メタロセン触媒を用いたエチレン/ α -オレフィン共重合体のレオロジー

志 熊 治 雄^{*1}・小 山 清 人^{*2}

Rheology of Metallocene Catalyzed Ethylene/ α -Olefin Copolymers

Shikuma, Haruo^{*1}/Koyama, Kiyohito^{*2}

The viscoelastic properties of ethylene/ α -olefin copolymers (LLDPE) produced by the metallocene catalysts have been studied. Effects of long chain branchings and molecular weight distribution on rheological properties were investigated on four types of polymers produced using the different kinds of catalysts. The following conclusions were obtained through two types of polymers produced by CGC (Constrained-Geometric Catalyst) and mono-Cp (mono-Cyclopentadienyl) types. The effect of very long relaxation times based on the long chain branching of the sample obtained by CGC and mono-Cp type appeared in dynamic viscoelastic functions, creep recovery and elongational viscosity. The critical stress in shear flow property of the samples showed much lower stress compared with the polymer having no long chain branching.

Especially, it was found that a long chain branching and a high molecular weight component cause strong effects on the steady state recoverable compliance and elongational viscosity from measuring creep recovery and elongation flow in LLDPE produced using mono-Cp catalyst.

Key words : Viscoelastic properties/Creep recovery/Elongational flow/Ethylene/ α -olefin copolymer/Long branching/Metallocene

1. 緒 言

Kaminsky らによって見出されたメタロセン触媒（シングルサイト触媒）は従来の担持触媒（マルチサイト触媒）に比較して触媒活性が高く、活性点が均一であることから、これまでチーグラマー・ナッタ触媒では重合不可能であったモノマーに対して重合能を発揮している。これにより種々の新規ポリマーがつくり出されている。

特に、エチレン/ α -オレフィン共重合体（LLDPE）では分子量分布が狭く、共重合体の組成分布が均一となる。その為、フィルムの引裂強度・ヒートシール強度等を含む固体物性に優れた性質を示すことが知られている^{1),2)}。一方、分子量分布が狭いために、場合によっては成形加工性面に問題を起こすことがある。これらの課題を解決するために、多段重合法によって分子量分布の制御や分岐を導入する方法を用いて成形性を改良する試みがなされている^{3),4)}。

一般に高圧法により製造される低密度ポリエチレン（LDPE）には、長鎖分岐が存在するため、中・低圧法で製造される高密度ポリエチレン（HDPE）や、線状低密度ポリエチレン（LLDPE）溶融物のレオロジー挙動とは異なった挙動を示すことが知られている^{5)~7)}。

ところが、HDPE においても、重合触媒が異なると長鎖分岐が生成し、LDPE と類似した粘弾性挙動を示すが、すでに報告されている^{8)~10)}。このような傾向は、メタロセン触媒を用いて重合した LLDPE や HDPE の中においても、分子量分布が狭いにもかかわらず、長鎖分岐が導入され、従来のポリマーとは異なった粘弾性挙動を示すことが知られている^{11)~17)}。

本報告では、異なったメタロセン触媒を用いて重合した LLDPE の溶融物について、動的粘弾性、クリープ挙動および伸長流動挙動を測定し、触媒種間の違いが粘弾性挙動に及ぼす影響を詳しく調べた。

2. 実 験

2.1 試料

メタロセン触媒を用いて重合した 3 種（A, B, C の各シリーズ）の LLDPE と担持触媒を用いて重合した 1 種（D）の LLDPE を用いた。代表的な試料のコモノマー種を表 1 に示した。表 1, 2 に示した試料 A シリーズは拘束幾何型触媒（CGC）を用いて重合された市販の LLDPE（Af-

^{*1} 出光石油化学㈱
市原市姉崎海岸 1-1 (〒299-0193)
Idemitsu Petrochemical Co. Ltd.
1-1, Anesaki-Kaigan, Ichihara, Chiba, 299-0193, Japan

^{*2} 山形大学工学部物質工学科
米沢市城南 4-3-16 (〒992-8510)
Department of Materials Science and Engineering,
Yamagata University.
4-3-16, Jonan, Yonezawa, Yamagata, 992-8510, Japan
2000. 12. 1 受理

finity,Engage：溶液法）である。試料BシリーズはモノCp触媒（Cp*Ti(OMe)₃/MAO）を用い、重合条件を変えてトルエン溶媒の65℃で共重合したものである¹⁸⁾。試料CシリーズはビスCp触媒を用いて重合された市販のLLDPE（Exact：気相法）である。試料Dは担持触媒を用いて重合された市販のLLDPE（モアテック：溶液法）である。各試料とも、¹³C-NMRスペクトルの測定を行ったが、ヘキシル基以上の長い鎖状分岐に対応するピークは検出できなかった。

2.2 測定

分子量および分子量分布測定は、Waters社製のGPC/ALC 150 CとTSK社製カラムHM+GMHx2を組合せたGPCにより、溶媒：1,2,4-トリクロロベンゼン、温度：135℃下で測定した。その結果を表1、2に示す。Mw, Mn, Mw/Mnは、それぞれ重量平均分子量、数平均分子量、

Table.1 Molecular characteristic for ethylene/ α -olefin copolymers

Sample	GPC			Shotr branch (n/1000C)	α -olefin copolymer
	Mw	Mn	Mw/Mn		
A 1	6.3×10^4	2.9×10^4	2.2	22	Octene
B 1	10.7×10^4	4.9×10^4	2.2	24	Octene
C 1	8.3×10^4	4.4×10^4	1.9	48	Hexene
D	10.3×10^4	1.8×10^4	5.8	23	Octene

Table.2 Properties of metallocene-catalyzed ethylene/ α -olefin copolymer series

Sample	GPC			η_0 (Pa·s)	τ_m (sec)
	Mw	Mn	Mw/Mn		
A 1	6.3×10^4	2.9×10^4	2.2	1.31×10^4	6.1
A 2	8.5×10^4	4.1×10^4	2.1	1.29×10^4	5.7
A 3	6.2×10^4	2.7×10^4	2.3	2.92×10^3	0.75
A 4	8.1×10^4	3.8×10^4	2.1	8.22×10^3	3.2
A 5	6.5×10^4	3.0×10^4	2.2	3.04×10^3	1.2
A 6	8.5×10^4	4.0×10^4	2.1	1.57×10^4	6.1
A 7	12.2×10^4	6.6×10^4	1.9	1.40×10^4	8.4
A 8	13.5×10^4	7.1×10^4	1.9	2.54×10^4	14.8
A 9	8.1×10^4	4.5×10^4	1.8	2.28×10^4	1.8
A 10	5.3×10^4	2.6×10^4	2.0	5.78×10^2	0.41
A 11	4.2×10^4	2.1×10^4	2.0	2.84×10^2	0.18
A 12	4.2×10^4	2.2×10^4	1.9	3.40×10^2	0.25
B 1	10.7×10^4	4.9×10^4	2.2	1.86×10^5	183.8
B 2	6.0×10^4	2.2×10^4	2.7	2.86×10^3	47.8
B 3	10.0×10^4	2.6×10^4	3.9	1.43×10^4	12.6
B 4	9.4×10^4	3.6×10^4	2.6	8.33×10^3	10.5
B 5	13.8×10^4	3.9×10^4	3.6	2.54×10^4	14.5
B 6	8.4×10^4	3.4×10^4	2.5	4.25×10^3	9.9
B 7	9.4×10^4	4.3×10^4	2.2	9.82×10^3	20.3
C 1	8.3×10^4	4.4×10^4	1.9	4.06×10^3	0.16
C 2	7.8×10^4	3.8×10^4	2.1	3.05×10^3	0.14
C 3	6.9×10^4	3.6×10^4	1.9	1.58×10^3	0.056
C 4	7.2×10^4	3.7×10^4	2.0	2.36×10^3	0.03
C 5	8.2×10^4	4.3×10^4	1.9	3.55×10^3	0.044

分子量分布幅である。表1の各種メタロセン触媒を用いて重合した、代表的な試料A1, B1, C1のMw/Mnは2.2以下と狭い分子量分布を有する。これに反して担持触媒で重合した試料DはMw/Mnが約6と広い。

各試料のコモノマー含量は、日本電子社製のJSK-400を用いて、¹H-NMRの測定（400 MHz、測定温度：130℃、溶媒：1,2,4-トリクロロベンゼン/重ベンゼン）を行って、メチル基、メチレン基のピーク強度比より決定した。

動的粘弾性およびクリープ挙動の測定は、レオメトリック社製のダイナミックストレステオメーター（DSR-II型）を用いて行った。直径2.5 cmの平行平板およびコンプレートを使用した。測定温度範囲は120℃～230℃である。伸長粘度の測定は東洋精機社製のメルテンレオメーター（MI-ER-10）を用いて、温度100℃～140℃の範囲で行った。

3. 結果と考察

3.1 動的粘弾性

図1～2に、それぞれA1, B1, C1, D試料の貯蔵弾性率(G')と損失弾性率(G'')の周波数(ω)依存性曲線を示す。試料C1に関しては、低周波数域において G' が ω の2乗に、 G'' が ω にほぼ比例する流動域が観測され、単分散ポリスチレンの粘弾性挙動と良く類似している¹⁹⁾。Mw/

Fig. 1 Time-temperature superposition of storage (G') and loss (G'') moduli for A 1 and C 1. open symbols, G' ($\circ$, $\triangle$); close symbols, G'' ($\bullet$, $\blacktriangle$)

Fig. 2 Time-temperature superposition of storage (G') and loss (G'') moduli for B 1 and D. open symbols, G' ($\circ$, $\triangle$); close symbols, G'' ($\bullet$, $\blacktriangle$)

Mnが約6と広い試料Dに関しては、低周波数域においてG''が ω にほぼ比例して減少し、G'はそれよりやや大きい傾きを持って減少している。しかし、試料A1, B1については、G'とG''とがほぼ同じ傾きで ω と共に緩やかに減少している。試料A1およびB1は試料Dに比べてMwが大きく変わらずMw/Mnが小さいにもかかわらず、より長い緩和時間を有し、実験の範囲内で弾性的な挙動を示すことがわかる。

3.2 定常流粘度

図3に、メタロセン触媒を用いた試料A1, B1, C1の定常流粘度(η)のせん断速度($\dot{\gamma}$)依存性曲線を示す。各試料とも低せん断速度域で η が一定値を示すニュートン挙動を示している。ここで、 η の $\dot{\gamma}$ 依存性曲線のデータからLine fitにより、各試料のゼロせん断粘度(η_0)を求め、それらの値を表2にまとめた。同様にAシリーズ(A1~A12), Bシリーズ(B1~B7)およびCシリーズ(C1~C5)についても、 η の $\dot{\gamma}$ 依存性曲線から η_0 を求めた。その結果を表2に示した。

η の $\dot{\gamma}$ 依存性曲線はMw, Mw/Mn, 長鎖分岐に左右される。そこで、Mwの影響を除外するために、 η_0 を用いて η の $\dot{\gamma}$ 依存性曲線を整理した。その η/η_0 対 $\dot{\gamma}\eta_0$ 曲線を図4に示した。図において、 η の一定域(ニュートン域)から η が応力に依存し始める変曲点(非ニュートン性が発現する領域)を臨界応力(σ_c)とする。この σ_c も η_0 と同様にLine fitから求めた。試料C1は非ニュートン性が発

Fig.3 Shear rate dependence of the shear viscosity for samples A1, B1 and C1 at 190°C

Fig.4 Calculated viscosity curves at 190°C

現する σ_c が 10^5 Pa付近である。この応力値はCシリーズの全ての試料で変わらなかった。それに対して、Aシリーズ(A1, A2), Bシリーズ(B1, B2)やMw/Mnの広い試料Dでは、 σ_c が 10^3 Paとなり、非ニュートン性が低い応力レベルより発現していることがわかる。ところで、この σ_c はAシリーズで 10^3 Pa付近となり、試料間により大きく変化しなかった。しかし、Bシリーズでは σ_c 値が 10^3 Pa以下になるものが出現した。一般にMwが一定でMw/Mnが同じであれば、同一の σ_c 値を示す。しかし、Mwが増大したり、長鎖分岐が存在したり、Mw/Mnが広くなったりすると σ_c の値が低応力側へ移行することが知られている²⁰⁾。

次に、図3に示した η と $\dot{\gamma}$ 依存性曲線より、非ニュートン性が発現する臨界せん断速度($\dot{\gamma}_c$)から、最長緩和時間(τ_m)を求めることができる²¹⁾。

$$\tau_m \propto \omega_0^{-1} \sim \dot{\gamma}_0^{-1} \quad (1)$$

ここで、 ω_0 と $\dot{\gamma}_0$ は、粘度が η_0 から低下し始める角周波数およびせん断速度の値である。 τ_m は $\dot{\gamma}_c$ の逆数で評価した。 τ_m とGPC法から算出したMwの両対数プロットを図5に示す。Cシリーズに比べ、Aシリーズは傾きが同じ(3.5乗)であるが、同一Mwで比較すると大きい τ_m を示すことがわかる。以下に示す関係式が得られた。

$$\log \tau_m = -16.78 + 3.5 \log Mw \quad (\text{A シリーズ})$$

$$\log \tau_m = -18.25 + 3.5 \log Mw \quad (\text{C シリーズ})$$

これより、Aシリーズの τ_m の増大は長鎖分岐の影響によるものと考えられる。これに反して、BシリーズはAシリーズよりもさらに大きい τ_m を示した。このようにMw/Mnが小さいにもかかわらず、 τ_m が大きいことは、通常のGPC測定では観測されないような高分子量側成分の存在とNMRスペクトルの測定では検出できなかった長鎖分岐の存在を示唆している。

3.3 クリープ挙動

図6には、クリープ実験の模式図を示した。図中の印加応力($\sigma = \sigma_0$)を種々(50, 100, 300, 500, 1000, 5000 Pa)変化させてクリープ挙動を測定し、回復性ひずみ(γ_r)を求めた⁵⁾。ところで、印加応力 σ の時間(図中の応力印加時間: $0 \rightarrow t_0$ に達するまでの時間)は σ に応じて、300, 200, 100, 50, 20, 10 secと変更した。各印加

Fig.5 Relaxation time as a function of weight-average molecular weight at 190°C

した応力 $\sigma(t)$ と時間 t_0 の間は、直線で表わされ定常値に達することを確認した。また、回復挙動から求める γ_r は、印加応力に応じて回復時間 (recovery time) を変化させたが、ほとんどの応力で 1000 sec 以上を要した。得られた回復挙動が定常状態 (回復ひずみ γ_r が一定値となる) に達していることを確認し、Gabriel らが報告している方法⁵⁾により γ_r を求めた。シリーズの代表的な試料について、 σ 対 γ_r の関係を図 7 に示した。各試料とも σ の増大に伴って、 γ_r の値も大きくなることがわかる。また、図中から明らかなように試料 B2, B7 は A1, A3, C1, D に比べ、大きな γ_r を示している。

次に、種々の σ を印加し、ある時間 (t_0) 経過後のクリープ回復挙動 (印加 σ が t_0 で止まり、その後の変形量の回復: 図 6 に示す $t=t'-t_0$ の回復過程) から、各 σ 下の定常コンプライアンス (Je) を求めた。各印加した σ とその際に得られる Je の関係をプロットし、Munstedt ら²²⁾が報告しているように、 σ に対して Je が一定となる値から定常状態コンプライアンス (Je^0) を求めた。図 8 に Je^0 と Mw の関係に整理した結果を示す。試料 C (C1, C2) は Je^0 がほぼ 2×10^{-5} /Pa, 試料 A (A1, A2, A3, A4) は $1 \sim 4 \times 10^{-4}$ /Pa, 試料 B (B2, B3, B6) では、 $3 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-2}$ /Pa の範囲の値を示した。B 試料は他の試料 (A, C シリーズ) に比べ、非常に弾性的な性質を示すポリマーであると言える。ところで、前報²³⁾で B 試料 (表 1, 2 の

Fig. 6 Principle of creep and creep recovery experiments

Fig. 7 Influence of the shear stress on the recoverable strain of the ethylene/ α -olefin copolymers

B1 に対応) は、動的光散乱や分子量分別から高分子量成分が存在しないことを報告した。しかし、B シリーズで Je^0 の値が大きくなる B2, B3, B6 (図 8 にプロットした B シリーズの試料) には、動的光散乱から Mw で 10^7 域の成分が 0.06 ~ 2 % 存在することを観測した。このため、長鎖分岐の他に、高分子量成分の存在も Je^0 に影響していると考えられる。

3.4 伸長粘度挙動

図 9 と 10 は、メタロセン触媒を用いた試料 B1 および C1 のひずみ速度 ($\dot{\epsilon}$) を変えて測定した伸長粘度 (η_E) の時間変化 (t) を示したものである。どの試料についても変形初期時を除けば、線形領域は尾崎らの近似式²⁴⁾を用い

Fig. 8 Plot of steady-state compliance against the weight-average molecular weights

Fig. 9 Time dependence of uniaxial elongational viscosity for B1 at 140°C

Fig. 10 Time dependence of uniaxial elongational viscosity for C1 at 100°C

て、貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' から見積もった伸長粘度曲線 $3\eta^+(t)$ に比較的一致している。

$$\eta^+(t) = t \left[G''(\omega) + 1.12 G''(\omega/2) - 0.200 G'(\omega) \right]_{\omega=1/t} \quad (2)$$

試料 B1 は長鎖分岐に起因するとみられる長時間緩和機構を有する。そのため、 $\eta_E^+(t, \dot{\epsilon})$ が長時間側で $3\eta^+(t)$ より大きくなり立ち上がる。これらの結果は吉川らが報告している HDPE の研究結果^{8), 9)} や Minegishi らの分岐 PS の結果²⁵⁾ と矛盾しない。試料 B1 と同様な伸長粘度挙動が試料 A1 についても観測された。これらは Doerpinghaus らの結果²⁶⁾ と一致した。一方、 M_w/M_n の狭い試料 C1 や M_w/M_n の広い試料 D については、測定範囲内のひずみ速度下で $\eta_E^+(t, \dot{\epsilon})$ の立ち上がりは観測されなかった。特に試料 C1 は、単分散 PS で Takahashi ら²⁷⁾ が報告している挙動に、よく類似している。

以上のことから、A シリーズおよび B シリーズは、C シリーズや試料 D に比べて長鎖分岐に起因する長時間緩和が存在することが推測される。しかし、B シリーズは A シリーズよりも τ_m や γ_r の値が大きく、かつ Je^0 の値も大きい。このことは、B シリーズには長鎖分岐の存在の他に、通常の GPC 測定では、検出されない高分子量成分が存在し、両者の寄与が混在してレオロジー挙動に反映していると考えられる。

4. 結 論

異なるメタロセン触媒で重合されたエチレン/ α -オレフィン共重合体のホールポリマーについて、動的粘弾性とクリープ挙動の測定を行い、以下の結論を得た。

- (1) 拘束幾何型触媒 (CGC) で重合した A シリーズおよびモノ C_b 系のメタロセン触媒で重合された B シリーズには長鎖分岐が導入され、ビス C_b 系触媒で重合した C シリーズに比べ、より長い緩和時間を有した。
- (2) モノ C_b 系触媒で重合した B シリーズは分子量分布が狭いにもかかわらず、 η/η_0 対 $\dot{\gamma}\eta_0$ に補正した曲線において、非ニュートン性が 10^3 Pa 以下の低応力レベルから出現した。
- (3) 特に、モノ C_b 系触媒で重合した B シリーズでは、クリープ挙動から求めた弾性回復ひずみ (γ_r) が非常に大きくなるとともに、定常状態コンプライアンス (Je^0) も大きな値を示した。
- (4) ビス C_b 系触媒で重合した C シリーズのような M_w/M_n が狭い試料では、 $\eta_E^+(t, \dot{\epsilon})$ 曲線に立ち上がりが観測されない。しかし、長鎖分岐に起因する長時間緩和機構を持つ拘束幾何型触媒 (CGC) により重合した A シリーズや長鎖分岐の他に、高分子量成分を含有して長時間緩和機構を持つと考えられるモノ C_b 系触媒で重合した B シリーズでは、共に長時間側で $\eta_E^+(t, \dot{\epsilon})$ の立ち上がりが観測された。

参 考 文 献

- 1) 迫田幸生：プラスチックス, **44**(10), 77 (1993)
- 2) 高橋 守：豊田合成技報, **36**(1), 10 (1994)
- 3) Lue, C. T. Soc.: *Plast. Eng. Annu. Tech. Conf.* **56th**, 2, 1816 (1996)
- 4) 杉本昌隆, 小山清人：工業材料, **47**(12), 49 (1999)
- 5) Gabriel, C., Kaschta, J. and Munstedt, H.: *Rheol. Acta*, **37**(1), 7 (1998)
- 6) Muenstedt, H., Kurzbeck, S., Egersdoerfer, L.: *Rheol. Acta*, **37**(1), 21 (1998)
- 7) Revenu, P., Guillet, J., Carrot, C and Arsac, A.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 1783 (1996)
- 8) 吉川克行, 刀裨明信弘, 茂木義博, 高橋雅興, 升田利史郎：日本レオロジー学会誌, **18**, 80 (1990)
- 9) 吉川克行, 刀裨明信弘, 茂木義博, 高橋雅興, 升田利史郎：日本レオロジー学会誌, **18**, 87 (1990)
- 10) Saeda, S., Yotsuyanagi, J. and Yamaguchi, K.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 277 (1971)
- 11) Vega, J.F., Munoz-Escalona, A., Santamaria, A and Lafueente, R.: *Macromole*, **29**, 960 (1996)
- 12) Kim, Y.S., Chung, C.I., Lai, S.Y. and Hyun, K.S.: *J. Appl. Poly. Sci.*, **59**(1), 125 (1996)
- 13) Lai, S., Plumley, T. A., Butler, T. I., Knight, G. W. and Kao, C. I.: *Soc. Plast. Eng. Annu. Tech. Conf.* **52nd**, 2, 1814 (1994)
- 14) Khare, A., Qin, C., Ling, M. T. K. and Woo, L.: *Soc. Plast. Eng. Annu. Tech. Conf.* **56th**, 2, 2148 (1996)
- 15) Yan, D., Wang, W. J. and Zhu, S.: *Polymer*, **40**(7), 1737 (1999)
- 16) Malmberg, A., Kokko, E., Lehmus, P., Lofgren, B. and Seppa elae, J.V.: *Macromole*, **31**(24), 8448 (1998)
- 17) Vega, J.F. and Santamaria, A., Munoz-Escalona, A. and Lafueente, R.: *Macromole*, **31**(11), 3639 (1998)
- 18) Idemitsu Kosan Co., Ltd.: U. S. Patent No. 5, 739, 225
- 19) William, A. T., Warren, H. B. and Dewey, L. K.: *Macromole*, **26**, 499 (1993)
- 20) Fleissner, M.: *Makromol. Chem. Macromol. Symp*, **61**, 324 (1992)
- 21) 高橋雅興：高分子, **38**(2), 150 (1989)
- 22) Munstedt, H., Kurzbeck, S. and Egersdort, L.: *Rheol. Acta*, **37**(1), 21 (1998)
- 23) 志熊治雄, 小山清人：成形加工, **12**(11), 742 (2000)
- 24) 尾崎邦宏, 村井 朝, 別所信夫, 金鳳植：日本レオロジー学会誌, **4**, 166 (1976)
- 25) Koyama, K. and Minegishi, A.: *Proc. Int. Conf. Adv. Fiber, Mat*, 46 (1999)
- 26) Doerpinghaus, P. J., Wadud, S. E. B. and Baird, D. G.: *Soc. Plast. Eng. Annu. Tech. Conf.* **58th**, 1, 1101 (2000)
- 27) Takahashi, M., Isaki, T., Takigawa, T. and Masuda, T.: *J. Rheol.*, **37**(5), 827 (1993)