直鎖/分岐 PP ブレンドのレオロジー特性

山形大工 鈴木靖宏、佐藤晶群、杉本昌隆、谷口貴志、小山清人

Rheological Property of linear/branch PP Blend

Yasuhiro SUZUKI, Akitomo SATO, Masataka SUGIMOTO, Takashi TANIGUCHI and Kiyohito KOYAMA

Dep. of Polymer Science and Engineering, Yamagata University, Jonan 4-3-16, Yonezawa, 992-8510, Japan

ABSTRACT:

PP is not suitable for processing with free surface such as blow moulding, vacuum moulding and foaming, because molten PP has low melt strength.

To overcome this problem, PP was improved for high melt strength. One example is electron beam irradiated PP that shows strain hardening in elongational flow owning to a small amount of branching chains. It has been said that, the modified PP has good processability.

To modify PP in a post-polymerization process drive up costs to produce. Therefore, branched PP is sometimes mixed with conventional linear PP to reduce the cost of PP fabrications. In this study, we have investigated the rheological property of linear/branched PP blends.

1.緒言:

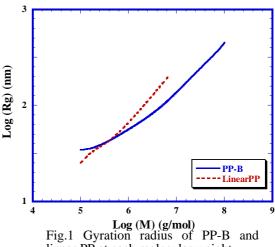
本研究では高溶融張力化のために、電子線照射す ることにより分岐構造を付与されたポリプロピレンと 従来型のポリプロピレン(PP)との溶融ブレンドサンプ ルのレオロジー特性について報告する。

2.実験:

試料:

PP-A: 従来型ポリプロピレン、 Mn=106k(g/mol), Mw=460k(g/mol), MFR=0.5(g/10min).

PP-B:電子線照射により長鎖分岐構造を付与させた ポリプロピレン、MFR=3.0(g/10min), 分岐構造を確 認するため、GPC-MALSにより各分子量における慣 性半径の測定を行った。その結果を Fig.1 に示す。 Fig.1 より、それぞれの分子量における PP-B の慣性 半径が直鎖 PP のそれより小さいことが分かる。これ は分岐構造を持つポリマーの特徴である。



linear PP at each molecular weight

PP-A と PP-B の溶融ブレンドは二軸混練機(東洋精 機製、ラボプラストミル)を用いて、混練温度 190(°C)、 混練時間 5(min)、スクリュー回転数 50(rpm)で行っ た。

ブレンド率は分岐 PP である PP-B の割合が 0,10,30,70,100(wt%)で行った。

実験条件:

測定は一軸伸長粘度測定、動的せん断粘度測定を 行った。それぞれの測定条件は以下に示す。

一軸伸長粘度測定:メルテンレオメータ(東洋精機 製)を用いて、測定温度 180℃、伸長速度 0.05~1、シ リコンバス中にて測定を行った。サンプル形状は径 が 3~4mm の円柱状のものを押出し成形により成形 したものを用いた。

動的せん断粘弾性測定: ARES(TA Instruments Co., Ltd.)を用いて、測定温度 180(℃)、ひずみ 5(%)、周 波数 0.01~100(rad/s)、チッソ雰囲気下において測定 を行った。ジグ形状は 25(mm)パラレルプレートを用

い、ギャップは約1(mm)とした。サンプルはミニテストプレス機(東洋精機製)を用いて 190°C、プレス時間 5(min)で成形した。

3.結果と考察:

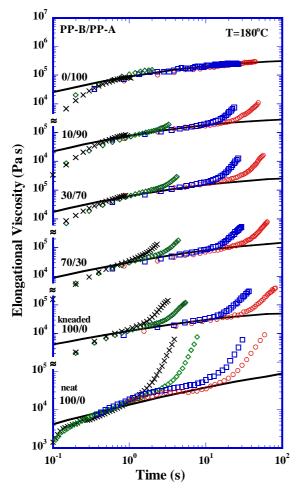


Fig.2 Uniaxial elongational viscosity of each blend sample under constant elongational rates at 180° C. Solid lines represent the three times of shear viscosity.

Fig.2 にそれぞれのサンプルの伸長粘度特性を示す。 PP-Bを含むサンプルは、すべてのブレンド率でひず み硬化性を示す。

ひずみ硬化の度合いを比較するため以下の式より 求めたひずみ硬化度(SH)のグラフを Fig.3 に示す。

$$SH = \frac{d \ln(\eta_E / 3\eta^*)}{d\varepsilon}$$

ここで、SH はひずみ硬化度、 η_E は一軸伸長粘度、 η^* はせん断粘度、 ε はひずみである。

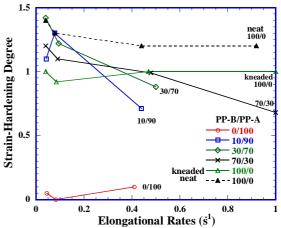


Fig.3 Degree of strain-hardening for each sample at elongational rates.

また、動的せん断粘弾性測定より得られた各サンプルの貯蔵弾性率 G'について Fig.4 に示す。

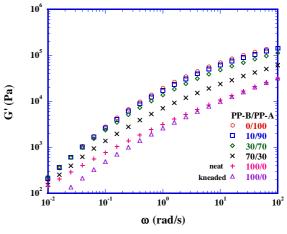


Fig.4 Storage modulus of each sample from shear viscoelasticity measurement.

Fig.3 にそれぞれのサンプルのひずみ硬化度を示す。ブレンドサンプルはそのブレンド率によらずひずみ硬化性を示す。また、PP-A は PP-B に比べ伸長時の破断ひずみが小さく、PP-A のブレンド率が高くなるほど伸長時の破断が起こりやすくなる。そのためPP-B のブレンド率が低い 10,30(wt%)では、高ひずみ速度において破断のためひずみ硬化度が低くなっているようである。また長鎖分岐を持つ PP-B は混練を行うことで緩和時間やせん断粘度、伸長粘度が低下する。これは混練時に分子鎖の切断もしくは配向によって起こると考えられる。

直鎖/分岐 PP ブレンドサンプルの分子量や分子量 分布の影響、長鎖分岐 PP の混練による粘度、緩和 時間の低下の原因は当日発表にて報告する。