

ミルフィーユ構造を有する 高密度ポリエチレン結晶の高強度化メカニズム

斎藤 拓*

1. はじめに

高密度ポリエチレン(HDPE: high density polyethylene)は密度が0.942以上のポリエチレンで、密度が0.910~0.930の低密度ポリエチレンに比べて硬く、ガソリンタンク、ドラム缶、水道・ガスパイプ、ケース、レジ袋などに利用されている結晶性の高分子である。一般にHDPEのような結晶性高分子を高強度化させるためには結晶の度合い(結晶化度)を高くさせる、あるいは高配向させることが考えられている。それに対して、マグネシウム合金において硬質層と軟質層から成るミルフィーユ構造にキックを導入することで高強度化されるという高分子の分野では考えられていなかった概念での高強度化が見出されている⁽¹⁾。最近、HDPEにおいてサイズがナノメートル次元のミルフィーユ構造を形成させることができ、それを熱延伸することで高強度化できることが見出された⁽²⁾。本報では高分子の結晶構造について概説して、HDPEにおけるミルフィーユ構造の形成、力学挙動とその発現メカニズムについて述べる。

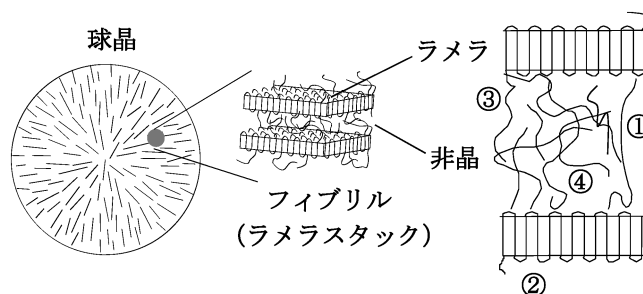


図1 高分子の結晶構造の模式図.

晶領域が30~50%存在して、非晶領域は①隣り合う結晶を連結する分子鎖(タイ分子)、②結晶表面付近で折り畳まれた分子鎖、③一方の結晶のみにつながっている分子鎖、④結晶に拘束されない分子鎖から成る。①のタイ分子はラメラ間の力の伝達を担うため、高分子結晶の力学的性質に大きく寄与すると考えられている⁽³⁾。延伸などの外場を印加しないで結晶化させると、結晶が中心から放射状に成長して球晶とよばれる直径が数 μm ~数百 μm の球状の結晶が形成される。

2. 高分子の結晶の高次構造

高分子は構造単位(HDPEであればエチレン- CH_2 -)が数千個つながった分子鎖とよばれる長い鎖状の分子から成る。HDPEのような結晶性高分子を熔融状態から融解温度以下に冷却すると、分子鎖は折り畳みを伴い規則正しく配列しながら結晶化して、厚みが数nm~数十nmのラメラとよばれる板状の結晶が形成される(図1)。一般に高分子では100%結晶化することはなく、ラメラの間に非晶領域が存在して、ラメラと非晶領域は交互に積層されている。HDPEでは非

3. ミルフィーユ構造の形成と力学特性

高密度ポリエチレン(HDPE)の結晶層のラメラは硬いのに対して非晶層は室温でガラス転移温度以上にあるために軟らかい。ラメラと非晶層は交互に積層されているため、図1に示した未配向の球晶においても局所的には硬質層と軟質層から成るミルフィーユ構造が形成されている。熔融状態から成形加工機を用いてダイとよばれる吐出口から押し出して配向しながら結晶化させると巨視的にミルフィーユ構造を形成させることができる。配向して得られた配向HDPEでは2

* 東京農工大学工学府; 教授(〒184-8588 東京都小金井市中町 2-24-16)
Strengthening Mechanism of Heat Elongated Mille-feuille Structured High-Density Polyethylene Crystallites; Hiromu Saito(Tokyo University of Agriculture and Technology, Tokyo)
Keywords: high-density polyethylene, polymer, mille-feuille structure, crystallization, small-angle x-ray scattering, strengthening
2022年5月2日受理[doi:10.2320/materia.61.569]

点スポット状の小角 X 線散乱 (SAXS: small angle e-ray scattering) 像が現れることから、長いラメラから成り、ラメラの長軸方向が配向方向 EX に対して垂直で長周期がおよそ 20 nm のミルフィーユ構造が形成されることがわかった(図 2(a))⁽²⁾。

図 1 に示した球晶が形成されている未配向 HDPE と図 2 (a) に示した巨視的にミルフィーユ構造が形成されている配向 HDPE の応力-ひずみ曲線を図 3 に示す。ここで伸長方向 SD はラメラの長軸方向に対して垂直方向である。巨視的なミルフィーユ構造が形成された配向 HDPE では未配向 HDPE に対して降伏応力は増加したが、破断強度は増加せず、大きな高強度化は見られなかった。配向 HDPE をラメラの長軸方向に対して垂直方向に伸長すると、降伏時に強い楕円状の SAXS 像が現れ(図 2(b)), 伸長に伴いストリーク状の SAXS 像へと変化することから(図 2(c)), 降伏時においてラメラが破壊されてボイドが形成され、伸長に伴いラメラが繊維状の構造へと変化してフィブリル化することが示唆された。配向 HDPE では長いラメラから成るミルフィーユ構造が形成されたが、長いラメラが伸長により低い降伏応力で破壊されたことでボイドが形成され、さらにフィブリル化

して分子鎖が配向しても隣の分子鎖同士が滑るために大きな高強度化は見られなかったと考えられる⁽²⁾。また、ラメラ間非晶領域の分子鎖の数密度を低下させると、伸長によるラメラの変形が生じやすくなることで降伏点応力が低下して、厚いラメラが不均一に大きikutawみ、その近傍で大きなボイドが形成されることで強度が著しく低下してしまう⁽³⁾。

4. ミルフィーユ構造の秩序化による高強度化

配向 HDPE を熱延伸すると図 2(a) で示された長いラメラが短いラメラへと変化することが、スポット状から層状への SAXS 像の変化から明らかにされた(図 4)。ここで延伸方向 ED はラメラの長軸方向に対して垂直方向である。延伸倍率 λ が増加しても層状の SAXS 像は保持され、 λ の増加に伴い散乱プロファイルが鋭くなり、散乱強度が増加することから、 λ の増加に伴いミルフィーユ構造を保持したままラメラの配列の秩序性が増加することが示唆された⁽²⁾。

図 4 に示した熱延伸 HDPE の応力-ひずみ曲線を図 5 に示す。ここで伸長方向は EX と ED に平行方向、ラメラの長軸方向に対して垂直方向である。熱延伸倍率 λ の増加に伴い降伏点強度が増加して $\lambda > 300\%$ で降伏点が見えなくなり、400% 熱延伸することで破断強度が 170 MPa となり配向 HDPE の約 5 倍に増加した。これらの結果から HDPE を熱延伸してミルフィーユ構造を秩序化することで大きく高強度化することが見出された。 $\lambda > 200\%$ の熱延伸 HDPE では引張試験後においても層状の SAXS 像が観察されることからミルフィーユ構造が保持されることが、また配向 HDPE を伸長することで現れた楕円状やストリーク状の強い SAXS 像が見えなかったことからボイドの形成やフィブリル化が抑

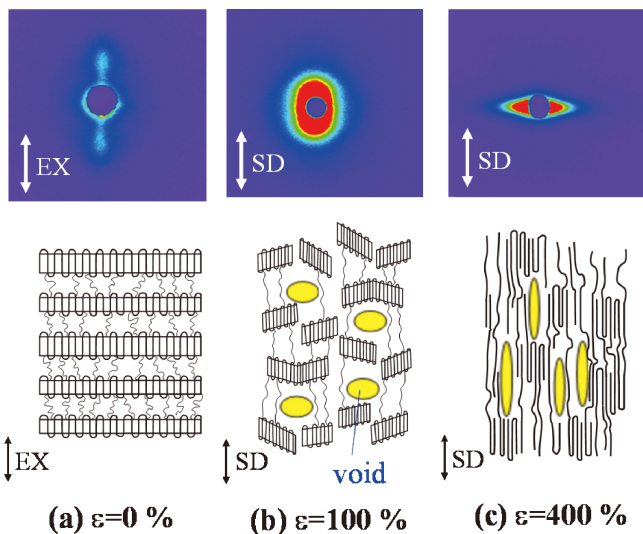


図 2 配向 HDPE とその伸長過程における SAXS 像と構造の模式図。

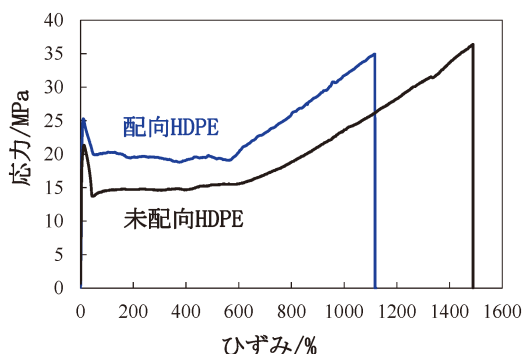


図 3 未配向 HDPE と配向 HDPE の応力-ひずみ曲線。

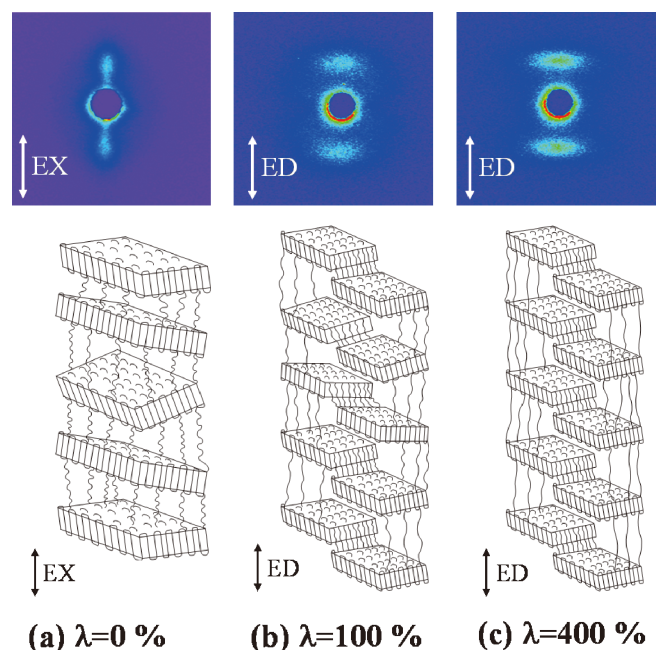


図 4 配向 HDPE と熱延伸 HDPE の SAXS 像と構造の模式図。

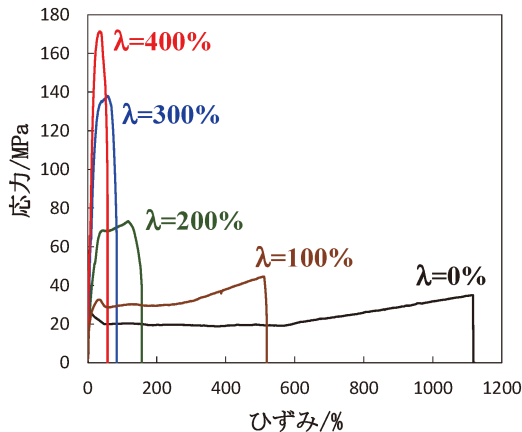


図5 配向 HDPE と熱延伸 HDPE の応力—ひずみ曲線.

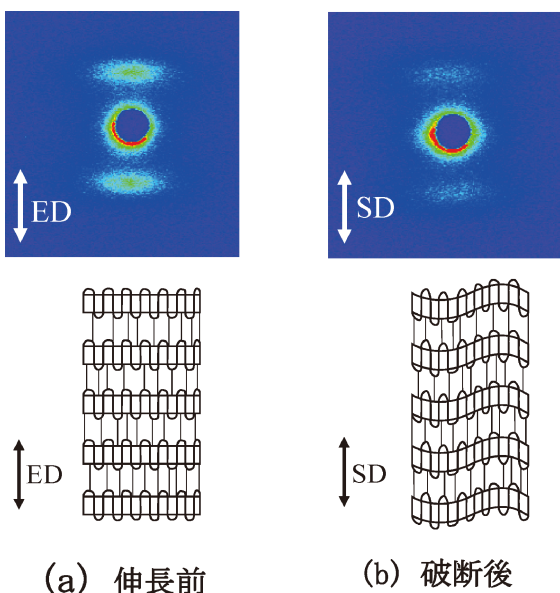


図6 熱延伸 HDPE ($\lambda=400\%$) の伸長過程における SAXS 像と構造の模式図.

制されることがわかった(図6). さらに, 伸長により SAXS 像が散漫になることから, ラメラが伸長により緩やかに湾曲することが示唆された. 高 λ の熱延伸 HDPE では硬質層が軟質層中の伸ばされたタイ分子により結ばれて規則正しく配列したミルフィーユ構造が形成され, 伸長しても結晶中の分子鎖間での滑りが生じず, 硬質層が破壊されないためにラメラの破壊やボイドの形成による降伏が抑制され, 高強度化したと考えられる. また, 伸長中に座屈しない緩やかなキンク構造が形成されたことでラメラの破壊が抑制されて降伏応力が増大したと考えられる. 広角 X 線回折の結果から λ の増加に伴い熱延伸 HDPE の結晶鎖の配向度は高くなったが,

高強度化しなかった配向 HDPE の高ひずみにおける配向度よりも低かった. また, DSC 測定の結果から λ の増加に伴う結晶化度の増加が見られなかった⁽²⁾. このようなミルフィーユ構造を利用した結晶性高分子の高強度化は, 高分子の分野で考えられていた高結晶化度あるいは高配向度による高強度化とは異なる.

5. おわりに

高密度ポリエチレン(HDPE)を熱延伸して短いラメラが成る秩序性の高いミルフィーユ構造を形成させることで, 伸長時の降伏が抑制されて高強度化することがわかった. ミルフィーユ構造形成による高強度化は HDPE に特異なものではなく, ポリプロピレンやポリフッ化ビニリデンのような結晶性高分子においても見出されている. またゴム材料として知られているポリウレタンを熱延伸することで硬いハードセグメント層と柔らかいソフトセグメント層から成るミルフィーユ構造を形成させて, さらにハードセグメント層を伸長しても破壊されないように強固にさせることで, 変形回復性を損なうことなく破断応力が 130 MPa を超える高強度ゴム材料を得ることができた⁽⁴⁾. 以上のようにマグネシウム合金において提案されたミルフィーユ構造の概念をポリマーに適用することで高強度化できることが明らかになった.

キンク状のラメラ構造を形成させると伸長によりラメラが折れ曲がりボイドが形成されやすくなるため高強度化の度合いが小さくなることが超臨界二酸化炭素下で得られた熱延伸 HDPE の結果から示されており, 結晶性高分子の高強度化には座屈の抑制が必要であると考えられる.

文献

- (1) Y. Kawamura, K. Hayashi, A. Inoue and T. Masumoto: Mater. Trans., **42**(2001), 1172-1176.
- (2) T. Murayama, E. Abe and H. Saito: Polymer, **236**(2021), 124343.
- (3) M. Fukuoka, T. Aya, H. Saito, S. Ichihara and H. Sano: Polym. J., **38**(2006), 542-547.
- (4) M. Takano, K. Takamatsu and H. Saito: Polymers, **14**(2022), 1470.



齋藤 拓

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
 1987年3月 東京工業大学修士課程有機材料工学専攻
 修了
 1987年6月 東京工業大学工学部有機材料工学科助手
 1999年9月 東京農工大学工学部助教
 2008年4月—現職
 専門分野: 高分子物性
 ◎結晶性高分子やゴム材料を対象にポリマーブレンド
 や高次構造制御による高性能ポリマー材料の設計に
 従事.
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★