分子量分布が異なるポリエチレンの結晶化に対する流動履歴の影響[†]

中 島 祐 治* 長谷川 聡*
高 田 晃 彦* 高 橋 良 彰**

Effects of Flow History on the Crystallization of Polyethylenes with Different Molecular Weight Distributions

by

Yuji NAKASHIMA*, Satoshi HASEGAWA*, Akihiko TAKADA* and Yoshiaki TAKAHASHI**

Effects of shear flow history on the degree of crystallization of high density polyethylenes with broad molecular weight distributions are examined by conventional DSC measurements in connection with slight differences in molecular weight distributions. It was observed that the shear rate where the degree of crystallization starts to increase is related to the shear rate where the shear thinning is observed. By comparing the data for samples showing almost the same viscosity behavior but having slightly different molecular weight distributions, it was observed that the degree of crystallization for the sample containing small amounts of longer chains become slightly higher, which is consistent with the idea that the small portions of long chains become crystalline precursors. It was also observed that a long time, longer than the mechanical relaxation time, is needed to erase the effects of flow.

Key words: Shear flow, High density polyethylene, Crystallization, Molecular weight distribution, Shear thinning

1 緒 言

結晶性高分子材料の結晶化に対する変形・流動の影響の検討は、紡糸や成形加工との関係で古くから盛んに行われてきた。Kornfield¹⁾らによれば1990年代初期のJaneschitz-Kriegl²⁾らによるパルス的な流動を加える実験法の導入以前は、試料の結晶化温度付近で継続的に変形や流動を加えた場合の研究が主流であり、結晶化速度の加速や結晶化度の増加、モルフォロジーの変化などが見出された。それらの結果の解釈では高分子鎖の変形、特に高分子量成分のそれが重要な役割を果たしていると理解されてきた。しかし流動下の核生成の問題をはじめ、分子量分布の広い試料中の高分子量成分の定義、変形速度とひずみや応力の影響の分離、配向結晶の流動による誘起と生成した結晶の流動による配向の区別、シシカバブ構造やスキナーコア層の形成過程といった様々な問題を理解するには不十分であった。

上記のパルス的な流動を印加し流動履歴の影響を時分割測定で検討する実験法²⁾とほぼ同時期に、Kanaya³⁾らがまとめているように複屈折^{1), 2), 4), 5)}をはじめ、シンクロトロン光を用いたX線広角^{4), 6)~8)}・小角散乱^{7), 8)}や小角光散乱³⁾などの測定法が、様々なタイプの変形・流動ならびに温度変化との組み合わせで用いられるようになった。その結果、パルス流動時の応力や流動時間と結晶化速度の加速や配向との関係^{1), 7)}シシカバブ構造の形成過程^{3), 8)}流動下での前駆体の形成^{4), 8)}スキナーコア

層の形成過程⁶⁾などに関する多くの知見が得られた。さらに比較的分子量分布の狭い高分子を混合した二様分子量分布を持つ系を用いることで、配向結晶生成には高分子量成分の重なり合いが重要となることや⁵⁾マトリックスとなる低分子量成分の粘度も重要であること⁸⁾が示された。配向結晶化の臨界応力、ずり速度、分子量の間の関係^{3), 5), 7)}も検討されている。

しかし工業で一般的に用いられる分子量分布の広い系における、そのわずかな差の影響を検討した結果は報告されていない。また実験室レベルで利用可能な汎用の測定機器を用いて上記に類似した研究がどの程度まで行なえるかも定かではない。本研究では分子量の差が小さい試料を混合して、分子量分布を少し変化させた高密度ポリエチレンを用い、非ニュートン粘性が現れるずり速度付近で流動を印加することで生じる結晶化度の変化をDSC測定で検討した結果を報告する。またその結果と透過および反射IR測定の結果の比較から、試料の表面層とバルク層に対する流動の影響が評価できるかどうかを検討したのでその概要も合わせて報告する。

2 実 験

ポリエチレンは東ソー分析センターより提供された、市販高密度ポリエチレンに類似した試料で、分子量が異なる三つの試料である。以後これらの試料を分子鎖長の違いによりS, M, Lと呼ぶ。この三試料に加え、S:M, S:Lの重量比が9:1の混合試料S/M, S/Lを用いた。

[†] 原稿受理 平成18年3月7日 Received Mar. 7, 2006 ©2007 The Society of Materials Science, Japan

* 九州大学先端物質化学研究所先端素子材料部門・大学院総合理工学研究院物質理工学専攻 〒816-8580 春日市春日公園, Inst. for Materials Chem. and Eng., and Dept. of Molecular. & Material Sci., Kyushu Univ., Kasugakoen, Kasuga, 816-8580

** 正 会 員 九州大学先端物質化学研究所先端素子材料部門・大学院総合理工学研究院物質理工学専攻 〒816-8580 春日市春日公園, Inst. for Materials Chem. and Eng., and Dept. of Molecular. & Material Sci., Kyushu Univ., Kasugakoen, Kasuga, 816-8580

混合試料は各成分の必要量を 1, 2-ジクロロベンゼンに均一に溶解し, メタノール中に投入して沈殿させ調製した. Table 1 に各試料の数平均分子量 M_n , 分子量分布 M_w/M_n (M_w : 重量平均分子量) を示した. S, M, L の 3 試料の値は東ソー分析センターで GPC 測定により得られた測定値で, S/M と S/L の値はそれぞれ重量比からの計算値である.

各試料の 150°C における粘度のずり速度依存性は PHYSICA 社製 MCR300 レオメーターで, 直径 25mm, コーン角 3° のコーンプレートを用いて測定した. その結果を基に, 以下で述べるずりを印加した試料フィルム作成時のずり速度を, 線形領域から非ニュートン粘性の現れる範囲で選定した.

150°C で 10 分間プレスしそのまま 30 分間熱処理した厚さ 1mm および 10 μ m の試料フィルムを 1cm 四方に切り出し, 自作のスライディングプレート式の試料成形機を用いて, 150°C でさらに 5 分間保持後, 選定したずり速度でひずみが約 10 になるように流動を加え, 5 分間で 110°C まで冷却して測定用試料を作製した. 側面の形状変化からひずみが試料全体に加わっていることを確認したところ, 厚さ 1mm の試料の変形状態は良好だったが, 厚さ 10 μ m の試料では変形状態にばらつきが認められた.

DSC 測定は試料フィルムの中心付近で所定量の試料を切り出し, 理学社製 DSC8240B を使用して昇温速度 5°C/min, 窒素雰囲気下で行なった. 厚さ 10 μ m の試料フィルムでは未変形試料のみを測定し, 厚さ 1mm の試料では 1 回目の測定終了温度 150°C から急冷し, 2 回目の昇温測定を 200°C まで行ない, 30 分間保持した後冷却してさらに 2 回測定した. 100% 結晶化したポリエチレンのエンタルピーが 292J/g であること⁹⁾を用いて各試料の結晶化度 C_{DSC} を算出した.

透過ならびに反射 IR 測定は Bio-Rad 社製 FTS-6000 スペクトロメーターを使用して行なった. 透過測定には厚さ 10 μ m のフィルムを, 反射測定には厚さ 1mm の試料を用いて室温で測定した. 720cm⁻¹ 付近に現れる結晶ならびに非晶中の CH₂ のロッキングに由来する吸収ピークと, 730cm⁻¹ 付近に現れる結晶中の CH₂ のロッキングに由来する吸収ピーク¹⁰⁾の面積の比から結晶化度 C_{IR} を算出した.

Table 1 Molecular characteristics of samples.

sample	$M_n \times 10^{-4}$	M_w/M_n
S	5.3 ^a	5.3 ^a
M	7.8 ^a	6.3 ^a
L	21 ^a	6.3 ^a
S/M	5.5 ^b	5.5 ^b
S/L	7.1 ^b	6.4 ^b

a: nominal value.

b: calculated value from a and weight ratio.

3 結果及び考察

Fig. 1 に 150°C における粘度のずり速度 ($\dot{\gamma}$) 依存性を示した. 試料 L は粘度が高すぎて限られたずり速度範囲でしか測定できなかったが, 0.01sec⁻¹ のオーダーでも非ニュートン領域であることが示唆された. 他の試料においても明確なニュートン粘性は観察されなかったが, 分子量に近い S と S/M, M と S/L はそれぞれほとんど同じずり速度依存性を示した. なお各組の中では分子量分布の広い試料のほうがより低ずり速度側からゆるやかに粘度が減少する傾向がある.

DSC および IR 測定による結晶化度の算出にはベースラインの引き方や, IR のピーク分離によってある程度の誤差が生じる. そこでまず各測定法の結果を試料 L の未変形試料の測定で比較した. DSC 測定のばらつきは 5% 程度で, 5 回測定した結晶化度の平均値は厚さ 1mm の試料で 66%, 厚さ 10 μ m の試料で 75% であった. 両者の違いは薄い試料ほど結晶化度が高い表面層の割合が高い, すなわち表面層とバルク層の割合の違いを反映したものであると考えられる.

IR 測定から求めた結晶化度は 10% 超のばらつきを示したので, 10 回程度測定を行ない, 中央の 5 点の平均を求めて比較した. 結晶化度は厚さ 10 μ m (透過測定) の試料で 78%, 厚さ 1mm (反射測定) では 72% となり, 上記厚さ 10 μ m の試料の DSC 測定とそれほど矛盾していない. しかし流動を加えた試料で測定した結果は未変形試料よりもさらにばらつきが大きくなった. これは上記の誤差に加え, 厚さ 10 μ m の透過測定では変形のばらつきが, 厚さ 10 μ m の反射測定では表面の粗さなどが関係していると考えられる. 中央の 5 点で求めた平均値のずり速度依存性は, 以下で議論する厚さ 1mm の試料の DSC 測定の結果にある程度似た傾向を示したが, 測定誤差とデータのばらつきを考慮すると信頼性は低い. IR 測定の適用には適切な試料の切り出しと表面研磨処理¹¹⁾が必要不可欠なのであろう. 以下では厚さ 1mm の試料の DSC 測定の結果のみを議論する.

Fig. 2 に試料 L の厚さ 1mm のフィルムの DSC 測定による結晶化度 C_{DSC} の $\dot{\gamma}$ 依存性を示した. 1st heating の測定値と, その直後に急冷して測定した 2nd heating の

Fig. 1 Shear rate dependence of shear viscosities for all the samples at 150°C. Symbols are denoted in the figure.

結果には大きな差異は現れなかったが、200℃で30min保持してから行なった3rd heating, 4th heatingでは値がより低くなっている。1, 2回目の測定で熔融状態にあった時間は高々数分であり、その程度の熔融処理ではずり流動の履歴は消去されないが、30minの熔融状態での保持により流動履歴が消失したといえるだろう。同一条件で別途作成した試料を用いた測定でもFig. 2に示した結果と同様の結果が得られた。また他の分子量の試料でも同じ傾向の結果を得た。

これらの変形試料の測定のデータのばらつきもおおむね5%程度だったが、それ以上外れる場合もあった。そこで大きく外れたデータは棄却し、4～6回測定した2nd heatingの結果の平均値を求め、未変形試料の結晶化度(66%)で規格化した値のずり速度依存性をFig. 3に示した。ずり速度の増加に伴い結晶化度が増加する傾向が見られ、結晶化度に変化が現れるずり速度は、Lが一番低く、S/LとM、S/MとSは同程度で後者の組のほうが若干高くなっているようであり、この結果は各試料の非ニュートン粘性が現れるずり速度におおむね対応している。すなわち、結晶化度の増加はポリマー鎖の変形に依存していると言ってよいだろう。

次に高ずり速度側での結晶化度の増加を比較すると、Lはほぼ一定になっており、ずりの効果がいわば飽和したといえるだろう。SにLを添加したS/Lの結果もLに近く、高ずり速度側で頭打ち傾向にある。一方S, M, S/Mは

Fig. 2 Examples of degree of crystallinity for sample L prepared at different shear rates. The 3rd and 4th measurements are carried out after 30min annealing at 200℃.

Fig. 3 Plots of reduced crystallinity vs. shear rate.

ほぼ同じ傾向を示し、L, S/Lに比べて少し低く、測定範囲内では緩やかに増加し続けた。S/MとS, Mのずり速度の増加に伴う結晶化度の変化の区別は付かなかった。

DSCの1, 2回目の測定で熔融状態にあった時間はFig. 1の粘度のずり速度依存性から推定される緩和時間よりは十分に長いといえるので、与えられた流動履歴を消去するには力学的緩和時間では不十分であるといえる。Kornfieldら⁴⁾は高分子量成分を、GPCや粘弾性からはわからないほど少量添加した系においても、結晶化に対する流動履歴の影響は高分子量成分が形成する配向した結晶前駆体に支配されると報告している。この結果はそのまま分子量分布の広い試料には適用できないだろうが、流動で誘起される結晶前駆体は微量な高分子量成分が主となって形成されており、それが消失するには系全体の緩和時間よりも長時間を要すると考えれば、流動履歴を消去するのに長時間を要することは定性的には理解できる。

またSomaniら⁷⁾はずり速度に依存して減少する臨界分子量以上の高分子のみが配向して核形成の前駆体になり、その臨界分子量は高ずり速度側ではそれほどずり速度に依らなくなると報告している。上述のLおよびS/Lで見られた高い結晶化度とその高ずり速度側での頭打ちになる傾向は上記報告と矛盾しない。

4 結 言

市販高密度ポリエチレンと同様な広い分子量分布を有する試料の結晶化に対する流動履歴の影響を、ずり粘度に非ニュートン性が現れるずり速度領域で、ひずみが約10になるように成形したフィルム試料を用いて、DSC測定とIR測定で検討した。通常のIR測定では精度が不十分であったが、DSC測定の測定結果は幾分誤差が大きいものの、結晶化度に対する流動履歴の影響を検討することは可能であった。結晶化度の変化は非ニュートン性が出現する程度のずり速度から始まり、粘度挙動にほとんど差のない試料でも、高分子量成分を多く含む試料のほうが結晶化度の増加が幾分顕著になることが明らかになった。これらの結果は放射光X線散乱や光学測定で報告されている結果とも定性的に一致する。また履歴の消去には緩和時間以上に長い時間が必要であることが示唆された。

5 謝 辞

本研究の一部は、文部科学省科学研究費補助金、特定領域研究(A)(13031041-00)による補助を受けた。最後に試料を提供して頂いた(株)東ソー分析センターに感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) G. Kumaraswamy, A. M. Issaian and J. A. Kornfield, "Shear-Enhanced Crystallization in Isotactic Polypropylene. 1. Correspondence between in Situ Rheo-Optics and ex Situ Structure Determination", *Macromolecules*, Vol.32, No.22, pp.7537-7547 (1999).
- 2) P. Jerschow and H. Janeschitz-Kriegl, "The Role of Long Molecules and nucleation Agents in Shear Induced

- Crystallization of Isotactic Polypropylenes”, International Polymer Processing, Vol.8, No.1, pp.72-77 (1997).
- 3) H. Fukushima, Y. Ogino, G. Matsuba, K. Nishida and T. Kanaya, “Crystallization of polyethylene under shear flow as studied by time resolved depolarized light scattering. Effects of shear rate and shear strain”, Polymer, Vol.46, No.6, pp.1878-1885 (2005).
 - 4) G. Kumaraswamy, J. A. Kornfield, F. Yeh, B. S. Hsiao and R. H. Olley, “Shear-Enhanced Crystallization in Isotactic Polypropylene.3.Evidence for a Kinetic Pathway to Nucleation”, Macromolecules, Vol.35, No.5, pp.1762-1769 (2002).
 - 5) M. Seki, D. W. Thurman, J. P. Oberhauser and J. A. Kornfield, “Shear-Mediated Crystallization of Isotactic Polypropylene : The Role of Long Chain-Long Chain Overlap”, Macromolecules, Vol.35, No.7, pp.2583-2594 (2002).
 - 6) G. Kumaraswamy, R. K. Verma, A. M. Issaian, P. Wang, J. A. Kornfield, F. Yeh, B. S. Hsiao and R. H. Olley, “Shear-enhanced crystallization in isotactic polypropylene Part 2. Analysis of the formation of the oriented skin”, Polymer, Vol.41, No.25, pp.8931-8940 (2000).
 - 7) R. H. Somani, B. S. Hsiao, A. Nogales, S. Srinivas, A. H. Tsou, I. Sics, F. J. Balta-Calleja and T. A. Ezquerro, “Structure Development during Shear Flow-Induced Crystallization of i-PP : In-Situ Small-Angle X-ray Scattering Study”, Macromolecules, Vol.33, No.25, pp.9385-9394 (2000).
 - 8) L. Yang, R. H. Somani, I. Sics, B. S. Hsiao, R. Kolb, H. Fruitwala and C. Ong, “Shear-Induced Crystallization Precursor Studies in Model Polyethylene Blends by in-Situ Rheo-SAXA and Rheo-WAXD”, Macromolecules, Vol.37, No.13, pp.4845-4859 (2004).
 - 9) B. Wunderlich, “Macromolecular Physics”, Vol.3, pp.39-40 (1980) Academic Press, New York.
 - 10) R. Zbinden, “Infrared Spectroscopy of High Polymers”, pp.1-264 (1964) Academic Press, New York.
 - 11) K. Tomari, “Seikeihinbussei”, Journal of the Japan Society of Polymer Processing, Vol.8, No.6, pp.376-379 (1996).