

LDPEの加工履歴とレオロジー特性

山 口 政 之

Effect of Processing History on Rheological Properties and Processability of Low-density Polyethylene

Masayuki YAMAGUCHI

The role of applied processing history on the rheological properties and processability for low-density polyethylene (LDPE) has been studied in detail, using a cone-and-plate rheometer as the processing tool to apply a shear history quantitatively. The rheological properties of processed LDPE were found to depend on the product of applied shear stress and duration of shearing. Furthermore, the analysis of the processing history applied by conventional processing machines has revealed that the processing by an internal batch mixer or a twin-screw extruder depressed the viscosity as well as the drawdown force probably due to the disentanglement of temporary couplings associated with long-chain branches. In contrast, the specimen processed by a two-roll mill showed the same rheological properties as the original unprocessed one.

1. 緒 言

高分子物質はその分子構造に応じて、直鎖状高分子と分岐高分子とに大別される。分岐高分子である高压法低密度ポリエチレン (LDPE) は、直鎖状高分子である高密度ポリエチレン (HDPE) や直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE) とは熔融状態におけるレオロジー特性が次のように異なる。(1) ひずみの増加と共に伸長粘度が急激に増大する“ひずみ硬化”が顕著に観測される。(2) 押出機から押出された高分子溶融体がダイよりも膨らむメリントン効果 (Merrington effect) が顕著に観測される。(3) 流動の活性化エネルギーが高い。しかしながら、LDPEに加工履歴を与えると、伸長粘度のひずみ硬化やメリントン効果などが低下することがある。また、一旦、加工履歴を与えても、熱履歴や溶媒に一度溶解させると再び元のレオロジー特性を示す。このような性質は“shear modification”と呼ばれており、成形加工性との関係などが古くから調べられてきた¹⁻¹⁰⁾。例えば、

Rokudaiは、LDPEの押出スウェルが加工履歴により低下することに着目し、その程度と分岐構造との関係付けを試みた⁴⁾。また、Münstedt⁶⁾、Ritzau⁸⁾は、加工履歴によってLDPEの熔融延伸性が向上することを明らかにした。さらに、Fujiki³⁾、Stehlingら⁷⁾、Ritzau⁸⁾は加工履歴によりインフレーションフィルムの透明性が向上することを報告している。また、Hansonは、与えたせん断ひずみの大きさがレオロジー特性を決定すると報告した²⁾。しかしながら、これまで行われたほとんどの実験ではインターナルミキサーが用いられており、その複雑な流動挙動のため加工履歴を定量的に表現することはできなかった。本研究では、円錐-円板レオメーターを加工機とみなして定量的にせん断履歴を与え、その後のレオロジー特性を評価した。円錐-円板レオメーターを用いることで与えた加工履歴を定量的に表すことが可能である。さらに、種々の汎用加工機を用いて加工履歴を与え、加工機の違いがshear modificationに及ぼす影響についても検討した。

2. 実験

〔1〕試料

本研究に用いた試料は東ソー社製ペトロセン360 (MFR = 1.6g / 10分) である。数平均分子量は2.6万、重量平均分子量は21万である。

〔2〕加工履歴

円錐 - 円板レオメーター (MR - 500、レオロジー) インターナルミキサー (ラボプラストミル、東洋精機) 二本ロール (日本ロール) 内部観察用同方向回転型二軸押出機 (Polymer Processing Institute) を用いて加工履歴を与えた。

円錐 - 円板レオメーターを用いて加工履歴を与える場合には、温度を160 として、さまざまなひずみ速度で任意の時間、せん断流動を与えた。せん断履歴を与えた後に試料をレオメーターからすばやく取り出し急冷した。同じ操作を何度も繰り返すことにより、レオロジー測定に必要な量を得た。インターナルミキサーの場合は、窒素雰囲気下で150 、回転数30rpmで15または150分間加工履歴を与えた。二本ロールは表面温度を150 に設定し、回転速度20rpmで15分間加工履歴を与えた。同方向二軸押出機では、溶融部を130 に設定し、回転数50rpm、吐出量108g / 分で加工履歴を与えた。スクリー構成の影響を調べる目的で、Fig. 1 に示した二種の異なるスクリーを用いた。なお、いずれの加工履歴を与えた後も、試料の分子量および分子量分布は変化していないことをGPC測定により確認している。

〔3〕測定

毛管粘度計から押し出されるストランドを引き取る際に必要な力を“溶融張力 (drawdown force)” と定義し、これを求めた。延伸比は10とした。加工履歴を

与えた試料の溶融張力は熱処理時間に依存するため、毛管粘度計内部に滞留した時間に対して溶融張力を測定した。なお、測定方法の詳細は文献14に記してある。

せん断粘度の時間成長曲線、動的粘弾性の時間変化は前述の円錐 - 円板レオメーターを用いて160 にて測定した。動的粘弾性の測定は0.01Hzで行った。伸長粘度の時間成長曲線はMeissner型一軸伸長粘度計を用いてシリコンオイル中で行った。測定温度は160 とした。

3. 結果と考察

〔1〕加工履歴の定性的理解

ペレットを圧縮成形した以外には加工履歴を与えていない試料のせん断粘度の時間成長曲線をFig. 2 (a) に示す。せん断粘度の定常値はせん断速度の増加と共に低下しており、非ニュートン性を示していることがわかる。また、ひずみ (ひずみ速度と時間の積) が2をわずかに超える程度の領域で極大を示している。この結果は、緩和時間とひずみ速度の積で定義されるデボラ数が1よりも小さい多くの系で観察されている^{15,16)}。本現象はからみ合い相互作用によって引き起こされる分子配向のオーバーシュートによるものであり、管モデルでは極大を示すひずみとして2を予測している¹⁶⁾。Fig. 2 (b) は、インターナルミキサーで150分間加工履歴を与えた試料の結果である。先の結果と異なり、オーバーシュートは観察されず、せん断粘度は時間と共に単調に増加し続けている。実験の範囲では定常値に達していないことが明らかである。本結果より、加工履歴を与えた試料のからみ合い相互作用は弱く、また、分子鎖のコンフォメーションは平衡状態と大きく異なることが示唆された。

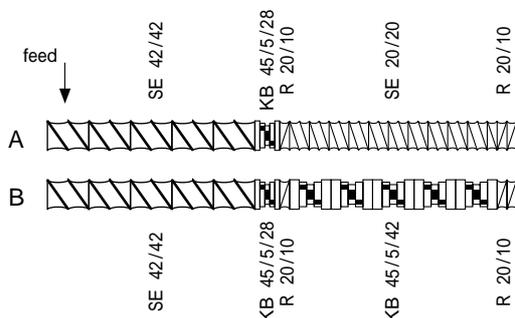


Fig. 1 Screw configurations of co-rotating twin-screw extruder. The sample, melted in the first kneading block KB45/5/28, is forwarded in (A) 20 mm-pitch conveying screw SE20/20 or (B) forward kneading blocks with 45° stagger angle KB45/5/42, followed by reverse element R20/10.

Fig. 3 はさまざまなひずみ速度で測定された一軸伸長粘度の時間成長曲線を示す。加工履歴を与えていないLDPEは、あるひずみを越えると伸長粘度が時間と共に急激に成長するひずみ硬化現象が顕著に観察される。分岐高分子で観測されるひずみ硬化は、分子収縮 (chain contraction) の阻害により、分子鎖、特に分岐点間の分子鎖セグメントの内部ひずみが外部ひずみに従って大きく増加するために生じる^{11, 12)}。また、主鎖セグメントの伸長に加え、分岐セグメントの圧縮によって生じる応力もひずみ硬化に寄与する¹²⁾。いずれの機構においても、長鎖分岐の存在はひずみ硬化に重

要な影響を及ぼしている。図より明らかなように、インターナルミキサーで15分間加工履歴を与えた試料はひずみ硬化が弱くなっている。すなわち、長鎖分岐の存在による主鎖セグメントの収縮阻害、分岐セグメントの圧縮、に伴い発生する応力が低下している。換言すると、加工履歴は、レオロジー特性に及ぼす長鎖分岐の影響を小さくする。

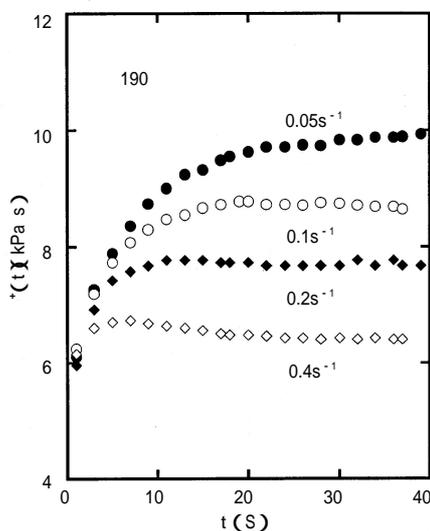


Fig. 2(a) Growth curves of shear viscosity as a function of time after start-up of steady shearing at various shear rates at 190 for the unprocessed sample.

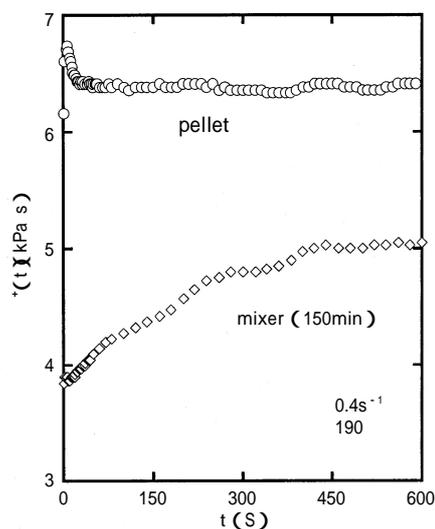


Fig. 2(b) Growth curves of shear viscosity as a function of time after start-up of steady shearing at 0.4 s^{-1} at 190 for the unprocessed sample (circles) and the sample processed in the internal mixer for 15 min (diamonds).

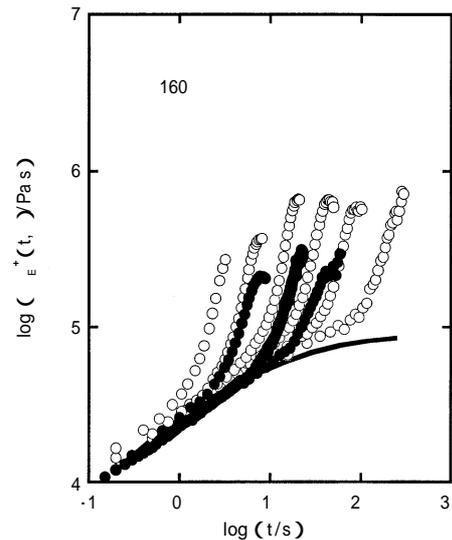


Fig. 3 Growth curves of uniaxial elongational viscosity at various elongational strain rates at 160 for the unprocessed sample (open circles) and the sample processed in the internal mixer for 15 min (filled circles). The solid line represents calculated values from oscillatory shear modulus for the unprocessed sample.

Fig. 4 には溶融張力の熱処理時間、すなわち毛管粘度計内部の滞留時間依存性を示す。なお、ペレットを 160 で30分間熱処理した後に測定された溶融張力を基準とし、これとの比 (normalized drawdown force) を図に示している。図には比較のため、ペレットの溶融張力も示している。ペレットは熱処理時間に依存せず、ほぼ一定値を示していることが明らかになった。すなわち、レオロジー的視点からは、ペレットは加工履歴を覚えていないことを示唆している。また、インターナルミキサーで加工履歴を与えた試料は、熱処理時間の短い領域においてかなり小さい溶融張力を示している。これは伸長粘度のひずみ硬化が小さいことと対応する^{13, 14, 17)}。また、熱処理時間と共に溶融張力は緩やかに増加し、やがてペレットの値に近づく。長時間の加工履歴を与えた試料は元の値を回復するのに1時間以上必要である。加工履歴の本質が長鎖分岐の関与したからみ合い相互作用の低下によるものであるとすると、長い長鎖分岐を示す試料ほど、また、階層的

な分岐構造を示す試料ほど、マイクロブラウン運動によるコンフォメーションの回復には長い時間を要することが予想される。実際に、今回用いたLDPEに比べて分岐構造があまり発達していないと考えられているLDPEは、加工履歴からの回復速度が速いことが明らかになっている¹³⁾。

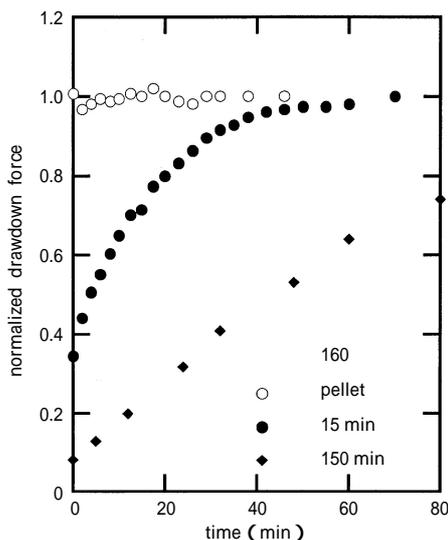


Fig. 4 Normalized drawdown force at 160 as a function of annealing time in the capillary rheometer for the samples processed in the internal mixer for 15 min (filled circles) and 150 min (filled diamonds) as compared with that of the unprocessed pellet (open circles). The draw ratio is 10.

〔2〕円錐-円板粘度計で加工履歴を与えた試料のレオロジー特性

インターナルミキサーなど一般の加工機は内部の流れが複雑であるため、定量的な解析には不適である。そこで我々は、均一にせん断履歴を与えることを目的として円錐-円板レオメーターを加工機とみなして用いた。

せん断速度 10s^{-1} または 30s^{-1} でせん断履歴を30分間与えた試料の溶融張力をFig. 5に示す。円錐-円板レオメーターにおけるせん断履歴も溶融張力を低下することが明らかである。また、高いせん断速度でせん断履歴を与えた試料の方が溶融張力の回復時間が長く、強い加工履歴を受けていることがわかる。さらに、動的弾性率の時間変化についても測定を行った。長鎖分岐が関与する緩和機構は、一般に長い緩和時間を示すことが知られている¹⁶⁾。そこで長時間緩和に敏感な貯蔵弾性率に着目し、測定時間に対してプロットした。Fig. 6には試料に与えたせん断ひずみ、すなわち、せん断速度と時間の積、が同じ試料について得られた結果を示している。せん断履歴により貯蔵弾性率は低下

する。また、その後の熱処理時間の増加と共に次第に増加し、やがて元の値に回復する。さらに、本実験結果より、与えた全ひずみ量はその後のレオロジー特性を決定付けていないことが明らかになった。すなわち、全ひずみ量が同じ場合には、低いせん断速度でせん断履歴を与えた試料の方が溶融弾性の低下が顕著である。これはHanson²⁾の予測とは異なる新しい知見である。なお、図には示さないが、溶融張力も同様の傾向を示しており、与えた全ひずみ量はその後のレオロジー特性を決定しないことが確認されている¹⁰⁾。

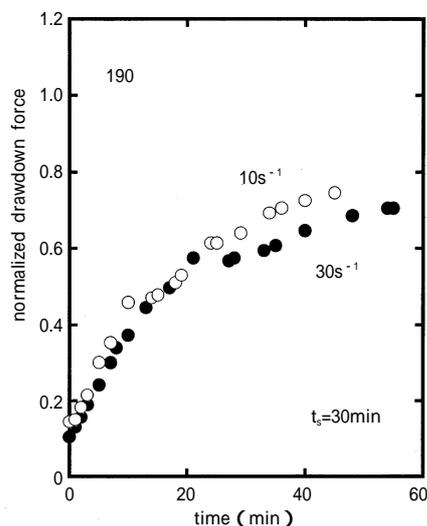


Fig. 5 Growth curves of normalized drawdown force at 190 for the sheared samples by the cone-and-plate rheometer for 30 min at 10s^{-1} (open circles), 30s^{-1} (closed circles).

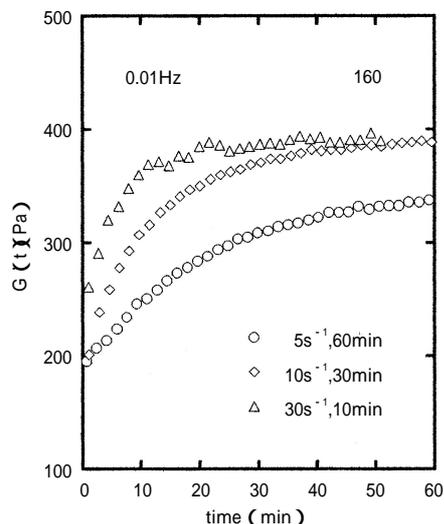


Fig. 6 Growth curves of storage modulus at 0.01 Hz at 160 for the sheared samples by the cone-and-plate rheometer; (○) $5\text{s}^{-1}, 60\text{min}$; (◇) $10\text{s}^{-1}, 30\text{min}$; (△) $30\text{s}^{-1}, 10\text{min}$

さらに我々はさまざまなせん断履歴を有する試料の動的粘弾性および溶融張力の熱処理時間依存性を測定した。その結果、与えたせん断応力と時間との積が同じ場合に同様のレオロジー特性を示すことが明らかになった。結果の一例をFig. 7 に示す。

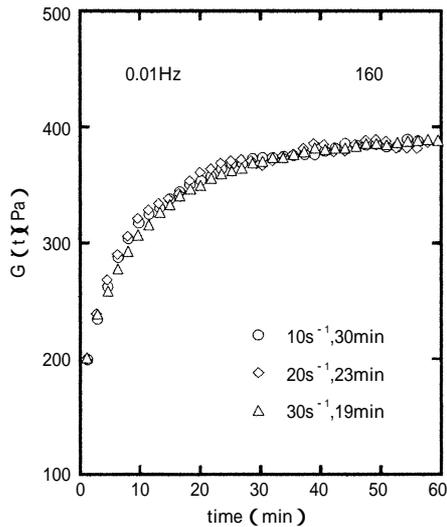


Fig. 7 Growth curves of storage modulus at 0.01 Hz at 160 for the sheared samples by the cone-and-plate rheometer ; (○) 10s^{-1} , 30 min ; (◇) 20s^{-1} , 23 min ; (△) 30s^{-1} , 19 min

用いた試料は、いずれも与えたせん断応力とその時間の積がほぼ等しくなるようにせん断履歴を与えてある。すなわち、せん断ひずみではなく、与えたせん断応力とその時間がレオロジー特性を決定するのである。せん断応力は分子の配向関数に比例することを考慮すると、加工履歴に伴う溶融弾性の低下は、分子配向によって引き起こされたからみ合い相互作用、特に長鎖分岐の関与したからみ合い相互作用が低下するために生じる現象と推測される。管モデル¹⁶⁾に従って考察すると、分岐部分のセグメントが主鎖方向に配列し主鎖と同一の管の中に存在することにより、分岐高分子としての特性、例えば、分岐部分の存在に伴うレブテーション運動の制限、管方向の分子鎖の収縮阻害、管の伸長に伴う側鎖の圧縮など、が失われ、その結果、溶融弾性が低下すると結論づけられる (Fig. 8)。すなわち、本実験結果は、加工履歴の本質が長鎖分岐の関与したからみ合い相互作用の低下であることを示している。なお、工学的見地に立つならば、成形加工性を制御するためには押出トルクと滞留時間に注意を払わねばならないことがわかる。

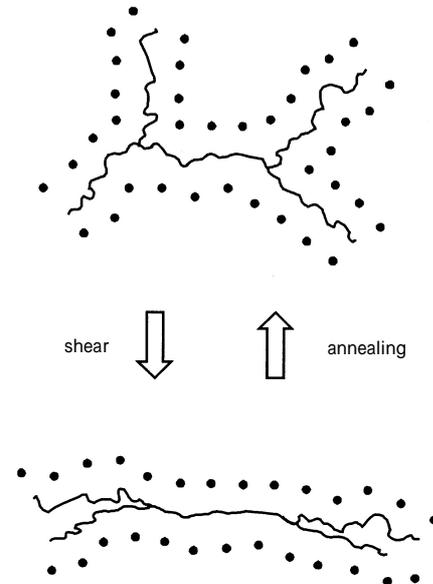


Fig. 8 Schematic model for "shear modification"

Mobility of a polymer chain is restricted in a "tube", which is made of topological interaction by neighbor chains denoted by points. Applying shear history leads to the branches into the tube of a main segment, shown in bottom. As a result, the polymer behaves like a linear polymer. The conformation of the polymer chain, which is low enthalpy state, will relax after cessation of shear flow due to micro-Brownian motion.

〔3〕汎用加工機で加工履歴を与えた試料のレオロジー特性

二軸押出機または二本ロールで加工履歴を与えられた試料の溶融張力をFig. 9 に示す。なお、二軸押出機の結果は、同じ構成のスクリーで3度押し出し加工を繰り返した後に得られた試料の結果を示している。

二本ロールで加工履歴を与えても溶融張力はほとんど低下せず、ペレットと同じ程度の値を示すことがわかる。また、二軸押出機で加工履歴を与えた試料はインターナルミキサー同様、低い溶融弾性を示した。すなわち、加工履歴の程度は用いる加工機によって大きく異なる。

インターナルミキサーや二軸押出機内では絶え間なく応力を受けるのに対して、二本ロールではロール間隙のごくわずかな領域のみで応力を受ける。また、間隙通過後はひずみが開放されて応力が緩和する。間隙における短い応力履歴と間隙以外の領域で生じた配向緩和の結果、二本ロールの加工ではからみ合い相互作用が低下しなかったと考えられる。なお、Gaskellモデル¹⁹⁾に従い、二本ロールでの流動挙動を計算したところ、間隙で受ける応力100kPaとその時間0.05秒の積は、溶融弾性を低下するほど大きな値ではなく、また、その後のひずみ開放領域(5.8秒)で分子配向がほぼ緩和することが明らかになった¹⁹⁾。

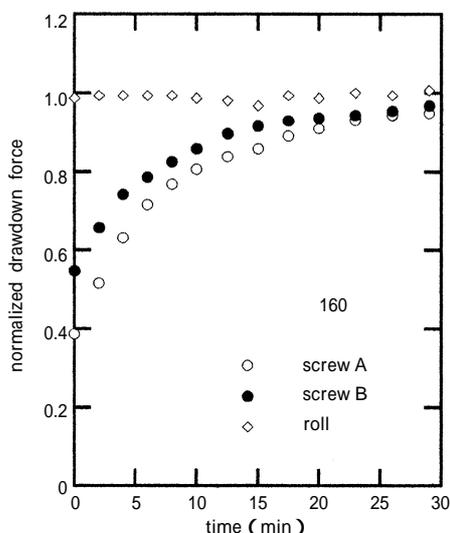


Fig. 9 Growth curves of drawdown force at 160 for the processed samples; (○) twin-screw extruder with screw(A)(conveying screw); (●) twin-screw extruder with screw(B)(kneading blocks); (◇) two-roll mill.

二軸押出機での加工履歴は溶融弾性を低下させるもの、その程度はスクリー構成によって異なる。なお、Table1に示すように、今回用いたいずれのスクリー構成でも、ほぼ同じ平均滞留時間、樹脂温度、押出トルクが得られている。

溶融張力のみならず、押出物の外観もスクリー構成によって異なる。Fig.10に示すように、ニーディングブロックによって加工されたストランドはいずれも激しいメルトフラクチャーを示しているが、いわゆるねじ状のスクリーで構成された押出機では押出回数と共にメルトフラクチャーが著しく改善している。メルトフラクチャーは溶融弾性が強い場合に観察される現象であり^{20, 21)}、この実験結果からも、ニーディングブロックより、ねじ状のスクリーによる加工履歴の方が溶融弾性を大きく低下することが支持される。なお、スクリーで三度の加工履歴を与えられた押出ストランドには激しいメルトフラクチャーが観測されないものの、表面に微細な荒れが生じる“シャークスキン (shark-skin)”と呼ばれる現象が観察される。これは直鎖状ポリエチレンにしばしば観察される現象であり、LDPEが直鎖状高分子のように振る舞っているこ

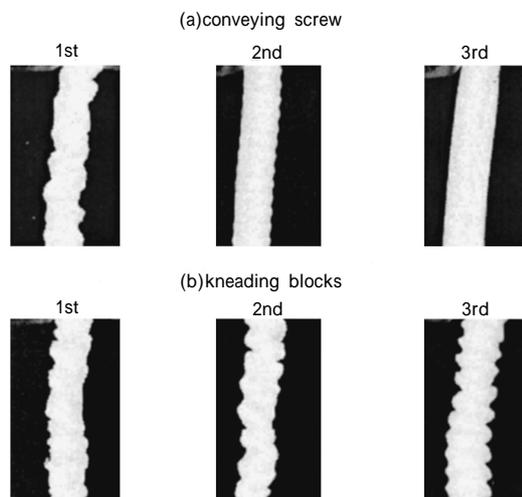


Fig.10 Extrudates of the twin-screw extruder with (a) screw (A)(conveying screw) and (b) screw (B) (kneading blocks).

とを示している。

ねじ状スクリーでは、樹脂は八の字を描くように緩やかに流動方向を変えながら溝に沿って流れる^{22, 23)}。それに対して、ニーディングブロックでは、流動方向が大きく、そして急激に変化する^{22, 23)}。この流動方向の急激な変化は分子配向を阻害する。そのため、ねじ状スクリーによる加工履歴よりも、からみ合い相互作用が低下しにくかったと考えられる。すなわち、ニーディングブロックでは与えた力学的エネルギーが流動方向を変えることに費やされる。このような流れは分散混合や分配混合には効果的であるものの^{22, 23)}、分子鎖の高度な配向には不適である。

4. 結論

本研究ではLDPEの加工履歴がレオロジー特性に及ぼす影響を定量的に評価し、その本質について調べた。LDPEの加工履歴はLDPEの溶融弾性、溶融張力を低下させ、メルトフラクチャーを発生しにくくする。これらの現象は、分子配向に伴い長鎖分岐の関与したからみ合い相互作用が低下するために生じる。また、熱処理を行うと分子鎖コンフォメーションは束縛された低いエントロピー状態から開放され、その結果、徐々に加工前のレオロジー特性に近づく。

Table 1 Processing Condition of Twin-Screw Extruder

	conveying screw	kneading blocks
resin temperature	151	151
torque	76 - 82%	79 - 92%
average residence time	100sec	103sec

さらに実際に用いられている加工機が与える加工履歴についても検討し、加工機による違いを明らかにした。その結果、二本ロールでの加工履歴は溶融弾性を低下させないことが判明した。間隙以外の領域において分子配向が緩和するため、からみ合い相互作用の低下が生じにくいことが原因と考えられる。一方、インターナルミキサーや押出機など、絶え間なく応力が与えられる加工機では溶融弾性の低下が激しい。また、二軸押出機では、加工履歴の程度がスクリュウ構成によって異なる。ニーディングブロックのように流動方向を頻繁に変える加工機では、分子配向に伴うからみ合い相互作用の低下が生じにくく、結果として高い溶融弾性を与える。

文 献

- 1) E. R. Howells, J. J. Benbow, *Trans. J. Plast. Inst.*, 30, 240 (1962)
- 2) D. E. Hanson, *Polym. Eng. Sci.*, 9, 405 (1969)
- 3) T. Fujiki, *J. Appl. Polym. Sci.*, 15, 47 (1971)
- 4) M. Rokudai, *J. Appl. Polym. Sci.*, 23, 463 (1979)
- 5) B. Maxwell, A. Breckwoldt, *J. Rheol.*, 25, 55 (1981)
- 6) H. Münstedt, *Colloid Polym. Sci.*, 259, 966 (1981)
- 7) F. Stehling, C. S. Speed, *Macromol.*, 14, 698 (1981)
- 8) G. Ritzau, *Intern. Polym. Process.*, 1, 188 (1987)
- 9) P. J. R. Leblans, C. Bastiaansen, *Macromol.*, 22, 3312 (1989)
- 10) M. Yamaguchi, C. G. Gogos, *Adv. Polym. Technol.*, 20, 261 (2001)
- 11) T. C. B. McLeish, R. G. Larson, *J. Rheol.*, 42, 81 (1998)
- 12) W. H. Wagner, H. Bastian, P. Hachmann, J. Meissner, S. Kurzbeck, H. Münstedt, F. Langouche, *Rheol. Acta*, 39, 97 (2000)
- 13) M. Yamaguchi, M. Takahashi, *Polymer*, 42, 8663 (2001)
- 14) M. Yamaguchi, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 39, 228 (2001)
- 15) K. Osaki, N. Bessho, T. Kojimoto, M. Kurata, *J. Rheol.*, 23, 457 (1979)
- 16) M. Doi, S. F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics*, Clarendon Press, Oxford (1986)
- 17) W. H. Wagner, A. Bernnat, V. Schulze, *J. Rheol.*, 42, 917 (1998)
- 18) R. E. Gaskell, *J. Appl. Mech.*, 17, 334 (1950)
- 19) M. Yamaguchi, D. B. Todd, C. G. Gogos, *Adv. Polym. Technol.*, submitted.
- 20) J. L. White, *Appl. Polym. Symp.*, 20, 155 (1973)
- 21) M. Yamaguchi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 82, 1277 (2001)
- 22) T. Sakai, in *Mixing and Compounding of Polymers*, Chap. 21, I. Manas-Zloczower and Z. Tadmor (Eds), Hanser, New York (1994)
- 23) D. B. Todd, in *Plastics Compounding, Equipment and Processing*, Chap. 1 and 6, D. B. Todd, (Ed), Hanser, New York (1998)

著 者

氏名 山 口 政 之

Masayuki YAMAGUCHI

入社 平成元年4月1日

所属 四日市研究所

PO分野

技術グループ