

【技術資料】 高分子の長鎖分岐の研究動向について

概要

ポリエチレンをはじめとする高分子工業において、加工特性の改良などを目指して行われている分子設計として、長鎖分岐は極めて重要な鍵となっています。このため、実用面からも、基礎物性の面からも注目されて、膨大な数の文献や特許が存在しています。

我々も実際の高分子において、長鎖分岐を検出するための方法について、調査を行ってきました。実に色々な検出方法が提案されていますが、この長鎖分岐について鳥瞰できるような資料は存在しないのが実情です。

そこで、長鎖分岐の分析解析の基礎とするために、手の届く範囲にある資料や知見を収集することに着手しました。数年前に一度、収集した結果を取りまとめ、技術資料としての形を整え提供することができました。その後、さらに充実した資料作成のリクエストがあり、調査を継続してまいりました。その結果、最近のマスフラクタルの考え方を応用した中性子散乱による分岐構造の検討を含め、NMR 測定、溶液論的手法、粘弾性による検出方法までの広い範囲について、長鎖分岐の分析・検出方法をより広く鳥瞰することができる資料を作成することができました。

この資料に付きまして、実費にて、この分野に関心を持たれている技術者に提供することとしました。

お問い合わせフォーム (<http://www.tosoh-arc.co.jp/cgi-bin/contact/mail.cgi>) などから、弊社営業チーム 四日市事業部へご請求ください。費用や納品時期について、ご連絡申し上げます。

資料の紹介

本資料は、ポリエチレンを中心とした高分子の長鎖分岐の分析と解析に関する本文と、APPENDIX として、長鎖分岐を解析する上で重要と思われる濃度 1 点による固有粘度の算出方法、ポリエチレンの分子論、ポリエチレンにおける分子量と固有粘度の関係式(Mark-Houwink-Sakurada の式)の報告例、ポリエチレンの回転半径と分子量の関係式について取りまとめた。

末尾には、本文では取り上げられなかった文献を含め、長鎖分岐の分析解析に対する参考となる文献を集めた。この文献集では、一部の文献を除き、文献の内容を紹介したメモを付けた。

資料の目次

| | |
|-------------------------------------|----|
| はじめに | 3 |
| 1 高分子鎖のモデル | 8 |
| 2 グラフ理論による分岐高分子の解析 | 13 |
| 3 NMR 核磁気共鳴による分析 | 13 |
| 4 溶液論を適用した方法 | 15 |
| 4. 1 流体力学的半径 1 固有粘度からの算出 | 16 |
| 4. 2 流体力学的半径 2 拡散係数 D からの算出 | 19 |
| 4. 3 回転半径及び絶対分子量 | 19 |
| 4. 4 熱力学的半径 | 21 |
| 4. 5 GPC(SEC)による分別と光散乱、固有粘度測定について | 21 |
| 4. 6 分岐構造と溶液論のパラメーターの関係 | 25 |
| 4. 6. 1 一般論 | 25 |
| 4. 6. 2 ポリエチレンに関する研究例 | 29 |
| 5 フラクタル次元解析による分岐構造検討の例 | 33 |
| 5. 1 構造解析とフラクタル次元 | 33 |
| 5. 2 中性子散乱を用いた分岐構造の解析 | 34 |
| 6 粘弾性的手法による解析 | 37 |
| 6. 1 高分子の粘弾性 | 37 |
| 6. 2 解析のためのモデル | 38 |
| 6. 2. 1 MFS モデル | 38 |
| 6. 2. 2 階層モデル | 38 |
| 6. 3 高分子鎖の伸長による検出 | 39 |
| 6. 3. 1 伸張粘度 | 39 |
| 6. 3. 2 Exponential Shear による検出 | 40 |
| 6. 4 せん断粘度測定を用いた検出 | 40 |
| 6. 5 法線応力測定による方法 | 43 |
| 6. 6 緩和弾性率を用いた方法 | 43 |
| 6. 6. 1 ダンピング関数による方法 | 43 |
| 6. 6. 2 二段階歪による方法 | 44 |
| 6. 7 大変形動的実験による検出 | 46 |
| 6. 8 VAN GURP PALMEN プロットによる検出 | 46 |
| 6. 9 熱レオロジー的な観点による検出 | 48 |
| 6. 10 シェアモディフィケーションを利用した方法 | 50 |
| 6. 11 ゲルとの類似性に注目した方法 | 51 |
| 6. 12 高分子の形状と粘弾性 | 51 |
| 6. 12. 1 星型高分子について | 51 |
| 6. 12. 2 くし型高分子について | 52 |
| 6. 12. 3 Pom-Pom 鎖について | 53 |
| 6. 13 LDPE を中心にしたポリオレフィン系高分子の分岐の検討例 | 53 |
| 7 粘弾性的方法に他の手法を同時に検討した報告例 | 55 |
| 8 目新しい検討方法 | 56 |
| 9 ポリオレフィン以外の樹脂での長鎖分岐の検討の例 | 56 |

| | |
|---|-----|
| 10 終わりに | 57 |
| APPENDIX | 58 |
| APPENDIX A 1点法による固有粘度の算出方法 | 58 |
| APPENDIX B PEの分子論 | 60 |
| APPENDIX C 分子量と[H]の関係(MARK-HOUWINK-SAKURADA式) | 62 |
| APPENDIX D ポリエチレンの回転半径と分子量の関係のコレクション | 64 |
| 文献集 | 65 |
| 1 グラフ理論による解析例 | |
| 65 | |
| 2 NMRについて | 65 |
| 3 溶液論的手法による解析に関する文献 | 67 |
| ・基本的な理論の論文 | 67 |
| ・分岐に関する理論 | 67 |
| ・溶液論的解析について | 68 |
| ・くし型高分子の溶液論 | 69 |
| ・星型高分子の溶液論 | 71 |
| ・分岐高分子のコンフォメーションに関するシミュレーション | 71 |
| ・主にポリエチレンを対象にした検討の例 | 73 |
| ・短鎖分岐の影響 | 77 |
| 4 その他の溶液的手法についての文献 | 77 |
| 5 GPC(SEC)を分別手段とした解析法 | 77 |
| ・GPC(SEC)を使って、第二ビリアル係数を求める方法について | |
| 77 | |
| ・分岐高分子のユニバーサルキャリブレーションについて | 78 |
| ・GPC(SEC)による分別を利用した解析 | 78 |
| 6 マスフラクタル解析の文献 | 83 |
| 7 中性子散乱による解析例 | 84 |
| 8 粘弾性に関する文献 | 85 |
| ・短鎖分岐と粘弾性に関する文献 | |
| 85 | |
| ・粘弾性に関する古典的論文 | 86 |
| ・高分子鎖のダイナミック | 86 |
| 9 MSF(MOLECULAR STRESS FUNCTION)モデル | 90 |
| 10 粘弾性における階層モデル | 91 |
| 11 伸長粘度による解析 | 92 |
| 12 EXPONENTIAL SHEARによる解析について | 95 |
| 13 せん断粘度測定と分岐の関係 | 96 |
| 14 法線応力による解析 | 100 |
| 15 ダンピング関数による解析 | 101 |
| 16 二段階歪による解析 | 103 |
| 17 FTR(FOURIER TRANSFER RHEOLOGY)による解析 | 103 |
| ・ゴムにおける大変形動的測定の文献:ペイン効果について | 103 |
| ・大変形の動的粘弾性測定について | 103 |
| 18 VAN GURP-PALMANプロットによる解析 | 105 |
| 19 熱レオロジー的観点による解析 | 106 |

| | | |
|----|-------------------------------|-----|
| 20 | シエアモディフィケーションなどによる解析 | 110 |
| | ・シエアモディフィケーションによる長鎖分岐解析に関する文献 | 110 |
| | ・ゲルの粘弾性挙動との類似性に着目した文献 | 110 |
| | ・MALDI-MASS を応用した分岐の分析方法の提案 | 110 |
| 21 | 星型高分子の粘弾性 | 111 |
| 22 | くし形高分子の粘弾性 | 113 |
| 23 | POM-POM 鎖の粘弾性 | 115 |
| 24 | LDPE や PP に関する粘弾性解析例 | 118 |
| | ・LDPE について | 118 |
| | ・PP について | 121 |
| 25 | 粘弾性を中心にして複合的な解析を行った例 | 123 |
| 26 | ポリオレフィン以外での長鎖分岐の検討例 | 125 |
| 27 | HYPERBRANCHED CHAIN に関すること | 126 |
| 28 | 反応機構からの解析 | 127 |
| 29 | 長鎖分岐と材料特性 | 128 |
| 30 | 環状高分子について | 129 |
| 31 | 文献コードの索引 | 129 |

適用分野

プラスチック・ゴム、医薬品、化粧品、農薬、食料品、飲料、飼料、食品包装材