

# 超高分子量成分添加がポリエチレンの伸長流動誘起結晶化に及ぼす影響

山形大院・理工 小室綾平、杉本昌隆、谷口貴志、小山清人

[緒言] 高分子成形加工過程において、高分子溶融体はせん断流動・伸長流動などの様々な流動を経て成形される。なかでも結晶性高分子は流動によって様々な結晶構造を形成し、これらの結晶構造が成形品の物性に大きく影響を与える。特に、高配向下では shish-kebab 構造という特異な高次構造を形成する。shish-kebab 構造は、一般にまず比較的高分子量の分子鎖が絡み合いによって引き伸ばされ shish 構造を形成し、その後 shish の周りに kebab 構造を形成すると言われている。しかしながら、その形成メカニズムについてはいくつか提案されているものの、統一の見解に至っているとは言い難い。一般に、高分子溶融体のせん断流動と伸長流動との挙動は異なり、特に大変形時・高速流動時ではその差は顕著になる。また、伸長流動はせん断流動以上に分子配向しやすく、結晶化に対しても大きな影響を与え得るが、流動誘起結晶化の研究の殆どがせん断流動場で行われており、伸長流動場での研究は希である。伸長流動場の結晶化については溶融紡糸過程を利用した研究が報告されている。しかし、非等温下・温度勾配有り・速度勾配有り等と条件が大変複雑である。伸長流動誘起結晶化を研究するにあたり、等温下・温度勾配無し・一定歪み速度、更には、変形前に静的結晶化をしていない事が望ましい。本研究では、Meissner 型の一軸伸長粘度測定装置を用いて前記の条件下で、一般的な HDPE に超高分子量 PE を少量混ぜた試料に伸長流動を与え、その際の伸長粘度を測定する事で、伸長流動誘起結晶化中の分子鎖の動き（絡み合い等）を推測すると共に、超高分子量成分の添加が伸長流動誘起結晶化に及ぼす影響を検討した。

[実験] 試料はマトリクスHDPE( $M_w=1.18 \times 10^5$ ,  $M_w/M_n=5.67$ )と、超高分子量PE( $M_w=2.0 \times 10^6$ ,  $M_w/M_n=12$ )を用いた。試料は再沈殿法により調整した。高温キシレンに試料を溶解させ、大量のメタノール中に投入した後ろ過し、採取したブレンド試料を真空乾燥し、丸棒状に成形した。超高分子量 PE の濃度は 0wt%, 3wt% である。実験方法は、丸棒状試料を 160 の溶融バス中で 10 分間溶融させ、伸長温度(融点以下)に設定してある一軸伸長粘度測定装置に速やかに移し、(この際、丸棒状試料内部の温度が安定する時間(60s)、かつ静的結晶化しない伸長温度(128 )を選択した)伸長を開始した。伸長後、試料を X 線散乱測定装置等を用いて結晶構造を観察し、伸長条件(歪速度・歪量など)・超高分子量成分添加が伸長流動誘起結晶形態に与える影響を検討した。

[結果と考察] Fig.1 に各ブレンド試料の溶融状態(160 )、過冷却状態(128 )での一軸伸長粘度測定結果を示す。これによると溶融状態で両試料とも分子鎖の絡み合いに起因する伸長粘度の増加(strain-hardening)を示す。また、過冷却状態でも同様の伸長粘度挙動を示す。strain-hardening を示す臨界歪み量が溶融状態の時とほぼ同じであることから、両試料の伸長粘度の増加は分子鎖の絡み合いによるものであるといえる。しかし、伸長後試料の結晶構造は異なっており、配向構造形成には分子鎖の絡み合いだけでなく、超高分子量鎖のような長時間緩和成分の存在も不可欠である事が直接的に証明された。発表では、X 線散乱像と伸長粘度挙動を照らし合わせ、様々な角度(伸長条件)から超高分子量成分添加の効果について考察する予定である。

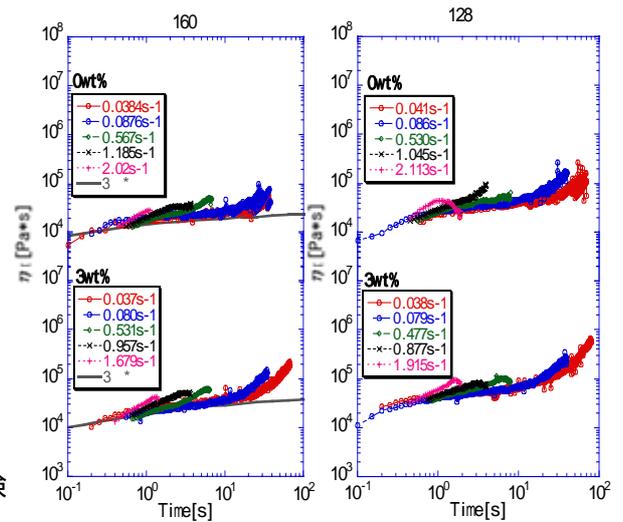


Fig.1 Uniaxial elongational viscosity for each blend sample at 160 & 128 under some strain rates.