回転型レオメーターを利用した温度勾配場における ポリエチレン溶融体の熱拡散の観測

服 部 高 明^{*1}・杉 本 昌 隆^{*2}・小 山 清 人^{*2}

Measurements of Thermal Diffusion Using Rotational Rheometers for Polyethylene Melts in Thermal Gradient Field

Hattori, Takaaki^{*1}/Sugimoto, Masataka^{*2}/Koyama, Kiyohito^{*2}

Thermal diffusion behaviors of molten polyethylene molecules in thermal gradient fields were investigated by using conventional rotational rheometers. When a thermal gradient was given to the sample between parallel plates of a rotational rheometer, the absolute value of the complex viscosity of polyethylene having broad molecular weight distribution decreased with time. The decrease was enhanced at larger temperature gradient. It was confirmed by size exclusion chromatography that the decrease in apparent viscosity is attributed to the diffusion of lower molecular weight fraction to the higher temperature plate. This segregation hardly occurred in polyethylene with narrow molecular weight distribution. The applied oscillatory strain to measure the complex viscosity did not affect this phenomenon.

Keywords : thermal diffusion, molecular weight distribution, polyethylene, rheometer, viscosity

1. 緒 言

熱拡散現象とは、温度勾配が存在する二種類の混合気体あるいは二種類の混合液体系において、混合物の部分的分離がおこる現象であり、一般に、高温領域に軽い分子が集まり、低温領域に重い分子が集まるとされる。また、溶液における熱拡散はソーレ効果とも呼ばれている。

近年、高分子の分子量分布を求める方法としてこの原理を用いた温度勾配フィールドフローフラクシオネーションが実用化されており、カラム内を高分子溶液が流動する際に分子鎖が受けるせん断が小さいことから、高分子量鎖が切断される危険性がなく、カラム内に充填されているポリスチレン多孔質ゲルの間隙を溶液が流れる従来のサイズ排除クロマトグラフィーよりも有効であるとする報告が多々ある^{1)~10)}。このように高分子溶液における熱拡散については多くの検討が行われているものの、高分子溶融体につい

ては Siriprumpoonthum ら¹¹⁾による他はほとんど報告がない。

Siriprumpoonthum らは上下の加熱板に温度差を付した圧縮成形機を用いて加熱時間の異なる 1.5 mm または 3.0 mm のシートを成形し、シート表面から 300 μm の厚さで削り取った試料のゼロせん断粘度を測定することによって、成形時に低分子量成分が高温側表面に偏析することを示した。この場合、現象の時間依存性を観測するためには時間毎の試料作成が必要であること、また、試料採取の厚みがゼロせん断粘度に影響すると予想されることから、熱拡散現象を連続的に精度良く観測することは容易ではない。

そこで筆者らは、熱可塑性樹脂の粘弾性測定に広く用いられている回転型レオメーターを用いて高分子溶融体の熱拡散現象を連続的に観測する方法について検討したのでここに報告する。

2. 実 験

2.1 装置

検討に用いた回転型レオメーターは、Paar Physica 社（現 Anton Paar 社）製 UDS-200, Rheometric Scientific 社（現 T. A. Instruments 社）製 SR-5000 および Rheometric Scientific 社製 ARES である。

図 1(a) に示すように、近年の回転型レオメーターには下部の円板治具はそれに埋め込まれた電気ヒーターで直接加熱し、上部の円錐あるいは円板治具はそれを覆うフード

^{*1} 日本ポリエチレン(株) 研究開発センター
Japan Polyethylene Co. Research & Development Center
川崎市川崎区夜光 2-3-2 (〒210-8548)
2-3-2, Yako, Kawasaki-ku, Kawasaki 210-8548, Japan
Hattori.Takaaki@mm.japanpe.co.jp

^{*2} 山形大学
Yamagata University
米沢市城南 4-3-16 (〒992-8510)
4-3-16, Jonan, Yonezawa, Yamagata 992-8510, Japan
2013. 2. 22 受理

の天面に埋め込まれた電気ヒーターからの輻射によって間接的に加熱する方式が普及してきている。筆者らが用いた UDS-200 および SR-5000 にもこの方式の加熱オプションが用意されており、本研究において UDS-200 では温度コントローラー TC-20 と加熱フード TEK-350 の組み合わせを、SR-5000 ではエレクトリックヒーターと呼ばれる加熱装置を用いた。

一方で、従来からある図 1(b) に示すようなヒートガンを用いた加熱方式では、測定温度に調整されたガス（一般には窒素ガスなどの不活性ガス）を測定治具および試料のあるオープン内に吹き込んで温度制御を行う。筆者らが用いた ARES にはこの加熱方式が用いられている。

一般的に、各種の粘弾性測定は試料内に温度分布がないことを前提としているため、レオメーターの製造元は試料内の温度分布を最小限に抑えるべく加熱装置の開発および調整を行っており、前述の電気ヒーターからの伝熱を用いる方式においては、試料の厚み方向に温度分布が生じないように上部ヒーターの温度を測定温度よりも高く設定していることが一般的である。

ここで、UDS-200 の温度コントローラー TC-20 では、

$$T_{upper} [^{\circ}\text{C}] = (T_{set} [^{\circ}\text{C}] - 23) \frac{a [\%]}{100} + 23 \quad (1)$$

で表される式に従って上部ヒーター、すなわち加熱フード TEK-350 の天面の温度が設定される。\$T_{set}\$ は測定条件として入力する温度であり、\$a\$ が調整すべきパラメーターである。また、SR-5000 では、表 1 に例示するような 4 点の測定温度とそれぞれに対する上部ヒーターの温度増分 \$\Delta T\$ を表す補正テーブルを用いて温度の調整が行われる。補正テーブルには任意の数値を入力することが可能であるが、テーブルで入力されている温度と異なる温度で測定を行う場合に上部ヒーターの温度増分 \$\Delta T\$ をどのように決定しているかは公表されていない。

Fig.1 Typical temperature control systems for rotational rheometers

筆者らはこれらの温度調整パラメーターを変化させることによって意図的に試料の厚み方向、すなわちギャップ間に温度差を与えた上で、その際の複素粘性率の時間変化を測定することによって高分子溶融体中の熱拡散現象を連続的に観測することを試みた。

2.2 試料

本研究には表 2 に示す三種類のポリエチレンを用いた。PE-A、PE-B および PE-C の重合に用いた触媒はそれぞれ酸化クロム触媒、チグラール・ナッタ触媒およびメタロセン触媒であり、密度は共重合するモノマー（1-ヘキセン）の量で制御している。なお、いずれの試料にも一般的な酸化防止剤が処方されている。

3. 結果と考察

UDS-200 を用いて TC-20 の温度調整パラメーター \$a\$ を変化した際に得られる試料 PE-A の複素粘性率の時間変化を図 2 に示す。測定条件は、設定温度 \$190^{\circ}\text{C}\$、窒素雰囲気下、\$25\text{ mm}\phi\$ 平行円板、平行円板間のギャップ \$1\text{ mm}\$、周波数 \$0.16\text{ s}^{-1}\$、ひずみ \$15\%\$ である。測定は 5 分間隔で行ったが、図 2 ではシンボルが見やすいようにデータを間引いてプロットしてある。温度補正パラメーター \$a\$ が \$135\%\$ の場合は、複素粘性率の絶対値 \$|\eta^*|\$ は測定時間内でほぼ一定である。しかし、\$a\$ を小さくすると、\$|\eta^*|\$ は時間とともに減少する。さらに、\$a\$ が小さいほど \$|\eta^*|\$ の低下し始める時間が短くなり、\$a = 110\%\$ の場合においては 1

Table 1 Temperature correction table of SR-5000

Zone	1	2	3	4
Temperature[\$^{\circ}\text{C}\$]	25	100	200	300
\$\Delta T [^{\circ}\text{C}]\$	0	20	34	48

Table 2 PE samples used in this study

Sample	\$M_n \times 10^{-3}\$	\$M_w \times 10^{-3}\$	\$M_w/M_n\$	MFR ^{*1} [dg/min]	Density [kg/m ³]
PE-A	21.1	261	12.4	HL ^{*2} 5	947
PE-B	24.2	164	6.78	0.8	955
PE-C	39.0	84.2	2.16	3.5	898

*1. Weight = 2.16 kg

*2. Weight = 21.6 kg

Fig.2 Time sweeps of \$|\eta^*|\$ for PE-A with various temperature correction parameters of UDS-200 (TC-20)

時間程度で $|\eta^*|$ の明確な低下が起こる．なお，同一の測定条件で ARES を用いて測定を行った場合，図 3 に示すように $|\eta^*|$ は時間に依存せずほぼ一定である．ARES のヒートガンによる加熱方式においては，平行円板間に存在し得る温度勾配は十分に小さいと考えられる．

次に，SR-5000 の温度補正テーブルを表 3 のように設定し，試料 PE-A の $|\eta^*|$ を測定した結果を図 4 に示す．ここで，測定条件は，設定温度 190℃，窒素雰囲気下，25 mmφ 平行円板，平行円板間のギャップ 1 mm，周波数 1 s⁻¹，ひずみ 1 % である．測定は 10 分間隔で行ったが，図 2 と同様にシンボルが見やすいようにデータを間引いてプロットしてある．

温度補正テーブルにおいて，測定温度 200℃ における上部ヒーターの温度増分 ΔT を 20℃ に設定した Case 3 の場合， $|\eta^*|$ は測定時間内でほぼ一定である．しかし，ΔT がそれよりも大きい場合および小さい場合のいずれにおいても $|\eta^*|$ は時間とともに低下し，UDS-200 を用いた場合と

Fig.3 Time sweep of $|\eta^*|$ for PE-A measured by ARES

Table 3 Temperature correction table for SR-5000					
Zone		1	2	3	4
Temperature[℃]		25	100	200	300
Case 1	ΔT [℃]	0	20	34	48
Case 2	ΔT [℃]	0	20	24	48
Case 3	ΔT [℃]	0	10	20	48
Case 4	ΔT [℃]	0	10	10	48

Fig.4 Time sweeps of $|\eta^*|$ for PE-A with various temperature correction parameter sets of SR-5000

類似の現象が確認された．このことから， $|\eta^*|$ の変化は装置固有の現象ではないと考えることができる．

$|\eta^*|$ の低下が認められた試料を測定後に平行円板から除去した際に，上下のどちらか片方の円板にのみ，PE-A よりも明らかに粘度の低いポリエチレンが付着していることが認められた．この低粘度のポリエチレンは，UDS-200 における温度補正パラメーター a が 110% から 135% の実験では全て下部円板に，SR-5000 を用いた実験では，温度補正テーブルが Case 1 および Case 2 の場合には上部円板に，また，Case 4 の場合には下部円板に付着していた．すなわち，上下の円板のうち，より温度の高い方に低粘度のポリエチレンの付着が起っていたこととなる．

SR-5000 を用いて Case 4 にて測定した後に下部円板に付着していたポリエチレンの分子量をサイズ排除クロマトグラフィーで測定したところ，表 4 に示すように，明らかに初期の PE-A よりも分子量が低く，かつ分子量分布が狭いことがわかった．

$|\eta^*|$ の変化が観測されなかった Case 3 よりも上部加熱フッドの設定温度を下げた Case 4 でこの現象が観測されていることから，低粘度のポリエチレンが PE-A の熱分解によって生成したものではないことがわかる．よって，この低分子量物の偏在は，試料の厚み方向に温度勾配が存在したために，熱拡散によって分子量の低い分子が高温側に移動した結果によるものであると考えることができる．

本来，線形粘弾性の測定においては，試料の厚み方向でせん断ひずみが均一であることを前提としているが，このような理由によって $|\eta^*|$ が時間と共に低下する場合，試料は高温側のプレートに近いほど測定条件として入力したひずみよりも大きなひずみを受けていると予想される．従って，高温側のプレート近傍に存在する低分子量成分の真の $|\eta^*|$ は得られた見掛けの値よりもさらに低く，逆に低温側のプレート近傍に存在する成分の真の $|\eta^*|$ は得られた見掛けの値よりもさらに高くなっていると考えられる．

図 5 には UDS-200 を用いて PE-B および PE-C について同様の測定を行った結果を示す．温度補正パラメーター a を 110% に設定した場合，PE-B では PE-A と類似の粘度低下が観測されるが，PE-C においては 7 時間以内では粘度低下は観測されない．これは，PE-C の分子量分布が狭いため，熱拡散による分離が起りにくいことが原因と推測される．また，図 6 に示すとおり，PE-B で測定間隔を 5 分間から 1 時間に変えても $|\eta^*|$ の時間変化は完全に一致する．すなわち， $|\eta^*|$ を測定するために印加する動的歪，すなわち微小な流動は分子の分離を促進していないものと考えられる．

図 7 には温度補正パラメーター a を 135% および 110% として測定した PE-B の線形粘弾性を示す．上下の円板間に温度差があると推測される a=110% の場合においても，

Table 4 Molecular weight characterization of PE			
	Mn × 10 ⁻³	Mw × 10 ⁻³	Mw/Mn
neat PE-A	21.1	261	12.4
stuck PE*	25.0	61.1	2.44

*taken from lower plate after case 4 measurement

Fig.5 Time sweeps of $|\eta^*|$ for PE-A and PE-B with two temperature correction parameters and for PE-C with one temperature correction parameter of UDS-200 (TC-20)

Fig.6 Time sweeps of $|\eta^*|$ for PE-B with different measurement intervals

この測定に要する10分間程度の時間では分子の分離が十分に進まないこと、およびポリエチレンは流動の活性化エネルギーが比較的小さいことから、試料内に温度差の無いと推測される $a=135\%$ と同等の結果が得られたものと考えられる。活性化エネルギーの大きな高分子を測定した場合には線形粘弾性の両データが一致しないことも十分に考えられるが、分子量分布の広い試料の粘弾性を時間掃引することでギャップ間の温度勾配の有無、言い換えれば、このような加熱方式を採用している回転型レオメーターの温度調整が適切であるかを確認することが可能である。

4. 結 言

平行円板に挟まれた溶融ポリエチレンの厚み方向に温度勾配を与えた場合、測定される見掛けの複素粘性率の絶対値が時間とともに低下した。これはポリエチレン中の低分

Fig.7 Linear viscoelasticity for PE-B with two temperature correction parameters of UDS-200 (TC-20)

子量成分が温度の高い円板の方へと移動した結果であることが、実験後に円板に付着していたポリエチレンの分子量測定によって確認された。よって、この低分子量ポリエチレンの移動は温度勾配場における熱拡散に起因していることが推測される。また、この現象は、ポリエチレンの分子量分布が狭い場合には観測されないことがわかった。

参 考 文 献

- 1) Martin, M. and Reynaud, R. : *Anal. Chem.*, **52**, 2293 (1980)
- 2) Kirkland, J. J. and Rementer, S. W. : *Anal. Chem.*, **64**, 904 (1992)
- 3) Lee, D. -W., Heo, W. -H. and Jeon, S. -J. : *J. Korean Chem. Soc.*, **36**, 419 (1992)
- 4) Myers, M. N., Chen, P. and Giddings, J. C. : *ACS Symp. Ser.*, **521**, 47 (1993)
- 5) Lee, H. C. and Chang, T. : *Polymer*, **37**, 5747 (1996)
- 6) Lee, H. C., Chang, T., Harville, S. and Mays, J. W. : *Macromolecules*, **31**, 690 (1998)
- 7) Lee, W., Lee, H. C., Park, T., Chang, T. and Chan, J. Y. : *Polymer*, **40**, 7227 (1999)
- 8) Lee, W., Lee, H. C., Park, T., Chang, T. and Chae, K. H. : *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 320 (2000)
- 9) Chang, T., Lee, W., Lee, H. C., Cho, D. and Park, S. : *Am. Lab.*, **34**, 39 (2002)
- 10) Schimpf, M. E. : *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.*, **25**, 2101 (2002)
- 11) Siriprumpoonthum, M., Mieda, N., Nobukawa, S. and Yamaguchi, M. : *J. Polym. Res.*, **18**, 2449 (2011)