ポリオレフィンの溶融粘性～Graessley の理論による解析*

佐 枝 繁** 山 口 金 哉** 鈴 木 理 夫**

Melt Viscosity of Polyolefins Analyzed by Graessley's Theory

by

Shigeru SAEDA, Kinya YAMAGUCHI and Tadao SUZUKI

(Central Research Lab., Showa Denko, Tokyo)

The following is the report of the studies that were made of applicability of Graessley's theory for the Non-Newtonian viscosity to polythylenes and polypropylenes which have very broad logarithmic-normal distributions of the molecular weight.

The relationships between the viscosity and the shear rate of the samples were measured by a cone-and-plate viscometer and a gas operated extrusion type rheometer for about four decades of shear rate, at 190°C. The functions of molecular weight distribution were determined by the column fractionation technique.

Considering a maximum molecular weight for the distribution function, the experimental relationship between the viscosity and the shear rate for polymers having a wide range of molecular weight distribution including a fruction showed on excellent agreement with the theoretical prediction of Graessley.

The molecular relaxation time of entanglement was found to be proportional to the product of the zero shear viscosity and the weight average molecular weight which justified the use of the Rouse-Bueche type relaxation time for the entanglement relaxation time, although the absolute value of the latter seemed to be about one decade smaller than the former.

(Received Dec. 27, 1969)

1 結 言

最近 Graessley はからみ合いを考慮したポリマーの粘性に関する新しい理論を提出している。われわれはこの理論がポリエチレン、ポリプロピレン（以下 PE, PP と略す）等の対数正規型の広い分子量分布をもつポリマーにどの程度適用可能であるかを検討し、あわせて理論の持つ 1, 2 の問題点について実験との対比を試みた。

2 理 論

Graessley によれば、数分子量分布関数を $P(n)$ とすれば、零せん断粘度 η_0 は (1) 式のように表わされる。ここでは ϕ ポリマーの容積分率、 n はポリマー鎖長、 n_w は重量平均鎖長、 ζ_0 はフリクションファクター、 K は定数である。

$$\eta_0 = K\zeta_0\phi^{7/2}(n_w^2) \left(\int_0^\infty n^{7/2}P(n)dn \right) / \left(\int_0^\infty n^2P(n)dn \right) \quad (1)$$

一方粘度のずり速度依存性は以下の(2)～(6)式により計算される。

$$\eta/\eta_0 = \left(\int_0^\infty n^2h(\theta)P(n)dn \int_0^\infty n^{7/2}g^{5/2}(\theta)P(n)dn \right) / \left(\int_0^\infty n^2P(n)dn \int_0^\infty n^2P(n)dn \int_0^\infty ng(\theta)P(n)dn \int_0^\infty n^{7/2}P(n)dn \right) \quad (2)$$

$$g(\theta) = 2/\pi \{ \cot^{-1}\theta + (\theta/1+\theta^2) \} \quad (3)$$

$$h(\theta) = 2/\pi \{ \cot^{-1}\theta + \theta(1-\theta^2)/(1+\theta^2)^2 \} \quad (4)$$

$$\theta = (\eta/\eta_0)(1/2 \dot{\gamma} \tau_0)(n/n_w)^2 h(\theta) \cdot$$

$$\left(\int_0^\infty n^2P(n)dn \right) / \left(\int_0^\infty n^2h(\theta)P(n)dn \right) \quad (5)$$

$$\theta = F(n/n_w)^2 h(\theta) \quad (6)$$

ここで $\dot{\gamma}$ はずり速度、 τ_0 はからみ合いの緩和時間を表わす。実際の計算は、まず F を定め、(6)式から trial and error で θ と n の関係を求め、(2)式から η/η_0 を求める。ふたたび(5)式より F と η/η_0 から $1/2 \dot{\gamma} \tau_0$ が求められる。この計算には IBM-360 を用いた。

この理論の第 1 の問題点は、 τ_0 に分子量依存性を導入する際に孤立鎖の緩和時間である Rouse-Bueche 型の関係、すなわち $\tau_0 = c\eta_0 M_w$ (c は定数) を用いていることである。溶融ポリマーのように濃度が高く、他

* 原稿受理 昭和44年12月27日

** 昭和電工中央研究所 東京都大田区多摩川

のポリマー鎖の影響がさげられないときに、はたして独立な鎖と同様な挙動をするかどうか疑問である。第2はこの理論がからみ合い分子量 M_c 以上についての理論であるため、一般の PE, PP のように M_c 以下の成分をかなり含むポリマーに適用する場合には、 M_c 以上と以下とを分けて取り扱うべきでないと思われる。第3に実在のポリマーの分布関数を導入する場合、理論のように分布が分子量零から無限大まで連続的に存在すると考えるよりもモノマーより上のある下限と、ある上限を持つと考える方が自然である。したがって、いかにして上限 ($M_{\max}$) を決めるかが問題となる。

3 実 験

本研究に用いたサンプルは、PE は中圧法で製造した市販の高密度直鎖状 PE を用い、PP は市販品および実験室スケールで製造したものをを用いた。各サンプルの $[\eta]$, M_w , M_n は Table I に示すとおりである。 $[\eta]$ はテトラリン 130°C (PE) およびデカリン 135°C (PP) で測定した。 M_w , M_n は分布関数から求めた。

Table I に示したサンプルはすべて Henry³⁾ の方法により、セライトを担体としてカラム分別を行なった。PE は一般に知られているように対数正規型の分布関数で近似された。PP については Davis⁴⁾ の修正対数正規関数を用いた。Table I にはこの分布のパラメータ β , M_0 , f , $M_{\max}$ をも示してある。それぞれの数分布関数は $P(M)$ は(7), (8)式に示すとおりである。

Table I. Samples.

	$[\eta]$	$M_w \times 10^{-4}$	$M_n \times 10^{-4}$	M_w/M_n	$M_0 \times 10^{-4}$	β	f	$M_{\max} \times 10^{-6}$	
A	1.45	10.8	1.10	9.82	3.50	2.15		6.34	PE
B	2.36	23.9	0.873	27.4	5.34	2.69		6.34	
C	1.88	18.3	1.21	15.1	5.00	2.38		6.34	
D	1.39	10.2	1.04	9.81	3.30	2.15		6.34	
E	1.32	9.34	1.03	9.07	3.13	2.11		6.34	
F	1.10	6.69	1.58	4.23	3.25	1.70		6.34	
G	1.05	6.33	1.47	4.31	3.05	1.71		6.34	
H	1.22	8.00	1.62	4.97	3.60	1.79		6.34	
I	1.27	8.81	2.12	4.16	4.32	1.69		6.34	
J	1.12	6.38	1.64	3.89	3.23	1.65		6.34	
K	1.54	12.1	1.57	7.71	4.40	2.03		6.34	
L	1.34	7.51	6.24	1.20					
M	3.04	40.9	2.06	19.9	19.0	2.92	1.10	2.98	PP
N	4.11	65.6	9.98	6.57	53.0	2.45	1.25	3.00	
O	1.84	25.0	2.09	12.0	9.00	2.40	1.02	3.28	
P	4.68	64.5	11.1	5.86	67.0	2.49	1.28	2.56	
R	1.03	14.3	7.19	1.99	3.26	2.46	1.00		
S	2.60	34.1	4.90	6.96	17.4	2.21	1.05	2.45	
T	4.18	42.9	5.32	8.06	51.5	2.80	1.25	1.73	
U	2.31	29.8	2.16	13.8	15.3	2.73	1.10	2.00	
V	3.29	39.7	4.15	9.57	18.4	2.40	1.05	3.10	
W	0.865	10.8	1.27	8.50	3.70	2.07	1.00		

A-L ; Linear polyethylenes, L ; Linear polyethylene fraction, M-W ; Polypropylenes ; $[\eta]$, at 130°C in Tetralin for polyethylenes, at 135°C in Decalin for polypropylenes ; M_w and M_n are obtained from distribution function

$$P(M) = 1/\sqrt{\pi} \beta \cdot 1/M^2 \exp(-1/\beta^2 \ln^2 M/M_0) \exp \quad \text{for PE} \quad (7)$$

$$P(M) = f/\sqrt{\pi} \beta \cdot 1/M^2 \exp(-1/\beta^2 \ln^2 M/M_0) \quad \text{for PP} \quad (8)$$

$$0 < M < M_{\max}$$

溶解粘度の測定はすべて 190°C で行なった。高いずり速度における測定にはガス圧式フローテスター (タカラ FT-203) を用い、 $L/D=30$ のテーバー付ダイを用いて末端効果による誤差を少なくした。また低いずり速度における測定にはコンプレート粘度計 (リオン V-1205 A) を用いた。

4 結果および考察

4.1 $M_{\max}$ の推定

分布関数を与えれば(1)式より零せん断粘度に比例する値 $K'\eta_0$ が求められる。第一近似として同一製造法の PE は同一の最大分子量 $M_{\max}$ を持つとし、計算より求めた $K'\eta_0$ と実測より求めた η_0 を対応させると Fig. 1 のようになる。 $M_{\max}$ を大きく選ぶと (1.62×10^7) 直線関係は得られるが (点線) 若干計算の値が過大評価されている。 $M_{\max}$ の値を変化させ、各点の最小自乗法によるこう配が 1.0 になるような値を求めたところ $M_{\max} = 6.35 \times 10^6$ という値が得られた。(実線) この値は PE の $M_{\max}$ として妥当な値だと思われる。さらに黒丸で示した PP のプロットもバラツキはあるが大略この直線の回りにある。PP は分別から独立に $M_{\max}$ が求められるから、この $M_{\max}$ の推定法は正しいと思われる。

Fig. 1. Experimental zero-shear viscosity vs. calculated zero-shear viscosity. Open circles indicate PE, closed circles does PP. Solid line for $M_{\max} = 6.34 \times 10^6$, dotted line for $M_{\max} = 1.617 \times 10^7$.

4.2 PE, PP のずり速度依存性

PE についてはさきに求めた $M_{\max}$ を、PP については分別から求めた $M_{\max}$ を上限とし、下限を仮に 10 としてずり速度依存性の理論曲線、すなわち $\log \eta/\eta_0 \sim \log \frac{1}{2} \dot{\gamma} \tau_0$ の関係を計算した。これと実測より求めた $\log \eta \sim \log \dot{\gamma}$ の関係を比較すると、PE の場合

Fig. 2. Viscosity-shear rate relationships for PE. Solid line from Graessley's theory. Closed circles from cone-and-plate viscometer, open circles from gas operated extrusion rheometer.

Fig. 3. Viscosity-shear rate relationships for PP. Solid line from Graessley's theory. Closed circles from cone-and-plate viscometer, open circles from gas operated extrusion rheometer.

Fig. 2, PP の場合は Fig. 3 に示すようになる。両図の横軸は作図の便のためシフトしてある。両図に示されたように、実線で示された理論曲線は、プロットで示された実測値と非常に良く一致している。 M_w/M_n が 4~27 にわたる種々の広さの未分別物、さらにサンプル A を大型カラム分別して得た区分であるサンプル L ($M_w/M_n=1.20$) についても、ずり速度の約 4 けたの範囲にわたり、良い一致を示している。未分別ポリマーが対数正規分布をしている場合、フラクションも対数正規型の分布を示すことが多い。したがってサンプル L についても対数正規分布を仮定した。また図に示した以外のサンプルも、同程度に理論と実験が一致を示している。以上の結果から、Graessley の理論は、対数正規型の分布をもつ PE, PP に非常に良く一致すると結論して良い。この結果から種々の分子量分布の型をもつポリマーの粘度のずり速度依存性、あるいはブレンドポリマーの粘性挙動を推定するためにこの理論を用いることは有効であるといえる。

4.3 M_c 以下の分子の効果

Graessley の理論はからみ合いが起きて始めて成立する。そこで実在のポリマーに対する M_c 以下の効果を検討するために、 M_c 以下の成分を M_c 以上の成分の希釈剤と考えて計算を試みた。Schreiber 等によ

れば PE の M_c は約 3800 とされているが、 M_c を 10, 3800, 7000 と変化しても曲線にはほとんど差を生じなかった。つまり低いずり速度においては、熔融粘度は主としてポリマーの高分子量成分の量によって決定されることがわかる。

4.4 からみ合いの緩和時間 τ_0 の決定

$\log \eta/\eta_0 \sim \log \frac{1}{2} \dot{\gamma} \tau_0$ のスケールで描いた理論曲線に実測の $\log \eta \sim \log \dot{\gamma}$ の関係を重ね合わせることににより、 η_0 および τ_0 を求めることができる。もし τ_0 が Rouse 型であれば $\log \tau_0 \sim \log \eta_0 M_w$ の関係はこう配 1.0 の直線となるはずである。この検討のために PE, PP で得た値を Fig. 4 に示した。点のバラツキは PE, PP 共かなり大きい。これは各点の分別による分布関数決定の際の誤差、最大分子量推定の誤差、粘度測定および重ね合せの誤差が積算されて表れるためにある程度しかたがない。しかし、全体としてみる PE, PP 共に 1.0 に近いこう配を示している。この結果から、からみ合いの緩和時間として Rouse 型の緩和時間を仮定したことは結果的に妥当であったと考えられる。

Fig. 4. Entanglement relaxation time vs. $\eta_0 M_w$. Open circle-PE, closed circles-PP, triangle-PS. The dotted line indicates maximum relaxation time from the Rouse theory.

さらに一点だけではあるがポリスチレンのフラクションも含めて、PE, PP 共 Fig. 4 で同一の直線にあること、またずり速度依存性が PE, PP 共まったく同一に取り扱えたことから、ポリマーの熔融挙動はかなり束一性を持っており、分子量分布によってほぼ一義的に定まらしいと考えてよいことが明らかとなった。

Fig. 4 の点線は、Rouse の関係から求めた最大緩和時間 τ_m である。われわれの得た τ_0 はこれよりも約 1 けた低い値を示している。Graessley の τ_0 は、1 つの分子量に対して 1 つの値で代表されている。しかし、実際には田中、山本、あるいは Bueche⁸⁾ が示したように、いくつかの緩和時間を含むスペクトルであると考えるのが自然であろう。われわれの得た τ_0 がスベ

クトルの1つの平均値と考えれば, Rouse の τ_m より
低い値をとったことは納得できると考えられる。
(昭和44年10月20日 第17回レオロジー討論会にて講演)

参 考 文 献

- 1) Graessley, W. W., J. Chem. Phys., **43**, 2696 (1965);
47, 1942 (1967).
- 2) Rouse, P. E., Jr. J. Chem. Phys., **21**, 1272 (1953);
Bueche, F., J. Chem. Phys., **22**, 1570 (1954).
- 3) Henry, P. M., *et al.*, J. Polymer Sci., **36**, 3 (1959).
- 4) Wesslau, H., Makromol. Chem., **20**, 111 (1956).
- 5) Davis, T. E., J. Polymer Sci., **56**, 485 (1962).
- 6) Schreiber, H. P., and D. C. West, Polymer, **4**, 365
(1963).
- 7) Tanaka, T., and M. Yamamoto, J. Phys. Soc.
Japan, (in press).
- 8) Bueche, F., J. Chem. Phys., **48**, 4781 (1967).

(305頁より)

61. Low-Frequency Losses in Rubbers Cross-Linked in the Presence of Diluent, N. R. Langley, R. A. Dickie, C. P. Wong, J. D. Ferry, R. Chasset, P. Thirion, 1371.
62. High-Temperature Mechanical Behavior of Unplasticized Poly (vinyl Chloride), A. Crugnola, M. Pegararo, F. Danusso, 1705.
63. Birefringence of Semicrystalline Polymeric Networks, K. J. Smith, Jr., 1723.
64. Dynamic Mechanical Properties of Cross-linked Rubbers. V. An Approximate Analysis of the Modulus Contributions of Trapped and Untrapped Entanglements. R. G. Mancke, R. A. Dickie, J. D. Ferry, 1783.
65. β -Relaxations in Polyethylenes and Their Anisotropy, Z. H. Stachurski, I. M. Ward, 1817.
66. Viscosity and Normal Stresses in Branched Polydisperse Polymers, W. W. Graessley, J. S. Prentice, 1887.
67. Flow Birefringence of Short-Chain Molecules: Cellulose Tricarboxylates in Benzophenone, H. Janeschitz-Kriegl, W. Burchard, 1953.
68. Polarization of Fluorescent Light from a Uniaxially Oriented Rubber, R. S. Stein, 1975.
69. Normal Stress Effect of Molten Polyethylenes, K. Sakamoto, N. Ishida, Y. Fukasawa, 1999.
70. Quantitative Characterization of Deformation in Polypropylene Fibers, R. J. Samuels, 2021.
71. Determination of Melt Viscosity as a Function of Hydrostatic Pressure in an Extrusion Rheometer, S. Y. Choi, 2043.

Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere

Band 222

72. Crystallization of Polyethylene in Steady State Flow, T. Kawai, T. Matsumoto, M. Kato, H. Maeda, 1.
73. Rheological Properties of Polymethyl Methacrylate and Polyvinyl Acetate in the Molten State, S. Onogi, T. Masuda, T. Ibaragi, 110.

Band 223

74. Resonance Measurement of the Complex Flexural Modulus of Viscoelastic Materials Coupled with Elastic Materials, L. Szilágyi, G. Locati, M. Pegoraro, 97.
75. Dynamisch-mechanische Untersuchungen an strahlenvernetztem Poly-vinylchlorid, K. Posselt, 104.

Band 225

76. Relationship between Polymer Concentration and Molecular Weight in the Viscosity Behavior of Concentrated Solution, T. Hayahara, S. Takao, 106.

Band 226

77. Structural Formation during Melt Spinning Process, K. Katayama, T. Amano, K. Nakamura, 125.

(321頁へ)