

JAERI-M
5592

気相放射線重合ポリエチレンの物性

1974年3月

町 末男・塩路 佑治*・山口 康市

豊田 亘博*・須郷 高信・渡辺 光崇

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしてください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

気相放射線重合ポリエチレンの物性

日本原子力研究所高崎研究所開発試験場

町 末男・塩路 佑治*・山口 康市

豊田 亘博*・須郷 高信・渡辺 光崇

(1967年8月受理)

エチレンの気相放射線重合をベンチスケール装置および中間規模装置を用いて行なって、得られたポリエチレンの構造および物性について研究した。

圧力、温度、エチレン流速などの反応条件が生成ポリエチレンの分子量、メチル基濃度、メルトインデックス、密度などを与える影響を明らかにした。また、ポリエチレンの分子量分布を測定して理論的計算値と比較して検討し、両者がほぼ一致することを明らかにした。さらにポリエチレンの固相および溶融結晶化におよぼす、分子量および分枝度の影響を検討した。また、希薄溶液からの結晶化によって生成する単結晶の形態と分子量の関係を検討した。さらにクリープ、引張強度、伸び、環境ストレスクラッキングなどの機械的物性値を測定し構造との相関についても論じた。

Properties of Polyethylene Produced by Radiation Polymerization
of Ethylene in Gas Phase

Sueo MACHI, Yuji SHIOJI*, Kouichi YAMAGUCHI, Nobuhiro TOYOTA*,
Takanobu SUGO and Terutaka WATANABE

Division of Pilot Scale Research Station, Takasaki, JAERI

(Received August, 1967)

The structure and properties of polyethylene obtained by radiation polymerization of ethylene in gas phase with a bench-scale apparatus and a pilot plant, have been studied.

The effects of reaction conditions on the physical properties were observed, such as pressure, temperature, and ethylene flow-rate on the molecular weight, content of the methyl branching, melt flow index and density of the polymer. The molecular-weight distribution measured was found to be in good agreement with the theoretical one. The effects of molecular weight and degree of chain branching on the bulk crystallization in solid and from the melt were also studied.

The relation was observed between morphology of the single crystal formed from the dilute solution of polymer and its molecular weight. The mechanical properties measured, including stress cracking, creep strength and elongation are discussed on the basis of polymer structure.

* Sumitomo Chemical Co., Ltd.

は じ め に

エチレンの放射線重合反応の研究は昭和38年以来、基礎研究から工学的研究に至るまで広く行なわれており、現在もこのプロセスの工業化を目的とした研究が続けられている。放射線重合ポリエチレンの物性に関する報告は従来きわめて少ない。回分式放射線重合法で得られたポリマーの構造と基礎的な物性については、すでに報告した。

本報告は放射線重合ポリエチレンの物性に関するより詳細な報告であって、主として、流通式重合法（ミセット装置および中間規模試験装置）によって得られたポリエチレンの物性に関するものである。とくに基礎的な構造と物性から実用的物性に至るまでをカバーしている。

本研究の分担は下記のごとくであり、報告のまとめは町末男が行なった。

1. 流通型放射線重合法によって製造されたポリエチレンの構造と基礎物性
町末男, 山口康市,
須郷高信
2. 放射線重合ポリエチレンの分子量分布
塩路佑治, 山口康市,
須郷高信, 渡辺光崇
3. 放射線重合ポリエチレンの結晶化
塩路佑治, 渡辺光崇,
山口康市, 町末男
4. 放射線重合ポリエチレンの単結晶
豊田亘博, 町末男
5. 放射線重合ポリエチレンの実用物性
町末男, 須郷高信

目 次

1. 流通型放射線重合法によって製造されたポリエチレンの構造と基礎物性	1
1.1 緒 言	1
1.2 実験方法	1
1.2.1 重合方法	1
1.2.2 物性測定方法	1
1.3 結果と考察	3
1.3.1 放射線重合ポリエチレンの構造	3
1.3.2 生成ポリエチレンの物性と構造におよぼすエチレン流速の影響	3
1.3.3 生成ポリエチレンの物性と構造におよぼす反応温度の影響	8
1.3.4 生成ポリエチレンの物性と構造におよぼす反応圧力の影響	11
1.3.5 数平均分子量とメルトインデックスの関係	11
1.4 結 言	11
2. 放射線重合ポリエチレンの分子量分布	16
2.1 緒 言	16
2.2 実験方法	16
2.3 実験結果および考察	16
2.3.1 分子量分布におよぼす反応温度の影響	16
2.3.2 分子量分布におよぼすエチレン流速の影響	20
2.3.3 従来法ポリエチレンの分子量分布との比較	20
2.3.4 考察	20
2.4 結 言	24
3. 放射線重合ポリエチレンの結晶化	26
3.1 緒 言	25
3.2 実験方法	25
3.2.1 試料	25
3.2.2 固相結晶化	25
3.2.3 溶融結晶化	25
3.3 結果と考察	25
3.3.1 固相結晶化	25
3.3.2 溶融結晶化	27
3.4 結 言	33
4. 放射線重合ポリエチレンの単結晶	34
4.1 緒 言	34

4.2	実験方法	34
4.3	実験結果と考察	34
4.4	結 言	39
5.	放射線重合ポリエチレンの実用物性	44
5.1	緒 言	44
5.2	実験方法	44
5.3	実験結果および考察	46
5.3.1	引張強度	46
5.3.2	衝撃強度	51
5.3.3	曲げ剛性度	52
5.3.4	表面硬度	52
5.3.5	ストレスクラッキング (ESC)	55
5.3.6	引張りクリープ特性	57
5.3.7	溶融流動特性	59
5.4	結 言	67
	(高崎研究所物性研究会における討論)	62

1 流通型放射線重合法によつて製造された ポリエチレンの基礎物性と構造

1.1 緒 言

回分法によるエチレンの放射線重合反応によつて得られたポリエチレンの物性および構造と反応条件との相関関係についてはすでに報告^{1~3)}されているが、流通型重合で得られたものの物性に関する報告はない。本研究は流通法による重合で得られたポリエチレンの基本的な物性と構造に対する反応諸条件の影響について検討したものである。

1.2 実験方法

1.2.1 重合方法

図 1.1 にエチレンの流通型放射線重合装置図を示す。原料エチレンはコンプレッサーで所定圧力に圧縮され、所定流速、所定温度で反応器に送入される。反応器内の温度は外部ジャケットに所定温度のダウサームを通すことにより一定に保たれ、内部はプロペラ型攪拌機で攪拌している。生成ポリエチレンは粉末状であり、エチレンガスと共に分離器に移行しここで未反応ガスはポリマーから分離され外部に放出されるようになっている。γ線照射は5万CiのCo-60を用いた外部線源方式で行なった。装置の詳細な説明は別報⁴⁾を参照されたい。重合反応条件は次のとおりである。

反 応 温 度	: 30 ~ 90 °C
反 応 圧 力	: 200 ~ 400 kg/cm ²
エチレン流速	: 300 ~ 3,000 Nl/hr
線 量 率	: 3.7×10^5 rad/hr

1.2.2 物性値測定方法

(1) 密度

水-メタノール系の密度勾配管により25°Cにて測定した。

(2) メルトインデックス

ASTM-D-1283-52 Tの試験法にしたがって測定した。190°Cにて2.16 kgの荷重によつて直径2.0 mm、長さ8 mmのノズルから10分間に押出されるポリマーのグラム数で示した。非常に熔融流動性の小さいものについては荷重を2.16 kgとし流出したグラム数をHMIで表わした。

(3) メチル基濃度

赤外線スペクトルの 1378 cm^{-1} の吸収からBryant-Voter⁷⁾の方法によつて定量した。

(4) 数平均分子量

テトラリン溶液の粘度を130°Cにて測定し、その極限粘度からTung⁸⁾の式を用いて算出した。

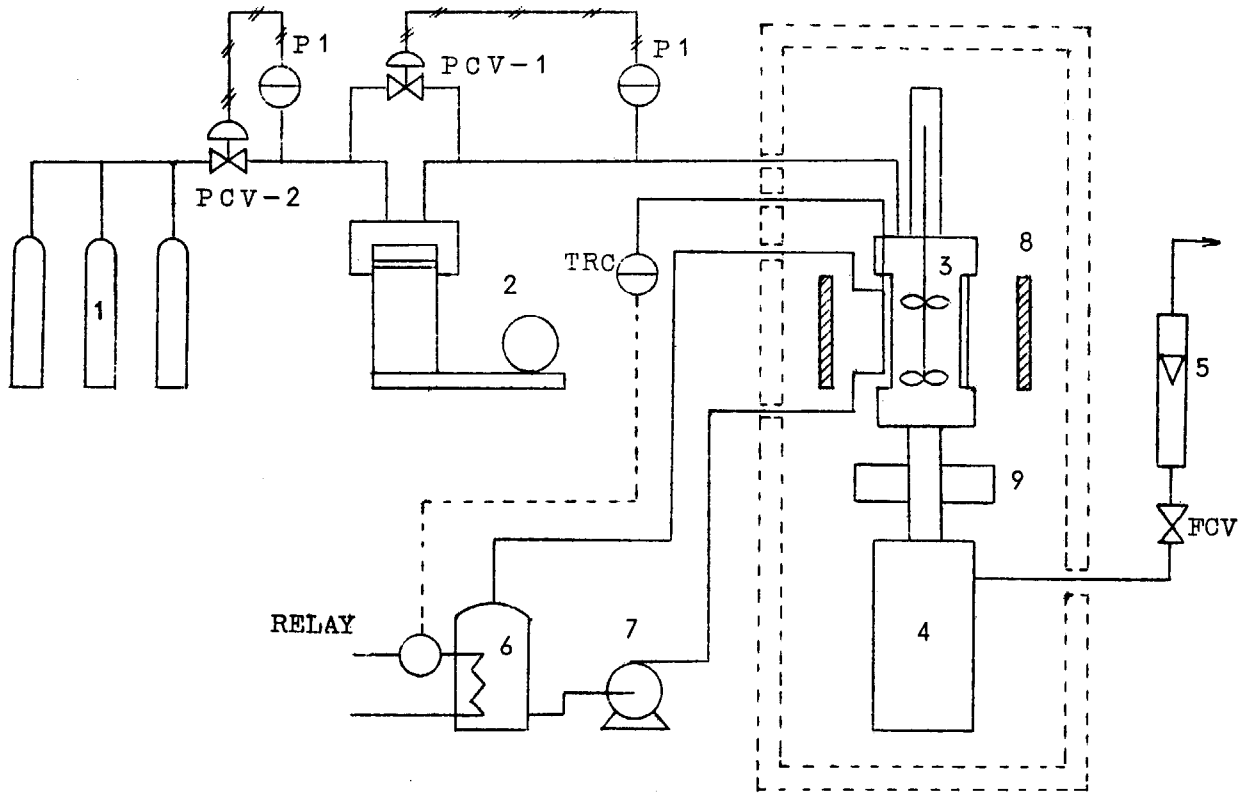


図 1.1 流通型重合装置のフローシート

- | | |
|----------|-------------|
| 1. 原料ポンペ | 5. 流量計 |
| 2. 圧縮機 | 6. ダウサームタンク |
| 3. 反応器 | 7. ダウサームポンプ |
| 4. 分離器 | 8. 線源 |
| | 9. 遮蔽板 |

(5) 融点

示差熱解析装置を用いてその吸熱のピークにより決定した。

(6) 結晶化度

X線回折による干渉強度曲線から Matthews⁴⁾ の方法により定量した。

1.3 結果と考察

1.3.1 放射線重合ポリエチレンの構造

図 1.2 は各種ポリエチレンの典型的な赤外吸収スペクトルである。放射線重合ポリエチレンと従来法ポリエチレンを比較すると、中圧法ポリエチレンは 908cm^{-1} と 990cm^{-1} に末端ビニルの深い吸収が認められる。また高圧法ポリエチレンではビニリデンの吸収がいくらか深く出ている。これに対し、放射線重合ポリエチレンではビニリデンおよび末端ビニルの吸収がわずかにみとめられるのみであり、二重結合の全量は非常に少なく従来法ポリエチレンの $1/10$ 程度である。 $1,378\text{cm}^{-1}$ に現われるメチル基の吸収は高圧法ポリエチレンではかなり明瞭にみとめられるが中圧法ポリエチレンでは全くみとめられない。一方常温で重合した放射線重合ポリエチレンではショルダーとしてわずかにみとめられる程度でメチル基濃度は $1,000\text{C}$ 当たり $1\sim 3$ 個程度である。それ以外のスペクトルの著しい差はみとめられなかった。

1.3.2 生成ポリエチレンの物性と構造におよぼすエチレン流速の影響

図 1.3 は重合圧力、線量率、反応温度を一定にして流速を変化させた時の生成ポリマーの分子量の変化を示したものである。反応温度 30C では流速の増加にともない分子量が低下するが、 50C 、 60C と反応温度を上昇させるにつれ分子量の流速依存性は少なくなる。また $75\sim 90\text{C}$ になると分子量の流速依存性はほとんど消失する。

エチレンの放射線重合機構についてはすでに報告^{5,6)}したが、低温度領域では生長鎖ラジカルは長い寿命を有し、逐次的にモノマーを附加して生長をつづける。このため、反応器中のポリマーの滞留時間が長いほど分子量の大きいポリマーが生成する。

流通型の重合法ではエチレンガスの流れとポリマーの流れがほぼ同一の挙動をしているとすれば、流速の増加につれてポリマーの滞留時間が減少し、その結果、生成ポリマーの分子量が減少するものと考えられる。また温度が上昇するにつれ停止反応速度が増加し、ラジカルの寿命が短くなるため分子量に及ぼす滞留時間あるいは流速の影響は減少する。

75C 、 90C では停止反応速度が開始反応速度と同じ程度にまで増大するため分子量は滞留時間に関係なく一定となる。

図 1.4 にエチレン流速の変化によるポリマー中のメチル基濃度の変化を示す。流速の増加につれメチル基濃度は減少の傾向を示しているがその変化はわずかである。これは分岐生成反応が分子内の水素引抜き反応によって進行するためその速度がポリマー濃度に無関係である²⁾ ことによるものである。

図 1.5 はエチレン流速の変化にともなって起こる生成ポリエチレンの結晶化度および密度の変化を示したものである。 30C 重合ではエチレン流速の増加につれ結晶化度が増加しているが、 75C 、 90C の高温重合では結晶化度の変化が少ない。これは先にのべたよ

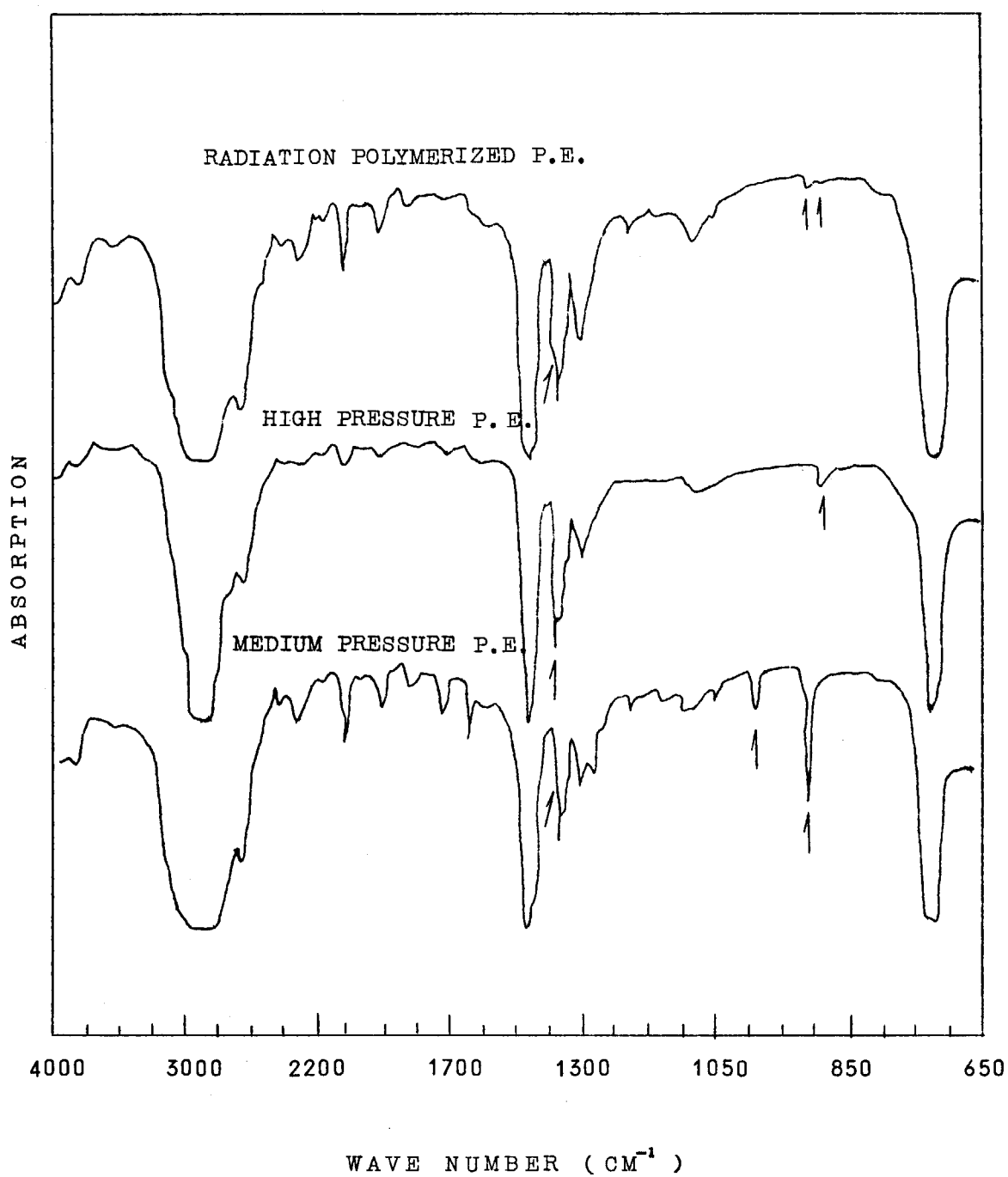


図 1.2 各種ポリエチレンの赤外線吸収スペクトル

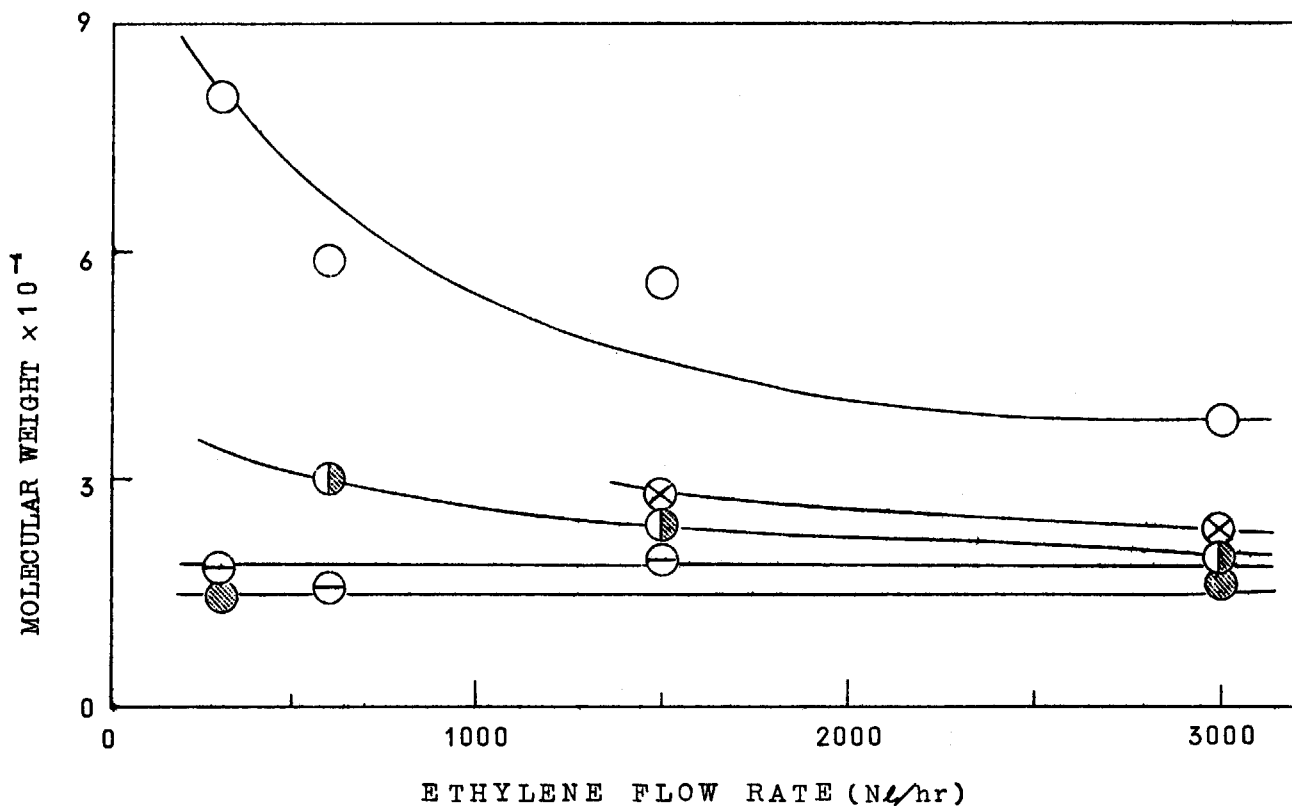


図 1.3 生成ポリエチレンの分子量に及ぼすエチレン流速の影響
 Reaction condition ; pressure 400 kg/cm^2 , dose rate 3.8×10^5 rad/hr, temperature ○ 30°C ⊗ 50°C
 ● 60°C ⊖ 75°C ⊙ 90°C

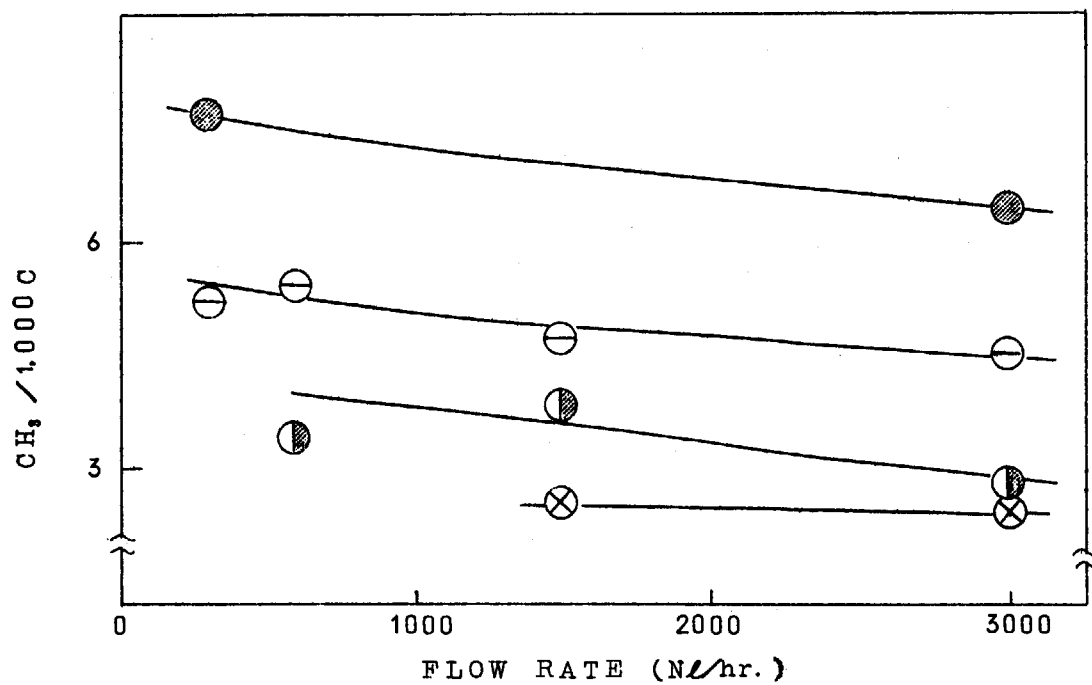


図 1.4 生成ポリエチレンのメチル基濃度に及ぼすエチレン流速の影響
 Reaction condition ; pressure 400 kg/cm^2 , dose rate 3.8×10^5 rad/hr, temperature ○ 30°C ⊗ 50°C
 ● 60°C ⊖ 75°C ⊙ 90°C

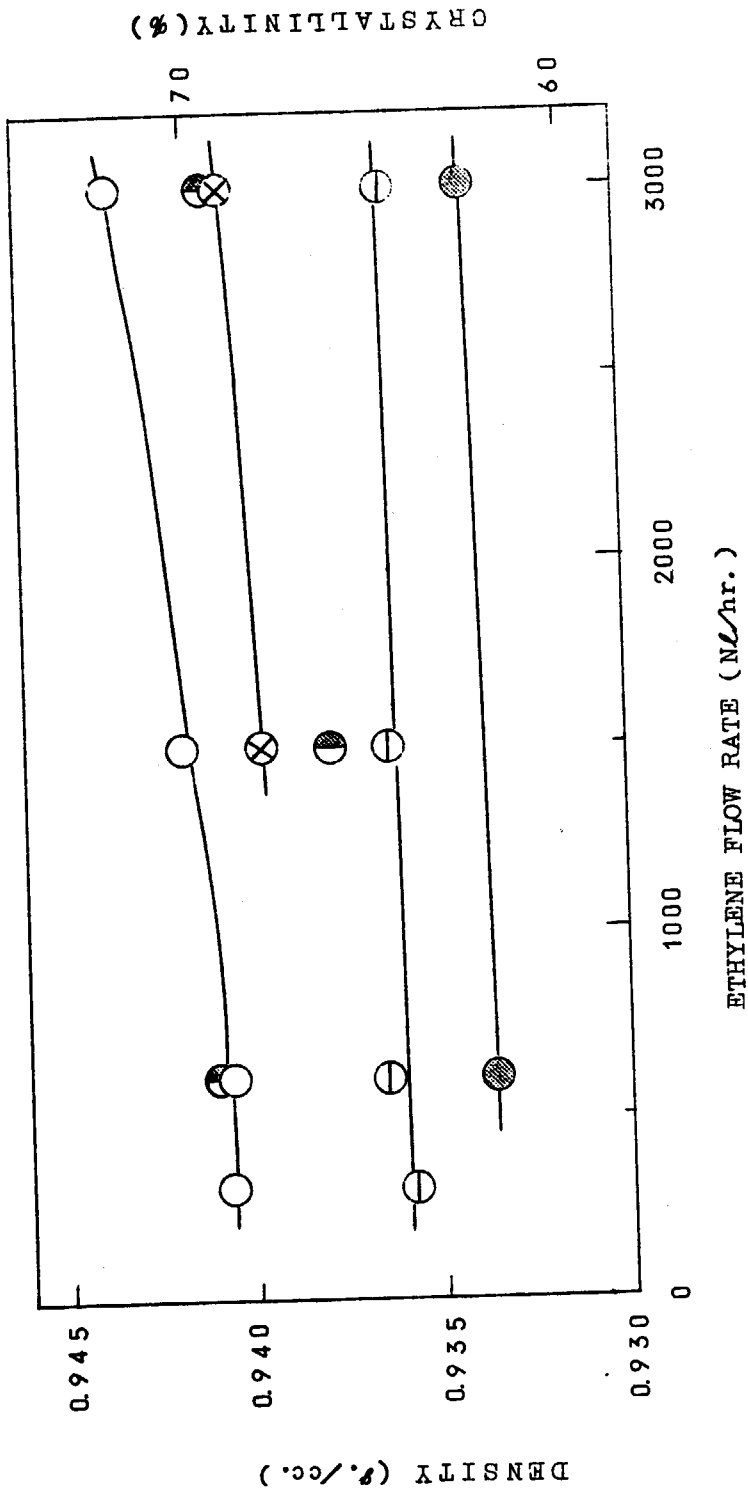


図 1.5 生成ポリエチレンの密度に及ぼすエチレン流速の影響

Reaction condition : pressure 400 kg/cm², dose rate

3.8×10^5 rad/hr, temperature ○ 30 °C ⊗ 50 °C

● 60 °C ⊖ 75 °C ● 90 °C

うに低温領域ではガス流速を増加した場合メチル基濃度が変化しないで生成ポリマーの分子量が減少し、固相でより高い結晶化状態となるためと考えられる。

図 1.6 には流速のメルトインデックスに与える影響を示す。

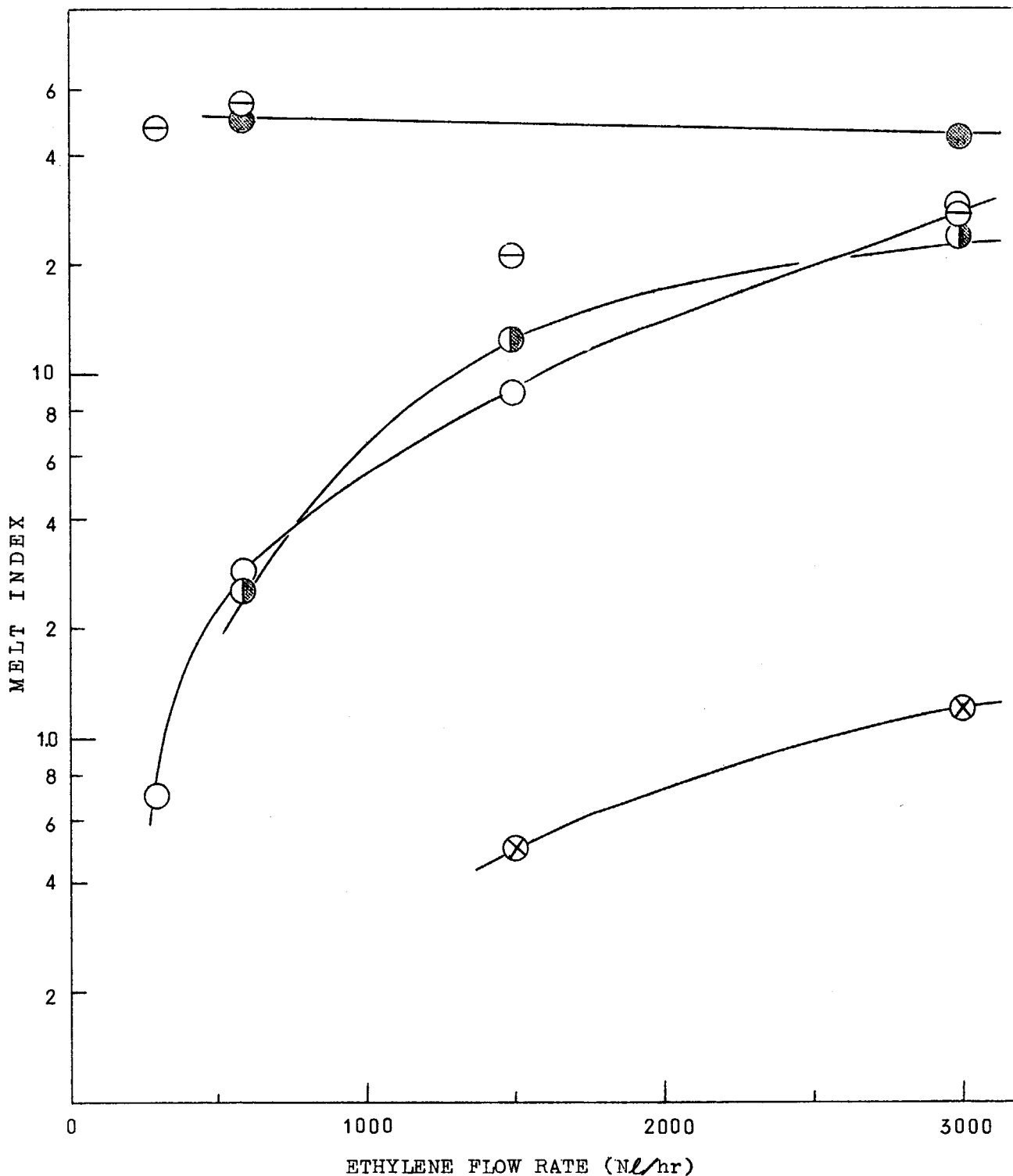


図 1.6 生成ポリエチレンの溶融指数に及ぼすエチレン流速の影響

Reaction condition; pressure 400 kg/cm^2 , dose rate $3.8 \times 10^5 \text{ rad/hr}$, temperature $\bigcirc 30^\circ\text{C}$ $\otimes 50^\circ\text{C}$ $\bullet 60^\circ\text{C}$
 $\ominus 75^\circ\text{C}$ $\bullet 90^\circ\text{C}$ (30°C の試料については High Melt Index)

低温度領域の重合では流速の増加にともなってメルトインデックスが増加するが、高温になるとほとんど流速の影響を受けない。メルトインデックスはほとんど分子量により決まり、分子量と流速の関係の項でのべたように、低温度領域では分子量は流速の影響を受け、高温ではほとんど流速の影響を受けないためである。

1.3.3 生成ポリエチレンの物性と構造に及ぼす反応温度の影響

図 1.7 に分子量に及ぼす反応温度の影響を示す。他の条件は一定に保ち反応温度を上昇させると生成ポリマーの分子量は著しく低下する事が明らかである。特に流速の小さい場合に分子量の反応温度依存性が大きく、流速が増加するにつれ減少している。また反応温度を90℃まで上げた場合は流速に関係なく分子量は2万程度にとどまっている。これらの結果は回分式の実験の結果とよく一致している。

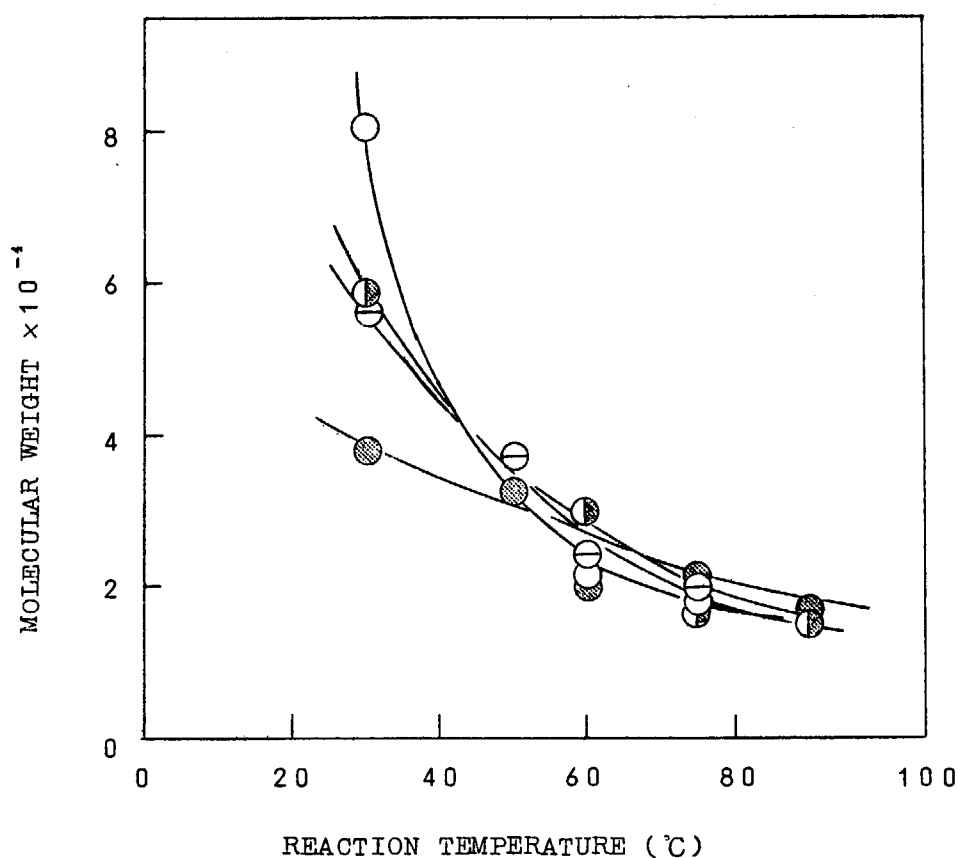


図 1.7 生成ポリエチレンの分子量に及ぼす反応温度の影響

Reaction condition : pressure 400 kg/cm²,

dose rate 3.8×10^5 rad/hr, flow rate (○ 300 ◐ 600

N/hr, ◑ 1500 N/hr, ◒ 3000 N/hr,)

図 1.8 に反応温度とポリマー中のメチル基濃度の関係を示す。これから明らかなように、反応温度の上昇にともなってポリマー中のメチル基濃度は著しく増加する。また、異なる流速で得られた点もほぼ同一線上にのっていることからメチル基濃度を支配する主要因子は反応温度であることが明らかである。

ポリマーの分岐度は分岐生成反応と生長反応の速度比で決まる。分子内の水素引抜きを伴う分岐生成反応の活性化エネルギーはラジカルへのモノマーの附加反応である生長反応の活性化エネルギーに比べて大きい。したがって分岐生成反応速度の温度依存性は生長反応のそれよりも大きく、その結果、反応温度の上昇にともなってメチル基濃度が増加する。

図 1.8 の結果から両反応の活性化エネルギーの差は約 4.3 kcal/mol と計算された。

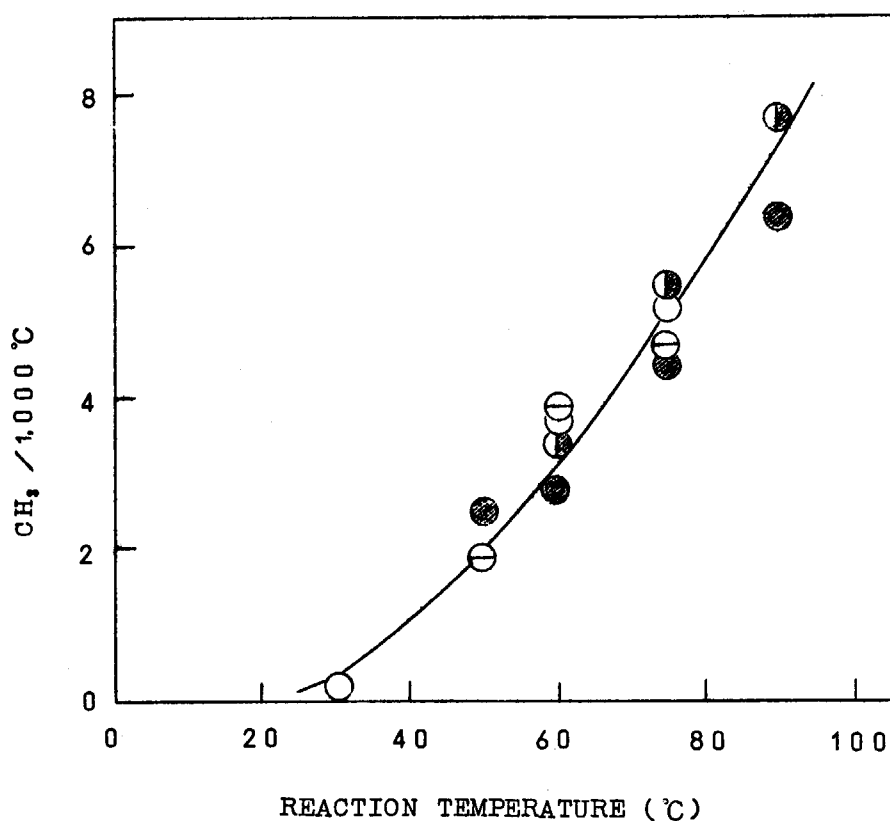


図 1.8 生成ポリエチレンのメチル基濃度に及ぼす反応温度の影響

Reaction condition : pressure 400 kg/cm^2 , dose rate $3.8 \times 10^6 \text{ rad/hr}$, flow rate (○ 300 Nl/hr ,
◐ 600 Nl/hr , ⊖ 1500 Nl/hr , ● 3000 Nl/hr .)

図 1.9 に結晶化度および融点におよぼす反応温度の影響を示す。反応温度を上昇させると得られたポリマーの結晶化度は減少することがわかる。これは温度の上昇に伴いポリマー中のメチル基濃度が増加し、固相の結晶化がさまたげられるためと考えられる。また、そのためポリマーの密度および融点も低下することになる。DTAで測定したポリマーの融点は120℃ から126℃ の範囲であった。

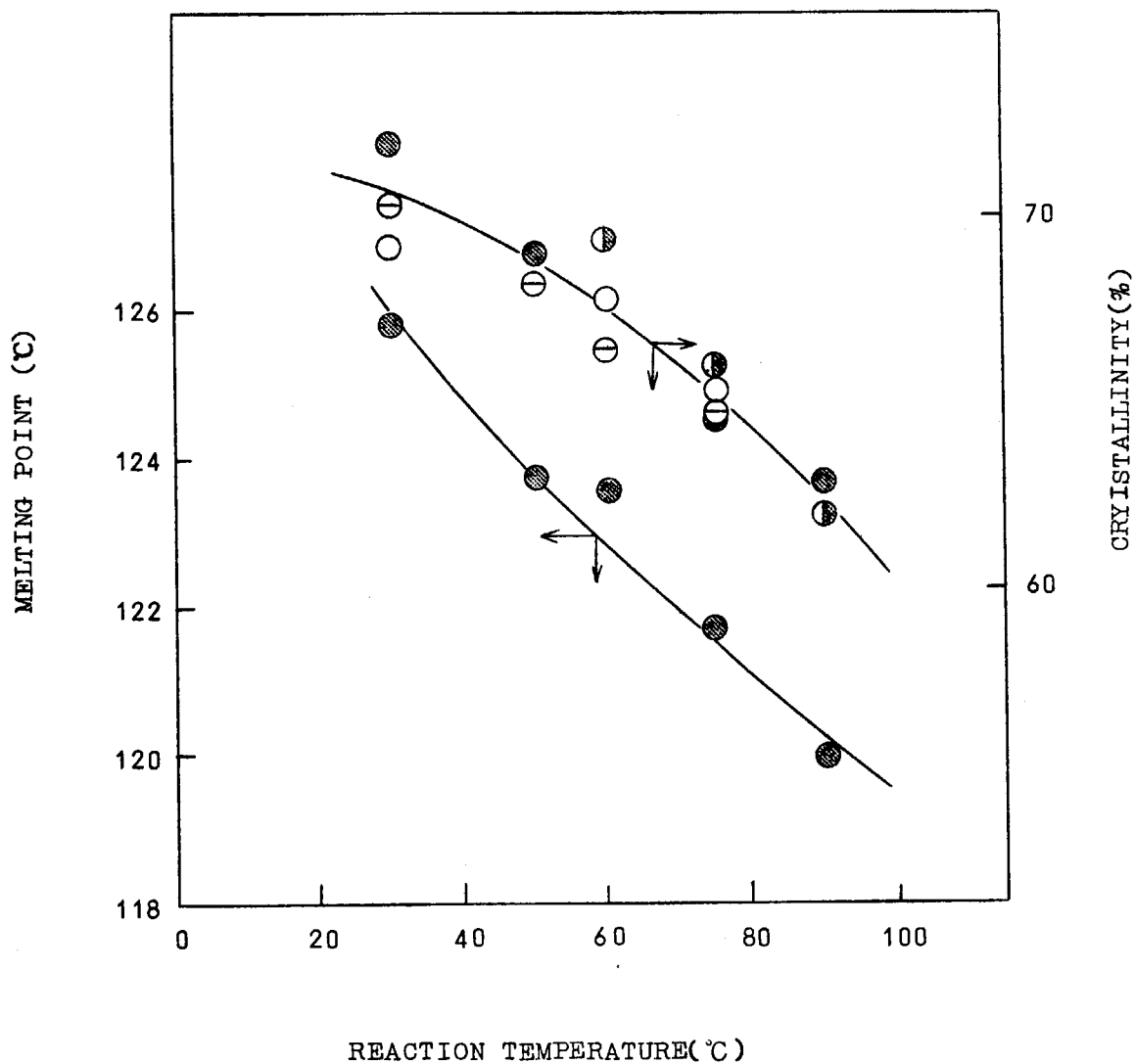


図 1.9 生成ポリマーの融点と結晶化度に及ぼす反応温度の影響

Reaction condition: pressure 400 Kg/cm², dose rate 3.8 × 10⁵ rad/hr, flow rate (○ 300 NL/hr, ⊕ 600 NL/hr, ⊖ 1500 NL/hr, ⊗ 3000 NL/hr,)

図 1.10 に反応温度とメルトインデックスの関係を示す。反応温度を 30℃ から 90℃ まで上昇させることによって、メルトインデックスは 10^3 も増加する事がわかる。後述するようにメルトインデックスは分子量が増加すると減少する。反応温度の上昇につれ分子量が減少し、メルトインデックスが増加する結果となる。例えば 400 kg/cm² で 30℃ 反応ではメルトインデックスは 0.04~0.1 のポリマーが得られ、90℃ では 60 のものが得られる。

1.3.4 生成ポリエチレンの物性と構造に及ぼす反応圧力の影響

図 1.11 に反応圧力の分子量に及ぼす影響を示す。反応圧力を増加するとポリマーの分子量が増大していることがわかる。これは生長反応速度がエチレンフュガシティーとともに増大するためである⁶⁾。

図 1.12 に反応圧力とメチル基濃度の関係を示す。圧力が低いほどポリマー中のメチル基濃度は大きいことが認められる。これは分岐生成反応の圧力依存性が生長反応の圧力依存性よりも小さいためと考えられる²⁾。

これらの一連の結果は回分法における結果とよく一致することが明らかになった。

1.3.5 数平均分子量とメルトインデックスの関係

図 1.1.3 は本実験で得られたポリマーとメルトインデックスの関係を示したものであるが、分子量のわずかな増加に伴ってメルトインデックスは著しく減少する。従来法ポリエチレンと放射線重合ポリエチレンのメルトインデックスを比較すると放射線重合ポリエチレンの M I は低いことが明らかである。例えば分子量 5 万のポリマーについて比較すると、中低圧法ポリエチレンのメルトインデックスが 5 程度であり、高圧法ポリエチレンでは 0.2 程度に対し、放射線重合ポリエチレンでは 0.04 であり熔融流動性が小さい。また 50 から 0.003 程度まで非常に広いメルトインデックスのものが容易にできることが明らかになった。

1.4 結 言

流通型の放射線重合法により得られたポリエチレンの構造および物性と反応条件との関係を検討した結果を総括すると、ポリマーの分子量は重合温度の上昇により著しく減少し、メチル基濃度は温度の上昇に伴って増加する。また 30~60℃ における重合ではエチレンの流速を増加すると分子量は減少する。メチル基濃度は流速に無関係である。反応圧力を増加すると分子量は増大し、メチル基濃度は減少する。また結晶化度、融点、メルトインデックス等は分子量、メチル基濃度の変化に応じた反応条件の影響を受ける。これらの結果はすでに報告されている回分式の一連の研究結果とよく一致する事が明らかになった。

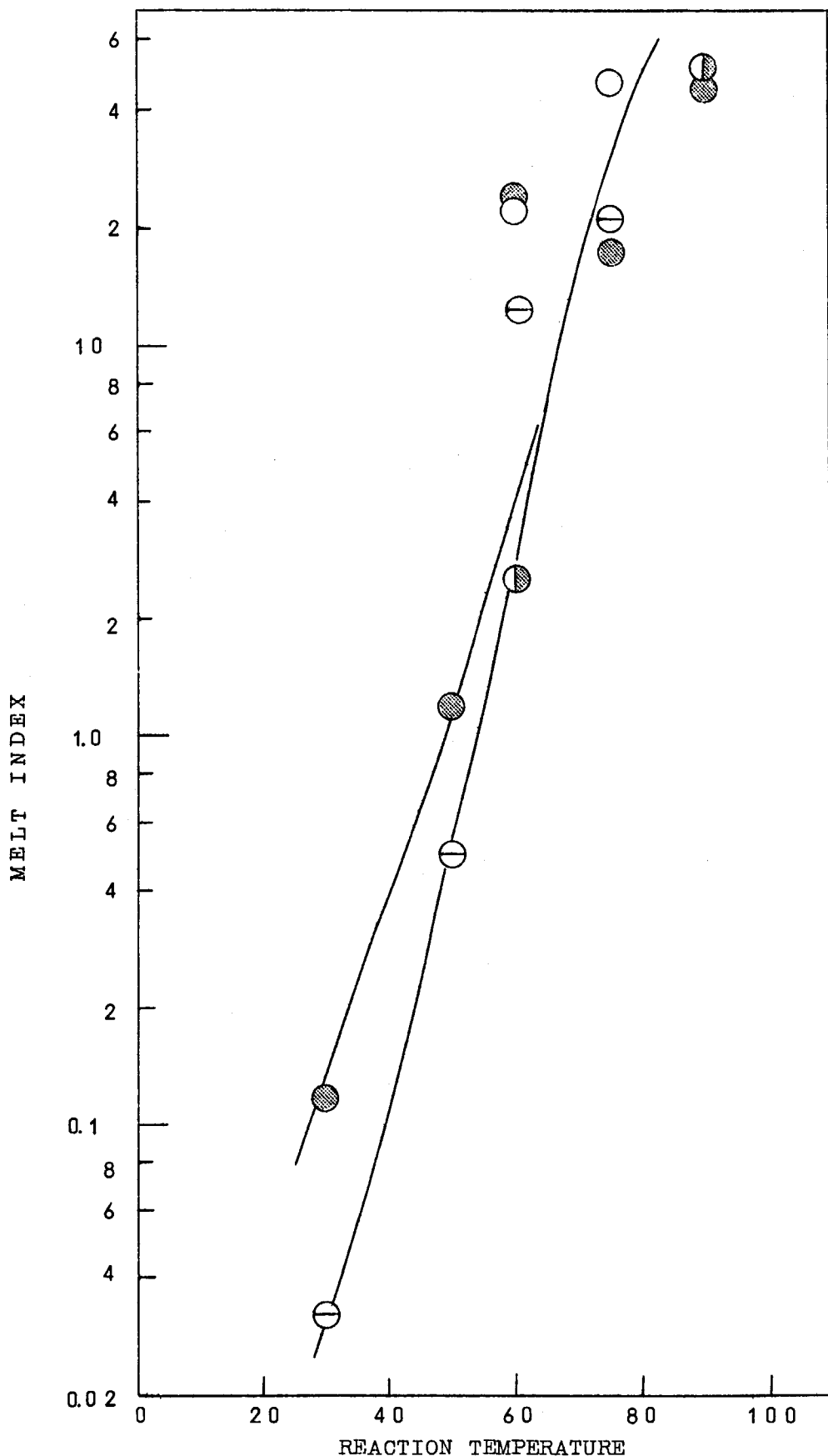


図 1.10 生成ポリマーの熔融指数に及ぼす反応温度の影響

Reaction condition : pressure 400 Kg/cm², dose rate 3.8×10⁵ rad/hr, flow rate (○ 300 N/hr, ● 600 N/hr ⊖ 1500 N/hr, ⊙ 3000 N/hr,)

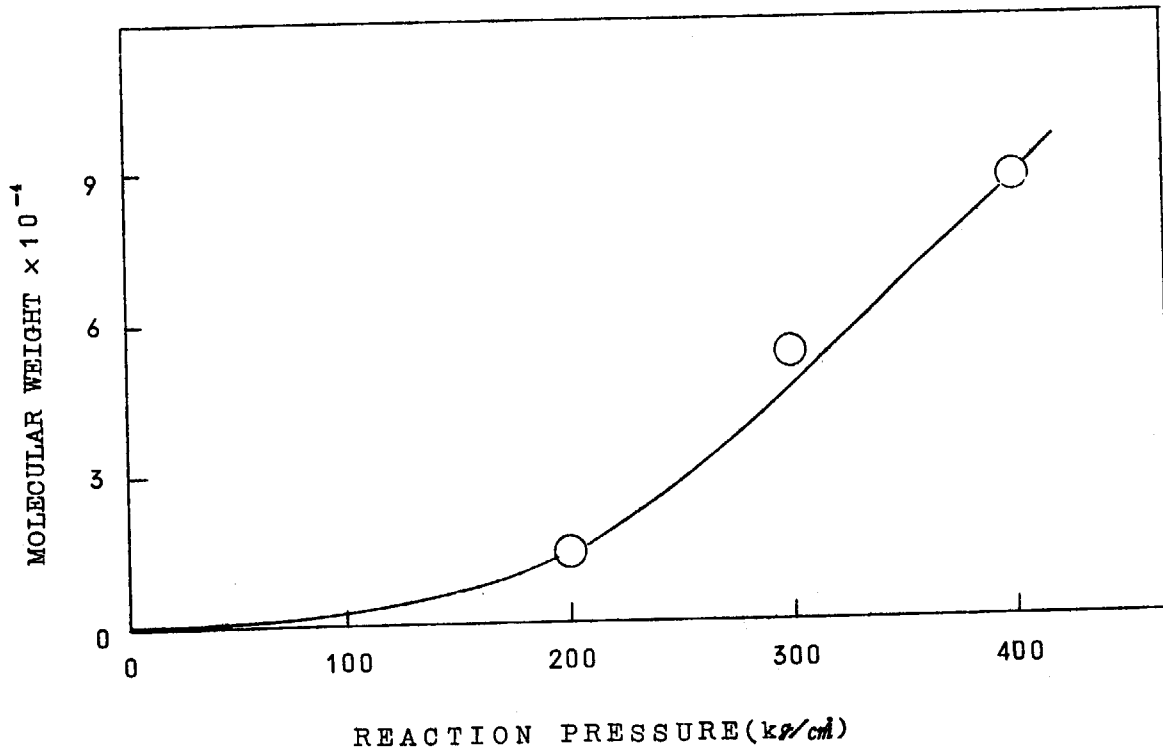


図 1.11 生成ポリエチレンの分子量に及ぼす反応圧力の影響
 Reaction condition : dose rate 3.8×10^5 rad/hr
 temperature 30°C, flow rate 600 Nl/hr

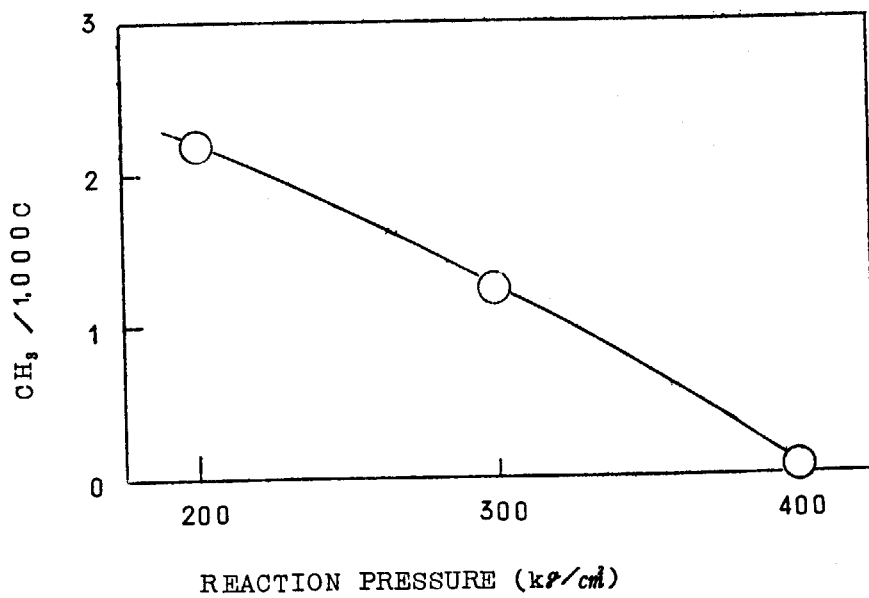


図 1.12 生成ポリエチレンのメチル基濃度に及ぼす反応圧力の影響
 Reaction condition : dose rate 3.8×10^5 rad/hr
 temperature 30°C, flow rate 600 Nl/hr

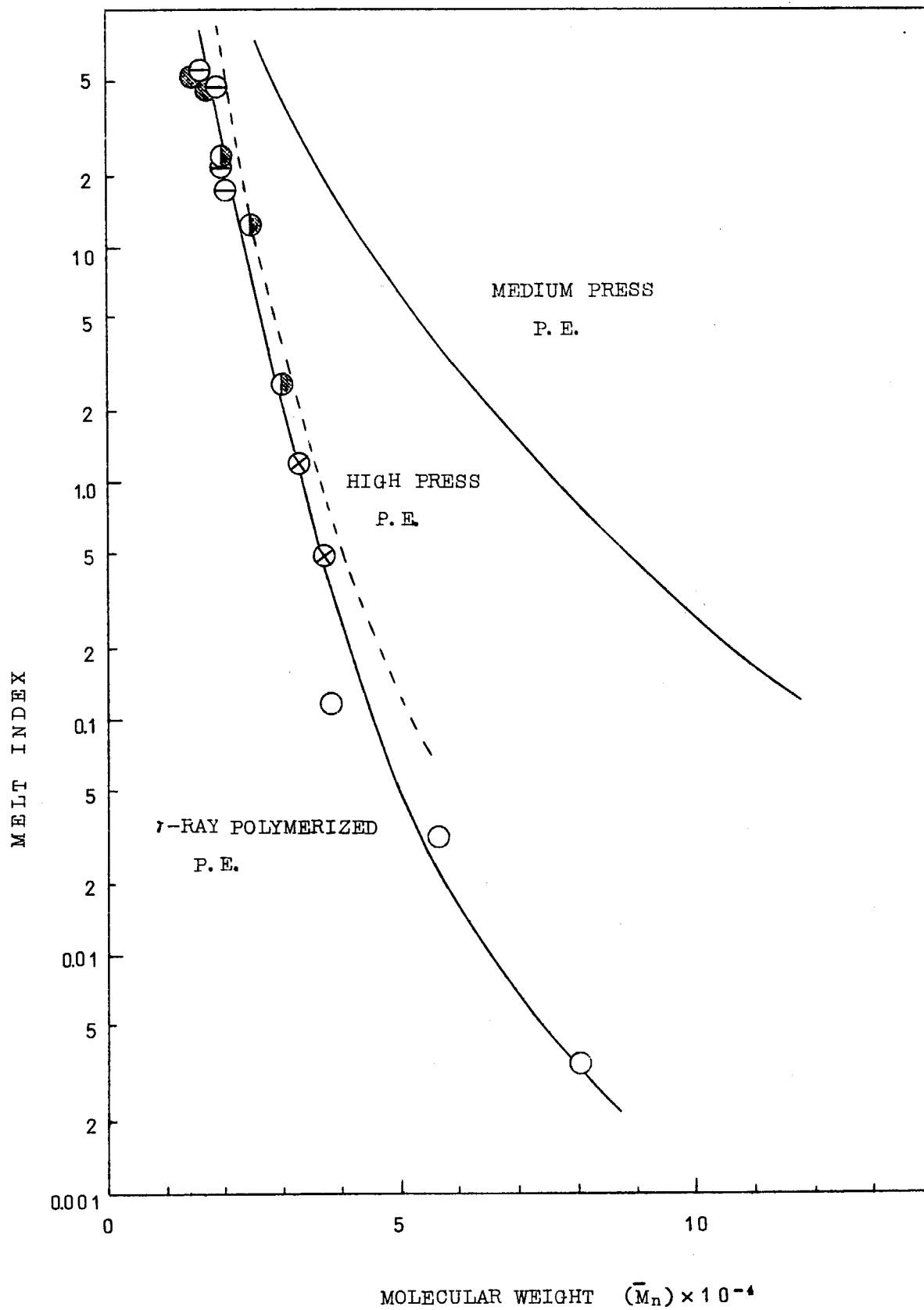


図 1.13 分子量とメルトインデックスの関係

文 献

- 1) S. Machi, T. Tamura, S. Fujioka, M. Gotoda, M. Hagiwara, T. Kagiya, J. Appl. Polymer Sci., 9, 2537 (1965)
- 2) S. Machi, T. Tamura, M. Hagiwara, T. Kagiya, J. Polymer Sci., A4, 283 (1966)
- 3) P. Colombo, J. Fontana, L. E. Kukacka, M. Steinberg J. Appl. Polymer Sci., 9, 3123 (1965)
- 4) W. Kawakami, et. al., Ind. Eng. Chem., Process Design & Development 6, 302 (1967)
- 5) S. Machi, M. Hagiwara, M. Gotoda, T. Kagiya, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 675 (1966)
- 6) S. Machi, M. Hagiwara, M. Gotoda, T. Kagiya, J. Polymer Sci., A-1, 4, 1517 (1966)

2 放射線重合ポリエチレンの分子量分布

2.1 緒 言

流通系放射線重合法で得られたポリエチレンの物性は1章でのべたようにエチレンガスの流量、あるいは重合温度などの影響を受けて変化する。ポリマーの分子量分布の知見はその物性に与える影響からも重要なことである。そこで、流通系での放射線重合ポリエチレンの重合条件と分子量分布の関係を明らかにし、回分式実験で得た速度論的知見をこの流通式重合系へ適用して解析した。

2.2 実験方法

試料は容量1ℓの反応器で圧力(400kg/cm²)、線量率(3.8×10⁵rad/hr)でエチレンガス流量を0.3~3Nm³/hr、反応温度を30°~90°の間で変えて得たものを用いた。

分別はキシレン-エチルセロソルブ系を溶媒として常法によるカラム分別を行なった^{1,2)}。各フラクションの分子量はテトラリン、130°Cでの溶液粘度を測定しその極限粘度から

$$[\eta] = 5.10 \times 10^{-4} \bar{M}_n^{0.725}$$

のTungの式³⁾にもとづいて算出した。

2.3 実験結果および考察

2.3.1 分子量分布に及ぼす反応温度の影響

ガス流速を0.6Nm³/hrで一定にした時の各反応温度による分子量分布の変化を図2.1に示す。重合温度が30, 60, 90°Cと高くなるにつれ、分子量分布は狭くなることわかる。

図2.1に示した分布曲線を微分曲線で表わすと図2.2の如くなる。この図から明らかに90°C重合のもの分布は狭く、かつ高分子量側に裾をひいてない。一方30°C重合のものではピーク位置はあまり変わらないが分布は広くなり、高分子量側へかなり裾をひいている。

図2.3は図2.1の分布曲線をよく知られたWesslau Plot⁴⁾によって示したものである。この直線の勾配は間接的に \bar{M}_w/\bar{M}_n の値を表わし、この勾配が大きい程 \bar{M}_w/\bar{M}_n の値は小さい事を意味している。この図からも重合温度が高くなるにつれてそれぞれの直線の勾配が大きくなり、分子量分布が狭くなっていく事がわかる。さらに、90°C重合のものは一本の直線で示されるが、30°, 60°C重合のものでは途中で折点をもった直線となる。これは重合温度が低い場合は高分子量側に裾をひいた分布をとっているためと考える。

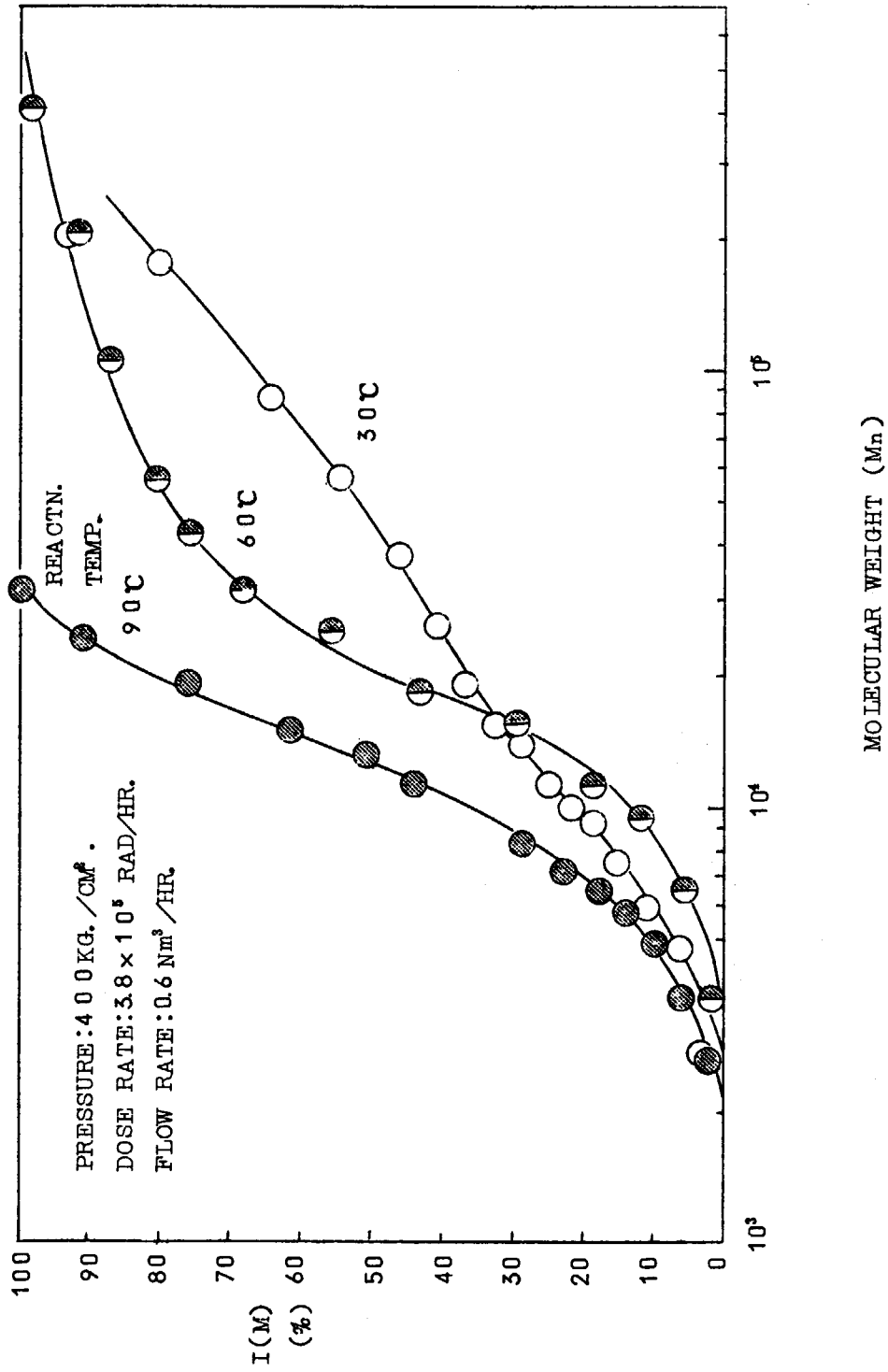


図 2.1 放射線重合ポリエチレンの分子量積分布曲線

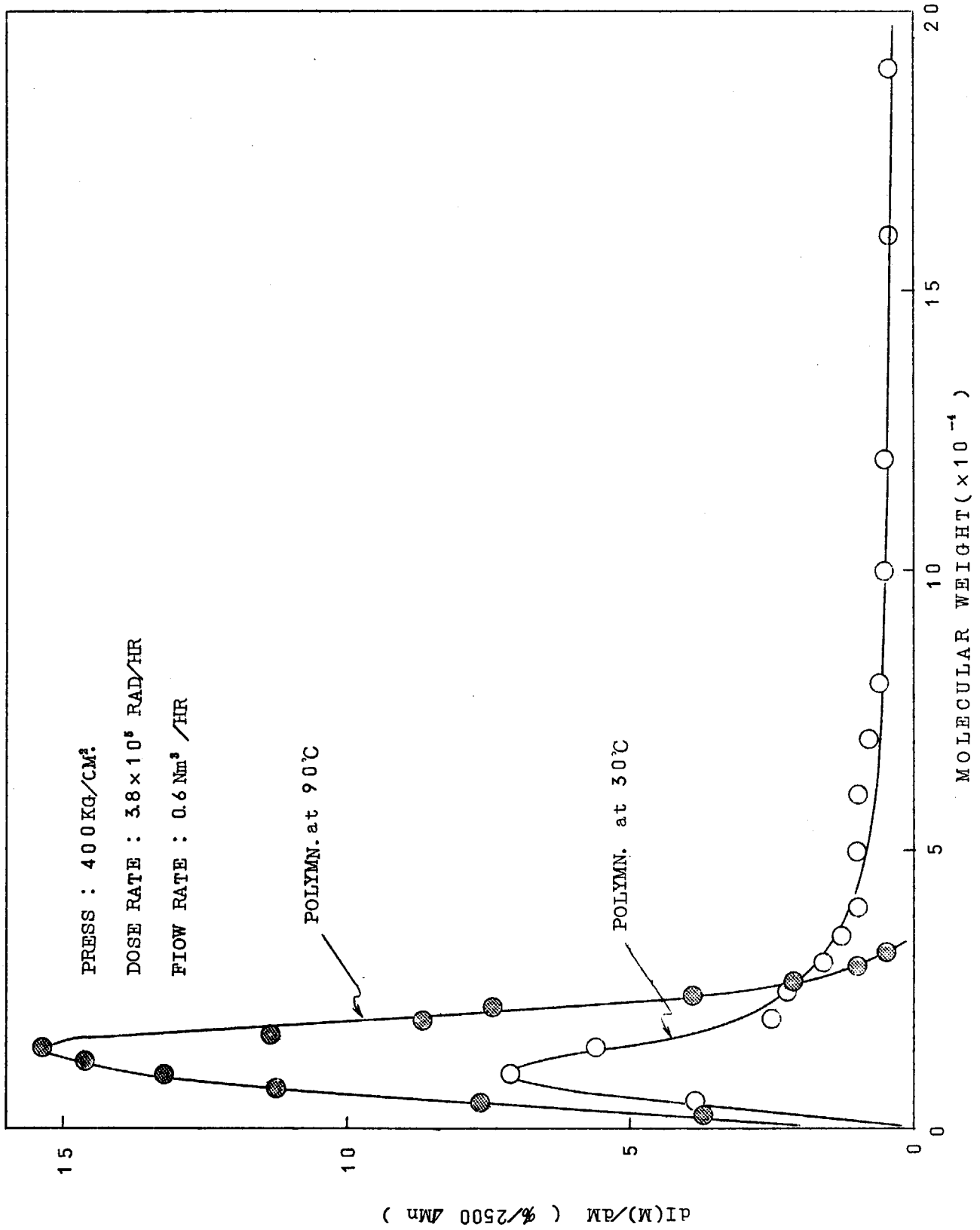


図 2.2 放射線重合ポリエチレンの分子量分布曲線

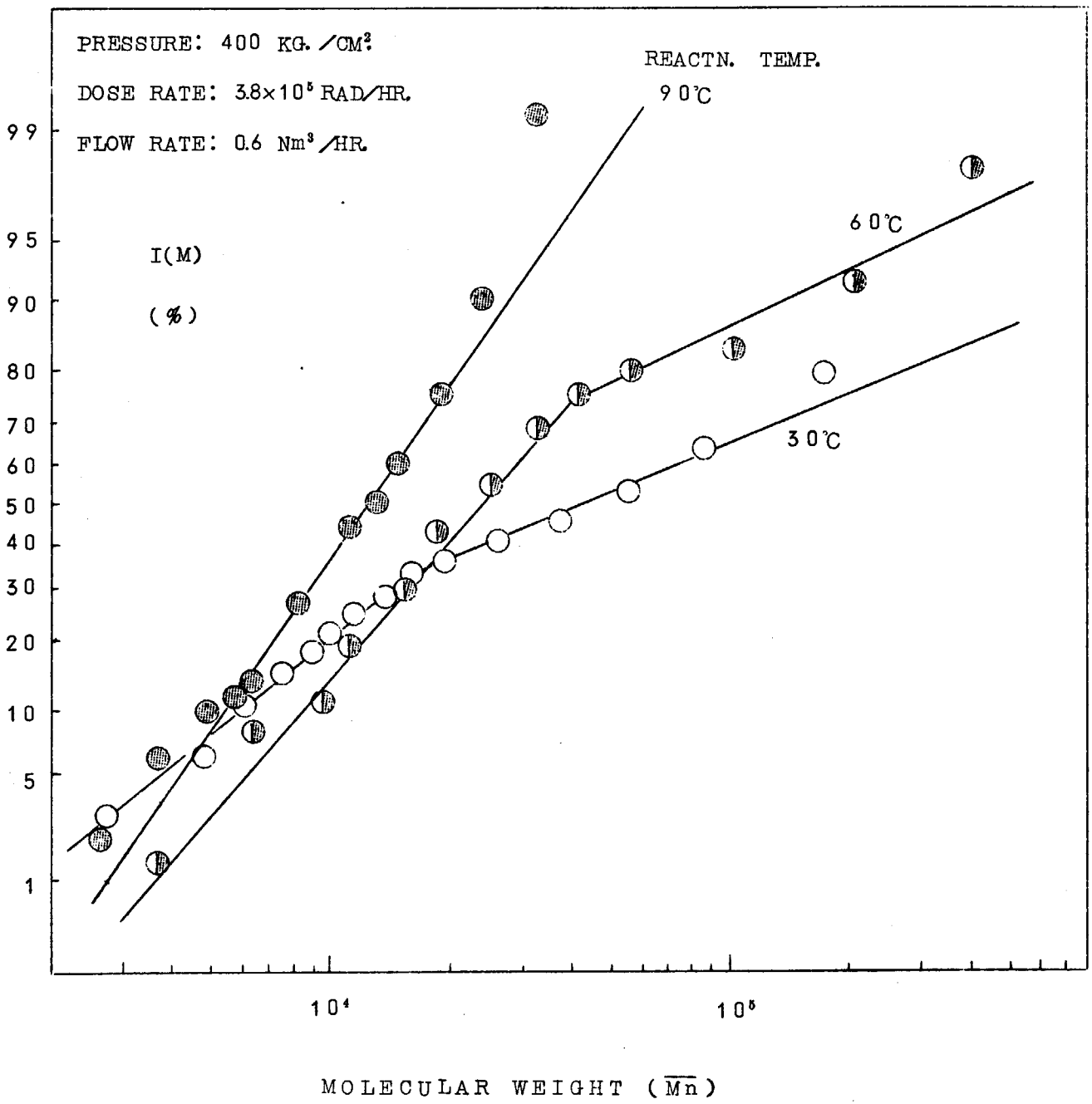


図 2.3 放射線重合ポリエチレンの分子量分布の Wesslau plot.

2.3.2 分子量分布に及ぼすエチレン流速の影響

エチレン流速を変化させて得たポリマーの分子量分別結果をまとめて表 2.1 に示す。30℃重合のものではエチレンガスの流速が速くなる（すなわち反応器内のポリマーの平均滞留時間 θ ）が短くなる）につれ $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ の値は小さくなる。ただし、流速が3.0 Nm³/hrでは逆に $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ の値は大きくなるが、これについては後で説明する。一方、90℃ではガス流速を変えても $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ の値は1.3～1.4で一定である。

表 2.1 分子量分布におよぼすエチレン流速の影響

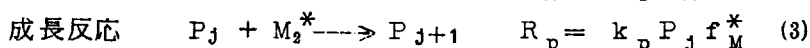
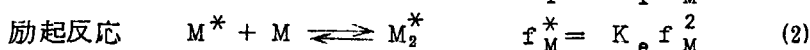
Reactn. Temp. (°C)	Flow Rate (Nm ³ /hr)	θ (hr.)	\overline{M}_n ($\times 10^4$)	\overline{M}_w ($\times 10^4$)	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
30	0.3	1.31	2.10	6.85	3.26
	0.6	0.65	2.02	5.72	2.85
	0.9	0.44	1.98	5.25	2.65
	1.5	0.26	2.51	5.26	2.10
	3.0	0.13	2.32	9.02	3.89
90	0.3	1.15	1.70	2.28	1.34
	0.6	0.58	1.04	1.34	1.30
	1.2	0.29	1.00	1.30	1.30
	3.0	0.12	1.40	2.00	1.44

2.3.3 従来法ポリエチレンとの比較

開始剤重合法あるいはイオン重合法など従来の重合方法によって得られたポリエチレンの分子量分布と、放射線重合ポリエチレンのそれとを比較して図示すると図 2.4 の如くなる。これから表 2.2 の結果が得られる。放射線重合ポリエチレンの分子量分布が他のものに比べて著しくせまいことがわかる。

2.3.4 考 察

回分式実験結果からエチレンの放射線重合の重合反応機構は以下(1)～(4)式によって表わされることがすでに報告⁶⁾されている。



ここで R_i , R_p , R_t はそれぞれ開始, 成長, 停止反応速度であり, k_i , k_p , k_t はそれぞれの速度定数である。さらに K_e は励起2量体生成反応の平衡定数, f_M はエチレンモノマーのフガシティー, P_j は重合度 j の活性ポリマー濃度, M_j は重合度 j の不活性ポリマー濃度を示す。

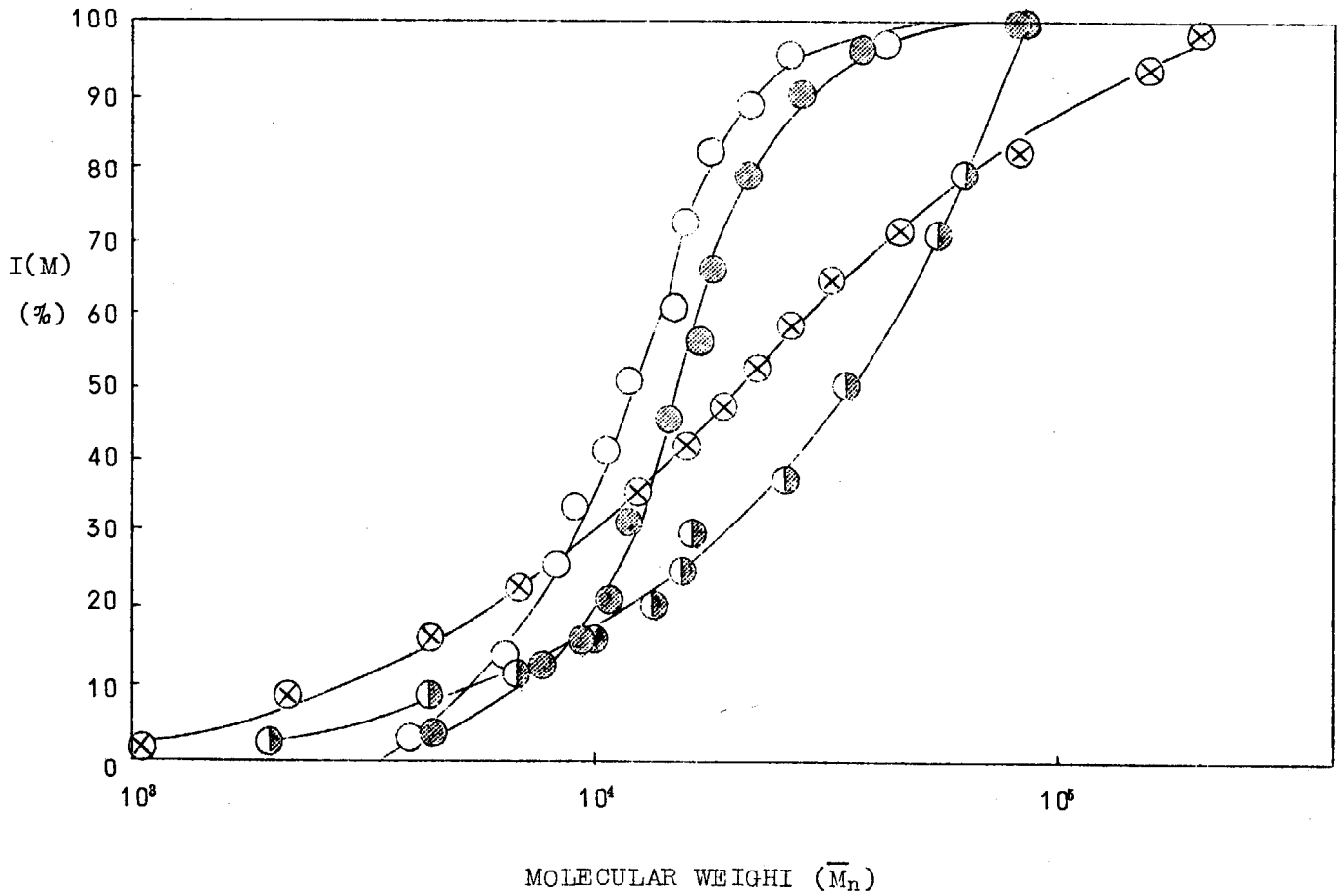


図 2.4 各種ポリエチレンの分子量積分分布曲線
 (○) 開始剤重合 (AIBN, 100°C, 400atm.), (●) 放射線重合
 (⊗) 低圧法ポリエチレン, (⊙) 高圧法ポリエチレン

表 2.2 各種ポリエチレンの分子量分布

Sample	$\overline{M}_w \times 10^{-4}$	$\overline{M}_n \times 10^{-4}$	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$
Radiation Polymerized	1.3 ~ 9	1 ~ 2	1.3 ~ 3.9
High Pressure Process	3.2 ~ 5	4.5	7.2
Medium Pressure Process	8.9	0.65	1.4
Low Pressure Process	7.3	0.41	1.7

この重合機構を流通系に適用し、かつ、(1)ガスフローは定常状態にあり、(2)ポリマー粒子とエチレンガスは同一挙動をとるという仮定をおいて分子量分布を考える⁷⁾。重合度 j の活性ポリマー P_j の反応器内の物質収支をとると

$$V k_p K_e f_M^2 P_{j-1} = V k_t P_j + V k_p K_e f_M^2 P_j + F P_j \quad \dots\dots\dots (5)$$

ここで V は反応器容量、 F はガス流速をあらわす。 $\theta = V/F$ として整理すると

$$k_p K_e f_M^2 P_{j-1} = k_t P_j + k_p K_e f_M^2 P_j + P_j / \theta \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$(P_{j-1} - P_j) = \frac{1 + \theta k_t}{\theta k_p K_e f_M^2} P_j \quad \dots\dots\dots (7)$$

この(7)式で P_j を連続変数として Taylor 展開し、3次以上の高次項を省略すると次の(8)式を得る。

$$\frac{d^2 P}{dj^2} - 2 \frac{dP}{dj} - 2aP = 0 \quad \dots\dots\dots (8)$$

ただし $a = \frac{1 + \theta k_t}{\theta k_p K_e f_M^2}$

この(8)式の近似解は次の如くなる。

$$P_j = P_1 \exp \{-a(j-1)\} \quad \dots\dots\dots (9)$$

$$P_1 = \frac{\theta k_i f_M I}{1 + \theta k_t + \theta k_p K_e f_M^2} \quad \dots\dots\dots (10)$$

一方 j フラクシ ョンの重量分率は(11)式で定義される。ただし m はモノマー分子量である。

$$W_j = \frac{m_j (P_j + M_j)}{m f_j (P_j + M_j) d_j} \quad \dots\dots\dots (11)$$

$$M_j = \theta k_t P_j = \theta k_t P_1 \exp \{-a(j-1)\} \quad \dots\dots\dots (12)$$

これらを用いて重量分布函数 W_j を計算すると、

$$W_j = b_j \exp \{-a(j-1)\} = \frac{a^2}{a+1} \exp \{-a(j-1)\} \quad \dots\dots\dots (13)$$

$$b = \frac{(1 + \theta k_t)}{k_p K_e f_M^2 (1 + \theta k_t + \theta k_p K_e f_M^2)} = \frac{a^2}{a+1} \quad \dots\dots\dots (14)$$

これらにより W_j は θ と k_p , k_t のみを変数として表わされることがわかる。

また $\overline{M_w} / \overline{M_n}$ については次の(15)式になり、

$$\overline{M}_w / \overline{M}_n = 1 + \left(\frac{\theta k_p K_e f_M^2}{1 + \theta k_t + \theta k_p K_e f_M^2} \right)^2 \dots\dots\dots (15)$$

同様に $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ は θ , k_p , k_t のみを変数として表わされることがわかる。

一般に重合温度が高くなると $\theta k_t \gg 1$ となることわかっているので高温重合では(15)式の右辺の第2項は0~1の値となり $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ の値は1~2の範囲となる。また流速の影響もなくなる。一方、低温重合では k_t は小さく、 $1 + \theta k_t \ll k_p K_e f_M^2$ となるので同様に(15)式の右辺第2項は1になり $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ の値は流速に無関係に2となる。表2.3にこれらをまとめて示した。

表 2.3 分子量分布の理論値

POLYMN. TEMP.	k_t	$\frac{\theta k_p K_e f_M^2}{1 + \theta k_t + \theta k_p K_e f_M^2}$	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$
HIGHER	$\theta k_t \gg 1$	0 ~ 1	1 ~ 2
LOWER	$1 + \theta k_t \ll \theta k_p K_e f_M^2$	1	2

これらの理論的な結果と実験結果を比較して図2.5に示す。高温(90℃)重合のもの

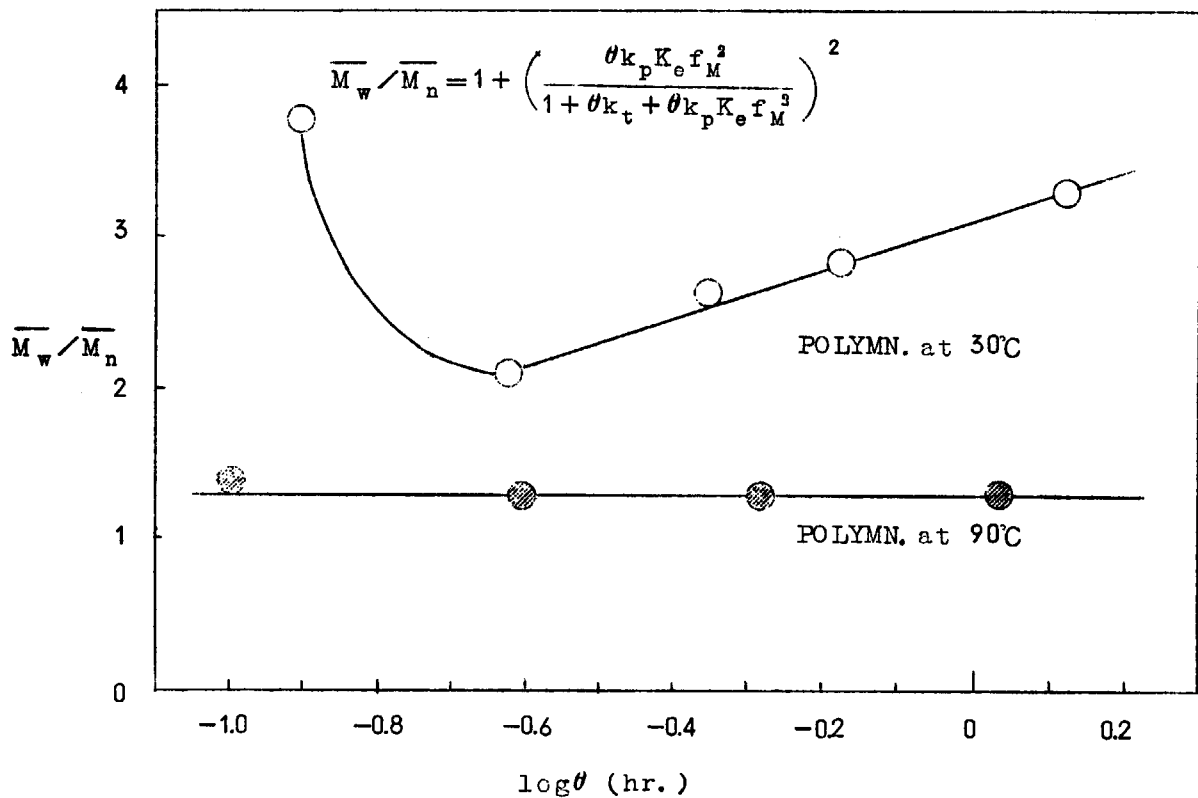


図 2.5 $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ におよぼす滞留時間の影響

では、図 2.5 に明らかな通り $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ は平均滞留時間 θ に無関係に 1.3 で表 2.3 とよく一致する。一方、低温 (30°C) 重合のものでは表 2 の理論値では $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 2$ になるはずだが、実際には図 2.5 に示した通り θ の影響をうけて変化してくる。これは理論値を導くにあたり反応器内は完全混合の状態にありポリマー粒子とエチレンガスは同じ挙動をとるとした仮定に多少問題があり、実際には理想的な系からはずれているためと考える。 $\log \theta = -0.6$ の附近では $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 2$ で理論値とかなり良い一致を示している。この附近では完全混合状態が成立していることは流通系実験の結果から明らかになっておりすでに報告されている⁸⁾。一方、高温重合のものでは kt が非常に大きいために完全混合にならなくてもその影響は現われず、実際には図 2.5 に示した通り流速に無関係に一定になる。

2.4 結 言

流通系での放射線重合ポリエチレンの分子量分布はかなり狭いこと、分布と反応条件の関係は速度論的な解析結果と、かなり良い一致を示していることが明らかになった。

文 献

- 1) P. S. Francis, R. C. Cookes Jr. & J. H. Elliott, J. Polymer Sci., 31, 453 (1958)
- 2) D. M. Henly, J. Polymer Sci., 36, 3 (1959)
- 3) L. H. Tung, J. Polymer Sci., 24, 333 (1957)
- 4) H. Wesslau, Makromol. Chem., 20, 111 (1956)
- 5) C. Mussa I. V. J. Polymer Sci., 28 587 (1958)
- 6) S. Machi, M. Hagiwara, M. Gotoda & T. Kagiya Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 675 (1966)
- 7) R. J. Zeman & N. R. Amundson, A. I. Ch. E. J., 9, 297 (1963)
- 8) W. Kawakami, Y. Hosaki et al., Ind. Eng. Chem., 6, 302 (1967)

3 放射線重合ポリエチレンの結晶化

3.1 緒言

放射線重合ポリエチレンの結晶化の挙動を明らかにするために、固相結晶化および熔融結晶化におよぼす分子量、分岐構造などの影響について検討した。また、放射線重合ポリエチレンの結晶化を他のポリエチレンと比較して調べた。

3.2 実験方法

3.2.1 試料：ポリエチレンは、容量1ℓの流通式反応器を用い圧力400kg/cm²、温度を30℃および90℃で、平均線量率 3.8×10^5 rad/hr のコバルト60γ線をエチレンに照射して得たものを使用した。このポリエチレンは一部のものを除いて大部分は前章のカラム法で分別して使用した。

3.2.2 固相結晶化：試料を160℃、200kg/cm²で10分間プレスしたのち、約3℃の冷水中に投入し急冷して得たフィルムを、アルミフォイルでつつみ、所定温度のオイルバスで、所定時間処理して、その密度を測定し、次の関係式から結晶化度を求めた。放射線重合ポリエチレンの25℃の密度 d_{25} とX線法^{1, 2)}で求めた結晶化度(X)との関係は

$$d = 0.200X + 0.780$$

であった。

3.2.3 熔融結晶化：約100mgの試料を用いディラトメーター法により測定した。^{3, 4)}ディラトメーターのセル部容積0.29cc、毛細管径は0.4mmであった。測定前の熱履歴により試料の融点が若干変化するので一定条件で徐冷したものを用いた。すなわち、ディラトメーターに試料を充填した後、150℃のオイルバスに投入しヒーターを切って15時間自然放冷してから融点測定を行なった。

3.3 結果と考察

3.3.1 固相結晶化

一例として110℃で結晶化させた時の密度の変化を図3.1に示す。この図から明らかのように、分子量、メチル分岐などが異なっているすべての試料について、5~10分間で大部分の結晶化が進み、以後アンニールの時間を増加しても密度は除々に増大する程度である。この傾向は、分別試料、未分別試料のいずれでも同じであり、また、結晶化温度を変えても同様である。

初期5分間の結晶化では、結晶化速度が非晶分率の1次に比例すると仮定して、平均の速度定数kを求めた。その値を分子量に対してプロットすると図3.2に示すごとくなる。分子量が大きくなるとkは減少するが、メチル基濃度には影響されない。一方、60分後の到達結晶化度は分子量が増大すると減少する。しかし同じ分子量で比較すると、メ

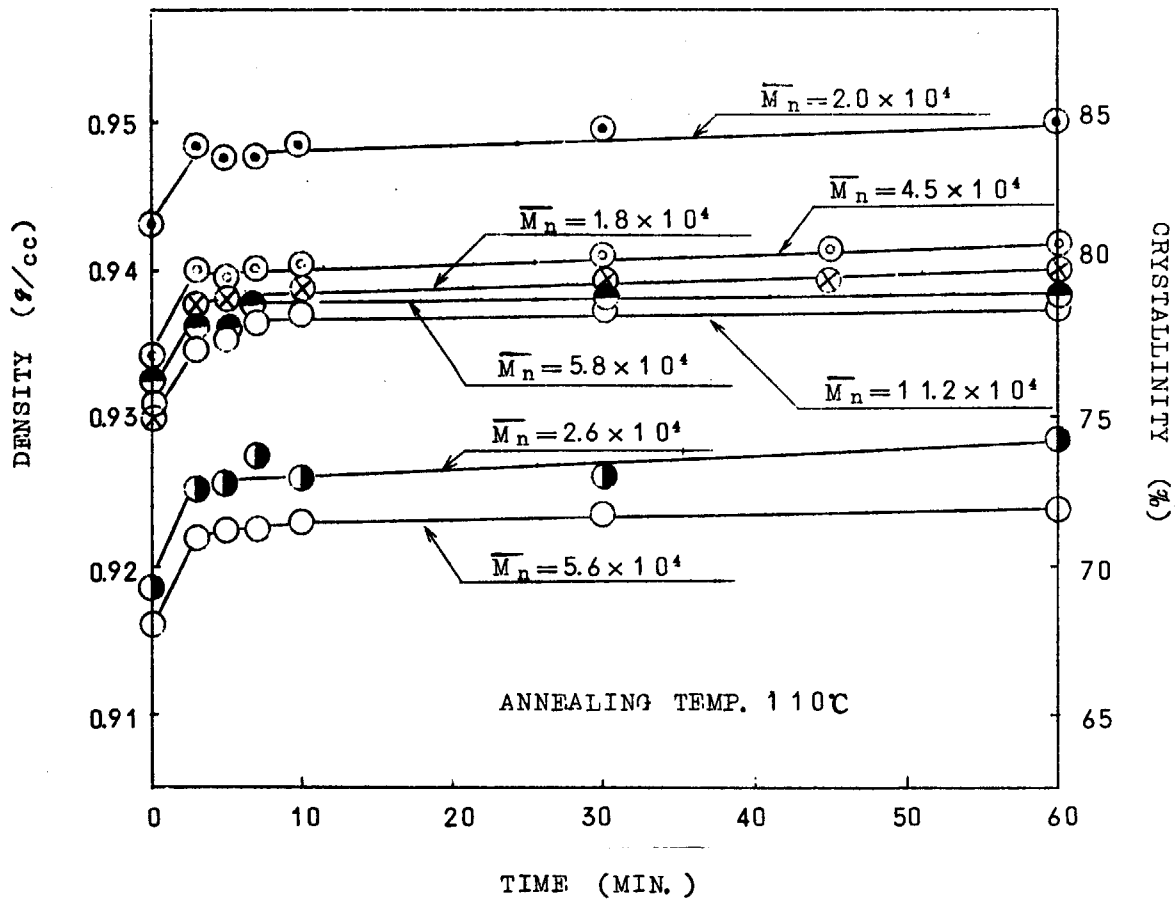


図 3.1 各種ポリエチレンの等温固相結晶化曲線
 (⊙, ⊗, ⊘, ●, ○) 放射線重合ポリエチレン
 (●, ○) 高压法ポリエチレン

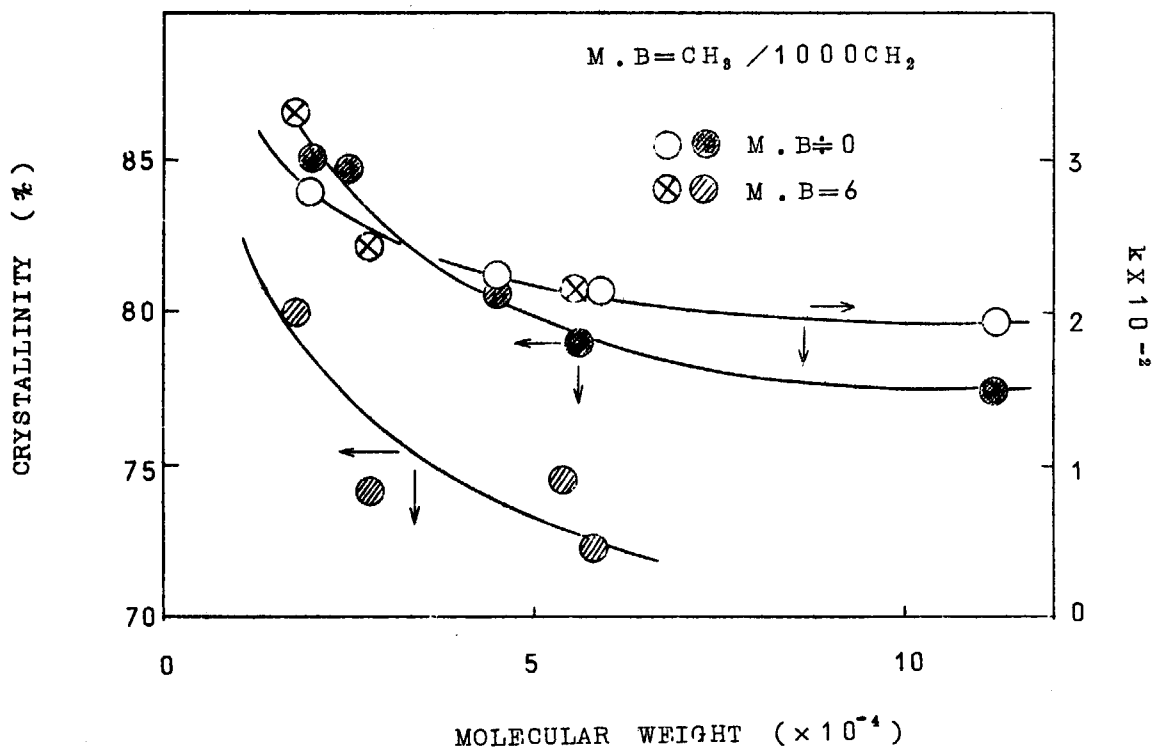


図 3.2 固相結晶化における初期結晶化速度定数と到達結晶化度におよぼす分子量の影響

チル分岐度の大きなポリマーほど到達結晶化度は小さい。

初期結晶化についてのアレニウスプロットを図 3.3 に示す。まづ結晶化温度が高くなると速度定数 k は大きくなることが明らかである。初期結晶化の見掛けの活性化エネルギーは分子量が $1.8 \sim 2.5 \times 10^4$ の試料では約 $6.4 \sim 9.1$ kcal/mole であるが、分子量が約 5×10^4 の試料では約 13 kcal/mole と大きな値になる。一方メチル分岐の存在は見かけの活性化エネルギーにほとんど影響を与えない。

このように、分子量の大きなポリエチレンほどその固相結晶化速度は小さく、また固相結晶化に要する活性化エネルギーは大きい。これは固相で起こる分子の再配列が、その分子が大きいほど困難であることを示している。

3.3.2 熔融結晶化

試料の融点と結晶化温度との差 ΔT を一定に行なった実験で得た各種放射線重合ポリエチレンの等温結晶化曲線を図 3.4 に示す。分子量により、その形は多少異なるが全体としては一般のポリエチレンにみられるものとほぼ同一である。この結果を次の Avrami の式⁵⁾ にしたがって整理すると、

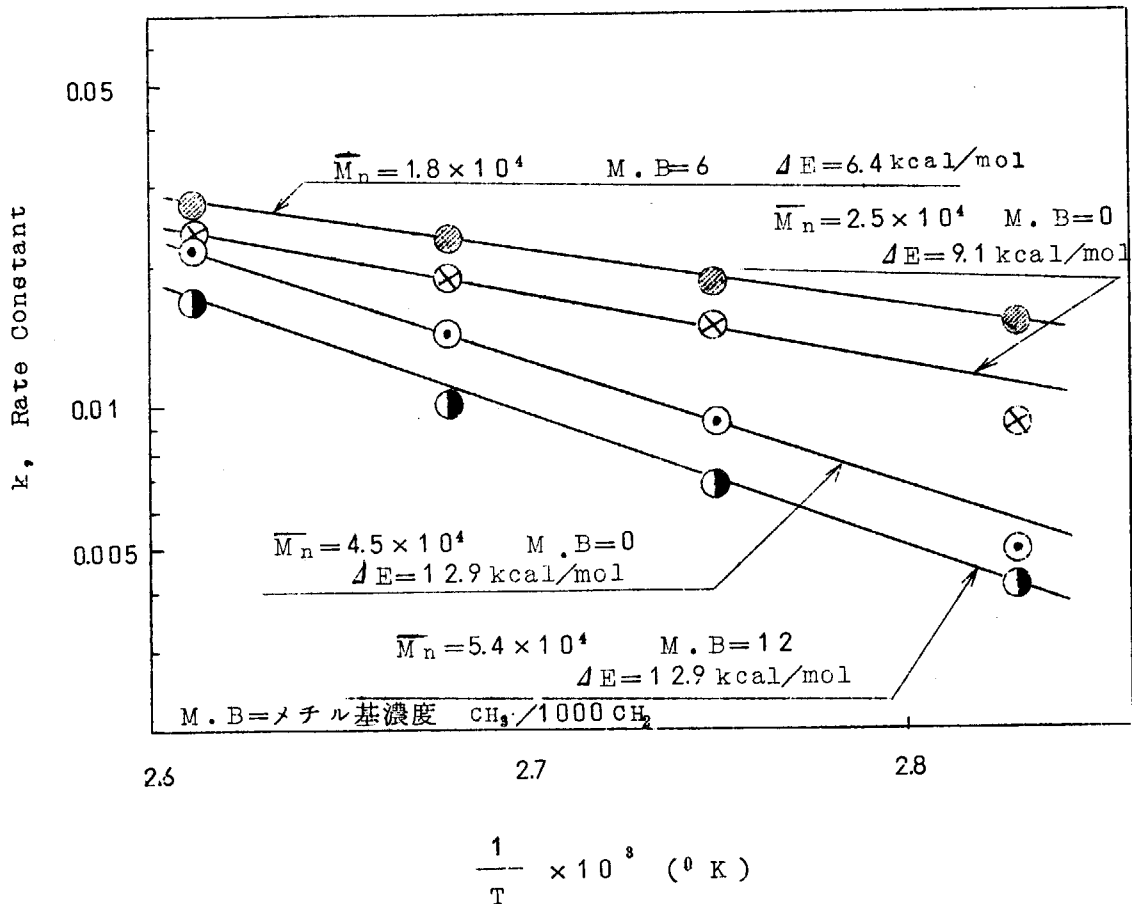


図 3.3 固相結晶化のアレニウスプロット

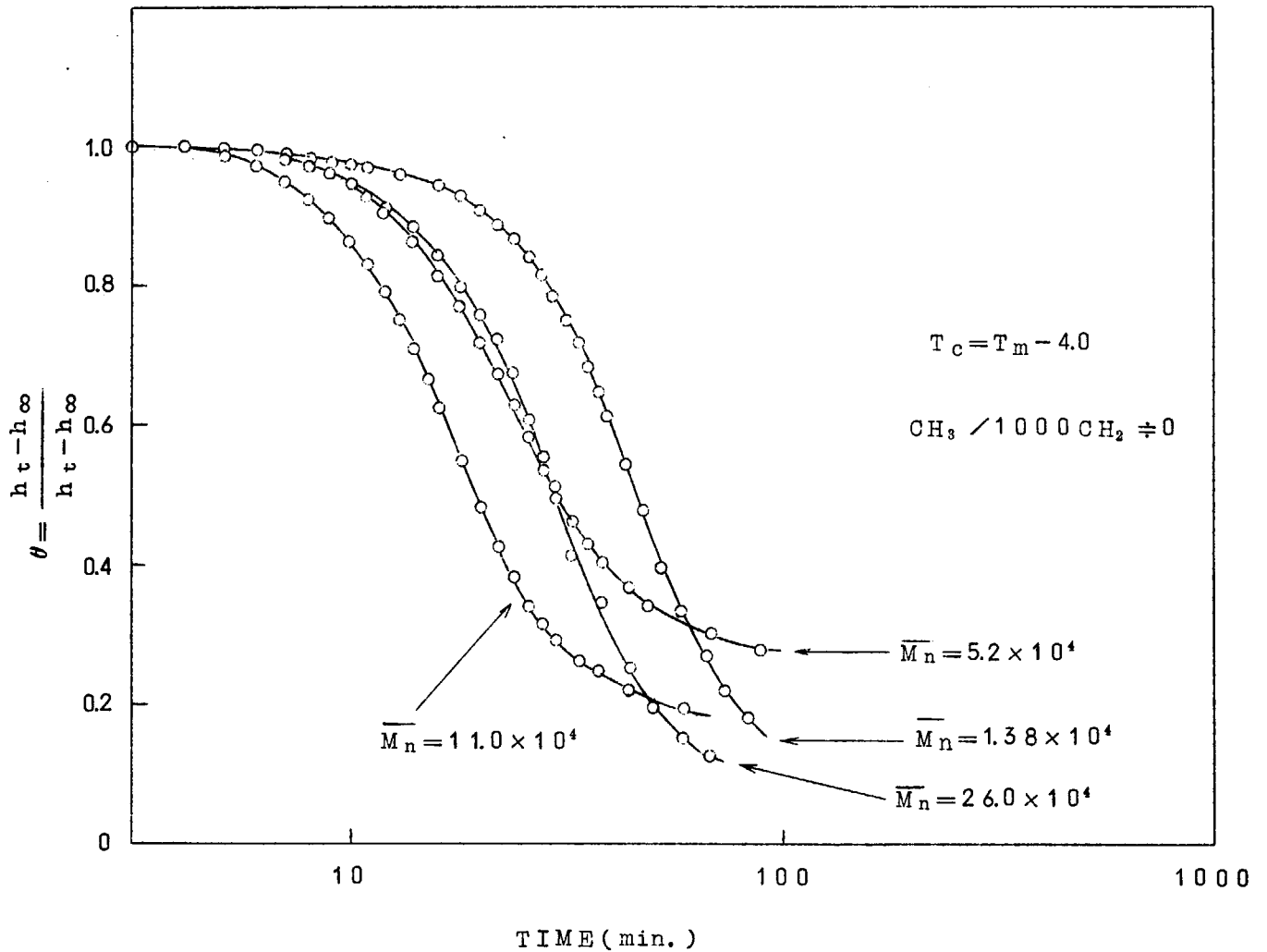


図 3.4 放射線重合ポリエチレンの等温溶融結晶化曲線

$$\log(-\ln\theta) = n \log t + \log k$$

$$\theta = \frac{h_0 - h_t}{h_0 - h_\infty}$$

図 3.5 になる。この直線の勾配から結晶化次数 n を求めると分子量に無関係に約 2.4 となった。Manderkern⁴⁾ の取扱いによるとこの指数は放射線重合ポリエチレンの結晶成長が一次元的な線成長によって起こっている事を示している。

半減期法により溶融結晶化の速度定数 k を求め、分子量に対してプロットしたものを図 3.6 に示す。これから明らかなように、分子量十数万までは分子量が増加するにつれて速度定数 k は増大するが、更に分子量が大きくなると逆に k は減少してくる。この事実の原因を次の如く考えた。溶融結晶化は核の生成とその成長とによって起こり、融

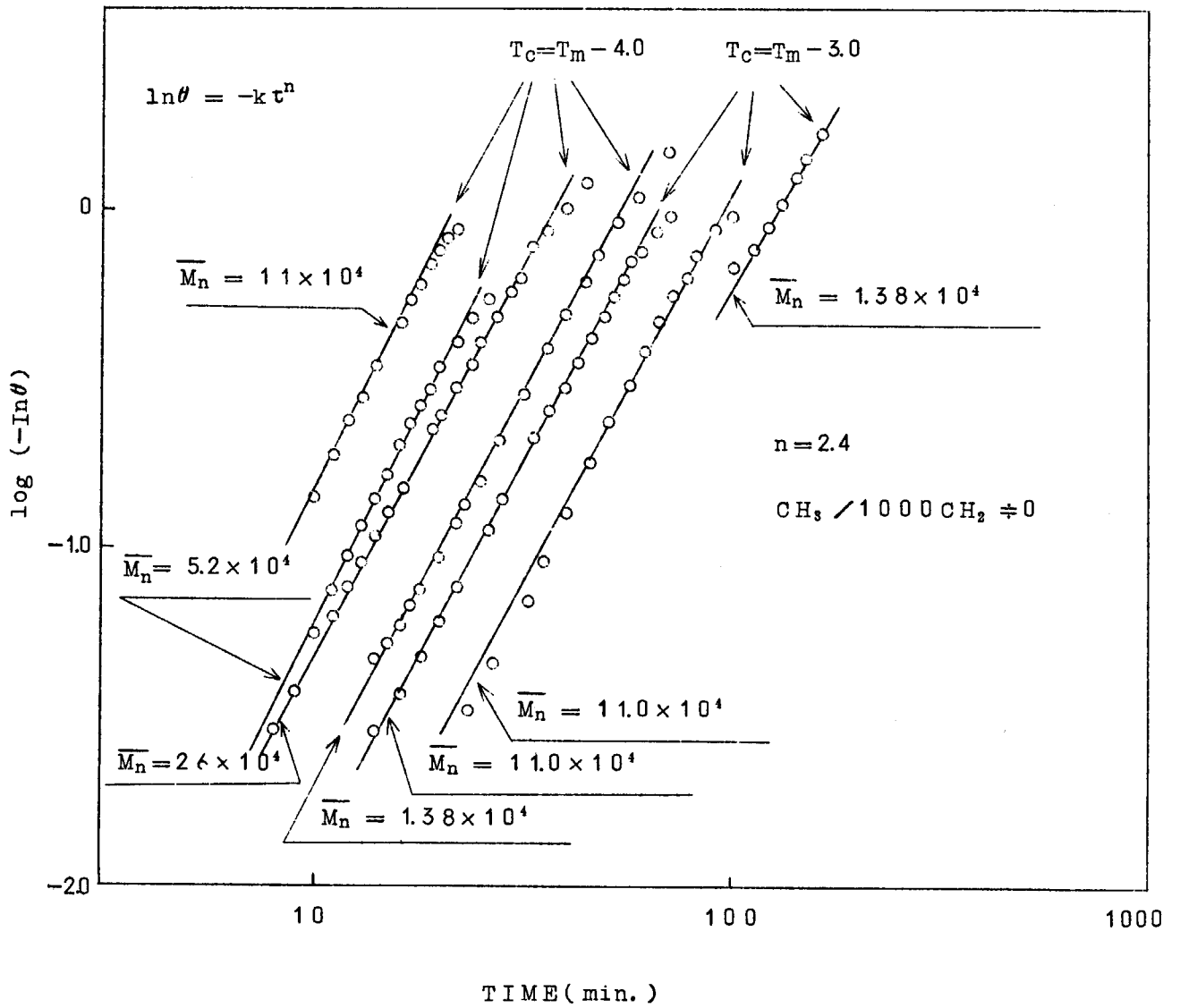


図 3.5 放射線重合ポリエチレンの溶融結晶化の Avrami Plot

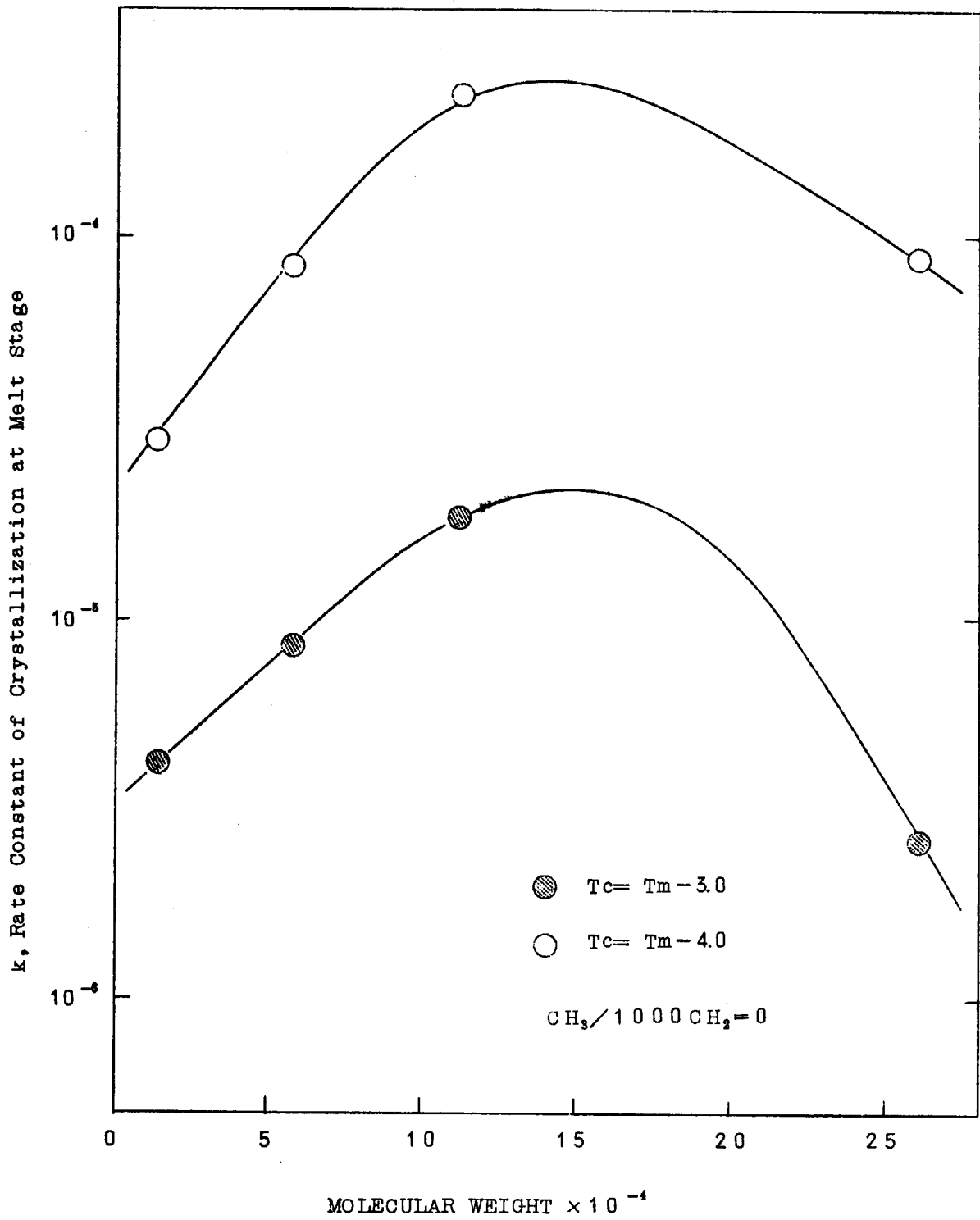


図 3.6 熔融結晶化速度定数におよぼす分子量の影響

点 T_m からの温度差を一定になるように決めた温度 T_c で結晶化させた場合、核の生成速度は分子量が大きいもの程大きく、したがって結晶化速度は分子量が大きい程大となる。しかし分子量が十数万を越えたポリマーでは、核の生長の際に核へのポリマーの拡散がかなりおそくなり、結晶化速度はむしろポリマーの拡散によって支配されることになり、したがって分子量が大となるに伴い拡散速度が減少し、結晶化速度が低下するものと推論される。

次に分子量のほぼ同一の試料について熔融結晶化速度に及ぼす分岐の影響を調べた。その等温結晶化曲線を図 3.7 に示した。直鎖状の低圧法ポリエチレンでは結晶化のはじまるまでに要する時間は長く、分岐をもつ高圧法ポリエチレン、放射線重合ポリエチレンでは結晶化のはじまるのが早い。また、それぞれの試料で等温結晶化曲線の形が異なる。そこで図 3.8 にこれらの Avrami プロットを示した。直鎖状ポリエチレンの結晶化

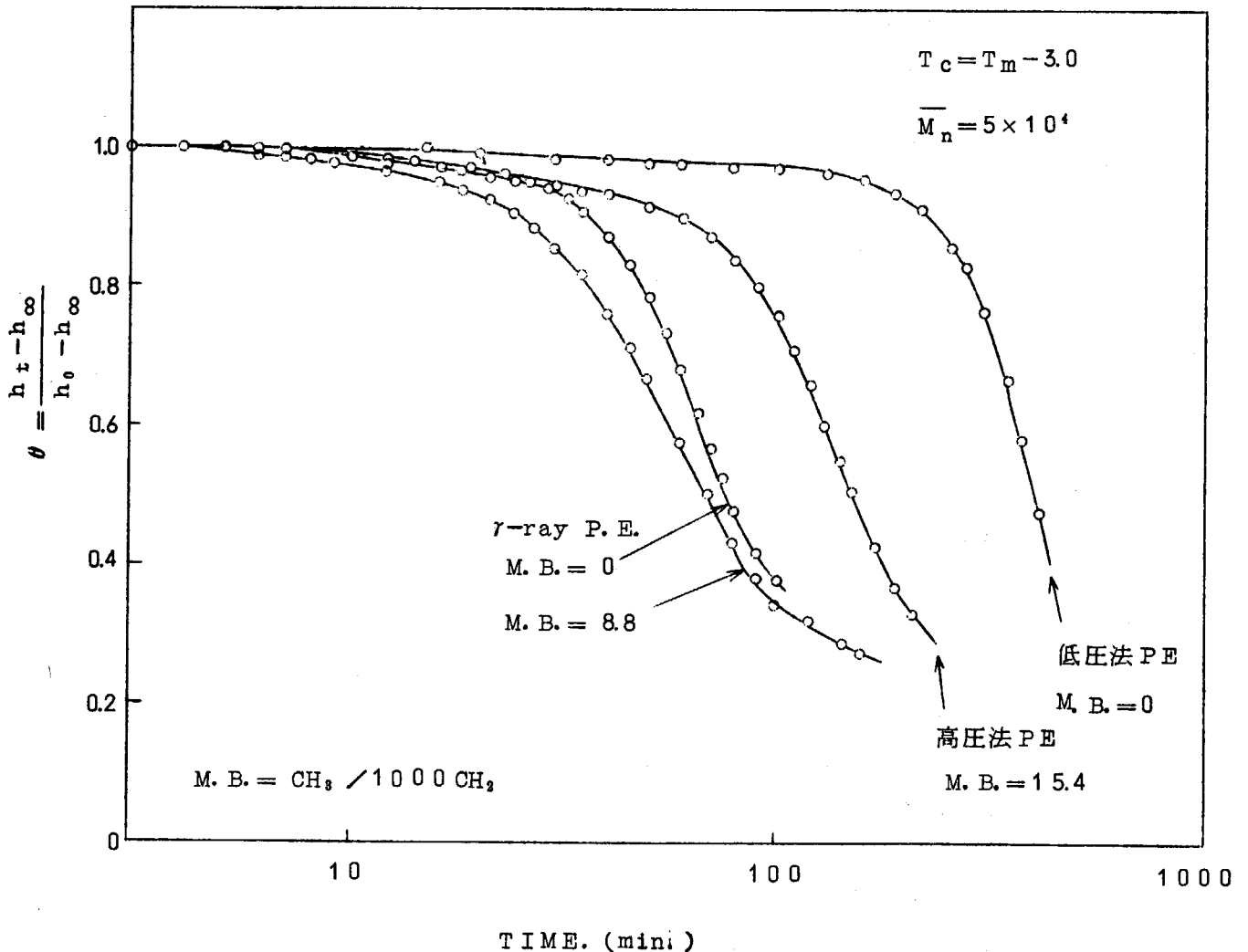


図 3.7 分岐度の異なるポリエチレンの等温熔融結晶化曲線

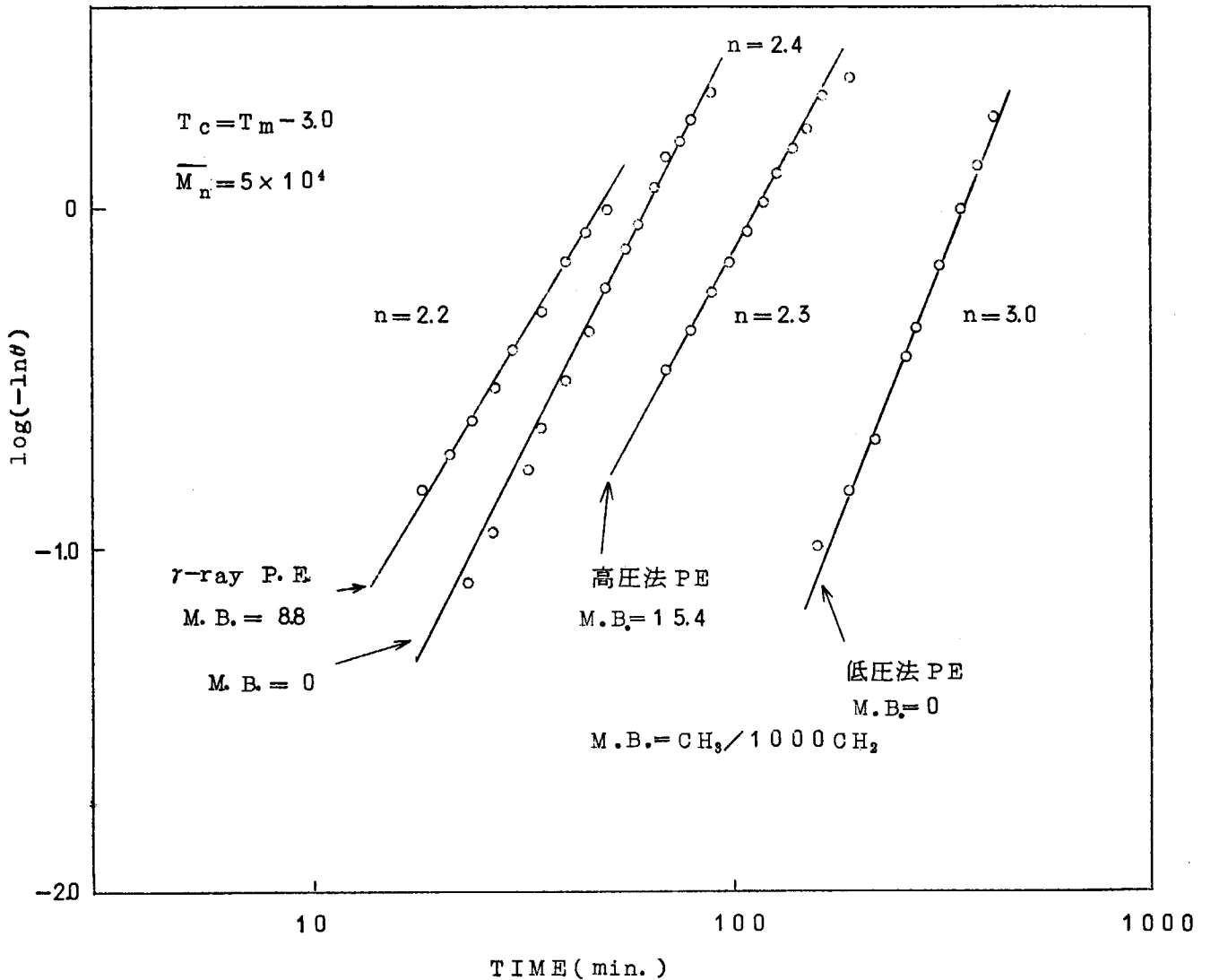


図 3.8 分岐度の異なるポリエチレンの Avrami Plot

次数 n は 3 であり，高圧法ポリエチレンおよび放射線重合ポリエチレンの結晶化次数は 2.2 ~ 2.4 であって比較的低い値である。この次数の相違は，直鎖状ポリエチレンと高圧法ポリエチレン，放射線重合ポリエチレンとが，その構造的な相違のために結晶化における核生成あるいは核生長の機構を異にすることを意味するものである。

結晶化速度は，直鎖状ポリエチレンのそれが最も小さく，高圧法ポリエチレン，放射線重合ポリエチレンの順に大となる。図 3.8 の中に記したように，低圧法ポリエチレンにはほとんどメチル基が認められないが，高圧法ポリエチレンは主鎖 1,000 メチレンあたり 15 個程度のメチル基が赤外線スペクトルによって見出されているように，相当量の短分岐が存在しているし，また若干の長い枝も存在していると考えられる。このよ

うな分子の不規則性が、熔融結晶化の核生成を促進し、そのため結晶化速度が大きくなるものと推定される。一方、放射線重合ポリエチレンでは、メチル基によって測定される短い枝分れは必ずしも多くなく、ほとんど0の場合もあるにもかかわらず、高圧法ポリエチレンよりもさらに大きい結晶化速度を示している。この事実は、放射線重合ポリエチレン中に長鎖分岐あるいは架橋構造が若干存在し、これらが核生成を促進することに起因するものであろうと推論される。

3.4. 結 言

固相結晶化の初期結晶化速度定数は、分子量の大なるポリマー程小さく、分岐度の影響はうけない。分岐および分子量が増加すると60分後の到達結晶化度は低下する。初期結晶化の見掛けの活性化エネルギーは6~13 kcal/molで分子量が大きくなると増加する。

熔融結晶化では、結晶化次数 n は約2.4であり、速度定数は分子量十数万までは分子量が大きくなると増加するが、更に分子量が大きくなると減少する。分子量がほぼ同一の試料では直鎖状ポリエチレンの熔融結晶化速度が最も小さく、高圧法ポリエチレン、放射線重合ポリエチレンの順に大きくなる。これは後二者が短鎖分岐、長鎖分岐あるいはいくらかの架橋構造をもっていることによるものと推論した。

文 献

- 1) Matthews, Peise & Richards ; Acta Crystallographica 2, 85 (1949)
- 2) S. L. Aggarwal & G. P. Tilley ; J. Polymer Sci., 18, 17 (1955).
- 3) W. Banks, M. Gordon, R. J. Roe & A. Sharples ; Polymer 4, 61 (1963)
- 4) L. Mandelkern, A. S. Posner, A. F. DiOri & D. E. Roberts ; J. Appl. Phys., 32, 1509 (1961)
L. Mandelkern ; "Crystallization of Polymers" McGraw-Hill, Inc. (1964)
- 5) M. Avrami ; J. Chem. Phys., 7, 1103 (1939)
R. V. Evans ; Trans. Faraday Soc., 41, 365 (1945)

4. 放射線重合ポリエチレンの単結晶

4.1 緒言

本章は放射線重合ポリエチレンの単結晶のモルフォロジー（形態）に関する面からの研究である。希薄溶液から析出する従来法ポリエチレンの単結晶についてはこれまで数多くの研究報告がある^{1~5)}。低圧あるいは中圧重合法でえられるほとんど分岐のないポリエチレンからつくった単結晶が菱形板状晶や樹枝状晶などいろんな形態を示すことは周知の通りである。また高圧法で得られる分岐の多いポリエチレンの単結晶は菱形とはならず、丸い形をした卵形単結晶となる^{6,7)}。放射線重合ポリエチレンの単結晶についてはこれが初めての報告である。

放射線重合法ポリエチレンの密度は $0.93 \sim 0.95 \text{ g/cc}$ で、主として反応温度を変えることによってこの範囲で任意のものがえられる。この密度は高圧法ポリエチレンと中圧法ならびに低圧法ポリエチレンの中間であり、X線回折で測定した結晶化度は $60 \sim 80\%$ である。また、赤外線吸収スペクトルより定量した分岐度は、主鎖の $1,000$ 個のカーボンにつき 1 個ないし数個で、これは高圧法による低密度ポリエチレンの 15 個乃至 30 個に比べて少なく、中、低圧法の高密度ポリエチレンのそれよりも多い。

4.2 実験方法

本実験に用いたポリエチレンは $Co - \gamma$ 線により圧力 400 kg/cm^2 、温度 30°C 、線量率 $3.8 \times 10^5 \text{ rad/hr}$ の重合条件で得られたものである。生成ポリエチレンの密度は 0.941 g/cc であり、また、浸透圧法で測定した数平均分子量は $57,000$ である。この試料をキシレン-エチルセロソルブ系のカラム法で 20 段階に分別し、そのうちから 4 つのフラクションを選んだ。それぞれの分子量は $10,000$ 、 $19,000$ 、 $64,000$ 、 $260,000$ である。これに未分別の平均分子量 $57,000$ のものを加えて分子量の異なる 5 つの試料から単結晶をつくった。

希薄溶液からの結晶化はHollandとLindenmeyerの方法⁸⁾によった。すなわち、試料ポリマーの 0.1% パラキシレン溶液をつくり、あらかじめ 75°C の結晶化温度に調整しておいたキシレン中にかきませながら注ぎ込んで 0.01% 溶液をつくった。結晶が析出沈澱しはじめてから、 10 時間以上熟成させたのちに取り出して電子顕微鏡で観察した。

4.3 実験結果と考察

分子量の同じ試料からは形も大きさもそろった結晶が析出したが、分子量の違いが単結晶の形態に大きな影響を及ぼすことが明らかになった。

図4.1に $\overline{M}_n = 10,000$ の最も分子量の低いフラクションから作った単結晶を示す。この結晶の形態は、分岐のないタイプのポリエチレン(Marlex)の単結晶でよく知ら

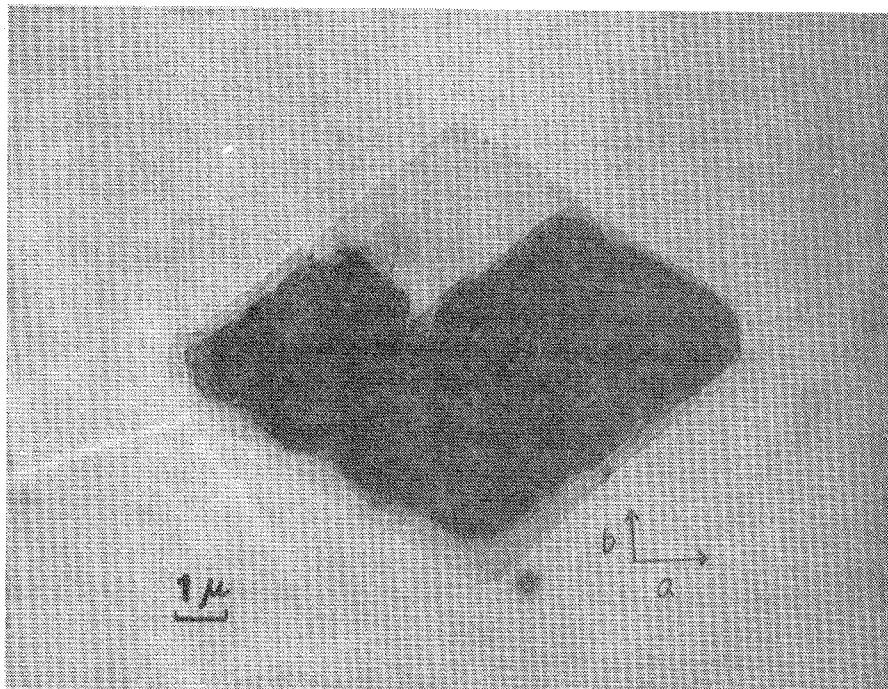


図 4.1 $\overline{M}_n = 10,000$ の放射線重合
ポリエチレンの単結晶

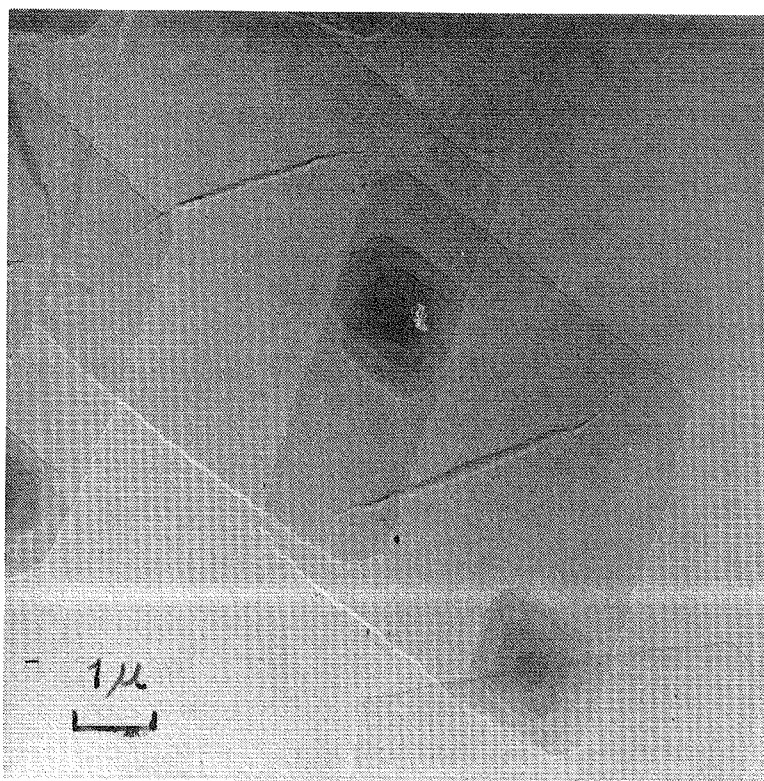


図 4.2 $\overline{M}_n = 19,000$ の放射線重合
ポリエチレンの単結晶

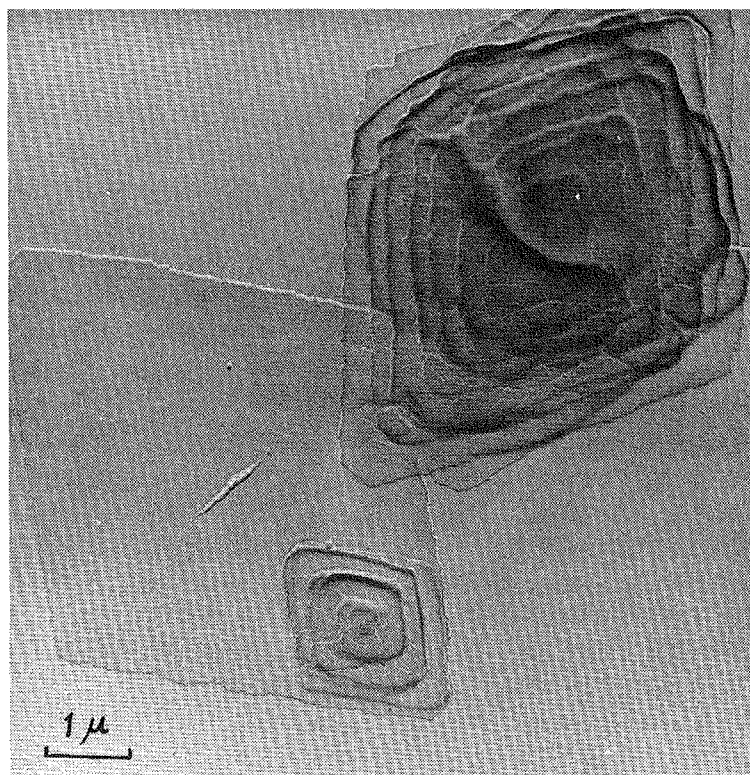


図 4.3 $\bar{M}_n = 19,000$ の放射線重合
ポリエチレンの単結晶

れた菱形板状晶である。分子量が若干増加した $\bar{M}_n = 19,000$ の試料の単結晶を図 4.2, 図 4.3 に示す。これも、少し角がとれた (truncated) 菱形板状晶であるが、菱形の対角線方向に見えるしわは、溶液中で中空ピラミッド形に成長した単結晶が電子顕微鏡観察のときにつぶれて生じたものである。しわの大きさに、大小 2 種類のものが見出されることから、同じ結晶化条件で単結晶が高さの異なる 2 種類のピラミッドに成長したことがわかる。(図 4.2, 図 4.3 参照) また図 4.3 の下方及び右上方にらせん転移が観察されるが、この二つはその成長様式が異なるものである。下方の小さならせん転移は、下の板状晶がある程度の大きさまで成長したのちに発生したものである。一方、右上方では大きな二つのらせん転移が重なって見えている。これは二つの中空ピラミッドの単結晶が頂点を共有した形で成長したことを示す。さらに、菱形の角のとれ具合 (truncation) に注目すると $\bar{M}_n = 19,000$ のものでは、(110) 面の辺の長さとの (100) 面の辺の長さの比が 1.2 : 1 であるが、分子量の大きい $\bar{M}_n = 65,000$ の試料の単結晶では、この比が 2 : 1 になっている。(図 4.4 参照) 同時に、全体として角がとれて丸みを帯びた結晶

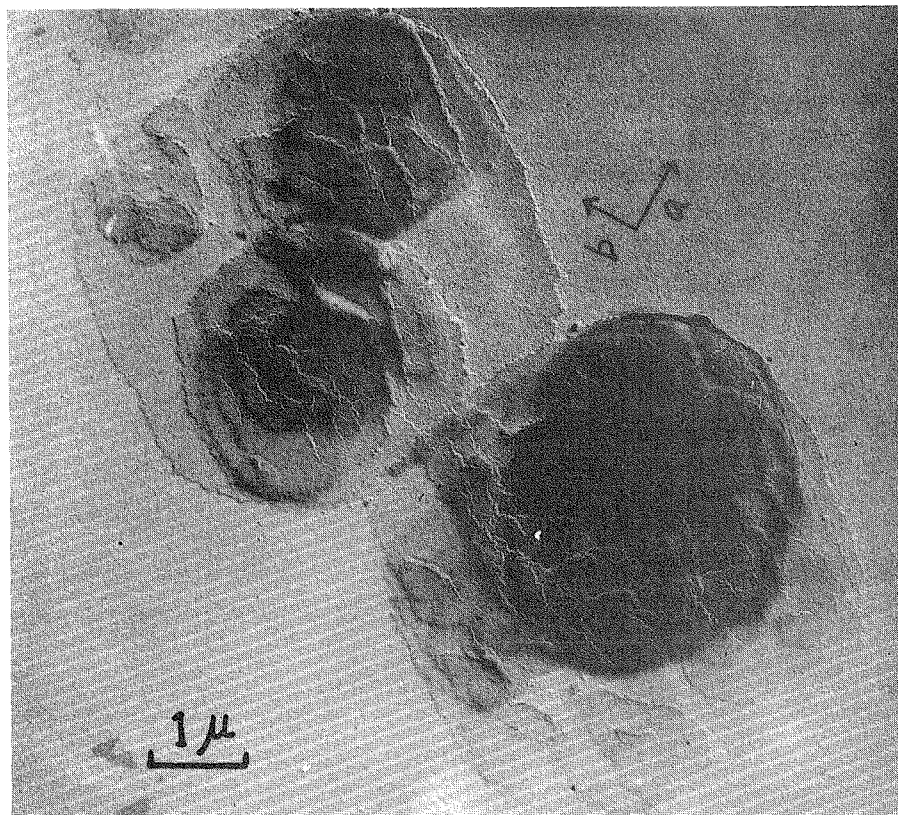


図 4.4 $\overline{M}_n = 64,000$ の放射線重合
ポリエチレンの単結晶

に成長している。なお、分子量が増加しても b 軸方向の対角線の長さは変わらない。これとほとんど分子量が等しい末分別試料の単結晶が図 4.5 であるが、全体としての形も大きさも図 4.4 とよく似ている。またこれらと分子量が等しく、枝分れのない Marlex ポリエチレンを同条件で結晶化させると図 4.6 のように菱形板状晶に成長した。このように分子量のほとんど同じ放射線重合ポリエチレンの単結晶と Marlex タイプのポリエチレンの単結晶とはその形態が非常に異なることが明らかである。

ほとんど分岐のない Marlex タイプのポリエチレンの単結晶は、分子量の増大につれて菱形の (100) 面のトランケイションがすすみ、さらに大きな分子量では a 軸及び b 軸方向に優先的に成長した樹枝状晶となることが報告されている^{8, 9)}。これに対して、放射線重合ポリエチレンの単結晶は、分子量が増大するにつれて特定の成長方向を持たな

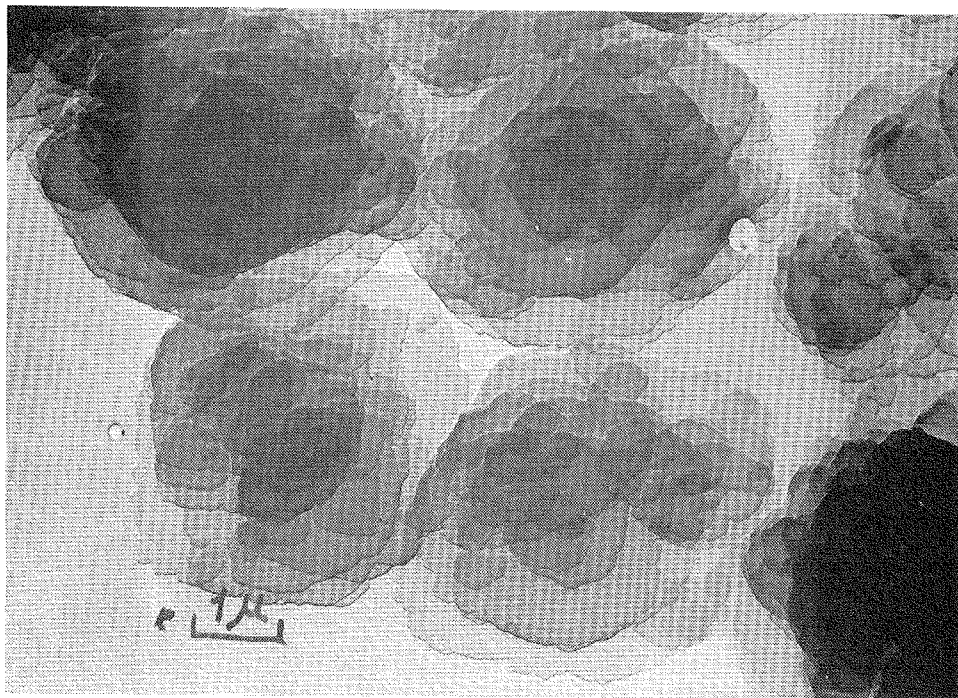


図 4.5 末分別放射線重合ポリエチレンの単結晶
 $\overline{M}_n = 57,000$

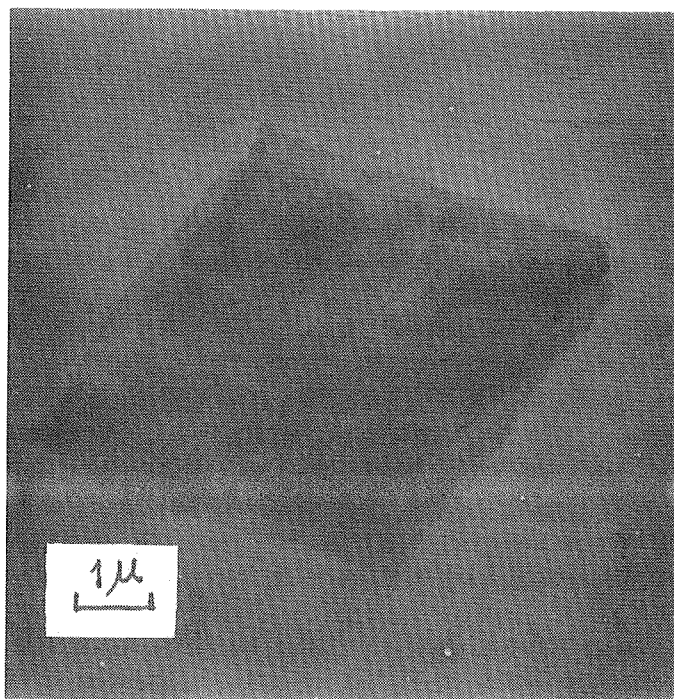


図 4.6 中圧法直鎖線状ポリエチレンの単結晶

い小さな卵形の形態をとる。図 4.7 に示した最も分子量の大きい $\bar{M}_n = 260,000$ の試料から得た単結晶では、(100)面の truncation も終って卵形あるいはアーモンド形であり、分岐の多い高圧法ポリエチレンの単結晶によく似ている(図 4.8 参照)。放射線重合ポリエチレンの単結晶のモルフォロジーは分子量の増大にともなう中、低圧法ポリエチレンの単結晶のそれから高圧法ポリエチレンの単結晶のそれに近づいてゆくことが明らかになった。

さて、図 4.7 の最も分子量の大きいフラクションの単結晶の表面は凹凸に富み、モザイク状の結晶粒子が累積した様相を呈している。この点について次のように考えられる。放射線重合では分子量の大きい試料ほど反応器内に留まっている時間が長く、したがって生成したポリマー鎖が受けるガンマ線の照射線量は多い。そのため、ガンマ線の作用によってポリマー鎖に活性点が出来て長い枝分れが生成することやポリマー間の連鎖移動によって長鎖分岐が生成する確率が大きいと考えられる。さらに放射線により架橋がわずかながら生ずる可能性もある。このようにして生成した長鎖分岐が図 4.7 の表面の凹凸の原因となっていると推論し、図 4.9 のような結晶成長機構のモデルを考えた。

長い枝分れのあるポリエチレンでは単結晶の 1 次核生成はその周辺で起こる可能性が大きい。そして 1 次核の折れたたみラメラが出来るときに、長鎖分岐はラメラ層面の上にはじき出されて新たな結晶核が形成されてゆく機構が考えられる。このようにして結晶成長に参加してゆくポリマーの長鎖分岐の部分が次々に新しい結晶核を形成してゆく。図 4.7 の単結晶の表面がモザイク粒子の累積の様相を呈しているのはこの核形成の結果だと考えられる。

4.4 結 言

放射線重合ポリエチレンから初めて単結晶を作成し、その形態が中、低圧法ポリエチレンと高圧法ポリエチレンの中間に位置することを明らかにした。また分子量がこの単結晶の形態に著しい影響を及ぼすことを明らかにした。さらに分子量の大きい試料からつくった単結晶の表面に見える凹凸の生成機構として長鎖分岐を想定したモデルを提出した。

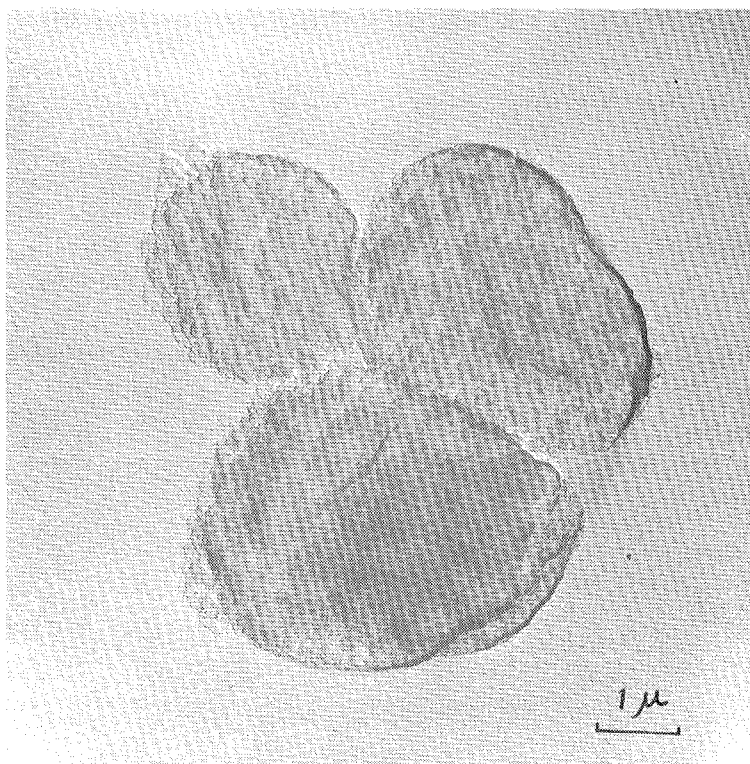


図 4.7 $\overline{M}_n = 260,000$ の放射線
重合ポリエチレンの単結晶

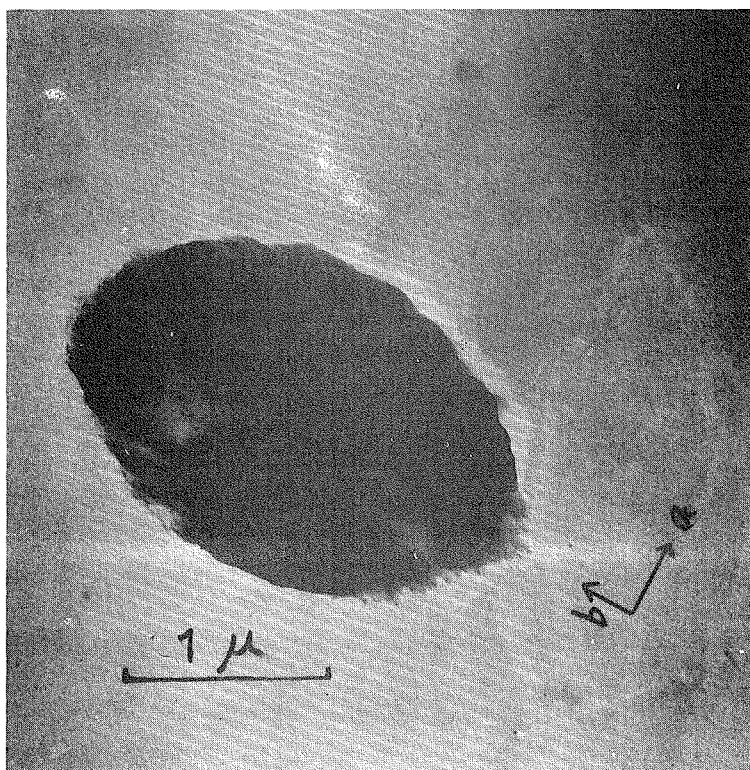


図 4.8 高圧法分岐ポリエチレンの単結晶

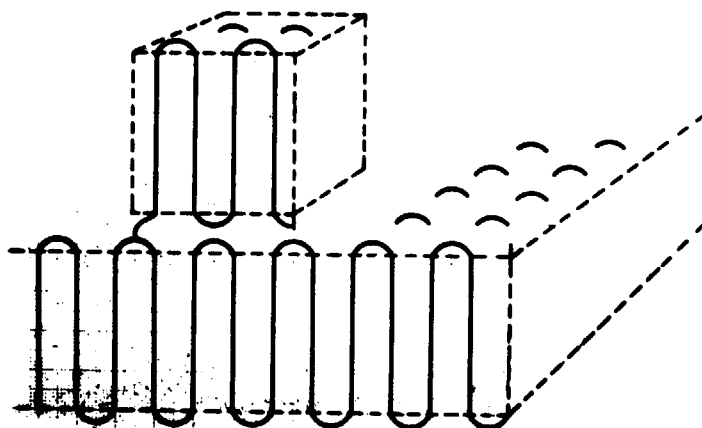


図 4.9 長鎖分岐が結晶核を形成するモデル

謝 辞

本研究を行うにあたり，原研東海研，出井数彦氏，大津仁氏，及び日本電子，小野昭成氏に，電子顕微鏡撮影のお世話になりましたことを感謝いたします。

文 献

- 1) P. H. Till, J. Polymer Sci., 24, 301(1957)
- 2) A. Keller, Phil. Mag., 2, 1171(1957)
- 3) E. W. Fischer, Z. Naturforsch., 12a, 753(1957)
- 4) W. D. Niegisch and P. R. Swan, J. Appl. Phys., 31, 1906(1960)
- 5) D. H. Reneker and P. H. Geil, J. Appl. Phys., 31, 1916(1960)
- 6) R. Eppe, E. W. Fischer and H. A. Stuart, J. Polymer Sci., 34, 721(1959)
- 7) P. H. Geil, J. Polymer Sci., 51, S10(1961)
- 8) V. F. Holland and P. H. Lindenmeyer, J. Polymer Sci., 57, 589(1962)
- 9) D. C. Bassett and A. Keller, Phil. Mag., 7, 1553(1962)
- 10) W. M. D. Bryant and R. C. Voter, J. Am. Chem. Soc., 75, 6113(1953)

第 16 回高分子学会における質問と討論

石原(日大); 分子量が最も大きい 260,000 の試料の分岐度はいかほどか。

豊田; Bryant と Voter¹⁰⁾ が報告している式を用いて赤外線スペクトルから定量した分岐度は, 1,000 個のメチレン基に対して 5 個であった。ただし, この値は主鎖の末端にあると考えられるメチル基をも含むものである。

河合徹(東工大); いまの講演の中で, Marlex タイプのポリエチレンと放射線重合ポリエチレンとの過冷却度の違いを考慮に入れると, モルフォロジーの変化を分子量の変化だけで説明できる部分がかかなり多い。モデルはモデルとして良いけれども, 長鎖分岐の影響と分子量の影響を分離して説明できる事実があるといいたが。

豊田; 御指摘の通りでカラム法で分別する際に分子量の分別のみでなく, 分岐の分別も同時に起こっている可能性がある。図 5 までの単結晶の形態は, たしかに分子量の変化だけで説明できる。しかし, さらに分子量の大きい図 7 の単結晶は, Marlex タイプのポリエチレンの単結晶のような樹枝状晶とはならないで, 小さな丸い形をした形態をとっている。これは分岐の影響であり, この点を考えてモデルを提出した。

小林恵之助(京大); 私も河合先生と同じく, 分子量の影響と長鎖分岐の影響を分離することが必要であると思う。また分子量の大きい放射線重合ポリエチレンの単結晶の表面がざらざらしていることは, とりもなおさず樹枝状晶の証拠ではないか。

豊田; 私は樹枝状晶とは結晶の a 軸と b 軸の二方向に優先的に発達した, ちょうど木の枝のひろがりを持つような形態を指すものと考えていた。樹枝状晶という言葉が, その外形ではなく, 表面が多数の結晶粒子でおおわれている結晶のすべてを指すものならば, 小林先生の言われる通りだ。小林先生にお教え願いたい, a 軸及び b 軸の二方向に特に方向を選んで発達した結晶と違って, 外形が卵形をした高圧法ポリエチレンの単結晶の場合には, その成長様式と成長のメカニズムはどのようなものであると考えられるか。

小林; それはあなたが, これから研究すべき問題だ。結晶の成長面と成長面がぶつかってらせん転移を生じそこに新しい結晶核をつくる。これが樹枝状晶であり, 外形が丸いのは分岐のために結晶核があちこちで出来てその頻度が高いために結晶の成長面が丸くなるからだ。したがって先ほどのモデルは適当ではない。

三橋(織工試), 河合; 結晶と結晶の成長面がぶつかったところから新しいらせん転移が生ずるという小林先生の考えは, 過冷却度の小さいところであてはまる話だ。らせん転移モデルを最初に提出した Frank もそれを認めているから貴方のモデルはあれでよいのではないか。

茶谷陽三(阪大); 分子量の小さい試料ほど末端メチル基の数が多く, したがって結晶の完全性が妨げられるはずだ。だから分子量が小さくなるほど単結晶の形が不規則になるのではないか。

豊田；たしかに格子欠陥などの結晶内部の不完全性には，分子量の小さいものほどその末端基の寄与が大きい。しかし単結晶の外部形態はそうした内部の構造よりももっとマクロなものに影響される。たとえば長鎖分岐は結晶格子の間にはとても入りこめないし，また線状ポリエチレンでも分子量の大きい分子は同時に異なる2カ所の結晶成長に組み込まれる可能性がある。この結果，河合先生がモデルを提出しておられるように折れたたみラメラの表面にゆるいループが生ずることも考えられる。このように，分子量の大きい試料や長鎖分岐をもつ試料は，分子量の小さい試料よりもその単結晶の形態が不規則になると考えられる。

5. 放射線重合ポリエチレンの実用物性

5.1 緒 言

ポリエチレンの物性に関する研究は古くから行なわれ、すでに数多くの報告が出されている。しかし、放射線重合ポリエチレンの物性については2, 3の基礎的な研究^{1~3)}があるのみで、その実用的物性について全く報告されていない。本報では放射線重合ポリエチレンの機械的性質を明らかにし、従来法すなわち高圧法、中圧法、および低圧法ポリエチレンとの比較検討を行なった。

5.2 実験方法

A 引張試験

厚さ1 mmのアルミ製金型に試料を入れ、あらかじめ180°Cに加熱したホットプレスで5 min予熱後200 kg/cm²で10 min プレスしたのち急冷し、厚さ1 mmのシートを作った。このシートをJ. I. S 2号ダンベルに打ぬき23°Cで24時間Conditioningを行なったのち島津製の引張り試験機オートグラフI. S. 2000により引張速度10 mm/minで試験した。

引張強度 σ_t は次式により算出した。

$$\sigma_t = \frac{P}{tW_c}$$

P; 引張荷重(kg), t; 試験片の厚さ(cm), W_c ; 試験片の巾(cm)

B 衝撃強度

(1) アイゾット衝撃強度

アルミ製金型を使用し、180°Cにて厚さ3 mm×巾3 mmの試験片をプレス成型した。これを試料作製機で0.5×0.5×2 in.に切削加工し、プレス方向に対し、直角に0.1 inのノッチを入れ24 hr Conditioningを行なった。東洋精機製 Izod 衝撃試験機で1 ft-lbおよび3 ft-lbの荷重で測定した。衝撃値は単位面積当りの吸収エネルギー(ft-lb/in²)で表わした。

(2) 引張衝撃強度

引張試験用試料と同様な方法で厚さ1 mmのシートをプレス成型した。東洋精機製万能衝撃試験機により、A. S. T. M-D-1882法に準じて行なった。

C 曲げ剛性度

引張試験の場合と同様な方法によりプレス成型したシートを長さ4 in.巾0.5 in.厚さ0.04 in.の短冊状とし、A. S. T. M-D-747法により曲げ剛性度を測定した。下式に

より剛性度を算出した。

$$E = \frac{4S}{\omega d^3} \times \frac{M \cdot W}{100 \phi} \times 2$$

E :	曲げ剛性度	(lb/in ²)
S :	スパン長さ	(2 in)
ω :	試料巾	(0.5 in)
d :	試料厚さ	(in)
M :	分銅重さ	(lb)
ϕ :	偏位角度	(radian)

D 表面硬度

上島製作所製ポータブル型ショア-D硬度計でA. S. T. M.-D-676にしたがつて表面硬度を測定した。

E ストレスクラッキング

引張試験と同様の方法により厚さ3mmのシートをプレス成型し、A. S. T. M.-D-1963法に準じてストレスクラッキングを測定した。環境試薬としてニツサンノニオンNS-210Tを使用した。試料数の50%にクラックを生じた時間をF₅₀ valueとした。

F 引張クリープ特性

厚さ2mmのシートをプレス成型し、ダンベル刃形で打抜いた。60℃、11kg/cm²の荷重で歪量をダイヤルゲージの読みにより測定した。

G 紫外線照射

東洋理化工業製Standard Sun Shine Weather Meter使用、ブラックパネル温度50±5℃、アーク電流15~18A、アーク電圧120~145V以上の条件下で照射した。光源の波長特性を図5.1に示す。

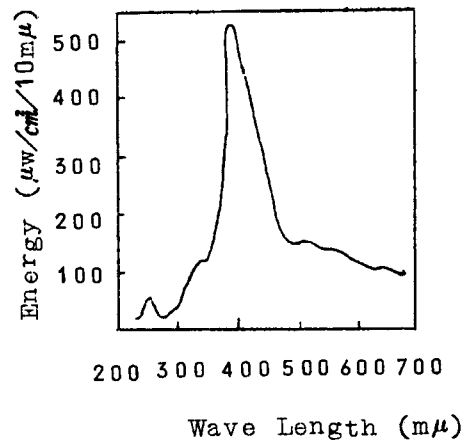


図 5.1 ウェザオメーターの波長分布曲線

H. 溶融流動性

島津製高化式フローテスター301型を使用し、オリフィス1mm ϕ ×1mm, 荷重5kg/cm²~50kg/cm², 温度150~270°Cの範囲において測定した。

I. カルボニル基の定量

日本分光製赤外分光光度計を使用し、1720cm⁻¹をKey-bandとし、L.H. Cross⁴⁾が報告した方法により測定した。

5.3 実験結果および考察

5.3.1 引張特性

ポリエチレンの基礎物性に関する研究は古くから数多く行なわれてきたが、機械的性質と分子構造との関連については余り知られていない。

まず機械的性質の最も基本的なものである引張強度について従来法ポリエチレンと放射線重合ポリエチレンとの比較を行なった。表5.1に引張試験の結果を示す。放射線重合ポリエチレンの降伏値は100~160kg/cm², 破断点伸率は300~600%の範囲にある事が明らかとなつた。図5.2で示すごとく降伏値は密度の増加に伴い直線的に増大しており、中低圧法および高圧法との中間の密度をもつ放射線重合ポリエチレンの降伏値はそれらの中間的位置にある。また分子量分布が非常にせまい放射線重合ポリエチレン($\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1.5\sim 3$)と $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ が10~20程度の従来法ポリエチレンとが同一直線上にある事から分子量分布による影響はほとんどないものと推定される。同様に放射線重合ポリエチレンで流通型の重合と回分型重合について比較したが差は見られなかった。

表 5.1 各種ポリエチレンの引張特性

Sample. No	Density g/ml	Mol. Wt $\overline{M}_n \times 10$	M. I. g/10min	Yield Point	Breaking Point	Elongation
				kg/cm ²	kg/cm ²	%
P-1	0.9373	6.2	0.91 ^(H)	155	128	630
" 4	0.9308	14.0	—	138	163	440
" 7	0.9388	4.2	0.11	160	128	600
" 8	0.9353	2.8	5.60 ^(H)	140	—	—
" 10	0.9333	7.1	1.36 ^(H)	118	115	550
" 11	0.9360	5.8	3.44 ^(H)	150	125	600
" 12	0.9293	3.5	2.1	128	—	—
M-61	0.9293	19.1	—	136	131	340
" 84	0.9287	9.6	—	122	123	340
High Press.	0.9135	2.2	30.0	58	86	200
"	0.9180	—	1.0	70	146	550
Medium Press.	0.9515	5.1	5.0	225	188	1250
Low Press.	0.9538	4.0	5.5	232	179	1050

(P-, M-は放射線重合ポリエチレン, (H)はHigh melt index(荷重21.6kg)である)

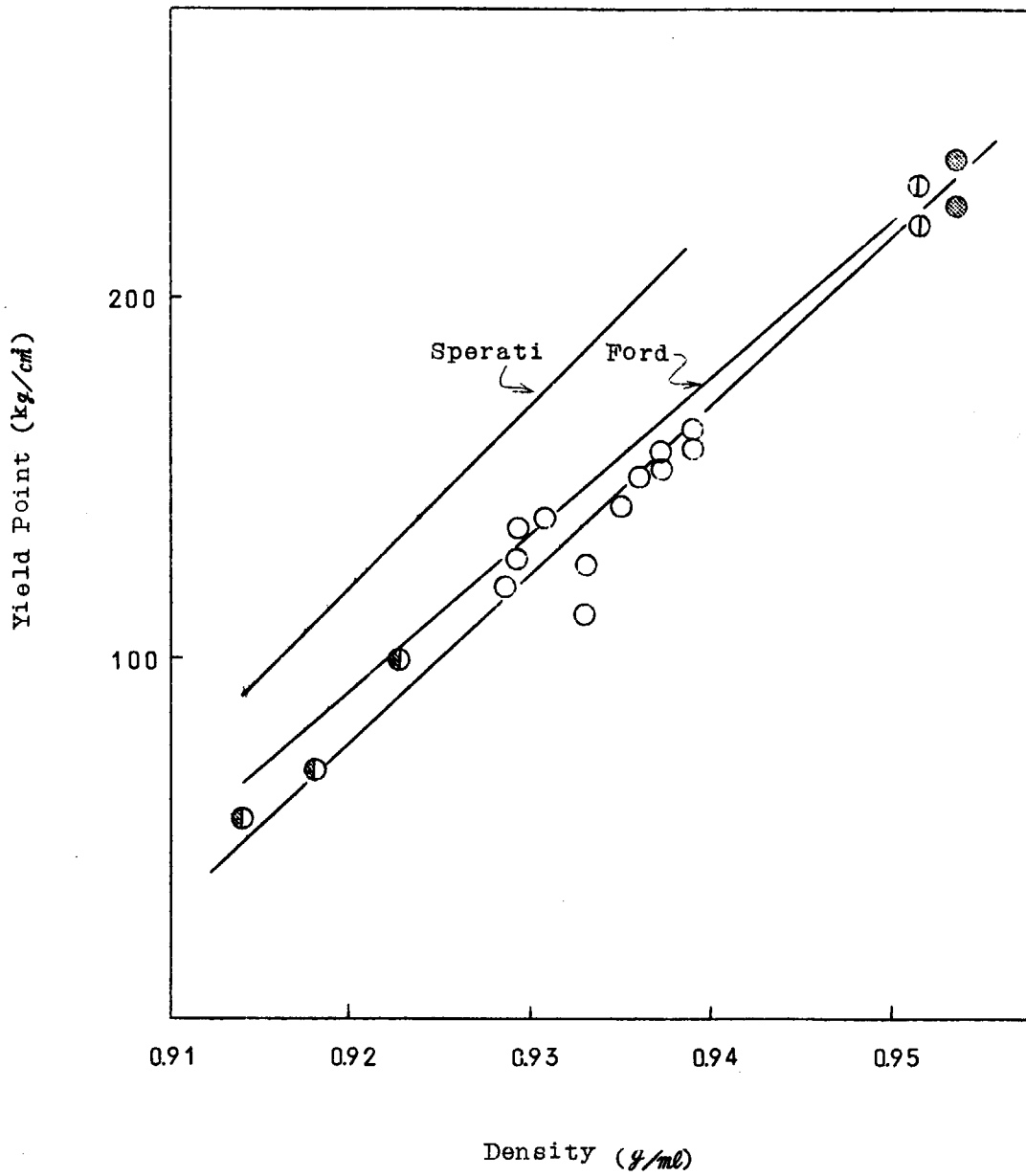


図 5.2 降伏点応力と密度の関係

- 放射線重合ポリエチレン, ⊙ 高圧法ポリエチレン,
- ① 中圧法ポリエチレン, ⊚ 低圧法ポリエチレン

図 5.2 から求めた降伏値と密度との定量的な関係式は(1)の通りである。

$$Y_p = 4430d - 3390 \quad (1)$$

Y_p : 降伏値 (kg/cm^2) d : 密度 (g/ml)

Sperati⁵⁾等の求めた高圧法ポリエチレンについての結果および Ford⁶⁾の結果を図 5.2 に併記した。Sperati の結果は同じ密度に対して高い降伏値を示しているが、これは引張速度が本報の約 50 倍、Ford の場合の 10 倍も速い事に起因すると考えられる。

図 5.3 に破断点伸率と密度との関係を示す。破断点伸率は降伏値と同様に密度の増加につれ直線的に増加しており、放射線重合ポリエチレンと従来法ポリエチレンは同一直線上にある事が明らかとなつた。ただし、破断点伸率は延伸された部分のみの伸率であり、ダンベル型試験片の延伸可能な全体の伸率ではない。放射線重合ポリエチレンは試験片の延伸可能な部分の約 10~30%程度で破断し、従来法ポリエチレンはほぼ 100%延伸されてから破断している。この原因は明らかでないが、次にのべる実験結果から低温における流動性におよぼす構造的因子によるものと推察される。

表 5.2 破断点伸率の引張速度依存性

引張速度 (mm/分)	5	10	50	100
試料				
中圧法 PE	1250%	1200	1100	1000
放射線重合 PE		600	300	180

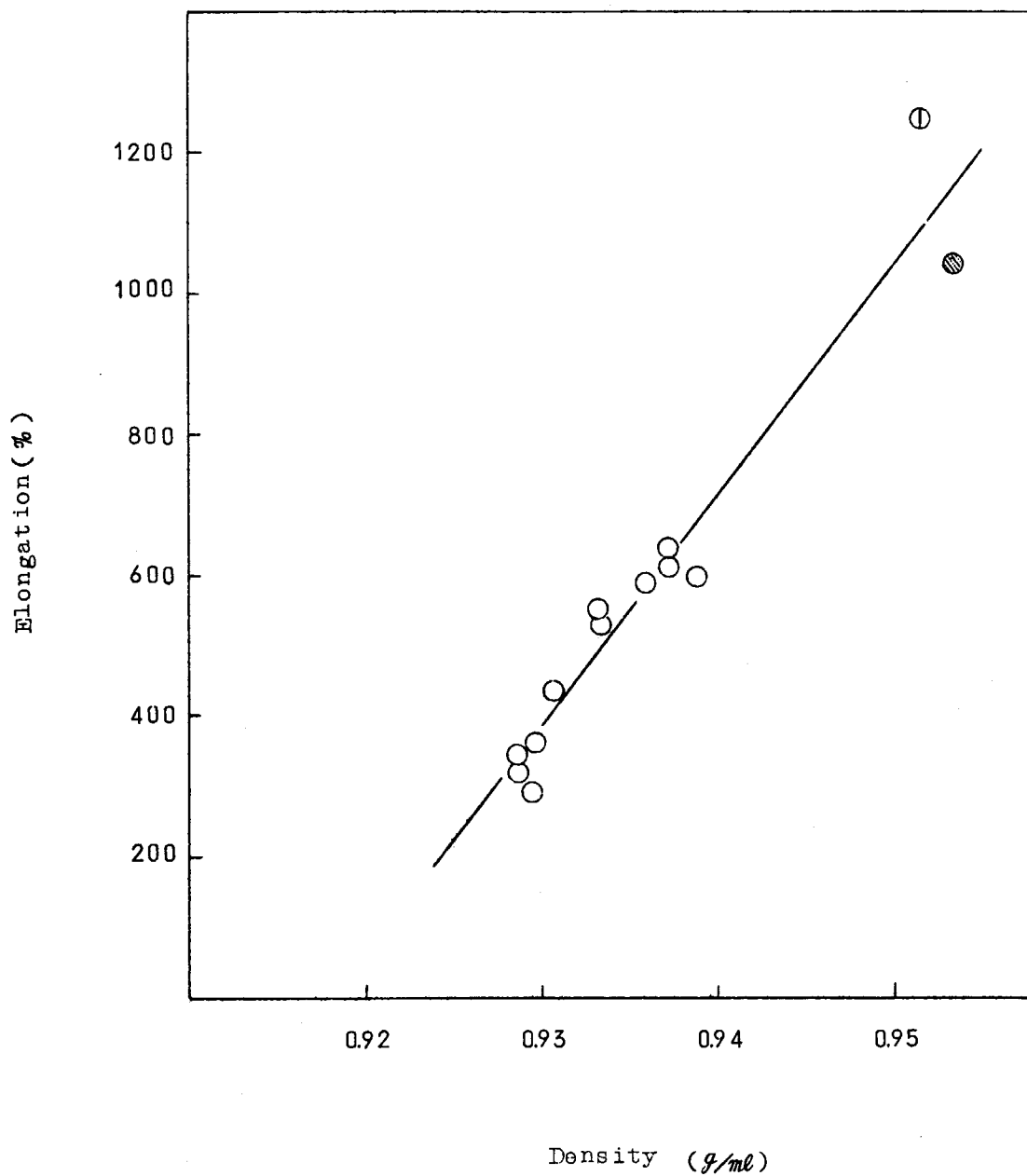


図 5.3 破断点伸び率と密度の関係

- 放射線重合ポリエチレン
- ⊖ 中圧法ポリエチレン
- ⊗ 低圧法ポリエチレン

引張速度の変化にともなう破断点伸率の変化を表 5.2 と図 5.4 に示す。放射線重合ポリエチレンの伸び率の引張速度依存性が大きいのは長鎖分岐の存在により分子のからみ合いが多いか、あるいは分子量分布のせまいことに起因するものと考えられる。

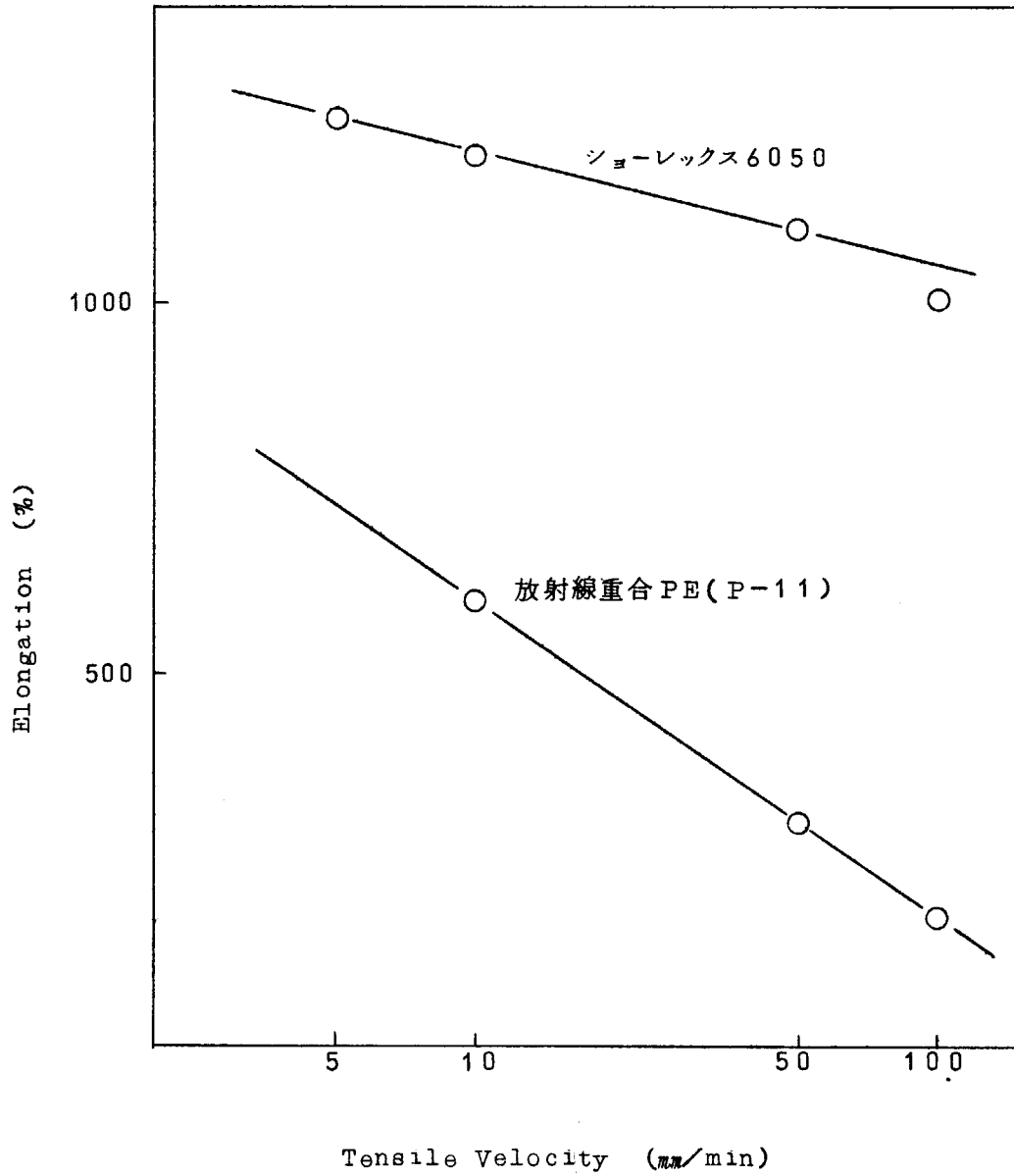


図 5.4 破断点伸び率におよぼす引張速度の影響

結晶性高分子の冷延伸の過程は次の三つに大別される^{9, 10)} ①非晶部分の伸縮と結晶部分の回転およびひずみによる降伏現象, ②結晶内に折りたたまれた分子鎖がほぐれ繊維状に配向する(延伸)。③分子間のすべりによるか, または主鎖の切断等による巨視的な破壊現象である。

結晶化度あるいは密度と機械的性質の関係については Sperati等^{5, 7, 8)}によりいくつかの報告が出されている。降伏現象は主に非晶部分の挙動であり, 同一速度で延伸する場合, 非晶部分の少ないもの程その部分は引張速度が大きくなるため降伏値が高くなると考えられる。

破断現象は Boer¹¹⁾, Coleman¹²⁾, 金丸競¹³⁾等により統計的な現象として説明されている程度であり, 破断時における分子のからみ合いとかすべり等と, 巨視的な現象との関連をどのように説明づけるかは今後の課題である。

5.3.2 衝撃強度

表 5.3 各種ポリエチレンの衝撃強度

Sample No	Izod Impact ft-lb/in ²	Tensile Impact ft-lb/in ²	Sample No	Izod Impact ft-lb/in ²	Tensile Impact ft-lb/in ²
P-7	1.88		P-15		10.65
9	1.04		16		21.30
10	2.79	10.07	高圧法 PE	—	28.40
11		19.80	中圧法 PE	2.04	10.85
12	1.30	10.47	'	1.83	14.4
14	6.77	20.90			

Izod 衝撃値と引張衝撃値を表 5.3 に示す。高圧法ポリエチレンは非結晶部分が多いため非常に柔軟性があり, Izod 衝撃試験法では測定不能であった。図 5.5 と 図 5.6 に分子量と衝撃強度および引張衝撃強度との関係を示す。両者とも分子量とともに増大する。密度の異なる放射線重合ポリエチレンと中低圧法ポリエチレンが同一直線上にのる事から衝撃値にあたる結晶化度の影響は少ないことがわかる。衝撃による破壊現象は延伸による破壊と異なり破断の速度が分子間のすべりを許さない程, 速いため破断面に分子の末端のくる確率が少ないほど, すなわち高分子量のものほど衝撃値は高いと考えられる。

5.3.3 曲げ剛性度

表 5.4 各種ポリエチレンの曲げ剛性度

Sample No	Mol. wt. $\times 10^{-4}$	Density g/ml	Stiffness g/cm^2	
高圧法 PE	2.2	0.918	1605	
"	2.7	0.9208	2435	
中圧法 PE	7.8	0.9460	9550	
低圧法 PE	100.	0.9244	4880	
放射線重合 PE	P- 9	2.5	0.933	3065
	" 11	5.8	0.936	4530
	" 12	3.5	0.9293	3510
	" 14	14.0	0.9282	4200
	" 15	3.0	0.9355	3500
	" 16	12.0	0.9294	4220

偏位角 15° における曲げ剛性度の結果を表 5.4 に示す。放射線重合ポリエチレンの曲げ剛性度は $3000 \sim 5000 kg/cm^2$ の範囲にある事がわかった。密度と曲げ剛性度の関係を図 5.7 に示した。これによると密度の増加につれ曲げ剛性度は直線的に増加している事がわかる。また、表 5.4 をよくみると同じ密度でも分子量が高い程曲げ剛性度は高い事がわかる。図に Sperati⁵⁾ の求めた結果を併記した、我々の結果とほぼ一致している。曲げ剛性は弾性限界内の挙動であり、非結晶部分の伸縮によるものである。したがって、剛性度は密度と直線関係にあると考えられる。

5.3.4 表面硬度

表面硬度の測定には種々の方法があるが、本法では一定面積をもつ針を表面に立ててその反撥力を測定した。この結果を表 5.5 に示す。高圧法ポリエチレンは 35~40, 中低圧法ポリエチレンは 53~56, 放射線重合ポリエチレンは 45~50 の範囲にある事が明らかとなった。

表 5.5 各種ポリエチレンの表面硬度

Sample No	Hardness shore D	Sample No	Hardness shore D
放射線重合ポリエチレン	P- 1	M-84	45
	4	高圧法 PE	35
	7	"	36
	8	"	40
	10	中圧法 PE	56
	11	"	54
	12	"	53
	M-61	低圧法 PE	56

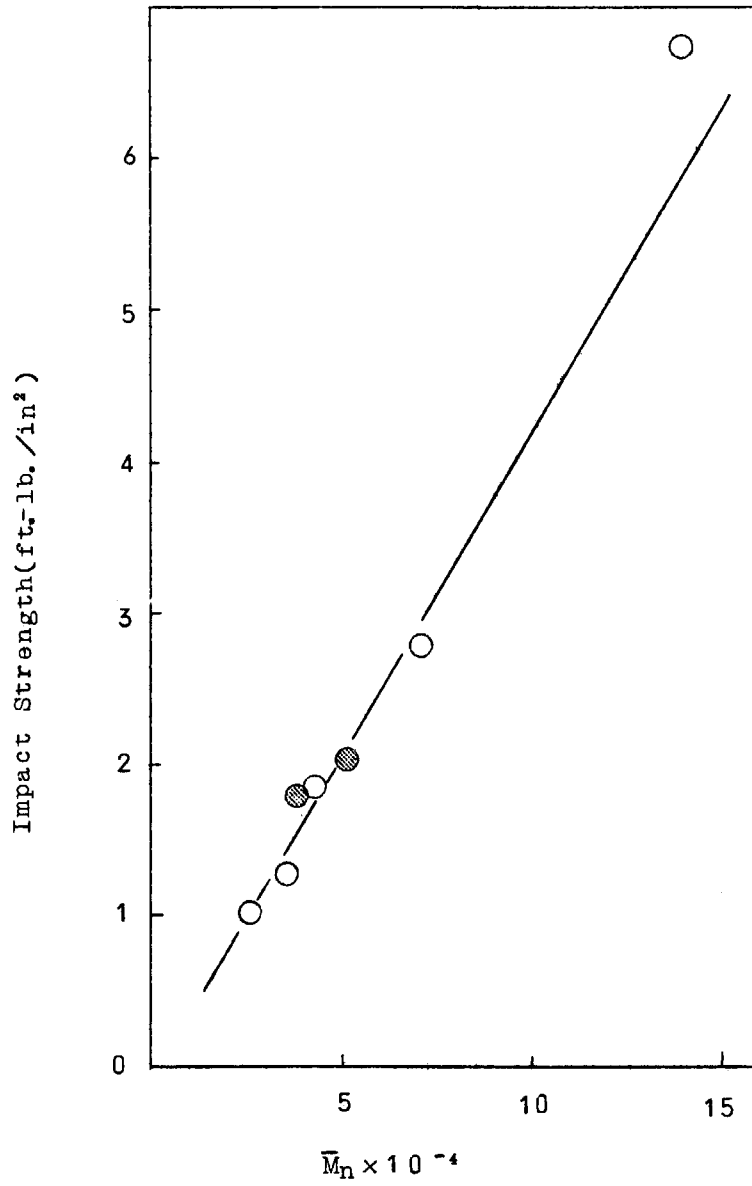


図 5.5 衝撃強度と分子量の関係

(○) 放射線重合ポリエチレン

(●) 市販ポリエチレン

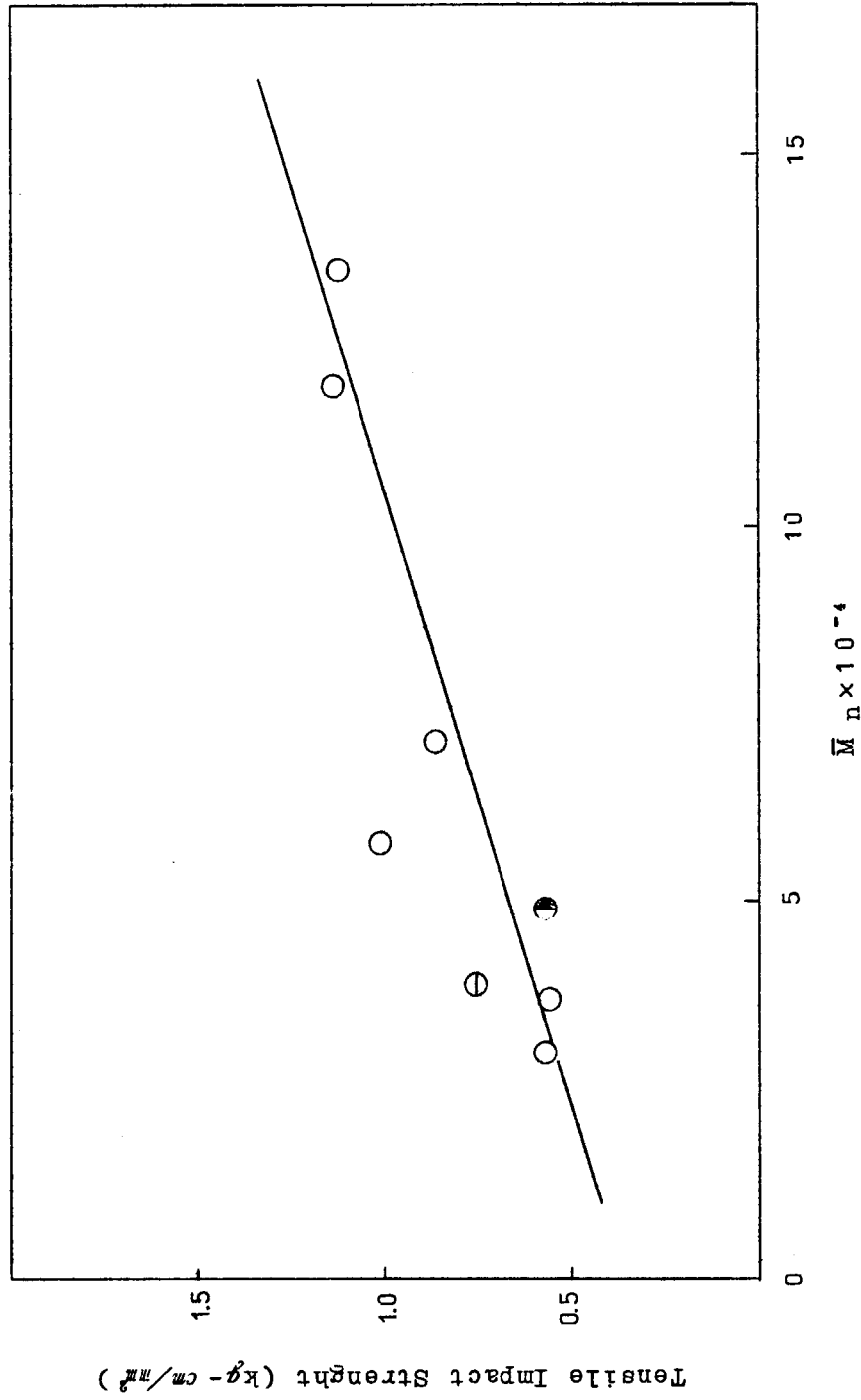


図 5.6 引張衝撃値と分子量の関係
 ○ 放射線重合PE, ● 中圧法PE, ⊖ 低圧法PE

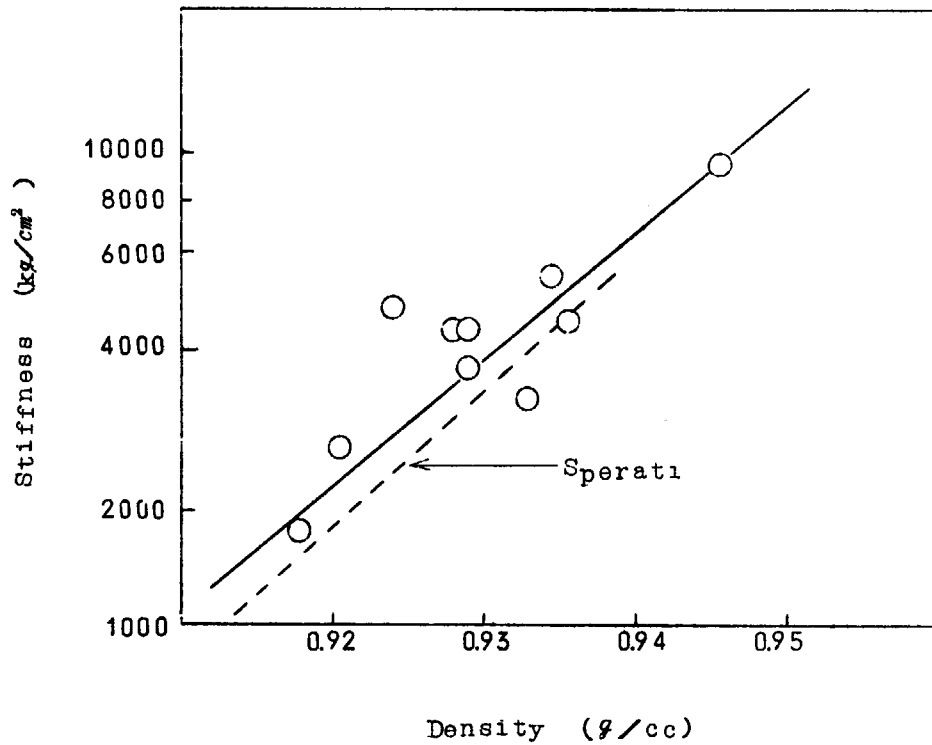


図 5.7 曲げ剛性度と密度との関係

これを整理すると図 5.8 のごとく表面硬度は密度に直線的に依存していることが明らかである。この図から得られた関係式は(2)である。

$$H = 562.5d - 531.6 \quad (2)$$

H : 表面硬度 (ショア-D) d : 密度 (g/ml)

5.3.5 ストレスクラッキング (E. S. C.)

耐ストレスクラッキングの試験には環境試薬の透過性や、長時間のストレスによる分子間の低温流動性など複雑な要素が含まれている。表 5.6 には従来法と放射線重合法ポリエチレンとの ESC の比較を示した。

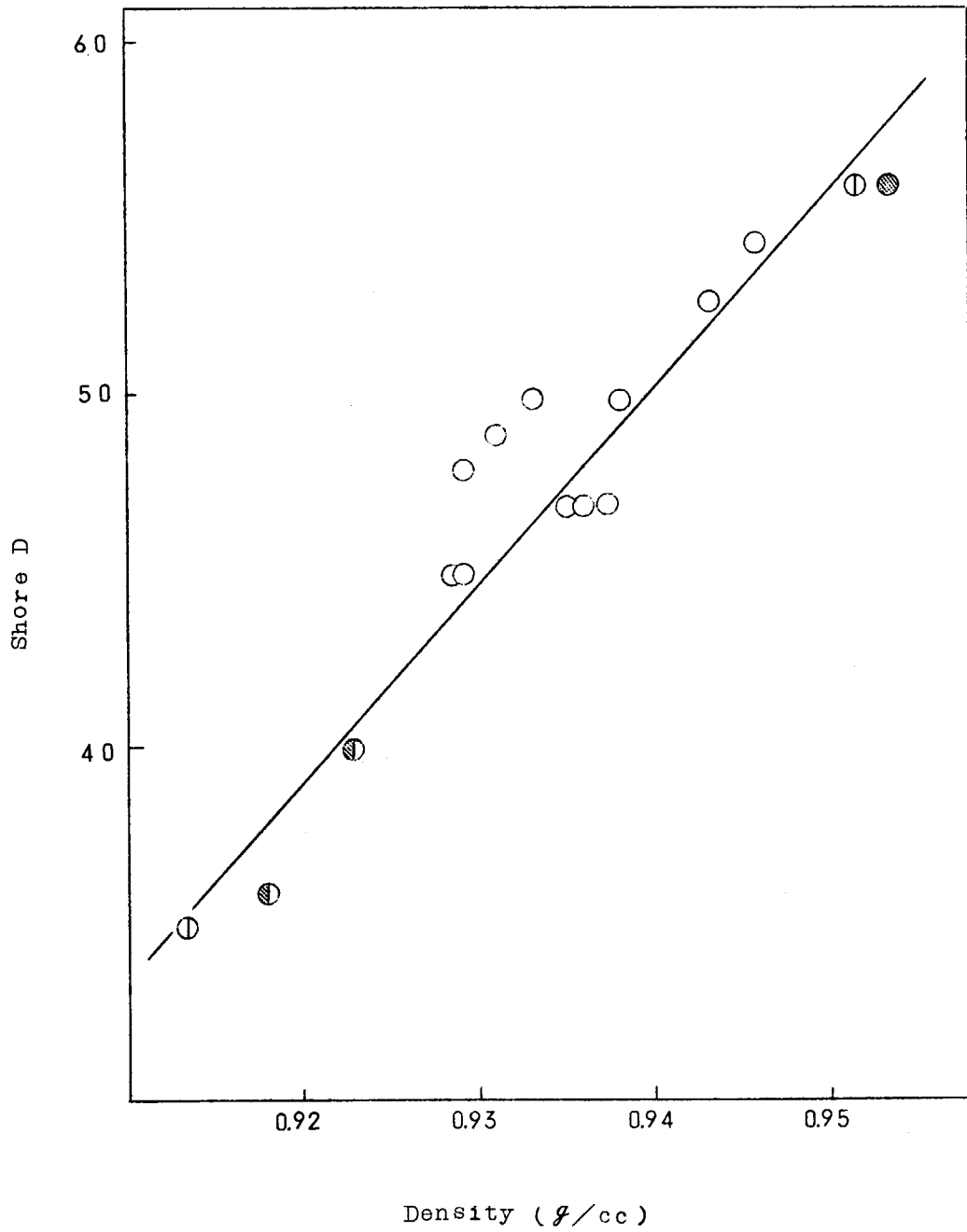


図 5.8 表面硬度と密度の関係
 (○) 放射線重合 PE, (⊙) 高圧法 PE,
 (⊕) 中圧法ポリエチレン,
 (⊗) 低圧法 PE.

表 5.6 各種ポリエチレンのストレスクラッキング

Sample No	Mol. Wt $\times 10^{-4}$	Density	F value	
放射線重合 ポリエチレン	P-10	7.1	0.9333	1086 hr
	" 11	5.8	0.936	1000 <
	" 14	13.5	0.9282	3000 <
	" 16	12.0	0.9294	3000 <
高圧法 PE	2.7	0.9229	0.5	
中圧法 PE	5.0	0.9515	4.0	
" "	7.0	0.9568	5.0	
低圧法 PE	5.5	0.9523	3.5	

同一分子量について比較すると、例えば中圧法の $\overline{M}_n = 7 \times 10^4$ のものと P-10 ($\overline{M}_n = 7.1 \times 10^4$) では、P-10 は約 200 倍 ESC が良い。この点はさらに詳細な研究を必要とするが、分子量分布のせまいことが ESC の良い原因ではないかと考えられる。

5.3.6 引張クリーブ特性

低温におけるポリマーの流動を知るために引張クリーブ特性試験は意味がある。本報では常に一定荷重を加え時間と歪量との関係を調べ破断までの時間を測定した。引張試験やストレスクラッキングでも放射線重合ポリエチレンは低温の流動が少ないという結果を得たが、引張クリーブ特性でも同じ結果となった。図 5.7 に時間と歪量との関係を示す。時間に対して歪量はほぼ直線的に増加しているが、放射線重合ポリエチレンでは直線の勾配が明らかに小さい事がわかる。また同じ分子量で比較すると 70℃ よりも 30℃ での重合物が歪量が少ない事が明らかになった。30℃ 重合物の歪量には分子量による差はほとんど見られなかった。

表 5.7 に破断するまでの時間を示す。高圧法ポリエチレンは 5~20 hr 低圧法は 80~100 hr であるに対し放射線重合ポリエチレンでは 160 hr 以上と明らかに低温流動の少ない事を示している。この特徴の原因はまだ明らかでないが、分子量分布が狭く低分子量部分が少ないこと、若干の架橋構造および長鎖分岐の存在の可能性などが関係しているものと推論される。

表 5.7 引張クリーブ試験における破断時間

Sample No	Reaction Temp °C	Mol. Wt. $\times 10^{-4}$	Time, hr	
高圧法ポリエチレン	—	2.2	5 ~ 20	
中圧法ポリエチレン	—	4.5	80 ~ 100	
放射線重合 ポリエチレン	P-11	30	5.8	160 <
	" 12	70	3.5	160 <
	" 14	30	13.5	160 <
	" 15	30	3.0	160 <

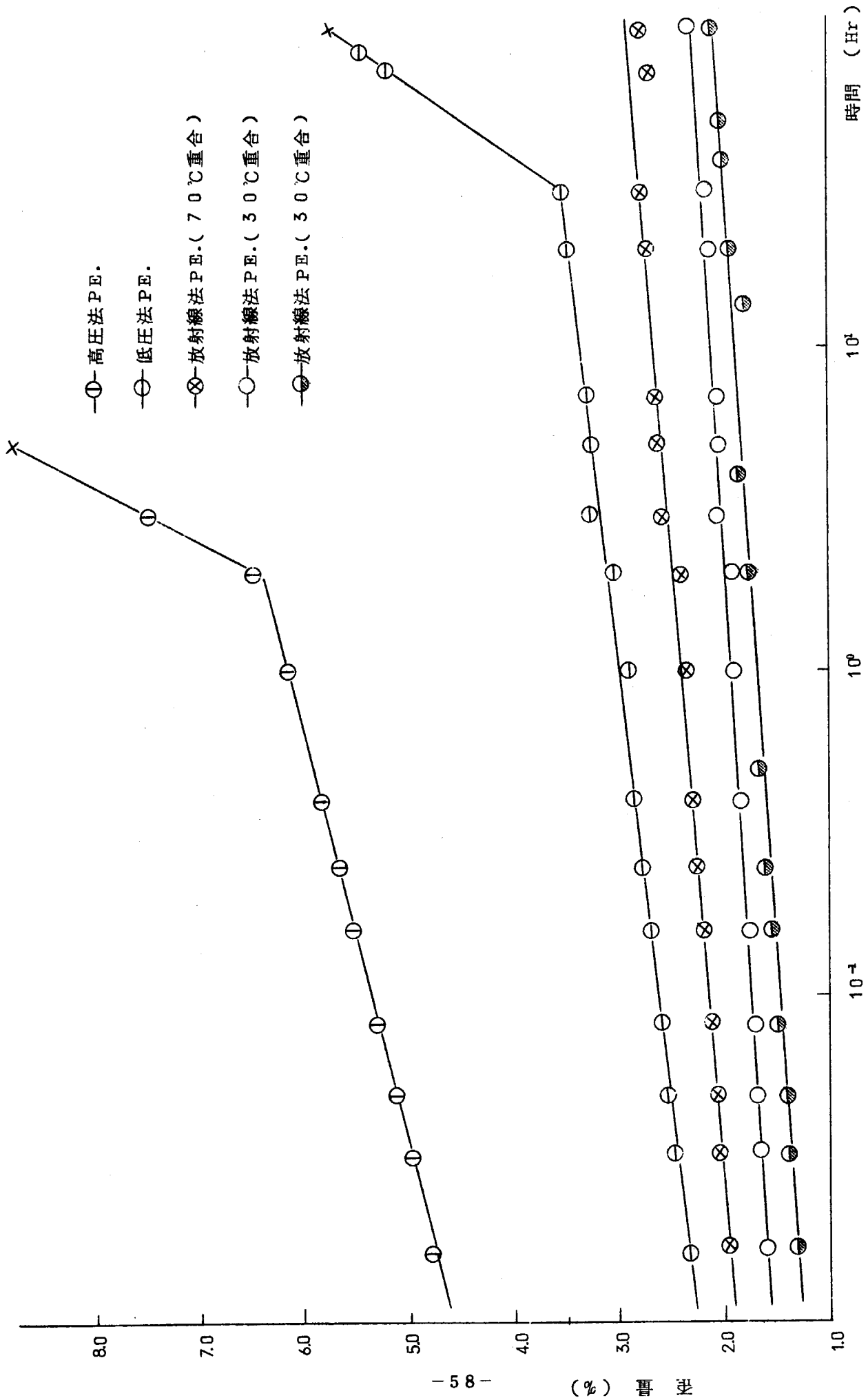


図 5.9 引張クリープ特性

5.3.7 溶融流動特性

ポリエチレンのような熱可塑性高分子の溶融挙動を知る事は成型加工上必要な事がある。また、流動特性の測定は構造上の特徴を知る手がかりともなる。

表 5.8 各種ポリエチレンの溶融流動特性

Sample No	℃ Reaction Temp	$\bar{M}_n \times 10^{-4}$	Branch CH ₃ /1000C	E _s Kcal/mol	η_0 poise $\times 10^{-4}$
高圧法 PE	—	2.5	18.8	11.4	13.9
中圧法 PE	—	4.5	14.8	5.14	37.04
放射線重合 ポリエチレン	P-12	70	4.4	8.55	125.0
	・ 18	30	2.5	8.3	62.5
	M-101	90	4.51	8.94	—
E. P. Copolymer	—	—	60<	10.5	—

各種ポリエチレンの溶融流動の温度依存性を図 5.10 に示す。温度の高い程流動性が大きいことはいづれの場合も明らかであるが、温度依存性は試料により異なる。溶融流動の活性化エネルギー (E_s) を計算すると表 5.8 の如くなる。放射線重合ポリエチレンの E_s は約 8~9 Kcal/mole であって高圧法ポリエチレンのそれよりも若干小さく、直鎖状の中圧法ポリエチレンよりも大きい。一方、エチレン-プロピレン共重合物の E_s が 10 kcal/mol 程度であることから、短鎖分岐は E_s に著しい影響を与えていないといえる。Tirpak¹⁴⁾ はエチレン-ブテン-1 共重合物について E_s を測定し、やはりポリエチレン単独ポリマーとの間に大きい差のないことを明らかにしている。中圧法ポリエチレンと高圧法ポリエチレンの E_s の相異は、高圧法をポリエチレンに長鎖分岐が若干存在し、放射線重合ポリエチレンには高圧法よりもいくらか少ない長鎖分岐が存在することを示唆していると考えられる。

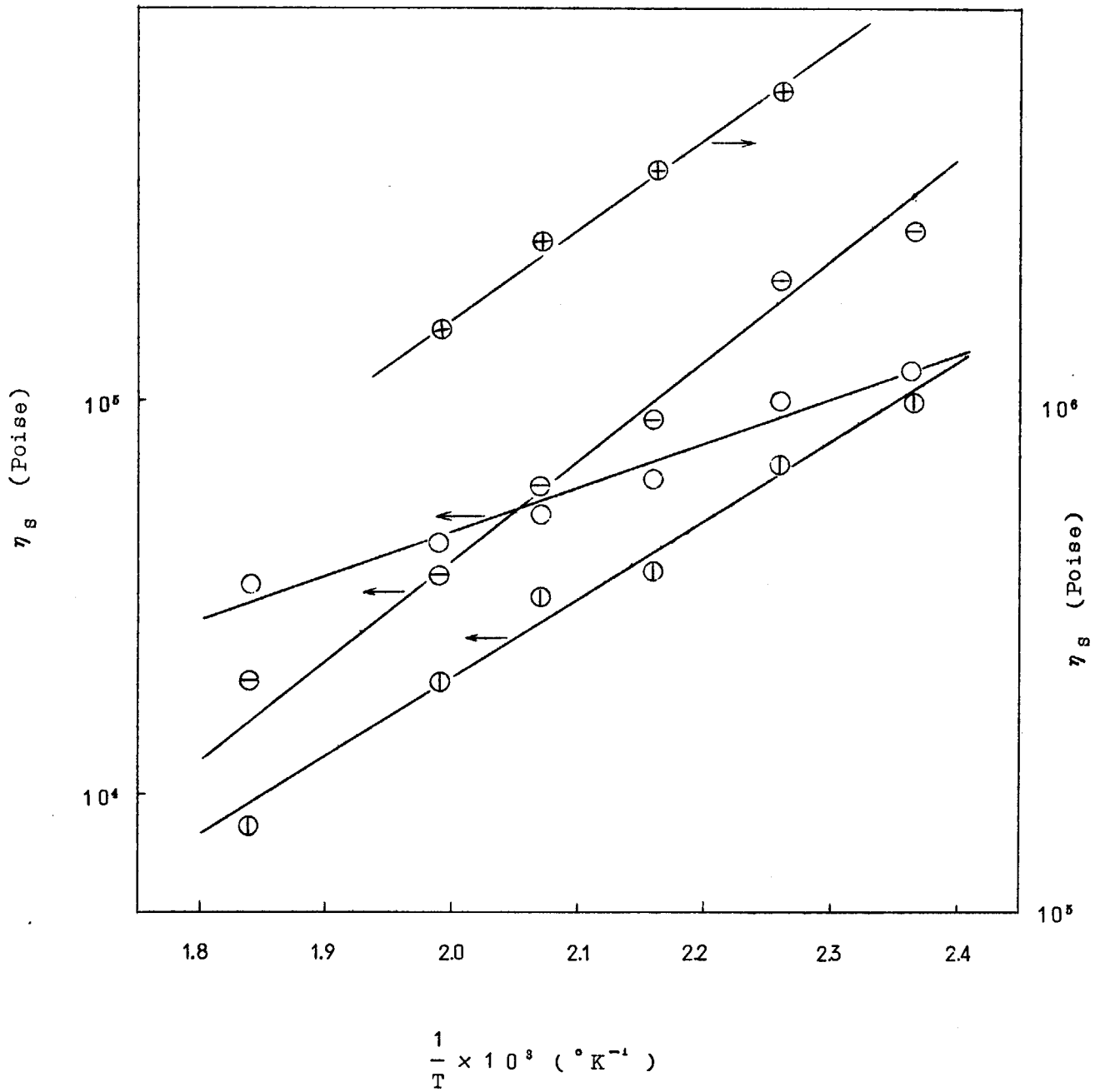


図 5.10 溶融流動性の温度依存性
 (⊕) 放射線重合 PE, (○) 中圧法 PE,
 (⊖) 高圧法 PE

結 言

高崎研究所で重合した放射線重合ポリエチレンの実用的諸性質を知るために基本的な機械物性を測定し、基礎物性との関連を調べ、かつ従来法のポリエチレンとの比較検討を行なった。

放射線重合ポリエチレンの密度は高圧法と中低圧法ポリエチレンの中間の値をとっており、降伏値、曲げ剛性度、表面硬度は両者の中間の領域をカバーする事が明らかとなった。伸率の引張速度依存性が大きい事、ストレスクラッキング値が高い事、またクリープの破断までの時間が長い事などが放射線重合ポリエチレンの特徴である。これは低温の分子間流動が少ないことを示しており、分子量分布がせまいこと、あるいは分子のからみ合が大きいことに起因するものと推察される。また、熔融流動活性化エネルギーは直鎖状の低圧法ポリエチレンのそれに比べ大きく、高圧法ポリエチレンよりも小さい。

参 考 文 献

- 1) J. G. Lewis, J. J. Martin, Chem Eng. Progr, Symp, Ser., 50, 249 (1954)
- 2) P. Colombo et al., J. Appl. Polymer Sci., 9, 3123 (1965)
- 3) S. Machi, Tamura, S. Fujioka, M. Higashimura, T. Kagiya, J. Appl. Polymer Sci, 9, 2537 (1965)
- 4) L. H. Cross, R. B. Richards, H. A. Willis, Discuss. Faraday Soc., 9, 235 (1950)
- 5) G. A. Sperati, W. A. Franta, H. W. Starkweather, J. Am. Chem. Soc., 75, 6110 (1953)
- 6) R. W. Ford, J. Appl. Polymer Sci., A9, 2879 (1965)
- 7) H. W. Starkweather, J. E. Hausen, T. M. Roder, R. E. Brooks, J. Polymer Sci 21, 189 (1956)
- 8) H. W. Starkweather, R. E. Brooks. : J. Appl. Polymer Sci., 1, 236 (1959)
- 9) 伊藤, 高分子, 9, 469 (1959)
- 10) 中田, 化学と工業, 18, 545 (1965)
- 11) J. H. Boer, Trans. Faraday, Soc., 32, 10 (1956)
- 12) B. D. Coleman, J. Appl. Phys., 29, 968 (1958)
- 13) 金丸競, 高分子, 9, 448, (1959)
- 14) Tirpak, G. A., J. Polymer Sci., B3, 371 (1965)

高崎物性研究会における討論

講演者以外の出席者

東教大	小	寺	明
東大工	松	崎	啓
東工大	西	岡	篤夫
京大工	鍵	谷	勤
住友化	山	内	三郎
三菱化成	深	沢	義朗
三菱油化	田	村	和久

(1) 流通型放射線重合合法によって製造されたポリエチレンの構造と基礎物性

松崎 放射線重合ポリエチレンの二重結合濃度の低いのは何故か。

町 中圧法では反応はイオン機構で進み、末端に多くの二重結合を生成する。一方高圧法ではラジカル機構で反応が進み、ビニリデン型の二重結合のみを含む。放射線重合はラジカル機構で進むと推論され、高圧法と同様にビニリデン結合のみを含む。その濃度が小さいのは反応温度が高圧法に比較して低いためである。

小寺 分岐生成は back biting 機構のみで説明できるのではないか、又、長鎖分岐も数が少ないだけで赤外吸収スペクトルに表われて来るのではないか。

町 長い分岐の生成は back biting では生成しない。dead polymer へのラジカルの移動は長い分岐の生成の原因となり得る。長い分岐の定量は末端のメチル基から定量することはむずかしい。

深沢 メルトインデックスの分子量依存性について、同一分子量で流れにくいのは分子量分布の影響ではないのではないか。分別試料について測定したことがあるが、その結果未分別試料と変らなかった。長鎖分岐がかなり多く含まれているのではないか。

田村 私もそう思う。

松崎 分子量および分岐度のグラフから考えると低分子量のもの程分岐が多いのではないか。

町 温度、圧力を变化させた場合はたしかにそうになっているが、流速を变化させた場合は異なる。分岐度と分子量を直接むすびつけるのは意味がないと思う。

田村 高圧法ポリエチレンでは分子量が低いものは分岐が多く、又、長鎖分岐も多い。

町 放射線重合ポリエチレンは分岐度の割りに密度が低い。この原因は長鎖分岐の存在にあるという可能性もある。

松崎 分岐の分布に問題があるのではないか、均一に分布している場合と不均一に分布している場合では結晶化度は異なるかもしれない。

(2) 放射線重合ポリエチレンの分子量分布

田村 Qの値が2とか3とか示しているのは定性的なことを意味しているのか、Tungの式を使っているから定性的には問題はないが、絶対値を2とか3とか云々するのはTungの式を使うこと自体に問題があるのではないか。

松崎 \bar{M}_w/\bar{M}_n の値はTungの式を使って算出したのか。

以前の我々の仕事では超遠心法および滲透圧法などから求めた \bar{M}_w/\bar{M}_n の値が計算値と一致しなかった。

山口 Tungの式より \bar{M}_w , \bar{M}_n を算出している。

深沢 リニア-ポリエチレンについては低分子量側ではよく一致するが、高分子のものでは、はずれて来る。

山口 $[\eta]$ vs \bar{M}_n のグラフの高分子量側の方が曲って来るのは長鎖分岐の存在のためではないかと思うがどうか。

田村 我々もそう考えている。

小寺 曲れば長鎖分岐があるとはいきれない。長鎖分岐があれば曲るが、逆は必ずしも真ではない。定性的に見ればこの報告はよいが、絶対値を検討するには問題がある。

田村 \bar{M}_w/\bar{M}_n が2と云うなら絶対値が問題になる。

松崎 ラジカル重合機構から \bar{M}_w/\bar{M}_n の値が理論的に2となることが導かれている。

鍵谷 (15)式の $k_p k_{ef} M^2$ に数値を入れて定量的にあてはまるか否か、試して見た方がいい。あてはまればそれでいい。この実験は緩慢開始型で行なわれているが、二段重合法を用いれば、no initiationの条件が得られるし、30°Cで二段目を行えば、さらにno termination no-transferの条件が得られる。その場合に生成したポリマーの分子量分布を求めることが興味深い。

松崎 この報告では1分子停止を仮定しているのか。

町 ポリマーラジカルに関する一次反応である。停止する際の相手の反応物は不明である。

松崎 再結合はおこらないのか。

町 速度論から停止反応は一次反応と推論している。固相の活性ポリマー同志の再結合はそのMobilityが小さいことを考えると、考えにくい。

松崎 Tungの式は正しくないという報告もあるが。

深沢 必ずしもそうではない。 $[\eta]$ と \bar{M}_w の関係についてはTungの式はかなり真の値に近いものを与える。

(3) 放射線重合ポリエチレンの単結晶

西岡 単結晶作製に用いた3つのサンプルのメチル基の濃度はいくらか。

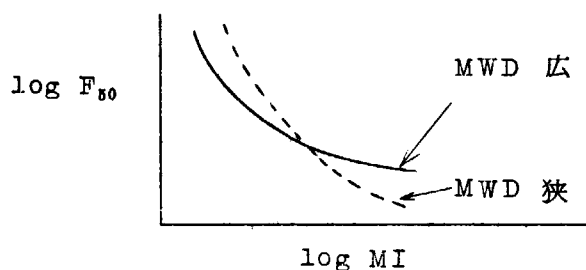
豊田 どのサンプルの値も殆んど変らない。

\bar{M}_n の低い順に	A	1.1/1000CH ₂	
	B	2.6/1000CH ₂	
	C	3.7/1000CH ₂	である。

- 西岡 単結晶の厚みはA, B, C, の順に次第に低下しているが, これは分岐の影響か, 分子量の影響か。
- 豊田 赤外線吸収スペクトルによる定量方法に若干問題があるが, 分岐度の影響は小さいと考えられる。
- 西岡 以前に高圧法ポリエチレンの単結晶は卵型のものしかできないという話を聞いたことがある。高分子量のものはこの点で類似している。
厚さが320 Åというかなり大きな値についてはさらに確認の必要があると思う。
- 豊田 X線の小角散乱を使って厚みの測定をやるつもりだ。
- 松崎 市販ポリエチレンの密度は一般にアンニール処理をしたものについて測定しているのか。
- 山内 アンニール処理済みの値である。放射線重合ポリエチレンの試料片は急冷であるので, アンニールすればそんなに低い値ではないと思う。

(4) 放射線重合ポリエチレンの実用物性

- 西岡 ストレスクラッキングについて, 試料片はASTM規格か, 高圧法ポリエチレンの値が0.5 hrと短い, どんな試料を使用したのか。
- 須郷 分子量の低いものである。
- 田村 ストレスクラッキングは分子量をそろえておかないと, 比較にならない。メルトインデックスのわずかな変化が大きな影響をあたえる。
- 西岡 メルトインデックスが大きくなるとストレスクラッキングが急に悪くなる, 若し, 高メルトインデックスでストレスクラッキングのいいものが得られたとすれば, それはいい結果だ。
- 町 同一分子量, 例えば約7万のもので放射線重合ポリエチレンとショーレックスを比べると, 前者が200倍もよいことは事実である。これは放射線重合ポリエチレンの分子量分布がせまいことに原因しているのではないかと思う。
- 深沢 中圧法ポリエチレンでは分子量分布がシャープの方がストレスクラッキングは悪い。分別試料についても同じ結果を得ている。
- 田村 高圧法ポリエチレンでは分布の異なる試料についてストレスクラッキングはメルトインデックスと次のような関係にある。



松崎 紫外線照射をうけた試料の分子量の変化はどうか。

須郷 測定していない。

松崎 ポリプロピレンの場合、照射線量により初めわずかに結晶化度が上り、又次第に下がる傾向がある。

西岡 それは空气中で紫外線を照射したものか。

松崎 そうである。

西岡 酸素が付加して比重が上ったのであろうか。

松崎 紫外線照射により分子切断が起り、分子量の低下がおこり結晶化がすすむのかも知れない。

町 クリープ試験の結果、放射線重合ポリエチレンの破断時間は市販のポリエチレンに比べて4倍も長い、これは分子量分布がせまいことに起因していると考えてよいのか。

深沢 よくは判らないが中圧法ポリエチレンや、その分別試料について測定したが差はなかった。

西岡 図5.9で放射線重合ポリエチレンは低圧法ポリエチレンに比して歪が少ない。密度から考えると逆ではないか。

須郷 確かにそのようになっているが、その差は非常に小さい。また、35kgの荷重の場合には低圧法ポリエチレンの方が歪が少ない。

西岡 その場合でも破断時間は長いのか。

須郷 中、低圧のポリエチレンに比べて4倍以上の時間をかけても破断しない。これはミリオン・グレードに匹敵する値である。

西岡 高圧、中圧法ポリエチレンについての測定は最も良い条件、かつすぐれた試料について測定を行なって、放射線重合ポリエチレンと比較すべきである。

クリープがいいということは、寸法安定性が良くすぐれた材料である。

深沢 溶触粘度の溶触せん断速度依存性を測定しておいた方が加工性を表わすparameterにはいいのではないか。

町 現在、その実験を進めている。