

重点研究

超高分子量ポリエチレン配向フィルムの積層成形による 高弾性率プラスチック成形体の開発

大森 和宏* 桐原 広成* 益子 朱音*

Development of High Elastic Modulus Plastic by Lamination Molding of
Ultra-High Molecular Weight of Polyethylene Drawn Film

OMORI Kazuhiro, KIRIHARA Hironari and MASHIKO Akane

超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) 延伸フィルムの積層成形による高弾性率自己補強プラスチック成形体製造技術の確立のため、延伸フィルム同士を融着させるための低分子量成分の添加条件、高弾性率フィルムを製造するための延伸条件及び高弾性率を保持し融着する熱プレス条件を検討した。平均分子量 200×10^4 の UHMWPE に対し、低分子量成分として平均分子量 50×10^4 のポリエチレンを 20wt% 添加した UHMWPE ゲルシートを 33 倍延伸することで、弾性率は 79GPa まで向上した。また、延伸フィルム同士を 150°C 、 $20 \sim 50\text{MPa}$ で融着することで、融着強度は延伸倍率によらず $2 \sim 5\text{N/mm}$ であった。この融着処理で弾性率は低下するものの、弾性率 30GPa 以上の成形体を製造できることが示された。

Key words: 超高分子量ポリエチレン, 延伸フィルム, 分子配向, 積層成形, 自己補強プラスチック

1 はじめに

プラスチックは、軽量で成形性に優れる等の特徴から、様々な製品において利用されているが、金属等と比較し強度や弾性率等が劣るため、強度等が求められる製品にはガラス繊維や炭素繊維で強化したプラスチックが使用されている。近年、更なる軽量化のため、自己の分子配向により強化された自己補強プラスチックが注目されており、音響振動板やスポーツ用品、自動車部品等に利用されている。例えば音響振動板では、高弾性率、低密度、高内部損失の特徴を有する材料が適しており、それらの特性を満たす自己補強プラスチックが採用されている¹⁾。特に近年、with/post コロナ社会に向けて、人と物や人同士の接触機会を減らした「非接触型社会」の実現のためスマートスピーカーを用いた IoT 機器等の音声制御が加速すると予想され、音響振動板にはさらなる高性能化が求められている。加えて、エコなプラスチック製品への要求が高い昨今、易リサイクル性である自己補強プラスチックの開発・用途拡大が期待されている。

筆者らは、超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) のバッテリーセパレータフィルム (BSF) 端材を積層し、ある温度及び圧力下で圧縮成形することで、フィルムの分子配向を維持したまま一体化された自己補強プラスチック

成形体を製造できることを見出している²⁾。この成形体は切削加工が可能であり、様々な部品への応用が期待できる。しかし、BSF 端材を用いた成形体では、音響振動板等に用いるには弾性率が低く、配向度を高めた成形体の製造が必要であった。

そこで本研究では、高弾性率が見込める UHMWPE のゲル延伸及び溶融延伸フィルムを用いて、既存の音響振動板よりも高い、弾性率 30GPa 以上の成形体の製造技術を確立するため、フィルム同士を融着させる低分子量成分の添加条件、高弾性率フィルムを製造するための延伸条件及び高弾性率を保持し融着する熱プレス条件について検討したので報告する。

2 研究の方法

2.1 材料

UHMWPE シート材料は、三井化学(株)製ハイゼックスミリオン 240S (平均分子量 200×10^4)、630M (平均分子量 580×10^4) に、低分子量成分として 030S (平均分子量 50×10^4) を 0~30wt% 添加したものをを用いた。酸化防止剤は、川口化学工業(株)製 H-BHT を用いた。デカヒドロナフタレン及びアセトンは、関東化学(株)製の特級グレードを使用した。

2.2 UHMWPE シートの作製及び延伸

ゲル延伸用のシートは、デカヒドロナフタレンに対し

* 栃木県産業技術センター 材料技術部

10wt%のUHMWPEシート材料と0.1wt%のH-BHTを混合し、160℃で加熱して作製したゲルを、(株)東洋精機製作所製ミニテストプレスを用いて160℃、6MPaで5分間加熱後急冷してシート状に成形し、アセトンで洗浄後、室温下で乾燥して作製した。溶融延伸用のシートは、UHMWPEシート材料に対し0.1wt%のH-BHTを加え、(株)東洋精機製作所製ミニテストプレスを用いて150℃、2MPaで5分間加熱・圧縮し、加圧したまま徐冷して作製した。

作製した各シートは、幅10mmの短冊状試験片とし、(株)井元製作所製恒温槽付電動一軸延伸機を用いて延伸した。延伸温度は、シート表面に熱電対を貼り付け計測した。ゲル延伸は、一回目の延伸を115℃、100mm/minで行い、二回目以降の延伸は125℃、50mm/minで行った。溶融延伸は、140～160℃で、50～150mm/minの速度で延伸し、高倍率延伸の場合は同条件で繰り返し延伸した。延伸倍率は、シートに付記したインマークの変位から算出した。

2. 3 UHMWPE 延伸フィルムの融着及び熱プレス

UHMWPE 延伸フィルムの融着強度評価用の試験片は、同じ延伸倍率のフィルムを二枚重ね、(株)東洋精機製作所製ミニテストプレスを用いて、加熱・加圧下で5分間保持した後、徐冷して作製した。未延伸試料には、溶融延伸用のシートを用いた。

UHMWPE 延伸フィルムの熱プレス試料は、各延伸倍率のフィルムを、(株)東洋精機製作所製ミニテストプレスを用いて、150℃、20～50MPaの条件で5分間保持した後、徐冷して作製した。

2. 4 評価

融着強度及び弾性率の評価は、(株)島津製作所製万能材料試験機AG-M1を用いて行った。X線回折像は、(株)リガク製RINT RAPIDを用いて測定した。

3 結果及び考察

3. 1 フィルム同士の融着に与える030S成分の影響

本研究では、高度に分子配向した延伸フィルムを、UHMWPEの融点以上の条件で圧縮成形し、分子配向を維持しつつフィルム同士を融着させた高弾性率成形体の作製を目指している。本成形体は、加工や使用下において層間剥離が起こらず、フィルム同士が強固に融着して一体化している必要がある。そこで、分子運動性が低いUHMWPEに低分子量成分として030Sを加え、融着強度を高めることを試みた。図1に、630Mに030Sを0～30wt%添加したシート同士を150℃・20MPaの条件で融着させた試験片の引張試験結果を示す。030Sの添加量が増えるにつれ、融着強度が高くなる傾向が見られた。また、030Sの添加量が0、5、10wt%では融着した試料が剥離した

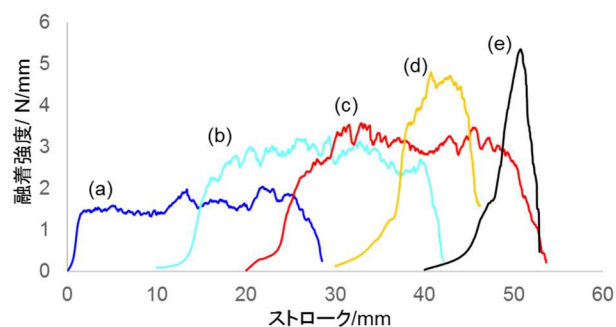


図1 030S各添加量に対する630M未延伸シート融着試験片の引張試験結果；

(a)0wt%, (b)5wt%, (c)10wt%, (d)20wt%, (e)30wt%,

が、20、30wt%では剥離せず、最大点を迎えた後破断した。このことは、UHMWPEシート同士の融着には主に030Sが寄与していることを示しており、分子量が非常に大きい630Mは分子運動性が低く、150℃の成形温度ではシート同士の界面で分子鎖同士の拡散が起こりにくかったのに対し、030Sは比較的分子量が小さいため分子運動性が高く、添加量の増大に伴いシート同士の界面で分子拡散が起こり、融着強度が向上したのではないかと考えている。

また、結果は示していないが、140℃・20MPaの条件で融着した場合、030Sを20wt%添加しても剥離することがわかった。140℃では030Sの分子運動性が低く、融着に寄与しなかったと考えられる。

以上より、UHMWPEフィルム同士の融着には、低分子量成分の添加が有効であることが示された。このことから、以降の実験では、030Sの添加量は、各フィルム同士が強固に融着する20wt%とし、熱プレス温度は150℃とすることとした。

3. 2 UHMWPE シートの延伸及び延伸フィルムの弾性率

高弾性率成形体の製造には、材料となるUHMWPE延伸フィルムが高弾性率である必要があり、そのためには高倍率で延伸する必要がある。UHMWPEシートを超延伸する手法としては、ゲル延伸法、溶融延伸法、膨潤延伸法、重合パウダー延伸法等が知られている³⁾。本研究では、ゲル延伸法と溶融延伸法による延伸フィルムの作製を試みた。

ゲル延伸法は、UHMWPEの準希薄溶液からゲルを調整することで分子鎖の絡み合いを減少させ、超延伸するものである。240Sを用いた10wt%ゲルシートを延伸した結果、50倍程度まで延伸が可能であった。文献から⁴⁾、低濃度の希薄溶液から調整したゲルを用いれば、さらに高延伸させることが可能であると思われる。一方、630Mを用いた10wt%ゲルシートでは延伸ができなかった。630M

では均一なゲルシートを調整できなかつたことが原因であると考えている。

UHMWPE は分子鎖の絡み合いが多い樹脂であるため、熔融粘度が極めて高く、融点以上で延伸する熔融延伸が可能であり、80 倍以上延伸した事例が報告されている⁵⁾。そこで 240S 及び 630M を用い、延伸温度 140~160℃、延伸速度 50~150mm/min で延伸を試みたが、本研究では 630M を用いた 11 倍延伸が最大という結果となった。原因としては、延伸機の恒温槽内の温度ムラにより、延伸環境が熔融延伸可能な温度範囲を超えてしまったことが考えられる。

図 2 に、ゲル延伸フィルム及び熔融延伸フィルムの各延伸倍率と弾性率の関係を示す。延伸方法に関わらず、延伸倍率が増加するにつれ弾性率は高くなった。11 倍延伸した熔融延伸フィルムの弾性率は 2.6GPa であつたのに対し、ゲル延伸フィルムの弾性率は、20 倍延伸では 21GPa、25 倍延伸では 40GPa、33 倍延伸では 79GPa であつた。

図 3 に未延伸シート及びゲル延伸フィルムの X 線回折像を示す。未延伸シートの X 線回折像ではデバイ環が確認でき、未配向であると言える。これに対し、ゲル延伸フィルムでは赤道線上に回折スポットが確認でき、高度に分子配向していることが示された。以上より、高倍率で延伸されたゲル延伸フィルムは、高度に分子配向することで高弾性率となっていることが明らかになった。

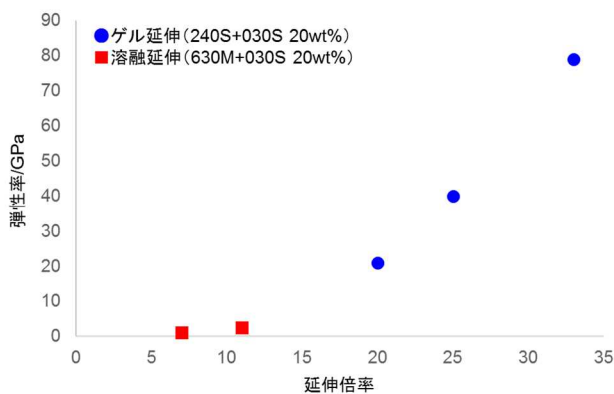


図 2 延伸倍率と弾性率の関係

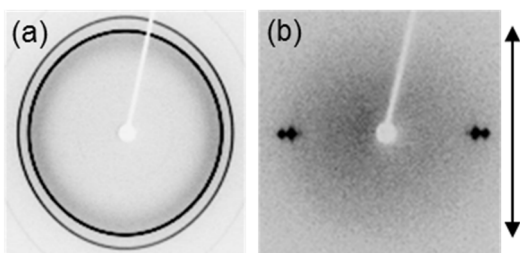


図 3 未延伸シート (a) 及びゲル延伸フィルム (×35) の X 線回折像。矢印は延伸方向を示す。

3. 3 延伸フィルムの融着強度

ゲル延伸フィルムを二枚重ねて 150℃、20~50MPa の条件で融着した試料を用いて、融着強度を評価した。フィルムの延伸倍率とフィルムの融着強度の関係を図 4 に示す。破壊の生成状況が試料により異なり、融着強度のばらつきが大きいのが、フィルムの延伸倍率に関わらず、約 2~5N/mm 程度の融着強度となつた。本試験では、圧縮成形の加圧により定長状態でフィルムが固定されていたため、平均分子量が大きい 240S は加熱による分子運動が制限され、融着への寄与が少なかつたことが示唆される。従つて、主に平均分子量が低い 030S 成分の分子拡散によりフィルム同士が融着したため、延伸倍率に関係なく一定の融着強度であつたのではないかと考えている。

また、ゲル延伸フィルム同士の融着強度は、融着条件 (圧力) による影響も確認できなかつた。これらの結果から、フィルム同士の融着には、20MPa 以上の圧力で十分であることが示された。

なお、本実験で得られた融着強度は、延伸フィルムの TD 方向 (延伸方向と垂直の方向) の引張強さより高い値であつた。このため、ゲル延伸フィルムを融着した成形体は、フィルム間の融着強度が TD 方向の強度よりも高

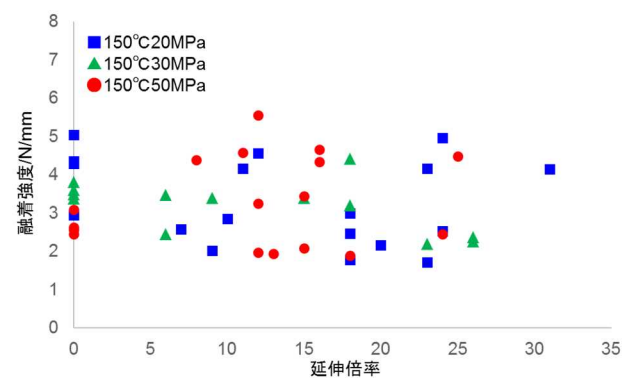


図 4 各融着条件における延伸倍率と融着強度の関係

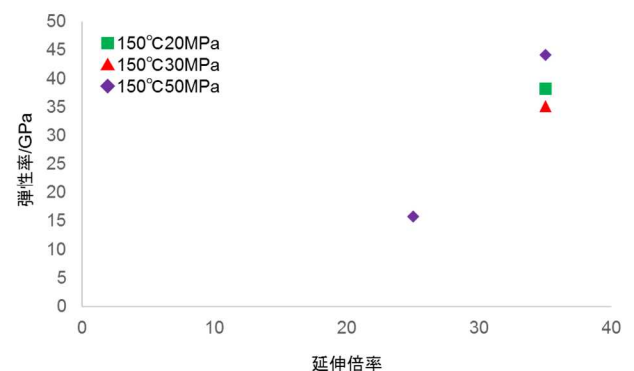


図 5 熱プレス後における延伸倍率と弾性率の関係

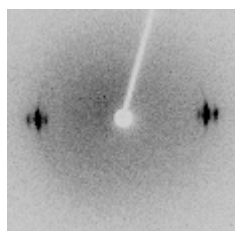


図6 熱プレス後のゲル延伸フィルム（×35）の X線回折像

く、一体化した成形体となると考えられる。

3. 4 熱プレス後の延伸フィルムの弾性率

ゲル延伸フィルムを 150℃、20～50MPa で 5 分間熱プレスした後、徐冷した試料の弾性率を測定した結果を図 5 に示す。熱プレス後のゲル延伸フィルムの弾性率は熱プレス前（図 2）と比較して低下したが、25 倍延伸フィルムでは 16GPa、35 倍延伸フィルムでは 40GPa 程度の弾性率を維持していた。

図 6 に 35 倍延伸フィルムの熱プレス後の X 線回折像を示す。熱プレス前（図 3 (c)）と比較し、熱プレス後は回折スポットが若干アーク状に広がっているのが確認され、若干分子配向の乱れが生じていると考えられるが、赤道線上に回折スポットが確認されていることから、分子配向が維持されていることがわかった。UHMWPE を融点以下で延伸した固体延伸フィルムは、定長状態で保持した場合、分子鎖の絡み合い点が非常に多いことから分子運動が抑制され、融点以上の高温下であっても配向構造が維持されることが報告されている⁶⁾。一方、ゲル延伸フィルムは溶剤により絡み合いを解きほぐして延伸されており、固体延伸フィルムと比較し絡み合い点は少ないことが予想される。本研究により、絡み合い点が少ないゲル延伸フィルムにおいても、加圧し、定長状態で保持することで、固体延伸フィルムと同様に分子配向が維持されることが明らかになった。

以上より、熱プレス後のゲル延伸フィルムは、分子配向の乱れは若干あるものの、分子配向を維持し、高弾性率であることが明らかになった。これらの結果より、ゲル延伸フィルムを積層し、150℃、20MPa 以上の条件で圧縮成形することで、30GPa 以上の弾性率を有する一体化した成形体を製造できることが示された。

4 おわりに

UHMWPE 延伸フィルムの積層成形による高弾性率自己補強プラスチック成形体の製造技術の開発を試みた。UHMWPE (240S) に低分子量成分 (030S) を 20wt% 添加し、10wt%ゲルを延伸したフィルムを用い、150℃、20～50MPa で圧縮成形することで、30GPa 以上の弾性率を有し、フィルム同士が一体化した成形体得られることが示された。

謝 辞

本研究は、JST A-STEP トライアウト事業の支援を受けて実施しました。ここに記し深謝いたします。

参考文献

- 1) 西美緒：“高分子”，50 (2)，78，(2001)
- 2) 特許第 7005867 号
- 3) 伊藤眞義ら：“高分子の延伸による分子配向・結晶化メカニズムと評価方法”，(株)R&D 支援センター，61，(2020)
- 4) 京谷裕子，三橋重信，井口正俊：“高分子論文集”，42 (12)，849，(1985)
- 5) 東海林美雪，澤井大輔，金元哲夫，大浜俊生：“繊維学会誌”，60 (11)，56，(2004)
- 6) 桜井謙資，早川浩二，高橋利禎：“高分子論文集”，45 (2)，155，(1988)