

ポリエチレンのメルトインデックスおよび 環境応力亀裂抵抗の可逆的变化

渡 辺 修 三
江 村 徳 昭
小 坂 勇 次 郎

Reversible Changes of Melt Index and Environmental Stress Crack Resistance of Low Density Polyethylene

Shuzo Watanabe
Noriaki Emura
Yujiro Kosaka

The changes of the melt index and the environmental stress crack resistance occurring when low density polyethylenes having different long chain branching level are subjected to shear, have been investigated using the Brabender plastograph.

It was found that application of shear to the polyethylene melts raised the melt index and decreased the environmental stress crack resistance, and that the magnitude of these changes for the polyethylene rich in long chain branching was larger than that for the polyethylene with a smaller amount of long chain branching.

These changes are not due to the change of primary molecular structure as evidenced from the fact that the GPC elution curves did not change.

By dissolving the sheared polyethylenes in xylene and precipitating them, or by heating them in an inert atmosphere, the values of both the melt index and the environmental stress crack resistance were recovered reversibly to those of the original unsheared polyethylene.

The mechanism of these reversible changes appears to be due to the heterogeneity of secondary structure that arises in the long chain branched polyethylenes.

1. ま え が き

高圧法ポリエチレンを押し出し機や Brabender Plastograph などで混練すると、メルトインデックスは上昇し、逆に環境応力亀裂抵抗 (ESCR) は低下する^{1)~3)}。なぜこのような性質の変化がおこるのか種々議論されているが、詳細については明らかでない。最近 Fujiki⁴⁾ が高圧法ポリエチレンを混練した場合の流動特性やフィルム⁵⁾の透明性の変化は分子鎖切断等の一次構造の変化に起因するものではなく、分子の集合状態の変化、すなわち高次構造が変化することを報告した。

本報では、長鎖分岐度の異なる二種類の高圧法ポリエチレンを混練したときのメルトインデックスおよび ESCR の変化について検討した。そしてこれらの変化が長鎖分岐度と関係があることおよび可逆的に変化することなどを見出し、長鎖分岐ポリマー特有の高次構造の存在を裏付ける結果が得られたので報告する。

2. 実 験

[1] 試 料

Table に示した 2 種類の高圧法ポリエチレンを使用した。Fig.1 に GPC で得られた分子量分布曲線を示し

Table Characteristics of polyethylene used in this work

Resin		PE-A	PE-B
Melt index	g/10min	1.11	1.34
Density	g/cc	0.919	0.924
Number average chain length	Å	1130	1300
Weight average chain length	Å	27400	4100

たが、PE-A は長鎖分岐が多く分子量分布が広いポリエチレンで、PE-B は長鎖分岐が少なく分子量分布のせまいものである*

試料には予め 4.4' チオビス [6-tert ブチル-m-クレゾール] 500 ppm を加え酸化劣化を防止した。

〔2〕 試料の調整

試料の混練はローラーミキサー #50 をとりつけた Brabender Plastograph を用い 155°C、回転数 50 RPM で 5~90 分間行なった。メルトインデックスの測定には混練試料をそのまま用いた。また、混練試料を 150°C で 5 分間圧縮成形し ESCR の測定に供した。

混練試料の溶剤処理はつぎのように行なった。混練試料をキシレンに加熱溶解し 5% 溶液とする。スチームバス上で窒素ガスを吹きつけながら徐々にキシレンを蒸発し乾固する。乾固した試料を 150°C に保った 4" x 8" ロールで 3 分間混練し、メルトインデックス測定用試料を作成した。さらに 5 分間圧縮成形して ESCR 測定用試料とした。

〔3〕 測定

メルトインデックスは ASTM D 1238-65T に従がい、温度 190°C、荷重 2160 gr の条件下で測定した。

ESCR は ASTM D 1693-66 により測定した。界面活性剤は Igepal CO-630 の 10 wt % 溶液を使用した。

3. 結果と考察

〔1〕 メルトインデックスの可逆的变化

試料を Brabender Plastograph で混練すると、Fig. 2 に示したようにそのメルトインデックスは次第に上昇する。このような混練によるメルトインデックスの上昇は Howells¹⁾、Hanson²⁾、Fujiki³⁾ らによって詳細に検討されており、その原因について推論されている。Fig. 1 に混練前の試料と Brabender Plastograph で 60 分混練

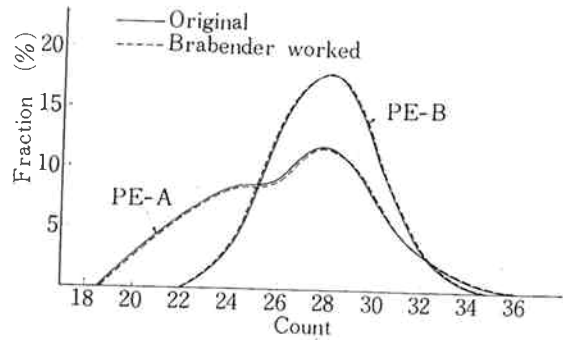


Fig. 1 Normalized GPC elution curves for polyethylenes

した試料の GPC 曲線を示したが、両者は非常によく一致している。すなわち、混練前後における分子量や分子量分布の変化は認められない。また、別に行なった実験で混練前後の溶液粘度 (0.3% テトラリン溶液 130°C)、n-ヘキサン抽出分およびメチル基濃度の比較を行なったが有意な差はなかった。これらのことから、混練によるメルトインデックスの上昇は一次構造の変化によるものではなく、entanglement あるいは高次構造の変化に基因するものと考えられる。

この場合、長鎖分岐が多く分子量分布が広い PE-A のメルトインデックスは顕著に上昇するが、PE-B のメルトインデックスの上昇は少ない。長鎖分岐の多いポリエチレンは高次構造をつくりやすいことを示している。

このような混練によるメルトインデックスの上昇は溶融粘度の低下に起因するものではなく、キャピラリーの end correction の変化によることが確認されている。⁴⁾

Fig. 2 に Brabender Plastograph で混練したのち、キシレンで処理した試料のメルトインデックスを示した。メルトインデックスは混練時間に関係なくいずれも低下して同じ値を示し、混練によってほぐれた高次構造がキシレンで処理することによって回復することを示している。Fig. 2 で混練時間 0 分の場合もキシレン処理することにより若干メルトインデックスが低下しているが、これは予め酸化防止剤を加えるときに若干剪断履歴をうけ高次構造がこわれたためと考えられる。

このような高次構造は加熱によっても回復する。Fig. 2 に示した PE-A の混練試料を窒素雰囲気中、200°C で 2 時間加熱すると Brabender Plastograph で 30 分間混練した試料のメルトインデックスは 1.47 g/10min より 1.10 g/10min まで低下し、また 60 分間混練したも

*) ここに用いた PE-A および PE-B は文献 4) に記載のポリエチレン H および L と同じで、長鎖分岐に関してはこの文献に詳述されている。

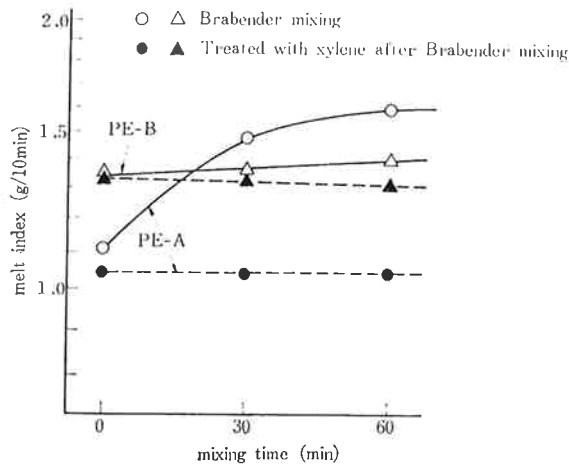


Fig. 2 Effect of Brabender mixing on melt index

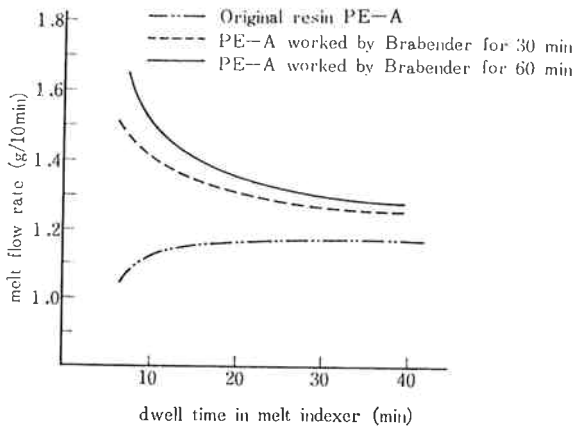


Fig. 3 Relationships between melt flow rate and dwell time in melt indexer

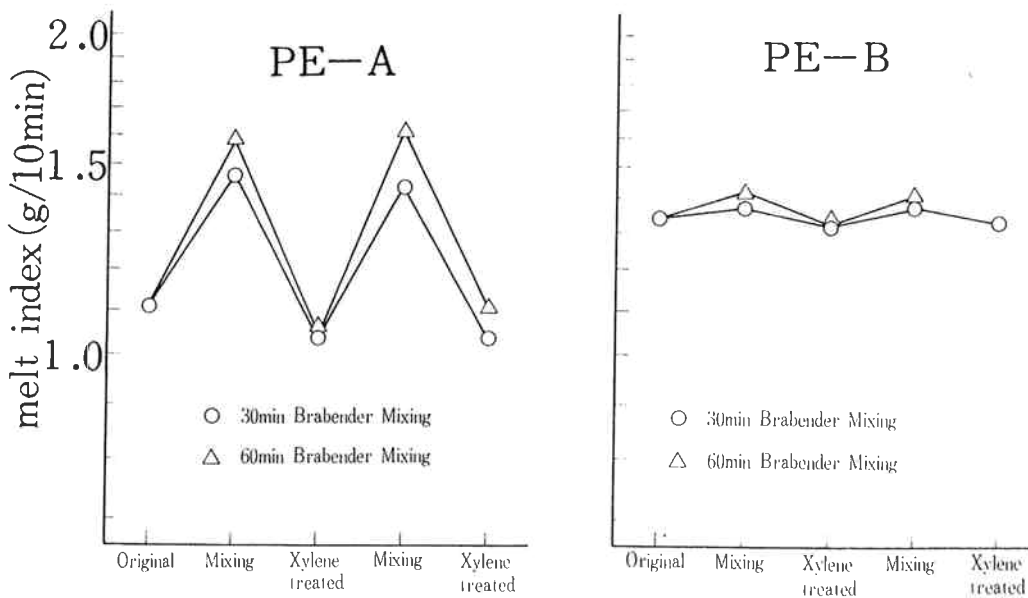


Fig. 4 Reversible changes of melt index

のは 1.62 g/10min より 1.11 g/10min まで低下した。加熱による押出速度の変化の状況を Fig. 3 に示した。これは 190°C に保ったメルトインデクサーに混練した試料を入れ溶融ポリエチレンの押出速度の変化を追跡したものである。

混練前の試料は通常のメルトインデックス測定時にみられるように Reservoir effect⁵⁾ や応力による disentanglement⁶⁾ などにより押出時間が長くなると次第に押出速度は上昇する。しかし、混練試料はメルトインデクサー内で高次構造が生成するため次第に押出速度が低下し、混練前の試料の値に近づいていく。

Fig. 4 にメルトインデックスの可逆的变化について検討した結果を示した。混練すればメルトインデックスは上昇し、キシレン処理すれば低下し可逆的に変化する様子がよくわかる。このような可逆的な変化は長鎖分岐の多い PE-A のほうが顕著である。類々の現象はアセタール樹脂でも見出されており⁷⁾ 長鎖分岐ポリマーに特有な現象と考えられる。

[2] ESCR の可逆的变化

Fig. 5 に Brabender Plastograph による混練時間と ESCR の関係を示した。混練によりいずれも ESCR は低下するが、メルトインデックスの場合と同様に PE-A のほうが著しく変化する。勿論このような低下は一次構造の変化によるものではなく、高次構造の変化に起因する。Fig. 5 に示したように混練した試料をキシレンで処理すると ESCR が回復する現象がこれを裏付けている。Fig. 5 で混練時間 0 分の場合、PE-A の ESCR が溶剤処理によりかなり向上しているが、これはメルト

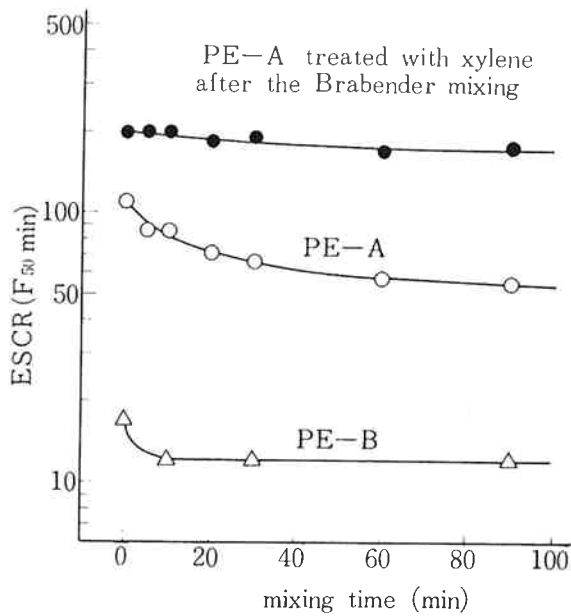


Fig. 5 Effect of Brabender mixing on ESCR in 10% aqueous Igepal CO-630

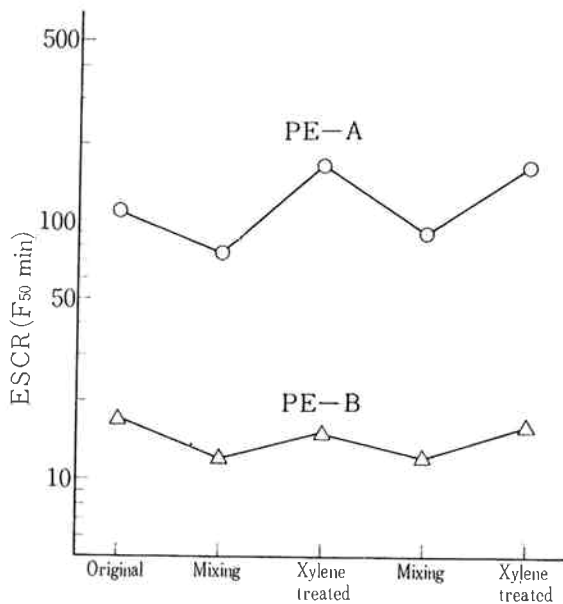


Fig. 6 Reversible changes of ESCR

インデックスの場合と同様にこの試料は酸化防止剤を加える際に若干の剪断履歴をうけているためである。

ESCR の可逆性について検討した結果を Fig. 6 に示す。長鎖分岐の多い PE-A は PE-B よりすぐれた ESCR をもっており、また混練による ESCR の低下、キシレン処理による ESCR の上昇も顕著である。一般に ESCR は分子量や結晶化度に依存するが⁸⁾、さらに長鎖分岐に起因する高次構造が著るしく影響していることがわかった。高次構造がなぜ ESCR の向上に役立っているのかわからないが、高次構造のような不均一構造

を人為的に導入することによって ESCR の改良を計ることも可能であろう。

4. ま と め

長鎖分岐度の異なる2種類の高圧法ポリエチレンを混練し、メルトインデックスおよび ESCR がどのように変化するかについて検討した。その結果、つぎのことがわかった。

- 1) ポリエチレンを混練するとそのメルトインデックスは大きくなる。混練したポリエチレンをキシレン処理または加熱するとメルトインデックスは混練前の値まで低下する。すなわちメルトインデックスは可逆的に変化する。
- 2) ポリエチレンを混練するとその ESCR は低下するが、キシレン処理すると可逆的に回復する。
- 3) このようなメルトインデックスおよび ESCR の可逆的な変化は長鎖分岐の多いポリエチレンほど顕著であり、長鎖分岐ポリマー特有の高次構造の変化に起因するものと考えられる。

本研究を行なうに当り第3 研究部植村勝主任研究員および藤本時男研究員より多大の示唆および一部実験データの提供をうけた。ここに厚く感謝する。

また、実験を担当して載いた第3 研究部松沢豊君に感謝する。

文 献

- 1) E. R. Howells, J. J. Benbow; *Trans. Plast. Inst.*, **30**, 240 (1962).
- 2) J. B. Haward, H. M. Gilroy; *SPE Journal*, **24**, 68 (1968).
- 3) D. E. Hanson; *Polymer Eng. & Sci.*, **9**, 405 (1969).
- 4) T. Fujiki; *J. Appl. Polymer Sci.*, **15**, 47 (1971).
- 5) 例えば
S. J. Skinner; *J. Appl. Polymer Sci.*, **5**, 67 (1961).
R. V. Charley; *Brit. Plastics*, **34**, 476 (1961).
- 6) H. P. Schreiber, A. J. Rudin; *J. Appl. Polymer Sci.*, **6**, S45 (1962).
- 7) H. P. Prichard, K. F. Wissbrum; *J. Appl. Polymer Sci.*, **13**, 233 (1969).
- 8) 例えば
J. B. Haward; *JPE Transaction*, July, 217 (1964).