

藤松 仁・滝澤辰洋

目的別テーマ：ハイパフォーマンス/ハイブリッド繊維合体の開発

17 年度研究テーマ

17-5-23：超高分子量ポリエチレンのゲル延伸法による高強度・高弾性繊維化

ABSTRACT

In the present work, method which prepares high strength and high modulus fiber using weight average molecular weight 5.90×10^6 of polyethylene was investigated. To prepare polyethylene precursor which has little entanglement and ultradrawing is possible, new type gel spinning was investigated. So called "draw-up gel spinning method" which the continuous thread is prepared by drawing up from polyethylene gel was found. The continuous thread was prepared by drawing up directly from 1% polyethylene gel in o-xylene at 130°C. The ultradrawing was possible for the thread. The fiber obtained by ultradrawing in 130°C indicated the strength of 5GPa in draw ratio of 53, though it is a yet primitive result.

研究目的

ポリエチレンは分子鎖が理想的に配向したとき、予想される理論強度弾性率が極めて高いため、多くの研究者により高強度・高弾性繊維化の取り組みがなされてきた高分子材料である。これまでに報告された多様な方法により得られた強度の値はその試料に使用されたポリエチレンの分子量に依存し、分子量が高いほど強度が高いことが明らかにされている。このことは、最適な条件で分子配向が達成されれば、到達できる強度の最大値は使用されたポリエチレンの分子量により決まってしまうことを示している。分子鎖の絡み合いの少ない前駆体を作ることができ優れた延伸性を有するゲル紡糸法は最も工業化に適しているとされている。優れた高強度・高弾性繊維を製造することができるゲル紡糸法は既に工業化に採用されている。しかし、ゲル紡糸法はポリエチレンを一旦溶液にする必要があるが、分子量が高くなると溶媒に対する溶解性が低下することから、重量平均分子量が 150 万以上のポリエチレンを適用することは困難であるといわれている。我々が取り組んできた応力負荷型膨潤延伸法は、膨潤時に適切な応力を印加することで分子鎖の絡み合いの少ない前駆体を作り、それを超延伸する方法であり、重量平均分子量 330 万のポリエチレンについて最大強度 5.3 GPa の繊維を作ることができることを明らかにしてきた。この方法はゲル紡糸法のように溶液にするプロセスを必要としないことから、さらに高い分子量 590 万のポリエチレンに適用し、高強度・高弾性繊維化の可能性を検討してきた。しかし、高い膨潤度は得られるものの高い分子鎖の絡み合いに阻まれ、超延伸可能な前駆体を得ることは未だにできていない。この超高分子量ポリエチレンが均一なゲルになることから、ゲル紡糸による可能性について検討した。一般にゲル紡糸法では細いノズルから圧力をかけて押し出された糸状物を超延伸することによって高強度・高弾性繊維を製造している。超高分子量のポリエチレンのゲルをノズルから圧力をかけて押し出すと、大きなバラス効果が作用してノズルの先端で膨張してしまい、糸状物を得ることが困難であることがわかった。そこで、バラス効果に左右されないためにはノズルから押し出すのではなく、ゲルから引き上げることで糸状物を得ることを検討した。本研究では、引き上げ方式による連続的な糸状物を得るための条件を探索するとともに、得られた糸状物の延伸性および強度を調べた。

一年間の研究内容と成果

1. 実験試料および方法

使用した超高分子量ポリエチレンは三井化学製の重量平均分子量 590 万、密度 0.929 g/cm^3 の HI-ZEX MILLION 630M (以後 UHMWPE と略記する) である。また、この UHMWPE をゲル化するための溶媒として *o*-xylene を用いた。

UHMWPE のゲルは、濃度が 1% になるように UHMWPE と *o*-xylene を入れたセパラブルフラスコをマントルヒーターに設置した後、攪拌しながら徐々に 120°C まで加熱して調製した。このゲルをセパラブルフラスコに入れたままオイルバスに設置し、オイルバスを種々の温度に設定して引き上げ方式により紡糸した。紡糸した糸状物は室温および加熱空气中で延伸し、延伸率および強度を測定した。

2. 結果および考察

1% の UHMWPE のゲルの温度および引き上げ速度を種々変えて連続的な糸状物を得ることができる条件を探索した結果、紡糸温度 130°C 、紡糸速度 1.1 m/分 のときにほぼ均一で細い糸状物を製造できることがわかった。そこで、得られた糸状物の種々の温度における延伸性を調べた。図 2 は延伸速度 10 mm/分 で延伸したときの延伸率と延伸温度との関係を示したものである。延伸温度 110°C のとき最大の延伸率が得られ、52 倍にまで延伸できることがわかる。この延伸率はこれまで検討してきた方法では得ることができなかった高い値である。これら延伸物の強度を図 3 に示す。 120°C のときに最も高い強度を示している。延伸率の温度変化と強度の温度変化の共同に違いがあるのは、これらの値が全て延伸速度 10 mm/分 についての結果であるため、各延伸温度におけ最適な延伸速度になっていないからであると考えられる。これまでの他の方法での結果を考慮すると最適な延伸速度で延伸すれば 120°C 付近で延伸率および強度とも最も高くなると予想される。

展望

本研究の結果、これまでとは全く異なる発想に基づく引き上げ方式のゲル紡糸法により、超延伸可能な連続的な糸状前駆体を作製できることが明らかになった。まだ、本方法による研究は緒についたばかりであり、今後の検討に期待が待たれる。引き上げ時および延伸時の条件を探索することによりこれまでになく高い力学特性を有する繊維を製造できる可能性が高いと考えられる。

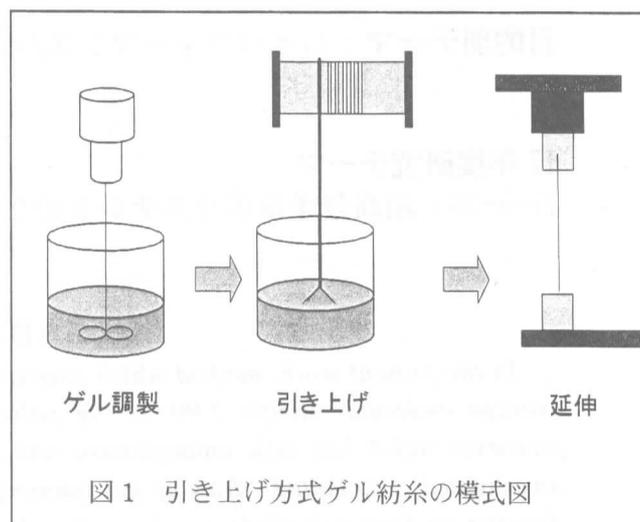


図 1 引き上げ方式ゲル紡糸の模式図

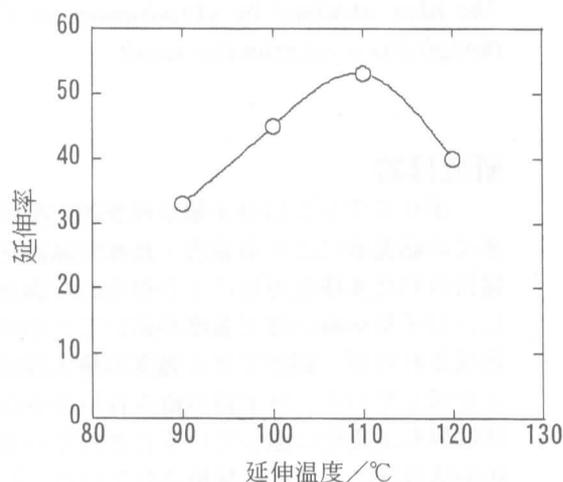


図 2 延伸率と延伸温度の関係

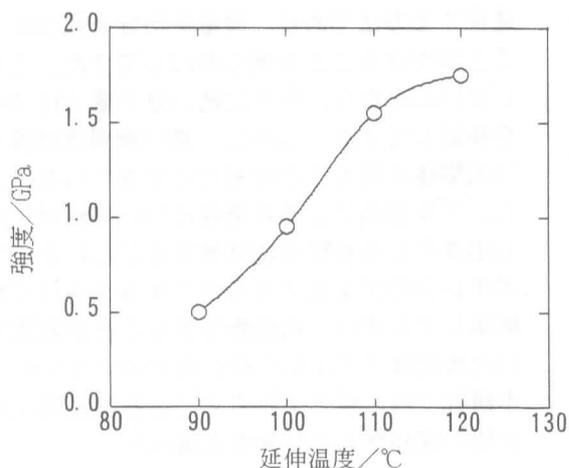


図 3 超延伸物の強度と延伸温度の関係