

Title	結晶核剤を添加したポリプロピレンの流動場での結晶化挙動
Author(s)	岩崎, 祥平
Citation	
Issue Date	2023-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10119/18430">http://hdl.handle.net/10119/18430</a>
Rights	
Description	Supervisor:山口 政之, 先端科学技術研究科, 博士

博士論文

結晶核剤を添加したポリプロピレンの流動場での  
結晶化挙動

岩崎 祥平

主指導教員 山口 政之

北陸先端科学技術大学院大学

先端科学技術研究科 [マテリアルサイエンス]

令和5年3月

## Crystallization behavior under flow field for polypropylene containing a nucleating agent

Shohei Iwasaki

I elucidated the crystallization behavior of polypropylene (PP) from crystal nucleating agents under flow field with the evaluation of mechanical properties and deformation behaviors of products.

Firstly, a new method to improve the stiffness of PP was proposed using a sorbitol derivative, i.e., 1,3:2,4-bis-*o*-(4-methylbenzylidene)-D-sorbitol (MDBS). This material is commercially available and known to improve the transparency of PP products. MDBS is once dissolved in molten PP and segregated as fine fibers during cooling. Then, it acts as a crystal nucleating agent for PP. In general, PP containing MDBS is processed beyond the dissolution temperature of MDBS to improve the transparency of a product. Therefore, the dissolution temperature, which depends on the MDBS content, has to be comprehended. Such information was obtained by the direct measurement of transparency of an injection-molded product. In this study, a simple method to predict the dissolution temperature was proposed using thermal analysis, which provided us important information on the appropriate resin temperature for actual processing operations. At injection molding performed beyond the MDBS dissolution temperature, MDBS fibers appeared after filling in a mold, at which molecular orientation of PP was fully relaxed at least in the core layer of a product. Then, a network structure of MDBS fibers is formed without specific orientation of fibers. In this case, the nucleation activity was slightly reduced because it took some periods for the fiber formation, i.e., MDBS segregation, from molten PP. In contrast, when the injection molding was performed below the dissolution temperature, the segregation period was not required, and MDBS fibers were oriented in the flow direction. This situation resulted in significant nucleation activity immediately after filling in a mold. Because PP crystallization occurred from the oriented MDBS fibers, a pseudo shish-kebab structure was developed, leading to improved mechanical properties such as flexural modulus. These results indicated that sorbitol-based nucleating agents can improve the stiffness of PP by controlling only the processing temperature.

Secondly, the effect of a metal stearate compound, that is usually added as an acid acceptor and called “neutralizer”, on the transparency of PP containing a sorbitol derivative was investigated, because the fiber formation of a sorbitol derivative can be affected by another polar compound, i.e., metal stearate. In this thesis, the effect of calcium stearate (StCa), a common neutralizer, on the fiber formation and transparency of injection-molded PP products was investigated. Lithium stearate (StLi) was used as a comparison. It was found that the addition of StLi, instead of StCa, improved transparency at low MDBS amounts. This phenomenon suggested that fiber formation was accelerated by the StLi addition. However, as the MDBS amount increased, the advantage of StLi decreased, and the product containing StCa exhibited better transparency. Furthermore, it was found that the transparency well corresponded with the molecular orientation: i.e., High molecular orientation provided good transparency.

Finally, the optimal process temperature and stretching method to prepare a porous film of PP containing N,N'-dicyclohexyl-2,6-naphthalene dicarboxamide (NU-100) as a crystal nucleating agent were proposed. PP sheets prepared by conventional processing conditions were composed of  $\alpha$ -monoclinic form crystals. In this case, it was almost impossible to obtain a porous film by stretching procedure at any conditions. However, the addition of only 0.1 wt% of NU-100 made it possible for PP films to provide numerous pores, when the orientation of PP chains in the sheet and the stretching conditions were carefully selected. In this study, PP sheets composed of  $\beta$ -trigonal form crystals with different orientation states were stretched under various conditions. The structure of stretched films was analyzed by scanning electron microscope, wide-angle X-ray diffraction, and ultrasonic propagation characteristics. When a sheet was extruded at 260 °C, at which NU-100 was dissolved, it showed almost no orientation with  $\beta$ -form crystals. In such a sheet, a porous film was unable to be prepared regardless of the stretching method. In a sheet extruded at 200 °C, at which NU-100 was not dissolved,  $\beta$ -form crystals were highly oriented in the transversal direction (TD), i.e., perpendicular to the flow direction. This was originated from epitaxial crystallization of PP from the needle-shaped nucleating agent, in which PP chains orient perpendicular to the long axis of needle nucleating agents. When stretching in the machine direction (MD) of this sheet around at 100 °C, numerous voids appeared. In the TD-stretched films, in contrast, shear yielding was dominated with few voids. During deformation, a large number of  $\beta$ -form crystals transformed to  $\alpha$ -form ones at TD stretching. Moreover, it was found that large deformation in the same direction should be avoided to prepare a film with numerous pores because it caused integration of voids. Biaxial deformation, i.e., stretching in both MD and TD, was preferable to provide a large number of micro-voids. In addition, sequential biaxial stretching, i.e., MD stretching followed by TD stretching, was effective than equi-biaxial one, because the voids generated by the initial MD stretching were widened by the TD stretching. This operation provided a noticeably higher pore content in a film.

The methods found in this thesis can be employed in industry immediately, and therefore, I wish various PP products with high performance will be prepared soon using these crystal nucleating agents.

Keywords: Polypropylene, Sorbitol derivative, Nucleating agent, Flow field

## 序文

結晶核剤を用いたポリプロピレンの開発は過去より行われており、タルクや安息香酸ナトリウムから始まり金属塩やソルビトール誘導品が現在も工業的に使用されている。中でもソルビトール誘導体は溶融ポリプロピレン中に相溶することで造核作用を最大限発揮させ、固化したポリプロピレンに透明性を付与することができる。この効果から透明化剤とも言われている。そして成形加工温度や添加剤による影響を受けやすいことが知られている。

本論文では、流動場において加工温度や添加剤が高分子成形体の結晶化に与える影響に着目し、結晶核剤からのポリプロピレンの結晶化挙動の解明及び成形体の物性評価を行った。そのほかにポリプロピレンの三方晶結晶の成長を促進する結晶核剤を用いた材料の高次構造解析を行い、ポリプロピレンの結晶化に与える影響について解析を行った。本論文が、次世代の材料開発に少しでも役立つこととなれば幸いである。

岩崎 祥平



# 目次

第1章 序論.....	1
1-1 ポリプロピレン市場とニーズ .....	1
1-2 アイソタクチックポリプロピレンの固体構造 .....	4
1-3 結晶核剤の種類.....	6
1-4 ソルビトール誘導体.....	7
1-5 $\beta$ 晶結晶核剤.....	8
1-6 高分子の成形加工 .....	9
1-6-1 押出成形 .....	9
1-6-2 射出成形.....	11
1-6-3 フィルム成形.....	12
1-7 研究目的.....	13
1-8 本文の構成.....	14
参考文献 .....	16
第2章 ソルビトール誘導体を添加したポリプロピレンの構造と物性.....	21
2-1 緒言.....	21
2-1-1 ソルビトール誘導体.....	21
2-1-2 加工温度 .....	22
2-1-3 成形加工と流動場.....	22
2-1-4 結晶核剤の形状.....	23
2-1-5 目的 .....	24
2-2 実験.....	25
2-2-1 試料 .....	25
2-2-2 試料作製 .....	25
2-2-3 測定 .....	26

2-3	結果と考察.....	30
2-3-1	溶融ポリプロピレン中の MDBS の構造 .....	30
2-3-2	射出成形体の構造と物性.....	32
2-4	結言.....	41
	参考文献 .....	42
第 3 章	ソルビトール誘導体を添加したポリプロピレンの透明性に及ぼす中和剤の影響 ....	44
3-1	緒言.....	44
3-1-1	ソルビトール誘導体の繊維形成への影響 .....	44
3-1-2	中和剤 / ステアリン酸塩 .....	44
3-1-3	透明性 .....	45
3-1-4	目的 .....	47
3-2	実験.....	48
3-2-1	試料 .....	48
3-2-2	試料作製 .....	48
3-2-3	測定 .....	49
3-3	結果と考察.....	52
3-3-1	溶融状態での中和剤の影響 .....	52
3-3-2	射出成形体の構造と物性.....	53
3-4	結言.....	62
	参考文献 .....	63
第 4 章	$\beta$ 晶核剤を添加したポリプロピレンによる多孔質フィルムの調製 .....	65
4-1	緒言.....	65
4-1-1	ポリプロピレンの結晶形態 .....	65
4-1-2	結晶形態と力学特性の関係.....	68

4-1-3	$\beta$ 晶核剤と構造制御.....	69
4-1-4	延伸条件の影響.....	72
4-1-5	N,N'-ジシクロヘキシル-2,6-ナフタレンジカルボキサミドを添加したシートの延伸	72
4-1-6	目的 .....	74
4-2	実験.....	75
4-2-1	試料 .....	75
4-2-2	試料作製 .....	75
4-2-2	測定 .....	76
4-3	結果と考察.....	78
4-3-1	押出シートの結晶構造.....	78
4-3-2	多孔質フィルムの調製.....	81
4-3-3	延伸サンプルの超音波特性.....	90
4-4	結言.....	93
	参考文献 .....	94
	第 5 章 総括.....	97
	業績.....	101
	謝辞.....	103

## 第1章 序論

### 1-1 ポリプロピレン市場とニーズ

ポリプロピレンは、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、スチレン系樹脂、ポリ塩化ビニルと共に5大汎用プラスチックとして工業的に大量生産されており、日常生活の中で使われている。ポリプロピレンはその立体規則性により、アタクチック、アイソタクチック、シンジオタクチックの3種に大別される。この中で、工業的に最も重要な材料はアイソタクチックポリプロピレン（以下、PPと記す）である。またPPといってもプロピレンのみで構成されているホモPP、ランダムに少量のエチレンユニットを導入したランダムPP、エチレンプロピレンラバーなどのゴム成分を混合したインパクトPPなどが市販されている。ランダムPPは結晶性が低くなるため、主に透明性が必要な容器やシート用途に使用されている。インパクトPPはその耐衝撃性を活かして自動車や家電に使用されている。ホモPPは汎用的にすべての用途で使用されているが他の2種ほどの飛びぬけた特徴は持っていない。国内でのPP生産量は2020年で233万トンとなっている<sup>1)</sup>。国内メーカーの最近の動きとしては、高付加価値品へのシフトや生産効率の劣る古いプラントの閉鎖などがあつた。今後は電気自動車の割合増加によるガソリン使用量の低下が生じ、国内リファイナの老朽化ともあわさってナフサクラッキング量が減少することが見込まれている。そのため、ガソリンの副生成物である各種化学品の供給量が減ることから、PPの原料価格が上昇となり生産量自体の大幅増加は見込まれない。一層の高付加価値化が進められると予想される。

PPの消費を成形方法別に分類すると、射出成形が最も多く、全体の50%を超える。すなわち、毎年120万トン以上が射出成形用途に使用されている。特に近年では軽量化を主目的とし自動車部材での適用が増えてきている。自動車にはPP以外の樹脂使用量も増えてきているが、PPの割合が最も多い<sup>2,3)</sup>。またPPの透明化の要望は根強くある。ただし、本来、半透明な物質であるPPを透明製品に用いる場合は光散乱を低減する工夫が必要である。工業的には、(1)透明化剤の添加、(2)エチレンやブテン-1の共重合、(3)急冷固化、(4)延伸などの方法が用いられている。射出成形体には、透明化剤と呼ばれる特定の結晶核剤がよく使用される。透明化剤の添加が好まれる理由は、二軸延伸機のような高価な設備は必要なく、成形

加工時に添加するのみで効果を発揮することである。

本論文では流動場における結晶核剤を添加した PP の構造と力学的性質について述べるが、結晶核剤の作用機構に対する解析や考察については静置場条件下でなされており、流動場の影響については考慮されていないことが多い。実際の成形加工においては、射出成形に代表されるように流動場で樹脂が固化するため、その影響を無視することはできない。そのため、結晶核剤添加系においても、実成形加工を想定した流動場での作用機構の解明が求められている。

Table 1-1 国内 PP 出荷量<sup>1)</sup>

(単位: t)

需要分野 / 出荷量	2018年		2019年		2020年		2021年(見込)		2022年(予測)		
		前年比		前年比		前年比		前年比		前年比	
射出	自動車	635,500	96.0%	667,000	105.0%	548,500	82.2%	632,000	115.2%	651,500	103.1%
	家電・OA	54,500	95.6%	52,000	95.4%	52,000	100.0%	50,300	96.7%	50,300	100.0%
	その他	548,500	86.8%	626,000	114.1%	600,000	95.8%	634,000	105.7%	631,000	99.5%
	計	1,238,500	91.7%	1,345,000	108.6%	1,200,500	89.3%	1,316,300	109.6%	1,332,800	101.3%
フィルム	OPP	247,000	96.5%	248,500	100.6%	247,500	99.6%	255,000	103.0%	255,000	100.0%
	CPP	182,000	97.8%	181,100	99.5%	179,100	98.9%	183,500	102.5%	183,500	100.0%
	その他	41,000	77.8%	38,500	93.9%	34,500	89.6%	36,500	105.8%	35,500	97.3%
	計	470,000	95.0%	468,100	99.6%	461,100	98.5%	475,000	103.0%	474,000	99.8%
押出	239,000	94.6%	235,900	98.7%	222,000	94.1%	234,000	105.4%	235,000	100.4%	
中空	23,200	95.9%	23,000	99.1%	22,700	98.7%	23,000	101.3%	23,000	100.0%	
繊維	96,300	87.0%	87,900	91.3%	92,300	105.0%	86,000	93.2%	86,000	100.0%	
フラットヤーン	19,300	82.1%	19,300	100.0%	18,600	96.4%	19,600	105.4%	20,600	105.1%	
その他	192,800	105.0%	202,900	105.2%	195,800	96.5%	201,000	102.7%	198,000	98.5%	
国内計	2,279,100	93.4%	2,382,100	104.5%	2,213,000	92.9%	2,354,900	106.4%	2,369,400	100.6%	
輸出	119,000	92.7%	116,900	98.2%	120,600	103.2%	120,000	99.5%	119,000	99.2%	
合計	2,398,100	93.3%	2,499,000	104.2%	2,333,600	93.4%	2,474,900	106.1%	2,488,400	100.5%	

矢野経済研究所調べ

注1. メーカー出荷数量ベース

注2. 2021年は見込値、2022年は予測値

注3. 輸出入を含む。

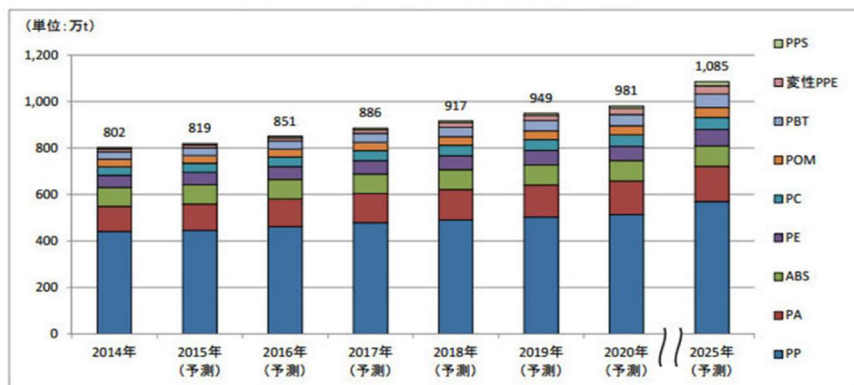
Table 1-2 自動車に用いられるプラスチックの総重量に占める各プラスチックの割合<sup>2)</sup>

(単位：t、%)

項 目		需要量	比率	項 目		需要量	比率
汎用プラ	PP	720,000	56.1	スーパー エンブラ	PPS	15,000	1.2
	PE	35,000	2.7		LCP	300	0.02
	PVC	25,000	1.9		PAR	500	0.04
	ABS樹脂	87,000	6.8		PES、PEI	600	0.05
	PMMA	10,000	0.8		PEEK	100	0.01
小計(1)		877,000	68.3	小計(3)		16,500	1.3
エンブラ	PA	100,000	7.8	熱硬化性 樹脂	PUR	90,000	7
	PBT/PET	75,000	5.8		UP	12,000	0.9
	POM	50,000	3.9		PF	8,000	0.6
	PC	40,000	3.1	小計(4)		110,000	8.6
	m-PPE	15,000	1.2	総計			
小計(2)		280,000	21.8	(1)+(2)+(3)+(4)		1,283,500	100

(シーエムシー・リサーチ推定)

Table 1-3 自動車に用いられているプラスチックの使用量(2014年)<sup>3)</sup>



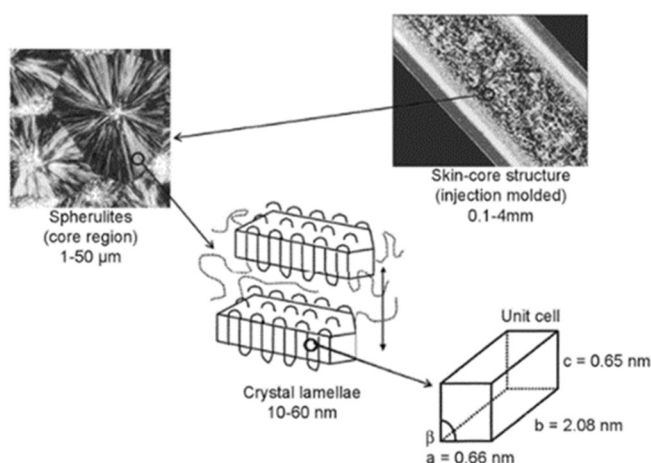
- PPS：ポリフェニレンサルファイド
- 変性PPE：変性ポリフェニレンエーテル
- PBT：ポリブチレンテレフタレート
- POM：ポリオキシメチレン
- PC：ポリカーボネート
- PE：ポリエチレン
- ABS：クロロトリル、ブタジエン、スチレン 共重合樹脂
- PA：ポリアミド

注1. メーカー販売数量ベース  
 注2. 2015年以降は予測値  
 注3. 自動車用樹脂市場規模は、自動車の内装やエンジンルーム・燃料・機構部品、外板・外装、その他電装品等に使用される自動車用樹脂の使用量(万t)で算出した。

## 1-2 アイソタクチックポリプロピレンの固体構造

PP は結晶性高分子であり、その構造やモルフォロジーについては精力的に研究されてきた。結晶形態としては、単斜晶 ( $\alpha$  晶)、三方晶 ( $\beta$  晶)、三斜晶 ( $\gamma$  晶) が知られている。一般的な成形方法では  $\alpha$  晶が生成し、温度勾配が大きい場合や特定の結晶核剤を用いた場合には  $\beta$  晶が生成する。 $\gamma$  晶は高压下での結晶化により生成する。PP はラメラや球晶、スキン・コア構造などのさまざまなスケールで特徴的な構造を示すことが知られている<sup>4)</sup>。

結晶性高分子の高次構造は、流動場で生じるか否かにより、大きく異なる。流動の影響が大きい場合、一般的には結晶核から三次元的に結晶は成長し、球晶組織を形成する。数  $10\ \mu\text{m}$  の大きさである PP の球晶は、板状結晶であるラメラから構成されている。ラメラの厚みは特別な方法で結晶化させない限りは  $5\ \text{nm}$  から  $20\ \text{nm}$  になり、厚みの増加と共に融点は高くなる。また、ラメラは分子鎖が折りたたまれて形成されており、さらに折りたたみ鎖中の個々の原子は特定の対称性をもって整列しており、単位格子により特徴づけられる。なお、ラメラ厚みが無限大の完全結晶の融点(平衡融点)は  $\alpha$  晶の場合  $186.1\ ^\circ\text{C}$  であり、その融解熱量は  $209\ \text{J/g}^{5,6,7)}$  になる。ラメラの中心間距離は長周期として定義され、小角X線散乱や透過型電子顕微鏡で測定される。PP の長周期は、 $10\ \text{nm}$  から  $30\ \text{nm}$  程度の値になる。さらに、ラメラ間には非晶鎖が存在し、非晶層を形成している(Fig. 1-1 参照)<sup>4)</sup>。

Fig. 1-1 PP の特徴的な階層構造<sup>4)</sup>

一方、結晶化過程において流動場の影響が大きく分子配向が顕著な場合、結晶成長に強い異方性を生じることがある。射出成形体のスキン・コア構造におけるスキン層が代表例である。スキン層では金型の表面近傍で流動方向に伸びた分子鎖が配向緩和する時間的余裕がないまま結晶固化するため高い分子配向を示す。また、スキン層ではシシケバブ構造を形成していることが多い(Fig. 1-2 参照)。シシケバブ構造では結晶が連続的に存在するため、流動方向のみならず垂直方向にも高い弾性率を示す。

近年、放射光 X 線イメージングをはじめとする高分子構造を決定する分析技術の進歩により、流動場での高分子結晶化のメカニズムが明らかになりつつある<sup>8-20)</sup>。これらの研究によると、シシケバブ構造の一般にシシと呼ばれる伸び切り鎖結晶の形成は、過渡伸長粘度におけるひずみ硬化挙動を担う鎖伸長と密接な関係がある<sup>9,15,16)</sup>。超高分子量成分は最長ラウスモードの特性時間が長く、伸長粘度のひずみ硬化につながる事が知られている。また、微架橋成分も鎖伸長やシシケバブ構造に関与している<sup>9,10,13)</sup>。一般に、超高分子量成分や架橋成分を均一に混合することは困難であり、特に熔融混練では困難である。しかし、結晶化の核となる活性を持つ繊維状物質も、シシとして、すなわち流動誘起結晶化の前駆体として作用することが分かっている<sup>21-26)</sup>。カーボンナノチューブは PE に対して強い核形成活性を示し、流動方向へ配向するので、シシケバブと同様の結晶構造が容易に形成できる<sup>21,25)</sup>。このような構造は、ナノハイブリッドシシケバブと呼ばれている<sup>21)</sup>。

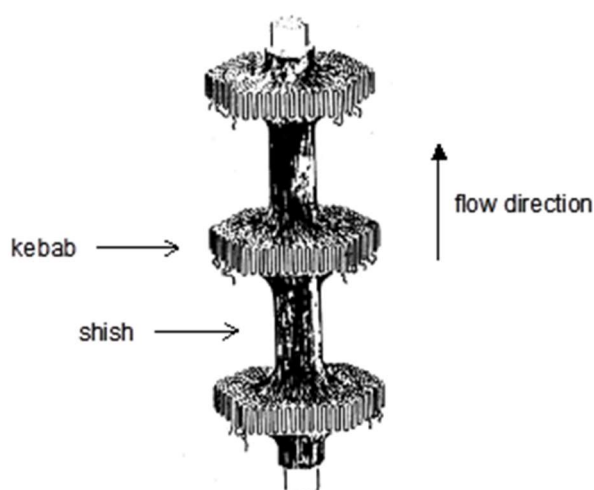


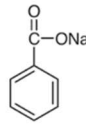
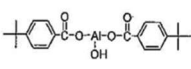
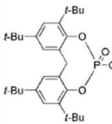
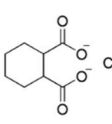
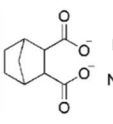
Fig. 1-2 シシケバブ構造<sup>27)</sup>



## 1-3 結晶核剤の種類

結晶性高分子である PP は、一般に、重合触媒の残渣や不純物を核として結晶成長する。しかしながら、不均一核と呼ばれるこれらの核は十分ではなく、成形サイクルの短縮や製品の結晶化度を高めて剛性を向上させるためには、さらなる結晶核剤の添加が望まれる。結晶性高分子の結晶核となる結晶核剤は、非溶解型結晶核剤と溶解型結晶核剤に大別できる。非溶解型結晶核剤は、熔融樹脂中に溶解することなく固体状態で分散し、熔融樹脂が冷却する際に結晶化の起点として作用する。PP の非溶解型結晶核剤としてはタルク、安息香酸ナトリウム、ヒドロキシ-ジ(p-t-ブチル安息香酸)アルミニウム、リン酸金属塩などが工業的に使用されている(Table 1-4 参照)。結晶核剤としての性能はまずは化合物に依存するが、それと共に表面積の大きさが重要である。非溶解型結晶核剤では熔融 PP 中に添加する際の形状と大きさにより表面積が決まるため、製造時にジェットミル等での粉碎工程を経て微細化している。一方、溶解型結晶核剤の場合、ある温度条件下において熔融樹脂に溶解したのち、冷却過程で樹脂の結晶化温度より高い温度で析出することにより結晶性高分子の結晶核として作用する。PP の溶解型結晶核剤としてはソルビトール誘導体やアミド化合物が工業的に使用されている。ソルビトール誘導体は PP の透明性を高めることから透明化剤とも呼ばれている。また、アミド化合物の N,N'-ジシクロヘキシル-2,6-ナフタレンジカルボキサミドを添加すると、熱力学的に最も安定である  $\alpha$  晶ではなく、 $\beta$  晶を選択的に形成させることができる<sup>28-40)</sup>。この N,N'-ジシクロヘキシル-2,6-ナフタレンジカルボキサミドは、熔融 PP 中に溶解した後、冷却過程で針状結晶となって析出する<sup>41-47)</sup>。

Table 1-4 市場に流通している非溶解型結晶核剤

組成	含水珪酸マグネシウム	安息香酸ナトリウム	ヒドロキシ-ジ(p-t-ブチル安息香酸)アルミニウム	リン酸金属塩	ヘキサヒドロ無水フタル酸カルシウム	ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2,3-ジカルボン酸ジナトリウム
製品名	タルク	安息香酸ナトリウム	AL-PTBBA	アデカスタブNA-11,27	ハイパフォーム HPN20E	ハイパフォーム HPN68L
構造	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$					
推定数量	核剤用途は不明	数千トン	2000トン	2500トン	800トン	500トン
主要メーカー	日本タルク	GCH, ADEKA	GCH, DIC	ADEKA	Milliken	Milliken
特長	核剤用途は微細化品	結晶核剤用途はジェットミルを実施	汎用剛性、結晶化促進剤	NA-11 ①剛性付与 ②結晶化速度の向上 NA-27 他添加剤影響軽減	結晶化速度 寸法安定性	速い結晶化速度 収縮率が低い 顔料添加時の核剤性能

## 1-4 ソルビトール誘導体

ジベンジリデンソルビトール(DBS)、1,3:2,4-ビス-*o*-(4-メチルベンジリデン)-*D*-ソルビトール(MDBS)、1,3:2,4-ビス-*o*-(3,4-ジメチルベンジリデン)-*D*-ソルビトール(DMDBS)などのソルビトール誘導体は PP の透明化剤として知られている。また、その核生成活性のメカニズム、熔融 PP との混和・相分離、自己組織化挙動、PP 結晶化に及ぼす化学種・含有量の影響については、1990年代半ばから盛んに報告されている<sup>48-59)</sup>。

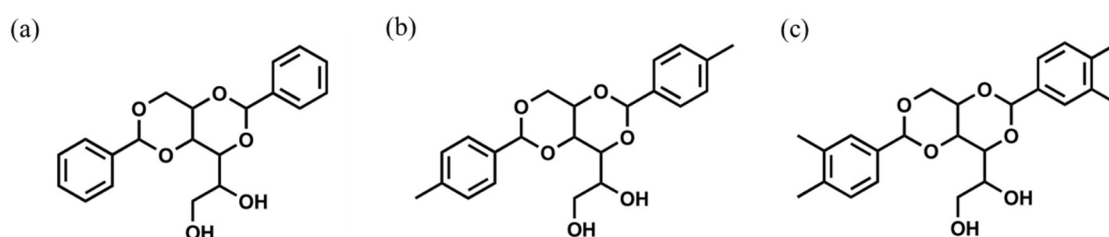


Fig.1-3 (a)ジベンジリデンソルビトール、(b)1,3:2,4-ビス-*o*-(4-メチルベンジリデン)-*D*-ソルビトールと (c)1,3:2,4-ビス-*o*-(3,4-ジメチルベンジリデン)-*D*-ソルビトールの化学構造

それによると、ソルビトール誘導体は熔融 PP 中に一度溶解し、冷却過程で自己組織化(分離・結晶化)挙動により直径数ナノメートルの繊維として現れる<sup>48,49,53,55)</sup>。この繊維が PP の結晶核として作用しているとされる。流動場では、流動により配向した PP 鎖は、配向方向の一致によりフィブリル表面に容易に付着することができる<sup>60-62)</sup>。フィブリルは優れた核生成活性を示すことから、PP のシシとして機能する能力を持っている<sup>9,63,64)</sup>。前述したように、最大溶解量は温度とソルビトール誘導体の種類に依存する<sup>49-52,54,55)</sup>。

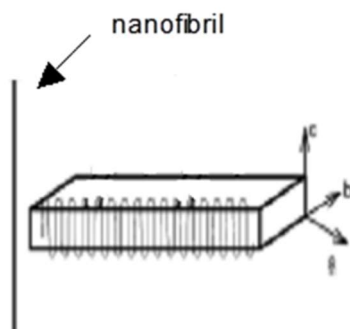


Fig.1-4 PP のエピタキシャル成長の模式図<sup>65-68)</sup>

ソルビトール誘導体に関しては、小林らによって溶解温度とソルビトール誘導体含有量の関係が明らかにされている<sup>50,54</sup>。一般に、冷却過程における偏析・結晶化温度は溶解温度とは異なり、高分子の結晶相から液体への相変態と同様である<sup>46,53</sup>。

このような数多くの研究にもかかわらず、PPの透明性と剛性を向上させるという産業界の強い要求から、最近では、新しい糖化合物の開発や、PP結晶化に対する相乗効果を狙ってDBSやDMDBSと別の化合物を加えるなど、さらなる検討結果が報告され続けている<sup>59,69,70</sup>。

### 1-5 $\beta$ 晶結晶核剤

ソルビトール誘導体以外の溶解型結晶核剤として N,N'-ジシクロヘキシル-2,6-ナフタレンジカルボキサミドが知られている (Fig. 1-5)。本化合物を熔融 PP 中に添加すると、冷却固化の際に熱力学的に最も安定である  $\alpha$  晶 (単斜晶) ではなく、 $\beta$  晶 (三方晶) を選択的に形成させることができる。その結果、 $\beta$  晶 PP の特徴である高靱性が付与される<sup>28-40</sup>。

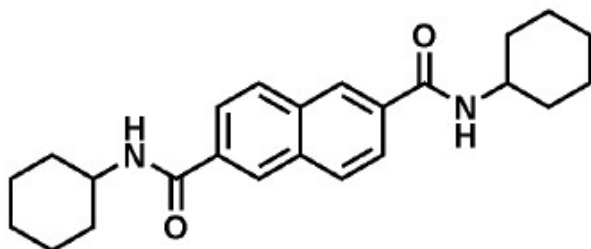


Fig. 1-5 N,N'-ジシクロヘキシル-2,6-ナフタレンジカルボキサミドの化学構造

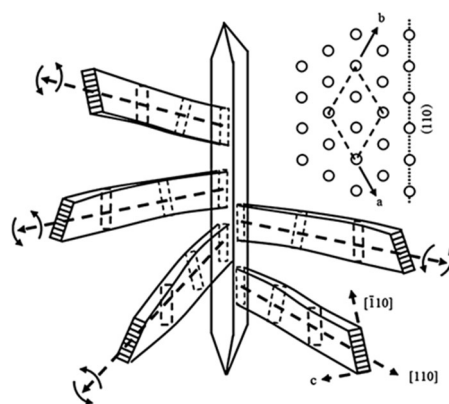


Fig. 1-6 針状結晶による  $\beta$  晶 PP の結晶化機構<sup>43)</sup>

この N,N'-ジシクロヘキシル-2,6-ナフタレンジカルボキサミドは、熔融 PP 中に溶解した後、冷却過程で針状結晶となって析出することが知られているが<sup>41-47</sup>、その針状結晶との格子マッチングにより PP は結晶成長する<sup>28</sup>。その際に、PP 分子鎖は結晶核剤の長軸と垂直方向に配向する (Fig. 1-6)<sup>43-47</sup>。この特性を利用することで特異的な分子配向状態の成形体を得ることが

できる。例えば、比較的せん断速度の低い押出成形では、流体力学的な相互作用で結晶核剤が流動方向に配向するため、結果として PP 分子鎖は流れと垂直方向に配向する。このようなフィルムでは、流れ方向 (MD 方向: Machine direction) よりもそれと垂直方向 (TD 方向: Transverse direction) の方が裂けやすいという異常な力学的異方性を生じる<sup>43,44)</sup>。さらに、射出成形を行うと、スキン層では大きなせん断応力により PP 分子鎖は MD 方向に配向するが、コア層では MD 方向に配向した結晶核剤と垂直となる TD 方向や厚み方向 (ND 方向: Normal direction) に PP 分子鎖が配向した合板のような構造が得られる<sup>71,72)</sup>。その結果、破壊靱性値が高くなるだけでなく、スキン層とコア層でクラックの進展方向が直交するため破損時にシャープエッジを回避することが可能となる。なお、 $\beta$  晶のラメラ厚みは厚いものの、 $\alpha$  晶に比べて融点が  $15^{\circ}\text{C}$  程度低いことが知られている<sup>35)</sup>。ただし、 $\beta$  晶 PP を融解直後に急冷すると、ラメラ厚みの厚い  $\alpha$  晶が得られる。その融点は  $170^{\circ}\text{C}$  程度と一般的な成形方法で得られる  $\alpha$  晶 PP よりも高く、耐熱性に優れる<sup>73)</sup>。このような技術は熱成形や発泡成形で利用が可能である。

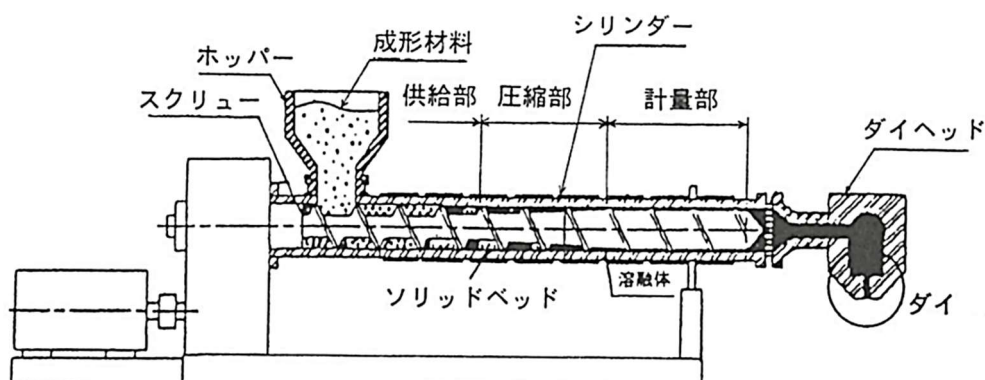
## 1-6 高分子の成形加工

プラスチック製品は、主に、熱を与えて溶融し、形をつくり、冷却により固化するという三段階で成形される。成形加工法の例として、押出成形と射出成形及びシート成形について以下に簡単に記す。

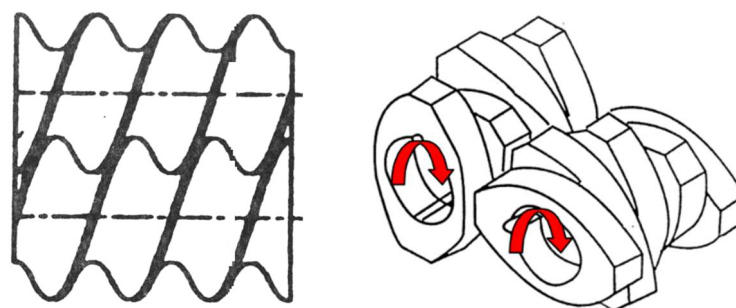
### 1-6-1 押出成形

押出成形では、主にスクリー型押出機を用いる。押出機には添加剤、充填材を樹脂に練込み混練する機能があり、スクリーを一本使用する単軸押出機と二本使用する二軸押出機の二つに大別できる。それぞれ混練メカニズムは大きく異なる。

単軸押出機は原料をホッパー (入口) から供給し押出機内部において圧縮と熱により溶融し、回転したスクリーによって先端 (出口) まで運ぶ。先端に達した材料は、ダイから連続的に押出される。樹脂吐出量はスクリー回転数によって制御される構造となっている (Fig. 1-7 参照)。またスクリーのパターンによりせん断力を変化させることも可能である。

Fig. 1-7 単軸押出機の模式図 <sup>74)</sup>

二軸押出機は、2つのスクリューを同方向もしくは異方向に回転して押出するスクリュー押出機である。ポリオレフィンには同方向回転の装置を用いることが多いため、以下には同方向回転について記載する。本装置では2本のスクリューが同方向に回転し、左右のスクリュー同士は互いにかみあう。スクリューは根元部分のみが軸受で支持され、先端部分は保持されていない状態である。二本のスクリュー外周とバレルの間には適切な隙間があり、スクリューとバレル間及び左右のスクリュー同士の接触を防ぐ構造となっている。また性能を発揮するには単軸押出機と同様にスクリューの設計が重要となってくる(Fig. 1-8)<sup>75)</sup>。ニーディングブロックでは、熔融樹脂に伸長流動、かつ大きな力を与えて分散混合を促進する。ニーディングブロックの導入場所、数などでも大幅に性能が変わってくる<sup>76)</sup>。押出機への樹脂供給はフィーダーを用いることが一般的であり、フィード量によって樹脂吐出量を制御することが可能である。

Fig. 1-8 二軸押出機のスクリュー構成 (左) 従来型スクリューと(右)練り込み用ブロック <sup>75)</sup>

ペレットの形状に整えるには、先端部分であるダイからストランド形状で樹脂を吐出し、冷却する必要がある。工業的には水中で樹脂をカットするアンダーウォーターカットなども行われるが、小スケールではストランドを巻き取りながら水槽内の水で冷却し、ペレタイザーによるペレタイジングを行うことが一般的である。

### 1-6-2 フィルム・シート成形

フィルム・シート成形は押出成形の一種であり、単軸押出機のダイ形状を変更することで、フィルム・シート形状の成形体を得られる。現在、広く実施されている代表的な工業的製膜法には、インフレーション法とTダイ法の2種類がある<sup>77)</sup>。本研究では、Tダイ法(Fig. 1-9)<sup>78)</sup>にて製膜を行っている。Tダイ法では、押し出された熔融高分子は、温度コントロールしたロール(チルロールとよばれる)によって巻き取られる。高分子に高せん断応力を与えることで配向結晶化が生じ、分子鎖の流動方向への配向や結晶化度を向上することができる。また、押出温度、冷却速度、ロール速度などの製膜条件を調整することでも分子配向を制御できる。さらに、押し出されたフィルムを延伸することでも結晶構造や分子配向を制御できる。

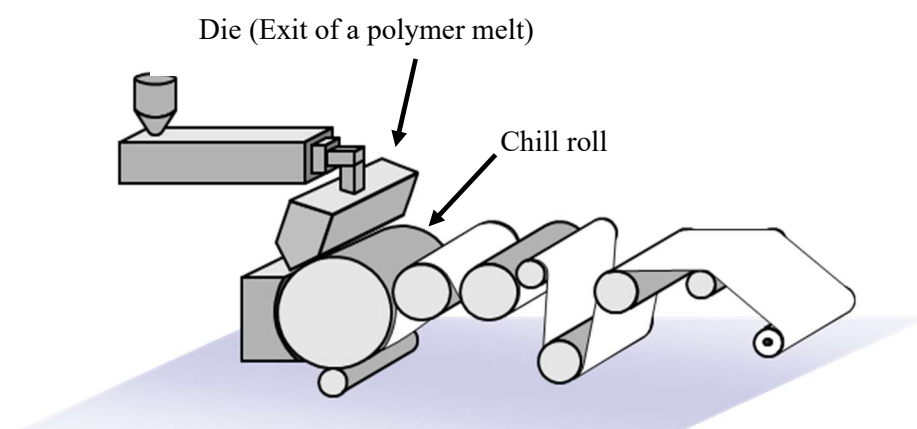


Fig. 1-9 Tダイとチルロールの構成<sup>77)</sup>

### 1-6-3 射出成形

日用雑貨や事務用品などさまざまな熱可塑性樹脂製品は、主に射出成形で製造されている。ホッパーから供給した原料を、スクリーンの回転によって出口に運びながら圧縮し、バレルの熱とせん断発熱により熔融する。バレルの先端ははじめ閉じてあり、一旦出口付近で熔融高分子が溜まる。十分蓄えた後、スクリーンが前進し、材料を金型内に射出する。金型には水や油が循環しており、熔融高分子を冷却・固化した後、成形体として取り出す (Fig. 1-10)<sup>75)</sup>。

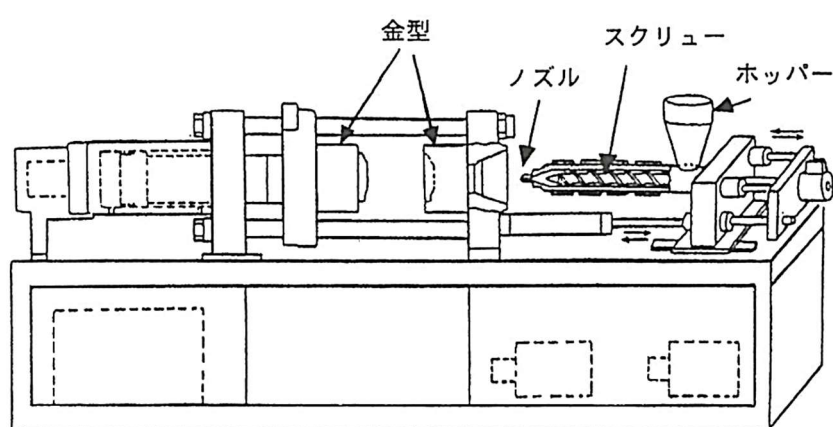


Fig. 1-10 射出成形機の構造<sup>75)</sup>

一般に、射出成形した高分子は、熔融状態では金型内の流動方向に配向している。その配向状態は成形体の力学特性に影響を及ぼす。金型内を熔融高分子が流動するとき、せん断速度は壁面とその近傍で最大となり、離れるにつれて低下する。金型の中央ではせん断速度はゼロである。したがって、高分子は壁面に近い場所、すなわちスキン層で流動方向と平行な方向に配向する。一方、壁面から遠い場所、すなわちコア層に近づくに伴い冷却固化の時間が長くなるために配向緩和が生じる<sup>79)</sup>。

## 1-7 研究目的

プラスチック成形加工は、そのほとんど全てにおいて熔融時の流動場を利用して行われている。結晶核剤を用いた成形加工において、流動条件は結晶核剤の分散状態に影響し、成形体の配向の異方性にも影響を及ぼす。これらは成形体の性能や物性に大きく関係することがわかっている。それにも拘わらず、これらの作用機構に対する解析や考察については、これまで静置場条件下でなされており、流動場の影響については考慮されていないことが多い。実際の成形加工においては、射出成形に代表されるように流動場で樹脂が固化するため、その影響を無視することはできない。そのため、実成形加工を想定した流動場での作用機構の解明が求められている。

本研究で用いている溶解型結晶核剤は、冷却時に熔融 PP からの相分離が生じ繊維状結晶が析出してくる。そのため、PP が固化するまでに流体力学的相互作用とブラウン運動による拡散の競合によって、結晶核剤の分散／配向が決定される。

本論文では従来のソルビトール誘導体である MDBS を用いて、成形温度によって剛性を向上させる新たな技術を提案する。一般に、ソルビトール誘導体を含む PP 樹脂は、透明性向上のために射出成形で加工されるが、その際のパレル内の樹脂温度はソルビトール誘導体の溶解温度以上に制御される。しかし、樹脂がこの温度以下であれば、ソルビトール誘導体の偏析・結晶化時間を必要としないため、急冷時の核生成活性はより良好になるはずである。このような加工条件は、我々の知る限り、これまでの研究においてほとんど検討されていない。そこで、熔融 PP 中のソルビトール誘導体の溶解温度を推定するための操作法も実証し、実際の加工作業における適切な樹脂温度に関する重要な情報を提供する。さらに、溶解温度以下/以上の異なる温度で加工した射出成形体に形成されるソルビトール誘導体の繊維を直接観察し、その力学的特性への影響を明らかにする。

また、成形加工で用いられる金属石鹸、すなわちステアリン酸カルシウムとステアリン酸リチウムが、射出成形によって得られる PP 製品の透明性に及ぼす影響に着目し、冷却時にソルビトール誘導体の相分離/結晶化にどのような影響を与えているか検証する。よく知られているように、ステアリン酸カルシウムは酸の中和剤としてしばしば PP に添加される。

さらに本論文では、 $\beta$  晶 PP を形成できる N,N'-ジシクロヘキシル-2,6-ナフタレンジカルボキ



サミドを用いて、シート成形の加工温度を変化させることにより流動場での結晶核剤の配向制御を行っている。一般的に多孔質フィルムを得るためには、本来、二軸延伸が適しているはずであるが、この材料を用いて行った検討例は、我々の知る限り報告されていない。特に、異方性が強い試験片の場合、二軸の同時伸長と逐次伸長では、最終的な延伸倍率が同じとなる場合であってもボイド形成に違いが生じる可能性がある。そこで二軸延伸機を用いて種々のモードで延伸し、延伸方法とボイド形成との関係を明らかにすることを目的として本研究を実施する。

## 1-8 本論文の構成

本論文は以下の章から構成されている。各章の概要を簡単にまとめる。

### 第1章 序論 (本章)

### 第2章 ソルビトール誘導体を添加したポリプロピレンの構造と物性

ソルビトール誘導体であるMDBSを用いて剛性を向上させる手法を提案した。一般に、ソルビトール誘導体を含むPP樹脂は透明性向上を目的とし、ソルビトール誘導体の溶解温度以上で成形加工されている。しかし、樹脂がこの溶解温度以下の場合、ソルビトール誘導体の偏析・結晶化時間が必要ないため、射出成形のような急冷時の核生成活性が良くなる。ある程度の結晶サイズを持っているため流動方向に配向した状態となり、樹脂の配向度の向上による剛性向上が可能となる。このような処理条件は、我々の知る限り、過去の研究ではほとんど採用されていない。また、ソルビトール誘導体が熔融PPへ溶解する温度を調べる方法も示しており、実際の加工作業における適切な樹脂温度の重要な情報を熱分析から得られるようになった。同じ結晶核剤を用いて温度制御だけで物性制御が可能であることを明らかにしている。

### 第3章 ソルビトール誘導体を添加したポリプロピレンの透明性に及ぼす中和剤の影響

熔融PP中のソルビトール誘導体による繊維の形成は、射出成形体の透明性にとって重要であり、これは別の極性化合物によって影響を受ける。そのため、中和剤としてよく用いられるステアリン酸カルシウムが、射出成形によって得られるPP成形体中の繊維の形成、ひいては

---

透明性に及ぼす影響に焦点を当て、比較対象としてはステアリン酸リチウムを用いてソルビトール誘導体の添加量との相関関係を、粘弾性挙動や複屈折測定により明らかにした。

#### 第4章 $\beta$ 晶核剤を添加したポリプロピレンによる多孔質フィルムの調製

N,N'-ジシクロヘキシル-2,6-ナフタレンジカルボキサミドを結晶核剤として含む PP を用いて押出シートを作成する際に、結晶核剤の溶解温度より低い 200 °C で押出成形することにより TD 方向に配向した  $\beta$  晶を多量に含むことが判明している。このシートを延伸することで多孔質フィルムを作成できる。一般的に多孔質フィルムを得るためには、本来、二軸延伸が適しているはずであるが、この材料を用いて行った検討例は、我々の知る限り報告されていない。特に、上述のように異方性が強い試験片の場合、二軸の同時伸長と逐次伸長では、最終的な形状が同じとなる場合であってもボイド形成に違いが生じる可能性があると考え、延伸条件を変化させることにより最適な延伸条件を明らかにした。

#### 第5章 総括

## 参考文献

1. 2021年版 ポリプロピレン市場の徹底分析 (株)矢野経済研究所
2. 自動車用プラスチック部品・材料の新展開, (株)シーエムシー・リサーチ (2016)
3. <https://response.jp/article/2015/10/06/261450.html>
4. Marianne Gilbert, *Brydson's Plastics Materials: 8th Ed.*, William Andrew (2016)
5. Pasquini N, *Polypropylene Handbook, 2nd Ed.*, Hanser, Munich (2005)
6. Wunderlich B, *Macromolecular Physics*, Academic Press, New York (1973)
7. 高分子学会編, 高分子物性の基礎, 共立出版 (1993)
8. Ogino Y, Fukushima H, Takahashi N, Matsuba G, Nishida K, Kanaya T, *Macromolecules*, **37**, 7617 (2006)
9. Ogino Y, Fukushima H, Matsuba G, Takahashi N, Nishida K, Kanaya T, *Polymer*, **47**, 5669 (2006)
10. Keum J. K, Zuo F, Hsia, B. S, *Macromolecules*, **41**, 4766 (2008)
11. Mykhaylyk O. O, Chambon P, Impradice C, Fairclough J. P. A, Terrill N. J, Ryan A. J, *Macromolecules*, **43**, 2389 (2010)
12. Yan T, Zhao B, Cong Y, Fang Y, Cheng S, Li L, Pan G, Wang Z, Li X, Bian F, *Macromolecules*, **43**, 602 (2010)
13. Ballester L. F, Thurman D. W, Zhou W, Kornfield J. A, *Macromolecules*, **45**, 6557 (2012)
14. Siriprumpoonthum M, Nubukawa S, Satoh Y, Sasaki H, Yamaguchi M, *J. Rheol.*, **58**, 449 (2014)
15. Hamad F. G, Colby R. H, Milner S. T, *Macromolecules*, **48**, 3725 (2015)
16. Zhou D, Yang S. G, Lei J, Hsiao B. S, Li Z. M, *Macromolecules*, **48**, 6652 (2015)
17. Balzano L, Ma Z, Cavallo D, Erp T. B. V, Ballester L. F, Peters G. W. M, *Macromolecules*, **49**, 3799 (2016)
18. Wingstrand S. L, Shen B, Kornfield J. A, Mortensen K, Parisi D, Vlassopoulos D, Hassager O, *ACS Macro Lett.*, **6**, 1268 (2017)
19. Wingstrand S. L, Drongelen M. V, Mortensen K, Graham R. S, Huang Q, Hassager O,

- 
- Macromolecules*, **50**, 1134 (2017)
20. Li C. Y, Li L, Cai W, Kodjie S. L, Tenneti K. K, *Adv. Mater.*, **17**, 1198 (2005)
  21. Phillips A. W, Bhatia A, Zhu P, Edward G, *Macromolecules*, **44**, 3517 (2011)
  22. Seemork J, Siriprumpoonthum M, Lee Y, Nobukawa S, Yamaguchi M, *Adv. Polym. Technol.*, **34**, 21477 (2015)
  23. Phulkerd P, Nakabayashi T, Iwasaki S, Yamaguchi M, *J. Appl. Polym. Sci.*, **136**, 47295 (2019)
  24. Nishikawa R, Yamaguchi M, *J. Appl. Polym. Sci.*, **136**, 48010 (2019)
  25. Nishikawa R, Aridome N, Ojima N, Yamaguchi M, *Polymer*, **199**, 122566 (2020)
  26. Nazari B, Tran H, Beauregard B, Hepford M. F, Harrell D, Milner S. T, Colby R. H, *Macromolecules*, **51**, 4750 (2018)
  27. Keller A, Kolnaar HWH, in *Processing of polymers, Material Science and Technology*, **vol.18**, New York, VCH (1997)
  28. Chu F, Yamaoka T, Kimura Y, *Polymer*, **36**, 2523 (1995).
  29. Karger-Kocsis J, *Polym. Bull.*, **36**, 119 (1996)
  30. Karger-Kocsis J, Varga J, *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 203 (1996).
  31. Li J. X, Cheung W. L, Chan C. M, *Polymer*, **40**, 2089 (1999)
  32. Chen H. B, Karger-Kocsis J, Wu J. S, Varga J, *Polymer*, **43**, 6505 (2002).
  33. Varga J, *J Macromol. Sci. B Phys.*, **41**, 1121 (2002)
  34. Arora P, Zhang Z, *Chem. Rev.*, **104**, 4419 (2004)
  35. Phillips R. A, Wolkowicz M. D, *Polypropylene Morphology*, in *Polypropylene Handbook*, 2nd Ed., Pasquini N, Ed., Hanser, Munich (2005)
  36. Grein C, Gahleitner M, *Express Polym. Lett.*, **2**, 392 (2008)
  37. Nitta K, Yamaguchi M, *Morphology and Mechanical Properties in Blends of Polypropylene and Polyolefin-based Copolymers*, in *Polyolefin Blends*, Chap. 9, Nwabunma D, Kyu T. Eds., Wiley, Hoboken (2008)
  38. Rozanski A, Galeski A, Debowska M, *Macromolecules*, **44**, 20 (2011)

- 
39. Chang B, Schneider K, Lu B, Vogel R, Zheng G, Heinrich G, *ePolymer*, **158**, 213 (2018)
  40. Chang B, Schneider K, Vogel R, Heinrich G, *Polymer*, **138**, 329 (2018)
  41. Mohmeyer N, Schmidt H, Magnus K. P, Altstädt V, *Macromolecules*, **39**, 5760 (2006)
  42. Varga J, Menyhárd A, *Macromolecules*, **40**, 2422 (2007)
  43. Yamaguchi M, Fukui T, Okamoto K, Sasaki S, Uchiyama Y, Ueoka C, *Polymer*, **50**, 1497 (2009)
  44. Uchiyama Y, Iwasaki S, Ueoka C, Fukui T, Yamaguchi M, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **47**, 424 (2009)
  45. Phulkerd P, Nobukawa S, Uchiyama Y, Yamaguchi M, *Polymer*, **52**, 4867 (2011)
  46. Sato S, Maeda T, Yamaguchi M, *Macromol. Mater. Eng.*, **302**, 1600413 (2017)
  47. Phulkerd P, Funahashi Y, Ito A, Iwasaki S, Yamaguchi M, *Polym. J.*, **50**, 309 (2018)
  48. Smith T. L, Masilamani D, Bui L. K, Khanna Y. P, Bray R. G, Hammond W. B, Curran S, Belles J. J, Binder-Castelli S, *Macromolecules*, **27**, 3147 (1994)
  49. Shepard T. A, Delsorbo C. R, Louth R. M, Walborn J. L, Norman D. A, Harvey N. G, Spontakj R. J, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **35**, 2617 (1997)
  50. Kobayashi T, Takenaka M, Saijo K, Hashimoto T, *J. Colloid Interface Sci.*, **262**, 456 (2003)
  51. Kristiansen M, Werner M, Tervoort T, Smith P, Blomenhofer M, Schmidt H, *Macromolecules*, **36**, 5150 (2003)
  52. Marco C, Ellis G, Gomez M. A, Arribas J. M, *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 2261 (2003)
  53. Nogales A, Mitchell G. R, Vaughan A. S, *Macromolecules*, **36**, 4898 (2003)
  54. Kobayashi T, Hashimoto T, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **78**, 218 (2005)
  55. Kristiansen M, Tervoort T, Smith P, Goossens H, *Macromolecules*, **38**, 10461 (2005)
  56. Lipp J, Shuster M, Terry A. E, Cohen Y, *Langmuir*, **22**, 6398 (2006)
  57. Tenma M, Yamaguchi M, *Polym. Eng. Sci.*, **47**, 1441 (2007)
  58. Tenma M, Mieda N, Takamatsu S, Yamaguchi M, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **46**, 41 (2008)
  59. Schawe J. E. K, Budde F, Alig I, *Polymer*, **153**, 587 (2018)

- 
60. Phulkerd P, Nakabayashi T, Iwasaki S, Yamaguchi M, *J. Appl. Polym. Sci.*, **136**, 47295 (2019)
  61. Balzano L, Portale G, Peters G. W. M, Rastogi S, *Macromolecules*, **41**, 5350 (2008)
  62. Bernland K, Goossens J. G. P, Smith P, Tervoort T. A, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **54**, 865 (2016)
  63. Keum J. K, Zuo F, Hsiao B. S, *Macromolecules*, **41**, 4766 (2008)
  64. Ballester L. F, Thurman D. W, Zhou W, Kornfield J. A, *Macromolecules*, **45**, 6557 (2012)
  65. Thierry A, Straupe C, Lotz B, Wittmann J. C, *Polym. Commun.*, **31**, 299 (1990)
  66. Thierry A, Fillon B, Straupe C, Lotz B, Wittmann J.C, *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **87**, 28 (1992)
  67. Nogales A, Mitchell G.R, Vaughan A.S, *Macromolecules*, **36**, 4898 (2003)
  68. Mathieu C, Thierry A, Wittmann J. C, Lotz B, *Polymer*, **41**, 7241 (2000)
  69. Schawe J. E. K, Budde F, Alig I. *Polym. Int.*, **68**, 240 (2019)
  70. Bernland K, Tervoort T, Smith P, *Polymer*, **50**, 2460 (2009)
  71. Yamaguchi M, T. Fukui; K. Okamoto; S. Sasaki; Y. Uchiyama; C. Ueoka, *Polymer*, **50**, 1497 (2009)
  72. Phulkerd P, Hirayama S, Nobukawa S, Inoue T, Yamaguchi M, *Polym. J.*, **46**, 226 (2014)
  73. Phulkerd P, Arayachukeat S, Huang T, Inoue T, Nobukawa S, Yamaguchi M, *J. Macromol. Sci. B Phys.*, **53**, 1222 (2014)
  74. 大坪泰文; 尾崎邦宏; 梶山千里; 小山清人; 高橋雅興; 土井正男; 升田利史郎; 松本孝芳 講座・レオロジー; 日本レオロジー学会 編; 高分子刊行: 京都 (1992)
  75. *Plastics Compounding: Equipment And Processing*, Todd D. B. Eds., Hanser, Munich (1998)
  76. Hirata K, Ishida H, Hiragohri M, Nakayama Y, Kajiwara T, *Int. Polym. Processing*, **28**, 368 (2013)
  77. 松本喜代一, 高分子加工 One Point ② フィルムをつくる, 共立出版 (1993)
  78. Meijer H. E. H, Janssen J. M. H, *Mixing and Compounding of Polymers, Theory and*

*Practice. 2nd Eds., Chap. 4, Manas-Zloczower I, Hanser, Munich (1994)*

79. Fujiyama M, *Nihon Reoroji Gakkaishi (J. Soc. Rheol. Jpn.)*, **17**, 5 (1989)

## 第 2 章 ソルビトール誘導体を添加したポリプロピレンの構造と物性

### 2-1 緒言

#### 2-1-1 ソルビトール誘導体

ジベンジリデンソルビトール (DBS)、1,3:2,4-ビス-*o*-(4-メチルベンジリデン)-*D*-ソルビトール(MDBS)、1,3:2,4-ビス-*o*-(3,4-ジメチルベンジリデン)-*D*-ソルビトール (DMDBS) などのソルビトール誘導体はソルビトールとアルデヒドを主原料として合成される。ソルビトールの 1,3 位及び 2,4 位の OH 基にアルデヒドが脱水縮合により付加される。化合物の性状は白色の粉末であり、融点は 200 °C 以上である。一般的な PP の加工温度である 200 °C から 240 °C はソルビトール誘導体の融点以下であるため粉体として分散するようと思われるが、実際の加工ではソルビトール誘導体は溶融 PP 中に溶解して混和する<sup>1-12)</sup>。このことは、溶融 PP 中に結晶成分が存在していないことから明らかである<sup>3,7)</sup>。溶融 PP の冷却過程でソルビトール誘導体は自己組織化挙動により直径数ナノメートルの繊維として現れる (Fig. 2-1 参照)<sup>13,14)</sup>。この繊維が PP の核として作用しているとされている<sup>15-18)</sup>。

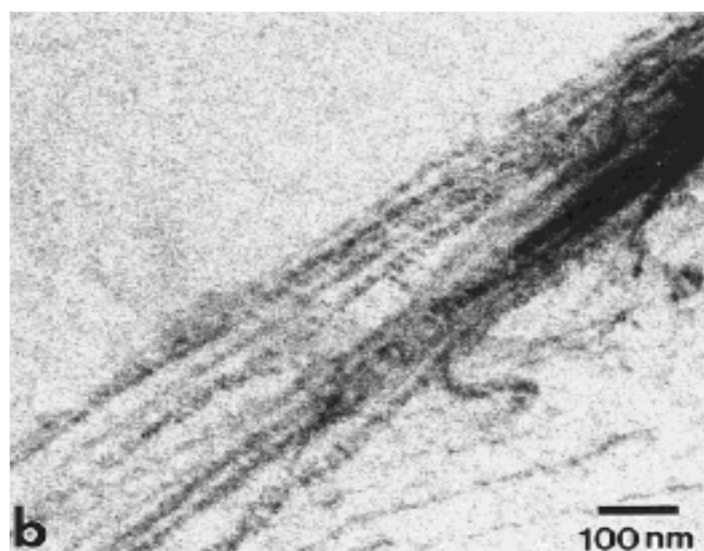


Fig. 2-1 ソルビトール誘導体のナノファイブールの透過型電子顕微鏡写真<sup>13)</sup>



### 2-1-2 加工温度

ソルビトール誘導体の核剤効果を発揮させるには一度は PP に溶解させる必要がある。その理由としては合成時のソルビトール誘導体の平均粒径は 10  $\mu\text{m}$  程度であり、そのままでは結晶核剤として大きすぎて光散乱の原因となるからである。そのため工業的に使用する際には、一般的に 200  $^{\circ}\text{C}$ 以上の加工温度で成形されている。その後の成形においても 200  $^{\circ}\text{C}$ 以上の温度で行うことが常であり、一度 PP 中に析出したソルビトール誘導体を再溶解している。ソルビトール誘導体の構造によって溶解温度が異なり、冷却時の析出温度も異なる<sup>2,4,7,8)</sup>。今回検討に使用した MDBS に関しては、小林らによって溶解温度と MDBS 含有量の関係が明らかにされている (Fig. 2-2 参照)<sup>7)</sup>。一般に、冷却過程における偏析・結晶化温度は溶解温度とは異なる。これは高分子の結晶相から液相への相転移と同様である<sup>17,19)</sup>。

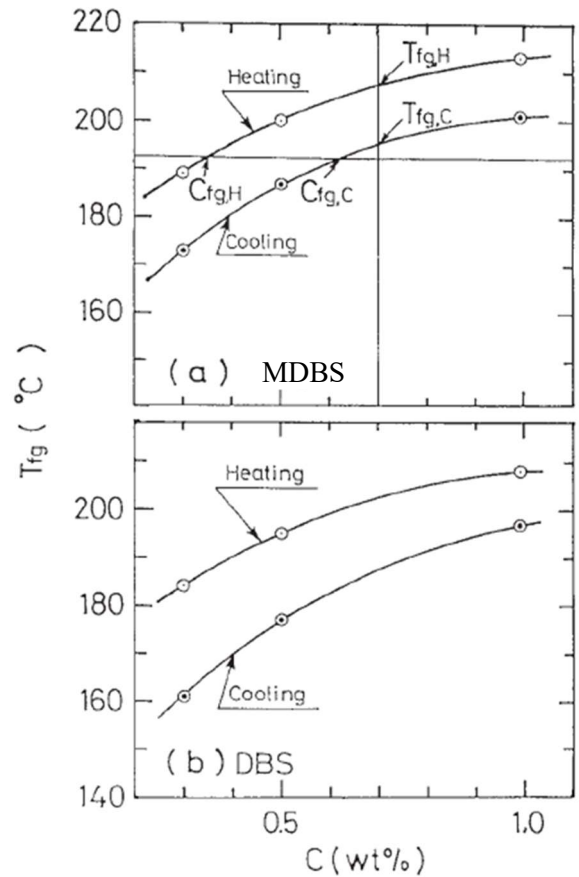
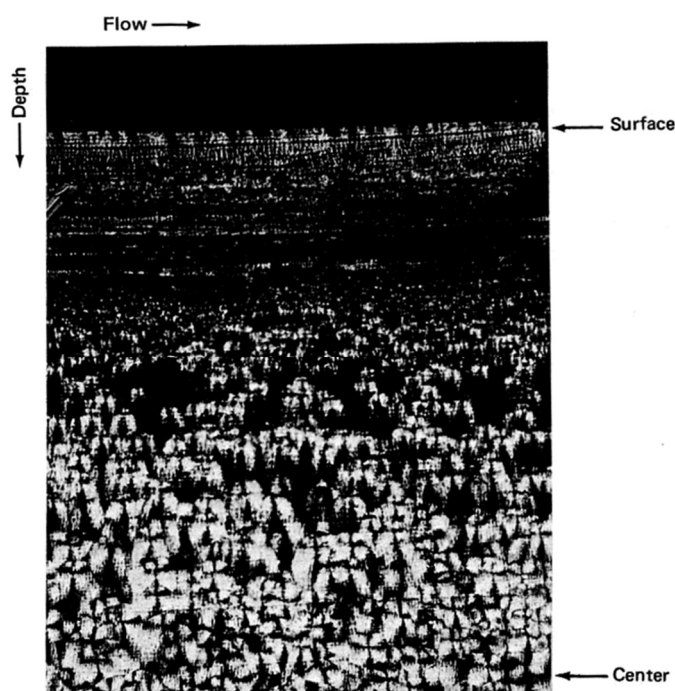


Fig. 2-2 溶解温度  $T_{fg}$ と(a)MDBS (1,3:2,4-ビス-*o*-(4-メチルベンジリデン)-D-ソルビトール)および(b)DBS (ジベンジリデンソルビトール)の含有量  $C$ の相関図<sup>7)</sup>

### 2-1-3 成形加工と流動場

前述の作用機構に対する解析や考察については静置場条件下でなされており、流動場の影響については考慮されていないことが多い。実際の成形加工においては、射出成形に代表されるように流動場で樹脂が固化するため、その影響を無視することはできない。静置場と異なる点として射出成形体はスキン-コア構造(Fig. 2-3 参照)を形成することが知られており<sup>20)</sup>、射出成形時の流動速度によって結晶化度や剛性などの物性が変化する。異なる流動場では、射

Fig. 2-3 射出成形体のスキン-コア構造<sup>20)</sup>

出成形体やシート成形体における PP の結晶状態や、力学特性およびその異方性が大きく異なるが、このようなことは静置場での評価となる示差走査熱量測定からは予想できない。そのため、実成形加工を想定した流動場での作用機構の解明が求められている。

#### 2-1-4 結晶核剤の形状

流動場では PP 分子鎖と結晶核剤の配向状態によって造核作用に違いが生じる。その違いは、互いの結晶格子が整合して結晶化するエピタキシャル成長で特に顕著となる。エピタキシャル成長の場合、PP 結晶の成長開始点となる核への沿面成長が方向によって大きく異なり、結晶核剤の結晶格子が配向した PP 分子鎖と特定の角度を為すときに最も強い造核作用を示す<sup>21,22)</sup>。もちろん結晶核剤のアスペクト比が大きい程、流動場の影響は強く現れるはずである。また、エピタキシャル成長でない場合においても、結晶核剤のアスペクト比は大きな影響を及ぼす。アスペクト比が1に近い場合、せん断場において結晶核剤の粒子は回転を生じながら流動する。このような状況では結晶成長が進みにくい。一方、アスペクト比が大きくなると結晶核剤の粒子は一定方向に配向したまま流動するため PP 分子鎖が結晶核剤表面で結晶化を生じやすい<sup>23-30)</sup>。すなわち、アスペクト比が大きい程、流動場では結晶成長が速くなる。例えば、Phillipsらは PP に対して結晶核剤能(静置場における結晶化温度で評価する)が異なる二つの結晶核剤を用い、結晶核剤能が劣っていても流動場ではアスペクト比が大きな核剤からの結晶化が

進行しやすいことを報告している(Fig. 2-4 参照)<sup>31)</sup>。また Phulkerd らは繊維状の結晶核剤の場合、流動方向に配向した PP 分子鎖によって囲まれるため、実質的に有効となる表面積が増加するという概念を報告している<sup>32)</sup>。

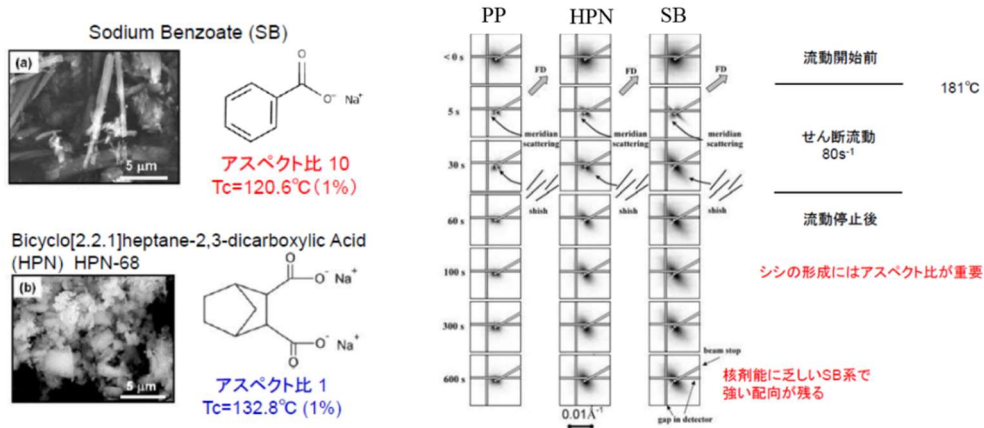


Fig. 2-4 シシの形成に及ぼす回転等方性粒子と安定異方性粒子の影響<sup>31)</sup>

### 2-1-5 目的

本章では、ソルビトール誘導体である MDBS を用いて、成形温度によるコントロールのみで剛性を向上させる新たな技術を提案する。そのために必要となる熔融 PP 中のソルビトール誘導体の溶解温度を推定することを目的とし、DSC を用いた熱分析を工夫して行った。本手法により、実際の加工作業における適切な樹脂温度に関する重要な情報を提供する。さらに、溶解温度以下/以上の異なる温度で加工した射出成形体に形成されるソルビトール誘導体の繊維を直接観察し、それらが力学的性質へ及ぼす影響を明らかにする。

## 2-2 実験

### 2-2-1 試料

ポリプロピレンとして、市販のアイソタクチックプロピレンホモポリマー (PP, PM900A; サンアロマー株式会社) をペレット状で使用した。メルトフローレートは 30 g/10 分 (JIS K7210)、サイズ排除クロマトグラフィーで測定した数平均分子量は 35000、重量平均分子量は 179000 である。熱安定剤としてトリス(2,4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)ホスファイト (Irgafos168; BASF SE.)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート) (Irganox1010; BASF SE.)、酸中和剤としてステアリン酸カルシウム (CaSt; 日東化成工業株式会社) などを使用した。それぞれ 0.05wt% を添加した。ソルビトール系結晶核剤は、1,3:2,4-ビス-*o*-(4-メチルベンジリデン)-*D*-ソルビトール (MDBS; GEL ALL<sup>®</sup> MD; 新日本理化株式会社) を使用した。MDBS の融点は 262 °C であった。

### 2-2-2 試料作製

共回転二軸押出機 (KZW15TW-45MG-NH; テクノベル株式会社) を用いて、240 °C で熔融混練を実施した。スクリー径は 15 mm、スクリー回転速度は 250 rpm であった。直径 5 mm の円形ダイスから押し出されたストランドは、直ちに 25 °C の水浴中で冷却され、その後ストランドカッターを用いて小さなペレットに切断された。MDBS を添加しない試料を比較として作製した。

得られたペレットを射出成形機 (PS40E5ASE; 日精樹脂工業株式会社) を用いて厚さ 4.0 mm、長さ 80 mm、幅 10 mm の角棒状に成形した。樹脂温度は 190 °C または 240 °C に制御した。金型温度は 40 °C であった。樹脂物性測定にはこのまま用いた。

スキン層及びコア層について測定を行ったサンプルについては、Fig. 2-5 に示すように試験片を厚さ約 1 mm のスキン層とコア層に切断した。

測定および切断は、すべて JIS K6921-2 に従って 23 °C/48hs の条件でエージングを実施した後に行った。

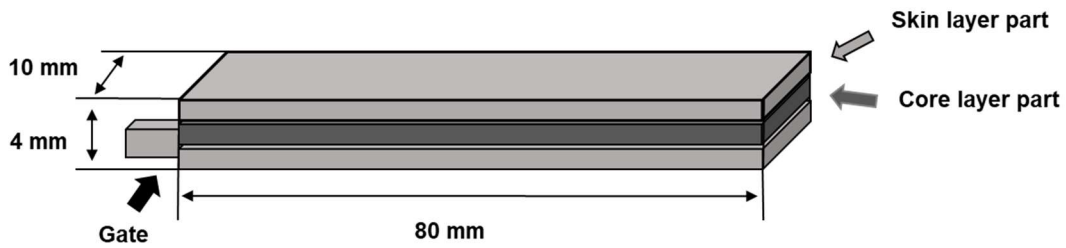


Fig. 2-5 成形体の形状とカット位置

### 2-2-3 測定

#### (1) 半結晶化時間

示差走査熱量計 (DSC; DSC8000, PerkinElmer Inc.) を用いて、ヘリウム雰囲気下で等温結晶化速度を評価した。アルミニウムパンに入れた 6 mg の試料を様々な温度に加熱し、3 分間保持して PP を熔融させた後、最大冷却速度で 140 °C まで冷却し、等温結晶化時間を測定した。詳細な測定条件は Fig. 2-6 に示す。結晶化発熱ピーク面積の 1/2 に達するまでの時間を半結晶化時間とした。

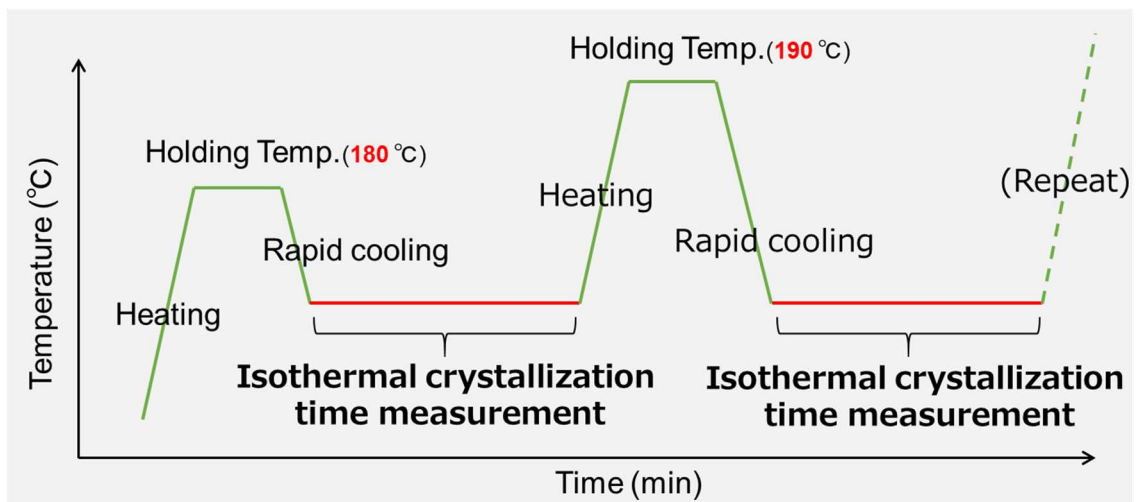


Fig. 2-6 半結晶化時間の測定条件

#### (2) 溶融粘弾性測定

溶融粘弾性の周波数依存性は、並行円板レオメータ (AR2000ex; TA Instruments Inc.) を

用いて、窒素雰囲気下、180 °Cと 240 °Cの温度で測定した。コーンプレート (コーン直径 25 mm、コーン角度 4°) を使用した。角周波数の範囲は 0.01–628.3 rad/s であった。

### (3) 3 点曲げ試験

射出成形で得た厚さ 4 mm の試験片を用いて、万能試験機 (5565 型; インストロン) を用いて 25 °C で 3 点曲げ試験を行った。荷重は 64 mm 幅の 2 点の支持ピンで支えている試験片の midpoint で加えた。

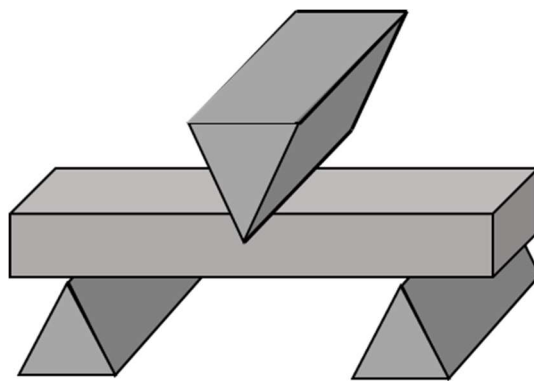


Fig. 2-7 3 点曲げ試験の模式図

すべての試験は、クロスヘッド速度 10 mm/min で行った。応力  $\sigma$  とひずみ  $\gamma_b$  は次のように計算した。

$$\sigma = 3FL / 2WH^2; \quad (2-1)$$

$$\gamma_b = 6H\delta / L^2, \quad (2-2)$$

ここで、 $F$  は荷重、 $L$  は支持ピン間距離 (64 mm)、 $W$  は試料幅 (10 mm)、 $H$  は試料厚さ (4 mm)、 $\delta$  は変位置量である。

(4) 動的引張弾性率測定

動的引張弾性率の温度依存性は、動的粘弾性装置 (Rheogel-E4000; 株式会社 UBM) によって測定した。昇温速度は 2 °C/min で、10 Hz の周波数で線形領域の正弦波ひずみを射出成形体の流動方向と平行に加えた。試験片は Fig. 2-8 に示すように切り出した。

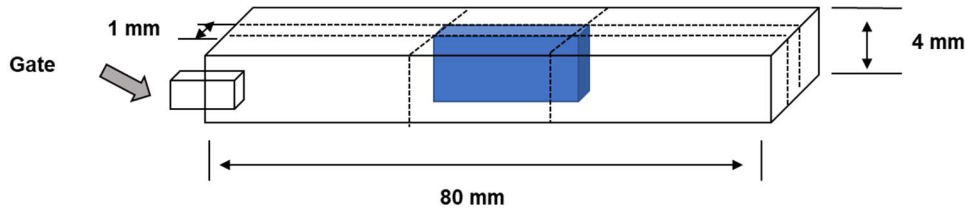


Fig. 2-8 成形体のカット位置

(5) 引張試験

万能試験機 (オートグラフ AGS-X; 株式会社島津製作所) を用いて、100 °C 及び 120 °C での一軸引張における応力-歪み挙動を測定した。

試験片は射出成形体をそのまま用いた。ゲージ間の初期距離は 20 mm とし、片方のゲージを 10 mm/min の一定速度で移動させた。すべての測定は少なくとも 5 回行い、その平均値を算出した。破断点における伸びはチャック間距離を測定することによって評価した。

23 °C での試験は万能試験機 (6800 型; インストロン) を用いて測定した。その他の条件は上記と同様である。

(6) シャルピー衝撃試験

衝撃試験機 (IT 型; 株式会社東洋精機製作所) を用いて 23 °C でのシャルピー衝撃試験値を測定した。試験片には、射出成形体に 2 mm のノッチを入れた。

$$E = WR(\cos\theta_\beta - \cos\theta_\alpha) - L \quad (2-3)$$

$$a = E/bh \quad (2-4)$$

$E$  は吸収エネルギー (J)、 $a$  はシャルピー衝撃値 ( $\text{kgf}\cdot\text{m}/\text{cm}^2$ )、 $W$  はハンマーの質量 (kg)、 $R$  はハンマーの回転軸中心から重心までの距離 (m)、 $\theta_\beta$  は試験片破断後のハンマーの振り上

がり角度(°)、 $\theta\alpha$  はハンマーの持ち上げ角度(°)、 $b$  は試験片の幅(cm)、 $h$  は試験片の厚み(cm)、 $L$  は摩擦によるエネルギー損失である。

#### (7) X 線回折測定

射出成形体から切り出したスキン層およびコア層を用い、1900 pixel × 1900 pixel イメージングプレート検出器(Hypix-3000; 株式会社リガク)を装備した X 線回折装置(SmartLab; 株式会社リガク)により広角 X 線回折(WAXD)および小角 X 線散乱(SAXS)を測定した。試料は 100 mA、40 kV で発生するグラファイト単色化 Cu K $\alpha$  放射線ビームに 30 秒(WAXD)または 45 分(SAXS)曝露された。WAXD プロファイルから結晶性ピークとアモルファス拡散散乱ピークの積分強度を求め、式(3)により結晶化度  $X_c$  を算出した。

$$X_c (\%) = \frac{I_c}{I_c + I_a} \times 100, \quad (2-5)$$

ここで、 $I_c$  は結晶由来の回折ピークの積分強度、 $I_a$  はアモルファス散乱ピークの積分強度を表す。

#### (8) 透過型電子顕微鏡観察

射出成形体のモルフォロジー観察は、透過型電子顕微鏡(TEM; JEM1010, 日本電子株式会社)により、加速電圧 100 kV で観察した。観察に先立ち、試料をエポキシ樹脂に包埋し、四酸化ルテニウム蒸気で染色した後、ダイヤモンドナイフを備えた超マイクローム(Ultracut-uct, Leica Microsystems GmbH)でトリミングを行った。スライスしたサンプルフィルムの厚さは約 100 nm であった。



## 2-3 結果と考察

### 2-3-1 熔融ポリプロピレン中の MDBS の構造

熔融 PP に溶解した MDBS を含むソルビトール系結晶核剤は、冷却時に結晶化/偏析により繊維状に現れることが報告されている<sup>13,14)</sup>。溶解温度と結晶化・偏析温度は MDBS の含有量に依存する<sup>2-4,7,8)</sup>。MDBS の溶解温度を検証するために、0.4 wt% の MDBS を添加した押出成形ペレットを用いて冷却前の DSC 保持温度が等温結晶化速度に与える影響を評価した。Fig. 2-9 に 140 °C における半結晶化時間を保持温度の関数として示す。純粋な PP が 10 分以上かかるのに比べ、MDBS を含む試料はこの温度で速やかに結晶化することがわかる。さらに、保持温度が 210 °C 以上では、PP の結晶化はゆっくりと生じることが明らかになった。MDBS が PP の核剤となるのは、溶解している MDBS が結晶化・凝集した後であることから、この系 (0.4 wt% MDBS) では、210 °C 以上で MDBS 結晶が熔融 PP 中に溶解することが示唆される。

この溶解温度は、一般的な DSC を用いた簡便な方法で容易に検出できることから、今後、溶解型結晶核剤の研究開発に大いに役立つことが期待される。

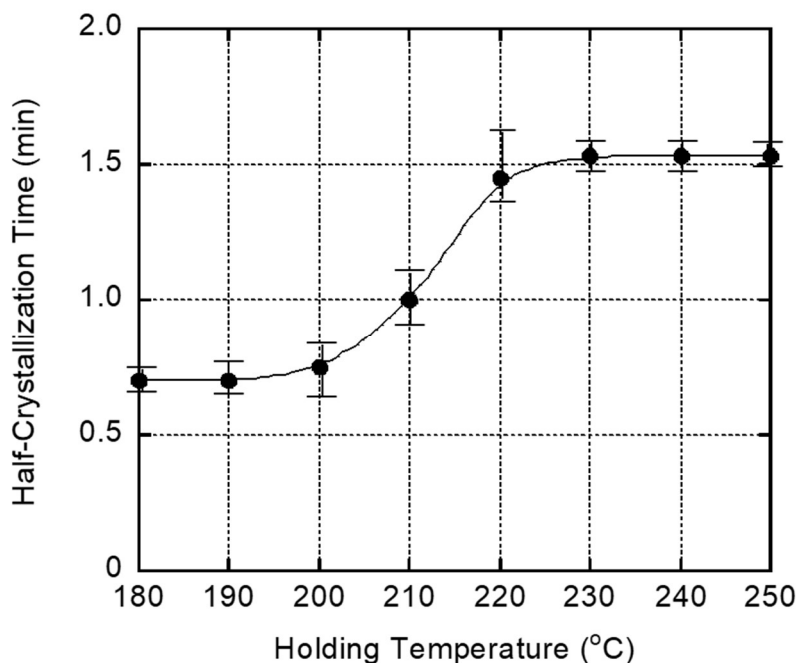


Fig. 2-9 冷却前の DSC 保持温度に対してプロットした半結晶化時間

DSC の結果を確認するために、180 °Cと 240 °C、すなわち MDBS の溶解温度以下と以上で動的剪断弾性率を評価した。Fig. 2-10 に示すように、240 °Cでは貯蔵弾性率  $G'$ および損失弾性率  $G''$ とも角周波数 $\omega$ の低下とともに単調に減少した。この値は、PP のみの値とほぼ同じであった。また、低周波領域では、0.4 wt% の MDBS を含む試料においても 240 °Cでは、レオロジー的な末端領域で単純なポリマーメルトの典型的な挙動(式 2-6)を示すことが確認できた。

$$G' \propto \omega^2, G'' \propto \omega \tag{2-6}$$

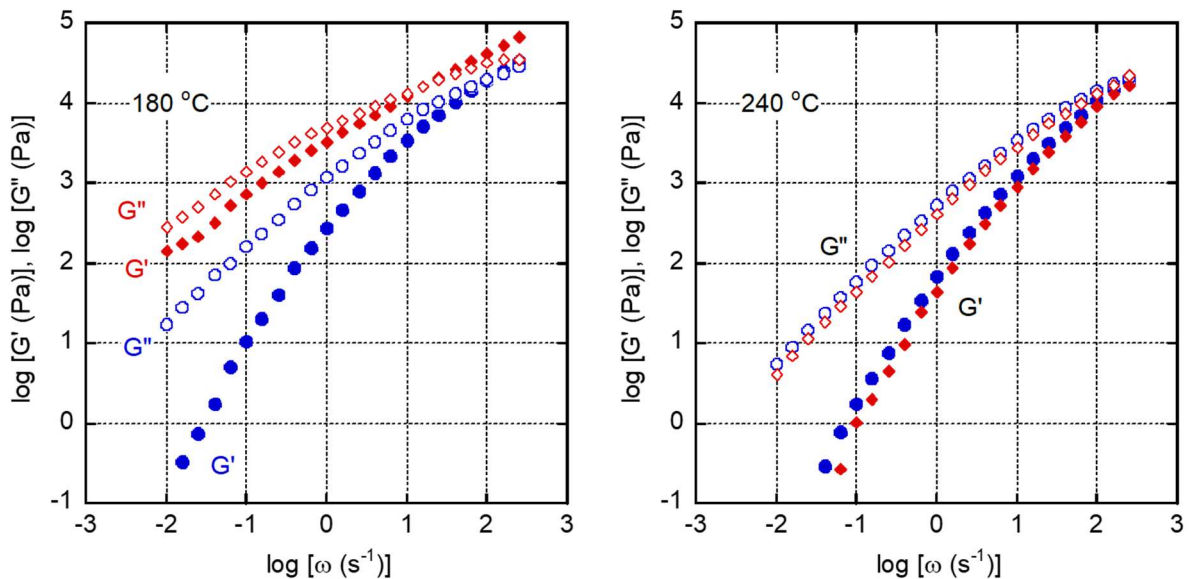


Fig. 2-10 180 °Cと 240 °CにおけるPP(青) とPP に 0.4 wt% の MDBS を添加した試料(赤)のせん断貯蔵弾性率  $G'$ と損失弾性率  $G''$ の角周波数依存性

一方、180 °Cの低周波領域では  $G'$ の値が高く、MDBS の溶解温度以下で MDBS ナノファイバーからなるネットワーク構造が存在することを示唆している。すなわち、MDBS の結晶は 240 °Cで熔融 PP に溶解するが、MDBS の結晶は 180 °Cで存在し、ネットワーク構造を形成することがわかった。

### 2-3-2 射出成形体の構造と物性

Fig.2-9 や Fig. 2-10 に示すように、樹脂温度は MDBS の分散状態を決定するため、射出成形時の PP の結晶化において重要な役割を果たす。したがって、射出成形体の力学的特性も加工温度に影響を受けることとなる。異なる温度で射出成形した成形体の動的引張弾性率 (貯蔵弾性率 ( $E'$ )、損失弾性率 ( $E''$ )) を一定周波数 (10 Hz) で測定した。Fig. 2-11 に結果を示す。

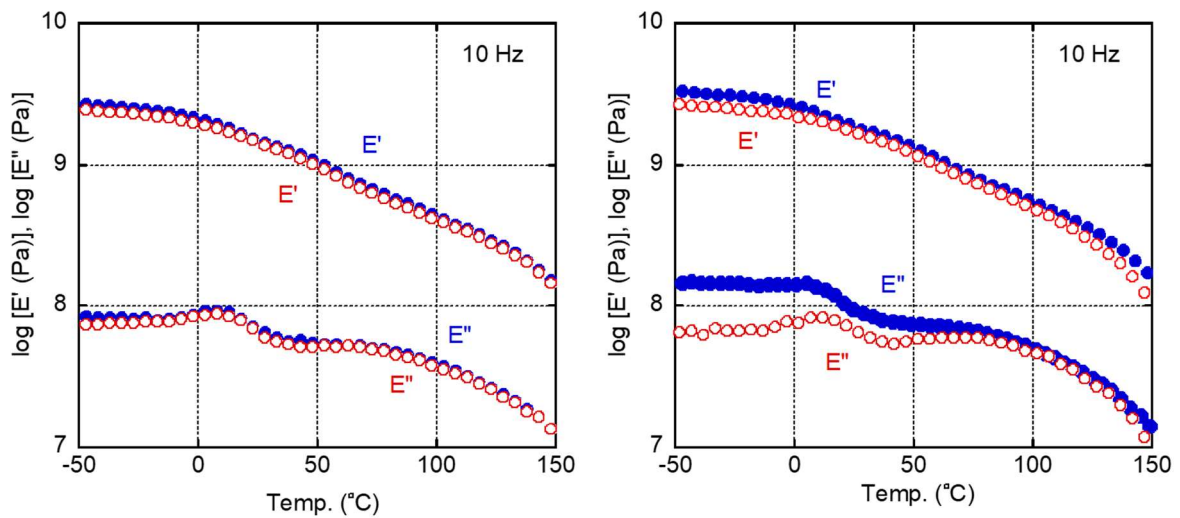


Fig. 2-11 各加工温度 ((青)190 °C、(赤)240 °C) で得られた試験片の引張貯蔵弾性率  $E'$  および引張損失弾性率  $E''$  の温度依存性 (左)PP、(右)0.4 wt% MDBS

PP 単体の場合は、成形温度によらず全温度領域で同様の値を示した。それに対して、MDBS 含有の成形体では温度によって  $E'$  及び  $E''$  の値が大きく異なっており、低温成形体のほうが大きい値を示した。なお、 $E''$  については、成形温度や MDBS の添加の有無に関わらず約 10 °C に PP の  $\beta$  分散を確認できる。PP と MDBS が相分離しているため、この温度は影響を受けなかったと考えられる。MDBS を添加した成形体でピーク強度が異なっているのは樹脂の配向状態が異なっていることを示唆している。

剛性の指標として産業界で多く用いられている 25 °C での曲げ弾性率を評価するために、曲げ試験を実施した。その結果を Fig. 2-12 に示す。

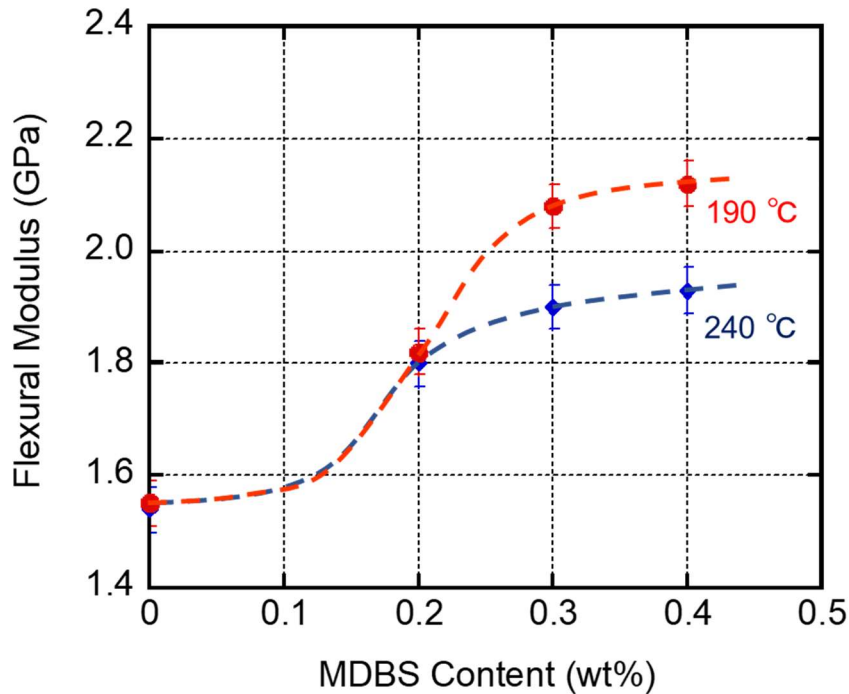


Fig. 2-12 各成形温度((赤)190 °C、(青)240 °C)での MDBS 濃度と曲げ弾性率 (Flexural modulus) の関係

一般に、低温での射出成形では、応力が高く、固化時間が短いため、分子配向が進み、曲げ弾性率が高くなる。しかし、Fig. 2-12 に示すように、MDBS 含有量が 0.2 wt%以下では、加工温度に起因する差は顕著ではない。一方、0.3 wt%以上では低温での射出成形により剛性が大きく向上していることがわかる。高温成形条件(240 °C)では、ペレット中に存在する微細な MDBS 結晶が PP 中に再度溶解し、金型内での冷却過程で分離・結晶化するのに時間がかかる。そのため MDBS の PP の核剤としての能力が低くなったと考えられる。この状況は、スキン層が非常に短時間で急冷されるため、特に顕著となる<sup>33,34)</sup>。一方、190 °Cでは、少なくとも MDBS 含有量が 0.4 wt%の場合、MDBS 結晶が溶融 PP に完全に溶解することはない。したがって、繊維状の MDBS 結晶は流体力学的な力によって流れ方向に配向し、繊維状の MDBS と PP 鎖の配向が一致することにより核形成活性が高まったと考えられる。その結果、後に詳述するように、低温射出成形によってスキン層において PP の鎖配向が大きく促進され、

高い曲げ弾性率が得られるようになった。

各温度での引張試験の応力-ひずみ曲線を Fig. 2-13 に示す。ここでは、工学応力と工学ひずみを使用した。23 °Cでは曲げ試験と同様に、引張弾性率と降伏応力は、低温成形において高い値を示した。試験温度の上昇に伴い、引張弾性率と降伏応力が極端に低下し、伸びが極端に増加するという熱可塑性樹脂の特徴が観察された。これらの結果を Table 2-1 にまとめた。

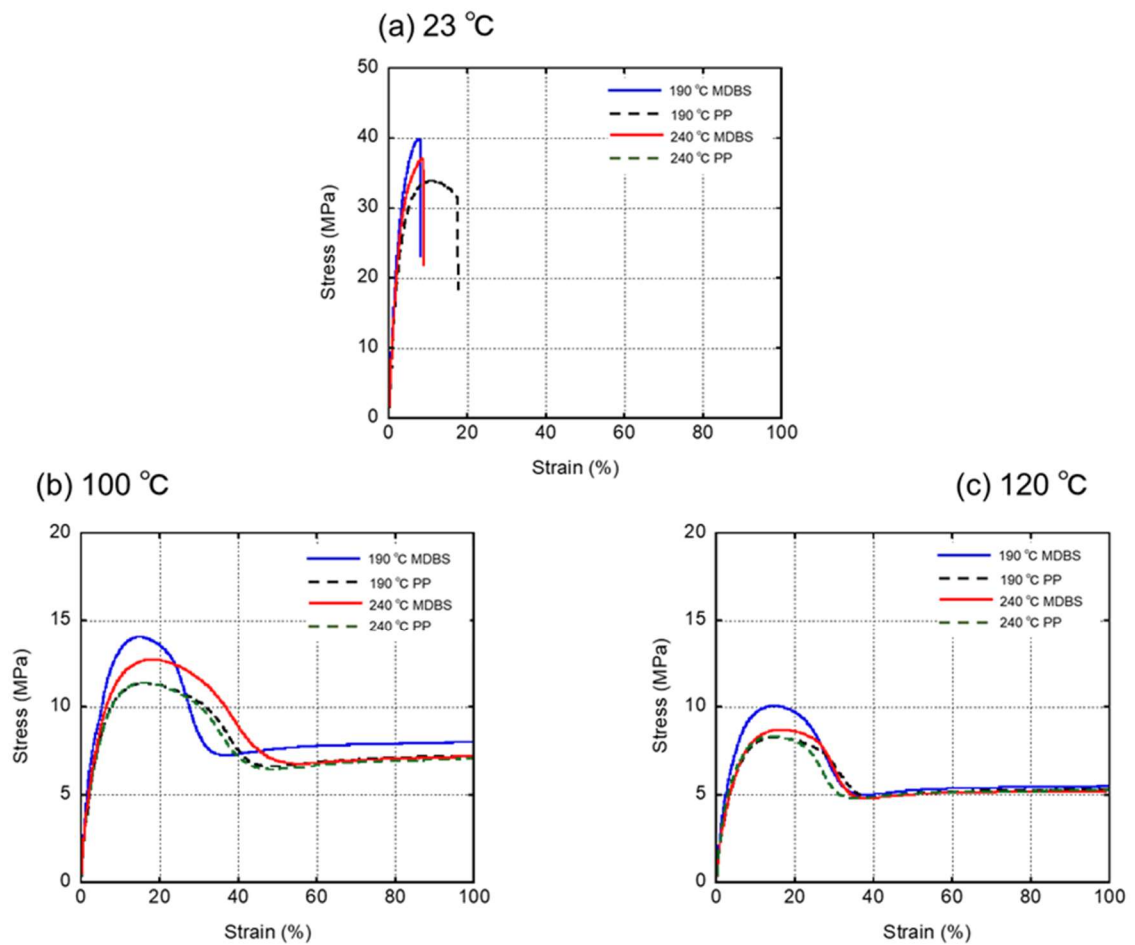


Fig. 2-13 引張試験の応力-ひずみ曲線

Table 2-1 射出成形体の引張特性

Measurement temp.	23°C		100°C		120°C	
MDBS Content (wt%)	Young's modulus (MPa)	Yield stress (MPa)	Young's modulus (MPa)	Yield stress (MPa)	Young's modulus (MPa)	Yield stress (MPa)
0	1020	33	350	11	280	8.5
0.4	1230	40	410	14	330	10.0
0			350	11	280	8.4
0.4	1170	36	370	12	280	8.7

各測定温度で PP のみの場合は射出成形温度によらず引張弾性率と降伏応力は同じ値を示すが、MDBS 含有 PP の射出成形体では測定温度によらず低温成形体のほうが高い引張弾性率と降伏応力を示した。

成形体の衝撃値を求めるためにシャルピー衝撃試験を行った。結果を Table 2-2 に示す。成形温度による差異はほぼ観測されなかった。

Table 2-2 シャルピー衝撃試験結果

MDBS Content (wt%)	Proc. Temp. (°C)	Charpy impact strength (kJ/m <sup>2</sup> )
0	190	1.01
0.4	190	1.05
0	240	1.11
0.4	240	1.09

Fig. 2-14 は、PP と 0.4 wt% MDBS 含有 PP の射出成形体におけるスキン層とコア層の 2 次元 (2D)-WAXD プロファイルを示す。すべてのサンプルで単斜晶の典型的な WAXD パターンが検出された。さらに、190 °C で成形した MDBS 含有サンプルのスキン層では、強い分子配向が検出された。



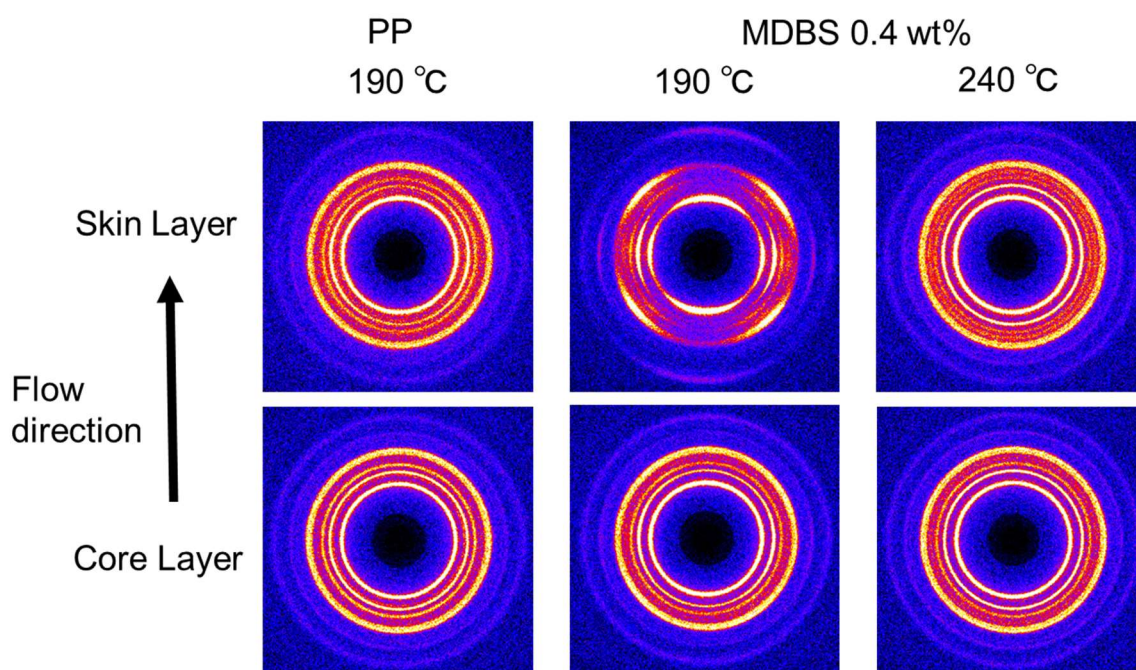


Fig. 2-14 スキン層とコア層の 2D-WAXD プロファイル: (左) 190 °C で成形した PP、(中央) 190 °C で成形した 0.4 wt% MDBS / PP、(右) 240 °C で成形した 0.4 wt% MDBS / PP

Fig. 2-14 のデータを  $2\theta$  プロファイルに変換し、結晶回折に帰属するピークとブロードな非晶質バックグラウンドを逆重畳積分した後、結晶化度  $\chi_c$  の評価に使用した。その結果を Table 2-3 にまとめた。MDBS (0.4 wt%) の添加により、射出成形温度に関係なくスキン・コア両層の結晶化度が大幅に向上することがわかった。

Table 2-3 結晶性と鎖の配向性

MDBS Content (wt%)	Proc. Temp. (°C)	$\chi_c$ (%)		H (%)	
		Skin	Core	Skin	Core
0	190	47.3	46.3	40.3	-
0.4	190	54.7	59.9	79.5	43.3
0.4	240	56.3	58.6	34.2	-

PP の配向度は、回折パターン中で低角側から 2 番目に現れる  $\alpha$  晶の (040) 面の方位角分布を用いて定量的に評価した。配向度  $H$  は、以下の式で算出した。

$$H (\%) = \frac{180 - W}{180} \times 100 \quad (2-7)$$

ここで  $W$  は半値幅である。

PP のコア層では、Table 2-3 に示すように (040) 面の回折環に異方性がなく、PP 鎖の配向が緩和した後に PP の結晶化が起こったと考えられる。これは射出成形体のコア層では典型的な現象である。さらに、MDBS を添加した試料を 240 °C で射出成形した場合にも、コア層で同様の結果が得られた。一方、190 °C で射出成形した成形体では、PP 鎖の著しい配向が検出され、これはコア層でも明らかであった。また、すべてのサンプルのスキン層で、ある程度の分子配向が検出された。特に、190 °C で射出成形した MDBS を用いた成形体では、著しく高いレベルの配向が観測された。

この特徴的な異方性は、Fig. 2-14 に示すように 2D-SAXS パターンにおいても検出された。低温成形で得られた射出成形体のスキン層では、子午線上の強い強度が明確に検出され、シシケバブ構造がよく発達していることが示された (Fig. 2-14 左上)。このサンプルのコア層でも (Fig. 2-14 左下)、SAXS 画像は流れ方向に配向したシシケバブ構造が発達していることを示している。



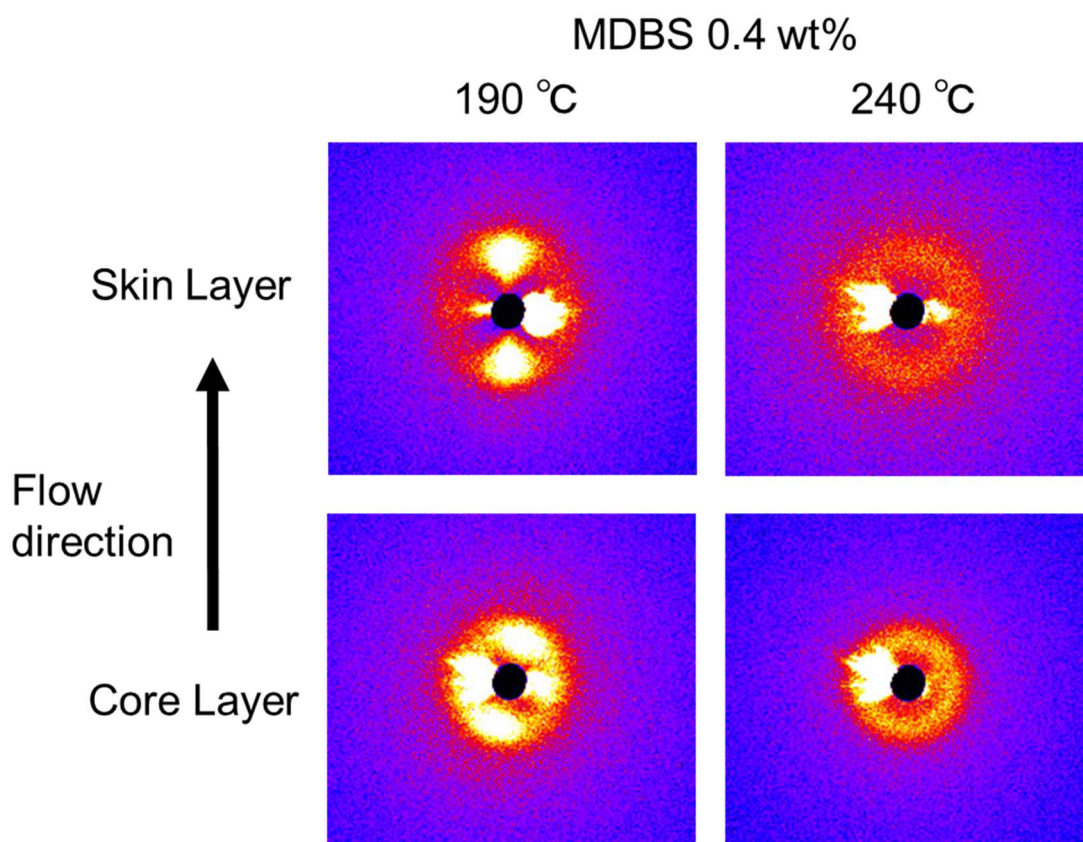


Fig. 2-15 0.4 wt% MDBS を添加した PP を(左) 190 °Cと(右) 240 °Cで成形した成形体の 2D-SAXS パターン

MDBS を 0.4 wt%添加した成形体を用いて、MDBS のナノファイバーのネットワーク構造に加工温度が及ぼす影響を調べた。射出成形体のスキン層及びコア層部分を切り出し、熔融粘弾性を 180 °Cで測定した。

Fig. 2-16 に示すように、このサンプルでは、成形温度の影響が明確に検出された。低温成形(190 °C)した成形体の低周波領域における  $G'$  の値は、スキン層およびコア層のいずれにおいても、高温成形(240 °C)したサンプルよりもはるかに低い値を示した。この結果は、低温成形によって得られた成形体中の MDBS のネットワーク構造が十分に発達していないことを示している。これは射出成形時に加わるせん断応力に起因する。低温成形条件では、MDBS 繊維が既に存在し、金型内に樹脂が流動する際に生じる流体力学的な力によって配向するため、

ネットワークを形成しない。一方、高温成形条件では MDBS の偏析・結晶化は金型充填後、すなわち流動場がない状態で発生する。そのため、MDBS の長繊維は特定の方向に配向せず成長し、ネットワーク構造が形成されたと考えられる。

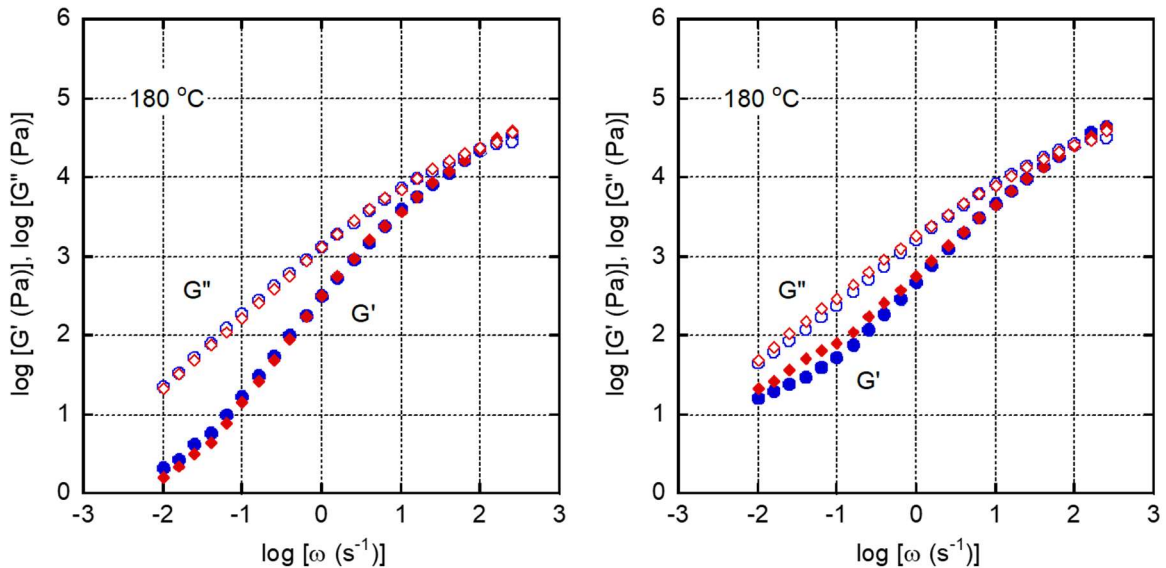


Fig. 2-16 (左)190 °C、(右)240 °Cで成形した試料の 180 °Cにおける貯蔵弾性率  $G'$  および損失弾性率  $G''$  の角周波数依存性。(青)スキン層、(赤)コア層

Fig. 2-16 より、MDBS 繊維の構造は加工温度に依存することがわかった。そこで、射出成形中の MDBS 繊維の直接観察を透過型電子顕微鏡を用いて行った。MD-TD 面 (MD: 流動方向, TD: 垂直方向) の薄片試料を、成形体表面から 0.5 mm の深さの位置から採取した。

Fig. 2-17 より、190 °Cで射出成形した成形体では、MDBS 繊維が流れ方向に強く配向していることが確認された。これは、射出成形時に繊維が溶融していないため、合理的である。さらに、PP ラメラも流れ方向に対して垂直に配向している。ラメラ内の分子鎖はラメラ長軸と垂直方向に配向していることから、この結果は、配向した MDBS 繊維の表面から PP の結晶化が生じることを示唆している。すなわち、配向した MDBS 繊維上での PP の結晶化により、PP 鎖の分子配向が進んだナノハイブリッドなシシケバブ構造が得られたことになる。一方、240 °Cで射出成形した成形体では繊維の配向が進まなかった。その代わりに、MDBS 繊維はネットワーク構造を形成しており、PP 鎖の配向緩和後に繊維の析出が生じたことがわかる。その結果、拡大画

像に示すように、PP ラメラは流動方向とは無関係にランダムに配向する。このような構造のため、高温成形後の PP 鎖の配向性が悪く、曲げ弾性率が低い、つまり剛性が低いことがわかる。

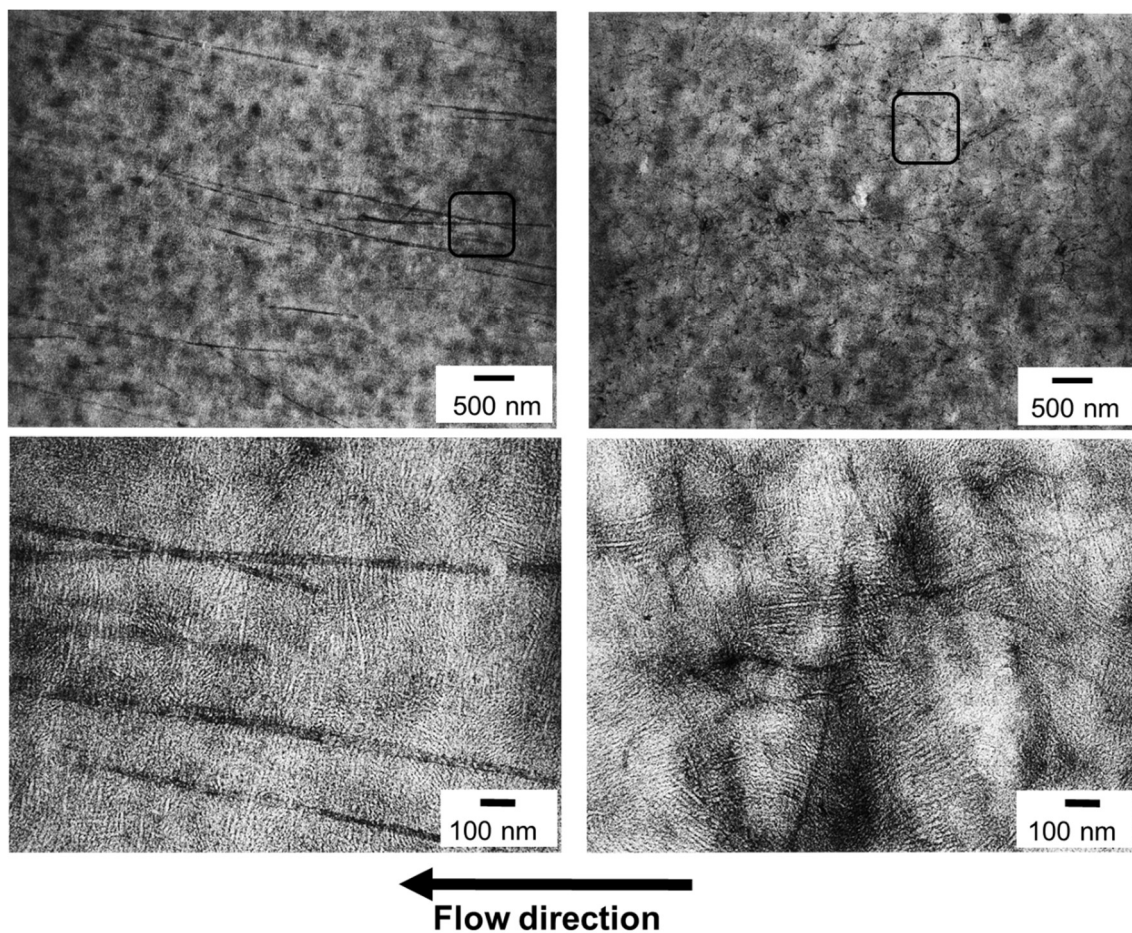


Fig. 2-17 (左)190 °C、(右)240 °Cで射出成形した成形体の MD-TD 面の TEM 画像。下図は四角で囲んだ部分の拡大図

#### 2-4 結言

射出成形の加工温度は、MDBS を含む PP の構造と性質に大きな影響を及ぼすため、MDBS の溶解温度は慎重に認識する必要がある。本研究で高温成形と呼ぶ MDBS の溶解温度以上では、少なくともコア層では PP 鎖の緩和の後に MDBS 繊維が形成され、ネットワーク構造となる。溶融 PP からの MDBS の偏析・結晶化による繊維形成に時間がかかるため、核生成活性がやや低下する。一方、低温成形条件下では、MDBS 繊維は溶融せず、流れ方向に配向しているため、金型充填直後はその配向性により顕著な核生成活性が見られた。このため、シシケバブ構造が形成され、曲げ弾性率に代表される剛性も向上した。これらの結果から、ソルビトール系核剤は、加工温度を制御するだけで PP の剛性を向上できることがわかった。

## 参考文献

1. Smith T. L, Masilamani D, Bui L. K, Khanna Y. P, Bray R. G, Hammond W. B, Curran S, Belles J. J, Binder-Castelli S, *Macromolecules*, **27**, 3147 (1994)
2. Shepard T. A, Delsorbo C. R, Louth R. M, Walborn J. L, Norman D. A, Harvey N. G, Spontak R. J, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **35**, 2617 (1997)
3. Kobayashi T, Takenaka M, Saijo K, Hashimoto T, *J. Colloid Interface Sci.*, **262**, 456 (2003)
4. Kristiansen M, Werner M, Tervoort T, Smith P, Blomenhofer M, Schmidt H, *Macromolecules*, **36**, 5150 (2003)
5. Marco C, Ellis G, Gomez M. A, Arribas J. M, *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 2261 (2003)
6. Nogales A, Mitchell G. R, Vaughan, A. S, *Macromolecules*, **36**, 4898 (2003)
7. Kobayashi T, Hashimoto T, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **78**, 218 (2005)
8. Kristiansen M, Tervoort T, Smith P, Goossens H, *Macromolecules*, **38**, 10461 (2005)
9. Lipp J, Shuster M, Terry A. E, Cohen Y, *Langmuir*, **22**, 6398 (2006)
10. Tenma M, Yamaguchi M, *Polym. Eng. Sci.*, **47**, 1441 (2007)
11. Tenma M, Mieda N, Takamatsu S, Yamaguchi M, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **46**, 41 (2008)
12. Schawe J. E. K, Budde F, Alig I, *Polymer*, **153**, 587 (2018)
13. Shepard T, Delsorbo C. R, Louth R. M, Walborn J. L, Norman D. A, Harvey N. G, Spontak R. J, *J. Polym. Sci., B, Polym. Phys.*, **35**, 2617 (1997)
14. Simanke A. G, De Azeredo A. P, De Lemos C, Mauler R. S, *Polímeros*, **26**, 152 (2016)
15. Seemork J, Siriprumpoonthum M, Lee Y, Nobukawa S, Yamaguchi M, *Adv. Polym. Technol.*, **34**, 21477 (2015)
16. Phulkard P, Nakabayashi T, Iwasaki S, Yamaguchi M, *J. Appl. Polym. Sci.*, **136**, 47295 (2019)
17. Balzano L, Portale G, Peters G. W. M, Rastogi S, *Macromolecules*, **41**, 5350 (2008)
18. Bernland K, Goossens J. G. P, Smith P, Tervoort T. A, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **54**, 865 (2016)
19. Nogales A, Mitchell G. R, Vaughan A. S, *Macromolecules*, **36**, 4898 (2003)

20. Tadmor Z, Gogos C. G, *Principle of Polymer Processing*, Wiley, New York (1979)
21. Yoshimoto S, Ueda T, Yamanaka K, Kawaguchi A, Tobita E, Haruna T, *Polymer*, **42**, 9627 (2001)
22. Pukánszky B, Mudra I, Staniek P, *J. Vinyl Addit. Technol.* **3**, 57 (1997)
23. Doi M, Edwards S. F, *The Theory of Polymer Dynamics*, Oxford University Press, Oxford (1986)
24. Krieger I. M, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **3**, 111 (1972)
25. Shikata T, Pearson D. S, *J. Rheol.*, **38**, 601 (1994)
26. Brady J. F, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **1**, 472 (1996)
27. Shikata T, Niwa H, Morishima Y, *J. Rheol.*, **42**, 765 (1998)
28. Watanabe H, Yao, M, Osaki K, Shikata T, Niwa H, Morishima Y, *Rheol. Acta*, **38**, 2 (1992)
29. Igarashi K, Norisuye T, Kobayashi K, Sugita K, Nakanishi H, Tran-Cong Miyata Q, *J. Appl. Phys.*, **115**, 203506 (2014)
30. Konno T, Norisuye T, Sugita K, Nakanishi H, Tran-Cong Miyata Q, *Ultrasonics*, **65**, 59 (2016)
31. Phillips A. W, Bhatia A, Zhu P, Edward G, *Macromolecules*, **44**, 3517 (2014)
32. Phulkard P, Hagihara H, Nobukawa S, Uchiyama Y, Yamaguchi M, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **51**, 897 (2013)
33. Yamaguchi M, Irie Y, Phulkard P, Hagihara H, Hirayama S, Sasaki S, *Polymer*, **51**, 5983 (2010)
34. Phulkard P, Funahashi Y, Ito A, Iwasaki S, Yamaguchi M, *Polym. J.*, **50**, 309 (2018)

## 第3章 ソルビトール誘導体を添加したポリプロピレンの透明性に及ぼす中和剤の影響

### 3-1 緒言

#### 3-1-1 ソルビトール誘導体の繊維形成への影響

MDBS は、水酸基をはじめとする酸素原子を含んでいる。そのため、金属ステアリン酸塩と相互作用を生じる可能性がある。実際、ソルビトール誘導体は極性化合物と相乗的に作用し、ネットワーク構造を形成する。さらに、水酸基とリチウムカチオンは相互作用が強いことが知られている<sup>1-4)</sup>。熔融 PP 中のソルビトール誘導体による繊維の形成は、射出成形体の透明性に重要であり、極性化合物の添加によって改質することができることを示している<sup>5,6)</sup>。

そこで本研究では、金属石鹸、すなわちステアリン酸カルシウムおよびステアリン酸リチウムが、射出成形によって得られる PP 成形体中の MDBS 繊維の形成、ひいては透明性に及ぼす影響に注目した。よく知られているように、一般的にステアリン酸カルシウムは酸の中和剤としてしばしば PP に添加される。

#### 3-1-2 中和剤 / ステアリン酸塩

一般的に PP は重合時に触媒由来の酸性物質が発生するために酸中和剤が用いられている。中和剤としてはステアリン酸カルシウムに代表されるステアリン酸金属塩やハイドロタルサイトが知られている。どちらの物質も PP の成形加工時に他の添加剤と共に添加し熔融 PP 中に混合することが多い。ハイドロタルサイトは無機物であるため熔融 PP 中に分散させることで効果を発揮する。それに対してステアリン酸金属塩は融点を PP の加工温度である 200℃以下に設計しているため、熔融 PP 中に液状で分散することにより効果を発揮する<sup>7)</sup>。

ステアリン酸金属塩はステアリン酸を主原料とし水酸化物などを用いて直接法や複分解法にて工業的に製造されている。ステアリン酸については動物性や植物性の物質が用途によって用いられている<sup>8)</sup>。代表的なステアリン酸カルシウムの構造式を Fig. 3-1 に示す<sup>9)</sup>。中和剤以外の用途として、顔料の分散剤、滑剤としても一般的に添加されている<sup>10,11)</sup>。滑剤としての用途に注目すると、ステアリン酸塩が射出成形の金型面と PP、もしくは PP と MDBS 繊維や

MDBS 繊維間の摩擦を低減する滑剤として作用していれば、射出成形体における分子配向性を制御することが可能となる。例えば、MDBS 繊維間の摩擦を促進し、繊維の絡み合いを低減することができれば流動方向への繊維および PP 分子の配向度が高まりスキン層の割合が多い射出成形体を得られる可能性がある。

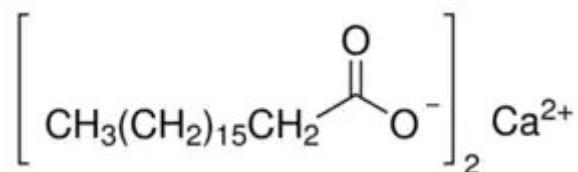


Fig. 3-1 ステアリン酸カルシウムの構造式

### 3-1-3 透明性

本来、半透明な物質である PP を透明製品に用いる場合は光散乱を低減する工夫が必要である。結晶性樹脂である PP に透明性を付与するには、後述する 3 つの因子を考慮する必要がある<sup>12,13</sup>。それは、(1)不純物や表面の凹凸、ボイドなどによる光の散乱と反射、(2)球晶組織からの散乱、(3)微結晶集合体の分極率異方性に起因する散乱である。3 目目の因子である散乱光強度は、入射角と散乱角の間の角度  $\theta$  の関数として、以下の式(3-1)、(3-2)、(3-3)で表される。なお、 $R(\theta)$  はレイリー比と呼ばれ、散乱体から距離  $r$  の点において角度  $\theta$  に散乱する光の量  $i$  を入射光  $I$  で除いた値で定義される。すなわち、 $R(\theta) = i\theta r^2 / I$  で示される。

$$R(\theta) = \frac{\langle \eta^2 \rangle \pi^2}{\lambda_0^4} \left[ 4\pi \int_0^\infty \frac{\sin(vsr)}{vsr} r^2 \gamma(r) dr \right] \quad (3-1)$$

$$v = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (3-2)$$

$$s = 2 \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (3-3)$$

ここで、 $\langle \eta^2 \rangle$  は誘電率揺らぎの二乗平均、 $\lambda_0$  と  $\lambda$  は真空中および媒体中の光線波長、そして  $\gamma(r)$  は相関関数である。また、 $\gamma(r)$  は Stein らによって以下の式(3-4)で近似されることが知



られている。

$$\gamma(r) = \exp(-r/a_c) \quad (3-4)$$

ここで  $a_c$  は誘電率揺らぎの大きさの目安になる相関距離である。結晶性高分子の場合、隣接するラメラはほぼ同じ方向を向いているが、ある程度離れたラメラとは配向方向に相関がない。その結果から、偏光に対して屈折率が不均一な構造が定義できる。この不均一構造の大きさが相関距離となり、これに基づいた光散乱(異方性散乱)が式(3-1)に従って発生する。式(3-4)で表されるように、相関距離が可視光波長程度の大きさになると、可視光の散乱が生じる。

次に射出成形体でのスキン層の場合を考えてみる。射出成形時に熔融 PP 中に析出した MDBS 繊維が流動方向に高度に配向し、PP 分子はその MDBS 繊維から並進晶として規則正しく結晶化する。そのためスキン層全体が一つの結晶集合体になると考えられる。すなわち、スキン層のサイズが相関距離となる。この相関距離は可視光波長よりもはるかに大きいため、光の散乱が生じず高い透明性を示すと考えられる。延伸により高度に結晶配向したフィルムが優れた透明性を示すことも同じ原理で説明可能である。

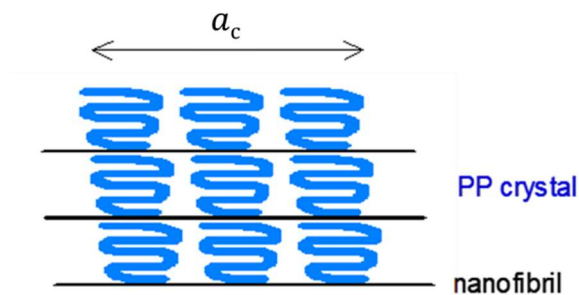


Fig. 3-2 スキン層のモデル図

#### 3-1-4 目的

成形加工で用いられる金属石鹸、すなわちステアリン酸カルシウムとステアリン酸リチウムが、射出成形によって得られる PP 成形体の透明性に及ぼす影響に着目し、冷却時にソルビトール誘導体の相分離/結晶化にどのような影響を与えているか検証する。よく知られているように、ステアリン酸カルシウムは酸の中和剤としてしばしば PP に添加されており、工業的には必須な成分となっている。

## 3-2 実験

### 3-2-1 試料

市販のアイソタクチックプロピレンホモポリマー (PP, PM900A; サンアロマー株式会社) を使用した。示差走査熱量計で測定した融点は、昇温速度 10 °C/min で 163 °C である。JIS K7210 に従って測定したメルトフローレートは、230 °C、2.16 kgf の条件下で 30 g/10min である。サイズ排除クロマトグラフィーで測定した数平均分子量および重量平均分子量はそれぞれ 35000 および 179000 である。熱安定剤としては、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト (Irganox 168; BASF SE.) とペンタエリスリトールテトラキス(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸) (Irganox 1010; BASF SE.) を使用した。それぞれの含有量は 0.05 wt% であった。酸中和剤としては、ステアリン酸カルシウム (StCa; 日東化成工業株式会社)、ステアリン酸リチウム (StLi; 日東化成工業株式会社) のいずれかを使用した。それぞれの含有量は 0.05 wt% であった。ソルビトール系結晶核剤としては、1,3:2,4-ビス-o-(4-メチルベンジリデン)-D-ソルビトール (MDBS; GEL ALL<sup>®</sup> MD; 新日本理化株式会社) を使用した。含有量は 0.1, 0.2, 1.0 wt% であった。MDBS の融点は 262 °C である。

### 3-2-2 試料作製

PP、MDBS、熱安定剤、および酸中和剤として StCa か StLi のどちらか 1 つを 240 °C で熔融混合した。Tenma et al. の先行研究によれば<sup>14)</sup>、この温度で 1 wt% の MDBS は熔融 PP に完全に溶解する。混練装置には、ニーディングゾーンを有する共回転二軸押出機 (KZW15TW-45MG-NH; テクノベル株式会社) を使用した。スクリーンの直径は 15 mm で、長径比は 45 であった。スクリーン回転数は 250 rpm で、計量供給機を用いて吐出量を 3.6 kg/h に制御した。押出機の温度プロファイルは、C1/180 °C、C2/200 °C、C3/240 °C、C4/240 °C、アダプター/240 °C、ダイ/240 °C であった。このストランドを直径 5 mm の円形ダイから押し出し、直ちに 25 °C の水浴中で冷却し、ストランドカッターで小さなペレットに切断した。また、MDBS を添加せず、StCa を 0.05 wt% 添加した試料もリファレンスとして作製した。

得られたペレットは、型締力 40 トンの射出成形機 (PS40E5ASE; 日精樹脂工業株式会社) を用いて平板状に成形した。成形体の寸法は、幅 35 mm、長さ 40 mm、厚さ 0.5~3.0 mm とし

た。射出成形は、バレルの温度プロファイル (C1/180 °C, C2/240 °C, C3/240 °C, C4/240 °C)、射出圧力 11.7 MPa、保圧 1.4 MPa、射出時間 10 s (板厚 0.5 および 1.0 mm)、15 s (板厚 2.0 および 3.0 mm)、冷却時間 10 s、スクリー回転数 100 rpm で実施した。金型温度は 40 °C に制御した。

### 3-2-3 測定

#### (1) ヘイズ測定

各試験片の光学的透明性は、直読式ヘイズメーター (ヘイズガードII; 株式会社東洋精機製作所) を用いて室温で評価した。測定原理を Fig. 3-3 に示す<sup>15)</sup>。ヘイズとは、前方散乱により入射光から 2.5° 以上離れた試料を透過する光の割合と定義され、全光線透過率 (Tt) に対する拡散透過率 (Td) の強さの比である。従って、透明度の良い試料はヘイズ値が低いということになる。測定は各試料につき 5 回行い、その平均値を算出した。

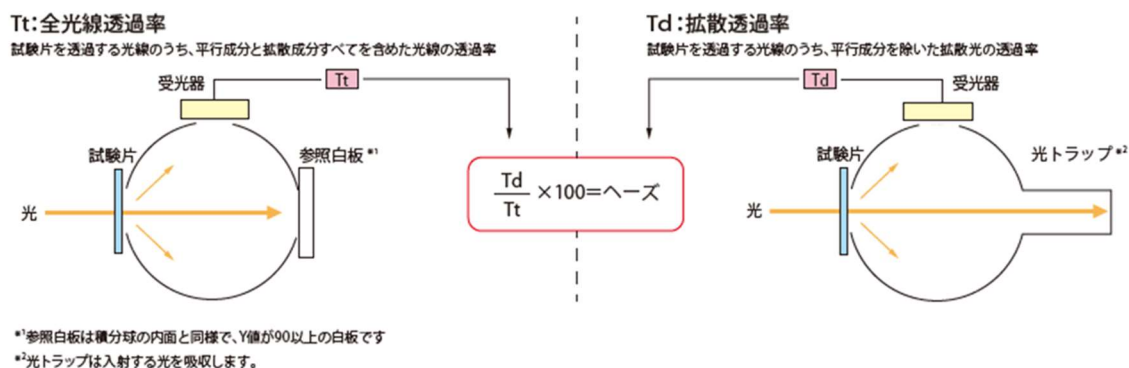


Fig. 3-3 ヘイズ測定の原理<sup>15)</sup>

#### (2) 動的引張弾性率測定

各サンプルの動的引張弾性率の温度依存性は、動的機械分析装置 (Rheogel-E4000-DVE; UBM 株式会社) を用いて -100 ~ 165 °C の範囲で測定した。周波数は 10 Hz、昇温速度は 2 °C/min であった。厚さ 0.5 mm の射出成形板から長方形の試験片 (幅 5 mm、長さ 20 mm) を切り出した。Fig. 3-4 に示すように、力学的異方性を調べるために、長辺が流れ方向に平行

な試料 (MD 試料) と、長辺が流れ方向に垂直な試料 (TD 試料) の 2 種類を作製した。なお、振動歪みの印加方向は試料の長辺方向に一致させている。

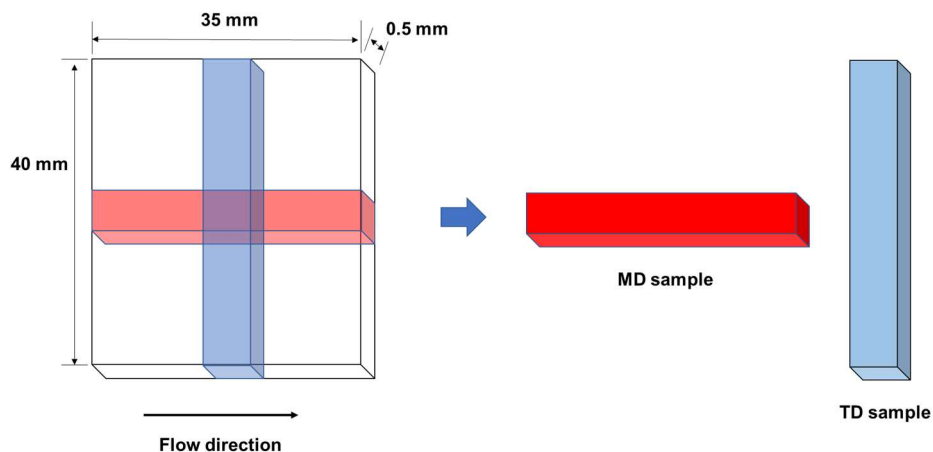


Fig. 3-4 動的粘弾性のサンプル

### (3) 複屈折測定

複屈折の測定は、偏光光学顕微鏡 (DMLP; Leica Microsystems GmbH) にコンペンセータ (Compensator B; Leica Microsystems GmbH) を装着して実施した。Fig. 3-5 に示すように、ダイヤモンドナイフ付きウルトラマイクローム (FCS; Leica Microsystems GmbH, Germany) を用いて、 $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  で  $0.5\text{ mm}$  厚の射出成形板から  $2.5\text{ }\mu\text{m}$  厚の試料を切り出した。

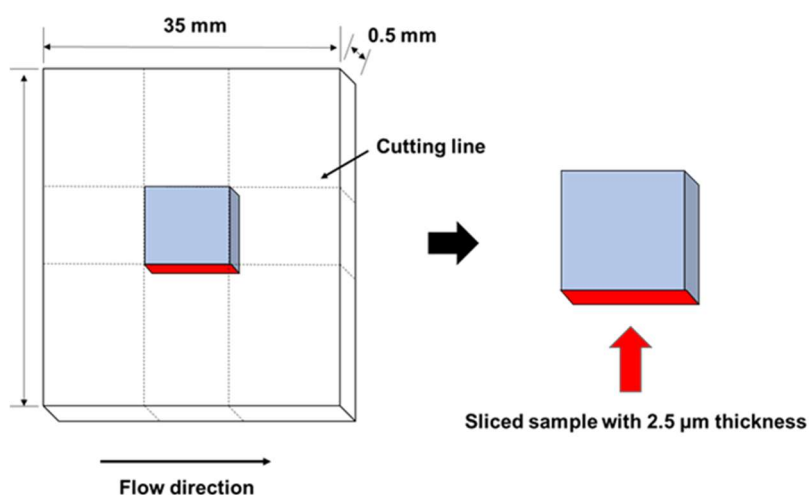


Fig. 3-5 複屈折測定用サンプル

(4) 示差走査熱量測定

熱分析は、示差走査熱量計 (DSC 820; Mettler-Toledo International Inc.) を用いて、窒素雰囲気下で行った。6 mg の試料をアルミニウムパンに入れ、230 °C に加熱し、その温度で3 分間保持して PP を完全に熔融させた。その後、10 °C/min の速度で試料を冷却し、結晶化温度を測定した。

(5) 定常流せん断応力測定

キャピラリーレオメーター (140SAS-2002; 安田精機株式会社) を用いて、180 °C における定常流せん断応力を測定した。長さ 10 mm、直径 1.0 mm、流入角  $2\pi$  の円筒ダイを使用した。粘度が低いため、Bagley 補正、Rabinowitsch 補正は行わなかった。

(6) 熔融粘弾性測定

各サンプルの熔融粘弾性の周波数依存性は、並行円板レオメータ (MR-500; UBM 株式会社) を用いて、窒素雰囲気中、180, 200, 210, 220 °C の温度で測定した。コーンプレート (コーン直径 20 mm、コーン角度 4°) を使用した。

(7) X 線回折測定

X 線回折装置 (RINT2500; 株式会社リガク) を用いて、厚さ 0.5 mm の射出成型板から広角 X 線回折 (WAXD) パターンを取得した。試料は 100 mA、40 kV で発生するグラファイト単色化 Cu K $\alpha$  放射線に 15 分間曝された。

### 3-3 結果と考察

#### 3-3-1 熔融状態での中和剤の影響

中和剤(StCa または StLi)の熔融 PP 中での効果を評価するため、キャピラリーレオメーターの定常流せん断粘度を 180 °C で測定した。MDBS の含有量は 1.0 wt% であった。せん断粘度とせん断速度は壁面での見かけの値である。Fig. 3-6 に示すように、実験のせん断速度領域では、いずれの試料もシャークスキンを含む流動不安定現象<sup>16)</sup>は検出されなかった。

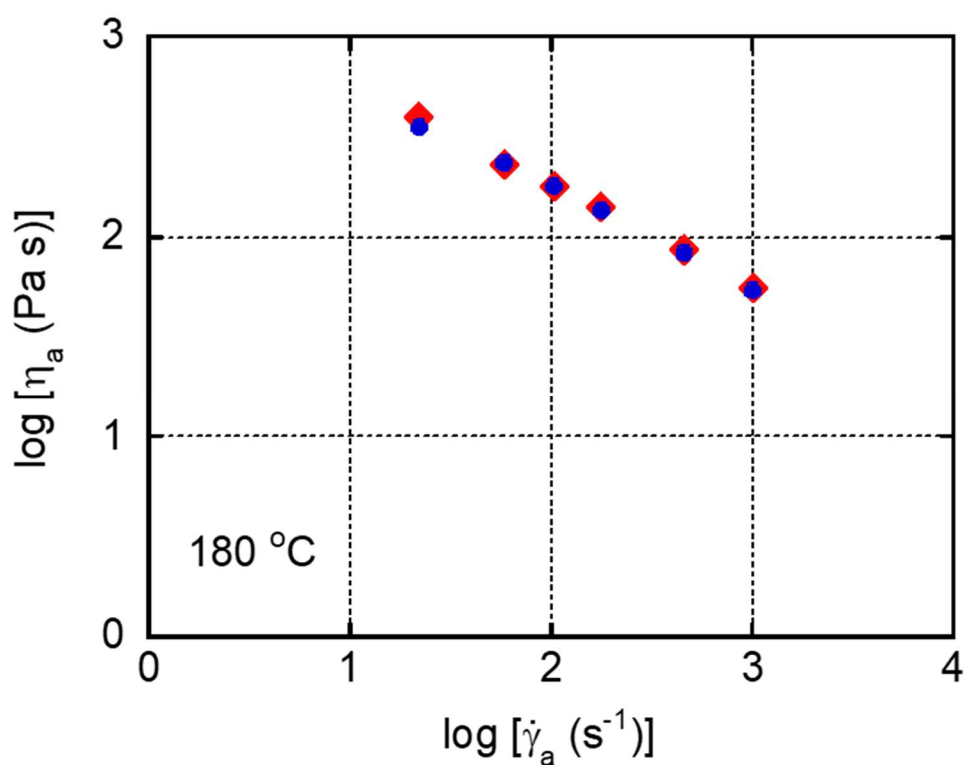


Fig. 3-6 (青)StCa と(赤)StLi を含む試料の 180 °Cにおける流動曲線

中和剤(金属石鹸)は潤滑剤として作用し、壁面の滑りを誘発することがある。ただし、本実験ではそのような挙動は観察されていない。中和剤の含有量が 0.05 wt% と少ないことを考慮すると、これは妥当な結果であると言える。

### 3-3-2 射出成形体の構造と物性

Fig. 3-7 は、射出成形体のヘイズ値(エラーバー付き)を板厚に対してプロットしたものである。実験誤差が非常に小さいため、エラーバーはほとんど記号で隠されている。

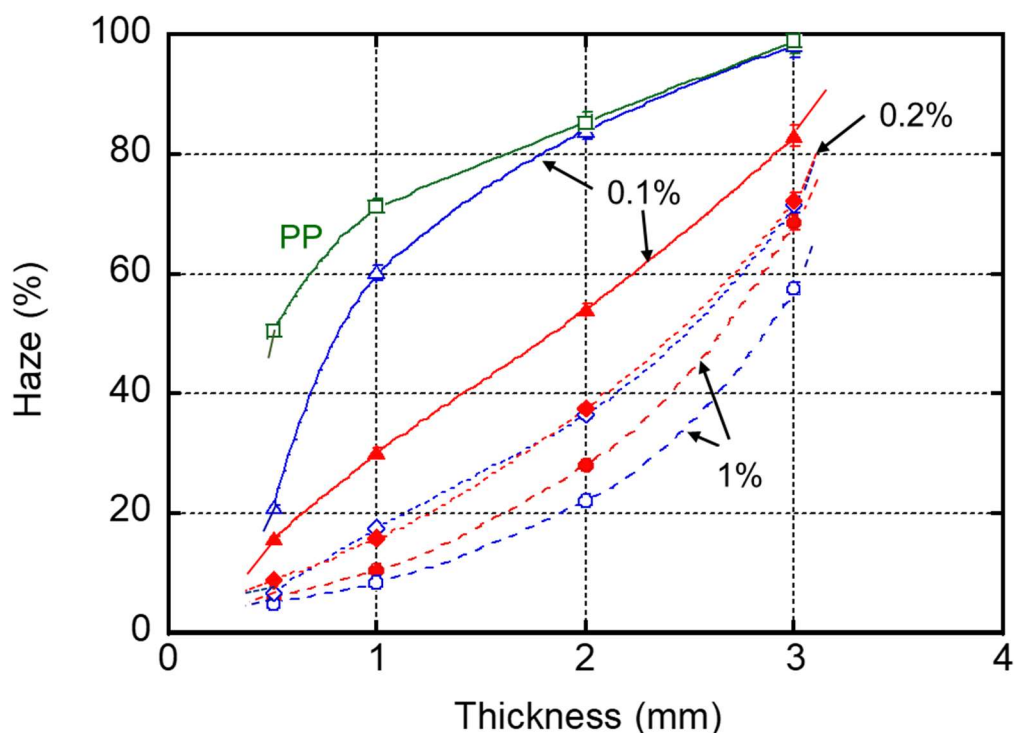


Fig. 3-7 ステアリン酸カルシウム(StCa;青)およびステアリン酸リチウム(StLi;赤)を用いて射出成形したプレートのヘイズ値。MDBS の含有量は図に記載の通り

Fig. 3-7 より、MDBS の含有量が増加することによりヘイズ値が大きく減少することが確認された。特に、薄板では高い透明性が得られている。これは、分子配向度が高いためスキン層の相関長が大きく、また、コア層に形成される球晶からの光散乱が低減したためと考えられる。さらに、この図から、中和剤の有無が透明性に大きく影響することがわかり、その効果はMDBS の濃度が 0.1 wt%と低い場合に顕著に現れた。StLi を含む成形体は、厚みに関係なく透明性が高い(ヘイズ値が低い)ことがわかった。1.0 wt%の MDBS を含む成形体では、ヘイズ値は逆の順序をたどり、すなわち StCa を含む成形体のヘイズ値は、StLi を含む成形体よりも低くなっている。さらに、MDBS の含有量が 0.2 wt%の場合には、成形体の厚みによらずへ



イズ値にほとんど差はなかった。

次に、Fig. 3-8 に示すように、WAXD プロファイルから結晶構造を評価した。StCa は  $\beta$  晶(三方晶)の形成を促進することが報告されているが、図中の矢印で示す  $\beta$  晶の回折ピークはいずれの射出成形体でも弱かった。また、WAXD プロファイルからは、MDBS によって結晶性が大きく向上することが示された。

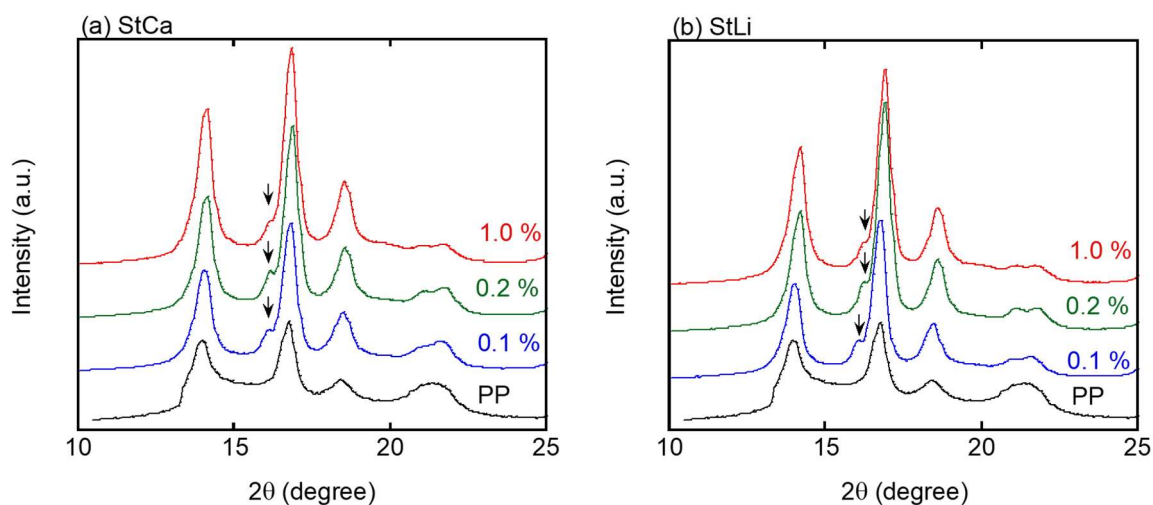


Fig. 3-8 ステアリン酸カルシウム(StCa)とステアリン酸リチウム(StLi)を添加した射出成形体の広角 X 線回折パターン(WAXD)。図に MDBS の添加量を記載

射出成形した成形体の分子配向を複屈折で評価した。Fig. 3-9 に厚み方向の複屈折の分布を示す。0.5 mm 厚の射出成形板を用いたため、図の 0.25 mm の位置が成形体の中心となる。球晶構造が検出された場合、複屈折は 0 としてプロットした。

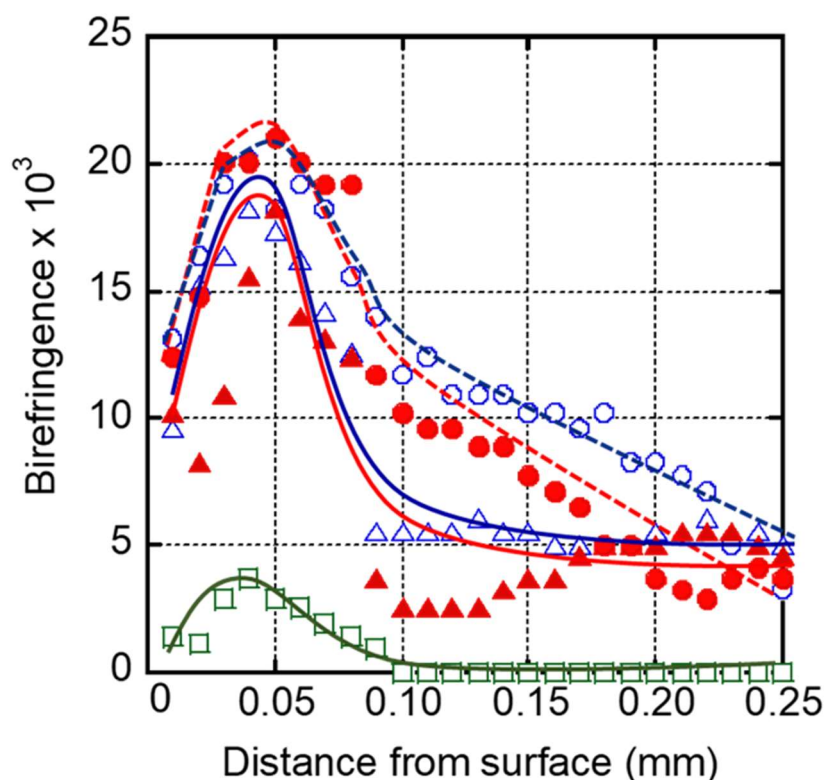


Fig. 3-9 ステアリン酸カルシウム(青)およびステアリン酸リチウム(赤)を添加した成形体の厚み方向の複屈折の分布。MDBS の含有量は、1.0 wt%(丸)、0.1 wt%(三角)、0 wt%(四角)

MDBS はスキン層の分子配向を大きく向上させることが判明した。PP の固有複屈折が約  $4 \times 10^{-2}$  であることを考慮すると<sup>17-19</sup>、MDBS を添加した成形体は高い配向関数の値(0.05 mm の地点で 0.5 程度)を示すことがわかる(配向関数とは、固有複屈折に対する測定複屈折の比)。MDBS を添加した成形体は複屈折の値から、コア層においても球晶構造をとらず、ある程度の配向が見られた。このことにより、MDBS が高い透明性を担っていることがわかった。MDBS の含有量が 1.0 wt% と高い場合、分子配向の度合いが顕著になった。また、この測定結果から、StLi を添加した成形体と StCa を添加した成形体との間に配向性の差はないことがわかった。

さらに動的引張弾性率の異方性を測定し、分子配向の度合いを評価した。MD 試料の引張貯蔵弾性率( $E'$ )は、TD 試料に比べ低温で高く、高温で低くなる。この MD 試料と TD 試料の  $E'$  のクロスオーバー挙動は、分子配向度が高い場合に顕著となることが知られており、本実験

でそのような挙動を確認できる。Fig. 3-10 に示すように、クロスオーバーの挙動は以下の順序となる。MDBS (1 wt%)/StCa > MDBS (1 wt%)/StLi > MDBS (0.1 wt%)/StLi > MDBS (0.1 wt%)/StCa > MDBS 無しの PP の順であった。これは透明度と同じ順番であった。

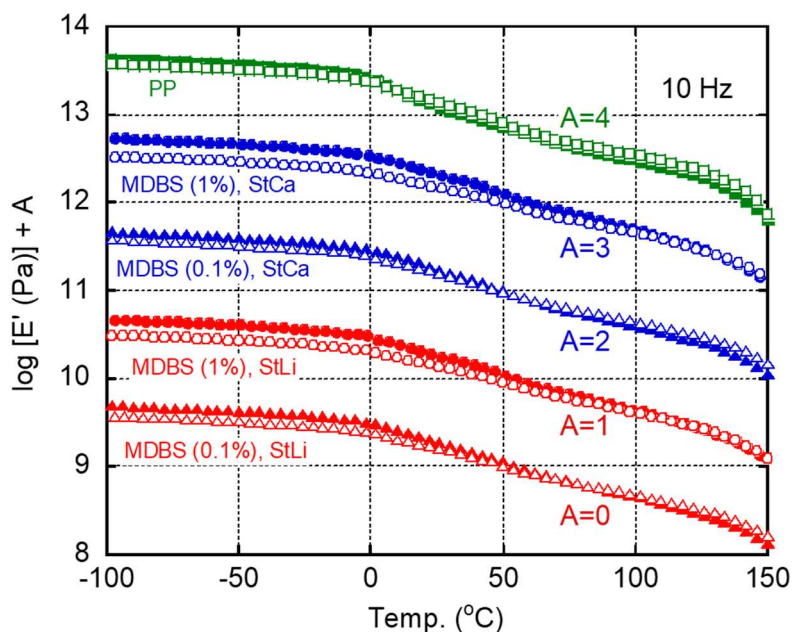


Fig. 3-10 成形体 (0.5 mm 厚) の引張貯蔵弾性率 ( $E'$ ) の温度依存性。

図中の塗り記号が MD サンプル、白抜き記号が TD サンプル

Fig. 3-11 に各 MD サンプルの引張損失弾性率 ( $E''$ ) の温度依存性を示す。MDBS 添加によりアモルファス領域が減少し、ガラスからゴムへの転移である  $\beta$  分散のピーク面積が減少していることがわかる。また、50 °C から 130 °C の間に存在する  $\alpha$  分散は、結晶粒界に関連した力学的緩和であり、MDBS 添加により強くなっている。MDBS の含有量が 1.0 wt% の場合、StCa を添加した成形体は StLi を添加した成形体に比べて顕著なピークを示した。一方、MDBS の含有量が 0.1 wt% の場合、StLi を添加した成形体は StCa を添加した成形体に比べて顕著なピークを示した。したがって、MDBS の含有量が 0.1 wt% の場合、StLi は MDBS の核生成活性を効果的に高めることがわかった。

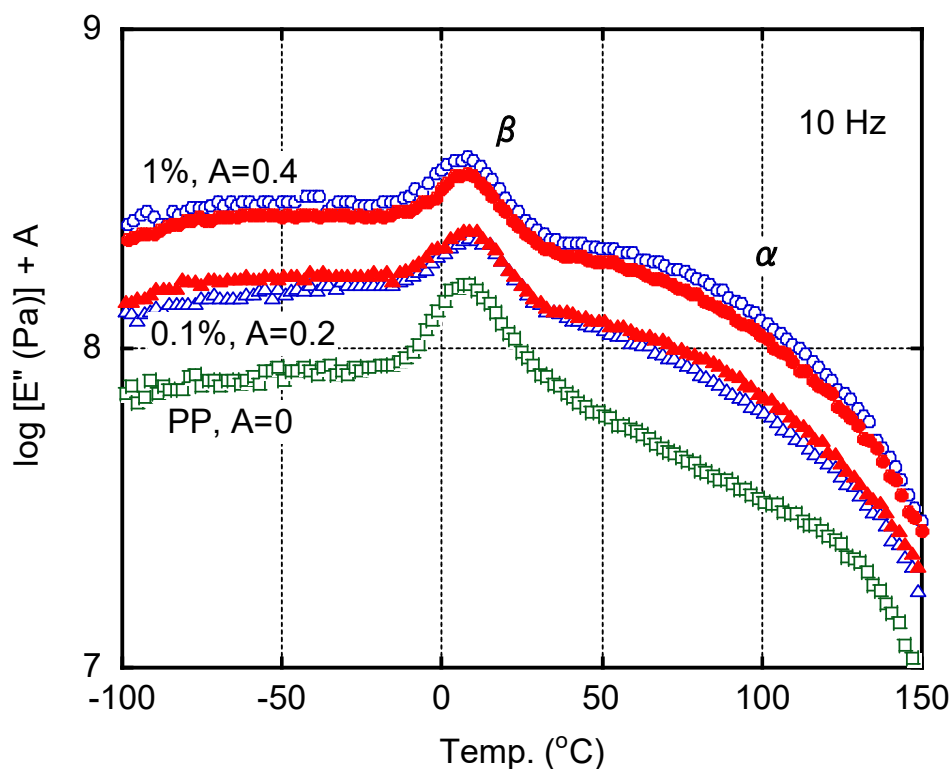


Fig. 3-11 ステアリン酸カルシウム(青)およびステアリン酸リチウム(赤)を添加した 0.5 mm 厚の成形体の引張損失弾性率 ( $E''$ )の温度依存性。リファレンスは PP(緑)

MDBS の含有量は図に記載通り

Fig. 3-12 に DSC の冷却曲線を示す。全てのサンプルで明確な発熱ピークが検出された。MDBS を含有する試料の結晶化温度は、PP のみの結晶化温度よりも高い値を示した。結晶核剤能を示すため、当然の結果である。また、0.1 wt% の MDBS を添加した PP の結晶化温度は、中和剤の種類に大きく影響されたことに注目すべきである。このことは、MDBS の偏析/結晶化が StLi を添加した試料では StCa を添加した試料よりも速やかに生じていることを示している。MDBS 繊維の迅速な形成が、光散乱の減少、すなわち低いヘイズ値の原因である。一方、MDBS の含有量が 1.0 wt% の場合、StCa を添加した試料は StLi を添加した試料よりも結晶化温度がやや高く、ピークが狭くなっていた。

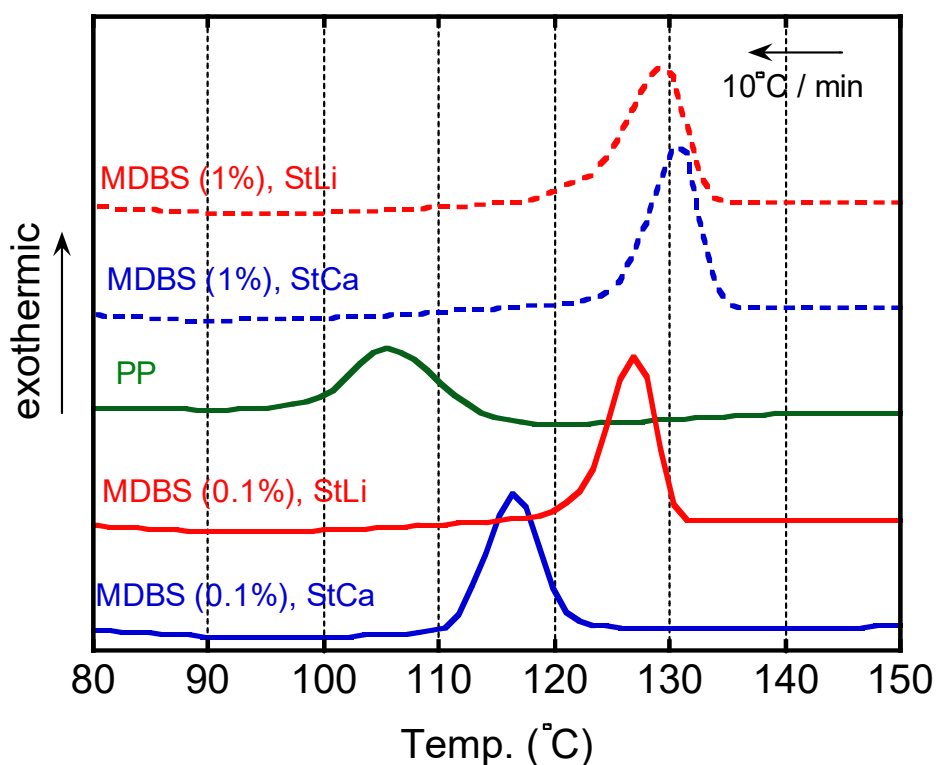


Fig. 3-12 示差走査熱量計(DSC)による冷却曲線

射出成形体をPPの融点以上で溶融し、粘弾性特性を評価することにより、MDBS繊維のネットワーク構造の存在を明らかにした。Fig. 3-13は、180°Cにおけるせん断貯蔵弾性率( $G'$ )と損失弾性率( $G''$ )の角周波数依存性を示す。純粋なPPの値を線で示したが、末端領域において単純なポリマーメルトの典型的な挙動を示すことがわかる。MDBS含有量が1.0 wt%の場合、 $G'$ は両試料とも低周波領域で明確な平坦部を形成し、これはMDBS繊維のネットワーク構造に起因していると考えられる<sup>20,21)</sup>。この結果は、溶融PP中のMDBSの偏析/結晶化が中和剤の存在によって影響を受けること、すなわちMDBS含有量が1.0 wt%の場合、StCaを含む試料で発達したネットワーク構造が形成されることを示している。

MDBSを0.1 wt%添加した試料の粘弾性特性は、中和剤の種類に関係なく、PPのみと同様であると思われる。しかし、MDBSを含む試料の低周波領域における $G'$ の値はPPのみのそれよりもわずかに高かった。この現象はStLiを含む試料でより顕著であり、中和剤がMDBSの偏析/結晶化挙動に及ぼす影響は、MDBS含有量だけでなく中和剤の種類にも依存するこ

とが示された。

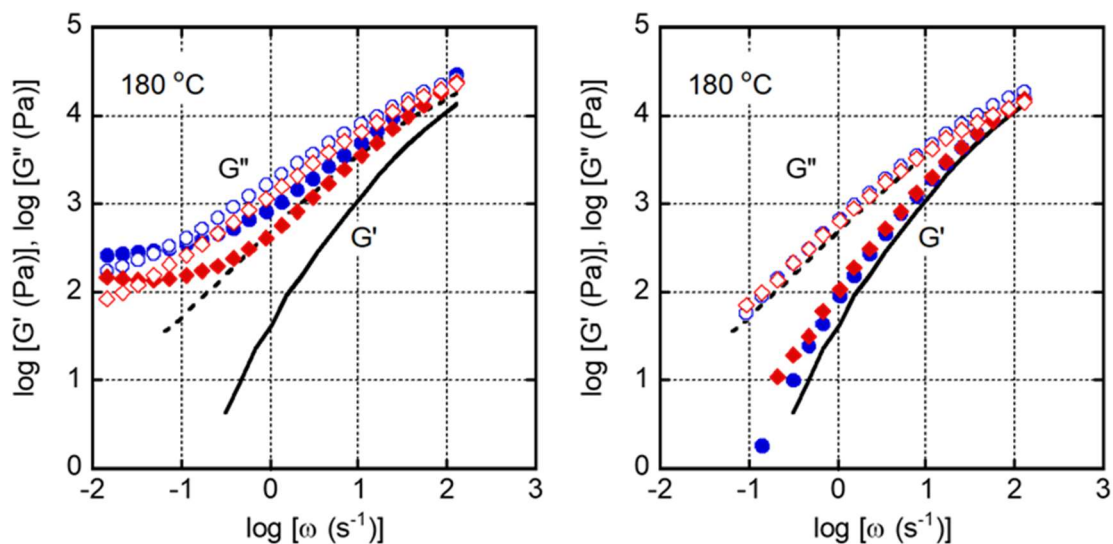


Fig. 3-13 1,3:2,4-ビス-*o*-(4-メチルベンジリデン)-D-ソルビトール (MDBS) を 1.0 wt% (左) および 0.1 wt% (右) 含む試料の 180 °C における貯蔵弾性率 ( $G'$ ; 塗り記号および実線) および損失弾性率 ( $G''$ ; 白抜き記号および点線) の周波数依存性。青はステアリン酸カルシウムおよび赤はステアリン酸リチウム。線は純粋な PP のデータを表す。

Fig. 3-14 に MDBS を 1.0 wt% 添加した試料の  $G'$  および  $G''$  マスターカーブを示す。基準温度は 180 °C である。高周波領域での値を重ね合わせるため、曲線を水平方向にシフトしている。両系とも同じシフトファクターであり、中和剤が流動活性化エネルギーに影響を与えないことが確認された。この活性化エネルギーは約 40 kJ/mol であり、PP の典型的な値であった<sup>22,23</sup>。



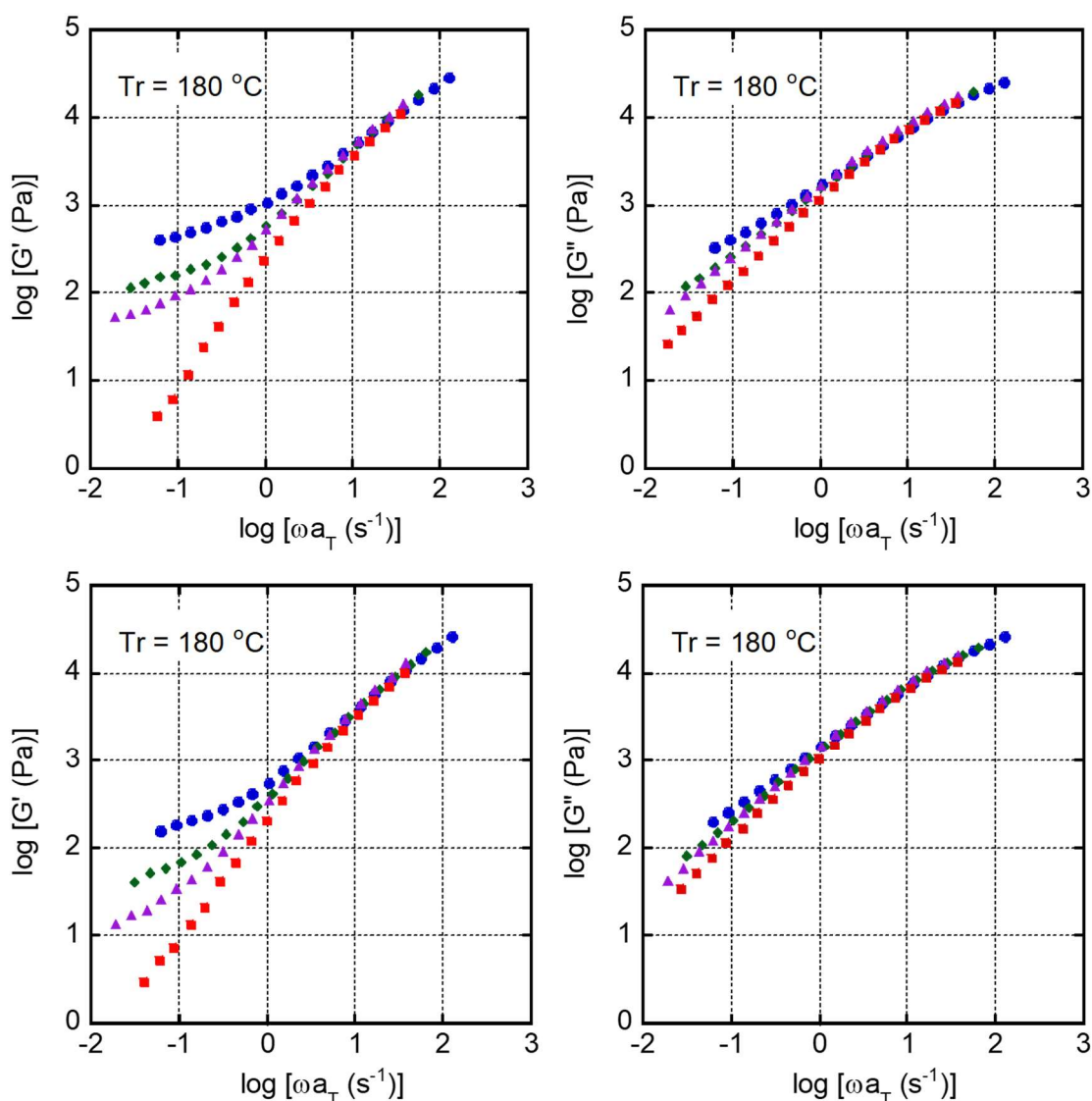


Fig. 3-14 ステアリン酸カルシウム(StCa:上)およびステアリン酸リチウム(StLi:下)を含む試料の基準温度 180 °Cにおける貯蔵弾性率(左)  $G'$  および損失弾性率(右)  $G''$  のマスターカーブ。MDBS 含有量は 1.0 wt% 青:180 °C、緑:200 °C、紫:210 °C、赤:220 °C

低温ではいずれの弾性率も低周波領域で増加しており、MDBS が偏析/結晶化し、その結果ネットワーク構造を形成していることが示唆された。また、この図から、中和剤がこれらの現象に影響を与えることがわかる。MDBS 含有量が 1.0 wt% の場合、210 °C 以下の温度領域で StCa を含む試料の  $G'$  の平坦領域は StLi を含む試料よりも高くなった。

粘弾性特性および DSC の冷却曲線から、StLi は 0.1 wt% の含有量で MDBS の偏析/結晶化を効果的に促進することが示唆された。一方、MDBS の含有量が 1.0 wt% の場合には、StCa がより効果的であることが示唆された。これらの結果は、動的引張弾性率で評価した力学的異方性、および透明性と対応している。詳細なメカニズムはまだ不明であるが、一つの可能性として次のようなことが考えられる。StLi は常に MDBS の偏析/結晶化を促進、StCa は常に MDBS の偏析/結晶化を遅延させる。その結果、MDBS の含有量が多い場合、MDBS のナノファイバーの形成ではなく、MDBS の凝集が起りやすくなる。この凝集体は可視光を散乱させるほど大きいため、PP の透明性の低下や核形成活性の低下をもたらす。MDBS の含有量が少ない試料では、StLi でも凝集はほとんど発生しない。その結果、StLi を含む試料は StCa を含む試料に比べ透明となる。

ポリエチレンテレフタレート (PET) の核剤には、StCa とステアリン酸ナトリウムの両方が使用されている<sup>24)</sup>。この系では、核剤に含まれるカチオンが PET のエステル結合と相互作用して核生成部位となる。MDBS はエステル結合を持たないが、水酸基をはじめとする酸素原子を含んでいる。そのため、金属ステアリン酸塩と相互作用することができる<sup>5,6)</sup>。実際、ソルビトール誘導体は極性化合物と相乗的に作用し、ネットワーク構造を形成する。さらに、水酸基とリチウムカチオンは相互作用が強いことが知られている<sup>14)</sup>。

得られた結果から、以下の結論を得ることができた。MDBS 含有量が少ない場合、StLi を添加した場合には MDBS の偏析・結晶化が早期に起こり、PP の結晶化が促進される。StLi は MDBS 繊維の形成に相乗的に作用するため、この目的のために好ましく使用される。しかし、MDBS 含有量が多い場合には、StCa の方がより効果的に MDBS 繊維を形成するように働く。StLi を含む試料では、特にコア層に多量に存在すると、MDBS が凝集している可能性がある。そのため、光散乱が大きくなる。その結果、StLi を含む試料の透明性は、StCa を含む試料の透明性ほど高くはない。



### 3-4 結言

MDBS を添加した PP の射出成形体の透明性に及ぼす中和剤の影響について検討した。従来の中和剤である StCa の代わりに StLi を添加することにより、MDBS の添加量が少ない場合に透明性が向上することが確認された。この現象は、StLi の添加により、偏析・結晶化による MDBS ファイバーの形成が速やかに起こるためであると考えられる。しかし、MDBS の添加量が増加すると、StLi の利点は失われ、StCa を含む成形体はより良い透明性を示した。射出成形したプレートの分子配向は、動的引張弾性率の異方性によって特徴づけられた。このことから、分子配向の増加により透明性が向上することが示唆された。さらに、PP の結晶化挙動と溶解 PP 中の MDBS ネットワーク形成は、透明性とよく対応していた。

## 参考文献

1. Tsugawa N, Yamaguchi M, *Polymer*, **146**, 242 (2018)
2. Saari R. A, Maeno R, Tsuyuguchi R, Marujiwat W, Phukerd P, Yamaguchi M, *J. Polym. Res.*, **27**, 218 (2020)
3. Saari R. A, Maeno R, Marujiwat W, Nasri M. S, Matsumura K, Yamaguchi M, *Polymer*, **213**, 123193 (2021)
4. Saari R. A, Nasri M. S, Marujiwat W, Maeno R, Yamaguchi M, *Polym. J.*, **53**, 557 (2021)
5. Roy S, Sciont V, Jan S. C, Wesdemiotis C, Pischera A. M, Espe M. P, *Macromolecules*, **44**, 8064 (2011)
6. Dobrzyńska-Mizera M, Dutkiewicz M, Sterzyński T, Laura M, Lorenzo D, *Eur. Polym. J.*, **85**, 62 (2016)
7. 吉田時行, 大垣忠義, 進藤信一, 井出袈裟市, 金属石鹼の性質と応用, 幸書房(1988)
8. <http://nittokaseikogyo.co.jp/products/p01.html>
9. [https://www.merckmillipore.com/JP/ja/product/Parteck-LUB-CST,MDA\\_CHEM-100664](https://www.merckmillipore.com/JP/ja/product/Parteck-LUB-CST,MDA_CHEM-100664)
10. Pasquini N, *Polypropylene Handbook, 2nd Ed.*, Hanser, Munich (2005)
11. 日本化学会, 高分子学会編, 高分子添加剤の新展開, 日刊工業新聞社 (1998)
12. Keane J, Stein R.S, *J. Polym. Sci.*, **20**, 327 (1956)
13. Norris F.H, Stein R.S, *J. Polym. Sci.*, **22**, 87 (1958)
14. Tenma M, Yamaguchi M, *Polym. Eng. Sci.*, **47**, 1441 (2007)
15. <https://www.djklab.com/service/koubunshibussei/510>
16. Yamaguchi M, Miyata H, Tan V, Gogos C. G, *Polymer*, **43**, 5249 (2002)
17. Samuels R, *J. Polym. Sci.*, **A3**, 1741 (1965)
18. Masuko T, Tanaka H, Okajima S, *J. Polym. Sci. A-2*, **8**, 1565 (1970)
19. Russo R, Vittoria V, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 955 (1996)
20. Iwasaki S, Inoue M, Takei Y, Nishikawa R, Yamaguchi M, *Polym. Crystallization*, **4**, e10170 (2021)
21. Tenma M, Mieda N, Takamatsu S, Yamaguchi M, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **46**, 41 (2008)

22. Yamaguchi M, Wagner M. H, *Polymer*, **47**, 3629 (2006).
23. Yamaguchi M, Miyata H, *Macromolecules*, **32**, 5911 (1999)
24. Scheirs J, *In Modern Polyesters; Scheirs, J.; Long, T. E. Eds.*, Wiley, New York, 495 (2005)

## 第 4 章 $\beta$ 晶核剤を添加したポリプロピレンによる多孔質フィルムの調製

### 4-1 緒言

#### 4-1-1 ポリプロピレンの結晶形態

高分子は、低分子と同様に同じ分子構造であっても複数の結晶形態が存在する場合がある。PP についても、分子鎖の最安定状態を考えた場合には、らせん状の形態をとることが知られており、右巻きと左巻きの 2 種類が存在する (Fig. 4-1 参照)<sup>1)</sup>。右巻きと左巻きの分子鎖の配列によって、形成される結晶格子が異なる。さらに、メチル基は上下どちらに位置する場合も考えられるが、分子鎖が集まって配列する際には、同じ向きにメチル基が位置して配列する。PP は、左巻きと右巻きの分子鎖の配列の方法の違いから、 $\alpha$  晶、 $\beta$  晶、 $\gamma$  晶、そして結晶と融体の中間の構造を持つスメクチック晶の 4 種類が知られている<sup>1)</sup>。

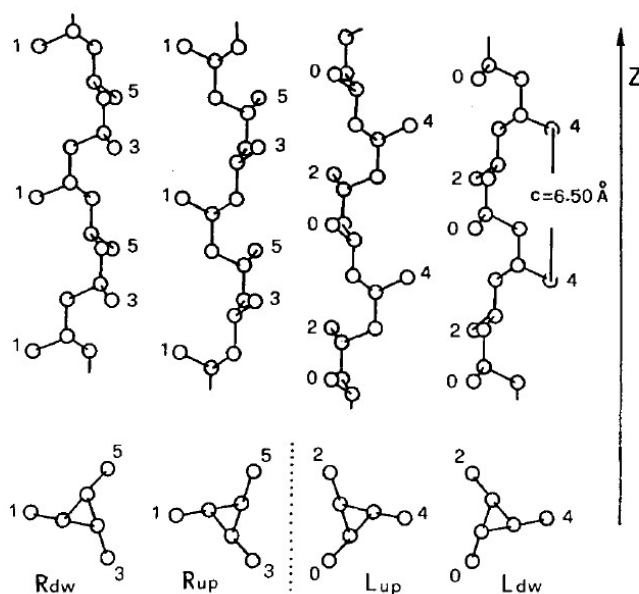


Fig. 4-1 PP の右巻き(R)と左巻き(L)の 3 つの最小エネルギー立体配座<sup>1)</sup>

PP の一般的な結晶構造である  $\alpha$  晶は Fig. 4-2<sup>2)</sup>に示すように、左巻きと右巻きのらせんが交互に配列することで形成される。 $\alpha$  晶は熱力学的に最も安定であり、耐熱性、剛性に優れる。

結晶格子は単斜晶、格子定数はそれぞれ  $a=6.65 \text{ \AA}$ ,  $b=20.96 \text{ \AA}$ ,  $c=6.49 \text{ \AA}$ ,  $\beta=99.3^\circ$ <sup>3)</sup>、密度は  $936 \text{ kg/m}^3$  であり<sup>4)</sup>、PP の結晶形態の中で最も大きい。 $\alpha$  晶の特徴として、球晶中のラメラから娘ラメラと呼ばれる別のラメラが親ラメラに対して垂直に近い  $81^\circ$  にエピタキシャル成長することによって形成されるクロスハッチと呼ばれる構造を示すことが知られている(Fig. 4-3)<sup>2)</sup>。

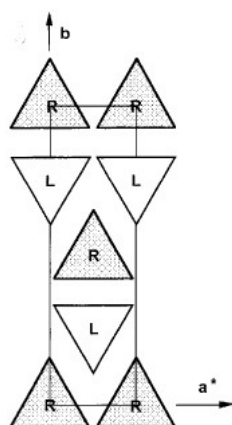


Fig. 4-2  $\alpha$  晶の結晶構造<sup>2)</sup>

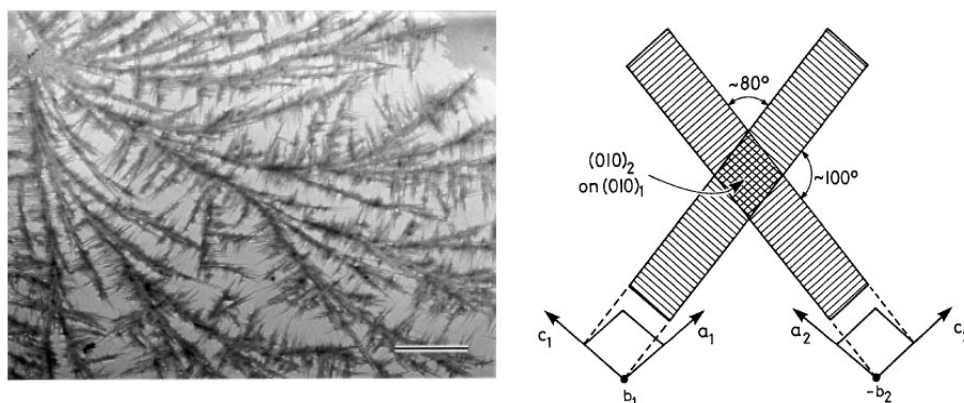


Fig. 4-3 ポリプロピレンの  $\alpha$  晶のクロスハッチ構造<sup>2)</sup>

$\beta$  晶は準安定な相であり、ややいびつな形で分子鎖が配列して結晶格子を形成する(Fig. 4-4)<sup>2)</sup>。 $\beta$  晶は、通常の成形加工条件で得ることは難しく、特定の温度での結晶化や流動場での結晶化、急冷時などに得られる<sup>5)</sup>ほかに、 $\beta$  晶核剤と呼ばれる添加剤を PP に加えて結晶化させることで選択的に得ることができる。 $\beta$  晶の特徴として耐熱性や剛性は  $\alpha$  晶に劣るものの、

耐衝撃性や延性に優れる。結晶格子は三方晶であり、格子定数は、 $a=11.0 \text{ \AA}$ ,  $b=11.0 \text{ \AA}$ ,  $c=6.49 \text{ \AA}$ ,  $\gamma=120^\circ$ <sup>6)</sup>、密度は  $921 \text{ kg/m}^3$  であり<sup>4)</sup>、 $\alpha$  晶より低い。

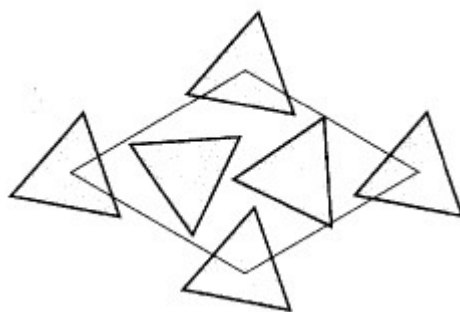


Fig. 4-4  $\beta$  晶の結晶格子<sup>2)</sup>

$\beta$  晶核剤としては、顔料である キナクリドン が有名であり、ピメリン酸 とステアリン酸カルシウムとの組み合わせなどの 2 成分による  $\beta$  晶核剤<sup>7)</sup>、さらには N,N'-ジシクロヘキシル-2,6-ナフタレンジカルボキサミド<sup>8-14)</sup>などが広く用いられている。 $\alpha$  晶と  $\beta$  晶のどちらが生成するかは、それぞれの結晶生成速度によって決まる。そのため、 $\beta$  晶が優先的に生成する温度は限定されており、 $125\sim 135 \text{ }^\circ\text{C}$  の範囲であることが知られている<sup>5)</sup>。

## 4-1-2 結晶形態と力学特性の関係

PPの力学特性は結晶形態により大きく異なる。PPの $\alpha$ 晶と $\beta$ 晶の力学特性について報告されている材料強度を Table 4-1 に示す<sup>5)</sup>。 $\alpha$ 晶は降伏強度が大きく、剛性に優れる一方で、比較的破断ひずみは小さい。一方、 $\beta$ 晶は破断ひずみが大きく高い延性を示す。

Table 4-1  $\alpha$  晶 PP と  $\beta$  晶 PP の室温における引張特性<sup>5)</sup>

Property	Unit	$\alpha$ -iPP	$\beta$ -iPP
<i>E</i> -modulus ( <i>E</i> )	GPa	2.0	1.8
Yield stress ( $\sigma_y$ )	MPa	36.5	29.5
Elongation at yield ( $\epsilon_y$ )	%	~12	~7
Necking stress ( $\sigma_n$ )	MPa	27.5	28
Elongation at necking ( $\epsilon_n$ )	%	~22	—
Tensile strength ( $\sigma_t$ )	MPa	39.5	44.0
Elongation at break ( $\epsilon_t$ )	%	~420	~480

さらに、 $\beta$  晶 PP は、延伸によって破壊するまでのエネルギーが  $\alpha$  晶より大きく、靱性に優れている<sup>15)</sup>。さらに、 $\beta$  晶の方が耐衝撃強度に優れ、破壊エネルギーが大きいことが知られている<sup>5)</sup>。 $\beta$  晶が耐衝撃性に優れる理由として、変形による  $\alpha$  晶への転移が挙げられる<sup>15,16)</sup>。転移の際に必要なエネルギー吸収が高靱性化に寄与しているのである。Fig. 4-5 に示差走査型熱量計 (DSC) によ  $\beta$  晶 PP の延伸試料の各変形部における融点測定結果を示す<sup>16)</sup>。試験片の未変形部分では、一般的な  $\beta$  晶 PP の融点である 150 °C 付近に融解熱ピークが観測されるが、変形部分では、 $\alpha$  晶 PP の融点である 165 °C 付近に融解熱ピークがシフトしていることが確認できる。

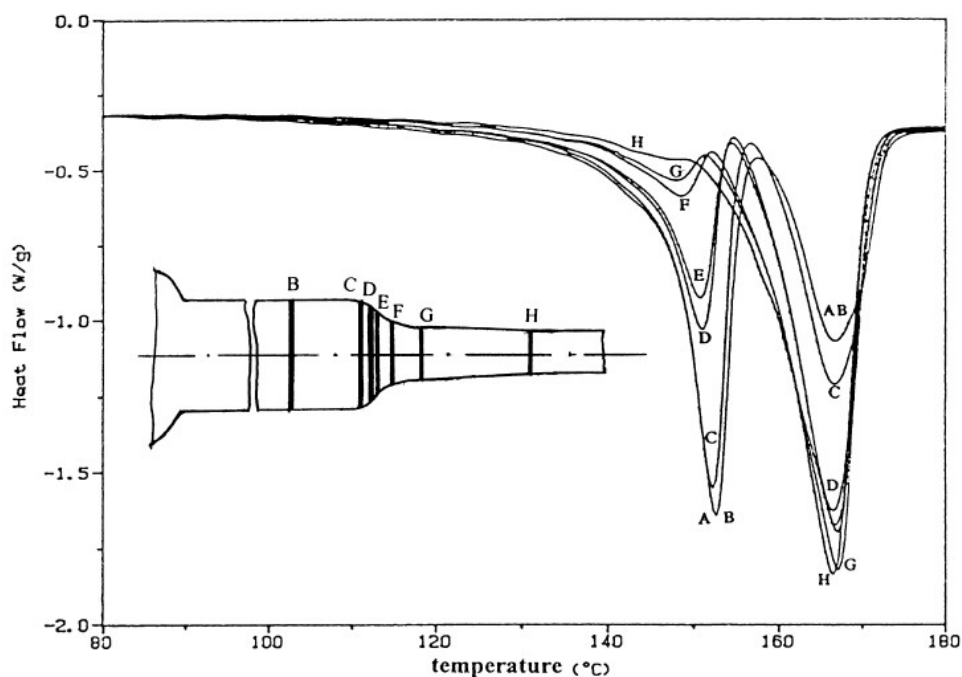


Fig. 4-5 伸長した  $\beta$  晶 PP の試験片の各部の DSC 曲線<sup>16)</sup>

#### 4-1-3 $\beta$ 晶核剤と構造制御

本研究室では、広く産業的に使われている  $\beta$  晶核剤である N,N'-ジシクロヘキシル-2,6-ナフタレンジカルボキサミドを用いて分子配向を制御した  $\beta$  晶 PP の新規材料を提案してきた<sup>10,12,17-19)</sup>。

N,N'-ジシクロヘキシル-2,6-ナフタレンジカルボキサミドの特徴として、PP と熔融混合する際に溶解温度以上に設定することで、球状であった核剤粒子が一度完全に溶解したのちに、冷却過程において針状結晶を形成することが挙げられる(Fig. 4-6)<sup>10)</sup>。針状結晶の表面から PP ラメラがエピタキシャル成長し、ラメラ晶およびラメラ晶中の分子鎖が針状結晶の長軸方向に対して垂直方向になるように  $\beta$  晶の PP 結晶を形成させる(Fig. 4-7)。



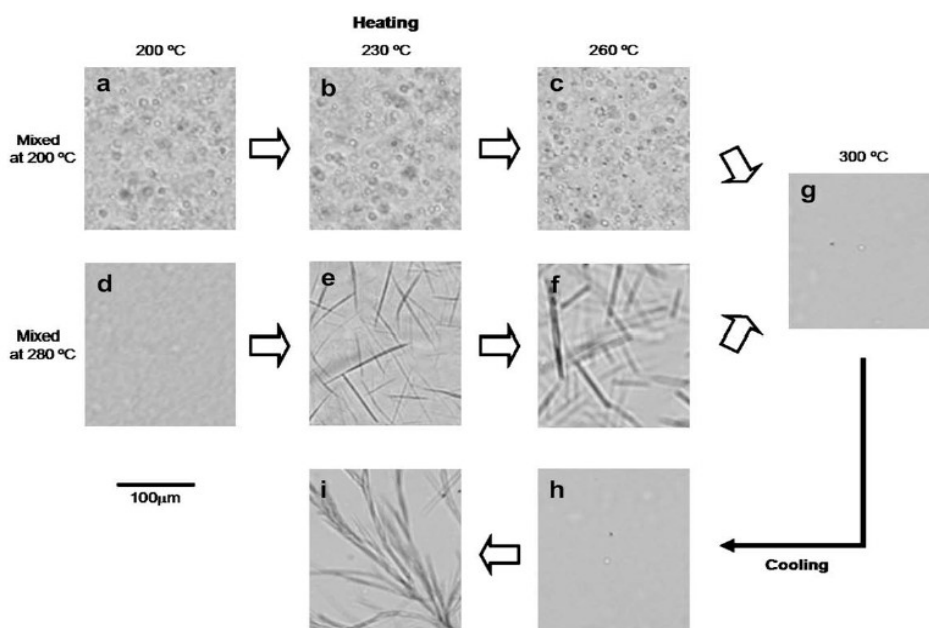


Fig. 4-6 0.2 wt% の核剤を含む iPP の各温度における光学顕微鏡写真。(a) - (c) は 200 °C で混合, (d) - (i) は 280 °C で混合: (a) - (g) は 5 °C/min で加熱処理, (g) - (i) は 5 °C/min で冷却処理<sup>10)</sup>

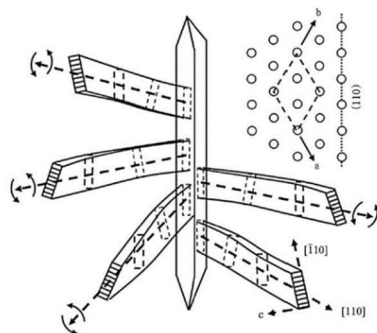


Fig. 4-7 N,N'-ジシクロヘキシル-2,6-ナフタレンジカルボキサミドの針状結晶からの  $\beta$  晶 PP の結晶化機構<sup>10)</sup>

次に熔融樹脂の流動が存在する射出成形での針状結晶による分子配向制御について説明する。ゲートより金型中に流れ込んだ熔融樹脂の流動により、樹脂中に含まれる針状結晶は流動方向 (Machine Direction, MD) に長軸を向けて配向する。この状態で冷却が開始され、

スキン層では、金型との接触による急冷と強い流体力学的せん断応力によって、分子鎖は核剤の存在とは関係なく通常の射出成形体と同様に、流動方向に配向する。しかし、コア層では比較的ゆっくりと冷却が進み、流動方向に配向した針状核剤表面から流動方向と垂直方向 (Transversal Direction, TD) にラメラが成長することによって、分子鎖が流動方向と垂直に配向した状態となる。すなわち、押出成形時に N,N'-ジシクロヘキシル-2,6-ナフタレンジカルボキサミドを溶解し針状結晶を形成したコンパウンドを作成し、射出成形時に針状結晶が溶解しない温度で成形することで、スキン層は流動方向、コア層は流動方向と垂直方向に配向したベニヤ板のような構造を形成することが報告されている<sup>19)</sup>。

針状結晶の  $\beta$  晶核剤は押出フィルム成形にも応用可能である。押出流れによるせん断応力によって針状結晶は流動方向に配向する。この状態でチルロールとの接触により PP の結晶化が生じると、通常押出成形体と異なり、分子鎖が TD 配向した成形シートが得られる (Fig. 4-8)<sup>18)</sup>。もちろん力学的異方性は全く異なるフィルムとなる。

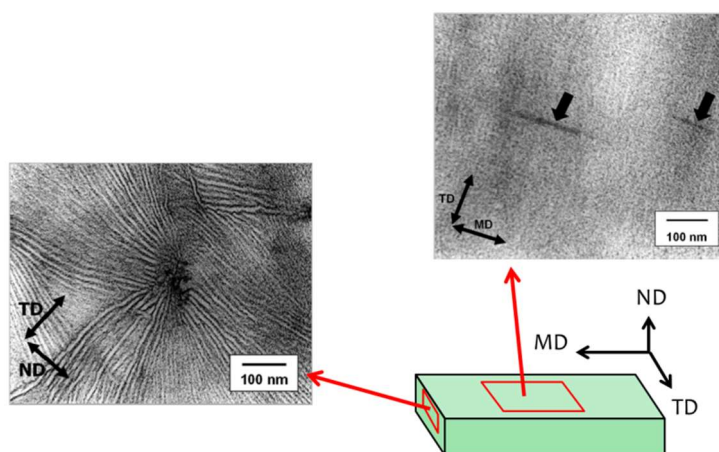


Fig. 4-8 N,N'-ジシクロヘキシル-2,6-ナフタレンジカルボキサミドを含む PP の MD-TD 面および TD-ND 面における透過電子顕微鏡観察像<sup>18)</sup>

#### 4-1-4 延伸条件の影響

高分子材料は延伸することによって未延伸試料とは異なる物性を示すことが知られている。例えば、PP では延伸することによってガスバリア性の制御<sup>20)</sup>、力学的異方性の制御<sup>21-23)</sup>、多孔形成<sup>24-26)</sup>などが可能であり、機能性材料の製造に用いられている。

一般的に二軸延伸機により延伸フィルムの製造が行われている。工業的には一方向ずつ延伸を行う逐次延伸が用いられることが多い。逐次延伸とは延伸を二回に分けて実施する製法である。例えば多孔質フィルムを製造する際には、はじめの延伸で特定方向に分子の配向状態をそろえ、次の延伸で分子配向方向に対して垂直に延伸することでラメラの分離を促進し、多孔を効率的に形成させている<sup>27)</sup>。一方、近年は製造時間の短縮や設備が小さくてすむことから同時延伸も注目されている<sup>28)</sup>。

延伸によってどのような変形挙動を示すかは、延伸対象がどのような高次構造を形成しているかによって大きく異なる。分子配向だけではなく、結晶化度や球晶サイズも力学物性に影響を与える。結晶化度は成形後の熱処理によって異なることや、温度によって分子の運動性が異なることから推察されるように、加工時の温度や変形速度が変形挙動に影響を及ぼす。

#### 4-1-5 N,N'-ジシクロヘキシル-2,6-ナフタレンジカルボキサミドを添加したシートの延伸

N,N'-ジシクロヘキシル-2,6-ナフタレンジカルボキサミドは溶解型核剤である<sup>10)</sup>。溶解型核剤は、熔融 PP 中に溶解し析出時には数 10 nm サイズとなる。それに対して、非溶解型核剤は結晶サイズが  $\mu\text{m}$  オーダー程度までしか細かくできず、たとえフィルム製造時に分散できたとしても欠点として問題となる大粒子を完全には除去できない。

N,N'-ジシクロヘキシル-2,6-ナフタレンジカルボキサミドは、熔融 PP 中に溶解した後、比較的せん断速度の低い押出成形に用いることにより、流体力学的な相互作用で結晶核剤が流動方向に配向し、結果として PP 分子鎖は流れと TD 方向に配向する。TD 方向に分子配向した押出フィルムでは、変形挙動に顕著な異方性が観測される。すなわち、MD 方向に延伸するとクレイズ形成が優先的に進行し数多くのボイドが発生するのに対し、TD 方向に延伸すると

せん断降伏が優先的に進行する (Fig. 4-9)<sup>18)</sup>。また、どちらの変形においても、塑性変形を生じることで  $\beta$  晶から  $\alpha$  晶への結晶/結晶転移が生じる<sup>18,29-32)</sup>。もちろん新たに生成した  $\alpha$  晶では PP 分子鎖は延伸方向に配向している。また、MD 延伸時のボイドは PP 分子鎖の配向状態が急激に変化する地点で形成されており、結晶核剤周辺が起点となりやすいことがわかっている<sup>31,33)</sup>。さらに、MD 延伸する際に、幅方向を固定しておくことでボイドが安定的に成長することから、多孔質フィルムとしての応用が期待されている。なお、幅方向の固定は平面伸長モードであり、二軸伸長の範疇に入る。

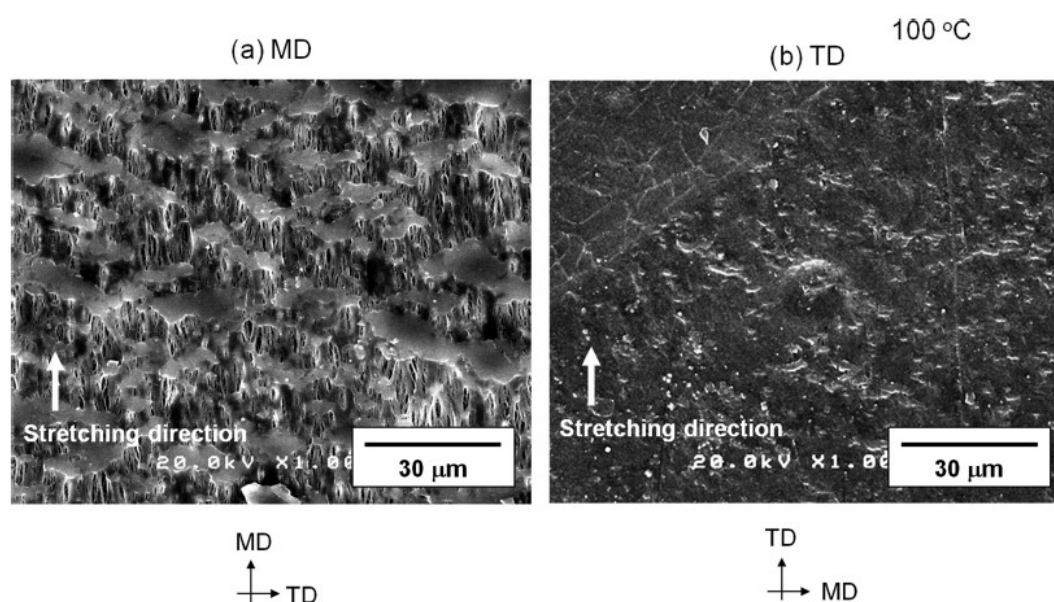


Fig. 4-9 100 °Cで一定幅に延伸した試料の走査型電子顕微鏡写真;(a) MD 延伸、(b) TD 延伸。ひずみは 300 %、延伸速度は  $0.002 \text{ s}^{-1}$ <sup>18)</sup>

#### 4-1-6 目的

一般的に多孔質フィルムを得るためには、本来、二軸延伸が適しているはずであるが、この材料を用いて行った検討例は、我々の知る限り報告されていない。特に、上述のように異方性が強い試験片の場合、二軸の同時伸長と逐次伸長では、最終的な形状が同じとなる場合であってもボイド形成に違いが生じる可能性がある。そこで二軸延伸機を用いて種々のモードで延伸し、延伸方法とボイド形成の関係を明らかにすることを目的として本研究を実施した。得られた結果に基づいて多孔質フィルムを調製するために最適となる延伸方法を提示する。

## 4-2 実験

### 4-2-1 試料

樹脂はアイソタクチックポリプロピレン(PP;PM600A;サンアロマー株式会社)を用いた。数平均分子量(Mn)は 63,000、重量平均分子量(Mw)は 360,000、メソペンタッド分率は 96%である。また、流動性の指標となるメルトフローレート(MFR)は、7.5 g/10 min (230 °C、 2.16 kg 荷重)である。結晶核剤として  $\beta$  晶を選択的に形成する N,N'-ジシクロヘキシル-2,6-ナフタレンジカルボキサミド(エヌジェスター<sup>®</sup> NU-100;新日本理化株式会社)を用いた。以下、NU-100 と表記する。

### 4-2-2 試料作製

PP に NU-100 を 0.1 wt%、熱安定剤としてトリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト(Irgafos 168; BASF SE.)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)(Irganox 1010; BASF SE.)、酸中和剤としてステアリン酸カルシウム(CaSt; 日東化成工業株式会社)を各 0.05 wt%加えてドライブレンドを行い、混練装置には、ニーディングゾーンを有する共回転二軸押出機(KZW15TW-45MG-NH; 株式会社テクノベル)を使用した。スクリーアの直径は 15 mm で、長径比は 45 であった。スクリーア回転数は 250 rpm で、計量供給機を用いて吐出量を 3.0 kg/h に制御した。また、PP 中に NU-100 を完全に溶解させるため、混練温度は 260 °Cとした。押出機から押し出したストランドは水槽中にて冷却固化し、ペレタイザーによりペレット形状にした。

T ダイを取り付けた 25 mm 一軸押出成形機(SZW25GT-28VG-STD; 株式会社テクノベル)に押出機で作成したペレットを投入し、シート成形を行った。スクリーア回転数は 25 rpm とした。押出機に取り付けたダイの幅は 300 mm、リップ厚みは 1.0 mm、ダイからチル(冷却)ロールまでの距離(エアーギャップ)は 1 cm とした。ダイの温度は 2 種類設定し 200°C または 260°C とした。チルロール(直径 250 mm)は 120 °Cに設定し、シート厚みが 200  $\mu$ m となるように 0.60 m/min の速さでシートの引き取りを行った。

成形体の変形挙動を調べるために、二軸延伸機(IMC11A9; 株式会社井元製作所)を用いて延伸を行った。50 mm  $\times$  50 mm のサイズに押出シートを切り出し、各種温度で延伸を行った。

チャック間距離はいずれの方向にも 35 mm である。また、延伸速度は 4.8 mm/min (初期の歪速度  $2.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) とした。サンプル幅を一方だけ固定した MD または TD 方向への一軸延伸 (平面伸長モード)、サンプルを MD および TD 方向への同時二軸延伸、さらに、MD、TD 方向を順に延伸する逐次二軸延伸をそれぞれ実施した。延伸比は、一軸延伸の場合は 2, 3, 4 倍、同時および逐次延伸は各方向に 2 倍とした。

### 4-2-3 測定

#### (1) X 線回折測定

1900×1900 ピクセルのイメージングプレートを取り付けた X 線回折装置 (R-Axis II c; 株式会社リガク) を用いて、透過法によって二次元広角 X 線回折像を得た。X 線源として  $\text{CuK}\alpha$  を使い、管電流は 100 mA、管電圧は 40 kV とした。測定に用いたサンプルは、PP シートを約  $10 \text{ mm} \times 0.6 \text{ mm}$  に切り出し、厚さが 0.6 mm になるようトルエンとポリスチレンの溶液を用い、積層し貼り合わせた。試料とイメージングプレートは 10 cm 離して 7 分間の照射を行った。また、押出シートにおける PP の分子配向を三次元的に解析するため、MD-TD 面 (TV : through view)、MD-ND 面 (EV : edge view) および、TD-ND 面 (DV : end view) の 3 方向から X 線を照射した<sup>10)</sup>。

#### (2) 動的引張弾性率測定

動的引張弾性率の温度依存性を強制振動型動的粘弾性測定装置 (Rheogel-E4000-DVE; 株式会社 UBM) を用いて測定した。測定条件は周波数 10 Hz、 $-100 \sim 165 \text{ }^\circ\text{C}$  の温度範囲を  $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  で昇温した。測定サンプルには約  $5 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$  に切り出したシートを用いた。なお、MD、TD それぞれの方向に振動変形を与えて測定を行った。

(3) 走査型電子顕微鏡観察

変形挙動の観察は、走査型電子顕微鏡 (SEM; S-3400N; 株式会社日立製作所製) を用いた。加速電圧は 20 kV にて行った。また、イオン蒸着装置 (E1010; 株式会社日立製作所) によって試料を 80 秒間 Pt/Pd 合金による蒸着を行い、導電性を付与した後に観察を行った。

(4) 超音波伝播挙動測定

振動数 11 MHz の超音波発生装置 (5055R; Panametrics) により発生させ、試験片に接触した 2 つのトランスデューサ間の超音波伝播挙動を評価した。オシロスコープ (TDS210; Tektronix) を用いて信号を検出した。式(4-1)及び式(4-2)により伝播距離  $L_u$  と伝播時間  $t$  から音速  $v$  を、音波の初期振幅  $A_0$  と試験片通過後の振幅  $A$  から減衰係数  $\alpha_u$  をそれぞれ求めた。測定の詳細は別に記載している<sup>34)</sup>。

$$v = L_u / t \quad (4-1)$$

$$\alpha_u = -1/L_u \ln \frac{A}{A_0} \quad (4-2)$$



### 4-3 結果と考察

#### 4-3-1 押出シートの結晶構造

本章では押出成形を 200 °C または 260 °C で行っている。これまでの検討により、200 °C で作成したシートでは、NU-100 の針状結晶が MD 配向し、PP 分子鎖は TD 配向することがわかっている<sup>10,12,13,35</sup>)。また、NU-100 が PP に溶解する 260 °C で成形した場合、作成した押出シートに  $\beta$  晶は形成されるが、PP 分子鎖はほぼ無配向となる。NU-100 の針状結晶が十分に成長する前に PP の結晶化が進行するためである<sup>11</sup>)。本章においても同様の構造が得られていることを確認するため、押出シートの構造解析を実施した。

Fig. 4-10 に広角 X 線回折像を示す。260 °C で成形されたシートには、 $\beta$  晶に起因する二つの強い回折リングが観測されている。小角側(16.1°)は (110) 面、広角側(21.1°)は (111) 面の回折である。また、一番内側の弱い回折リングは  $\alpha$  晶の (110) 面に起因する。いずれも、TV、EV、および、DV において特定の方向に強いピークが検出されていない。このことから、 $\alpha$  晶、および、 $\beta$  晶は無配向であることがわかる。

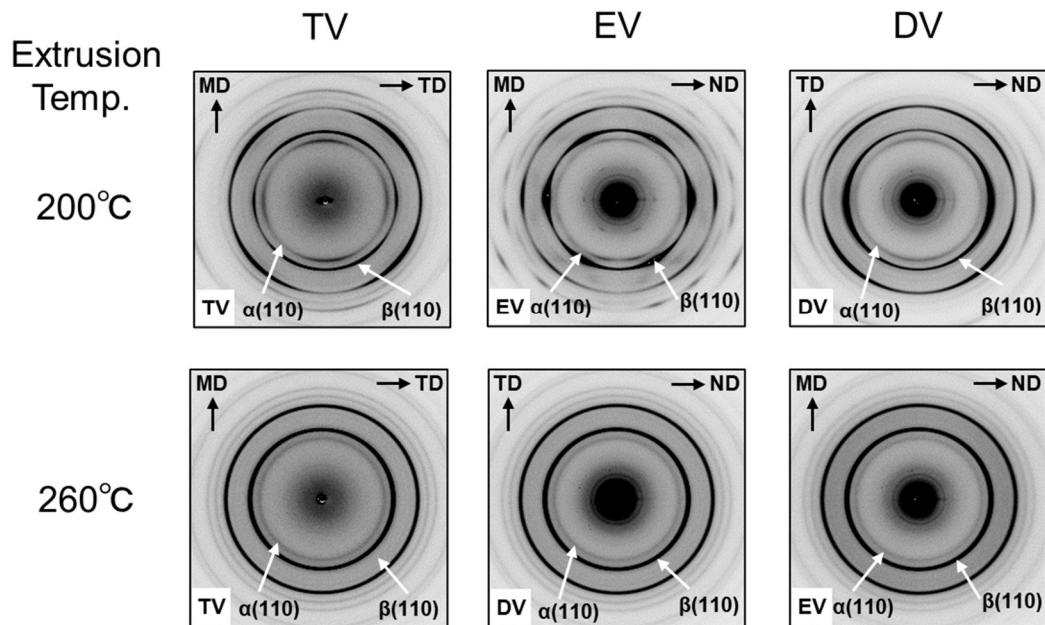


Fig. 4-10 (上)200 °C、(下)260 °Cで押し出されたシートの(左)TV、(中央)EV、(右)DV  
の 2D-WAXD プロファイル

一方、200 °Cで成形されたシートでは、強い回折ピークが特定の方位角に観測されており、分子配向が進んでいることがわかる。特に、同じような回折像が TV と EV では観測されているが、EV の方が TV よりも明瞭に配向が進んでいることがわかる。X 線回折像と分子配向の関係は既報<sup>10)</sup>に詳細を記している。本結果は、TD 方向に  $\beta$  晶の分子鎖が強く配向していることを示唆する。なお、前報<sup>35)</sup>では、透過電子顕微鏡によりラメラの多くが ND 方向(すなわち、分子鎖は TD 方向)に成長していることを確認している。このように TD と ND で結晶成長方向が異なる現象は、ダイ吐出後に冷却ロールで圧縮応力を受けるために生じる。MD 方向とは垂直であるものの、分子鎖は ND よりも TD 方向へ圧縮応力により配向するのである。その結果として、TV と EV 像に違いが観測される。Fig. 4-11 に分子配向の模式図を記載する。また、押出シートには  $\alpha$  晶も観測されているが、 $\alpha$  晶の分子鎖は MD 方向へ一般的な成形体と同様に配向している。なお、 $\alpha$  晶の (110) 面は、TV や EV において、赤道方向のみならず極方向にも強い回折が観測されているが、これは  $\alpha$  晶特有のクロスハッチ構造に起因している。

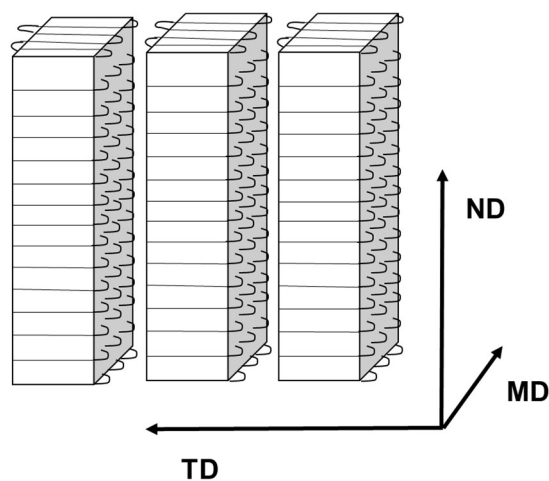


Fig. 4-11 200 °Cで押し出されたシートの PP ラメラの模式図

Fig. 4-10 の 2D-WAXD プロファイルから  $2\theta$  プロファイルを作成し、それをピーク分離して結晶化度を算出した。三方向からの回折プロファイルを平均した値を Table 4-1 に示す。どちらのシートにおいても  $\alpha$  晶より  $\beta$  晶分率の方が高い。

Table 4-1 200 °Cと 260 °Cで押し出されたシートの TV、EV、DV の WAXD プロファイルから算出した  $\alpha$  晶、 $\beta$  晶、非晶質領域の平均分率

Sheets	$\alpha$ -form (%)	$\beta$ -form (%)	Amorphous (%)
Extruded at 200 °C	23	39	38
Extruded at 260 °C	19	43	38

Fig. 4-12 に各シートの動力学特性を示す。260 °Cで成形のシートは異方性に乏しく WAXD の結果と対応する。一方、200 °Cで成形のシートでは異方性が顕著であり、ガラス転移温度以上の温度領域で MD 方向の弾性率がかなり高いことがわかる。200 °C成形の場合、PP の結晶分子鎖は TD 配向性が強いが、タイ分子はむしろ MD 方向に発達しており<sup>12)</sup>、それが影響していると考えられる。また、100 °Cを超えるとどちらの試験片も緩やかな  $\alpha$  分散が観測される。 $\alpha$  分散には、結晶粒界の滑りや微結晶の回転運動に起因する運動と、結晶格子間の熱膨張により生じる運動が知られている。前者は熱成形試験片で観測されやすく、後者は単結晶マツで顕在化しやすいことから前者の機構と考えられる<sup>37,38)</sup>。また、260 °C成形のシートでは MD 方向の測定において -40 ~ -80 °C に緩やかな緩和が観測される。Wada らが非晶域の局所運動と指摘した温度域であるが<sup>39)</sup>、なぜ本試料の MD にのみ観測されたのかは不明である。

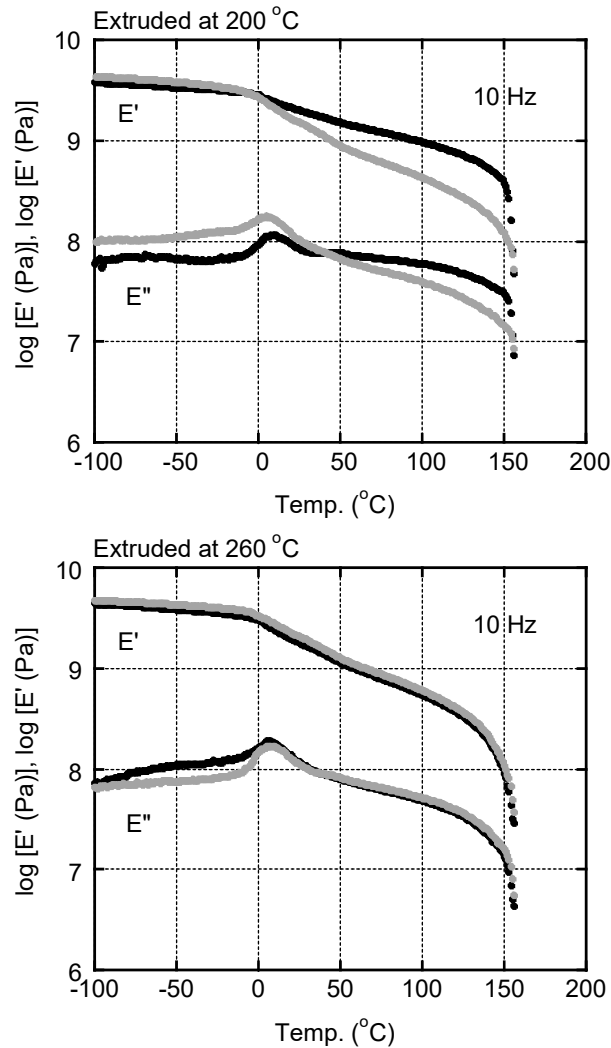


Fig. 4-12 (上)200 °C、(下)260 °Cで押出したシートの10Hzにおける動的引張弾性率の温度依存性。振動歪みの方向は、(黒)MD、(グレー)TDと一致

#### 4-3-2 多孔質フィルムの調製

ボイド発生が最適となる延伸温度を調べるため、さまざまな温度で一軸延伸(幅固定の延伸)を実施した。サンプルには200 °Cで成形したシートを用いた。MD方向に4倍まで延伸したサンプルの外観をFig. 4-13に示す。なお、延伸温度が50 °C以下ではシートが裂けるために延伸を実施できなかった。ほとんどのサンプルにおいて、ボイド形成に伴う白化が生じている。写真に示すように100 °Cで延伸した場合、最も白化が進む。また、130 °C以上ではやや透明な

サンプルとなる。この理由は、せん断降伏が  $\alpha$  分散より高い温度域では容易に生じるためと考えられる。

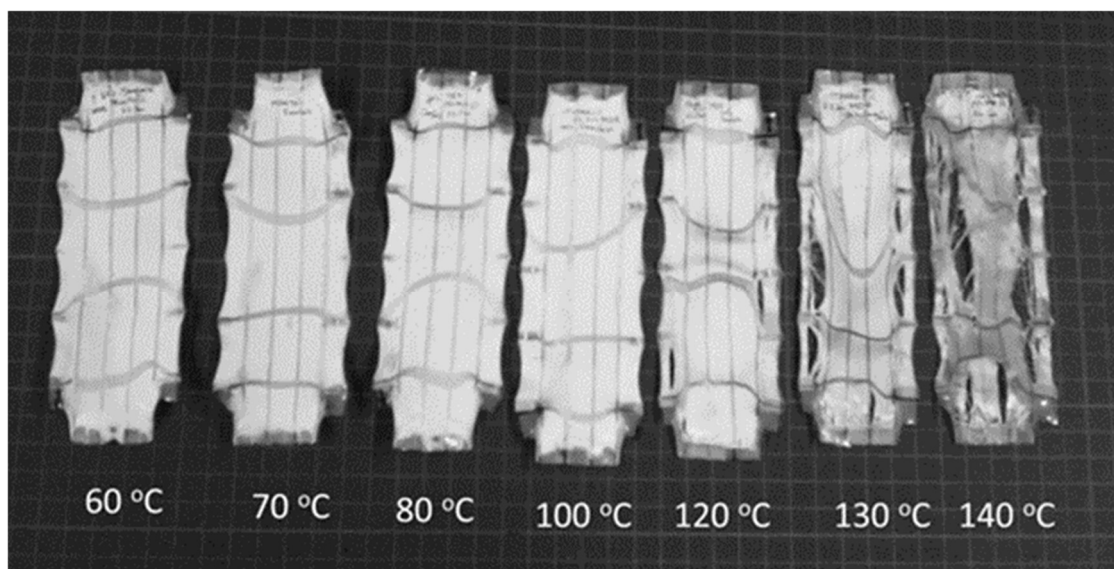


Fig. 4-13 各温度で MD 延伸 (延伸倍率 4 倍) した後のサンプル写真

延伸サンプル表面の SEM 像を Fig. 4-14 に示す。微細な空隙が 100 °C で延伸した試料には数多く形成されていることがわかる。なお、TD 延伸を同じ試料を用いて行ったところ、ボイドの形成は 60 °C から 140 °C のいずれの温度域でもほとんど観測されていない。後述するが、せん断降伏による塑性変形が優先的に進行することに起因している。

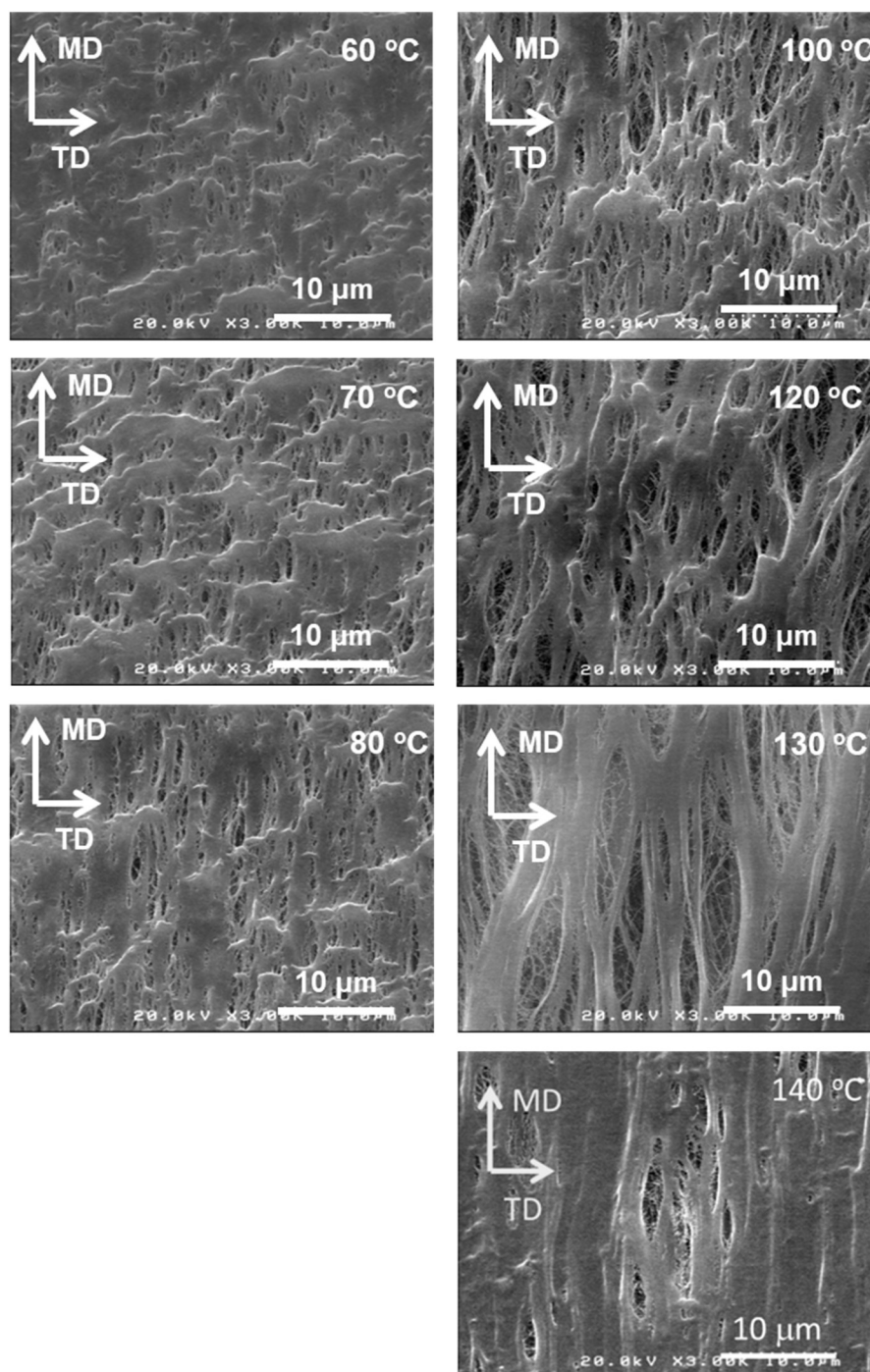


Fig. 4-14 各温度で MD 延伸(延伸比 4)した後のサンプルの SEM 写真

以上の結果より、延伸温度は 100 °C に固定し、200 °C または 260 °C で押出成形したシートを用いて、各種条件で延伸を行った。

まずは前述と同様、押出シートの幅を固定し一軸延伸を行った。MD 延伸では 200 °C で成形したシートは、延伸直後から白化が顕著に観察される。4 倍延伸した試料の SEM 像は Fig. 4-14 に示したが、多くの空隙が 2 倍延伸でも観測されている (Fig. 4-15 左)。ただし、SEM 像からは、ポイドとフィブリルからなる帯状の領域と、平坦な領域に明瞭に分かれている。TD 方向にそれぞれの領域が連続的に存在していることがわかる。延伸倍率が低いと平坦な領域に富む。

一方、260 °C で成形したシートを MD 方向に 4 倍延伸しても比較的透明であった。SEM 観察においても、ほとんど空隙が観測されない (Fig. 4-15 右)。これは 200 °C で成形したシートを TD 延伸した場合と同じ挙動であり、クレイズ形成よりもせん断降伏が主として生じていることを示唆している。

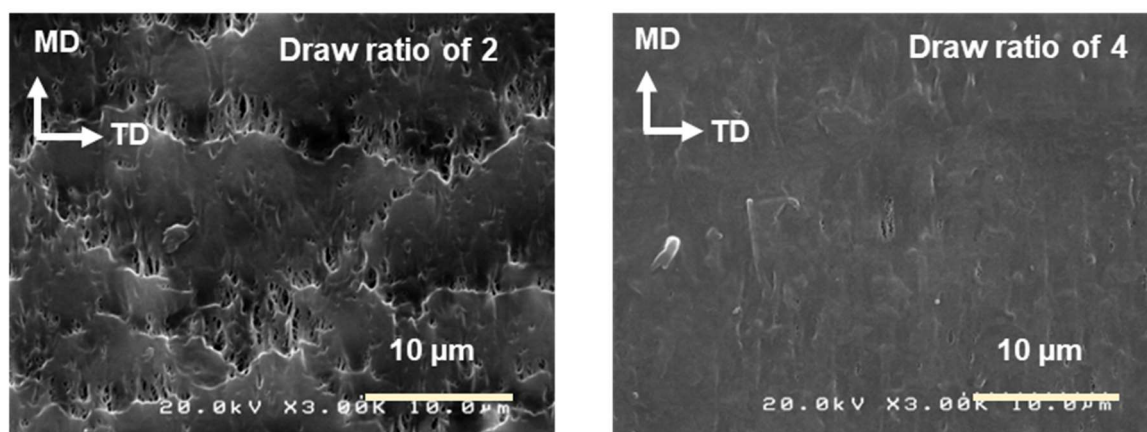


Fig. 4-15 MD 延伸後のサンプルの SEM 写真。押出温度は(左)200°C、(右)260°C。延伸倍率は写真に記載

MD 方向に 4 倍まで延伸した試験片の広角 X 線回折像を Fig. 4-16 に示す。 $\alpha$  晶分率は MD 延伸により増加している。また、TV、EV 像では  $\alpha$  晶の (110) 面が強い回折を赤道に生じており、MD 方向に  $\alpha$  晶の分子鎖は配向していることがわかる。一方、 $\beta$  晶の分子鎖はシート成形時に与えられた TD 配向を保っている。

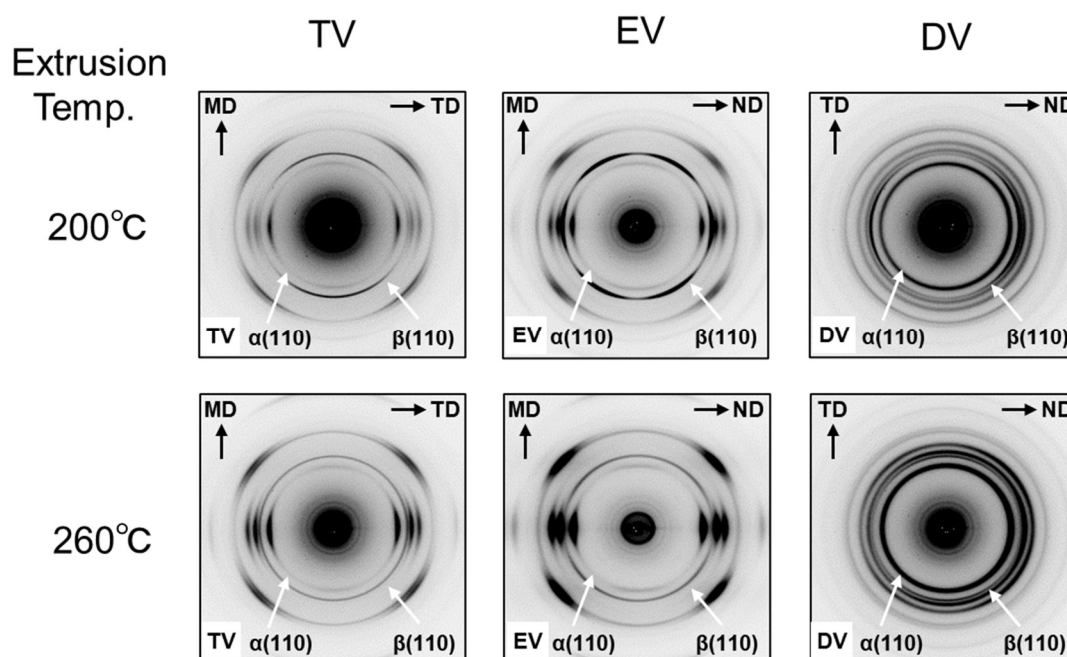


Fig. 4-16 (上)200 °C、(下)260 °Cで押し出した試料の(左)TV、(中央)EV、(右)DVにおける MD 延伸(延伸比 4)後の 2D-WAXD プロファイル

延伸フィルムにおける各結晶相分率の平均値を Table 4-1 と同様の方法で、TV、EV、DV の 3 方向から入射した X 線回折像を用いて求めた。結果を Table 4-2 に記す。なお、Table 4-2 には後述する等二軸延伸の結果も併せて記載している。表中の一軸延伸の MD 延伸と TD 延伸に着目すると、260 °C で成形したシートの一軸延伸で  $\beta$  晶から  $\alpha$  晶への結晶転移が顕在化していることがわかる。なお、MD 延伸、TD 延伸いずれの方向においてもほぼ同じ結果が得られている。これは延伸前のシートが等方的であるため当然予想される結果である。一方、200 °C で成形したシートの一軸延伸では、MD 延伸で  $\beta$  晶分率の低下が特に少ない。ボイド形成による実質的なひずみの低減により、PP のせん断降伏の程度を低減していると推測される。この領域ではほとんど塑性変形を生じていない。また、TD 延伸の場合には、MD 延伸と異なり 260 °C 成形シートとほぼ同じ結果となっている。



Table 4-2 延伸後の試料の TV, EV, DV の WAXD プロファイルから算出した  $\alpha$  晶、 $\beta$  晶、非晶質領域の平均分率

Sheets	Stretching Mode	$\alpha$ -form (%)	$\beta$ -form (%)	Amorphous (%)
Extruded at 200 °C	MD stretching (Draw ratio 4)	45	28	27
	TD stretching (Draw ratio 4)	57	12	31
	Simultaneous stretching (2 x 2)	36	29	35
	MD – TD Sequential stretching (2 x 2)	32	33	35
Extruded at 260 °C	MD stretching (Draw ratio 4)	51	15	34
	TD stretching (Draw ratio 4)	54	15	31
	Simultaneous stretching (2 x 2)	37	25	38

以上の結果より、Fig. 4-15 の SEM 像を考察すると、平坦な領域は TD に配向しており、 $\beta$  晶に富んでいると考えられる。また、フィブリル部分は  $\alpha$  晶に富み、MD 配向していると考えられる。帯状にいずれの領域も存在し、それが連続的に TD 方向に存在している。これは MD 方向へクレイズが進みにくいことを示唆している。成形したシート中の PP 分子鎖が TD 配向しているために本現象が生じると推測される。なお、一旦発生したボイドは、延伸方向に隣接するボイドが成長する際に一体化することが最近の研究より明らかにされている<sup>34)</sup>。そのため、MD 方向へのみの大きな変形はボイドを数多く形成するという点では好ましくない可能性がある。

MD 方向および TD 方向の 2 方向に同時二軸延伸したサンプルの SEM 像を Fig. 4-17 に示す。各方向に 2 倍延伸しているため、延伸後の面積は 4 倍となっている。これは幅固定の

一軸延伸の4倍延伸と同じ面積である。200 °Cで成形したシートは、延伸後にボイドが形成されているものの、その数は、幅固定でMD方向に4倍の一軸延伸したサンプルと比較するとかなり少ない。一方、260 °Cで成形したシートではボイドが殆ど形成されていない。これは優先的にせん断降伏が進んでいることを示唆している。

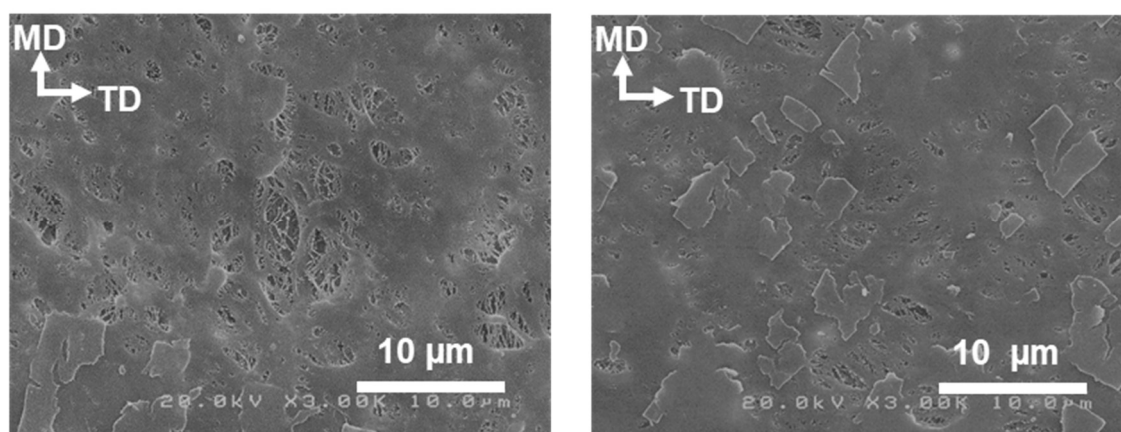


Fig. 4-17 同時延伸サンプル(2×2)のSEM写真。押出温度は(左)200 °C、(右)260 °C

同時二軸延伸したサンプルの広角X線回折像を Fig. 4-18 に示す。変形によって生じた $\alpha$  晶の回折ピークに着目した。MD-TD 面に入射したTV像ではほぼ同心円となっているが、EV、DV像ではそれぞれMD方向およびTD方向への配向が観測される。これらのことから、サンプル面内で二軸伸長が均等に進行していることがわかる。

3方向の平均から求めた結晶化度は Table 4-2 に記した通りである。同時二軸延伸の場合、成形温度によるシートの初期配向状態の影響が強くない。これはTD方向への一軸延伸と同様の結果である。

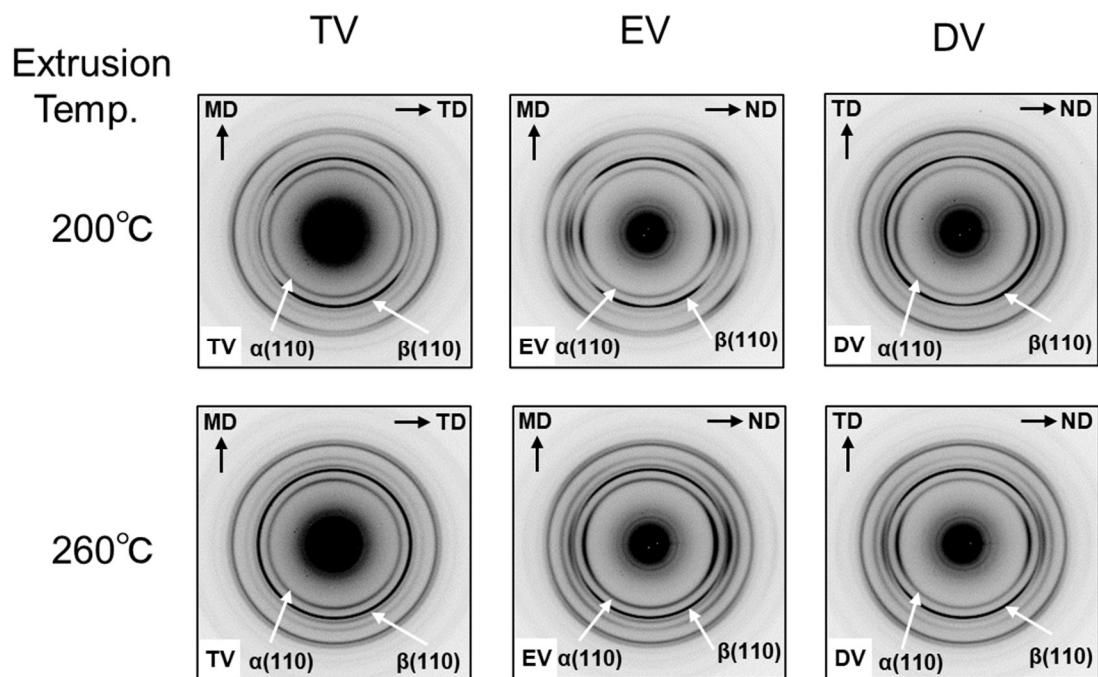


Fig. 4-18 同時延伸サンプル(2×2)の(左)TV、(中央)EV、(右)DVにおける2D-WAXDプロファイル。押出温度は(上)200 °C、(下)260 °C

逐次延伸については MD→TD のみならず TD→MD の順序でも実施した。延伸倍率は MD 方向及び TD 方向共に 2 倍であり、同時二軸延伸、幅固定の一軸 4 倍延伸とサンプル面積の増加の程度は同じである。ただし、260 °C で成形したシートでは、MD 方向、TD 方向のどちらを先に延伸しても二段目の延伸で裂けるため逐次延伸のサンプルを得ることができなかった。また、200 °C で成形したシートの場合、延伸順として TD 延伸を先に実施すると MD 延伸時にシートは裂けた。ただし、MD 延伸から先に実施すると、それに続く TD 延伸も可能であり、かつ、顕著な白化したサンプルが得られた。SEM 像を Fig. 4-19 に示す。MD→TD 方向の逐次二軸延伸では、はじめの延伸で MD 方向に引き伸ばされた数多くのボイドが生じ、TD 延伸でそのボイドが TD 方向に広がる。その結果、大きく広がった空隙が形成されることになる。MD 方向への一軸延伸(幅固定)と比較して、得られたサンプルの空隙率は高い。

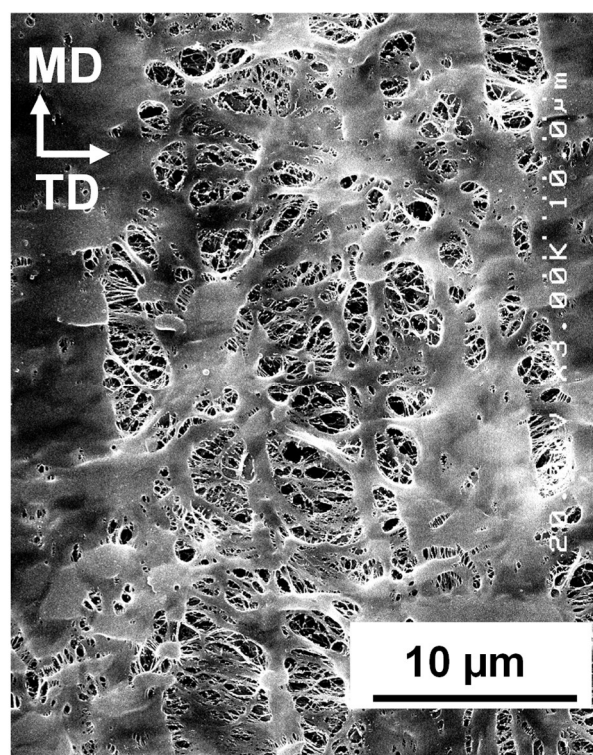


Fig. 4-19 MD、TD (2×2) の順で延伸した試料の SEM 写真。押出温度は 200 °C

幅固定で行った一軸延伸の結果より、260 °C成形のシートでは、MD 方向、TD 方向どちらに延伸しても、 $\alpha$  晶への結晶転移が進みやすいこと、200 °C成形のシートでも TD 延伸すると  $\alpha$  晶への結晶転移が生じやすいことがわかっている。これらを踏まえて逐次二軸延伸の結果を考察する。一旦、結晶/結晶相転移によって配向した  $\alpha$  晶が増加すると、その後、垂直方向への延伸が困難になることがわかる。一方、200 °Cで成形したシートを MD 延伸すると、ボイドが多数形成されると共に、Fig. 4-15 に示したように未変形の平坦領域も存在する。その結果、二段目の TD 延伸に対しても裂けることなくシートは変形できる。

Fig. 4-19 に示した逐次二軸延伸サンプルの広角 X 線回折像を Fig. 4-20 に示す。同時二軸延伸と比較し、特に TV 像から明らかなように、TD 配向性が強くなっていることがわかる。また、逐次二軸延伸をした方が同時二軸よりも  $\beta$  晶分率の高いサンプルを得られることがわかる (Table 4-2 参照)。

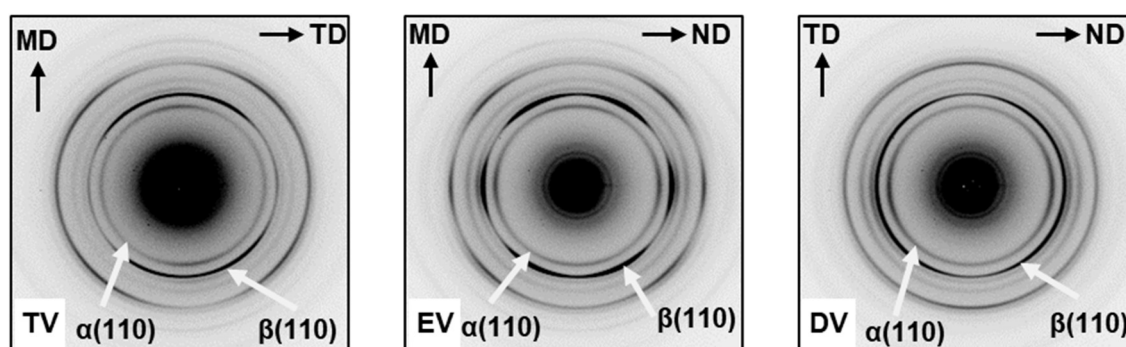


Fig. 4-20 MD、TD(2×2)の順で延伸した試料の(左)TV、(中央)EV、(右)DVにおける2D-WAXD プロファイル。押出温度は 200 °C

#### 4-3-3 延伸サンプルの超音波特性

一般的に、分子配向が進むと共に超音波伝播速度は速くなり、ボイドの増加と共に減衰係数は大きくなることが知られている。すなわち、延伸サンプルの構造解析には評価法として適している<sup>34,40,41</sup>。そこで 200 °C で成形されたシートおよび延伸サンプルを用いて超音波特性を評価した。MD 方向および TD 方向それぞれに超音波を伝播させて測定を行っている。

Fig. 4-21 に超音波伝播速度と減衰係数を示す。延伸サンプルは、そのすべての延伸方法で面積が 4 倍になるまで延伸している。すなわち、図中の MD、TD と記載しているサンプルは、幅を固定してそれぞれの方向に 4 倍延伸したサンプルである。

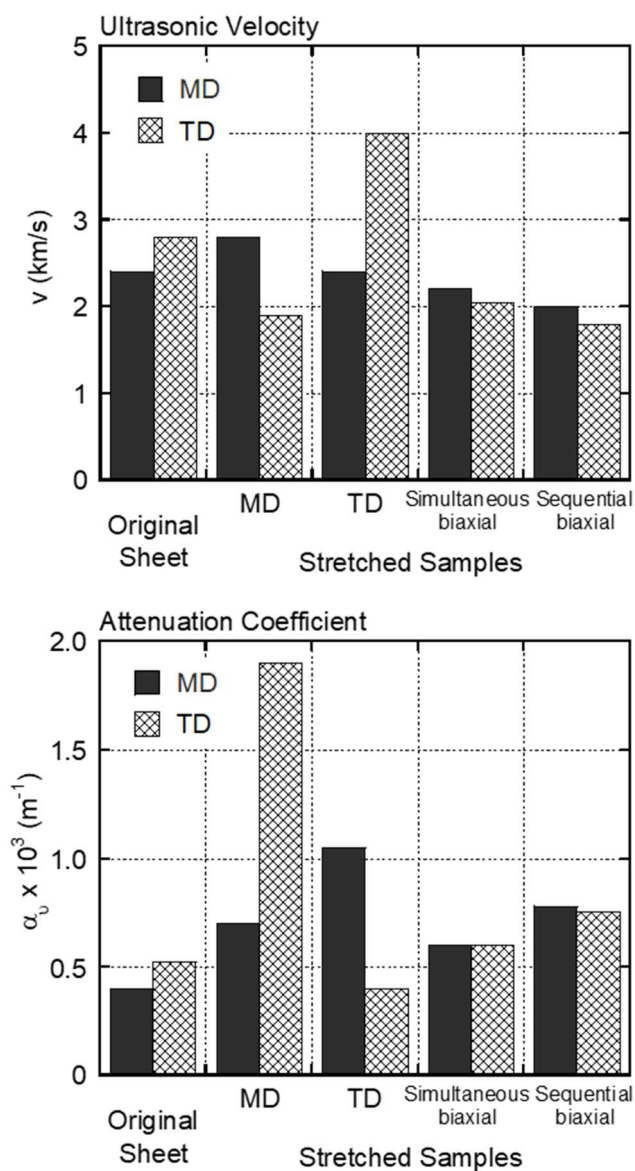


Fig. 4-21 押出シートと延伸サンプルの超音波速度  $v$  と減衰係数  $\alpha_u$ 。押出温度は 200 °C。

延伸した試料の面積は、元の試料の 4 倍である。

まず、押出シートの超音波伝播速度は TD の方が MD よりも速い。TD 方向に PP 分子鎖が配向していることに対応する。

幅を固定して一軸延伸したサンプルでは、延伸方向の伝播速度が顕著に増加している。分子配向が延伸方向に進むため当然の結果である。特に TD 方向への延伸では顕著であり、減衰係数も小さくなっている。このことは、広角 X 線回折像と対応している。

TD 方向へ一軸延伸したサンプルを除くと、延伸により減衰係数は増加することがわかる。特に、延伸方向と垂直側が大きな値となる。これは数多くのボイドが超音波の伝播経路に存在するためであり、SEM 観察結果と対応する。特に、MD 延伸したサンプルでは、MD 方向に引き伸ばされたボイドが数多く存在するため、TD の減衰係数が大きくなる。逐次二軸延伸の場合、伝播速度はいずれの方向にも遅くなる。実質的な音波伝播距離がボイドの形成により長くなるためと考えられる。減衰係数は MD、TD 共に大きくなっているが、MD 延伸と比較すると異方性はかなり少ない。SEM 観察からも明らかだったように、等方的なボイドが形成されたことを示唆している。同時二軸延伸サンプルの伝播速度はいずれの方向にも遅くなるが、逐次延伸よりは速い。これは同時二軸延伸サンプルのボイドが少ないことを示唆している。減衰係数も同様の傾向であり、ボイドが少ないことを示唆している。これらは SEM 観察の結果と対応している。

#### 4-4 結言

一般的な成形条件で得られる PP シートは  $\alpha$  晶であり、フィラーなどを添加しない限りどのような条件で二軸延伸しても多孔質フィルムを得ることはほぼ不可能である。ところが、PP に本章で用いた結晶核剤である NU-100 をわずか 0.1 wt% 添加すると、多孔質フィルムを得ることが可能になる。ただし、シート成形による PP 分子鎖の配向状態と、延伸条件を適切に選ばねばならない。本章では、配向状態の異なる  $\beta$  晶の押出シートを種々の条件で延伸し、得られた延伸フィルムの構造解析を SEM、広角 X 線回折、超音波伝播特性により実施した。

PP 分子鎖を配向させるには、NU-100 が析出している低温領域で押出成形することが重要である。NU-100 が溶解する 260 °C で押出成形したシートは、 $\beta$  晶は十分に形成されるものの分子配向はほとんど生じない。このような分子配向の無いシートでは、どのような延伸を行ってもほとんど空隙は生じない。一方、NU-100 が析出する 200 °C で押出成形したシートは、樹脂の流れと垂直方向である TD 方向に  $\beta$  晶 PP が配向する。このシートを、100 °C 程度の温度域で MD 方向へ延伸することにより数多くのポイドが形成される。ポイド形成と共に一部の  $\beta$  晶は塑性変形を受けて延伸方向に配向した  $\alpha$  晶に  $\beta$  晶から結晶転移する。なお、延伸サンプルにはほとんど変形を受けていない未変形領域と共に、大きな変形を受けてポイドとフィブリルを形成している領域が混在する。また、TD 方向へ延伸するとポイドはほとんど形成されずに、せん断降伏が優先的に生じて多くの  $\beta$  晶が  $\alpha$  晶に結晶転移する。多孔質フィルムを調製するには、同じ方向への一軸延伸での大きな変形はポイドの一体化が生じやすいため避けるべきであり、平面伸長よりは縦横が同じ程度の変形を受ける等二軸の方が好ましい。また、最初にポイドを発生した後にそのポイドを広げるという観点からは、MD 延伸後の TD 延伸という、逐次二軸延伸が有効である。本操作により空隙率が顕著に高くなる。



## 参考文献

1. Bruckner S, Meille S. V, Petraccone V, Pirozzi B, *Prog. Polym. Sci.*, **16**, 361 (1991)
2. Lotz B, *Eur. Phys. J. E.*, **3**, 185 (2000)
3. Natta G, Corradini P, *Il Nuovo Cimento*, **15**, 40 (1960)
4. Chu F, Yamaoka T, Ide H, Kimura Y, *Polymer*, **35**, 3442 (1994)
5. József Varga, *J. Macromol. Sci. Part B Phys.*, **41**, 1121 (2002)
6. Meille S. V, Ferro D. R, Bruckner S, Lovinger A. J, Padden F. J, *Macromolecules*, **27**, 2615 (1994)
7. Dou Q, *J. Appl. Polym. Sci.*, **107**, 958 (2008)
8. Mohmeyer N, Schmidt H, Magnus KP, Altstädt V, *Macromolecules*, **39**, 5760 (2006).
9. Varga J, Menyhárd A, *Macromolecules*, **40**, 2422 (2007)
10. Yamaguchi M, Fukui T, Okamoto K, Sasaki S, Uchiyama Y, Ueoka C, *Polymer*, **50**, 1497 (2009)
11. Uchiyama Y, Iwasaki S, Ueoka C, Fukui T, Yamaguchi M, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **47**, 424 (2009)
12. Phulkerd P, Nobukawa S, Uchiyama Y, Yamaguchi M, *Polymer*, **52**, 4867 (2011)
13. Sato S, Maeda T, Yamaguchi M, *Macromol. Mater. Eng.*, **302**, 1600413 (2017)
14. Phulkerd P, Funahashi Y, Ito A, Iwasaki S, Yamaguchi M, *Polym. J.*, **50**, 309 (2018)
15. Karger-Kocsis J, Varga J, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 291 (1996)
16. Li J.X, Cheung W.L, *Polymer*, **39**, 6935 (1998)
17. Yamaguchi M, Irie Y, Phulkerd P, Hagihara H, Hirayama S, Sadaki S, *Polymer*, **51**, 5983 (2010)
18. Phulkerd P, Hagihara H, Nobukawa S, Uchiyama Y, Yamaguchi M, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **51**, 8976 (2013)

19. Phulkerd P, Hirayama S, Nobukawa S, Inoue T, Yamaguchi M, *Polym. J.*, **46**, 226 (2014)
20. Lin Y. J, Dias P, Chen H. Y, Hiltner A, Baer E, *Polymer*, **49**, 2578 (2008)
21. Tabatabaei S.H, Carreau P. J, Ajji A, *Polymer*, **50**, 3981 (2009)
22. Nie H.-Y, Walzak M.J, McIntyre N.S, *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 2320 (2006)
23. Vecchione A, *Micromol. Symp.*, **185**, 53 (2002)
24. Tabatabaei S.H, Carreau P. J, Ajji A, *J. Membr. Sci.*, **325**, 772 (2008)
25. Tabatabaei S.H, Carreau P. J, Ajji A, *J. Membr. Sci.*, **345**, 148 (2009)
26. Offord G.T, Armstrong S.R, Freeman B.D, Baer E, Hiltner A, Swinnea J.S, Paul D. R, *Polymer*, **54**, 2577 (2013)
27. Lüpke Th, Dunger S, Sänze J, Radusch H. J, *Polymer*, **45**, 6861 (2004)
28. Capt L, Rettenberger S, Münstedt H, Kamal M.R, *Polym. Eng. Sci.*, **43**, 1428 (2003)
29. Karger-Kocsis J, *Polym. Bull.*, **36**, 119 (1996)
30. Karger-Kocsis J, Varga J, *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 203 (1996)
31. Shi G, Chu F, Zhou G, Han Z, *Macromol. Chem. Phys.*, **190**, 907 (1989)
32. Kawai T, Soeno S, Kuroda S, Koido S, Nemoto T, Tamada M, *Polymer*, **178**, 121523 (2019)
33. Shinohara Y, Yamazoe K, Sakurai T, Kimata S, Maruyama T, Amemiya Y, *Macromolecules*, **45**, 1398 (2012)
34. Yamaguchi M, Nitta Kh, *Polym. Eng. Sci.*, **39**, 833 (1999)
35. Phulkerd P, Yamazaki A, Iwasaki S, Yamaguchi M, *Polym. Eng. Sci.*, **61**, 367 (2021)
36. Phulkerd P, Arayachukeat S, Huang T, Inoue T, Nobukawa S, Yamaguchi M, *J Macromol. Sci. B Phys.*, **53**, 1222 (2014)
37. Ferry J. D, *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3rd Ed., Wiley, New York (1980)
38. Yamaguchi M, Miyata H, Nitta Kh, *Nihon Reoroji Gakkaishi (J. Soc. Rheol. Jpn.)*, **26**, 163 (1998)

39. Adachi K, Harrison G, Lamb J, North A. M, Pethrick R. A, *Polymer*, **22**, 1026 (1981)
40. Tanaka A, Nitta Kh, Onogi S, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 1124 (1989)
41. Nitta Kh, Tanaka A, *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 988 (1991)

## 第 5 章 総括

本論文では、結晶核剤を用いた結晶性高分子の高機能化・機能性付与に関する新たな材料設計技術の確立を目的として行った研究をまとめた。具体的には分子配向制御と高剛性化、成形体の透明性に及ぼす中和剤の役割および、延伸による多孔質フィルムの調製方法について提案した。

### (1) ソルビトール誘導体を添加したポリプロピレンの構造と物性 (第 2 章)

第 2 章ではソルビトール誘導体の MDBS を用いて剛性を向上させる手法を提案した。一般的に、MDBS を含む PP 樹脂は透明性向上を目的とし、MDBS の溶解温度以上で成形加工されている。射出成形の加工温度は、MDBS を含む PP の構造と性質に大きく影響するため、MDBS の溶解温度については十分に認識しておく必要がある。これまでは成形体の透明性から判断していたが、本研究では MDBS が熔融 PP へ溶解する温度を詳しく調べる方法を示しており、実際の加工作業における適切な樹脂温度の重要な情報を熱分析から得られるようになった。本論文で高温成形と呼ぶ MDBS の溶解温度以上の射出成形では、少なくとも成形体のコア層では PP 鎖の緩和の後に MDBS 繊維が形成され、ネットワーク構造となる。熔融 PP からの MDBS の偏析・結晶化による繊維形成に時間がかかるため、核生成活性がやや低下する。一方、低温成形条件下では、MDBS 繊維は熔融せず、流れ方向に配向しているため、金型充填直後はその配向性により顕著な核生成活性が観測された。このため、シシケバブ構造が形成され、曲げ弾性率に代表される剛性も向上した。これらの結果から、ソルビトール系核剤は、加工温度のみを制御することで PP の剛性を向上させることができることがわかった。

第 2 章の結果は、射出成形時の温度を制御することにより PP 中の MDBS のネットワーク構造や配向のコントロールが可能であることを示し、成形時の温度設定の有用な知見となり得る。

### (2) ソルビトール誘導体を添加したポリプロピレンの透明性に及ぼす中和剤の影響 (第 3 章)

PP には酸補足剤として金属石鹼を用いることが常であり、これは業界では中和剤と呼ばれ

ている。第3章では、この中和剤がソルビトール誘導体を添加したPPの透明性に及ぼす影響について検討した。熔融PP中のソルビトール誘導体による繊維の形成は、射出成形体の透明性にとって重要であり、これは別の極性化合物によって影響を受ける可能性がある。そのため、中和剤としてよく用いられるStCaが、射出成形によって得られるPP成形体中の繊維の形成、ひいては透明性に及ぼす影響に焦点を当て、比較対象としてはStLiを用いてソルビトール誘導体の添加量との相関関係を、粘弾性挙動や複屈折測定により明らかにした。

従来の中和剤であるStCaの代わりにStLiを添加することにより、MDBSの添加量が少ない場合に透明性が向上することが確認された。この現象は、StLiの添加により、偏析・結晶化によるMDBS繊維の形成が速やかに起こるためであると考えられる。しかし、MDBSの添加量が増加すると、StLiの利点は失われ、StCaを含む成形体はより良い透明性を示した。射出成形体の分子配向は、動的引張弾性率の異方性によって特徴づけられた。このことから、分子配向の増加により透明性が向上することが示唆された。さらに、PPの結晶化挙動と熔融PP中のMDBSネットワーク形成は、透明性とよく対応していた。本成果は、ごく少量の繊維状結晶核剤を添加することで、汎用的な成形条件にて高分子鎖の分子配向を大きく向上できることを示唆している。

### (3) $\beta$ 晶核剤を添加したポリプロピレンによる多孔質フィルムの調製 (第4章)

第4章ではN,N'-ジシクロヘキシル-2,6-ナフタレンジカルボキサミド(NU-100)を結晶核剤として含むPPを用いて、多孔質フィルムを作成するのに最適な成形加工温度及び延伸方法について提案した。

一般的な成形条件で得られるPPシートは $\alpha$ 晶であり、フィラーなどが添加されていない限りどのような条件で二軸延伸しても多孔質フィルムを得ることはほぼ不可能である。ところが、PPに本研究で用いたNU-100をわずか0.1 wt%添加すると、多孔質フィルムを得ることが可能になる。ただし、PP分子鎖の配向状態と、延伸条件を慎重に選ばねばならない。本研究では、配向状態の異なる $\beta$ 晶PPシートを種々の条件で延伸し、得られたサンプルの構造解析

を SEM、広角 X 線回折、超音波伝播特性により実施した。PP 分子鎖の配向には、NU-100 が析出している低温で成形することが重要である。NU-100 が溶解する 260 °C で押し出したシートは、 $\beta$  晶含有量に富むものの分子配向はほとんど生じない。このようなシートでは、延伸方法によらずほとんど空隙は生じない。一方、NU-100 が溶解せず析出している 200 °C で押し出したシートは、流れと垂直方向である TD に  $\beta$  晶 PP が配向する。このシートを、100 °C 程度の温度域で MD 延伸することにより数多くのボイドが形成される。ボイド形成と共に一部の PP 結晶は塑性変形を受けて延伸方向に配向した  $\alpha$  晶に転移する。また、TD 延伸するとボイドはほとんど形成されずに、せん断降伏が優先的に生じて多くの  $\beta$  晶が  $\alpha$  晶に転移する。以上のことから、多孔質フィルムを調製するには、同一方向への大きな変形はボイドの一体化が生じやすいために避けるべきであり、縦横が同じ程度の変形を受ける等二軸の方が好ましい。また、最初にボイドを発生した後にそのボイドを広げるという観点からは、MD 延伸後の TD 延伸という、逐次二軸延伸が有効である。本操作により空隙率が顕著に高くなる。

### 今後の展望

流動場において結晶核剤が存在すると、流動方向に結晶核剤が配向する。それだけにとどまらず、高分子鎖も流動方向に配向するため、エピタキシャルな結晶成長や高度な分子配向が達成されやすいことが本論文での実験結果より明らかになった。しかし、スキン/コア層での固化時間の差、添加剤による影響、結晶核剤の粒子サイズやアスペクト比の影響、結晶化に至るまでのせん断の影響等、解明しなければならない課題は多い。上記の課題を踏まえ、偏光顕微鏡にせん断ホットステージを取り付け、せん断の影響を直接的に観測及び高分子の配向結晶化挙動を測定したい。また、結晶核剤の溶解析出温度については検討したが、熔融時のせん断履歴が結晶析出にどのような影響を与えるかについても検証したい。また、せん断の影響を結晶核剤が存在する状態で確認することも、流動場での結晶化挙動を検証するには重要である。その際に結晶核剤の形状やアスペクト比をコントロールすることにより、射出成形などの流動場が存在する成形において物性制御が可能になると考える。

本論文では金属石鹼を用いて添加剤の影響について検証を行った。今後は、金属石鹼以外の添加剤についても検証を行うことにより、結晶核剤の添加量を低減することが可能になるのではと考えている。添加量を低減することが可能となれば、コスト面はもちろんだが、ブリード問題を解決することが可能となる。また PP とは溶解性が異なる樹脂を用いた際にネットワーク構造の形成を助けるようなことも可能になるのではと考えている。

$\beta$  晶核剤を用いての多孔質フィルムの調製について検討を行ってきた。今後の展開としては  $\beta$  晶 PP の特徴である高耐衝撃性や高耐熱性についてのアプリケーションの研究を行っていきたい。このような特徴については知られているが、実際のアプリケーションとなると性能発現ができていないことが多い。この理由として、成形時に適切な温度や成形方法がとられていないことに起因していると考えている。そのため適切な調製方法を技術的見地から示していきたい。

## 業績

### 原著論文

1. Iwasaki S, Inoue M, Takei Y, Nishikawa R, Yamaguchi M  
Modulus enhancement of polypropylene by sorbitol nucleating agent in flow field (Front cover)  
*Polymer Crystallization*, **4**, e10170 (2021)
2. Iwasaki S, Uchiyama Y, Tenma M, Yamaguchi M  
Effect of neutralizer on transparency of nucleating agent-containing polypropylene  
*Polymers*, **13**, 680 (2021)
3. Iwasaki S, Yamazaki A, Hatakeyama K, Uchiyama Y, Inoue T, Nitta Kh, Yamaguchi M  
Preparation of microporous film composed of polypropylene containing  $\beta$ -form nucleating agent (Japanese)  
*Nihon Reoroji Gakkaishi*, **50**, 171 (2022)

### その他の論文

4. Janchai K, Kida T, Inoue T, Iwasaki S, Yamaguchi M  
Crystallization behavior of isotactic polypropylene containing a fibrous nucleating agent in a flow field  
*Polym. J.*, **54**, 367 (2022)
5. Phulkerd P, Yamazaki A, Iwasaki S, Yamaguchi M  
Effect of molecular weight on molecular orientation and morphology of polypropylene sheets containing a beta-nucleating agent  
*Polym. Eng. Sci.*, **61**, 367 (2021)
6. Phulkerd P, Nakabayashi T, Iwasaki S, Yamaguchi M  
Enhancement of drawdown force in polypropylene containing nucleating agent (Front cover)  
*J. Appl. Polym. Sci.*, **136**, 47295 (2018)



7. Phulkerd P, Funahashi Y, Ito A, Iwasaki S, Yamaguchi M  
Perpendicular orientation between dispersed rubber and polypropylene molecules in an oriented sheet  
*Polym. J.*, **50**, 309 (2018)
8. Uchiyama Y, Iwasaki S, Ueoka C, Fukui T, Okamoto K, Yamaguchi M  
Molecular orientation and mechanical anisotropy of polypropylene sheet containing N,N'-dicyclohexyl-2,6-naphthalene dicarboxamide  
*J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **47**, 424 (2009)

#### 学会発表

##### 国際学会ポスター発表

9. Iwasaki S, Inoue M, Takei Y, Nishikawa R, Yamaguchi M  
Rigidity enhancement of polypropylene by addition of sorbitol nucleating agent in flow field  
Annual Meeting of Polymer Processing Society, PPS37, April 11-15, 2022, Fukuoka, Japan

##### 国内学会ポスター発表

10. 岩崎祥平, 井上貴博, 西川理穂, 山口政之  
新規結晶核剤によるポリプロピレンの結晶化挙動  
第33回プラスチック成形加工学会年次大会, 2022年6月15-16日, 東京 船堀
11. 岩崎祥平, 井上貴博, 西川理穂, 山口政之  
新規金属塩型結晶核剤によるポリプロピレンの結晶化  
第71回高分子討論会, 2022年9月5-7日, 北海道 札幌

## 謝辞

本研究の遂行にあたり、研究の心構えから論文の執筆、発表の方法に至るまで丁寧にご指導、ご助言を頂いた、指導教員である本学先端科学技術研究科物質化学領域、山口政之教授に厚く御礼申し上げるとともに、深く感謝の意を表します。また、お忙しい中、本博士論文の審査を行っていただき有益な助言を頂きました、本学先端科学技術研究科、谷池俊明教授、松見紀佳教授、桶葭興資准教授、山形大学 工学部 高分子・有機材料工学科、杉本昌隆教授に心から感謝いたします。

研究の遂行にあたり、快く実験に参加頂いた新日本理化株式会社 樹脂添加剤チームの皆様、深く感謝いたします。

最後に、共に研究を行い公私ともにお世話になりました山口研究室の皆様、長きに渡る私の学生生活を支援してくださった家族、友人に感謝するとともに、皆様の今後さらなるご活躍を心からお祈りいたします。

令和5年3月

北陸先端科学技術大学院大学

先端科学技術研究科 先端科学技術専攻

山口政之研究室

博士後期課程3年

岩崎祥平