論

文

Capillary Flow Properties of Chemically Cross-Linked Low-Density Polyethylene and Isotactic Polypropylene

Mitsuyoshi FUJIYAMA

*Polymer Research Laboratory, Tokuyama Soda Co., Ltd.
1-1, Harumi-cho, Tokuyama-shi, Yamaguchi-ken 745, Japan*

A low-density polyethylene (LDPE) sample and an isotactic polypropylene (PP) sample were chemically cross-linked in molten state with dicumyl peroxide using liquid 1,2-polybutadiene (L-PB) as an auxiliary for PP. The effects of the degree of cross linking on their capillary flow properties have been studied. The apparent viscosity η_a of LDPE system at a constant shear rate rapidly increases until a gel content of 1.1 wt%, which is due to the increase in molecular weight, and after that $\log \eta_a$ linearly increases with the gel fraction, which is due to an action of gel particles as filler. The dependence of η_a on the gel fraction is more notable at lower shear rate. The value of η_a at a constant shear rate of PP system with an L-PB content of 5 phr drops until a gel content of about 15 wt%, and after that shows a maximum at a gel fraction of about 25 wt%, and gradually decreases with the gel content. For the system of an L-PB content of 20 phr, η_a gradually increases with the gel fraction. The end correction coefficient ν shows a maximum in a range of gel fractions from 15 to 40 wt%. The flow activation energy at a constant shear rate, ΔH_τ , of LDPE system decreases with the gel fraction and the flow activation energy at a constant shear stress, ΔH_σ , shows a maximum at a gel fraction of about 70 wt%.

Key words: Low-density polyethylene / Isotactic polypropylene / Cross-linking / Gel fraction / Capillary flow properties / Viscosity / End correction coefficient / Flow activation energy

化学架橋低密度ポリエチレンおよびアイソタクチック ポリプロピレンの毛管流動特性

藤 山 光 美*

(原稿受理：1991年5月1日)

1. 緒 言

熱可塑性樹脂を架橋することにより、耐熱性、耐久性、耐薬品性などが向上することはよく知られている。架橋熱可塑性樹脂の固体物性についてはよく研究されているが^{1)~6)}、その溶融レオロジーに関する研究は比較的少ない^{2),7)~19)}。

Harper^{7),8)} はポリエチレンのメルトインデックス (MI) に及ぼす 4 Mrad までの線量の放射線照射の影響について研究し、照射線量が大きくなるにつれて MI が低下すること、および照射によ

る MI 低下度は照射前のポリエチレンの分子量が大きいほど、また結晶化度が低いほど大きいことを示している。Ferguson と Wright⁹⁾ は、高密度ポリエチレン (HDPE) の流動性に及ぼす 1 Mrad までの線量の微量放射線照射の影響について研究し、照射により非ニュートン性が顕著になり、低せん断応力での粘度は増大するが、高せん断応力での粘度、その温度依存性およびメルトフラクチャー発生点は、ほとんど変化しないことを示している。Narkis ら^{10)~13)} は、パーオキサイドにより化学架橋した低密度ポリエチレン (LDPE) および HDPE の流動性について研究し、ゲル分率が増えるにつれて、粘度が高くなるとともに非ニュートン

* 徳山曹達(株)高分子研究所 〒745 徳山市晴海町 1-1

性が顕著になること、一定せん断速度における流動の活性化エネルギーが低下すること、およびゾル分の粘度が低下することを示している。そして、架橋ポリエチレン中のゲルをゾル中に分散した一種の充填剤とみなし、その毛管中の流動をビンガム栓流モデルで表し、実験結果を定量的に考察している。大谷²⁾は、パーオキサイド架橋した LDPE の流動は小さなセグメント群を運動単位とせず、ある大きな分子団として挙動するため、その押出物はメルトフラクチャー状の不規則な形状を呈し、またその表面状態が荒れていることを示している。Marković ら¹⁴⁾は、ポリエチレンの流動性に及ぼす 10 Mrad までの線量の γ 線照射の影響について研究し、照射による増粘効果は低せん断速度ほど大きいこと、および一定せん断速度における流動の活性化エネルギーは照射線量の増加とともに低下することを報告している。Lem と Han¹⁵⁾は、ゲルの発生しない 0.1 wt% までの添加量のジクミルパーオキサイド (DCP) で改質したポリエチレンについて、定常流動特性および動的粘弾性を測定し、DCP 添加量の増加につれて、粘性 (定常流粘度 η および動的粘度 η') および弾性 (法線応力差 $\tau_{11}-\tau_{22}$ および動的弾性率 G') とも増大すること、および流動の非ニュートン性が顕著になることを認めている。また、 $\tau_{11}-\tau_{22}$ とせん断応力 τ_w の両対数プロットにおいて、DCP 添加量が多いほど高い $\tau_{11}-\tau_{22}$ 側に位置することを認めている。そしてこれらの原因として、DCP 添加量が多いほど、特に高分子量部分の分子量分布が広くなることによるとしている。García-Rejón ら¹⁶⁾は、5 Mrad の γ 線を照射したポリエチレンについて定常流動特性および動的粘弾性を測定し、照射により粘性 (定常流粘度 η) および弾性 (法線応力差 N_1 および動的弾性率 G') が増大すること、および流動の非ニュートン性が顕著になることを認めている。照射による熔融弾性の増大は HDPE より LDPE の方が顕著である。そしてこれらの実験結果を遷移網目モデルを用いて解析している。Tang ら¹⁷⁾は、スクリュウ押出機中で 0.08 wt% までの添加量の 2,5-ジメチル-2,5-ジ (t-ブチルパーオキシ) ヘキサンで改質した線状低密度ポリエチレン (LLDPE) の毛管流動特性を測定し、パーオキサイド添加量の増加、すなわちゲル分率の増加とともに、粘性が増大し、非ニュートン性が顕著になり、ダイスエールおよび末端補正係数が減少することを認めている。Ultsch と Fritz¹⁸⁾は、シラン架橋したポリエチレンの複素粘度を測定し、その絶対値は架橋度が増加するにつれて、低角周波数ほど大きく増大することを認めている。Kim と Kim¹⁹⁾は、スクリュウ押出機中で DCP により架橋したエチレン-プロピレン-ジエンターポリマーと HDPE とのブレンド物の流動特性を測定し、DCP 添加量の増加とともに、粘度が増大し、また非ニュートン性が顕著になることを認めている。

熱可塑性樹脂にパーオキサイドを添加し、パーオキサイドの分解温度以上の温度に加熱すると、分子鎖の切断と再結合の競争反応が起こる。LDPE の場合、再結合反応速度が切断速度より大きいため、全体としてみれば分子量が増加し架橋が起きる。アイソタクチックポリプロピレン (PP) の場合、切断反応速度が結合反応速度より大きいため、全体としてみれば、分子量の減少が生じる。

Robinson²⁰⁾, Lenas²¹⁾ および井本ら^{22)~24)}は、飽和炭化水素ポリマーのパーオキサイド架橋に際し、二重結合を二つ以上持つモノマーあるいはオリゴマーを添加すると、これらの物質は飽和炭

化水素ポリマーラジカルと結合してこれらを安定化し、架橋効率が増大することを報告している。岡屋ら²⁵⁾は、この方法をベータ切断が起こりやすいポリプロピレンに応用し、液状 1,2-ポリブタジエン (L-PB) を助剤として、アタクチックポリプロピレンのパーオキサイド架橋に成功している。本報においては岡屋らの方法を PP に適用し²⁶⁾、L-PB を助剤としてパーオキサイド架橋した PP、および架橋助剤を使わずにただ単にパーオキサイドにより架橋した LDPE について、毛管流動特性を検討した結果について報告する。

前述のように、架橋熱可塑性プラスチックの熔融レオロジー特性については、その測定の容易な低架橋度のものについて検討されており、架橋度の高い領域の詳細な熔融レオロジー特性の検討は行われていない。本報は高架橋度の LDPE および PP の毛管流動特性に関するものである。

2. 実験

2.1 試料

LDPE としては、住友化学製スミカセン F702-2 (MI=7g/10 分, 密度=0.922 g/cm³) を用いた。PP としては、徳山曹達製の MFI=1.5g/10 分のホモアイソタクチックポリプロピレン粉末を用いた。L-PB としては、日本曹達製 NISSO PB B-1000 (数平均分子量=1000, 二重結合濃度=1700 mol/100g, 1,2-ビニル含量=92 mol%) を用いた。DCP としては日本油脂製パークミル D (10時間半減温度=117°C, 1 分間半減温度=171°C) を用いた。PP の酸化防止剤としては、タケダ薬品製 BHT (2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール) および吉富製薬製 DLTP (ジラウリルチオプロピオネート) を用いた。

2.2 架橋

115°C に設定した 6 インチテストロールに LDPE 100g を投入し、巻きついてから所定量の DCP を投入し、5 分間混練した。得られたシートを 175°C に設定したプレス機で、50 kg/cm² の加圧下で 15 分間プレスして架橋 LDPE シートを得た。以下、LDPE を PE と呼ぶ。

所定量の L-PB および DCP と 0.1 phr の BHT および DLTP を 5 cc のアセトンに溶解し、PP 粉末 20g に投入し、ホモジナイザーで充分混合し、15 時間真空乾燥してアセトンを除去した。この混合物を 175°C に設定したプレス機で、50 kg/cm² の加圧下で 15 分間プレスして架橋 PP シートを得た。また比較のために、PP に 0.1 phr の BHT および DLTP を混合し、同条件でプレス成形して未架橋 PP シート (U-PP) を得た。

2.3 ゲル分率の測定

150 メッシュの真ちゅう製の金網をハンダづけして作った金網袋をキシレン中で 1 時間沸騰洗浄を行って乾燥し、これに 0.2g の試料を入れ、ソックスレー抽出器で 28 時間キシレン抽出した。その後メタノールで洗浄し、50°C で 6 時間真空乾燥して得られた残渣の重量百分率をゲル分率とした。

2.4 毛管流動特性の測定

毛管流動特性の測定は、定荷重型毛管レオメーターである高化式フローテスター (島津製作所製) を用いて測定した。シリンダー温度を所定の温度に安定させ、架橋シートから切り出したチップ状試料 2g を充填し、10 kg/cm² の加圧下で 10 分間予熱後測定に移った。使用したダイは、孔径 $2R=0.5\text{mm}$, 孔長 $L=1.0$ お

よび 5.0mm, $L/R=4$ および 20 の 2 種のストレートダイである。測定温度は 175°C とした。PE 系についてはこの他に, $L/R=20$ のダイを用いて 120°C および 230°C の測定も行った。

円管流動における管壁のみかけのせん断応力 τ_w' , みかけのせん断速度 $\dot{\gamma}_w'$ およびみかけの粘度 η_a はそれぞれ式 (1), (2) および式 (3) で表される。

$$\tau_w' = \frac{PR}{2L} \quad (1)$$

$$\dot{\gamma}_w' = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (2)$$

$$\eta_a = \frac{\tau_w'}{\dot{\gamma}_w'} \quad (3)$$

ここで, P は管端圧力差, Q は容積流速である。

高化式フローテスターの場合のように, 流体が径の大きいシリンダーから径の小さいダイに流入する場合には流入圧損失 P_0 が生じ, このような場合には有効せん断応力 τ は式 (4) で与えられる。

$$\tau = \frac{(P-P_0)R}{2L} \quad (4)$$

$$= \frac{PR}{2(L+\nu R)} \quad (4')$$

ここで, νR は P_0 に相当した管長であり, ν は末端補正係数である。流入圧損失率 P_0/P と ν との間には, 式 (4) および (4') より次式の関係がある。

$$\frac{P_0}{P} = \frac{\nu R}{L+\nu R} \quad (5)$$

3. 実験結果および考察

3.1 ゲル分率

Fig. 1 にゲル分率の DCP 濃度依存性を示す。PE, PP 系ともゲル分率は DCP 濃度 1 phr まで DCP 濃度とともに急激に増大し, それ以後は増大がゆるやかになり, 約 80 wt% のゲル分率に達する。PP 系については, 同じ DCP 濃度で比較すると L-PB 混合量が多いほどゲル分率が高い。L-PB を 20 phr 混合すると, PE 系とほぼ同じゲル分率を示す。

Fig. 1 Dependence of gel fraction on DCP concentration.

Fig. 2 Charlesby-Pinner plots.

Fig. 2 に Charlesby-Pinner 式²⁷⁾の修正式²⁸⁾

$$S + S^{0.5} = \frac{1}{k[i]} + \frac{p}{q} \quad (6)$$

によるプロットを示す。ここで, S はゾル分率, i は開始剤濃度 (DCP 濃度), p/q は分解速度と架橋速度の比, k は高分子の分子量と開始剤の架橋効率を含む定数である。高 DCP 濃度で式 (6) の関係が成立しており, 縦軸の切片から p/q を求めると, 0.35~0.65 の値を示し, PP 系では L-PB 混合量が増加するにつれて p/q が小さくなっており, L-PB 混合量が増加するにつれて, 分解反応速度に対する架橋速度が増加することがわかる。PE 系は L-PE を 10 phr 混合した PP とほぼ同じ p/q を示す。勾配については, PP 系では L-PB 混合量にあまり依存せず, PE 系は PP 系よりゆるやかな勾配を示す。

3.2 流動曲線

Fig. 3 に PE 系のみかけの流動曲線 ($\dot{\gamma}_w' - \tau_w'$) の DCP 濃度による変化を示す。DCP 濃度が増加するにつれて曲線全体が低せん断速度側に位置し, また勾配が急になり, 非ニュートン性が顕著になる。これは緒言で述べた従来の実験結果と一致する。

Fig. 4 に Fig. 3 を書きかえたみかけの流動曲線 ($\eta_a - \dot{\gamma}_w'$) の DCP 濃度による変化を示す。粘度は DCP 濃度の増加とともに増大する。ゲルのほとんどない DCP 濃度 0.1 phr までの試料については, 低せん断速度でニュートン流動への漸近がみられるが, ゲル分率が 40 wt% 以上の DCP 濃度 0.3 phr 以上の試料ではニュートン流動への漸進がみられず, 粘度はせん断速度の低下とともにほぼ直線的に増大する。DCP 濃度の高い試料について, 低せん断速度における流動曲線の立上りがみられないことから, 本実験条件の範囲では降伏応力は存在しない。

Fig. 5 にみかけの粘度 η_a の DCP 濃度依存性を, せん断速度をパラメーターとして示す。 η_a は DCP 濃度の低いところで DCP 濃度とともに急激に増大し, DCP 濃度が高くなるにつれて増大がゆるやかになる。 η_a の DCP 濃度依存性はせん断速度が低いほど大きい。すなわち, DCP 処理による増粘効果は低せん断

Fig. 3 Change of apparent flow curve ($\dot{\gamma}_w' - \tau_w'$) with DCP concentration. (PE system)

Fig. 4 Change of apparent flow curve ($\eta_a - \dot{\gamma}_w'$) with DCP concentration. (PE system)

Fig. 5 Dependence of apparent viscosity η_a on DCP concentration. (PE system)

速度ほど大きい。これは緒言で述べた従来の実験結果と一致している。

Fig. 6 に η_a のゲル分率依存性を示す。 η_a は架橋初期の 1.1 wt% の微量のゲル分率で急激に増大し、その後 $\log \eta_a$ はゲル分率とともに直線的に増大する。架橋初期の η_a の増大は、ゲルまでにはならない分子量の増加によるものと推定される。Lem と Han¹⁵⁾ は、ゲルの発生しない 0.1 wt% までの添加量の DCP で改質したポリエチレンの分子量分布および熔融レオロジーを測定し、DCP 濃度が増加するにつれて分子量の増加とともに分子量分布の広化が起こり、そのため粘性および弾性が増大することを報告している。架橋初期の η_a の増大はせん断速度が低いほど大きい。一般に高分子の粘度の分子量依存性は低せん断速度ほど大きいことはよく知られている。1.1 wt% 以上のゲル分率では、 $\log \eta_a$ はゲル分率とともに直線的に増大するが、これはゲルが一種の充填剤（軟い充填剤）として働いているものと推定される。直線の勾配はせん断速度が低いほど大きい。微粉末粒子充填高分

Fig. 6 Dependence of apparent viscosity η_a on gel fraction. (PE system)

子の微粉末粒子による増粘効果は、低せん断速度ほど大きいこともまたよく知られている。Fig. 6 に剛体球粒子がニュートン流体に分散した系の粘度を表す Vand の式²⁹⁾

$$\eta = \eta^0 (1 + 2.5g + 7.11g^2 + 16.2g^3) \quad (7)$$

により計算した粘度のゲル分率依存性を併記した。ここで、 η^0 は分散媒（ここではゾル成分）の粘度、 g は粒子の体積分率（ここでは分率）である。 η^0 としては DCP 濃度 0.1 phr で、ゲル分率が 1.1 wt% の試料の η_a を用いた。Vand の式による予測値と実測値はせん断速度 10 s^{-1} でほぼ一致し、せん断速度が高くなるにつれて実測値は Vand の式による計算値より低くなる。Vand の式は元来ニュートン流体についての式であるので、本実験の非ニュートン流動については合わないのは当然である。せん断速度が低くなるにつれて、実測値は Vand の式に漸近し、 10 s^{-1} のせん断速度で両者はほぼ一致し、Fig. 4 を参照して、この漸近の度合からみて、 10 s^{-1} 以下のせん断速度では両者は逆転し、零せん断粘度では実測値は Vand の式から計算された粘度より大きくなるものと推定される。これは本実験のゲルが剛体球ではなく、軟かくて不規則な形状をしているためと考えられる。

Fig. 7 に PP 系のみかけの流動曲線の DCP 濃度による変化を示す。L-PB 混合量が 5 phr の場合 (Fig. 7(a))、DCP 濃度 0.6 phr までは DCP 濃度が増加するにつれて流れにくくなっており、更に DCP 濃度が増えると再び流れやすくなっている。低せん断

Fig. 7 (a) Change of apparent flow curve with DCP concentration. (PP system, L-PB; 5 phr)

領域における流動の非ニュートン性は、DCP 濃度が高いほど著しい。未架橋 PP (U-PP) と比較すると、DCP 濃度が 0.3 phr の試料は全領域において U-PP より流れやすく、0.6 phr 以上の DCP 濃度の試料は高せん断領域では U-PP より流れやすいが、低せん断領域では流れにくくなっている。L-PB 混合量が 10 phr の場合 (Fig. 7(b))、DCP 濃度が 0.6~3.0 phr で流動性にほとんど差がなくなり、L-PB 混合量が 20 phr の場合 (Fig. 7(c))、DCP 濃度が増加するにつれて流れにくくなっている。

Fig. 8 にみかけの粘度 η_a の DCP 濃度依存性をせん断速度をパラメーターとして示す。DCP 濃度 0.3 phr において η_a の落ちこみがみられる。この η_a の落ちこみは、L-PB 混合量が少ないほど著しい。緒言で述べたように、PP のパーオキサイド処理では分解反応速度が再結合反応速度より速いため、分子量の減少が生じるが、L-PB を混合しても DCP 濃度が低いところでは同様の現象が起こっているものと推定される。低せん断速度において、L-PB 混合量が 5 phr の場合、 η_a は DCP 濃度 0.3 phr で低下し、DCP 濃度 0.6 phr で最高となり、その後 DCP 濃度とともに漸減する。すなわち、架橋に最適の DCP 濃度（この場合、0.6 phr）が存在し、DCP 濃度がそれよりも少なすぎても多すぎても分解反応の寄与が大きくなり η_a が低下する。L-PB が 10 phr の場合、 η_a は DCP 0.6 phr まで急増し、その後はほぼ一定となる。L-PB 濃度が 20 phr の場合、 η_a は DCP 濃度の増加とともに増大

Fig. 7 (b) Change of apparent flow curve with DCP concentration. (PP system, L-PB; 10 phr)

Fig. 7 (c) Change of apparent flow curve with DCP concentration. (PP system, L-PB; 20 phr)

する。本実験のほとんど全ての DCP 濃度およびせん断速度において、L-PB 混合量が多いほど η_a が大きいことから、L-PB 混合量が多いほど、DCP による架橋効率が良いことがわかる。これは Fig. 2 の Charlesby-Pinner プロットにおける p/q の値からも予想されるところである。なお、DCP 処理による増粘効果はせん断速度が低いほど大きく、 10^4 s^{-1} のせん断速度では DCP 処理によりむしろ粘度が低下している。

Fig. 9 にみかけの粘度 η_a のゲル分率依存性を示す。 η_a は 15 wt% 以下のゲル分率で落ちこみがみられ、この落ちこみは L-PB 混合量が少ないほど大きい。これは前述のように、DCP 処理時の再結合反応速度に対する分解速度の優勢による。20~30 wt% 以上のゲル分率で、L-PB 混合量が 5 phr の場合はゲル分率とともに η_a は低下し、L-PB 混合量が 10 phr の場合は、 η_a はゲル分率にほとんど依存せず一定であり、L-PB 混合量が 20 phr の場合は、 η_a はゲル分率とともに増大している。ゾル成分の粘度が L-PB 混合量によらず同じである場合、 η_a とゲル分率の関係は L-PB 混合量によらず一本の曲線に乗るはずであるが、実際にはそうっておらず、大きな傾向として、L-PB 混合量が多いほど η_a は大きくなっている。これらの実験結果から、L-PB 混合量が少ないほどゾル成分の粘度はゲル分率の増加とともに低下していることが推定される。

3.3 末端補正係数

Fig. 10 に PE 系の末端補正係数 ν のみかけのせん断速度 $\dot{\gamma}'_w$ による変化に及ぼす DCP 濃度の影響を示す。 ν は DCP 濃度の増加とともに増大し、DCP 濃度が 0.3 phr で最大となり、その後反転する。低 DCP 濃度では ν は $\dot{\gamma}'_w$ とともに増大するが、高 DCP 濃度になると ν はほとんど $\dot{\gamma}'_w$ により変化せず一定である。

Fig. 11 に PP 系の ν について示す。L-PB 混合量が 5 phr の場合 (Fig. 11(a)), ν は DCP 濃度 0.6 phr で最大となる。低 DCP 濃度では、 ν は $\dot{\gamma}'_w$ とともに増大する傾向を示すが、高 DCP 濃度では ν はほとんど $\dot{\gamma}'_w$ により変化せず、ほぼ一定となる。L-PB 混合量が 10 phr の場合 (Fig. 11(b)), ν は DCP 濃度 0.3 phr で最大となる。0.3 phr の DCP 濃度では ν は $3 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ のせん断速度で極大を示し、極大値は 90 にも達する。通常の熱可塑性樹脂の場合、本実験の Fig. 10 の DCP 無添加の PE および Fig. 11 の U-PP にもみられるように、通常のせん断速度範囲で 20 以下、そしてしばしば 10 以下という ν の値を示し^{30),31)}、本実験で得られた 90 という値は異常に高いといえる。DCP 濃度 3.0 phr の場合、 ν は 10^3 s^{-1} のせん断速度で極小を示す。L-PB 混合量が 20 phr の場合 (Fig. 11(c)), DCP 濃度 0.3~0.6 phr で ν は最大となる。これらの場合、 10^3 s^{-1} のせん断速度で ν は極大を示す。DCP 濃度 3.0 phr の場合、 10^3 s^{-1} のせん断速度で極小を示す。

 Fig. 8 Dependence of apparent viscosity η_a on DCP concentration. (PP system)

 Fig. 9 Dependence of apparent viscosity η_a on gel fraction. (PP system)

Fig. 12 にみかけのせん断速度 $\dot{\gamma}_w' = 10^3 \text{ s}^{-1}$ における ν の DCP 濃度依存性を示す。他の $\dot{\gamma}_w'$ における ν についても、Fig. 12 と類似した傾向を示す。まず PE 系については、0.3 phr 付近の DCP 濃度で極大を示す。Tang ら¹⁷⁾は、0.08 wt% の添加量の 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (t-ブチルパーオキシ) ヘキサンで改質した LLDPE の ν を測定し、 ν はパーオキサイド濃度とともに減少することを報告している。本実験の最低 DCP 濃度は 0.1 phr であり、Tang らの最高パーオキサイド濃度 0.08 wt% より多いが、本実験では DCP 濃度 0 から 0.1 phr の範囲で、 ν は DCP 濃度とともに増大する傾向を示しており、Tang らの結果と逆の傾向を示している。この理由は明らかでない。ただ、Tang らの用いたポリエチレンが LLDPE であるのに対し、本実験のそれは LDPE であること、および Tang らの用いたパーオキサイドが 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (t-ブチルパーオキシ) ヘキサンであるのに対し、本実験のそれは DCP であるという違いはある。Lem と Han¹⁵⁾ は、ゲルの発生しない 0.1 wt% までの添加量の DCP で改質した LDPE は分子量の増加とともに、(特に高分子量域の) 分子量分布の広化が起こることを示しており、熱可塑性樹脂の ν は一般に分子量が大きいほどまた分子量分布が広いほど大きいので³²⁾、本実験の DCP 濃度 0.3 phr までの ν の増大は妥当な結果といえる。PP 系では、L-PB 混合量が 5 phr の場合、DCP 濃度 0.6 phr 付近で、L-PB 混合量が 10 phr の場合、DCP 濃度が 0.3 phr 付近で、また L-PB 混合量が 20 phr の場合、DCP 濃度

 Fig. 10 Effect of DCP concentration on change of the end correction coefficient ν with apparent shear rate $\dot{\gamma}_w'$. (PE system)

が 0.4 phr 付近で、それぞれ ν の極大が生じている。DCP 濃度が 1.0 phr 以上では L-PB 混合量に関係なく ν はほぼ等しく、PE 系より大きい値を示す。

Fig. 13 に $\dot{\gamma}_w' = 10^3 \text{ s}^{-1}$ における ν のゲル分率依存性を示す。PE 系については、ゲル分率 20 wt% 付近で極大を示す。ゲル分率約 20 wt% 以下でのゲル分率の増加に伴う ν の増大は、分子量増加および分子量分布広化あるいはゆるい網目構造の形成によるもの、又ゲル分率約 20 wt% 以上でのゲル分率の増加に伴う ν の減少

Fig. 11 (a) Effect of DCP concentration on change of the end correction coefficient ν with apparent shear rate $\dot{\gamma}_w'$. (PP system, L-PB; 5-phr)

Fig. 11 (b) Effect of DCP concentration on change of the end correction coefficient ν with apparent shear rate $\dot{\gamma}_w'$. (PP system, L-PB; 10 phr)

Fig. 11 (c) Effect of DCP concentration on change of the end correction coefficient ν with apparent shear rate $\dot{\gamma}_w'$. (PP system, L-PB; 20 phr)

は、ゲル粒子の充填剤としての作用によるものと推定される。一般に熱可塑性樹脂に微粉末粒子を充填すると、末端補正係数が減少することはよく知られている^{33)~36)}。またRosenとRodriguez³⁷⁾は、ゲル粒子を充填したポリエチルアクリレート³⁷⁾の弾性回復歪は、ゲル分率の増加とともに減少することを報告している。すなわち、PE系の ν が20 wt%付近のゲル分率で極大を示すのは、分子量の増加および分子量分布の広化あるいはゆるい網目構造の形成による ν の増大と、ゲル粒子の増加による ν の減少との兼ね合いのため生じるものと推定される。PP系では、L-PB混合量が5 phr

Fig. 12 Dependence of the end correction coefficient ν on DCP concentration.

Fig. 13 Dependence of the end correction coefficient ν on gel fraction.

では 30 wt% 付近のゲル分率で、L-PB 混合量が 10 phr では 15 wt% 付近のゲル分率で、そして L-PB 混合量が 20 phr では 40 wt% 付近のゲル分率で、それぞれ ν の極大が生じている。 ν が極大を示すゲル分率および ν の極大値とも L-PB 混合量の増加とともに規則的に変化していない。PP 系の ν に極大が現われるのは、PE 系の場合と同様、分子量増加および分子量分布広化あるいはゆるい網目構造の形成による ν の増大と、ゲル粒子の増加による ν の減少との兼ね合いにより説明できるが、以下の理由により、この他に例えば、不均一相構造の形成の影響も考慮した方がよいであろう。PP 系の ν の極大値は 30~90 と異常に高く、このように高い ν の値は従来の常識から考えて、分子量増加および分子量分布広化によっては説明困難である。不均一相構造がどのようなものであるかは明らかでないが、PP 系では PP 相と PB 相が複雑な不均一構造を形成していることは容易に想像される。50~60 の高い ν の値をとる他の例として、サーモトロピックヒドロキンプロピルセルロースが知られている³⁸⁾。サーモトロピックポリマーはドメイン構造を形成していることはよく知られている。

末端補正係数 ν は毛管流動における弾性の一尺度であるが、式(5)で表される流入圧損失率 P_0/P も弾性の他の尺度である。 P_0/P の DCP 濃度依存性は、Fig. 12 の ν の DCP 濃度依存性とほぼ同じ傾向を示し、 P_0/P のゲル分率依存性も Fig. 13 の ν ゲル分率依存性とほぼ同じ傾向を示す。 ν や P_0/P がゲル分率 15~40 wt% の領域で極大を示すことから、架橋 PE や PP はゲル分率 15~40 wt% の領域で顕著な弾性を示すといえる。この原因は前述のように、分子量増加および分子量分布広化あるいはゆるい網目構造の形成、そして不均一相構造の形成のようなその他の影響による。

3・4 流動の活性化エネルギー

Fig. 14 に一例として、DCP 濃度 0.3 phr の PE のみかけの流動曲線の温度変化を示す。一定せん断速度におけるせん断応力 τ_w' および一定せん断応力におけるせん断速度 $\dot{\gamma}_w'$ は、Arrhenius 式に従う。

$$\tau_w' = A_1 \exp\left(\frac{\Delta H_f}{RT}\right) \quad (8)$$

$$\dot{\gamma}_w' = A_2 \exp\left(\frac{-\Delta H_\tau}{RT}\right) \quad (9)$$

ここで、 A_1 および A_2 は温度に依存しない定数、 R は気体定数、 T は絶対温度であり、 ΔH_f および ΔH_τ はそれぞれ一定せん断速度および一定せん断応力における流動の活性化エネルギーである。

Fig. 15 に、式(8)により求めた ΔH_f のみかけのせん断速度 $\dot{\gamma}_w'$ による変化の DCP 濃度依存性を示す。 ΔH_f は $\dot{\gamma}_w'$ とともに減少し、DCP 濃度が増加するにつれて減少する。

Fig. 16 に、みかけのせん断速度 $\dot{\gamma}_w' = 10^2 \text{ s}^{-1}$ における流動の活性化エネルギー ΔH_f およびみかけのせん断応力 $\tau_w' = 4 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ における流動の活性化エネルギー ΔH_τ の DCP 濃度依存性を示す。 ΔH_f は DCP 濃度とともに減少しており、Narkis¹²⁾ の LDPE の DCP による架橋の結果および Marković ら¹⁴⁾ の HDPE および LDPE の γ 線照射架橋の結果と一致する。一方、 ΔH_τ は DCP 濃度 1 phr 付近で極大を示す。Ferguson と Wright⁹⁾ は、放射線架橋 HDPE について、また Narkis ら¹²⁾ は DCP 架橋 LDPE について、本実験結果とは異なり、 ΔH_τ は架橋度にほとんど依存せずほぼ一定であることを報告している。この

Fig. 14 Temperature change of apparent flow curve.

Fig. 15 Dependence on DCP concentration, of change of flow activation energy at constant shear rate, ΔH_f , with apparent shear rate $\dot{\gamma}_w'$.

違いの理由は明らかでない。

Fig. 17 に、 ΔH_f および ΔH_τ のゲル分率依存性を示す。 ΔH_f は 1.1 wt% のゲル分率で急に減少し、ゲル分率 60 wt% までわずかに減少し、その後ゲル分率 81 wt% までかなり急速に減少する。 ΔH_τ はゲル分率 71 wt% まで直線的に増大し、ゲル分率が 81 wt% になると急激に低下する。

Fig. 16 Dependence on DCP concentration, of flow activation energy at apparent shear rate $\dot{\gamma}_w' = 10^2 \text{ s}^{-1}$, ΔH_γ , and of flow activation energy at apparent shear stress $\tau_w' = 4 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$, ΔH_τ . (PE system)

Fig. 17 Dependence on gel fraction, of flow activation energy at apparent shear rate $\dot{\gamma}_w' = 10^2 \text{ s}^{-1}$, ΔH_γ , and of flow activation energy at apparent shear stress $\tau_w' = 4 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$, ΔH_τ . (PE system)

4. 結 論

LDPE および助剤として L-PB を用いて PP を DCP により架橋し、その毛管流動特性に及ぼす架橋度の影響について検討した。

ゲル分率は DCP 濃度 1 phr まで急増し、その後漸増する。PP 系のゲル分率は L-PB 混合量が多いほど高く、L-PB 混合量が 20 phr の場合、LDPE と同程度のゲル分率を示す。ゲル分率と DCP 濃度の関係は高 DCP 濃度域で修正 Charlesby-Pinner の式で表され、分解速度と架橋速度との比 p/q は 0.35~0.65 の値をとり、PP 系では L-PB 混合量が多いほど小さい。LDPE の p/q は、L-PB 混合量 10 phr の PP 系のそれと同程度の値を示す。

LDPE 系の一定せん断速度における粘度 η_a のゲル分率依存性は、ゲル分率 1.1 wt% まで、分子量増加のため急増し、その後、ゲル分率が充填剤として働き、 $\log \eta_a$ はゲル分率とともに直線的に増大する。 η_a のゲル分率依存性は低せん断速度ほど大きい。PP 系の一定せん断速度における η_a のゲル分率依存性については、L-PB 混合量が 5 phr の場合、ゲル分率約 15 wt% まで、架橋速度に対する分解速度が大きいので、 η_a の落ちこみを示し、ゲル分率約 25 wt% で極大を示した後、ゲル分率の増加とともに漸減する。L-PB 混合量が 20 phr の場合、 η_a はゲル分率の増加とともに増大する。L-PB 混合量が 10 phr の場合、両者の中間的な挙動を示す。末端補正係数 ν は、分子量増加および分子量分布広化あるいはゆるい網目構造形成による ν の増大と、ゲル粒子の増加による ν の減少との兼ね合いから、15~40 wt% のゲル分率で極大を示す。PP 系の場合、 ν の極大値は 30~90 という異常に大きな値を示すことから、この他に例えば、不均一相構造の形成などその他の影響も考慮する必要がある。LDPE 系の一定せん断速度における流動の活性化エネルギー ΔH_γ はゲル分率とともに減少し、一定せん断応力における流動の活性化エネルギー ΔH_τ は、70 wt% 付近のゲル分率で極大を示す。

本研究の発表を許可された徳山曹達(株)に深謝する。

文 献

- 1) 村上謙吉, プラスチックス, **25**(5), 11 (1974).
- 2) 大谷寛治, プラスチックス, **25**(5), 31 (1974).
- 3) 小田英輔, プラスチックス, **25**(5), 53 (1974).
- 4) 相根典男, 中田晋作, 西崎倫義, プラスチックス, **25**(5), 63 (1974).
- 5) 町末男, プラスチックス, **25**(5), 70 (1974).
- 6) 大谷 潔, 轡 義和, プラスチックス, **25**(5), 77 (1974).
- 7) Harper BG, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2**, 363 (1959).
- 8) Harper BG, *J. Appl. Polym. Sci.*, **5**, 601 (1961).
- 9) Ferguson J, Wright B, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 2763 (1965).
- 10) Miltz J, Narkis M, *Polymer*, **9**, 173 (1968).
- 11) Narkis M, Miltz J, *Polym. Eng. Sci.*, **9**, 153 (1969).
- 12) Narkis M, *Makromol. Chem.*, **122**, 267 (1969).
- 13) Narkis M, Miltz J, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 713 (1969).
- 14) Marković V, Gal O, Radak B, Silverman J, *Mod. Plast.*, **56**(10), 53 (1979).
- 15) Lem KW, Han CD, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 1367 (1982).
- 16) García-Rejón A, Manero O, Rangel-Nafaile C, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2941 (1985).

- 17) Tang Y, Tzoganakis C, Hamielec AE, Vlachopoulos J, *Adv. Polym. Tech.*, **9**, 217 (1989).
- 18) Ultsch S, Fritz HG, *Kunststoffe*, **79**, 1051 (1989).
- 19) Kim DH, Kim SC, *Polym. Bul.*, **21**, 401 (1989).
- 20) Robinson AE, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1**, 78 (1962).
- 21) Lenas LP, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **2**, 202 (1963).
- 22) 井本 稔, 箕浦有二, 後藤邦夫, 日本ゴム協会誌, **42**, 921 (1969).
- 23) 井本 稔, 箕浦有二, 後藤邦夫, 日本ゴム協会誌, **42**, 1016 (1969).
- 24) 井本 稔, 箕浦有二, 後藤邦夫, 日本ゴム協会誌, **43**, 29 (1970).
- 25) 岡屋多津郎, 早川公一, 木内光雄, 日本ゴム協会誌, **47**, 697 (1974).
- 26) 須藤一郎, 角 清, 日本特許第944960号 (1979).
- 27) Charlesby A, Pinner SH, *Proc. R. Soc., London*, **A249**, 367 (1959).
- 28) Barton J, *J. Polym. Sci. A-1*, **6**, 1315 (1968).
- 29) Vand V, *J. Phys. Coll. Chem.*, **52**, 277 (1948).
- 30) Ryder LB, *SPE J.*, 1305 (Dec., 1961).
- 31) Arai T, Aoyama H, *Trans. Soc. Rheol.*, **7**, 333 (1963).
- 32) Fujiyama M, Awaya H, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 275 (1972).
- 33) Newman S, Tremontozzi QA, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 3071 (1965).
- 34) 川崎信弘, 山県義則, 大野省太郎, 橋本 勉, 日本ゴム協会誌, **46**, 416 (1973).
- 35) Baguchi AK, Sirkar KK, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 1653 (1979).
- 36) Ramos-DeVelle LF, Aramburo F, *J. Rheol.*, **25**, 379 (1981).
- 37) Rosen SL, Lodriguez F, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 1615 (1965).
- 38) Fujiyama M, *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 67 (1990).