

ポリエチレン溶融体の圧力—容積—温度関係

六 代 稔
藤 木 時 男

Pressure-Volume-Temperature Relations of Polyethylene Melts

Minoru ROKUDAI
Tokio FUJIKI

The pressure-volume-temperature relations of polyethylene melts were measured by using the modified Instron Rheometer. The characteristics of the polymers, especially long-chain branching frequencies were evaluated by a combination of GPC and intrinsic viscosity measurements as well as by ^{13}C NMR measurements. No difference was observed between the specific volumes of linear and branched polymers.

1. 緒 言

高分子溶融体の比容、あるいは密度はインジェクション・モールド加工などに必要な基礎的物性値の一つである。一般に比容の測定にはディラトメーターが用いられるが実験操作は非常に煩雑である。

ところで最近、通常のディラトメーターを用いず、インストロンレオメーターを転用して高分子溶融体の比容を測定した例が^{2, 3}報告^{1),2)}されている。この方法によれば、比較的精度良く、簡単に高分子溶融体の比容が測定できると言われている。ここではこの方法をポリエチレン溶融体に適用した。

良く知られているように、ポリエチレンには低密度ポリエチレン(以下 LDPE)と高密度ポリエチレン(以下 HDPE)がある。LDPE と HDPE は基本的にはともにエチレンモノマーが連なったもので、その化学組成に大差は無いが、分子構造は大きく異なる。

LDPE は、一般に1000カーボン当り10~35個程度の短鎖分岐(エチル、ブチル基)とともに長鎖分岐を有する複雑な構造の高分子である。これに対して、HDPE は1000カーボン当りの短鎖分岐もたかだか数個と少なく、また長鎖分岐をもたない。このような分子構造の違いを反映して、LDPE, HDPEの力学的・粘弾性的性質あるいは熱力学的性質には著しい違いの認められるものが少なくない。たとえば HDPE の結晶化度は、短鎖分岐を多く含む LDPE に比べて大きい。また前者と後者の機械的強さや、溶融粘度の温度依存性には著しい差異がある。さらに最近の報告^{3),4)}によれば、LDPE・HDPE 溶融体の表面張力は異なり、その違いは主として長鎖分岐の存在に起因しているようである。このような HDPE・LDPE の様々な性質における著しい違いにもかかわらず、両者の溶融体の常圧での比容、および低圧での圧縮率には違いが認められないと報告^{1),2)}されている。しかし一般に LDPE 溶融体の諸物性は長鎖分岐度に大きく依存して

Table 1 Characteristics of the materials

	Grade	Melt Index	Density	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-5}$	$\lambda \times 10^4$ (GPC- $[\eta]$)	$\lambda \times 10^4$ (^{13}C NMR)
HDPE	Alathon 7050	20.0	0.958	—	0.67	—	—
	A-1	1.1	0.917	2.94	8.13	7.80	7.14
LDPE	A-4	22.6	0.915	1.55	3.36	9.40	9.29
	C-2	24.0	0.928	1.08	0.69	1.20	2.86

いる。それ故、これらの報告に共通した欠点は、用いた試料のキャラクタリゼーション、特に LDPE の長鎖分岐度に関する情報が全く与えられていない点にあると言えよう。

ここでは前報⁵⁾で詳しく述べた GPC—固有粘度法、および¹³C NMR によって充分特性づけたポリエチレン試料を用いて HDPE・LDPE 熔融体の P—V—T 関係を測定した結果について報告する。

2. 実 験

〔1〕 試 料

HDPE と、長鎖分岐度が大中に異なる 3 種の LDPE を試料として用いた。試料の特性値は Table 1 に示した。LDPE の分子量・長鎖分岐度の測定に関しては前報⁵⁾ に詳しく述べたので省略する。(固有粘度低下率 (G) と慣性二乗半径の比 (g_m) との間には $G = g_m^{0.6}$ を仮定した。)

〔2〕 インストロン・レオメーターによる P—V—T 測定法

インストロン・レオメーターは高分子熔融体などの粘度を測定するために設計された装置で、基本的な構成は Fig. 1 に示す通りである。パレル(D)、プランジャー(B)、ダイ(E)の間に保持された試料(S)はロードセル(A)を装着した六段切換えの定速降下装置によって強制的にダイから大気中に押出される。この際必要な圧力はロードセル(A)を介して記録され、その結果試料の流動曲線が得られる。この装置を P—V—T 測定装置として転用するには、ダイ(E)を(G)で示したプラグに置きかえるだけで良い。但しプラグ(G)の形状は、プランジャー先端の形状に合わせ、死容積が生じないように注意することが肝要である。

次に示す手順によってインストロン・レオメーターを用い比容・圧縮率を測定することができる。まず試料の無い状態で、プランジャーの任意点の高さを別に用意した読み取り顕微鏡で読み取り、零点とする。次いで精秤した試料をパレルに充填し、所定温度に到達後、プランジャーの高さを読み取ることによって試料容積、延いては比容が算出できる。また所定温度で、前述の定速降下装置を駆動(0.06 cm/min) することによって試料は圧縮される。記録紙上には圧力とともに降下時間(プランジャー高さに換算できる)が記録され、これによって圧縮率(β)が求まる。以上のようにして比容、圧縮率を測定することができるが、本装置によって P—V—T 関係を精度良く求めるためには空気を含まない熔融体試料を得ることが必要である。このため Chung²⁾ の方法を改良し、次に示す手順で試料をパレル内に充填した。まずパ

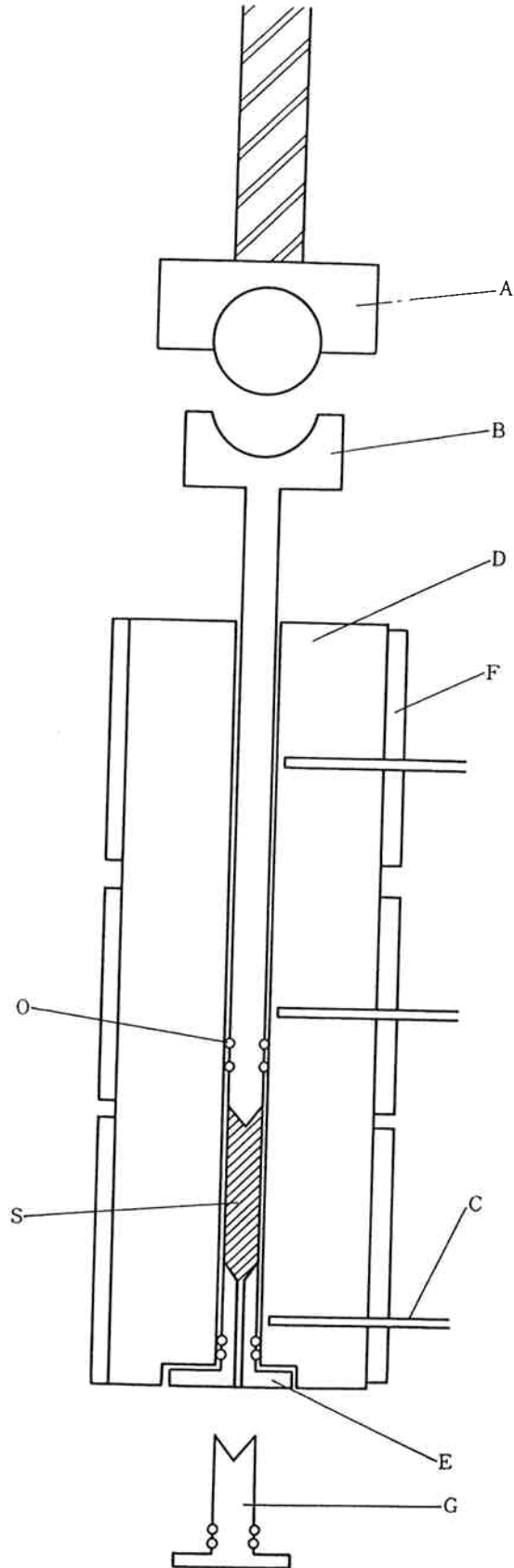


Fig. 1 Schematic diagram of Instron Rheometer: (A) load cell; (B) plunger; (C) thermocouple; (D) barrel; (E) die; (F) band heater; (G) plug; (O) teflon O-ring; (S) sample

レル温度を LDPE では95°C に, HDPE では105°C に設定する。次いで約 8 g の試料を精秤し, 内 2 g をプランジャーによってバレルに充填しその後手動操作により 500 kg のゲージ圧を約10分間加える。この操作を試料が全て充填されるまで繰り返す。試料が全て充填された後, 500 kg のゲージ圧を30分間保つ。次いで圧力を200 kg に下げバレル温度を所定温度まで上昇させる。この方法によればほぼ確実に空気を含まない溶融体試料が得られる。もし試料に空気が含まれた場合には, 圧縮率測定時に時間対圧力曲線に明瞭な折れ点が観測されず, また測定終了後試料を押出すと気泡が観測される。Terry ら¹⁾, Chung ら²⁾はインストロン・レオメーターで, P-V-T 測定を行うに際して, バレルの体積膨張を補正しているが, 本報では補正しなかった。

3. 実験結果と考察

Table 2 に各温度での比容を Richardson ら⁶⁾, Terry ら¹⁾ Chung²⁾ の結果とともに示した。ディラトメーターで測定した Richardson ら⁶⁾ の結果およびインストロン・レオメーターで測定した Terry ら¹⁾, Chung²⁾ および

筆者らの結果が良く一致していることが分る。また長鎖分岐度と比容の間に特に明瞭な相関関係は認められなかった。

Table 3 には膨張率(α), 圧縮率(β), 内部圧(P_i)を温度, 比容とともに示した。ここで α, β, P_i はそれぞれ次の式で表わされる。

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (1)$$

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (2)$$

$$\begin{aligned} P_i &= \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - P \\ &= T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \approx T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \\ &= T \frac{\alpha}{\beta} \end{aligned} \quad (3)$$

ここでは V は容積, P は圧力, T は温度, U は内部エネルギー, S はエントロピーを表わす。低分子とは異なり, 高分子液体では凝集エネルギーを直接に測定する手段を持たず, そのため内部圧は高分子液体の凝集エネルギーを評価する重要な尺度である。Table 3 で Tsu-

Table 2 Specific volume ($V, \text{cm}^3/\text{g}$) of polyethylene melts at atmospheric pressure

Grade Temp(°C)	Grade				Richardson	Terry	Chung
	Alathon 7050	A-1	A-4	C-2			
140	1.2699	1.2676		1.2679	1.2752		
150	1.2792	1.2771		1.2768	1.2840		
160	1.2886	1.2850	1.2885	1.2925	1.2928	1.2826	1.2858
170	1.2982	1.2942		1.3026	1.3016		
180	1.3075	1.3035	1.3109	1.3124	1.3104		
190	1.3157	1.3130	1.3220		1.3192	1.3109	1.3127
200	1.3271	1.3226			1.3280		
210					1.3368		
220					1.3456	1.3406	1.3408

Table 3 Specific volume ($V, \text{cm}^3/\text{g}$), thermal expansion coefficient (α, deg^{-1}), compressibility ($\beta, (\text{kg}/\text{cm}^2)^{-1}$) and internal pressure ($P_i, \text{cal}/\text{cc}$) of polyethylene melts

Temp(°C)	Alathon 7050				A-1				Tsu- jita Pi
	V	$\alpha \times 10^4$	$\beta \times 10^4$	Pi	V	$\alpha \times 10^4$	$\beta \times 10^4$	Pi	
150	1.2792	7.36	0.99	73.7	1.2771	7.18	1.00	71.2	70.0
160	1.2886	7.31	1.08	68.7	1.2850	7.13	1.09	66.4	
170	1.2982	7.25	1.13	66.6	1.2942	7.08	1.14	64.5	
180	1.3075	7.20	1.18	64.8	1.3035	7.03	1.19	62.7	
190	1.3157	7.16	1.26	61.7	1.3130	6.98	1.24	61.1	

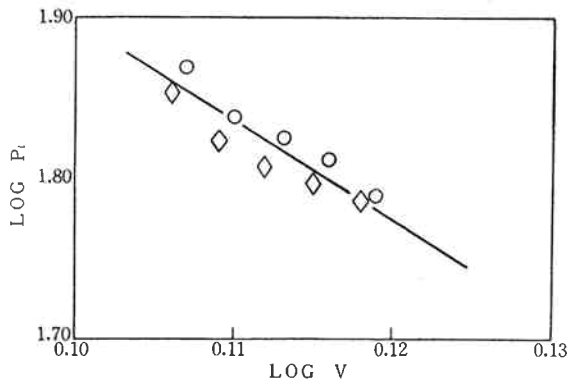


Fig. 2 Internal pressure versus specific volume:
(○) Alathon 7050; (◇) A-1

jita ら⁷⁾の内部圧の値は文献の図より読み取ったもので、正確ではないが、比較的本報での結果と良く一致している。

Fig. 2 には HDPE, Alathon 7050 と長鎖分岐度の最も大きな LDPE 試料 A-1 の内部圧を比容に対してプロットした。試料7050, A-1 の内部圧の絶対値は若干異なっているが、その容積依存性はほぼ等しく次式で表わされる。

$$P_i \propto V^{-6.0} \quad (4)$$

この結果は Tsujita ら⁸⁾の結果と等しい。

4. 結 論

インストロン・レオメーターを P-V-T 関係測定装置として用いた結果、特に装置の体積膨張を考慮しなくとも比容、圧縮率、内部圧が精度良く求まることが分った。また HDPE, LDPE の大きな分子構造の差異にもかかわらず、その P-V-T 関係には明瞭な相違が認められなかった。

謝辞 筆者の求めに応じ心よく Alathon 7050 を提供して下さいました Du pont 社の Dr. S. Wu, Dr. S.R. Tanny に感謝いたします。

文 献

- 1) B. W. Terry, K. Yang; *SPE J.*, **20**, 540 (1964).
- 2) C. I. Chung; *J. Appl. Polymer Sci.*, **15**, 1277 (1971).
- 3) R. H. Dettre, R. E. Johnson, Jr.; *J. Colloid and Interface Sci.*, **21**, 367 (1966).
- 4) M. Rokudai, T. Fujiki; "unpublished data".
- 5) 六代 稔, 藤木時男; "東洋曹達研究報告", **23**, 25 (1979).
- 6) M. J. Richardson, P. J. Flory, and J. B. Jackson; *Polymer*, **4**, 221 (1963).
- 7) Y. Tsujita, T. Nose, and T. Hata; *Polymer J.*, **3**, 581 (1972).