

# 結晶核剤添加した直鎖・分岐・変性ポリプロピレンの一軸伸長粘度特性

## Effect of sorbitol nucleator on elongational viscosity of linear-, branched- and maleic anhydride-PP

(山形大工) ○(学) 植松英之、(正) 杉本昌隆、(正) 谷口貴志、(正) 小山清人

In this study, we investigated effects of sorbitol nucleator on the rheological properties in linear-PP, branched-PP and PP-g-MA. In linear- and branched-PP, the samples indicated gel-like behavior on dynamic rheology measurement. On uniaxial elongational measurement, linear viscosities of these samples were higher than that of neat-PP but linear-PP showed a property of strain softening. While higher molecular weight linear-PP showed less a property of strain softening. On one hand branched-PP showed dependence on strain rates. In fast strain rates, branched-PP showed a property of strain hardening but that did not show a property of strain hardening in slow strain rates.

keywords : Sorbitol nucleator , Uniaxial Elongational viscosity, Gel

### 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、耐薬品性など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、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>。

また有機系結晶核剤の中でもソルビトール系結晶核剤は PP へ添加することで透明性を向上できるので用いられている。またその核剤は 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>。

そこで以前我々は直鎖状 PP にソルビトール系結晶核剤を添加し、核剤の自己組織化による三次元網目構造が伸長流動にどのように影響するか評価した。その結果ひずみ軟化性を示した。

そこで今回、分子量の違う直鎖状 PP とひずみ硬化性を有する分岐 PP と、混練中で反応性の高い無水マレイン酸変性 PP に結晶核剤を添加しレオロジー測定を行い結晶核剤が及ぼす成形加工性への影響を評価した。

### 2. 実験

#### 2.1 サンプル作成

二種類の分子量の直鎖状 PP(MFR=3.8g/0.9g/10min)、長鎖分岐 PP(MFR=3.0g/10min)、無水マレイン酸変性 PP(MFR=2.5g/10min)、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。

各 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。温度 190°C、速度 50rpm にし、5 分間熔融混練を行った。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 270°C で熔融させ、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。ゲルオール MD を添加した分子量の大きい直鎖状 PP サンプルは PPH-MD、分子量の小さい PP は PPL-MD、分岐 PP は PPB-MD、無水マレイン酸 PP は PPM-MD と表記する。また MD の後の数字は添加量を表している。

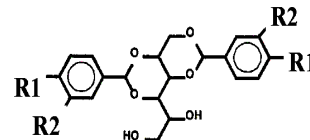


Fig.1 Molecular structure of sorbitol nucleators used in this study

Table 1 Sorbitol nucleators used in this study

	R1	R2	Tm(°C)
ゲルオール MD	CH3	H	260

### 2 実験

#### 2.1 動的粘弾性測定

測定装置は、ARES (TA Instruments) を用いた。測定温度 170°C、各周波数は 0.01~100rad/s の範囲で行い、全て窒素雰囲気下で行った。

#### 2.2 一軸伸長粘度測定

測定装置は、RME (TA Instruments) を用いた。測定温度は 170°C、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。

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

### 3.結果と考察

#### 3.1)動的粘弾性測定

##### 周波数依存性測定

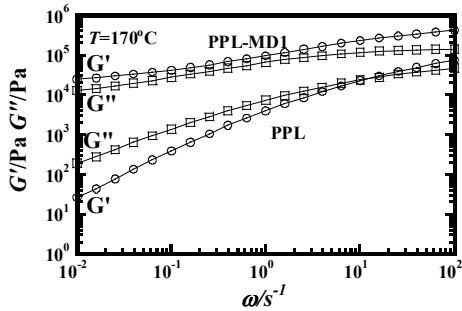


Fig.2 Storage modulus( $G'$ ) and loss modulus( $G''$ ) plotted as a function of angular frequency,  $\omega$ .

Fig.2にPPL-MDの添加量1.0wt%の結果を示す。貯蔵弾性率( $G'$ )、損失弾性率( $G''$ )の周波数依存性からわかるように同じ傾きになることがわかる。これは結晶核剤の自己組織化によるネットワーク構造により系がゲルのような挙動を示すものと考えられる。

Fig.3にPPL-MDの添加量0wt%・0.3wt%・0.5wt%・1.0wt%とした時の $G'$ を示す。濃度が高くなるにつれて $G'$ も大きくなることが示された。つまり濃度とともにゲル的な要素が増加した。ここでは具体的に結果を示さないがPPB-MDについても各濃度でゲル挙動を示し同様の結果になった。

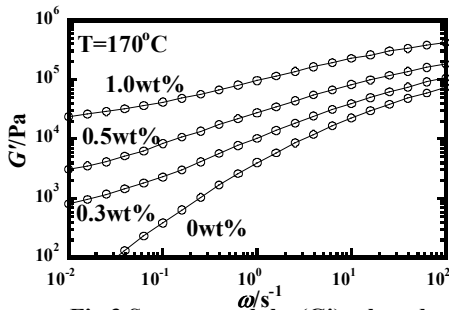


Fig.3 Storage modulus( $G'$ ) plotted as a function of angular frequency,  $\omega$ .

#### 3.2)一軸伸長粘度測定

Fig.4,5にそれぞれPPLとPPBに核剤を0.5wt%添加したサンプルの結果を示す。 $3\eta^*$ は動的粘弾性測定から算出した。共通して線形粘度が上昇した。その中でFig.4のPPL-MD0.5においてPPLではみられないひずみ軟化性を示した。一方、Fig.5よりひずみ硬化性を示すPPBに比べ核剤を添加したPPB-MD05は遅い伸長速度( $\dot{\epsilon}=0.1, 0.05$ )はひずみ硬化性が見られない結果となった。

Fig.4,5において、核剤の存在は伸長粘度に影響を与えることが分かった。Fig.4ではひずみが小さいと線形粘度に近い値を示すが、ひずみが約0.1を越えると軟化のような現象が見られる。これはFig.2,3で示したゲル的な構造(文献で言わ

れているネットワーク構造<sup>2)</sup>の部分的な破壊が生じているのではないかと考える。一方ここでは具体的に示さないが、PPH-MDは顕著にひずみ軟化性を示さない結果であった。よってPPLの分子量が小さくネットワーク構造の影響が伸長粘度へ大きく影響を及ぼしたためPPL-MDではひずみ軟化性を示したと考えられる。またFig.5では、早い変形速度では伸長ひずみ量が1近い値まで均一伸長するが、遅い変形速度では伸長ひずみ量が約0.4と減少した。

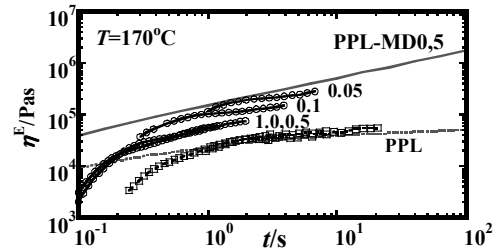


Fig.4 Uniaxial elongational viscosity of each of samples

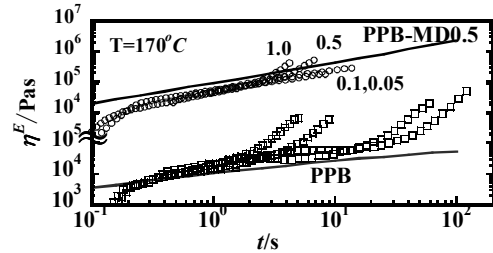


Fig.5 Uniaxial elongational viscosity of each of samples

#### 3.3.)無水マレイン酸変性PPとの反応性

今回無水マレイン酸変性PPを用いてマトリクス分子鎖と直接ソルビトール系結晶核剤の網目構造との相互作用により伸長粘度が変化するか検討を行った。結果については当日公表する。

### 4.総括

核剤を添加した直鎖・長鎖分岐PPの線形粘度は無添加に比べ上昇した。直鎖PPに関して分子量が小さいとひずみ軟化性を示す傾向が強くなった。一方、長鎖分岐PPに関してひずみ速度により破断ひずみに違いがでた。

### 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