみ分子鎖が逐次 unfolding して変形する機構が考えられる。

Fig. 5. Schematic representation of chain unfolding within the chain folded ribbons (intraribbon unfolding: A) and between the chain folded ribbons (interribbon unfolding: B).

Fig. 6. Plots of folding index against draw ratio. In determining the folding index, the infrared-absorbance ratios of the 1368 cm^{-1} gauche-band to the 1894 cm^{-1} crystalline-band (A_{1368}/A_{1894}) for the ultra drawn PE single crystalline mat and the nonoriented PE fiber are assumed to be 0 and 100, respectively.

そこで、赤外吸収スペクトルにより、分子鎖の折りたたみバンド¹⁹⁾とされている 1368 cm^{-1} を 1894 cm^{-1} の吸収強度を内部標準バンドとして A_{1368}/A_{1894} の比を求めた。ここで、分子鎖の折りたたみ度合の目安として未延伸試料の A_{1368}/A_{1894} の比を 100 とし、単結晶マットの超延伸試料の A_{1368}/A_{1894} の比を 0 とし、延伸試料に残存する折りたたみ分子の割合を推定したのが Fig. 6 である。延伸倍率とともに折りたたみ分子の割合は直

Fig. 7. Plots of birefringence of amorphous phase against folding index for different drawing temperatures.

線的に減少し、上述したリボンの変形モデルと対応する。そこで、折りたたみ分子の割合と非晶相の複屈折の関係を示したのが Fig. 7 である。各延伸温度において、かなり良い相関があり、ラメラ晶が unfolding するに従い、非晶相が配向しているのがわかる。Folding index を 0 に外挿した非晶複屈折として $0.06\sim 0.11$ が得られ、非晶相の極限値 0.21 よりかなり低い。この原因として、folding index の見積り方法による問題があるが、Fig. 5 に示すような機構ですべて unfolding したとしても、非晶相の配向は十分でないと考えられる。

ゾーン延伸繊維の構造は Table 1 に示す結晶サイズの結晶ブロックが互いに連結した結晶ブロックモデルで構成されていると考えられる^{3), 14)}。すなわち、Fig. 3 に示した高い非晶相の配向度は結晶ブロック間に非晶相が閉じ込められているため、ガラス転移温度よりかなり高い室

温でも配向した非晶鎖は、緩和せずに安定化しているものと考えられる。しかし、結晶ブロックの連結が離れると(結晶分散温度)、非晶鎖は直ちに緩和する⁹⁾。すなわち、ゾーン延伸繊維の熱安定性の目安として結晶分散温度がある。結晶分散温度は Table 1 に示すように、延伸温度、延伸倍率とともに高くなっており、結晶サイズの増加とよく対応している。

4 結 論

連続ゾーン延伸装置を用いて作成した PE の高強度、高弾性率繊維の構造、物性を調べた。特に非晶相の配向挙動について検討した。

(1) 実測複屈折は結晶の極限複屈折を越える高い値が得られ、非晶相の複屈折は 0.10 に達した。

(2) 非晶相の複屈折の逆数と延伸倍率の 2 乗の逆数との間に非常に良い直線関係が成立し、延伸倍率を無限大へ外挿して得られた非晶相の極限複屈折として 0.21 が得られた。

(3) ゾーン延伸過程における折りたたみ分子鎖の unfolding 機構として、折りたたみリボン結晶の結晶間と結晶内の変形が考えられる。延伸温度を変化させると、リボン結晶間、結晶内の変形の割合が変化するが、主にリボン結晶間の滑り変形が起こるため、タイ分子鎖の数は延伸倍率には依存しない。

(4) 延伸による折たたみ分子鎖の減少と非晶配向度の増加との間に良い相関が得られた。この非晶分子鎖は結晶ブロック間に囲まれ、ガラス転移温度以上でも配向緩和しないが、結晶分散温度以上では著しく緩和する。

付 記 本研究の一部は、昭和 61 年 10 月繊維学会秋期大会及び昭和 62 年 5 月高分子学会年次大会で発表した。

Amorphous Orientation in Zone-Drawn Polyethylene Fibers

Tetsuya TAKAHASHI^{*1}, Toyooki TANAKA^{*1}, Ryouzuke KAMEI^{*1}, Norimasa OKUI^{*2}, Masahiko TAKAHIRO^{*2}, Susumu UMEMOTO^{*2} and Tetsuya SAKAI^{*2}

^{*1}Kawasaki Plastics Laboratory, Showa-Denko Co. (Chidoricho, Kawasaki-shi, Kanagawa, 210 Japan)

^{*2}Department of Organic and Polymeric Materials, Tokyo Institute of Technology,

(Ookayama Meguro-ku, Tokyo, 152 Japan)

The amorphous orientation in highly drawn polyethylene fibers produced by a continuous zone-drawing method was studied by birefringence, X-ray and infrared measurements. Birefringence of the highly-drawn fibers exceeded the intrinsic birefringence of the crystals. Birefringence of the amorphous phase increased with the draw ratio, the ultimate value was 0.10. But birefringence of the crystalline phase stayed at the constant value of the almost perfect orientation, 0.057. The reciprocal of amorphous birefringence was directly proportional to the value of the draw ratio squared. The extrapolated value according to the above relationship was found to be 0.21 for the intrinsic amorphous birefringence. A model of deformation mechanism in the zone-drawing process was proposed on the base of shear or sliding deformation between the chain folded ribbons (interribbon unfolding) and within the chain folded ribbons (intraribbon unfolding).

KEY WORDS Polyethylene / Zone Drawing / Amorphous Orientation / Intrinsic Birefringence /

(Received July 4, 1987; Accepted August 27, 1987)

[Kobunshi Ronbunshu, 45(3), 209—213 (1988)]

文 献

- 1) W. G. Perkin and R. S. Porter, *J. Mater. Sci.*, **12**, 2355 (1977).
- 2) D. M. Bigg, M. M. Epstein, R. J. Fiorentine, and E. G. Smith, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 395 (1981).
- 3) A. G. Gibson and I. M. Ward, *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 1229 (1980).
- 4) M. Takahiro, N. Okui, and T. Sakai, *Sen-i Gakkaishi*, **40**, T-311 (1984).
- 5) N. Okui, M. Takahiro, H. Kikuchi, S. Umemoto, and T. Sakai, *Int. Polym. Proc.*, **1**, 2 (1987).
- 6) 功刀利夫, 繊維学会誌, **36**, 441 (1980).
- 7) T. Kunugi, A. Suzuki, and M. Hashimoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 1951 (1981).
- 8) J. Smook and A. J. Pennings, *Polym. Bull.*, **9**, 75 (1983).
- 9) P. Smith and P. J. Lemstra, *Makromol. Chem.*, **180**, 2983 (1979).
- 10) M. Matsuo, K. Inoue, and N. Abumiya, *Sen-i Gakkai-shi*, **40**, T-275 (1984).
- 11) T. Kanamoto, A. Tsuruta, K. Tanaka, M. Takeda, and R. S. Porter, *Polym. J.*, **15**, 327 (1983).
- 12) K. Furuhashi, T. Yokoyama, and K. Miyasaka, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **22**, 133 (1984).
- 13) N. Okui and T. Sakai, *Polym. Bull.*, **16**, 79 (1987).
- 14) 高橋哲也, 田中豊秋, 亀井良祐, 奥居徳昌, 高広政彦, 梅本 晋, 酒井哲也, 高分子論文集, **45**, 201 (1988).
- 15) C. R. Desper, J. H. Southern, R. D. Ulrich, and R. S. Porter, *J. Appl. Phys.*, **41**, 4284 (1970).
- 16) Y. Fukui, T. Asada, and S. Onogi, *Polym. J.*, **3**, 100 (1972).
- 17) M. Pietralla, H. P. Grossmann, and J. K. Kruger, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **20**, 1193 (1982).
- 18) R. P. M. Glotin, L. Mandelkern, and R. S. Benson, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **22**, 407 (1984).
- 19) R. G. Snyder, *J. Chem. Phys.*, **47**, 1316 (1967).