

第5回国際高分子加工学会レポート レオロジー，構造形成，ブレンド・アロイ， 液晶ポリマー

金井俊孝*

本特集では，射出成形，押出成形，ブロー成形，フィルム成形，そして紡糸系を主たるテーマとして取上げたが，冒頭の「PPS-5の概要」にも述べられているように，ほかにも多くの有意義な発表があった。ここではそれらの中から幾つかを紹介したい。

シンポジウム10のレオロジー分野では16件の発表があり，ポリマーデザインや成形加工性を評価する基礎データとなるポリマーの粘弾性挙動に関する研究が多く報告された。この中にはポリマー鎖のからみ合いとせん断・伸長粘度の関係，ポリマー混合物の粘弾性，溶融物の流動特性と分子量分布の関係や測定手法としてオンラインレオメータなどの発表があった。また，もう一步成形加工に近い発表としては，レオロジー特性値を粘弾性モデルに組み込みダイ内での流動予測やポリマー流れの可視化の報告があり，レオロジー特性と加工機内の流動挙動の関係を結びつけた内容が発表された。ここでは，高橋による基調講演に関する内容と成形加工に関連の深い後者の2件の発表に絞って紹介する。

高橋は，高分子からみ合い系の非線形粘弾性について，現在までの実験的研究結果を総括する形で発表し，分子論的解釈は土井-Edwards理論の管模型を用いて行った。単分散P S 10wt %

溶液系で，せん断ヒズミに対する緩和剛性率は特性時間 τ_k を境にして二つの緩和機構が存在し(図1)，ポリマー鎖のからみ合いのほどかれる時間 τ_m (reptation) と鎖の縮む時間 τ_{eq} (contraction) からこの現象を説明している。これらの緩和時間はせん断流れにおけるポリマー鎖の配向と密接な関係のあることを述べている。図2はP S 溶融物について，ヒズミ速度 $\dot{\epsilon}$ 一定の一軸伸長流動の非定常伸長粘度 $\eta_{\dot{\epsilon}}(t, \dot{\epsilon})$ を示している。大変形応力緩和の実験結果から求めた各緩和速度 $\tau_m^{-1} = 0.02 \text{ sec}^{-1}$ ， $\tau_k^{-1} = 0.125 \text{ sec}^{-1}$ ， $\tau_{eq}^{-1} = 0.476 \text{ sec}^{-1}$ に対して， $\dot{\epsilon} \leq \tau_k^{-1}$ では鎖の伸長が小さく $\eta_{\dot{\epsilon}}$ が t とともになめらかに増加して定常値に達するが， $\dot{\epsilon} > \tau_{eq}^{-1}$ では時間 t とともに鎖がどんどん伸長されるため， $\eta_{\dot{\epsilon}}$ が急激に立上がり，定常値が得られないことを

管模型理論との関係で説明した。

このような結果は，成形加工面でのブロー成形品の偏肉，フィルム成形・溶融紡糸中の糸切れや成形安定性の問題と深く関係しており，ポリマーデザインや成形加工性を判断する貴重なデータとなるため，この分野の基礎的な研究が期待される。

粘弾性流体のダイ内縮小流れは成形加工上重要な問題であるが，梶原らはPhan Thien-Tanner (PTT) モデルを用いて二次元FEMにより，図3に示した形状のダイ内流動挙動を予測している。また，実験では流動複屈折の技術を用いて応力分布を実測している。図3，4に示されたように，ダイ内に生じるせん断応力及び法線応力差の予測結果は実験結果と比較し，両者の傾向が一致していることを報告している。

西村らは，粘弾性流体の混合流れをレーザードブラー速度計を用い，流れの可視化を行っている。図5(a)はポ

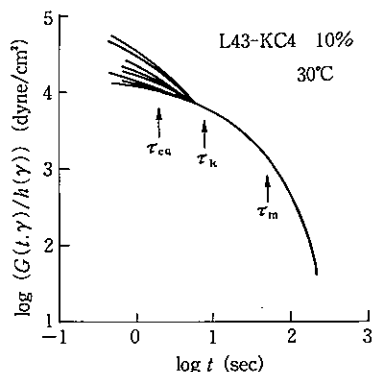


図1 単分散P S ($M_w = 1.83 \times 10^6$, $c = 0.140 \text{ g/cm}^3$) の10 wt % 溶液のせん断緩和と剛性率 $G(t, \dot{\gamma})/h(\dot{\gamma})$

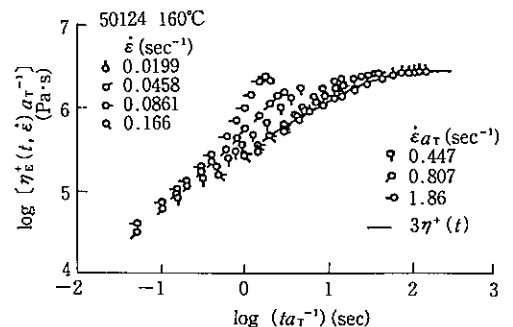


図2 単分散P S ($M_w = 2.5 \times 10^5$) 溶融物の非定常伸長粘度

* Toshitaka Kanai
出光石油化学(株) 樹脂研究所

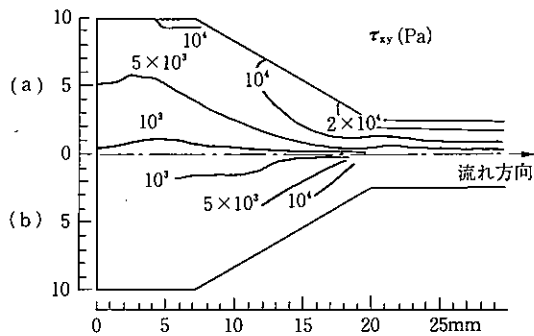


図3 せん断応力に関する予測値(a)と実験結果(b)の比較

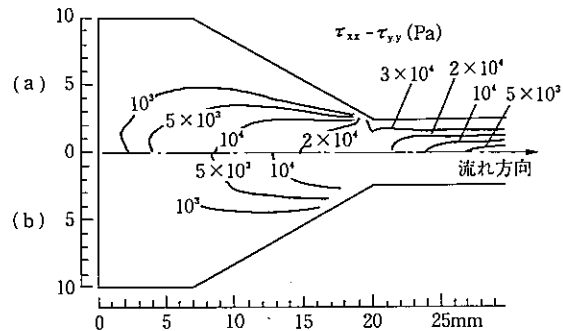


図4 法線応力差に関する予測値(a)と実験値(b)の比較

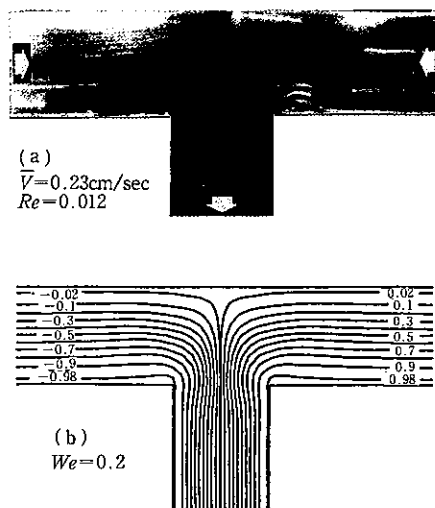
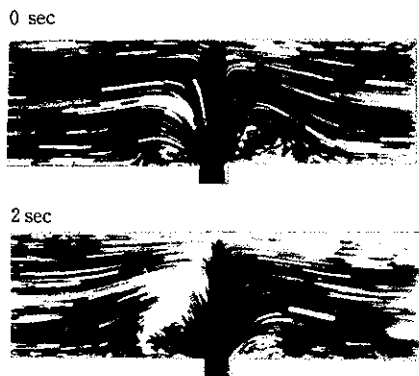


図5 PAA水溶液の流れの側面写真(a)とシミュレーションによる流線(b)

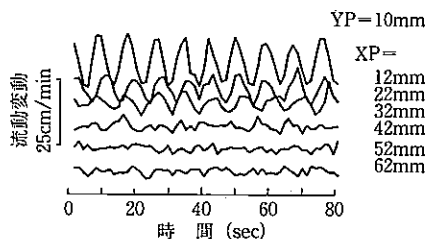
リアクリルアミド(PAA)0.8%水溶液の流れであり、流れの方向に変化の大きいコーナー部の上流で渦流が生じており、ニュートン流体と異なっている。流速を速くした条件では、合流部の速度変動により渦の大きさに変化が生じており(図6)、変動の振幅は合流部に近いほど大きくなっている。

可視化技術とポリマーの流動予測技術の相関性を得ることにより、ポリマーの複雑な流れがより一層はつきりするものと期待され、紡糸ノズル、押出機・ダイの形状設計技術や焼け発生対策など、広い範囲に应用可能である。

シンポジウム11の成形加工における構造形成の発表は合計13件で、紡糸、



(a) PAA0.5%, $\bar{V}=0.8\text{cm/sec}$, $Re=0.12$



(b) PAA 0.8%, $\bar{V}=1.3\text{cm/sec}$

図6 二次元の渦流変動(a)と合流部付近の流動変動(b)

超延伸、二軸延伸、圧延、液晶、パイプ、射出というように非常に多岐にわたっていた。この中で興味のある数件の発表について紹介してみたい。

Ziabickiによる基調講演では、分子の剛直度と配向度、緩和時間、結晶化度、液晶層の形成の相関についての説明があり、剛直な分子は、低応力下でも効果的に配向することが示された。

織高研の中山からは、PVDF(ポリフッ化ビニリデン)シートの圧延条件(圧延比、ロール温度)と電気的特性、

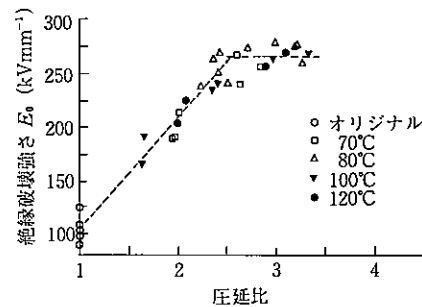
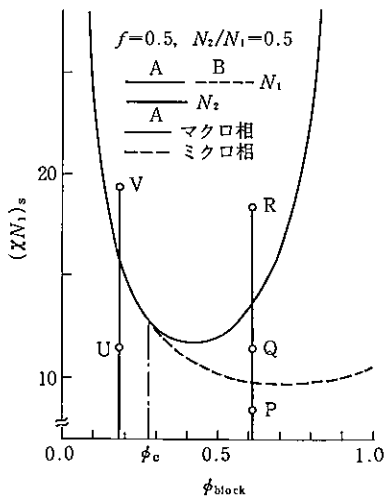


図7 圧延比と絶対破壊強さの関係

構造(WAXD)の結果が示された。図7は圧延比と絶対破壊強さの関係を示している。図7より、圧延比の増加に伴い絶対破壊強さは増加するが、圧延比2.5以上で一定値となることが分かる。

Cakmakは、PEEKの一軸及び二軸延伸フィルムの延伸条件と構造の相関について説明した。実験手法として、Tダイ成形機で非晶シートを作成し、二軸延伸機により、PEEKのガラス転移温度と冷結晶化温度の間で延伸した後、熱固定してサンプルを作製しており、そのフィルムをDSC、X線、光散乱などの解析手法を用い、構造形成のメカニズムを解析している。更に同氏により、芳香族系縮重合体(PEEK, PEI, PA, PPS)の溶融紡糸における延伸条件と構造の相関についての説明がなされた。内容としては、ドロウダウン比と結晶化度、複屈折の相関、更に各樹脂の複屈折(Δn)と弾性率の相関についての検討結果が報告された。



N_1 : A-B ブロック共重合体の重合度
 N_2 : A ホモポリマーの重合度
 $N_2/N_1=0.5$, A と B は同じ長さの鎖
 χ_s : スピノーダル点における χ パラメーター

図8 ブロックポリマー A-B とホモポリマー A の混合系のマイクロ相転移及びマクロ相転移に対する安定性限界 $(\chi N_1)_s, \text{ミクロ}$ 及び $(\chi N_1)_s, \text{マクロ}$ を示した相図

シンポジウム13では、ポリマーブレンド・アロイといった高分子多成分系に関する発表が34件にも及んだ。内容としては高分子ブレンドの相溶性及び相分離挙動、ブレンドの高次構造と物性などを扱ったポリマーブレンド関係が9件、グラフト及びブロック共重合体を用いた相溶化・均一分散化といったポリマーアロイ関連が12件あった。また、高分子多成分系の構造解析方法や系に特有な加工特性に関する研究発表も多かった。その中から、特に興味のある発表について紹介する。

高分子ブレンドの相分離挙動に関する発表が Paul, 秋山ら計4名からあった。なかでも橋本は、多成分系の熱力学的平衡論的立場からマクロ相分離、マイクロ相分離、結晶化といった相転移現象を論じていた。

今回の講演内容は A-B/A, A-B/A/B ブレンドに関するものであり、研究の特徴は熱力学、平衡論、分子論的立場から相分離挙動を分類していた点にあった。図8に A-B/A Binary ブレンドの相図を示す。この系は A-B の分率が ϕ_c 以上でマクロ、マイクロ相分離を

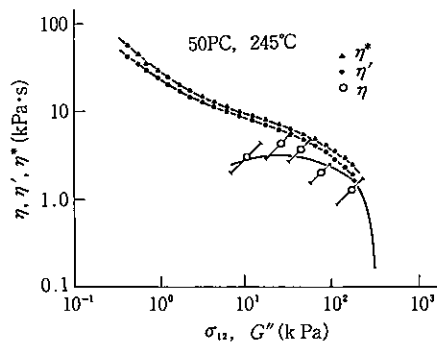


図9 キャピラリー粘度 η 、動的粘度 η' 及び複素粘性率 η^* の比較

起こす。図中U, Pといった領域では成分ポリマーは互いに溶け合っており、三つの相分離のパターンがあるとしている。一つはUからVへの変化である。最初にマクロ相分離が起こり、次に相分離したA-Bドメイン内でマイクロ相分離が起こる。PからQへの変化は、まずブロックポリマーのマイクロ相分離が起こり、ホモポリマーはマイクロドメイン内に可溶化されるか、もしくはホモポリマーがマイクロドメイン内から偏折されてマクロ相分離が生じる変化である。更に、PからRへの変化は上記二つの機構が重なった変化であるとしている。このような相分離挙動を立証するような電顕写真も撮られており、今後の展開が期待される。また、Utrackiからは高分子非相溶系で流動を測定する際に注意しなければならない問題点についての発表があった。具体的には非相溶ブレンド物においてはキャピラリーレオメータにより求めた溶融粘度 η が、動的粘度 η' 及び複素粘性率 η^* より小さく、更に η のパラッキは各成分単品の η よりも大きいというものであった(図9)。その原因としてキャピラリー壁面でのスリップを考えている。同様に Cohen は、PP/PS ブレンド押出時の粘度の異常低下の原因をパレル樹脂界面のスリップによると報告している。光ディスク基板材料や光学レンズなどのように、光学材料として用いる場合、光学異方性の小さいポリマーの開発が工業的な立場か

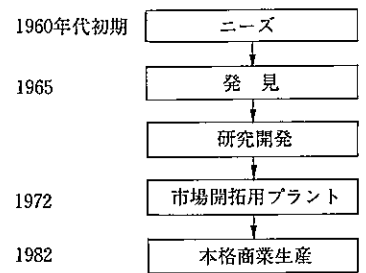


図10 実験室での発見から商業生産まで

ら望まれているが、井上は相溶性が良好で複屈折が小さくなる材料の組合せについて報告した。高分子の脆性・延性的性質は従来から分子のからみ合いによって決定されるという議論があったが、Wu は分子のからみ合いと分子構造を関係づけ、分子構造上のパラメーター C_∞ によって、材料の機械的性質が決定されることを示し、更に相溶性の良いポリマーブレンドにもこの考え方が適用できることを示唆した。高分子多相系に関する今回の発表は基礎的なものから応用まで広範囲にわたっていた。一般にブレンドに関しては理論に支えられた研究発表が多かったが、相溶化・均一分散化といったポリマーアロイに関する研究に関しては未だに試行錯誤に頼っているところが多いように思われた。今後は、相分離、分散状態、界面、成形加工など広範囲にわたる研究開発がなされ、学術的にも工業的にも高分子多相系の重要性が増してくるものと期待される。

シンポジウム14の液晶ポリマーでは合計10件の発表があった。このうち成形加工との関連が深いもの、あるいは特に注目に値する内容のものについて解説したい。

ほとんどの発表がサーモトロピック液晶高分子についてのものであった。まず、今日の液晶高分子の研究、開発の草分けとも言える<KEVLAR>の生いたちから商品化に至るまでの経緯が、Fitzgerald によって物語り風に報告された。図10に示すように、ある種

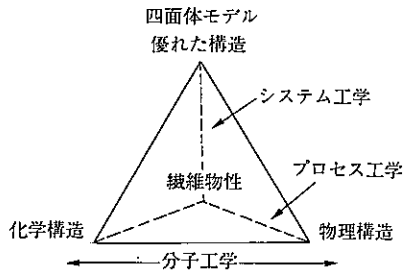


図11 応用開発に対するシステムアプローチ

の剛直性高分子の溶液が液晶性を示し、また、その溶液から紡糸した繊維が高強度、高弾性率を示すという発見から本格商業生産に至るまで、実に20年近くもの歳月を要していることが分かる。この間に、分子構造の決定、溶媒の選定、コスト低減、副産物の処理法などの技術的な課題が解決され、また図11に示すような“系統的”な手法により<KEVLAR>の市場性が判断されたことが説明された。

サーモトロピック液晶高分子の場合、期待される用途はエンジニアリングプラスチック、繊維、フィルムであろう。エンブラとしての応用を考えた時、射出成形が主体となる。液晶高分子の射出成形品は、一般に液晶高分子の一軸

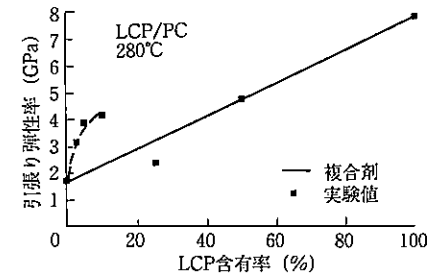


図13 25°Cブレンド物のLCPwt%とヤング率の関係

配向性が強いので、強度、弾性率、線膨張係数 (CTE) などの力学的性質の異方性が強い。この点について2件の発表があった。藤原らは、表1に示すように、CTE、成形収縮率、曲げ弾性率の点で流動方向 (MD) と横方向 (TD) とともにバランスの取れたニートの液晶高分子が、安価なモノマーの組合せにより達成できることを示した。また、その力学異方性低減メカニズムとして、流動方向に配向した表層と横方向に配向したコア層によって説明できることが示された。次に Moore は液晶高分子の機械的性質の異方性に及ぼすグラスファイバー (GF) 充てんの効果について、剛性、強度、靱性の面から検討した結果について発表した。

静的なクリープ破壊と動的な疲労破壊の強度に大きな差のみられなかったこと、平面内異方性がGF含有量の増大とともに減少することなどが述べられた。

液晶高分子成形品の特異な性質は主に分子配向によって支配される。鈴木らは、この基本的で重要な分子配向の定量的評価をNMRを用いて行う新しい方法を示した(図12)。彼らはこの方法を用いて繊維とフィルムへの応用を試み、分子配向度と機械的性質の関係について論じた。

液晶高分子は熔融状態において複雑な微細組織を示す。また、そのレオロジー的性質は特異な挙動を示すことが知られている。Mackley は光学的観察結果に基づいて分子量とディスクリネーションラインの関係、微細組織の理論的解釈について発表した。また、特異なレオロジー的性質と微細組織の関連付けを試みた。

その他、Carreauによるポリカーボネート/液晶高分子ブレンドについてのレオロジー特性、成形品の弾性率(図13)に関する研究、須藤によるセルロース溶液のレオロジー研究、Isayevによるエンブラ/液晶高分子ブレンドの研究、Sarlinによる液晶高分子繊維のキャラクタリゼーションの研究、Coxによる液晶高分子物性の応用研究、Kingmaによる射出成形パラメータの研究が発表された。

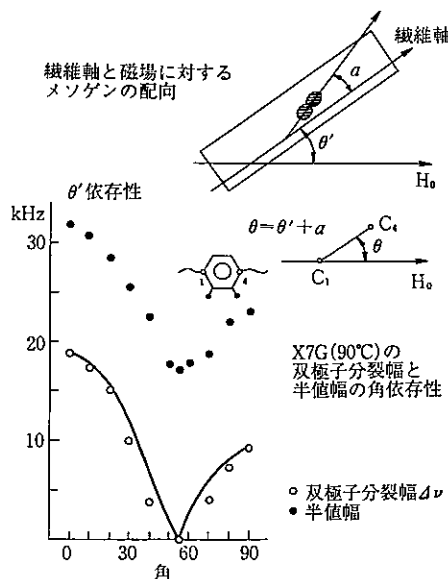


図12 NMRを用いたLCPの分子配向の定量的評価法

表1 新規LCP(ニート)の射出成形品^{a)}の力学物性

物性	LCP-A	LCP-B	LCP-C
線膨張係数 ($\times 10^{-5} \text{C}^{-1}$)	MD	-0.6	-0.9
	TD	-0.6	-0.6
成形収縮率 (%)	MD	0.0	0.0
	TD	0.1	0.0
曲げ弾性率 (GPa)	MD	14	16
	TD	9	8
	TD	7	8

注 a) 36×36×1.5 mm フィルムゲート。