

低密度ポリエチレン溶融体の流動性に関する 二、三の知見

藤 木 時 男*
俵 口 照 海*
植 村 勝*
小 坂 勇 次 郎*

Some Knowledge of the Fluidity of Low Density Polyethylene Melts

Tokio Fujiki
Terumi Hyoguchi
Masaru Uemura
Yujiro Kosaka

The flow properties of low density polyethylene melts and the relationship between their fluidity and number average molecular weight were investigated in relation to the melt index. The relationship between the melt viscosity and the melt index in a comparatively high shear rate region is described by a straight line within the limitation of a constant shear rate. However, the shear rate at which zero shear viscosity is shown increases with the melt index. The relation of the number average molecular weight (\bar{M}_n) to the melt index (MI) and density (d) is described by an empirical equation, independent of the molecular weight distribution, as follows:

$$\log \bar{M}_n = -0.11394 \log MI - 9.250d + 12.9636$$

However, when the melt index is smaller than unity or when the asymmetry of the GPC pattern of polymer is very large, the difference between calculated and observed values of \bar{M}_n has a tendency to become large. The effect of both the average molecular weight and the density (branching) of low density polyethylene on its fluidity is expected to be larger than that of molecular weight distribution.

1. ま え が き

熱可塑性高分子溶融体の流動特性を知ることはその成形加工上の面から重要な意味をもつが、一般に高分子溶融体の流動特性は温度、ずり応力などの外部的要因の他に分子量、分子量分布あるいは分子構造等の樹脂の内部的要因によって大きな影響を受ける。特に高圧法ポリエチレンのように分岐をもつものはその影響をも無視することはできない。このように熱可塑性高分子溶融体の流動特性は外部的要因や内部構造によって複雑に変化するが、汎用樹脂の一種である高圧法ポリエチレン溶融体の流動性を示す指標として低圧法ポリエチレンの場合をも含めて Melt Index¹⁾ が広く用いられ、また分子量の尺

度としても一般に用いられている。

Melt Index (MI) はある特定の試験条件のもとで一義的に測定されるものであって、このMIと低密度ポリエチレン溶融体の一般的流動特性との関係は必ずしも明らかではない。また分子量、分子量分布、分岐（密度）とMIとの関係を調べておくことはMIが分子量の尺度として広く用いられていることから重要である。著者らは特にMIとの関連において、低密度ポリエチレン溶融体の流動特性および分子量、密度（分岐）、分子量分布の流動性に及ぼす影響について調べた。

2. 溶融粘度とMI

溶融粘度は高分子溶融物の流動性を定量的に示す最と

*日本ポリケミカル(株)研究所

も一般的な物理量であるが、よく知られているように極く低分子量のポリマーの場合を除いて溶融粘度はずり応力あるいはずり速度とともに変化するいわゆる構造粘性流動—non-Newtonian Flow—を示し水やアルコールのようにその粘度をもって一義的に流動性の度合いを現わすことはできない。すなわち、ポリマー-溶融物の場合は温度やずり速度などの外部的要因の変化によってその流動挙動は異なってくる。Fig. 1~3 はそれぞれMIが0.40, 密度 0.919, MI 8.03 密度 0.915, および MI 20.6, 密度 0.924をもつ3種の低密度ポリエチレンの温度、溶融粘度およびずり速度の間の関係を示したものである。溶融粘度はいずれも capillary 型の粘度計によるもので管端補正をした後、微分法によって求められた。

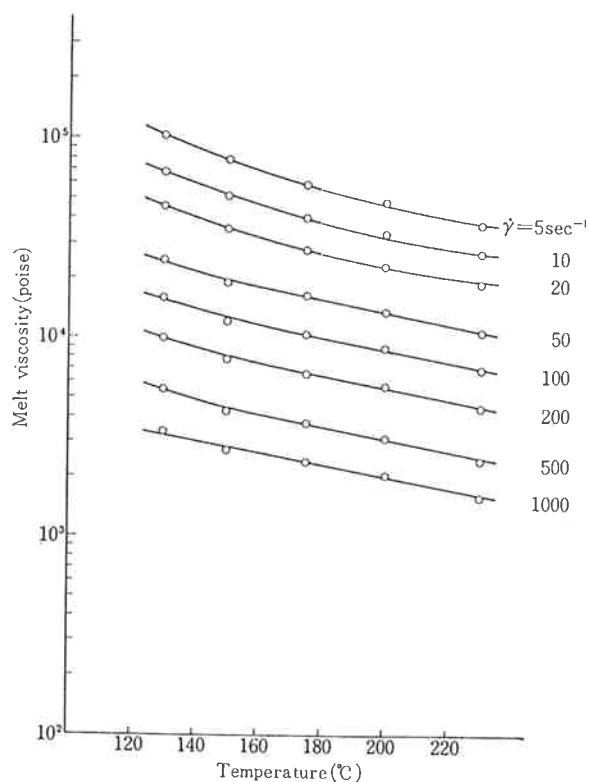


Fig. 1 Temperature dependency of melt viscosity of low density polyethylene. MI=0.40, d=0.919

一般に溶融粘度はこれらの図からもみられるようにずり速度の増加とともに減少するが、その度合いは低温域で大きくMIが大きいもの程小さい。この結果が示すように流動の非ニュートン性はMIによって変るが、Fig. 4 はずり速度をパラメーターにとって190°Cにおける溶融粘度とMIとの関係を示したものである。図中の η_0 はゼロずり粘度で回転粘度計により測定された。

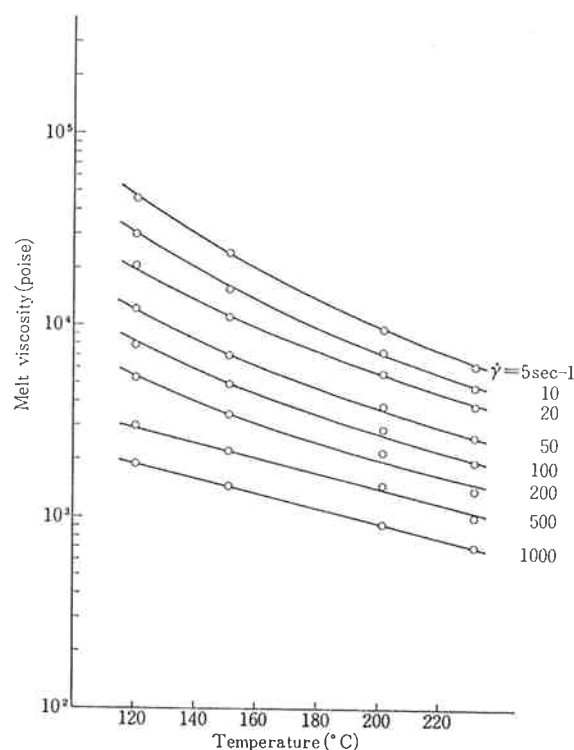


Fig. 2 Temperature dependency of melt viscosity of low density polyethylene MI=8.63. d=0.955

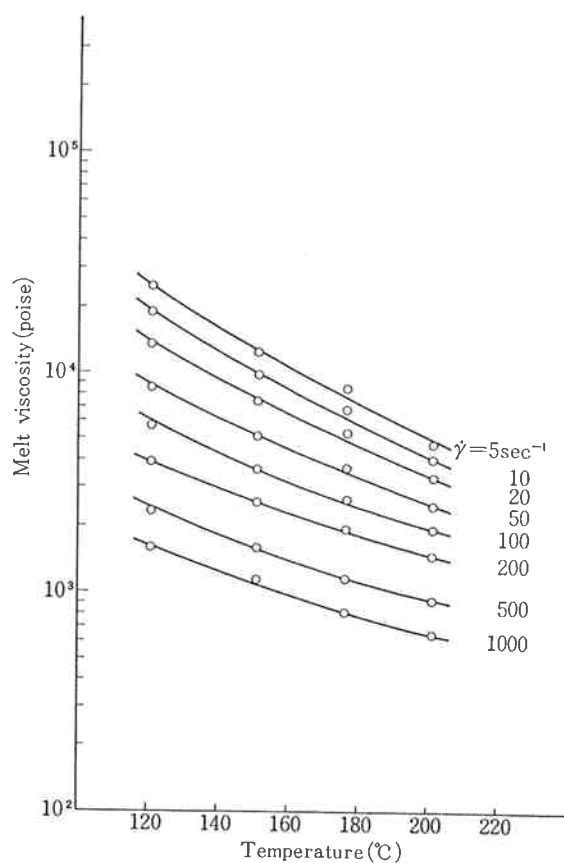


Fig. 3 Temperature dependency of melt viscosity of low density polyethylene MI=20.6 d=0.924

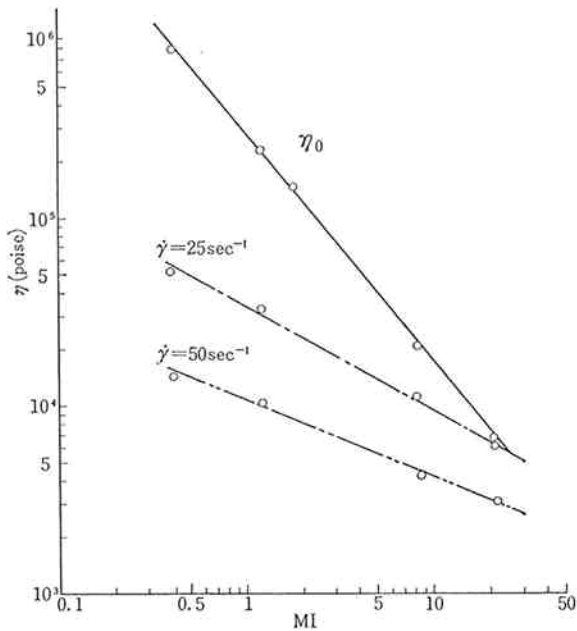


Fig. 4 Relations between MI and melt viscosity at 190°C

ずり速度一定のとき、MIと熔融粘度の関係はほぼ直線で示されるが、 η_0 を与えるずり速度はMIによって異なり、たとえばMIが1では約 10^{-2} sec^{-1} 、MIが4では約 10^{-1} sec^{-1} 、MIが20位になると Fig. 4に示すようにずり速度は 1 sec^{-1} 程度のオーダーになりMIの増加とともに流動挙動がニュートン流動に近づくことを示している。

このような傾向は粘度に対する分子量のいわゆる3.4乗則との関連においても見い出されており²⁾、分子のからみ合いに起因していると考えられている。

3. ラミネーショングレード低密度ポリエチレンの流動特性

ラミネーション加工は一般の成形加工温度よりは高い温度で行なわれるので特にラミネーショングレードとして上市されている低密度ポリエチレンの場合は高温域での流動特性が重要になる。Fig. 5は国内数社から上市されているラミネーショングレードポリエチレン熔融体の300°Cにおける流動曲線を示すものである。

測定はいずれも capillary 型粘度計を用いて測定シタテ軸には見掛けのずり速度の対数、ヨコ軸はずり応力の対数がプロットされている。この図からみられるように樹脂によって流動曲線は異なるが、この違いは全たくMIの差によるものである。ずり速度のMI依存性は高いずり応力では小さいがずり応力が小さいときはやや大きくなる。

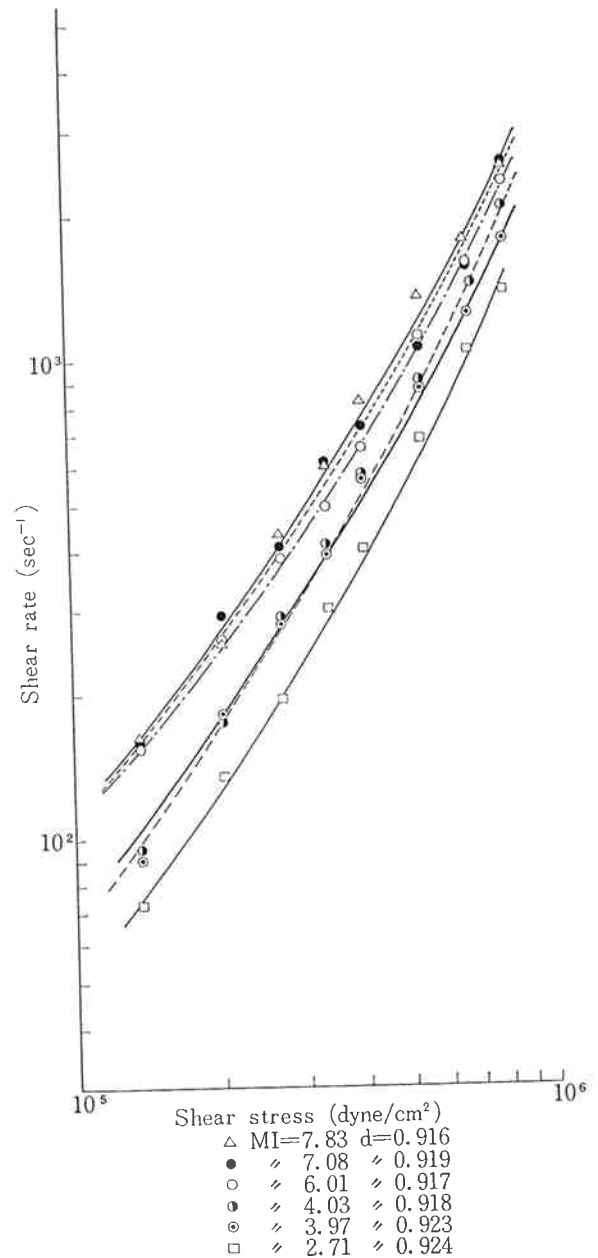


Fig. 5 Flow curves at 300°C for lamination grade PE

Fig. 6は比較的高いずり速度における見掛けの熔融粘度(η_a)とMIとの関係を示したものでずり速度を一定にするとMIと $\log \eta_a$ の関係は一本の曲線で示されMIは高温域においても流動性の尺度としてすぐれたパラメータであることがわかる。しかしずり応力等の外部要因が変化すればMIによってその流動特性は異なることに注意しなければならない。

4. GPCパターンと流動性

熱可塑性高分子熔融体の流動特性と分子量分布の関連性については多くの研究者に興味をもたれ理論的³⁾にま

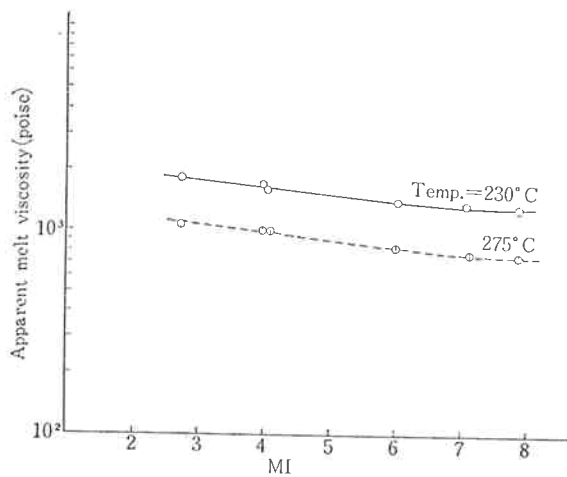


Fig. 6 Relations between MI and apparent melt viscosity at $6 \times 10^2 \text{sec}^{-1}$ of shear rate.

た実験的^{4) 5) 6)}に多くの研究がなされている。しかしこの種の研究における困難性は分子量分布の測定に非常に多くの労力を要することである。このため分子量分布の広がり尺度として重量平均分子量と数平均分子量との比が一般に用いられている。この \bar{M}_w/\bar{M}_n による分子量分布の広がり表現は分子量分布が比較的せまい場合、あるいは分子量分布の形が一定のときは分子量分布の広がり程度を定量的に現わすパラメーターとして適切であるが、分布が広くかつその形が一定していないような場合は必ずしも適切ではない。最近分子量分布を迅速かつ正確に測定する手段として Gel Permeation chromatography (GPC) が日本にも導入され実用化されつつある**。著者らは分子量分布 (GPCパターン) の形そのものが低密度ポリエチレン溶融体の流動性にどのような影響をもつかを調べた。

この実験に用いた試料の特性は Table. 1 に示す通りであるが、特に実験目的に合うように GPCパターンに特徴のある樹脂を選んだ。

Table. 1
Characteristics of the materials

Sample	MI (g/10min.)	Density	\bar{A}_w (Å)	\bar{A}_n (Å)	\bar{A}_w/\bar{A}_n	Degree of branching (CH ₃ /1000C)
1	2.32	0.923	4360	1030	4.2	34

2	2.10	0.924	4330	1080	4.0	30
3	1.15	0.920	4770	1150	4.2	37
4	7.69	0.922	6020	1440	4.2	34
5	3.72	0.921	7410	1870	4.0	35
6	1.44	0.921	10090	2340	4.3	35

These low density polyethylenes were used in order to investigate the effect of the shape of the GPC pattern on the fluidity of the melts within limitation of the constant ratio of \bar{A}_w/\bar{A}_n .

The GPC patterns of these resins are shown in Fig. 7 and 8.

Table 1 中の \bar{A}_n, \bar{A}_w はそれぞれ数平均直鎖長および重量平均直鎖長で次式で定義される。

$$\bar{A}_n = \frac{\sum n_i A_i}{\sum n_i} \quad (1)$$

$$\bar{A}_w = \frac{\sum n_i A_i^2}{\sum n_i A_i} \quad (2)$$

ここで A_i は i 種のポリマーの直鎖長で、直鎖長の知れている標準ポリスチレンの検量線から求まる***)。また n_i は i 種のポリマーの数である。用いた樹脂の \bar{A}_w/\bar{A}_n は表からもわかるように約 4 であるが、6 種の試料の内、3 種の GPCパターンは直鎖長をヨコ軸に対数でプロットしたとき、ほぼ対称形をなすものであるが、他の 3 種の GPCパターンは非対称性が特に大きいものである。各々のグループの GPCパターンを Fig. 7, 8 に示した。Fig. 9 は GPCパターンから(2)式を用い計算によ

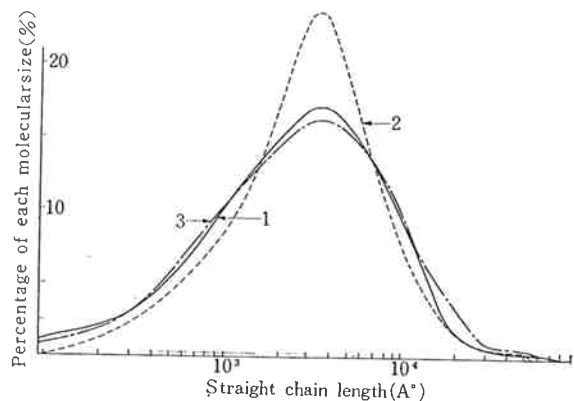


Fig. 7 Normalized GPC patterns of sample 1, 2 and 3.

**GPC は一定の pore size をもつポリスチレンゲルをつめたカラムを数種組合せ、ポリマー溶液を一定の流速でそのカラムに流し、分子の大きさによってゲル中に浸透する時間が異なることを利用して分別する⁷⁾。したがって従来の方法による分子量分布は“重さ”の分布を与えるのに対し、GPCによる分子量分布は分子の“大きさ”の分布であることに注意しよう。

***ポリマー種が異なると検量線は異なるので、 \bar{A}_n, \bar{A}_w の絶対値を求めるためには用いた試料と同一種の標準試料により検量線を求めておかななくてはならない。詳しくは文献 8, 9, 10. を参照されたい。

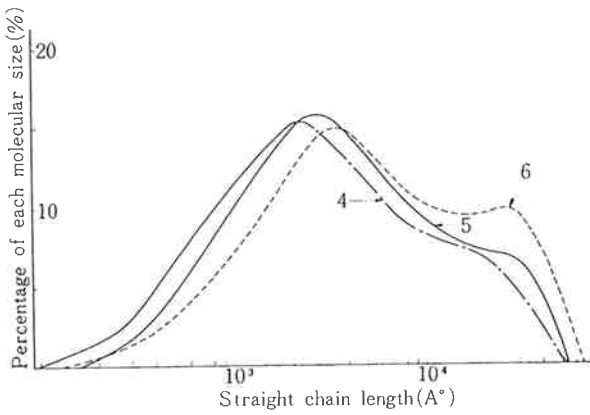


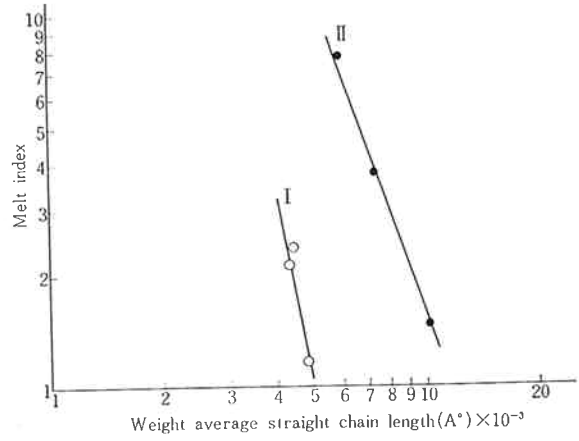
Fig. 8 Normalized GPC patterns of sample 4, 5 and 6.

って求められた重量平均直鎖長 \bar{A}_w とMIとの関係を示す。この結果によれば \bar{A}_w/A_n が等しくてもGPCパターンの形が異なると樹脂の流動性が異なってくることを示している。

このような結果をもたらす原因として、長鎖分岐の影響を考慮することができるが、なお不明な点が多く今後の解明に待たなければならない。

5. 分子量とMI

前述のようにMIは、ポリエチレン樹脂の流動性の尺



○ Resins(1,2 and 3) have a symmetrical GPC pattern

● Resins(4,5 and 6) have an asymmetrical GPC pattern. Their GPC patterns are shown in Fig.7 and 8.

Fig. 9 Logarithm of MI vs. logarithm of weight average straight chain length.

度として用いられるばかりではなく、分子量の尺度としても広く用いられている。しかし、MIと分子量との定量的関係はほとんど不明で、単に定性的な意味で用いられているに過ぎなかった。低密度ポリエチレンの流動性を規制する因子として、平均分子量の他に分子量分布、分岐度等があげられる。特に分岐の流動性に与える影

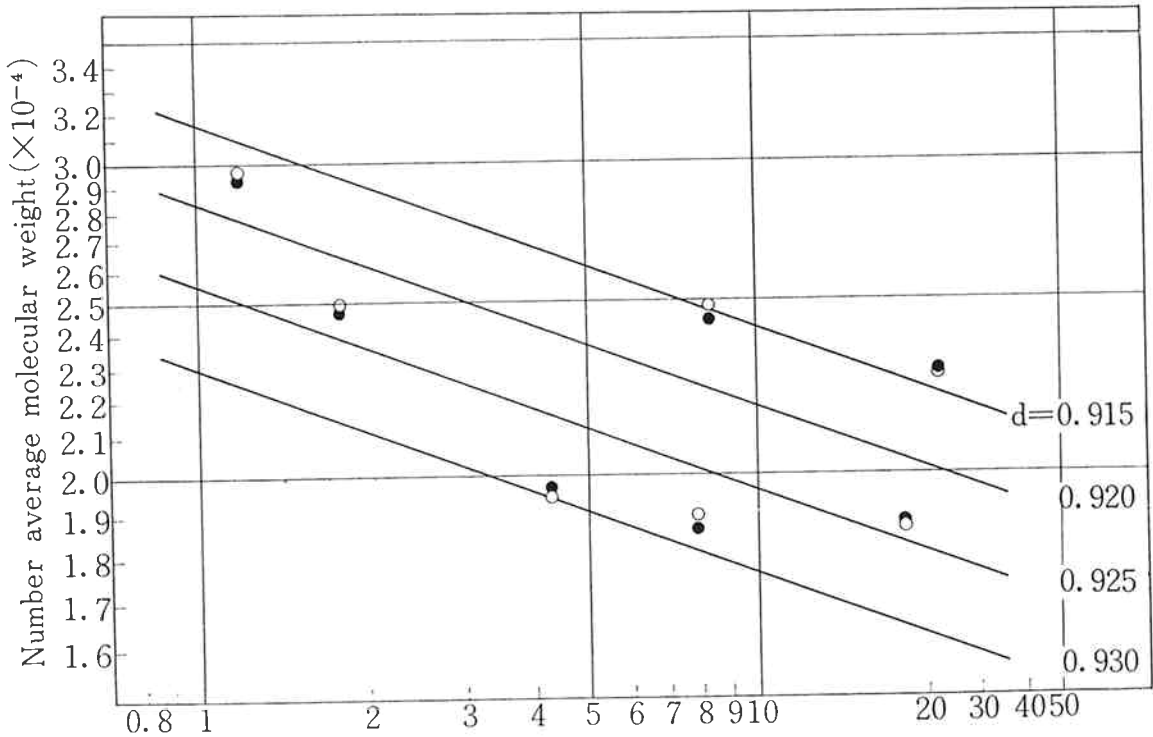


Fig. 10 Theoretical relation between MI and \bar{M}_n

Melt index
○ : Calculated.
● : Observed.

響は無視できない¹¹⁾。著者らは市販低密度ポリエチレンのMIと浸透圧法で測定した数平均分子量との定量的関係として、密度(分岐)を考慮し次の実験式を導いた。

$$\log \bar{M}_n = -0.11394 \log MI - 9.250d + 12.9636 \quad (3)$$

ここに \bar{M}_n , d はそれぞれ数平均分子量および密度¹²⁾である。また Fig. 10 には(3)式を図式的に示した。

Fig. 10 にはまた(3)式による計算値と実測値が比較のためプロットされている。(3)式の適用に当って、特にMIが1よりも小さいような場合は、(3)式で示すような $\log MI$ と $\log \bar{M}_n$ との間の線形性が成立たなくなるので、計算値と実測値とのずれは大きくなる。またGPCパターン非対称性が著しく大きいような樹脂の場合も計算値と実測値とのずれは若干大きくなる傾向にある。(3)式或いは Fig. 9 からもわかるように数平均分子量、密度のMIにおよぼす影響は大きく、たとえば密度0.930, $\bar{M}_n=2000$ のポリエチレンのMIは3.3であるが、同じ分子量で密度が0.925になるとMIは約8.5となる。また分子量分布は各々異なるにもかかわらず、Fig. 10に示すように計算値と実測値が比較的よい近似で合うということは \bar{M}_n および密度のMIに与える影響が、分子量分布の影響に比べて圧倒的に大きいととえらる。

6. まとめ

低密度ポリエチレンの製造プロセスには、大別して Vessel Type リアクターによるものと Tubular Type リアクターによるものがある。本報では主に Vessel Type リアクターで製造された低密度ポリエチレン溶融体の流動挙動について論じた。同一プロセスで製造された低密度ポリエチレンの場合、そのMIは流動性を示す尺度として適当なパラメーターである。このことはMIが樹脂の内部構造—平均分子量、分岐、分子量分布等の情報を含んだパラメーターであることによるように思われる。しかし分子量との関連においては密度の影響を無視することはできず、分岐が流動性に大きな影響を与えている

ことがわかった。特に低密度ポリエチレンの場合は、MIを平均分子量の尺度として用いるのは正しくない。また分子量分布の流動性に与える影響は \bar{M}_n および密度の影響に比較し小さいことが予測された。しかし、製造プロセスが異なると流動挙動も一般には異なり、例えば、Tubular Type リアクターによって製造された樹脂の流動曲線のずり応力依存性は Vessel Type リアクターによるものより若干大きくなる傾向にある。この原因は流動特性に影響を与える分子量分布の形や広がり、長鎖分岐等の構造因子が製造プロセスの違いによって異なってくるためとみられる。本研究を進めるに当って、日本ポリケミカル(株)研究所所員各位の有益なる御討議に感謝いたします。

文 献

- 1) ASTM D 1283—62., あるいは JIS K 6760.
- 2) 小野木重治; “高分子の構造とレオロジー—講座講演要旨集”(1966).
- 3) F. Bueche; *J. Polymer Sci.*, **43**, 527, (1960),
- 4) L. H. Tung; *J. Polymer Sci.*, **46**, 409, (1960).
- 5) R. J. Martinowitch et al: *SPEJ.*, **16**, 1335, (1960).
- 6) H. H. Zabusky and R. F. Heiller; *SPE Tech. Paper.*, **9**, (1963).
- 7) J. C. Moore; *J. Polymer. Sci.*, **A 2**, 835, (1964).
- 8) 高木利治, 橋本勉, 木戸士龍; “東洋曹達研究報告” **11**, 8, (1967).
- 9) V. G. Meyevhoff; *Die Makromolekulare Chem.*, **89**, 282, (1965).
- 10) R. Salovey and M. Y. Hellman; *J. Polymer Sci.*, **A2**, **5**, 333, (1967).
- 11) W. L. Peticoles, and J. M. Watkins; “presented at the 129th National Meeting of the Am. Chem. Soc.,” Dallas, Texas, April (1956).
- 12) ASTM D 1505—63T.