

Title	高分子球晶組織の力学的性質に関する分子論的解析
Author(s)	喜田, 真弓
Citation	
Issue Date	1996-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/2279
Rights	
Description	材料科学研究科, 修士

高分子球晶組織の力学的性質に関する分子論的解析

喜田 真弓 (新田研究室)

[諸言] ポリエチレンやポリプロピレンに代表される結晶性高分子固体は熔融状態から結晶化するとき、高次構造として球晶構造を形成する。球晶構造は、高分子鎖が折りたたまれた板状の微結晶の集合組織(ラメラ)がねじれながら放射状に成長し、ラメラ間に非晶部分を持つ非常に複雑な構造をしている。このような複雑な構造を反映して、結晶性高分子固体の力学的性質は特にひずみ初期領域においてさえ著しい非線形性を示すなど、その変形挙動は極めて複雑である。本研究の目的は、この複雑な力学的性質の発現機構に球晶構造の変形機構に基づいた分子論的な解釈を与えることにある。

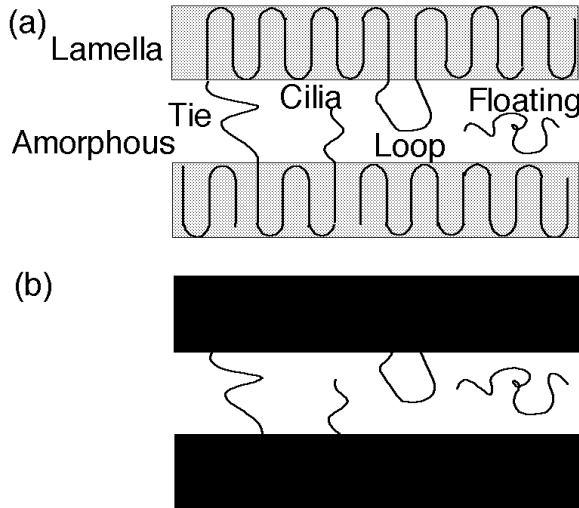


図 1: Two wall model

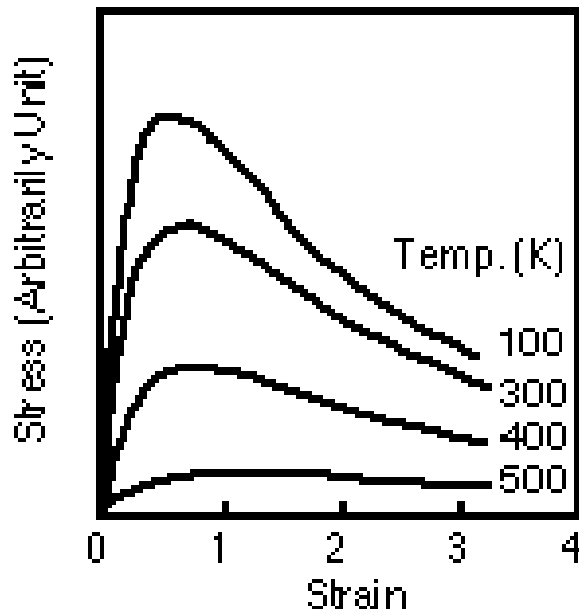


図 2: Temperature dependence of theoretical S-S curves

[球晶の変形機構の理論] 非晶相には、図 1(a) に示すように結晶相からはみだした 4 種類の非晶鎖: Tie chain, Cilia chain, Loop chain, Floating chain がある。ここで、結晶相であるラメラを壁であるとして、非晶鎖が 2 つの壁に閉じ込められたもの(図 1(b) 参)を球座標系上で構築することによって、球晶構造をモデル化した。応力が弾性率の低い非晶部に集中することに着目して、非晶鎖の自由エネルギー変化に基づいて、球晶構造の変形によって生じる応力-ひずみ挙動の理論的な検討を行なった。そこでは、Tie chain と Floating chain のみに着目した。それから、2 つの壁の間に閉じ込められた各鎖の自由エネルギー (F_t, F_f)、各鎖間の分子間相互作用 (a : 引力, b : 斥力効果) を考慮に入れ、単位面積あたりの全自由エネルギー (F/S) を、非晶相の厚み (l_a) の関数として次式で与えた。

$$\frac{F(l_a)}{S} = (n_t F_t + n_f F_f) + (n_t N_t + n_f N_f)^2 \left(\frac{kTb - a}{l_a} \right)$$

ここで、 n は各鎖の単位面積あたりの数、 N は各鎖のセグメントの数を表す。これを、球座標中で、アフィン変形をほどこし、変形に応じた非晶相の厚みで上式を微分することにより応力を計算した。

[結果および考察] アイソタクチックポリプロピレンを想定し、応力-ひずみ曲線の温度依存性について本理論を用いて計算した結果を図 2 に示す。図より、結晶性高分子特有の降伏挙動が見事に再現されていることがわかる。また、図 2 にあるように、温度上昇に伴って材料が軟化している様子や、さらに Tie chain の増大や結晶化度の上昇による材料の硬化(応力の増大、降伏値の増大)などの、よく知られた典型的な結晶性高分子固体の応力-ひずみ挙動の事実を本理論は非常にうまく説明していることが実験との比較によってわかった。

keywords

高分子球晶組織, 力学的性質, 分子理論