

【技術資料】高分子レオロジー ～z平均分子量の影響 2 定常状態コンプライアンス～

概要

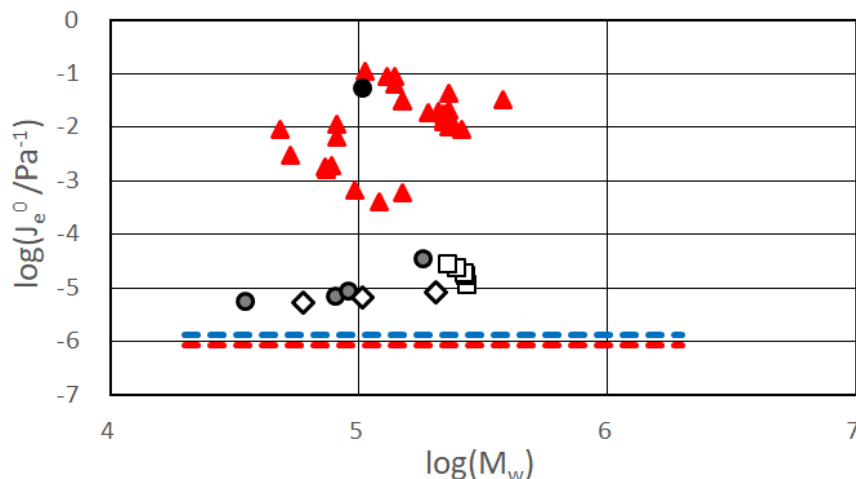
高分子レオロジーの基本的なパラメーターである、弾性的性質を表す定常状態コンプライアンス J_e^0 は、分子量に依存せず、分子量分布に依存するとされています。

本技術資料では、一定ではなく、 $(M_z/M_w)^5$ に依存すると考えられることが最も妥当と思われる結果をご紹介します。通常は考慮されることの少ない、z平均分子量ですが、数平均分子量や重量平均分子量と同じく重要な平均分子量と言えます。

検討

190°Cの高密度ポリエチレン HDPE の定常状態コンプライアンス J_e^0 の測定結果と文献での報告例を用いて、高温 GPC を用いて得た分子量に対する依存性を検討しました。

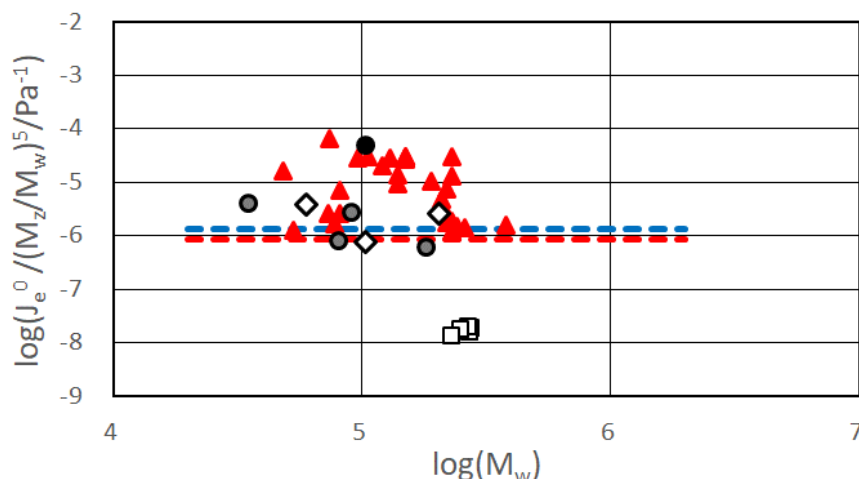
結果



【図 1】 定常状態コンプライアンス J_e^0 の重量平均分子量 M_w に対する両対数プロット

図 1 に定常状態コンプライアンス J_e^0 の重量平均分子量 M_w に対する両対数プロットを示しました。非常にばらつきが大きい状態です。図中の赤で塗潰した▲が工業的に重合された HDPE、その他の記号が、HDPE あるいは LLDPE を用いて報告された結果です。また、青い破線は Calella が報告した単分散の 1,4 重合のポリブタジエンを水添して得た単分散ポリエチレンに関する結果、赤い破線は青い破線の結果を 1,4 結合の含有率を 100%に外挿した場合の結果です。

分子量分布の影響について調べるために、久米らの結果を用いて、 J_e^0 を $(M_z/M_w)^5$ で除した結果を重量平均分子量 M_w に対して両対数プロットした結果を図 2 に示しました。図 1 に比べるとばらつきが小さくなるのが分かります。定常コンプライアンス J_e^0 は、精度良く測定することが難しいパラメーターです。図 2 の一部の定常コンプライアンス J_e^0 の値が、単分散ポリエチレンの結果を下回る報告例(口印)では、定常状態に達する前にデータを読み取ったことで低い値が得られたのではないかと考えています。



【図2】 定常状態コンプライアンス J_e^0 を (M_z/M_w) で除した結果の重量平均分子量 M_w に対する両対数プロット

図1と図2を比較すると J_e^0 を $(M_z/M_w)^5$ で除した図2の場合が、よりばらつきが少なくなりました。すなわち、 J_e^0 が依存する分子量分布は $(M_z/M_w)^5$ と考えられることが適切と分かりました。別に提案されている依存性についても検討しましたが、 $(M_z/M_w)^5$ により定常コンプライアンスを除する方法において、ばらつきが最も少なくなることが分かっています。

高分子の溶融体の溶融物性を解析する際分子量分布として (M_w/M_n) だけでなく、 (M_z/M_w) を考慮した方が良いと言えるでしょう。

なお、測定条件、先行研究などの詳細については、参考文献1)を参照してください。

まとめ

GPC 測定の結果で得られる、z平均分子量は、溶融レオロジーの重要なパラメーターである定常状態コンプライアンス J_e^0 の記述に有用であることが検証できました。零せん断粘度の結果も合わせると高分子の溶融体の溶融物性を解析する際分子量分布として (M_w/M_n) だけでなく、 (M_z/M_w) を考慮した方が良いと言えるでしょう。

なお、本資料の図1及び図2は、日本ゴム協会誌に投稿した結果¹⁾から、(一社)日本ゴム協会編集委員会の許諾を得て掲載しました。

参考文献

1) 高取永一, 日本ゴム協会誌, **95**, 266-273 (2022) Figure 9, 10

この文献の別刷を用意しています。お問い合わせフォーム <https://www.tosoh-arc.co.jp/contact/> からご請求下さい。

適用分野：プラスチック・ゴム、その他高分子材料

キーワード：ポリエチレン、GPC、分子量、分子量分布、定常状態コンプライアンス