

<熱測定応用研究の頁>

DSCによる超高分子量ポリエチレンゲルフィルムの延伸構造の解析

DSC Analysis of Drawn Gel-Film Structure of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene

京谷 裕子

ゲル紡糸¹⁾などにより作製される超高分子量ポリエチレンの超延伸試料は調製溶液濃度が薄いほど絡み合いが減り延伸性と力学的性質の向上することが知られている²⁾。このような超延伸試料の構造については融解挙動から有益な知見が得られている^{3),4)}。ここでは低速で引張り延伸したゲルフィルムの融解挙動を中心に超延伸過程の高次構変化について検討した結果⁵⁾⁻⁷⁾を紹介する。

高度に延伸した試料のDSC測定には試料の末端を拘束せずに自由収縮を許す方法と末端を固定する方法が知られている。後者の場合、緊張した非晶領域で束縛された結晶は融解エントロピーの変化が減少しスーパーヒートを示す⁸⁾。超延伸試料の場合も末端固定で融解すると大きなスーパーヒートを示し、また六方晶へ転移することが既に報告されている^{3),4)}。我々は超延伸過程をより詳細に調べた。超延伸過程では折りたたみ鎖結晶の伸張とともに結晶と非晶の二相構造から次第に連続的な伸びきり鎖結晶構造へ、あるいは一相構造へ変化していく^{9),10)}。この延伸による融解ピーク温度の変化をFig. 1に示す。ここでは末端固定の場合フィルムを薄いアルミ板に巻き付けて測定した。試料は出来るだけ圧迫しないように注意してシールし10°C/minで昇温した。末端自由では融点は延伸により連続的に上昇し、ゲル調製濃度が6%以下ではこの試料の場合144°C付近で一定になる。一方末端固定では試料は大きくスーパーヒートして150°C以上に1~2個の吸熱ピークを示す。低温側のピーク温度は濃度の影響が小さく単調に上昇したあと一定になっていく。しかし高温側のピーク温度は高濃度ほど高くなるがフィルムの延伸限界に近づくると低温側ピークに接近する。

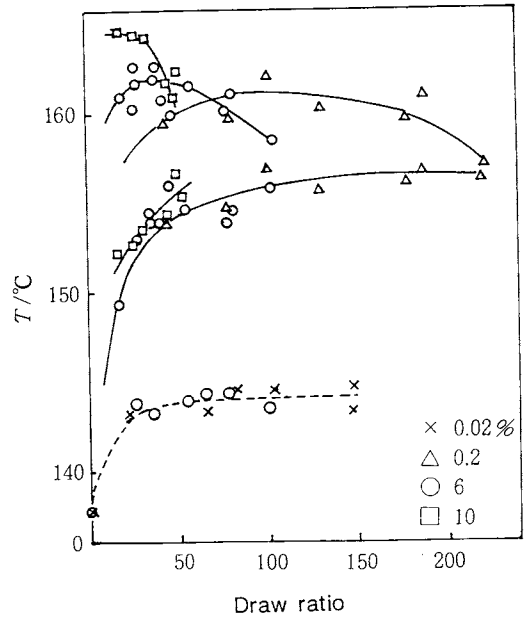


Fig. 1 Plot of DSC Peak temperatures of free-end (broken line) and fixed-end (solid lines) films ($M_v : > 3 \times 10^6$), prepared from 10 (□), 6 (○), 0.2 (Δ) and 0.02 (×) % solutions, and drawn at 110°C for 0.2% film and at 130°C for others.

Fig. 2の(a)に末端固定フィルムの融解曲線の例を示す。150°C以上の2つの吸熱ピーク面積に対する高温側ピークの面積比率(n)は分子量、ゲル調製濃度、延伸比に依存した。(b)は同じ試料を昇温途中の矢印で示す温度から急冷し再昇温した場合で、低温側のピークは著しく減少した。しかし高温側のピークは殆ど変化せず、融解した結晶はこのピークとはほぼ関係の無いことを示している。また130°C付近のピークは昇温過程で融解し、降温過程で再結晶化した部分の融解に相当する。

Fig. 3は末端固定フィルムを昇温し、融解途中(低温側ピークの頂点を少し過ぎた温度)から急冷して撮影した走査型電子顕微鏡(SEM)写真で、融解した組織の中に緊張したフィブリル状組織が残る。これは結晶が部分的に融解する過程で未融解の細い組織が合体したもので、緊張部分には高温側のピークと関係のある結晶が含まれている。以上の結果は末端固定で2個の吸熱ピークを示す延伸試料には緊張下でスーパーヒートの程度を異にする2つの結晶組織が存在していることを示している。

Fig. 4に末端固定フィルムの昇温、降温過程のX線回折曲線の相対的な強度変化を示す。低温側ピークの領域では斜方晶の(110)反射の減少と新たに六方晶の(100)

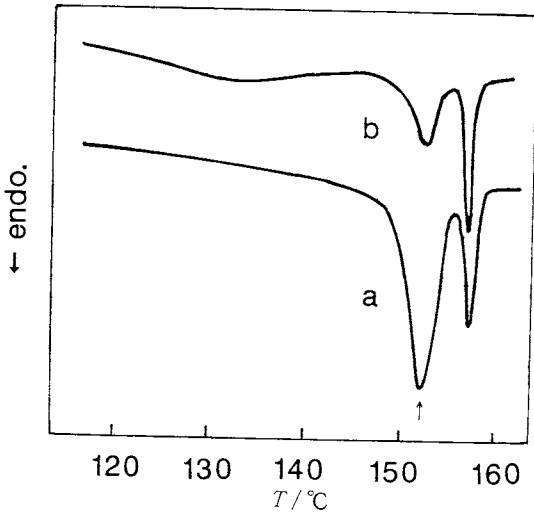


Fig.2 DSC curves of the fixed-end films, prepared from 6% solution, drawn to $50\times$ ($M_v: 1.9 \times 10^6$): (a) first heating, (b) second heating after quenching from the temperature indicated by arrow in the curve (a).

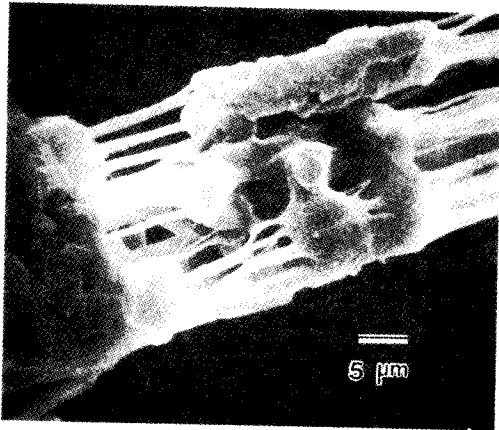


Fig.3 SEM photograph of the quenched film (prepared from 5% solution, drawn to $95\times$, $M_v: 1.9 \times 10^6$) from a little higher temperature above the lower temperature peak.

反射が現れる。降温する六方晶の部分は斜方晶に戻り、昇温すると高温側ピークの領域で融解する。即ち高温側ピークは絡み合いにより束縛され六方晶に転移した部分の融解³⁾と確認されるが低温側のピークには斜方晶の融解と六方晶への転移が重なって観測される。したがって Fig.2 の(b)のように転移しない結晶を融解した後昇温すれば転移する結晶の融解挙動を分離して観測できる。

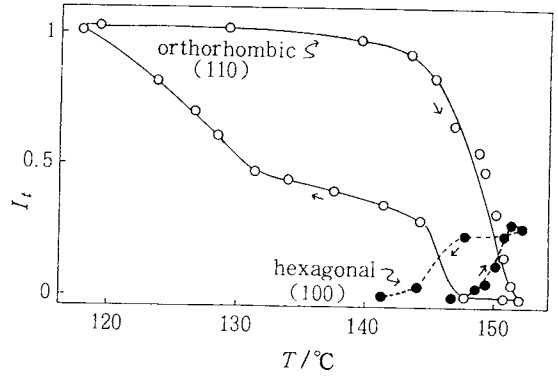


Fig.4 Relative intensity of the orthorhombic(110) (solid lines) or the hexagonal (100) reflections (dotted lines) on heating and cooling for the fixed-end film (prepared from 10% solution, drawn to $30\times$, $M_v: > 3 \times 10^6$).

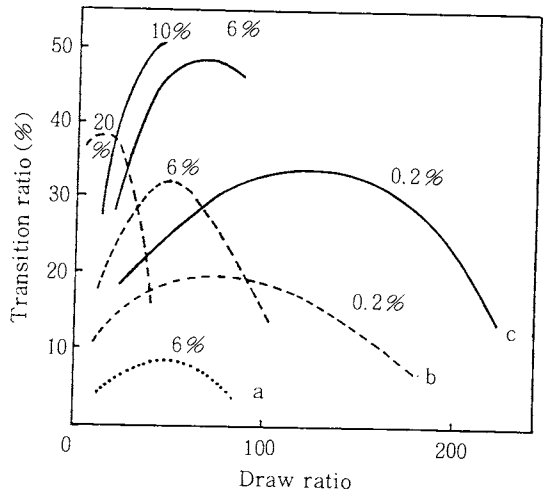


Fig.5 Transition ratio from the orthorhombic to the hexagonal phases vs. draw ratio for fixed-end films prepared from various concentrations and molecular weights (a: 8×10^5 , b: 1.9×10^6 , c: $> 3 \times 10^6$).

このようにして 150°C以上の2つのピーク面積に対する高温側ピーク面積の比率を検討すると試料によらずほぼ44%であった。この関係を用いれば末端固定フィルムのDSC曲線に於ける高温ピーク面積の比率 n から次式により全結晶のうち転移する結晶の比率(転移率) f が求められる⁶⁾。

$$f = 2.3 \times n$$

Fig.5にこのようにして求めた転移率と延伸比の関係

を示す。SEMの写真からも示されるように転移は連続的に束縛された結晶組織で起こるため分子量に大きく依存する。また相対的に高濃度からの試料ほど絡み合いが多く強く束縛され、転移率が増大し低倍率で破断する。絡み合いの少ない場合転移率は緩やかに増大した後低下していく。すなわち延伸とともに結晶は緩やかに束縛されていくが一方で分子鎖の破断が顕著になり束縛状態から解放されていく。この過程の結晶の束縛状態はFig.1に示した高温側のピーク温度（六方晶の融解）の変化から示唆される。殆どの結晶が束縛から解放された場合には低温側に一個のピークのみが観測される。

結論として超延伸試料を末端固定下で融解するとき結晶は束縛状態によりスーパーヒートの程度が変化し、延伸方向に連続して束縛された部分で斜方晶から六方晶に転移する。力学的性質は転移する部分より束縛状態から解放された部分（斜方晶で融解する）の方が高く、伸張の進んだ部分である⁷⁾。

以上のように複雑な高分子の高次構造の解析にDSCによる融解挙動の観測はたいへん重要な情報を与える。DSCは装置としては確立したものであるが、研究手法としてはたいへん威力を秘めたものであることが分かる。

文 献

- 1) P. Smith and P. J. Lemstra, *J. Mater. Sci.* **15**, 505 (1980).
- 2) P. Smith, P. J. Lemstra and H. C. Boolj, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **19**, 877 (1981).
- 3) J. A. Pennings and A. Zwijnenburg, *J. Polym., Sci., Polym. Phys. Ed.* **17**, 1011 (1979).
- 4) J. Smook and A. J. Pennings, *Colloid & Polym. Sci.* **262**, 712 (1984).
- 5) H. Kyotani, S. Mitsuhasi and M. Iguchi, *Kobunsi Ronbunshu* **49**, 849 (1985).
- 6) H. Kyotani and M. Iguchi, *Kobunsi Ronbunshu* **44**, 589 (1987).
- 7) H. Kyotani and Y. Tanabe, *Kobunsi Ronbunshu* **46**, 51 (1989).
- 8) J. Clements, G. Capaccio and I. M. Ward, *J. Polym. Phys. Ed.* **17**, 693 (1979).
- 9) P. Smith, P. J. Lemstra, J. P. L. Pijpers and A. M. Kiel, *Colloid & Polym. Sci.* **259**, 1070 (1981).
- 10) K. Fukuhara, T. Yokokawa, C. Seoul and K. Miyasaka, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **24**, 59 (1986).