

低立体規則性 PP エラストマーの弾性回復挙動解析

Study on elastic recovery of low isotacticity polypropylene elastomer

(出光興産(株) 機能材料研究所) ○ (正) 高橋 遼平、(賛) 飯島 一裕 (正) 郡 洋平、
(正) 武部 智明、(山形大院理工) (正) 西辻 祥太郎、(KT Polymer) (正) 金井 俊孝

We studied elastic recovery of low-isotacticity polypropylene (LMPP). Stress-strain curves in extension and retraction processes were measured. It was found that the deformation behavior of LMPP was remarkably different between first and second cycles, which are that yield stress was observed in the 1st cycle, while not observed in the 2nd cycle. Probably in 1st cycle, crystalline lamellae might undergo the plastic deformation and large permanent strain. The orientation of crystalline lamellae was analyzed by small-angle X-ray scattering technique. Interesting scattering patterns which show the characteristic type such as four points or two points were observed.

Keywords: Elastic recovery, Polypropylene, Isotacticity

1. 緒言

弾性繊維や弾性不織布および弾性フィルムは、使い捨て紙おむつ、生理用品、衛生製品、衣料素材、包帯、包装材等の各種用途への展開が期待されている。

近年、材料がスチレン系やウレタン系エラストマーから α オレフィン系へ置き換われつつある。弊社独自の二架橋錯体を用いることで、従来よりも立体規則性が低いエラストマー特性を有するポリプロピレン(以下、LMPP)を開発した。

しかしながら、LMPP の弾性回復特性の発現機構については詳細な検討が行われていない。

本検討では、LMPP の弾性回復メカニズムを解明するために、小角 X 線散乱を用いて高次構造解析を行ったので、その結果について報告する。

2. 実験

2.1 試料

低立体規則性ポリプロピレン LMPP ($M_w=120000$ 、 $M_w/M_n=2.0$ 、 $T_m=70^\circ\text{C}$) をプレス成形により厚み 1mm のシートを作製し、ダンベル状に打ち抜いて弾性回復特性と高次構造解析に供した。

2.2 弾性回復試験

引張試験機 (オートグラフ AG-I (株) 島津製作所) を用いて弾性回復特性の評価を行った。初期長 L_0 を 40mm に設定し、引張速度 100mm/min で 100% 伸長した後、直ちに 100mm/min で戻し、応力が 0 となったときの長さ L を測定した。(1) 式により弾性回復率 (%) を算出した。

$$\text{弾性回復率(\%)} = \left(2 - \frac{L}{L_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

2.3 小角 X 線散乱測定

小角 X 線散乱測定(SAXS)は、リガク社製の Nano-viewer 007HF を用いて以下の実験条件のもと実験を行った。Detector : 高速二次元 X 線検出器 PILATUS 100K/R、電圧 : 40kV、電流 : 30mA、照射時間 : 30min、Direct intensity : 8000cps、Distance : 670.48mm、Beam size : 0.5mm ϕ 、サン

Ryohei Takahashi^{1*}, Kazuhiro Hashima¹,

Kohri Youhei¹, Tomoaki Takebe¹,

Shotaro Nishitsuji², Toshitaka Kanai³

¹Performance Materials Laboratories,

Idemitsu Kosan Co., Ltd.

²Graduate School of Polymer Science and Engineering, Yamagata University

³KT Polymer

*1-1 Anesaki-Kiagan, Ichihara, Chiba, JAPAN

299-0193 Tel:0436-60-1867, FAX:0436-60-1033

E-mail: ryohei.takahashi@idemitsu.com

プル厚み：2mm (原反試料)。また、弾性回復試験時の高次構造変化を検討するため、X線装置内に引張試験機をセットし、実験を行った。

3. 結果と考察

3.1 弾性回復特性

Figure 1 に低立体規則性 PP(LMPP)のヒステリシス曲線を示す。1stサイクルと2ndサイクルが著しく異なる事が特徴である。

1stサイクル：伸長過程では、大きな初期弾性率を示した後、降伏点を経て、後期の strain hardening を示した。戻り過程では、すみやかに応力が減少し、ゼロ応力において初期長さに回復せず、いわゆる“永久ひずみ”が残存する。

2ndサイクル：伸長初期過程で観察される弾性率は約1/2に減少した。その後、応力が単調に増加し、後期の strain hardening に至った。2ndサイクルの特徴は (i) 降伏挙動が存在しない事、(ii) 永久ひずみが小さい事である。

永久ひずみが大きい場合を考察すると、降伏によって結晶ラメラが塑性流動した結果永久ひずみが非常に大きくなったと考えられる。

なお、高立体規則性 PP(SA03、日本ポリプロ)で弾性回復試験を行ったところ、ひずみ10%付近(降伏点近傍)で白色化を伴い、破断した。

3.2 LMPPの弾性回復時における高次構造変化

Figure 2はLMPPの弾性回復過程における小角X線散乱像の変化である。

1stサイクル：伸長過程において、ひずみの印加に伴い、SAXS像が未延伸状態であるリング状の散乱像から四点像になり、さらに二点像へと変化することが分かった。

伸長が開始すると、ひずみが小さい間は結晶ラメラは広い配向角分布を有しているが、さらにひずみが増大すると結晶ラメラが伸長方向に完全配向したと考えられる。

戻り過程では、結晶ラメラの配向状態が若干崩れていくが、原反時のランダム配向状態には戻らず、伸長方向へ配向したままであった。

2ndサイクル：伸長過程から戻り過程にかけて一貫して結晶ラメラは伸長方向に配向したままであった。

前述のように、降伏点を超えると結晶部の塑性流動が起き、SAXSから配向状態の崩れが生じた事が分かった。2ndサイクルのように、結晶ラメラの配向が変化しない場合は塑性流動が起こらず、その結果永久ひずみが小さくなったと考えられる。

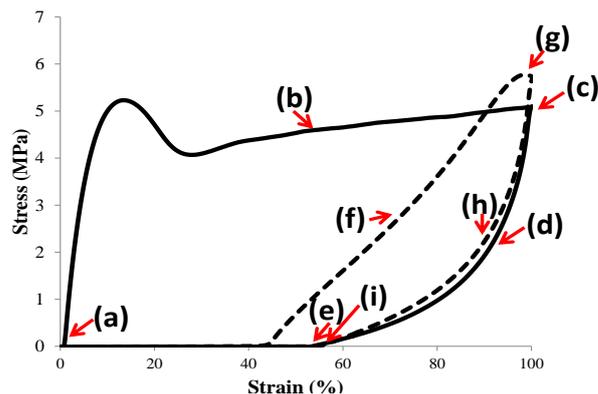


Fig.1 Stress-Strain curves during extension and retraction in first (line) and second cycles (dotted line).

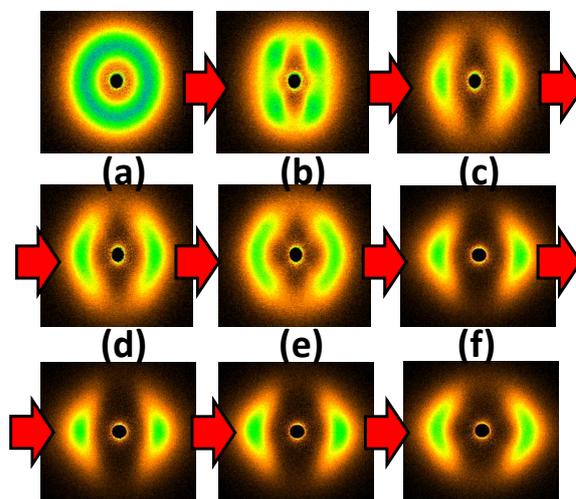


Fig.2 SAXS patterns during extension and retraction in first((a)~(e)) and second cycles((f)~(i)).