

## せん断履歴がソルビトール系結晶核剤添加 PP の流動挙動に及ぼす影響

(山形大工) 植松英之、杉本昌隆、谷口貴志、小山清人

**[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、耐薬品性などに優れており幅広く使用されている。高分子の成形加工性について言えば、高分子の流動変形はおおまかにせん断変形と伸長変形の二つである。そこで直鎖状 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。そこで PP 分子鎖に分岐を導入することでひずみ硬化性を持たせ、成形加工性を向上できるという報告がある<sup>1)</sup>。

一方、PP の透明性を向上させるため、有機系結晶核剤(ソルビトール系結晶核剤)が用いられている。その核剤はPPの熔融状態中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<sup>2)</sup>。そこで我々は直鎖状PPにソルビトール系結晶核剤を添加した系の成形加工性を考える上で基本的なせん断流動と伸長流動を評価することを目的とし、特に今回はせん断履歴に対する核剤添加系 PP のレオロジー特性を調べた。

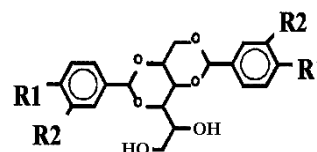


Fig.1 Molecular structure of sorbitol nucleators used in this study

**[実験] サンプル** 直鎖状 PP(MFR=3.8g/10min、 $M_n=5.4 \times 10^4$ 、 $M_w=35.8 \times 10^4$ 、 $T_m=160$ )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は Fig.1、Table. 1 に示す。

Table 1 Sorbitol nucleators used in this study

	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	T <sub>m</sub> (°C)
ゲルオールMD	CH <sub>3</sub>	H	260

**サンプル作製** PP とソルビトール系結晶核剤は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。温度 190 ~ 210、速度 50rpm、5 分間熔融混練を行った。その後、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を東洋精機製 mini test press-10 を用い 190 ~ 250 で熔融し 5MPa の圧力下のもと 5 分間熔融プレスし 5 分間水冷させた。核剤添加量は 0.3wt% ~ 1.0wt% で行った。

**[測定] 動的粘弾性測定** 測定装置は、ARES (TA Instruments) を用いた。測定温度 170、各周波数は 0.01 ~ 100(rad/s)の範囲で行い、全て窒素雰囲気下で行った。pre-shear を与えた測定では、せん断速度 0.5 ~ 0.05(1/s)を 500(s)与えた後動的粘弾性測定を行った。

**一軸伸長粘度測定** 測定装置は、RME (TA Instruments) とメルテンレオメーター(東洋精機製)を用いた。測定温度 170、ひずみ速度  $\dot{\epsilon}=1.0 \sim 0.05(1/s)$ の範囲で行い、全て窒素雰囲気下で行った。メルテン用のサンプルはキャピラリーレオメーター(東洋精機製)を用いて作製した。

### Effect of shear modification on rheology of linear-PP added sorbitol nucleator

Hideyuki UEMATSU, Masataka SUGIMOTO, Takashi TANIGUCHI, Kiyohito KOYAMA  
Dept of Polymer Science and Engineering Yamagata University, Yonezawa 992-8510, JAPAN  
TEL:0238-26-3058, FAX:0238-26-3411E-mail:uematsu@ckpss.yz.yamagata-u.ac.jp

**Key Word:** sorbitol nucleator / so-gel / crystal / elongational viscosity /

**Abstract:** In this study, we investigated the effects of sorbitol nucleator on the rheological properties of linear-PP. The samples indicated gel-like behavior on dynamic rheology measurement. Gel-like behavior was caused by cohered sorbitol nucleator and structure of a small amount of crystal of PP. The structure of sorbitol nucleator and small amount of crystal of PP were broken by shear flow. After that, these samples indicated the same behavior of neat-PP. On uniaxial elongational measurement, linear viscosities of these samples were higher than that of neat-PP and these samples showed strain softening behavior. The behavior was caused by fracture of fine crystalline structure of PP.

**[結果と考察] 添加系 PP の温度依存性** 小林ら<sup>2)</sup>によると、結晶核剤は添加量によるが 200 以上で PP に溶解、温度の低下とともに不溶となる核剤が凝集しネットワーク構造を形成すると報告している。ここで Fig.2 ではサンプル作製時に 250 で溶解プレスしたサンプルを 170 で溶解し測定した PP-A、測定前に 250 で PP を溶解させた後 170 に低下させて測定した PP-B、無添加 PP を 170 で測定した PP-C の動的粘弾性測定(周波数依存性)の結果を示す。PP-A において貯蔵弾性率( $G'$ )、損失弾性率( $G''$ )が同じ傾きになり臨界ゲル挙動を示す。しかし PP-B では臨界ゲル挙動は示さない。紙面の都合上示さないが、PP-B と同様な測定過程による様々な温度での測定による粘弾性関数の重ね合わせより、ある温度領域では核剤の構造が温度で変化する状態(ゾル-ゲル状態)があることが解かり、170 ではゾル-ゲル状態にあると言える。よって PP-A が示した臨界ゲル挙動はあくまで予想ではあるが、核剤の 170 では溶けない凝集構造の存在により完全に溶解されない PP の微結晶の影響が出たと考えられる。また粘弾性関数の低周波数側の増加が顕著なことから微結晶は系全体に広がっている事が予想できる。

**pre-shear による構造変化** Fig.3 に微結晶が支配的な系 PP-A とソルビトール結晶核剤の凝集による構造形成によるゾル-ゲル状態にある系 PP-B でのせん断変形(pre-shear)させた後の構造変化(周波数依存性測定結果)を示す。結果より pre-shear により微結晶構造や核剤の凝集による構造が破壊され無添加 PP-C に近い状態になることが示された。\*PP-C における pre-shear 前後で変化しない領域でのせん断速度で行った結果である。

**微結晶構造を持つ PP の一軸伸長変形**

系全体に広がっていると思われる微結晶は、せん断変形によりバラバラに壊され PP のみの粘弾性を示した。そこで Fig.4-5 に PP-A の伸長変形した時の系の構造変化を示す。ここでは構造変化が顕著に見られた核剤添加量 1.0wt%の測定結果を示す。Fig.5 はひずみと張力の関係である。どのひずみ速度でも張力の増加はヘンキーひずみ約 0.1 までである。つまり微結晶はひずみ 0.1 で破壊されることが示された。微結晶が破壊されるまでの領域を線形領域とすると、PP-A はひずみ軟化性を示すということになる。また、PP-A におけるせん断履歴を与えた後の一軸伸長粘度測定については当日発表する。

**[総括]**

温度・添加量によりソルビトール結晶核剤の凝集による系のゾル-ゲル転移が制御できた。また予想ではあるがその凝集構造の存在により PP の融点以上で微結晶が存在した。その微結晶は低ひずみ量で破壊され、PP の流動を示した。また微結晶が残った状態での伸長粘度特性はひずみ軟化性を示した。

**[参考文献]**

- 1) U.S.Patent, 4 916 198, Himont Inc.
- 2) T.Kobayashi et al *Nihon Reoroji Gakkaishi* B18 p44~52 1990

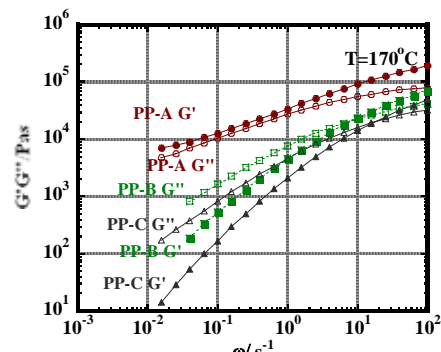


Fig.2 Storage modulus( $G'$ ) and loss modulus( $G''$ ) plotted as a function of angular frequency,  $\omega$ .

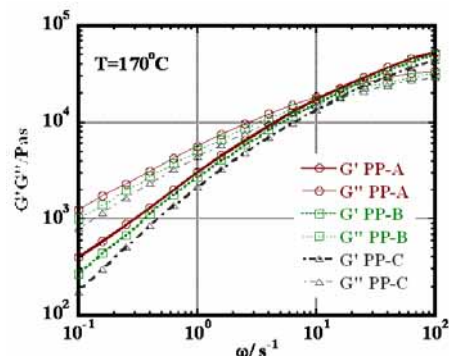


Fig.3 Storage modulus( $G'$ ) and loss modulus( $G''$ ) plotted as a function of angular frequency,  $\omega$ .

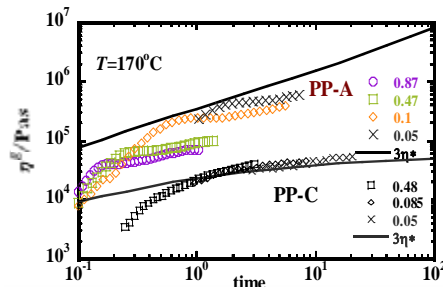


Fig.4 Uniaxial elongational viscosity of each of samples

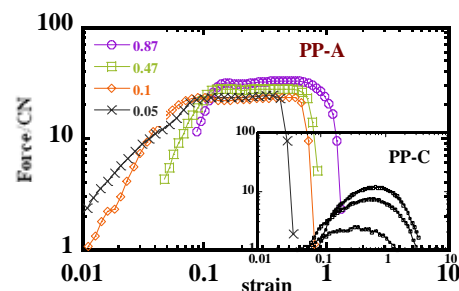


Fig.5 Force plotted as a function of strain