

ポリプロピレンに添加した結晶核剤による構造の温度依存性と一軸伸長粘度特性

Dependence of temperature and effect on elongational viscosity of sorbitol nucleator in i-PP

植松 英之、角田 正樹、杉本 昌隆、谷口 貴志、小山 清人（山形大・工）

Hideyuki Uematsu, Masaki Kakuda, Masataka Sugimoto, Takashi Taniguchi, Kiyohito Koyama

Department of Polymer Science and Engineering, Yamagata University

Fax : +81-238-26-3411 E-mail : uematsu@ckpss.yz.yamagata-u.ac.jp

It has been known that sorbitol nucleators form self-organized structures in PP, and the elasticity of PP with sorbitol nucleators increases. In this study, we have investigated two types of i-PP including sorbitol nucleator that prepared by different temperature (190 and 250) and we performed dynamic rheological measurement and thermal analysis. As a results, sample prepared at the lower temperature did not show self-organized structures of sorbitol nucleator, but samples made at the higher temperature indicated self-organized structures. And we performed uniaxial viscosity measurements of the samples prepared at the higher temperature. Although linear viscosities of these samples were greater than that of neat-PP, these samples did not show a property of strain hardening like a neat-PP. From a thermal analysis, it is found that the sorbitol nucleator has properties of self-organization(gel-formation) in matrix and accelates crystallization by controlling the preparation temperature.

1. 緒言

現在、ポリプロピレン (PP) は汎用プラスチックの中でも最も軽く、剛性、耐熱性、耐薬品性に優れており幅広く使用されている。成形加工性を考えた場合、加工変形様式はせん断流動が支配的な管の流れの流動と、自由表面を持った伸長流動の二つに大別できる。その中でPPは伸長流動に対するひずみ硬化性が小さいため伸長流動が支配的な成形には向いていない。以前の改善の報告として、PPに電子線を照射し、分岐を導入することで伸長粘度特性が改良できるという報告がある¹⁾。

有機物系結晶核剤の中でもソルビトール系結晶核剤はPPと熔融混練することで自己組織化による三次元網目構造を形成するという報告がある²⁾。そこでソルビトール系結晶核剤の添加による網目構造が伸長流動にどのように影響するかを評価した。

2. 実験

2.1 サンプル作成

i-PP (MFR=3.8g/10min) と通常市販されているソルビトール系結晶核剤（新日本理化（株）製：商品名ゲルオールMD）を使用した。ソルビトール系結晶核剤の分子構造と物性値をFig.1、Table. 1に示す。PPとソルビトール系結晶核剤を東洋精機製ラボプラストミルにより熔融混練し、サンプルを作成した。混練条件は190 で熔融し、速度50rpm、5分間混練を行った。

一軸伸長粘度測定用サンプルと動的粘弾性測定用サンプルは、東洋精機製mini test press-10を用い190 と250 の二種類で熔融させ、5MPaの圧力下のもと、それぞれ10分間3分間熔融プレスし5分間水冷させた。熔融温度250 では熱劣化を避けるために熔融時感を短時間にした。核剤添加量は全て0.5wt%で行った。Table.2にサンプルの紹介をする。

Table. 1 Sorbitol nucleators used in this study

	R1	R2	Tm()
Gel all MD	CH3	H	260

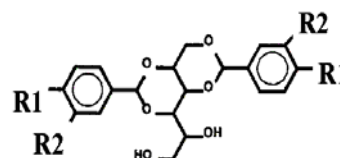


Fig.1 Molecular structure of sorbitol nucleators used in this study

Table.2 Sample codes in this study.

sample-code	press temp.	nucleator
PP-1MD	190	Gel all MD
PP-2MD	250	Gel all MD
neat-PP	250	—

2.2 動的粘弾性測定

測定装置は、ARES (TA Instruments) を用いた。熔融温度と測定温度170、各周波数は0.01 ~ 100rad/sの範囲で行った。また、一度220 で融かした後に200 ~ 160 の温度域で測定を行った。全て窒素雰囲気下で行った。

2.3 熱解析

測定装置はDSC-7(PERKIN ELMER)を用いた。各サンプルは190・270 から10 /minで降温させ窒素雰囲気下で行い発熱挙動を測定した。

2.4 一軸伸長粘度測定

測定装置には、RME (TA Instruments) を用いた。測定温度は170、ひずみ速度 $\dot{\epsilon} = 0.5, 0.1, 0.05(1/s)$ 、全て窒素雰囲気下で行った。

3. 結果

3.1 動的粘弾性測定

3.1.1 周波数依存性測定

Fig.2に示すように、190 でプレスしたPP-1MDではソルビトール系結晶核剤がPP中で変化していない。しかし250 でプレスしたPP-2MDではソルビトール系結晶核剤が構造を形成し、それがレオロジー特性に影響を及ぼしていることがわかる。つまりこれは報告のある核剤の自己組織化による影響だと考えられる。またPP-2MDでは $G' = G''$ よりゲル化が起きていると考えられる。

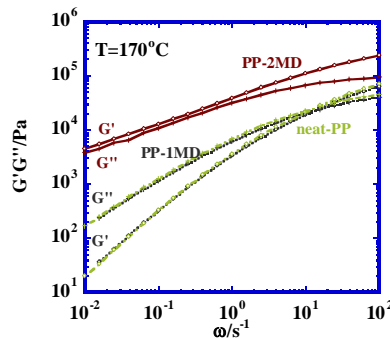


Fig.2 Storage modulus(G') and loss modulus(G'') plotted as functions of angular frequency, ω .

3.1.2 自己組織化(ゲル化)の温度依存性測定

Fig.3はPP-1MDを一度220まで温度を上げた後に各温度で周波数依存性測定をしたグラフである。温度が低くなるほど核剤の自己組織化の影響が強くなっている。逆に温度が高くなっていくと自己組織化が弱くなり200ではほぼneat-PPと同じ挙動を示している。

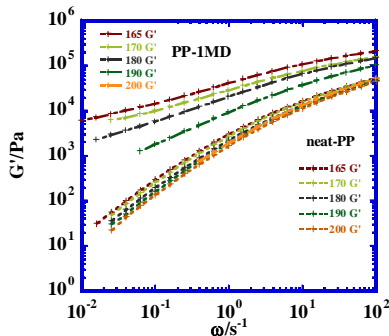


Fig.3 Storage modulus(G') plotted as functions of angular frequency, ω at various temperature.

3.1.3 温度・時間依存性測定

Fig.4はPP-1MD、neat-PPにおける220で溶融した後165に下げ測定した結果である。グラフから分かるように結晶核剤による結晶化の誘起は測定しているタイムスケールでは現れないのでFig.3は結晶核剤の自己組織化による影響であるといえる。

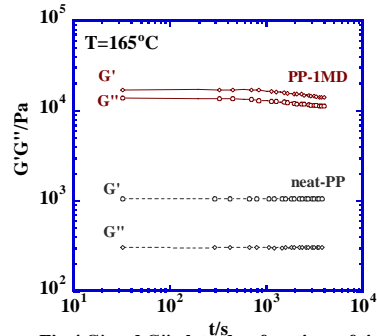


Fig.4 G' and G'' plotted as functions of time in a constant angular frequency, $\omega=0.1rad/s$

3.2 熱解析結果

各サンプルの温度履歴を発熱現象で評価するためにPP-MD、neat-PPを190と250で溶融したものを10/minで降温させた測定結果をFig.5に示した。それによるとゲル状態に起因する発熱ピークが新たに測定された。一方では結晶化温度を早める動きを示した。

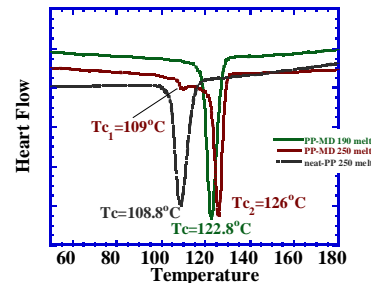


Fig.5 Determination of crystallization peak temperature from crystallization exotherms

3.3 一軸伸長粘度測定

Fig.6に示すように、ソルビトール系結晶核剤添加により線形粘度の上昇は示された。しかし明らかなひずみ硬化性発現には至らなかった。

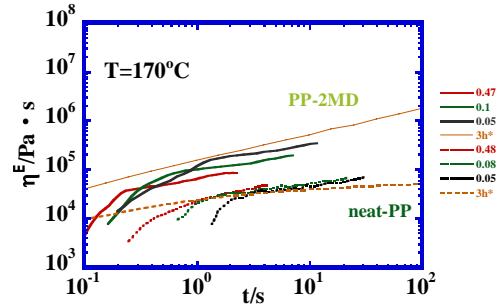


Fig.6 Uniaxial elongational viscosity of each of samples

4. 総括

本研究では、ソルビトール系結晶核剤の自己組織化によるひずみ硬化性発現を期待して研究を始めた。今回ひずみ硬化性は発現しなかったが、ソルビトール系結晶核剤の自己組織化(ゲル化)は温度に強く依存し、温度制御によりゲル構造化と結晶促進剤の二つの性質をもたせることができた。

5. 参考文献

- 1) U.S.Patent, 4 916 198, Himont Inc.
- 2) R-D.Mair, C.Wang, Thomann and C.,Friedrich, "Self Organization and Nucleation of I-PP by Sugar Acetals" PPS 16 in Netherlands