溶液処理した超高分子量ポリエチレン の伸長流動

小山清人*・井上良徳*・田中克史*

Elongational Flow of Solution Treated Ultra-high Molecular Weight Polyethylene

Kiyohito Koyama, Yoshinori Inoue and Katsufumi Tanaka

The experimental study of elongational flow for solution treated ultra-high molecular weight polyethylene (polyethylene gel) was carried out using an elongational rheometer. Three different molecular weight polyethylenes, $M_w=1.0 \times 10^6$, 2.0×10^6 , 2.5×10^6 were used. Solutions were prepared by dissolving 10 wt% of the polyethylenes in decalin. The solution treated ultra-high molecular weight polyethylenes were uniformly elongated in constant strain rate elongation experiments. The elongational viscosity-time relation at 140°C shows the same behavior as polymer melts except at high viscosity. The elongational strain (draw ratio) at high temperature are much smaller than that in lower temperature experiments. A rapid increase in elongational viscosity appears at ca. 200 sec for strain rate of 0.008 sec^{-1} . The degree of the viscosity increase of the solution treated polyethylene is much steeper than that of polymer melts. The steep increase in the viscosity was discussed in terms of the structure development of the solution treated polyethylene.

Key words: Polymer Gel/Ultra high molecular weight/Ultra high strength/Polyethylene/Elongational flow

1. はじめに

絡み合った高分子鎖は、溶液処理によって分子間および分子内での絡み合いの数を減少させることが可能である。このような高分子鎖では、絡み合いによる弾性効果は相対的に減少する^{1),2)}。Smith と Lemstra³⁾はこの考えを分子量の非常に大きなポリエチレンに適用し、溶液処理によって絡み合い点の数の少ないゲルあるいは乾燥ゲルを得て高倍率での延伸を可能にしている。このようにして得られた延伸繊維は高強度・高弾性となることから多くの興味を持たれている⁴⁾。

一方、筆者らはこれまで高分子溶融体の伸長流動を定ひずみ速度伸長実験によって検討し、伸長粘度の時間依存性およびひずみ依存性を明らかにしてきた。その結果、高ひずみ（高延伸倍率）では分子鎖の絡み合いが有効に働くために伸長粘度が急激に増加することが知られた⁵⁾。さらに、分子量、分子量分布および分子鎖の枝分かれの程度が伸長粘度に及ぼす効果も検討した^{6,7)}。伸長粘度の急激な増加には、分子量分布と分子鎖の枝分かれが特に重要となることが明らかになった⁸⁾。このような伸長粘度の増加挙動が、溶液処理した超高分子量ポリエチレンではどのようなになるかは興味ある問題である。

本報告では、定ひずみ速度の条件下で溶液処理したポリエチレン（ポリエチレンゲル）の伸長粘度を調べるとともに、その伸長粘度に対するポリエチレンの溶液濃度および分子量の影響を検討した。これらの研究

* 山形大学工学部高分子材料工学科
米沢市城南 4-3-16 (〒 992)
Department of Polymer Materials Engineering,
Yamagata University : 4-3-16 Jonan, Yonezawa,
Yamagata, 992 Japan
1989. 6. 30 受理

成果は溶液処理した超高分子量ポリエチレンの高延伸メカニズムの解明にとって、さらに、超高分子量ポリエチレンゲルの紡糸・延伸条件の設定にとって有用な知見を与える。

2. 実験

2.1 試料

出発原料として分子量が 100 万, 200 万, 250 万の高密度ポリエチレンを使用した。ポリエチレンの濃度が 10 wt% のデカリン溶液を準備し、スクリュエ型紡糸装置で押し出し、吐出後なるべく伸長せずにポリエチレンゲル繊維を得た。伸長実験の試料に必要な条件として、長さ方向の外径が均一であること、および残留応力がないことが重要となるので、試料作成時および試料保存時にはこの点に特に注意した。使用した繊維状試料の直径は約 1 mm および 0.4 mm であった。伸長実験による試料の分子量低下は 7% 程度であった。また、紡糸時でのデカリンの蒸発のために、ポリエチレン濃度 10 wt% の溶液から得られたゲル繊維におけるポリエチレン濃度の実測値はそれぞれ、20 wt% ($M_w=100$ 万), 23 wt% ($M_w=200$ 万), 25 wt% ($M_w=280$ 万) であった。

2.2 伸長実験

定ひずみ速度下での伸長実験に使用した装置を Fig. 1 に示してある。自重による試料のたるみを防ぐために、試料と類似の密度を持つシリコンオイルを使用しているが、同時にこのシリコンオイルは熱媒体となる。試料の把持と伸長の付加は 2 対の対歯車で行われる。

今、この装置に棒状の試料をセットし、その一軸伸長変形を考える。時刻 t での試料の長さを l とすると、伸長ひずみ速度 $\dot{\gamma}$ は Henky の定義によると、

$$\dot{\gamma} = \frac{1}{l} \frac{dl}{dt} \quad (1)$$

で与えられる。したがってひずみ γ は式 (1) を積分

Fig. 1 Schematic diagram of elongational rheometer

して

$$\gamma = \ln \frac{l}{l_0} \quad (2)$$

である。 l_0 は時刻の $t=0$ での試料の長さである。ここで、試料が非圧縮性物質であると仮定すれば、

$$Al = A_0 l_0 \quad (3)$$

が得られ、式 (2) より、

$$A = A_0 e^{-\gamma} \quad (4)$$

となる。 A_0 , A はそれぞれ時刻 $t=0$ と t での試料の断面積である。

一方、非圧縮性物質に対する応力テンソル σ_{ij} は、次式により与えられる。

$$\sigma_{ij} = -P_0 \delta_{ij} + P_{ij} \quad (5)$$

ここで、 P_0 は静水圧、 δ_{ij} はクロネッカーのデルタ、 P_{ij} は余剰応力である。ここで、1 方向への一軸伸長変形に対しては σ_{ij} の成分は $\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{33}$ にしか値をとらず、しかも 2, 3 方向に束縛がないので、

$$\sigma_{22} = \sigma_{33} = 0 \quad (6)$$

が得られ、式 (5) より

$$\sigma_{11} = P_{11} - P_{22} \quad (7)$$

となる。伸長粘度 λ はトルートンの定義に従うと

$$\lambda = \frac{\sigma_{11}}{\dot{\gamma}} \quad (8)$$

となる。また、張力 F を用いるならば、 σ_{11} は次式のように表せる。

$$\sigma_{11} = \frac{F}{A} \quad (9)$$

あるいは式 (4) より、

$$\sigma_{11} = \frac{F}{A_0} e^{\gamma} \quad (10)$$

となる。

今回使用した Fig. 1 の装置では回転クランプを使用しているので、ひずみ速度 $\dot{\gamma}$ は、

$$\dot{\gamma} = \frac{V}{L} \quad (11)$$

で与えられる。ここで L は 2 組の対歯車間の距離で、 V は回転歯車の接線方向の速さである。ここで、対歯車の直径を D 、1 秒間当たりの歯車の回転数を n とすれば、式 (11) は

$$\dot{\gamma} = \frac{\pi D}{L} n \quad (12)$$

となる。この設定ひずみ速度は直径測定を行うと次式によって確認できる。

$$\ln d = \ln d_0 - \frac{1}{2} \dot{\gamma} t \quad (13)$$

その例を Fig. 2 に示した。一定ひずみ速度伸長の設定条件が比較的良く成立している。いくつかの伸長実験において Fig. 2 の直線関係からはずれるような結

Fig. 2 Plots of $\ln(d)$ against time in a constant strain rate elongation experiment for solution treated polyethylene

果が得られたが、ここではそれらの伸長粘度の結果は省いた。

伸長温度は 80°C から 160°C まで変化させた。なお、伸長実験はこれらの温度のシリコンオイル中に試料を挿入してから 600 秒経過した後に開始した。

2.3 ポリエチレンゲル繊維からのデカリンの脱離

前述の手順に従って調製したポリエチレンゲル繊維を用いて、 80°C および 120°C におけるデカリンの脱離実験を行った。その結果を Fig. 3 と Fig. 4 に示した。図の縦軸で w_0 は脱離の測定前でのデカリンの重量であり、 w は測定中時間 t における脱離したデカリンの重量である。いずれも、600 秒経過するとすでにデカリンは試料から脱離してしまっている。換言すればこれらの温度で 600 秒放置すると、調製した試料はポリエチレンゲルではなく、溶液処理したポリエチレン繊維となる。また、シリコンオイル中では空気中よりも脱着速度が速いことがわかる。これはシリコンがデカリンの良溶媒であることに起因している。

Fig. 4 Plots of (desorbed decaline weight)/(initial decaline weight) versus $(\text{time})^{1/2}$ in air and silicone oil at 120°C for two filaments with different diameters

3. 結果と考察

3.1 伸長粘度の温度依存性

定ひずみ速度の条件下での伸長粘度の時間依存性を種々の温度について求めた。その結果を Fig. 5 に示した。 160°C および 140°C では、通常の溶液体で認められる伸長粘度-時間関係と類似している。ところが、溶液処理したポリエチレンでは比較的短時間で切断し、伸長流動に特有な粘度の急激な上昇が認められるまでには至っていない。

130°C と 120°C では、90 秒付近までは溶液体での伸長粘度-時間関係⁹⁾と同じ挙動を示し、200 秒付近から急激に伸長粘度が上昇する。しかし、この急激な伸長粘度の上昇は、通常の高分子溶液体で認められる粘度上昇と比較して大きくなっている。さらに、溶液処理したポリエチレン繊維の場合、急激な粘度上昇は長

Fig. 3 Plots of (desorbed decaline weight)/(initial decaline weight) versus $(\text{time})^{1/2}$ in silicone oil at 80°C for two filaments with different diameters

Fig. 5 Variation of elongational viscosity of solution treated polyethylene for various temperatures

Temp.: ○ 80°C, ● 100°C, ▽ 110°C, □ 120°C, ■ 130°C, △ 140°C, ▲ 160°C

時間側, すなわち伸長ひずみ量の大きな時間領域で始まっている。

110°C, 100°C, および 80°C の場合には 120°C 以上の伸長粘度の時間変化とは異なった挙動を示している。短時間側での粘度値が大きく, 長時間側での粘度の急激な上昇も小さなひずみで始まっている。

Smook と Pennings⁹⁾ は, ひずみ速度一定ではなくて引っぱり速度一定の条件で溶液処理したポリエチレンの伸長試験を行っている。この条件では, 伸長ひずみ速度が変形とともにどんどん小さくなる。彼らは見かけの伸長粘度の温度依存性から活性化エネルギーを求め, それぞれ 3 種の温度範囲に分けている。すなわち, 100°C から 133°C まで, 133°C から 143°C まで, 143°C から 148°C までの 3 領域である。本研究での伸長ひずみ速度一定の条件でも, 彼らが分類した範囲と類似の温度範囲, すなわち 80°C から 120°C まで, 120°C から 140°C まで, 140°C 以上の 3 種の領域で伸長粘度の時間依存性が異なった。

3.2 溶液処理したポリエチレンの伸長粘度と構成方程式

通常の高分子溶融体と同じ粘度挙動を示す 140°C での伸長粘度-時間曲線を 3 種のひずみ速度について示したのが Fig. 6 である。それぞれの伸長粘度はひずみ速度に依存せず 1 本の曲線で表せる。このような場合には Lodge モデル¹⁰⁾ 等の簡単な構成方程式

$$\sigma = -PI + \int_{-\infty}^{\infty} mC^{-1}dt' \quad (14)$$

$$m = \sum_{i=1}^N \frac{G_i}{\tau_i} \exp\{-(t-t_i)/\tau_i\} \quad (15)$$

で説明できる。ここで σ は伸長応力であり, C^{-1} は Finger のひずみテンソルである。 τ_i と G_i は線形粘弾性領域でのデータによって決定される物質定数であ

Fig. 6 Variation of elongational viscosity of solution treated polyethylene for various strain rates at 140°C

The lines are theoretical values by a constitutive equation

る。Fig. 6 における実線は Lodge モデルで予測される伸長粘度の時間変化を表している。点線は Bogue-White モデル¹¹⁾ で実験値に一致させたものである。Bogue-White モデルは任意のフィッティングパラメータ " a " を持っており, $a=0$ の場合が Lodge モデルと等しくなる。160°C の場合にも Fig. 6 と同様な結果となり, 140°C を基準とするとシフトファクターが 0.25 で 160°C のデータを説明できる。

構成方程式によって 140°C のデータをフィットさせた際に, 使用した緩和スペクトルを Fig. 7 に示した。比較のために, 分子量が 60 万のポリエチレン溶融体の緩和スペクトルを Fig. 7 の点線で示してある。溶液処理したポリエチレンは緩和弾性率が大きいのみならず, 最大緩和時間も非常に大きい。いわゆる終端領域はゲルの方が 2 桁以上も大きい。しかし, このことは単に分子量の差で説明でき, 溶液処理をしてゲル

Fig. 7 Discrete spectra in constitutive rheological model for linear region of Fig. 6, and that of high density polyethylene melt with molecular weight of 6.0×10^5

— : UHMW-PE, : HDPE

化した効果がはっきりしない。いいかえると、溶液処理したポリエチレンは140°C以上で融解して、分子間のからみあいが増加し、最大緩和時間が非常に大きくなったと理解される。

Fig. 7 の緩和スペクトルと活性化エネルギー 100 kJ/mol を使って 120°C および 80°C の伸長粘度を予測した結果と実験結果を Fig. 8 と Fig. 9 に示した。ここで活性化エネルギーは Fig. 5 の伸長粘度の線形領域の温度依存性から算出した。120°C の場合には、粘度がひずみ速度に依存しない線形領域では、構成方程式による予測値と、実験値は融点以下の温度であるにも拘らずよく一致している。これはゲルにした効果の現れである。溶液処理したポリエチレンについて Smith らは微結晶が物理的な架橋点であり、その微結晶間を分子鎖が橋架けしている構造を提案している。このモデルで考えると、融点以下の変形でも線形粘弾

性が適用できることは、微結晶自身は変形せずに微結晶間の分子鎖があたかも溶融体のようにふるまうことを意味している。

さらに、実験値は構成方程式で予測される伸長粘度の急激な増加開始時間よりも長時間側で粘度上昇が出現している。これをたとえば、Bogue-White モデルで考えると、 a パラメータを 0.7 以上にしないとデータを説明できない。すなわち、変形によって最大緩和時間を減少させる必要がある。いいかえれば変形によって絡み合い点の数が減少すると説明される。ゲルの場合最初から絡み合い点の数が少ないので、絡み合い点の数の減少よりも、高分子鎖の糸まり間のすべりのため、見かけ上 a パラメータが大きくなったと理解できる。一方、伸長粘度の急激な増加は、モデルで予測されるよりも、より急激である。このより急激な粘度の増加は、主に分子鎖の配向度の上昇によるものと考えられる。

80°C の伸長粘度のひずみ速度依存性は 120°C 以上の場合とは大きく異なり、構成方程式で予測される伸長粘度を実測値に一致させることはできない。小さな変形量においても伸長粘度はひずみ速度に依存している。各々のひずみ速度において粘度が時間に依存しない部分があり、その伸長粘度はひずみ速度が小さいほど大きくなっている。このような非線形性は分散系のレオロジー等と類似している。ところが、長時間側では伸長粘度の急激な増加が認められる。この様子は 120°C の伸長粘度の急激な増加と同じ挙動であり、高分子鎖のスリップによる分子鎖の配向度の上昇から説明される。

ここで、さらに非線形性を検討するために伸長粘度

Fig. 8 Variation of elongational viscosity of solution treated polyethylene for various strain rates at 120°C

The lines are theoretical values by a constitutive equation

Fig. 9 Variation of elongational viscosity of solution treated polyethylene for various strain rates at 80°C

The lines are theoretical values by a constitutive equation.

Fig. 10 Plots of non-linearity parameter versus strain of solution treated polyethylene at 120°C

$\dot{\gamma}$: $\odot$ 0.0008 s⁻¹, $\square$ 0.008 s⁻¹, $\triangle$ 0.08 s⁻¹

Fig. 11 Plots of non-linearity parameter versus strain of solution treated polyethylene at 80°C

における非線形性のパラメータを導入する。この非線形性のパラメータ λ_n は次式で定義する。

$$\lambda_n = \frac{\lambda_{\text{exp}}}{\lambda_l} \quad (16)$$

ここで、 λ_{exp} は実測の伸長粘度であり、 λ_l は対応する時間での線形粘弾性から予測される伸長粘度である。

Fig. 10 に 120°C の結果を示した。ひずみが 1 まではいずれのひずみ速度でも λ_n は 1 であり、線形性から予測される値と等しい。ひずみが 1 から 2 付近までは $\ln \lambda_n$ と r の比が 1 程度の割合で増加しており、強い非線形性を示している。これまで測定してきたポリプロピレンやポリエチレンの溶融体ではこの比が 0.5 以下である。Fig. 10 で、さらにひずみ量の大きい方ではこの比がさらに大きく 2.4 以上となっている。この著しい非線形性は、主に弾性あるいは分子鎖の配向にその原因があると考えられる。したがって、ゲルの伸長において、高ひずみ領域で分子鎖の配向が線形粘弾性で予測されるよりも著しく増加する。その配向の増加が伸長応力を増加させる結果となり、ゲルは切断しやすくなる。Fig. 11 に 80°C で非線形性のパラメータを示している。120°C での非線形性とは大きく異なる。すなわち伸長のごく初期で大きな非線形性を示し、その非線形性はひずみの増加とともに小さくなっている。これはポリエチレンゲル作成時に形成された粒子間での凝集構造が、外力によって弱いところから

破断し、流動の単位が小さくなっていくためであると説明される。ひずみが 1.0 前後から非線形性は逆に増加し始める。この特徴は 120°C の場合と同様であり、粒子自身が破壊され、配向構造へ転移していることを意味している。

4. ま と め

溶液処理したポリエチレン繊維について一定ひずみ速度の条件下で伸長流動挙動を測定した。その結果、80°C から 120°C まで、120°C から 140°C まで、および 140°C 以上の 3 種類の温度範囲で、伸長流動は異なった挙動を示した。第 1 の領域では線形粘弾性領域が存在せず、伸長初期は分散系等と類似した流動挙動を示した。第 2 の領域では伸長初期で線形粘弾性に従うが、伸長後半ではゲルに特有な伸長粘度の急激な増加が観測された。切断応力は第 1 および第 2 の領域とも同じであり、しかもこの温度範囲で温度に依存せず、またひずみ速度及び分子量にも依存しないことが明らかになった。第 3 の 140°C 以上では、通常高分子溶融体での伸長粘度曲線と同様の結果が得られた。

参 考 文 献

- 1) Ishizuka, O. and Koyama, K.: *Sen-i Gakkaishi*, **35**, T-453 (1979)
- 2) Koyama, K. and Ishizuka, O.: *Polymer J.*, **12**, 735 (1980)
- 3) Smith, P. and Lemstra, P. J.: *Matrial. Sci.*, **15**, 505 (1980)
- 4) 太田利彦: 繊維と工業, **40**, 407 (1984)
- 5) Ishizuka, O. and Koyama, K.: *Polymer*, **21**, 164 (1980)
- 6) Koyama, K. and Ishizuka, O.: *Sen-i Gakkai-shi*, **38**, T-239 (1982)
- 7) 小山清人, 石塚 修: 繊維学会誌, **37**, T-258 (1981)
- 8) 小山清人, 石塚 修: 日本レオロジー学会誌, **13**, 93 (1985)
- 9) Smook, J. and Pennings, J.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 2209 (1928)
- 10) Lodge, A. S.: *Elastic Liquids*, Chap. 6 (1964) Academic Press, New York
- 11) Bogue, D. C. and White, J. L.: *Engineering Analysis of Non-Newtonian fluids*, Agarograph Series (1970)
- 12) Smith, P. Lemstra, P. J. and Booi, H. C.: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **19**, 877 (1981)
- 13) Koyama, K. and Ishizuka, O.: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **27**, 297 (1989).