〔総合論文〕

伸長流動場における高分子液体の相構造形成

岡本 正巳^{*1}

(受付 1999 年 4 月 1 日・審査終了 1999 年 4 月 26 日)

要 旨 強い非線形性を示す伸長流動場における高分子液体の相構造形成を研究するために、最新型メルト伸長レオメーター (RME) に複屈折計を組み込んで、伸長粘度と複屈折の同時測定が可能な“伸長流動オプトレオメトリー (EFOR: elongational flow opto-rheometry)”を開発した。本装置により伸長流動中のセグメントの配向挙動を直接観察することが可能であり、伸長流動挙動の分子論的解釈が可能となった。さらに、さまざまな構造解析法 (光散乱, 小角 X 線散乱, 透過電子顕微鏡観察, および動的熱測定) と組み合わせた (広義の) EFOR システムを、結晶性ポリマーの過冷却液体, ポリマーブレンド, ブロックポリマー融液などの複雑液体に適用して、開放系・非線形大変形領域で相構造形成について研究した最新の結果を紹介した。また伸長粘度を用いた粘塑性材料構成式の提案と真空成形用 CAE (Computer Aided Engineering) への応用例についても述べる。

1 はじめに

流動場中の高分子液体内部に発展する構造—分子鎖の配向, 結晶や相分離などの高次構造を追跡することは、成形加工プロセスの最適化や物性制御を行う上で重要であり、学問的にもかなり興味をもたれている分野である¹。最近ではその対象とされる系は、ポリマーブレンドに代表される多相・複雑系がその主流となってきた²。その際重要なのは、液体内部の構造を同時に観察することである。レオメトリーと流動光学はこの目的達成の有効手段であり、これまでに精力的な研究が推進されている³⁻⁹。しかし従来の方法は主としてずり流動をベースに研究されており、例えば紡糸、発泡、真空やブロー成形など伸長流動がベースになる研究はあまり例が見られず⁹、これらの成形・加工工程の解析には不十分の感が否めなかった。

伸長流動レオメトリー⁹は 60 年代の半ばになって高分子のレオロジー特性評価に有効であることが認識された。そして、70 年代初めには Meissner⁷によるポリマー融液を一定ひずみ速度で一軸延伸することができる装置が開発されてこの分野の研究が活発となった。強い非線形性を示す伸長流動は高分子構造の相違を鋭敏に反映するため、今日では材料キャラクタリゼーションの有力手段となり、高分子レオロジーの現象論・分子論の妥当性を評価する有力な情報を与えている。

筆者は最近、伸長流動下での動的構造観察を目的として、最新型メルト伸長レオメーター (RME)⁹に複屈折計を組み込んで、伸長粘度と複屈折の同時測定が可能な“伸長流動オプトレオメトリー (EFOR: elongational flow opto-rheometry)”を開発した⁹。本装置は伸長流動中のセグメントの配向挙動を直接観察することが可能であり、伸長流動挙動の分子論的解釈に極めて有効である。さらに、種々の条件下で延伸された試料片を回収してさまざまな構造解析法にかけける (広義の) EFOR システムを開発し、結晶性ポリマーの過冷却液体¹⁰⁻¹⁴、ポリマーブレンド¹⁵⁻¹⁷、ブロックポリマー融液^{18, 19}などの複雑液体に適用して新しい知見を収集してきた。

本稿では、筆者の最近の研究結果を総括・整理することを目的として、まず伸長流動オプトレオメトリー

岡本正巳 (OKAMOTO Masami) 豊田工業大学大学院工学研究科極限材料専攻・講師 (468-8511 名古屋市天白区久方 2-12-1)

1986 年同志社大学大学院工学研究科修士課程修了, 同年, 東洋紡績 (株) 総合研究所入社, 1990 年東京工業大学研究生, 1994 年東京工業大学工学博士, 1995 年工業技術院 (九工研) 招聘研究員, 1996 年豊田工業大学大学院工学研究科助手, 1997 年より現職, 専門, 高分子材料工学, 構造とレオロジー

(EFOR) について解説し、(広義の) EFOR システムの応用例、さらに伸長粘度を用いた粘塑性材料構成式の提案と CAE (Computer Aided Engineering) への応用^{20), 21)} についても述べる。

2 実 験

2.1 伸長流動オプトレオメトリー (EFOR)

筆者が本研究に用いた RME⁸⁾ では、長さ 60 mm (x-方向)、幅 7~8 mm (y-方向)、厚み 2~0.5 mm (z-方向) 程度の短冊状試料はその両端 (間隔 $L_0=50$ mm) を Fig. 1 に示すメタルベルト状クランプにはさみ、サンプル支持台のグリッドから調温した窒素あるいはアルゴン吹き出しで水平に保持し、ベルトを一定速度で回転して巻き取ることで設定の Hencky ひずみ速度 $\dot{\epsilon}_0$ にて均一延伸される。クランプが等速度 $(1/2)(dL_0/dt)$ で反対方向に回転し、試料の伸長を体積変化のないアフィン変形であると仮定すると、クランプに挟まれた時刻 t における任意の長さ $L(t)$ の部分について試料内部に発生する $\dot{\epsilon}_0$ は (1) 式で、Hencky ひずみ ϵ は (2) 式でそれぞれ与えられる。

$$\dot{\epsilon}_0 = \left(\frac{1}{L_0} \frac{dL_0}{dt} \right) = \left(\frac{1}{L(t)} \frac{dL(t)}{dt} \right) \quad (1)$$

$$\epsilon \equiv \dot{\epsilon}_0 t = \ln \left[\frac{L(t)}{L_0} \right] = \ln \lambda(t) \quad (2)$$

ここで、 $\lambda(t)$ 伸長比を表す。また、検出される張力 $F(\dot{\epsilon}_0; t)$ を試料の断面積 $A(\dot{\epsilon}_0; t)$ で割り伸張応力 $\sigma(\dot{\epsilon}_0; t)$ が²⁾、さらに $\dot{\epsilon}_0$ で割ると伸長粘度 $\eta_E(\dot{\epsilon}_0; t)$ が求まる。

$$\eta_E(\dot{\epsilon}_0; t) = \sigma(\dot{\epsilon}_0; t) / \dot{\epsilon}_0 \quad (3)$$

RME では、 $\dot{\epsilon}_0 = 0.001 \sim 1 \text{ s}^{-1}$ 、最大 $\epsilon = 7$ ($\lambda_{\max} = 1100$)、 $F = 0.001 \sim 2 \text{ N}$ 、最高温度 $\sim 350^\circ\text{C}$ まで、精度 $\pm 0.2^\circ\text{C}$ の範囲の測定が可能である⁸⁾。

筆者はこの RME に Fig. 2 に示す高精度複屈折装置を組み込み、伸長流動下で $\sigma(\dot{\epsilon}_0; t)$ と複屈折 $\Delta n(\dot{\epsilon}_0; t)$ を同時に測定する EFOR を開発した⁹⁾。RME のサンプル支持台の中心に小さいステンレス鋼の鏡 (直径 $\sim 3 \text{ mm}$) を装着し、延伸中のサンプルに上方から円偏光レーザー光を照射しサンプルを透過した楕円偏光を鏡で反射させてもう一度サンプルを透過させてから取り出し、透過光を偏光ビームスプリッター (PBS) で P 偏光成分 (DP) と S 偏光成分 (DS) に分離し、Si ダイオード検出器で強度を電気信号として取り出す。位相差 $\Delta(\dot{\epsilon}_0; t)$ はリターデーション $R(\dot{\epsilon}_0; t) (\equiv [DP - DS] / [DP + DS])$ から算出され、 $\Delta n(\dot{\epsilon}_0; t)$ はサンプル厚みを $d(\dot{\epsilon}_0; t)$ とすると、 $R(\dot{\epsilon}_0; t)$ 値が m 回目の極大 (小) 値を周期 π ごとにとり、光は試料を 2 回通過するから

$$\Delta n(\dot{\epsilon}_0; t) = 4\pi \Delta n(\dot{\epsilon}_0; t) d(\dot{\epsilon}_0; t) / \lambda_{\text{He-Ne}} \\ = [\pi/4 + \pi(m-1)/2] \quad (4)$$

となり、結局 $\Delta n(\dot{\epsilon}_0; t) = \lambda_{\text{He-Ne}}(2m-1)/16d(\dot{\epsilon}_0; t)$ と表さ

Fig. 1. Kernel part of Meissner's new elongational rheometer (RME).

Fig. 2. A schematic diagram of the birefringence optical system of EFOR.

れる。ここで、 $\lambda_{\text{He-Ne}} = 632.8 \text{ nm}$ である。本装置による $\Delta n(\dot{\epsilon}_0; t)$ の測定範囲は $0 \sim 2500\pi$ ($0 \sim 791 \times 10^3 \text{ nm}$)、精度は $\pm 0.1\pi$ ($\pm 31.6 \text{ nm}$) である⁹⁾。

2.2 試料

2.2.1 結晶性ポリマー 過冷却液体の伸長流動誘起構造形成を研究する目的で、ポリエチレン・テレフタレート (PET)、ポリエチレン・ナフタレート (PEN)、シンジオタクチック・ポリスチレン¹⁴⁾ (s-PS: 出光石油化学(株)、 $M_w = 6.6 \times 10^5$, $M_w/M_n = 2.3$, $T_g \sim 96^\circ\text{C}$, $T_m = 270^\circ\text{C}$) を用いた。PET および PEN では結晶性の大きく異なる試料として以下の 2 種類を選択した。Ge 触媒で重合された比較的結晶化速度の遅い Ge-PET (東洋紡績(株)、 $M_w = 5.5 \times 10^4$, $M_w/M_n = 2.2$, $T_g \sim 76^\circ\text{C}$, $T_m = 253^\circ\text{C}$) と、反対に、Sb 触媒で重合された結晶化速度の速い Sb-PET (東洋紡績(株)、 $M_w = 5.2 \times 10^4$, $M_w/M_n = 2.2$, $T_g \sim 78^\circ\text{C}$, $T_m = 254^\circ\text{C}$) である。また PEN でも

同様に Ge-PEN (帝人(株), TN8070, $IV=0.71 \text{ dl g}^{-1}$, $T_g \sim 120^\circ\text{C}$, $T_m=267^\circ\text{C}$) と Sb-PEN (帝人(株), TN8070S, $IV=0.71 \text{ dl g}^{-1}$, $T_g \sim 120^\circ\text{C}$, $T_m=269^\circ\text{C}$) を用いた^{1)~13)}. EFOR 測定には熔融状態からの急冷非晶試料を用いた.

2.2.2 ブロックポリマー 試料には, スチレン・エチレン・ブチレン・スチレントリブロック共重合体 (SEBS: 旭化成(株), $\phi_s=0.189$, $M_n=6.6 \times 10^4$, ミクロ相分離の転移温度 $T_{ODT}=230^\circ\text{C}$) で, シリンダードメインを選択的に配向させた試料を用いた. 160°C にて 10 min ロール成形することでドメインの配向試料を作製した. また, SEBS の片末端に $M_n=2.0 \times 10^3$ を有する EB 鎖を付加した異方性の極めて少ない球状ドメイン構造をもつスチレン・エチレン・ブチレン・スチレン・エチレン・ブチレンテトラブロック共重合体 (SEBSEB: 旭化成(株), $\phi_s=0.185$, $M_n=6.8 \times 10^4$, $T_{ODT}=190^\circ\text{C}$) も使用した^{18), 19)}. シリンダー構造をもつ試料の初期の形態屈折は 5×10^{-4} 程度と大きいため EFOR では $R(\dot{\epsilon}_0; t)$ をゼロにした後に測定を行った. したがって $\Delta n(\dot{\epsilon}_0; t)$ はその後の伸長に伴う変化を追跡している.

2.2.3 ポリマーブレンド系 低温側で相溶し高温側で相分離する下限臨界共溶温度 (LCST) 型相図をもつ系として, よく知られているスチレン・アクリロニトリル共重合体 (SAN27: 旭化成(株), $AN=26.9 \text{ wt}\%$, $T_g \sim 100^\circ\text{C}$, $M_n=7.2 \times 10^4$, $M_w/M_n=2.6$)/ポリメタクリル酸メチル (PMMA: 旭化成(株), $T_g \sim 102^\circ\text{C}$, $M_n=3.8 \times 10^4$, $M_w/M_n=1.8$) 混合系を選択した. 本研究では, SAN27/PMMA の重量比が 40/60 の混合系 (臨界温度 $T_c=195^\circ\text{C}$) をニーダー (S-1KRC: 栗本鉄工所(株)) を用いて 180°C にて 3 min 熔融混練後, 徐冷して均一相試料を作製し, 実験に供した¹⁶⁾.

2.2.4 ポリオレフィンブレンド系 Ziegler-Natta 系不均一触媒により合成された直鎖低密度ポリエチレン (LLDPE) は高密度 PE (HDPE) 成分が副次的に生成した一種のポリマーブレンド (LLD-HDPE: LLDPE/HDPE=84/16 wt%, $M_w=1.1 \times 10^5$, $M_w/M_n=3.14$, $T_m \sim 120^\circ\text{C}$) であることが温度上昇溶出型カラム分別法 (TREF) により明らかとなっている^{7), 22)}. LLD-HDPE の各成分の微妙な屈折率の差に着目して EFOR 測定を T_m 以上の 140°C にて行った.

2.2.5 アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン・共重合体 (ABS) ABS 樹脂 (電気化学工業(株), SE-100) の真空成形過程をシミュレートするために, ABS の伸長流動挙動を $150 \sim 200^\circ\text{C}$ の範囲で測定した. 成形前のシート (厚み: 1.53 mm) の温度分布は非接触型温度計 (JTG-6300: 日本電子(株)) にて測定した.

成形は 190°C にて真空成形機 (FK-0431-10: Asano Lab. Ltd.) を用いて行った.

Fig. 3. Time variation of reduced invariant Q_0/Q_0^∞ during isothermal crystallization at a quiescent state in the temperature range from 110 to 130°C for Ge-PET and at 110°C for Sb-PET.

2.3 内部構造解析方法

伸長流動中に発展する (多相系) 高分子液体 (結晶性過冷却液体, ブロックポリマー, およびポリマーブレンド) のミクロおよびマクロな内部構造の解析は, 種々の延伸条件で伸長後, 急冷して構造を凍結した回収試料について, 光散乱 (LS), 小角 X 線散乱 (SAXS) (M18X: MAC Science, 40 kV, 30 mA) 測定, 透過電子顕微鏡 (TEM) (EM H-300: Hitachi Co., 100 kV) 観察, および偏光 FT-IR (FT-730: (株)堀場製作所) 測定を行った. 詳細な測定条件は文献 11~14, 16~18 に記載してあるのでここでは割愛する. また, 結晶性過冷却液体については, 回収試料の結晶化度を温度変調型示差走査熱量計 (TMDSC) (TA2920: TA Instruments) により測定した. 各ポリマーに対する振動温度モードの詳細についても文献 11~14 に記載してある.

2.4 その他の粘弾性測定

EFOR 以外の粘弾性測定, 具体的には低周速度における流動粘度の時間発展曲線, 動的粘弾性測定にはひずみ制御型回転レオメーター (RDAII: Rheometric Scientific) を用いた^{9)~21), 25)}.

3 伸長流動下での過冷却結晶性高分子液体中の高次構造形成

3.1 結晶性ポリエステル

伸長流動下での過冷却結晶性高分子液体中の高次構造形成を理解するには, まず試料の無荷重下での等温結晶化挙動を詳しく調査する必要がある. 一般には等温結晶化過程では球晶が成長することが知られている. PET や PEN においても同様で, 球晶半径 $\bar{R}$ は時間 t に対して原点を通る線形関係が成立しており, 線成長速度 $d\bar{R}/dt$ は数~数十 nm/s のオーダーである^{10)~14)}. 市販の試料では残存している遷移金属触媒断片が初期核の役割を果たすためかしばしば誘導期を示さずに結晶化が進行

Fig. 4. Time variation of elongational viscosity $\eta_E(\dot{\epsilon}_0; t)$ in various supercooled states with various $\dot{\epsilon}_0$ from 0.005 to 1.0 s^{-1} . The dotted lines marked as WLF or Arrhenius are 3 times zero-shear viscosity, $3 \times \eta(t; \dot{\gamma} \rightarrow 0)$, extrapolated by using either WLF fit or Arrhenius plot from high temperature ($260 \sim 290^\circ\text{C} > T_m \approx 253^\circ\text{C}$) shear viscosity values. The arrows indicate up-rising time t_{η_E} at which $\eta_E(\dot{\epsilon}_0; t)$ begins to deviate from the linear ($\dot{\epsilon}_0$ -independent) $\eta_E(\dot{\epsilon}_0; t)$ vs. t curve.

するように見受けられる。

球晶成長速度は、上述の偏光顕微鏡で直接観察した球晶半径の時間変化や、球晶の体積分率に比例する H_v 散乱光強度の不変量 (invariant) Q_δ の時間発展から見積もることができる。Fig. 3 は種々の温度での Ge-PET の Q_δ の時間発展を示す¹²⁾。時間無限大での不変量を Q_δ^∞ とし、比 $Q_\delta/Q_\delta^\infty = 1/2$ となる時間の逆数 $\tau_{1/2}^{-1}$ (reciprocal half time) を速度の目安にとると、この温度範囲では 10°C 違いで結晶化速度が約 5 倍も異なる。また、規則性の乱れた球晶を形成する Sb-PEN では同じ温度でも約 30 倍も速いことがわかる。この傾向は PEN でも同様であった。

気体クッション型の EFOR 測定では、急冷非晶試料を測定温度に設定した装置に取り付けて、温度平衡に到達させるため 90 s 間アニールした後延伸を開始する。したがってその間に多少結晶化が進行する。Fig. 4 は Ge-PET の $110 \sim 130^\circ\text{C}$ における $\eta_E(\dot{\epsilon}_0; t)$ の時間発展で

Fig. 5. Strain rate $\dot{\epsilon}_0$ -dependence of up-rising Hencky strain $\epsilon_{\eta_E} (= \dot{\epsilon}_0 t_{\eta_E})$ for PETs between 100 and 130°C .

ある。一般に無定形高分子液体の $\eta_E(\dot{\epsilon}_0; t)$ はそのゼロ粘度 $\eta(t; \dot{\gamma} \rightarrow 0)$ の 3 倍値に収束することが知られている (Trouton の法則)²³⁾。しかし、本実験温度における $\eta(t; \dot{\gamma} \rightarrow 0)$ を回転式レオメーターで測定することは困難であった¹⁰⁾。参考のために、Fig. 4 には融点以上の高温で測定された $\eta(t; \dot{\gamma} \rightarrow 0)$ を、WLF (Williams-Landel-Ferry) および Arrhenius 式を使って過冷却状態に計算した値 (点線) を併記しある。 $\eta(t; \dot{\gamma} \rightarrow 0)$ で示される $\eta_E(\dot{\epsilon}_0; t)$ の線形領域が明確にならないので、厳密なはずみ誘起硬化現象 (strain-induced hardening) を起こす $\eta_E(\dot{\epsilon}_0; t)$ の立ち上がり時間 t_{η_E} を評価することはできない。しかし、Fig. 4 の矢印 (↑) のようにならかなり明瞭な立ち上がりが観察されることから、この時間を t_{η_E} として、 $\eta_E(\dot{\epsilon}_0; t)$ の立ち上がりはずみ $\epsilon_{\eta_E} (= \dot{\epsilon}_0 t_{\eta_E})$ と $\dot{\epsilon}_0$ との関係を整理し Fig. 5 に示した。いずれの温度でも $\dot{\epsilon}_0$ が高く ($\geq 0.1 \text{ s}^{-1}$) になると $\epsilon_{\eta_E} \sim 1.0$ 前後の値に落ち着く。反対に $\dot{\epsilon}_0$ が低く ($< 0.1 \text{ s}^{-1}$) になると ϵ_{η_E} は半分のレベル (≈ 0.5) になる。また、高温になるに従い ϵ_{η_E} は 1.0 からずれて小さくなる。すなわち、より速く $\eta_E(\dot{\epsilon}_0; t)$ が立ち上がる傾向が見られる。一般に、結晶化が起これば $\eta_E(\dot{\epsilon}_0; t)$ は増加すると考えられるので、この立ち上がり挙動は、高温 (130°C) では球晶成長が優先され、かつ低 $\dot{\epsilon}_0$ では形成された球晶は変形しても成長阻害は起こしていないと推察される。このような状況下では球晶成長が時間とともに進行し、やがて伸長されている高分子鎖の緩和を束縛する程度の結晶化が起こることで、 $\eta_E(\dot{\epsilon}_0; t)$ の立ち上がりはより速くなるものと考えられる。

Sb-PET の場合は、その速い結晶化速度のために ϵ_{η_E} はさらに小さく 0.2 レベルに過ぎない。明らかに温度や結晶化挙動によって伸長挙動が大きく異なる。おそらく、内部構造も大きく異なることが予想される。この傾向は同時測定された $\Delta n(\dot{\epsilon}_0; t)$ と、*ex situ* 解析された H_v 光散乱パターンでより明瞭に見える。

Fig. 6. Double logarithmic plots of birefringence $\Delta n(\dot{\epsilon}_0; t)$ vs. Hencky strain ϵ ($=\dot{\epsilon}_0 t$) and the relevant H , LS patterns for (a) Sb-PET elongated at 110°C, (b) Ge-PET at 110°C, and (c) Ge-PET at 130°C with $\dot{\epsilon}_0=0.01 \text{ s}^{-1}$. The degree of %crystallinity χ_c of each specimen was shown with the number in the box.

Fig. 6 には $\dot{\epsilon}_0=0.01 \text{ s}^{-1}$ で 110 と 130°C にて伸長された場合の $\Delta n(\dot{\epsilon}_0; t)$ データと、矢印で示した時点で回収した試料片の H , 光散乱パターンおよび TMDSC にて求めた重量結晶化度 χ_c を示す。Ge-PET では明らかに低温 (Fig. 6b) と高温 (Fig. 6c) では結晶のモルホロジーが異なる。低温 (110°C) では、 ϵ_{η_E} ($=1.0$) を超えても結晶パターンは見られず、単にストリークが現れているにすぎない。また χ_c も 1.9 wt% とほとんど結晶化していない。しかし、 $\epsilon=2.0$ を超えたとき突然強いストリークと 2 点スポットパターンが現れ、 χ_c が急増 ($=19.2 \text{ wt}\%$) していることから、配向と結晶化が内部で同時に進行していることがわかる。配向結晶化は ϵ_{η_E} 以後に進行し、また形成された結晶相は伸長方向に対し垂

直に規則性をもって成長している。光散乱から見積もられたマクロな長周期構造は約 $2 \mu\text{m}$ であった。しかしこの過程で $\Delta n(\dot{\epsilon}_0; t)$ は単調に増加する傾向を示した。

一方、130°C では典型的な球晶形成に由来する散乱パターンが $\epsilon=0.3$ で現れ、伸長に伴い $\epsilon=1.3$ でパターンは不明瞭化される。ここでは χ_c は 11.2 wt% に至る。 H , 光散乱パターンから見積もられた $\bar{R}$ は伸長とともに増加しているが、最大強度を与える方位角が一定 ($\cong 45^\circ$) であることから、球晶自身は変形を受けていない。つまり、流動による変形よりも球晶成長速度が勝るため、時間とともに球晶相の体積増加が進行 (χ_c の増加) することで、伸長鎖の緩和を束縛しているものと考えられ、結果としてより速い $\eta_E(\dot{\epsilon}_0; t)$ の立ち上がりをもたらしたものと解釈される。 $\Delta n(\dot{\epsilon}_0; t)$ の ϵ に対する成長は 110°C に比較して鈍い傾向を示した。おそらく球晶成長が進行するため配向阻害が起こっているものと考えられる。

Sb-PET で観察される散乱パターン (Fig. 6a) は Ge-PET とは明らかに異なった、rod-like texture²⁴⁾ にかなり類似したパターンが観察される。 $\epsilon=0.2$, $\chi_c=10.5 \text{ wt}\%$ で伸長 45° 方向 (角度 β (Fig. 7b)) に見られる lob 状の散乱は結晶ラメラからの散乱と考えられ、 $\epsilon=0.35$, $\chi_c=21.2 \text{ wt}\%$ で伸長と垂直方向 (角度 α (Fig. 7b)) にストリークが見え始め、やがて $\Delta n(\dot{\epsilon}_0; t)$ が立ち上がる ($\epsilon_{\Delta n} \cong 0.6$)。さらに $\epsilon=1.0$, $\chi_c=21.5 \text{ wt}\%$ でストリークの強度は増加している。この過程で $\Delta n(\dot{\epsilon}_0; t)$ は変化するが χ_c は増加していない。つまり、Sb-PET は結晶化が速いので、伸長初期からかなり発達した比較的不規則な結晶相 (disordered spherulite) は伸長過程で転移・再配列化 (rod-like texture) しているものと考えられる。実空間で予測されるマクロな結晶構造は Fig. 7 のような重なりあった結晶ラメラが rod 状に集合・配列した一種の shish-kebab 構造を形成しているものと考えられる。

3.2 応力光学係数の挙動

過冷却液体の伸長流動において結晶化の進行が応力成長に与える影響と複屈折 (セグメントの配向) に与える影響は明らかに異なる。無定形ポリマー融液の場合は、分子鎖の分子量、長鎖分岐の有無などの構造に関係なく、セグメントの配向が複屈折と応力の発生を同時に支配しており、応力テンソルと複屈折テンソルのそれぞれの異方性成分の間に広い範囲で比例性が成り立つ。これが応力光学則 (SOR: stress-optical rule) であり、比例係数の応力光学係数 $C(\dot{\epsilon}_0; t)$ (stress-optical coefficient) は時間、変形速度、変形量、応力などによらない物質定数である²⁾。一軸伸長流動の場合の $C(\dot{\epsilon}_0; t)$ は次式 (5) で与えられる^{9), 25)}。

$$C(\dot{\epsilon}_0; t) = \Delta n(\dot{\epsilon}_0; t) / \sigma(\dot{\epsilon}_0; t) \quad (5)$$

Fig. 8 には Fig. 5 と 6 から得られた $C(\dot{\epsilon}_0; t)$ 対

Fig. 7. (a) A typical H_v scattering pattern for Sb-PET elongated at 110°C with $\dot{\epsilon}_0 = 0.03 \text{ s}^{-1}$ up to $\epsilon = 1.4$, (b) its schematic representation and (c) a model describing the arrangement of rod-like texture with respect to the elongational direction (E.D.). The angles α and β are associated with the average orientation angle of the rods (the assembly of the lamellae) and that of the lamella axis, respectively, as depicted in the model.

Fig. 8. Double logarithmic plots of stress optical coefficient $C(\dot{\epsilon}_0; t)$ vs. tensile stress $\sigma(\dot{\epsilon}_0; t)$ for Sb-PET elongated with three different strain rates $\dot{\epsilon}_0 = 0.005 \sim 0.03 \text{ s}^{-1}$ at 110°C and for Ge-PET elongated with $\dot{\epsilon}_0 = 0.01 \text{ s}^{-1}$ at 110 and 130°C. The arrow indicates the reported value of $C (= 3.56 \times 10^{-9} \text{ Pa}^{-1})$.

$\sigma(\dot{\epsilon}_0; t)$ の関係を示す。Ge-PET の 110°C の結果を見ると、 $C(\dot{\epsilon}_0; t)$ はほぼ一定で SOR が測定範囲内で成立しているように見える。 $C(\dot{\epsilon}_0; t) = 3.56 \times 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$ はずり流動測定から得られた実験値²⁶⁾とよく一致している。一方、130°C では伸長の初期から球晶が存在することを反映して、 $C(\dot{\epsilon}_0; t)$ は小さい値から出発している。球晶の存在による $\Delta n(\dot{\epsilon}_0; t)$ への寄与は小さいにもかかわらず、 $\sigma(\dot{\epsilon}_0; t)$ への寄与は大きいことの反映であると考えられる。

Sb-PET の 110°C の結果は、結晶相転移を起こす $\epsilon_{\Delta n} \cong 0.6$ ($\sigma(\dot{\epsilon}_0; t) \cong 2.0 \times 10^6 \text{ Pa}$) から $C(\dot{\epsilon}_0; t)$ に変化が見受けられる。

170~190°C の範囲で得られた Ge-, Sb-PEN の伸長流動高次構造形成の結果に関しても上述 (3.1, 3.2) とほぼ同じ挙動が見いだされている¹³⁾。

Fig. 9. Reduced absorbance of the 1224 cm^{-1} band vs. Hencky strain $\epsilon (= \dot{\epsilon}_0 t)$ and the relevant H_v LS patterns and the corresponding data of χ_c , f_c , elongated with $\dot{\epsilon}_0 = 0.01 \text{ s}^{-1}$ at various temperatures.

3.3 s-PS

s-PS は高度な立体規則性を有する結晶性ポリマーであり、結晶化速度は PET や PEN に比較してはるかに大である。過冷却下での s-PS の伸長流動高次構造形成に関しては $\dot{\epsilon}_0$ と伸長温度に依存した結晶成長に伴う $\eta_E(\dot{\epsilon}_0; t)$ の複雑な挙動が予測される。 $\eta_E(\dot{\epsilon}_0; t)$ の時間発展において、 ϵ_{η_E} は 110°C では $\dot{\epsilon}_0$ によらず一定の 0.8 であるが、140°C では $\dot{\epsilon}_0$ が低いほど 0.8 から大きく背離し $\dot{\epsilon}_0 = 0.01 \text{ s}^{-1}$ では $\epsilon_{\eta_E} \sim 0.4$ とより低下した。

Fig. 9 には $\dot{\epsilon}_0 = 0.01 \text{ s}^{-1}$ で伸長した試料の偏光 FT-IR による、 1224 cm^{-1} (α 型結晶のメチンバンド、 840 cm^{-1} は参照バンド) のピーク強度比の ϵ 依存性と H_v 光散乱パターンを示す。また散乱パターンに対応する試料の χ_c と $[f_c]$ 内には結晶化した鎖の配向係数 f_c も併記した。140°C では、伸長とともに強度比が増加し結晶化が進行していることがわかる。散乱パターンから球晶が成長していることがわかる。一方、110°C では $\epsilon \cong 1.2$ 付

Fig. 10. Reduced plots of ε_{η_E} vs. $(\dot{\varepsilon}_0, \tau_{1/2})$ for Sb-PEN and Ge-PEN elongated at various temperatures. The arrow indicates critical (dimensionless) Hencky strain $(\dot{\varepsilon}_0 \tau_{1/2})_c$ (≈ 500). The broken and dotted lines indicate the reduced curves for Ge-PET and Sb-PET, respectively.

Fig. 11. Plot of maximum reciprocal half-time of the spherulite growth $(1/\tau_{1/2})_{\max}$ vs. critical dimensionless Hencky strain $(\dot{\varepsilon}_0 \tau_{1/2})_c$ for s-PS, Sb-PET, Ge-PET, and Ge-PEN.

近から急激に結晶化が起こり、 f_c がほぼ 1 に近いことから配向結晶化が内部で進行していることがわかる。130°C では 110°C と同様に $\varepsilon \approx 1.2$ を超えると急激に結晶化するが、その結晶構造は乱れた rod 状結晶である。球晶成長速度が比較的大きくいったん形成された安定性の低い球晶が伸長によって転移したと思われる。このような挙動は乱れた球晶で速い結晶化速度をもつ Sb-PET や Sb-PEN と共通した挙動であることがわかってきた。

3.4 ひずみ誘起硬化現象と結晶化挙動

ひずみ誘起硬化現象と結晶化とのかわりを知ることは、成形工程を解析する上で重要な知見である。特に過冷却液体を伸長するブロー成形法とは密接に関係している。Fig. 5 の結果を理解するために、 $\dot{\varepsilon}_0$ を結晶成長速度 $\tau_{1/2}^{-1}$ で割った無次元パラメーター $(\dot{\varepsilon}_0 \tau_{1/2})$ を変数として、 ε_{η_E} 対 $(\dot{\varepsilon}_0 \tau_{1/2})$ のプロットを作ると、温度、高分子種にかかわらず一種のマスターカーブが描けて、ある臨

Fig. 12. Time variation of $\eta_E(\dot{\varepsilon}_0; t)$ and $\Delta n(\dot{\varepsilon}_0; t)$ for SEBS at 150°C with three different $\dot{\varepsilon}_0$ from 0.01 to 1.0 s^{-1} in Case I (upper) and Case II (lower). The upward arrows indicate down-descending time and/or up-rising time (see the text). The notation for birefringence in each panel indicates the sign of birefringence.

界値 $(\dot{\varepsilon}_0 \tau_{1/2})_c$ を境に、低速伸長では ε_{η_E} が徐々に増加し、高速伸長では ε_{η_E} が一定値になることを見いだした。

Fig. 10 には PET および PEN の結果を示す。Sb-PET では $(\dot{\varepsilon}_0 \tau_{1/2})_c = 60$ 、Ge-PET では 100 として Ge-PEN で 500 がそれぞれ得られた。また s-PS では $(\dot{\varepsilon}_0 \tau_{1/2})_c = 50$ であった¹⁴⁾。つまり、臨界値を境にして高速伸長ではセグメントの配向と配向結晶化が支配し、低速伸長では球晶成長とその変形/配向結晶への転移が支配的である。このようにして得られた $(\dot{\varepsilon}_0 \tau_{1/2})_c$ 値をさらに種々の結晶性ポリマーの静置状態での最大の結晶化速度 $(\tau_{1/2}^{-1})_{\max}$ (s-PS: 0.71 s^{-1} , Sb-PET: 0.40 s^{-1} , Ge-PET: 0.13 s^{-1} , Ge-PEN: 0.0025 s^{-1}) に対してプロットすると Fig. 11 に示すような直線関係 ((6) 式) にまとめることができる。

$$(\tau_{1/2}^{-1})_{\max} \propto (\dot{\varepsilon}_0 \tau_{1/2})_c^{-2.5} \quad (6)$$

この関係はまだ実験的に確実なものとはいえないし、また、指数 -2.5 がどのような意味をもつのか明らかではないが、結晶化速度の大きいものが $(\dot{\varepsilon}_0 \tau_{1/2})_c$ が小さい、つまり低い $\dot{\varepsilon}_0$ でモルホロジー転移を起こさせることができるということになる。この結果は一見矛盾しているように見えるが、結晶化速度が大きいということは多数の核が生成し、成長も速いということを意味し、必

Fig. 13. TEM micrographs showing the x-y plane of SEBS elongated at 150°C in Case I with (a) $\dot{\epsilon}_0 = 1.0 \text{ s}^{-1}$ up to $\epsilon = 1.26$ ($\lambda = 3.5$) and (b) $\dot{\epsilon}_0 = 0.01 \text{ s}^{-1}$ up to $\epsilon = 1.48$ ($\lambda = 4.4$).

ずしも生成した球晶が外場に対して安定であることを意味しない。むしろ s-PS, PET, PEN の分子鎖の硬さ、運動性などを比較すると妥当な結果と解釈される。また、これらの結果から加工条件、例えば、伸長温度と $\dot{\epsilon}_0$ を制御して、生成する材料中の結晶の高次組織構造を制御する手がかりが得られると期待される。

4 伸長流動下でのブロックポリマーの秩序構造

4.1 SEBS

EFOR は $R(\dot{\epsilon}_0; t)$ の正/負が判定できるように設計されているため、 $\Delta n(\dot{\epsilon}_0; t)$ が負 (S ブロック $> T_g$) と正 (EB ブロック) から構成される SEBS のような試料の変形機構を検討するにはたいへんに有力である。ブロックポリマーにおける伸長流動レオロジーの研究事例はこれまでほとんど見られない²⁷⁾。筆者は SEBS のシリンドロメイン構造を選択的に配向させ、シリンドロに対して平行および垂直方向に伸長した場合のレオロジーと秩序構造の変化について研究した¹⁸⁾。

Fig. 12 は配向させたシリンドロ構造をもつ SEBS を温度 $T = 150^\circ\text{C}$, ($T_{g(\text{PS})} < T < T_{\text{ODT}} = 230^\circ\text{C}$), $\dot{\epsilon}_0 = 0.01 \sim 1.0 \text{ s}^{-1}$ にて 2 方向 (シリンドロに平行 (Case I) と垂直 (Case II)) に伸長したときの $\eta_E(\dot{\epsilon}_0; t)$ と $\Delta n(\dot{\epsilon}_0; t)$ の同時測定結果である。Case I では低 $\dot{\epsilon}_0$ ($= 0.1 \sim 0.01 \text{ s}^{-1}$)

において $\Delta n(\dot{\epsilon}_0; t)$ は負であることから PS シリンドロの変形の寄与が大きい。 $\eta_E(\dot{\epsilon}_0; t)$ の時間発展挙動にはひずみ誘起軟化現象 (strain induced softening) が観察され、特に、 $\dot{\epsilon}_0 = 0.01 \text{ s}^{-1}$ (図中 $\uparrow$) では顕著である。一方、高 $\dot{\epsilon}_0$ ($= 1.0 \text{ s}^{-1}$) では $\Delta n(\dot{\epsilon}_0; t)$ は正となり EB マトリックスの変形が伸長へ大きく寄与している。

Fig. 13 には Case I における TEM 観察の結果を示す。高 $\dot{\epsilon}_0$ ($= 1.0 \text{ s}^{-1}$) でひずみ軟化を起こした試料は $\epsilon = 1.26$, $\lambda = 3.5$ で約 45° 方向にシリンドロ (RuO₄ 染色による黒い部分) が配向し、シリンドロには波打ちと類似の構造²⁸⁾ が点在している (Fig. 13a)。このような配向様式はおそらくグレインバウンダリーでの回転・変形とグレインの再配向によるものと考えられる。大きなひずみ軟化を起こした試料では、シリンドロ構造がかなり乱されており、シリンドロの屈曲と部分的な切断が観察される (Fig. 13b)。これは変形した PS シリンドロへの応力集中とシリンドロの崩壊によるものと考えられる。同様なひずみ軟化現象は最近 Takahashi ら²⁹⁾ によってラメラ構造の スチレン・ブタジエン・スチレン (SBS) に対して報告されている。

Case II ではいずれの場合においても $\Delta n(\dot{\epsilon}_0; t)$ は正となり EB マトリックスの変形が伸長へ大きく寄与していることがわかる。また $\eta_E(\dot{\epsilon}_0; t)$ には、ひずみ硬化現象

Fig. 14. TEM micrographs showing the x-y plane of SEBS elongated at 150°C in Case II with (a) $\dot{\epsilon}_0 = 1.0 \text{ s}^{-1}$ up to $\epsilon = 1.91$ ($\lambda = 6.7$) and (b) $\dot{\epsilon}_0 = 0.01 \text{ s}^{-1}$ up to $\epsilon = 2.20$ ($\lambda = 9.1$).

が観察され、Case I と比べ顕著な違いが見られる。特に、 $\dot{\epsilon}_0 = 0.01 \text{ s}^{-1}$ (図中↑) では顕著である。

Fig. 14 には Case II における TEM 観察の結果を示す。高 $\dot{\epsilon}_0$ ($= 1.0 \text{ s}^{-1}$) で変形させられた試料 (Fig. 14a) のシリンダーは Case I の高 $\dot{\epsilon}_0$ ($= 1.0 \text{ s}^{-1}$) 条件と同様に伸長方向に対して約 45° 方向に優先的に配向しており、ここでもグレインバウンダリーでの回転・変形の進行が推測される。また、シリンダーに波打ち構造が観察される。

ひずみ硬化現象が顕著であった低 $\dot{\epsilon}_0$ ($= 0.01 \text{ s}^{-1}$) の変形試料 (Fig. 14b) では、驚くことにシリンダーが完全に伸長方向に再配向させられている。Case II の場合では、いずれの $\dot{\epsilon}_0$ でもグレインバウンダリーを含む大規模構造の回転が示唆される。

Case I および II では配向させたシリンダーに対する伸長方向が異なるにもかかわらず最終的なマイクロドメイン構造が類似している事実はたいへんに興味深い³⁰⁾。また Case I および II 共に伸長前後の SAXS 測定から、ドメイン周期 D ($\sim 25 \text{ nm}$) に大きな変化がないことから、高温での伸長流動場ではマイクロ構造の変形よりもマクロなグレインの滑り変形の方が支配的であると考えられる。

Fig. 15. Reduced time t/a_T plots for $C(\dot{\epsilon}_0; t)$ for different temperatures and $\dot{\epsilon}_0$. The reference temperature T_{ref} was 130°C. The arrows (a) and (b) indicate the points where TEM micrographs shown in Figs. 16(a) and (b) are taken. The line shows $(t/a_T)^{0.6}$ power law relation.

4.2 SEBSEB

SEBSEB は片末端に結合した EB 鎖のために、SEBS と異なり異方性の極めて少ない (形態複屈折は 10^{-5} 以下) 球状ドメイン構造を形成する^{19), 31)}。この SEBSEB

SEBSEB

Fig. 16. TEM micrographs showing the x-y plane of SEBSEB elongated at 150°C with (a) $\dot{\epsilon}_0 = 1.0 \text{ s}^{-1}$ up to $\epsilon = 2.19$ ($\lambda = 8.9$) and (b) $\dot{\epsilon}_0 = 0.01 \text{ s}^{-1}$ up to $\epsilon = 4.9$ ($\lambda = 134.3$), respectively. The insert in each micrograph is a computed FFT spectrum of the micrograph.

($T_{\text{ODT}} = 190^\circ\text{C}$) を $T = 130 \sim 170^\circ\text{C}$ で伸長した場合、 $\Delta n(\dot{\epsilon}_0; t)$ はいずれの伸長条件でも正を示すことから、いずれの温度でも EB マトリックスが伸長に大きく寄与していると考えられる。この場合、ひずみ硬化現象は特に低 $\dot{\epsilon}_0$ ($= 0.01 \text{ s}^{-1}$) で観察され上述の SEBS の Case II の結果と類似する。

Fig. 15 に各温度における $C(\dot{\epsilon}_0; t)$ の伸長時間依存性を示す。ここで a_T は $T = 130 \sim 170^\circ\text{C}$ において測定された線形粘弾性関数の周波数 ω 依存性を最良に重ね合わせることができる移動因子である (基準温度 $= 130^\circ\text{C}$)。興味あることに 1 本のマスターカーブを描くことができる。高 $\dot{\epsilon}_0$ ($= 1.0 \text{ s}^{-1}$) または低 T (130°C) で伸長した場合、 $C(\dot{\epsilon}_0; t)$ 値は変形初期では PE の文献値^{2), 25)} (図中: $\leftarrow C_{\text{PE}} = 2.2 \times 10^9 / \text{Pa}$) に一致し、その後伸長とともにやや増加する。一方、低 $\dot{\epsilon}_0$ ($= 0.01 \sim 0.1 \text{ s}^{-1}$) または高 T ($160 \sim 170^\circ\text{C}$) で伸長した場合、変形の初期から $C(\dot{\epsilon}_0; t)$ 値は大きく増加して文献値から背離している。伸長した試料 (図中 (a) と (b)) の TEM 観察結果から、 $\epsilon = 2.19$ では PS 球状ドメインが伸長方向に対し約 45° 方向に異方性をもち少し伸長されていることがわかった (Fig. 16a)。このことは、TEM 像の 2 次元フーリエ変換 (FFT) パターンからも理解できる。

大変形試料 (b) では、PS ドメインが伸長方向にシリンダー状で完全に配向して、モルホロジーの転移 (球状 $\rightarrow$ シリンダー状) が起こっていることがわかった。また、伸長と垂直方向に構造の周期性が保持されていることが、FFT パターンからわかる。この原因については今のところ明らかではないが SEBS がシリンダー構造をとりやすいことから、SEBSEB の球状構造は準安定的なもので伸長変形を印加されることで、大変形領域 ($\lambda = 134$) でより安定なシリンダー状に転移するのではないかとの見方をしている。その際、PS 球状ドメインの融解と再結合が進行していると推察される。Fig. 14 に見られるような過剰な $\Delta n(\dot{\epsilon}_0; t)$ はおそらく形態複屈折 $\Delta n_r(\dot{\epsilon}_0; t)$ からの寄与が原因であると考えられる。すなわち、低 $\dot{\epsilon}_0$ /高 T 伸長では PS ドメインの配向とモルホロジーの転移による $\Delta n_r(\dot{\epsilon}_0; t)$ の寄与が大きい³²⁾ ため、SOR が成立しなくなると考えられる。

最近 Kornfield ら³³⁾ はラメラ構造をもつブロックポリマーにずり流動を印加し、ラメラ構造の平行配向過程において SOR が不成立となり、 $C(\omega; t)$ 値が変形速度 ω に対して $C(\omega; t) \sim \omega^{-0.5}$ なる指数関係が成立することを報告している。本研究では変形時間 t ($\sim \omega^{-1}$) に対して PS 球状ドメインが最終的に完全に配向したシリンダー

構造をとる過程において、 $C(\dot{\epsilon}_0; t) \sim (t/a_T)^{0.6}$ なる関係が見いだされた。詳細は現時点では不明確であるが、 $C(\dot{\epsilon}_0; \omega; t)$ 値の時間発展に共通性があるのか否か、興味ある今後の検討課題である。

5 伸長流動下でのポリマーブレンドの相分離構造

5.1 SAN27/PMMA ブレンド

LCST 型相図をもつ S AN27/PMMA (40/60) 混合系 ($T_s = 195^\circ\text{C}$) の伸長流動場での相転移現象について研究した。伸長前に各測定温度にて 110 s 間熱処理をしている。このため、 T_s 以上ではスピノーダル分解 (SD: spinodal decomposition) がいくぶんか進行していることになる。

Fig. 17. Plots of absolute stress optical coefficient $C(\dot{\epsilon}_0; t) (= |\Delta n(\dot{\epsilon}_0; t)|/\sigma(\dot{\epsilon}_0; t))$ vs. tensile stress $\sigma(\dot{\epsilon}_0; t)$ for SAN27/PMMA 40/60 blend at 150°C (below T_s) and 215°C (above T_s). The arrow indicates the calculated value of C ($= -1.2 \times 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$) for one phase blend.

Fig. 17 には $C(\dot{\epsilon}_0; t) = \Delta n(\dot{\epsilon}_0; t)/\sigma(\dot{\epsilon}_0; t)$ 対 $\sigma(\dot{\epsilon}_0; t)$ の関係を示した。相溶している SAN27/PMMA ブレンドを 150°C の 1 相状態で伸長した場合、SOR は成立し、得られた $C(\dot{\epsilon}_0; t)$ 値 ($= -1.2 \times 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$) は計算値とよく一致していた¹⁶⁾。 T_s 以上の温度 (215°C) では $R(\dot{\epsilon}_0; t)$ の符号が正となり SOR は成立しないことがわかった。特に高 $\dot{\epsilon}_0$ ($= 1.0 \text{ s}^{-1}$) よりも、低 $\dot{\epsilon}_0$ ($= 0.1 \text{ s}^{-1}$) において $C(\dot{\epsilon}_0; t)$ 値は SOR から大きく背離している。SD の進行と相分解した変調構造の変形とが競合した複雑な挙動から SOR は成立しないものと考えられる。本系においてもブロックポリマーの場合と同様に相分離構造由来の大きな $\Delta n_r(\dot{\epsilon}_0; t)$ の寄与が考えられる。

Fig. 18 には 215°C で $\dot{\epsilon}_0$ を変化 ($0.01, 1.0 \text{ s}^{-1}$) させ、 $\epsilon = 3.0$ ($\lambda = 20$) まで伸長したときの TEM 観察結果である。SAN27 リッチ相が RuO_4 染色されている。ここで、110 s 間熱処理は SD における換算時間 τ ($\equiv D_{\text{app}} q_{m,0}^2 t$) (D_{app} : SD の初期過程における見かけの拡散係数, $q_{m,0}$: SD 初期の形成される特徴的ゆらぎの大きさ) では 0.96 と見積もられ、相分離機構では初期過程に対応している。ドメイン形態が変形速度によってまったく異なっている。低 $\dot{\epsilon}_0$ ($= 0.01 \text{ s}^{-1}$) 伸長された試料 (b) (伸長時間: 300 s) では、伸長方向に対して垂直方向に SD に特徴的な構造の周期性が保持されていることが、TEM 像の FFT パターンからわかる。一方、高 $\dot{\epsilon}_0$ ($= 1.0 \text{ s}^{-1}$) で伸長された試料 (a) (伸長時間: 3 s) は、ドメインの配向が大で周期性は消失し、フィブリル構造に転移している。また、ドメイン配向の大きな (a) の方が、低 $\dot{\epsilon}_0$ ($= 0.01 \text{ s}^{-1}$) で伸長された (b) よりも $\Delta n_r(\dot{\epsilon}_0; t)$ の寄与が小さいことが明らかとなった¹⁶⁾。この理由として、外場である変形速度 $\dot{\epsilon}_0$ と SD の相分離速度 $1/\tau$ ($\equiv D_{\text{app}} q_{m,0}^2$) の大小関係がずり流動場^{34), 35)} のみならず伸長流動場においても重要であると考えられる。 215°C

Fig. 18. TEM micrographs showing the x-y plane of elongated SAN27/PMMA blend at 215°C with (a) $\dot{\epsilon}_0 = 1.0 \text{ s}^{-1}$ up to $\epsilon = 3.0$ and (b) $\dot{\epsilon}_0 = 0.01 \text{ s}^{-1}$ up to $\epsilon = 3.0$.

Fig. 19. Changes in morphology of phase separated SAN27/PMMA blend before (left side) and after elongation at 205 and 215°C with $\dot{\epsilon}_0 = 0.1\text{--}1.0\text{ s}^{-1}$ under different τ . Each TEM micrograph locates on the dimensionless Hencky strain $a_T \dot{\epsilon}_0 / (1/t_c)$ vs. τ map.

における $1/t_c$ は LS 測定から 0.008 s^{-1} と見積もられている。低 $\dot{\epsilon}$ ($=0.01\text{ s}^{-1}$) 伸長では $1/t_c \cong \dot{\epsilon}_0$ なる条件と伸長時間が 100 倍大なことから SD が流動中に進行していることが推測される。そのため 2 相の濃度 (屈折率) 差が時間とともに拡大して形態変化より濃度差で大きな $\Delta n_f(\dot{\epsilon}_0; t)$ が発生しているものと解釈できる。一方、高 $\dot{\epsilon}_0$ ($=1.0\text{ s}^{-1}$) 伸長下では $1/t_c \ll \dot{\epsilon}_0$ なる条件が成立しており、おそらく SD の進行よりも構造の変形が支配的に起こるものと推測される。

異なる温度と τ および $\dot{\epsilon}_0$ が形態変化に与える影響を調べるために、205°C にて、 $\tau=0.078$ (SD のごく初期過程に対応) の試料を伸長 ($\epsilon=3.0$) した結果を 215°C の結果と併せて Fig. 19 に示した。

Fig. 19 は τ と換算伸長ひずみ速度 $a_T \dot{\epsilon}_0 / (1/t_c)$ なる物理量で整理したマップ上の対応位置に TEM 像を示したものである。左端の (a) と (d) は伸長前の形態である。ここで、 a_T は 1 相領域 ($T=150\text{--}190^\circ\text{C}$) において測定された線形粘弾性関数の ω 依存性から得られたシフト

因子である^{*2}。異なる温度における $\dot{\epsilon}_0$ の効果を換算している (基準温度 $=205^\circ\text{C}$)。 $\dot{\epsilon}_0=0.1\text{ s}^{-1}$ で伸長された試料 (b) にはフィブリル構造が観察されるが、高 $\dot{\epsilon}_0$ ($=1.0\text{ s}^{-1}$) で伸長された試料 (c) ($a_T \dot{\epsilon}_0 / (1/t_c) \sim 10^3$) においては 2 相の濃度差は明確には現れず、伸長流動誘起相溶化 (elongational flow-induced mixing) 現象が観察された。全体を眺めて見ると、 $a_T \dot{\epsilon}_0 / (1/t_c)$ が大きくなるにつれて SD の進行を抑制し、フィブリル構造に転移させることがわかり、より大きな $a_T \dot{\epsilon}_0 / (1/t_c)$ ではむしろ流動場³⁵⁾と同様に流動誘起相溶化をひき起こすものと推察される¹⁶⁾。

5.2 溶融 LLD-HDPE の形態複屈折

EFOR は微妙な屈折率差をもった多相系液体の $\Delta n_f(\dot{\epsilon}_0; t)$ も測定できることから⁹⁾、筆者は LLD-HDPE の溶融状態での相分離の測定に応用した。また、通常の LDPE ($T_m=109^\circ\text{C}$) と超高分子量 PE (UHMWPE: $M_w=2.0 \times 10^6$, $T_m=144^\circ\text{C}$) の 90/10 ブレンド²⁵⁾ について、両者の融点以上の 140°C にて測定を行って比較した。

長鎖分岐をもつ LDPE に UHMWPE を 10 wt% 程度までブレンドした系は均一系であることが確かめられている。Fig. 20 の LDPE/UHMWPE (90/10) ブレンドにおける 140°C での $C(\dot{\epsilon}_0; t) = \Delta n(\dot{\epsilon}_0; t) / \sigma(\dot{\epsilon}_0; t)$ 対 $\sigma(\dot{\epsilon}_0; t)$ の関係を見ると、広い範囲で SOR がほぼ成立しており、しかも、 $C(\dot{\epsilon}_0; t)$ 値はむしろ流動下で決定された値

*2 本来は、2 相領域で得られた線形粘弾性関数を重ね合わせて a_T を求めるべきであるが、 T_c 以上では測定中に SD が進行する。ずり流動場での相分離³⁵⁾を議論しなければならず、この場合 a_T を正確に評価することは困難である。本実験では、異なる温度の効果を比較する目的で 1 相領域の a_T を代用した。

Fig. 20. The stress optical coefficient $C(\dot{\epsilon}_0; t) \equiv (\Delta n(\dot{\epsilon}_0; t)/\sigma(\dot{\epsilon}_0; t))$ for (a) LDPE/UHMWPE 90/10 blend, and (b) LLD-HDPE obtained at 140°C. The arrow in each panel indicates $C = 2.2 \times 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$ reported for shear flow experiments.

(図中←: $C_{PE} = 2.2 \times 10^9 / \text{Pa})^{2), 25)}$ に一致している。

一方, TREF によって HDPE 成分 (約 16 wt%) の存在が確認された LLD-HDPE では, 線形粘弾性関数の ω 依存性は通常の均一系高分子液体と同様の振舞いを示し, 従来, 相溶系であるとされてきた。しかし, Fig. 20 を見ると, 伸長流動下では特に $\Delta n(\dot{\epsilon}_0; t)$ が非常に複雑な挙動を示す。事実, この系では $C(\dot{\epsilon}_0; t)$ 値は文献値から大きな背離を示し, SOR は成立していない。

LLD-HDPE はわずかに 1 次構造の異なる成分のブレンドと考えられるがこのような系では, 成分間の屈折率, 電子密度などの差が小さいため通常の散乱法などでは相溶・非相溶の判定がむずかしい。しかし, この LLD-HDPE では熔融状態でも LLDPE-成分と HDPE-成分とが, LLDPE 中のコモノマー成分 (1-オクテン) のために液液相分離していると推測される。屈折率の差は小さくても非等方的な HDPE-ドメインの配向による過剰な $\Delta n(\dot{\epsilon}_0; t)$ の寄与が $C(\dot{\epsilon}_0; t)$ 値を引き上げていると考えられる。成分間の屈折率, 電子密度などの差が小さいポリマーブレンドの相溶・非相溶の判定に利用可能と考えられる³⁶⁾。

6 伸長粘度を用いた粘塑性材料モデルの提案と CAE への応用

高分子液体の伸長変形挙動の正確な数式モデルはブローや真空成形加工のシミュレーションには不可欠の基礎式であるが, この分野の CAE は射出成形^{37), 38)} のそ

Fig. 21. Temperature dependence of n' , m' , and w for Eq. (7). The solid lines are the approximation of the least square method.

Fig. 22. Comparison of $\sigma(\dot{\epsilon}_0; t)$ vs. ϵ relations for ABS material with five different strain rates $\dot{\epsilon}_0 = 0.01 \sim 1.0 \text{ s}^{-1}$ at 170°C with those of the calculated results obtained by Eq. (7).

れと比べるとかなり遅れをとっているのが現状である。しかし, RME の登場で, ささまざまな高分子材料の幅広い範囲の温度・ひずみデータが収集可能となり, 最近では得られた結果を用いてシミュレーションが可能になりつつある^{20), 21)}。筆者は ABS を試料として伸長粘度を測定し, 新しい粘塑性材料構成式を提案して真空成形のシミュレーションを行い, 実際の成形結果と比較検討した。

$T = 150 \sim 200^\circ\text{C}$, $\dot{\epsilon}_0 = 0.001 \sim 1.0 \text{ s}^{-1}$ の範囲で測定された結果を用いて, $\sigma(\dot{\epsilon}_0; t)$ 対 ϵ および $\dot{\epsilon}_0$ の関係, さらにひずみ硬化現象も考慮したモデル式として (7) 式を提案した²¹⁾。

$$\sigma(\dot{\epsilon}_0; t) = k \epsilon^{n'} \dot{\epsilon}_0^{m'} e^{-w \log \epsilon} \quad (7)$$

ここで, k は定数, n' は $\dot{\epsilon}_0 = 1.0 \text{ s}^{-1}$ における $\sigma(\dot{\epsilon}_0; t)$ 対 ϵ の対数プロットの傾きであり, m' は $\epsilon = 1.0$ のときの $\sigma(\dot{\epsilon}_0; t)$ 対 $\dot{\epsilon}_0$ の対数プロットの傾きである。 w は (8) 式から求められる定数である。

Fig. 23. (a) Dimensions of 1/4 of the mold for vacuum forming operation (unit=mm) and (b) temperature distribution of the ABS sheet at 195°C before operation.

Fig. 24. Final thickness distribution simulated by 3-dimension FEM analysis via viscoplastic material model at 195°C.

$$w = \frac{(\partial \log \sigma(\dot{\epsilon}_0; t) / \partial \log \epsilon)_{\dot{\epsilon}_0} c' - n'}{\log c'} \quad (c' \neq 1) \quad (8)$$

ここで、 $(\partial \log \sigma(\dot{\epsilon}_0; t) / \partial \log \epsilon)_{\dot{\epsilon}_0}$ は $\dot{\epsilon}_0 \neq 1.0 \text{ s}^{-1}$ における任意定数 c' であるときの $\sigma(\dot{\epsilon}_0; t)$ 対 ϵ のプロットの傾きであり、この値は実験によって得られる。 k, n', m' そして w はそれぞれ T の函数 ($k=a_1 T^{b_1}, n'=a_2+b_2 T, m'=a_3+b_3 T, w=a_4+b_4 T$) になっている。本実験で得られた値は $a_1=4.24 \times 10^{25}, a_2=3.318, a_3=-0.216, a_4=0.899, b_1=-8.880, b_2=-0.014, b_3=0.0045, b_4=-0.0038$ であった²¹⁾。

Fig. 21 に各パラメーターの T 依存性を示す。そして、Fig. 22 には 170°C における実測値と (7), (8) 式および Fig. 20 の T 依存性を使って計算した結果 (図中の実線と破線) を比較してある。両者には良い一致が見られ、計算モデルが妥当であることがわかる。これらの結

Fig. 25. Comparison of thickness vs. distance (unit=mm) relations with the simulated results along (a) A and B directions and (b) C direction for vacuum forming ABS sheet at 195°C.

果と粘塑性構成式からなる3次元有限要素法 (FEM: finite element method) (PBLow3D) にて、真空成形品の厚み分布を解析した。FEM 解析では単軸材料モデル (7) 式を3次元に拡張するために、Levy-Mises の流れ則³⁹⁾ (9) 式を用いて計算した。

$$\sigma'_{ij} = \frac{2\bar{\sigma}(\bar{\epsilon}_0, \bar{\epsilon}, T)\bar{\epsilon}_{ij}}{3\bar{\epsilon}_0} \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (9)$$

ここで、 $\sigma(\bar{\epsilon}_0, \bar{\epsilon}, T)$ は相当応力、 $\bar{\epsilon}_0$ は相当ひずみ速度、 $\bar{\epsilon}$ は相当ひずみでそれぞれ (10)~(12) 式によって見積ることができる。

$$\sigma(\bar{\epsilon}_0, \bar{\epsilon}, T) = \sqrt{\frac{3\sigma'_{ij}\sigma'_{ij}}{2}} \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (10)$$

$$\bar{\epsilon}_0 = \sqrt{\frac{2\dot{\epsilon}_{0ij}\dot{\epsilon}_{0ij}}{3}} \quad (11)$$

$$\bar{\epsilon} = \int_0^t \bar{\dot{\epsilon}} dt \quad (12)$$

Fig. 23 には成形金型の 1/4 カット図 (Fig. 23a) と成形前のシート (厚み: 1.53 mm) の温度分布 (Fig. 23b) が示してある。場所により 5°C 程度の温度分布があることを確認した。FEM シミュレーションにおいては、均一温度 195°C とし、2025 の shell 要素にて FEM 解析した。Fig. 24 には最終成形品の厚み分布の結果を示す。成形品はコーナー部分で肉薄になっており、特に、隅 (C 方向) において厚みが 0.2 mm 程度まで減少している。Fig. 25 は A, B, および C の 3 方向について実測値と比較した結果である。いずれの方向においても解析結果は実測値をよく反映していることがわかる。(7) 式と粘塑性構成式 (9) 式の適応性をさらに拡張するために、現在、ひずみ硬化性の強い PET のブロー成形過程におけるシミュレーションも検討している⁴⁰⁾。

7 おわりに

伸長流動場における相構造形成の研究は始まったばかりであり、未解決の問題を多く含んでいる。高分子加工のプロセスの解析には必須の研究であると同時に、工学と物理学の境界領域であり魅力的かつ挑戦的な研究分野である。特に開放系・非線形大変形領域で成形加工と対応された研究に今後注力されていくであろう。そこでは筆者の思い及ばない新しい現象が潜んでいるに違いない。

現象を正確に理解した上で、学問的な観点 (分子論、熱力学とレオロジー) からの相構造制御を高分子液体に対して行われることが肝要である。

謝 辞 本稿は豊田工業大学大学院工学研究科の小高忠男教授のご指導のもとに行った一連の研究成果をまとめたものであり、小高教授ならびに共同研究に携わっていただいた、東京工業大学工学部の井上 隆教授、東京大学生産技術研究所の中川 威雄教授、Friedrich-Alexander 大学の H. Münstedt 教授、北陸先端科学技術大学院大学の野島修一助教授、理化学研究所素形材工学の牧野内昭武博士、ならびに王 松博士に感謝の意を表します。

文 献

- 1) A. I. Nakatani and M. D. Dadmun, Ed., "Flow-Induced Structure in Polymers", ACS Symp. Ser. 579, American

Chemical Society, Washington, D.C. (1995).

- 2) H. Janeschitz-Kriegl, "Polymer Melt Rheology and Flow Birefringence", Springer-Verlag, New York, N.Y. (1983).
- 3) R. S. Stein, *Polym. J.*, **17**, 289 (1985).
- 4) G. G. Fuller, "Optical Rheometry of Complex Fluids", Oxford Univ Press, New York, N.Y. (1995).
- 5) K. Koyama and O. Ishizuka, *J. Polym. Sci., B, Phys.*, **27**, 297 (1989).
- 6) C. J. S. Petrie, "Elongational Flows", Pitman, New York, N.Y. (1979).
- 7) J. Meissner, *Rheol. Acta*, **8**, 78 (1969).
- 8) J. Meissner and J. Hostettler, *Rheol. Acta*, **33**, 1 (1994).
- 9) T. Kotaka, A. Kojima, and M. Okamoto, *Rheol. Acta*, **36**, 646 (1997).
- 10) M. Okamoto, H. Kubo, and T. Kotaka, *Polymer*, **39**, 501 (1998).
- 11) M. Okamoto, H. Kubo, and T. Kotaka, *Polymer*, **39**, 3153 (1998).
- 12) H. Kubo, M. Okamoto, and T. Kotaka, *Polymer*, **39**, 4827 (1998).
- 13) M. Okamoto, H. Kubo, and T. Kotaka, *Macromolecules*, **31**, 4223 (1998).
- 14) M. Okamoto, H. Kubo, and T. Kotaka, *Polym. Prepr., Jpn.*, **47**, 1000 (1998), *Macromolecules*, submitted (1999).
- 15) Y. Kano, M. Okamoto, and T. Kotaka, *Polymer*, **40**, 2459 (1999).
- 16) Y.-H. Kim, M. Okamoto, and T. Kotaka, *Polym. Prepr., Jpn.*, **47**, 2662 (1998), *Macromolecules*, submitted (1999).
- 17) M. Okamoto, A. Kojima, T. Kotaka, and H. Münstedt, *Macromolecules*, **31**, 5158 (1998).
- 18) M. Okamoto, A. Kojima, T. Kotaka, and S. Nojima, *Macromolecules*, submitted (1999).
- 19) A. Kojima, M. Okamoto, T. Kotaka, and S. Nojima, *Macromolecules*, submitted (1999).
- 20) S. Wang, A. Makinouchi, M. Okamoto, T. Kotaka, and T. Nakagawa, *J. Mater. Process. Technol.*, in press (1999).
- 21) S. Wang, A. Makinouchi, M. Okamoto, T. Kotaka, and T. Nakagawa, *J. Mater. Sci.*, in press (1999).
- 22) C. Gabriel, J. Kaschta, and H. Münstedt, *Rheol. Acta*, **37**, 7 (1998).
- 23) F. T. Trouton, *Proc. R. Soc.*, **A77**, 426 (1906).
- 24) W. Yau and R. S. Stein, *J. Polym. Sci.*, **A2-6**, 1 (1968).
- 25) M. Okamoto, A. Kojima, and T. Kotaka, *Polymer*, **39**, 2149 (1998).
- 26) D. S. Ryu, T. Inoue, and K. Osaki, *Polymer*, **39**, 2515 (1998).
- 27) A. Keller, E. Redemonte, and F. M. Willmouth, *Nature*, **225**, 538 (1970).
- 28) H. Kodama and M. Doi, *Macromolecules*, **29**, 2652 (1996).
- 29) T. Takahashi, H. Toda, K. Minagawa, J. Takimoto, K. Iwakura, and K. Koyama, *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**, 411 (1995).
- 30) C. C. Honeker and Thomas, E. L., *Chem. Mater.*, **8**, 1702 (1996).
- 31) J. Yonezawa, K. Katou, and K. Suda, *Polym. Prepr., Jpn.*, **46**, 962 (1997).
- 32) T. P. Lodge and G. H. Fredrickson, *Macromolecules*, **25**,

- 5643 (1992).
- 33) M. Rangaramanujam and J. A. Kornfield, *Macromolecules*, **27**, 1177 (1994).
 - 34) T. Takebe and T. Hashimoto, *Polym. Commun.*, **29**, 227 (1998).
 - 35) T. Takebe, R. Sawaoka, and T. Hashimoto, *J. Chem. Phys.*, **91**, 4369 (1989).
 - 35) K. Matsuzaka, H. Jinnai, T. Koga, and T. Hashimoto, *Macromolecules*, **30**, 1146 (1997).
 - 36) M. Okamoto, Y-H. Kim, T. Kotaka, C. Gabriel, and H. Münstedt, in preparation.
 - 37) L. T. Manzione, "Application of Aided Engineering in Injection Molding", Hanser, Munich (1987).
 - 38) M. Okamoto, Y. Shinoda, N. Kinami, and T. Okuyama, *J. Appl. Polym. Sci.*, **57**, 1055 (1995).
 - 39) S. Wang, A. Makinouchi, M. Okamoto, T. Kotaka, M. Maeshima, N. Ibe, and T. Nakagawa, Proceedings of the Numiform '98 (1998, 6, Netherlands), p. 441.
 - 40) S. Wang, A. Makinouchi, M. Okamoto, T. Kotaka, T. Tosa, T. Kidokoro, and T. Nakagawa, Proceedings of the ANTEC '99 (1999, 5, U.S.A.), p. 977.

[Comprehensive Papers]

Structure Development of Polymeric Liquids under Elongational Flow

Masami OKAMOTO*¹

*¹*Advanced Polymeric Materials Engineering, Graduate School of Engineering, Toyota Technological Institute (Hisakata 2-12-1, Tempaku, Nagoya, 468-8511 Japan)*

With an intention of studying dynamic structure in polymeric liquids under elongation, we developed *Elongational Flow Opto-Rheometry* (EFOR) which enabled us to achieve simultaneous measurements of transient tensile stress $\sigma(\dot{\epsilon}_0; t)$ and birefringence $\Delta n(\dot{\epsilon}_0; t)$ as a function of time t under uniaxial elongation with constant strain rates. The EFOR is essentially Meissner's melt elongational rheometer (RME) combined with a high precision birefringence apparatus. With this EFOR we examined the validity of *stress-optical* rule (SOR) and the *strain-induced hardening* in some polymeric liquids under elongation. The EFOR is also powerful especially when combined with other *ex situ* structure-analysis techniques such as Rayleigh scattering (LS), small-angle X-ray scattering (SAXS), transmission electron microscopy (TEM), and thermal analysis in elucidating the internal structure development under elongation. This study describes its application, combined with LS, SAXS, TEM, and dynamic thermal analysis, to supercooled semicrystalline polymers, polymer blends, and block copolymers. Furthermore, we introduced our viscoplastic material model of polymeric liquids for 3-dimension FEM (finite element method) analysis on the vacuum forming process.

KEY WORDS Elongational Flow / Structure Development / Elongational Flow Opto-Rheometry / Birefringence / Polymeric Liquid / Polymer Blend / Block Copolymer / Structure Analysis / Viscoplastic Material Model / Finite Element Method / Polymer Processing /

(Received April 1, 1999; Accepted April 26, 1999)

[*Kobunshi Ronbunshu*, **56**(8), 508—523 (1999)]