HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	低密度線状ポリエチレンの力学緩和
Author(s)	柿崎，磨恵子；岩崎，肇；秀島，光夫
Citation	北海道大學工學部研究報告，125，145-154
Issue Date	1985-03-29
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41921
Type	departmental bulletin paper
File Information	125_145-154.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北海道大学工学部研究報告
第125号（昭和60年）

Bulletin of the Faculty of Engineering,
Hokkaido University. No. 125 (1985)

低密度線状ポリエチレンの力学緩和

柿崎磨恵子　岩崎肇*　秀島光夫

（昭和59年11月30日受理）

Mechanical Relaxations in Linear Low-Density Polyethylene

Maeko KAKIZAKI, Hajime IWASAKI and Teruo HIDESHIMA

(Received November 30, 1984)

Abstract

Storage and loss moduli for two samples of linear low-density polyethylene, LLDPE, and a sample of branched polyethylene, which have 14.6 ethyl branches, 13.4 hexyl branches and 13.1 short-chain branches per 1000 carbon atoms respectively, are measured and compared with each other and with those for linear polyethylene in the temperature range from ca. −170°C to ca. 80°C.

Four relaxations are observed in temperature dependence of storage and loss moduli for LLDPE as in that for branched polyethylene and named α, β, γ_1 and γ_2 in the order of the descending temperature. The frequency-temperature positions and activation energies for these processes and relaxation spectra for α, β and γ_1 processes are determined and compared with those for branched polyethylene and found to be in good agreement with the latter.

The intensity of relaxation for the β process increases in parallel with that for the γ_1 process as the length of branch and (1−crystallinity) increase in all the samples investigated. This fact suggests that these two processes are caused by the same amorphous molecular chains and the amount of such chains increases with the increase in the length of branches and (1−crystallinity).

1. 緒　　言

ポリエチレンは実用上もっとも重要な高分子物質の一つであるが，化学構造が単純なので高分子の構造と物性の基礎的研究におけるモデルポリマーとしても重要で，従来多くの研究が行なわれてきた。とくに固体状態における力学的性質は高分子物性の中でももっとも基本的な研究対象の一つであるため，早くからとり上げられ発表された論文の数も非常に多い[1]。

しかし研究が進むにつれて，ポリエチレン固体の物性が当初予想されたような単純なものではないことが次第に明かになってきた。その主な原因はポリエチレンがもっとも結晶しやすいポリマーであるとはいえ，やはり結晶相のほかに無定形相が必ず存在する混合系であることにあるが，さらに分子内に種々の長さの分岐鎖が存在し，これが物性を複雑にしていることにもよる。

応用物理学科　応用物性学第二講座
＊現在　ビクター音楽産業株式会社

ポリエチレンの物性の研究はまず初めに合成された分岐の多い高圧法ポリエチレンについて行なわれたが，その後低圧法，中圧法により分岐の少ない線状ポリエチレン（LPE）が作られるに及んで主流がLPEを対象にする研究に移り，分岐ポリエチレン(BPE)に関する研究は実用的なもの以外は少なくなった。モデルポリマーとしてはなるべく分子形態の単純なものが望ましいので，この傾向は自然の結果ではあったが，LPEの物性がBPEのそれと対比されることによって一層明かになるという点が見逃されていたように思われる。従来の多くの研究の視点はLPEの物性を基準とし，BPEのそれはLPEの特別の場合として考えようとするものであったといえよう。

これに対して我々は従来行なってきたポリエチレンの力学物性に関する一連の研究に基いてその逆の視点をとり，BPEの物性の分岐度依存性から，LPEを分岐の少なくなった極限と見なすとポリエチレンの力学物性について見通しがよくなることを明かにした[2)~5)]。ポリエチレンには広幅核磁気共鳴吸収の実験から知られているように多くの分子運動モードが存在し[6)~11)]，これ等に対応して力学的性質にも誘電的性質[11)]（酸化により極性を付与して測定する。）にも多数の緩和域が現れるが，LPEを含めて種々の分岐度の試料について組織的な研究を行なうと，各緩和機構の分岐度依存性の差異によってそれぞれの試料に現れる緩和域の相対的位置や緩和強度が異なり，分子運動と緩和の総体的な把握が容易になるのである。

しかしながらこれ等の研究で用いた試料はいずれも分岐度のみが知られており，分岐鎖の長さについては十分なデータが与えられていなかった。従来の研究によるとこれ等の分岐鎖はエチル分岐ないしブチル分岐程度の長さのものが主であるとされている。しかしその反面いわゆる長鎖分岐の存在とその物性に与える影響については十分明かでなく，このことが従来の研究では常に問題として残されてきた。

これに対して最近共重合法によって種々の既知の長さの分岐をもったポリエチレンが合成されるようになり，これ等のポリマーの物性を調べることによってBPEに関する従来の研究結果を裏づけるとともに，分岐鎖の物性に及ぼす影響についてさらに進んだ研究を行ない得る可能性が生じてきた[12)]。これ等の新しいポリエチレンでは分岐鎖の数と長さを色々に変えたものが作られるが，一般に比較的分岐度が小さくLPEに近いものと見なされるので，分岐の存在による密度の低下にのみ着目して低密度線状ポリエチレン（LLDPE）という名で呼ばれている。

本論文では分岐度と結晶化度がほぼ等しく分岐鎖長の異なる二つのLLDPE試料，および参照のためにこれ等と類以の分岐度をもち結晶化度の異なるBPE試料を用いて，力学的性質の温度変化に現れるロスパターンを観測し，先に報告した種々のポリエチレンに対する緩和地図および各緩和過程に対する緩和スペクトルと比較することによって，LLDPEの各緩和機構の同定を行なうとともに，各緩和過程に対する分岐鎖長，結晶化度等の影響を検討する。

2. 実　　験

2．1 試　　料

用いた試料は主鎖炭素原子1,000個当りの分岐の数で表した分岐度と結晶化度がほぼ等しくて，分岐鎖長がエチル基およびヘキシル基に相当する長さをもつ2種類のLLDPEと，これ等と類似した分岐度をもち結晶化度の異なるBPEである。LLDPEは昭和電工から供与された試料を用いた。BPEは先に報告した捩り応力緩和の実験[4)5)]に使用したものと同じであるが，その長鎖分岐に関するデータはない。短鎖分岐としてはエチル分岐ないしブチル分岐程度のものが大半と

Table.1 Physical characteristics of samples

sample	number of branches per 1000 carbon atoms	density (g/cm^3)	crystallinity (wt. %)
LLDPE, ethyl	14.6	0.920	46
LLDPE, hexyl	13.4	0.917	44
BPE	13.1	0.936	56

考えられている。これ等の試料の分岐度，密度および結晶化度の値を Table1 に示した。分岐度は LLDPE については C^{13}NMR のデータ，BPE については赤外吸収のデータから求められ，密度は LLDPE については23°C で密度勾配管法，BPE については20°C で浮沈法によってそれぞれ求められた。結晶化度は比容の値を用いて計算により求めた。これ等の試料はいずれもホットプレスを用いて厚さ約0.11cm，長さ約11cm の板状に成型した。

2．2 測　　定

試験片として各試料につきほぼ同様の寸法のものが得られたので，力学的性質のもっとも単純な測定法として2点支持両端自由たわみ振動共振法を利用し，複素ヤング率の温度変化を測定した。複素ヤング率の実数部（貯蔵ヤング率）E′，虚数部（損失ヤング率）E″はそれぞれよく知られている次の関係式から算出した。

$$E' = \frac{48\pi^2 l^4}{a^4 d^2}\rho\left(f_r^2 + \frac{1}{8}\Delta f_r^2\right) \tag{1}$$

$$E'' = \frac{48\pi^2 l^4}{a^4 d^2}\rho f_r \Delta f_r \tag{2}$$

ここで f_r は共振周波数，Δf_r は共振の半価幅，l，d はそれぞれ試験片の長さと厚さ，ρ は密度である。基本振動のみを観測したので定数 a はこれに対する値4.73を用いた。

試料の温度は測定装置の本体を密閉したガラス容器に納め，これを液体恒温槽内に浸すことによって制御した。測定は低温側から始め，まず液体窒素とドライアイスを用いて恒温槽の温度を－170°C 付近まで下げて測定し，その後は温度の自然上昇に応じて室温付近まで各温度で測定を行なった。室温より高い温度域に対しては恒温槽に水を入れ，その温度を制御しつつ測定した。全体としての測定温度域は－170°C 付近から80°C 付近にわたっている。測定中の温度変化は1°以内である。

3．実験結果と検討

まず BPE についての測定結果を図1に示す。比較のため Wolf[13] により報告されている $1H_z$ 程度の振り振動による複素剛性率のデータを掲げてある。BPE，LPE ともに4つの緩和域が認められ，貯蔵弾性率では階段状の変化，損失弾性率ではピークが観測される。ヤング率と剛性率の違い，および測定周波数の違いはあるが，全体としてのロスパターンはたがいによく似ている。慣例により各緩和域に高温側から α_1，β，γ_1，γ_2 と名づけることにする[4)5)]。先に報告したように，さらに高温側にもう一つ α_2 と名づけられた緩和域が存在する筈であるが[5]，本研究ではこれには触れないことにする。従来の研究[2)~11)]によれば，α_1 はラメラ状結晶の表面層を構成して運動する準無定形分子鎖を介して，結晶間に生ずる界面すべり変形にもとづく緩和，β はラメラ間に存在す

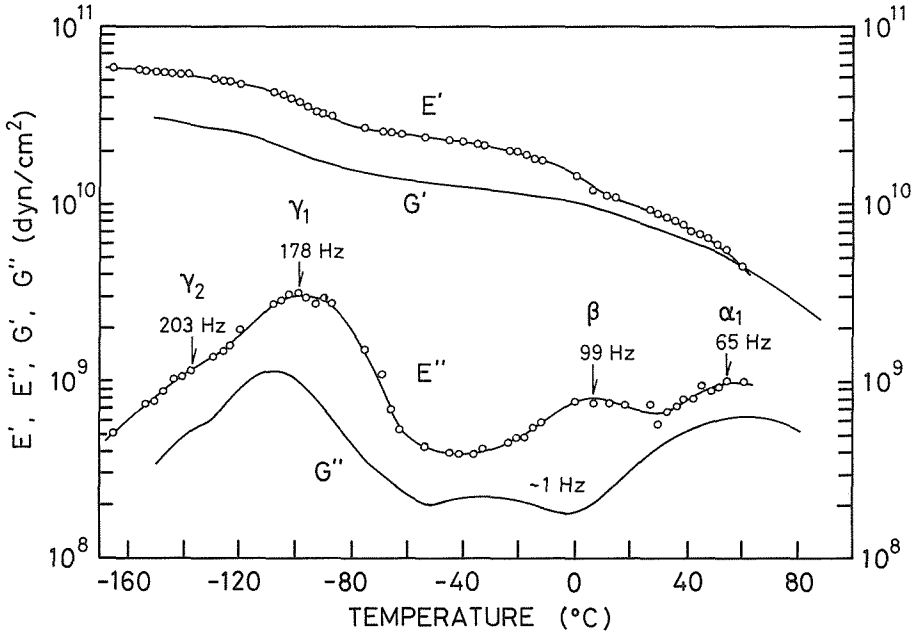

Fig.1 Storage and loss moduli for two kinds of polyethylene plotted against temperature : circles, for complex Young's modulus of branched polyethylene with 13.1 short-chain branches/1000C, frequencies at the loss peaks are indicated ; solid curve, for complex shear modulus of linear polyethylene measured at ca. 1 H_z by Wolf[13].

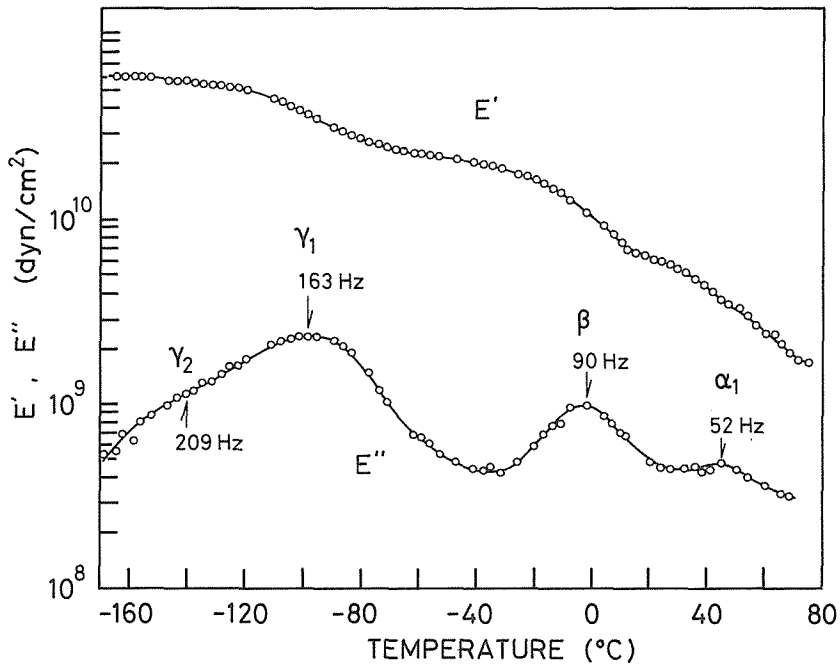

Fig.2 Storage and loss Young's molduli plotted against temperature for LLDPE with 14.6 ethyl branches/1000C, frequencies at the loss peaks are indicated.

る無定形分子鎖のミクロブラウン運動にもとずく緩和，γ_1はβに寄与する無定形分子鎖が行なう局所運動による緩和，γ_2はα_1に寄与する準無定形分子鎖の局所運動にる緩和とされている。

つぎにLLDPEについてエチル分岐をもつ試料の複素ヤング率の測定結果を図2に，ヘキシル分岐をもつ試料のそれを図3にそれぞれ掲げる。これ等の試料においても4つの緩和域が認められるが，BPE, LPEと同様の命名を行なうと，著しく異なる点はLLDPEのβピークが前二者に比べて大きいことである。図1のLPE試料については原論文中に記載がないが，通常の場合から考えて分岐度1～2，結晶化度80～85%程度のものと思われる。試料の特性や測定周波数も異なり，また剛性率のデータであるから，LPEについては定量的な比較には問題があるが，急冷してBPEと同程度の結晶化度になったLPEのβピークもあまり大きくないことが報告されているので[14]，βピークの大きさの順は図に見られる通りであろう。

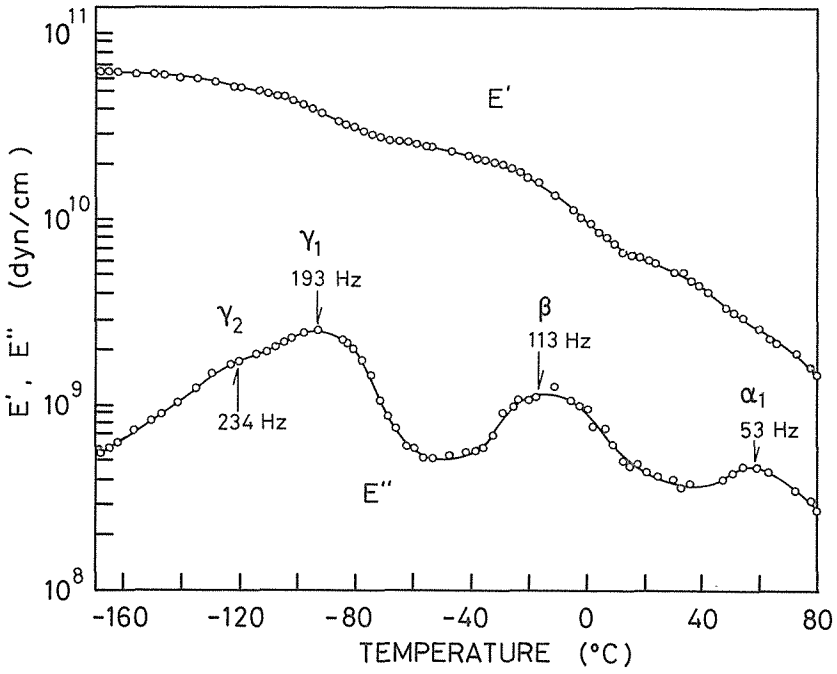

Fig.3 Storage and loss Young's moduli plotted against temperature for LLDPE with 13.4 hexyl branches/1000C, frequencies at the loss peaks are indicated.

LLDPEに現れる4つの緩和の機構がBPE, LPEで同じ名称をもつものと同じであるというためには，緩和域の温度位置が似ているというだけでは必ずしも十分でない。真に対応するか否かを吟味するためには，まず緩和地図上の位置を調べる必要がある。図4はLLDPEの4つの緩和域における損失ヤング率のピークの温度周波数位置を，先に報告したポリエチレンの損失剛性率の緩和地図上[4)5)]に書き入れたものである。またこの図には今回求めたBPEの損失ヤング率の各ピークの位置も書き入れてある。この図で見るとLLDPEおよびBPEの損失ヤング率に現れる緩和域は緩和地図上で同名の緩和域によく対応しているので，同じ緩和機構に起因するものと見てよい一つの根拠が得られる。

つぎに緩和機構の同定のための別の手段として，それぞれの緩和域における損失弾性率の周波数変化の形（緩和スペクトルの形に対応する。）の比較を行なってみる。図4から各緩和過程の温

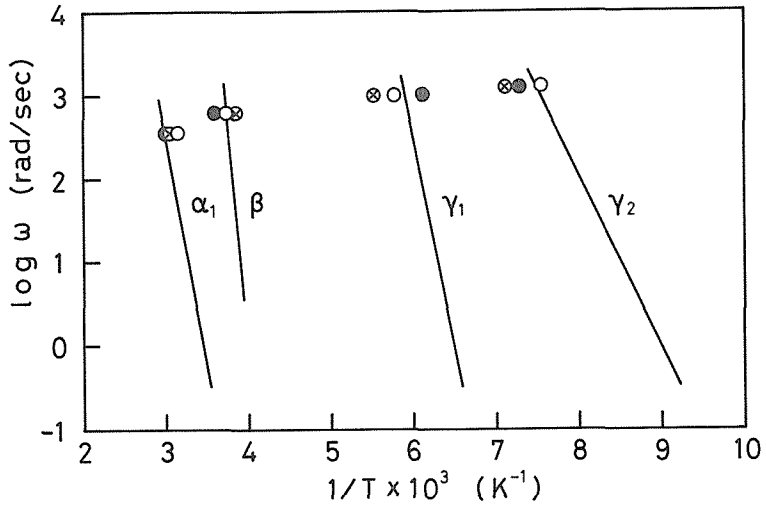

Fig.4 Relaxation map for α_1, β, γ_1 and γ_2 processes in three samples of polyethylene; open circles, for LLDPE with 14.6 ethyl branches/1000C; crossed circles, for LLDPE with 13.4 hexyl branches/1000C; closed circles, for branched polyethylene with 13.1 short-chain branches/1000C; solid lines, for the data reported before.[4,5]

度依存性は少くともこの範囲では一定の活性化エネルギー ΔH をもつアーレニウス型と見なせるので，緩和時間 τ を $\tau \propto exp(\Delta H/RT)$（$R$ は気体定数）の形に書くと，温度の逆数 $1/T$ を $log\tau$ に対応させることができる。τ_m を損失弾性率極大の温度における τ の値とし，E''_m を E'' の極大の値とすると，E''/E''_m を $log(\tau/\tau_m)$ に対してプロットすることにより，図1，2，3のデータを $log\tau$ を変数とする時間変化，すなわち周波数変化に対応する形に書き直して比較することができる。図5 (a)，5 (b) および6 (a) にそれぞれ α_1，γ_1 および β 緩和についてこのようなプロットを行なった結果を示してある。この際活性化エネルギーの値としては，α_1，γ_1，β の各プロセスに対しそれぞれ $29Kcal/mol$，$22Kcal/mol$，および $34Kcal/mol$ を用いた。なお図1の LPE のデータはここではとり上げない。

図5 (a)，5 (b) の実線は損失剛性率 G'' とその極大値 G''_m との比で，先に報告した緩和剛性率の時間変化から求めた α_1，および γ_1 緩和の緩和スペクトル[4),5)]を用いて計算した。β 緩和については，対応する剛性率関係のデータが得られていないので，それとの比較は行なえない。先に報告したように，緩和剛性率から求めた各緩和過程に対する緩和スペクトルの形（損失剛性率の周波数ないし緩和時間に対する変化に対応する。）は結晶化度や分岐度によらず一定であるから，緩和機構の同定に便利である。図5 (a)，5 (b)，6 (a) で見ると，LLDPE と BPE の α_1，γ_1 および β 緩和に対する損失ヤング率の緩和時間に対する変化の形，したがってその緩和スペクトルの形は結晶化度および分岐鎖長によらずたがいによく一致し，また α_1 と γ_1 ではヤング率と剛性率の違いや温度変化から求めたものと時間ないし周波数変化から求めたものの違いにもよらず，よく一致することがわかる。

上述のように，β 緩和については損失剛性率の緩和時間に対する変化と比較することはできないが，BPE の損失誘電率の周波数変化[15)]が求められているので，それとの比較を行なってみた。この BPE 試料は炭素原子1,000個当りの分岐数が29で，いま問題にしている BPE 試料とは分岐

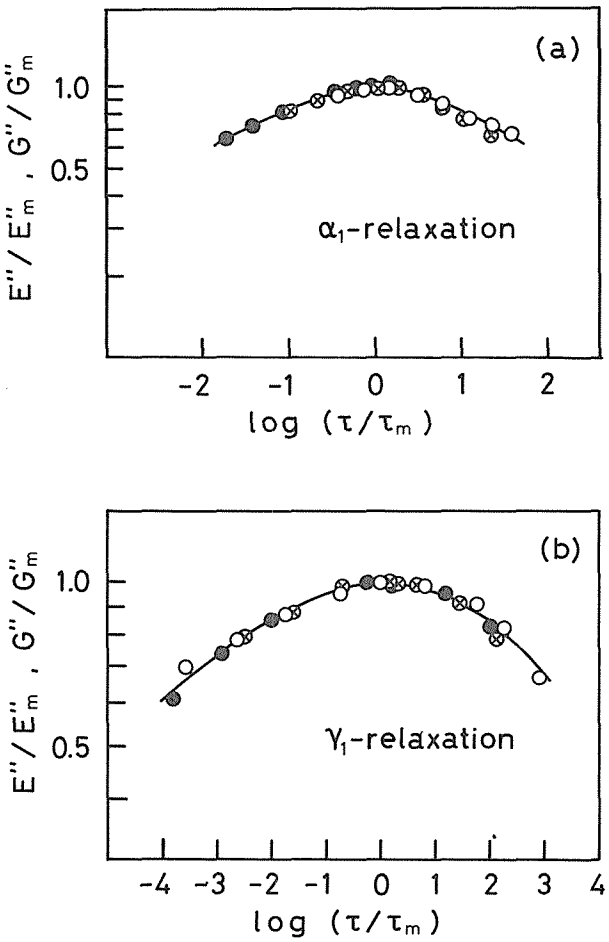

Fig.5 Plots of loss modulus normalized by its maximum vs. logarithm of relaxation time normalized by its value at the loss maximum for (a) α_1-relaxation and (b) γ_1-relaxation: open circles, for loss Young's modulus of LLDPE with 14.6 ethyl branches/1000C; crossed circles, for loss Young's modulus of LLDPE with 13.4 hexyl branches/1000C: closed circles, for loss Young's modulus of branched polyethylene with 13.1 short-chain branches/1000C; solid curve, for loss shear modulus calculated from shear relaxation spectrum for polyethylene.

度がやや異なるが，損失誘電率の周波数変化や誘電緩和スペクトルの形も分岐度等によらないようであり，また γ_1，γ_2については力学緩和スペクトルと誘電緩和スペクトルの形がよく一致することが知られているので[10]，この比較も緩和機構同定のための一助になるものと思われる。ただし損失誘電率は力学緩和で言えば損失コンプライアンスに相当するので，複素ヤング率のデータから損失コンプライアンスを計算して比較を行なった。その結果を図6 (b) に示す。図6 (a) で3種類の試料のデータの間によい一致が見られるので，図6 (b)ではヘキシル分岐をもつLLDPEのデータのみ比較に用いた。両者の一致は良好である。

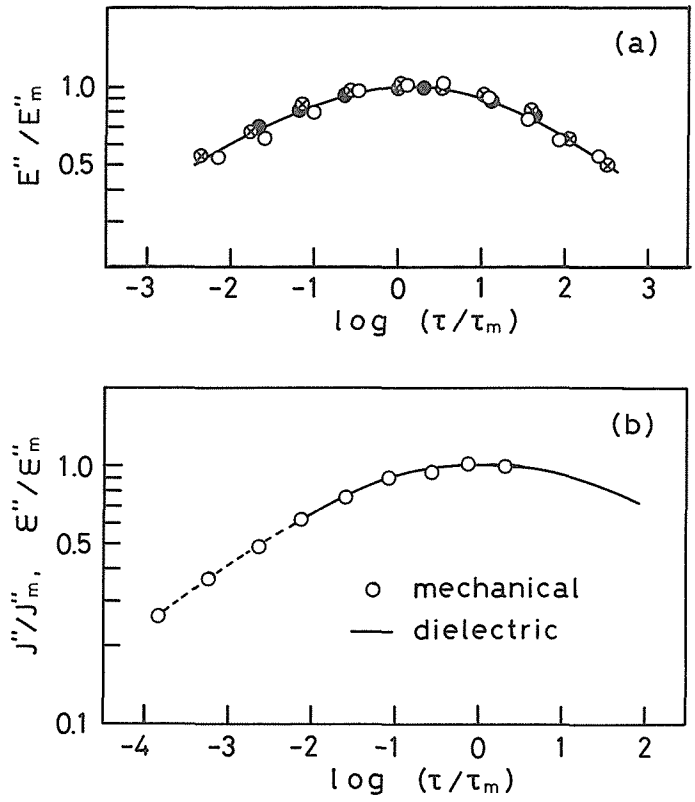

Fig.6 (a) Plots of loss Young's modulus normalized by its maximum vs. logarithm of relaxation time normalized by its value at the loss maximum: open circles, for LLDPE with 14.6 ethyl branches/1000C; crossed circles for LLDPE with 13.4 hexyl branches/1000C; closed circles, for branched polyethylene with 13.1 short-chain branches/1000C.
(b) Plots of loss compliance and loss permittivity normalized by their maximum values vs. logarithm of retardation time normalized by its value at the loss maximum: open circles, for loss Young's compliance of LLDPE with 13.4 hexyl branches/1000C; solid curve, for loss permittivity of oxidized branched polyethylene with 29 short-chain branches/1000C.

上述の結果は結局各試料における同名の緩和過程の緩和スペクトルの間によい一致がみられることを示すもので，このことはこれ等の緩和過程がそれぞれ同じ分子的機構によるものであることの別の裏付けを与えることになる。なお γ_2緩和については，損失ヤング率のピーク位置の判定はだいたいできるが，その形を決定することは難しいので，緩和スペクトルを用いた比較を行なうことはできなかった。

LLDPE の特徴は前述のように β 緩和が顕著に現れることである。そこでつぎに β 緩和の緩和強度を支配する要因について検討する。まず損失弾性率のピークの高さで見るかぎり，分岐度のほぼ等しい 3 種類の試料の中ではヘキシル分岐をもつ LLDPE, エチル分岐をもつ LLDPE, BPE

の順で小さくなっている。ただしTable 1 に示したように，BPE は LLDPE より結晶化度が高い。そこで仮にこの補正ができたとすれば，BPE の β ピークの高さはエチル分岐をもつ LLDPE のそれに似てくるものと思われる。BPEの分岐鎖にエチル分岐程度の長さのものが多いとすれば，この結果は合理的である。しかし分岐鎖が長い試料の方が β ピークが高くなる傾向はあるようである。また β ピークの現れる温度は，分岐鎖が長くなるほど低温へずれる傾向がある。これ等の事実は既に須坂—佐枝[12]により報告されている結果と同じである。

さて前述のように β 緩和が無定形分子鎖のミクロブラウン運動に起因するのに対し，γ_1緩和は同じ無定形分子鎖の局所運動に起因するのであれば，β, γ_1両緩和の緩和強度の変化には平行関係がある筈である。このことを検証するために，図1，2，3で緩和強度を各緩和域における貯蔵弾性率の落ち幅で表し，β 緩和の強度を同じ試料に現れる γ_1緩和の強度に対してプロットしたのが図7である。この図で見ると BPE と2種類の LLDPE のデータは原点を通る直線上に乗っており，LPE のデータだけは多少この直線からはずれるようであるが，全体としてほぼ同じ傾向にあると見てよいであろう。したがって β, γ_1 両緩和過程は同じ無定形分子鎖の異なった分子運動様式に起因するものと考えられる。この際各試料の間で結晶化度，分岐度，分岐鎖長等が必ずしもコントロールされていないにもかかわらず，β, γ_1両緩和の緩和強度の間に一定の平行関係が存在することは注目すべきであろう。

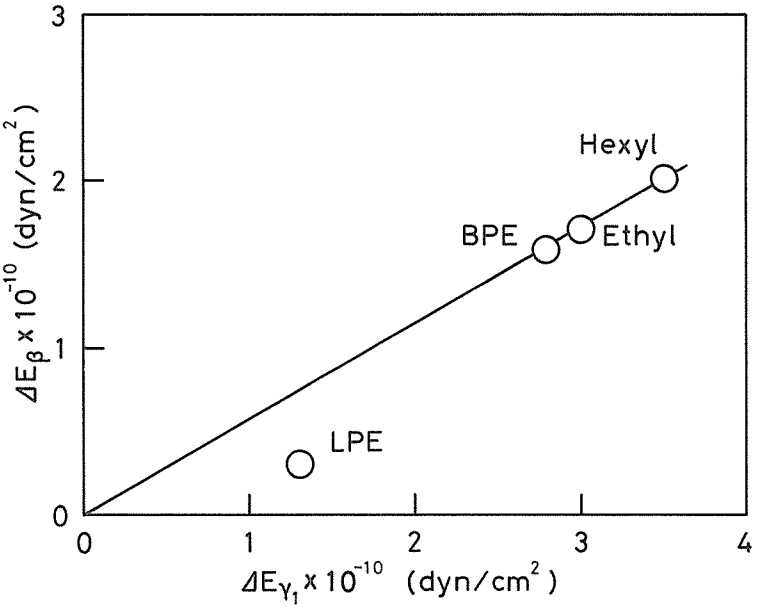

Fig.7 Relation between the intensities for β and γ_1 mechanical relaxations in various kinds of polyethylene.

先に報告したように[2)~11)]，ポリエチレンの無定形相には β, γ_1 両緩和に寄与する部分と，α_1, γ_2両緩和に寄与する部分との2通りの異なった存在形態が考えられ，前者はラメラ間に存在する無定形分子鎖，後者はラメラ晶の表面に存在する無定形分子鎖に対応するとされている。したがって，もし緩和強度がその緩和過程に寄与する分子鎖の分量に比例するのであれば，図7の結果は各試料におけるラメラ間無定形分子鎖の量の違いを示していることになる。すなわち図7によれば，このような無定形分子鎖は分岐度が等しければ結晶化度が低いほど多いが，LLDPE の2種

類の試料のように結晶化度と分岐度の両方に差がなければ，分岐鎖の長い試料の方が多いことになる。ただLPEの場合は剛性率のデータであり，測定周波数，したがってまた緩和域の現れる温度位置も異なるので，正確な比較を行なうには他の試料と同様の周波数域で複素ヤング率の測定を行なってみる必要がある。また結晶化度を下げたLPE試料についても実験することが望ましい。これ等のことは分岐度や分岐鎖長の異なるLLDPE試料に関する研究とともに今後の研究課題である。

本報告を終るに当って試料を提供して頂いた昭和電工株式会社に厚く御礼申し上げます。

References

1) N. G. Mc Crum, B. E. Read and G. Williams: Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids, (1967), p.353, John Wieley and Sons Ltd., London.
2) S. Fukui and T. Hideshima: Jpn. J. Appl. Phys., 16 (1977), 1. p.159.
3) S. Fukui and T. Hideshima: Jpn. J. Appl. Phys., 16 (1977), 3. p.497.
4) Y. Yamada, M. Kakizaki and T. Hideshima: Jpn. J. Appl. Phys., 21, (1982), 2. p.352
5) Y. Yamada, M. Kakizaki and T. Hideshima: Jpn. J. Appl. Phys., 21 (1982), 4. p.643.
6) T. Kakudate and T. Hideshima: Bull. Fac. Eng. Hokkaido Uniu., (1974), 74, p.103 (in Japanese).
7) Y. Anada, M. Kakizaki and T. Hideshima: Jpn. J. Appl. Phys., 23, (1984), 2, p.247.
8) Y. Anada, M. Kakizaki and T. Hideshima: Jpn. J. Appl. Phys., 23, (1984), 4, p.497.
9) T. Kakudate, M. Kakizaki and T. Hideshima: J. Polym. Sci. Phys. Ed., (to be published).
10) M. Kakizaki, T. Kakudate and T. Hideshima: : J. Polym. Sci. Phys. Ed., (to be published).
11) M. Kakizaki and T. Hideshima: J. Macromol. Sci.-Phys., B8 (1973), 3-4, p.367.
12) Y. Suzaka and S.Saeda: Polymer Preprints, Japan, 31, (1982), 4, p.759 (in Japanese).
13) K. A. Wolf: Z. Elektrochem., 65 (1961), 7-8, p.604.
14) K. H. Illers: Kolloid-Z. & Z. Polym., 250 (1972), 5, p.426
15) M. Kakizaki and T. Hideshima: (unpublished data).