

ほぼ同一の3種類の直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE) サンプルのレオロジー挙動の調査

著者

Nathan C. Crawford, Ph.D.

Application Scientist, Thermo Fisher Scientific

キーワード

ポリマー、直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE)、メルトインデックス (MI)、メルトフローインデックス (MFI)、メルトフローレート (MFR)、レオロジー、粘度、弾性、粘弾性

はじめに

プラスチック材料は、食品包装から家具、建材、自動車、医療機器、衣類に至るまで、私たちの日常生活のほぼあらゆる側面で見られます¹。プラスチックは通常、小さな分子が結合した合成ポリマーで作られています。繰り返しの構造のかたまりで、軽量、強度、柔軟性、耐久性があり、多くの場合透明であるだけでなく、耐薬品性と耐食性があることで知られています²。プラスチックは容易に製造および無数の形状に成形できるため、幅広い用途で理想的なソリューションとなります。これらの日用品を製造するために、通常ポリマーは、ポリマー溶融物と呼ばれる溶融状態で高温で加工されます。溶融ポリマーがどのように流れ、変形するかを理解することは、それらを効果的に処理し、特殊な最終製品に変えるための鍵となります³。

ポリマーの流動挙動は、メルトインデックス (MI) またはメルトフローレート (MFR) と呼ばれるメルトフローインデックス (MFI) によって定量化されるのが一般的です。MFIは、溶融した熱可塑性ポリマーが加圧下でどれだけ容易に流動するかを示す尺度であり、10分間にキャピラリーダイを通過するポリマーの質量として定義されます (単位はg/10 minですが、一般には無単位で表示)⁴。その結果、メルトインデックスはポリマー粘度に反比例し、高いメルトインデックスは低い溶融粘度に相関し、その逆も同様です。

メルトインデックスは品質管理においてラボでは中心となる指標ですが、依然としてかなり限定された技術です。問題はメルトインデックスが、比較的低いせん断速度 (これは材料や機器に大きく依存し、通常1~100 s⁻¹の間) において1つの温度で実施される1点の粘度測定であり、MFIは実際の加工パラメーターとは大きく異なる条件で測定されることが多いことです⁴。さらに悪いことに、ポリマーの溶融粘度はせん断速度にも大きく依存し、このせん断速度は押出工程で桁違いに変化することがあります。また、MFI試験では、ポリマーの分岐を直接定量化したり、分子量分布のわずかな違いを考慮できません。

一方、回転型レオメーターでは、ポリマーの流動挙動をより包括的に調べられます。ポリマー溶融物は非ニュートン流体であり、その粘度はせん断速度、せん断履歴、および熱履歴に大きく依存します。工業的に適切なせん断速度と温度の範囲における溶融粘度の変化を理解することは、ポリマー加工装置の設計、プロセスのエネルギー消費量の決定、およびプロセス全体の最適化に不可欠です。例えば、ポリマーの押し出し成形や射出成形、ブロー成形は高せん断速度のプロセスですが、最終製品の全体的な品質は低せん断速度の挙動に左右されることがよくあります。

本研究では、微小振幅の動的レオロジー測定を用いて、メルトフローインデックスと平均分子量が同一の3種類の直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE) のサンプルを調べました。レオロジー測定は、溶融したLLDPEのせん断速度に依存する粘度と粘弾性挙動を観察するために使用しました。レオロジーのデータは、分子量分布や長鎖分岐などのポリマーの分子構造、およびLLDPEサンプルの全体的な流動挙動と加工性に直接関連付けられたことを示します。

実験 材料

3種類の直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE) サンプル (ペレット状) を調査しました (表1)。各LLDPEは、サプライヤーが明言しているように、重量平均分子量 (Mw) が同じで、メルトフローインデックスがほぼ同じでした。提供された情報によると、3つの材料は、全体的な分子量分布によってのみ異なり、その分子量分布は、サプライヤーによって中程度か狭いかのどちらかであるとの情報でした。

表1. 3つのLLDPE材料の情報

Sample	MFI	Mw	MWD
LLDPE #1	0.920	10 ⁶	Medium
LLDPE #2	0.916	10 ⁶	Medium
LLDPE #3	0.918	10 ⁶	Narrow

レオメトリー

電気プレートおよび電気フード温度制御モジュールを備えた Thermo Scientific™ HAAKE™ MARS™ iQ Airレオメーターを使用して、LLDPE サンプルのレオロジー挙動を測定しました。全ての測定は、ポリエチレンの標準化されたMFI試験の仕様に一致するように、直径20 mmの平行プレート (特に記載のない限り) を190 °Cの一定温度で行われました^{5,6}。LLDPE ペレットサンプルをレオメーターに直接セットし、上部プレートと底部プレートの間で厚さ (ギャップ高さ) 0.75 mmのディスク状の試験片に溶解しました。報告されているデータのほとんどは、0.1%の一定ひずみで100から0.1 rad/sの振動数依存を用いて得られたもので、一桁当たり6ポイントのデータの1ポイントは5回の全振動の平均値です。

結果

粘度プロファイル

ポリマーメルトは非ニュートン流体に分類され、せん断速度の増加とともに粘度が低下するせん断減粘挙動シエアシニングを示すのが一般的です。通常、希薄および半希薄ポリマー溶液の非ニュートン粘度プロファイルは、定常回転せん断下で測定されます。しかし、ポリマーメルトは弾性が高く、大きな変形でエッジ破壊を起こしやすいため、小さい振幅の変形が好ましい試験方法です³。コックスメルツ則によれば、振動測定による角周波数 (ω) に対してプロットされた複素粘度 ($|\eta^*|$) は、回転せん断測定によるせん断速度に対してプロットされた定常せん断粘度と同等とみなされます⁷。コックスメルツ則は、多くの高分子材料に有効な経験則です。周波数依存測定を行ってからコックスメルツ則を利用するのが、熔融ポリマーの見かけのせん断粘度データを得るための好ましい方法です。

3種のLLDPEサンプルの周波数依存測定 $\eta^*(\omega)$ を図1に示します。LLDPE#3は古典的なポリマー流動挙動を示し、低周波数 (<1 rad/s) ではニュートンのプラトーを示しました。そしてその

粘性は一定で、与えた周波数に依存しません。その後、周波数が高くなると (1 rad/s以上)、LLDPE#3はシエアシニングが生じました。一方、LLDPE#1とLLDPE#2のサンプルは、一定のシエアシニングを示し、調査した周波数範囲ではニュートンプラトーに達することはありませんでした。高周波側で、LLDPE#2の粘度が最も低く、LLDPE#3の粘度が最も高い値を示しました。しかし、低周波数 (0.1 rad/s) では逆の傾向が見られ、LLDPE#2が最も高い粘度を示し、LLDPE#3が最も低い粘度を示しました。また、1 rad/sまでの周波数では、3種類のLLDPEともほぼ同等の粘度を示しました。これら3つのサンプルのせん断速度依存性挙動は、ポリマーメルトのような複雑な材料の粘度が、単純な1点測定では簡単に説明できないことを示します。この流動挙動は、完全な粘度プロファイルとして最もよく表現されます。

振動測定から得られるせん断速度依存性粘度データは、高分子材料の分子構造と加工性の両方を評価するために使用できません。低周波数または低せん断速度のデータは、ポリマーメルトの分子量 (Mw) を定量化するために使用でき、低周波数から中周波数または中せん断速度のデータは、分子量分布 (MWD) を示せます。反対に、中～高周波数または中～高せん断速度データは、圧縮成形 (0.01~10 rad/s)、押出成形 (10~1,000 rad/s)、ブロー成形または射出成形 (1,000 rad/s以上) などの一般的なポリマー加工用途における材料の流動抵抗を定量化するために使用できます。

ここでは適用していませんが、時間-温度重ね合わせ (TTS) の原理は、より広い周波数範囲にわたってレオロジー挙動を評価することに使用でき、回転せん断レオメーターで高周波数または高せん断速度 (100 rad/s以上) の粘度データを取得する場合に特に役立ちます³。

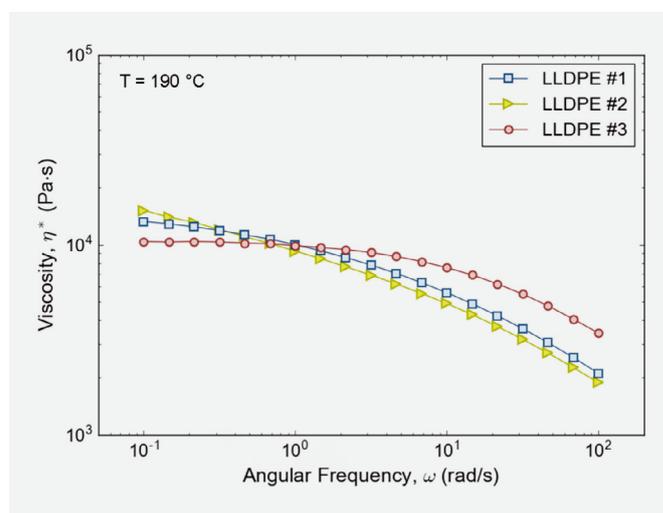


図1. LLDPE#1 (四角)、#2 (三角)、#3 (丸) の角周波数の関数としての複素粘度

図1では、LLDPE#3サンプルは、プロセスに関連するせん断速度 (10 rad/s以上) において、他の2つのLLDPE材料よりも著しく高い粘度を示します。その結果、LLDPE#3サンプルは加工がより難しく、エネルギー集約的となり、加工装置の摩耗が増加します。これにより運転コストと資本コストが増加し、プロセスのダウンタイムが追加される可能性があります。

また、LLDPE#3のような材料は、背圧と熔融粘度を下げるために「加工助剤」を必要とするのが一般的で、これは運転コストを下げ、押出工程をより経済的にするのに役立ちます。逆に、LLDPE#1とLLDPE#2は粘度が低いため加工しやすく、その結果、追加の添加剤や加工の改良は必要ありません。

分子量

分子量は、高温でのポリマーの流動挙動を決定する重要な材料特性です。平均分子量の比較的小さな変化は、見かけの粘度に大きな違いをもたらします⁸。ポリマーの熔融粘度は、図1のLLDPE#3で示されているように、通常、低周波数または低せん断速度では一定です。この低周波数または低せん断領域における一定の粘度は、ゼロせん断粘度またはニュートンプラトー粘度として知られています。ゼロせん断粘度 η_0 は、ポリマー-熔融物の平均分子量 (Mw) に直接関係します。分子量が大きいほど、ゼロせん断粘度は高くなります (逆も同様です)。

今回検討したLLDPEサンプルでは、3つのサンプルとも平均分子量が同じであることが報告されており、ゼロせん断粘度値はどれもほぼ同じになると予想されます。しかし、LLDPE#1およびLLDPE#2のサンプルは、測定した周波数範囲ではニュートンのプラトーを示さず、周波数またはせん断速度が減少するにつれて連続的に粘度が増加する傾向を示しました。また、LLDPE#1およびLLDPE#2の材料が、測定範囲を超える周波数でニュートン挙動を示した場合、ゼロせん断粘度はLLDPE#3のサンプルよりも著しく大きくなり、平均分子量ははるかに大きいことが示唆されます。ただし、低周波数または低せん断力での速度依存性が高い見かけの粘度は、分子量分布の拡大もしくは長鎖ポリマーの分岐を示している可能性があります。

分子量分布

分子量が一定の場合、ポリマーの加工に必要なエネルギー量は、その粘度のせん断速度依存性 (シアニング) に直接関係します。せん断粘度低下の開始と程度は材料によって異なり、定性的には分子量分布と相関します。幅広い分子量分布を持つポリマーは、同じ平均分子量で狭い分子量分布を持つポリマーよりも、より低いせん断速度でより低くなる傾向があります。材料の取り扱いに関しては、粘度低下は材料の流動性を高め、加工時の発熱とエネルギー消費を抑えるため、最も重要な非ニュートン性ポリマーの特性と考えられています。例えば、ポリマーの分子量分布を広げることで、成形や押し出し工程を容易にできます。しかし、分子量分布が広すぎると、ブローンフィルムのヘイズが大きくなったり、成形時の表面粗さが大きくなったりするなど、製品の品質に悪影響を及ぼすことがあります。また、高分子量成分はフィルム製造時に不要なゲル化領域を引き起こす可能性があり、広すぎると分子量分布は冷却時に不均一な緩和を引き起こし、射出成形時に押し出し後の金型の膨れや反りを引き起こす可能性があります。

ここで検討したLLDPEでは、シアニングに基づく見かけの分子量分布はLLDPE#3 < LLDPE#1 < LLDPE#2 (分布の狭い→広い) のようになります。LLDPE#3は、粘度が低せん断側でより平坦で、シアニングの開始が遅れたため、著しく狭い分布を示しました。一方、LLDPE#1とLLDPE#2のサンプルは、同様にシアニングを示し、同様の分子量分布を有すると思われる、これは材料データ (表1) と一致します。一般に、LLDPE#1およびLLDPE#2材料は、LLDPE#3に比べて加工が容易で、エネルギー消費量が少ないはずで

直鎖の分岐

ポリマー分岐の長さ、程度、およびポリマー主鎖に沿った分布はさまざまです。分岐の数、サイズ、柔軟性を変更すると、熔融物の全体的なレオロジー挙動に大きな影響を与える可能性があります⁹。分岐が長い場合、分岐が絡み合う可能性があり、これらの絡み合いにより、直鎖状または分岐が少ないものと比較して、低周波数および低せん断値側での熔融粘度が増加します¹⁰。加えて、長鎖分岐によりポリマーの弾性が増加する可能性があり、これは測定された貯蔵弾性率 (G' ; 次のセクションで説明します) と通常の応力応答に現れます。

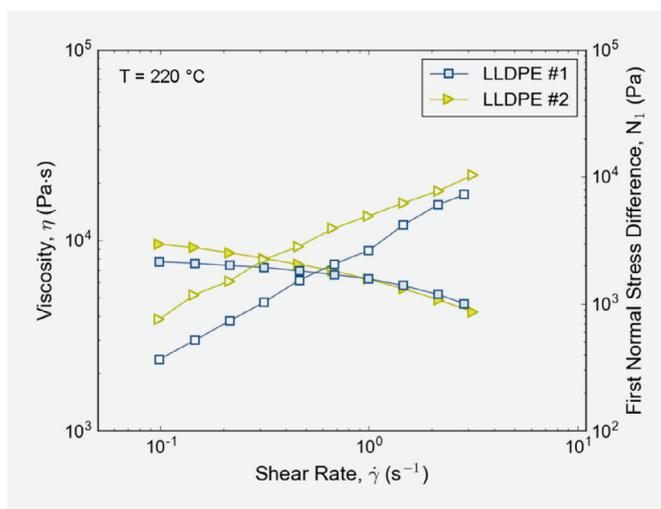


図2. LLDPE#1 (四角)、LLDPE#2 (三角) のせん断速度の関数としての粘度 (左の Y 軸、塗りつぶし) と第1法線応力差 (右の Y 軸、白抜き)

第一法線応力差は、定常せん断速度下で上部が円錐のプレートの形状を使用して測定でき、ポリマーの長鎖分岐を評価するために使用される一般的な測定基準です¹¹。サンプルLLDPE#2およびLLDPE#1のせん断速度の関数として見かけの定常せん断粘度 (直径 35 mm, 1°コーンを使用して測定) を図2に示します。図2のデータは、サンプルのロードを容易にするために220 °Cで行っています (他の全てのデータは190 °Cで測定)。ただし、この傾向は測定温度に関係なく当てはまります。振動せん断を使用して観察されたように、両方のサンプルは低せん断速度値 (<1 s⁻¹) で継続的なシアニングを示し、LLDPE#2サンプルは全体的に高い粘度を示しました。それに伴い最初の垂直応力差N1 (図2; 右のy軸にプロット) も、LLDPE#2の方が大幅に大きくなりました。

LLDPE#2が示す低せん断粘度の高い粘度および垂直応力応答の増加は、LLDPE#1材料と比較して長鎖分岐（数または長さのいずれか）が増加していることを示唆しています。通常の応力挙動は、直鎖状および分岐ポリマーの弾性応答と関連しており、加工挙動に直接関連付けることができます。長い鎖の分岐は、押し出し加工中のダイスウェルの増加やブロー成形中のフィルムの厚さを増加させる可能性があります。

粘弾性

複素粘度に加えて、振動せん断測定では、粘弾性と呼ばれるポリマーの粘性と弾性の特性も同時に測定できます。粘性応答と弾性応答は、貯蔵弾性率と損失弾性率（それぞれ G' と G'' ）で表されます。分子構造とポリマーの試験および加工条件によって、粘性と弾性のどちらの挙動が支配的になるかが決まります。たとえば、弾性が高すぎると、加工中に流れの異常や、ダイスウェル、シャークスキン、メルトフラクチャーなどの望ましくない影響が発生する可能性があります^{3, 12}。特定のポリマー材料の粘弾性特性を理解することは、製品の配合とブレンドを調整し、加工条件を最適化するために重要です。

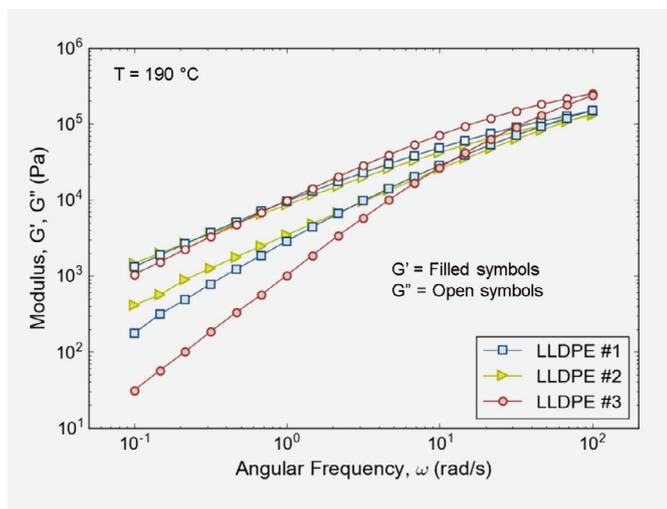


図3. LLDPE#1 (四角)、LLDPE#2 (三角)、および#3 (丸) の角周波数の関数としての貯蔵弾性率 G' (塗りつぶし) と損失弾性率 G'' (白抜き)。

異なる周波数もしくは時間スケールで測定された振動せん断データは、材料の物理的状態と全体的な構造を示し、分子量 (M_w) と分子量分布 (MWD) に関する情報を提供します。図3は、調査した3つのLLDPEの G' と G'' を角周波数の関数として示しています。クロスポイント ($G' = G''$) は、ポリマー溶融物の M_w または MWD と直接相関します。クロスポイントの周波数の左右シフトは M_w の変化を示し、弾性率の上下のシフトは MWD の変化を示します。ここで調査した3つの材料は、同様の周波数値でクロスポイントを示し、これは同様の重量平均分子量の値を示唆しています。一方、LLDPE#2とLLDPE#1は同様の弾性率でクロスポイントを示し、LLDPE#3と比較して、類似しているがより広い分布を示しています。

低周波側 (<1 rad/s) における G' と G'' の差も分子量分布に関係します。 G' と G'' が近づくほど分布は広くなり、その逆も同様です。この測定基準を使用すると、LLDPE#3は再び狭い分布を示しますが、LLDPE#2のデータはLLDPE#1材料よりわずかに広い分布を示唆しています。クロスポイントの弾性率の大きさと低周波数での弾性率の差は、どちらも図1の粘度プロファイルからの分子量分布を裏付けています。

前に述べたように、ポリマー溶融弾性 (G') は粘弾性溶融挙動の重要な決定要因であり、多くの流動異常の原因となる可能性があります。低周波側での G' によって測定される弾性が高すぎると、加工中に製品の品質が低下する可能性があります。LLDPE#3は最も低い G' 値を示しましたが、LLDPE#2は最も高い弾性率を示しました。LLDPE#1およびLLDPE#2は粘度が低いため加工が容易ですが、弾性が高いため、押し出し時のダイスウェルやメルトフラクチャーなどの表面欠陥や成形時の反りが発生しやすくなる可能性があります。

まとめ

ポリマーのメルトフロー挙動は複雑で、せん断速度と温度に大きく依存するため、メルトフローインデックスのような単純な単一点粘度測定を使用して完全に把握することはできません。一方、レオロジーは、熱可塑性樹脂の流動挙動を決定するだけでなく、分子構造に関する情報、加工挙動や最終製品の品質に関する情報も提供できる強力な分析ツールです。ここで調査した3つのLLDPEサンプルは、同一のメルトフローインデックスと報告された分子量でした。しかし、3つのサンプルは全て、異なる低せん断速度の粘度、明確なシェアシンニング、およびさまざまな程度の弾性を示す、独特のレオロジー挙動を示しました。調査したLLDPEの粘度プロファイルと粘弾性応答を使用して、分子量分布の明確な違いを特定し、長鎖分岐の存在を検出しました。工業関連のせん断速度の範囲にわたる溶融粘度および粘弾性挙動の変化を理解することは、ポリマー加工装置の設計、プロセスのエネルギー消費量の決定、およびプロセス全体の最適化に不可欠です。



参考文献

1. Andrady AL, Neal MA. Applications and societal benefits of plastics. *Philos Trans R Soc Lond B Biol Sci.* 2009 Jul 27;364(1526):1977–84. doi: 10.1098/rstb.2008.0304. PMID: 19528050; PMCID: PMC2873019.
2. NATURE COMMUNICATIONS, The Future of Plastic, (2018) 9:2157, NATURE COMMUNICATIONS | (2018) 9:2157 |DOI: 10.1038/s41467-018-04565-2 | www.nature.com/naturecommunications.
3. F. Meyer and N. Crawford. Optimizing process conditions and ensuring end product requirements of plastics with rheological analysis, Thermo Fisher Scientific Application Note AN52341 (2018).
4. A. V. Shenoy, S. Chattopadhyay, and V. M. Nadkarni. From melt flow index to rheogram. *Rheol. Acta* 22, 90–101 (1983)
5. ASTM D1238-20, Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2020, www.astm.org (DOI: 10.1520/D1238-20).
6. ISO 1133-1:2011, Plastics—Determination of the melt mass-flow rate (MFR) and melt volume-flow rate (MVR) of thermoplastics—Part 1: Standard method, ICS : 83.080.20, 2011.
7. W.P. Cox and E.H. Merz. Correlation of dynamic and steady flow viscosities. *Journal of Polymer Science*, 28, 619 (1958)
8. Helmut Munstedt. Rheological properties and molecular structure of polymer melts. *Soft Matter*, 2011, 7, 2273–2283, DOI: 10.1039/c0sm00891e.
9. Paula M. Wood-Adams and John M. Dealy. Effect of Molecular Structure on the Linear Viscoelastic Behavior of Polyethylene. *Macromolecules* 2000, 33, 7489–7499, DOI: 10.1021/ma991533z.
10. F Snijkers, R Pasquino, P D Olmsted, and D Vlassopoulos. Perspectives on the viscoelasticity and flow behavior of entangled linear and branched polymers. *J. Phys.: Condens. Matter* 27 (2015) 473002 (13pp), DOI:10.1088/0953-8984/27/47/473002.
11. Changping Sui and Gregory B. McKenna. Instability of entangled polymers in cone and plate Rheometry. *Rheol Acta* (2007) 46:877–888, DOI 10.1007/s00397-007-0169-8.
12. C.W. Macosko, *Rheology: Principles, Measurements and Applications*, VCH, New York, 1994.

 **詳細はこちらをご覧ください thermofisher.com/rheometers**

研究用のみ使用できます。診断用には使用いただけません。

© 2024 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved.

All trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific and its subsidiaries unless otherwise specified.

実際の価格は、弊社販売代理店までお問い合わせください。

価格、製品の仕様、外観、記載内容は予告なしに変更する場合がありますのであらかじめご了承ください。

標準販売条件はこちらをご覧ください。 thermofisher.com/jp-tc **MC081-A2405OB**

サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社

お問い合わせはこちら thermofisher.com/contact

thermo scientific