

iPP の流動性に対するソルビトール系結晶核剤添加効果

植松英之

[緒言]

高分子材料設計において流動性(レオロジー)制御は、高分子ブレンド、共重合化、無機材料添加、分子鎖の反応など様々な手法により近年行われてきた。本研究では液体の中で自己組織化(ネットワークの形成)と言われている¹⁾有機系低分子材料であるソルビトール系結晶核剤を用いてレオロジーへ与える影響を検討する事を目的とした。そこで主にアイソタクチックポリプロピレン(以後 PP)の透明性制御にソルビトール系結晶核剤が用いられている事から、ソルビトール系結晶核剤添加がもたらす PP のレオロジーを検討する。

[実験方法]

試料:ソルビトール系結晶核剤(MDBS)は Fig.1、PP は Table1 に示したサンプルを使用した。両サンプルは熔融混練(混練温度 210、スクリュウ回転速度 50rpm、混練時間 5 分間、添加量 0.5wt%)により調整した。以後 PPL05 とする。測定用サンプルの成形は T=230 で熱処理により行った。

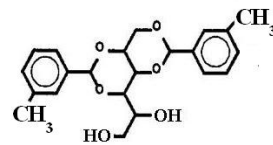


Fig.1 Molecular structure of sorbitol nucleators used in this study

Table1 Modification condition of PP sample

code	Mw	Mw/Mn	MFR	
PPL	358,000	6.63	3.7	linear

実験内容:熱解析(パーキンエルマーDSC7)、線形粘弾性測定、定常粘度測定(TA instrument ARES)、一軸伸長粘度測定(TA instrument ARES、東洋精機 メルテンレオメーター)を用い行った。

[結果および考察]

~ネットワーク構造による流動転移~

MDBS のネットワーク形成に伴うエンタルピー変化を調べた。条件:100 T 230 の温度範囲、昇温・降温速度 5 /min とした。その結果核剤添加により結晶化温度は向上したが、ゲル形成に伴うエンタルピー変化は見られなかった。

そこで粘弾性測定を行った結果を Fig.2 に示す。条件:ひずみ 0.004、周波数 1.0rads⁻¹とし 230 に熔融させた状態からの複素粘度の温度依存性を調べた。まず 室温から 230 に昇温させ熔融し 5 /min の速度で 160 まで降温した時の粘度変化を測定し、

すぐに 5 /min の速度で 230 まで昇温した時の粘度変化を測定した。Fig.2 の降温結果における PPL05 は T 185 で複素粘度の急激な上昇を確認した。報告にあるように、MDBS の凝集によるネットワーク構造の現われであると考えられる²⁾。また T=160 からの昇温結果により T=210 ではネットワーク構造は無くなり PPL と同じ複素粘度の温度依存性を示した事から温度に依存した物理ゲルと示唆される。

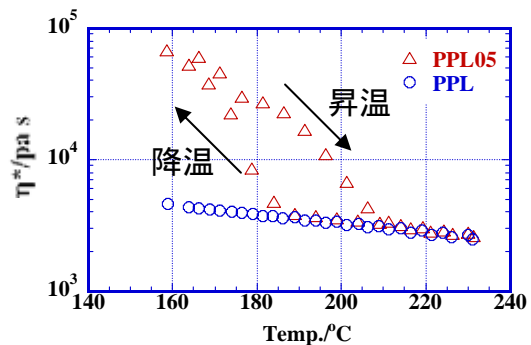


Fig.2 η^* plotted as functions of Temperature.

～ネットワーク構造が及ぼす線形粘弾性～

室温から 170 に溶融させ線形粘弾性測定を行った結果を Fig.3 に示す。PPL と比較すると全測定周波数領域において弾性率の増加を示し低周波数側で PPL とは違い $G' = G''$ となりゲル化挙動を示している。つまりネットワーク構造の存在を示唆している。

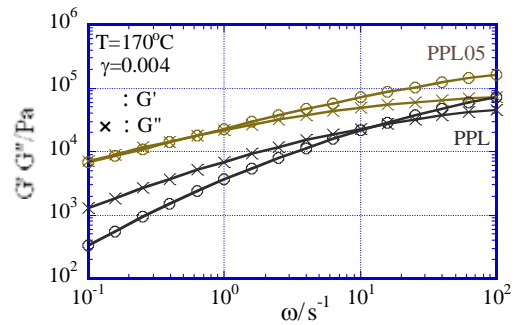


Fig.3 Storage modulus(G') and loss modulus(G'') plotted as a function of angular frequency ω .

～大変形下でのレオロジー～

線形粘弾性測定と同様に、室温から 170 に溶融させ一軸伸長粘度測定を行った結果を Fig.4 に示す。ここでは示さないが PPL はひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ の粘度依存性はほぼ無く、せん断粘度の 3 倍 ($3\eta^*$) とほぼ一致する (トルートン則が適応)。一方、PPL05 では $\dot{\epsilon} = 0.5s^{-1}$ では PPL 同様 $3\eta^*$ と一致するが $\dot{\epsilon} = 0.1s^{-1}$ において速度依存性を示し、 $\dot{\epsilon} = 0.02s^{-1}$ では PPL05 の $3\eta^*$ と一致する様子が観測された。

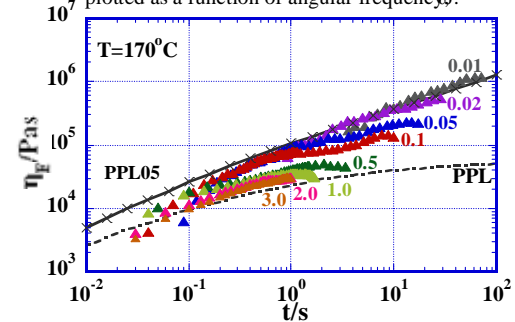


Fig.4 Uniaxial elongational viscosity of each of PPL05

～臨界ひずみ速度の見積もりによる流動変化の検討～

Fig.4 の結果より変形速度 $0.1s^{-1} \sim 0.5s^{-1}$ の領域において臨界ひずみ速度が存在していると考えた。そこで Fig.4 の結果から応力のひずみ依存性を用いて極大応力 σ_M と $\dot{\epsilon}$ の関係を Fig.5 に示す。PPL05 において $\dot{\epsilon} = 0.1s^{-1}$ では一定の σ_M を示したが、 $\dot{\epsilon} = 0.5s^{-1}$ では PPL とほぼ同じ σ_M と $\dot{\epsilon}$ の関係を示した。そこで PPL の関係と PPL05 の $\dot{\epsilon} = 0.1s^{-1}$ の関係をそれぞれ直線で結び交点を臨界ひずみ速度とした。その結果臨界速度 $= 0.3s^{-1}$ となった。 $0.3s^{-1}$ の逆数である約 3.3s が核剤による構造形成時間と関係があると思われる。形成時間より速い速度での変形では崩壊し続けるが、形成時間より遅い速度では崩壊してもまた再形成することで $\dot{\epsilon}$ に依存しゴム弾性的な挙動をすることが示される。

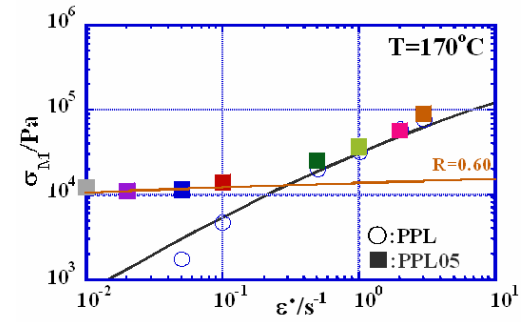


Fig.5 The maximum of stress plotted as functions of strain rate.

[結言]

ソルビトール系結晶核剤 MDBS によるネットワーク形成は温度に依存し可逆的に起こり、ネットワークの形成速度より速い変形では添加効果は無いが形成速度より遅い変形速度ではゴム弾性的な挙動を示す。

[参考文献]

- 1) R-D.Mair, C.Wang,R.Yhomann,C.Friedrich, R.Mulhaupt. "Self Organization and Nucleation of I-PP by Sugar Acetals" Proceedings of annual Meeting Polymer Processing Society PPS 16 in Netherlands,2000
- 2)Shepard TA, Delsorbo CR,Louth RM,Walborn JL,Norman DA, Harvy NG, Spontak RJ, *J. Polym. Sci. Part B Polym.Phys.* **35** (16): 2617-2628, 1997