

無水マレイン酸変成ポリプロピレンの分子量がポリプロピレン/有機修飾クレイ
ナノコンポジットの伸長レオロジーに与える影響

Effect of the molecular weight of maleic anhydride grafted polypropylene on the elongational
rheology of polypropylene/(organically modified clay) nanocomposites

(山形大) ○ 蜂谷祥吾, (正) Sathish K. Sukumaran, (正) 小山清人, (正) 杉本昌隆

Polymer nanocomposites with well-dispersed two-dimensional particles are expected to exhibit low gas permeability and improved mechanical properties. However, due to the non-uniform deformation and poor extensibility seen under elongational flows, blow moulding of polymer nanocomposite melts remains challenging. Therefore, we compatibilized polypropylene/nanoclay composites using maleic anhydride modified polypropylene (MAPP) and investigated the effect of varying the molecular weight of MAPP on the shear and elongational rheology of the nanocomposite melts.

Keywords: Polymer Nanocomposites, Two dimensional particles, Shear Rheology, Elongational Rheology.

1. 緒言

2次元粒子を微分散した複合材料は、低ガス透過性と高い力学特性が期待される。しかし、一般的に粒子複合材料は熔融状態において伸長変形下で不均一変形・破断し自由表面を有する成形加工は困難である。クレイのような層状粒子を粒子が層構造を保ったまま分散した系、粒子間にポリマーが挿入された系、粒子が一枚一枚剥離して分散した系の3つの系が考えられる。Parkらと岡本ら^[1-2]によってはポリプロピレン(PP)/無水マレイン酸変成ポリプロピレン(MAPP)/有機修飾ナノクレイでは剥離後の板状の粒子で構成された網目構造がひずみ硬化性の要因と考えられるが、その理由については十分に分かっていない。本研究ではPP/MAPP/ナノクレイを用いて、MAPPの分子量が動的粘弾性、非定常伸長粘度に与える影響を調べた。

2. 実験方法

サンプルとしてペレット状のPPとパウダー状のMAPP、有機修飾ナノクレイ(mC)を2軸コンカル混練機(Xplore MC15s, Xplore Instruments)で混

練した。有機修飾ナノクレイがより剥離しやすくするため、MAPPとナノクレイ(5wt%)を3分混練しマスターバッチ(MB)を作製し、その後にPPと各MBを約5分混練した。使用したPPの重量平均分子量は $M_w=3.3 \times 10^5$ である。3つのMAPP(東洋紡)は低分子量MAPPの $M_w=3.0 \times 10^4$ 、変成量3.2wt%(MAPP_3_3.2)と高分子量MAPPの $M_w=9.0 \times 10^4$ 、変成量3.6wt%(MAPP_9_3.6)、 $M_w=1.0 \times 10^5$ 、変成量6.1wt%(MAPP_10_6.1)である。ナノクレイ(ホージュン)は有機修飾ナノクレイ(mC)を使用した。添加量はPP/MAPP/mCの重量分率で95/0/5、65/30/5とした。

2.2 動的粘弾性測定

回転型レオメータ(MCR702, Anton Paar社製)を用いて測定した。いずれの試料も線形ひずみの範囲内で測定した。測定周波数範囲は0.01-100rad/s、測定温度は200°Cである。

2.3 非定常一軸伸長粘度測定

回転型レオメータ(MCR702, Anton Paar社製)と非定常伸長粘度フィクスチャー(SER)を用いて測定した。測定温度は200°Cである。

2.4 モルフォロジー観察

粒子の剥離状態の確認は小角X線散乱(SAXS)(NANO-Viewer, Rigaku)を用いた。カメラ距離は340mm、X線の波長は0.154nmである。

3. 実験結果および考察

図1に各サンプルの動的粘弾性測定の貯蔵弾性

*Shogo Hachiya, Sathish K. Sukumaran,
Kiyohito Koyama, Sugimoto Masakata
Graduate School of Organic Materials Science,
Yamagata University
*4-3-16 Jonan, Yonezawa, Yamagata, 992-8510,
Japan
Tel: 0238-26-3058, Fax: 0238-26-3411
Email: sugimoto@yz.yamagata-u.ac.jp

率 G' の周波数依存性を示す。有機修飾ナノクレイのみ添加系では低周波領域で粒子の影響はほとんどなかったが、MAPP添加系では低周波数領域で、 G' が平坦になる挙動を確認した。線形領域において低周波数領域ではクレイの影響が支配的になる。そのためクレイに起因する長時間緩和機構を持つことを示している。また、低分子量MAPP添加系であるMAPP_3_3.2は他のMAPPと比べ、平坦部 G' が高いため、より粒子が剥離したことが考えられる。

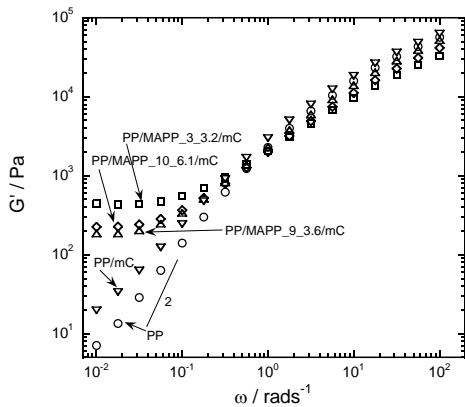


Fig. 1 Angular frequency, ω , dependence of the storage modulus, G' , for PP, PP/mC and three PP/MAPP/mC samples subject to oscillatory shear deformation at 200 °C.

図2に異なる M_w のMAPP添加系の非定常一軸非定常伸長粘度を示す。低分子量のMAPP_3_3.2を添加した系ではひずみ硬化性はほとんど確認できずひずみ 1.0 程度で線形の非定常伸長粘度から下方向に低下するひずみ軟化が見られた。伸長時のストランドの観察ができていないが、これは伸長中の不均一変形であるネッキングによると考えられる。一方、高分子量MAPPを添加したMAPP_9_3.6, MAPP_10_6.1ではひずみ軟化は生じず、弱いひずみ硬化性が確認できた。

図3に各サンプルのSAXS測定の結果を示す。mCの面間隔は1.8nm程度でMAPP_9_3.6, MAPP_10_6.1ではピークが残っている。一方、MAPP_3_3.2では mCのピークがほとんど確認できない。このことからMAPP_3_3.2ではMAPP_9_3.6, MAPP_10_6.1と比べより層状粒子の剥離が起こっており、動的粘弾性の結果と一致する。一方、非定常伸長粘度では高分子量のMAPP添加系において弱いひずみ硬化性が発現した。一つの理由としてMAPP分子鎖が剥離した粒子と相互作用

し、粒子間をつなぐ構造を形成したと考えられる。

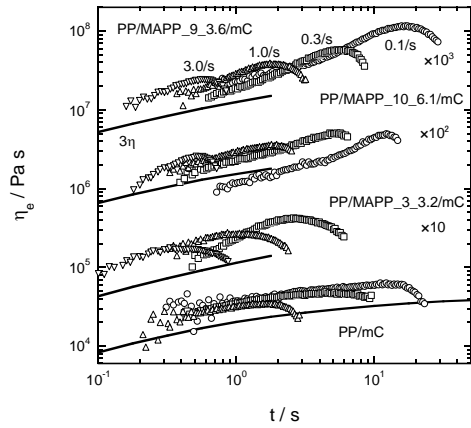


Fig. 2 Dependence of $\eta_e^+(t)$ on the time from flow start-up for PP/mC and three PP/MAPP/mC samples subject to constant strain rate uniaxial elongational flow at 200 °C.

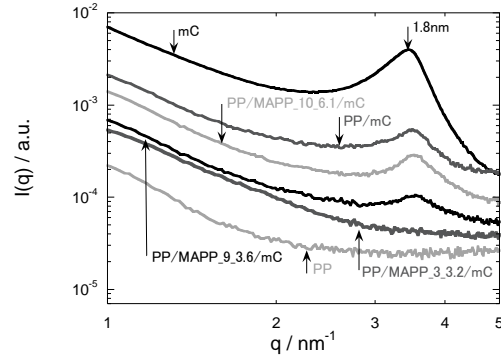


Fig. 3 Dependence of the scattering intensity, $I(q)$, on the scattering vector, q , for PP, PP/mC and three PP/MAPP/mC samples.

4. 結言

分子量が異なるMAPPを用い粘弾性測定を行った。動的粘弾性の結果から、粒子が剥離し分散していると考えられる。MAPPの分子量が高いサンプルでひずみ硬化性が確認できた。これは、MAPPがナノクレイを擬似的な架橋点としてつながっていると考えられる。SAXSより低分子量MAPPは高分子量MAPPより剥離していると考えられ、剥離だけでなくMAPPの分子量も重要であることがわかった。今後は、構造解析の観点からなぜひずみ硬化性が発現しているのか検討を行う。

参考文献

- 1) J. U. Park, J. L. Kim, D. H. Kim, K. H. Ahn and S. J. Lee: *Macromolecular Research*, **14**, 3 (2006)
- 2) M. Okamoto, P. H. Nam, P. Maiti, T. Kotaka, N. Hasegawa and A. Usuki: *Nano Letters*, **1**, 6 (2001)