

(信州大・IFES) ○攪上將規 (信州大院・総合理工) 深川大

【緒言】分子量が100万以上の超高分子量ポリエチレン (UHMW-PE) はエンジニアリングプラスチックの一種であり、その高い分子量によって優れた物性を発現する。UHMW-PE 溶融体は多くの分子鎖絡み合いを生成するためその溶融粘度が高く、UHMW-PE の溶融成形は困難である。よって、工業的な UHMW-PE 繊維の作製にはゲル紡糸法が用いられている。しかし、ゲル紡糸法では溶媒の移動、回収、精製などの工程を経るため製造コストがかかる。

そこで本研究では、溶融紡糸法による UHMW-PE 繊維の作製を目指した。溶融紡糸により直接的に細径化された UHMW-PE 繊維を作製しようとする、高い溶融粘度によりノズルにかかるずり応力が大きくメルトフラクチャーが発生するため繊維作製は困難である。そこで、分子鎖絡み合いを積極的に利用して分子配向を導入する溶融延伸法に着目した。溶融粘度の高い UHMW-PE は溶融延伸が可能であることが知られている。溶融紡糸により比較的太い直径の押出サンプル (as-spun 繊維) を作製し、溶融延伸によって細径化および結晶構造の発達を同時に行うことで、溶融成形による UHMW-PE 繊維の作製およびその高強度化を検討した。

【実験】粘度平均分子量 115 万の UHMW-PE 粉末を原料に用いた。酸化防止剤を混合した UHMW-PE 粉末を小型混練機に投入、押し出すことで as-spun 繊維を作製した。混練機のバレル温度を 190°C、スクリー回転速度を 5rpm、ノズル部の温度を 160°C とした。ノズル径は $\phi=1.0\text{mm}$ とし、巻取速度 280mm/min で as-spun 繊維を回収した。溶融延伸繊維の作製は一軸延伸機を用いて恒温油槽中にて行った。作製した as-spun 繊維を延伸温度 (T_d) 145°C および 150°C、ひずみ速度 1~40/min、延伸比 (DR) 20 の条件で延伸することで UHMW-PE 繊維を作製した。

【結果と考察】混練機の温度を 190°C、ノズル部の温度を 160°C とすることで表面が平滑な as-spun 繊維 (繊維径約 850 μm) を連続的に作製することができた。作製した as-spun 繊維に対して $T_d=145^\circ\text{C}$ および 150°C にて溶融延伸を行った。 $DR=20$ への溶融延伸によって繊維径を約 150 μm まで細径化することができた。Fig.1 に $T_d=145^\circ\text{C}$ および 150°C において様々なひずみ速度の溶融延伸で作製した繊維の示差走査熱量 (DSC) 曲線を示す。as-spun 繊維では 132°C 付近に単一融解ピークが観察されたが、延伸繊維では 140°C 付近に新たな融解ピークが現れた。低温側のピークは折りたたみ鎖結晶 (FCC)、高温側のピークは伸び切り鎖結晶 (ECC) の融解に対応している。 $T_d=145^\circ\text{C}$ ではひずみ速度 3/min で高温側ピークが鋭くなり、ひずみ速度を増加することによって高温側のピークがメインピークとなるのがわかる。一方、 $T_d=150^\circ\text{C}$ ではひずみ速度 6/min まで高温側のピークがブロードであり、ひずみ速度 10/min から高温側のピークが鋭くなっていた。延伸温度の上昇によって分子鎖緩和が促進され、溶融延伸に必要な深い絡み合いが少なくなったことで延伸応力が低くなり、ECC が成長しにくくなったと考えられる。広角 X 線回折 (WAXD) 測定から結晶配向度を算出したところ、最も ECC が成長していた $T_d=145^\circ\text{C}$ 、ひずみ速度 40/min の条件で得られた繊維では 90.6% であった。また、その形態観察によりシシケバブ構造の発達が確認された。この繊維の破断強度は 1.1GPa であり、破断強度 1GPa を超える UHMW-PE 溶融紡糸繊維を作製することができた。

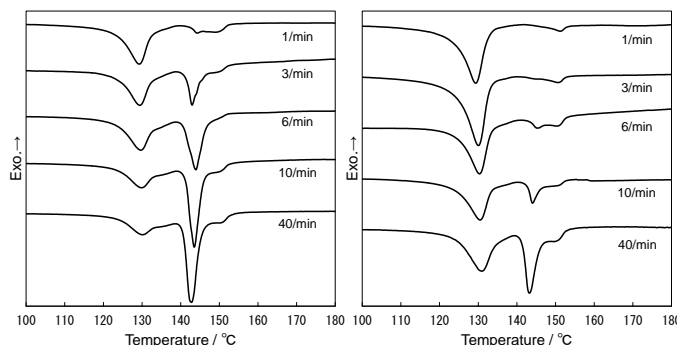


Fig. 1. DSC heating thermograms for melt-drawn fibers with a constant DR of 20 prepared at (left) $T_d=145$ and (right) 150°C under different strain rates.