

各種添加剤が高密度ポリエチレンのひずみ硬化性に与える影響

Effect of various additives on strain hardening of high-density polyethylene.

(山形大学) ○ (学) 吉岡秀剛、(学) 菊地康司、(正) 杉本昌隆、(正) 谷口貴志、(正) 小山清人

In this study, we investigated effects of various additives on strain hardening of high-density polyethylene (HDPE). The phenolic and phosphorous stabilizers were used as an additive (Irganox1010 and Irgafos168). Under uniaxial elongational flow, viscosity increased slightly with time behavior for HDPE containing Irganox1010. On the other hand, the sample with Irgafos168 showed strain hardening.

Keywords: Additive, Strain hardening, Cross linking

1. 緒言

PE は成形加工性、耐低温衝撃性、靱性、耐候性、耐水性、絶縁性など多くの優れた特性を備えている。また、用途に応じて多彩なグレードを安価に供給する体制も整っており、材料として高い信頼性を得ている。

安定剤を含まない PE は、高温となる成形加工段階で熱劣化、特に酸素雰囲気下では酸化のために急激に劣化が進行する。一般的には劣化を抑制するために、少量の安定剤が添加される。PE に添加する安定剤の種類によって材料のひずみ硬化性等のレオロジー特性が変化することがある。ひずみ硬化性はブロー成形やフィルム成形など自由表面を持つ成形加工法で密接に関係している。しかし、添加剤がひずみ硬化性に与える影響の詳細についてはこれまで報告されていない。そこで本研究では、各種添加剤が HDPE のひずみ硬化性に与える影響について検討した。

2. 実験

2.1 サンプル

試料は Table.1 に示すように、ベース樹脂に HDPE(Mw : 14 万)を用い、添加剤としてフェノール系酸化防止剤 Irganox1010(以下 Ir1010、チバスペシャルティケミカル製)、及びリン系酸化防止剤 Irgafos168(以下 If168、チバスペシャルティケミカル製)を、二軸押出機(TECNHOVEL 社、L/D=45、D=15)

を使用して熔融混練することにより作製した。混練条件は、温度 190℃、スクリュウ回転数 200rpm、フィード量約 0.5kg/h、窒素雰囲気下で行った。

Table.1 samples

Sample	Irgafos168 [wt%]	Irganox1010 [wt%]
HDPE	-	-
HDPE/If168	0.2	-
HDPE/Ir1010	-	0.2
HDPE/Ir1010+If168	0.1	0.1

2.2 実験

2.2.1 動的せん断粘弾性測定

測定装置は、ARES(TA Instruments)を用いた。測定温度 180 °C の窒素雰囲気下で、周波数依存測定は 100~0.01 [rad/s]の範囲で行った。また、熱安定性を調べるために、一定ひずみ、一定周波数で時間依存測定を行った。

測定サンプルの形状は直径 25mm、厚さ約 1mm のディスク状のものを使用した。形状付与には mini test press-10(東洋精機製作所)を用い 160℃で 5 分間熔融させ、5[MPa]の圧力下で 5 分間熔融プレスした後に、急冷し固化させた。

2.2.2 一軸伸長粘度測定

測定装置はメルテンレオメーター(東洋精機製作所)を用いた。測定は温度 180 °C のオイルバス中で、ひずみ速度 $\dot{\epsilon} = 0.1 \sim 0.7$ [s⁻¹]の範囲で行った。

測定サンプルの形状は直径約 3mm、長さ約 150mm の棒状のものを使用した。形状付与にはキャピログラフ(東洋精機製作所)を用い、温度 160℃、押出速度 20mm/min の条件で作製した。

Hidetaka YOSHIOKA*, Koji KIKUCHI
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:yoshioka@ckpss.yz.yamagata-u.ac.jp

3. 結果と考察

3.1 動的せん断粘弾性測定結果

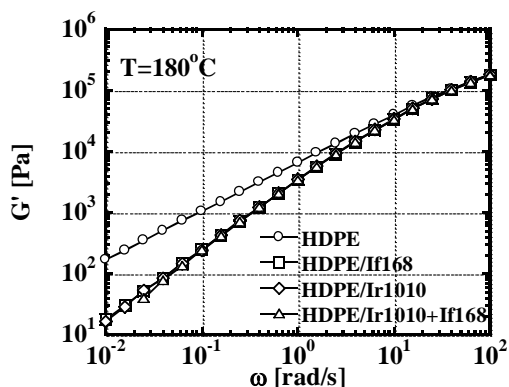


Fig.1 Storage modulus G' of each samples at 180°C

Fig.1 に 180°Cでの各サンプルの動的せん断粘弾性測定の結果を示す。添加剤無添加の HDPE と比べて HDPE/If168、HDPE/Ir1010、及び HDPE/Ir1010+If168 は貯蔵弾性率(G')が低いのがわかるが、添加剤を含んでいる 3 種類の HDPE の G' に差はほとんど見られなかった。

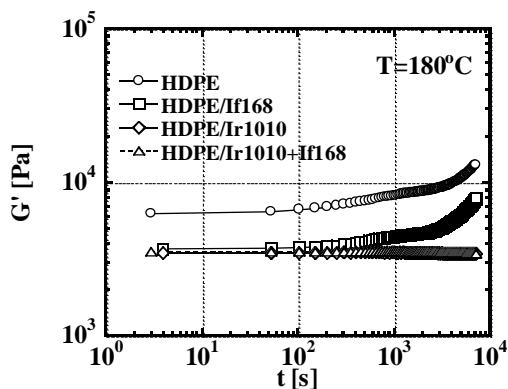


Fig.2 Time dependence of storage modulus G' of each samples at 180°C

Fig.2 に 180°Cでの各サンプルの熱安定性測定の結果を示す。HDPE/Ir1010 と HDPE/Ir1010+If168 では時間によらず G' が一定で、熱に対して安定しているのがわかる。これに対して、HDPE 及び HDPE/If168 では時間が経つごとに G' が上昇していることから、熱に対する安定性が十分でなく、熱により劣化架橋することがわかる。

3.2 一軸伸長粘度測定結果

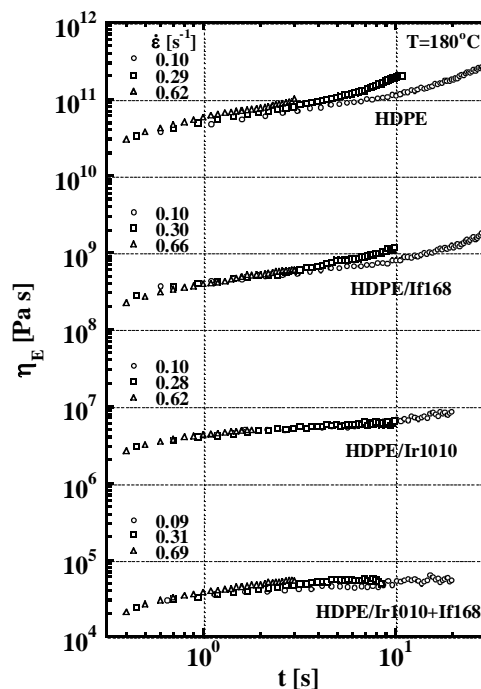


Fig.3 Uniaxial elongational viscosity of each samples at 180°C

Fig.3 に 180°Cでの各サンプルの一軸伸長粘度測定結果を示す。HDPE 及び HDPE/If168 はひずみ硬化性を示した。これに対して、フェノール系酸化防止剤を含んでいる HDPE/Ir1010、HDPE/Ir1010+If168 ではひずみ硬化性を示さなかった。

3.3 考察

HDPE、HDPE/If168 でひずみ硬化性を示し、HDPE/Ir1010、HDPE/Ir1010+If168 でひずみ硬化性を示さなかった理由として考えられるのは、一次酸化防止剤を含んでいない HDPE 及び HDPE/If168 が熱のかかる押出機の中や、溶融プレス、測定前の溶融時間などで劣化架橋をして、分岐が生じたためにひずみ硬化性が発現したと考えられる。

当日はいくつかの加工温度で押出した時のダンピングファンクションや GPC の結果も含め議論する。

4. まとめ

HDPE に一次酸化防止剤であるフェノール系酸化防止剤 Irganox1010 を添加すると、劣化架橋による分岐を生じないために、ひずみ硬化性が発現しない。