

Investigation of phase structure for Ultra High Molecular Weight Polyethylene by solid-state ^{13}C NMR

池西孝成

Takanari IKENISHI

物質化学専攻修士課程 2016年度修了

はじめに

IPC 2016 The 11th SPSJ International Polymer Conference が 2016 年 12 月 14~16 日に開催された。私は、2 日目に「Investigation of phase structure for Ultra High Molecular Weight Polyethylene by solid-state ^{13}C NMR」という題目でポスター発表を行った。

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おり結晶化度が高く、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、UHMWPE 粉末、高密度ポリエチレンの固体高分解能 ^{13}C NMR より縦緩和時間を求め、温度変化における高次構造の検討を行った。

実験

試料は、東洋紡株式会社より提供された UHMWPE 繊維 (IZANAS[®] (旧名称 Dyneema[®])), UHMWPE 粉末、高密度ポリエチレン (HDPE) を使用した。UHMWPE 及び HDPE は 170°C で融解後、徐冷した。実験装置として固体高分解能 ^{13}C NMR は JEOL の JNM-ECA 400 II を用いて、回転数は 6000 回転で測定した。

結果と考察

温度の上昇による結晶の分子運動性の変化について、縦緩和時間 (T_{1c}) より検討した。全成分を定量的に解析するために固体高分解能 ^{13}C NMR の飽

和回復パルス (SR) での測定を行った。SR 測定から T_{1c} は次式より求められる。

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

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。Fig. 1 に IZANAS[®] の常温で待ち時間を 10000 s とし得られたスペクトルを波形分離した結果を示す。32.4 ppm の大きなピークが斜方晶によるもの、一番低磁場側の 33.8 ppm が単斜晶のピーク、一番高磁場側の 30.9 ppm が非晶のピークである。また、斜方晶と非晶との間に見られる 31.9 ppm のピークは中間相である。さらに斜方晶と単斜晶との間の 32.9 ppm にもピークが観測されるが、これは格子欠陥によるものと報告されている。32.4 ppm の斜方晶のピークを (1) 式を用いて成分解析を行ったところ、 T_{1c} の異なる 3 つの成分が存在した。これは、 T_{1c} の長い成分が結晶の中心部に、非晶領域に近づくにつれ分子運動性の大きな成分が存在すると考えられる。また、UHMWPE と HDPE の場合も同様に 3 成分が存在した。

温度変化を行い T_{1c} と分率を求めた結果を Tab. 1 に示した。IZANAS[®] の第一成分は常温では 4054 s と非常に長い T_{1c} となった。しかし 100°C のときで

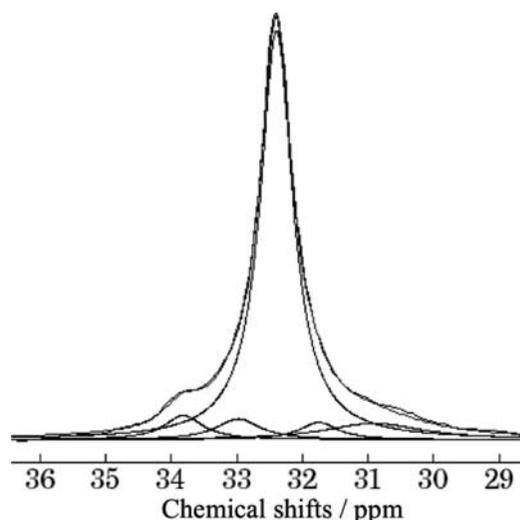


Fig. 1 Curve fitting analysis of IZANAS[®]

Tab. 1 T_{ic} 's time of PE samples depending on temperature

sample	Temperature	T_{ic} / s (Fraction / %)		
		1st	2nd	3rd
IZANAS	25°C	4054(76)	540(19)	34(5)
	100°C	2040(45)	224(36)	4(19)
UHMWPE	25°C	1818(71)	97(15)	16(14)
	100°C	860(43)	37(36)	2(21)
HDPE	25°C	474(67)	42(22)	9(11)
	100°C	313(40)	25(34)	1(26)

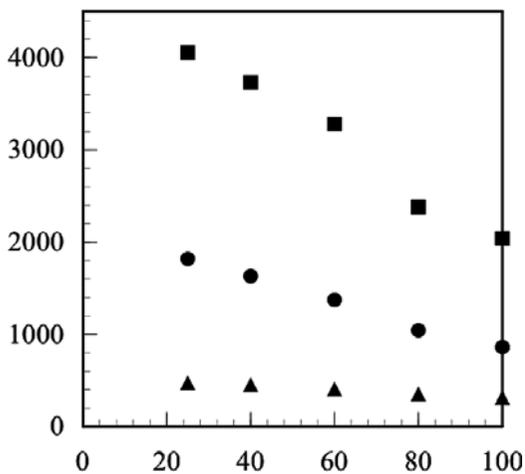


Fig. 2 Temperature vs. T_{ic} plot of 1st components (■ : IZANAS®, ● : UHMWPE, and ▲ : HDPE)

は 2040 s と、常温のときの約 2 分の 1 となった。このことは、温度が上昇することで結晶の中心部分でも分子運動性が大きくなったことに対応している。第二成分、第三成分の T_{ic} も温度の上昇により短くなった。また、第一成分の分率は温度が高くなるとともに常温で 76% であったが 100°C では 45% と減少していき、それに対応して分子運動性の大きな第二、第三成分の分率が増加した。同様に、UHMWPE と HDPE も温度が上昇することで T_{ic} が短くなり分率も似た傾向が見られた。しかし T_{ic} の長さは、常温での UHMWPE の第一成分が 1818 s、HDPE では 474 s と IZANAS® と比べ非常に短かっ

た。

Fig. 2 に温度に対して T_{ic} の最も長い各試料の第一成分をプロットした図を示す。いずれの場合も温度が上昇することで分子運動性が大きくなり T_{ic} が小さくなった。IZANAS® の第一成分では 100°C のときでも 2040 s と、常温のときの UHMWPE よりも長い T_{ic} を持つことが分かる。同じ UHMWPE でも高次構造が異なることで T_{ic} に大きな違いがある。また、それらに比べ分子量の低い HDPE では UHMWPE よりも非常に短い T_{ic} を示した。

また、温度上昇による分率の変化も調べた。常温では IZANAS® は分子運動性の大きな第三成分の分率は低いのにに対し、UHMWPE、HDPE では割合が大きくなっている。温度が上昇するといずれの場合も第二、第三成分の分率が多くを占める。しかし常温のときは違いが見られたが、100°C のときでは分子量、高次構造が異なるが全ての場合で似た分率となった。温度が高くなると非晶領域に近い結晶の末端からやわらかくなり、その領域の増加はどの試料も似ていることが示された。

以上の結果からポリエチレンの結晶領域は常温では一番分率の大きい分子運動性の小さい第一成分がラメラの中心部分に存在し、非晶領域に近づくにつれ分子運動性の大きな成分が存在していると考えられる。温度が上昇すると、ラメラの末端から分子運動性の大きな成分の割合が増えていくと考えられる。

感想

以上の内容を英語で発表したが、今までの発表とは違い、英語で相手にうまく伝えることの難しさを痛感した。国際学会の予定はもう無いが、英会話の勉強は続けていきたいと感じた。