

CO₂含浸がPPの流動誘起結晶化開始時間に及ぼす影響

山形大院理工 ○大森直人、杉本昌隆、Sathish K. Sukumaran、小山清人

Effect of CO₂ on the onset time of flow-induced crystallization of PP
 N. Oomori, M. Sugimoto, S.K. Sukumaran, K. Koyama
 Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University

ABSTRACT

We studied the flow induced crystallization behavior of polypropylene under carbon dioxide in terms of crystallization onset time. Although the crystallization onset time was accelerated by shear rate, the flow induced crystallization onset time was delayed by carbon dioxide effect.

1. 緒言

高分子の成形加工は、射出成形やブロー成形、紡糸成形などの多岐にわたり、支配的な流動様式については成形方法ごとに異なる。せん断流動を伴う結晶化は静止場では異なる結晶の形態や結晶化が開始する時間にも変化を及ぼすことが報告されている。例えば、ポリプロピレン(PP)ではせん断流動を与え結晶化させることにより、結晶化速度の向上や結晶構造にも変化を及ぼす^[1]。

また、CO₂をポリマー(PP, PE, PET, PSなど)に含浸することで可塑化効果(粘度の低下、融点やガラス転移点、結晶化温度の低下)が得られることが知られている。過去の研究例でもCO₂をPPに含浸することで粘度が低下することや結晶化速度への影響が報告されている^[2]^[3]。しかし、CO₂含浸がPPの流動誘起結晶化に与える影響に関する研究は報告されていない。そこで本研究ではCO₂の含浸が流動誘起結晶化に与える影響を結晶化開始時間から検討した。

2. 実験**2.1 サンプル**

アイソタクチックポリプロピレン(i-PP)
 MFR:5.0g/10min, Mw:2.9×10⁵, Mn:5.8×10⁴

2.2 実験方法

CO₂含浸下での流動誘起結晶化測定には粘弾性測定装置MCRと高圧セル (Anton Paar 社製) を用いた。高圧セルはCO₂を含浸させるた

め密閉状態になっており、磁力で治具を駆動させている。サンプルの形状は直径20mm、厚さ1mmのディスク状のものを使用した。実験条件は200°Cで熔融中にCO₂を各圧力下で含浸させたのち、結晶化温度140°C、せん断速度0.1~5s⁻¹で流動結晶化させた。CO₂の圧力は0, 3, 5 MPaで行っている。

3. 結果・考察

Fig.1~3に各圧力下での流動誘起結晶化測定の結果を示す。縦軸は結晶化前の定常応力で規格化した。応力の急激な増加は結晶化が開始したことを示している。また応力が増加し始めた時間を結晶化開始時間 t_{on} としている。Fig.1は大気圧下(0MPa)で流動誘起結晶化測定の結果を示す。せん断速度が大きくなるにつれて結晶化が開始する時間が短くなっている。このことから流動によって結晶化が促進されていることが分かる。

Fig.2, 3にそれぞれCO₂圧力3, 5MPaで流動誘起結晶化測定をした結果を示す。0MPaと同様に3, 5MPaでもせん断速度の上昇によって結晶化が促進されていることが分かる。

Fig.4はCO₂雰囲気下での結晶化開始時間 t_{on} のせん断速度依存性を示した。 τ_d は大気圧下(0MPa)での最長緩和時間を表している。せん断速度が τ_d^{-1} より大きい場合は流動が支配的な結晶化が起き、結晶化開始時間が速くなっていることがわかる。CO₂雰囲気下と大気圧下では、せん断速度0.1, 0.5s⁻¹での結晶化開始時間には変化はみられない。しかし、せん断速度1s⁻¹以上からはCO₂雰囲気下で結晶化開始時間が遅くなっている。結晶化開始時間が遅くなったのは、CO₂を含浸することによる可塑化効果の影響によって引き起こされたものと考えられる。また、3, 5MPaのCO₂雰囲気下での流動誘起結晶化測定を比較した場合、結

晶化開始時間への影響は、わずかに5MPaの方が遅くなったが大きな変化は見られなかった。

4. 結言

・大気圧下(0MPa)での流動誘起結晶化測定の結果によってせん断速度を大きくすることで結晶化開始時間が速くなることが分かった。

・CO₂(3, 5MPa)含浸下での流動誘起結晶化測定でもせん断速度を大きくすると結晶化開始時間は速くなることが分かった。また、大気圧下(0MPa)での流動誘起結晶化測定に比べると結晶化開始時間は遅くなることが分かった。これは可塑化効果の影響によって引き起こされたと考えられる。

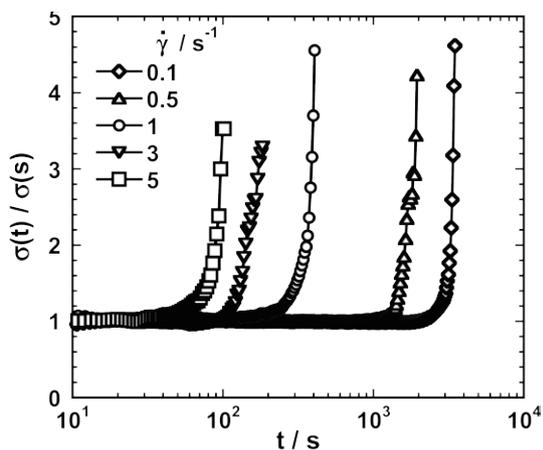


Fig.1 Steady shear flow induced crystallization of under atmospheric pressure (0MPa)

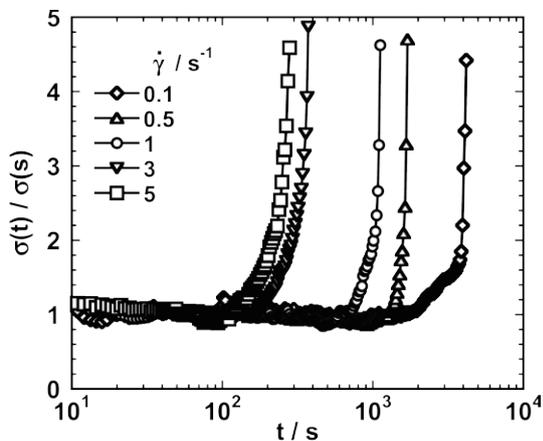


Fig.2 Steady shear flow induced crystallization

of under CO₂ (3MPa)

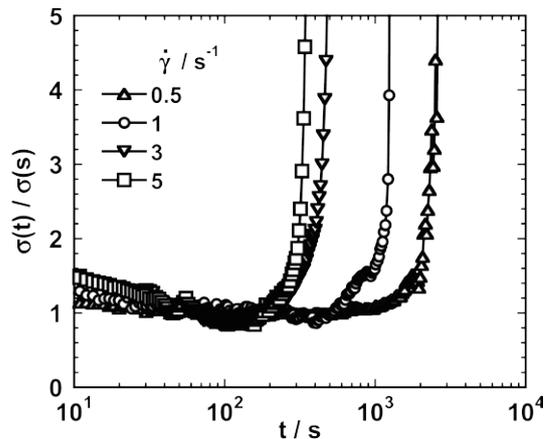


Fig.3 Steady shear flow induced crystallization of under CO₂ (5MPa)

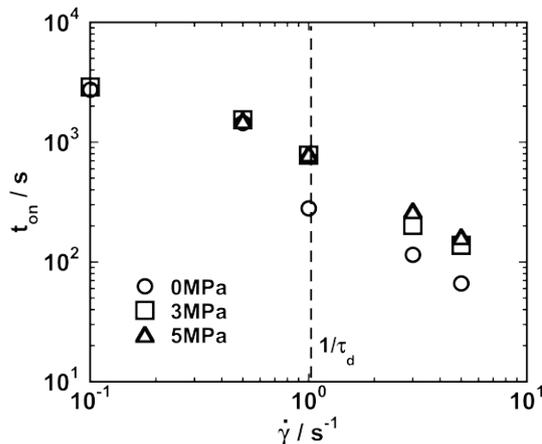


Fig.4 Effect of shear rate on t_{on} under CO₂ atmosphere

5. 参考文献

- [1] 奥居徳昌, 「高分子の結晶」, 共立出版(1993)
- [2] 永田武史, Surat Areerat, 大嶋正裕, 谷垣昌敬, 化学工学論文集 **28**, 739-745
- [3] M.Takada, M.Tanigaki and M. Ohshima *Polym. Eng. Sci*, **41**, 1938-1946, 2001