

## せん断流動下での PP の結晶化の分子量分布依存性

山形大学工学部 三浦健太 谷口貴志 杉本昌隆 小山清人  
 広島大学 Venture Business Laboratory 渡辺香織

### [緒言]

プラスチック成形加工法において、射出成形は単純な形状のものから複雑な形状のものまで効率的に成形できることから、最も主流な成形法の一つになっている。射出成形ではせん断流動が支配的である。従来の知見として、流動下では分子鎖が配向され、結晶化が誘起されることが分かっている<sup>1)2)</sup>。結晶化はそりやひけなどの不良現象の原因になるとともに、最終製品の性能にも大きく影響する<sup>3)</sup>。そのため、結晶性プラスチック材料の特性を正確に把握し、制御あるいは予測することは、不良現象を防止し成形品の性質改善につながる。

実際の成形での結晶化過程は流動下であることに対し、従来の結晶化の研究のほとんどは静置下で行われている。そこで今までに本研究室では、結晶化に及ぼすせん断流動の効果を明らかにするために、せん断流動下での粘度・結晶化発熱同時測定装置が開発され、せん断流動下での結晶化と粘度の関係を明らかにしてきた<sup>4)</sup>。しかし、分子量や分子量分布によっても違いが出るにもかかわらず<sup>5)</sup>、従来の研究は、分子量分布の違いによる比較はあまり行われていない。

そこで本研究では、せん断流動下において分子量分布が結晶化へ与える影響を明らかにする。

### [実験方法]

- ・ 試料 分子量分布の異なる i-PP(チッソ製)を 3 種類(表 1)を用意した。

表 1 用いた i-PP の MFR と分子量、分子量分布

	MFR	Mn	Mw	Mw/Mn
PP KK-1	4.6	50000	240000	4.8
PP KK-2	4.3	37000	270000	7.3
PP KK-5	4.0	76000	220000	2.9

MFR: 230°C、荷重 2.16kg

Mw: 重量平均分子量

Mn: 数平均分子量

- ・ 実験装置と実験条件

粘度・結晶化発熱同時測定装置

本研究室で開発された粘度・結晶化発熱同時測定装置の概略図を図 1 に示す<sup>4)</sup>。この装置は、既存の回転レオメーターに DTA 装置を組み込んだものであり、粘度と結晶化発熱の同時測定が可能である。

200°C で 10 分間熔融し、-4°C/min の冷却速度で結晶化温度 138°C まで冷却した。結晶化温度に到達してから 5 分後に測定を開始した。測定開始と同時に 0.1s<sup>-1</sup> のせん断速度でひずみを与えた。

せん断流動下可視化装置

本研究室で開発されたせん断流動下可視化装置の概略図を図 2 に示す<sup>6)</sup>。この装置は二重円筒型の装置で内側の回転板とその周りの固定リングで構成されている。装置を偏光顕微鏡(LEICA DMR HC)のステージ上に設置し、偏光顕微鏡に取り付けた CCD カメラ(島津製作所、CCD-II)を会してモニターに映し出されるものをビデオに録画する。

200°C で 10 分間熔融し、-4°C/min の冷却速度で結晶化温度 138°C、145°C まで冷却した。結晶化温度に到達してから 5 分後に測定を開始した。測定開始と同時に 0.1s<sup>-1</sup> のせん断速度でひずみを与えた。

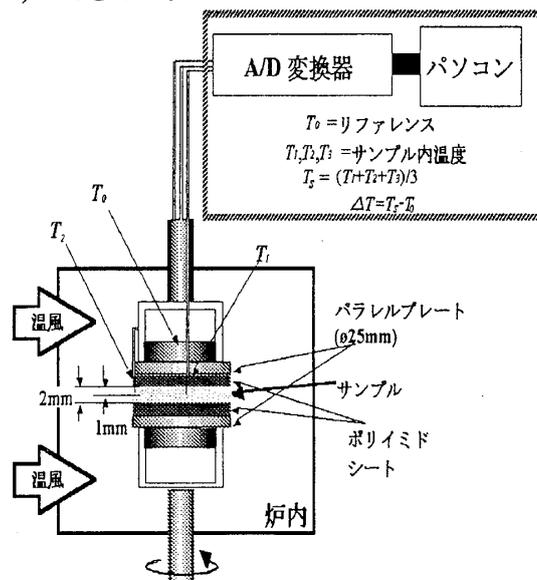


図 1 粘度・結晶化発熱同時測定装置

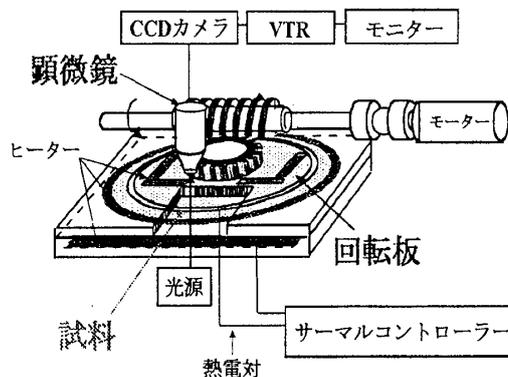


図 2 せん断流動下可視化装置

[結果と考察]

粘度・結晶化発熱同時測定の結果から算出した相対結晶化度を図3に示す。相対結晶化度は次式のように結晶化による発熱ピークの全面積と、ある時刻 $t$ までの面積との比で求められる。

$$X_c(t) = \frac{\int_{t_0}^t H dt}{\int_{t_0}^{t_\infty} H dt}$$

ここで $X_c$ は相対結晶化度、 $t_0$ は発熱開始時間、 $t_\infty$ は発熱終了時間である。

図3から分子量分布の異なる3種類の試料では、分子量分布が大きいKK-2が最も結晶化が速く、次にKK-1、KK-5の順に分子量分布が小さくなるほど結晶化は遅くなっていることが分かる。分子量分布の広いものでは、高分子量側の長い分子鎖はせん断流動下では引き延ばされやすく核生成を速める原因となり、低分子量側の短い分子鎖は動きやすいため結晶成長を速める原因となったと思われる。しかし、この結果だけでは高分子量側と低分子量側のどちらがより結晶化に大きく影響しているかを明らかにすることはできない。

せん断流動下可視化装置(図2)で直接観察したKK-2を図4に、KK-5を図5に示す。分子量分布の広いKK-2では、図4のような線状の構造を多数形成していることが観察された。分子量分布が中程度のKK-1は、所々に線状の構造を形成したが、主に球晶が観察された。分子量分布が最も狭いKK-5では、ほとんど球晶を形成したが、ひずみが大きくなったときに図5のような渦巻状の結晶が観察された。KK-2で多数観察された線状の構造は、せん断流動下ではより長い分子鎖が引き延ばされやすく、そこを核として結晶が成長していくため、分子量分布の広いKK-2では線状の構造を形成したが、分子量分布が最も狭いKK-5では形成しなかったと考えられる。KK-5で観察された渦巻状の結晶は、ポリブテン-1において結晶が回転し、ひずみが大きくなったときに形成されるという報告がある<sup>6)</sup>が、PPにおいて発見されたという報告は本研究が初めてである。

線状の構造を形成することが結晶化が速くなったことに関わっているならば、分子量分布の高分子量側の分子が影響していると考えられるが、これを確認するために、超高分子量成分を含むものと、そうでないものを比較することが必要である。

[まとめ]

せん断流動下では、分子量分布の大きい方が、せん断流動下での結晶化が強く誘起されることがわかった。また、渦巻状の結晶がPPにおいても出現することを発見した。

[引用文献]

- 1), A.K.Fritzsche, F.P.Price, *Polym. Eng. Sci.*, **14** (6), 401 (1974)
- 2), R.R.Lagass, B. Maxwell, *Polym. Eng. Sci.*, **16** (3), 189 (1976)
- 3), プラスチック成形加工学会編、「プラスチック成形加工学 I」、シグマ出版、(1996)
- 4), W. Nagatake, T. Takahasi, Y. Masubuchi, J.-I. Takimoto, K. Koyama, *Polymer*, **41**, 523 (2000)
- 5), C.Duplayl, J.M.Haudin, B.Monasse, J.L.Costa, *Polym. Int.*, **48**, 320 (1999)
- 6), 渡辺香織、山形大学学位論文 (2003)

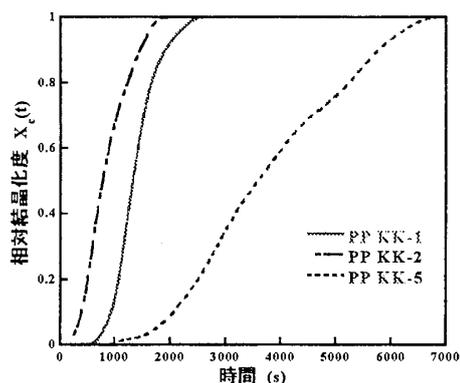


図3  $T_c=138^\circ\text{C}$ ,  $\dot{\gamma}=0.1\text{s}^{-1}$ での相対結晶化度

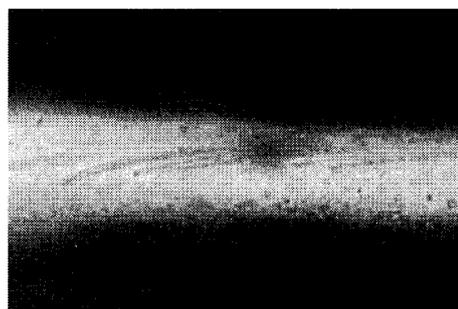


図4  $T_c=145^\circ\text{C}$ でのPPKK-2の測定開始後約4分



図5  $T_c=138^\circ\text{C}$ でのPPKK-5の測定開始後約20分