論文

Non-Newtonian Behavior of Low Density Polyethylene Melts

by

Masaharu KUMAZAKI, Isamu SHIGA and Atsushi HASHIMOTO

(Polymer Research Laboratory, Mitsubishi Chemical

Ind. Ltd., Kamoshida, Midori-ku, Yokohama)

Non-Newtonian behavior of low density polyethylene melts was studied at 190°C in a wide range of shear rate $\dot{\gamma}$, namely from 1×10^{-2} to $3 \times 10^3 \text{ sec}^{-1}$. Three types of commercial low density resins were fractionated carefully to obtain sharp fractions of branched polyethylenes, AF, BF and CF series, respectively, and one type of commercial high density resin to obtain a series of linear polyethylenes, HDPE fractions, as reference materials. The weight-average molecular weight of low density polyethylene fractions was determined by light scattering. The melt viscosities η of low and high density polyethylene fractions were measured by using a cone-plate type rheometer in the range of low shear rate and a capillary type rheometer in the range of high shear rate. The zero shear viscosity η_0 of the high density polyethylene fractions was proportional to $M_w^{3.53}$. The zero shear viscosities of two series (AF and BF series) of branched polyethylene fractions were higher than that of the linear polyethylene fractions of the same molecular weight in the range of molecular weight higher than 5×10^4 , while η_0 of the third series (CF series) of branched polyethylene fractions was always lower than that of the linear polyethylene fractions of the same molecular weight. The reduced viscosity η/η_0 of branched polyethylene fractions was not a unique function of $\tau_B \dot{\gamma}$, but was a function of $g_1 \tau_B \dot{\gamma}$. Here τ_B is the Bueche relaxation time and g_1 is the branching index calculated by the Zimm-Kilb equation. The dependence of η/η_0 on the quantity $g_1 \tau_B \dot{\gamma}$ was given by the modified Bueche-Harding equation, $\eta/\eta_0 = 1/[1 + 0.6(g_1 \tau_B \dot{\gamma})^{0.75}]$ for AF and BF series, and by a slightly different form for CF series.

低密度ポリエチレン融液の非ニュートン挙動

熊崎 昌治・志賀 勇・橋本 淳*

(原稿受理：昭和50年1月29日)

1. 緒 言

高分子物質の成形加工性を検討するとき、融液の非ニュートン挙動を明らかにすることは非常に重要な問題であり、最近までに数多くの研究が報告されている。一般に直鎖高分子の非ニュートン挙動は分子量と分子量分布に依存し、分岐高分子においては更に長鎖分岐の種類、数および長さにも依存すると考えられる⁵⁾。

Bueche や Graessley の理論によると、高分子融液の非ニュートン挙動は換算ずり速度と、換算ずり粘度の2つの換算変数で1本のマスターカーブに重ね合せることができる^{9)~11)}。単分散ある

いは多分散直鎖高分子においてはこの事が確認されており、また分岐高分子に関しても検討されている。しかし、長鎖分岐を有する低密度ポリエチレンの分子量分布の狭い試料について、広いずり速度の範囲で検討した報告は少ないように思われる。

われわれは市販低密度ポリエチレンの分別物について、広範囲なずり速度で非ニュートン挙動について検討した。

2. 実 験

2・1 定常ずり粘度の測定

融液の定常ずり粘度の測定において、低ずり速度領域ではコーン・プレート型粘度計（リオン製モデル1205A）を使用した。こ

* 三菱化成工業(株)高分子研究所 横浜市緑区鴨志田町1000

の場合には試料を充てんした後測定終了までかなりの時間を要するので、ポリエチレンの熱劣化を防止するために粘度計全体を窒素シールのボックスに入れた。

高ずり速度領域では、定荷重式毛細管粘度計（島津製作所製高化式フローテスター）を使用した。この場合には直径 D 0.5mm、長さ L 15mm ($L/D=30$) の平型ノズルを使用した。

L/D が30のノズルでは Bagley¹⁾ 法による末端補正が必要でないことをあらかじめ確認し、Rabinowitch²⁾ の式によるずり速度についての非ニュートン粘性の補正のみを行った。

測定温度はすべて 190°C である。

2・2 試料および分子量の測定

実験に使用した試料はチューブラータイプ(1種類)、およびオートクレープタイプ(2種類)の市販低密度ポリエチレン(LDPE)の分別物であり、それぞれ AF, BF, CF シリーズとした。更にフィリップスタイプの市販高密度ポリエチレン(HDPE)分別物も使用した。

分別物はセライト545を担体とし、キシレン-エチルセルソルブ混合溶媒系 126°C で、100g スケールのカラム分別により得た。溶液粘度はテトラリン中、高分子濃度 0.1%、130°C で測定した（一点測定）。HDPE 分別物の粘度平均分子量 M_v は Tung³⁾ の式(1)から求めた。

$$[\eta] = 4.60 \times 10^{-4} M_v^{0.725} \quad (1)$$

Table I に LDPE 分別物の極限粘度数 $[\eta]$ 、重量平均分子量 M_w の値を示す。重量平均分子量 M_w は島津製作所製の光散乱測定装置 PG-21 型により、 α -クロロナフタレン中 125°C で測定した。

3. 結果と考察

3・1 ゼロシアア粘度

Fig. 1 に一例として、LDPE 分別物 AF シリーズの定常ずり粘度 η のずり速度 $\dot{\gamma}$ 依存性を示す。ずり速度がおおよそ $1 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^0$ (sec^{-1}) の範囲はコーン・プレート型粘度計で測定した結果であり、これ以上のずり速度では毛細管粘度計により測定した

Table I. Characterization data and zero shear viscosity of low density polyethylene fractions

Sample	$[\eta]$	$M_w \times 10^{-4} (\text{LS})$	$\eta_0 \times 10^{-4}$, Poise
AF 12	0.63	5.46	0.44
AF 13	0.78	6.21	1.70
AF 14	0.89	7.14	4.6
AF 15	0.94	10.4	17.6
AF 16	1.08	15.4	80
BF 12	0.66	3.65	0.185
BF 13	0.76	5.35	0.65
BF 14	0.83	5.84	1.65
BF 15	0.89	6.94	4.3
BF 16	0.96	8.93	12.0
CF 13	0.74	6.60	0.64
CF 14	0.79	7.58	1.62
CF 15	0.90	11.1	3.9

Fig. 1. Steady shear viscosity versus shear rate of low density polyethylene fractions AF series.

ものである。試料のゼロシアア粘度 η_0 は、すべて Fig. 1 に示すような η と $\dot{\gamma}$ の関係から直接に読み取った。LDPE 分別物の η_0 は Table I にまとめた。

Fig. 2 に LDPE 分別物のゼロシアア粘度 η_0 と分子量 M_w の関係を示す。更に HDPE 分別物の η_0 と M_w の関係も示したが、本研究に用いた HDPE 分別物の M_v は M_w にほぼ等しいと考えられる。HDPE 分別物の η_0 は分子量の 3.53 乗に比例し、Mendelson⁴⁾ らにより得られた結果によく一致する。

長鎖分岐を有する分岐高分子の η_0 は、同一分子量における直鎖高分子の η_0 よりも小さくなると言われている⁷⁾。しかし、ある分子量以上では、ポリブタジエン⁵⁾、ポリ酢酸ビニル⁶⁾ の分岐高分子は同一分子量を有する直鎖高分子に比べ大きな η_0 を示す。長鎖分岐を有すると考えられる LDPE 分別物の場合には Fig. 2 から分かるように同一分子量で、直鎖高分子である HDPE 分別物に比較して、CF シリーズは小さな η_0 を示し、AF, BF シリーズは大きな η_0 を示す。

分岐高分子の粘度が、分子鎖の広がりによって決定されるという Bueche⁷⁾ の理論に従って、分岐指数 g を使用して η_0 を g , M_w の関数として整理することを試みる。(Fig. 3)

Fig. 2. Zero shear viscosity versus molecular weight of high density and low density polyethylene fractions.

Fig. 3. Zero shear viscosity versus g_1M_w or g_2M_w of high density and low density polyethylene fractions.

..... η_0 vs. g_1M_w ,
- · - · - η_0 vs. g_2M_w .

分岐指数 g は Zimm-Stockmayer⁸⁾ により, θ 溶媒中での同一分子量を有する分岐高分子および直鎖高分子の慣性半径の 2 乗平均 $\langle S^2 \rangle_{ob}$, $\langle S^2 \rangle_{ol}$ から式 (2) で定義される量であり, Zimm-Kilb 理論¹⁶⁾¹⁷⁾ および Flory-Fox 理論¹⁸⁾¹⁹⁾ によりそれぞれ式 (3) および (4) の関係が得られている.

$$g = \frac{\langle S^2 \rangle_{ob}}{\langle S^2 \rangle_{ol}} \quad (2)$$

$$g_1^{1/2} = \frac{[\eta]_{ob}}{[\eta]_{ol}} \quad (3)$$

$$g_2^{3/2} = \frac{[\eta]_{ob}}{[\eta]_{ol}} \quad (4)$$

ここで, $[\eta]_{ob}$, $[\eta]_{ol}$ は θ -溶媒中での分岐および直鎖高分子の極限粘度数である.

本研究では g_1 , g_2 は 130°C, テトラリン中での $[\eta]$ から定義されるパラメータで, g としてどちらが正しいかは問題にしない.

Fig. 3 から分かるように LDPE の $\log \eta_0$ は $\log g_1M_w$ と, あるいは $\log g_2M_w$ とほぼ直線関係にあるが, 直線の傾きは 3.4 ~ 3.5 よりも大きく, それぞれ 13.1 および 5.7 である.

Mendelson⁴⁾ らによると, 式 (3) から算出した分岐指数 g_1 を使用したとき, η_0 は g_1M_w の 6.56 乗に比例するが本研究の結果では η_0 は更に大きな g_1M_w 依存性を示す.

3・2 非ニュートン粘性

Bueche⁹⁾ や Graessley¹⁰⁾¹¹⁾ によると, 換算粘度 η/η_0 対ずり速度 $\dot{\gamma}$ の曲線を分子の最長緩和時間 τ を用いて, η/η_0 を $\tau\dot{\gamma}$ に対してプロットすることにより, 1 本のマスターカーブに重ね合わせることができるとされている.

マスターカーブに対して Bueche や Graessley の理論曲線のほか, Sabia¹²⁾ や Bueche, Harding¹³⁾ による半経験式が得られている. 式 (5) が Bueche, Harding による半経験式である.

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1}{1 + 0.6(\tau_B\dot{\gamma})^{0.75}} \quad (5)$$

$$\tau_B = \frac{12\eta_0 M}{\pi^2 \rho RT} \quad (6)$$

ここで, τ_B は Bueche の緩和時間, ρ は絶対温度 T における高分子の密度, R はガス定数, M は分子量である.

Fig. 4. Reduced viscosity η/η_0 versus reduced shear rate $\tau_B\dot{\gamma}$ of fractions AF series.
— calculated by Bueche-Harding's equation.

Fig. 5. The relation between η/η_0 and $\tau'\dot{\gamma}$ of AF series with an arbitrary shift factor τ' .
— by Bueche-Harding's equation,
..... by Graessley's equation for monodisperse polymer.

Fig. 4 は AF シリーズの η/η_0 と $\tau_B\dot{\gamma}$ の関係を示す. Fig. 4 から分かるように, 緩和時間 τ_B を用いたときは η/η_0 と $\dot{\gamma}$ の関係を単一の曲線に重ね合わせることができない. ほかの BF, CF シリーズについても同じである.

τ_B の代りに $\dot{\gamma}$ に関する任意の移動因子 τ' により, AF シリーズの η/η_0 と $\dot{\gamma}$ の関係を式 (5) に重ね合わせたのが Fig. 5 である. ほかのシリーズの場合にも同じように式 (5) に良く重ね合わせることができる. Fig. 5 には比較のために Graessley の単分散高分子に対する理論曲線を破線で示す.

Graessley, Prentice¹⁴⁾ によると, 分岐ポリ酢酸ビニルの非ニュートン挙動は Graessley 理論に一致するとされているが, Fig. 5 から, 長鎖分岐を有する LDPE 分別物の場合には単分散高分子に対する Graessley 理論には一致しない.

Fig. 6 は移動因子 τ' の分子量依存性を示す. τ' の分子量依存性は Fig. 2 の η_0 と M_w の関係に類似しており, τ' を分子の緩和時間に相当する量と考えると, τ' は g_1M_w あるいは g_2M_w のべき乗に比例することが推定される. したがって, $\tau_B\dot{\gamma}$ を $g_1\tau_B\dot{\gamma}$ または $g_2\tau_B\dot{\gamma}$ にかえると η/η_0 対 $\dot{\gamma}$ の曲線を 1 本のマスターカーブで整理できると考えられる.

Fig. 7 は AF シリーズの η/η_0 と $g_2\tau_B\dot{\gamma}$ の関係を示す. この場合は必ずしも良好な重ね合わせはできない. AF, BF, CF シリ

Fig. 6. Shift factor versus molecular weight of low density polyethylene fractions.

Fig. 7. The relation between η/η_0 and $g_2\tau_B\dot{\gamma}$ of fractions AF series.
— by Bueche-Harding's equation.

ーズの η/η_0 を $g_1\tau_B\dot{\gamma}$ に対しプロットしたのが、それぞれ Fig. 8, 9, 10 であり、長鎖分岐の効果を g_2 よりも g_1 で補正した場合の方が、 η/η_0 対 $\dot{\gamma}$ の曲線の重ね合わせは良好であり、更には Bueche, Harding の式 (5) に近い値を示す。Mendelson¹⁵⁾ らは LDPE 分別物の場合にも分岐指数 g_1 のほかに分子量分布に依存するパラメータを用いている。しかし、本研究の結果では分別物の場合には分子量分布に依存するパラメータは必ずしも必要でないと考えられる。

η/η_0 対 $g_1\tau_B\dot{\gamma}$ の関係で重ね合せをしたとき、AF シリーズと BF シリーズのデータは互いによく一致するが、CF シリーズのデータはこれらに厳密には一致しない。これは Fig. 8~Fig. 10 のデータと式 (5) の曲線との一致の程度を比較するとよく分かる。このことは長鎖分岐の影響を単に分岐指数 g_1 で表現したためであり、更に厳密な解析には分岐の種類、長さおよび数などに関する知見が必要と思われる。

本研究に使用した LDPE 分別物の場合には分岐構造に関する知見は十分ではないが、緩和時間 τ_B の代りに、長鎖分岐の影響を考慮した $g_1\tau_B$ を用いることにより、分別物融液の非ニュートン挙動は Bueche, Harding のマスターカーブにほぼ整理できると考えられる。

Fig. 8. The relation between η/η_0 and $g_1\tau_B\dot{\gamma}$ of fractions AF series.
— by Bueche-Harding's equation.

Fig. 9. The relation between η/η_0 and $g_1\tau_B\dot{\gamma}$ of fractions BF series.
— by Bueche-Harding's equation.

Fig. 10. The relation between η/η_0 and $g_1\tau_B\dot{\gamma}$ of fractions CF series.
— by Bueche-Harding's equation.

謝辞 実験を遂行するに当たり、御助力頂いた当研究所の方々並びに酒井昌利氏（現三菱モンサント化成㈱）に対し謝意を表するとともに、本研究の発表を許可された会社当局に感謝いたします。

（昭和49年10月3日、第22回レオロジー討論会にて講演）

参考文献

- 1) Bagley, E.B., *J. Appl. Phys.*, **28**, 624 (1957).

-
- 2) Rabinowitch, B., *Z. Phys. Chem.*, **145**, 1 (1929).
 - 3) Tung, L.H., *J. Polymer Sci.*, **24**, 333 (1957).
 - 4) Mendelson, R.A., W.A. Bowles, and F.L. Finger, *ibid.*, *A-2*, **8**, 105 (1970).
 - 5) Kraus, G., and J.T. Gruver, *ibid.*, **3**, 105 (1965).
 - 6) Long, V.C., G.C. Berry, and L.M. Hobbs, *Polymer*, **5**, 517 (1964).
 - 7) Bueche, F., *J. Chem. Phys.*, **40**, 484 (1964).
 - 8) Zimm, B.H., and W.H. Stockmayer, *ibid.*, **17**, 1301 (1949).
 - 9) Bueche, F., *ibid.*, **20**, 1959 (1952).
 - 10) Graessley, W.W., *ibid.*, **43**, 2696 (1965).
 - 11) Graessley, W.W., *ibid.*, **47**, 1942 (1967).
 - 12) Sabia, R., *J. Appl. Polymer Sci.*, **7**, 347 (1963).
 - 13) Bueche, F., and S.W. Harding, *J. Polymer Sci.*, **32**, 177 (1958).
 - 14) Graessley, W.W., and J.S. Prentice, *ibid.*, *A-2*, **6**, 1887 (1968).
 - 15) Mendelson, R.A., W.A. Bowles, and F.L. Finger, *ibid.*, *A-2*, **8**, 127 (1970).
 - 16) Zimm, B.H., and R.W. Kilb, *ibid.*, **37**, 19 (1959).
 - 17) Kilb, R.W., *ibid.*, **38**, 403 (1959).
 - 18) Flory, P.J., and T.G. Fox, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 1904 (1951).
 - 19) Tremontozzi, Q.A., *J. Polymer Sci.*, **23**, 887 (1957).