

超高分子量ポリエチレン繊維の 固体高分解能¹³C NMR による 分子構造解析

池西 孝成

Takanari IKENISHI
物質化学専攻修士課程 1年

1. 緒言

超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) をゲル紡糸して得られる繊維の分子構造は伸びきり鎖からできていて結晶化度が高く、超高強度、高弾性率となることが知られている。本研究では、UHMWPE の繊維と、比較対象として UHMWPE 粉末、高密度ポリエチレンを固体高分解能¹³C NMR により、縦緩和時間を測定し分子運動性の観点から検討した。

2. 実験

試料は、TOYOBO 株式会社より提供された UHMWPE 繊維 (dyneema)、UHMWPE 粉末、高密度ポリエチレン (HDPE) を使用した。固体高分解能¹³C NMR は JEOL の JNM-ECA 400 II で、回転数は 6000 回転で測定した。示差走査熱量測定 (DSC) は Rigaku 8230 D を用いて、昇温速度は 5°C/min で行った。

3. 結果と考察

dyneema と UHMWPE 粉末の分子運動性について、縦緩和時間 (T_{1C}) より検討した。Fig. 1 に dyneema と UHMWPE 粉末の斜方晶のメチレン炭素の CPT1 パルスにより測定した緩和曲線を示した。緩和曲線は直線でフィットすることができず、緩和時間の短い成分もある。 T_{1C} は次式より求めた。

$$\frac{I}{I_0} = \sum_i f_i e^{-\frac{\tau}{T_{1C}^i}} \quad (1)$$

ここで、 I_0 は最大強度、 I は観測された強度、 τ は待ち時間である。 f_i は、その緩和成分の分率である。縦緩和時間の成分解析を行った結果、dyneema と UHMWPE 粉末の両方とも 3 つの成分があった。Tab. 1 に T_{1C} の値とその分率を示した。UHMWPE 粉末の第一成分の T_{1C} は 1820s であり、これに比べて dyneema の第一成分の緩和時間は 4170s と極めて長い。これは伸び切り鎖結晶からなることにより分子鎖の分子運動性が小さくなったためと考えられる。また、結晶ラメラは、分子運動性の低い領域が中心部分を占めていて、ラメラの端に行くほど運動性が上がったと考えられる。dyneema では第一成分の割合が 78% であったが、UHMWPE 粉末では 61% であり、dyneema の方がより分子運動性の低い領域が多くを占めていた。

次に、非晶と中間相の分子運動性を検討するため、飽和回復法 (SR) パルスでの測定を行った。Fig. 2 (a) に dyneema, (b) に UHMWPE 粉末の

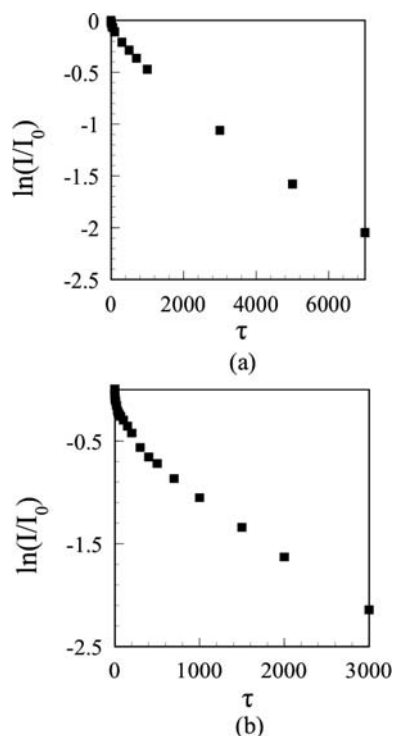


Fig. 1 T_{1C} decay plot of crystalline component of (a) dyneema and (b) UHMWPE.

Tab. 1 Relaxation time of PE samples

	T_{1C} / s		
	1st	2nd	3rd
dyneema	4170(78)	420(16)	36(6)
UHMWPE	1820(61)	300(24)	20(15)

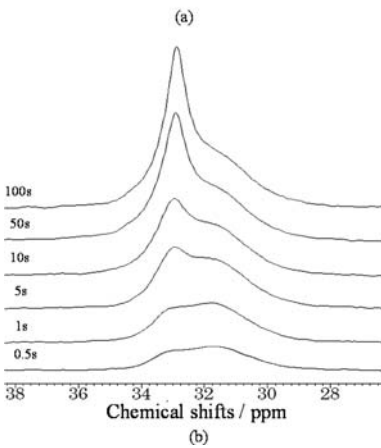
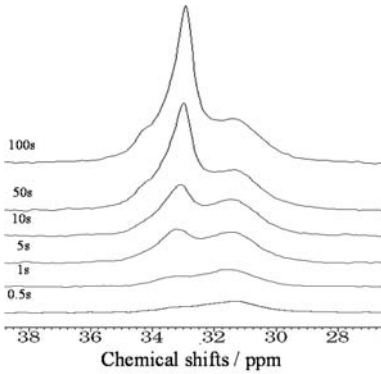


Fig. 2 Relaxation behavior of (a) dyneema and (b) UHMWPE observed by Saturation recovery pulse sequence.

SR 測定の結果を示した。どちらも、待ち時間の短い場合では分子運動性の大きな 30.6 ppm の非晶のピークが回復している。

待ち時間が長くなるにつれ非晶のピークが大きくなるが、同時に結晶中の分子運動性のよい成分によるピークが 32.4 ppm に観測されている。UHMWPE 粉末では斜方晶と非晶のピークの間で中間相によるピークが観測されたが、dyneema ではこの位置にピ

Tab. 2 Relaxation time of interphase and amorphous PE samples

	T_{1C} / s	
	Interphase	Amorphous
dyneema	7.1	0.91
UHMWPE	3.3	0.47

ークが見られなかった。しかし斜方晶より低磁場側にピークが観測され、Kaji らの報告で、このピークを中間相と帰属していたため今回はこのピークを中間相と考え、波形分離を行ない非晶と中間相の T_{1C} を求めた。SR の T_{1C} は次式より求めた。

$$\ln\left(1 - \frac{I}{I_0}\right) = -\frac{\tau}{T_{1C}} \quad (2)$$

Tab. 2 に SR より求めた非晶と中間相の T_{1C} の値を示した。

UHMWPE 粉末に比べ、dyneema では非晶と中間相のどちらも縦緩和時間が長くなった。このことは dyneema では延伸することより非晶と中間相も拘束されているため分子運動性が小さくなったと考えられる。また、斜方晶の運動性の大きい成分の T_{1C} は dyneema で 36 s、UHMWPE 粉末で 20s であったので、中間相は 1 秒以下の T_{1C} をもつ非晶と結晶の中間の分子運動性となった。

4. 感想

初めての学会発表で緊張したが自分の出番になるとあっという間に終わり、練習した成果が出たと感じる。また、たくさんの企業や他大学の方に観て頂いて意見をくれたりしたのでとても有意義な学会であった。

参考文献

- 1) A. Kaji, Y. Ohta, H. Yasuda and M. Murano, *Polymer Journal*, 22, 455-462 (1990).