

# LLDPE の短鎖分岐度分布

藤 本 浩 一  
小 河 原 謙 介  
江 村 徳 昭

## Short-chain Branching Distribution of Linear Low Density Polyethylene

Kouichi FUJIMOTO  
Kensuke OGAWARA  
Noriaki EMURA

An automatic apparatus for temperature-rising elution fractionation (TREF) was assembled to evaluate rapidly the short-chain branching distribution (SCBD) of linear low density polyethylene (LLDPE).

The fractions of LLDPE fractionated by the TREF apparatus were found to elute at nearly the same temperature as those collected by the more tedious ordinary column fractionation.

The use of commercial LLDPE with the present apparatus proved most of the specimens to be bimodal in the short-chain branching distribution.

### 1. はじめに

従来より生産されてきた高圧法低密度ポリエチレン (LDPE) は、近年注目されている低圧法低密度ポリエチレン (LLDPE) によって、その市場を徐々に代替されつつある。

LLDPE の物性・構造については、様々な検討が行われており、次第にその性状が解明されつつあるが、基本的にはその性質は一次構造に依存する。

さて LLDPE の一次構造のうち、長鎖分岐は存在しないと考えられるので、分子量・分子量分布及び、短鎖分岐度・短鎖分岐度分布を対象とすればよい。この内、分子量・分子量分布は GPC で比較的容易に測定され、短鎖分岐度 (分岐の数・種類) については、 $^{13}\text{C}$ -NMR 等で評価される。

しかし、短鎖分岐度分布 (SCBD) については、従来段階昇温によるカラム分別法で評価されている<sup>1)</sup>が、測定に長時間を必要とするため、十分な評価検討は行われていない。

そこで、我々はまず、LLDPE の SCBD を短時間に測定できる連続昇温分別装置<sup>2)</sup>を試作し、従来のカラム

分別法との対比を行った。

次に本装置を用い、市販 LLDPE の SCBD を測定した。

### 2. 原 理

LLDPE は、種々の短鎖分岐度 (SCB) を持った分子鎖の集合体であり、この SCB によって、溶媒への溶解温度が変化する。そこで、この融点降下による差を利用して試料を分別するものである。ちなみに、融点降下はフローリー<sup>3)</sup>により次の様与えられている。

$$1/T_s - 1/T_m = (R/\Delta H_u) \cdot (V_u/V_1) \cdot (V_1 - \chi_1 V_1^2)$$

ただし、 $T_s$ : 溶解温度、 $T_m$ : 融点、 $R$ : 気体定数、 $\Delta H_u$ : 繰り返し単位の融解熱、 $V_u/V_1$ : ポリマーと溶媒のモル体積比、 $V_1$ : 溶媒の体積分率、 $\chi_1$ : 相互作用のパラメーターである。

### 3. 装 置

装置は、Fig. 1 に示した様に、送液系、温度制御系 (カラム)、検出器から成り立っており、連続的にカラムを昇温し、試料を溶出分離する。その溶出分離液の濃度は、赤外検知器により測定され、レコーダーに記録され

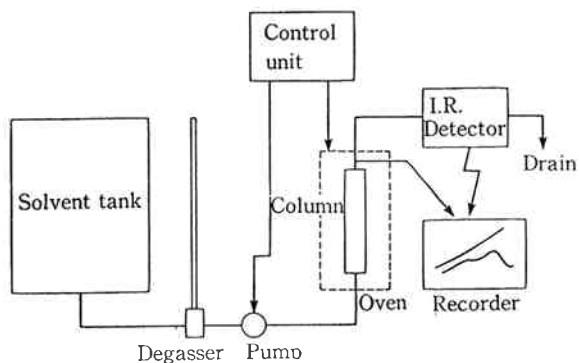


Fig.1 Block diagram of TREF system.

る。また、この時の溶出温度は、カラムの出口近くの管内に挿入された熱電対により、記録される。装置の操作条件を以下に示す。

- 流速：0.5~10 ml/min.
- 昇温速度：0.5, 1, 2°C/min.
- 濃度検出：赤外検出器 (3.43 μm 使用)
- 冷却速度：1~5°C/hr.

4. 溶離条件と前処理

HDPE/LDPE のブレンド物を用いて、サンプル濃度、流速等の条件検討を行ない、再現性等を考慮して Table

Table 1 Operation conditions for elution and sample preparation

Elution condition	
Flow rate	2 ml/min.
Heating rate	1°C/min.
Column size	3/8 inch φ × 10 cmℓ
Inert support	Glass Beads (φ100 μm)
Elution range	30→120°C
Solvent	O-dichrolobenzene
Sample preparation	
Dissolution temperature	135°C
Sample concentration	0.05 wt%
Cooling rate	5°C/hr
Cooling range	135→R. T.

1 の条件を採用した。

また、分離能に、前処理条件が大きく影響するので本報では、分子鎖個々の結晶化を十分行わせるよう、できるだけ遅い冷却速度を採用した。

5. 装置の分離能テスト

(1) サンプル

市販 LLDPE (d=0.92 g/cm<sup>3</sup>, MI=0.8 g/10 min., コモノマー：ブテンー1) を、5°C ごとに 30°C より 100°C までキシレンを用いてカラム分別したものを試料とした。この試料の主な特徴を Table 2 に示す。

(2) 溶離条件と前処理

Table 1 に示した条件に従って行った。

(3) 結果

各分別物の溶出曲線を Fig.2 に示す。また、Table 2 の短鎖分岐度と、Fig.2 の溶出温度から、Fig.3 の様にブテンー1 共重合体の短鎖分岐度と溶出温度の関係が得られた。

次に、Table 2 の A, C, E 及びそれらのブレンド

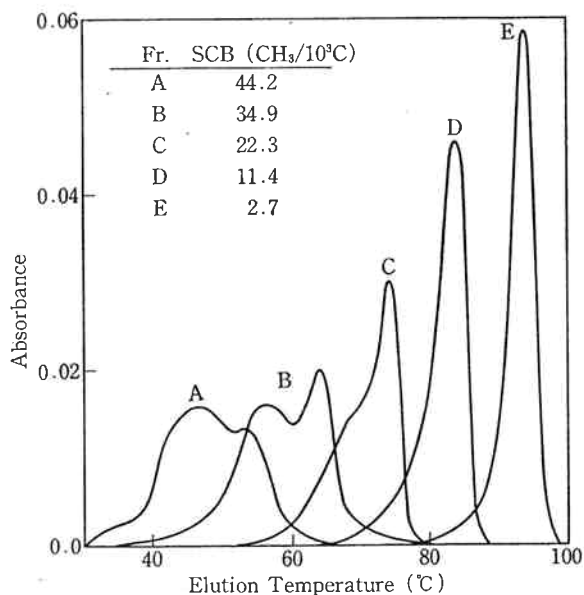


Fig.2 Elution curves of column fractionated samples

Table 2 Column fractionated samples of LLDPE (by Xylene)

Sample	Elution temp. range (°C)	Degree of SCB <sup>5)</sup> (CH <sub>3</sub> /10 <sup>3</sup> C)	GPC		
			$\bar{A}_w$	$\bar{A}_n$	$\bar{A}_w/\bar{A}_n$
A	35.5~43.8	44.2	3800	710	5.4
B	46.5~54.0	34.9	4700	1000	4.7
C	59.0~67.9	22.3	6700	1600	4.2
D	74.5~79.8	11.4	7500	2700	2.8
E	84.7~89.4	2.7	9400	3200	2.9

Blend sample (Weight ratio) A : C : E = 1 : 1 : 1

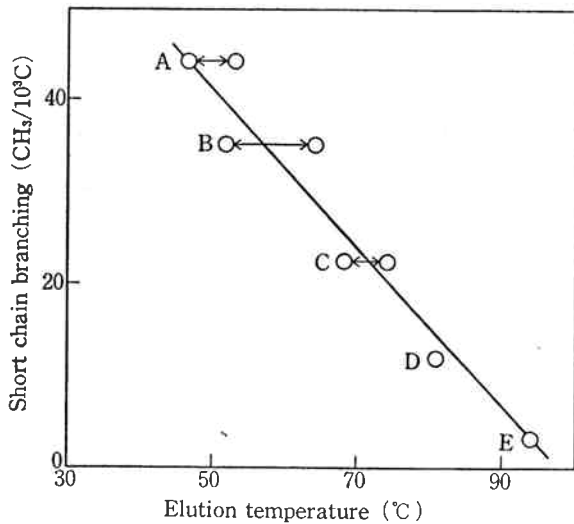


Fig. 3 Relationship between elution temperature and degree of SCB (Butene-1)

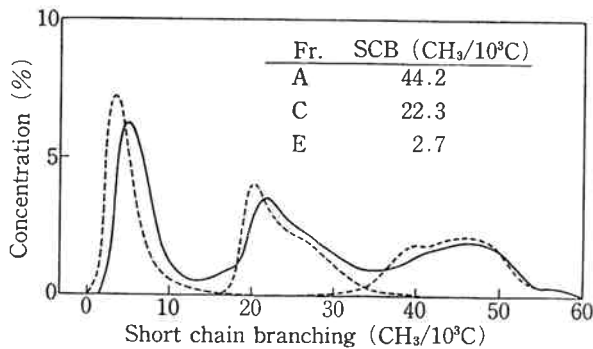


Fig. 4 SCBD curves of blend sample and individual samples (A: C: E=1:1:1) ——— blend sample, - - - - individual samples

サンプルの結果を Fig. 4 に示す。なお、Fig. 4 では、Fig. 3 の結果を基に横軸を短鎖分岐度 (CH<sub>3</sub>/10°C) に換算し、縦軸は、溶離液の吸光度を濃度 (%) に換算して示す。

Fig. 4 に見られるように、ブレンド物の SCBD は、各分別物の SCBD の和と良く一致しており、諸条件は妥当であると考えられる。

## 6. 市販 LLDPE への応用

### [1] サンプル

密度およびコモノマーの異なる市販 LLDPE を用いた。測定サンプルの基礎物性を Table 3 に示す。

### [2] 溶離条件と前処理

Table 1 に従った。

### [3] 結果

密度の異なる LLDPE の SCBD 曲線を Fig. 5 に、コモノマーの異なるサンプルの SCBD 曲線を Fig. 6 に示す。

## 7. 考 察

### [1] 装置の分離テスト

Fig. 2 に示した各分別物の溶出曲線は、低温で広がり、高温になるとシャープになる。これは、融点降下の式における相互作用のパラメーターの変化に起因していると考えられる。即ち、 $\chi_1$  が低温でのカラム分別物に対して良溶媒として作用しているため、分子量分別の場合と同様に広がるものと思われる。

また、溶解温度については、分子量の影響は、よほど小さな分子量でない限り考慮しなくて良いが短鎖分岐度が多くなると、分子量は低下する傾向がありその効果に注意する必要がある。

Fig. 3 に、コモノマーがブテン-1 の場合の溶出温度と、短鎖分岐度の関係を示した。Table 3 の短鎖分岐度と密度の数値より明らかなように、同じ密度のサンプル I (ブテン-1) よりもサンプル II (オクテン-1) の方が、短鎖分岐度が少ない。このように、溶出温度に対する短鎖分岐度は、コモノマーによって異なるのでそれぞれのコモノマーに対しこのような関係を求める必要がある。

### [2] 市販 LLDPE への応用

Fig. 5, 6 に、市販 LLDPE への応用例を示した。市販 LLDPE の SCBD はいずれも 2 様分布を示している。ここで、SCBD 中の低分岐度側の分布は、HDPE の分布に良く似ており、また高分岐度側の分布は、ランダム共重合を仮定した分布によく似ている。以上の事より、重合触媒の活性点は不均一であると考えられる。

また、密度が上昇すると、低分岐成分が増加し、高分

Table 3 Characteristics of commercial LLDPE samples

Sample	MI (g/10 min)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	GPC			DSC (°C)		Degree of SCB <sup>5)</sup> (CH <sub>3</sub> /10°C)	TREF			Co- monomer
			$\bar{A}_w$	$\bar{A}_n$	$\bar{A}_w/\bar{A}_n$	$m_p$	$C_p$		$\bar{N}_w$	$\bar{N}_n$	$\bar{N}_w/\bar{N}_n$	
I	0.8	0.92	6500	1300	5.1	120	98	19.5	19.5	9.93	1.96	1-Butene
II	1.5	0.94	6100	1200	5.2	124	105	7.8	12.4	6.86	1.80	1-Butene
III	1.0	0.92	6200	1400	4.4	123	100	12.0	17.5	8.45	2.07	1-Octene

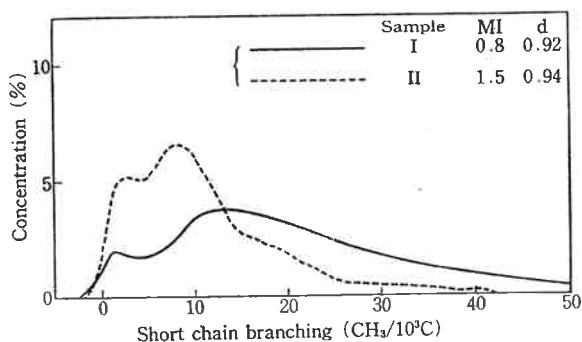


Fig. 5 SCBD curves for two commercial LLDPE having different density. (—; MI=0.8, d=0.92, - - - -; MI=1.5, d=0.94)

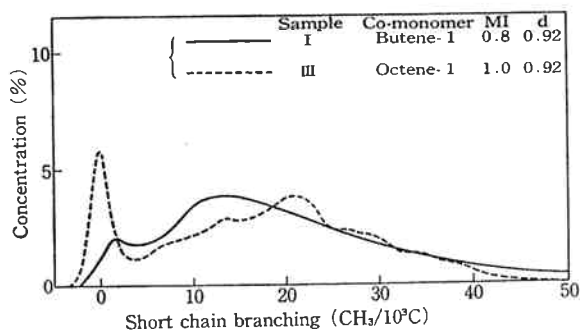


Fig. 6 SCBD curves for two commercial LLDPE with different co-monomer (—; MI=0.8, d=0.92, Butene-1, - - - -; MI=1.0, d=0.92, Octene-1)

岐成分の分布が異ってくる。また、同一密度でも、その分布には多様性があり、これらが、LLDPEの性状に微妙に影響しているものと思われる。

さらに詳細な一次構造の検討を行うためには、Nakaoら<sup>4)</sup>、Shirayamaら<sup>5)</sup>の示しているような分子量と分岐に対する交差分別を考えてゆく必要がある。

## 8: ま と め

- 1) 本装置の完成により、LLDPEのSCBDは比較的短時間に測定でき、一次構造の総合評価が迅速化された。
- 2) LLDPEのSCBDは、一般に2様分布を示すがその分布に多様性があることがわかった。

## 文 献

- 1) C. Bergström, E. Avela; *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 163 (1979).
- 2) L. Wild et al; *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **20**, 441 (1982).
- 3) P. J. Flory; 高子分化学(下)丸善.
- 4) S. Nakao, Y. Goto; *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 4217 (1981).
- 5) K. Shirayama, T. Okada; *J. Polym. Sci., Part A-3*, 907 (1965).