

過冷却伸長流動の伸長温度・伸長開始時間依存性

山形大院理工 ○小室綾平、神保雄次、杉本昌隆、谷口貴志、小山清人

<緒言>

近年、高分子の熔融状態から結晶化に至る過程を高度に制御することで高分子が本来有する高い材料特性を引出し、高性能材料(例えば、高強度繊維など)を作製しようという試みが数多く行われている。この目的の達成には、外場(特に流動場)における結晶構造形成メカニズムの解明が必須であるため、これまでに多くの研究が行われてきた。流動誘起結晶化は、温度履歴、歪み速度、歪み量、変形様式などによって複雑に変化するのに対して、研究者間の実験条件選定理由は統一的ではなく、中には条件選定理由が曖昧な場合もあるため、未だ統一的な結晶化メカニズムの解明には至っていないと考えられる。我々は、これまで伸長流動誘起結晶化における超高分子量成分の添加効果について検討してきたが、本研究では伸長流動印可条件が過冷却伸長流動に及ぼす影響についての検討を行った。

<実験>

一般的な高密度ポリエチレン(HDPE, $M_w=9.0 \times 10^4$, $M_w/M_n=5.64$)に超高分子量ポリエチレン(UHMWPE, $M_v \approx 1.5 \times 10^6$)を0, 1, 3, 5, 10wt%ブレンドし、丸棒状に成形した試料を用いた。丸棒状試料を160°Cの熔融バス中で1200秒間熔融させ、伸長温度(T_e)に設定してあるMeissner型一軸伸長粘度測定装置に速やかに移し、試料の温度が安定した後伸長を開始した。 T_e には静置下で結晶化をしない温度(131°C)と伸長開始前には結晶化が開始する温度(125°C)の2通りを選んだ(※掲載していないが、DSC測定結果より)。また、伸長後に急冷した試料を小角X線散乱(SAXS)測定装置等を用いて結晶構造を観察し、伸長条件、超高分子量成分等が過冷却伸長流動に与える影響を検討した。

<結果・考察>

Fig.1より、分子鎖の絡み合いに起因する伸長粘度の増加(歪み硬化)の後にさらに伸長粘度上昇がみられる。この時、試料の直径が著しく減少している。これは結晶化に起因するネック変形によるものである。Fig.2に小角X線散乱測定結果を示す。この結果から、結晶構造の異方性はUHMWPE添加量・歪み速度の増加と共に増加するが、多すぎると一定または減少する事がわかる。これは、分子鎖の絡み合いが分子配向を促進するが、多すぎると逆に分子配向を妨げる事を示唆しており、この傾向は一軸伸長粘度挙動とも対応している。また、ネック変形を起こす臨界歪み量は超高分子量成分の増加と共に増加しており、Fig.1に示した伸長速度の範囲内では流動誘起結晶化が抑制されると言える。しかし、 T_e を低下させる、あるいは歪み速度や超高分子量成分を増加させることでこの傾向は逆転する。また、Fig.2より、異方的な結晶構造は分子鎖同士の絡み合いの他にも、微結晶が架橋点の役割を果たして分子鎖が引き伸ばされる事でも同様に形成が促進される事が唆される。これは様々に提案されている結晶化メカニズムが統一的でない理由の一つであると考えられる。発表では、更に詳細に報告する予定である。

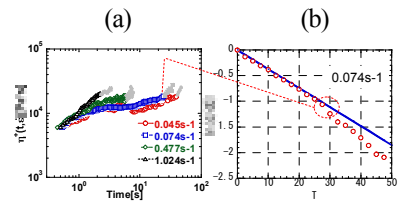


Fig.1 (a) Uniaxial elongational viscosity of HDPE at 131°C under constant strain rates. (b) Time evolution of sample diameter.

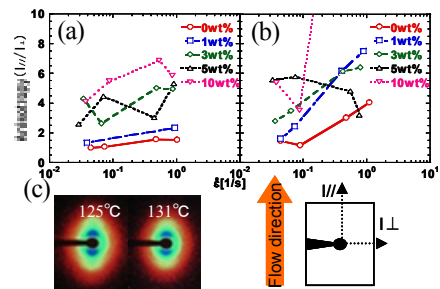


Fig.2 Anisotropy of each extended sample as a function of strain rate (a)131°C, (b)125°C ($q=0.0242$ [Å]). (c) 2D SAXS image for 3wt% sample at constant strain ($\dot{\epsilon}=4.0$) at 131°C and 125°C.

Dependence of Crystallization Temperature and Annealing Time under Supercooled Elongational Flow.

Ryohei KOMURO¹, Yuji JINBO¹, Masataka SUGIMOTO¹, Takashi TANIGUCHI¹, Kiyohito KOYAMA¹

(Department of Polymer Science and Engineering, Yamagata University, 4-3-16 Jonan, Yonezawa 992-8510, JAPAN)
Tel:0238-26-3058 E-mail:komuro@ckpss.yz.yamagata-u.ac.jp

Key Word : Crystallization / Elongational / Polyethylene

Abstract : We investigated effects of crystallization temperature and annealing time under supercooled elongational flow on the elongational flow-induced crystallization. As results of investigation, we found that the effects of ultra high molecular weight components under elongational flow on the anisotropy of crystal structure are enhanced with increase of ultra high molecular weight components. However, when there is too much ultra high molecular weight components than the overlap concentration of UHMWPE, the anisotropy of crystal structure is decreases.