溶融体基本特性

古 市 謙 次*・村 瀬 浩 貴*・野々村 千 里*

1. はじめに

高分子液体の基本特性において、からみ合いと結晶化は学問的のみならず成形加工の観点からも極めて重要である。現在、これら2つの現象を矛盾なく記述する理論的枠組みは存在していないが、結晶を利用したからみ合い制御や、結晶化を通じてからみ合いの理解を深めようとする研究が多数行われている。また、溶融体の基本特性を知る上で、レオロジー測定は欠かすことのできない手段であるが、近年、レオメーター治具内の流れの可視化実験から、興味深い現象が次々と見出されている。そこで本稿では、からみ合いと結晶化、レオロジー測定を中心として、筆者らが興味を持った文献を紹介する。

2. レオメーター内流動の可視化実験

アクロン大学のWangらのグループは、レオメーター治具内における高分子液体の流れ場を直接観察し、得られた新たな知見を矢継ぎ早に発表している。彼らの方法は、Particle Track Velocimetric法(PTV)と呼ばれ、微粒子を含んだ高分子液体にレーザーを当て流れの様子を可視化する方法である。従来、レオメーターを使用する場合、治具内の流れと変形は均一であるとして、実験や理論構築がなされてきた。しかし、可視化の結果は、Newton流体では成立するこれらの前提が、単分散ポリブタジエン溶液では必ずしも成立していないことを明らかにした。

一つの例として、スタートアップせん断流測定がある。観測結果によると、せん断速度を $\dot{\gamma}=5\text{ s}^{-1}$ (非ニュートン領域に対応)とした場合、実験開始直後には均一であった治具内の速度勾配が、第一法線応力のオーバーシュート開始前後において不均一になることが明らかになった¹⁾。なお、速度勾配の空間的な不均一性は、応力が定常に達した後にも維持されることが確認されている。

もう一つの興味深い可視化実験の結果として、シェアバンドの出現がある。Tapadiaらは、レオメーターにより周期的に振動する大ひずみのせん断変形(LAOS)を ω_c (クロスオーバー周波数:貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' が交差する周波数)よりも大きな周波数で与えた場合、振幅が臨界値($\gamma_0=1$)を超えるとシェアバンドが出現するこ

とを確認した²⁾。この実験では、治具内のサンプルが大きな速度勾配を持つ流れやすい層(粘度小)と、小さい速度勾配(粘度大)を持つ流れにくい層の二つに分離することが観察された。つまり、サンプルに加わるひずみが場所により異なる結果が得られたことになる。速度勾配が大きい層の最終的な厚みは周波数に依存せず、振幅が大きいほどその割合が大きくなることがわかった。一方、振幅が一定の場合、周波数が大きいほど層の成長速度が大きくなる傾向が見られた。同様なシェアバンドは、ひずみを瞬間的に印加するステップせん断変形においても見出されている³⁾。

以上のように可視化実験の結果は、高分子溶液の緩和時間よりも速い変形を与えた場合、治具内に不均一な流れ場が現れることを示している。Wangらは空間不均一性の起源が、高分子のからみ合いの形成と消失(entanglement-disentanglement transition)に関連していると主張している。しかし、不明な点が多いためポリブタジエン溶液以外での可視化を含めた実験、理論、シミュレーションによる多角的な検証が必要である。また、これらの現象の解明は、今後のレオロジーの発展を大いに促すと期待される。

3. 高分子のからみ合い

からみ合い点間分子量 M_e は、化学種と温度により決まり、高分子の運動性を支配する重要なパラメータである。直鎖高分子の場合、分子量 $M_c=2M_e$ を臨界値として運動性が劇的に変化し、からみ合い転移と呼ばれる現象が起る。対して、低密度ポリエチレンなど複雑な分岐構造を持ち、かつ産業的にも重要な高分子のからみ合い転移条件は自明ではない。Kunamaneniらは、ABとAB₂型のモノマーを用いてhyper branched polymer(HBP)を合成し、からみ合い転移と高分子構造の関係を系統的に調べた⁴⁾。彼らは、分岐点間の分子量 M_x が M_e よりわずかに下回る分岐度10%のH10($M_x<M_e$)と、 M_e を上回る分岐度1%のH1($M_x>M_e$)の2系統のサンプル群を準備し、線形レオロジーの周波数分散を測定した。測定の結果、H10は分子量に関わらずからみ合いに起因するゴム状平坦領域を持たないことが明確となった。一方、H1は平坦領域を有し、分子量が大きい場合にはその存在が明瞭になることが示された。以上より、著者らはHBPのからみ合い転移が $M_x\approx M_e$ を条件とし、高分子ゲルや加硫ゴム等と同様であると結論付けている。

平衡状態における高分子溶融体のからみ合いの分布は、エントロピー最大化の要請から均一となる。一方で固体状

* Furuichi, Kenji/Nonomura, Chisato/Murase, Hiroki
東洋紡績(株) 総合研究所
大津市堅田 2-1-1 (〒520-0292)
2007.5.21 受理

図1 絡み合い分布の異なる結晶の模式図。(a)結晶と非晶の絡み合い分布がメルト後には失われている状態(均一溶融体)。(b)制御された重合により絡み合いが解きほぐされた結晶構造。早い昇温では急激なエントロピーの上昇により均一溶融体になる。遅い昇温では、分子鎖は結晶領域から繰り出され絡み合いを形成するが、結晶の多くは残存し、141°Cを超えて溶融した部分は無絡み合い領域を形成して不均一溶融体となる⁶⁾。

態における結晶性高分子は、結晶部にからみ合いが無いのに対して、非晶部にはからみ合いが存在するため分布が不均一となっている。したがって溶融直後、からみ合いは空間的に不均一な分布となるため、溶融体は非平衡状態となる。Rastogiらは、重合直後の超高分子量ポリエチレン結晶を利用して、絡み合い密度に空間的不均一が存在する「不均一溶融体 (heterogeneous melt)」を作り出した³⁾。絡み合いの程度は、触媒種や重合条件により異なるため、不均一溶融体の状態もこれらの条件に応じて変化する。さらには、重合直後の状態からどのように溶融させるかにも依存し、一分間に10 K以下の遅い昇温速度で融解を行うと、絡み合いの均一化に一昼夜以上を要するほどの不均一溶融体が得られる(図1)。不均一溶融体の際立った特徴として、再結晶化した固体の高い延伸性が挙げられる。特に、溶媒を用いることなく固体の延伸性を制御できる点は興味深いといえる。また、Lippitsらは、単一分子からなるポリエチレン結晶を用いて、からみ合いの無い状態からレオロジー特性がどのように時間変化するか検討している⁶⁾。著者らは溶融後、平坦部弾性率が平衡値に達するまでの時間を Build-up time と定義した。Build-up time の測定結果は、分子量の3乗に比例し、レプテーション運動によりからみ合いの形成が進行することを明確に示した。ところが溶融直後の高分子は、平衡状態よりも運動性が大きいことも確認されている。この事実は、分子の拘束(からみ合い)が少ないことを反映していると予想されるが、NMR など

を用いた詳細な検証が必要であろう。Yamazakiらも、低温溶液重合後のポリエチレンに絡み合いが無いことを利用して、結晶化のキネティックスの観測により絡み合いの形成過程を考察している⁷⁾。核形成は溶融時間が長いほどスローダウンするため、絡み合い形成の敏感なモニターとなる。そこで著者らは、からみ合いの無いポリエチレンを平衡融点以上で一定時間熱処理した後、結晶化温度にて等温結晶化を実施し、核形成速度を調べた。その結果、核生成速度の溶融時間依存性には、2段階の過程が存在することが明らかとなった。著者らは、溶融直後の比較的核生成速度が速い時間領域では分子鎖の単純なねじれ (twist) や結び目 (knot) が生成しており、時間が経過するとより複雑なループや結び目が生成するために核生成が遅延すると考えた。

高分子液体のゼロせん断粘度 η_0 のからみ合い数に対する依存性は $\eta_0 \propto Z^{3.4}$ 、であることが知られている。ところが、Doi-Edwardsの管模型による予測は $\eta_0 \propto Z^3$ となる。両者の違いは、分子鎖長の揺らぎ (contour length fluctuation: CLF) を用いて説明され、3.4乗から3乗への変化は、 $Z=200$ 前後と理論的に予測されている⁸⁾。Liuらは、改めてCLFの影響を調べるために、 η_0 よりも測定が容易な平坦部弾性率 G_N^0 を多数のレオロジーデータから異なる方法で計算した⁹⁾。その結果、 G_N^0 は $Z=30$ 前後でCLFを考慮しない場合の値と一致することが判明した。したがって、既存の理論はCLFの効果を大きく見積もり過ぎることになる。著者らは、 $\eta_0 \propto Z^{3.4}$ となる原因がCLFのみでは説明できず、この問題は完全には決着していないと述べている。一方、Masubuchiらは、からみ合いネットワークの粗視化分子シミュレーションを用いて、 G_N^0 のZ依存性について調べ、実験と良く一致する結果を得た¹⁰⁾。一致の原因としてMasubuchiらは、からみ合いに寄与しない分子鎖末端 (dangling ends) の存在を挙げ、Zが小さい場合には、 G_N^0 への影響が大きいと結論付けている。

4. セグメント運動と時間温度換算則の破綻

Inoueは、レオロジー測定に応答する粘弾性セグメントの分子量 M_s と、高分子のKuhnセグメントの分子量 M_K の関係について論じている¹¹⁾。 M_s は、高周波数領域におけるレオロジー測定と修正応力-光学則から得られる動的な量なのに対し、 M_K は高分子の構造により決まる静的な統計量である。著者は、微小変形に対して、セグメントの配向が擬アフィン変形(配向のみアフィン変形に従う変形)になると仮定すると粘弾性セグメントとKuhnセグメントが一致することを示した。高分子溶融体では、この仮定が成立し $M_s \approx M_K$ となることが実験により明らかにされている¹²⁾。一方、高分子溶液では擬アフィン変形の仮定が成立せず、 M_s が M_K よりも5倍程度大きくなる。Larsonは、希薄溶液系において両者の不一致を説明する理論¹³⁾を提案している。理論によれば、非アフィン変形の起源は、高分子と溶媒分子の運動性の違いが、変形によるセグメントの構造変化を制限するからである。しかし、Inoueらが対象とした微小変形領域(応力-光学則が成立する領域)において、比較的大きい動きを伴うセグメントの構造変化が、微小な初期配向のために必要かどうかは明らかでなく、さ

らなる研究が望まれている。

異なる緩和プロセス（レプテーションやラウス緩和等）であっても、緩和時間が同じ温度依存性を持つならば時間温度換算則は成立する。この原理はレオロジー測定において大変有用であるため、幅広く使用されている。しかし、ガラス転移温度 T_g 近傍では、時間温度換算則が破綻することも古くから知られた事実である。そこで Ding らは、セグメントの緩和時間 τ_a と鎖の緩和時間 τ_n を誘電緩和で調べ、両者の温度依存性の違いの検証と高分子間の比較を実施した¹⁴⁾。比較検討の結果、 $\tau_a \sim 10^{-7} \sim 10^{-5}$ s となった時点から、高分子の種類に関わらず τ_a と τ_n が異なる温度依存性を示し始めることが明らかになった。この傾向は、脆い高分子（ポリスチレンなど）ほど顕著であり、時間温度換算則の破綻の度合いが大きい。一方、鎖全体の緩和時間 τ_n は、 T_g/T に対してプロットした場合、 τ_a と比較して普遍的な温度依存性を示した。これらの実験結果から著者らは、モノマー摩擦係数の温度依存性を記述する現在のモデルを再考する必要があるとしている。

5. 溶融体の流動誘起結晶化

高分子の絡み合いという重要な溶融体基本構造は、静置状態ではその特徴はあらわではなく、上述の結晶化過程や流動などの外場下で明らかになる。その観点において、流動結晶化という現象の解明を通じて溶融体基本構造を理解することは大いに意義があると考え、最近のこの分野のトピックスを紹介する。

Ogino らは、偏光解消光散乱、小角 X 線散乱、小角中性子散乱を用いてアイソタクティックポリスチレン (i-PP) の流動結晶化挙動を詳しく観測した¹⁵⁾。これらの波長の異なる量子ビームを用いて散乱挙動のせん断速度依存性を観察した結果、2種類の臨界せん断速度を見出した。流動印加後に散乱が現れるまでの誘導時間に関する臨界せん断速度と、散乱の異方性が現れ始める臨界せん断速度である。後者は常に前者よりも高い値をとった。2つの臨界せん断速度は、結晶核形成と配向緩和との関係より理解され、マイクロメートルオーダーの大きな空間スケールに配向の影響が及ぶためには、核形成を加速しうるせん断流動よりも高いせん断速度が必要であることを示している。

流動結晶化において、流動印加後に平衡融点以上に長時間保持しても消滅しない「長寿命の」前駆構造が発現することが以前より指摘されている。Somani らは、i-PP を 165℃ から 215℃ の範囲でせん断流動を印加し、印加後の小角 X 線散乱、広角 X 線回折を観測した¹⁶⁾。ちなみに i-PP の α 結晶の静置状態での平衡融点は 185~210℃ である。静置での平衡融点よりも低い温度範囲 (165℃~180℃) では、流動印加後に配向構造が現れた。185℃ では流動印加後 1 時間が経過しても何も散乱は現れなかったが、室温まで冷却すると配向結晶成分が現れた。一方、195, 205, 215℃ では流動停止後も室温冷却後も配向成分は現れなかった。さらに彼らは、小角散乱を配向成分と無配向成分に分離して解析し、その強度比の依存性を求め、一種の相図を作成した (図 2)。この相図は一見奇妙な形をしている。155℃ 以上の領域では温度の上昇に従って配向成分が減少している。これは、温度の上昇に従い配向緩和が早くなった結果

として理解できる。ところが、155℃ 以下の温度では、温度の上昇に従って配向成分が増加しており、配向緩和の温度依存性の観点からは理解し難い。彼らは、平衡融点よりも低い 155℃ 以下の温度では、配向成分と未配向成分が競合して結晶化し、温度が低いほど未配向成分の結晶化が主になるためにこのような相図になると推定している。

Zuo らは、ポリエチレンの長寿命前駆構造の熱安定性と分子量の関係について検討した¹⁷⁾。分岐を持つ低分子量ポリエチレン (LMWPE: 重量平均分子量 5.3 万) に対して 2% ほど超高分子量ポリエチレン (HMWPE: 重量平均分子量 150 万) を添加した。この HMWPE の濃度は絡み合いの臨界濃度よりも大きい濃度であり、UMWPE 同士は絡み合っている。実験は、LMWPE の融点 116℃ よりも高温の 125℃ で実施しているため、LMWPE は溶媒的に振る舞い、結晶化には関与しない。125℃ で流動結晶化させた後、温度を上昇させて構造の熱安定性を小角 X 線散乱 (SAXS) により観測した。SAXS にはシシに由来する散乱と、カバブに由来する散乱が現れた。シシの部分は昇温により融解した後も伸張した状態を維持しており、温度を下げると再び配向結晶化する。彼らの結果は、配向した前駆構造の形成には高分子量成分の存在が重要であることを示した点で興味深い。

Martins らは、i-PP の平衡融点以上の温度でせん断流動を加え、その後結晶化温度に降温して結晶化挙動を観測する方法で前駆構造の挙動を調べた¹⁸⁾。結晶化速度は、印加したせん断速度および歪み量の上昇と共に加速する。特に、せん断速度に関わらず、ほぼ同じ歪み量で結晶化速度が飽和することを見出した。また、せん断流動印加時の温度が高いほど、結晶化速度はスローダウンするが、飽和する歪み量は小さくなることも見出した。これは、温度が高いほど、長寿命前駆体が流動印加直後に現れてしかもサイズが小さいことを示している。また彼らは、せん断流動印加前後で線形粘弾性測定を実施し、せん断印加後のレプテーション時間が印加前の約 1/3 に短くなっていると指摘した。レプテーション時間の比が、絡み合いの量比に比例

図 2 i-PP の流動誘起結晶の相図¹⁸⁾

すると考えると、流動下の定常状態では絡み合い量がせん断印加前の1/3に減少していることを示している。彼らは、この現象が本稿でも取り上げたWangらの提案するentanglement-disentanglement transitionに関与すると推定した。前駆構造の分子論的な形成機構はいまだ解明されていないが、流動下で前駆構造とdisentangled meltが共存していることを示した点で興味深い。

流動結晶化において、分子量の長い成分が重要であることは前述のZaoらの研究においても示されたが、より直接的に流動結晶化との関係を調べた研究を紹介する。Somaniらは、数平均分子量は等しいが重量平均分子量の異なる2種類のi-PPの流動結晶化挙動を比較した結果、重量平均分子量の大きいi-PP、すなわち高分子量成分が多いほど、結晶化が早く、しかもシシカバブのシシが先に形成されることを示した¹⁹⁾。Oginoらは、さらに直接的に高分子量成分が流動結晶化構造に及ぼす影響を明らかにした²⁰⁾。絡み合いの臨界濃度よりも高い濃度になるように超高分子量ポリエチレンを、中分子量の重水素化ポリエチレンに添加した。流動を加えた後に形成された構造を、小角X線散乱と中性子散乱と比較すると、小角X線散乱には現れなかったストリーク散乱が中性子散乱には観測された。これは、超高分子量ポリエチレンがシシの部分に選択的に取り込まれていることを直接的に示している。

以上は、高分子単純系での研究であるが、実際の成形加工にも役に立つ多成分系での研究例をひとつ紹介する。実際の高分子材料では、無機の粒子が添加されることが多いが、粒子が流動結晶化に及ぼす影響をHwangらはシミュレーションを用いて検討した²¹⁾。彼らは、sliding biperiodic domain conceptという手法を用いて、粒子分散系での流動結晶化を数値計算した。粒子の間に分子鎖が強く引き伸ばされた領域が観測されたことに加えて、逆に分子配向が抑制される領域が観察された。この粒子による遮蔽効果のために、流動印加初期には粒子添加系の方が結晶化が早いですが、後期ではスローダウンする傾向が観測された。

6. おわりに

溶融体基本特性は、非常に多くの話題が含まれるため、筆者らの興味に偏った内容の研究総覧となったことはご容赦願いたい。本稿が読者のお役に立てれば幸いである。

参 考 文 献

- 1) Tapadia, P. and Wang, S. Q. : *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 016001 (2006)
- 2) Tapadia, P., Ravindranath, S., and Wang, S. Q. : *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 196001 (2006)
- 3) Wang, S. Q., Ravindranath, S., Boukany, P., Olechnowicz, M., Quirk, R. P., Halasa, A., and Mays, J. : *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 187801 (2006)
- 4) Kunamaneni, S., Buzza, D. M. A., Read, J. D., Parker, D., Kenwright, A. M., Feast, W. J., and Larsen, L. A. : *Macromolecules*, **39**, 6720 (2006)
- 5) Rastogi, S., Lippits, D. R., Peters, G. W. M., Graf, R., Yao, Y. and Spiess, H. W. : *Nature Mat.*, **4**, 635 (2005)
- 6) Lippits, D. R., Rastogi, S., Talebi, S. and Bailly, C. : *Macromolecules*, **39**, 4615 (2006)
- 7) Yamazaki, S., Gu, F., Watanabe, K., Okada, K., Toda, A. and Hikosaka, M. : *Polymer*, **47**, 6422 (2006)
- 8) Larson, R. G., Sridhar, T., Leal, L. G., McKinley, G. H., Likhtman, A. E., McLeish, T. C. B. : *J. Rheol.*, **47**, 809 (2003)
- 9) Liu, C., He, J., Keunings, R. and Bailly, C. : *Macromolecules*, **39**, 3093 (2006)
- 10) Masubuchi, Y., Ianniruberto, G., Greco, F. and Marucci, G. : *J. Chem. Phys.*, **119**, 6925 (2003)
- 11) Inoue, T. : *Macromolecules*, **39**, 4615 (2006)
- 12) Inoue, T., Osaki, K. : *Macromolecules*, **29**, 1595 (1996)
- 13) Larson, R. G. : *Macromolecules*, **37**, 5110 (2004)
- 14) Ding, Y., Sokolov, A. P. : *Macromolecules*, **39**, 6720 (2006)
- 15) Ogino, Y., Fukushima, H., Takahashi, N., Matsuba, G., Nishida, K. and Kanaya, T. : *Macromolecules*, **39**, 7617 (2006)
- 16) Somani, R. H., Sics, I. and Hsiao, B. S. : *J. Polym. Sci. : Part B : Polym. Phys.*, **44**, 3553 (2006)
- 17) Zuo, F., Keum, J. K., Somani, R. H. and Hsiao, B. S. : *Macromolecules*, **39**, 2209 (2006)
- 18) Martins, J. A., Zhang, W. and Brito, A. M. : *Macromolecules*, **39**, 7626 (2006)
- 19) Somani, R. H., Yang, L. and Hsiao, B. S. : *Polymer*, **47**, 5657 (2006)
- 20) Ogino, Y., Fukushima, H., Matsuba, G., Takahashi, N., Nishida, K. and Kanaya, T. : *Polymer*, **47**, 5669 (2006)
- 21) Hwang, W. R., Peters, G. W. M., Hulsen, M. A. and Meijer, H. E. H. : *Macromolecules*, **39**, 8389 (2006)