JAIST Repository

https://dspace.jaist.ac.jp/

Title	ポリプロピレンのからみ合い相互作用と成形加工性
Author(s)	山口, 政之; Jiraporn, Seemork
Citation	次世代ポリオレフィン総合研究, 9: 66-69
Issue Date	2015-11
Туре	Journal Article
Text version	author
URL	http://hdl.handle.net/10119/13782
Rights	本著作物は日本ポリオレフィン総合研究会の許可のも とに掲載するものです。Copyright (C) 2015 日本ポリ オレフィン総合研究会.山口政之, Jiraporn Seemork, 次世代ポリオレフィン総合研究, 9, 2015, 66-69.
Description	



Japan Advanced Institute of Science and Technology

ポリプロピレンのからみ合い相互作用と成形加工性

山口政之^{a)}, Jiraporn Seemork^{b)}

押出成形時に溶融高分子は分子配向を生じ、からみ合い密度が低下する。この現象は、溶融延伸に必要となる力に影響を及ぼすことがある。本研究ではポリプロピレン(PP)を対象とし、毛管粘度計と巻き取り機により溶 融延伸を行い、その際に必要となる力(ドローダウン力)を測定している。さまざまなダイを備えてドローダウン 力を測定したところ、ダイの長さが長いほどドローダウン力は大きくなることが判明した。長いダイを通過すると分 子鎖のからみ合い密度は低下し、その結果、結晶化が急速に生じるためであると予想される。すなわち、結晶化 が速く進行するとドローダウン力は大きくなる。同様の理由により、結晶核剤を添加するとドローダウン力は大きく なる。

1. 背景

ブロー成形、フィルム成形、発泡成形、熱成形な ど、自由表面の変形を伴う成形加工では、その成形 加工性を一軸伸長粘度によりある程度予測できるこ とが知られている¹⁻³⁾。例えば、熱成形やブロー成形 で生じる溶融垂れ(heat sag)は伸長粘度が高いほど 抑制され、また、製品偏肉は伸長粘度のひずみ硬化 性(ひずみと共に伸長粘度が急激に増加する現象) が顕在化すると抑制される。その他、インフレーシ ョンフィルムにおけるバブルの安定性や、T ダイ成 形時のネックインやドローレゾナンスなどにもひず み硬化性は影響を及ぼすことが知られている。

伸長粘度のひずみ硬化性は、長鎖分岐が存在する ポリマーで顕著となり、その他にフレキシブルなナ ノファイバーや臨界点に近いゲルを添加することな どでも顕在化する⁴⁻⁶⁾。伸長粘度はこれまで Meissner が考案した方法⁷で測定されることが多かったが、 最近では回転型レオメーターに二つのロールを備え 付ける方式⁸⁾ (Sentmanat Extensional Rheometer, SER 法) での測定例が増えている。図1にそれらの方法 を示す。しかしながら、いずれの装置を用いても、 伸長粘度の測定は容易ではなく、比較的粘度の高い 一部のポリマーを除くと、測定誤差は大きくなるこ とが多い。一方、毛管粘度計から押し出された溶融 ストランドを一軸延伸し、その際に必要となる力(ド ローダウンカ)を読み取る方法は、プラスチック産 業で幅広く実施されており、最近では成形加工性の 評価に必要不可欠となっている。図2に測定装置の 一例を示す。







図1 伸長粘度測定装置の模式図(上) Meissner タイプの例、(下) SER 法



a 北陸先端科学技術大学院大学,マテリアルサイエンス研究科,教授,工学博士 b 北陸先端科学技術大学院大学,マテリアルサイエンス研究科,博士後期課程3年 ドローダウン力は測定誤差が比較的小さく、さら には粘度が低いポリマーでも測定できることが多い。 なお、本特性値は、溶融張力、メルトテンションな どとも呼ばれている。ただし、厳密には応力ではな く「力」で比較している。

さて、ドローダウン力の測定は非等温の条件で実施しており、伸長粘度の測定とはその点が大きく異なる。しかしながら、Bernnat は延伸速度を変えながら測定したドローダウン力から一軸伸長粘度の成長曲線が計算できることを報告している⁹⁾。本報告に従うと、ドローダウン力の測定から伸長粘度を予測してもそれほど間違った結果とはならない(ただし、特定の引き取り速度でのドローダウン力のみでは、ひずみ硬化性の有無がわからない。その場合には、せん断粘度も同時に測定するとよい。せん断粘度が低いにもかかわらずドローダウン力が大きい場合にはひずみ硬化が生じていることが多い)。

一方、測定条件がドローダウン力に及ぼす影響は すべて把握できているわけではない。特に、非等温 下で測定しているために、結晶化を生じるポリマー では「どの時点で結晶化が生じるか」により実際の ひずみ速度が異なり、それに応じてドローダウン力 も異なるはずである。本研究では、これらのことを 明らかにするために、毛管粘度計のダイや測定温度、 さらには測定試料の分子量を変更し、ドローダウン 力を評価した。

2. 実験

2-1. 試料

試料として分子量の異なる3種のイソタクチッ ク・ポリプロピレン (PP) を用いた。高分子量の PP を PP-H、中程度の分子量の PP を PP-M、低分子量の PP を PP-L と表記する。いずれも市販のプロピレンホ モポリマーであり、MFR は PP-H が 5 [g/10min]、PP-M が 10、PP-L が 20 である。

2-2. 測定

円錐-円板型レオメーター(TA Instruments 製、 AR2000)を用いて、190、210、230、250℃の温度にて 動的せん断弾性率の周波数依存性を測定し、合成曲線 を得た。

ドローダウン力は、毛管粘度計(安田精機製作所製、 140SAS-2002)に延伸機と張力測定装置を備え付けて 測定した。直径(D)1mmの円筒ダイとし、その長さ (L)は10、20、40mmとした。

得られた押出ストランドはX線回折装置(リガク製、

R-AXIS IIc)を用いて、二次元の広角 X 線回折像を測定した。得られた回折像から、結晶構造並びに配向状態を解析した。

3. 結果

3-1. 動的粘弾性

図3に動的せん断弾性率の角周波数速度依存性を 例示する。図中の試料は PP-L であるが、いずれの試 料でも同様の合成曲線が得られている。また、低周波 数領域における貯蔵弾性率 G' は角速度の二乗に、損 失弾性率 G'' は角速度にそれぞれ比例している。すな わち、レオロジーの終端領域が観測されており、ゼロ せん断粘度 η_0 、定常状態コンプライアンス J_e^0 が以 下の式より求められる¹⁰。

$$\eta_0 = \lim_{\omega \to 0} \frac{G''}{\omega}$$
(1)
$$J_e^0 = \lim_{\omega \to 0} \frac{G'}{{G''}^2}$$
(2)

ゼロせん断粘度は重量平均分子量 M_w の3.4 乗に比例し、定常状態コンプライアンスは分子量分布に影響を受ける。Mills らは定常状態コンプライアンスが以下の式で表されることを示している¹⁰⁾。

$$J_{e}^{0} \propto (M_{z} / M_{w})^{3.7}$$
 (3)

また、両パラメータの積は重量平均の緩和時間 τ_w となる ((4)式)。(3)式から予想されるように、重量平均緩和時間は M_z の 3.4-3.7 乗程度に比例する ¹⁰。



図3 動的せん断弾性率の角速度依存性

(4)式を用いることで、190℃における各試料の平均 緩和時間を求めることが可能である。また、基準温度 を変えることで、各温度の平均緩和時間も計算できる。

3-2. ドローダウン力

図4に長さの異なる3種の円筒ダイを用いて測定 したドローダウン力を示す。試料は PP-H である。ダ イの温度は 190℃、ダイ管壁での見かけのせん断速度 は 124 s⁻¹ であり、本実験では毛管粘度計からの吐出量 (すなわち、せん断速度)を固定し、延伸比を変えて ドローダウン力を測定している。



ドローダウン力は延伸比と共に低下する。これは延 伸比の増加に伴いストランドの断面積が小さくなる ためである(ドローダウン力は応力ではない)。ある 程度の延伸比になると、ドローダウン力は延伸比に依 存せずにほぼ一定の値になる。このような現象はほと んどのポリマーでこれまでにも確認されている。本結 果で着目すべき点は、ドローダウン力がダイの長さに よって変化していることである。直観的には、ダイの 長さが変わっても吐出量には変化が生じないために ドローダウン力に影響を及ぼさないと予想される。

ドローダウン力のダイ長依存性は、ポリマーの緩和 時間が長い系で顕著である。すなわち、高分子量試料 や低温で押し出した場合である。これらの条件では、 分子配向が緩和しにくくなっていることに注意が必 要である。一例として、分子量が異なる PP を用いた 際の結果を図5に示す。PP-H が全体的に高いドローダ ウン力を示すのは当然であるが、その値はダイの長さ に影響を受けやすいことがわかる。さまざまな温度で ドローダウン力を測定したところ、ダイの長さに影響 を受ける程度は PP の緩和時間で決定づけられること が明らかになっている。すなわち、温度を下げること で、分子量を高めることと同じ効果が得られる。



図 5 分子量の異なる PP におけるドローダウンカと その L/D 依存性

ダイの長さはバラス効果にも影響を及ぼす¹¹⁾。バラ ス効果とは粘弾性液体がダイから押し出された際に、 その直径がダイの内径よりも膨らむ現象であり、押出 ストランドの直径とダイ内径の比として定義される スウェル比で定量化される。溶融弾性の顕著な系では スウェル比が大きくなることが知られている。毛管粘 度計のシリンダー部と比べ、ダイの中は直径が小さい ためにせん断速度が高くなる。そのため、分子は急激 に配向しようとする。分子配向はからみ合い密度を低 減させるが、ダイ流入直後はからみ合い密度が十分に 低下せず、シリンダー内とほぼ変わらない状態となる。 ダイ内での流れが進むに従い脱からみ合いが進行し、 からみ合い密度が低下する。そのため、ダイの長さが 短い(からみ合い密度が高い)場合には、弾性が強く、 大きなスウェル比を示す。本実験で用いた試料でも同 様の現象が確認された。すなわち、ダイが長いと、か らみ合い密度の低い溶融体が押し出されると予想さ れる。本来、からみ合い密度が低下すると、延伸に必 要となる力も低下すると予想されるが、今回の実験で は逆の結果が得られている。これは、からみ合いが直 接ドローダウン力を決定づけているわけではなく、か らみ合い密度の違いによって生じた結晶化の速さ(す なわち、固化までの時間)がドローダウン力を決めて いるためと予想される。すなわち、からみ合いが少な いと結晶化が迅速に生じ、ストランド中で変形可能な 溶融領域が少なくなるのである。変形できる領域の減 少はひずみ速度を高めることになり、結果としてドロ ーダウン力が大きくなる。なお、結晶化が迅速に生じ た場合、分子配向が強く残るはずである。そこで、ダ イの長さ以外は全く同じ条件で調製したストランド の二次元X線回折像を調べた。図6にPP分子鎖の配

向状態を調べるのに適した単斜晶(040)面の方位角 分布を示す。赤道(0°)方向に強い回折像がある場 合、分子配向が進んでいることになる。



図6 押出ストランドの(040) 面方位角分布

図より明らかなように、ダイの長さが長いと分子 配向は進行していることが確認できる。

3-3. 結晶核剤の影響

結晶化の促進がドローダウン力を大きくするので あれば、結晶核剤の添加によりドローダウン力は向上 するはずである。そこで、PPに対して優れた結晶核剤 能を示すソルビトール系核剤¹²⁾(新日本理化製、ゲル オール MD)を1%添加し、ドローダウン力を測定し た。図7に示す通り、結晶核剤の添加でドローダウン 力は大きく増加し、L/D 依存性も顕著になる。



図7 結晶核剤を添加した PP-H のドローダウン力

4. 結論

ドローダウン力は必ずしも伸長粘度のみによって決 定づけられるのではなく、結晶化の違いにも大きな影 響を受ける。結晶性高分子の測定に際しては、そのよ うな点に十分配慮し、測定条件を決定すべきである。 また、得られた情報を考察する際にも、結晶化の影響 に注意せねばならない。ドローダウン力は非等温下で 測定されるためにさまざまな因子が影響を及ぼすが、 成形加工も非等温で行われる。すなわち、ドローダウ ン力の意味を本質的に理解することにより、実際の成 形加工性に対応した評価が可能になるはずである。

参考文献

- 1. 小山清人,日本レオロジー学会誌,34, 267 (2006).
- Yamaguchi M, Material Strength in Molten State for Foam" in "Foam Extrusion: Principles and Practice, Second Edition", Chap.4, CRC Press, New York, 2014
- 杉本昌隆, "流動性の評価方法、伸長粘度", 第2章3節 "最新 材料の性能・評価試験技術", 産業技術サービスセンター, 2014.
- 4. Yamaguchi M, Takahashi M, Polymer 42, 8663 (2001).
- Yamaguchi M, Miyata H, Polym. J. 32, 164 (2000).
- Yokohara T, Nobukawa S, Yamaguchi M, J. Rheol. 55, 1205 (2011).
- 7. Meißner J, Rheol. Acta 10, 230 (1971).
- 8. Sentmanat M, Rheol. Acta 43, 657 (2004).
- 9. Bernnat A, Doctor thesis, Univ. Stuttgart, 2001.
- 山口政之、"流動性の評価方法、せん断 粘度"、第2章3節"最新材料の性 能・評価試験技術"、産業技術サービス センター、2014.
- Tanner RI, in Rheological Measurement, Collyer AA, Clegg DW, Eds., Elsevier, London, 1988.
- 12. 山口政之,天満美和,次世代ポリオレ フィン総合研究,2,115-120 (2008).