

無定形長鎖分岐高分子の特異粘弾性挙動

六 代 稔
藤 木 時 男

Anomalous Rheological Behaviour of Amorphous Long-chain Branched Polymers

Minoru ROKUDAI
Tokio FUJIKI

When long-chain branched polymer melts are subjected to a shear process such as extruding, their viscoelastic property varies although their structural parameters such as molecular weight and branching frequency remain unchanged. According to a recent study, such anomaly is believed to occur only with crystalline, long-chain branched polymers, e. g., low-density polyethylene and polyacetal, and is attributed to the presence of the entanglements formed specifically at the branching sites during the crystallization process. However, this anomalous viscoelastic behaviour is a phenomenon observable at temperatures well above the melting point and, therefore, it is considered that whether the long-chain branched polymers are crystalline or not is not essential for the occurrence of the viscoelastic variations. In the present paper, the influence of shearing history on the rheological properties of amorphous long-chain branched polymers has been investigated and the viscoelastic properties of these polymers are found to vary depending on their shearing history, whatever their crystallinity may be.

1. 緒 言

低密度ポリエチレン (LDPE) に代表される長鎖分岐高分子溶融体は、以下に述べるように特異な粘弾性挙動を示す¹⁾。たとえば、LDPE を押出機などで溶融混練すると、溶融体の粘弾性的性質は大きく変化する。(以下、このような処理方法を「混練処理」と呼ぶ)

この種の溶融混練に起因する粘弾性的性質の変化はゴムをロール混練した時にも観測されるが、ゴムの場合には明らかにロール混練による高分子鎖の切断あるいは再結合がみられる。しかし、LDPE の場合には溶融混練によっても、その一次構造 (分子量・分布・長鎖分岐度) は変化しない。また更に興味あることには、一旦溶融混練した試料を溶剤に溶解し、その後溶剤のみ除去することによって試料からせん断履歴を消去すると、試料の粘弾性的性質は、ほぼ混練以前の状態にまで回復する。(溶剤処理) すなわち、LDPE の粘弾性的性質はせん断の履歴に応じて変化するが、一次構造は変化しない。

上に述べた LDPE の特異な粘弾性的性質は、当然の

ことながら LDPE の加工特性あるいは製品物性と密接に係っている。たとえば、既報²⁾³⁾で詳しく述べたように LDPE のダイ・スウェル、耐環境応力亀裂抵抗、ブローフィルムの光学的性質は特異粘弾性挙動の影響を強く受ける。

このような LDPE の加工・製品物性と特異粘弾性挙動の係り合いという実際の側面とは別に、何故、長鎖分岐高分子にだけ特異粘弾性挙動が発現するのかという問題は、レオロジーの立場から非常に興味のあるところである。Prichard ら⁴⁾は長鎖分岐高分子の特異粘弾性挙動を整理し、結晶性長鎖分岐高分子にのみ特異粘弾性挙動が観測されることから、その原因を次のように考えている。すなわち、結晶性長鎖分岐高分子では、溶液あるいは溶融体からの結晶化に際して、特に強固なからみ合いが長鎖分岐点で形成される。しかし、試料を溶融混練すると、強いせん断応力のため長鎖分岐点での強いからみ合いも徐々にほぐれ、その結果、一次構造の変化を伴わずに粘弾性的性質だけが変化する。

しかし、長鎖分岐高分子の特異粘弾性挙動は試料を溶

融混練した時に発現する。すなわち本質的に結晶とは無関係な現象である。このような観点から、我々は、特異粘弾性挙動が結晶性長鎖分岐高分子にのみ現われるという Prichard らの見解は誤りであると考えている。本報では、無定形長鎖分岐高分子に特異粘弾性挙動が現われるか否かを実験的に検討した。

2. 実 験

(1) 試料と測定

試料として日本合成樹脂製、ソアレックス FH (エチレン-酢酸ビニル共重合体) を用いた。試料の MI, 25°C での密度, 酢酸ビニル含量は, それぞれ 27.5 g/10 min, 1.1283 g/ml, 79.0 wt% であった。Dilatometer で測定した試料 FH のガラス転位点は零度で, また DSC チャートには結晶を示すピークは観測されなかった。一般に, 酢酸ビニル含量が 40 wt% 以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体は無定形であることが知られているが⁵⁾, 試料 FH は DSC 測定からもわかるように無定形である。

試料 FH が長鎖分岐を持つことは以下の方法で確認した。もし, エチレン-酢酸ビニル共重合体に長鎖分岐が存在すれば, 試料にケン化とそれに引続いてアセチル化を行なうことによって, 化学組成は試料 FH と同一であるが, 酢酸ビニルのメチル基からの長鎖分岐が切断された試料 RFH を得ることができる。また両者の数平均分子量を比較すると試料 FH の一分子当りの長鎖分岐数 (n_w) は次式で評価できる。

$$n_w = \frac{\text{Mn of sample FH}}{\text{Mn of sample RFH}} \quad (1)$$

試料のケン化とアセチル化は Hermann と Haehnel の方法⁶⁾に従って行なった。数平均分子量は Hallikainen membrane osmometer (Model 1361) で温度 30°C で測定した。試料 FH, RFH の数平均分子量はそれぞれ, 114,700, 31,400で(1)式の n_w は2.65であった。

試料の分子量分布は Waters 社製 GPC を用い, ポアサイズ 10³, 10⁴, 10⁵, 10⁶ Å のポリスチレンゲルから成る4本のカラムで測定した。測定温度は 135°C で, 溶媒には1, 2, 4-トリクロロベンゼンを用いた。

混練処理および溶剤処理試料は次の方法で調整した。未処理試料をブラベンダー・プラスチコーダーと呼ばれる混練機械で, 温度 100°C, ロータ回転数 50 rpm という条件で熔融混練することによって混練処理試料を得た。溶剤処理試料は, 未処理試料を 100°C に加温した熱キシレンに溶解し, その後溶剤のみ除去することによって得た。ここで未処理試料とは, 市販ソアレックス FH あるいは FH からケン化, アセチル化によって得

た試料 RFH を指す。混練処理, 溶剤処理の詳細は既報⁷⁾に述べた。

本報では試料の粘弾性的性質を評価するため, ダイ・スウェルと緩和弾性率を測定した。ダイ・スウェルの測定は L/D=18.0 のフラット・ダイを用い, 高化式フローテスターで行なった。試料 FH のダイ・スウェルは温度 130°C, 加重 20 kg/cm² で, 試料 RFH のダイ・スウェルは温度 80°C, 加重 100 kg/cm² で測定した。試料 FH, RFH は室温では柔らかく, ノギスなどでスウェル比を測定できないので, 押出物を写真撮影してスウェル比を測定した。試料 FH の緩和弾性率は藤本ら⁷⁾と同様の装置で測定した。測定温度は 34°~68°C で, 測定は全て窒素雰囲気中で行なった。

3. 実験結果と考察

Fig. 1 に試料 FH, RFH の GPC クロマトグラムを示す。長鎖分岐を持つため試料 FH の分子量分布は広いが, 長鎖分岐の切断によって分子量分布が狭くなった様子が図からよくわかる。試料 RFH の高分子量側(低カウント数側)に若干テーリングがみられるが, これはエチレン連鎖からの長鎖分岐に起因すると考えられる。

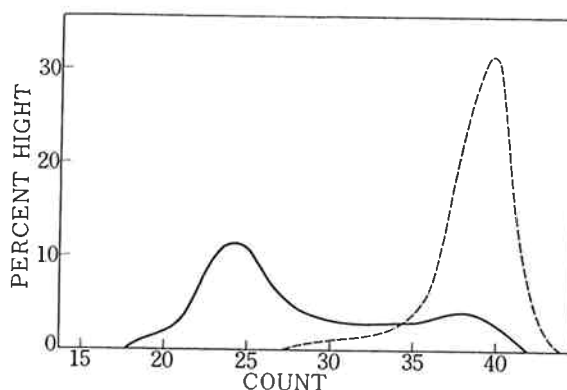


Fig. 1. GPC elution curves of FH and RFH: (—) FH; (---) RFH.

Fig. 2 に試料 FH の混練処理試料, 溶剤処理試料, および試料 RFH の混練処理試料のスウェル比を示した。図から試料 FH のスウェル比 (丸印) はブラベンダー・プラスチコーダーによる混練時間の増加とともに徐々に低下していることがわかる。また黒丸印で示したように, 熔融混練した試料に溶剤処理を施すと, 混練履歴にかかわらず, スウェル比はほぼ一定値を示し, その値は未処理試料 FH のそれより若干大きくなる。このことから, 混練-溶剤処理という過酷な取扱いによっても試料の一次構造は変化していないことと, 市販試料は製造過程で若干せん断を受けていることがわかる。以上

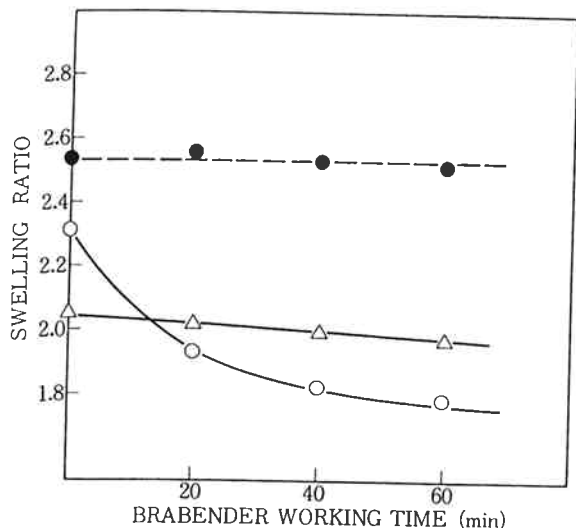


Fig. 2. Effect of shearing history on swelling ratios for FH and RFH: (○) FH; (△) RFH; (●) solvent treated FH.

の実験結果は、LDPE について既報²⁾で得た結果と類似している。一方、試料 RFH のスウェル比は溶融混練によってもほとんど変化しない。すなわち試料 FH と化学組成は同一であるが、長鎖分岐がほとんど存在しないと考えられる試料 RFH では特異粘弾性挙動が観測されない。

Fig. 3 にブラベンダー・プラスチコーダーで60分間溶融混練した試料(混練試料 FH-60)と溶剤処理試料 FH

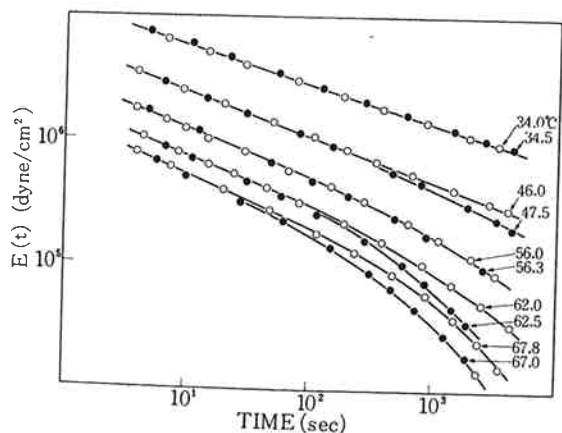


Fig. 3. Effect of shearing history on relaxation modulus for FH: (●) 60 minutes brabender worked material; (○) solvent treated one.

の緩和弾性率を示した。これらのデータに基準温度を 56°C として温度-時間重ね合せを行ない、次いで Schwarzl, Sterverman の方法⁸⁾で緩和スペクトルを求めた。結果を Fig. 4 に示した。図から明らかに混練処理

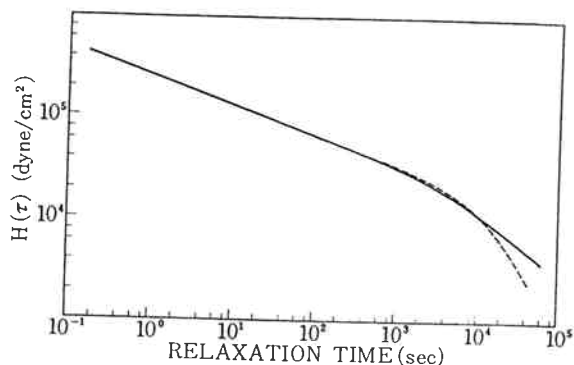


Fig. 4. Effect of shearing history on relaxation spectra of FH: (—) 60 minutes brabender worked material; (----) solvent treated one.

試料の長時間側での緩和弾性率は溶剤処理試料のそれより小さい。この事実、混練処理試料のスウェル比が溶剤処理試料のそれより小さい事実に対応するもので、溶融混練-溶剤処理に伴う長時間側の緩和弾性率の変化が、長鎖分岐高分子の特異粘弾性挙動の現象論的な原因であることがわかる。

4. 結 語

無定形長鎖分岐高分子の粘弾性的性質を検討した結果、従来の通説とは異なり無定形長鎖分岐高分子にも特異粘弾性挙動が観測されることが明らかとなった。

文 献

- 1) E. R. Howells and J. J. Benbow; *Trans. J. Plastics Inst.*, **30**, 240 (1962).
T. Fujiki; *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 47 (1971).
- 2) M. Rokudai; *ibid.*, **23**, 463 (1979).
- 3) M. Rokudai, S. Mihara, and T. Fujiki; *ibid.*, **23**, 3289 (1979).
M. Rokudai; *ibid.*, to be submitted.
- 4) J. H. Prichard and K. F. Wissbrun; *ibid.*, **13**, 233 (1969).
- 5) A. Barlow and R. C. Campbell; *ibid.*, **10**, 2001 (1967).
- 6) W. O. Herrmann and W. Haehnel; *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **60**, 1658 (1927).
- 7) T. Fujimoto, N. Ozaki, and M. Nagasawa; *J. Polym. Sci., Part A-2*, **6**, 129 (1968).
- 8) F. Schwarzl and A. J. Staverman; *Physica*, **18**, 791 (1952).