

## エチレン重合体側鎖の動的粘弾性に及ぼす影響

藤 木 時 男\*  
植 村 勝\*  
小 坂 勇 次 郎\*

### Effects of Branching on the Dynamic Viscoelastic Properties of Ethylene Polymers

Tokio Fujiki  
Masaru Uemura  
Yujiro Kosaka

The effects of branching on the dynamic viscoelastic properties of polyethylenes and ethylene-vinylacetate copolymers were investigated. The behaviors of loss angle  $\tan \delta$  and storage modulus  $E'$  in the  $\alpha$ -,  $\beta$ -, and  $\gamma$ -dispersion regions are affected significantly by both the number and kind of branching. However, it appears that the difference in the dynamic viscoelastic behaviors between polyethylenes and EVA copolymers is caused by those in their dimensions of crystalline and degree of crystallinity, rather than by that in the kind of branching itself. And, it is estimated from the results of this work that 15-24 hydrocarbon branchings per 1000 carbon atoms are incorporated in the EVA copolymers.

#### 1. ま え が き

エチレン重合体の側鎖が固体動的粘弾性に及ぼす影響について研究した。一般に polymer の側鎖は結晶化度<sup>1) 2)</sup> や溶融体の流動挙動,<sup>3) 4)</sup> 希薄溶液の極限粘度<sup>5) 6)</sup> に影響を与え側鎖を有する polymer の物性を大きく支配している。特に、固体物性に及ぼす影響については、側鎖は結晶化の過程において結晶形態、結晶粒の大きさおよび結晶化度に直接関与し、その結果として polymer の機械的性質—柔軟性や破断強さ等に間接的に作用を及ぼしている。エチレン重合体の場合にはその使用温度域が丁度主分散、結晶分散の現われる温度域に相当するので、それぞれの分子運動様式に対応する力学的緩和機構における側鎖の役割を調べることは、エチレン重合体の物性を基本的に考える上で非常に重要なことである。本研究では、ポチエチレンおよび酢酸ビニル共重合体の側鎖が固体中の分子運動のモードに及ぼす影響を動的粘弾性の面から調べた。

#### 2. 実 験

#### [1] 試 料

本研究で用いた樹脂の特性を Table I に表わした。

Table 1. Characteristics of materials used in this work

Resin	Kind of polymer	MI	VAC Content (%)	Number of branching/1000C
PE-1	Low density polyethylene	3.1	—	23.6*
PE-2	“	2.7	—	28.8*
PE-3	“	0.3	—	31.4*
EVA-1	Ethylene Vinylacetate Copolymer	0.6	5.0	8.8**
EVA-2	“	9.3	8.3	14.5**
EVA-3	“	7.4	13.4	21.5**
EVA-4	“	1.5	15.3	24.0**
EVA-5	“	1.5	18.0	28.5**
EVA-6	“	2.9	28.2	58.0**

Note

\* Long chain branchings are not taken into account.

\*\* Hydrocarbon branchings such as ethyl and butyl branching are not taken into account.

\* 日本ポリケミカル(株)研究所

エチレン重合体側鎖の動的粘弾性に及ぼす影響

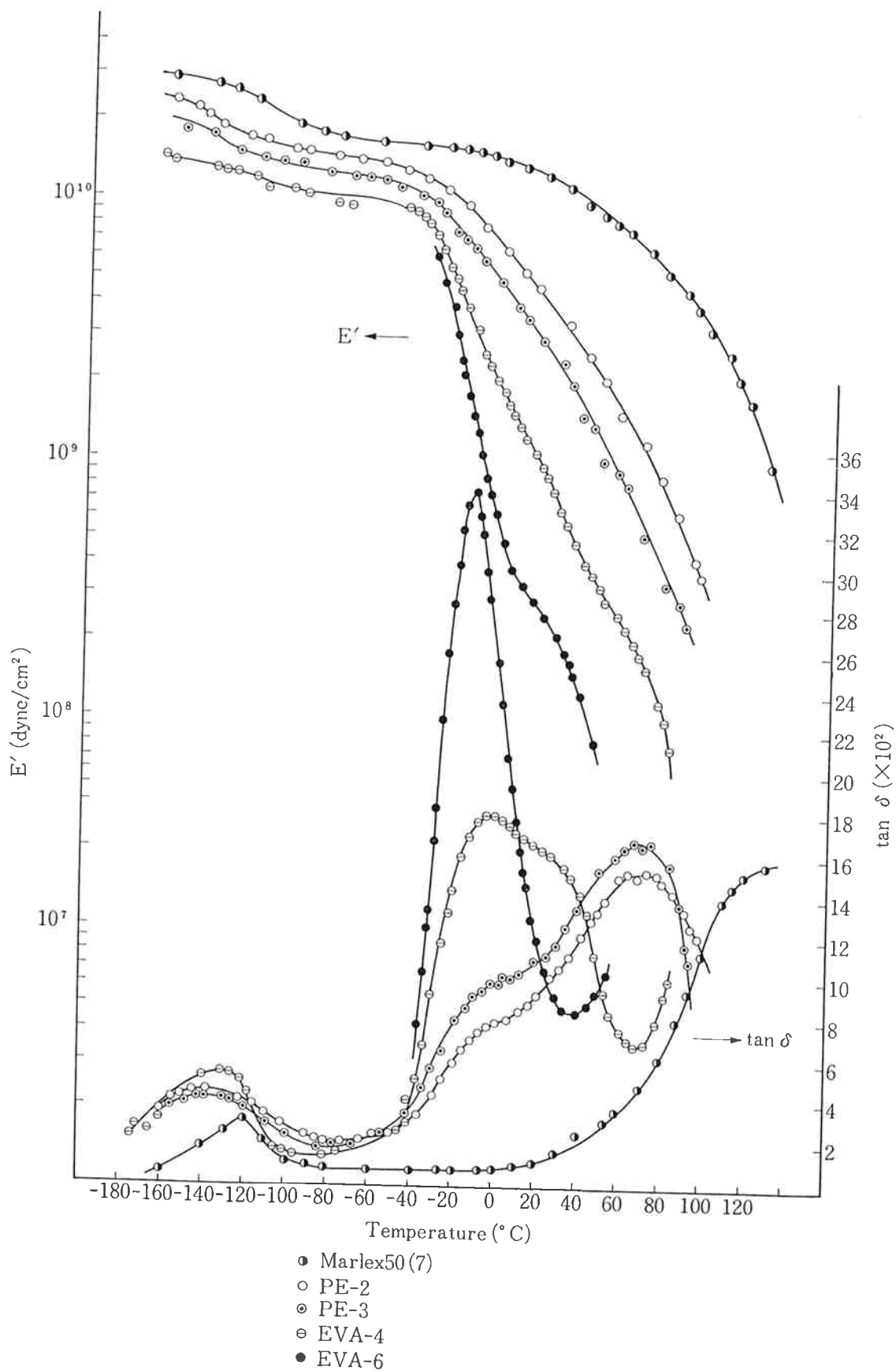


Fig. 1 Temperature dispersions of  $E'$  and  $\tan \delta$  for ethylene polymers

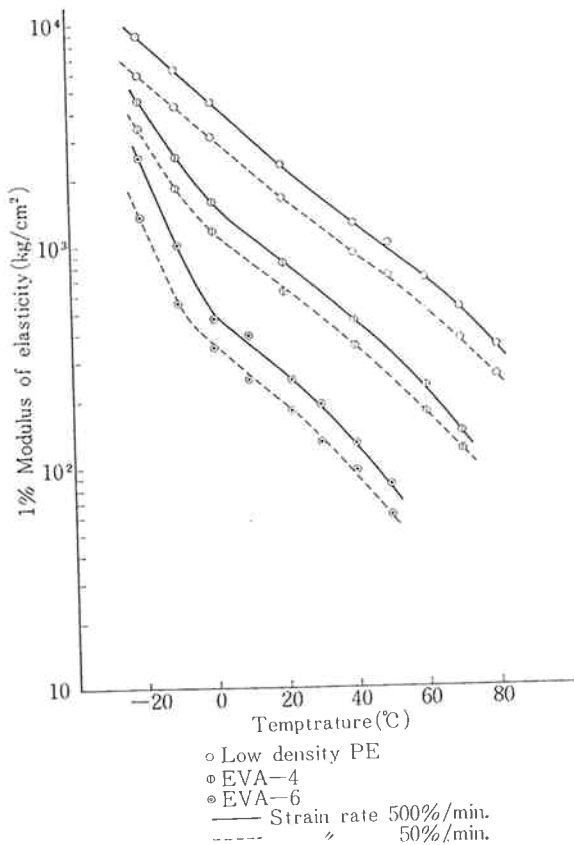


Fig. 2 1% modulus of elasticity vs Temperature for ethylene polymers

低密度ポリエチレンは 150°C に保たれたロールで約7分間混練りしたのち、圧縮成形用プレスにより 150°C, 100kg/cm<sup>2</sup> で7分間加熱圧縮し水冷プレスに移して急冷し一定の厚みをもった圧縮成形板を作製した。エチレン-酢酸ビニル共重合体の場合のロール混練温度は 120°C でプレス成形条件は前者と全く同じである。成形後室温中に24時間以上放置し実験に供した。

## [2] 実験方法

東洋測器製 Dynamic Viscoelastometer Vibron Model DDV-II\*\*\*) を用い、温度-180°C から約 1°C/min の昇温速度で約 120°C までの温度域にわたって測定を行なった。

## 3. 結 果

Fig. 1 に各試料の 110c/s における貯蔵弾性率  $E'$  および損失角の  $\tan \delta$  の温度分散を示した。

Fig. 1 からわかるように各試料共に -80°C 以下の

ガラス状態域, -50~-80°C のガラス転位域, -50°C 以上のゴム状態域にわかれ, それぞれの状態域でエチレン重合体特有の分散, すなわち高温側から  $\alpha, \beta, \gamma$ , 分散が観測される。それぞれの分散はよく知られているように, 結晶粒の運動, 無定形域における主鎖のミクロブラウン運動, および局所的な主鎖の C-C 軸の回転運動に起因すると考えられている。\*\*\*) エチレン-酢酸ビニル共重合体 (以下 EVA と略す) および低密度ポリエチレンの  $\beta$  分散は約 -40°C から 20°C にわたる温度域に現われその peak 位置での温度は EVA, ポチエチレン共に -10°C である。高密度ポチエチレン Marlex 50 の  $\beta$  分散はほとんど検知できない。この原因は Marlex 50 の高結晶化度によるものと考えられる。 $\alpha$  分散は 20°C 附近から観測され, その peak point は樹脂によって異なるが, peak point における  $\tan \delta$  の強度は EVA, ポリエチレンを通じほぼ一定である。 $E'$  はゴム状態域に入ると急速に低下し流動域へと入るがその温度依存性は polymer 種によって異なる。すなわち, Marlex 50 においては  $\alpha$  分散の現われる温度約 -10°C 附近から徐々に低下し始めるが, 低密度ポリエチレンおよび EVA は  $\beta$  分散の現われる温度約 -50°C 附近から急速な低下が起る。低下の程度は  $\beta$  転位点における  $\tan \delta$  強度にほぼ比例しており,  $\beta$  分散が全く観測されない, Marlex 50 が一番小さく EVA-6 が一番大きい。特に結晶化度が比較的低い EVA の場合は  $\beta$  分散域での  $E'$  の低下率は大きい,  $\alpha$  分散域では結晶化度にほとんどよらずポリエチレン, EVA 共にほぼ同程度である。このような傾向は静的な実験の場合にも明確に観測することができる。(Fig. 2 参照)

Fig. 2 は一定伸長速度のもとで測定された EVA-4, -6 および MI 1.2 密度 0.916 の低密度ポリエチレンそれぞれの 1% 弾性率と温度の関係を示すもので,  $\beta$  分散域での温度に対する弾性率の低下の割合は非晶部の量に比例して大きくなっているが,  $\alpha$  分散域でのそれはほぼ同程度の値をもっている。このように  $E'$  の温度に対する挙動は損失角の  $\tan \delta$  の温度分散と密接に関係しており, 分子の内部構造および分子運動を反映しているものと考えられる。前述のように主分散および結晶分散はそれぞれ非晶部における主鎖のミクロブラウン運動および結晶粒の運動に起因していると考えられているが, これらの分散域における  $E'$  および  $\tan \delta$  の挙動を

\*\*) 本装置の構造および本装置による実験方法の詳細は成書(8)を参照されたい。

\*\*\*) 特に分散についてはローカルモードのみではなく, 結晶内部の欠陥或いは結晶の局所的な運動も重なっているといわれている。

側鎖との関連において定量的に調べてみよう。Fig. 3はβ分散域における tan δ 強度の最大値と1000カーボン当りの側鎖数との関係を示すものである。(Fig. 3参照)ポリエチレン, EVA 共に側鎖の増加とともに tan δ の強度も増大するが, その度合いはポリエチレンに比べEVAの方が大きい。また同じ側鎖数のレベルで tan δ の強度を比較すると炭化水素系側鎖に比べVACによるアセチル基側鎖を有するEVAの方が大きい。このような傾向は E' の場合にもみられ側鎖数と E' とは反比例し, 側鎖数の増加とともにポリエチレン, EVAのE'は共に低下するが, その度合はEVAの方が大きく, また同一側鎖数における比較においてはポリエチレンに比べEVAの方が小さい。(Fig. 4参照)

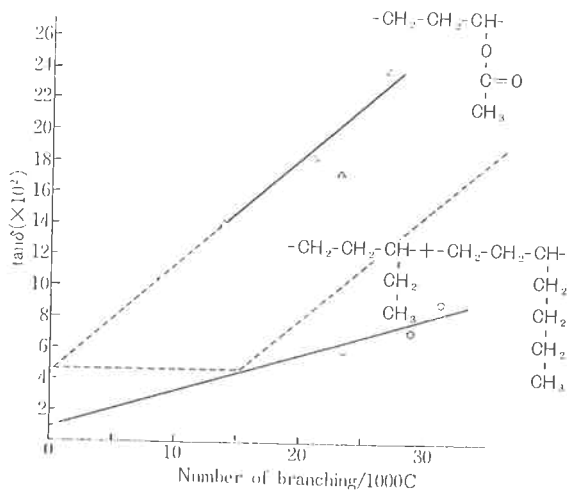


Fig. 3 Tangent of loss angle δ at the β-Transition vs Number of branching/1000C

EVA の側鎖数と β 転位点における tan δ 強度, あるいは E' との関係において, 側鎖数零への外挿点すなわち VAC 含量が零の点においてポリエチレンのそれに一致しない。このことは EVA 中にも炭化水素側鎖を有することを意味し, その数は1000カーボン当り15ないし23, 4ヶ程度と推測される。もし, この炭化水素側鎖を考慮するならば EVA の側鎖数と β 転位点における tan δ 強度あるいは E' との関係は Fig. 3, 4 において点線で示すようになるだろう。つぎに α 転位域での側鎖数と動的粘弾性挙動を調べてみよう。Fig. 5 に側鎖数と α 転位域において tan δ が最大値を示す温度との関係を示した。

110c/s で実験を行なった場合の α 転位は α 分散がほとんど現われない EVA-6 の20°C附近から Marlex 50 の130°C 附近にまで互る。このように α 分散域が広いの

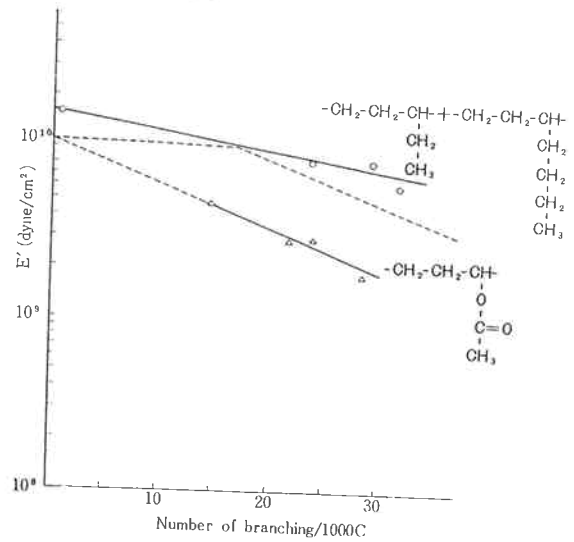


Fig. 4 Relations between E' at the β-Transition and Number of branching/1000C

は結晶粒の大きさに関係すると考えられ, 平均結晶粒が小さいときは低温側に α ピークは現われ, 結晶粒の大きさの増加とともに高温側に移行するとみられる。Fig. 5 においてみられるようにポリエチレンに比べ EVA の α 転位温度が一般に低いのは側鎖種によって結晶化に及ぼす影響が大きく異なることを示していると考えられる。このように側鎖数と転位温度との間には一定の関係が見いだされるが, tan δ 強度と側鎖数あるいは結晶化度との間には明確な関係は見いだされなかった。しかし polymer 種によらず α 転位点における tan δ 強度がほぼ同程度であることと, E' - 温度曲線の傾度が α 分散域において polymer 種によらずほぼ一定であるということの間にはそれぞれ対応した関係にあることが推測される。

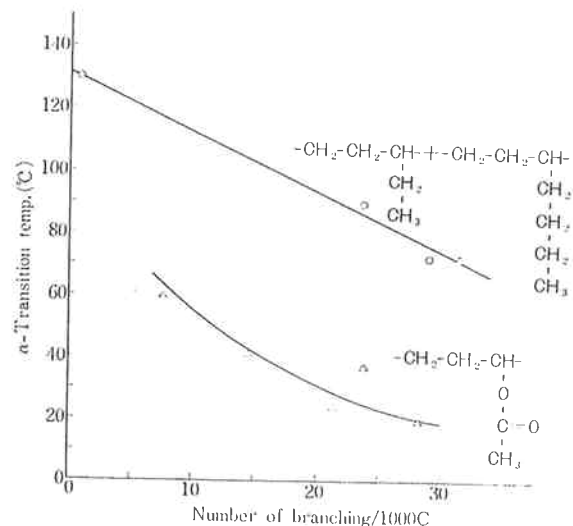


Fig. 5 α-Transitions temperature vs Number of branching/1000C

## 4. 考 察

主分散域における  $\tan \delta$  あるいは  $E'$  の温度分散挙動は前述のように EVA とポリエチレンとでは明らかに異なる。主分散は非晶域における鎖主のミクロブラウン運動によるので結晶化度および polymer 種の両者によって影響を受ける。したがって、Fig. 3, 4 に示すような結果が結晶化度の差のみによっているのか、あるいは結晶化度とともに polymer 種によっているのかを調べることは非常に困難である。この困難性の一つは EVA における VAC によるアセチル基側鎖の結晶化に及ぼす影響によっている。Fig. 6 は EVA およびポリエチレンの側鎖数と結晶化度との関係を示すものであるが同一側鎖数で結晶化度を比較した場合、ポリエチレンより EVA の結晶化度の方が低く、またポリエチレンおよび EVA の側鎖数と結晶化度の相対的關係は Fig. 3, 4 に示した側鎖数と  $\tan \delta$  強度あるいは  $E'$  との關係と類似した傾向をもっている。

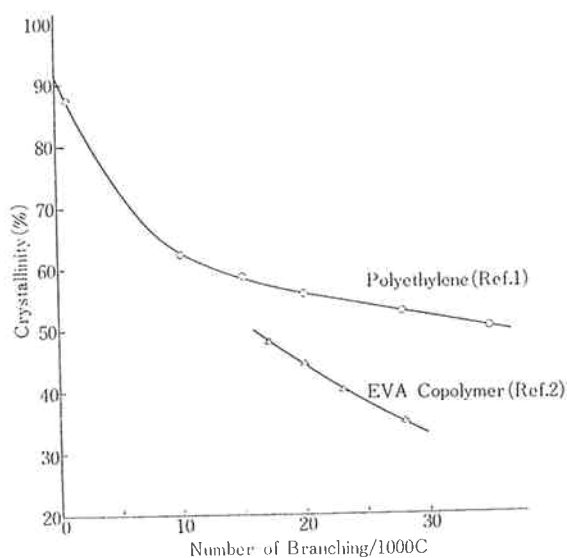


Fig. 6 Crystallinity vs Number of branching. In the number of branching of EVA copolymer, Hydrocarbon branchings are not taken into account.

EVA は前述のように1000カーボン当り約15~24程度の炭化水素側鎖をもっていることが予測されるので、VAC 含量零の外挿点での結晶化度は分岐度1000カーボン当り15~24をもつポリエチレンの結晶化度と一致するはずであるが Fig. 6 の結果と動的粘弾性からの結果とは一致しない。上述のように、側鎖種の主分散に与える影響を調べるには結晶化度をも考慮しなければならない。しかし  $\beta$  転位温度が EVA, ポリエチレン共に約

-10°Cと一定であることから、少なくとも VAC 28%程度までの主鎖の分子運動様式とポリエチレンのそれとの間には特に大きな差はないとみられる。すなわち EVA に共重合されている酢酸ビニル分子は結晶化には大きな影響を及ぼすが、主分散域での分子運動にはたす役割は炭化水素場合と比べそれほど大きな差はないように思われる。

## 5. ま と め

エチレン重合体の側鎖は線形粘弾性挙動に大きな影響を与える。これは固体中での分子運動のモードに直接作用するというよりはむしろ結晶化の過程における役割を通しての間接的な作用の方がより大きいように思われる。たとえば EVA 特有な粘弾性挙動は共重合されている酢酸ビニル分子によっているというよりはむしろポリエチレンに比べて結晶粒が小さいことと EVA の低結晶化度に起因すると考えられる。

本報告を終るに当り有益なる御討議をいただいた佐藤昌利、斎藤光高両研究員、実験に協力された重村芳弘氏また実験上の諸測定を心よく引き受けていただいた日本ポリケミカル(株)試験課の各位に深く感謝の意を表します。

## 文 献

- 1) J. Brandrup and E. H. Immergat; "Polymer Handbook" Interscience, PVI-41, (1966),
- 2) P. M. Kamath, R. W. Wakefield; *J. Appl. Polymer Sci.*, **9**, 3153, (1965).
- 3) 藤木時男, 俵口照海, 植村勝, 小坂勇次郎; "東洋曹達研究報告" **12**, **17**, (1968).
- 4) 玉虫文一; "レオロジーハンドブック", 丸善, p 25, (1965).
- 5) L. D. Moore, J. R.; *J. Polymer Sci.*, **36**, 155, (1959).
- 6) 竹田政民, 田中公二; "高分子実験学の進歩" 共立, p. 175 (1961).
- 7) 佐藤昌利; "日本化学会第18年回(昭和40年)講演要旨集".
- 8) 芳野正雄; "レオロジー測定法", 共立, p 196, (1965).
- 9) M. Kakizaki, Y. Marita, K. Tsuge, T. Hideshima; *Reports on Progress in Polymer Physics in Japan*, **10**, 397, (1967).