

分岐ポリエチレン溶融体の異常性

藤 木 時 男
江 村 徳 昭
植 村 勝

Distinctive Viscoelastic Behavior of Branched Polyethylene Melts

Tokio Fujiki
Noriaki Emura
Masaru Uemura

Distinctive viscoelastic behavior of branched polyethylene melts were investigated by using two low-density polyethylenes and their sheared samples. These two polyethylenes were different from each other in the degree of branching, the molecular weight and the molecular weight distribution.

However, they showed similarities in their melt flow index. The effect of molecular parameters, especially long-chain branching, on viscoelastic properties in the molten state was also considered.

1. ま え が き

一般に分岐状高分子溶融体の粘弾性的性質、たとえば溶融物の延伸性、Extrusion swelling、押出物の表面ラフネス、溶融粘度の分子量依存性などは線状高分子のそれらとは著しく異なることがよく知られている。分岐状高分子の粘弾性的性質、あるいは加工性に関する多くの分子構造論的研究の結果は、分岐高分子溶融体における特異な性質はラジカル重合の過程においてポリマーへの連鎖移動の結果生ずる長鎖分岐の存在に強く起因していることを示している。分岐高分子の characterization に関連して分岐高分子の希薄溶液物性など多くの研究がなされ個々の分岐分子の性質は明らかになりつつあるが、一方、溶融体のような分子の集団状態での分岐高分子特有な性質が長鎖分岐の存在によってなにゆえ起るのか、その機構はかならずしも明らかではない。

最近、Prichard¹⁾らによって長鎖分岐をもったポリアセタールの melt flow の特異な挙動について興味ある研究が報告された。この報告によれば長鎖分岐をもったポリアセタールは連続的なせん断仕事を受けることによって一定条件下で毛管からの流出速度は増大するが、この

ようなせん断仕事を受けたポリマーを適当な溶剤に溶解→再沈したものの流出速度は再びせん断仕事を受ける前の値に復元する。このような現象は線状ポリマーにはみられないことから分岐高分子特有な性質とみられ、特に特定条件下では毛管からの流出速度が特異的に変化しかつ復元性をもつという点で興味深い。

この結果はせん断加工の過程において容易に変化しかつ粘弾性的性質に対しても影響を与えるような高次構造が長鎖分岐の存在によって分岐高分子に必然的に形成することを予測させる。本研究では長鎖分岐度の異なる分岐ポリエチレンを用い線状高分子と分岐高分子の性質でもっとも差異が現れるとみられる Extrusion swelling、押出物の表面ラフネスなどせん断加工による影響を分子量など一次の分子パラメーターが変化しない状態で調べ、次いで異常な流動挙動の発現について考察する。

2. 実 験

[1] 用いた試料

本研究では分岐度、分子量、分子量分布は異なるがメルトインデックス (MI) はほぼ等しい二種の分岐ポリエチレン、HおよびLを用いた^{*1)}。試料Hの MI、密度は

*1) 市販されている高圧法ポリエチレンは各種添加剤を加えるため、あるいはペレット化するため一般にはインテンジブミキサーあるいは押出機などで混練されそれぞれ大きなせん断仕事を受けており、またその履歴も異なっている。本研究で用いた試料はいずれも添加剤などを加える工程ははぶかれておりせん断履歴が最も少ないものである。

TABLE 1 Processing Conditions of the Extrusion Shearing and Change of the Extrusion Speed and Melt Flow Index

Sample	Pass frequency	Temp., °C			Resin press. °C kg/cm ²	Screw speed, rpm	Extrusion speed, g/min	Melt index
		C ₁ ^a	C ₂ ^b	Die				
L	0	—	—	—	—	—	—	1.35
	1	121	165	160	100	49	159	1.37
	2	123	165	160	100	54	176	1.38
	3	124	165	160	100	55	187	1.41
	4	124	165	160	100	55	187	—
	5	125	165	160	100	55	185	1.43
H	0	—	—	—	—	—	—	1.05
	1	125	175	160	104	35	122	1.14
	2	125	174	160	104	44	163	1.24
	3	125	174	160	104	52	180	1.27
	4	125	173	160	104	60	217	—
	5	125	173	160	104	60	221	1.32

a Cylinder No. 1.

b Cylinder No. 2.

c Screen pack, 80/100/80 mesh.

それぞれ 1.1 g/10 min, 0.917 g/ml, 試料Lのそれらは 1.3 g/10 min, 0.924 g/ml である。

長鎖分岐度はこの二試料および線状ポリエチレン, sholex 6050 分別物の極限粘度測定から評価した。この結果, 同一分子量をもつ各試料分別物の極限粘度は線状ポリエチレン, L, Hの順に低下しており試料Hの長鎖分岐レベルは試料Lのそれよりも高いことを示した。

また, せん断仕事(以下表現を簡単にするためSWと略す)を受けたレベルを異にする試料は40mm押出機で1回から5回くり返し pass することによって調整した。この押出は一定樹脂圧, 一定シリンダーおよびダイ温度のもとで行なわれた。第一表に押出条件, 押出速度, 押出物の MI を示した。

これらSWによる一次の分子パラメーターの変化をみるため processing 前後の試料について GPC,*2) $[\eta]$,*3) による分子量分布および平均分子量, IR によるメチル基含量の測定を行なったが実験誤差の範囲で分子パラメーターに感知しうる変化は認められなかった。これら測定結果を数値をもって第二表に示した。

ここで, 第二表中の数平均値鎖長, \bar{A}_n , および重量平均鎖長, \bar{A}_w , は標準ポリスチレンの直鎖長と elution volume との検量線を用いて求められた。また, 試料番

TABLE 2 Extended Chain Length and Methyl Group Content of Original and Sheared Samples

Sample	\bar{A}_n , ^a Å	\bar{A}_w , ^b Å	\bar{A}_w/\bar{A}_n	CH ₃ /1000 C
L-0	1270	3970	3.1	24
L-1	1270	3870	3.1	23
L-2	1170	3820	3.3	24
L-3	1290	3780	2.9	24
L-5	1240	4070	3.3	25
H-0	1920	18400	9.6	34
H-1	2060	18400	8.9	35
H-2	2030	17600	8.7	34
H-3	1960	18800	9.5	34
H-5	2240	19000	8.5	35

a Number-average extended chain length obtained from GPC data.

b Weight-average extended chain length obtained from GPC data.

号L-1, L-2などはL試料についての押出機 Pass 回数を示す。

第1図~第3図は2つの原試料, H-0 および L-

*2) 使用カラム 10³, 10⁴, 10⁵, および 10⁶, 温度135°C, 溶剤 1, 2, 4-Trichlorobenzene, 流速 1ml/min.

*3) 135°C Tetralin 溶液で測定

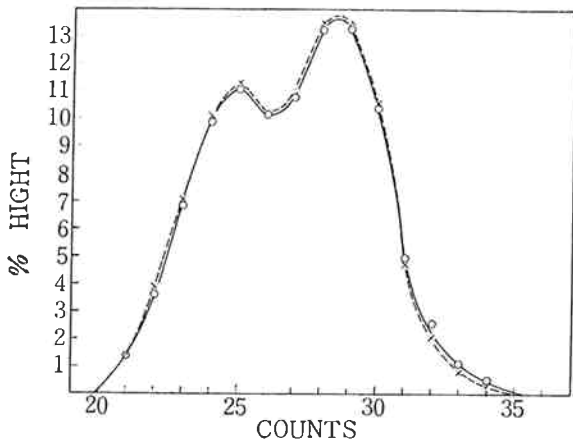


Fig. 1 Normalized GPC elution curves for H-0 (—○—) and H-5 (—×—).

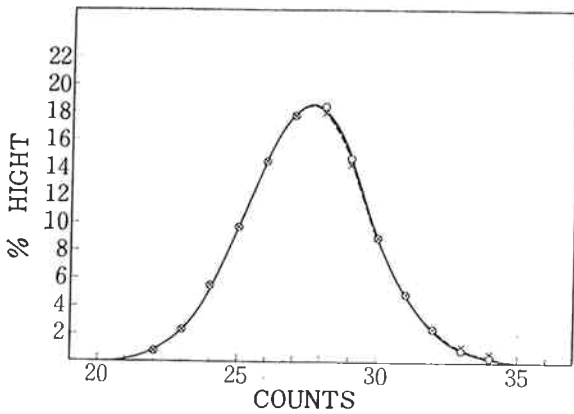


Fig. 2 Normalized GPC elution curves for L-0 (—○—) and L-5 (—×—).

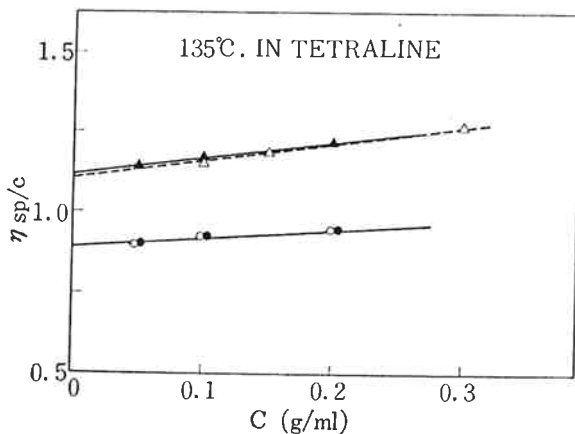


Fig. 3 η_{sp}/C ratios vs. concentration plots for H-0 (Δ), H-5 (\blacktriangle), L-0 (\circ) and L-5 (\bullet) in Tetralin at 135°C.

9, および2つのSW試料H-5およびL-5の規格化されたGPCカーブおよび135°Cテトラリン中の濃度C, と η_{sp}/C との関係を示す。

第2表, 第1図および第2図から試料Hは高分子側において広い分子量分布をもつが試料Lはベル型のなめらかな分子量分布をもっていることが判る。また, H-0とH-5, あるいはL-0とL-5とGPCのカーブの間に有意と思われる差異は認められず試料H, L共にSWによって分子量分布, 分子量, 分岐度には測定で感知し得るような変化は起っていないことを示すものである*4)。更に, 試料がゲルのような未溶解物をもつかどうかを調べるために抽出溶剤としてキシレンを用いソックスレー抽出器でoriginalおよびSW試料について24時間の抽出を行なったがいずれの試料もキシレンに完全に溶解しキシレン未溶解物は存在しないことを確認した。

〔2〕 溶融粘度

比較的ずり速度の高い領域での溶融粘度を高化式フローテスターを用いて測定した。測定温度は190°C, 用いたダイはフラットダイでL/R比が10, 20および30のものである。

〔3〕 押出物の表面ラフネス

押出物の表面ラフネスを定量的に表現するためここでは注意深く一定条件のもとで調製した自由表面をもつblown filmのexternal haze (外部曇り度)をもつて表面ラフネスの程度を示した。すべてのblown filmの調製はポリエチレンタイプのスクリーンをもった40mm押出機*5)を用い同一加工条件のもとで行なわれた。加工温度はNo.1シリンダー120°C, No.2およびダイ165°Cであり, blow比は2.12, フィルム厚はすべて38ミクロンである。

一般に低密度ポリエチレンの曇り度は内部曇り度 (internal haze) と外部曇り度の和として観測される。前者は主に微結晶粒による光散乱に帰因するものであり, 後者はフィルムの表面ラフネスに由来するものである。したがって, 外部曇り度 (=全曇り度 - 内部曇り度) は直接に押出物の表面ラフネスの程度に比例すると考えられる。ここで, フィルムの全曇り度はASTM D1003, Standard Method of Test for Haze and Laminous Transmittance of Transparent Plasticsに従って測定された。

また, 内部曇り度の測定は次の方法によった; まず適

*4) GPCカーブは長鎖分岐の影響を特に受けやすく²⁾強いせん断力を受けてポリマー中の長鎖分岐が切断されるようなときGPCカーブは原試料のそれとは異なることが予測される。

*5) 75mmスパイダーダイおよび80, 100, 80メッシュのスクリーンパック使用。

当な大きさのフィルム試料の両面に一様にシリコン*6)油を塗布し、次いでそれを顕微鏡用の2枚のスライドガラスにサンドウィッチ状にはさむ。このようにして調製された試料においてはフィルムの表面ラフネスにもとずく光の散乱はなくなるのでフィルム内部の光散乱にもとずく曇り度—内部曇り度が求められる。このスライドガラス—シリコン油塗布フィルム試料—スライドガラスサンドウィッチ試料片の曇り度の測定は全曇り度と同じくASTM D1003によった。

[4] Extrusion swelling

Extrusion swelling の測定はブラベンダー社製30mm押出機を用いた。用いたダイのL/Dは20/1である。特に、この実験ではずり速度の差から生ずる測定結果解析の混乱をさけるため、すべての試料に対し押出速度が一定になるよう注意がはらわれた。樹脂温は150°C、スクルー回転数は145 rpmで、このとき押出速度は61.2~63.8 g/分であった。なお、ここでは extrusion swelling の尺度としてダイ径に対する押出物の比をとり swelling index として定義した。

3. 結果と考察

表1からみられるように試料HおよびLともにMI, 押出速度はSWレベルの増加とともに除々に増加するが、その程度は長鎖分岐レベルが高くかつ高分子量側に分子量分布の広がりをもつ試料Hにおいてけん著であり長鎖

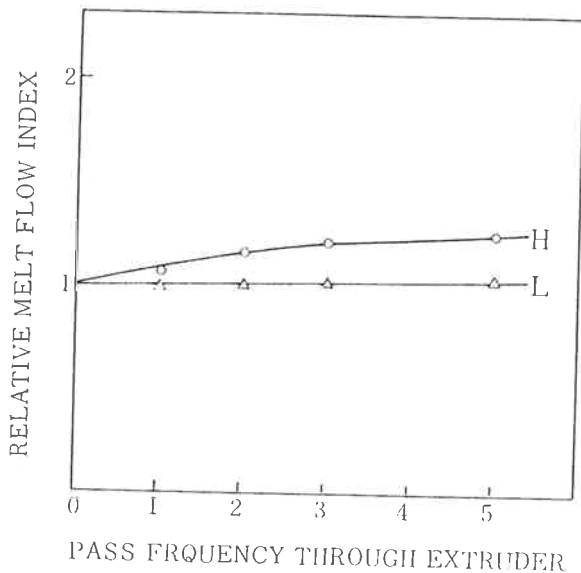


Fig. 4 Effect of extrusion shearing on melt flow index.

分岐レベルが低く、なめらかなベル型の分子量分布をもつ試料Lにおいては試料Hに比べると小さい。これら押出機からの押出回数と相対的なMI (SWを受けていない原試料(H-0, L-0)のMIを1とする)との関係を図4に示した。

このようにポリマーがSWを受けることによって流れ速度が増加する原因として次の二つの説明が可能である。

まずその第一はSWの過程を通じて起る粘度の低下であり第二の問題は溶融体の弾性応答の減少でこれは管端効果の低下をもたらす。前者はゴムの素練りにおいてしばしばみられる現象であるが*7), 前述のように押出のプロセスを通じて一次のポリマー構造に感知し得る変化が認められないので第一の説明を受けられるにはためら

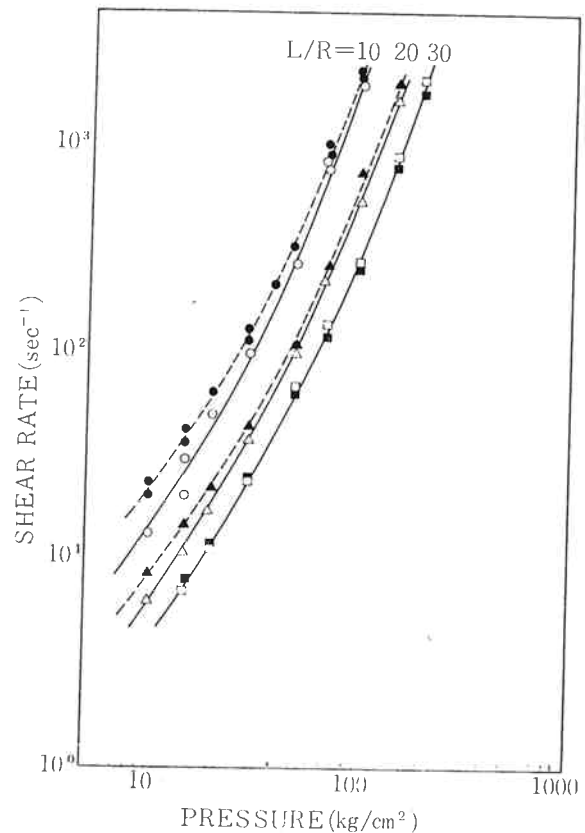


Fig. 5 Shear stress dependencies of melt viscosity at 190°C for H-0 (● before; ○ after) and H-5, before and after capillary end corrections, (▲ before, △ after) and for L-0, (⊖) and L-5 (⊕) before corrections. Curves before corrections were obtained using flat die of L/R ratio of 20.

*6) 信越化学製 KF-54, 25°Cにおける粘度 400 cps, 25°Cにおける屈折率1.50~1.51

*7) ゴムの素練りによって分子切断が起り分子量が小さくなって粘度が低下する。この場合、分子量分布は素練り前の試料のものと明らかに異なる。

わざるを得ない。次に、第二の説明について実験的に follow してみよう。図5は原試料H-0, L-0およびSW試料H-5, L-5の190°Cにおける粘度とずり応力との関係を示している。

第5図からも判るように試料L-0とL-5の間には熔融粘度、またそのずり応力依存性にほとんど差異は認められないが、一方、管端補正が行なわれる前のH-0とH-5との間には明らかな差異がみられる。この結果は先のMIあるいは押出速度の変化と同じ傾向を示して

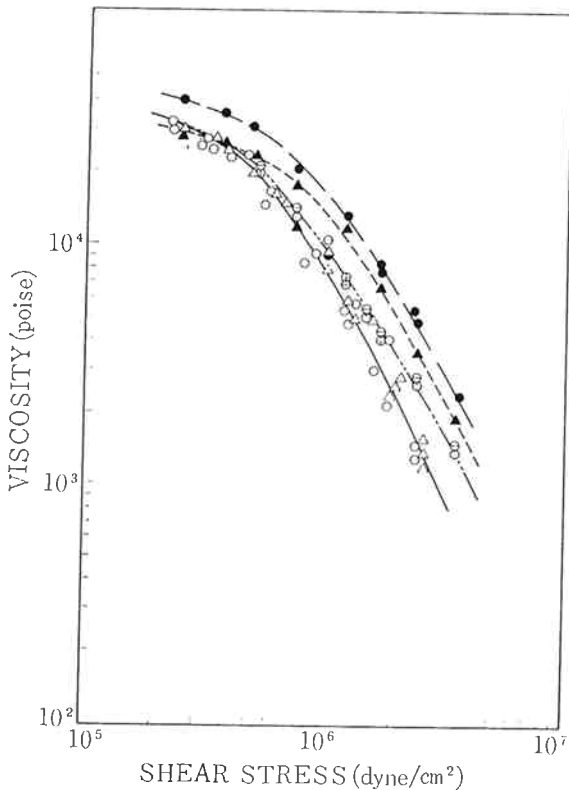


Fig. 6 Shear rate vs. applied pressure plots for H-0 (solid lines) and H-5 (dashed lines) at 190°C.

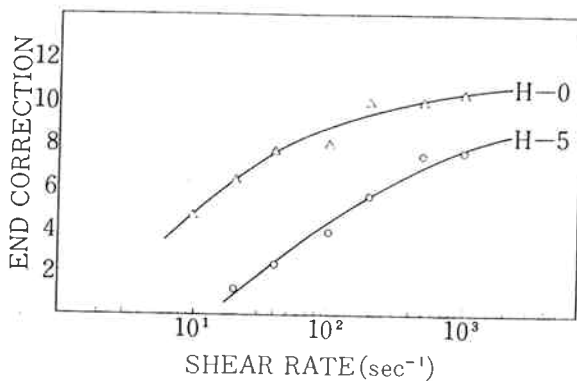


Fig. 7 Capillary and correction vs. shear rate for H-0 and H-5 at 190°C.

いる。このような試料Hにおいてけん着な粘度あるいはMIの変化がSWにもとづく管端効果の低下に主に起因しているのであるとするとダイの毛管が長くなればなるほど流速に対する管端効果が少なくなることが期待される。図5は明らかにこの期待を裏付けている。

この図において、点線および実線はそれぞれSW試料H-5および原試料H-0の印加圧力とずり速度との関係を示している。同一圧力レベルではH-5のずり速度はH-0のそれよりも大きい。しかし、L/R=10においてH-0とH-5の間で明らかに認めうるずり速度の差もL/Rが大きくなるにしたがって、すなわちダイ長が長くなるにしたがってその差は少なくなっている。この結果はまた図7に示すように Bagley の方法³⁾によって求められたH-0とH-5の管端補正の値を比較すればより明らかとなる。

すなわち試料H-5のずり速度が大きいのは管端補正値が低いためと考えられる。この結果は Prichard¹⁾らの長鎖分岐をもったポリアセタールに対する結果とよく一致しており長鎖分岐レベルの高いポリマーの熔融流動挙動に対する管端効果の影響はポリマーがせん断履歴をもつとき無視できないことを物語っている。図6にはまた試料H-0およびH-5の管端補正前後のみかけの粘度とずり応力との関係を図示した。図6からも明らかなようにH-0 H-5両者の補正後粘度は用いたダイのL/R比とは関係なくほぼ一致する。以上の結果からSW試料のMIあるいはダイ長の短いダイを用いて測

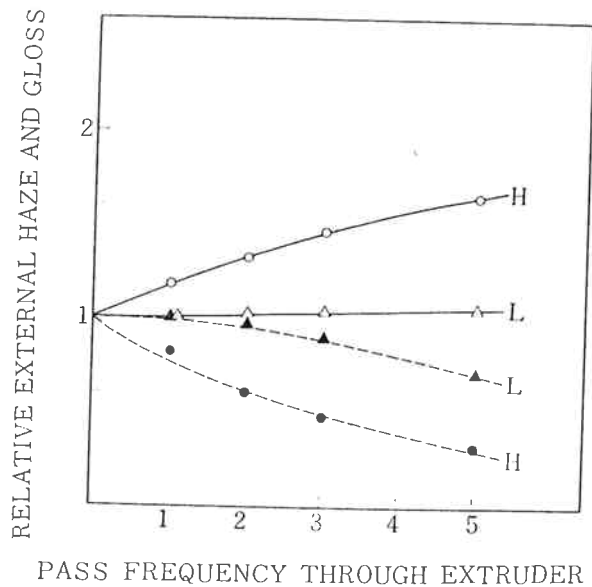


Fig. 8 Effect of extrusion shearing on external haze (dashed lines) and gloss (solid lines) for blown films of samples H and L.

TABLE 3 Effect of Extrusion Shearing on Optical Properties of Blown Film

Sample	Total haze, %		Internal haze, %		External haze, %		Gloss, %	
	Measured	Ratio	Measured	Ratio	Measured	Ratio	Measured	Ratio
L - 0	3.4	1.00	0.80	1.00	2.60	1.00	12.3	1.00
L - 1	3.3	0.97	0.71	0.89	2.69	1.00	13.3	1.00
L - 2	3.2	0.94	0.67	0.84	2.53	0.97	12.7	1.03
L - 3	2.7	0.79	0.63	0.79	2.07	0.80	12.6	1.02
L - 5	2.5	0.74	0.63	0.79	1.87	0.72	12.8	1.04
H - 0	16.0	1.00	0.74	1.00	15.3	1.00	6.5	1.00
H - 1	12.9	0.81	0.59	0.80	12.3	0.81	7.6	1.17
H - 2	9.7	0.61	0.50	0.68	9.20	0.60	8.5	1.31
H - 3	7.6	0.48	0.48	0.65	7.12	0.47	9.4	1.45
H - 5	5.2	0.33	0.45	0.61	4.75	0.31	10.6	1.63

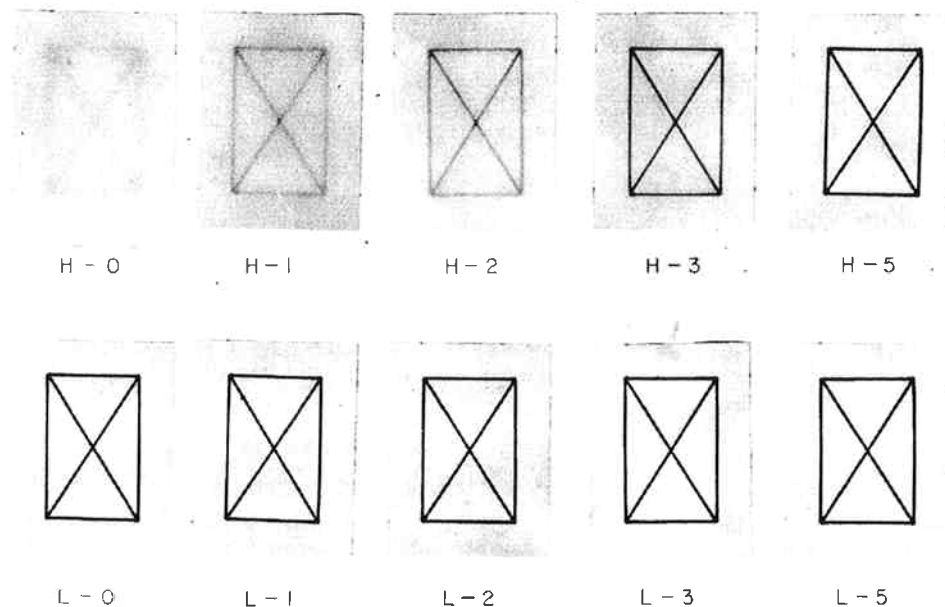


Fig. 9 Variation in transparency of blown film of Samples H and L by extrusion shearing.

定されるときみられる粘度低下は混練りによるポリマー構造の変化によるのではなく管端効果の減少によってい

ると言うことができる。さて、前述のように我々が一般に観測する低密度ポリエチレンの押出フィルム曇り度は内部曇り度と外部曇り度の和である。特に、後者はメルトフラクチャーあるいは表面ラフネスの発現に帰因すると考えられる。メルトフラクチャーの発現に関するこれまでの多くの研究^{4~9)}によればメルトフラクチャーは一定の規則的なフラクチャーを併なっている臨界せん断応力以上で起るのに対し自由表面をもつ押出フィルムあるいはロッドにみられる表面ラフネスは比較的低い速度域でも起り、

しかもその形成に対し明瞭な臨界せん断応力をもたない。しかし、その発生のメカニズムもポリマー構造との関係についても現在までのところ十分明らかになっていない。表3に試料HおよびLの原試料およびSW試料の全曇り度、内部および外部曇り度、光沢およびそれらのL-0、H-0の値に対する相対値を示した。

試料Hの全曇り度、外部曇り度は試料Lのそれよりも高いが、内部曇り度はLの方がHよりも高い。この結果は多分試料Lの密度が0.924、試料Hの密度0.917から推測されるように試料Lの高結晶化度由来するとみられる。

全曇り度に対する外部曇り度の百分比は試料H、Lと

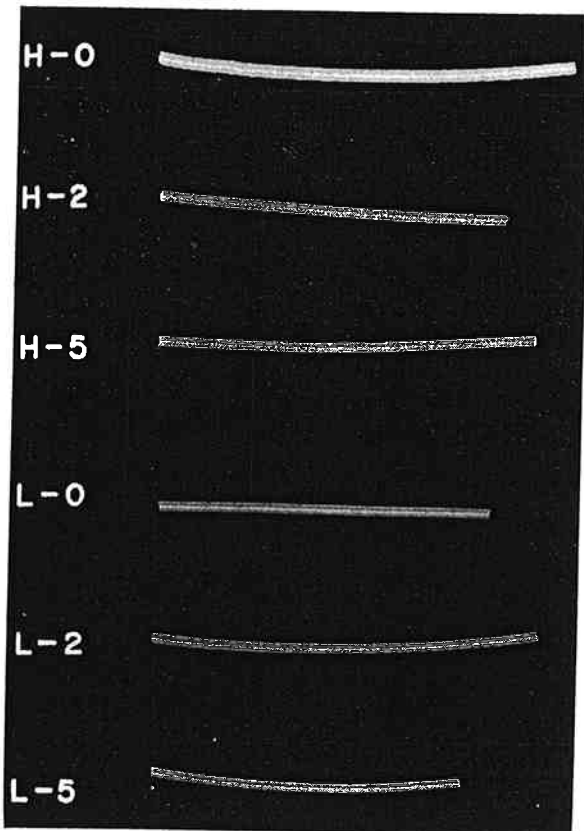


Fig. 10 Variation in extrusion swelling and surface roughness of extruded rods by extrusion shearing.

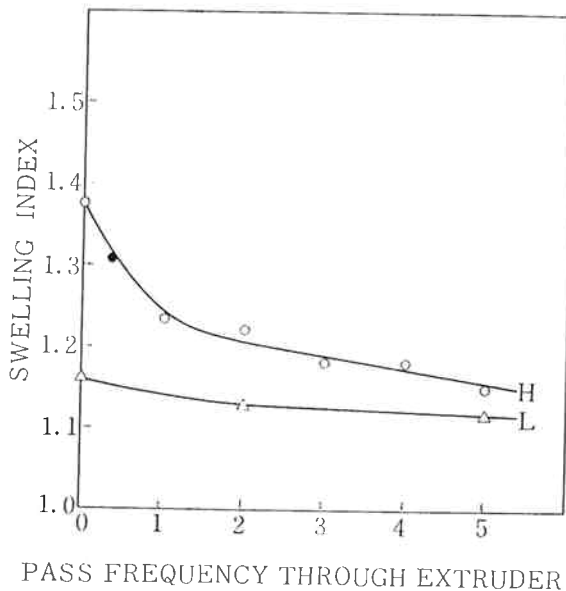


Fig. 11 Effect of extrusion shearing on extrusion swelling of extrudates.

もに内部曇り度に対する値よりも大きい。外部曇り度相対値および相対光沢値の押出機混練り回数に対するプロットを両試料について図8に示した。また、これら試料の blown film の透明性の変化を図9に示した。

図8, 図9および表3から押出物の表面ラフネスの程度およびそのSWの影響は長鎖分岐レベルの高い試料Hにおいてよりけん著であることは明らかである*8)。

高分子溶融体の弾性効果は管端効果, 表面ラフネス, あるいは extrusion swelling に現れる。したがってこれらの弾性的性質は互いに密接な相関をもつはずである。図10は二つの原試料H-0, L-0および代表的なSW試料の押し出しロッドを示すものである。この写真から明らかのように, 試料H-0の表面ラフネスは他に比べて著しく, かつ extrusion swelling も大きい。しかし, SWによって extrusion swelling が減少するようなとき表面ラフネスもまた減少することが判るがその程度は試料Hにおいて著しい。この実験においてみいだされる最も特徴的な現象は二つ原試料H-0とL-0との swelling index の間には大きな差異が認められるが, SWの増加とともに試料Hの swelling index は試料Lのそれに近づくことである。この様子を図11に示した。

このような傾向はフィルム of 透明性 (図9参照) においても認められる性質であり extrusion swelling と表面ラフネスとの間には密接な関係があることを示している。

これらの実験結果は試料の不均一性が長鎖分岐レベル (1分子当りの長鎖分岐数と系に含まれる高分子量分子の数との積に比例する) に依存して著しくなることを示しており, このような不均一性の発現を原因づける長鎖分岐の役割は特に重要であるように思われる。また, 上記の実験結果が不均一性を原因づけている高次構造のSWに基づく何らかの変化にあるとすれば, そのような不均一高次構造は長鎖分岐の存在によって必然的に形成されSWによって均一化されたポリマーはある種の metastable state にあるのではないかと思われる。筆者¹⁰⁾らの研究によれば長鎖分岐レベルの高いポリエチレンではSW→熱処理, あるいは溶剤への溶解処理によって melt flow rate に復元性が認められるがこの原因としても不均一高次構造の存在とその相構造の変化が考えられる。

*8) 混練りによってワックス状の低分子量物が僅かに検出されることがあるが, 少なくとも1%程度であればこのようなワックス状低分子量物が混入してもフィルムの光学的性質には変化は現れない。

文 献

- 1) J. H. Prichard and K. F. Wissbrun; *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 233 (1969).
- 2) L. Wild and R. Guliana; *J. Polym. Sci. A-2*, **5**, 1087 (1967).
- 3) E. B. Bagley; *J. Appl. Phys.*, **28**, 624 (1957).
- 4) J. P. Tordella; *J. Appl. Polym. Sci.*, **7**, 215 (1963).
- 5) J. J. Benbow and S. Lamb, *SPE Trans. B3*, 7 (1963).
- 6) J. P. Tordella; *Trans. Soc. Rheol.*, **1**, 203 (1957).
- 7) E. B. Bagley and A. M. Birkr; *J. Appl. Phys.*, **31**, 556 (1960).
- 8) E. B. Bagley; *J. Appl. Phys.*, **31**, 1126 (1960).
- 9) T. Fujiki, M. Uemura and Y. Kosaka; *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 267 (1968).
- 10) N. Emra, T. Fujiki, M. Uemura, and Y. Kosaka; "Proceedings of International Conference on Mechanical Behavior of Materials", **3**, 648 (1972).