

PPにおける一軸伸長粘度とソルビトール系結晶核剤の添加濃度の相関性

Correlativity of uniaxial elongational viscosity and nucleator addition rate in polypropylene

(山形大学) (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 non-linear visco-elasticity of polypropylene(PP) blended with Bis(p-methylbenzylidene)sorbitol(MDBS) and relation of addition level and non-linear visco-elasticity. MDBS of 0.1-1.0wt% was added to PP. Blended samples (MDBS/0.5 and 1.0wt%) showed gel behavior in linear visco-elasticity at 170°C. From the uniaxial elongational viscosity, blended sample showed non-linearity of viscosity at lower strain rate region. We related the non-linearity of viscosity to deformation and elongation of network formed by MDBS.

Keywords: Bis(p-methylbenzylidene)sorbitol, gel, non-linear visco-elasticity,

1.緒言

汎用結晶性高分子(ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP))には、結晶化過程において結晶を形成している球晶の大きさが不均一になる性質があるため、結晶化させた後の透明性は低い。そこで、用途に応じて高分子材料に結晶核剤を添加する事で製品の透明性を向上させている。その結晶核剤の一つにソルビトール系の結晶核剤があり、通常はPPに対して0.3wt%程度添加して使用されている。しかし、Mairら¹⁾は、ソルビトール系結晶核剤が透明性を向上させるという報告の他に、PPの溶融状態中でネットワークを形成すると報告している。しかし、成形加工性において重要な溶融状態での大変形下における流動性(非線形レオロジー)について検討がなされていない。

2.目的

本研究ではソルビトール系結晶核剤である Bis(p-methylbenzylidene)sorbitol (MDBS)を用い MDBSPP の非線形レオロジーに与える影響を検討することを目的とした。今回は、ソルビトール系結晶核剤の添加濃度が非線形レオロジーへ与える影響を検討した。

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.実験

[試料]

使用したサンプルは、以下の通りである。

- ・チッソ(株)製 PP
- ・新日本理化(株)製 MDBS(Fig.1)

[調整]

東洋精機(株)製ラボプラストミルを用いてPPとMDBSを融溶混練した。

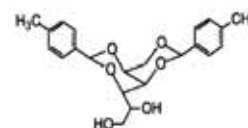


Figure 1 Sorbitol nucleator used in this study

条件：温度=210

スクリュウ回転数=50rpm

混練時間=5分間

添加量=0.1wt% ~ 1.0wt%

その後、レオロジー解析用に溶融プレスした。

条件：温度=230、

圧力=10Mpa

時間=5分間

[解析]

解析方法と条件に関しては以下の通りである。

- ・線形粘弾性(TA instrument 製)
条件：温度=170 ~ 230
線形ひずみ=0.004。
- ・一軸伸長粘度(TA instrument 製)
条件：温度=170 ~ 210
ひずみ速度=0.01 ~ 3.0s⁻¹

試料に与えた温度履歴を Fig.2 に示す。

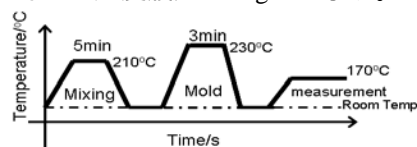


Figure 2 Thermal history of samples

4.結果と考察

4.1)線形粘弾性

・周波数依存性

Fig.2 に示した温度履歴に従い、MDBS を 0.1wt% ~ 1.0wt% 添加した PP (PP01 ~ PP1) と添加していない PP (PP0) の周波数依存性を Fig.3 に示す。PP01 は PP0 とほぼ同様な結果を示しているが、添加量が 0.3wt% 以上のデータは、測定周波数範囲内における G' の値が MDBS の添加濃度に比例して PP0 と比較し高い値を示している。また、ここでは示さないが $\tan\delta$ は低周波数側で PP0 は発散するのに対して、0.3wt% 以上添加した PP は発散しない。ゲル化に関する式 1) と 2) にデータを適応させると PP05 がそれらの条件に一致する。つまり、MDBS を 0.5wt% 添加した PP には、ネットワーク構造が形成している事を示唆している。

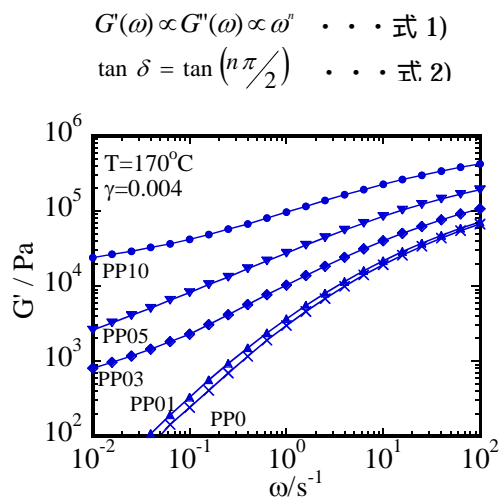


Figure 3 Storage modulus(G') plotted as a function of angular frequency, ω .

4.2)一軸伸長粘度

・PP05 の伸長粘度

Fig.2 に示す温度履歴に従い、臨界ゲル濃度である PP05 の一軸伸長粘度測定を行った(Fig.4)。PP05 ではすべてのひずみ速度においてトルートン則は適応せず、ひずみ速度 $\dot{\epsilon} = 0.5 \text{ s}^{-1}$ の時は PP0 の $3\eta^*(t)$ に近づき、 $\dot{\epsilon} = 0.1 \text{ s}^{-1}$ の時は PP05 の $3\eta^*(t)$ に近く傾向となり、粘度の非線形性を示した。

・臨界応力の見積もり

粘度の非線形性はネットワークの変形による応力が発現していると考えられる。そこで、各ひずみ速度においてネットワークは最大応力(σ_M)で破壊されると仮定して、 σ_M とひずみ速度の関係プロットした(Fig.5)。Fig.5 より $\dot{\epsilon} = 0.5 \text{ s}^{-1}$ の σ_M は PP0 とほぼ同様にひずみ速度依存性を示し同じ値を示す。一方、 $\dot{\epsilon} = 0.1 \text{ s}^{-1}$ の σ_M は PP0 のようにひずみ速度に比例

せず、約 10^4 Pa と一定値を示した。つまり、Fig.5 より伸長応力が 10^4 Pa 以上ではネットワークが破壊され添加前と同じ挙動を示し、伸長応力が 10^4 Pa 以下では、ネットワークの伸長による応力が発現し、PP の粘度が上昇する事を示唆している。

・臨界応力の濃度依存性

Fig.3 に示すように、ネットワーク構造は添加濃度に比例して PP の G' が増加する。つまり、ネットワークの強さも同様に増加すると考えられる。そこで PP10 の伸長粘度測定を行い、臨界応力の検討をした。その結果、PP10 の臨界応力は PP05 の 3 倍の $3 \times 10^4 \text{ Pa}$ となり、臨界応力は添加量に依存する事が示された。

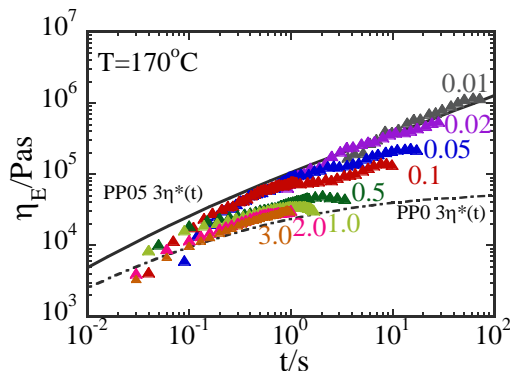


Figure 4 Uniaxial elongational viscosity plotted as a functions of

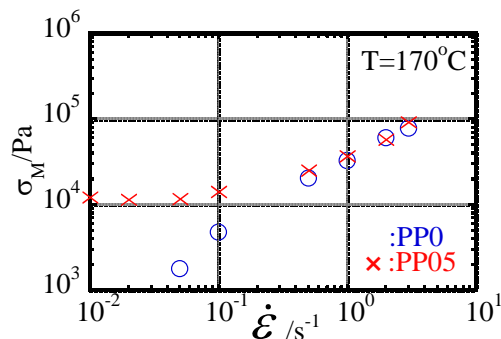


Figure 5 The maximum of stress plotted as functions of strain rate.

5.結論

MDBS の添加した PP の一軸伸長変形における応力が臨界応力以上の時、粘度の非線形性を示さないが臨界応力より小さい時、PP の伸長粘度は高くなり非線形性を示す。

6.参考文献

- 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) Aoki Y., Lin Li, and Kakiuchi M., 「Rheological Images of Poly(vinyl chloride) Gels. 6. Effect of Temperature」, *Macromolecules*, 31, 8117-8123 (1998)