

## Rheological Properties of Polyolefin Blends Containing Long-Chain Branched Polypropylene as Dispersed Phase

Masayuki YAMAGUCHI<sup>\*†</sup>, Yoko FUJII<sup>\*</sup>, and Panitha PHULKERD<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup>School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology, 1-1 Asahidai, Nomi, Ishikawa 923-1292, Japan

Rheological properties for binary polyolefin blends composed of linear low-density polyethylene (LLDPE) and long-chain branched polypropylene (LCB-PP), in which LCB-PP is the dispersed phase, were studied. Even though LCB-PP was in the dispersed phase, the blend showed marked strain-hardening behavior in the transient elongational viscosity. The deformed LCB-PP droplets acted as “rigid fibers” during the elongational flow owing to its strain-hardening behavior. Consequently, the blend behaved like a fiber-dispersion system and thus exhibited the enhanced elongational viscosity, originated from excess deformation of LLDPE located between fibrous LCB-PP droplets under the elongational flow. Under shear flow, the primary normal stress difference was not enhanced by the addition of LCB-PP. This is reasonable because LCB-PP droplets oriented to the flow direction did not provide excess deformation of a continuous phase greatly.

**Key Words:** Polyolefin blend / Elongational viscosity / Long-chain branch

### 長鎖分岐ポリプロピレンを分散相とする ポリオレフィンブレンドのレオロジー特性

山口 政之<sup>\*†</sup>, 藤井 陽子<sup>\*</sup>, プルカード パニター<sup>\*</sup>

(原稿受理: 2019年12月15日)

#### 1. 緒言

高分子溶融体の伸長粘度を制御しようとする研究は、成形加工性向上の観点から重要である<sup>1-3)</sup>。伸長粘度がひずみとともに急激に増加する「ひずみ硬化性」を示す材料は、ブロー成形や熱成形における偏肉を抑制し、Tダイ成形におけるネックインを抑制するとともにドロレゾナンスを生じにくくし、さらに、インフレーションフィルム成形におけるバブルの安定性を高める。また、ブロー成形や熱成形時の熱垂れ抑制や発泡成形における破泡の抑制などにも効果的であることが知られている<sup>3-5)</sup>。最近ではシシカバブ構造の形成に重要な役割を果たすことも明らかになりつつあり<sup>6)</sup>、成形加工性のみならず固体構造や力学特性の制御にも有効であると認められている。

我々は、これまでに臨界点近傍のゲルや、柔軟なナノファイバーをごく少量添加することで、伸長粘度のひずみ硬化性が顕在化することを明らかにしている<sup>7-12)</sup>。なお、一般的には、超高分子量成分や長鎖分岐鎖の導入が伸長粘度のひずみ硬化発現に効果的であることが認識されており<sup>2-5, 13-15)</sup>、工業的な材料設計にもすでに取り込まれている。長鎖分岐高分子をこれと相溶する直鎖高分子にブレンドする手法もその一つ

とみなすことができる<sup>5)</sup>。その代表例である直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE) に低密度ポリエチレン (LDPE) をブレンドする手法は、成形加工性を高めるための常套手段として用いられている<sup>16, 17)</sup>。なお、LDPEは高圧下ラジカル重合で製造されており、分子中に長鎖分岐が存在している。

直鎖状のポリプロピレン (PP) にこれとは非相溶であるLDPEをブレンドする手法も、成形加工性向上を目的としてしばしば行われている。この場合、ブレンドは相分離構造を形成する。LDPEは分散相として存在し、連続相であるPP中には長鎖分岐が存在しないのであるが、ブレンドはひずみ硬化を示す<sup>18-20)</sup>。これはLDPE分散相が急激に硬化することが原因であると考えられている<sup>19, 20)</sup>。すなわち、LDPEの粘度が低い場合、伸長流動場において分散相であるLDPEは連続相であるPPとともにアフィンのように変形する。ところが程度伸長すると、ひずみ硬化性のため引き伸ばされたLDPE分散相が急激に「硬く」なる。その結果、系全体が剛直繊維分散系のように振る舞うことになる。剛直繊維分散系の伸長粘度は、以下の式で表される<sup>21)</sup>。

$$\eta_E = \eta_0 \left[ 3 + \frac{4\phi(l/d)^2}{3\ln(\pi/\phi)} \right] \quad (1)$$

$l/d$ は繊維のアスペクト比、 $\eta_0$ は連続相のゼロせん断粘度、 $\phi$ は繊維の体積分率である。この式は定常状態における伸長粘度を表しており、実験的にも妥当性は証明されている<sup>22)</sup>。伸長流動場では繊維間に存在する連続相が過剰な変形を受ける

† 北陸先端科学技術大学院大学 マテリアルサイエンス系  
〒923-1292 石川県能美市旭台1-1  
E-mail: m\_yama@jaist.ac.jp, Tel: 0761-51-1621

ため高い伸長粘度を示すのであるが、Launはその挙動をわかりやすく説明している<sup>23)</sup>。なお、剛直繊維分散系は伸長粘度が線形粘弾性で予測されるよりも高い値を示すが、ひずみ硬化性が顕在化するわけではない。むしろ、ひずみ硬化は抑制される<sup>24)</sup>。ただし、PP/LDPEブレンドの場合には、変形が進んで急激にLDPE分散相が剛直な繊維状フィラーとして作用することになる。そのため、流動開始直後の伸長粘度は高くなく、ひずみとともに急激に増加する。その結果、実質的にひずみ硬化性を示す。さて、もし上述のメカニズムが正しければ、PP/LDPEブレンドに限らず、直鎖高分子中に長鎖分岐高分子が分散した溶融体では同様の挙動が観測されるはずである。しかしながら、著者の知る限り、そのような報告はこれまでに行われていない。また、剛直繊維分散系では、繊維が流動方向に配向するとせん断場での粘度上昇はわずかとなり、第一法線応力差も増加しない<sup>23)</sup>。しかしながら、PP/LDPE系の法線応力差に関してはこれまで実験例が報告されていない。そこで、本研究では、直鎖状高分子であるLLDPEに長鎖分岐が存在するポリプロピレンを分散相としてブレンドし、そのレオロジー特性を伸長およびせん断流動場で調べた。

## 2. 実験

市販の直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE) と長鎖分岐ポリプロピレン (LCB-PP) を用いた。LLDPEはメタロセン触媒により製造されたエチレン・ヘキセン共重合体 (プライムポリマー, エボリユー SP1510) であり、190 °C、2.16 kg 荷重におけるメルトフローレート (MFR) は 1.0 g/10 min、23 °C での密度は 915 kg/m<sup>3</sup>、融点は 116 °C である。一方、LCB-PP (Basell, Pro-Fax PF-814) の MFR は 230 °C、2.16 kg 荷重において 3.0 g/10 min である。なお、本実験で用いた LCB-PP の希薄溶液物性および溶融粘弾性については、すでにその詳細を報告済みである<sup>25)</sup>。

LLDPE と LCB-PP を 70/30 の重量比で密閉式混練機 (東洋精機製作所, ラボプラストミル) に投入し、230 °C にて溶融混合を行った。混練時間は 10 分、ブレード回転数は 30 rpm とした。得られた混合物を 230 °C にて圧縮成形し、フィルム形状にした。

動的せん断弾性率、定常流特性の測定は円錐-円板レオメータ (TA インストルメンツ, AR2000eX) で行った。コーン角は 4°, 直径は 25 mm である。伸長粘度の時間成長曲線は SER 法 (Sentmanat Extensional Rheometer) により行った。試料厚みは 0.8 mm、幅は 10 mm とした。

ブレンドの相構造は走査型電子顕微鏡 SEM (日立ハイテクナノテクノロジーズ, S4100) で観察した。液体窒素中で破断したサンプル表面を Pt-Pd 蒸着して測定に用いた。

## 3. 結果と考察

LLDPE と LCB-PP の動的せん断弾性率の角速度依存性を Fig. 1 に示す。LLDPE は緩和時間分布が狭く、LCB-PP は緩和時間分布が広いことがわかる。角速度 10<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> 以上の領域では LLDPE の方が高い損失弾性率を示す。なお、メタロセン触媒で製造された LLDPE は分子量分布が狭いことが知られており、また、LCB-PP は電子線や過酸化物架橋により長

鎖分岐が導入されているため緩和時間分布はかなりブロードになることが報告されている<sup>4,25)</sup>。

ブレンドの動的せん断弾性率を Fig. 2 に示す。PP と LLDPE の相溶性については古くから調べられている。それによると、PP と市販の LLDPE は非相溶である。ただし、LLDPE 中の短鎖分岐数が増加するにしたがって界面張力は低くなり、 $\alpha$ -オレフィンの共重合量がエチレンを上回るようになると熱力学的に相溶する<sup>26-28)</sup>。本実験で用いた LLDPE の分岐数は十分に少なく PP とは非相溶である。ブレンドの動的粘弾性では、長時間領域に相分離に基づく緩和機構が観測されており、また、図中に示した SEM 写真からも直径 1  $\mu$ m 程度の分散粒子が観測されている。

本試料を用いて伸長粘度成長曲線を測定した。Fig. 3 に結果を示す。図中の実線は、動的せん断弾性率から以下の式<sup>29)</sup>より求めた線形領域のせん断粘度成長曲線の三倍の値である。

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

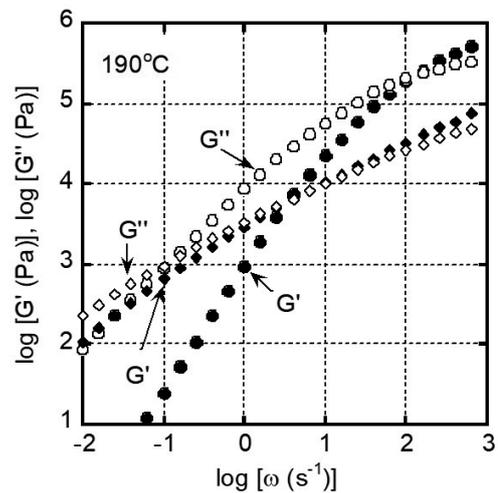


Fig. 1 Angular frequency dependence of (closed symbols) shear storage modulus  $G'$  and (open symbols) loss modulus  $G''$  at 190 °C for (circles) LLDPE and (diamonds) LCB-PP.

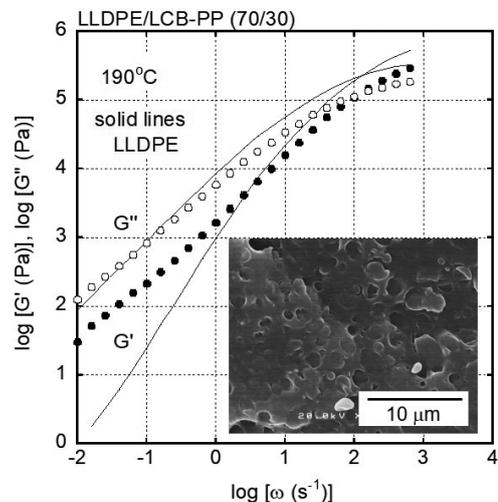


Fig. 2 Angular frequency dependence of (closed circles) shear storage modulus  $G'$  and (open circles) loss modulus  $G''$  at 190 °C for LLDPE/LCB-PP (70/30). The solid lines represent the data of pure LLDPE. The SEM image of the fractured surface of the blend is shown in the figure.

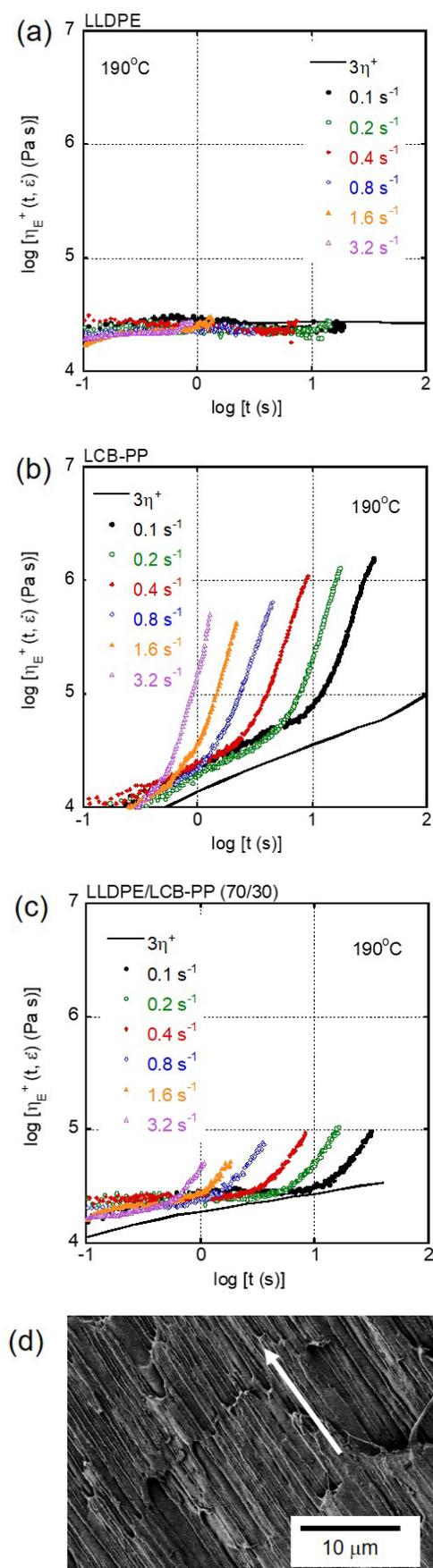


Fig. 3 Growth curves of uniaxial elongational viscosity at various strain rates at 190 °C for (a) LLDPE, (b) LCB-PP, and (c) LLDPE/LCB-PP (70/30). The SEM picture of the fractured surface of the blend sample stretched for 6 s at 0.4 s<sup>-1</sup> is also shown in (d), in which the arrow represents the stretching direction.

よく知られているように、長鎖分岐の存在しない LLDPE はひずみ硬化を生じず、LCB-PP は顕著なひずみ硬化性を示す。これらの挙動は本実験でも確認された。また、LLDPE と LCB-PP を比較した場合、短時間すなわちひずみが小さい領域では LLDPE の方が高い伸長粘度を示すことがわかる。

連続相が LLDPE で分散相が LCB-PP となっているブレンドにおいても、測定したすべてのひずみ速度でひずみ硬化性を示すことが判明した。すなわち、分散相がひずみ硬化性を示す溶融体で構成された相分離系ブレンドでは、伸長粘度成長曲線にひずみ硬化が観測されるといえる。

Fig. 3(d) はひずみ速度 0.4 s<sup>-1</sup> で伸長し、6 秒後に延伸停止して急冷した LLDPE/LCB-PP (70/30) の冷硬破断面の SEM 写真である。LCB-PP 分散相が流れ方向に強く配向していることがわかる。以上の結果より、延伸開始直後は連続相とともに分散相はアフィニックな変形を生じ繊維形状になる (Fig. 4)<sup>20</sup>。ある程度、変形が進むと LCB-PP 自身のひずみ硬化性により「硬く」なる。硬くなった後の状況は剛直繊維分散系とよく似ている。剛直繊維が分散した系ではひずみ硬化は顕在化しないものの、伸長粘度が線形領域よりも大きな値を示す (1 式)<sup>21</sup>。これは伸長とともに隣接繊維間の距離が短くなり、繊維間に存在する連続相に大きな変形が生じることに起因する<sup>22,23</sup>。

伸長粘度の測定は温度を一定に保って行っているが、非等温下では同様の現象がすでに報告されている。例えば、直鎖状 PP に PP と非相溶な低分子量アクリル樹脂を少量混合した場合、PP の融点以上の温度ではアクリル樹脂は低粘度であり伸長流動場において連続相である PP とともに変形し繊維形状の分散相となる。その後、急激に冷却されると PP の結晶化前にアクリル樹脂のガラス化が生じ、アクリル樹脂が剛直繊維として振る舞うことになる。その結果、非等温下での溶融延伸に必要な力は著しく大きくなる<sup>30</sup>。

一方、剛直繊維分散系にせん断流動を与えて繊維が流動方向に配向すると、せん断粘度の大幅な増加は観測されることが知られている<sup>23,24</sup>。この場合、第一法線応力差も大きく増加することはなく繊維が剛体であれば法線応力差はむしろ低下する。

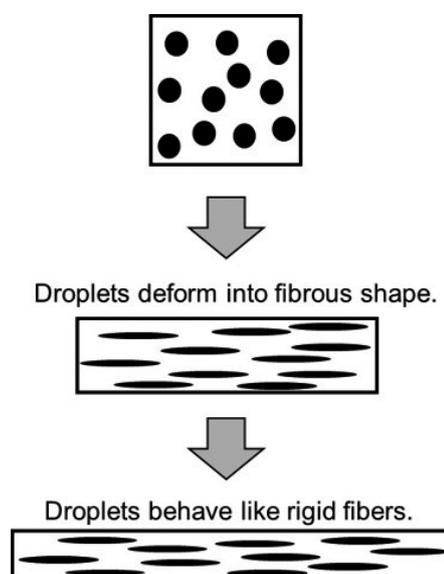


Fig. 4 Schematic illustration of structure development for dispersed LCB-PP droplets in the LLDPE matrix under uniaxial elongational flow.

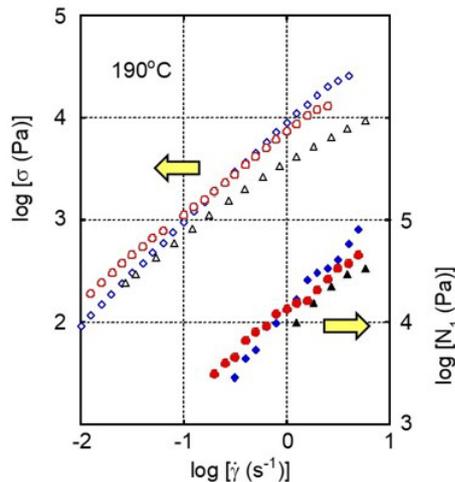


Fig. 5 Steady-state shear stress  $\sigma$  and primary normal stress difference  $N_1$  as a function of shear rate  $\dot{\gamma}$  at 190 °C.  
(circles) LLDPE/LCB-PP (70/30), (diamonds) LLDPE, and (triangles) LCB-PP.

そこで本系においても定常状態におけるせん断流動特性を評価した。Fig. 5 に示す通り、LCB-PP を混合すると LLDPE とほぼ同じ程度の第一法線応力差を示す。また、高せん断速度域ではやや低い値を示す。せん断応力もほぼ同様の挙動を示す。

なお、LLDPE への LDPE の混合や、直鎖状 PP への LCB-PP の混合など、相溶系ブレンドでは、長鎖分岐高分子の添加により伸長粘度のひずみ硬化性が観測されるとともに第一法線応力差も大きくなる<sup>31)</sup>。すなわち、本実験結果とは異なる特徴を示す。また、一般的な非相溶系ポリマーブレンドでは、せん断速度の増加とともに界面張力の影響で第一法線応力差が増大することが知られている<sup>32)</sup>。しかしながら、本ブレンド系の場合、特に高せん断速度領域では第一法線応力差、せん断応力ともにわずかながらではあるが低下する傾向にあることが判明した。

#### 4. 結論

直鎖状の PP に対して長鎖分岐が存在する LDPE を混合すると伸長粘度のひずみ硬化性を付与できることがこれまでに報告されてきた。また、このブレンドはコストパフォーマンスに優れることから工業的な応用が広く進んでいた。しかしながら、長鎖分岐高分子が分散相となる他の系で同様の現象が示されたことはなかった。そこで本研究では、LLDPE が連続相、LCB-PP が分散相となった相分離系ポリオレフィンブレンドの伸長およびせん断流動場でのレオロジー特性を検討した。その結果、LLDPE に LCB-PP をブレンドすることで伸長粘度のひずみ硬化性を付与できることが判明した。また、せん断流動場におけるせん断応力や第一法線応力差には大きな変化が生じないことを明らかにした。

LLDPE の伸長流動特性を改質しようとする場合、一般的には LDPE を混合する。そのため本研究で取り扱った系は実用的には利用価値が乏しいかもしれない。しかしながら、伸長粘度のひずみ硬化性を付与する一般的な方法として、非相溶な長鎖分岐高分子のブレンドが有効であることを示す結果として今後の研究開発の参考になると期待している。

#### REFERENCES

- 1) Takahashi M, Masuda T, Onogi S, *Nihon Reoroji Gakkaishi (J Soc Rheol Jpn)*, **11**, 13 (1983).
- 2) Koyama K, *Nihon Reoroji Gakkaishi (J Soc Rheol Jpn)*, **19**, 174 (1991).
- 3) Shinohara M, *Nihon Reoroji Gakkaishi (J Soc Rheol Jpn)*, **19**, 118 (1991).
- 4) Yamaguchi M, "Material Strength in Molten State for Foam" in "Foam Extrusion: Principles and Practice", 2nd ed, (2014), Chap.4, Eds. Lee ST, Park CB, CRC Press, New York.
- 5) Münstedt H, Schwarzl FR, "Flow and Deformation of Polymeric Materials" (2014) Springer, Berlin.
- 6) Wingstrand SL, van Drongelen M, Mortensen K, Graham RS, Huang Q, Hassager O, *Macromolecules*, **50**, 1134 (2017).
- 7) Yamaguchi M, Miyata H, *Polym J*, **32**, 164 (2000).
- 8) Yamaguchi M, *J Polym Sci B Polym Phys Ed*, **39**, 228 (2001).
- 9) Yamaguchi M, Suzuki K, *J Polym Sci B Polym Phys Ed*, **39**, 2159 (2001).
- 10) Yokohara T, Nobukawa S, Yamaguchi M, *J Rheology*, **55**, 1205 (2011).
- 11) Yamaguchi M, Fukuda K, Yokohara T, Mohd Amran BMA, Nobukawa S, *Macromol Mater Eng*, **297**, 654 (2012).
- 12) Yamaguchi M, Yokohara T, Mohd Amran BMA, *Nihon Reoroji Gakkaishi (J Soc Rheol Jpn)*, **41**, 129 (2013).
- 13) Ogura K, Takahashi M, *Nihon Reoroji Gakkaishi (J Soc Rheol Jpn)*, **28**, 99 (2000).
- 14) Yamaguchi M, Takahashi M, *Polymer*, **42**, 8663 (2001).
- 15) Siriprumponthum M, Nobukawa S, Satoh Y, Sasaki H, Yamaguchi M, *J Rheology*, **58**, 449 (2014).
- 16) Wagner MH, Kheirandish S, Yamaguchi M, *Rheol Acta*, **44**, 198 (2004).
- 17) Mieda N, Yamaguchi M, *J Non-Newtonian Fluid Mech*, **166**, 231 (2011).
- 18) Shiromoto S, Miyazawa T, Koyama K, *Nihon Reoroji Gakkaishi (J Soc Rheol Jpn)*, **31**, 321 (2003).
- 19) Fujii Y, Nishikawa R, Phulkerd P, Yamaguchi M, *J Rheology*, **63**, 11 (2019).
- 20) Otsuki Y, Fujii Y, Sasaki H, Phulkerd P, Yamaguchi M, *Polym J*, in press, doi.org/10.1038/s41428-019-0286-0.
- 21) Batchelor GK, *J Fluid Mech*, **46**, 813 (1971).
- 22) Mewis J, Metzner AB, *J Fluid Mech*, **62**, 593 (1974).
- 23) Laun HM, *Colloid Polym Sci*, **262**, 257 (1984).
- 24) Münstedt H, "Rheological and Morphological Properties of Dispersed Polymeric Materials" (2006) Hanser, Munich.
- 25) Yamaguchi M, Wagner MH, *Polymer*, **47**, 3629 (2006).
- 26) Yamaguchi M, Miyata H, Nitta K, *J Appl Polym Sci*, **62**, 87 (1996).
- 27) Yamaguchi M, Nitta K, Miyata H, Masuda T, *J Appl Polym Sci*, **63**, 467 (1997).
- 28) Yamaguchi M, Miyata H, *Macromolecules*, **32**, 5911 (1999).
- 29) Osaki K, Murai A, Bessho N, Kim BS, *Nihon Reoroji Gakkaishi (J Soc Rheol Jpn)*, **4**, 166 (1976).
- 30) Seemork J, T. Sako, B. M. A. Mohd Amran, M. Yamaguchi, *J Rheology*, **61**, 1 (2017).
- 31) Yamaguchi M, Abe S, *J Appl Polym Sci*, **74**, 3153 (1999).
- 32) Doi M, Ohta T, *J Chem Phys*, **95**, 1242 (1991).