熔融状態のからみ合い構造と粘弾性特性

ここ数年でからみ合いの分子描像は飛躍的に進歩した。粘弾性の実験と改良した管模型の予測がようやく定量的に比較できるようになった。シミュレーションにより、確からしいからみ合い分子鎖の運動が見えるようになってきた。この進歩を概観し、粘弾性を通じたからみ合い制御と成形性の向上について述べる。

高橋 雅興

1. はじめに

熔融状態において非晶構造を制御するには、高分子鎖間のからみ合い構造を制御することがもっとも重要である。そのためには、からみ合いに対する分子論的な理解を深め、粘弾性を通じてそのからみ合い状態を類推することが必要である。からみ合いに対する管模型¹⁾やシミュレーションは、ここ数年の間に飛躍的に進歩した。また、からみ合い構造制御による成形加工性の向上についても重要な発見があった。ここでは、からみ合い構造制御の観点から最近の進歩をまとめる。

からみ合い構造制御において、からみ合い点間分子量 M_e はもっとも重要な量である。 M_e のデータベースとしては現在 Fetters らによるもの²⁾が最良と思われるが、掲載されている M_e の値は従来用いられてきた値の 4/5 倍になっているので注意が必要である。この問題も含め、からみ合い系における分子鎖の緩和時間の正確な定義が、Larson ら³⁾によって述べられているので参照願いたい。

2. からみ合いの分子モデルの飛躍的な進歩

からみ合い系における分子間の相互作用を、1本の代表的な鎖とその運動範囲を示す管で表す管模型¹⁾は古典となり、実験結果をよりよく表すようさまざまな改良が行われた(図1参照)。わかりやすくするために図1の管は直線

的に表されているが、実際はからみ合い点間距離(直径もこの程度)をセグメント長とするガウス鎖程度に曲がりくねった管と考える。線形粘弾性の範囲における管模型の精密化には、図1の(a)~(c)に示す3つがある。すなわち、(a)分子鎖軸方向の長さのゆらぎ(contour length fluctuation; CLF)^{4)~6)}、(b)周りの分子鎖の緩和(束縛の解放)による注目鎖の運動の変化(constraint release; CR)^{4)~6)}、(c)周りの分子鎖の緩和による管の直径の増大とそれに伴う注目鎖の運動の変化(dynamic tube dilation; DTD)^{7)~11)}である。

図1(a)のCLFは、元々ゼロすり粘度 η_0 の分子量 M 依存性 ($\eta_0 \propto M^{3.4}$) を説明するために導入された¹⁾。現在は、分子量の高い高分子のゴム状領域における損失弾性率 G'' の角周波数 ω 依存性 $G'' \propto \omega^{-1/4}$ の説明に用いられている^{5), 6)}。(b)のCRは、周りの分子鎖の緩和によってその管の部分がラウス鎖のようにホッピング運動するものである。管の各セグメントの運動の時間は周囲分子の拡散時間

図1 管模型とその改良
(a) 鎖長のゆらぎ (CLF), (b) 束縛開放 (CR), (c) 管膨張 (DTD)

TAKAHASHI, Masaoki 京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科 (606-8585 京都市左京区松ヶ崎橋上町1)・教授, 工学博士。1976年 京都大学大学院工学研究科博士課程修了。専門は高分子レオロジー。

Entanglement Structure and Viscoelasticity of Polymer Melts

図2 伸長・配向した分子鎖の緩和

の程度である。このCRは、局所的なものから管全体にわたるものまでが対象となる。(c)には2つの考え方があり、先に緩和した周りの分子鎖の部分は溶媒とみなすもの(full-DTD)^{7)~9)}と、CRに伴う管の膨張をきちんと考慮して注目鎖の運動を論じるもの(partial-DTD)^{10), 11)}がある。誘電緩和の実験、とくに長い分子の途中時間における挙動を説明するためには、CRに連動したpartial-DTDを考える必要がある^{10), 11)}。

一方、ひずみ速度が大きい流動に対する管模型の改良としては、1) 分子鎖の収縮運動(contour length equilibration)¹⁾、2) 流動下における周りの分子鎖の緩和による注目鎖の運動の増大(convective constraint release; CCR)^{12)~14)}、3) 分子鎖の伸長による管の直径の減少¹⁵⁾と分子間斥力(圧力)^{15), 16)}、4) 流動による束縛開放/管膨張(CCR/DTD)^{11), 17)}とそれに続く隠れていたからみ合いの出現(hidden entanglement appearance; HEA)^{11), 18)}などがある。

1)は元々、ステップ状大変形の場合の応力緩和の説明に導入されていた¹⁾。すなわち図2に示すように、ステップ状の大変形によって伸長・配向した分子鎖(粗視化した素鎖)の緩和は、収縮(時間 $\tau_R \propto M^2$)、配向緩和(時間 $\tau_d \propto M^{3.5}$)の2段階で起こる。流動下における分子鎖の伸長・配向は、配向緩和速度 τ_d^{-1} 、収縮速度 τ_R^{-1} とひずみ速度(ずり速度 $\dot{\gamma}$ 、伸長速度 $\dot{\epsilon}$)の大小で次のように決まる。

$\dot{\gamma}, \dot{\epsilon} > \tau_d^{-1}$ 分子鎖の配向が進む(伸長は小さい)

$\dot{\gamma}, \dot{\epsilon} > \tau_R^{-1}$ 分子鎖の伸長が進む(配向は飽和)

2)の周囲分子鎖の緩和によって、管の形が少しランダムになり、流動による注目鎖の配向は抑えられる。その結果、配向で応力が小さくなり過ぎるのを防ぎ、ずり流動下の応力は定量的に予測される^{12)~14)}。ずり流動下における小角中性子散乱の実験結果と合わせ考えると、分子運動としては次のようなものを考慮すべきである¹⁹⁾。

図3 単分散高分子の一軸伸長粘度のひずみ速度依存性

I	$\dot{\gamma} < \tau_d^{-1}$	レプテーション+CLF+CCR
II	$\tau_d^{-1} < \dot{\gamma} < \tau_R^{-1}$	CCR
III	$\dot{\gamma} > \tau_R^{-1}$	伸長+CCR+CLF

領域Iはニュートン領域でずり応力 σ は $\dot{\gamma}$ に比例する。領域IIではCCRが支配的となり、 σ の $\dot{\gamma}$ 依存性は小さくなり平坦に近くなる。領域IIIでは分子鎖の伸長により、 σ は $\dot{\gamma}$ とともにはつきり増加する。

一方ステップ状変形の場合も、CCR¹³⁾により二軸伸張変形に対する応力緩和の予測が改良される²⁰⁾。しかし、ステップ状ずり変形に対する応力緩和については、改悪になってしまう²⁰⁾。これは、周りの分子鎖の収縮緩和によって注目鎖の回転緩和の速度が途中でいったん加速されることによる。CCRは注目鎖の伸長を小さくするはたらきもあり、これによって収縮緩和は少なめになるという意見もある¹⁴⁾。

3)に関しては、分子鎖の伸長により管の直径が減少すると考えるモデル(MSF)に、分子間斥力のアイデア¹⁶⁾を取り入れている¹⁵⁾。しかし、提案された管の直径の緩和時間 $\tau_a (> \tau_R)$ に任意性があり、評価のほどは不明である。4)についてはこれからの発展が期待される。ずり流動や伸長流動では、緩和した鎖は新たな変形に呼応してからみ合いとしてははたらき応力に寄与するので、HEAは常に重要である。

図3に模式的に示すのは、一軸伸長粘度の定常値 η_E の $\dot{\epsilon}$ 依存性に関する実験結果(太い実線)と管模型の予測(細線)の比較である¹⁶⁾。実験はBachら²¹⁾の単分散ポリスチレン溶融物に対するものであり、 $\eta_E \propto \dot{\epsilon}^{-1/2}$ となっている。分子鎖の配向だけを考慮した管模型の予測は $\eta_E \propto \dot{\epsilon}^{-1}$ である。 τ_R^{-1} より速い $\dot{\epsilon}$ で伸長すると、分子鎖はどんどん伸長され伸長粘度が発散する。鎖の伸びきりを考えればこの発散は図に示すように抑えられるが、全体として実験結果に合わない。一軸伸長流動の場合、CCRは $\dot{\epsilon}^{-1}$ 依存性を変えるほどははたらかないと考えられている¹⁶⁾。鎖が τ_R^{-1} より低い τ_a^{-1} (管が細くなる速度)のひずみ速度からすでに伸長されると考えると、 $\dot{\epsilon}^{-1/2}$ 依存性が説明できる^{15), 16)}。

単分散ポリスチレンの濃厚溶液の場合、 η_E の実験結果は図3の管模型の予測と基本的に一致しており²²⁾、溶融物の η_E の挙動との著しい差は現在不明である。

3. からみ合いのシミュレーションの飛躍的な進歩

多体高分子系のからみ合いを実空間で扱った世界で初めてのモデルである primitive chain network モデルが Masubuchi らによって提案され^{23)~25)}、分子シミュレーションの研究が急速な進歩を遂げた。このモデルでは、1) 2分子がひとつのからみ合いをつくる、2) からみ合い点は分子鎖上をすべる、3) からみ合いは末端からのみ外れる、の3つの仮定を置き、鎖をスリッリンク（からみ合い点）で結合してネットワークをつくる。からみ合い点の運動とからみ合い点間のモノマーの移動については、力の釣り合い式から求める²³⁾。からみ合い点の生成・消滅については、鎖末端のモノマー数を見て決める。分子運動に関しては、レプテーション、CLF、CR、CCR、HEA のすべてを考慮しており、DTD も取り入れて、からみ合い点数の多い系にも適用された²⁴⁾。分岐高分子、異種高分子ブレンドへの拡張方法も示されている²⁵⁾。線状および星型分岐高分子の粘弾性の実験結果をよく再現し²⁵⁾、ますますの発展が期待される。

4. 長鎖分岐高分子の粘弾性挙動と成形加工性

この話題に対しては、1997年頃までの知見を総説している²⁶⁾参照願いたい。図4に分岐高分子の代表的な形をまとめる。(a)の星型分岐高分子では、分岐点のために通常のレプテーション運動はできず、arm retraction と呼ばれる枝の引き寄せと別方向への転向が起こる²⁶⁾。枝が長いとき、この緩和時間 τ_{arm} やゼロずり粘度 η_0 は枝の分子量 M_a とともに急激に増加し、それぞれ $M_a^{3/2} \exp(vM_a/M_e)$ 、 $M_a^{1/2} \exp(vM_a/M_e)$ に比例すると予測された。ここで v は0.6程度の定数である。星型分岐高分子の線形粘弾性は、この arm retraction と full-DTD で説明できるようにみえる^{27), 28)}。実験結果に比べて強すぎる τ_{arm} や η_0 の M_a 依存性は、DTD により弱められる。ステップ状のずり大変形後の応力緩和については、分岐点1個の星型高分子の場合、図2の収縮緩和が線状高分子の場合と同じように起こる。そのため、緩和弾性率のひずみ依存性が線状高分子の場合と同じになる。これは実験的にも確認されている²⁶⁾。一軸伸長流動においても、 $\dot{\epsilon}$ 依存性に関しては、線状高分子と同様になるはずであるが、広い $\dot{\epsilon}$ の範囲をカバーするよい実験結果はまだ得られていない。

図4の(b)~(e)のように2個以上分岐点をもつ高分子は、小変形の場合も大変形の場合も、分岐点間の鎖部分が枝よりもずっと緩和しにくい。この緩和のしにくさが、線

図4 種々の分岐高分子

形粘弾性におけるもっとも長時間の緩和（分岐点をつないだ有効な幹の緩和）や、一軸伸長流動におけるひずみ硬化（伸長応力の顕著な増大）の原因となる²⁶⁾。(c)はポンポン・モデルと呼ばれ、両端の枝の数を増やすことで、(e)の樹木型を近似的に表そうとした²⁹⁾。しかし、低密度ポリエチレン(LDPE)のようなランダム分岐樹木型の分岐高分子では、末端の枝、枝に近い幹、奥まった位置にある幹というようからみ合いの階層構造を考えなければならない。(d)のくし型高分子の場合は、線形粘弾性について階層的なからみ合いの緩和を順次解きほぐす方法が示された³⁰⁾。Arm retraction と DTD で緩和した枝は、分岐点に摩擦点を残すだけで、以後の緩和では溶媒化する。次に緩和する枝は、より大きい摩擦点を分岐点に残して溶媒化する。順次この操作を繰り返すと、最後は種々の大きさの摩擦点をもつ線状高分子になる。線状になったときの緩和がレプテーションか2本腕の星型の arm retraction/DTD かは、早く緩和するほうとする。この方法で計算した貯蔵弾性率 G' と G'' の ω 依存性は、4本腕の星型・6本腕のポンポン・22本腕のくし型分岐高分子の実験結果と、かなりよく一致する³⁰⁾。

Yamaguchi らは、チューブラー法とベッセル法（オートクレーブ法）で製造されたLDPEの一軸および二軸伸長流動挙動を調べ、分岐構造のより複雑なベッセルLDPEのほうが、ひずみ硬化が著しいことを見いだした³¹⁾。さらに、ずり流動履歴が伸長流動挙動などの弾性的な性質を低下・回復する shear modification もベッセルLDPEが顕著であることを示した。これらの挙動の主要原因は、ベッセルLDPEの階層的からみ合い構造であるが、ポンポン・モデルで提案されたような管の中への枝の引き込み²⁹⁾による枝の配向も関連すると思われる³¹⁾。

一軸伸長流動におけるひずみ硬化の大きいもののほどブロー成形性がよい（ドローダウンしにくい、偏肉が少ない）ことが篠原³²⁾によって示されて以来、ひずみ硬化に大きな関心が集まっている。発泡成形性^{33), 34)}や熱成形性（真空成形）^{35), 36)}についても同様の報告がある。ひずみ硬化を顕著にするためには超高分子量成分を加える³⁵⁾、長鎖・多分岐

を導入する³³⁾、軽度の架橋を行う³⁷⁾、同種高分子のゲルを加える^{34), 36)}、などの方法がある。長鎖分岐を導入する場合は分岐点を複数にして、かつ枝にも分岐点間にも他の分子が十分からみ合うようにするのがコツである。すなわち収縮緩和を起こりにくくするのである。架橋の場合は軽度で十分で、架橋点間分子量が M_e に近くなるほど架橋してしまふと、架橋点間の鎖が十分伸長する前に試料の破断が起こる³⁷⁾。ゲルを加える場合は、ゲル化点かゲル化点をわずかに超えるものを用いるのがコツであり³⁸⁾、3 wt%程度の添加でも非常に顕著なひずみ硬化を示す。これは、この程度の架橋が分岐点間の鎖の伸長にもっとも都合がよいことを示している。

5. おわりに

からみ合いの分子描像は、ここ数年で確定したといつてよい。改良した管模型の予測が、ようやく粘弾性の実験と定量的に比較できるようになった。おもな改良は、ほとんどすべて周囲の分子鎖の緩和による注目鎖の運動の増大である。からみ合い制御の観点からいうと、線状はもちろん、くし型までは分岐構造-分子運動-粘弾性の関係が、少なくとも線形粘弾性の範囲では明らかになった。これからは、もっと複雑なからみ合いの階層構造が、シミュレーションによる研究からも、解きほぐされていくものと思われる。

文 献

- 1) M. Doi, S. F. Edwards: "The Theory of Polymer Dynamics," Clarendon Press, Oxford, 1986
- 2) L. J. Fetters, *et al.*: *Macromolecules*, **27**, 4639 (1994)
- 3) R. G. Larson, *et al.*: *J. Rheol.*, **47**, 809 (2003)

- 4) H. Watanabe: *Prog. Polym. Sci.*, **24**, 1253 (1999)
- 5) A. E. Likhtman, *et al.*: *Macromolecules*, **35**, 6332 (2002)
- 6) A. Wischniewski, D. Richter: in "Soft Matter," Wiley-VCH, Weinheim, 2006, pp. 17-85
- 7) G. Marrucci: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **23**, 159 (1985)
- 8) S. T. Milner, *et al.*: *Macromolecules*, **31**, 9345 (1998)
- 9) S. J. Park, R. G. Larson: *J. Rheol.*, **50**, 21 (2006)
- 10) H. Watanabe, *et al.*: *Macromolecules*, **37**, 6619 (2004)
- 11) H. Watanabe, *et al.*: *Macromol. Symp.*, **228**, 51 (2005)
- 12) G. Ianniruberto, G. Marrucci: *J. Rheol.*, **45**, 1305 (2001)
- 13) D. W. Mead, *et al.*: *Macromolecules*, **31**, 7895 (1998)
- 14) R. S. Graham, *et al.*: *J. Rheol.*, **47**, 1171 (2003)
- 15) M. H. Wagner, *et al.*: *J. Rheol.*, **49**, 1317 (2005)
- 16) G. Marrucci, *et al.*: *Macromolecules*, **37**, 3934 (2004)
- 17) H. Watanabe, *et al.*: *Macromolecules*, **35**, 8802 (2002)
- 18) G. Ianniruberto, G. Marrucci: *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **95**, 363 (2000)
- 19) J. Bent, *et al.*: *Science*, **301**, 1691 (2003)
- 20) T. Isaki, M. Takahashi, O. Urakawa: *J. Rheol.*, **47**, 1201 (2003)
- 21) A. Bach, *et al.*: *Macromolecules*, **36**, 5174 (2003)
- 22) X. Ye, *et al.*: *J. Rheol.*, **47**, 443 (2003)
- 23) Y. Masubuchi, *et al.*: *J. Chem. Phys.*, **115**, 4387 (2001)
- 24) T. Yaoita, *et al.*: *J. Chem. Phys.*, **121**, 12650 (2004)
- 25) Y. Masubuchi, *et al.*: *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, **12**, S91 (2004)
- 26) 高橋雅興: 高分子, **47**, 820 (1998)
- 27) S. T. Milner, *et al.*: *Macromolecules*, **30**, 2159 (1997)
- 28) S. T. Milner, *et al.*: *Macromolecules*, **31**, 7479 (1998)
- 29) T. C. B. McLeish, R. G. Larson: *J. Rheol.*, **42**, 81 (1998)
- 30) R. G. Larson: *Macromolecules*, **34**, 4556 (2001)
- 31) M. Yamaguchi, M. Takahashi: *Polymer*, **42**, 8663 (2001)
- 32) 篠原正之: 日本レオロジー学会誌, **19**, 118 (1991)
- 33) 今泉光博ほか: 成形加工, **11**, 432 (1999)
- 34) M. Yamaguchi, *et al.*: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **39**, 2159 (2001)
- 35) 小倉公司ほか: 日本レオロジー学会誌, **28**, 99 (2000)
- 36) M. Yamaguchi, *et al.*: *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 79 (2002)
- 37) K. Ogura and M. Takahashi: *Nihon Reoroji Gakkaishi (J. Soc. Rheol., Japan)*, **31**, 85 (2003)
- 38) M. Yamaguchi, *et al.*: *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 73 (2002)