

1P002 延伸ポリエチレンの変形保持機構の解明

(大阪大院理¹・三井化学(株)²)○川口辰也¹, 藤隠一郎², 金子文俊¹

変形保持プラスチックとして使用できる延伸ポリエチレンは針金、金属薄片等の代替として衛生材料や包装材料としての展開を主な用途として近年開発が進んでいる。変形保持は比較的小さな力により永久歪みを残す塑性変型をし、変形後の戻り角度が小さいものが変形保持性が良いということになる。しかしながら未延伸物では変形保持をしないなど、そこで起きている現象は単純な塑性変形とは言えず、その変形保持機構は未だ明らかではない。

試料は三井化学(株)のテクノロート®用のポリエチレンの未延伸物から十数倍まで一軸延伸したものをそのまま、あるいは変形させたものを用いた。DSC, 顕微赤外分光法, 固体¹³C-NMR, X線回折で構造・物性の変化を追った。

ポリエチレンの延伸物は変形保持をするが、同じポリエチレンでも未延伸物では力を加えて変形させても力を除いたときの戻り角度が大きく、元の形状近くに戻ってしまう。また、変形保持しているものを加熱すると、70°C程度で完全には戻らないが変形から回復するという挙動を示す。延伸物の変形により密度が小さくなることから、ボイドの発生が伺えるが、未延伸物に於ても変形により密度が小さくなるにも関わらず変形保持性は良くないということ、また、ボイドの発生に大きな影響を与えるフィラーの有無も変形保持性に差を与えないことから、ボイドが変形保持に大きな役割を果たすとは考えにくい。さらに小さなスケールである結晶・非晶の凝集構造の変化が変形保持機構の原因であると考えられる。

ポリエチレンは常圧下で熔融結晶化した場合、メチレン鎖がall trans zigzagコンフォメーションを取った斜方晶型の結晶を形成する。この結晶に対し、延伸あるいは圧縮などを行なうと、鎖はコンフォメーションを持ちながら分子鎖の並び方の異なる単斜晶型結晶が生成する。単斜晶は融点以下の熱処理により斜方晶へ転移する。延伸物で変形保持が見られるということを考えると、単斜晶型結晶が変形保持に関係していることが予想される。

XRDプロファイルとDSCにおける融解挙動から、延伸物は基本的に結晶ラメラが厚く、分布が小さいが、変形により結晶サイズが減少することが確認できる。厚みが減ることから、結晶の滑

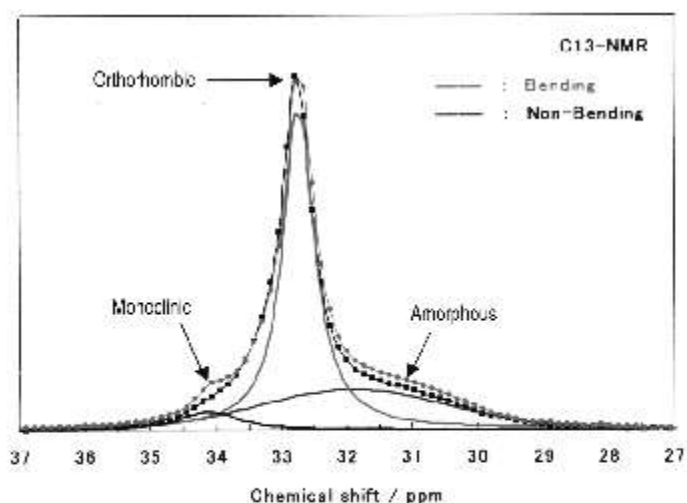


図1 固体¹³C-NMRスペクトル。Amorphous Peakは31.2ppm, Orthorhombic Peakは32.8ppm, Monoclinic Peakは34.1ppm

りや分子鎖の引き抜きが変形時に起っていると考えられる。また、XRD ピークと固体 ^{13}C -NMR 測定データを併せると、変形処理により単斜晶分率が増加することが確認された。NMR スペクトルを非晶相、斜方晶、単斜晶と成分分離してT1Cを見積もったところ、結晶成分はそれぞれで緩和の速い成分と遅い成分の3相系で分離できること、変形により非晶成分の割合が増加すること、変形により斜方晶成分の緩和時間が僅かに短くなること、それに対し単斜晶成分の緩和時間はかなり長くなることが分かった。斜方晶成分は結晶性が低下し、単斜晶成分は結晶性が向上したと考えられる。これらの事実と70℃付近で熱処理をすると変形から回復すること、固体 ^{13}C -NMR で70℃付近での熱処理により単斜晶のピークが消失するという報告から、単斜晶結晶が内部応力を押さえて変形を固定していると予想できる。

しかしながら、未延伸物においても変形を加えることにより単斜晶は発生するため、延伸物では変形保持はするが、未延伸物では変形保持性が悪いという現象の原因が問題となる。現在、配向情報を併せて考えるために、変形処理を行った試料について偏光顕微赤外分光法とXRDで解析を行なっている。