

外 94-51

早稲田大学大学院理工学研究科

博 士 論 文 概 要

論 文 題 目

ポリオレフィンの
溶融粘性に関する研究

申 請 者

佐枝 繁

S H I G E R U S A E D A

1994 年 12 月

ポリオレフィンの生産量は年間500万トンに達し、汎用樹脂の主流を占めている。その大部分は成形加工を経て利用されるから、溶融物性の把握や改良が利用技術の重要な項目となる。従って、一次構造と溶融物性、更には製品物性との関係の把握が、優れた性能の樹脂の設計に不可欠であり、本研究の目的も此処にある。

先ず初めに分子量、分子量分布および分岐構造が溶融粘性にどの様な影響を及ぼすかを、直鎖の単分散試料を用いて検討した結果、ポリエチレン、ポリプロピレンは共に零せん断粘度(η_0)が分子量の3.4乗に比例することが証明された。これを基準にしてメチル、エチルなどの短鎖分岐、星型、不規則な長鎖分岐の影響について考察し、興味ある多くの知見を得た。

またポリエチレンの欠点である環境応力亀裂(ESC)と分岐構造の関係を考察し、微視的には束縛分子(tie-molecule)が非常にゆっくり引抜かれる延性破壊に外ならないことを明らかにした。この現象は短鎖分岐と η_0 の相関と非常によく整合する。なおこの間に ESC の新しい精度の良い測定法を開発した。

粘度とずり速度との相関は、分子量分布に関係なく Graessley 式により説明できる。したがって分子量分布を与えるとポリマープレンドを行う際の粘度とずり速度の関係についてのシミュレーションが可能となる。この結果、物性と加工性を両立させるには、なるべく分子量の離れた成分の混合が理想となることが示唆されたので、これを可能とするため新しい方法、ノズルブレンド法が開発されるに至った。これにより従来不可能であった粘度が非常に異なった成分同士を低エネルギーで容易にブレンドすることができるよう成了った。

以上述べたように、分子量分布、短鎖および長鎖分岐の情報を基礎として、數種類のポリマーの混合により所望の製品物性、加工特性を持った樹脂を設計することが可能となった研究開発の経緯をまとめた。

本論文は7章より構成され、第1章は本研究の目的と意義と応用への期待、得られた主な結果を概括した。

第2章では分子量分布の測定および単分散試料の作成法について述べた。ポリマーの1次構造と溶融粘性の関係を把握するには、正確な分子量分布を知り、且つ、分子量分布のもたらす因子を消去して構造の効果を知るために単分散の試料が必須となる。さらに分岐の均一性も要求される。

申請者は従来法の非能率を改良し、約2時間で処理が出来る小型金属カラム分別装置を開発した。各種ポリエチレンおよびポリプロピレンの分子量分布測定の過程で、カラム分別がポリマーの溶解平衡だけでなく拡散速度の差をも利用した分別法であることを見いだし、従って溶媒流速を高めた方が分別効率が向上すると云う当時の常識と異なる知見が確立された。

次に大量の単分散試料を得る目的で大型カラム分別装置を作成した。ポリエチレンについては250g、ポリプロピレンについては150gの分別が可能であり、 M_w/M_n が約1.2の単分散試料を大量に得ることが出来た。分岐を有する試料については結晶度分別のための装置を開発し、大型カラム分別で得られた分別区分をさらに分岐度で Cross Fractionation した。

第3章は零せん断粘度(η_0)と分子量、分岐構造との関係をまとめた。直鎖のポリエチレンとポリプロピレンについて、 η_0 と分子量の関係は3.4乗則が成立することを確かめた。 $(\eta_0 = KM^{3.4} K \text{は定数})$ これに対して当時まで粘度に影響しないとされて来たエチル分岐の単分散ポリエチレンでは同一鎖長の直鎖ポリエチレンよりも高い粘度を示すことが明かとなった。この現象は高分子鎖が、"からみあい"点を滑り抜ける際の抵抗の差に基づくと推定される。メチル分岐では粘度に殆ど影響しない。

星型をポリマーの混在するポリエチレンでは、分子量増大に伴い直鎖試料の値から大きく外れ異常な高粘性を示すようになる。また、不規則な長鎖分岐と同時に短鎖分岐を持つとされる高圧法ポリエチレン分別区分では、直鎖と比較して高分子側で低粘性を観測した。つまり同じ長鎖分岐でも星型、不規則型により、"からみあい"の様相が異なると推定される。

第4章では高密度ポリエチレンとその共重合体のESCについて検討した。始めにESC測定法について検討し、従来の欠点を改良して独自に新しい測定方法を確立した。この結果当時測定誤差数百%と言われていたものを10%程度に向上させることに成功、組成物のESCに加成性が成立することを明確にした。

次にESC発生機構について検討、ESC値とはクラック発生までの時間を測っているのではなく、クラックの成長速度を測っているものである事が明らかにした。また形態観察の状況を考察すると、まず非常に微少なクラックが発生し、次第に成長して肉眼でも見えるようなクラックとなりさらに成長して製品の破壊につながっていることが判った。

さらに分岐構造との関連について検討した結果、先のESC値の加成性を適用、高分子量成分の寄与が圧倒的に大きいこと、また同じ高分子成分でも短鎖分岐によって飛躍的に ESC が向上することを見いだした。これらの現象は ESC が tie-molecule 支配であり、分子引き抜きに対する抵抗力によると説明できる。即ち、これら tie-molecule が常温で非晶部をすり抜けるための抵抗、すなわち粘度によって抵抗力が決まる事になる。この現象は前節で述べた短鎖分岐のポリマー粘度が直鎖より高い現象から説明できる。これらを総合して、高 ESC、高剛性かつ適度な加工性を持つ樹脂の分子設計が具体的に可能となる。

第5章は粘度とずり速度の相関を考察した。Graessley(1967年)によって提案された“からみ合い”を基礎とする計算は、ある分子量分布を前提としたずり速度と粘度の相関が計算できる。ポリエチレンとポリプロピレンについて、分別区分から市販樹脂に至る極めて広い範囲の分子量分布に亘りこのGraessley式の適合性を検討した結果、約4桁にわたる広い範囲のずり速度の変化に対し、実験と計算値がよく一致する。つまり、特別な分子間力が無い限り、粘度のずり速度依存性は分子量分布の形によってほぼ一義的に決まる事が確認された。

第6章では分子量分布と加工性に関するシミュレーションを行った。一般には物性は重量平均分子量 M_w に対応することが知られているが、 M_w が大きくなると粘度上昇のため加工性は悪くなる。また M_w を一定にして考えれば、分子量分布を広くした方がずり速度依存性が大きくなるため加工時の粘度が低下し加工性は向上する事になる。

Graessley式が実験とよく一致するので、これをブレンドのシミュレーションに用い、物性のパラメーターとして M_w を設定すると、どの様な分子量分布を持つ構成要素をどの様な比率で混合すると理想の加工特性が得られるかの予想が可能となる。

第7章は円錐状のノズルを用いた混合方法(Nozzle Blend法)について述べた。上述のシミュレーションから、一定 M_w に対し、離れた分子量成分の混合が有利と推定される。しかし、現実のバンパリーミキサー、二軸インテンシブミキサー等の混合装置では限界があり、分子量の極端に離れた物質系の混合は不可能である。

そこで新しい型の混合装置の開発に成功したが、この原理は極端に粘度の違うポリマーを浅いテー一角の付いたノズルに圧入すると、粘度の高い高分子成分がしだいに延伸され、表面積が拡大、ノズルの出口で起る乱流のため、均一に混合されるのである。この方法によれば、入口と出口の直径の比を大きく取ることで従来不可能であった極端に粘度の違う成分の混合が出来る。またこの方法は比エネルギー即ち、粘性ロスが少ないため発熱が小さく、したがって混合に要するエネルギーを低下させる事ができ経済的に利点が大きい。

以上のように本研究ではポリオレフィンに関する、粘性挙動についての詳細な観測から、基礎科学を応用技術に結合させる研究をまとめたもので、基礎的なパラメーターを用い要求される製品物性に応じて可成りの分子設計が可能であるとの、また、ポリマーブレンドで製品化可能であることを明らかにすることができた。