総合論文

Morphological and Viscoelastic Properties of Ultradrawn Polyethylene with Such a High Young's Modulus as Super-Strength-Steel

—Some Problems for Industrialization—

by

Masaru MATSUO

*Nara Women's University, Department of Clothing Science,
Faculty of Home Economics, Nara 630*

Solution viscosity measurements have been used to define the optimum concentration for the ultradrawn films of high molecular weight polyethylene produced by gelation/crystallization from solution. For a molecular weight of 4×10^6 the optimum concentration was 0.5g/100ml. Dry gel films prepared from the solution of this concentration could be elongated at 135°C to a remarkably high draw ratio $\lambda=300$. The Young's modulus and the tensile strength, 202 and 6.2 GPa respectively, of the drawn film are among the highest reported for polyethylene; the observed Young's modulus is consistent with the modulus of polyethylene in the chain axis direction. The origin of the high drawability was discussed in terms of the morphology of the dry gel film as studied by wide-angle X-ray diffraction, small angle X-ray scattering, and scanning electron microscopy. The facile drawability is interpreted as due to the transformation from a folded to a fibrous crystal. A suitable number of entanglements in the chains connecting crystal lamellas is necessary to induce the transformation.

Temperature-dependence of complex dynamic modulus functions was measured in the range of frequency from 0.1 to 100 Hz in order to study crystal dispersions of polyethylene. At temperatures lower than 70°C, master curves of loss modulus are obtained through only horizontal shift of the modulus function along the logarithmic frequency axis. By contrast, the temperature-frequency superposition above 70°C requires the vertical shift as well as the horizontal shift of the function. The Arrhenius plots indicate that there exist two mechanical dispersions, one at higher and the other at lower temperature sides of the reference temperature of 70°C. The activation energies of these dispersions range from 98.3 to 104.2 kJ/mol (from 23.5 to 24.9 kcal/mol) and from 78.2 to 80.8 kJ/mol (from 18.7 to 19.3 kcal/mol), respectively. These results indicate that the dispersions belong to α_1 and α_2 mechanisms, respectively, which have been reported by a number of authors.

超強力鋼に等しい弾性率を保有する超延伸ポリエチレン の構造および粘弾性特性

——工業化への応用に関する諸問題を含めて——

松 生 勝*

(原稿受理：1984年11月21日)

1. 緒 言

近年、高分子特有の性質を最大限利用する研究目的の一つとして、超強力-高弾性高分子材料を開発する研究が盛んになってきた。これは高分子材料の力学物性を高分子鎖固有の力学定数に近づけることを目標にしたものであるが、このためには分子鎖を完全に一方方向に配向させなければならない。この方法として、液晶紡糸法、超高速紡糸法、流動下表面成長法および超延伸法等があげられる。超高速紡糸法については清水ら^{1)~4)}により、ナイロンやポリエチレンテレフタレート等について盛んに研究され、分子配向度の高い繊維が得られるようになった。しかしこの方法は、紡糸速度が 6,000 m/min を超すと、ノズルから押し出された溶融体の内部と外部での剪断速度の差から、固化時において繊維の内外層で構造が不均一になり、内部では分子鎖の配向が不充分であると報告されている^{3)~4)}。液晶紡糸に関しては、ケブラーを始めとする全芳香族ポリアミド繊維を得るのに、有力な手法とされている。しかし以前我々は、液晶紡糸中での分子クラスター内での分子鎖の配向を検討する手段として、ポリ- α -ベンジル-L-グルタメート (PBLG) 液晶の電場配向時におけるクラスター内での分子鎖の配向状態を、光散乱法によって解析した結果、クラスター内での分子鎖の配向には大きな揺らぎが存在することがわかった^{5)~9)}。この結果は、液晶紡糸によったのでは、分子鎖を完全に一方方向に配向させることが困難であることを示唆している。流動下表面成長法では、ポリエチレンについて20~30倍延伸が可能であり、それ相当の力学的性質の向上も認められたが、生産性が悪く工業化への期待は多くを望めない^{10),11)}。超延伸法は超強力-高弾性繊維を作成する方法で、工業化の方法も極めて容易であると考えられる。この方法は Smith と Lemstra により始められた^{12),13)}、常温で我々もこの方法を踏襲して、分子量 $M_w = 4 \times 10^6$ の試料から、ヤング率 202GPa、破壊強度 6.2GPa の、超強力鋼を上回る力学的性質を保有するポリエチレン繊維の開発に成功した^{14),15)}。

本論文ではまずこの超強力繊維の構造についての既報のデータを紹介し、更に最近の我々の研究の成果として、得られた超延伸ポリエチレン繊維が、従来の方法で作成されたポリエチレン繊維は100℃以上では軟化してしまうにもかかわらず、140℃前後でも、室温で求められている結晶弾性率の約 1/2 (超強力鋼の約 6 割) の弾性率を保持するという、画期的な耐熱性を持っていることを報告する。

2. 試料作成のアイデア

我々は以前、任意に設定した濃度 (0.5%) のポリエチレン溶液 (溶媒はデカリン) を、氷で囲まれたアルミニウム枠に流し込んでゲルを作成し、数週間室温で放置して得た乾燥ゲル皮膜の X 線広角回折および小角散乱写真をとった¹⁶⁾。その結果を Fig. 1 に示す。図において膜面に平行に X 線を入射した際の広角写真は、結晶 c 軸が膜面に垂直に配向していることを示唆し、また子午線上に高次の散乱極大が現れる小角散乱像は、結晶ラメラが膜面に平行に積層していることを示唆している。このことより、ゲル皮膜は単結晶マットの積層状態に類似していると考えられる。そこで単結晶マットを熱処理し融点近くで延伸すると高配向繊維が得られたという石川らの報告¹⁷⁾に基づいて、ゲル皮膜が超延伸可能な秘訣はその延伸挙動が単結晶の延伸過程と本質的に同一であるためであるとし、ラメラ間を結ぶ適当な数のエンタングルメントの存在が超延伸をスムーズに行うための必須条件と考えた。そして、エンタングルメントの数と溶液濃度との関係を Fig. 2 のようにモデル表示した。このモデルは、低濃度ではエンタングルメントがなく、逆に高濃度では多すぎるため、高倍率までの延伸が不可能であることを考慮している。そこでこの概念に基づきポリエチレンの溶液の粘度測定を行い、Fig. 3 に示すような 2 本の直線の交点 (0.4g/100ml) を最適濃度とし、この臨界濃度で作成さ

Fig. 1 X-ray patterns of undrawn polyethylene film : (a) WAXD and (b) SAXS patterns perpendicular to the film surface ; (c) WAXD and (d) SAXS patterns parallel to the film surface. The sharp diffraction lines seen in (b) and (d) are artifacts caused by scattering from the edge of the beam stop.

* 奈良女子大学家政学部被服学教室 〒630 奈良市北魚屋西町

Fig. 2 Schematic diagram illustrating the mechanism of crystallization from solution; (a) low concentration, (b) critical concentration, and (c) high concentration.

Fig. 3 Relationship between reduced viscosity η_{sp}/c and concentration c for solutions of high molecular weight polyethylene in decalin.

れたゲル皮膜が超延伸を行うのに最適なエンタングルメントの数を有すると想定した。測定は135°Cで行った。実際のゲル皮膜の作成には1,500ml程度のデカリンにポリエチレンを溶解する必要がある、溶解可能な最低温度135°Cで0.1%の酸化防止剤を添加して、30~40分間攪拌した。なお、SmithとLemstraによってなされた160°Cでの攪拌は、分子量の低下を顕著にもたらしたので、これを予備的にチェックした。上の実験はすべて窒素雰囲気中で行った。

Fig. 3に示す2本の直線の交点が、超延伸を行うに当たって何故最適濃度となりうるのかについては、現在理論的に考察中であるが、我々はまずこれを実験的に証明するため、0.1, 0.2, 0.35, 0.4, 0.45および0.6g/100mlの6種類の濃度について試料を作成し、乾燥ゲル皮膜を140~145°Cで延伸して、延伸倍率と濃度との関係をチェックした。その結果、0.4g/100ml付近が一番優れており、予想が正しかったことが証明された。すなわち、上述の6種類の濃度を持つ溶液から作成したゲル皮膜のうち、0.1g/100mlでは皮膜の延伸が困難で、0.6g/100mlでは延伸は容易であるが最大延伸倍率が200倍程度であった。また、0.35g/100mlでは延伸倍率は300倍に達したが、その成功の確率は0.4g/100mlの場合よりも低かった。なお0.45g/100mlでは、0.4g/100mlの場合とほぼ同確率で $\lambda=300$ までの延伸が可能であった。

3. 測定結果と考察

3・1 組織構造について

Fig. 4は引張強度とヤング率の関係を示す。試料の厚さは、この測定のみ、KES-FB4システムを使用して求めた。KES-FB4システムで測定された厚さと、重量測定から算出される厚さとを比較するため、これとは別の試料でも検討したが、KES-FB4システムで測定した方が厚く見積られた。これは酸化防止剤による厚さ増加のためと考えられる。重量より厚さを算出する場合には、酸化防止剤を除去するために延伸試料を30日間エタノールに浸漬し、表面に浸出してきた防止剤を筆でこすり取った。したがって、Fig. 4に示した力学定数は酸化防止剤を含んだ断面積より算出されているので、実際にはもう少し大きく見積られるはずである。なお、上述の方法で延伸倍率 λ が200倍以上の試料については、試料が薄いため、表面に浸出した酸化防止剤は完全に除去されていると考えた。 $\lambda=200$ 以上の試料について密度を測定すると、その値はほぼ1前後で、結晶化度は約100%と考えられる。なお未延伸試料の結晶化度は、結晶化度測定用試料として、重合度低下を無視して酸化防止剤を添加せずに作成した試料を用いて測定したが、その値は約84%であった。

さて再びFig. 4に焦点を当てると、同一延伸倍率でも力学定数にばらつきが見られるが、 $\lambda=300$ では破壊強度が5~6.2GPa、ヤング率は155~202GPaとなり、破壊強度については従来報告されている4.7GPaを上回り、ヤング率は桜田ら^{18), 註1)}によって報告されている結晶弾性率235GPaに近づいている。このことは、室温での超延伸ポリエチレンの力学的性質が超強力鋼を上回

註1) 最近我々がX線的に求めたポリエチレンの結晶弾性率の値は、延伸倍率 $\lambda=50, 100, 200$ および300の試料について、延伸倍率には無関係に215~225GPaとなり、桜田らによって求められた値より少々小さくなった。これは試料に加えられた外部応力が試料中での内部応力にほぼ等しいことを示すもので、応力均一説が成り立っていることを物語っている。

Fig. 4 Mechanical properties of ultradrawn polyethylene gel films; (a) relationship between the tensile strength and elongation ratio λ , (b) relationship between the Young's modulus and elongation ratio λ . Cross head speed 1 cm/min.

っていることを示しているが、このためには分子鎖がほぼ完全に延伸方向に配向していなければならない。これをX線回折写真 (Fig. 5, 6) および複屈折値 (Fig. 7) よりチェックした。Fig. 5 は延伸に伴う結晶配向の挙動を示しており、ここで (a) blank とあるのは空気散乱を意味する。延伸倍率の増加に伴って結晶繊維軸の延伸方向への優先配向が顕著になる。(110) および (200) 面からの回折に加えて、 19.6° (ブラッグ角の $2\theta_B$) のところに少々強い回折マークが存在する。この原因は、orthorhombic な結晶のほかに triclinic な結晶が存在していることによる^{19),20)}。Fig. 6 は $\lambda=300$ での回折図形であり、(a) は 1 枚の、(b) は 5 枚重ねた場合である。(b) の場合、皮膜を重ねた際に延伸方向を一方にそろえるのが困難なため、回折像はアーク状になっているが、(a) と同様に結晶配向がほぼ完全であると考えられる。Fig. 7 は延伸倍率の変化に伴う複屈折値の変化である。 $\lambda=300$ で 58.5×10^{-3} となり、これはほぼ Bunn によって与えられているポリエチレン分子鎖の固有複屈折値とほぼ等しく²¹⁾、試料中での分子鎖の延伸方向への完全配向を裏付けるものである。Fig. 5~7 の結果は、Fig. 4 の力学定数の高い値の妥当性を示唆するものである。なおヤング率を測定するには、試料片の長さとの関係が重要である²²⁾。我々

Fig. 5 WAXD patterns of polyethylene gel films drawn to various elongation ratios. Draw direction is vertical and X-ray beam is normal to film surface (through view). The intense central scattering is due to air in the camera.

Fig. 6 WAXD patterns for films drawn to $\lambda=300$ (a) the pattern from one film, (b) the pattern from five thickness of films (through view).

Fig. 7 Optical birefringence of drawn polyethylene films as a function of elongation ratio λ .

は長さを 2cm とし、幅は 2mm 以下とした。例えば幅 4mm の試料は、延伸軸に沿って折り畳んで引張試験機にセットした。破壊強度については、試料長が長いほど外部からの力をスムーズに試

料内部に伝達しうるもので、もし一様な倍率の試料長の長い試料が作成されれば、破壊強度の値は更に向上するものと考えられる。

Fig. 8は、低延伸倍率における形態変化を走査型電子顕微鏡で観察したものである。 $\lambda=1$ と1.5の写真より、ゲル皮膜は海绵状フィブリルから構成されているのが観察され、 λ が3倍以上になるとフィブリルの局所的延伸によるネッキングが観察され、その形状はオーダーは異なるがシシカバ構造に類似している。Fig. 9は $\lambda=300$ の試料の引張試験後の切断部分の写真である。切断面は水平方向に走向しているが、それと垂直方向には切断時の衝撃による亀裂が延伸方向に伸び、亀裂間には糸状のマイクロフィブリルの存在が確認できる。衝撃によって生じる縦方向の亀裂は、試料の横方向の力学的性質が弱いことを示唆している。次に超延

Fig. 8 Scanning electron micrographs of polyethylene films drawn up to $\lambda=5.0$.

$\lambda=300$

Fig. 9 Scanning electron micrograph of broken place of a polyethylene film drawn to $\lambda=300$.

伸試料の熱物性について検討する。Fig. 10は、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ での延伸倍率の異なる試料の DSC 曲線の変化を示している。未延伸状態での DSC 曲線の融点ピークは 140°C となり、これは従来報告されている単結晶の融点よりも高い。また、延伸倍率が上昇するにつれピーク位置は高温側にずれ、 $\lambda=300$ では約 155°C となる。この見掛けの融点は、Flory により理論的に見積られている完全結晶の平衡融点 $145.5^\circ\text{C}^{23)}$ よりも 10°C 近くも高くなっている。この原因は恐らく分子鎖が完全に伸び切っているため、平衡融点に達しても分子鎖は融解によってランダム配向せずにある秩序を保って特定方向に配向し、融解に伴うエントロピー変化が小さく、そのため見掛けの融点が上昇するという、いわゆるスーパーヒーティング現象によるものと考えられる。昇温速度が $5^\circ\text{C}/\text{min}$ の場合でも、DSC 曲線の形状は $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の場合と大差がなかった。見掛けの融点が平衡融点を超えるという報告は、超延伸試料については存在せず、せいぜい 145°C 止まりである¹²⁾。見掛けの融点を上昇させることは、工業的には価値があるので、超高分子量ポリエチレンの超延伸は力学的性質ばかりでなく熱物性の立場からも重要である。

見掛けの融点の値を融解のエンタルピーの値とともに Table I に示した。この結果は、超延伸試料のエンタルピーが理想結晶について求められたものより大きいことを示すが、この点についての解析は将来の課題である。なお、Fig. 10 の DSC 曲線は単一ピークを持つ曲線に近く、室温で延伸した時観察された orthorhombic から hexagonal な状態へ転移した現象は認められなかった²⁰⁾。見掛けの融点が平衡融点より 10°C 近くも高いことより、超延伸試料が高温においても優れた力学的性質を保持しているものと考えられるので、粘弾性挙動を温度-周波数依存性の立場から検討した。その結果を次節に示す。

3・2 動的粘弾性

Fig. 11は、延伸された試料を直ちにオープンから取り出して岩本製作所製のスペクトロメーター (VES-F) を用いて、 20°C から順次高温に至るまでの複素弾性率の実部 E' を周波数 10Hz で測定した結果である。なお、 E' は周波数が無限大の状態での測定さ

Fig. 10 DSC thermograms of polyethylene films of various elongation ratios λ . Scan speed 10 deg C/min.

れた場合、ヤング率 E に相当するので、一般に E' は E に比べて小さい。 $\lambda=200$ および 300 では 60°C 前後に E' の極大が現れ、これは熱処理効果によって結晶がより完全な状態に近づいたことを示唆しているが、これについては後述する。 $\lambda=300$ の試料の E' の値は約 60°C で 190GPa であるが、この試料を一度 100°C から室温まで徐冷して、再び 20°C から測定を繰り返すと、 60°C における予想される E' の値は約 200GPa になり、したがってヤング率 E は恐らく 200GPa を越すものと考えられる。ここで注目したいのは、 140°C に至っても E' は $\lambda=300$ の試料で 120GPa 以上となり、室温でX線的に求められている結晶弾性率の約 $1/2$ 、超強力鋼の約 6 割の値を保持していることである。この結果は、従来ポリエチレンの配向試料が 100°C 以上では軟化のためヤング率が激減して、工業用製品としては使用不可能に近かったのに比し、超延伸試料は耐熱性に優れており工業的利用価値が高いことを表してい

Table I. Melting temperature (T_m) and heat of fusion (ΔH_u) as a function of elongation ratio (λ).

Elongation ratio (λ)	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_u(\text{J/g})$	(cal/g)
1	141	252.4	60.3
5	141	254.5	60.8
10	144.5	254.5	60.8
15	145	254.9	60.9
20	146.5	275.9	65.9
25	147	277.5	66.3
50	150	283.8	67.8
75	151	293.4	70.1
100	154	297.2	71.0
200	155	299.3	71.5
300	155	303.1	72.4

Fig. 11 Storage modulus E' vs. temperature at 10 Hz for polyethylene films with three kinds of elongation ratio λ .

る。

Fig. 12はFig. 11の E' に対応する $\tan \delta$ の値である。 $\tan \delta$ の値は、一般のポリエチレンに現れるある特定温度域での顕著な分散を示さないが、 100°C 前後にショルダーらしきものが現れ、 120°C 以上で急激に上昇する。これは試料の若干の軟化流動によるものと考えられる。Fig. 13および14は、延伸試料を 100°C 付近で1時間熱処理し、室温まで徐冷した後、再び 20°C から順次高温まで測定を行った結果である。 E' の値は温度の上昇とともに減少するが、 140°C でも 10Hz 以上では 120GPa 以上となった。

E' の温度依存性は一般に結晶性高分子について観察される挙

Fig. 12 Loss factor $\tan \delta$ vs. temperature at 10 Hz for polyethylene films with three kinds of elongation ratio λ .

Table II. Crystallinity of unannealed and annealed specimens with draw ratio of λ .

Draw ratio (λ)	Crystallinity (%)	
	Unannealed specimens	Annealed specimens
50	86.9	90.4
100	90.0	94.3
200	92.3	94.9
300	95.4	96.2

動に類似し, Fig. 11 に示した未処理試料について現れたピークは生じなかった. したがって, Fig. 11 のピークは, Fig. 13 との比較において, 熱処理効果によることが示唆される. Table II と III は, 熱処理を行わなかった試料と, 熱処理を施した試料の, 結晶化度を示したものである. また, Table III には結晶 (002) 面の回折強度分布から求めた半価幅と, その値に基づいてシェラーの式より求めた結晶サイズをも示した. 熱処理に伴う結晶化度の上昇と結晶の完全化が, Fig. 11 に示すような E' の温度依存性を与えることが理解できる.

$\tan \delta$ については 100 Hz では明確な分散が生じないが, 他の周波数では分散が現れ, その分散ピークは低周波数になるほど低温側にシフトした. 100 °C 以上になると $\tan \delta$ は再び上昇し始めるが, これは前述したように, 試料の軟化流動による粘性効果の増

Fig. 13 Storage modulus E' vs. temperature for polyethylene films with elongation ratio of $\lambda=300$ at the indicated frequencies. The films were annealed at 100 °C for 1 hr after elongation.

Table III. The half-width and the crystal size in the crystal (002) plane for unannealed and annealed specimens with draw ratio of λ .

Draw ratio (λ)	Unannealed specimens		Annealed specimens	
	β (rad $\times 10^{-3}$)	$\bar{D}$ (Å)	β (rad $\times 10^{-3}$)	$\bar{D}$ (Å)
50	7.26 ~ 7.56	230 ~ 240	6.95	250
100	6.04 ~ 9.35	190 ~ 290	6.77 ~ 8.26	210 ~ 260
200	6.95 ~ 8.11	220 ~ 250	5.43 ~ 7.85	220 ~ 320
300	6.95 ~ 6.21	250 ~ 280	5.38 ~ 5.90	300 ~ 330

加によるものと考えられる. なお, Fig. 12 および 14 の $\tan \delta$ の値は, 一般に測定されている値よりもはるかに小さい故, 超延伸試料の挙動は一般試料に比して極めて弾性的であることが理解で

Fig. 14 Loss factor $\tan \delta$ vs. temperature for polyethylene films with elongation ratio of $\lambda=300$ at the indicated frequencies. The films were annealed for 100°C for 1 hr after elongation.

きる。

次に超延伸試料の粘弾性挙動を詳細に検討するために、 $\lambda=300$, 100, および50の試料の E' および E'' の温度-周波数依存性を調べた。その結果をFig. 15~17に示す。温度が100°Cを越えると、 E'' は極めて異常な挙動をとり、特に延伸倍率が $\lambda=300$ の時極めてその傾向が顕著に現れた。この軟化流動に伴う粘性効果の増加は、従来より検討されてきた粘弾性評価法によって解析しにくいところがあるので、後に述べるマスターカーブ作成の際には、100°C以上のデータは全部省いた。140°Cにおいて、 $\lambda=300$ の試料に低周波振動を与えても、 E' は100GPaを超えており、この試料は単に高温での高弾性率を保持しているだけでなく、クリープや応力緩和が極めて小さく、工業的に非常に優れた性質を有することを示唆している。

Fig. 15~17に示した E' および E'' の周波数-温度依存性を基

Fig. 15 Temperature dependence of the storage and loss modulus functions for the drawn films with $\lambda=300$. (a) storage modulus E' measured in the temperature range from 20 to 140°C, (b) loss modulus E'' measured in the temperature range from 20 to 100°C, (c) loss modulus E'' measured in the temperature range from 110 to 140°C.

に、基準温度を70°Cにとりマスターカーブを作成した。その結果を E' および E'' についてそれぞれFig. 18と19に示した。70°Cを基準温度に選んだのは、70°C以下では E'' の重ね合わせの際、縦にシフトする必要がなかったからである。Fig. 20に縦シフトファクター b_T の対数と温度との関係を示した。また、Fig. 21には(横)シフトファクター a_T と温度 $T(K)$ の関係をArrheniusプロットで与えた。

Fig. 18に示した $\log E'_{bT}$ と $\log \nu_{aT}$ の関係を検討すると、 E'_{bT} は周波数の増加とともに増加するが、その程度は延伸倍率が低いほど緩やかである。これは $\lambda=50$ の試料が一番周波数依存性が小さいことを意味しているが、値そのものも小さい。 E'' については、 $\lambda=50$ と100については与えられた周波数域で分散ピークを持ち、 $\lambda=300$ では存在しない。分散ピークの位置と λ の関係を検討すると、延伸倍率が増加するにつれて、分散ピークの位置は明らかに低周波数側へシフトするものと考えられる。ピークの形状は高周波数側で値の減少が激しく、低周波数側で緩やかである。

Fig. 21に示したマスターカーブ作成の際に得られたシフトフ

Fig. 16 Temperature dependence of the storage and loss modulus functions for the drawn films with $\lambda=100$. (a) storage modulus E' measured in the temperature range from 20 to 140°C, (b) loss modulus E'' measured in the temperature range from 20 to 100°C, (c) loss modulus E'' measured in the temperature range from 110 to 140°C.

ファクター a_T の Arrhenius プロットを用いて、活性化エネルギーを評価した。 $\log a_T - 1/T$ 関係は、三つの延伸倍率の異なる試料とも、2本の直線で表せるが、その交点が Fig. 20 に示す $\log b_T = 0$ の臨界温度 70°C に一致することは極めて興味深い。得られた活性化エネルギーの値は、70°C 以上ではほぼ 98~104 kJ/mol (23~25 kcal/mol) で、70°C 以下ではほぼ 78~81 kJ/mol (18.5~19.5 kcal/mol) の範囲であった。得られた活性化エネルギーの値とこれを評価した温度域との関係を考慮すると、次のように考えられる。すなわち、超延伸試料では分子鎖がほぼ完全に延伸方向に配向していることと、重ね合わせの際に 70°C 以下では縦シフトが不要であったことから、70°C 以下の分散は結晶内での分子鎖の分子鎖方向への相互剪断滑りに帰因する α_2 分散であり、70°C 以上の分散はグレインバウンダリーで生じる結晶ブロックの延伸方向への滑り配向に帰因する α_1 分散であろう。得られた α_2 分散に関連する活性化エネルギーの値が、高柳ら²⁴⁾によって単結晶

Fig. 17 Temperature dependence of the storage and loss modulus functions for the drawn films with $\lambda=50$. (a) storage modulus E' measured in the temperature range from 20 to 140°C, (b) loss modulus E'' measured in the temperature range from 20 to 100°C, (c) loss modulus E'' measured in the temperature range from 110 to 140°C.

マットについて求められている値に比べて小さいのは、高柳らの実験により観測された α_2 分散が単結晶内で平行に配列した分子鎖と分子鎖の間の垂直方向へのひらき運動に関係するものであったためであると思われる。この値は、超延伸試料について求める結晶内での分子鎖の分子鎖方向への相互剪断滑りによる活性化エネルギーの値よりも、大きいものと考えられる。このように考えられる理由は、ポリエチレン結晶の C_{44} および C_{55} という剪断変形力に関連する弾性スティフネスが分子鎖に垂直方向の力に関連する弾性スティフネスより小さいことから判断したものである²⁵⁾。しかし以上の説明は、現段階では、単なる仮説にすぎない。活性化エネルギーの値に基づく、超延伸試料の中でどのような分散が生じているかについての詳細な解析は、今後の課題である。

4. 結論と工業化への展望

一連の研究の結果をまとめると、次のようになる。

Fig. 18 Apparent master curves of the storage modulus functions, reduced to a reference temperature of 70°C for the drawn films with (a) $\lambda=300$, (b) $\lambda=100$, and (c) $\lambda=50$.

Fig. 19 Apparent master curves of the loss modulus functions, reduced to a reference temperature of 70°C for the drawn films with (a) $\lambda=300$, (b) $\lambda=100$, and (c) $\lambda=50$.

1) 乾燥ゲル皮膜の超延伸機構は、本質的には単結晶マットの延伸に相当するが、高倍率までの延伸を可能ならしめるには、分子鎖と分子鎖を適当にからみ合わせる必要があり、このためにはゲル作成のための溶液濃度が重要である。本研究では Fig. 2 に示したようなアイデアより、粘度測定による適当なエンタングル

Fig. 20 Temperature dependences of the vertical shift factor $b_T(T, T_0)$ for the films with (a) $\lambda=300$, (b) $\lambda=100$, and (c) $\lambda=50$.

メントの数は、Fig. 3 に示した方法によって求まる臨界濃度にあるとした。実際にこの臨界濃度で作成されたゲル皮膜で最大延伸倍率となった。Fig. 2 に示したモデルより、超延伸には大きな結晶ラメラが存在しなくてはならないが、このためには超高分子量の試料が好ましい。なおラメラサイズの見積りについては、小角 X 線散乱により評価が可能であるが、この際ラメラの数が有限のため、少々取り扱いが複雑でもモデルとしては散乱が媒体の平均密度からの凸凹によると考え、非晶と結晶の密度差として考えない方がよい^{26), 27)}。

2) 超延伸試料の $\lambda=300$ での常温における力学的性質は、超強力鋼を上回った。また見掛けの融点も理論的に求められている平衡融点よりも約 10°C 高く、優れた熱特性を示した。

3) 超延伸試料の耐熱性は極めて優れていた。従来のポリエチレンは 100°C 以上では軟化してしまい、工業製品としては使用不能であったが、超延伸試料 ($\lambda=300$) では 140°C においても E' は 120 GPa を超えた。この値は常温時における結晶弾性率の約 1/2、超強力鋼の約 6 割の値に相当し、工業製品として 140°C までは充分使用が可能であるという画期的な現象である。この原因は恐らく結晶弾性率の温度上昇に伴う低下が小さく、超延伸試料の結晶化度がほぼ 100% に近いことによると考えられる。また、 $\tan \delta$ の値が従来のポリエチレンに比して極めて小さいことから、超延伸試料は弾性的特性を持つ。

さて最後に工業化への応用であるが、恐らくポリ- α -オレフィン系の高分子には、ポリエチレンと同様の方法で作成した試料で超延伸が可能と推察される。事実、ポリプロピレンについては成功例がある²⁸⁾。超強力-高弾性ポリエチレンは単結晶マットからも作成され優れた結果が得られているが²⁹⁾、ゲル乾燥して試料を得る方が試料作成法が容易なため、工業化に有利であると考えている。延伸スピードは、 $\lambda=150$ までは高速引張が可能と予想されるが、 $\lambda=200$ 以上では我々の試料では不可能と思われる。試料作成には大量のデカリンが必要であるが、この回収は容易と考えている²²⁾。なお、超延伸に関して、ポリ- α -オレフィン系以外の高分子についての超延伸は、海外でもいまだ成功例がなく、我々も成功していない^{30)~35)}。これは大きな折り畳みラメラを容易に得るのが困難なためと考えられる。このため、セルロース系や全芳香族ポリアミド系には液晶紡糸が、ポリエステルについて

Fig. 21 Arrhenius plots of the horizontal shift factors $a_T(T, T_0)$ for the films with (a) $\lambda=300$, (2) $\lambda=100$, and (c) $\lambda=50$.

は高速溶融紡糸が、将来に向って産業界では重要な位置を占めると予想している。

最後に粘弾性測定に御協力いただいた岩本製作所、村上俊之氏、結晶分散について御討論いただいた京都大学・末広祥二氏、X線写真撮影並びに高モジュラス超強力繊維について色々御討論いただいた京都工芸繊維大学・伊藤泰輔先生に感謝します。

(1984年5月25日、第11年会シンポジウム「レオロジーの応用」にて講演)

文 献

- 1) Shimizu, J., K. Toriumi, and K. Tamai, *Sen-i Gakkaishi*,

33, T-208 (1977).

- 2) Shimizu, J., N. Okui, T. Kikutani, and K. Toriumi, *Sen-i Gakkaishi*, **34**, T-93 (1978).
- 3) Shimizu, J., N. Okui, and T. Kikutani, *Sen-i Gakkaishi*, **37**, T-135 (1981).
- 4) Shimizu, J., N. Okui, T. Kikutani, A. Ono, A. Takaku, *Sen-i Gakkaishi*, **37**, T-143 (1981).
- 5) Matsuo, M., F. Ozaki, Y. Konno, and T. Ogita, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **19**, 1531 (1981).
- 6) Ozaki, F., T. Ogita, and M. Matsuo, *Macromolecules*, **14**, 299 (1981).
- 7) Matsuo, M., K. Kakei, and Y. Nagaoka, *J. Chem. Phys.*, **75**, 5925 (1981).
- 8) Matsuo, M., K. Kakei, Y. Nagaoka, F. Ozaki, M. Murai, and T. Ogita, *J. Chem. Phys.*, **75**, 5911 (1981).
- 9) Matsuo, M., K. Kakei, F. Ozaki, and T. Ogita, *J. Chem. Phys.*, **76**, 3974 (1982).
- 10) Smook, J., J.C. Torfs, P.F. van Hutter, and A.J. Pennings, *Polym. Bull.*, **2**, 293 (1980).
- 11) Barham, P.J., and A. Keller, *J. Material Sci.*, **15**, 2229 (1980).
- 12) Smith, P., and P.J. Lemstra, *J. Material Sci.*, **15**, 505 (1980).
- 13) P. Smith, P.J. Lemstra, J.P.L. Pijpers, and A.M. Kiel, *Colloid Polym. Sci.*, **259**, 1070 (1981).
- 14) Matsuo, M., K. Inoue, N. Abumiya, and R.S.J. Manley, *Macromolecules*, submitted.
- 15) Matsuo, M., K. Inoue, and N. Abumiya, *Sen-i Gakkaishi*, **40**, 275 (1984).

註2) 一般にゲル紡糸と呼ばれている紡糸法は、ゲル化した状態で紡糸するのを常としているが、本研究の観点に立脚すると、まず超高分子量ポリエチレンを前述した見掛けの臨界濃度で溶解し急冷した後、生じた生ゲルを機械的に圧縮すると、容易にデカリンが流出し、デカリンの含有量が10%程度のゲルになるので、これを更に熱的に乾燥し、デカリンの含有量が数%以下の乾燥ゲルを作成する。90%程度のデカリンの回収は機械力によるため、この作業にはエネルギーをほとんど必要とせず、極めて低コストで行える。なお我々の実験は、乾燥ゲルのモルフォロジーを广角X線回折および小角X線散乱法により詳細に検討するため、デカリンの蒸発を自然乾燥にたよったが、付随実験として、機械的に生ゲルからデカリンを押し出して乾燥後超延伸を行っても、何ら支障がないことを確かめている。また推量の域を出ないが、乾燥ゲル中に少量のデカリンが存在することは、超延伸の際デカリンが可塑剤として働き、延伸をスムーズにするのに役立っているように思える。さて、得られた乾燥ゲルを結晶ラメラがくずれない程度に140℃前後で加熱し(この温度は分子量によって多少変化するが、この温度をDSC曲線の融点ピークの立ち上がりで設定するとよい)、ノズルから押し出せばよい。この時口径は溶融紡糸の条件よりも大きなものでなければならない。したがって、細い繊維の生産を期待しすぎて口径を小さくしすぎると、加熱ゲルは粘度が高いため、押し出しに極度に大きい圧力が必要になるきらいがある。溶融紡糸の条件よりも大きな口径で、140℃前後の空気槽に押し出された繊維に、更に張力を加えて延伸すると、延伸過程において折り畳み結晶が繊維状結晶に転移し、細い繊維となることが考えられる。しかし、どの程度の細い繊維が得られるかは、延伸時の張力と延伸スピードによって決定される。したがって、あまりスピードを上げることは繊維の切断を招く恐れがあり、この問題が工業化に向けての大きな課題となろう。

- 16) Matsuo, M., and R.S.J. Manley, *Macromolecules*, **15**, 985 (1982).
- 17) Ishikawa, K., K. Miyasaka, and M. Maeda, *J. Polym. Sci., A-2*, **7**, 2029 (1969).
- 18) Sakurada, I., and K. Kaji, *J. Polym. Sci., C*, **31**, 57 (1970).
- 19) Geil, P.H., *J. Polym. Sci., A*, **2**, 3813 (1964).
- 20) Matsuo, M., and R.S.J. Manley, *Macromolecules*, **16**, 1500 (1983).
- 21) Bunn, C.W., and R.de Duebeny, *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 1173 (1954).
- 22) Arridge, R.G.C., P.J. Braham, C.J. Farrell, and A. Keller, *J. Material Sci.*, **11**, 788 (1976).
- 23) Flory, P.J., and A.J. Vrij, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3548 (1963).
- 24) Kajiyama, T., T. Ogata, A. Sakoda, and M. Takayanagi, *J. Macromol. Sci-Phys.*, **B4**(1), 161 (1970).
- 25) Odajima, A., and T. Maeda, *J. Polym. Sci., C*, **15**, 55 (1966).
- 26) Matsuo, M., M. Tsuji, and R.S.J. Manley, *Macromolecules*, **16**, 1505 (1983).
- 27) Matsuo, M., C. Sawatari, M. Tsuji, and R.S.J. Manley, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **79**, 1593 (1983).
- 28) Peguy, A., and R.S.J. Manley, *Polymer Dommun.*, **25**, 39 (1984).
- 29) Kanamoto, T., A. Tsuruta, K. Tanaka, M. Takeda, and R.S. Porter, *Polym. J.*, **15**, 327 (1983).
- 30) Matsuo, M., M. Tamada, T. Terada, C. Sawatari, and M. Niwa, *Macromolecules*, **15**, 988 (1982).
- 31) Terada, T., C. Sawatari, T. Chigono, and M. Matsuo, *Macromolecules*, **15**, 998 (1982).
- 32) Sawatari, C., N. Abumiya, K. Inoue, and M. Matsuo, *Text. Res. J.*, **53**, 783 (1983).
- 33) Matsuo, M., K. Geshi, A. Moriyama, and C. Sawatari, *Macromolecules*, **15**, 193 (1982).
- 34) Sawatari, C., T. Muranaka, and M. Matsuo, *Polym. J.*, **15**, 33 (1983).
- 35) Sawatari, C., M. Iida, and M. Matsuo, *Macromolecules*, **17**, 1765 (1984).