



高分子のせん断流動結晶化における in-situ X線散乱法をもちいたナノ構造観察

Study of Structure Formation Process of Polymers
under Shear Flow with in-situ X-ray Scattering

Methods

Institute for Chemical Research, Kyoto University

Go Matsuba

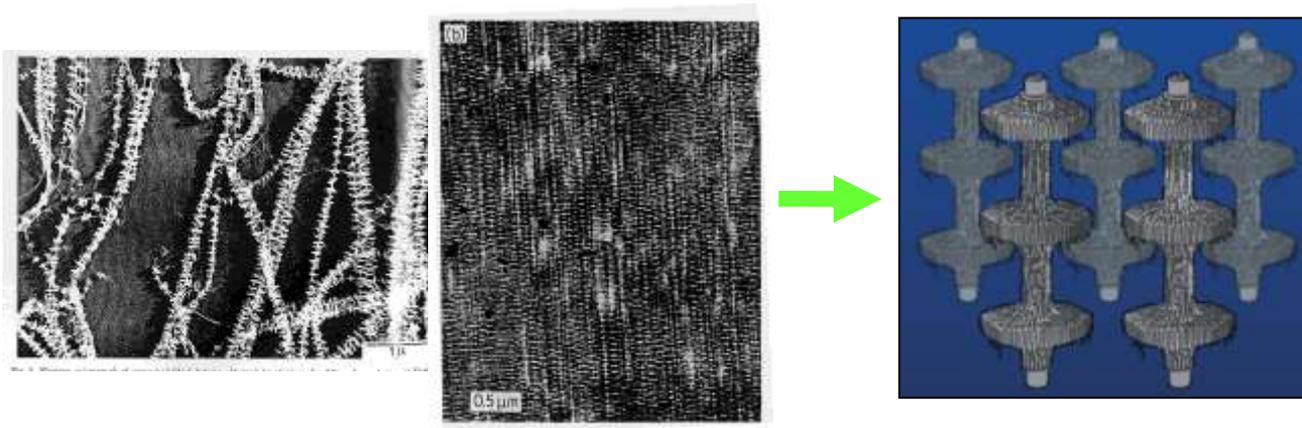
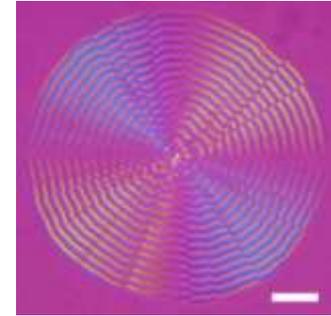
京都大学化学研究所 松葉 豪

gmatsuba@scl.kyoto-u.ac.jp



Introduction

- 高分子の結晶化
 - 静置場から: 球晶/等方的構造
 - せん断流動下: シシケバブ構造



シシ構造: 延伸鎖晶からなるといわれている構造

ケバブ構造: シシ構造の周りに「エピタキシャル的」に成長したラメラ構造

実験

• サンプル

– ポリエチレンブレンド

• 超高分子量ポリエチレン(UHMWPE):

$$M_w = 2,000,000 \quad M_w/M_n = 12$$

• ポリエチレン(PE):

$$M_w = 58,600 \quad M_w/M_n = 8$$

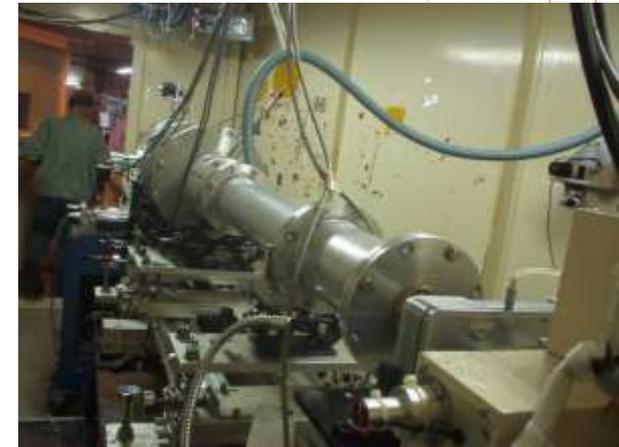
– 熱キシレン(120 C)以上で溶解させた後、メタノール中で沈殿させた。

– UHMW PE 濃度: $C_{\text{HMPE}} = 0 \text{ wt \%} \sim 2 \text{ wt \%}$

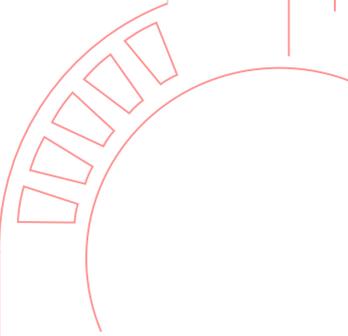
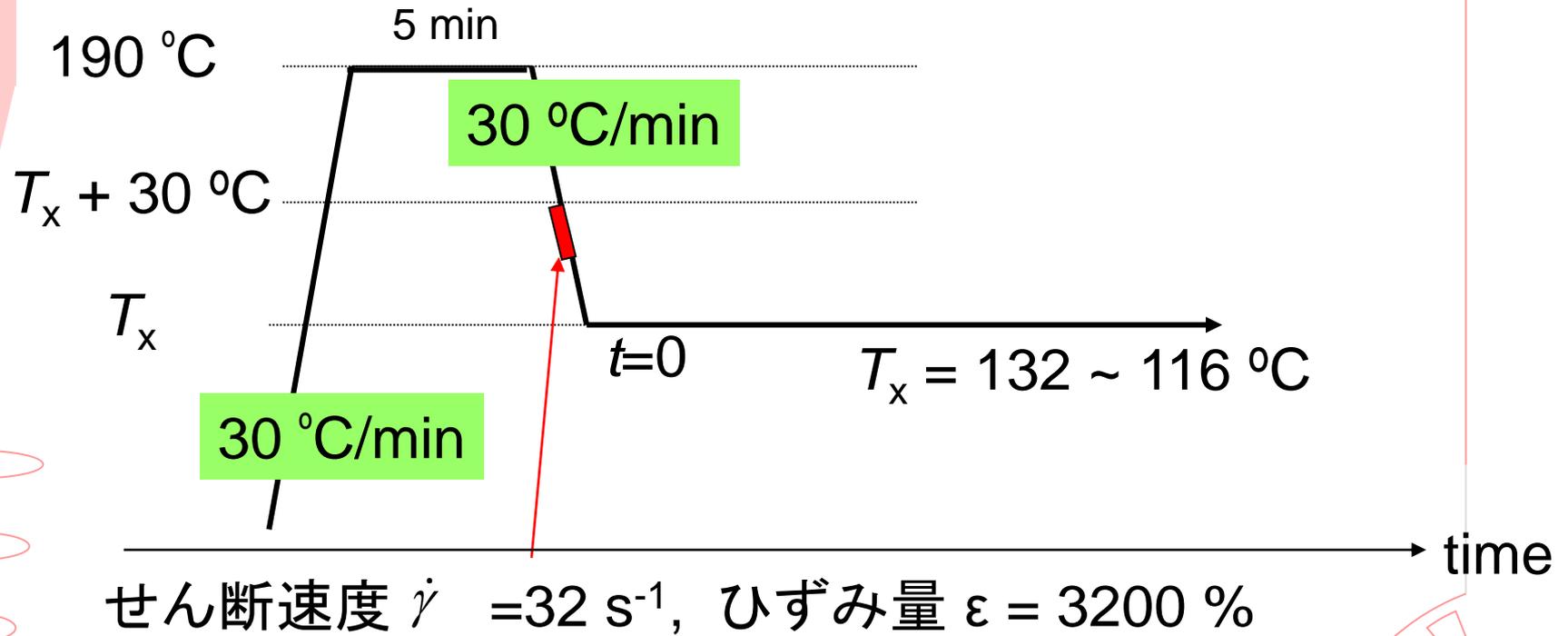
• Apparatus

– 小角X線散乱(SAXS): PF/BL15A
(KEK, Tsukuba, Japan)

– シェアセル: CSS-450 by Linkam



温度・せん断条件



UHMWPEの濃度依存性

「絡み合い」の効果について

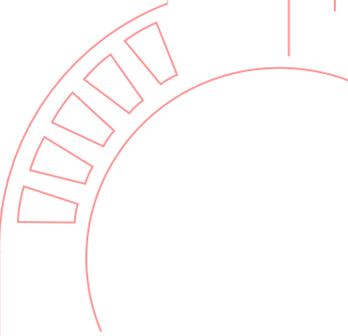
UHMWPEの絡み合い濃度：

$$C_{Rg}^* = \frac{M_w}{(4/3)\pi \langle R_g^2 \rangle^{3/2} N_A}$$

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{bL(2U+1)}{3(U+1)}$$

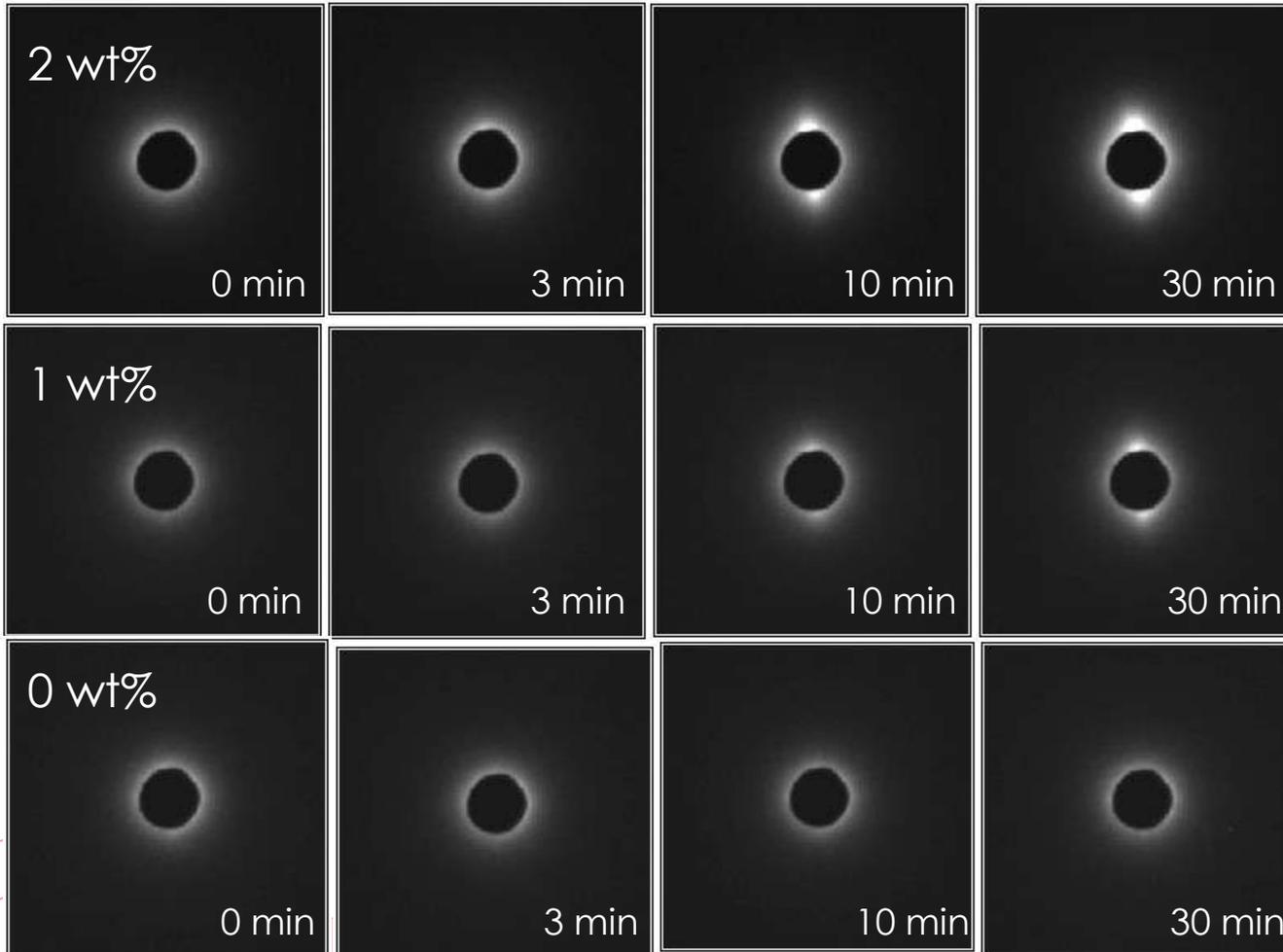
$\langle R_g^2 \rangle$: Average Radius of gyration b : persistence length
 L : contour length、 U : Molecular dispersity

$$C_{Rg}^* = 0.204 \text{ wt\%}$$



Results -SAXS 測定-

$T_{\text{shear}} = 162 \text{ C}$, $T_x = 132 \text{ C}$



Shear direction ↓

高濃度



せん断に平行方向に
スポット状の散乱



ケバブ構造の発展

0.02 \AA^{-1}

シシ構造については?

結晶化温度依存性

UHMWPEの濃度 = 0.2 wt%

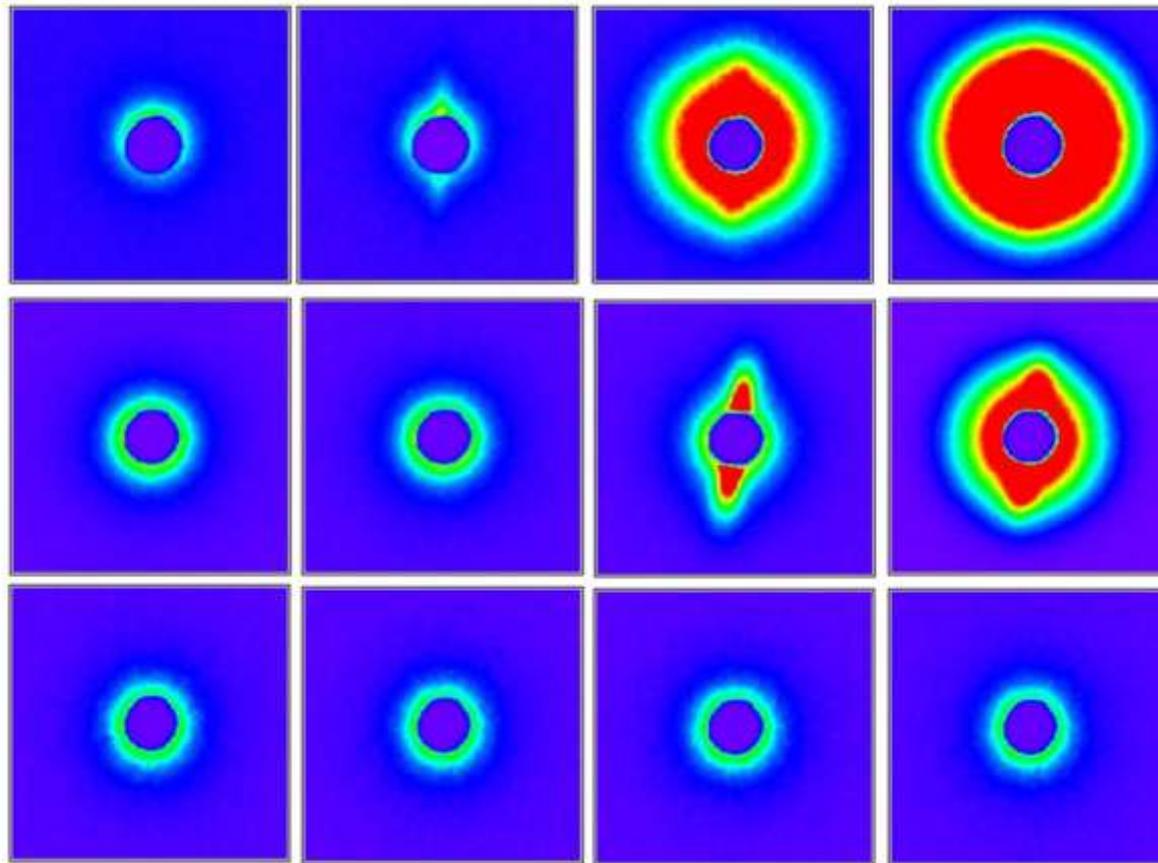
0 sec

5 sec

60 sec

120 sec

Shear Direction



0.02 Å⁻¹

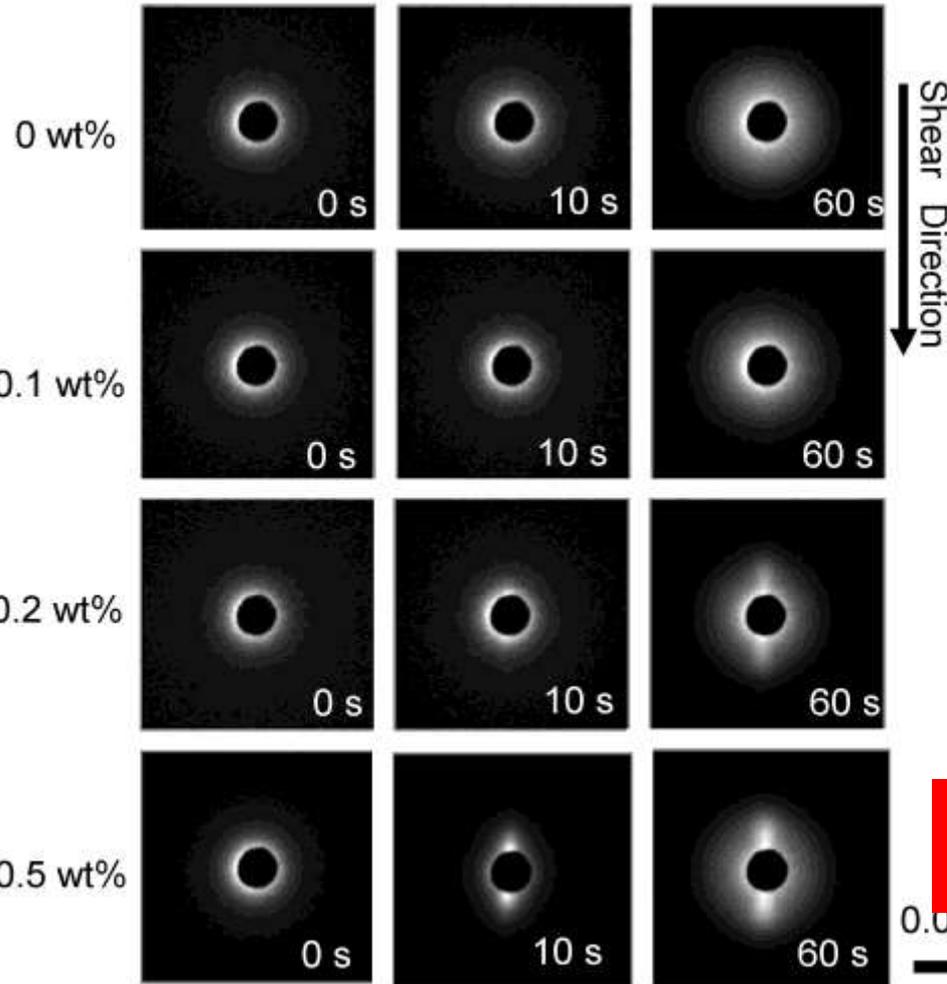
$T_{\text{shear}} = 153 \text{ }^{\circ}\text{C}$
 $T_{\text{X}} = 123 \text{ }^{\circ}\text{C}$

$T_{\text{shear}} = 155 \text{ }^{\circ}\text{C}$
 $T_{\text{X}} = 125 \text{ }^{\circ}\text{C}$

$T_{\text{shear}} = 159 \text{ }^{\circ}\text{C}$
 $T_{\text{X}} = 129 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Overlap濃度以下の場合

116 C crystallization



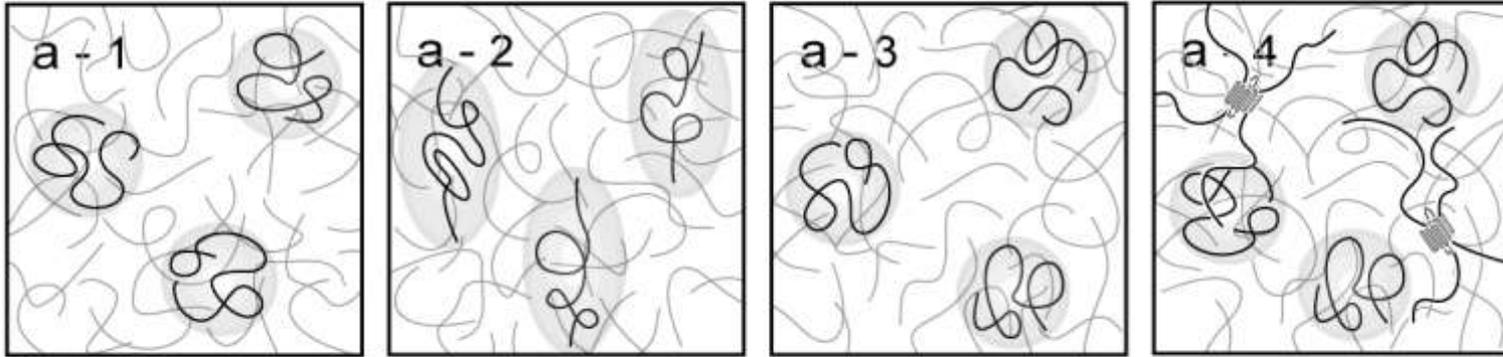
ケバブは観測されない
(Isotropic crystal growth)

→ 低濃度では
温度依存性が消える

ケバブ構造
(Anisotropic crystal growth)

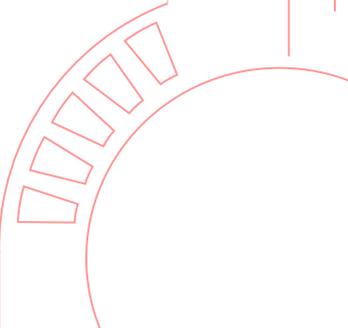
非常に濃度が小さい場合

a ($C_{UHMW} \ll C^*_{Rg}$)



すべての C_{HMPE} において、UHMWPEの鎖はせん断によって延伸される(a-2)

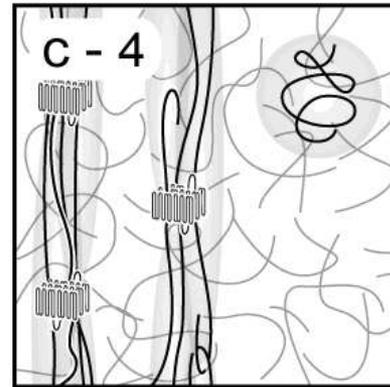
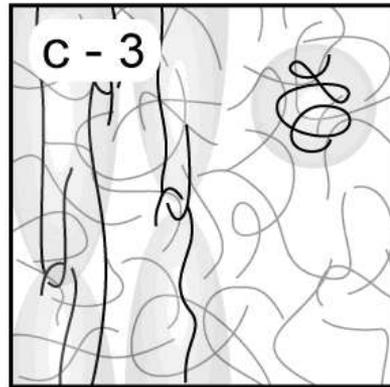
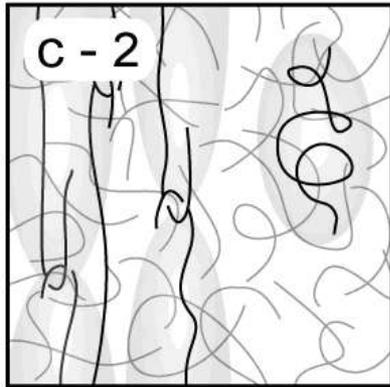
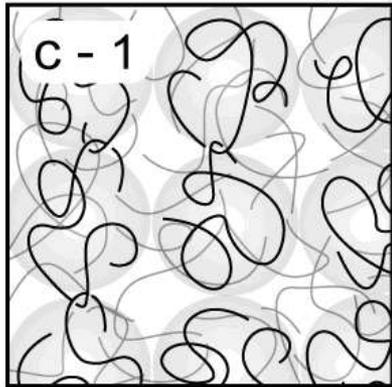
→ 鎖の緩和 → 等方構造の発展



In Low T_x case

十分絡み合っている場合:

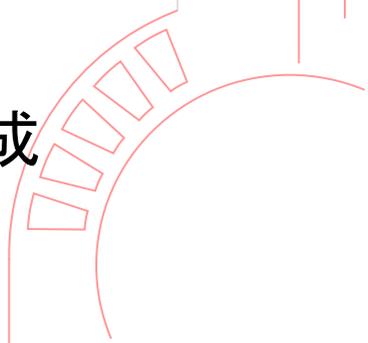
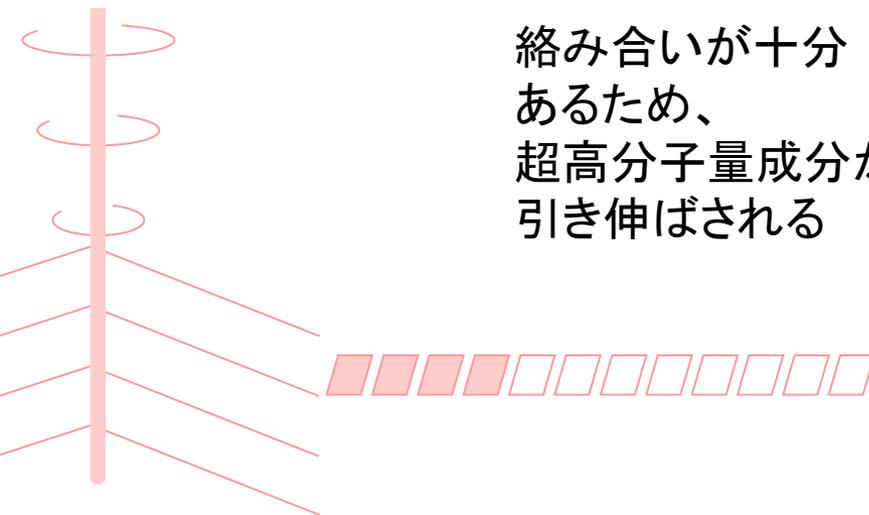
$C (C_{UHMW} \sim C_{Rg}^*)$ LOW T_x



絡み合いが十分
あるため、
超高分子量成分が
引き伸ばされる

結晶化が「緩和より早く」
起こる

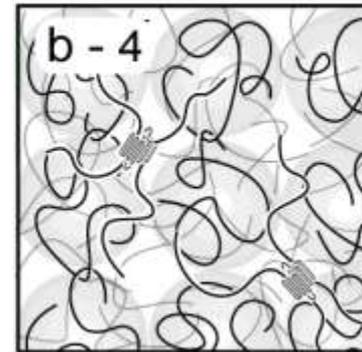
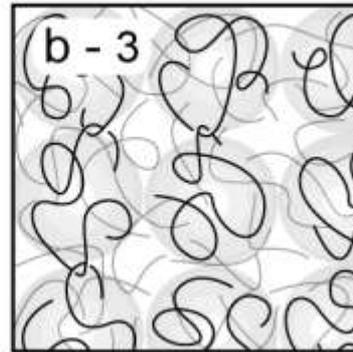
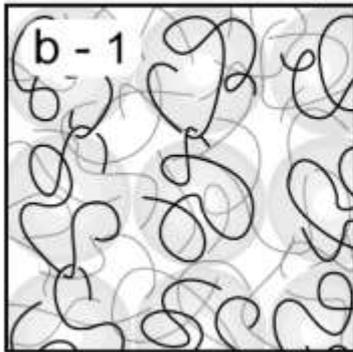
↓
シシケバブ構造の形成



In high T_x case

十分絡み合っている場合:

b ($c_{UH\text{MW}} \sim c_{Rg}^*$) High T_x



絡み合いが十分
あるため、
超高分子量成分が
引き伸ばされる

緩和

等方的構造

結晶化が「緩和より後に」
起こる



等方的構造の発展



Summary

- シシケバブ構造形成糧における超高分子量成分の効果について・・・
 - シェアを掛けると「超高分子量成分」は引き伸ばされる
 - あまりにも濃度が低い(Overlap Concより低い)場合、引き伸ばされたものがすぐに緩和してしまうため等方的構造が観測される。
 - 十分に濃度が高い場合、UHMWPE成分は引き伸ばされる。
 - 低温: 結晶化が十分に早く「引き伸ばされた鎖」から結晶化が始まりシシケバブ構造が観測される。
 - 高温: 緩和と結晶化速度の兼ね合いによって「シシケバブ構造」もしくは「等方的構造」が観測される