

線状低密度ポリエチレン/低密度ポリエチレン ブレンド体フィルムの光学的性質

六 代 稔
藤 本 省 三
安 田 陽 一
兼 重 洋 右

Optical Properties of the Blends of Linear Low/Conventional Low Density Polyethylenes

Minoru ROKUDAI
Shouzo FUJIMOTO
Yoichi YASUDA
Yohsuke KANESHIGE

It is found that the optical properties of the blends of linear low (L-LDPE) and conventional high pressure low density polyethylene (HP-LDPE) may be explained in terms of the rheological properties of the system. The optical properties of HP-LDPE excess blends are dependent on the surface roughness caused by melt elasticity, while the crystalline size controlled by the maximum relaxation time of the melt is an important factor which determines the optical properties of L-LDPE excess blends. As a result of the balance between these two different effects, the best optical properties of the blends are obtained in the region of 80 wt% of L-LDPE.

1. 緒 言

1977年に Union Carbide 社が気相法線状低密度ポリエチレンプロセスを発表して以来、既に7年、米国では従来の高圧法ポリエチレンのほぼ24%が線状低密度ポリエチレン(以下 L-LDPE)に置き換わり、又、ヨーロッパにおいても1985年には低密度ポリエチレン市場の約25%を L-LDPEが占めると予想されている。我国においても、去年、日本コニカ、三菱油化の大型プラントが建設を終了し、今年半ばには、当社のプラントも稼働を始め、まさに今年が L-LDPE の本格的展開の年と云える。

さて、高温高圧で製造される従来の低密度ポリエチレン(以下 HP-LDPE)が長鎖分岐を多く含む典型的なランダム分岐高分子であるのに対して、イオン重合で製造される L-LDPE はその名の通り長鎖分岐をまったく含まない線状高分子で、分子構造的には、むしろ高密度ポ

リエチレンに似ている。このような分子構造上の差を反映して HP-LDPE と L-LDPE の間には大きな物理的性質の違いがみられる。たとえば同一のメルトフローレートで比較した場合、大きい変形速度領域での L-LDPE の熔融粘度は HP-LDPE に比べて大きい一方、熔融弾性や伸長粘度は L-LDPE の方が小さい。また結晶化挙動も異なり、L-LDPE の結晶化速度は HP-LDPE よりかなり大きい。このように L-LDPE の熔融粘弾性および結晶化挙動は、従来の HP-LDPE とは大巾に異なるので、インフレーション加工における成形加工性、フィルム物性にも大きな差が認められる。

著者は前報において HP-LDPE と L-LDPE ブレンド体のインフレーション加工特性およびフィルム物性について詳しく報告したが、特にブレンド体フィルムの光学的性質について興味ある知見を得た¹⁾。すなわち、両者をブレンドすると、フィルムの光学的性質は大巾に改良され、特に L-LDPE ブレンド比率がおよそ 80 wt%

の領域において改良の度合いが著しい。

本稿では、上に述べたブレンド体フィルムの特異な光学的性質に注目し、これをブレンド体の熔融粘弾性と関連づけて理解することを試みる。

2. 実 験

〔1〕 試料

実験に用いた HP-LDPE, L-LDPE のメルトフローレート、密度を Table 1 に示した。

Table 1 Characteristics of samples

grade	Melt Flow Rate	Density	Note
ペトロセン 170	1.0	0.919	HP-LDPE
ペトロセン 180	2.0	0.921	HP-LDPE
ロートレックス FW 1294	0.9	0.919	L-LDPE

〔2〕 フィルム作製条件

インフレーションフィルム加工は、文献(1)に詳しく示した装置、条件で行なった。

〔3〕 ヘーズおよび熔融粘弾性の測定

ヘーズは ASTM D1003 に準じた方法で測定した。試料の熔融粘弾性はインストロン・キャピラリー・レオメーター・モデル3211およびワイゼンベルグ・レオゴニオメーター・モデルR、温度 200°C で測定した。

3. 実験結果と考察

〔1〕 HP-LDPE, L-LDPE, およびブレンド体フィルムの光学的性質に関する考察

Fig. 1 にブレンド体フィルムの光学的性質を表わすヘーズをブレンド比率に対して示した¹⁾。用いた HP-LDPE の種類にかかわらず、L-LDPE ブレンド比率 80 wt% でヘーズは最小値を示す。また Fig. 1 にはブレンド体フィルムの内部ヘーズのデータも合せて示した。いずれの場合にも内部ヘーズが小さいことから、光学的性質は主としてフィルムの表面状態によって決まることが分かる。本稿では Fig. 1 に示したブレンド体フィルムの特異な光学的性質について考察するが、その準備として、まず HP-LDPE と LDPE フィルムの光学的性質について若干の考察を行なう。

HP-LDPE の光学的性質については、既にかんりの研究がなされており、試料の熔融弾性が大きい程、ダイ出口において表面ラフネスが発生し易く光学的性質は悪化すると云われている。この説は直感的には正しいと考えられるが、ダイから出た溶融体フィルムの表面ラフネス

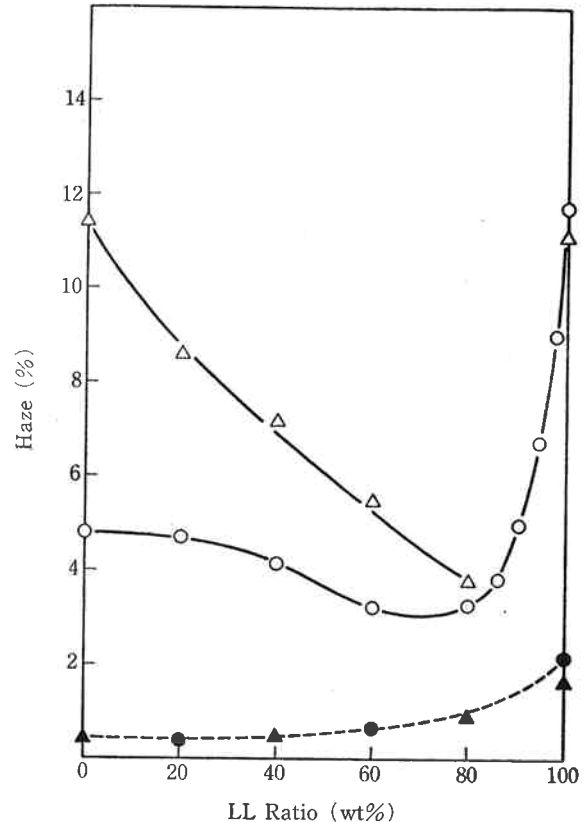


Fig. 1 Relationship between haze and LL ratio (○, ●); 180/FW1294 blend (△, ▲); 170/FW1294 blend. Open marks designate total haze and filled ones designate internal haze.

を直接に測定する手段が無いため、これを立証することは難しい。しかし、HP-LDPE には Shear modification と呼ばれる特異な粘弾性現象が観測され、これを利用して上記の説を間接的に立証することは可能である。ここで Shear modification とは、HP-LDPE を熔融混練すると、その分子構造は変化しないにもかかわらず、粘弾性のみ変化する現象を指し、最近の研究によって、長鎖分岐の存在によって引き起こされる現象であることが知られるようになった²⁾。著者は以前に、熔融混練の程度を変えることによって熔融粘弾性の異なる HP-LDPE 試料を調整し、それらのインフレーションフィルムの光学的性質を検討したが、その結果によれば、熔融弾性の低い試料ほど光学的性質は良好であった³⁾。また、熔融弾性の一つの指標であるダイ・スウェルと光学的性質の関連を検討した Shida らの報告でも、熔融性が低い程、光学的性質は良い⁴⁾。更に、HP-LDPE のインフレーション加工で、フロスト高さを高くする程、光学的性質が良くなることは、我々が日常、経験するところであるが、この現象はフロスト高さが高い程、ダイ出口で発生した表面ラフネスが緩和する時間的余裕が多い

という観点から理解できる。先に述べたように溶融体フィルム表面ラフネスを直接に観察する方法が無いため、表面ラフネスが直接に HP-LDPE の光学的性質を支配している因子であるか否かについては、若干、疑問は残るが、少なくとも溶融弾性がインフレーション・フィルムの光学的性質を決定していることに疑問の余地は無い。

一方、HP-LDPE とは異なり、L-LDPE のインフレーション加工ではフロスト高さを上げ冷却速度を遅らせる程、光学的性質は悪化する。すなわち、L-LDPE の光学的性質は溶融弾性というよりは、むしろ結晶化速度によって決まると考えられる。筆者らの知る限り、この説を十分に裏付ける実験データは公表されていないようであるが、Boström によれば高分子量 L-LDPE ほど分子全体の運動の尺度である緩和時間は長く、このために結晶化に際しての分子運動が遅く、フィルム表面における微結晶のサイズは小さくなる⁵⁾。その結果、同一冷却速度で比較した場合、高分子量の L-LDPE の方が光学的性質は良いと云われている。以上、概観したように、いくつかの疑問点を残しながらも、HP-LDPE、L-LDPE インフレーション・フィルムの光学的性質は溶融弾性あるいは結晶化速度（ひいては緩和時間）といったレオロジー的観点から一応の理由付けがされている。

本稿では上記の説を一応正しいものと仮定し、次に HP-LDPE/L-LDPE ブレンド体フィルムの光学的性質について考察する。著者は以前に、HP-LDPE の溶融粘弾性に及ぼす分子量、分子量分布および長鎖分岐度の影響について検討したが、その結果によれば、分子量が大きく、分布が広く、また長鎖分岐度が高い程、溶融弾性は大きく、緩和時間は長い⁶⁾。以上の実験事実から考えて、長鎖分岐高分子である HP-LDPE に線状高分子である L-LDPE をブレンドすると、両者のトポロジ的制約の違いに起因して、L-LDPE ブレンド比率の増加とともに、ブレンド体の溶融弾性は低下し、その結果系の表面ラフネスの発生が抑えられ、ブレンド体の光学的性質は HP-LDPE 単体フィルムに比べて向上すると予想される。しかし、さらに L-LDPE のブレンド比率を増加させると、溶融弾性は一層低下し、これに起因する表面ラフネスの発生は抑えられるが、同時に系の緩和時間も短くなり分子運動が容易になるため、結晶に起因する表面ラフネスが発生し始めると考えられる。さらに L-LDPE の比率が増加すると、系の緩和時間はより短くなり、それに伴って微結晶サイズが大きくなる。その結果、光学的性質は悪化し始めると考えられる。Fig. 2 は上に述べた考察を模式的に示したものである。Fig. 2(a) はブレンド比率と溶融弾性あるいは緩和時間の関係を示したもので、L-LDPE のブレンド比率の増加と

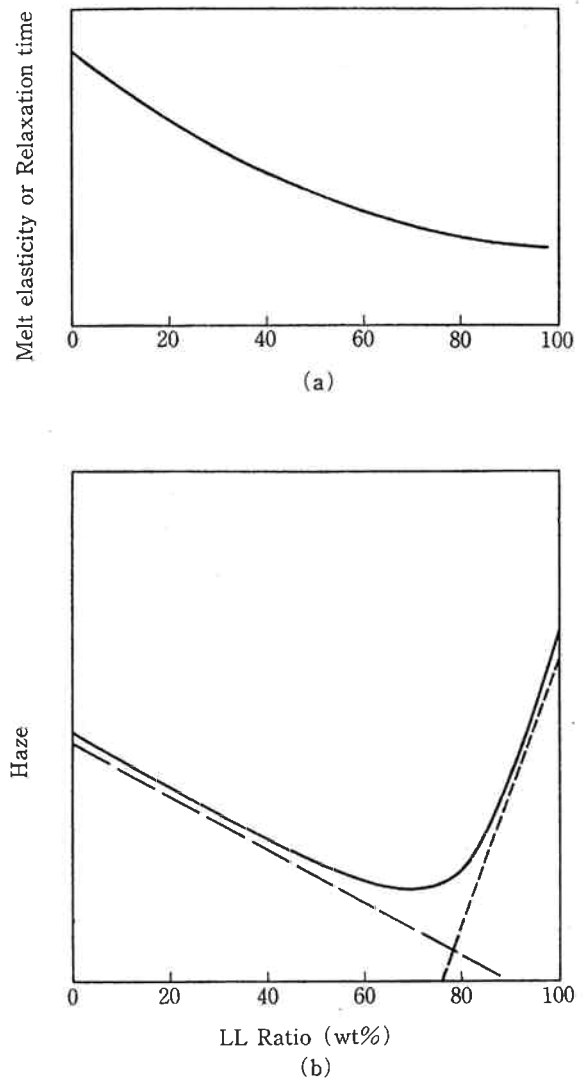


Fig. 2 (a) Relationship between viscoelastic functions and LL ratio.
(b) Hypothetical description of optical properties of blend films

共に、両者の粘弾性関数とも低下すると考えられる。Fig. 2(b)にはブレンド体フィルムの光学的性質とブレンド比率の関係を示した。図中、破線は溶融弾性の低下に伴って光学的性質が向上する様子を示しており、点線は緩和時間が小さくなることによって、フィルム表面に発生する結晶のサイズが増大し光学的性質が悪化する様子を示している。また図中、実線はブレンド体の予想される光学的性質である。すなわち本稿では、ブレンド体の光学的性質は破線と点線で表わした二つの相反する効果が重なった結果、発現するものと仮定する。この仮定を確かめるために、次節では L-LDPE のブレンド比率と溶融弾性および緩和時間の関係について検討する。

[2] ブレンド体の溶融粘弾性

一般に高分子溶融体の溶融弾性は、ダイスウェル、定

常状態コンプライアンス、ワイゼンベルグ数といった粘弾性量で評価される。この内、定常状態コンプライアンスはレオロジー的に最も物理的意味合いが明瞭な量であるが、測定に多大の労力を要する。一方、ダイスウェルの測定は簡便であるが、その解釈については議論のあるところである。このような観点から、本稿では次式で定義されるワイゼンベルグ数で溶融弾性を評価する⁷⁾。

$$W_{e \cdot N_0} = \frac{\Delta P}{\sigma_w} \quad (1)$$

ここで、 σ_w はせん断応力、 ΔP は管入口における圧力損失を表わす。一般に ΔP は2本の L/D の異なったダイを用いて同一ずり速度における押出圧を求め、L/D を零に外挿して求める。フィルム加工時の押出量から計算したダイ壁面におけるずり速度が、ほぼ 35.0 sec^{-1} であることから、このずり速度でワイゼンベルグ数を評価した。

高分子溶融体の最大緩和時間は、定常流停止後の応力緩和、あるいは流動曲線の形状から評価するのが一般的である。本稿では後者の方法、すなわち高分子溶融体の粘性挙動がニュートン粘性挙動から非ニュートン挙動に遷移し始めるずり速度の逆数で最大緩和時間を評価した⁸⁾。

Fig. 3 にブレンド比率とワイゼンベルグ数の関係を示した。L-LDPE のブレンド比率の増加に伴ってワイゼンベルグ数は単調に減少しており、Fig. 2 (a) に示した予想と一致している。Fig. 4 に、フィルムの光学

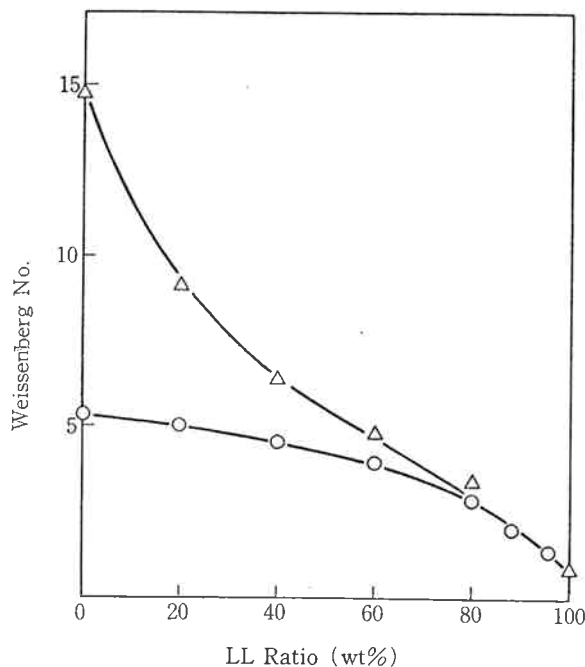


Fig. 3 Relationship between Weissenberg No. and LL ratio. (○); 180/FW1294 blend, (△); 170/FW1294 blend.

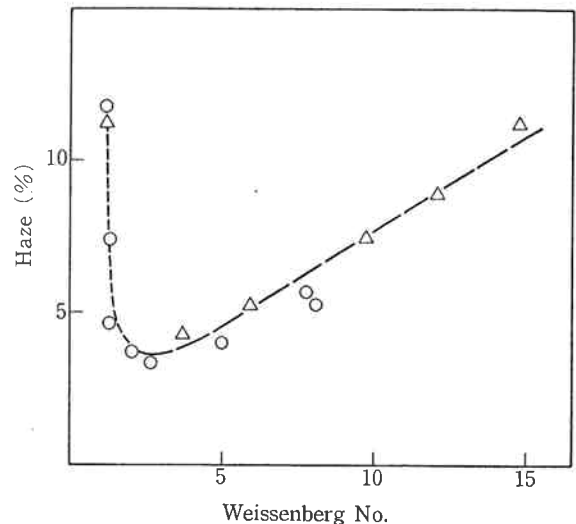


Fig. 4 Relationship between haze and Weissenberg No. (○); 180/FW1294 blend, (△); 170/FW1294 blend.

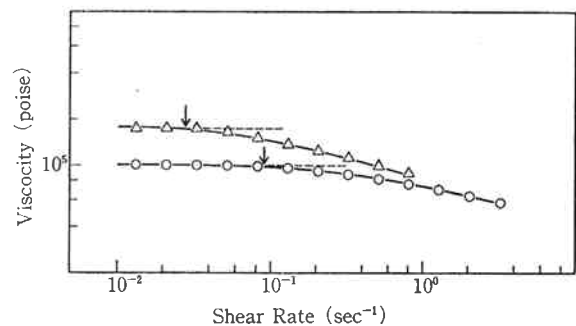


Fig. 5 Flow curves of 180/FW1294 blend. (○); LL ratio 100 wt%, (△); LL ratio 80 wt%.

的性質を表わすヘーズとワイゼンベルグ数の関係を示した。ワイゼンベルグ数が低下するにつれて光学的性質は大幅に改良される。しかし、さらにワイゼンベルグ数が低下すると、光学的性質は悪化する。以上の結果から、L-LDPE 比率が 80 wt% 以下のブレンド体フィルムの光学的性質は、溶融弾性によって支配されているが、L-LDPE の比率が 80 wt% 以上のものは、溶融弾性以外の因子によって決定されていることが分る。本稿では、この因子として溶融体の緩和時間を考えているので、次に緩和時間に関する実験結果について述べる。

Fig. 5 に流動曲線の測定例を示した。最大緩和時間は図中の矢印で示したずり速度の逆数で評価した。Fig. 6 に L-LDPE ブレンド比率が 80~100 wt% のブレンド体の最大緩和時間とヘーズの関係を示した。データのバラツキは多少あるものの、L-LDPE ブレンド比率が 80~100 wt% のフィルムの光学的性質は溶融体の最大

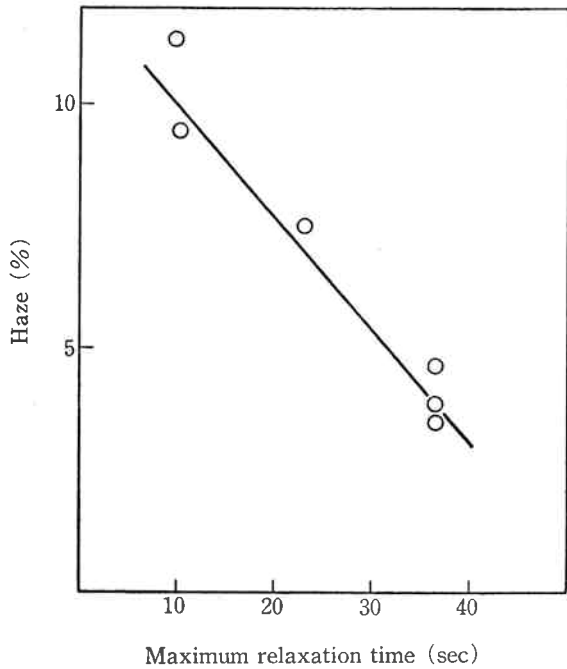


Fig. 6 Relationship between haze and maximum relaxation time

緩和時間によって決まるといってもよい。以上の結果、L-LDPE ブレンド比率が低い領域では、熔融弾性がブレンド系の光学的性質を決定する因子であり、一方 L-LDPE ブレンド比率が高い領域では溶融体の最大緩和時間が、重要な因子であることがわかる。

〔3〕ブレンド体の光学的性質に及ぼすせん断履歴の影響

3.〔1〕節に述べたように、HP-LDPE には Shear modification と呼ばれる特異な粘弾性現象が観測される。最近の研究によれば、Shear modification によって HP-LDPE の熔融粘弾性のみならず、フィルムの光学的性質および成型物の耐環境応力亀裂抵抗といった固体物性も大巾に変化することが明らかとなった。このように Shear modification は工業的にも重要な現象であるところから、本節ではブレンド体の Shear modification について検討する。

せん断履歴の異なるブレンド体試料を得るため、ここでは酸化防止剤（イルガノックス1010）を 500 ppm 添加したドライブレンド物、および押出機によってドライブレンド物を 1 回ないし 2 回熔融混練した試料を用意し、各々からインフレーション加工によってフィルムを調整した。ブレンド比およびせん断履歴の異なった試料から調整したインフレーション・フィルムの光学的性質を Fig. 7 に示した。Fig. 7 から興味ある知見が得られる。すなわち、L-LDPE 比率が 0~4) wt% のブレンド体フィルムの光学的性質は試料を熔融混練することに

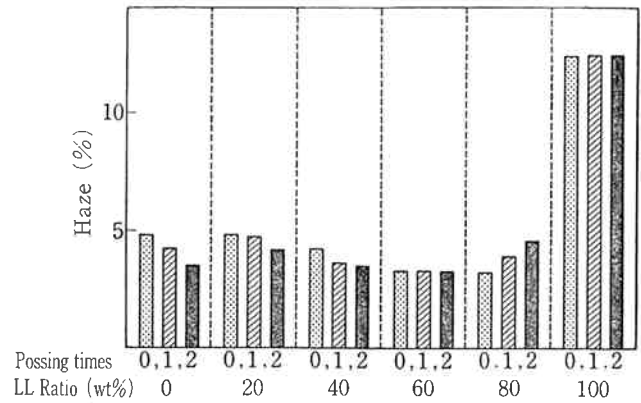


Fig. 7 Effect of shear modification on optical properties of 180/FW1294 blend.

よって改良されている。一方、L-LDPE 比率が 80 wt% では、熔融混練によって逆に光学的性質は悪化する。以上のブレンド体フィルムの Shear modification に関する知見は、HP-LDPE の shear modification に関する知見と本稿で述べたブレンド体フィルムの光学的性質に関する結果を総合することによって次のように理解することができる。

先に述べたように、HP-LDPE の熔融粘弾性および緩和時間は熔融混練によって低下あるいは短くなる。一方、線状高分子である L-LDPE には、この種の Shear modification はまったく観測されない。それ故、両者のブレンド体を熔融混練すると、ブレンド体の熔融弾性および緩和時間は低下あるいは短くなると予想される。一方、3.〔2〕節に述べたように L-LDPE 比率が低い領域では熔融弾性が、L-LDPE 比率が高い領域では緩和時間がブレンド体フィルムの光学的性質を支配する因子と考えられる。以上の知見を総合すると L-LDPE 比率の低い領域では、熔融混練に伴う熔融弾性の低下に起因して光学的性質は改良されるが、L-LDPE 比率の高い領域では、熔融混練に伴ってブレンド体の緩和時間が短くなることに起因して光学的性質は悪化することが理解できる。

4. ま と め

HP-LDPE と L-LDPE ブレンド体フィルムの光学的性質を試料の熔融粘弾性との関連において検討した結果、L-LDPE 比率の低い領域では熔融弾性が、L-LDPE 比率の高い領域では溶融体の緩和時間が光学的性質を支配する因子であることを明らかにした。

文 献

- 1) 藤本省三, 安田陽一, 三木康弘, 兼重洋右; “東洋

- 曹達研究報告”, 27, 87 (1983).
- 2) M. Rokudai; *J. Appl. Polymer Sci.*, 23, 463 (1979).
 - 3) M. Rokudai, S. Mihara, and T. Fujiki; *ibid.*, 23, 3289 (1979).
 - 4) M. Shida, R. N. Shroff, and L. V. Cancio; *Polym. Eng. Sci.*, 17, 769 (1979).
 - 5) M. Boström; “プラスチック”, 32, 21 (1981).
 - 6) M. Rokudai; *J. Appl. Polymer Sci.*, 26, 1427 (1981).
 - 7) 三石信雄, 山中彰宏共訳: “レオロジーの理論と応用” 工業調査会.
 - 8) W. W. Graessley; *Adv. Polymer Sci.*, 16, 1 (1974).