

# HDPE/LLDPE ブレンドの部分融解と結晶化

宇	梶	友	乃 <sup>*1</sup>
斎	藤		拓 <sup>*1</sup>
菊	地	元	三 <sup>*2</sup>
茂	呂	義	幸 <sup>*2</sup>

## Partial Melting and Crystallization of HDPE/LLDPE Blends

Yuno UKAJI  
 Hiromu SAITO  
 Genzo KIKUCHI  
 Yoshiyuki MORO

We investigated the melting and crystallization behavior during the heating to 121 °C and then cooling to room temperature of high density polyethylene (HDPE)/linear low density polyethylene (LLDPE) blends by *in-situ* light scattering and small angle X-ray scattering (SAXS) measurements. Two-step decrease of the light scattering intensity was observed during the heating to 121 °C due to partial melting of HDPE after complete melting of LLDPE. The change of the light scattering intensity during heating and cooling processes was found to be irreversible and the scattering intensity became higher, indicating that the ordering in the spherulite increases by heating-and-cooling process. Single peak observed in the SAXS profile before heating changed to double peaks by heating-and-cooling process. These results suggest that lamellar stack containing HDPE and LLDPE mixed lamellae was separated to HDPE and LLDPE independent lamellar stacks during two-step melting and crystallization of LLDPE and HDPE in heating-and-cooling process.

### 1. 緒 言

ポリエチレン (PE) は安価で、加工しやすいことから食品容器やボトル製品などに多く利用されている。PE は結晶性の高分子で、高密度ポリエチレン (HDPE)、低密度ポリエチレン (LDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE) と大きく3種類に分類されている。PE の結晶はポリプロピレンやポリエチレンテレフタレートなど他の結晶性高分子と同様に、融解温度以上で溶融させるとその分子鎖は糸まり状の形状をしており、それを融解温度以下に冷却すると分子鎖が折り畳まれながら規則正しく配列することで結

晶化 (溶融結晶化) して、厚みが数 nm ~ 数十 nm のラメラとよばれる板状の結晶が形成される (Fig. 1)。ラメラは非晶領域を挟んで規則正しく積層されることでラメラスタックあるいはフィブリルが形成され、ラメラが中心から放射状に成長することで、直径が数  $\mu\text{m}$  ~ 数百  $\mu\text{m}$  の球晶と呼ばれる球状の結晶が得られる。

このように PE の結晶は、サイズの異なる構造から成る階層構造いわゆる高次構造を形成しており、 $\mu\text{m}$  次元の球晶は光学・偏光顕微鏡により、nm 次元の板状のラメラやラメラの積層体は電子顕微鏡により観察されている。これらのサイズ・形状・配列の度合いなどの高次構造の違いにより力学物性などの諸物性が大きく変化する。例えば、HDPE は結晶化度が高いため

\*1 東京農工大学工学府  
 \*2 高分子材料研究所 モールドグループ

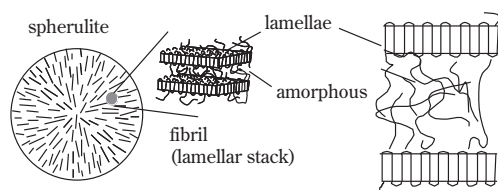


Fig. 1 Schematic illustration of PE crystals

に硬く、厚いラメラを形成しているために融解温度が高い。それに対して、LLDPEは結晶化度が低いために柔らかく、薄いラメラを形成しているために融解温度が低い。また、LLDPE結晶には厚いラメラと薄いラメラが混在しているため、昇温に伴い幅広い温度領域で融解現象が生じ、低温から部分融解挙動が生じることが知られている [1-6]。

高分子の材料特性を向上させる方法の1つにブレンド法 [7] があり、耐熱性に優れたHDPEと破断伸びや透明性に優れたLLDPEをブレンドしたHDPE/LLDPEブレンドが、両者の特性を活かした材料として用いられている。HDPE/LLDPEブレンドは融解温度以上の熔融状態において透明で、単一の高分子と同様のレオロジー挙動を示すことなどから、熔融状態において相溶すると考えられている [8-10]。ところが、HDPE/LLDPEブレンドを熔融状態から冷却するとHDPEとLLDPEの結晶化がそれぞれ独立に別々の温度で生じ、また、得られたブレンド結晶を昇温するとHDPE結晶とLLDPE結晶の融解がそれぞれ独立に別々の温度で生じることから、ブレンドにおいてはHDPEとLLDPEがそれぞれ独立に結晶を形成していると考えられている。HDPE/LLDPEブレンドでは熔融状態から冷却すると融点の高いHDPEが先に結晶化して、その後でLLDPEが結晶化するが、LLDPEはHDPEの結晶化中にその球晶外に排除されて独立の球晶を形成するのか (Fig. 2 a)、あるいはHDPE球晶の中でLLDPEはラメラやラメラの積層体をHDPE結晶とは独立に形成させるのか (Fig. 2 b)、については様々な議論がなされている [11-18]。これらの知見を得るためには光学顕微鏡や電子顕微鏡による観察では難しく、光散乱と小角X線散乱 (SAXS) の両者の利用により明らかにできると考えられる。

本研究では、HDPE/LLDPEブレンドにおいてLLDPEが完全に融解し、HDPEの一部が部分融解する温度の121℃まで昇温させることによる構造変化、さらに121℃から降温により結晶化させることによる構造変化を、光散乱測定とSAXS測定により調べた。これらの結果に基づいて、LLDPEとHDPEの球晶が

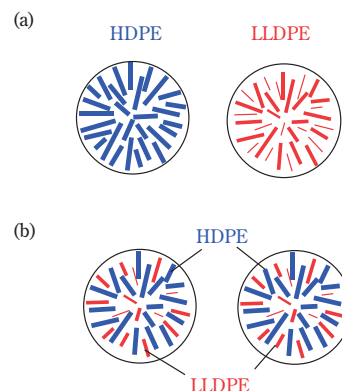


Fig. 2 Schematic illustration of assumed spherulite structure of HDPE/LLDPE blends

独立に形成されているのか否か、さらに昇温・降温が熱可逆的に生じるのか否か、について論じる。

## 2. 実 験

東ソー株式会社製のHDPE (分子量  $M_w = 106,000$ 、融点  $T_m = 136^\circ\text{C}$ ) とLLDPE ( $M_w = 87,000$ 、 $T_m = 100^\circ\text{C}$ ) を単軸押出機により混練することでHDPE/LLDPEブレンド試料を作製した。なお、低融点のLLDPEが融解したことによるHDPE結晶の高次構造の変化の有無を明確にさせるため、本研究ではLLDPEリッチの組成 (HDPE/LLDPE = 30wt%/70wt%、以下30/70HDPE/LLDPE) の試料を用いた。得られたブレンド試料を180℃で真空熱プレスを用いて熱プレスして、氷水中に急冷することで厚みが200  $\mu\text{m}$  のHDPE/LLDPEのブレンドフィルム試料を作製した。

HDPE、LLDPE、HDPE/LLDPEブレンドのフィルム試料に対してDSC (リガク社製DSC8230) を用いて、昇温過程における融解挙動を調べた。温度コントローラー (メトラー社製HS1) を用いて50℃から121℃まで5℃/minで昇温して5分間保持した後、5℃/minで50℃まで降温した。この昇温・降温過程における構造変化を、検出器にCCD (Charge-Coupled Device: 電荷結合素子) カメラ ((Princeton社製TE/CDD-512-TKM-1) を用いた光散乱測定装置により追跡した。ここで、光散乱測定には偏光板の光軸の違いにより2種類の光学系があり、偏光子と検光子の偏光方向が平行な場合の光学系をVv (Vertical-vertical) (Fig. 3 a)、直交する場合をHv (Horizontal-vertical) (Fig. 3 b) とよんでいる。Hv光散乱は光学異方性により生じることから、Hv光散乱により結晶化に関する知見が得られる。それに対して、Vv光散乱は光学

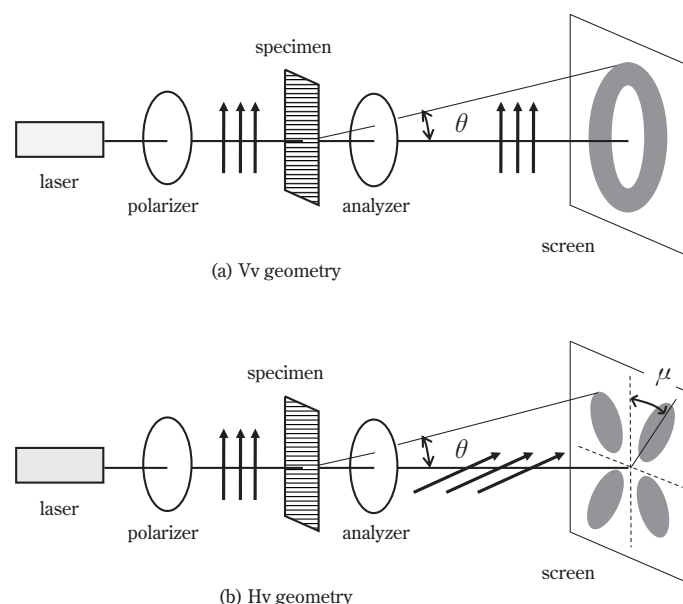


Fig. 3 Vv and Hv light scattering geometries

異方性に加えて屈折率差により生じることから、相分離や構造の密度ゆらぎなどに関する知見も得られる。得られた光散乱強度分布の結果から、散乱強度の尺度である積分値 (invariant)  $Q$  を次式により求めた。

$$Q = \int_0^\infty I(q)q^2 dq \quad (1)$$

$$q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2) \quad (2)$$

ここで、 $q$  は散乱ベクトルである。Hv 光散乱強度の積分値  $Q_{Hv}$  は次式の平均二乗光学異方性  $\langle \delta^2 \rangle$  で表されるのに対して、Vv 光散乱強度の積分値  $Q_{Vv}$  は  $\langle \delta^2 \rangle$  と平均二乗密度揺らぎ  $\langle \eta^2 \rangle$  の和で表される [19, 20]。

$$\langle \delta^2 \rangle \propto \phi_s (\alpha_r - \alpha_t)^2 \quad (3)$$

$$\langle \eta^2 \rangle \propto \phi_s (1 - \phi_s) (\alpha_c - \alpha_a)^2 \quad (4)$$

ここで、 $\phi_s$  は球晶の体積分率、 $(\alpha_r - \alpha_t)$  は球晶の半径方向とそれに対して垂直方向の分極率の差、 $(\alpha_c - \alpha_a)$  は結晶と非晶領域の分極率の差である。

昇温・降温による構造変化を SAXS 測定により調べた。SAXS 測定はリガク社製の NANO-Viewer システムを用いて行い、イメージングプレート (リガク社製 RAXIA-Di) により散乱を検出して、その散乱強度プロファイルを得た。

### 3. 結果と考察

HDPE 単体、LLDPE 単体、30/70 HDPE/LLDPE の昇温過程における DSC 曲線を Fig. 4 に示す。HDPE では 135°C 付近に、LLDPE では 100°C 付近に融解による吸熱ピークが観察される。ブレンドにおいては HDPE と LLDPE の吸熱ピーク付近の 90°C 付近と 130°C 付近に融解による吸熱ピークが観察されることから、HDPE と LLDPE の結晶が独立に形成されていることがわかる。ブレンドの 130°C 付近の吸熱ピークは単体のそれに比べて低温にシフトしていることから、LLDPE のブレンドにより HDPE 結晶の融点降下が生じていることがわかる。このような融点降下は HDPE と LLDPE の相溶性によると考えられる。また、ブレンドの 90°C 付近における吸熱ピークは LLDPE 単体のそれに比べて著しくブロードになっている。融解温度は結晶サイズと関係して、結晶サイズが大きいほど融解温度が高くなることから、HDPE のブレンドにより LLDPE の結晶サイズの分布が広がっていることが示唆される。

30/70 HDPE/LLDPE を 121°C まで昇温して、その昇温過程における Hv・Vv 光散乱強度の変化を Fig. 5 に示す。ここで、Fig. 4 の DSC の結果から、121°C では LLDPE の結晶が完全に融解して、HDPE の結晶が部分的に融解しはじめている、いわゆる部分融解が生じると考えられる。Hv 光散乱強度は 85°C 付近から急激に低下し、その後、散乱強度の低下の度合いは小さくなるが、再び 115°C 付近から急激に低下する

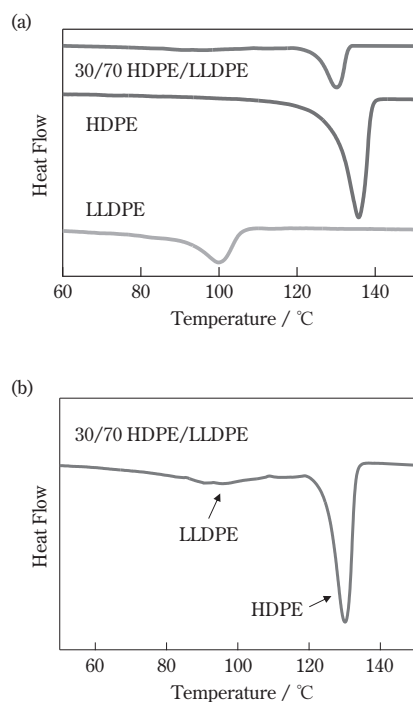


Fig. 4 DSC curves in heating process

(Fig. 5 a). Hv 光散乱強度は結晶化度に関係することから、85°C付近からの Hv 光散乱強度の急激な低下は LLDPE 結晶の融解、その後の 115°C 付近から急激な低下は HDPE 結晶の部分融解によると考えられる。また、Hv 光散乱強度は LLDPE が完全に融解する 105°C 以上になっても一定値を示さずに低下することから、105°C 以上において HDPE 結晶の部分融解が生じていることが示唆される。

Vv 光散乱強度は、LLDPE が完全に融解する 110°C 付近までは大きな変化を示さないが、HDPE が部分融解する 110°C 以上で大きく低下した (Fig. 5 b)。Vv 光散乱強度は密度ゆらぎの大きさと結晶化度に関係するが、結晶化度に関係する Hv 光散乱強度の低下 (Fig. 5 a) と対応していないことから、HDPE が部分融解する 110°C 以上で密度ゆらぎが急激に低下することが示唆された。

Fig. 2 b に示されるように HDPE と LLDPE が別々の球晶を形成している場合には、LLDPE 結晶の融解により HDPE 相 (球晶) と LLDPE 相 (球晶が融解した非晶領域) に大きな密度揺らぎが生じるために Vv 光散乱強度が増加するはずである。しかし、LLDPE が完全に融解する 110°C 付近において Vv 光散乱強度の大きな変化を示さないことから、HDPE と LLDPE は Fig. 2 b に示されるように HDPE と LLDPE が別々の球晶を形成しているのではなく、Fig. 2 b に示されるように同一球晶内に存在することが明らかになっ

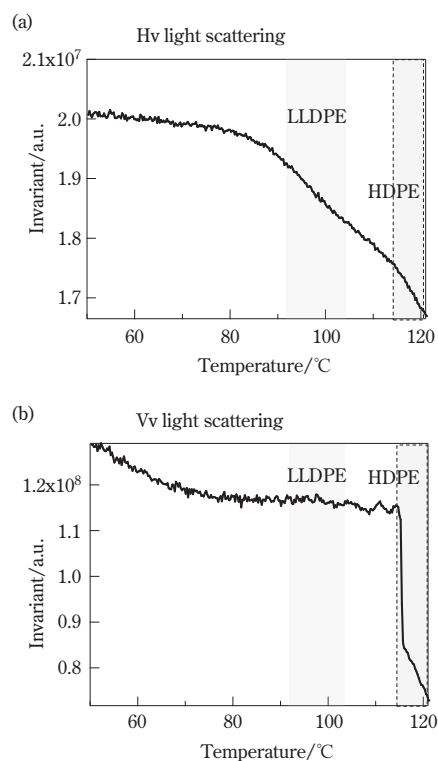


Fig. 5 Change of Hv and Vv light scattering intensities in heating process

た。

30/70 HDPE/LLDPE を 121°C まで昇温した後、その降温過程における Hv・Vv 光散乱強度の変化を Fig. 6 に示す。121°C から降温すると、Hv 光散乱強度は 90°C までに徐々に増加して、90°C 以下で急激に増加する 2 段階の変化を示した (Fig. 6 a)。この変化は昇温過程とは逆に、降温に伴い HDPE の部分結晶化が生じた後に、LLDPE の結晶化が生じたことによると考えられる。昇温過程と降温過程による Hv 散乱強度の変化する温度域や変化量が異なることから、昇温過程での結晶の融解と降温過程での結晶化による構造の変化は温度に対して可逆的ではなく、非可逆であることがわかる。また、昇温・降温後に Hv 散乱強度が大きく増加していることから、昇温・降温させることで結晶化度あるいは球晶内部の秩序性が増加することが示唆された。それに対して、Vv 光散乱強度は降温過程において Hv 光散乱強度が変化する温度域とほぼ同じ温度域で 2 段階の変化を示したが、昇温・降温により Vv 光散乱強度が低下した (Fig. 6 b) ことから、密度ゆらぎの差が昇温・降温前に比べて小さくなったと考えられる。

以上の結果から、30/70 HDPE/LLDPE では溶融状態から冷却することで HDPE 結晶と LLDPE 結晶は同一の球晶内に形成され、121°C まで昇温すると 85°C 付

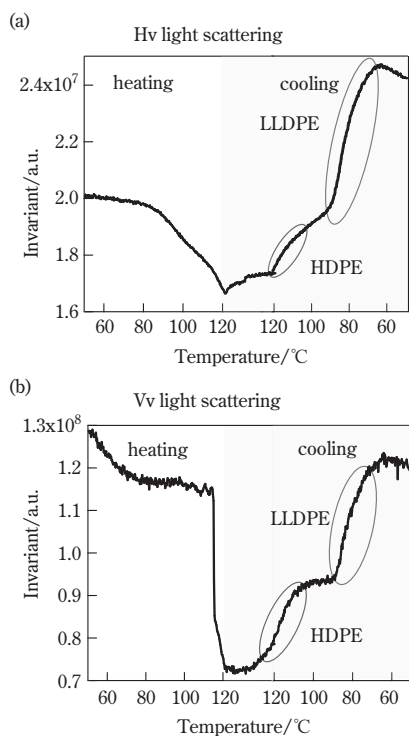


Fig. 6 Change of Hv and Vv light scattering intensities in cooling process

近から LLDPE 結晶が融解し、その後の 115°C 付近から HDPE 結晶が部分融解して、それを降温すると結晶化度あるいは球晶内部の秩序性が増加することが示唆された。

HDPE、LLDPE、30/70 HDPE/LLDPE を溶融した後に急冷して得られた結晶の小角 X 線散乱 (SAXS) プロファイルを図 7 に示す。HDPE では散乱ベクトル  $q$  が  $0.2\text{nm}^{-1}$  において鋭いピークが (Fig. 7 a)、LLDPE では散乱ベクトル  $q$  が  $0.5\text{nm}^{-1}$  においてややブロードなピークが観察された (Fig. 7 b)。これらのピークは積層されたラメラの周期性によるもので、それぞれのピーク位置や鋭さの違いから HDPE に比べて LLDPE ではラメラ間の距離が短く、その配列の秩序性が低いことがわかる。HDPE と LLDPE をブレンドした試料では、単一のブロードなピークが観察され、そのピーク位置は HDPE 単体と LLDPE 単体のピーク位置の間に存在し、LLDPE 単体に比べてさらにブロードであることから (Fig. 7 c)、HDPE ラメラスタックと LLDPE ラメラスタックが独立に存在しているのではなく、単一のラメラスタック内に HDPE ラメラと LLDPE ラメラが混在した秩序性の低いラメラスタック構造を形成していると考えられる。

30/70 HDPE/LLDPE を LLDPE が完全に融解する 110°C まで昇温した状態で SAXS 測定を行ったところ、SAXS プロファイルが昇温前に比べてブロードで単一

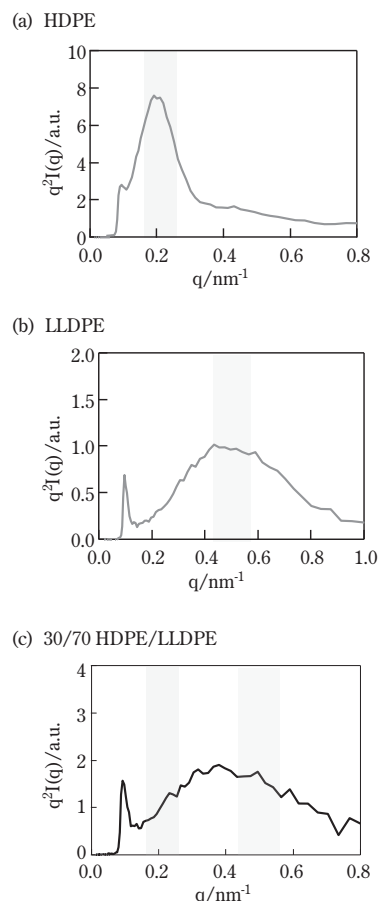


Fig. 7 SAXS profiles of HDPE, LLDPE and the blend

なピークへとピークの形状が変化することがわかった (Fig. 8 a)。このピークは HDPE 単体のものに比べてブロードであるという結果は、Fig. 8 c の結果から示唆された単一のラメラスタック内に HDPE ラメラと LLDPE ラメラが混在した秩序性の低いラメラスタック構造を形成していることを支持するものである。その後、121°C まで昇温して HDPE を部分融解させた後に 100°C まで降温して HDPE を部分結晶化させると、鋭い単一のピークへとピークの形状が変化することが見出された (Fig. 8 a)。この結果から HDPE を部分融解させた後に降温して HDPE を部分結晶化させることで昇温前に比べてラメラの配列の秩序性が高い HDPE 結晶へと変化することが明らかになった。さらに室温まで降温して LLDPE を結晶化させると、SAXS プロファイルに 2 つのピークが出現して、LLDPE 単体とほぼ同じピーク位置にピークが出現することから (Fig. 8 b)、100°C 以上の高温で HDPE のラメラスタックが形成された後、降温過程で HDPE のラメラスタックとは独立に LLDPE のラメラスタックが形成されたと考えられる。



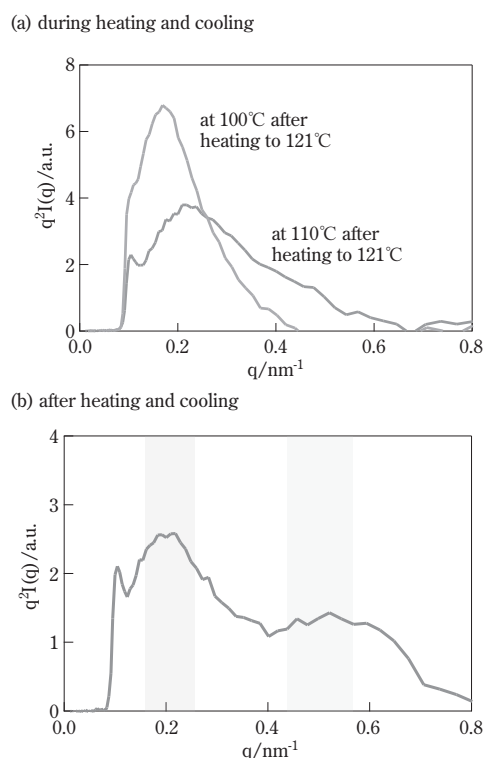


Fig. 8 Change of SAXS profiles of 30/70 HDPE/LLDPE by heating and cooling

#### 4. まとめ

以上のように、30/70 HDPE/LLDPE の昇温前は単一のラメラスタック内に HDPE ラメラと LLDPE ラメラが混在した秩序性の低いラメラスタック構造を形成しているが (図 9 a)、121°C までの昇温・降温によりラメラの構造が大きく変化し HDPE ラメラと LLDPE ラメラが別々のラメラスタックを形成する (図 9 b) ことが示唆された。121°C まで昇温すると、85°C 付近から LLDPE 結晶の融解がはじまり、LLDPE が完全に融解する 105°C 以上において HDPE 結晶の部分融解が生じていることがわかった。121°C までの昇温後に降温すると、昇温過程とは逆に降温に伴い HDPE の部分結晶化が生じた後に LLDPE の結晶化が生じるが、昇温過程での結晶の融解と降温過程での結晶化による構造の変化は温度に対して非可逆で、結晶化度あるいは球晶内部の秩序性が増加することがわかった。

#### 参考文献

1. Strobl, G.; Schneider, M.; Voigt - Martin, I., *J. Polym. Sci.: Polym. Phys.*, 18, 1361 (1980)
2. Mutter, R.; Stille, W.; Strobl, G., *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 31, 99 (1993)

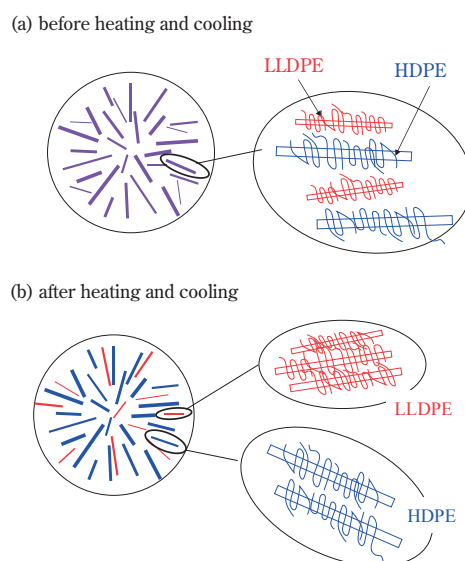


Fig. 9 Schematic illustration of the change of structure by heating and cooling of 30/70 HDPE/LLDPE.

3. Hu, W.; Albrecht, T.; Strobl, G., *Macromolecules*, 32, 7548 (1999) .
4. Goderis, B.; Reynaers, H.; Scherrenberg, R.; Mathot, V.B.; Koch, M.H., *Macromolecules*, 34, 1779 (2001)
5. Nam, J.Y.; Fukuoka, M.; Saito, H.; Inoue, T., *Polymer*, 48, 2395 (2007)
6. Yamamoto, T., *Macromolecules*, 43, 9384 (2010)
7. Saito, H.; Toyota, A., *Kobunshi Ronbunshu*, 68, 353 (2011)
8. Lee, S.Y.; Jho, J.Y., *J. Ind. Eng. Chem.*, 4, 170 (1998)
9. Hussein, I.A., *Macromolecules*, 36, 2024 (2003)
10. Hussein, I.A., *Polym. Int.*, 54, 1330 (2005)
11. Hu, S.R.; Kyu, T.; Stein, R.S., *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 25, 71 (1987)
12. Vadhar, P.; Kyu, T., *Polym. Eng. Sci.*, 27, 202 (1987)
13. Gupta, A.; Rana, S.; Deopura, B., *J. Appl. Polym. Sci.*, 44, 719 (1992)
14. Tashiro, K.; Stein, R.S.; Hsu, S.L., *Macromolecules*, 25, 1801 (1992)
15. Gupta, A.; Rana, S.; Deopura, B., *J. Appl. Polym. Sci.*, 51, 231 (1994)
16. Rana, S., *J. Appl. Polym. Sci.*, 61, 951 (1996)
17. Rana, S., *J. Appl. Polym. Sci.*, 69, 2599 (1998)
18. Liang, S.; Yang, H.; Wang, K.; Zhang, Q.; Du, R.; Fu, Q., *Acta Materialia*, 56, 50 (2008)
19. Koberstein, J.; Russell, T.; Stein, R., *J. Polym. Sci.: Polym. Phys.*, 17, 1719 (1979)
20. Tsuburaya, M.; Saito, H., *Polymer*, 45, 1027 (2004)