

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
Type	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	

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)}

押出成形時に熔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、熔融延伸に必要な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熔融延伸を行い、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熔融垂れ (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熔融ストランドを一軸延伸し、その際に必要となる力 (ドローダウン力) 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。

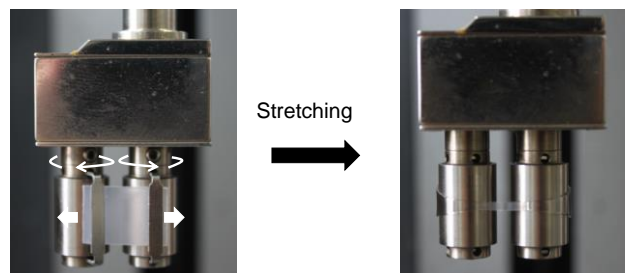
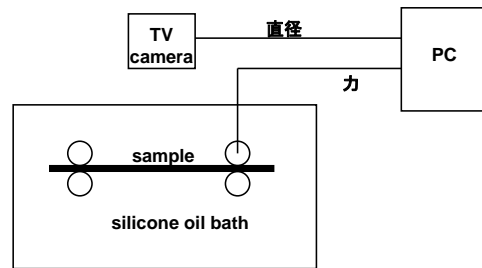


図 1 伸長粘度測定装置の模式図
(上) Meissner タイプの例、(下) SER 法

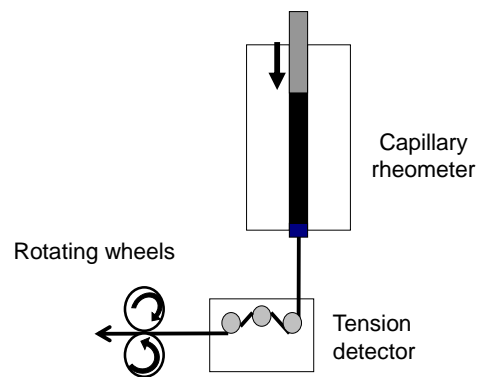


図 2 ドローダウン力測定装置の例

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

ドロウ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、熔融張力、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、ドロウ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ウ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、ドロウ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ウダウン力のみでは、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ウ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、測定条件がドロウ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、それに応じてドロウ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、ドロウ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°C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。

ドロウダウン力は、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) 1 mm 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⁾。

$$\eta_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G''}{\omega} \quad (1)$$

$$J_e^0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G'}{G''^2} \quad (2)$$

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⁾。

$$J_e^0 \propto (M_z / M_w)^{3.7} \quad (3)$$

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⁾。

$$\tau_w = \eta_0 J_e^0 \quad (4)$$

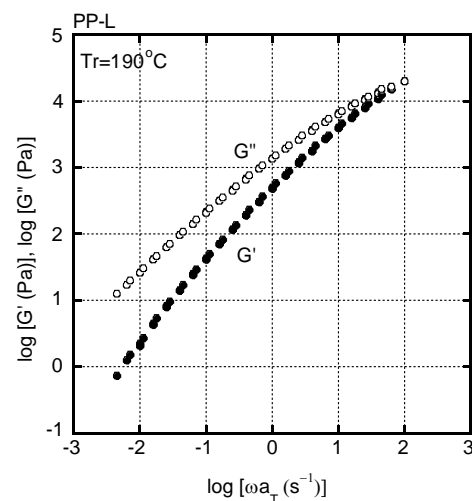


図3 動的せん断弾性率の角速度依存性

(4)式を用いることで、190°C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°C、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。

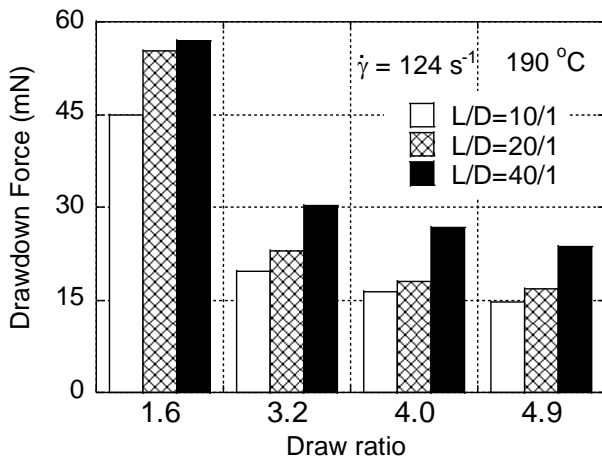


図4 ドローダウン力の延伸比依存性
試料はPP-H

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。

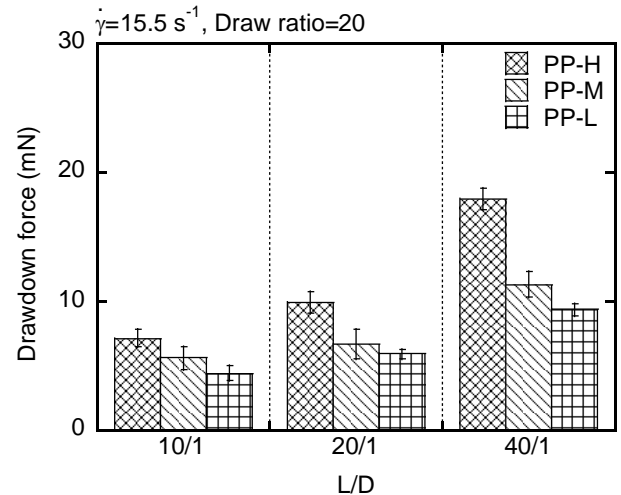


図5 分子量の異なるPPにおけるドローダウン力とそのL/D依存性

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、延伸に必要な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、ダイの長さ以外に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。

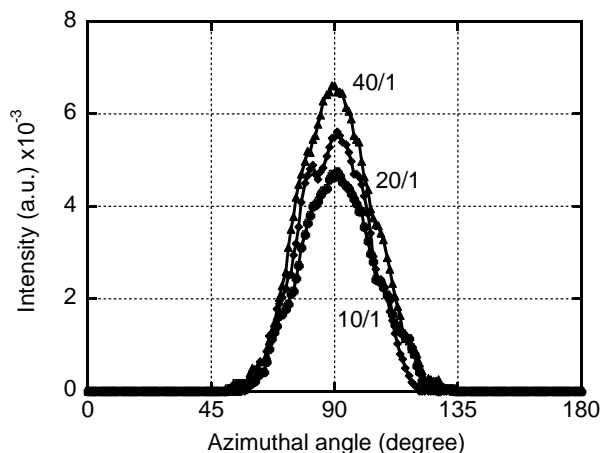


図6 押出ストランドの (040) 面方位角分布

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。

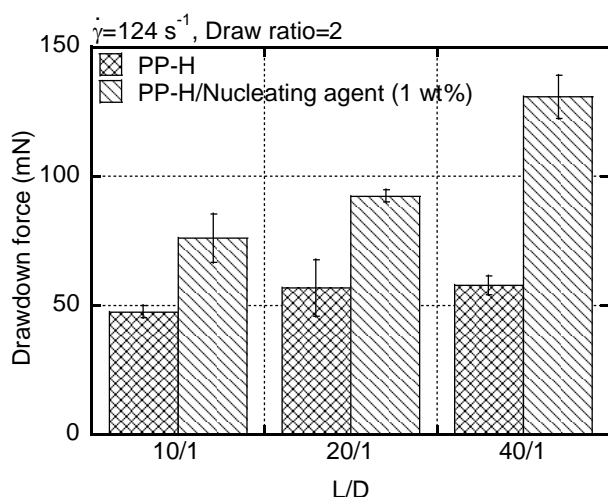


図7 結晶核剤を添加した PP-H のドローダウン力

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).
2. Yamaguchi M, "Material Strength in Molten State for Foam" in "Foam Extrusion: Principles and Practice, Second Edition", Chap.4, CRC Press, New York, 2014
3. 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).
5. Yamaguchi M, Miyata H, *Polym. J.* **32**, 164 (2000).
6. 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.
10. 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.
11. 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).