プラスチック成形品の高次構造解析(12)

— 絡み合い構造解析 —

鞠 谷 雄 士*・伊 藤 浩 志*

1. はじめに

絡み合い（からみあい）は、細長い分子鎖からなるプラスチック材料（高分子材料）に特有の概念であり、鎖状の分子が互いに横切って（分子鎖内の共有結合を組み替えて）移動することができないという制約のことを表している。プラスチック成形加工プロセスや成形品物性の解析において、絡み合いが原因となって生じていると考えられる多くの事象が見出されており、最近では、製品開発における分子設計（分子構造、分子量分布、分岐など）、プロセス設計にも絡み合いの概念が幅広く取り入れられている¹⁾。

ところで、ゴムのように分子間の動きを化学的な結合を利用して制限する化学架橋に対し、分子鎖の形態的特徴により分子鎖相互の動きを制限することから、絡み合いを物理的架橋と表現する場合がある。これは、絡み合い構造が時間的な経過に伴って変化し得るものであることを示しているが、「動きを制限する構造」の実体に対する基本概念は必ずしも整理されていない。一方、本講座はプラスチック成形品の高次構造解析を対象としているが、絡み合い構造は、静的に直接観察することは難しく、変形（流動）・温度変化などの刺激に対する材料の応答特性の観測を通じて解析する必要がある。このような意味で、絡み合い構造の解析においては、高次構造解析と成形プロセス解析の境界は曖昧にならざるを得ない。

2. 絡み合い構造とは

絡み合い構造としてどのような解析対象を考えるかについてまず整理しておく必要がある。この時、まず問題になるのが、絡み合い構造が不変であるかという問いに対する考え方である。例えば、レオロジーの分野を中心に、「高分子溶融体中の絡み合いの数は分子構造に特有のもので、統計的には変化しない」ことを前提した解析が数多くなされている。一方「絡み合いは長大な緩和時間を有しているため、熔融温度、流動履歴に依存して絡み合いの状態は変化する」という立場に立脚した研究も多い。この二つの方向性が存在するということは、「絡み合い」という用語が異なった観測対象に対して使われていることを示している。

このような一見矛盾する背景を前提とした上で考えられる絡み合い構造を代表するパラメーターとして、「絡み合いの数」、「絡み合いの強さ」、「絡み合い構造の変形」などがある。

2.1 絡み合いの数

絡み合いの数とは、特定の条件下で観測される、単位体積当たりの絡み合い点の数、すなわち絡み合い点密度のことを意味する。隣接する二つの絡み合い点の間に存在する分子鎖の数やその分子量なども同じ内容を表すパラメーターである。これを解析する手段として、分子量を系統的に変化させて材料の挙動を観察し、絡み合いに起因した現象が発生し始める臨界分子量を求める手法がある。1本の分子鎖中の絡み合い点が2箇所以上になったときに初めて、絡み合いの効果が材料特性に強く反映され则认为られるため、臨界分子量は絡み合い点間分子量の2倍の大きさとみなすことができる。一方、古典的なゴム弾性論に基づけば、ゴム状態（ガラス転移温度以上）で観測される系の弾性率から絡み合い点密度が求められる。その原理を簡単に説明すると以下の通りとなる。

柔軟性のある鎖状の分子の末端間（拘束点間）には、統計的に最も安定な距離があり、この距離を大きくしようとする場合も小さくしようとする場合も、エントロピー的な力が生じる。エントロピー的な力が生じる理由は、拘束点間の距離を変化させた場合に、拘束点間に存在する分子鎖が取り得る形態の数が変化するためである。安定な距離とは取り得る形態の数が最も多い距離であり、これを変化させると形態の数の減少、すなわちエントロピーの低下が起こる。ここで生じる弾性率 G （単位ひずみに対して生じる力の大きさ）は、エントロピー力の発生に関わる分子鎖の数、すなわち単位体積中の拘束点間の分子鎖数 N と温度 T に比例し、

$$G = NkT \quad (1)$$

となる。ここで k はボルツマン定数である。したがって、絡み合い構造を反映した弾性率を測定することにより N が求められる。また、絡み合い点間の分子量 M_e は、

$$M_e = \frac{N_A}{N} \rho \quad (2)$$

となる。ここで N_A はアボガドロ数、 ρ は試料の密度である（ N は単位体積当りの数、 N_A はモル当りの数であるこ

* Kikutani, Takeshi / Ito, Hiroshi
東京工業大学大学院 有機・高分子物質専攻
目黒区大岡山 2-12-1 (〒152-8552)
2001.3.6 受理

とに注意)。

2.2 絡み合いの強さ

高分子溶融体を大変形させる場合、温度が高い、あるいはひずみ速度が小さい場合には、絡み合いの影響が顕在化しにくい。これは、絡み合いが一定の緩和時間を有しており、高温、低ひずみ速度ではほどけやすい(組み替えが起こりやすい)ためである。このほどけやすさを、絡み合いの強さの一つの指標と考えることができる。一方、系の中には様々な状態の絡み合いが存在すると考えられる。例えば、レオロジーの管模型で議論される平均的な絡み合い点間分子量(管の直径)と、キंक状、また極端な場合は結び目状になった絡み合いとは、その数、緩和時間、反映される物性も異なるはずである。絡み合いの概念を表す幾つかの代表的な模式図を図1に示した^{2)~4)}。絡み合いの実体が見つかり難いことから、ここでは「観測手法、観測時間に対応した絡み合い構造の解析のみが可能であり、異なる解析法で得た結果が同じ絡み合い構造を反映しているとは限らない」ということを指摘するに止めざるを得ない。

2.3 絡み合い構造の変形

絡み合い点の存在により、分子鎖は3次元的なネットワーク構造をとることになり、絡み合い点の相対的な位置の変化、絡み合い点間の距離とその中の分子鎖長との関係などが、絡み合い構造の変形を反映するパラメーターとなる。ゴム弾性論によれば、アフィン変形するネットワーク構造を一軸延伸した場合の延伸倍率 λ と応力 σ の関係は次式で表すことができる。

$$\sigma = G \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) = NkT \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) \quad (3)$$

したがって、ネットワーク構造を延伸する際の延伸倍率と応力の関係から、絡み合い点密度を推定することができ、また逆に延伸応力と絡み合い点密度からネットワーク構造の延伸倍率を推定することができる。

ここで問題になるのは、ネットワーク構造の延伸倍率 λ を定量的に求めることが難しい点である。一般に λ は成形プロセスで加える機械的延伸倍率とは一致しない。両者の差異は、絡み合い構造の組み替えが激しく起こる溶融プロセスで特に顕著になる。一方、 λ は異方性の評価によく用いられる光学的異方性(複屈折、赤外2色性)の測定結果とも必ずしも対応しない。これは、光学測定で得られる情報が比較的小さい領域の分子の並び方の平均値であるのに対し、ネットワーク構造の延伸倍率はもう少し巨視的な構造の変形に対応するためである。同じ網目の変形状態で、光学的異方性が著しく異なる構造の例を図2に模式的に示した。

以下では、上記の議論を踏まえた上で具体的な絡み合い構造の解析法について概説することとする。

3. 溶融体の絡み合い構造

溶融体の粘弾性特性を広い時間範囲にわたり調べるのに、粘弾性パラメータと観測時間との関係を温度を変えて測定し、得られた曲線を時間軸方向に移動させて重ね合わせ、マスターカーブを得る手法が幅広く取り入れられている。分子量の異なる一連のポリマーについて伸長緩和弾性率の

マスターカーブを模式的に示すと図3のようになる。ここで、分子量依存性を示さない短時間側の領域は、セグメント程度の小さい鎖の単位の分子運動・再配列を反映しているものと考えられる。一方、これより長時間側に現れる弾性率がほぼ一定となる領域は、分子量の増加とともに平坦域の範囲が広がることから、絡み合い構造を反映した領域であるとみなすことができる。平坦領域より長時間側の弾性率が急激に低下する領域は、分子全体の運動による鎖の分子間再配置に対応している。したがって、絡み合い構造の弾性率に対応する平坦領域の緩和弾性率を(1)式に代入することにより絡み合い点密度 N が求められる。

なお、 N を(2)式に代入して得られる M_e の値は、繰り

図1 種々の絡み合い構造概念図^{2)~4)}

返し単位を構成する原子の種類のほか、高分子主鎖の屈曲性や側鎖による主鎖まわりの嵩高さに依存するはずである。 M_e の値と繰り返し単位の分子構造から算出される絡み合い点間の主鎖を構成する原子の数 N_e は、汎用高分子では200~400程度の範囲にあると報告されている。 M_e あるいは N_e の値が小さい高分子鎖ほど屈曲性が高いといえる。また、一般に熔融体の性質は分子量分布が広いほど、また分岐が多いほど、より弾性的となるが、 M_e の値は分子量分布、分岐などに殆ど依存しない^{5),6)}。高分子の分子構造と絡み合い構造、粘弾性の性質の関係については、高橋の総説^{5),6)}、Wu^{3),7)}、Fetters⁸⁾らの報告を参照されたい。表1にWu、Fettersにより報告された各種ポリマーの絡み合い点間分子量を示す。

4. 固体の絡み合い構造—ネットワーク延伸比—

ここではまず、絡み合い構造（絡み合い点密度）が不変であるという立場に立った、ネットワーク構造の延伸倍率の解析法について述べる。

Wardらは、延伸された非晶ポリエチレンテレフタレー

図2 ネットワーク延伸比が1で正および負の光学的異方性をもつ構造の例

図3 緩和弾性率と時間の関係の分子量依存性

ト (PET) 繊維は伸ばされたまま凍結したゴムのようにその固有のネットワーク構造が固定されていると考えた⁹⁾。この場合、ネットワーク構造の延伸倍率 λ は、試料の温度をガラス転移温度(T_g)以上に上げて無応力下で自由収縮させ、熱収縮率 s を測定すれば、次式により求められる。

$$\lambda = \frac{1}{1-s} \quad (4)$$

一方、この λ の値が既知の試料を固定長で T_g 以上に昇温し、その時に発生する収縮応力 σ を測定すれば、(3)式を用いて G あるいは N を求めることができる。

しかし実際には、分子配向度の高い試料のネットワーク構造の延伸倍率を、熱収縮率の測定を通じて正確に評価することは難しい。これは、分子配向の増大に伴い結晶化速度が大きくなるため、 T_g 以上に昇温すると急速に結晶化が進み収縮が妨げられるからである。これに対しLongとWardは^{10),11)}、室温で測定したさまざまな配向状態を有するPET繊維の真応力—真ひずみ曲線は、真ひずみ軸（横軸）方向のシフトにより相互に重ね合わせが可能であり、マスターカーブが描けることを指摘したうえで、このシフト量が、ネットワーク延伸比の試料間の相対的な差異を表すと考えた。

ここで、真応力—真ひずみ曲線について少し説明を加えておく。引張試験で得られる $s-s$ 曲線（応力—ひずみ曲線）は、見かけの応力（各時点での荷重を初期断面積で基準化した応力）と見かけのひずみ（各時点での伸びを初期試料長で基準化したひずみ）の関係を表しているのに対し、真応力は各時点での荷重を各時点での断面積で基準化した値、真ひずみは各時点での伸びを各時点での試料長で基準化した瞬間ひずみを引張過程に渡って積分した値である。真ひずみの値は、みかけの延伸倍率の自然対数値に相当する。ここで重要なことは、上で述べた真応力—真ひずみ曲線のマスターカーブが描けることが、繊維製造プロセスを変えて配向状態の異なる繊維を得たり、これらの繊維の引張試験を行ったりする過程で、本質的な構造、すなわち絡み合い構造が変化しないことを意味しているという点である。

実際に各試料のネットワーク構造の延伸倍率を求めるには、熱収縮率が測定できる程度に配向度の低い繊維を基準試料とし、この繊維の真応力—真ひずみ曲線に各試料の真応力—真ひずみ曲線を重ね合わせるのに必要なシフト量 $\ln \lambda_{shift}$ を求める。すると各試料のネットワーク延伸比 λ は次式に基づいて算出することができる。

表1 代表的なポリマーの絡み合い点間分子量^{7),8)}

	Wu ⁷⁾	Fetters et al. ⁸⁾
PS	18700	13309
PMMA	9200	10013
Nylon 6	2480	1980
Nylon 66	1990	
POM	2550	2110
PE	1390	828
PEO	1624	
PC	1790	1330
PET	1450	1170

$$\lambda = \lambda_r \lambda_{shift} \quad (5)$$

ここで、 λ は(4)式を用いて熱収縮率から求めた基準試料のネットワーク延伸比である。

図4(a)に延伸条件を変えて作製したさまざまなPET繊維の真応力-真ひずみ曲線を示した。一方、図4(b)は、基準試料の真応力-真ひずみ曲線への重ね合わせと、基準試料のネットワーク構造の延伸倍率を考慮して得た、ネットワーク延伸比1の繊維の真応力-真ひずみ曲線を表すマスターカーブである。上で述べた通り、これらの繊維の熱収縮応力を測定すれば、ネットワーク延伸比との関係から絡み合い点密度が求められる。

ここで興味深いのは、非晶PET繊維に限らず、様々な配向状態を有する結晶化したPET繊維についても、真応力-真ひずみ曲線の重ね合わせが可能である¹²⁾。これは、引張試験という大変形過程の中での究極的な材料の応答特性を絡み合い構造が支配していることを示唆している。さらに、PETフィルムの一軸拘束延伸および同時等二軸延伸過程に関する解析を通じ、絡み合い構造は延伸様式

図4 真ひずみ真応力曲線の重ね合わせによるネットワーク延伸比の解析。(a)延伸条件の異なるPET繊維の真応力-真ひずみ曲線、(b)ネットワーク延伸比1の試料に相当する真応力-真ひずみ曲線のマスターカーブ

に依存しないという結果も得られている^{13),14)}。ただし、このような解析事例はまだPET、ポリエチレンナフタレートなどの、比較的剛直でガラス転移温度が高く結晶性の低いポリマーに限られていることに注意しなければならない。

5. 絡み合い構造の変化・制御

絡み合いの強さ(緩和時間の長さ)を解析するには、温度、応力場を付与する前後での絡み合い構造の変化を解析する必要がある。

超高分子量ポリエチレン(UHMW-PE)ゲルは、PEを一度溶媒に溶かすことによって絡み合いをある程度解きほぐし、この状態をゲル化により固定させたものである。こうして得た乾燥ゲルは、絡み合い点密度が低いため極めて延性に富むという特徴がある。これに対しLemstraらはUHMW-PEの乾燥ゲルを160℃で10秒間溶融するだけで、融点以下の温度での延伸特性が著しく低下することを見出し、その結果から、絡み合い構造の緩和時間は短いと考察した¹⁵⁾。

一方、UeharaらはUHMW-PEの重合体粉末を溶融圧縮成形して作製したフィルムの融点以上の温度での伸長挙動の成形温度・成形時間依存性について検討し、成形温度が高いほど、また成形時間が長いほど大変形後の配向結晶化に伴う応力の立ち上がりが鋭いことを見出した¹⁶⁾。この結果に対し彼らは、溶融成形時間の増加に伴い、分子鎖の拡散により絡み合いが「浅い絡み合い」(緩和時間が短くほぐしやすい絡み合い)から「深い絡み合い」(緩和時間が長くほぐしにくい絡み合い)へと徐々に変化していくと考えた。図5は溶融成形温度200℃の場合について、溶融時間が延伸挙動に与える効果を示したものである。なお、これらの試料は、小変形領域では伸長挙動に差異がみられず、大変形領域でのみ差異が顕在化するという点でLemstraらの実験結果とは異なった構造を対象として捉えていることになる。

図5 重合体粉末の溶融圧縮成形により得た超高分子量PEフィルムの延伸特性の溶融時間依存性(溶融温度200℃)

以上の結果は、PEの絡み合い構造は溶液状態のみならず溶融状態でも変化し得るものであること、また観測される絡み合いの状態は、観測する温度、ひずみ速度、ひずみ量などに強く依存することを示している。

一方、先に述べたPET繊維の延伸操作においては、延伸温度を T_g より20~30℃高くすると、繊維の伸長は起こるが分子の配向が起こらない流動延伸 (flow drawing) あるいは超延伸 (super drawing) と呼ばれる現象が起こることが知られている。これは、PETの結晶化速度が低く T_g 以上に昇温しても結晶化の起こりにくい温度域が存在するためである。Radhakrishnanらは、流動延伸したPET繊維の絡み合い構造を解析し、通常の延伸繊維に比べ絡み合い点密度が低くなると報告した¹⁷⁾。これはPETでもPEと同様に絡み合い構造の制御が可能であることを示唆した興味深い報告であるが、この時、先に述べたマスターカーブの形状が変化するか否かについては言及されていない。

6. まとめ

先に述べたとおり、分子鎖の絡み合いはプラスチック材料に特有な現象であり、成形加工プロセスにおける溶融体の伸長流動特性、伸長粘度の立ち上がり特性、配向結晶化挙動、また、固体の伸長変形挙動や延伸特性さらにはクレイズの発生など¹⁸⁾、さまざまな現象に深く関与している。しかも、その緩和時間は極めて幅広い時間スケールに渡っている。したがって、絡み合いの影響を意識した材料設計や成形加工プロセスの構築により、従来にない性能・機能を有する成形品が得られる可能性があり、今後の発展が大いに期待される分野である。

7. あとがき

プラスチック成形品の高次構造に関する知見は、成形加工プロセスと成形品の性能との関係を理論的に結びつける橋渡しの役を担っている。その背景には、①プラスチック成形品は階層的かつ多様な高次構造を有すること、②成形加工プロセスによりプラスチック成形品の高次構造の幅広い制御が可能であること、そして③プラスチック成形品の性能が高次構造に依存して著しく変化すること、というプラスチック材料の本質的な特徴が存在している。

本誌の12巻4月号より1年間にわたり「プラスチック成形品の高次構造解析」として講座を連載してきた。本講座では、評価の手法や解析装置を軸として解説するのでは

なく、評価対象としての高次構造を軸とした解説を行うことを当初より目指してきた。また、なるべく基本原理を重視した導入的解説とし、必要に応じてさらに詳しい内容へ進んでいくための最初の道標となることを目標としてきた。プラスチックの構造制御と機能発現は、プラスチックの成形加工に携わる研究者・技術者にとって永遠のテーマである。成形品の高次構造を解析し、それを材料設計や成形加工法にフィードバックすることは、成形品の高品位化だけではなく、新たな機能を持ったプラスチックの開発につながる。連載の内容が読者の研究・開発に少しでも役立つことを期待し、本講座を締めくくりたい。

参 考 文 献

- 1) 鞠谷雄士, 伊藤浩志: 成形加工, **12**, 695 (2000)
- 2) Wu, S.: *J. Polym. Sci., Pt B., Polym. Phys.*, **27**, 723 (1989)
- 3) 松岡皎朗, 高分子の緩和現象, 講談社サイエンティフィク, p. 131 (1995)
- 4) Doi, M., Edwards, S.F., "The Theory of Polymer Dynamics", p. 239, Oxford Science Publications (1986)
- 5) 高橋雅興: 高分子, **38**, 150 (1989)
- 6) 高橋雅興: 成形加工, **7**, 349 (1995)
- 7) Wu, S.: *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 756 (1990)
- 8) Fetters, L.J., Lohse, D.J., Richter, D., Witten, T.A. and Zirkel, A.: *Macromolecules*, **27**, 4639 (1994)
- 9) Ward, I.M.: *J. Macromol. Sci. -Phys.*, **B 1**, 667 (1967)
- 10) Long, S.D. and Ward, I.M.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 1911 (1991) and *ibid.* 1921 (1991)
- 11) Long, S.D. and Ward, I.M.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 1921 (1991)
- 12) Shirataki, H., Nakashima, A., Sato, K. and Okajima, K.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 2631 (1997)
- 13) Gordon, D.H., Duckett, R.A. and Ward, I.M.: *Polymer*, **35**, 2554 (1994)
- 14) Ito, H., Suzuki, T., Kikutani, T. and Nakayama, K.: *Proceedings of the PPS-15*, Rheology 28 (Netherlands, 1999)
- 15) Lemstra, P.J., Van Aerle, N.A.J.M. and Bastiaansen, C. W.M.: *Polym. J.*, **19**, 85 (1987)
- 16) Uehara, M., Nakae, M., Kanamoto, T., Zachariades, A. E. and Porter, R.S.: *Macromolecules*, **32**, 2761 (1999)
- 17) Radhakrishnan, J. and Gupta, V.B.: *J. Macromol. Sci. -Phys.*, **B 32**, 243 (1993)