

低密度ポリエチレンのキャラクタリゼーション

六 代 稔
藤 木 時 男

Characterization of Low Density Polyethylene

Minoru ROKUDAI
Tokio FUJIKI

It is a subject of current interest to know what exponent σ of the following equation will give the best fit in characterizing long-chain branching and molecular weight of low density polyethylene resins from GPC and intrinsic viscosity data:

$$G = g^\sigma$$

where G is the ratio of the intrinsic viscosities of the branched and linear polymers having the same molecular weight, and g is the corresponding ratio of the square radii of gyration.

In the present paper, the influence of the σ values on molecular weights and long-chain branching frequencies has been systematically investigated. Comparison of the long-chain branching frequencies determined from combined GPC and intrinsic viscosity measurements with those obtained from ^{13}C NMR measurements indicated that the most plausible value of σ is about 0.6. The primary structural characteristics of low density polyethylene samples were found to be strongly dependent on the polymerization conditions employed.

1. 緒 言

一般に分岐高分子と線状高分子の諸特性が著しく異なることは定性的には広く知られていることである。たとえば高圧ラジカル重合によって得られる低密度ポリエチレン（分岐ポリエチレン）と、低圧法配位アニオン重合によって得られる高密度ポリエチレン（線状高分子）の諸特性、融点、降伏強度、剛性、環境応力亀裂に対する抵抗、溶融体の流動特性などは分岐の有無はもちろん分岐度の相違によっても著しく異なる。

諸物性に優れ、より加工しやすい樹脂を生産したいと云う高分子製造メーカーの立場からはこのような分子構造と物性、さらには製造条件との関連をより深く認識することが望まれる。このような目的を達成するためにはまず高分子の一次構造（各種平均分子量、分子量分布、分岐高分子の場合には長鎖分岐度）を把握すること、いわゆるキャラクタリゼーションを行う必要がある。このよ

うなキャラクタリゼーションは近年のゲル・パーミエイションクロマトグラフィー（以下 GPC）の発達により高密度ポリエチレンに代表される線状高分子では broadening effect などの問題を除いては、既に実用的に十分な段階にあると言える。また最近では、 ^{13}C NMR によってより微細な構造（たとえば短鎖分岐の種類、共重合体のシーケンス分布）まで分るようになってきた。

一方、分岐高分子における重要な分子特性の一つとして長鎖分岐度をあげることができ、この特性は GPC クロマトグラムと固有粘度データとを組み合わせることによって比較的容易に求められるようになった^{1,2)}。しかし、この方法を分岐ポリエチレンに適用するにはいくつかの問題点が残されている³⁾。同一分子量の線状高分子と分岐高分子の固有粘度の比 G と、慣性二乗半径の比 g_m との間には

$$G = g_m^\sigma \quad (1)$$

が成立する。ここで g_m は、長鎖分岐度 λ および分子量

Mと次式

$$g_m = \left[\left(1 + \frac{\lambda M}{7} \right)^{1/2} + \frac{4}{9\pi} \lambda M \right]^{-1/2} \quad (2)$$

によって関係づけられる。一方、 σ の値は分岐の構造に依存する。 σ の理論値は、星型高分子に対し1/2、くし型高分子に対し0.5ないし1.5、ランダム分岐高分子に対しては1/2である。このような理論値に対し、実験的に求められる σ の値は星型ポリスチレンに対し0.6ないし0.81、くし型ポリスチレンでは0.5ないし1.5、ランダム分岐ポリスチレンに対しては0.6である³⁾。低密度ポリエチレンはランダム分岐高分子と考えてよいが、これに対する σ の実験値は、1.3⁴⁾、1.0±0.3⁵⁾ および $\sigma=1.3 \pm 0.2$ (in α -chloronaphthalene)⁵⁾ が報告されている。Small³⁾ はこのような実験データから $\sigma=1.0 \sim 1.3$ が適切であると報告している。また(2)式の g_m の代りに多分散高分子について導かれた次式

$$g_p = \frac{6}{\lambda M_w} \left[\frac{1}{2} \cdot \frac{(2 + \lambda M_w)^{1/2}}{(\lambda M_w)^{1/2}} \cdot \ln \frac{(2 + \lambda M_w)^{1/2} + (\lambda M_w)^{1/2}}{(2 + \lambda M_w)^{1/2} - (\lambda M_w)^{1/2}} - 1 \right] \quad (3)$$

を用いた報告²⁾もある。ここで M_w は重量平均分子量である。

最近、上に述べたGPC-固有粘度法とは別に¹³C NMRから長鎖分岐度を評価した報告^{6,7)}がみられる。ただし¹³C NMRではカーボン数4以下の分岐についてはその鎖数が明らかとなるが、カーボン数5以上の分岐の鎖数を明らかにすることは難しい。そこで、ここではカーボン数5以上の分岐を長鎖分岐とみなした。

本報ではGPC-固有粘度法による低密度ポリエチレンの一次構造の解析において、 σ および g の関数形が計算

結果に及ぼす影響について系統的に検討するとともに、¹³C NMRから得られる長鎖分岐度(λ)とGPC-固有粘度法から得られる λ を比較検討した。またこれらの検討を通じて重合条件と一次構造の間に興味ある知見が得られたので報告する。

2. 実 験

[1] 試 料

重合条件の異なる三群の低密度ポリエチレンを試料として用いた。重合条件はA, B, Cで示した。試料のMI, 密度をTable 1に示した。

[2] 試料のキャラクタリゼーション

(1) GPC-固有粘度法

GPC パターンの測定にはWaters社製GPCを用いた。カラムは東洋曹達製ポリスチレンゲル、10³, 10⁴, 10⁵, 10⁶, および10⁷ Åを組合わせて使用した。測定は流速1 ml/min, 温度135°C, 溶媒1, 2, 4-trichlorobenzeneで行った。試料の固有粘度はGPC測定と同一温度, 溶媒で測定した。

普遍較正曲線は、標準ポリスチレン、および線状ポリエチレン分別物のデータを用いて作製した。しかしこのようにして求めた普遍較正曲線を用いて線状ポリエチレン分別物の長鎖分岐度を評価すると必ずしも零にはならなかった。そこで標準ポリスチレン、および線状ポリエチレン分別物のデータと矛盾しない範囲内で線状ポリエチレン分別物の長鎖分岐度を零とする普遍較正曲線を試行錯誤法で求めた。線状ポリエチレンの固有粘度と分子量の関係には次式を用いた⁸⁾。

$$[\eta]l = 7.14 \times 10^{-4} \cdot M_w^{0.67} \quad (4)$$

Table 1 Characteristics of the materials

Grade	Melt Index	Density	G = $g_m^{0.6}$		G = $g_m^{1.0}$		G = $g_m^{1.3}$		G = $g_p^{0.6}$	
			$\lambda \times 10^4$	$M_w \times 10^{-5}$	$\lambda \times 10^4$	$M_w \times 10^{-5}$	$\lambda \times 10^4$	$M_w \times 10^{-5}$	$\lambda \times 10^4$	$M_w \times 10^{-5}$
A-0	0.6	0.919	4.65	7.24	0.73	8.22	0.34	9.13	0.82	8.15
A-1	1.1	0.917	7.80	8.13	1.00	9.29	0.49	10.43	1.05	9.26
A-2	3.3	0.916	7.40	5.33	1.08	6.09	0.51	6.81	1.23	6.03
A-3	8.1	0.914	8.10	4.26	1.25	4.93	0.59	5.58	1.41	4.88
A-4	22.6	0.915	9.40	3.36	1.50	3.92	0.71	4.47	1.70	3.89
A-5	0.62	0.920	6.20	8.00	0.85	9.07	0.39	10.08	0.97	9.01
A-6	4.64	0.918	10.60	6.38	1.34	7.49	0.59	8.62	1.52	7.44
B-1	3.1	0.924	2.10	1.80	0.58	1.93	0.34	2.03	0.63	1.90
B-2	7.8	0.924	2.66	1.49	0.75	1.62	0.43	1.73	0.81	1.60
B-3	23.0	0.924	3.80	1.45	0.98	1.62	0.55	81.7	1.07	1.59
C-1	4.5	0.928	1.00	1.04	0.37	1.09	0.24	1.12	0.38	1.08
C-2	24.0	0.928	1.20	0.69	0.46	0.71	0.30	0.74	0.48	0.71

(2) ^{13}C NMR

低密度ポリエチレンの全分岐数は、*o*-dichlorobenzene を溶媒に温度 120°C で ^1H NMR によって評価した。用いた装置は、バリアン H-A 100 D (100 MHz) であった。 ^{13}C スペクトルは *o*-dichlorobenzene を溶媒に温度 120°C で求めた。装置は日本電子 SX100 (25.05 MHz) で ^2D -ロックには nitrobenzene (D-5) を用いた。パルス条件はパルス巾 $6\ \mu\text{sec}$ 、パルス間隔 $11.0\ \text{sec}$ 、積算回数は $3,500\sim 5,000$ 回であった。

3. 実験結果

Fig. 1 に固有粘度低下率 (G) と分岐数 (λM) の関係を σ 、および g の関数形をパラメーターに示した。ここで σ は $0.6, 1.0$ および 1.3 とした。また g 値は (2) 式および (3) 式を用いて求めた。Fig. 1 から固有粘度低下率 (G) 一定で比較した場合、 σ が大きいと、分岐数が小さいことが分る。また、 $G = g_m^{1.0}$ と $G = g_p^{0.6}$ とがほぼ一致することが分る。

Table 1 に σ および g 値を変えて計算した重量平均分子量 (M_w) および長鎖分岐度 (λ) を示した。Fig. 1 から予想されるように、 $G = g_m^{1.0}$ と $G = g_p^{0.6}$ ではほぼ同一の重量平均分子量、長鎖分岐度が得られる。また σ の値を変化させると λ は大きく変化するが、 M_w はほとんど変化しないことが分る。Fig. 2, 3 には $G = g_m^{0.6}$ と $G = g_m^{1.3}$ の場合について M_w と MI、 λ と MI の関係を示

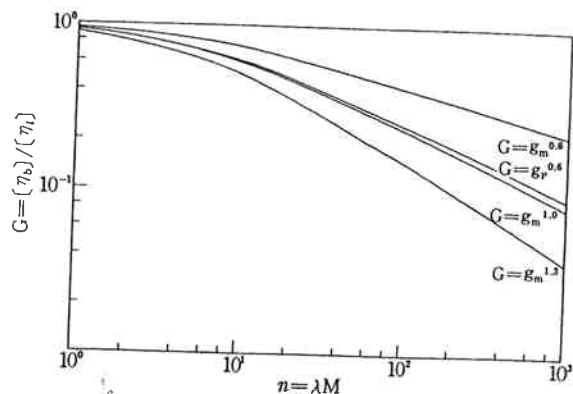


Fig. 1 Relationship between the ratio of intrinsic viscosities at the same molecular weight and the number of long-chain branches (λM)

した。Fig. 2, 3 から $G = g_m^{0.6}$ 、 $G = g_m^{1.3}$ どちらの場合にも MI が増加するにつれて M_w は減少するが、 λ は増加することが分る。ただし、 M_w および λ の MI 依存性は重合条件によって明瞭に異なっており、同一 MI で比較した場合、重合条件 A, B, C の順に M_w および λ は大きい。Fig. 4, 5, 6 には重合条件 A, B, C の代表的樹脂の分子量分布を示した。ただし、分子量分布は $G = g_p^{0.6}$ として計算したものである。Fig. 4, 5, 6 から分子量分布は重合条件ごとに特有の形をもつことが分る。特に高分子量物の存在割合は重合条件 A, B, C の順に小さくなる。

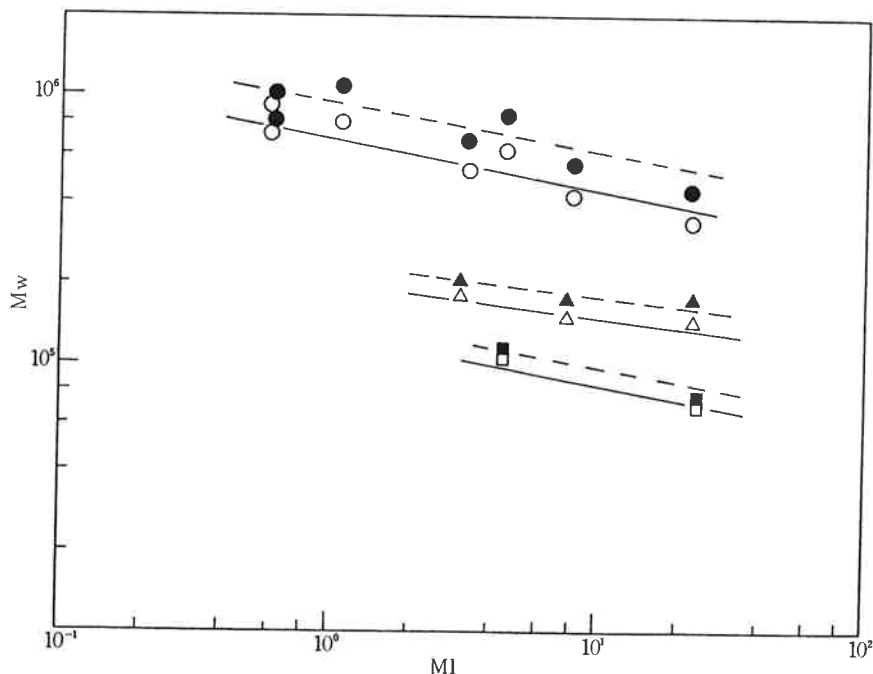


Fig. 2 Weight average molecular weight versus Melt index: $G = g_m^{0.6}$ ((○) A-family; (△) B-family; (□) C-family); $G = g_m^{1.3}$ ((●) A-family; (▲) B-family; (■) C-family)

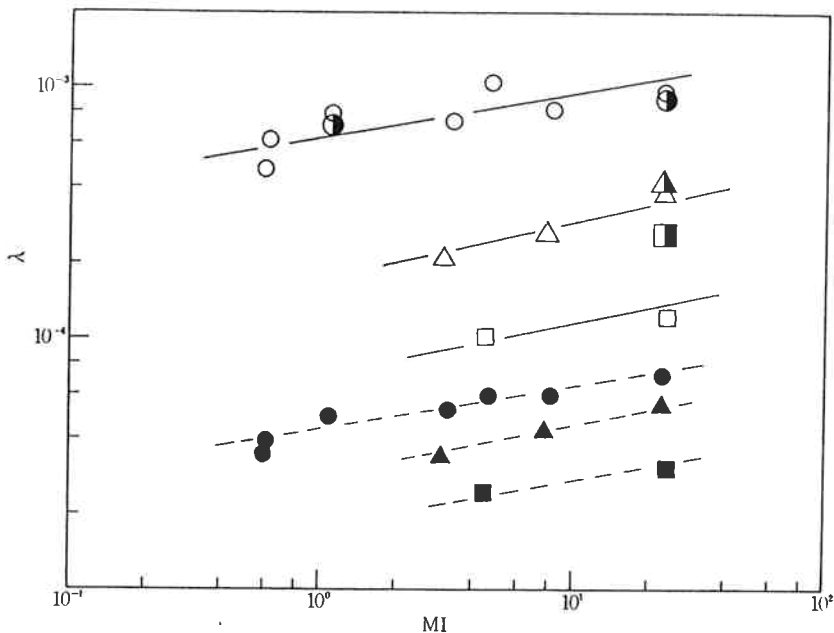


Fig. 3 Long-chain branching frequency versus Melt index: $G = g_m^{0.6}$
 ((○) A-family; (△) B-family; (□) C-family); $G = g_m^{1.3}$
 ((●) A-family; (▲) B-family; (■) C-family); Semiclosed marks show the result of $^{13}\text{Cnmr}$ measurements.

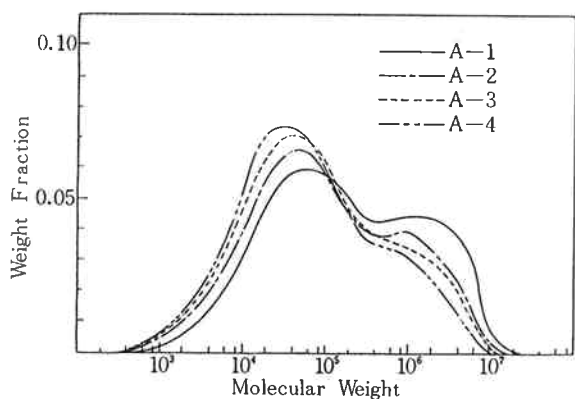


Fig. 4 Molecular weight distributions of A-family

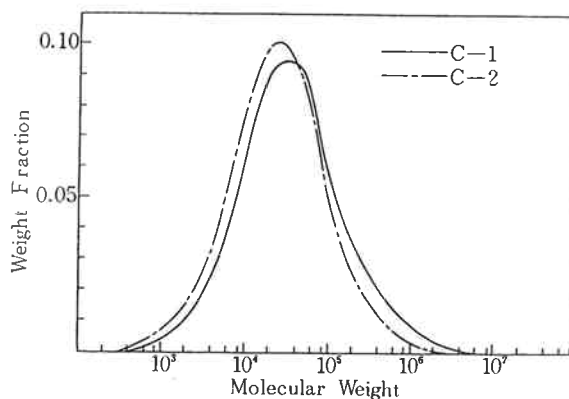


Fig. 6 Molecular weight distributions of C-family

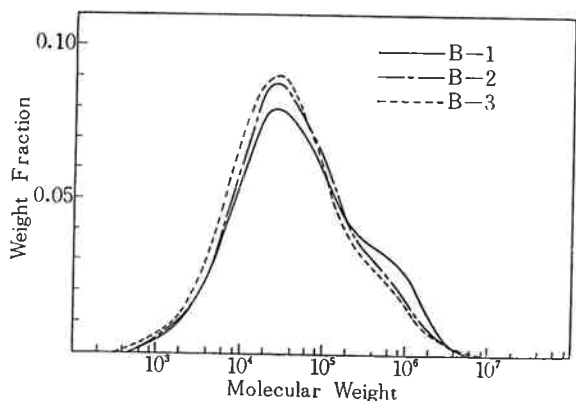


Fig. 5 Molecular weight distributions of B-family

Table 2 Branch frequencies expressed as branches per 1000- CH_2 -groups

Grade	Ethyl	<i>n</i> -Butyl	Long	Total branches
A-1	0	15	10	25
A-4	6	17	13	36
B-3	6	11	6	23
C-2	4	6	4	14

Table 2 に試料の中から4試料を選び ^{13}C NMR で測定した結果を示した。表から短鎖分岐は Roedel⁹⁾ の backbiting mechanism から予想されるように、

エチル, n -ブチル基であることが分る。Fig. 3 にカーボン数5以上を長鎖分岐とみなし, 長鎖分岐度を次式に従って計算した結果を semi-closed marks で示した。

$$\lambda = \frac{1000 \text{カーボン当りの長鎖分岐数}}{14,000} \quad (5)$$

ここで14,000は1,000個のメチレン基の分子量を表わす。データ数が少ないため, 明確な結論を下すことはできないが, $G = g_m^{0.6}$ として計算した長鎖分岐度(λ)と ^{13}C NMR からの λ とが比較的良く一致している。特に重合条件AおよびBでは両者の一致が良い。一方, $G = g_m^{1.3}$ を用いた場合には両者の一致は悪い。

以上の結果から $G = g_m^{0.6}$ を用いて計算する倉田ら¹⁾の方法によれば, ^{13}C NMR と比較的一致した長鎖分岐度が得られる。

4. 考 察

本報での GPC-固有粘度法の取り扱いでは, 長鎖分岐度が分子量に依存しないと仮定した。しかし, 実際の高圧法ラジカル重合は温度分布, 圧力分布, 触媒・生成高分子の濃度分布のため, 極度に複雑な過程でむしろ重合条件によって長鎖分岐度の分子量依存性は異なると考えの方が合理的であろう。また, ^{13}C NMR のデータを処理する際, カーボン数5以上の分岐を長鎖分岐とみなしたが, この点にも問題が残る。このような様々な仮定にもかかわらず, Fig. 3 にみられるように両者から評価した長鎖分岐度がほぼ一致することは, むしろ驚異であると言えよう。

一方 σ の値を変えると, 長鎖分岐度が大きく変化するにもかかわらず, Fig. 2 にみられるように重量平均分子量はほとんど変化しないことから考えて, たとえ長鎖分岐度の分子量依存性が複雑なものであり, それを考慮して計算したとしても得られる重量平均分子量はほとんど変わらないであろう。それ故, 長鎖分岐度が分子量に依存しないと仮定した本報での取り扱いによっても, 少なくとも重量平均分子量は正しく評価されていると言える。しかし樹脂の諸特性が, 長鎖分岐度の分子量依存性の具体的な形に依存している可能性もありさらにこれらの点を検討することが必要である。

最近, GPC 各フラクションの固有粘度あるいは分子量を測定し, 長鎖分岐度の分子量依存性を検討している

報告が多い^{10), 11)}。このような方法と, 低密度ポリエチレン分別物に関する ^{13}C NMR 測定とを組み合わせることによって, さらに低密度ポリエチレン特有のせん断履歴効果¹²⁾⁻¹⁷⁾ を考慮することによって, 極近い将来, 低密度ポリエチレンの一次構造, 諸物性, 重合条件の関連が明確になるであろう。

謝辞 ^{13}C NMR のデータは研究サービスセンター分析室, 岡田忠司氏より提供いただいたことを付記し, 感謝いたします。

文 献

- 1) 倉田道夫; “日本ゴム協会誌”, 45, 105 (1972).
- 2) E. E. Drott, R. A. Mendelson; *J. Polymer Sci.*, A-2, 8, 1361, 1373 (1970).
- 3) P. A. Small; *Advances in Polymer Science*, 18, 1 (1975).
- 4) W. R. A. Moore, W. Millns; *Brit. Polymer J.*, 1, 81 (1968).
- 5) T. Hama, K. Yamaguchi, and T. Suzuki; *Makromol. Chem.*, 155, 283 (1972).
- 6) F. A. Bovey, F. C. Schilling, F. L. McCrckin, and H. L. Wagner; *Macromolecules*, 9, 76 (1976).
- 7) D. J. Cutler, P. J. Hendra, M. E. A. Cudby, and H. A. Willis; *Polymer*, 18, 1005 (1977).
- 8) J. A. Cote, M. Shida, *J. Polymer Sci.*, A-2, 9, 421 (1971).
- 9) M. J. Roedel; *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 6110 (1953).
- 10) D. Constantin; *Europ. Polym. J.*, 13, 907 (1977).
- 11) W. Scheinert; *Angew. Makromol. Chem.*, 63, 117 (1977).
- 12) M. Rokudai; *J. Appl. Polymer Sci.*, 23, 15 (1979).
- 13) M. Rokudai; *ibid.*, in press.
- 14) M. Rokudai, S. Mihara, and T. Fujiki; *ibid.*, to be published.
- 15) M. Rokudai, T. Fujiki, *ibid.*, to be published.
- 16) 藤木時男, 六代 稔; “日本レオロジー学会誌”, 6, 146 (1978).
- 17) 六代 稔, 藤木時男; “第26回レオロジー討論会予稿集”, 81 (1978).