

Title	結晶核剤添加によるポリプロピレンの高性能化
Author(s)	井上, 貴博
Citation	
Issue Date	2026-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	https://hdl.handle.net/10119/20599
Rights	
Description	Supervisor: 山口 政之, 先端科学技術研究科, 博士

博士論文

結晶核剤添加によるポリプロピレンの高性能化

井上 貴博

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 8 年 3 月

Enhancement of polypropylene performance by adding a nucleating agent

Takahiro Inoue

Nucleating agents are important polymer additives that enhance the performance of crystalline polymers by promoting crystallization and controlling crystal structure. Among crystalline polymers, polypropylene (PP) utilizes many nucleating agents, such as talc, sorbitol derivatives, and metal salts of carboxylic acids. This study focused on calcium salts of 4-methyl cyclohexane-1,2-dicarboxylic acid (MHPA-Ca), a novel nucleating agent for PP to evaluate its nucleating performance for PP and the physical and optical properties of injection-molded products.

Firstly, the nucleating efficiency of MHPA-Ca was evaluated as compared with that of calcium salts of cyclohexane-1,2-dicarboxylic acid (HHPA-Ca), which has a similar structure to MHPA-Ca and is one of the most effective dispersed-type nucleating agents for PP, i.e., insoluble solid nucleating agents. The nucleating efficiency of dispersed-type nucleating agents is determined by the size and shape of solid particles. Therefore, both samples were prepared to have the same size and shape. The crystallization temperature (T_c), measured by differential scanning calorimetry (DSC), was used as an indicator to evaluate its nucleating efficiency. Non-isothermal crystallization measurements by DSC revealed that PP/MHPA-Ca exhibited a significantly high T_c compared to PP/HHPA-Ca and accelerated the crystallization rate. Consequently, the molecular orientation of PP/MHPA-Ca in injection-molded specimens increased, resulting in higher stiffness.

Secondly, the nucleating performance of MHPA-Ca was compared with that of 1,3:2,4-bis-*O*-(4-methylbenzylidene)-*D*-sorbitol (MDBS), which is known as a soluble-type nucleating agent, i.e., nucleating agents that dissolve in a molten polymer and segregated during cooling. PP/MHPA-Ca exhibited a pronounced nucleating performance even at a low addition level of 0.01 wt% and showed higher T_c over all additional ranges. This is due to differences in the mechanism of nucleating agents. While PP/MDBS showed comparable rigidity, it significantly improved transparency at additions of 0.2 wt% or more, whereas PP/MHPA-Ca showed only slight improvement. This indicates that transparency requires not only higher T_c but also the suppression of light scattering by the nucleating agent itself.

Finally, the shrinkage behavior of injection-molded products comprising PP with MHPA-Ca and MDBS was evaluated. These nucleating agents shortened the time until gate sealing at injection molding. Especially, PP/MDBS had a short gate-seal time compared with PP/MHPA-Ca. This indicated that MDBS exhibits excellent nucleating performance in a flow field. The shrinkage of PP with nucleating agents was prominent due to high crystallinity with rapid gate sealing. Furthermore, the shrinkage anisotropy of PP/MHPA-Ca was reduced compared with PP/MDBS at a low holding pressure. This is due to isotropic molecular orientation in the core region of injection-molded products of PP/MHPA-Ca. The structural characterization indicated isotropic molecular orientation in the core region of PP/MHPA-Ca. Crystal growth in all directions from numerous MHPA-Ca particles was responsible for the low level of molecular orientation in the core region. Considering that it is extremely difficult to achieve isotropic shrinkage for injection molded products of PP containing nucleating agents, this novel crystallization nucleating agent, MHPA-Ca, is industrially beneficial.

The conclusion of this doctoral thesis is as follows: This novel nucleating agent for PP, that is MHPA-Ca, showed superior nucleating performance compared with conventional nucleating agents. Furthermore, the shrinkage behavior of injection-molded products was isotropic compared with that containing conventional nucleating agents. These characteristics of the nucleating agents contribute to the enhanced performance of PP and make them suitable for industrial applications.

Keywords: polypropylene, nucleating agent, crystallization, injection molding, shrinkage

序文

結晶核剤は、結晶性高分子の結晶化を促進し、結晶構造を制御することにより、性能を向上させる重要な樹脂添加剤の一つである。特にアイソタクチックポリプロピレン (PP) 用の結晶核剤の研究開発は精力的に行われてきており、古くは 1960 年代ごろから研究開発が始まり、タルクや有機カルボン酸金属塩が結晶核剤として検討されてきた。1976 年にはソルビトール系核剤が開発され、その後も改良が進められ、2020 年代に入った現在に至るまで、新規の結晶核剤が次々と市場に投入され、PP の可能性を高めてきた。

本論文では、新規の PP 用結晶核剤である 4-メチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸カルシウム (MHPA-Ca) の核剤性能に着目し、結晶化挙動や射出成形品の物性を評価した。さらに、MHPA-Ca 添加 PP の射出成形品の収縮挙動に着目し、射出成形品の高次構造解析を行い、詳細な解析を行った。本論文が、次世代の樹脂添加剤の製品開発の一助となれば幸いである。

井上 貴博

目次

第1章 序論

1-1. カーボンニュートラル社会におけるポリプロピレン樹脂の役割.....	1
1-2. アイスタクチックポリプロピレンの構造	3
1-3. 射出成形.....	5
1-4. ポリマーの結晶化.....	6
1-5. 結晶核剤.....	7
1-6. 本研究の目的	11
1-7. 本論文の構成	11
参考文献.....	13

第2章 4-メチル-シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸カルシウム塩からなるポリプロピレン用結晶核剤

2-1. 緒言.....	16
2-1-1. ポリプロピレン用結晶核剤	16
2-1-2. 核剤性能	17
2-1-3. カルボン酸金属塩.....	17
2-1-4. 目的	18
2-2. 実験.....	18
2-2-1. 原材料	18
2-2-2. サンプル調製	19
2-2-3. 測定	20
2-3. 結果と考察.....	21
2-3-1. カルボン酸金属塩の構造.....	21
2-3-2. 結晶核剤を添加したポリプロピレンの結晶化挙動	24
2-3-3. 結晶核剤を添加したポリプロピレン射出成形品の構造と物性	28
2-4. 結言.....	31

参考文献.....	32
第3章 4-メチル-シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸カルシウム塩とソルビトール系核剤の性能比較	
3-1. 緒言.....	36
3-1-1. ソルビトール系核剤.....	36
3-1-2. 目的.....	38
3-2. 実験.....	38
3-2-1. 原材料.....	38
3-2-2. サンプル調製.....	38
3-2-3. 測定.....	40
3-3. 結果と考察.....	42
3-3-1. 結晶核剤を添加したポリプロピレンの結晶化挙動.....	42
3-3-2. 結晶核剤を添加したポリプロピレン射出成形品の構造と物性.....	46
3-4. 結論.....	51
参考文献.....	52
第4章 4-メチル-シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸カルシウム塩添加ポリプロピレンの成形収縮挙動	
4-1. 緒言.....	53
4-1-1. 成形収縮に影響を及ぼす因子.....	53
4-1-2. 目的.....	55
4-2. 実験.....	55
4-2-1. 原材料.....	55
4-2-2. サンプル調製.....	56
4-2-3. 測定.....	59
4-3. 結果と考察.....	59
4-3-1. 金型内の圧力低下挙動.....	59

4-3-2. 結晶核剤を添加したポリプロピレン射出成形品の収縮挙動	60
4-3-3. 結晶核剤を添加したポリプロピレン射出成形品の構造	63
4-4. 結論.....	69
参考文献.....	70
第5章 総括.....	73
業績.....	76
謝辞.....	78

第1章 序論

1-1. カーボンニュートラル社会におけるポリプロピレン樹脂の役割

人類の経済社会活動の拡大とともに、大気中の温室効果ガス(Greenhouse Gas, GHG)である二酸化炭素、メタン、二酸化窒素の量は増加している¹⁾。二酸化炭素は、太陽光が地球に降り注ぎ、地表から跳ね返った赤外光を、変角振動により吸収するため、熱がこもりやすい。そのため GHG と呼ばれている。二酸化炭素の濃度データは、アメリカ合衆国の Charls David Keeling 博士によるハワイのマウナロア山での測定が有名であり、キーリング曲線と呼ばれている(FIGURE 1.1)²⁾。これは 1958 年から現在に至るまで連続的に観測されており、世界最長の観測記録である。観測開始時の 1958 年は、二酸化炭素の濃度が 310ppm だったのに対して、現在は 420ppm まで増加している²⁾。二酸化炭素などの GHG の増加に伴い、地表面の温度が上昇しており、地球温暖化に影響すると考えられている³⁾。

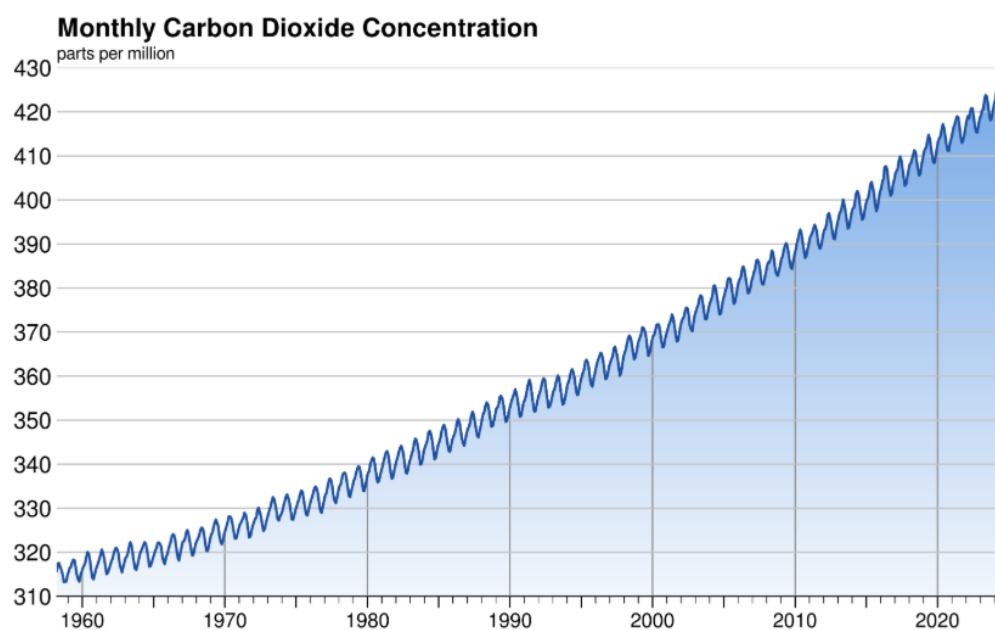


FIGURE 1.1 Carbon dioxide records at Mauna Loa Observatory, Hawaii²⁾

地球規模の気候変動対策として、カーボンニュートラル社会の構築は、各国が掲げる最重要課題の一つである。日本では2020年10月に「2050年カーボンニュートラル、脱炭素社会の実現を目指すこと」を宣言し、2050年までにGHGの排出量を全体としてゼロにすることを目標としている⁴⁾。これらの地球温暖化への対応を、従来の「経済成長の制約やコスト」と考える時代を終え、「経済と環境の好循環」と考える時代へと変化させる「グリーン成長戦略」を策定している⁵⁾。そのため、産業界では、2050年のカーボンニュートラル達成に向けて、GHGの排出量の削減のため、再生可能エネルギーや水素エネルギーの活用や、さらなる省エネルギー化が求められている。

プラスチックは、金属、セラミックと並んで三大素材の一つである。プラスチックの中でもポリプロピレン(PP)の生産量は多く、日本国内のプラスチック生産量879万トン(2023年)のうち、PPは23.6%とプラスチックの中で最も多く生産されている⁶⁾。ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレンと合わせて四大汎用プラスチックと呼ばれており、自動車部品、家電部品、食品包装容器、生活用品、医療衛生部材など幅広い分野にわたって利用されている。次に、PPの需要分野別市場規模の推移と予測をFIGURE 1.3に示す⁷⁾。需要分野別としては射出が全体の約50%を占め、最も多い。PPの成形方法としては射出成形が多いことが分かる。

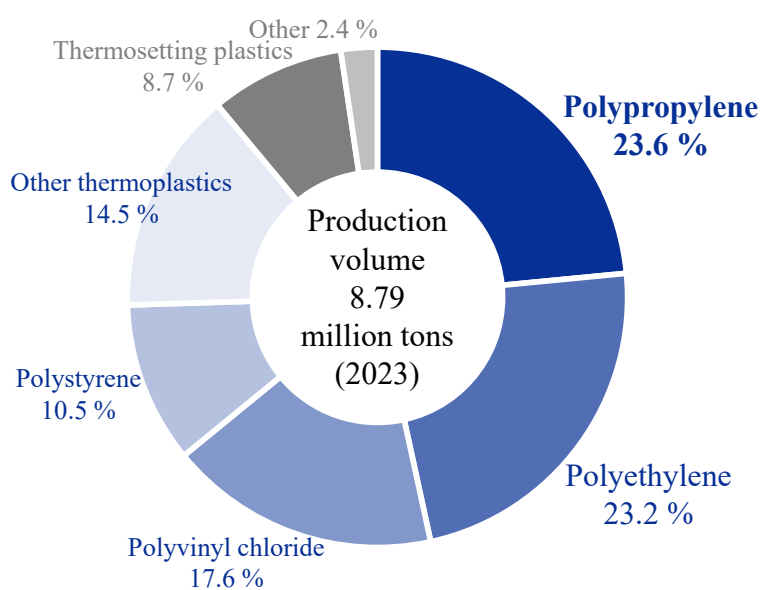


FIGURE 1.2 Production volume of plastics materials in Japan⁶⁾

(単位：t)

需要分野 / 出荷量	2020年		2021年		2022年		2023年(見込)		2024年(予測)		
		前年比		前年比		前年比		前年比		前年比	
射出	自動車	548,500	82.2%	558,000	101.7%	558,000	100.0%	636,000	114.0%	652,000	102.5%
	家電・OA	52,000	100.0%	50,000	96.2%	50,000	100.0%	51,000	102.0%	50,000	98.0%
	その他	600,000	95.8%	586,000	97.7%	464,000	79.2%	459,000	98.9%	480,000	104.6%
	計	1,200,500	89.3%	1,194,000	99.5%	1,072,000	89.8%	1,146,000	106.9%	1,182,000	103.1%
フィルム	OPP	247,500	99.6%	245,000	99.0%	244,500	99.8%	244,000	99.8%	246,000	100.8%
	CPP	179,100	98.9%	186,000	103.9%	179,000	96.2%	180,500	100.8%	182,000	100.8%
	その他	34,500	89.6%	37,100	107.5%	36,000	97.0%	34,500	95.8%	36,000	104.3%
	計	461,100	98.5%	468,100	101.5%	459,500	98.2%	459,000	99.9%	464,000	101.1%
押出	222,000	94.1%	244,000	109.9%	233,000	95.5%	237,000	101.7%	240,000	101.3%	
中空	22,700	98.7%	21,800	96.0%	21,700	99.5%	22,000	101.4%	22,000	100.0%	
繊維	92,300	105.0%	87,000	94.3%	72,000	82.8%	63,000	87.5%	69,000	109.5%	
フラットヤーン	18,600	96.4%	18,700	100.5%	17,400	93.0%	17,500	100.6%	17,500	100.0%	
その他	195,800	96.5%	207,000	105.7%	201,000	97.1%	203,000	101.0%	204,000	100.5%	
国内計	2,213,000	92.9%	2,240,600	101.2%	2,076,600	92.7%	2,147,500	103.4%	2,198,500	102.4%	
輸出	120,600	103.2%	122,000	101.2%	108,000	88.5%	111,000	102.8%	110,000	99.1%	
合計	2,333,600	93.4%	2,362,600	101.2%	2,184,600	92.5%	2,258,500	103.4%	2,308,500	102.2%	

矢野経済研究所調べ

FIGURE 1.3 Polypropylene market size trend and forecast by demand field⁷⁾

材料のサプライチェーンにおける GHG 排出量は、マテリアルフロースルーインダストリー (MFI) などのツールを用いて分析されている。PP の GHG 排出量については、約 2.7 kg-CO_{2e}/kg_{polymer} と報告されている⁸⁾。成形方法によっても異なり、射出成形はフィルム成形などの押出成形と比較して電気エネルギーを必要とするため GHG 排出量が高くなる。プラスチック別で比較すると、PP の GHG 排出量は、ポリエチレンと比較すると高いが、ポリ塩化ビニル、アクリロニトリルブタジエンスチレン樹脂、アクリル樹脂、さらにはポリエステルやポリアミドなどの汎用エンジニアリングプラスチックと比較すると低い。従って、PP はプラスチックの中では比較的 GHG 排出量の少なく、カーボンニュートラル社会に向けて、重要な材料といえる。

1-2. アイソタクチックポリプロピレンの構造

アイソタクチックポリプロピレン (PP) は、1954 年、イタリアの Giulio Natta らによって、トリエチルアルミニウムと三塩化チタンを用いて、世界で初めて合成に成功した立体規則性を有する結晶性高分子である。そして、1957 年に、イタリアのモンテカチーニ社により工業化され、普及している⁹⁾。PP は結晶格子、結晶ラメラ構造、球晶構造、スキン・コア構造などの、複雑な階層

的な高次構造からなる結晶性高分子である。PP の構造やモルフォロジー、物性は広範囲にわたって研究されている¹⁰⁻¹⁵⁾。FIGURE 1.4 に PP の階層構造を示す。

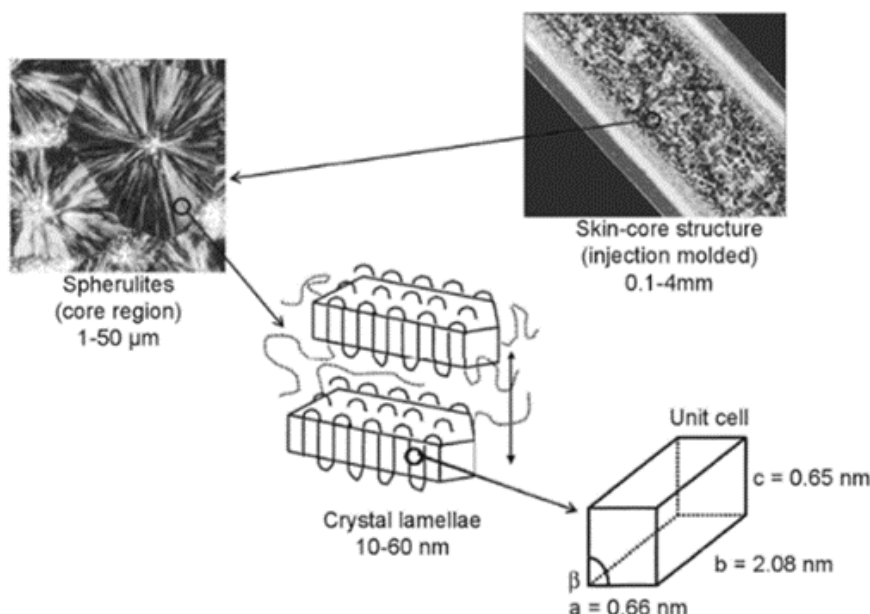


FIGURE 1.4 Hierarchical structure of isotactic polypropylene.¹⁵⁾

さらに PP は α 晶、 β 晶、 γ 晶などの複数の結晶形態を示し、通常は熱力学的に最も安定な α 晶を形成する^{16,17)}。 β 晶は特定の温度下、流動場での結晶化や特定の結晶核剤の添加により形成される¹⁸⁻²⁹⁾。 γ 晶は高圧下における結晶化で形成される³⁰⁻³³⁾。

PP の構造やモルフォロジーは、ポリマーの分子量や分子量分布、立体規則性、結晶形態などの材料特性だけでなく、成形加工プロセスによっても変わる。そのため、PP の構造を制御するためには、材料特性だけでなく、成形加工プロセスの理解も重要である。例えば、PP は射出成形で作製した成形体はスキン・コア構造と呼ばれる三層以上の多層構造を形成する³⁴⁻³⁷⁾。これは射出成形のように、熔融した PP を金型内へ射出し冷却固化すると、金型表面の近傍では冷却速度が速く、射出により流動方向に配向した分子鎖が緩和する前に固化するため、高い分子配向を示すスキン層を形成する。それに対して、金型表面から離れているコア層では、スキン層より分子鎖が緩和する時間があるため、分子配向が弱くなる。このことにより、射出成形体ではスキン層とコア層では異なる配向性を示し、特徴的なスキン・コア構造を形成する。

ここまで述べたように PP は多様な構造を有することにより、様々な分野の要求特性に応じた特性を持たせることができる。このため、自動車部品、家電部品、食品包装容器、生活用品、医療衛生部材など幅広い分野にわたって利用されている。

1-3. 射出成形

射出成形は熱可塑性プラスチックの成形品を作製する成形方法の一つであり、高速で連続的に成形できるため、大量生産に適している成形方法である。日用品をはじめ、バンパーなどの自動車部品の大型成形品、光学レンズなどの小型精密部品まで、多種多様なプラスチック成形品の生産に用いられている。射出成形機の主要な構成は可塑化ユニット、金型、クランプユニットからなる。射出成形サイクルは、**FIGURE 1.5** の左図に示す通り、(型締工程)、(射出ユニット前進工程)、射出充填工程、保圧工程、(射出ユニット後退工程)、可塑化工程、(型開・エジェクト工程)の複数の工程からなる。³⁸⁻⁴¹⁾

射出充填工程では、熔融樹脂を金型内へ流し込む。次に、保圧工程は、射出充填後の工程であり、射出充填した樹脂が冷却に伴い体積収縮する分を、スクリーウの先端に残した樹脂(クッション)を、圧力(保圧)をかけて補充する工程である。可塑化工程は、シリンダ中で樹脂を加熱溶融させる工程のことである。

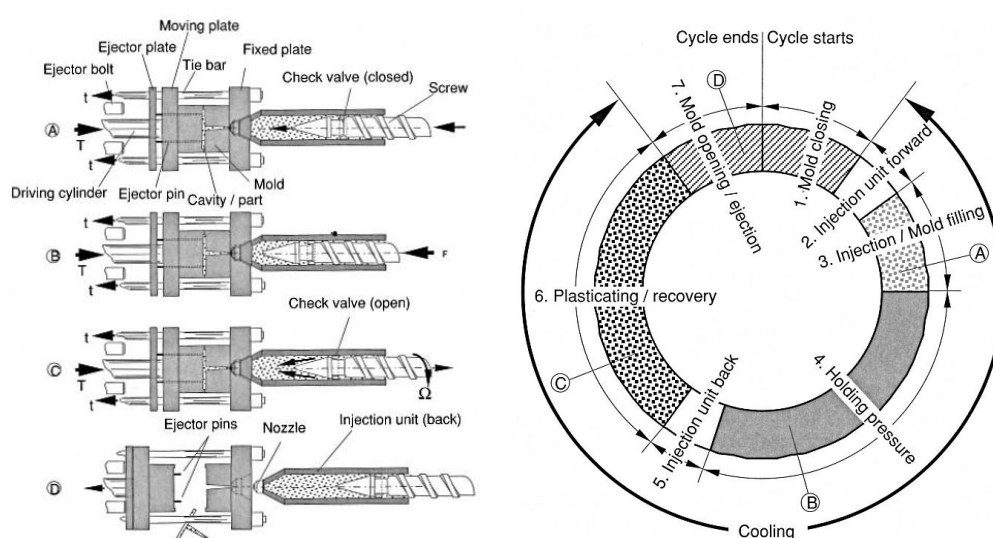


FIGURE 1.5 Overview of injection molding process ³⁸⁾

FIGURE 1.5 の右図は射出成形における各工程の時間を表している。この図から射出成形サイクルは金型中で冷却する時間によって支配されていることが分かる。従って、冷却時間を短縮することは、射出成形の成形サイクルを短縮することにつながり、その結果、射出成形の製造時のエネルギー低減につながる。

1-4. ポリマーの結晶化

高分子の結晶化は、結晶核の形成と結晶の線成長の二段階に分けられる。さらに結晶核の形成は均一核形成と不均一核形成に分類される⁴²⁻⁴⁴⁾。均一核形成は不純物や触媒残渣などの影響を受けず、高分子鎖の濃度ゆらぎなどで核形成が自発的に起こる。一方で不均一核形成は不純物や触媒残渣などが核となる核形成である。結晶化速度が流動や圧力の影響を無視し、温度のみに依存する場合、ポリマーの結晶化速度は核形成速度と線成長速度(結晶成長速度)の和となる。

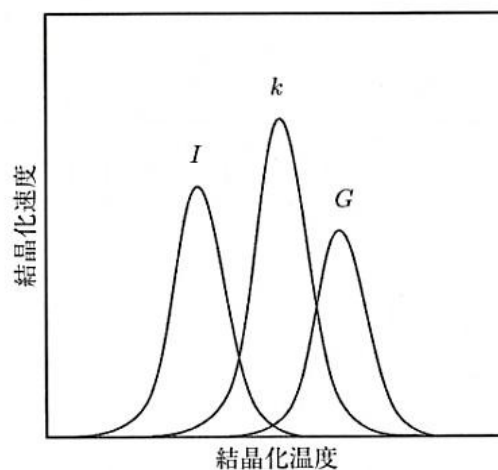


FIGURE 1.6 Temperature dependence of primary nucleation rate (I), crystal growth rate (G), and total crystallization rate content (k)⁴²⁾

PPの結晶化は、一般的に熔融状態から冷却した場合、重合触媒残渣や不純物を結晶の核とした不均一核形成により進行する。しかしながら、その結晶核の数は少なく、結晶成長速度もあまり速くないため、結晶化速度は比較的遅い。結晶化速度を高めるためには、結晶核剤

の添加により不均一核形成を促進させることが有効的である。ただし、線成長速度は結晶核剤の影響を受けない。

1-5. 結晶核剤

一般的に結晶性高分子の力学特性や光学特性は、結晶化度、結晶サイズ、結晶形態、分子配向などによって左右される。そのため、結晶性高分子の物性を制御する上で、結晶化を制御する技術は非常に重要である。結晶化を制御する方法として、(1)結晶核剤の添加、(2)メタロセン触媒などシングルサイト触媒による重合、(3)エチレン、1-ブテン、1-ヘキセンなどの α -オレフィンとの共重合、(4)流動場における成形加工、(5)磁場などの外場などが挙げられる。最近では、超高分子量成分の添加⁴⁵⁾、長鎖分岐ポリマーの添加⁴⁶⁾、非晶性高分子とのポリマーブレンド^{47,48)}、メルトメモリー効果の利用⁴⁹⁾を利用した結晶化制御に関する報告がなされている。これらの結晶化を制御する方法の中で、結晶核剤を添加する方法は、既存の成形プロセスに対して設備投資をする必要がなく、結晶性高分子に付加価値を付与することができるため、よく利用されている。

結晶核剤は、様々な化合物が古くから研究されてきた。H. N. Beck は 1967 年、安息香酸金属塩やシクロヘキサンジカルボン酸金属塩など 200 種類以上の有機カルボン酸金属塩についてポリプロピレン (PP) 用核剤としての評価を実施し、有機カルボン酸金属塩の化学構造と PP の核剤性能との関係を研究している⁵⁰⁾。Beck は、200 種類以上の有機カルボン酸金属塩の中で、安息香酸ナトリウムと塩基性アルミニウムベンゾエート(ジ-*p-tert*-ブチル-安息香酸ヒドロキシアルミニウム)が最適な結晶核剤であると述べている。その後、D. L. Dotson らは、ヘキサヒドロフタル酸カルシウム(シクロヘキサンジカルボン酸カルシウム)が安息香酸ナトリウムより優れた結晶核剤であることを述べている⁵¹⁾。カルボン酸金属塩以外にも、リン酸エステル金属塩やソルビトール系化合物、アミド系化合物が PP 用核剤として挙げられる。現在でも、安息香酸ナトリウム、ジ-*p-tert*-ブチル-安息香酸ヒドロキシアルミニウム、シクロヘキサンジカルボン酸カルシウム、ソルビトール系化合物、アミド系化合物は工業的に使用されている⁵²⁻⁵⁴⁾。

結晶核剤の分類として、機能性による分類、作用機構による分類、結晶形態による分類がある。機能性による分類としては、結晶核剤を添加した際に向上する機能によって分類される。

例えば透明性を向上する結晶核剤を透明核剤、剛性を向上する結晶核剤を剛性核剤、結晶化を促進する核剤を結晶化促進剤として分類される。透明核剤の代表的な例としてはソルビトール系核剤、剛性核剤の代表例としてはリン酸エステル金属塩、結晶化促進剤としてはカルボン酸金属塩が挙げられる。ただし、透明核剤が透明性だけを向上させているわけではなく、剛性や結晶化を促進する効果はあり、ここでの機能性の分類は、特に向上する機能性について分類していることに留意が必要である。また、新規の結晶核剤を評価する場合においては、これらの機能性を把握することは重要である。

作用機構による分類としては、分散型結晶核剤と溶解型結晶核剤の二種類に分けられる。分散型結晶核剤は、熔融した樹脂に溶解せず固体粒子として分散し、冷却時に樹脂の結晶化の核として作用する。そのため、分散型核剤の性能は、添加した際の形状、粒径、比表面積、それらの分布によって左右される。粒径が微細である方が核の起点が増えるため、工業的にはジェットミルなどの粉碎工程を実施し微細化することで核剤性能を向上させている。一方、溶解型結晶核剤は、熔融した樹脂に溶解し、冷却時に溶解した結晶核剤が析出することにより、その析出した結晶核剤が樹脂の結晶化の核として作用する。

結晶形態による分類としては、結晶核剤を添加した際の PP の結晶形態によって分類される。例えば α 晶を形成する結晶核剤を α 晶核剤、 β 晶を形成する結晶核剤を β 晶核剤として分類される。これらのどのタイプに属するかを把握することは非常に重要である。

TABLE 1.1、1.2 に代表的な結晶核剤を示す。それ以外にも結晶核剤は多種多様に存在しており、PP の高性能化・高機能化に伴い、さらなる新規の結晶核剤の開発が望まれている。本論文では新規の PP 用結晶核剤を添加した PP の結晶化挙動や高次構造、収縮挙動を明らかにする。

TABLE 1.1 PP 用結晶核剤の種類(分散型核剤)

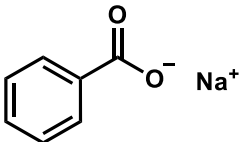
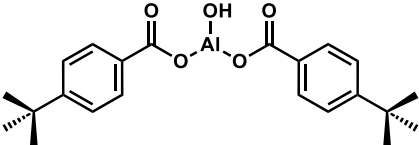
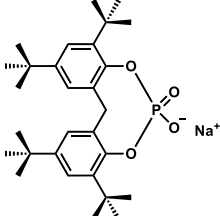
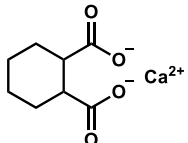
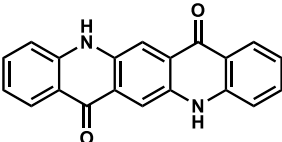
名称	化学構造	機能性	作用機構 ／結晶形態
安息香酸ナトリウム		結晶化 促進	分散型 ／α晶
ジ-p-tert-ブチル-安息香酸ヒドロキシアルミニウム		結晶化 促進	分散型 ／α晶
リン酸-2,2'-メチレンビス-(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)ナトリウム		剛性	分散型 ／α晶
1,2-シクロヘキサンジカルボン酸カルシウム		結晶化 促進	分散型 ／α晶
キナクリドン		(赤色 顔料)	分散型 ／β晶

TABLE 1.2 PP 用結晶核剤の種類(溶解型核剤)

名称	化学構造	機能性	作用機構 ／結晶形態
ジベンジリデンソルビトール(DBS)		透明性	溶解型 ／ α 晶
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)		透明性	溶解型 ／ α 晶
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)		透明性	溶解型 ／ α 晶
1,2,3-トリデオキシ-4,6:5,7-ビス-O-(4-プロピルベンジリデン)-ノナノール(TBPMN)		透明性	溶解型 ／ α 晶
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		耐衝撃性	溶解型 ／ β 晶

1-6. 本研究の目的

本研究の目的は、新規結晶核剤として開発した 4-メチル-シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸カルシウム塩 (MHPA-Ca) を添加した PP の構造と性能を明らかにし、PP の高性能化を目指すことである。本論文では、MHPA-Ca を PP に添加した際の結晶化挙動に与える影響を明らかにする。さらに力学特性、光学特性、収縮特性を評価し、PP の高次構造を解析することにより、MHPA-Ca の結晶核剤としての特徴を明らかにする。

1-7. 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 4-メチル-シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸カルシウム塩からなるポリプロピレン用結晶核剤

PP 用の新規の結晶核剤として、MHPA-Ca の核剤効率の評価を実施した。比較として、MHPA-Ca と類似構造であり、かつ最も効果的な PP 用核剤の一つであるシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸カルシウム塩 (HHPA-Ca) を用いた。共に熔融 PP 中に固体粒子として分散し性能を発揮する「分散型」の結晶核剤である。核剤効率を評価する指標として、示差走査熱量計 (DSC) により測定した結晶化温度 (T_c) を用いた。分散型結晶核剤の核剤効率は結晶核剤自身のサイズや形状によって決定されるため、サイズや形状が近くなるように作製し、検討を行った。第 2 章では、DSC による結晶化挙動の評価に加え、二次元広角 X 線回折 (2D-WAXD) による結晶構造及び配向の分析を実施した。また、力学特性及び光学特性に与える影響についても評価を実施し、MHPA-Ca が工業的に有益な樹脂添加剤であることを明らかにしている。

第 3 章 4-メチル-シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸カルシウム塩とソルビトール系核剤の性能比較

PP 用の新規分散型結晶核剤の MHPA-Ca と、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)の核剤性能について比較検討を実施した。後者は溶融 PP 中に分子レベルで溶解したのち冷却過程で析出し結晶核剤能を示す「溶解型」結晶核剤として知られる。第 3 章では発現機構の異なる溶解型結晶核剤の MDBS と比較することにより、結晶化挙動や力学特性、光学特性の添加量依存性について、明らかにした。

第 4 章 4-メチル-シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸カルシウム塩添加ポリプロピレンの成形収縮挙動

結晶核剤の添加効果はポリマーの結晶化を促進させ、結晶モルフォロジーを制御することである。それに伴い、ポリマーの力学特性及び光学特性を向上させるだけでなく、成形収縮挙動にも影響を与えるため、成形品の表面に生じる凹みヒケや、成形品が反る現象の抑制が期待できる。本研究では、PP に対して MHPA-Ca と MDBS を用いて、射出成形品の成形収縮挙動に与える影響を評価した。射出成形品の収縮率は、流動方向(Machine Direction、MD)と、流れと垂直方向(Transversal Direction、TD)で各 3 か所ずつ測定し、MD 方向であれば試験片の中央部と端部、TD 方向であればゲート近傍とゲートから離れた部分の収縮挙動について評価した。さらに、射出成形時の保圧(金型内に溶融樹脂を充填した後に、ゲートから樹脂が逆流しないようにかけ続ける圧力の影響についても評価を実施した。これらの成形収縮挙動の変化について、PP 射出成形品のスキン・コア構造(金型表面近傍では冷却速度が速く、高せん断により樹脂の流動方向に配向して緻密なスキン層を形成する。一方、成形品内部は低せん断で、低い冷却速度のため、配向緩和が進み、粗大な結晶のコア層を形成する。)を解析し、検証を行った。具体的には、2D-WAXD や偏光顕微鏡を用いて、配向度、結晶化度、スキン層の厚さを測定し、収縮率との関係を考察した。

第 5 章 総括

参考文献

1. Core writing team, H. Lee, J. Romero, “IPCC, 2023: *Climate change 2023: Synthesis report. Contribution of working groups I, II and III to the sixth assessment report of the intergovernmental panel on climate change*”, Switzerland (2023).
2. Scripps CO2 program, “*Atmospheric records from sampling stations*”, <https://scrippsco2.ucsd.edu/> (2025).
3. S. Manabe, R. T. Wetherald, *J. Atmos. Sci.*, **24**, 241 (1967).
4. 首相官邸, “*第二百三回国会における菅内閣総理大臣所信表明演説*”, https://www.kantei.go.jp/jp/99_suga/statement/2020/1026shoshinhyomei.html (2020).
5. 内閣官房, 経済産業省, 内閣府, 金融庁, 総務省, 外務省, 文部科学省, 農林水産省, 国土交通省, 環境省, “*2050年カーボンニュートラルに伴うグリーン成長戦略*”, (2021).
6. 日本プラスチック工業連盟, “*プラスチック原材料・製品の生産・販売実績*”, <https://www.jpif.gr.jp/statistics/> (2025).
7. 株式会社矢野経済研究所, “*ポリプロピレン市場に関する調査を実施(2025年)*”, https://www.yano.co.jp/press-release/show/press_id/3902 (2025).
8. S. R. Nicholson, N. A. Rorrer, A. C. Carpenter, G. T. Beckham, *Joule*, **5**, 673 (2021).
9. 井上 隆一郎, “*ある大企業モンテカチーニの没落*”, 至誠堂 (1967).
10. J. Karger-Kocsis, “*Polypropylene structure, blends and composites: Volume 1 structure and morphology*”, Chapman & Hall (1994).
11. J. Karger-Kocsis, “*Polypropylene structure, blends and composites: Volume 2 copolymers and blends*”, Chapman & Hall (1995).
12. J. Karger-Kocsis, “*Polypropylene structure, blends and composites: Volume 3 composites*”, Chapman & Hall (1995).
13. N. Pasquini, “*Polypropylene handbook: 2nd edition*”, Hanser (2005).
14. J. Karger-Kocsis, T. Barany, “*Polypropylene handbook morphology, blends and composites*”, Springer Nature Switzerland AG (2019).

15. M. Gilbert, “*Brydson’s plastics materials: 8th edition*”, William Andrew (2016).
16. S. Bruckner, S. V. Meille, V. Petraccone, B. Pirozzi, *Prog. Polym. Sci.*, **16**, 361 (1991).
17. B. Lotz, J. C. Wittmann, A. J. Lovinger, *Polymer*, **37**, 4979 (1996).
18. F. J. Padden, Jr., H. D. Keith, *J. Appl. Phys.*, **30**, 1479 (1959).
19. H. D. Keith, F. J. Padden, Jr., N. M. Walter, H. W. Wyckoff, *J. Appl. Phys.*, **30**, 1485 (1959).
20. A. J. Lovinger, J. O. Chua, C. C. Gryte, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **15**, 641 (1977).
21. J. Varga, *J. Therm. Anal.*, **35**, 1891 (1989).
22. R. H. Somani, B. S. Hsiao, A. Nogales, H. Fruitwala, S. Srinivas, A. H. Tsou, *Macromolecules*, **34**, 5902 (2001).
23. J. Varga, *J. Macromol. Sci. Part B Phys.*, **41**, 1121 (2002).
24. J. Varga, A. Menyhard, *Macromolecules*, **40**, 2422 (2007).
25. Y. Uchiyama, S. Iwasaki, C. Ueoka, T. Fukui, K. Okamoto, M. Yamaguchi, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **47**, 424 (2009).
26. M. Yamaguchi, T. Fukui, K. Okamoto, S. Sasaki, Y. Uchiyama, C. Ueoka, *Polymer*, **50**, 1497 (2009).
27. P. Phulkerd, S. Nobukawa, Y. Uchiyama, M. Yamaguchi, *Polymer*, **52**, 4867 (2011).
28. D. G. Papageorgiou, K. Chrissafis, D. N. Bikiaris, *Polymer Reviews*, **55**, 596 (2015).
29. S. Iwasaki, A. Yamazaki, K. Hatakeyama, Y. Uchiyama, T. Inoue, K. Nitta, M. Yamaguchi, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **50**, 171 (2022).
30. J. L. Kardos, A. W. Christiansen, E. Baer, *J. Polym. Sci. Part A-2 Pol. Phys.*, **4**, 777 (1966).
31. S. V. Meille, S. Bruckner, *Nature*, **340**, 455 (1989).
32. S. V. Meille, S. Bruckner, W. Porzio, *Macromolecules*, **23**, 4114 (1990).
33. C. D. Rosa, F. Auriemma, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 11024 (2006).
34. M. R. Kantz, H. D. Newman Jr., F. H. Stigale, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 1249 (1972).
35. M. Fujiyama, T. Waino, Y. Kawasaki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 29 (1988).
36. J. Varga, *J. Mater. Sci.*, **27**, 2557 (1992).

-
37. J. W. Housmans, M. Gahleitner, G. W. M. Peters, H. E. H. Meijer, *Polymer*, **50**, 2304 (2009).
 38. T. A. Osswald, L. S. Turng, P. Gramann, “Injection molding handbook 2nd edition”, Carl Hanser Verlag, Munich (2008).
 39. S. C. Chen, L. S. Turng, M. R. Kamal, “Advanced injection molding technologies”, Munich, Germany (2019).
 40. 本間 精一, “材料特性を活かした射出成形技術”, シグマ出版 (2000).
 41. 有方 広洋, “技術大全シリーズ 射出成形大全”, 日刊工業新聞社 (2016).
 42. 奥居 徳昌著, 高分子学会編“構造II: 高分子の結晶化(高分子基礎科学 One Point 8)”, 共立出版 (2012).
 43. E. Piorkowska, G. C. Rutledge, “Handbook of polymer crystallization”, John Wiley & Sons, Inc (2013).
 44. U. W. Gedde, M. S. Hedenqvist, “Fundamental polymer science second edition”, Springer nature switzerland AG (2019).
 45. T. Kida, T. Kimura, A. Eno, K. Janchai, M. Yamaguchi, Y. Otsuki, T. Kimura, T. Mizukawa, T. Murakami, K. Hato, *Polymers*, **13**, 4222 (2021).
 46. K. Komatsu, N. Yamano, M. Yamaguchi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **142**, e57259 (2025).
 47. S. Kitabatake, K. Janchai, M. Yamaguchi, *Polymer*, **307**, 127260 (2024).
 48. S. Kitabatake, M. Yamaguchi, *Polymer*, **336**, 128935 (2025).
 49. G. Xu, M. Yamaguchi, *Polymer*, **334**, 128757 (2025).
 50. H. N. Beck, *Journal of Applied Polymer Science*, **11**, 673 (1967).
 51. D. L. Dotson, X. E. Zhao, Metal salts of hexahydrophthalic acid as nucleating additives for crystalline thermoplastics, US 2003/0027908 A1, Feb. 6 (2003).
 52. H. Zweifel, M. Schiller, R. Maier, “Plastics additives handbook, 6th edition”, Hanser (2009).
 53. 春名 徹, “高分子添加剤ハンドブック”, シーエムシー出版 (2010).
 54. G. Wypych, “Handbook of nucleating agents: 2nd edition”, ChemTec Publishing (2021).

第2章 4-メチル-シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸カルシウム塩からなるポリプロピレン用結晶核剤

2-1. 緒言

2-1-1. ポリプロピレン用結晶核剤

アイソタクチックポリプロピレン (PP) のサプライチェーンにおけるエネルギー消費は 90 – 100 MJ kg_{polymer}⁻¹ であり、他のポリマーより比較的低い¹⁾が、さらなるエネルギー消費の低減が求められている^{1,2)}。同様に二酸化炭素排出の観点からも、成形品を得るために必要な成形加工のエネルギー消費を減少させることは重要である。射出成形の場合、成形サイクルタイムを短縮することにより、成形品 1 個あたりのエネルギー消費が減少する。さらに、単位時間あたりの成形品の製造量は増えるため、生産者にとっても好ましい。結晶核剤の添加は、射出成形の成形サイクルタイムを短縮する技術として認識されている^{3,4)}。さらに、この技術は PP の分子配向を高めるため、成形品の剛性を効果的に向上させることができる。

PP 用の結晶核剤として、様々な物質が使用されている。例えば、タルク⁵⁻⁷⁾、クレイ⁸⁾、ナノクレイ⁹⁾、カルボン酸金属塩¹⁰⁻²⁴⁾、モノグリセリド金属塩²⁵⁾、リン酸エステル金属塩^{26,27)}、ロジン系化合物²⁸⁻³⁰⁾、カーボン材料^{31,32)}、顔料³³⁻³⁵⁾、オロト酸³⁶⁾、ソルビトール系化合物³⁷⁻⁴³⁾、ノニトール系化合物^{44,45)}、アミド系化合物⁴⁵⁻⁵⁰⁾ が挙げられる。これらのうち、タルク、クレイ、ナノクレイ、カルボン酸金属塩、リン酸エステル金属塩、カーボン材料、無機顔料は溶融 PP に溶解せず、核剤作用を示す。これは分散型核剤に分類される。分散型核剤の核剤性能は、粒子サイズ、形状、比表面積によって決定される。分散型核剤を添加する目的としては、カルボン酸金属塩は収縮率を制御するために、リン酸エステル金属塩は剛性を増加させるために添加することがある²⁷⁾。一方で、ソルビトール系化合物やノニトール系化合物、アミド系化合物は溶融 PP に溶解し、冷却した際に固体として析出し、核剤作用を示す。析出時には針状、分岐した繊維状、樹枝状の構造を形成することが知られている。これは溶解型核剤に分類される。溶解型核剤の種類の中でも、ソルビトール系核剤やノニトール系核剤は、結晶化度を増加させるととも

4-メチル-シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸カルシウム塩からなるポリプロピレン用結晶核剤

に、透明性も向上させることから、透明核剤として知られている^{37,38)}。さらに、N, N'-ジシクロヘキシルジカルボキサミドのような β 晶核剤は靱性の改善や^{47,49,50)}、多孔フィルムの作製に適している^{51,52)}。上記の結晶核剤に加えて、PP に対して核剤性能を示すポリマーも存在する。例えば、ポリ(4-メチル-1-ペンテン)⁵³⁾、ポリシクロペンテン⁵⁴⁾、ポリビニルシクロヘキサン⁵⁵⁻⁵⁷⁾、ポリトリメチルアシルシラン⁵⁷⁾、ポリビニルアルコール⁵⁸⁾が挙げられる。それらの中で、ポリ(4-メチル-1-ペンテン)とポリシクロペンテンはPPの透明性を増加させることが知られている^{53,54)}。さらに、高密度ポリエチレンは速い冷却条件、例えば $-30\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ でPPの核剤として働く^{59,60)}。しかしながら、これらのポリマー系核剤の核剤性能は市販の核剤と比較して高くはない。

2-1-2. 核剤性能

一般的に、結晶核剤の核剤性能は冷却中の結晶化温度(T_c)によって評価されている。それらは通常、示差走査熱量計(DSC)によって測定する。核剤性能の高い結晶核剤を結晶性高分子に添加すると、結晶性高分子の T_c は高くなる。ただし、繊維状核剤の核剤性能は流動場によっても強い影響を受ける^{42,43)}。射出成形の場合は、コア層では分子配向が弱いいため、固化するまでの時間、すなわち成形サイクルタイムは、流動場を考慮していない T_c を用いて、十分に評価が可能である。

2-1-3. カルボン酸金属塩

分散型核剤と溶解型核剤を含む汎用の結晶核剤の中で、カルボン酸金属塩はPPに対して高い T_c を与える優れた結晶核剤である。例えば、安息香酸ナトリウム¹⁰⁻¹²⁾やヘキサヒドロフタル酸金属塩(シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸金属塩)^{10,13-16)}、ビスシクロ [2.2.1] ヘプタンジカルボン酸金属塩、ビスシクロ [2.2.1] ヘプテンジカルボン酸金属塩^{12,17)}、脂肪族ジカルボン酸金属塩¹⁹⁻²⁴⁾が挙げられる。その中でも、シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸カルシウム(HHPA-Ca)とビスシクロ [2.2.1] ヘプタンジカルボン酸ジナトリウムがPPに対して最も高い T_c を与える。すなわち T_c 向上の観点からは、これらの核剤が最も性能が高いと言える。

2-1-4. 目的

本章では、PP 用の新規結晶核剤として、新たに開発された 4-メチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸カルシウム(MHPA-Ca)を用いた。MHPA-Ca を添加した PP の T_c は HHPA-Ca のような汎用の結晶核剤を添加した PP より高い。その結果、新しい結晶核剤は成形サイクルタイムを短縮し、PP の剛性を高めるために工業的に非常に有益である。本章では分散型核剤にフォーカスして核剤性能を評価した。粒子サイズ、形状、比表面積は、成形過程の前後で変化しないため、容易に比較することができる。

2-2. 実験

2-2-1. 原材料

PP として、市販のアイソタクチックポリプロピレンホモポリマー(プライムポリプロ[®] H-700、株式会社プライムポリマー)を用いた。メルトフローレイト(MFR)は $9 \text{ g } 10 \text{ min}^{-1}$ (230 °C、2.16 kg) であり、数平均分子量及び重量平均分子量は、それぞれ 67,000 Da、340,000 Da である。結晶核剤として、MHPA-Ca 及び HHPA-Ca を用いた。FIGURE 2.1 にそれぞれの化学構造を示す

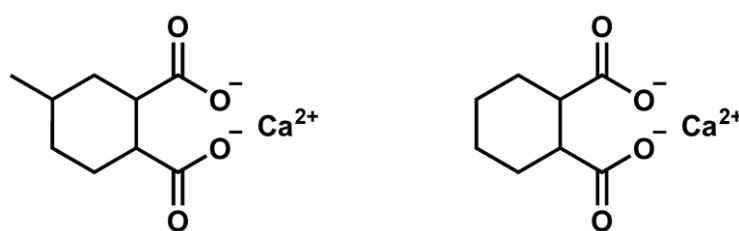


FIGURE 2.1 Chemical structures of 4-methyl-cyclohexane-1,2-dicarboxylic acid (MHPA-Ca) (left) and cyclohexane-1,2-dicarboxylic acid (HHPA-Ca) (right).

結晶核剤は下記の方法にて合成した。まず水酸化ナトリウム(NaOH、4.12 g、100 mmol)を水(300 g)に溶解した。それから 4-メチル-1,2-シクロヘキサジカルボン酸無水物(MHPA、9.31 g、50.0 mmol)を加え、その混合物を 23 °C にて 1 時間攪拌した。次に、塩化カルシウム・

4-メチル-シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸カルシウム塩からなるポリプロピレン用結晶核剤

二水和物 ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 7.72 g, 52.5 mmol) を水 (50 g) に溶解し、反応物に加えた。それを 23 °C にて 2 時間攪拌した。濾過後、水で洗浄した。沈殿物を 150 °C にて 24 時間真空乾燥した。MHPA-Ca の収率は 91 % だった。

HHPA-Ca の作製については、水酸化ナトリウム (NaOH, 5.20 g, 126 mmol) を水 (300 g) に溶解した。次に 1,2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物 (HHPA, 10.0 g, 64.9 mmol) を加え、その混合物を 23 °C にて 1 時間攪拌した。次に、塩化カルシウム・二水和物 ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 9.70 g, 66.0 mmol) を水 (50 g) に溶解し、反応物に加えた。それを 23 °C にて 2 時間攪拌した。濾過後、水で洗浄した。沈殿物を 150 °C にて 24 時間真空乾燥した。HHPA-Ca の収率は 91 % だった。

2-2-2. サンプル調製

PP に対して、酸化防止剤として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) (イルガノックス® 1010、ビーエーエスエフ) 0.05 wt% とトリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル) フォスファイト (イルガフォス® 168、ビーエーエスエフ) 0.05 wt% を加え、さらにさまざまな添加量の結晶核剤を加え、ヘンシェルミキサー (UM 2E、三井三池化工機株式会社) にて 1000 rpm で 5 分間混合した。結晶核剤の添加量は 0.01、0.02、0.05、0.10、0.20、0.50 wt% である。それらを同方向二軸押出機 (KZW15TW-45MG-NH、株式会社テクノベル) を用いて 200 °C にて混合し、ペレットを作製した。スクリー長さ とスクリー径の比は 45 であり、スクリー径は 15 mm である。スクリー回転数は 250 rpm である。

得られたペレットは、型締め力 40 トンの射出成形機 (NS40-5A、日精樹脂工業株式会社) を用いて、平板を成形した。射出成形機の 4 つのゾーンの温度はノズル側から 200、200、200、180 °C に制御した。スクリー回転速度は 100 rpm である。平板 (厚さ 1 mm) は次の条件にて成形した (射出速度 26 mm s^{-1} 、射出圧力 60 MPa、射出時間 10 秒、冷却時間 10 秒、成形サイクルタイム 27 秒)。溶融樹脂はサイドゲートから 40 °C に保った金型に射出充填した。

2-2-3. 測定

結晶核剤のフーリエ変換赤外分光 (FTIR) スペクトルは、FTIR 装置 (Spectrum 400、パーキンエルマー) を用いて全反射測定法 (ATR) にて得た。ATR プレートとしてダイヤモンド/ZnSe を用いた。スキャン範囲は $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$ 、分解能 4 cm^{-1} 、測定回数 16 回で実施した。

結晶核剤の熱安定性は、熱重量—示差熱同時測定装置 (TG-DTA) (DTG-60H、株式会社島津製作所) を用いて調査した。サンプルは窒素下 (50 mL min^{-1}) にて $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ から $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ まで昇温速度 $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ で昇温した。

結晶核剤のモルフォロジーは走査電子顕微鏡 (SEM) (S-3400N、株式会社日立ハイテク) を用いて観察した。サンプルは金/プラチナにてコーティングした。加速電圧は 15 kV である。

結晶核剤の粒度分布はレーザー粒度分布計 (マスターサイザー 3000、マルバーン・パナリティカル社製) を用いて測定した。湿式分散法を用い、溶媒にメタノールを使用した。

結晶核剤の比表面積はブルナウアー エメット テラー (BET) 比表面積測定装置 (BELSORP MINI X、マイクロトラック・ベル株式会社) を用いて測定し、BET の式により算出した。

PP/MHPA-Ca と PP/HHPA-Ca の結晶化温度は、DSC (DSC8500、パーキンエルマー) を用いてヘリウム雰囲気下にて測定した。サンプルは 8 mg とした。それらを $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ に昇温し、熱履歴を消すために 5 分間保持した。それから T_c を決定するために降温速度 $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ にて $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ まで冷却した。 T_c は DSC 降温曲線のピーク温度と定義した。測定は各サンプル 2 回実施した。 T_c の実験誤差は $0.5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 未満であった。

等温結晶化速度は DSC を用いて測定した。 $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ で 5 分間保持した後、各サンプルは降温速度 $750 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ にて $140 \text{ }^{\circ}\text{C}$ に冷却して、等温保持し、半結晶化時間 ($t_{1/2}$) を測定した。 $t_{1/2}$ は、等温結晶化における発熱ピークの面積の 50 % に達するまでにかかる時間と定義した。

射出成形品の二次元広角 X 線回折 (2D-WAXD) パターンは、X 線回折測定装置 (SmartLab、株式会社リガク) にて測定した。Cu-K α 照射ビームは 45 kV 、 200 mA で照射した。照射時間は 60 秒であった。

射出成形品の引張貯蔵弾性率は動的粘弾性装置 (Rheogel-E4000、株式会社ユービーエ

ム)を用いて 23 °C で測定した。周波数は 10 Hz で実施した。加えた振動歪の方向は射出成形品の MD 方向である。

射出成形品の黄色度(イエローインデックス)は分光測定装置(CM-5、コニカミノルタ株式会社)を用いて測定した。視野は 10 °として実施した。人間の色感覚は、光源や視野によって変化するため、定めておく必要がある。今回、光源は昼光で照明される物体色を表示する場合に用いる標準イリミナント D65 とした⁶¹⁾。視野は CIE や JIS で 2 °視野と 10 °視野で測定することが決められている。今回の視野 10 °というのは、**FIGURE 2.2** に示す通り、観察者が 50 cm の位置で直径 8.8 cm の試料を観察する場合に相当する。⁶²⁾

2 °視野



10 °視野

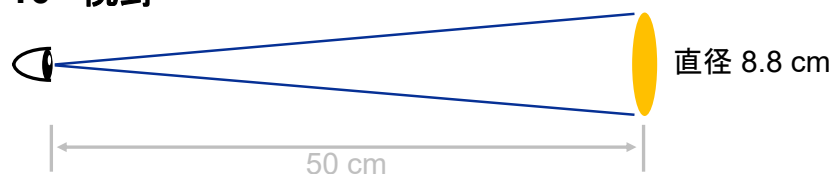


FIGURE 2.2 色測定の 2 °視野と 10 °視野

2-3. 結果と考察

2-3-1. カルボン酸金属塩の構造

FTIR スペクトルは MHPA-Ca と HHPA-Ca の構造を決定するために得た。MHPA、MHPA-Ca、HHPA、HHPA-Ca の FTIR スペクトルを **FIGURE 2.3** に示す。MHPA と HHPA は 1880-1830 cm^{-1} と 1800-1750 cm^{-1} に吸収バンドを有する。それは遊離カルボキシ基に帰属する。一

方、MHPA-CaとHHPA-Caは $1570\text{-}1520\text{ cm}^{-1}$ と $1450\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ に吸収バンドを示す。それぞれ金属塩のカルボキシ基の非対称と対称のストレッチ振動に帰属する^{14,16,63}。

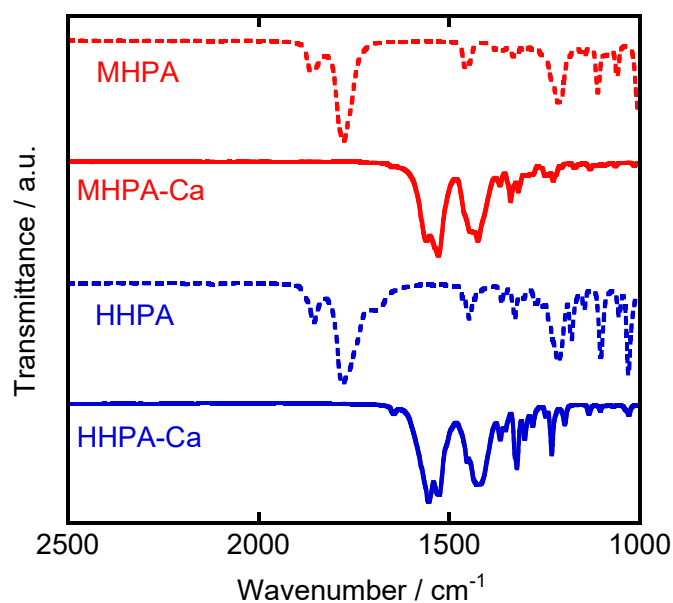


FIGURE 2.3 Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) spectra of MHPA, MHPA-Ca, HHPA, and HHPA-Ca.

FIGURE 2.4 に MHPA-Ca と HHPA-Ca の TG-DTA 曲線を示す。どちらのサンプルもおおよそ $460\text{-}560\text{ }^{\circ}\text{C}$ に $50\text{-}55\%$ の重量減が認められる。**TABLE 2.1** に 5% と 50% の重量減の温度を示す。これらの重量減はそれぞれのカルボン酸金属塩の有機成分の揮発に起因する。どちらも $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上の高い耐熱性を示すため、MHPA-Ca と HHPA-Ca のどちらも PP の押出成形及び射出成形のような成形加工の温度域でも安定である。

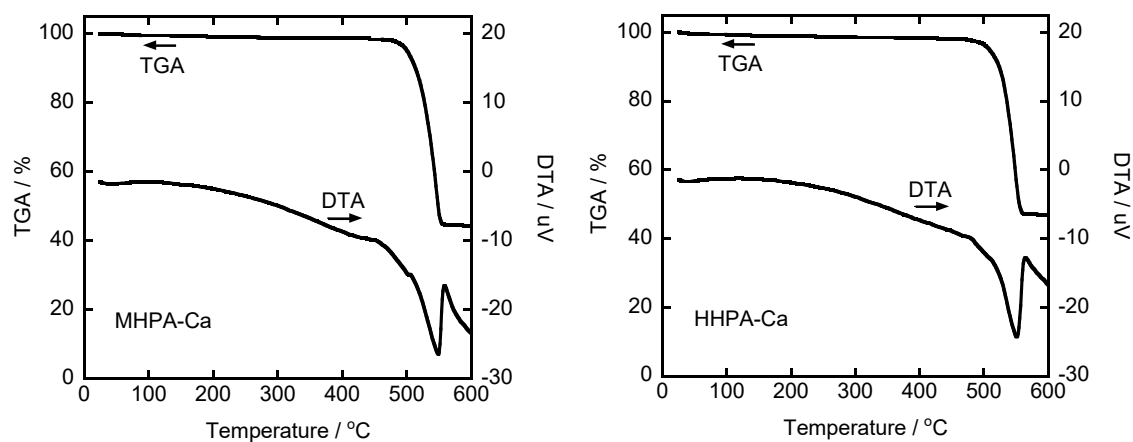


FIGURE 2.4 Thermogravimetric-differential thermal analysis (TG-DTA) curves of MHPA-Ca (left) and HHPA-Ca (right).

MHPA-Ca と HHPA-Ca の SEM 画像を **FIGURE 2.5** に示す。MHPA-Ca と HHPA-Ca の粒子は両方とも柱状でサイズも似ている。それぞれの粒子はおおよそ長さ 2-3 μm 、幅 0.5 μm である。

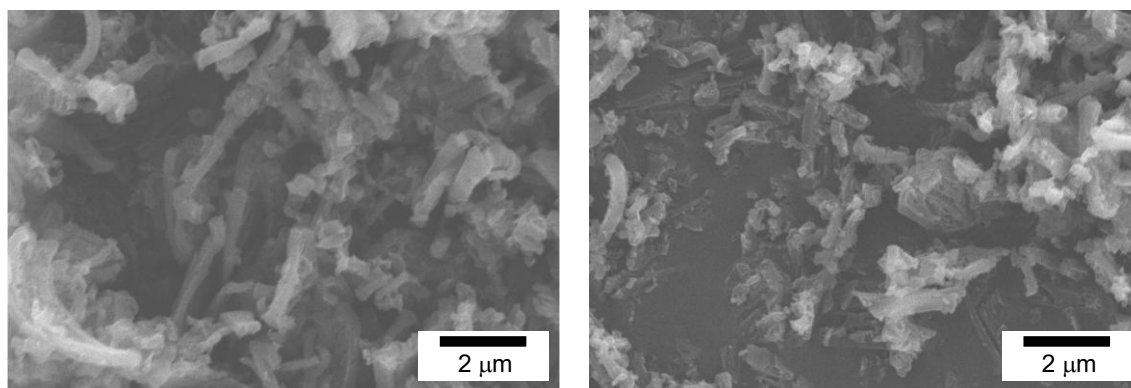


FIGURE 2.5 Scanning electron microscopy (SEM) images of MHPA-Ca (left) and HHPA-Ca (right).

MHPA-Ca と HHPA-Ca は分散型核剤であるため、その核剤性能は、粒子の形状およびサイズに強く影響する。そこで、それぞれの結晶核剤の平均粒子サイズ D50 と比表面積を調査

4-メチル-シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸カルシウム塩からなるポリプロピレン用結晶核剤

した。MHPA-Ca の D50 は $21.0 \pm 0.2 \mu\text{m}$ 、HHPA-Ca の D50 は $24.0 \pm 0.4 \mu\text{m}$ である。MHPA-Ca の比表面積は $17.8 \pm 0.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、HHPA-Ca の比表面積は $19.6 \pm 0.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ である。このように MHPA-Ca と HHPA-Ca の粒子はサイズと形状が似ているため、同じ添加量での結晶核剤性能の比較が可能である。

TABLE 2.1 Temperatures at 5% and 50% weight losses, average particle size, and specific surface area of MHPA-Ca and HHPA-Ca.

Sample	MHPA-Ca	HHPA-Ca
Temperature for 5% weight loss ($^{\circ}\text{C}$)	500	508
Temperature for 50% weight loss ($^{\circ}\text{C}$)	548	555
Average particle size D50 (μm)	21.0 ± 0.2	24.0 ± 0.4
Specific surface area ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	17.8 ± 0.3	19.6 ± 0.2

2-3-2. 結晶核剤を添加したポリプロピレンの結晶化挙動

FIGURE 2.6 に PP と結晶核剤 0.10 wt% 添加 PP の DSC の降温曲線と第二昇温曲線を示す。降温速度及び昇温速度は $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ とした。ピーク温度 T_c は結晶核剤添加により上昇した。特に MHPA-Ca 添加により著しく増加した。MHPA-Ca 添加 PP の結晶化開始温度はおおよそ $140 \text{ }^{\circ}\text{C}$ であった。

FIGURE 2.7 に結晶核剤の添加量と T_c の関係を示す。いずれかの結晶核剤を少量 (0.01 wt%) 添加することにより、 T_c の急激な上昇が認められる。しかしながら、0.20 wt% 以上添加しても T_c の増加はほとんど認められない。さらに、PP/MHPA-Ca は今回評価した全ての範囲の添加量において PP/HHPA-Ca より高い T_c を示す。

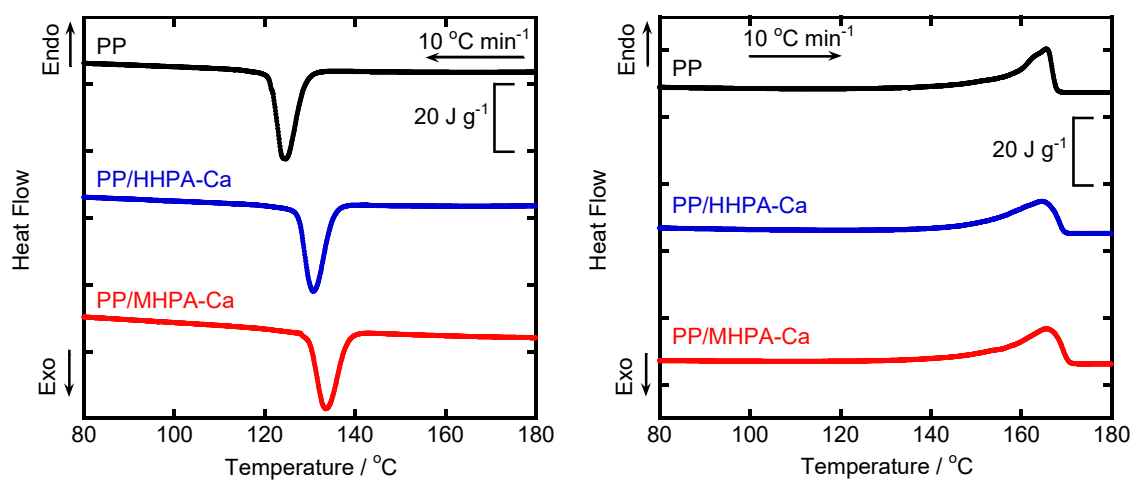


FIGURE 2.6 Differential scanning calorimetry (DSC) cooling and 2nd heating curves of PP, PP/MHPA-Ca, and PP/HHPA-Ca. The cooling and heating rates were 10 °C min⁻¹.

The content of each nucleating agent was 0.10 wt%.

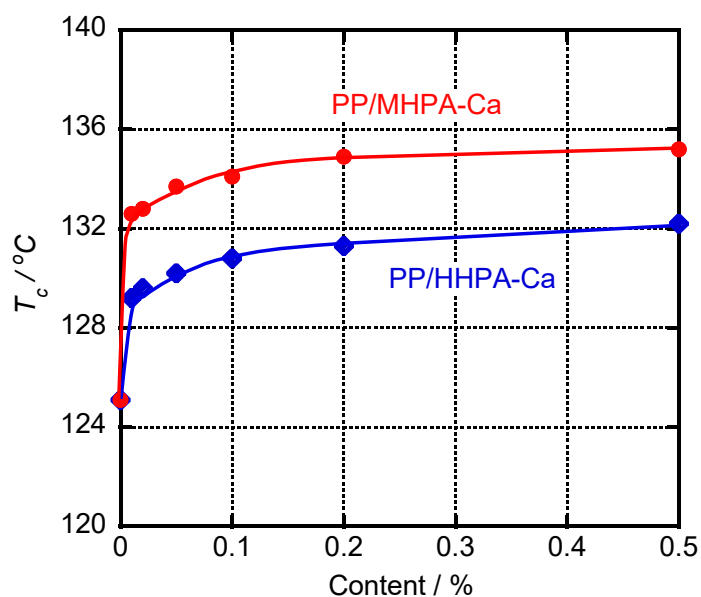


FIGURE 2.7 Crystallization temperature (T_c) as a function of the weight content of MHPA-Ca (red circles) and HHPA-Ca (blue diamonds).

4-メチル-シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸カルシウム塩からなるポリプロピレン用結晶核剤

TABLE 2.2 に PP/MHPA-Ca、PP/HHPA-Ca の T_c 、融点(T_m)、融解熱量(Δh_f)、PP の結晶化度を示す。PP の結晶化度は次式により算出した。:

$$\text{Crystallinity} = \frac{\Delta h_f}{\Delta h_{pc}}, \quad (2-1)$$

ここで Δh_f はPPの融解熱、 Δh_{pc} はPPの完全結晶の融解熱(207 J g⁻¹)である⁶⁴⁾。

TABLE 2.2 Crystallization and melting behaviors of PP, PP/MHPA-Ca, and PP/HHPA-Ca.

Sample	Content / wt%	T_c / °C	T_m / °C	Δh_f / J g ⁻¹	Crystallinity / %
PP	0	125.1	164.7	99	48
PP/MHPA-Ca	0.01	132.6	164.6	104	50
	0.02	132.8	164.2	106	51
	0.05	133.7	164.9	108	52
	0.10	134.1	165.4	109	53
	0.20	134.9	165.3	112	54
	0.50	135.2	165.4	117	56
PP/HHPA-Ca	0.01	129.2	164.3	104	50
	0.02	129.6	164.7	104	50
	0.05	130.2	165.0	105	51
	0.10	130.8	163.7	104	50
	0.20	131.3	164.2	103	51
	0.50	132.2	164.5	110	53

FIGURE 2.8 にPPと結晶核剤0.10 wt%添加PPの140 °Cでの等温結晶化曲線を例示する。 $t_{1/2}$ は、この等温結晶化曲線から計算した。FIGURE 2.9 は、結晶核剤の添加量と、140 °Cでの等温結晶化における $t_{1/2}$ を示す。 $t_{1/2}$ はMHPA-Ca及びHHPA-Caの添加量が増加するにつれて短縮する。特に、低添加量領域での差異は大きく、PP/MHPA-Caはわずか0.01 wt%の添加でさえ、短い $t_{1/2}$ となる。このことはMHPA-Caが少量添加でも、射出成形の成形サイクル

ルタイムを短縮できることを示唆する。

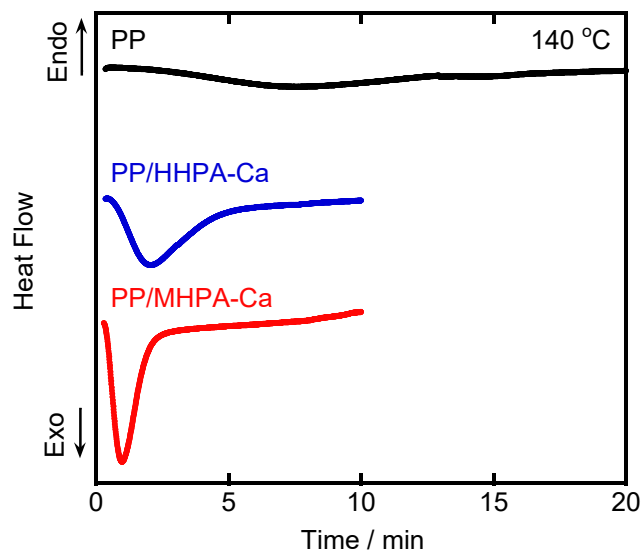


FIGURE 2.8 Isothermal crystallization curves of PP, PP/MHPA-Ca, and PP/HHPA-Ca at 140 °C. The content of each nucleating agent was 0.10 wt%.

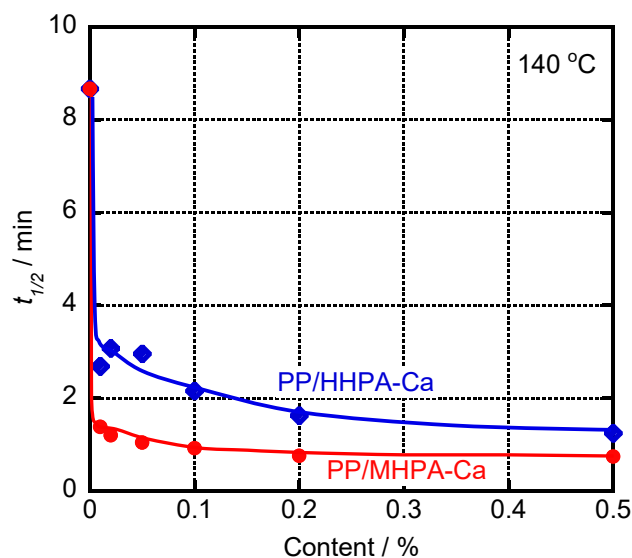


FIGURE 2.9 Crystallization half-time $t_{1/2}$ at 140 °C as a function of the weight content of PP/MHPA-Ca (red circles) and PP/HHPA-Ca (blue diamonds).

4-メチル-シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸カルシウム塩からなるポリプロピレン用結晶核剤

ここまでの結果から次のことが分かる。MHPA-CaはHHPA-Caとサイズや形状、比表面積が同じであるにも関わらず、HHPA-Caより優れた核剤性能であることを示す。ただし、現在のところ、それらの核剤活性の違いの要因は分かっていない。結晶核剤の粒子表面におけるPP結晶のエピタキシャル成長の可能性が考えられる。

2-3-3. 結晶核剤を添加したポリプロピレン射出成形品の構造と物性

2種類の結晶核剤をそれぞれ添加したPP射出成形品の結晶構造を比較した。FIGURE 2.10に、PP/MHPA-CaあるいはPP/HHPA-Caの厚さ1.0 mmのPP射出成形品のWAXDパターンを示す。どちらのサンプルもPPの α 晶の(110)、(040)、(130)、(111)/(131)面に由来する 13.8° 、 16.6° 、 18.2° 、 21.0° に明確なピークが認められる(FIGURE 2.10の中の数字は結晶面のミラー指数を表す)⁶²⁾。しかしながら、PPの β 晶に由来する 16.1° に強い回折⁴⁷⁻⁴⁹⁾は検出されなかった。

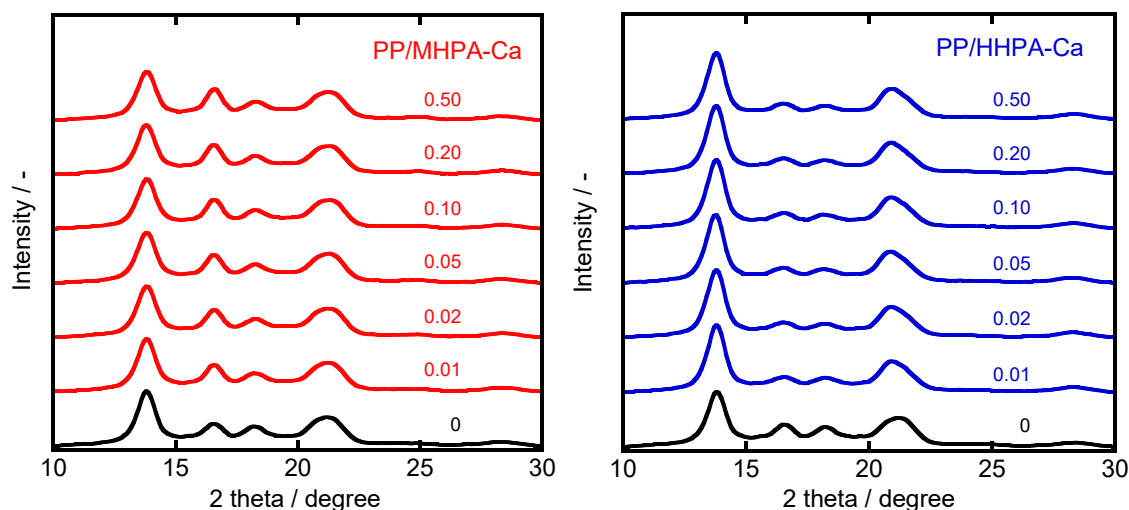


FIGURE 2.10 Wide-angle X-ray diffraction (WAXD) profiles of injection-molded plates comprising PP/MHPA-Ca (left) and PP/HHPA-Ca (right).

The numbers represent the weight contents of each nucleating agent.

Hermans の配向関数 (F) は下記の Wilchinsky の方法により (110) と (040) 面の方角分布を使って算出した⁶³⁻⁶⁵⁾。

$$F = \frac{3 \langle \cos^2 \varphi \rangle - 1}{2}, \quad (2.2)$$

$$\langle \cos^2 \varphi \rangle = 1 - 1.099 \langle \cos^2 \phi_{110} \rangle - 0.901 \langle \cos^2 \phi_{040} \rangle, \quad (2.3)$$

$$\langle \cos^2 \phi_{hkl} \rangle = \frac{\int_0^\pi I(\phi_{hkl}) \cos^2 \phi_{hkl} \sin \phi_{hkl} d\phi_{hkl}}{\int_0^\pi I(\phi_{hkl}) \sin \phi_{hkl} d\phi_{hkl}}, \quad (2.4)$$

ここで φ は結晶軸と流動方向の間の角度、 ϕ は特定の (hkl) 面の法線方向と流動方向の角度、 I は方位角 ϕ での (hkl) 面の強度分布である。PP/MHPA-Ca と PP/HHPA-Ca の射出成形品の配向関数を **FIGURE 2.11** に示す。MHPA-Ca あるいは HHPA-Ca の添加により、PP の分子配向を増加させた。PP/MHPA-Ca は PP/HHPA-Ca より高い配向度を示す。

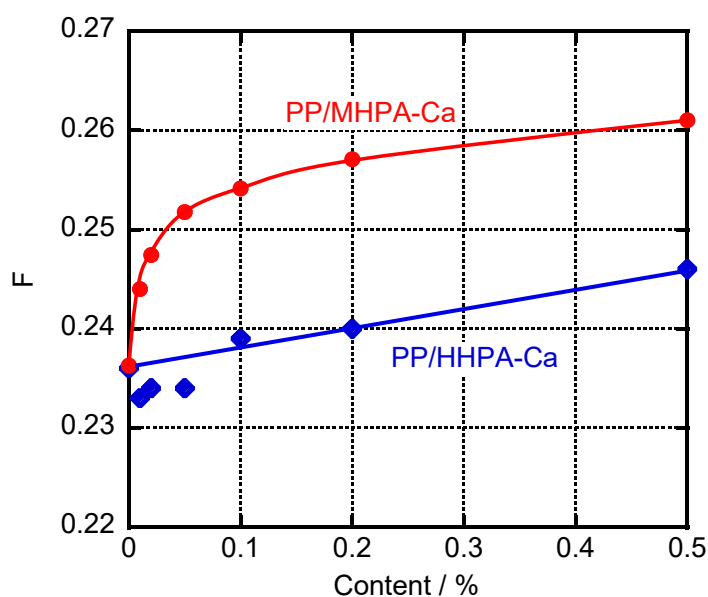


FIGURE 2.11 Orientation function F of injection-molded plates of PP/MHPA-Ca (red circles) and PP/HHPA-Ca (blue diamonds).

射出成形品の力学特性を調査するために、動的粘弾性装置を用いて 23 °C の引張貯蔵弾性率 (E') を測定した。PP/MHPA-Ca、PP/HHPA-Ca の E' の測定結果を **FIGURE 2.12** に示す。MHPA-Ca と HHPA-Ca の添加により、 E' が増加した。これは、高い結晶化度に起因すると考え

4-メチル-シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸カルシウム塩からなるポリプロピレン用結晶核剤

られる。さらに、PP/MHPA-Ca の E' は PP/HHPA-Ca より高い。結晶化度や配向度の違いがこの結果を導いたと推測される。

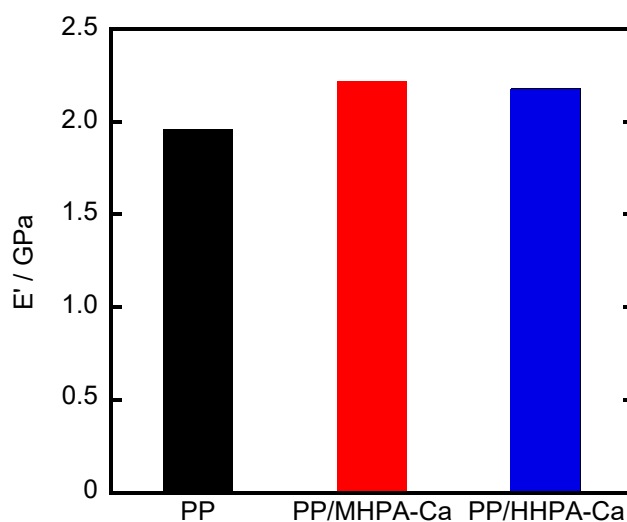


FIGURE 2.12 Tensile storage modulus E' at 10 Hz of injection-molded plates at 23 °C.

The content of each nucleating agent was 0.10 wt%.

FIGURE 2.13 に厚さ 1 mm の射出成形品の外観を示す。結晶核剤の添加量は 0.10 wt% である。MHPA-Ca、HHPA-Ca を添加しても黄色化せず、PP の透明性を改善した。これは結晶核剤添加により、球晶による散乱を抑制したためと考えられる。PP、PP/MHPA-Ca、PP/HHPA-Ca の黄色度(イエローインデックス)はそれぞれ 9.2、8.3、8.7 である。



FIGURE 2.13 Photographs of injection-molded plates with 1 mm thickness.

The content of each nucleating agent was 0.10 wt%.

2-4. 結言

新規の PP 用の結晶核剤である MHPA-Ca を合成した。その核剤性能を PP 用の最も効果的な結晶核剤の一つと考えられる HHPA-Ca と比較した。DSC 測定結果を用いて、MHPA-Ca 添加 PP の結晶化挙動を明らかにした。HHPA-Ca と比較して、サンプルの T_c は上昇して、 $t_{1/2}$ は著しく短縮した。すなわち MHPA-Ca の核剤性能は HHPA-Ca よりも高く、結晶核剤の添加量が 0.01 wt% と低い場合でさえ、認められる。著しく促進された結晶化により、射出成形品の PP 分子鎖の配向度は増加した。将来の省エネルギー社会に向け成形サイクルタイムの短縮への強い要求を考慮すると、この新規の結晶核剤に対しては射出成形だけでなく、押出成形においても広く使用されることを期待する。さらに、剛性も向上するため、成形品の厚みを薄くし、軽量化することが期待できる。このことは工業的に非常に有益である。

参考文献

1. S. R. Nicholson, N. A. Rorrer, A. C. Carpenter, G. T. Beckham, *Joule*, **5**, 673 (2021).
2. H. Li, H. A. Aguirre-Villegas, R. D. Allen, X. Bai, C. H. Benson, G. T. Beckham, S. L. Bradshaw, J. L. Brown, R. C. Brown, V. S. Cecon, J. B. Curley, G. W. Curtzwiler, S. Dong, S. Gaddameedi, J. E. Garcia, I. Hermans, M. S. Kim, J. Ma, L. O. Mark, M. Mavrikakis, O. O. Olafasakin, T. A. Osswald, K. G. Papanikolaou, H. Radhakrishnan, M. A. S. Castillo, K. L. Sanchez-Rivera, K. N. Tumu, R. C. Van Lehn, K. L. Vorst, M. M. Wright, J. Wu, V. M. Zavala, P. Zhou, G. W. Huber, *Green Chem.*, **24**, 8899 (2022).
3. N. Pasquini, “*Polypropylene handbook, 2nd edition*”, Hanser Publications, Munich, Germany (2005).
4. J. Karger-Kocsis, “*Polypropylene structure, blends and composites Volume 1 Structure and Morphology*”, Chapman & Hall, London, UK (1995).
5. J. Menczel, J. Varga, *J. Therm. Anal.*, **28**, 161 (1983).
6. E. Ferrage, F. Martin, A. Boudet, S. Petit, G. Fourty, F. Jouffret, P. Micoud, P. De Parseval, S. Salvi, C. Bourgette, J. Ferret, Y. Saint-Gerard, S. Buratto, J. P. Fortune, *J. Mater. Sci.*, **37**, 1561 (2002).
7. B. Fiorentino, R. Fulchiron, J. Duchet-Rumeau, V. Bounor-Legare, J. C. Majeste, *Polymer*, **54**, 2764 (2013).
8. P. Maiti, P. H. Nam, M. Okamoto, N. Hasegawa, A. Usuki, *Macromolecules*, **35**, 2042, (2002).
9. F. J. Medellin-Rodriguez, J. M. Mata-Padilla, B. S. Hsiao, M. A. Waldo-Mendoza, E. Ramirez-Vargas, S. Sanchez-Valdes, *Polym. Eng. Sci.*, **47**, 1889 (2007).
10. H. N. Beck, *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 673 (1967).
11. P. W. Zhu, J. Tung, A. Phillips, G. Edward, *Macromolecules*, **39**, 1821 (2006).
12. A. W. Phillips, A. Bhatia, P. W. Zhu, G. Edward, *Macromolecules*, **44**, 3517 (2011).
13. Y. F. Zhang, L. H. Guo, H. Chen, B. B. Liu, Y. H. Gu, *J. Macromol. Sci. B Phys.*, **54**, 1019 (2015).

14. Y. F. Zhang, D. Li, Q. Chen, *J. Colloid Polym. Sci.*, **295**, 1973 (2017).
15. S. Zhao, N. Xu, Z. Xin, C. Jiang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **123**, 108 (2012).
16. Y. Sun, S. Zhao, X. Zhang, C. Tong, W. Qin, Z. Xin, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **59**, 18529 (2020).
17. Y. F. Zhang, H. H. Hou, L. H. Guo, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **131**, 1483 (2018).
18. S. Zhao, Z. Xin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **112**, 1471 (2009).
19. X. Li, K. Hu, M. Ji, Y. Huang, G. Zhou, *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 633 (2002).
20. J. X. Li, W. L. Cheung, *J. Vinyl Addit. Technol.*, **3**, 151 (2004).
21. J. Varga, I. Mudra, G. W. Ehrenstein, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **56**, 1047 (1999).
22. A. Menyhard, J. Varga, G. Molnar, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **83**, 625 (2006).
23. Q. Dou, Q. L. Lu, *Polym. Advan. Technol.*, **19**, 1522 (2008).
24. X. Zhang, W. Qin, T. Wu, S. Zhao, *Polymer*, **262**, 125500 (2022).
25. A. Bhatia, V. N. Jayaratne, G. P. Simon, G. H. Edward, T. W. Turney, *Polymer*, **59**, 110 (2015).
26. S. Yoshimoto, T. Ueda, K. Yamanaka, A. Kawaguchi, E. Tobita, T. Haruna, *Polymer*, **42**, 9627 (2001).
27. Y. F. Zhang, Z. Xin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 4868 (2006).
28. G. Zhu, G. Li, Z. Li, *Eur. Polym. J.*, **37**, 1007 (2001).
29. C. C. Li, G. Zhu, Z. Y. Li, *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 1069 (2002).
30. J. Wang, Q. Dou, *Polym. Int.*, **57**, 233 (2008).
31. Y. H. Chen, G. J. Zhong, J. Lei, Z. M. Li, B. S. Hsiao, *Macromolecules*, **44**, 8080 (2011).
32. J. Z. Xu, C. Chen, Y. Wang, H. Tang, Z. M. Li, B. S. Hsiao, *Macromolecules*, **44**, 2808 (2011).
33. J. Broda, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 3957 (2003).
34. M. Barczewski, D. Matykiewicz, B. Hoffmann, *Int J. Polym. Sci.*, 7043297 (2017).
35. D. L. Wo, R. I. Tanner, *Rheol. Acta*, **49**, 75 (2010).
36. R. Vogel, M. Gedan-Smolka, L. Haussler, H. Brunig, *Adv. Res. Text. Eng.*, **3** (2018).
37. M. Kristiansen, M. Werner, T. Theo, P. Smith, M. Blomenhofer, H. W. Schmidt, *Macromolecules*, **36**, 5150 (2003).

38. M. Tenma, M. Yamaguchi, *Polym. Eng. Sci.*, **47**, 1441 (2007).
39. M. Tenma, N. Mieda, S. Takamatsu, M. Yamaguchi, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **46**, 41 (2008).
40. H. Bai, Y. Wang, B. Song, Y. Li, L. Liu, *Polym. Eng. Sci.*, **48**, 1532 (2008).
41. L. Balzano, S. Rastogi, G. W. M. Peters, *Macromolecules*, **41**, 399 (2008).
42. S. Iwasaki, M. Inoue, Y. Takei, R. Nishikawa, M. Yamaguchi, *Polym. Crystallization*, **4**, e10170 (2021).
43. K. Janchai, T. Kida, T. Inoue, S. Iwasaki, M. Yamaguchi, *Polym. J.*, **54**, 367 (2022).
44. K. Bernland, T. Tervoort, P. Smith, *Polymer*, **50**, 2460 (2009).
45. Z. Horvath, A. Menyhard, D. Peter, M. Gahleitner, G. Voros, J. Varga, B. Pukanszky, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **6**, 7456 (2014).
46. M. Blomenhofer, S. Ganzleben, D. Hanft, H. W. Schmidt, M. Kristiansen, P. Smith, K. Stoll, D. Mader, K. Hoffmann, *Macromolecules*, **38**, 3688 (2005).
47. Y. Uchiyama, S. Iwasaki, C. Ueoka, T. Fukui, K. Okamoto, M. Yamaguchi, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **47**, 424 (2009).
48. P. Phulkerd, S. Nobukawa, Y. Uchiyama, M. Yamaguchi, *Polymer*, **52**, 4867 (2011).
49. P. Phulkerd, S. Hirayama, S. Nobukawa, T. Inoue, M. Yamaguchi, *Polym. J.*, **46**, 226 (2014).
50. F. Horvath, L. Bihari, D. Bodrogi, T. Gombar, B. Hilt, B. Keszei, T. Krain, A. Simon, A. Menyhard, *ACS Omega*, **6**, 9053 (2021).
51. H. Bu, G. Nie, J. Rong, *J. Thermoplastic Comp. Mater.*, **28**, 1110 (2013).
52. D. H. Lee, K. B. Yoon, *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 1507 (1994).
53. D. Alcazar, J. Ruan, A. Thierry, B. Lotz, *Macromolecules*, **39**, 2832 (2006).
54. A. Menyhard, M. Gahleitner, J. Varga, K. Bernreitner, P. Jaaskelainen, H. Oysaed, B. Pukanszky, *Eur. Polym. J.*, **45**, 3138 (2009).
55. C. D. Rosa, F. Auriemma, O. Tarallo, A. Malafrente, R. D. Girolamo, S. Esposito, F. Piemontesi, D. Liguori, G. Morini, *Macromolecules*, **50**, 5434 (2017).

56. R. Nishikawa, A. Eno, K. Janchai, R. Han, T. Kida, T. Mori, N. Aridome, A. Miyamoto, M. Yamaguchi, *Polymer*, **254**, 125043 (2022).
57. E. Carmeli, G. Kandioller, M. Gahleitner, A. J. Muller, D. Tranchida, D. Cavallo, *Macromolecules*, **54**, 4834 (2021).
58. K. Janchai, M. Yamaguchi, *J. Rheol.*, **68**, 59 (2024).
59. R. E. Kagarise, *J. Phys. Chem.*, **59**, 271 (1955).
60. JIS Z 8720:2012 測色用の標準イルミナント(標準の光)及び標準光源
61. コニカミノルタ株式会社 ウェブサイト、
<https://www.konicaminolta.jp/instruments/knowledge/color/section5/5-02/>
61. C. Marco, G. Ellis, M. A. Gomez, J. M. Arribas, *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 2440 (2002).
62. H. S. Bu, S. Z. D. Cheng, B. Wunderlich, *Die Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **9**, 75 (1988).

第3章 4-メチル-シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸カルシウム塩とソルビトール系核剤の性能比較

3-1. 緒言

3-1-1. ソルビトール系核剤

PP は最も汎用的な半結晶性ポリマーの一つである。多くの PP 製品は射出成形によって製造されており¹⁻³⁾、成形サイクルタイム短縮や弾性率を向上させるために結晶核剤がしばしば添加されている。今日まで、様々なタイプの結晶核剤が開発されている。それらの中で、ソルビトール系核剤が PP 用の結晶核剤として、よく知られている。ソルビトール系核剤としては、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) が挙げられ、MDBS、DMDBS が効果的な PP 用の結晶核剤としてよく知られている⁴⁾。さらにソルビトール系核剤は PP に添加することで透明性を改善させるため^{5,8)}、産業界では「透明核剤」と呼ばれている。

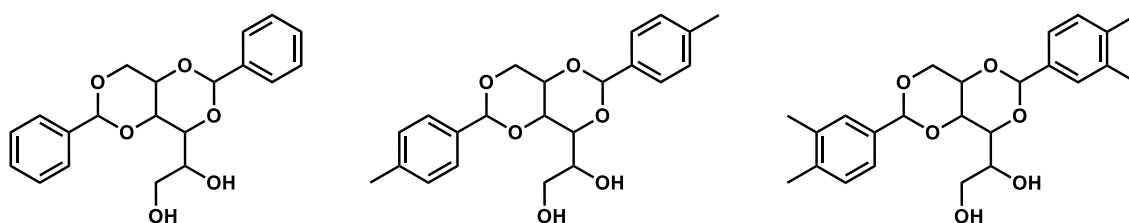


FIGURE 3.1 Chemical structures of DBS (left), MDBS (center), and DMDBS (right).

ソルビトール系核剤は溶融した PP に溶解し、冷却中にナノ繊維として析出し核剤として働く⁵⁻¹⁰⁾。この作用機構からソルビトール系核剤は溶解型核剤に分類される。T. A. Shepard らの報告によると、そのサイズは直径 10 ナノメートルオーダーであるとされている (FIGURE 3.2)⁵⁾。

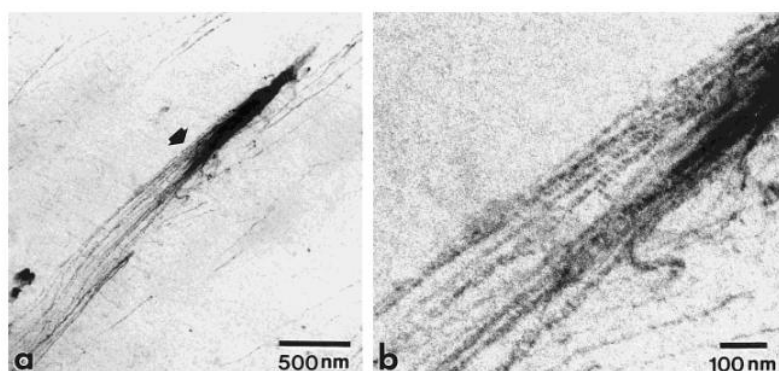


FIGURE 3.2 Electron micrographs of MDBS fibrils⁵⁾.

ソルビトール系核剤は、透明性の改善効果以外に、PP 分子鎖の配向を高める効果もある。S. Iwasaki らの報告によると、MDBS 添加 PP 射出成形品を作製する際、MDBS を溶解温度以上の温度 (240 °C) で PP へ溶解し、冷却させてコンパウンドを作製し、MDBS の溶解温度以下の温度 (190 °C) で射出成形を実施すると、コンパウンド作製時に析出した繊維状の MDBS が射出成形時には流動方向に配向し、スキン層の分子配向が顕著になる^{10,11)}。FIGURE 3.3 に、PP/MDBS 射出成形品の 2D-WAXD プロファイルを示す。MDBS 0.4wt% 添加 PP を 190 °C で射出成形を実施した場合のスキン層が顕著に配向していることが分かる。

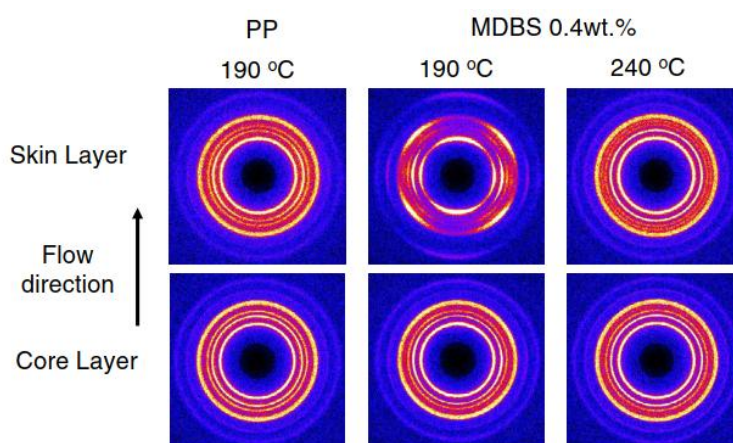


FIGURE 3.3 2D-WAXD profiles of skin layer and core layer of injection-molding specimens comprising PP and PP/MDBS¹⁰⁾.

3-1-2. 目的

本章では、PP用の新規結晶核剤として新たに開発された4-メチル-シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸カルシウム(MHPA-Ca)を用いて、溶解型核剤のMDBSと比較して核剤性能について評価した。第2章で示したようにMHPA-Ca添加により、PP製品の成形サイクルタイムを短縮し、剛性を高めることが可能である。本章では発現機構の異なる結晶核剤と比較し、核剤性能について評価した。

3-2. 実験

3-2-1. 原材料

本研究では、ポリマー原材料として市販のアイソタクチックポリプロピレンホモポリマー(プライムポリプロ® H-700、株式会社プライムポリマー)を使用した。そのMFRは $9 \text{ g } 10 \text{ min}^{-1}$ (230°C、2.16 kg)である。数平均分子量は67000 Da、重量平均分子量は340000 Daである。

結晶核剤として、4-メチル-シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸カルシウム(MHPA-Ca)と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、ゲルオール® MD、新日本理化学株式会社)を使用した。それらの化学構造をFIGURE 3.4に示す。

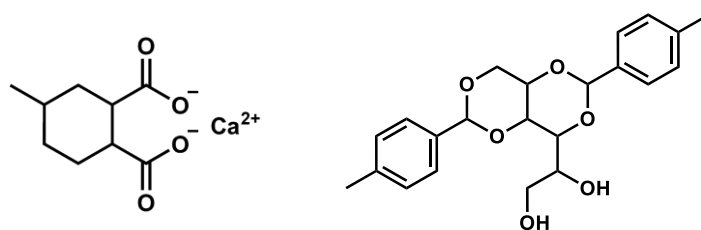


FIGURE 3.4 Chemical structures of MHPA-Ca (left) and MDBS (right).

3-2-2. サンプル調製

様々な添加量の結晶核剤(0 - 0.5 wt%)をPPパウダーに添加した。酸化防止剤として、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)(イル

4-メチル-シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸カルシウム塩とソルビトール系核剤の性能比較

ガノックス® 1010、ビーエーエスエフ)とトリス(2,4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)フォスファイト(イルガフオス® 168、ビーエーエスエフ)、中和剤として、ステアリン酸カルシウム(日東化成工業株式会社)を使用した。それぞれの添加量は 0.05 wt%である。ヘンシェルミキサー(UM 2E、三井三池化工機株式会社)にて1000 rpmで5分間混合後、同方向回転二軸押出機(KZW15TW-45MG-NH、株式会社テクノベル)を用いて熔融混合し、ペレットを作製した。混練り温度は240 °Cで行った。スクリーアの L/D は 45、直径は 15 mm である。スクリーアの回転速度は 250 rpm である。

得られたペレットは、型締め力 40 トンの射出成形機(NS40-5A、日精樹脂工業株式会社)を用いて、**FIGURE 3.5** に示す二つの厚みから構成される平板と長尺形状(90×10×4 mm)の試験片を作製した。樹脂温度は 240 °C、金型温度は 40 °C で成形した。平板と長尺形状の試験片は **TABLE 3.1** に示す成形条件で成形した。

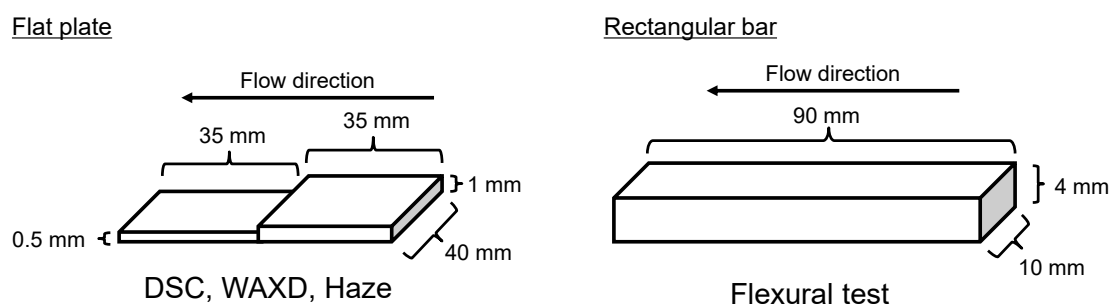


FIGURE 3.5 Flat plates and rectangular bars

TABLE 3.1 Processing conditions at injected molding.

Conditions	Flat plates	Rectangular bars
Injection speed / mm s ⁻¹	26	26
Injection pressure / MPa	60	100
Injection time / s	10	25
Cooling time / s	10	16
Cycle time / s	27	47

3-2-3. 測定

結晶化温度 (T_c) と融点 (T_m) は示差走査熱量計 (DSC) (DSC8500、パーキンエルマー) を用いて、ヘリウム雰囲気下にて測定した。サンプル重量は 8 mg である。サンプルは 200 °C に昇温し、ポリマーの熱履歴を消すために 5 分間保持した。その後、サンプルを降温速度 10 °C min⁻¹ で 50 °C に冷却した。DSC 降温曲線の発熱ピーク温度を「 T_c 」として定義した。それから T_m を決定するためにサンプルを昇温速度 10 °C min⁻¹ で 200 °C に昇温した。DSC 2nd 昇温曲線の吸熱ピーク温度を「 T_m 」とした。FIGURE 3.6 に DSC 測定条件を示す。PP の結晶化度は次式により算出した。

$$\text{Crystallinity} = \frac{\Delta h_f}{\Delta h_{pc}}, \quad (3-1)$$

ここで Δh_f は PP の融解熱、 Δh_{pc} は PP の完全結晶の融解熱 (207 J g⁻¹) である¹²⁾。

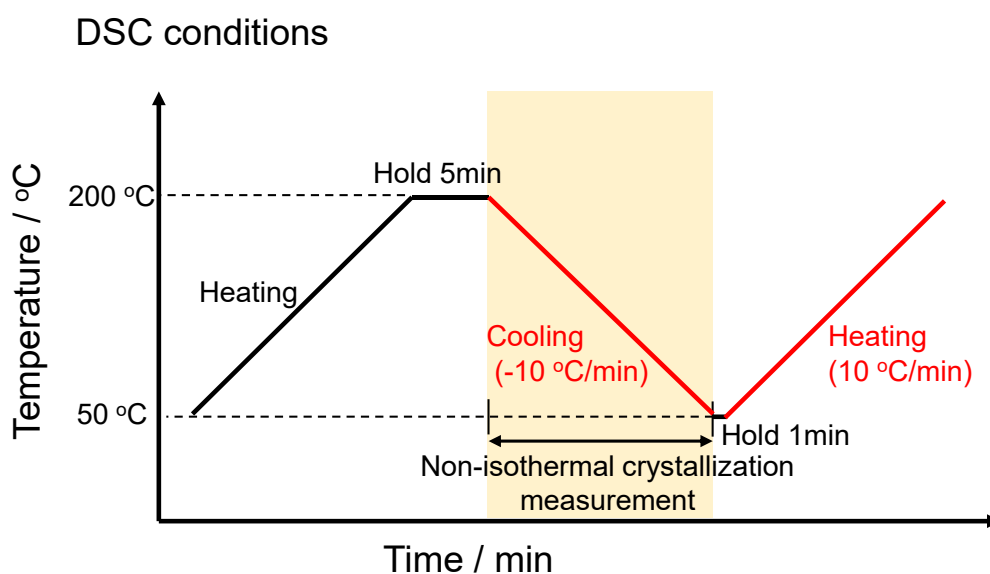


FIGURE 3.6 Temperature profile of non-isothermal crystallization and melting measurements using DSC.

半結晶化時間($t_{1/2}$)は DSC を用いて測定した。200 °C で 5 分間保持した後、各サンプルは降温速度 $750\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ にて 140 °C に冷却して、等温保持し、 $t_{1/2}$ を測定した。 $t_{1/2}$ は、等温結晶化における発熱ピークの面積の 50 % に達するまでにかかる時間と定義した。FIGURE 3.7 に DSC 測定条件を示す。

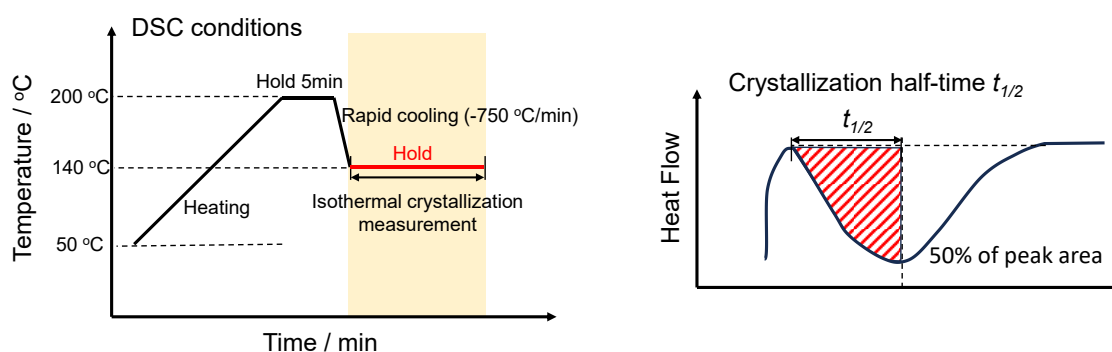


FIGURE 3.7 DSC conditions of isothermal crystallization measurement.

射出成形品の二次元 WAXD パターンは、X 線回折装置 (SmartLab、株式会社リガク) を用いて測定した。Cu-K α 放射ビームは 45 kV、200mA で照射した。照射時間は 60 秒である。

三点曲げ試験は、万能試験機 (68TM-5、インストロン ジャパン カンパニー リミテッド) を用いて、23 °C、50%RH 環境下にて、測定を実施した。試験片として、射出成形機で作製した長尺形状の試験片 (90×10×4 mm) を用いた。支点間距離 64 mm の試験片の中間に荷重を加えた。中央の圧子の半径 R1 及び支持台の半径 R2 はどちらも 5.0 mm である。試験速度は 2 mm min^{-1} のクロスヘッド速度で実施した。

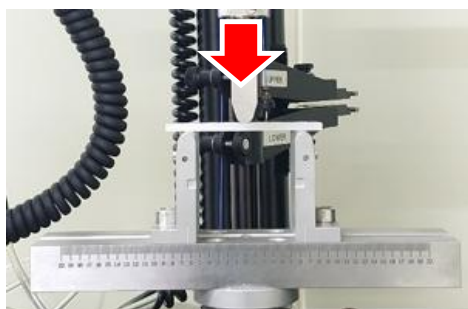


FIGURE 3.8 Three-point bending tests

シャルピー衝撃試験は、シャルピー衝撃試験機 (No.556 衝撃試験機 IT、株式会社東洋精機製作所) を用いて、23 °C、50 %RH 環境下にて測定を実施した。試験片として、射出成形機で作製した長尺形状の試験片 (90×10×4 mm) を用いた。ノッチは、試験片の中央に、試験片の長さ方向に直角で厚さ方向に平行にいれ、ノッチ後の残り幅が 8.0mm になるように加工した。打撃方向はエッジワイズである。

透明性はヘーズメーター (ヘーズメーター NDH8000、日本電色工業株式会社) を用いて測定を実施した。サンプルは **FIGURE 3.5** の平板の厚さ 1 mm の部分を測定した。測定原理を **FIGURE 3.9** に示す。ヘーズとは、試験片を透過する透過光のうち、前方散乱によって、入射光から 0.044 rad (2.5 °) 以上離れた透過光の百分率と定義され、全光線透過率 (T_t) に対する拡散透過率 (T_d) の比で表される¹³⁾。従って、透明性が良いほど、ヘーズは低くなる。測定はサンプルごとに 5 回測定し、その平均値を算出した。

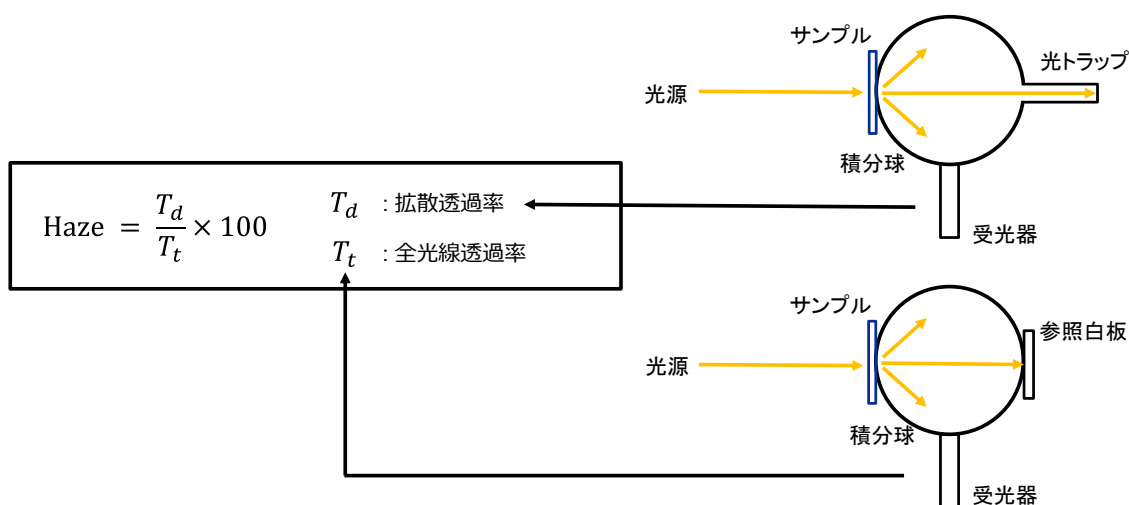


FIGURE 3.9 ヘーズ測定の原理

3-3. 結果と考察

3-3-1. 結晶核剤を添加したポリプロピレンの結晶化挙動

FIGURE 3.10 に DSC の降温速度 $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ での降温曲線を示す。結晶核剤の添加量は

4-メチル-シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸カルシウム塩とソルビトール系核剤の性能比較

0.2 wt%である。結晶核剤の添加により、著しく T_c が上昇した。特に MHPA-Ca 添加した際、顕著である。FIGURE 3.11 に結晶核剤の添加量と T_c の関係を示す。MHPA-Ca の場合、 T_c は 0.01 wt%から急激に上昇した。一方、MDBS において、 T_c は 0.1 wt%から緩やかに上昇した。両方のサンプルともに、添加量 0.5 wt%ではほとんど同じ T_c を示した。ここで興味深いことは、MDBS の添加量が非常に少ない場合、具体的には 0.01-0.05 wt%の場合、 T_c は低下した。これは Kristiansen らに報告されているように、MDBS が PP へ溶解する希釈効果によって T_c が低下したと考えられる¹⁴⁾。TABLE 3.2 に PP/MHPA-Ca と PP/MDBS の T_c 、 T_m 、 Δh_F 、PP の結晶化度を示す。MHPA-Ca 添加により MDBS 添加と比較して、高い結晶化度を示す。

TABLE 3.2 Thermal properties of injection-molded plates of PP, PP/MHPA-Ca, and PP/MDBS.

Sample	Content / wt%	T_c / °C	T_m / °C	Δh_F / J g ⁻¹	Crystallinity / %
PP	0	120.2	163.6	109.1	52.7
PP/MHPA-Ca	0.01	129.5	164.4	106.0	51.2
	0.02	130.7	165.2	107.6	52.0
	0.05	132.4	165.1	110.9	53.6
	0.10	132.9	165.8	114.5	55.3
	0.20	133.8	165.6	114.7	55.4
	0.50	135.5	166.8	112.4	54.3
PP/MDBS	0.01	120.0	164.4	104.2	50.3
	0.02	119.9	163.7	109.2	52.7
	0.05	120.1	163.6	104.5	50.5
	0.10	124.9	164.1	104.2	50.3
	0.20	131.1	164.6	106.1	51.3
	0.50	135.1	165.9	106.5	51.5

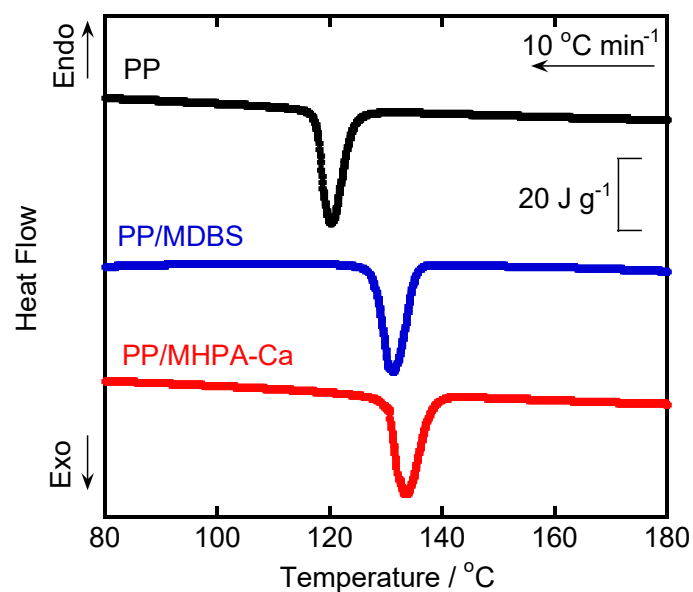


FIGURE 3.10 DSC cooling curves of PP, PP/MHPA-Ca, and PP/MDBS.

The content of each nucleating agent was 0.2 wt%.

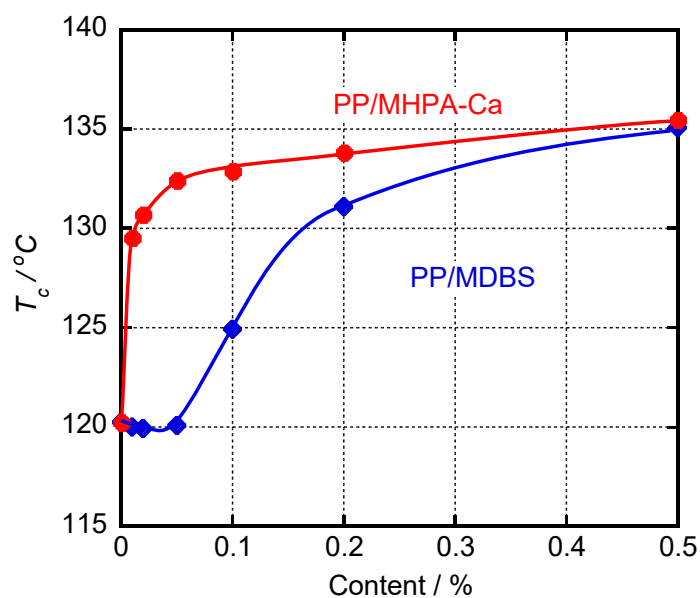


FIGURE 3.11 Crystallization temperature T_c as a function of the weight content of nucleating agents.

FIGURE 3.12 に PP と結晶核剤 0.2 wt% 添加 PP の 140 °C での等温結晶化曲線を示す。核剤未添加 PP は明確なピークを示さないが、核剤添加サンプルは明確なピークを示した。等温結晶化曲線から算出した半結晶化時間 ($t_{1/2}$) を FIGURE 3.13 に示す。図に示す通り、 $t_{1/2}$ は結晶核剤の添加量の増加とともに短縮した。MHPA-Ca は 0.01 wt% ほどの極少量の添加でさえ $t_{1/2}$ を短縮した。さらに、 $t_{1/2}$ は 0.2 wt% でほぼ一定値に達している。本結果は MHPA-Ca は少量で、成形サイクルタイムを短縮できることを示唆する。

FIGURE 3.11-3.13 は、MHPA-Ca が MDBS より優れた核剤性能を示すことを証明した。特に低添加量において、その傾向が顕著である。

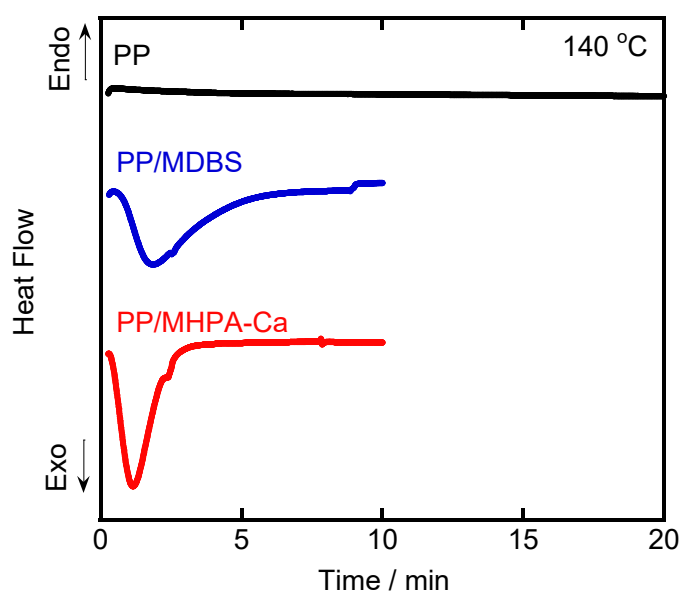


FIGURE 3.12 DSC crystallization curves of PP, PP/MHPA-Ca (0.2 wt%), and PP/MDBS (0.2 wt%) during isothermal crystallization at 140 °C.

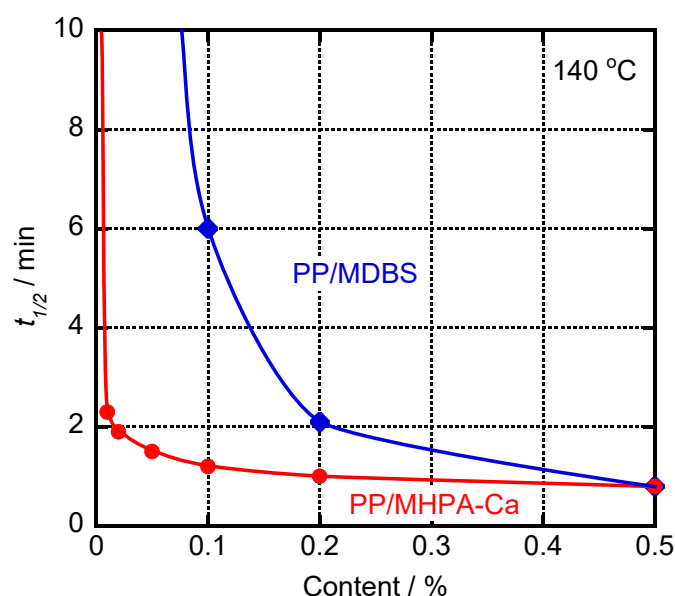


FIGURE 3.13 Crystallization half-time $t_{1/2}$ at 140 °C as a function of the weight content of nucleating agents.

3-3-2. 結晶核剤を添加したポリプロピレン射出成形品の構造と物性

2D-WAXD にて、射出成形品の結晶構造を比較した。X 線ビームはサンプル面に対し through view の方向から入射した。FIGURE 3.14 に 2 θ プロファイルを示す。全てのサンプルは、13.8 °、16.6 °、18.2 °、21.0 ° で明確な回折ピークを示す。これらは PP の α 晶の(110)、(040)、(130)、(111)/(131)面に由来する。結晶サイズと相関があるピーク幅は、結晶核剤にあまり影響を受けない。PP の β 晶は 16.1 °に強い回折ピークを示すが、本研究の全てのサンプルで検出されなかった。いくつかの結晶核剤は β 晶を生成することが知られているが^{15,16}、MHPA-Ca は MDBS と同様に、 α 晶を生成する良好な結晶核剤として働くことが分かった。本物性は射出成形品の高剛性化の観点から好まれる。

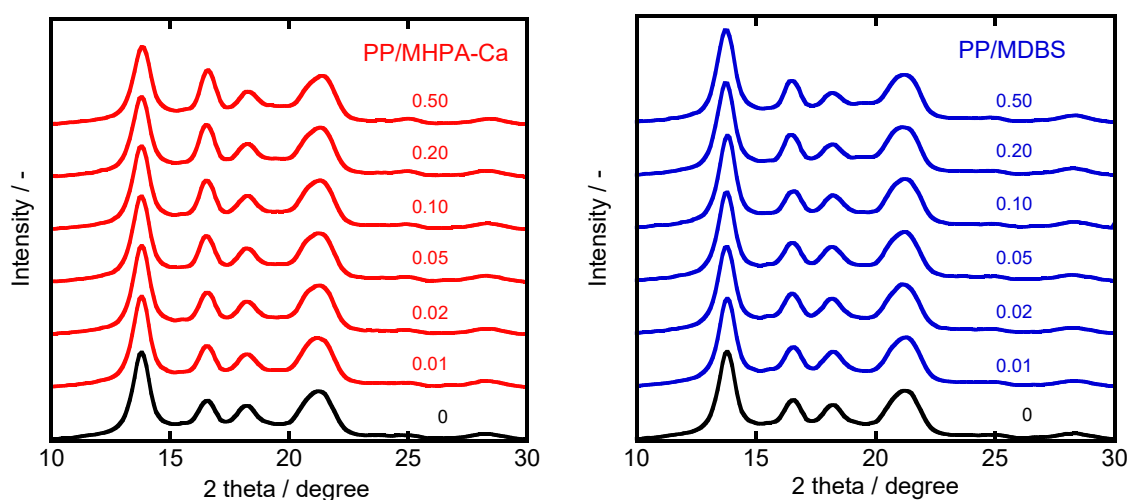


FIGURE 3.14 WAXD profiles of injection-molded plates comprising PP/MHPA-Ca (left) and PP/MDBS (right).

Hermans 配向関数 (F) は下記の Wilchinsky 法に従って、(110) 面と(040) 面の方位角分布から計算した¹⁷⁾。

$$F = \frac{3 \langle \cos^2 \varphi \rangle - 1}{2} \quad (3.2)$$

$$\langle \cos^2 \varphi \rangle = 1 - 1.099 \langle \cos^2 \phi_{110} \rangle - 0.901 \langle \cos^2 \phi_{040} \rangle \quad (3.3)$$

$$\langle \cos^2 \phi_{hkl} \rangle = \frac{\int_0^\pi I(\phi_{hkl}) \cos^2 \phi_{hkl} \sin \phi_{hkl} d\phi_{hkl}}{\int_0^\pi I(\phi_{hkl}) \sin \phi_{hkl} d\phi_{hkl}} \quad (3.4)$$

ここで φ は結晶軸と流動方向の間の角度、 ϕ は特定の (hkl) 面の法線方向と流動方向の間の角度、 I は方位角 ϕ における (hkl) 面の強度分布である。

PP/MHPA-Ca と PP/MDBS の射出成形品の配向関数を **FIGURE 3.15** に示す。結晶核剤の添加により、射出成形品の PP 分子鎖の配向を増加させた。DSC データ (**FIGURE 3.11**、**3.13**) と同様に、少量の MHPA-Ca は添加量 0.01 wt% 添加でさえ、配向度を増加させた。これは促進された固化によって、ポリマー鎖の配向緩和が抑制されたためであり、妥当な結果である。MDBS の場合、添加量 0.1 wt% 以上の場合、 F は高い値を示した。PP/MDBS の射出成形品のスキン層は高い分子配向を示すことが良く知られている。それは分極率の異方性で定義される相関長に起因する異方性散乱を減少する^{5,8,18)}。

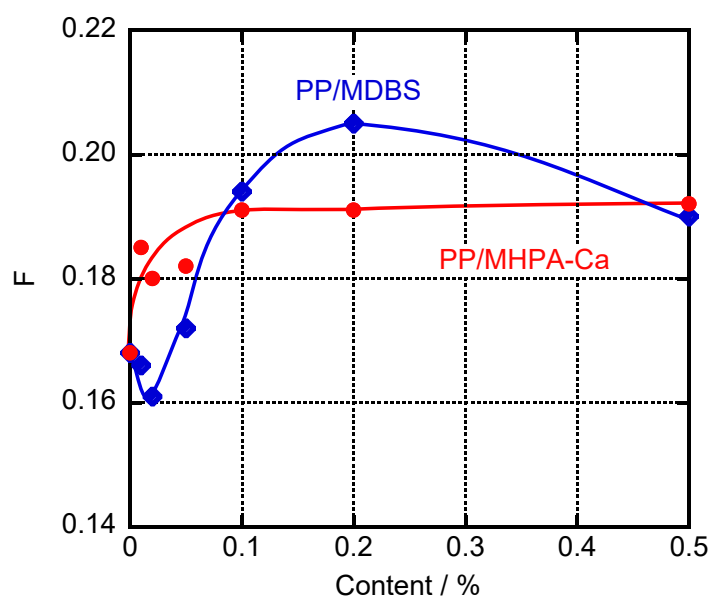


FIGURE 3.15 Orientation function F of injection-molded plates of PP/MHPA-Ca and PP/MDBS as a function of the weight content of nucleating agents.

三点曲げ試験とシャルピー衝撃試験は射出成形品の力学的特性を調査するために、23 °Cで測定を実施した。結晶核剤の添加量と曲げ弾性率の関係を **FIGURE 3.16** に示す。予想したように、少量の MHPA-Ca 添加により、曲げ弾性率は明らかに増加した。添加量 0.2 wt%以上では、MDBS もまた、曲げ弾性率は大きく増加した。その傾向は分子配向と同様である。PP/MDBS では射出成形の樹脂温度

を MDBS の溶解温度以下で成形することにより、曲げ弾性率を大きく高めることが知られている¹⁰⁾。

FIGURE 3.17 に示すように、曲げ強度についても同様の結果が得られた。MDBS の 0.02 wt%付近の極少量の添加による曲げ弾性率と曲げ強度のわずかな低下は、**FIGURE 3.11** に述べたように、MDBS の希釈効果に起因する。

曲げ弾性率、曲げ強度、シャルピー衝撃強度の結果を **TABLE 3.3** に示す。

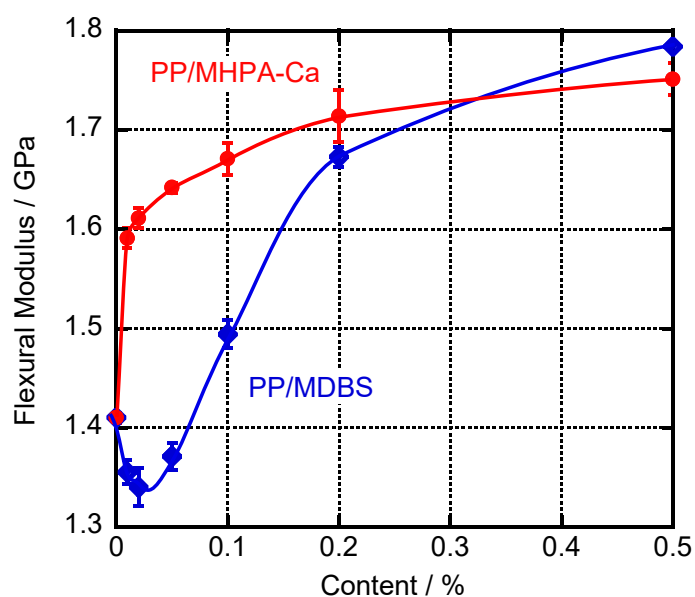


FIGURE 3.16 Flexural modulus of injection-molded bars of PP/MHPA-Ca and PP/MDBS as a function of the weight content of nucleating agents.

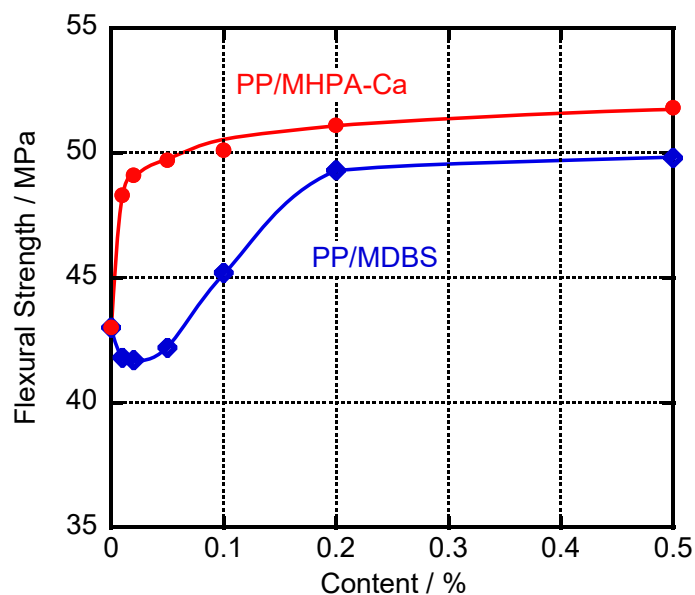


FIGURE 3.17 Flexural strength of injection-molded bars of PP/MHPA-Ca and PP/MDBS as a function of the weight content of nucleating agents.

TABLE 3.3 Mechanical properties of injection-molded bars of PP, PP/MHPA-Ca, and PP/MDBS.

Sample	Content / wt%	Flexural modulus / GPa	Flexural strength / MPa	Charpy impact strength / kJ m ⁻²
PP	0	1.41	43.0	2.0
PP/MHPA-Ca	0.01	1.59	48.3	1.3
	0.02	1.61	49.1	1.3
	0.05	1.64	49.7	1.6
	0.10	1.67	50.1	1.9
	0.20	1.71	51.1	1.4
	0.50	1.75	51.8	1.7
PP/MDBS	0.01	1.36	41.8	2.0
	0.02	1.34	41.7	2.0
	0.05	1.37	42.2	2.0
	0.10	1.49	45.2	2.1
	0.20	1.67	49.3	2.0
	0.50	1.78	49.8	2.0

FIGURE 3.18 に厚さ 1 mm の射出成形品のヘーズ値を示す。結晶核剤の添加により、透明性が向上した。特に MDBS 添加により著しく向上していることが分かる。MDBS は射出成形品のスキン層の分子配向を高くする。さらに、コア層は MDBS 繊維で形成されたネットワークから PP の結晶成長が進行するため、PP の球晶の形成を阻害する。これらにより、MDBS は PP 分子鎖の配向の相関長が短くなることにより、光散乱を減らし、透明性向上へとつながる^{8,18)}。

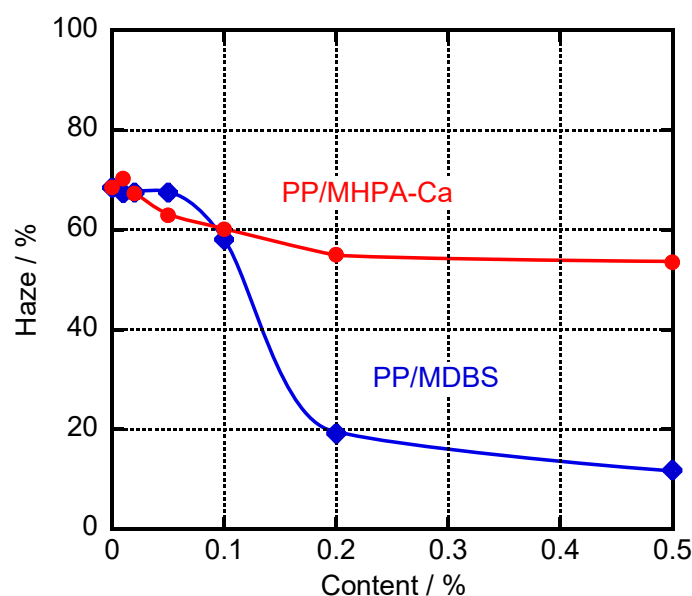


FIGURE 3.18 Haze values of injection-molded plates as a function of the weight content of nucleating agents.

3-4. 結論

PP 向けの新規結晶核剤である MHPA-Ca の核剤性能を、PP の最も優れた結晶核剤の一つである MDBS と比較した。DSC 測定により、MHPA-Ca は非等温冷却において T_c が著しく上昇し、等温結晶化において $t_{1/2}$ が短縮することを明らかにした。この核剤活性は非常に少量の添加量、例えば 0.01 wt% でさえ発揮する。 T_c が上昇するため、射出成形において MHPA-Ca 添加により PP の分子配向は増加し、結果として高い剛性を与える。成形サイクルタイムの短縮や剛性向上への強い要望を考えると、この新規結晶核剤は広く使用されることが期待できる。また押出成形などの成形方法においても利用可能と考えられる。

参考文献

1. H. A. Maddah, *Am. J. Polym. Sci.*, **6**, 1 (2016).
2. A. Alsabri, F. Tahir, S. G. Al-Ghamdi, *Mater. Today Proc.*, **56**, 2245 (2022).
3. J. Karger-Kocsis, T. Barany, “*Polypropylene Handbook Morphology, Blends and Composites*”, Springer, Berlin, (2019).
4. H. Zweifel, R. D. Maier, M. Schiller, “*Plastics Additives Handbook 6th Edition*”, Hanser, Munchen, (2009).
5. T. A. Shepard, C. R. Delsorbo, R. M. Louth, J. L. Walborn, D. A. Norman, N. G. Harvey, R. J. Spontak, *J. Polym. Sci. Part. B: Polym. Phys.*, **35**, 22617 (1997).
6. K. Hoffmann, G. Huber, D. Mader, *Macromol. Symp.*, **176**, 83 (2001).
7. T. Kobayashi, T. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **78**, 218 (2005).
8. M. Tenma, M. Yamaguchi, *Polym. Eng. Sci.*, **47**, 1441 (2007).
9. M. Tenma, N. Mieda, S. Takamatsu, M. Yamaguchi, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **46**, 41 (2008).
10. S. Iwasaki, M. Inoue, Y. Takei, R. Nishikawa, M. Yamaguchi, *Polym. Cryst.*, **4**, e10170 (2021).
11. K. Janchai, T. Kida, T. Inoue, S. Iwasaki, M. Yamaguchi, *Polym. J.*, **54**, 367 (2022).
12. H.S. Bu, S. Z. D. Cheng, B. Wunderlich, *Die Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **9**, 75 (1988).
13. JIS K 7136:2000 プラスチックー透明材料のへーズの求め方
14. M. Kristiansen, M. Werner, T. Tervoort, P. Smith, M. Blomenhofer, H.W. Schmidt, *Macromolecules*, **36**, 5150 (2003).
15. M. Yamaguchi, T. Fukui, K. Okamoto, S. Sasaki, Y. Uchiyama, C. Ueoka, *Polymer*, **50**, 1497 (2009).
16. P. Phulkerd, S. Nobukawa, Y. Uchiyama, M. Yamaguchi, *Polymer*, **52**, 4867 (2011).
17. Z. W. Wilchinsky, *J. Appl. Phys.*, **31**, 1969 (1960).
18. S. Iwasaki, Y. Uchiyama, M. Tenma, M. Yamaguchi, *Polymers*, **13**, 680 (2021).

第4章 4-メチル-シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸カルシウム塩添加ポリプロピレンの成形収縮挙動

4-1. 緒言

4-1-1. 成形収縮に影響を及ぼす因子

結晶性高分子における射出成形時及び成形後の収縮は、成形加工における重要な課題である¹⁻³⁾。射出成形では、熔融した高分子を金型のキャビティの中へ射出充填した後、キャビティ内で冷却に伴い、収縮しながら固化する。一般的に成形後 16 時間以内までの収縮を一時収縮と呼ぶ。その後も収縮は一定値まで続き、それを二次収縮と呼ぶ。**FIGURE 4.1** に高分子の収縮曲線を示す。特に結晶性高分子は、非晶性高分子と異なり、冷却中に結晶化を伴うため、収縮は大きい。従って、収縮を評価することは、結晶性高分子の射出成形品の実寸法を制御するために重要である。収縮異方性の評価もまた、射出成形品の反りに影響するため重要である。

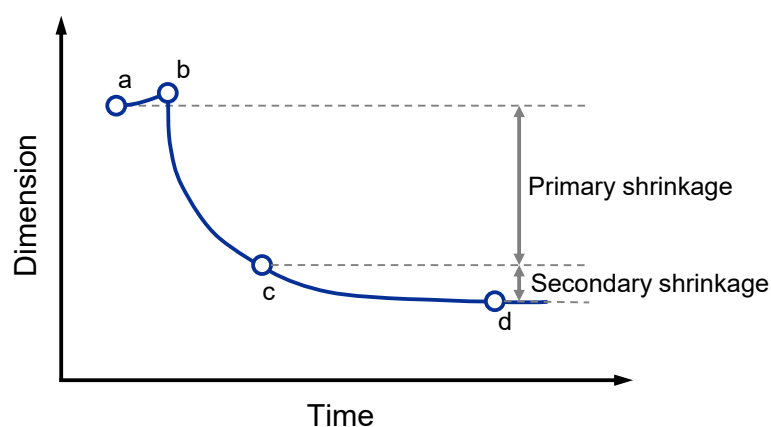


FIGURE 4.1 Typical curve of shrinkage for polymer : a. mold cavity dimension at initial temperature, b. mold cavity dimension heated by molten polymer, c dimension after primary shrinkage, d. dimension after secondary shrinkage

4-メチル-シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸カルシウム塩添加ポリプロピレンの成形収縮挙動

FIGURE 4.2 に収縮に影響を及ぼす特性要因図を示す⁴⁾。収縮はおもに成形加工条件や材料特性によって決定される。収縮に対する加工条件の影響に関して、様々な研究が行われている。例えば熔融温度、射出速度、射出圧力、保圧、保圧時間、金型温度、冷却時間などに関してである⁵⁻¹¹⁾。Jansen らは、ポリプロピレン(PP)を用いて、射出速度、熔融温度、金型温度、保圧の影響について評価した⁵⁾。その結果、射出速度は TD 方向の収縮に影響する一方、金型温度は MD 方向の収縮率に影響することを報告した。さらに保圧は MD 方向と TD 方向の両方に影響することを報告した。さらに Jansen らは結晶性高分子の収縮に対して、保圧と熔融温度が最も影響の強い因子となることについても報告した⁶⁾。Kwon らは、非晶性高分子において保圧時間と保圧が、結晶性高分子において保圧時間が収縮を支配する重要な要因であることを報告した。これらの報告は保圧が収縮を制御するために考慮すべきであることを示唆している^{7,8)}。

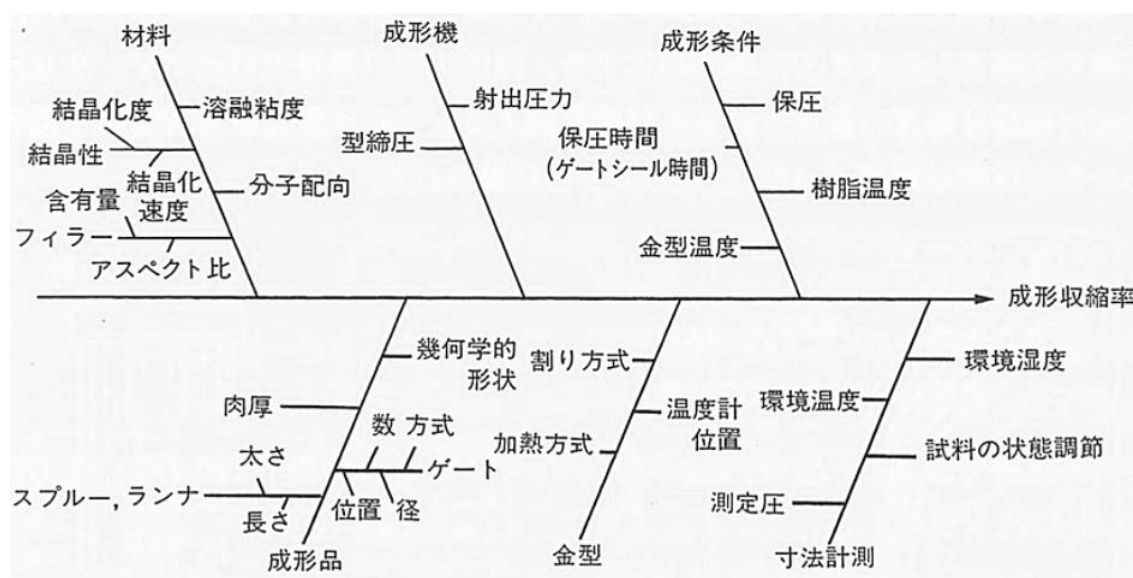


FIGURE 4.2 Cause and effect diagram for shrinkage⁴⁾.

PP は軽量でコストパフォーマンスがよいため、汎用の結晶性高分子として幅広く使用されている¹²⁾。結晶化が寸法精度に影響するため、射出成形における成形収縮挙動を制御することは重要である。結晶化は PP に様々な結晶核剤を添加することにより制御できる。それらの中

4-メチル-シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸カルシウム塩添加ポリプロピレンの成形収縮挙動

で、ソルビトール系化合物は PP の透明核剤としてよく知られており、それらは透明性を向上することができる^{14,30)}。ソルビトール系化合物は溶融 PP に溶解し、冷却中にナノファイバーとして析出することにより結晶核剤として働く。第2章、第3章の研究において、4-メチル-シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸カルシウム塩 (MHPA-Ca) が PP の新規結晶核剤として働き、ソルビトール系核剤やシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸カルシウム塩と比較して優れた核剤性能を示すことを明らかにした^{31,32)}。

4-1-2. 目的

本研究では、PP の成形収縮挙動への MHPA-Ca の効果を評価し、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) と比較した。さらに PP の高次構造に関して、収縮に与える要因を詳細に調査した。

4-2. 実験

4-2-1. 原材料

市販のアイソタクチックポリプロピレン (PM900A、サンアロマー株式会社) を使用した。そのメルトフローレイト (MFR) は 230 °C、21.6 N の荷重下において 30 g min⁻¹ である。数平均分子量と重量平均分子量はそれぞれ 35000、179000 Da である。また示差走査熱量計 (DSC) で昇温速度 10 °C min⁻¹ で測定した融点は、164 °C である。

4-メチル-シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸カルシウム塩 (MHPA-Ca) と 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、ゲルオール[®] MD、新日本理化株式会社) を結晶核剤として使用した。それらの化学構造を **FIGURE 4.3** に示す。

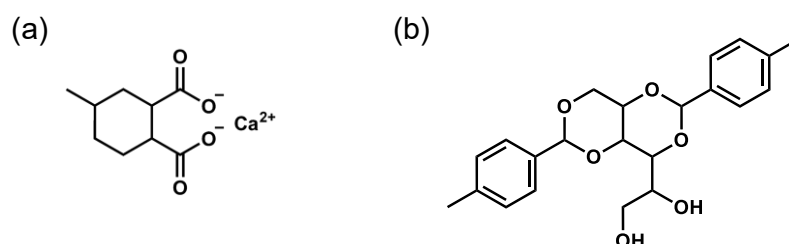


FIGURE 4.3 Chemical structures of (a) MHPA-Ca and (b) MDBS.

4-2-2. サンプル調製

結晶核剤の添加量は 0.40 wt%である。さらに酸化防止剤として、ペンタエリスリールテトラキス(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) (イルガノックス® 1010、ビーエーエスエフ)とトリス(2,4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)フォスファイト(イルガフォス® 168、ビーエーエスエフ)を添加した。中和剤として、ステアリン酸カルシウム(日東化成工業株式会社)を添加した。本研究の添加剤処方を **TABLE 4.1** に示す。

TABLE 4.1 Polymer additive formulation

Sample	PP	PP/MDBS	PP/MHPA-Ca
MDBS (wt%)		0.40	
MHPA-Ca (wt%)			0.40
Irganox 1010 (wt%)	0.05	0.05	0.05
Irgafos 168 (wt%)	0.05	0.05	0.05
Calcium stearate (wt%)	0.05	0.05	0.05

表中の原材料は、同方向回転二軸押出機(KZW15TW-45MG-NH、株式会社テクノベル)で混練りし、ペレットを作製した。スクリーアの長さ(L)と直径(D)の比率(L/D)は 45 であり、ス

4-メチル-シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸カルシウム塩添加ポリプロピレンの成形収縮挙動

クリューの直径は 15 mm である。スクリー回転速度は 250 rpm である。

得られたペレットを型締め力 110 トンの射出成形機 (FNX110III、日精樹脂工業株式会社) を用いて、60 × 60 × 厚さ 2 mm の平板に成形した。樹脂温度は 240 °C に制御した。平板は **TABLE 4.2** に示す成形条件にて作製した (射出速度 100mm s⁻¹、射出圧力 100 MPa、スクリー回転速度 100 rpm、射出充填時間 0.25 秒、保圧時間 39.75 秒、冷却時間 10 秒、成形サイクルタイム 60 秒)。保圧は 10、20、40、60、80 MPa にて成形した。熔融ポリマーは 40 °C に保った金型へフィルムゲートを通して射出・充填した。樹脂に加わった圧力は、金型内に設置した 2 つの圧力センサーを測定した。ゲート近傍の圧力センサーを CH1、ゲートから離れた側の圧力センサーを CH2 とした。それぞれのセンサーの直径は 3 mm である。平板の大きさと圧力センサーの位置を **FIGURE 4.4** に示す。

TABLE 4.2 Injection molding conditions

Parameter	Conditions
Resin temperature (°C)	240
Injeciton speed (mm s ⁻¹)	100
Injection pressure (MPa)	100
Screw rotaion speed (rpm)	100
Injection filling time (s)	0.25
Holding time (s)	39.75
Cooling time (s)	10
Cycle time (s)	60
Holding pressure (MPa)	10, 20, 40, 60, 80
Mold temperature (°C)	40

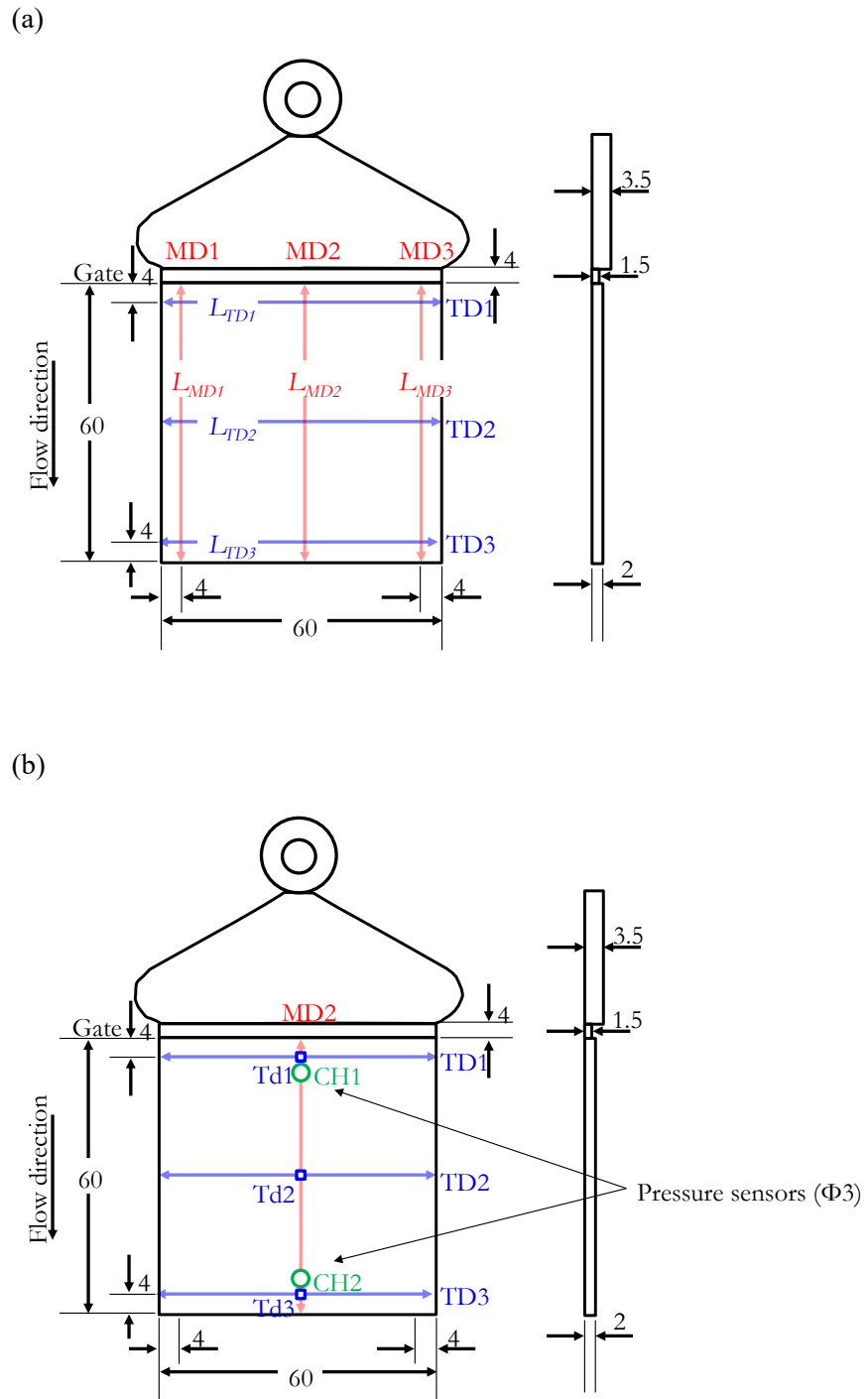


FIGURE 4.4 Schematic diagram of the injection-molded specimen

(a) measurement locations for specimen dimensions

(b) locations for pressure sensors installation and analysis

4-メチル-シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸カルシウム塩添加ポリプロピレンの成形収縮挙動

4-2-3. 測定

平板の長さは、デジタルノギス(CD-S20C、株式会社ミットヨ)を用いて測定した。**FIGURE 4.4**に示した、MD方向とTD方向の長さをそれぞれ3か所の位置で測定した。例えば、 L_{MD1} はMD1の位置の長さを表す。収縮率(S)は下記の通り計算した¹⁾。

$$S_x = \frac{L_0 - L_x}{L_x} \quad (4.1)$$

ここで L_0 は金型の寸法、 L_x は射出成形品の実際の長さである。本研究では、 L_0 はMD、TDともに60 mmとした。寸法測定は23 °C、50 %RHの環境下にて24時間静置後に行った。測定は成形24時間後に実施したため、結晶化、配向緩和、温度低下による体積収縮に関する一次収縮と二次収縮を評価した。

射出成形品の二次元広角X線回折(2D-WAXD)は、X線回折装置(SmartLab、株式会社リガク)を用いて測定した。Cu-K α 放射ビームは45 kV、200 mAで照射した。照射時間は180秒である。X線照射ビームはサンプル面に対しthrough view方向から照射した。

測定はゲートから様々な距離、すなわち、ゲートから4 mm(Td1)、30 mm(Td2)、56 mm(Td3)の距離での試験片の中央の位置で実施した。

偏光顕微鏡(POM)写真は、偏光顕微鏡(ECLIPSE LV100POL、株式会社ニコンソリューションズ)を用いて得た。観察条件は、クロスニコル下で、光路長に530 nm加える波長板(λ 板)を挿入して観察を行った。MD-ND面(NDは垂直方向、すなわち厚さ方向を示す)の薄いフィルムは、液体窒素をスプレーしながらマイクローム(RX-860、大和光機工業株式会社)を用いて調製した。フィルムの厚みは10 μ mである。

4-3. 結果と考察

4-3-1. 金型内の圧力低下挙動

FIGURE 4.5に射出成形中に得られた圧力センサーCH1とCH2で得られた型内圧力曲線を示す。保圧を40 MPaにした際の値である。射出時間(保圧時間を含む)は40秒に設定した。測定開始から、おおよそ10秒での急激な圧力の低下はゲートシールが生じたことを示唆

4-メチル-シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸カルシウム塩添加ポリプロピレンの成形収縮挙動

する。ここでゲートシールというのは、射出成形の保圧工程においてゲート部分が固化することで、樹脂をキャビティ内へ流し込めなくなった状態のことをいう。ゲートシール時間は、結晶核剤を添加することにより、固化が促進されることで、著しく短縮される。そして、その短縮の度合いは MDBS 添加の方が顕著である。本章のこの結果は、3 章の結果と矛盾した。それは、示差走査型熱量計 (DSC) 分析によると、PP/MHPA-Ca の結晶化温度 (T_c) は PP/MDBS より高かった³²⁾。DSC 測定は流動場で行っていないことを考慮すると、今回の結果は、以前報告した通り、繊維状の MDBS が流動方向に配向し、熔融 PP における伸びきり鎖結晶のように働き、結晶化速度を増加させたと考えられる^{27,29,33)}。その結果、PP/MDBS は流動場では PP/MHPA-Ca より速く固化し、短いゲートシール時間になった。

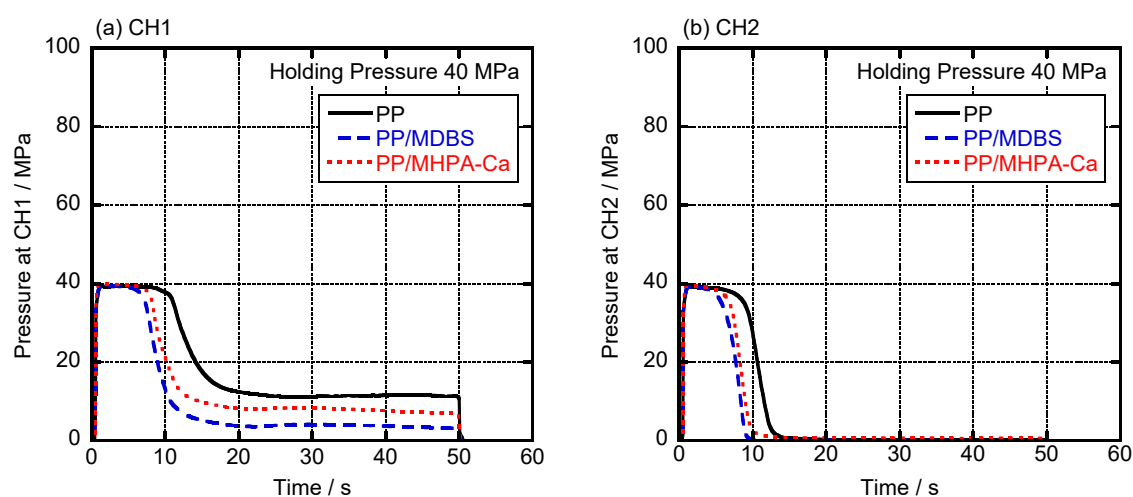


FIGURE 4.5 In-mold pressure curves of PP (solid line), PP/MDBS (dashed line), and PP/MHPA-Ca (dotted line) at CH1 (left) and CH2 (right).

4-3-2. 結晶核剤を添加したポリプロピレン射出成形品の収縮挙動

様々な保圧の MD (S_{MD}) の収縮率は FIGURE 4.6 に示す。 S_{MD1} と S_{MD2} は、金型が左右対称であるため、同じである。さらに、試験片の中央の S_{MD2} は試験片の端 ($MD1$ 、 $MD3$) の収縮率よりわずかに高い。すべての値は、サンプルの種類に関係なく、保圧とともに減少した。 S_{MD}

4-メチル-シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸カルシウム塩添加ポリプロピレンの成形収縮挙動

は結晶核剤の添加により増加した。特に MDBS を添加すると、増加した。この結果はおそらく、結晶化度の増加と、促進されたゲートシールによる配向緩和に起因すると考えられる。

FIGURE 4.7 に示すように、 S_{TD} はゲート近くで、低い収縮率を示した ($S_{TD1} < S_{TD2} < S_{TD3}$)。これは射出成形の保圧工程において、より長い時間、高い圧力にさらされるためである^{5,6)}。

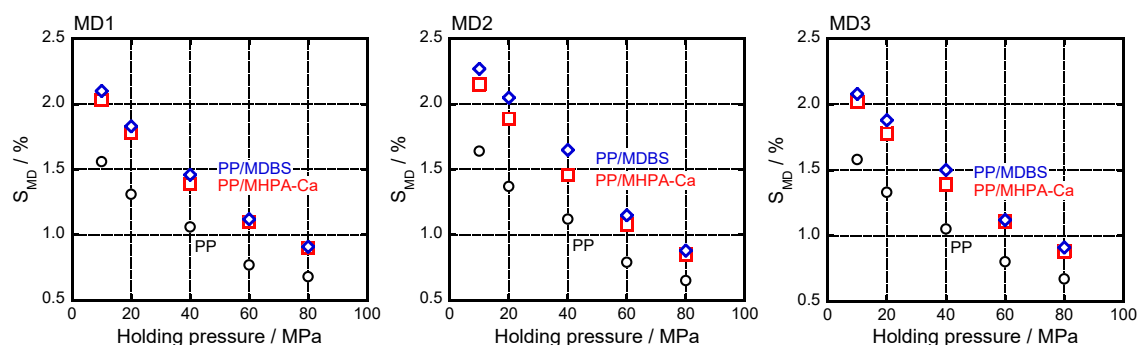


FIGURE 4.6 Shrinkage factors in the MD (S_{MD}) values as a function of holding pressure at various positions in the MD of injection-molded plates comprising PP (circles), PP/MDBS (diamonds), and PP/MHPA-Ca (squares).

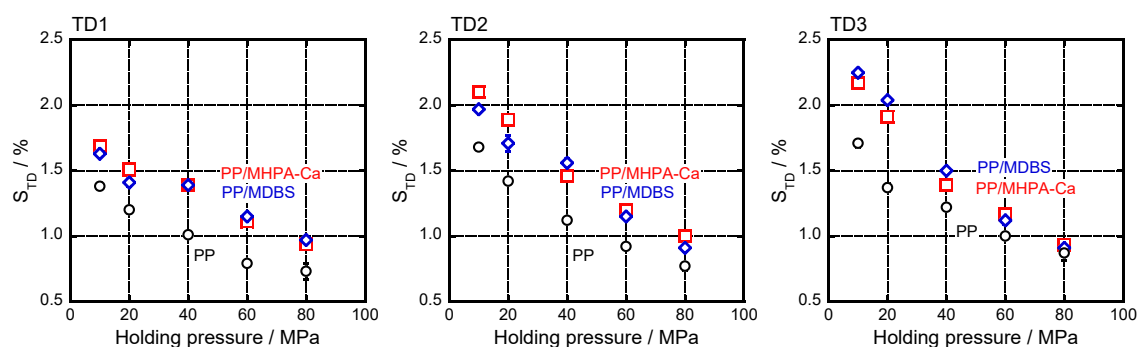


FIGURE 4.7 Shrinkage factors in the TD (S_{TD}) values as a function of holding pressure at various positions in the TD of injection-molded plates comprising PP (circles), PP/MDBS (diamonds), and PP/MHPA-Ca (squares).

MD と TD の収縮異方性を下記の通り計算した。

$$S_a = \frac{S_{MD2}}{S_{TDi}} \quad (4.2)$$

4-メチル-シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸カルシウム塩添加ポリプロピレンの成形収縮挙動

ここで S_{MD2} は MD 方向のMD2の位置の収縮率である。 S_{TDi} は TD 方向のTDiの位置の収縮率である。 S_a が1に近い場合、平板は等方的な収縮であることを示す。Jansen らは、保圧の効果とともに、ゲートからの距離の関数として、PP 射出成形品の収縮異方性を研究している。彼らは収縮異方性が保圧の増加とともに減少することを報告した。特にゲート近くにおいて明らかである⁵⁾。

保圧と S_a の値の関係を **FIGURE 4.8** に示す。PP と PP/MHPA-Ca の場合、保圧はゲート近くのTD1を除いて S_a にほとんど影響しなかった。保圧が 40 MPa 以下の場合、 S_a はほぼ1であり、すなわち等方的に収縮していることを示す。保圧が 60 MPa 以上の場合、 S_a は1より低かった。それはサンプルが TD 方向に大きく収縮したことを示す。一方、ゲート近くのTD1では、低い保圧の際に S_a が大きい。これは配向緩和した後に十分な充填が行われなかったことにより、MD 方向に大きく収縮したことを示唆する。同じ理由で、低い保圧では、PP/MDBS の S_a の値は大きく、特にゲート近くが大きい。前述の通り、PP/MDBS は PP/MHPA-Ca と比較すると、流動場において、結晶化が促進され、ゲートシールまでの時間が短縮した。その結果、十分な充填が不足したため、異方性が大きくなったと考えられる。

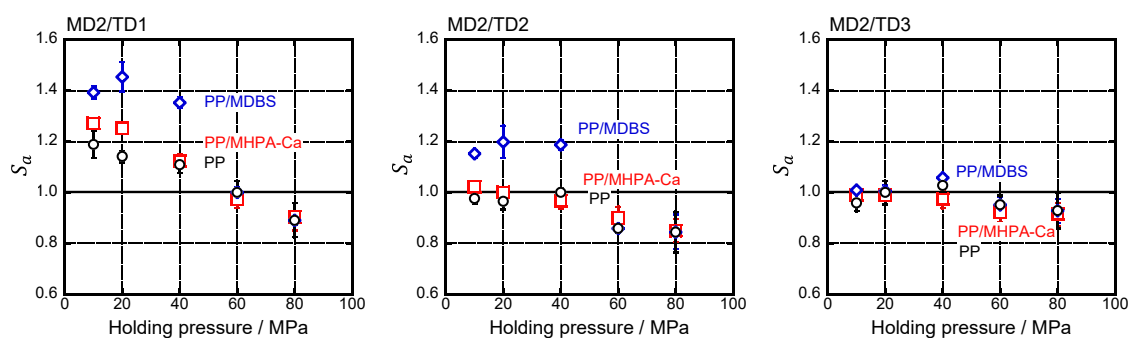


FIGURE 4.8 The anisotropy of shrinkage (S_a) values as a function of holding pressure at various positions in the TD of injection-molded plates comprising PP (circles), PP/MDBS (diamonds), and PP/MHPA-Ca (squares).

4-3-3. 結晶核剤を添加したポリプロピレン射出成形品の構造

射出成形品の 2D-WAXD イメージは 3 つの位置、すなわち Td1、Td2、Td3 で測定した。なお、保圧は 40 MPa である。射出成形品の 2 θ 回折プロファイルを図 4.9 に示した。

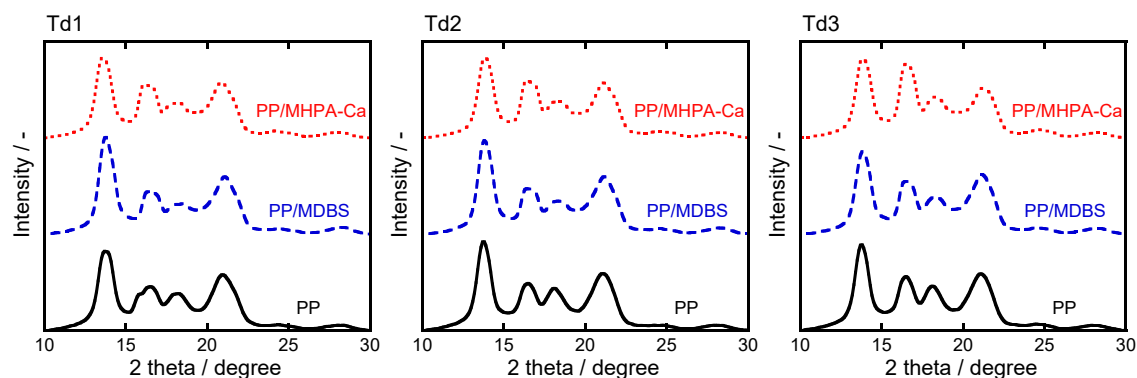


FIGURE 4.9 WAXD 2 theta profiles obtained at various positions in plates comprising PP (solid lines), PP/MDBS (dashed lines), and PP/MHPA-Ca (dotted lines).

The holding pressure was 40 MPa.

サンプルは 13.8 °、16.6 °、18.2 °、21.2 ° に明確な回折ピークを示した。それぞれ PP の α 晶の (110)、(040)、(130)、(111)/(131) 面に相当する。 β 晶は 16.1 ° に回折ピークを示すが、結晶核剤未添加の PP の Td1、すなわちゲート近くにおいて検出された。ゲート近くではより長い時間の間、高いせん断応力にさらされるため、 β 晶を生成する^{35,36}。しかし、結晶核剤を添加した PP では、 β 晶は検出されなかった。これは MHPA-Ca、MDBS とともに、 α 晶を促進するためである。

FIGURE 4.10 に、式 (4.3) より算出した結晶化度 (χ_c) と保圧の関係を示す。

$$\chi_c = \frac{\sum_i I_{c_i}}{\sum_i I_{c_i} + \sum_j I_{a_j}} \quad (4.3)$$

ここで I_c と I_a はそれぞれ結晶回折ピークと非晶ハローの面積である。

結晶核剤の添加により、PP の結晶化度を増加させた。さらに結晶化度は保圧が増加するにつれて減少した。これは高い圧力において線成長速度が低下するためである³⁶⁻³⁸。結晶核剤

4-メチル-シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸カルシウム塩添加ポリプロピレンの成形収縮挙動

を添加した場合、その傾向は小さくなった。それは結晶核剤が PP の核形成の核となるためである。

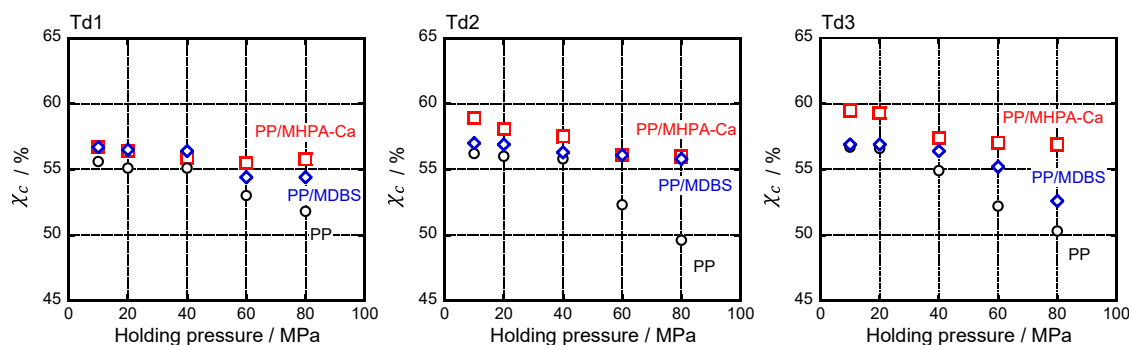


FIGURE 4.10 Crystallinity χ_c values as a function of holding pressure at various positions in the plates of PP (circles), PP/MDBS (diamonds), and PP/MHPA-Ca (squares).

Hermans 配向関数(F)は下記の Wilchinsky 法に従って、(110)面と(040)面から計算した(40-42)。

$$F = \frac{3 \langle \cos^2 \varphi \rangle - 1}{2} \quad (4.4)$$

$$\langle \cos^2 \varphi \rangle = 1 - 1.099 \langle \cos^2 \phi_{110} \rangle - 0.901 \langle \cos^2 \phi_{040} \rangle \quad (4.5)$$

$$\langle \cos^2 \phi_{hkl} \rangle = \frac{\int_0^\pi I(\phi_{hkl}) \cos^2 \phi_{hkl} \sin \phi_{hkl} d\phi_{hkl}}{\int_0^\pi I(\phi_{hkl}) \sin \phi_{hkl} d\phi_{hkl}} \quad (4.6)$$

ここで φ は結晶軸と流動方向の間の角度、 ϕ は特定の(hkl)面の法線方向と流動方向の間の角度、 I は方位角 ϕ における(hkl)面の強度分布である。

FIGURE 4.11 に保圧と F の関係を示す。**FIGURE 4.11** より、 F は、全てのサンプルにおいてゲートから離れるとともに低下することが分かる。PP/MDBS の F はPPやPP/MHPA-Caより高かった。Tenmaらによれば、射出成形のような流動場では、PP分子鎖とMDBS繊維は流動方向に沿って配向する²¹⁾。エピタキシャル成長は、流動方向に配向したMDBS繊維の表面から生じるため、PP分子鎖は流動方向に沿って強く配向する。特にスキン層において顕著である。

PP/MDBS の F は保圧の増加とともに低下した。Liuらによると、アセタール系結晶核剤は射出圧力が高いと繊維を形成しないことが報告されている⁴³⁾。本研究においても、高い圧力によ

り MDBS が繊維を形成していない可能性があり、それにより F が小さくなった可能性がある。一方で、PP/MHPA-Ca の F は、保圧の増加とともに増加した。

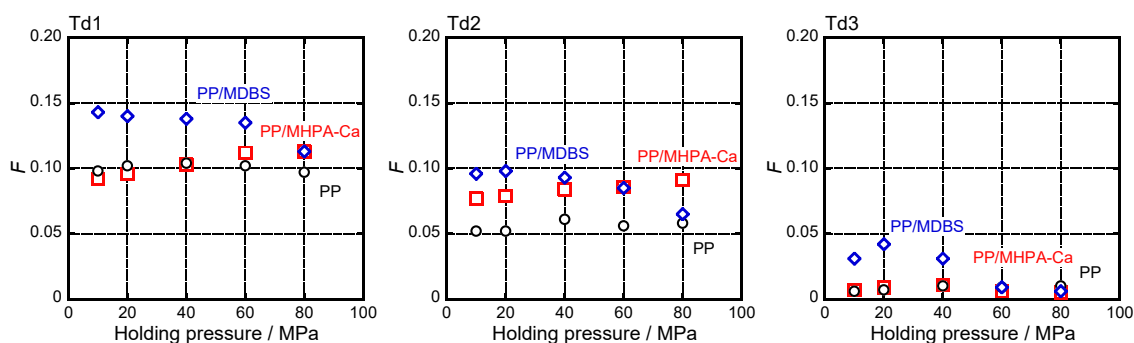


FIGURE 4.11 Hermans orientation function (F) values as a function of holding pressure at various positions in the plates comprising PP (circles), PP/MDBS (diamonds), and PP/MHPA-Ca (squares).

射出成形品の PP 分子鎖の面内配向 (MD-TD 面) を評価するために、(110) 面の反射 $I_{(110)}$ と、(040) 面の反射 $I_{(040)}$ の強度比を計算した。等方的な成形体の場合、 $I_{(110)}/I_{(040)}$ は約 1.4 であることが報告されている^{44,45)}。FIGURE 4.12 に保圧と $I_{(110)}/I_{(040)}$ の関係を示す。 $I_{(110)}/I_{(040)}$ は、全てのサンプルにおいて、ゲートから離れるにつれて低下した。さらに、PP/MHPA-Ca の $I_{(110)}/I_{(040)}$ は PP や PP/MDBS より低かった。これは PP/MHPA-Ca が MD-TD 面内に配向しておらず、等方的であることを示唆する。PP/MHPA-Ca の等方的な配向は、多数の球状の MHPA-Ca 粒子から全ての方向へ急速な結晶成長の原因となる。一方で PP/MDBS の $I_{(110)}/I_{(040)}$ は高いため、これは PP 分子鎖の面内配向を示唆した。それは保圧とともに急激に低下した。

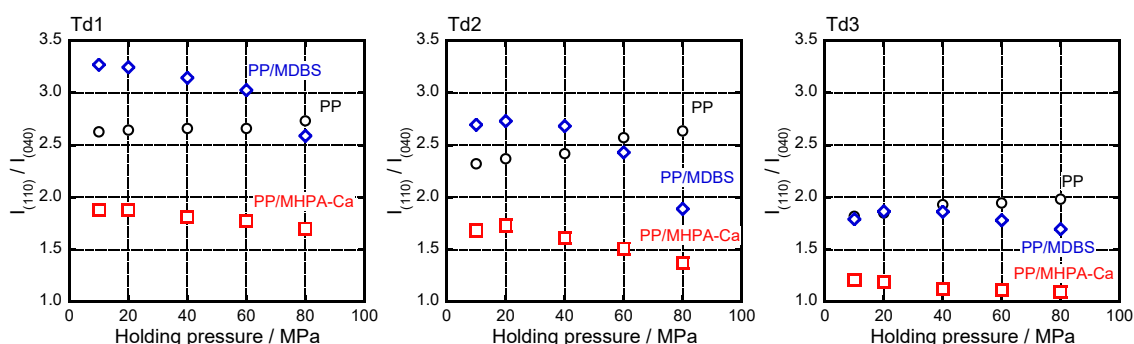


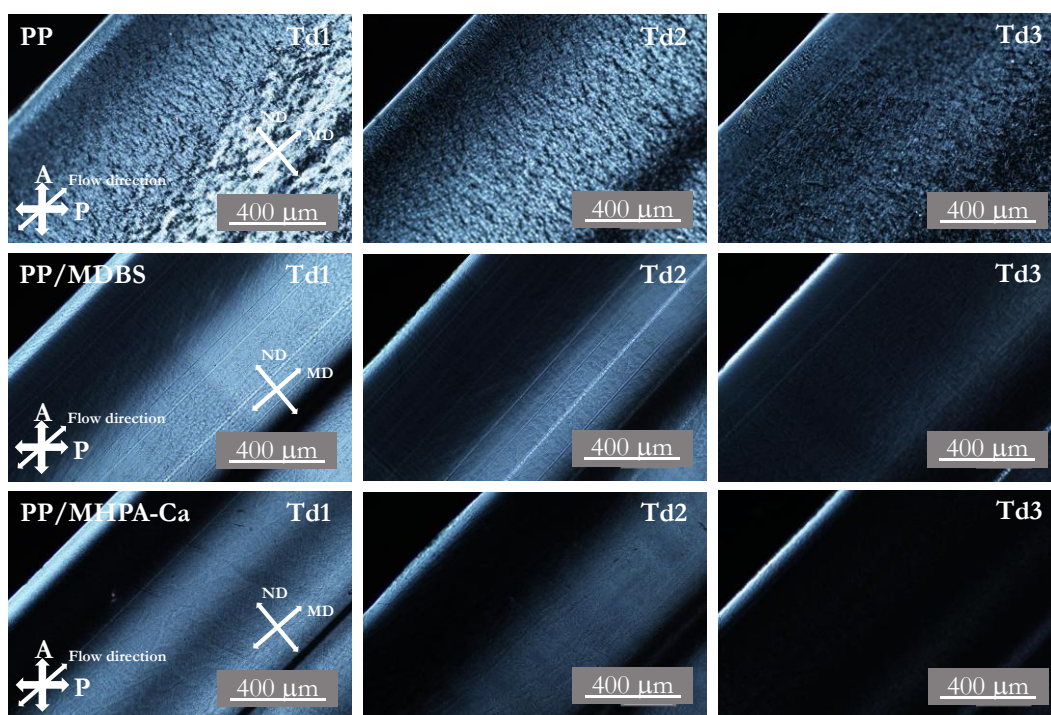
FIGURE 4.12 $I_{(110)}/I_{(040)}$ values as a function of holding pressure at various positions in the plates of PP (circles), PP/MDBS (diamonds), and PP/MHPA-Ca (squares).

さらに偏光顕微鏡(POM)を用いてPPの分子配向を調べた。観察はクロスニコル下で行い、射出成形品のMD-ND面を観察した。光路長に530 nmを加える波長板(λ板)を、(a)挿入していない観察条件と、(b)挿入している観察条件のPOM写真をFIGURE 4.13に示す。

ND方向の厚さは既に述べた通り、2 mmである。PPは正の固有複屈折を示すため、PP分子鎖がMD方向に配向している場合、青く呈色する(レターデーションは530 nmより大きい)。

FIGURE 4.13から分かる通り、すべてのサンプルはスキン・コア構造を示す。通常、スキン・コア構造のコア層はスキン層より冷却速度が遅く、分子鎖が緩和する時間があるため、分子配向が弱くなる。しかしながら、本研究ではゲート近くにおいて、スキン層だけでなくコア層においてもMD方向に高い分子配向を示した。これは、射出成形における保圧流動(補償流動)すなわち収縮に伴う体積減少を補うための保圧による流動により、コア層の分子鎖が配向したと考えられる³⁵⁾。コア層の配向に着目すると、PP/MHPA-Caは、PP/MDBSと比較すると、ゲートから離れた位置であるTd2やTd3では、あまり配向が認められない。これはMHPA-Ca粒子から等方的にPPの結晶化が進行することにより、コア層において低い分子配向を示したと考えられる。

(a) without wave plate



(b) with wave plate

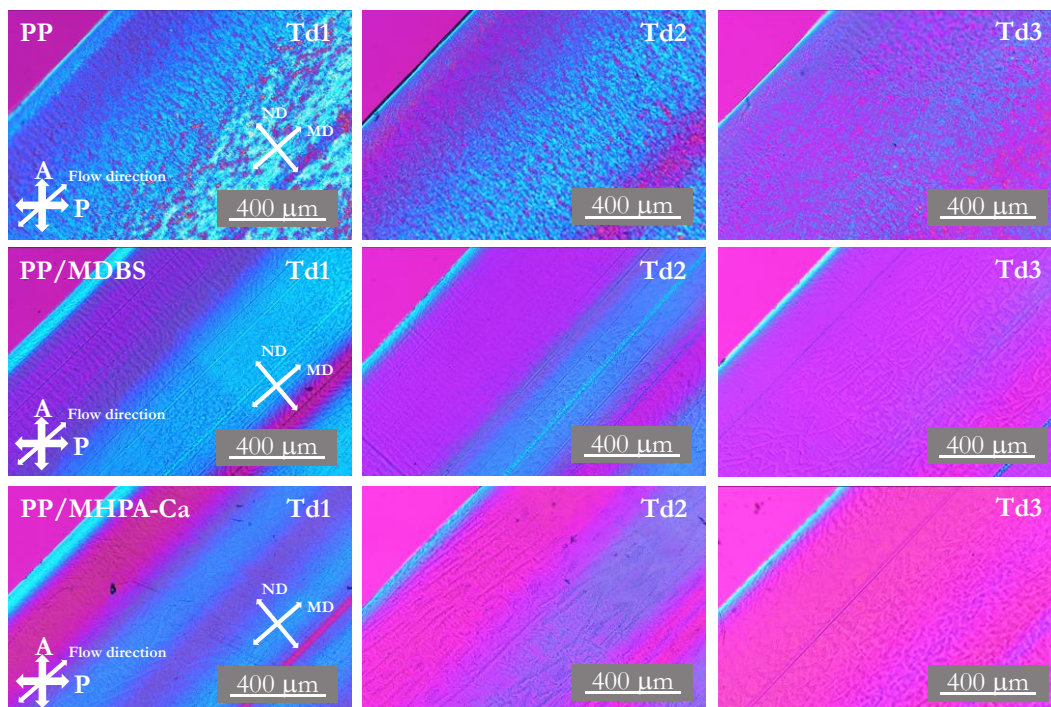


FIGURE 4.13 POM images of the MD-ND plane at various positions in the plates obtained at a holding pressure of 40 MPa. (Top) PP, (center) PP/MDBS, and (bottom) PP/MHPA-Ca.

FIGURE 4.14 に保圧とスキン層の厚さの関係を示す。本章の射出成形品のスキン層の厚さは 10-60 μm と薄い。スキン層の厚さは、全てのサンプルにおいて、ゲート近くの方が厚く、ゲートから離れるにつれて薄くなる。結晶核剤を添加することで、スキン層の厚さは増加した。PP/MDBS と PP/MHPA-Ca のスキン層の厚さは、Td1とTd2では同じであるが、Td3では PP/MDBS が PP/MHPA-Ca よりスキン層が厚かった。これは、金型内の圧力低下挙動の結果と同様に PP/MDBS が PP/MHPA-Ca より流動場において結晶化が速く、スキン層が厚くなったと推測される。さらに保圧とスキン層の厚さの関係については、PP/MDBS は保圧の増加につれて、スキン層は薄くなった。これは前述の結晶化度の結果と同様に、高い圧力により MDBS が繊維を形成していない可能性があり、それによりスキン層が薄くなった可能性がある。

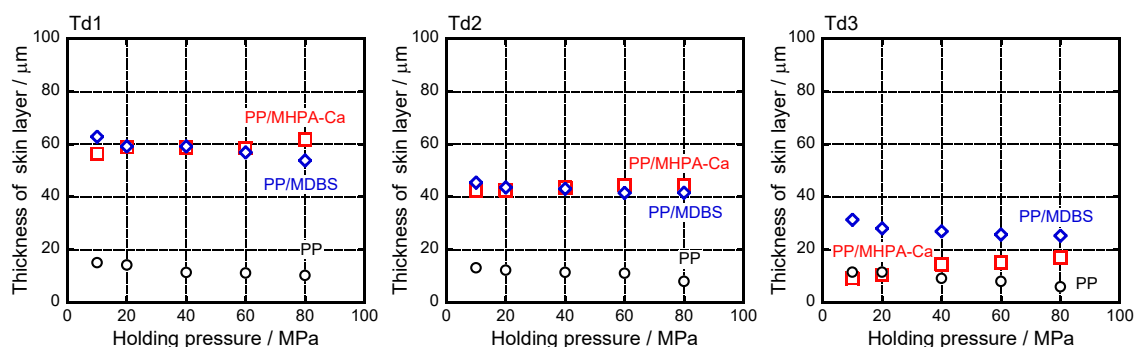


FIGURE 4.14 Skin layer thickness as a function of holding pressure at various positions in the plates comprising PP (circles), PP/MDBS (diamonds), and PP/MHPA-Ca (squares).

以上のように、結晶核剤の種類は収縮の異方性に影響を与える。MHPA-Ca の添加は、結晶核剤未添加の PP と比較すると、結晶化度が増加するものの、収縮異方性には影響を及ぼさない。この現象は、厚いコア層において MHPA-Ca 粒子から等方的に結晶化が生じることに起因する。射出成形品の反りは、等方的ではない収縮に強く影響されることを考慮すると、MHPA-Ca は射出成形に好まれる。

4-4. 結論

本章では、2種類の結晶核剤をそれぞれ添加したPPからなる射出成形品の成形収縮挙動について研究した。結晶核剤として、MHPA-CaとMDBSを用いた。結晶核剤の添加により、ゲートシールまでの時間は短くなる。DSC測定では、PP/MHPA-CaはPP/MDBSより結晶化温度が高いが、PP/MDBSはゲートシール後に急激に圧力が低下するゲートシール時間がPP/MHPA-Caより短い。これは射出成形のような流動場においては繊維状のMDBSが流動方向に配向し、熔融PPにおける伸びきり鎖結晶のように働き、結晶化速度を増加させたためと考えられる。

射出成形品の高次構造の評価では、PP/MHPA-Caのコア層では、PP分子鎖が等方的に配向していることを示した。多数のMHPA-Ca粒子から全ての方向への結晶成長により、コア層でより低い配向を示すと考えられる。

結晶核剤を添加した射出成形品の収縮が高い理由は、高い結晶化度とゲートシールが早いためである。さらに、MD収縮はPP/MHPA-Caと比較してPP/MDBSが高い。収縮異方性はPP/MDBSと比較してPP/MHPA-Caは小さい。これはPP/MHPA-Caのコア層において等方的に配向しているためである。結晶核剤を添加したPP射出成形品が等方的な収縮を確保することが非常に困難であることを考慮すると、この新規結晶核剤、MHPA-Caは工業的に有益である。

参考文献

1. J. Fischer, “*Handbook of molded part shrinkage and warpage 2nd edition*”, William Andrew, (2013).
2. D. O. Kazmer, “*Injection mold desigh engineering 2nd edition*”, Carl Hanser Verlag, (2016).
3. S. C. Chen, L. S. Turng “*Advanced injection molding technologies*”, Carl Hanser Verlag, (2019).
4. 本間精一, “*材料特性を活かした射出成形技術*”, シグマ出版, (2000).
5. K. M. B. Jansen, *Int. Polym. Proc.*, **13**, 309 (1998).
6. K. M. B. Jansen, D. J. Van Dijk, M. H. Husselman, *Polym. Eng. Sci.*, **38**, 838 (1998).
7. K. Kwon, A. I. Isayev, K. H. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **98**, 2300 (2005).
8. K. Kwon, A. I. Isayev, K. H. Kim, C. Van Sweden, *Polym. Eng. Sci.*, **46**, 712 (2006).
9. J. Pomerleau, B. Sanschagrin, *Polym. Eng. Sci.*, **46**, 1275 (2016).
10. F. D. Santis, R. Pantani, V. Speranza, G. Titomanlio, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, 2469 (2010).
11. D. Annicchiarico, J. R. Alcock, *Mater. Manuf. Proc.*, **29**, 662 (2014).
12. J. Karger-Kocsis, T. Barany, “*Polypropylene handbook*”, Springer Nature, (2019).
13. T. A. Shepard, C. R. Delsorbo, R. M. Louth, J. L. Walborn, D. A. Norman, N. G. Harvey, R. J. Spontak, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **35**, 2617 (1997).
14. K. Hoffmann, G. Huber, D. Mader, *Macromol. Symp.*, **176**, 83 (2001).
15. C. Marco, G. Ellis, M. A. Gomez, J. M. Arribas, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **68**, 61 (2002).
16. C. Marco, G. Ellis, M. A. Gomez, J. M. Arribas, *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 2261 (2003).
17. M. Kristiansen, M. Werner, T. Tervoort, P. Smith, M. Blomenhofer, H. W. Schmidt, *Macromolecules*, **36**, 5150 (2003).
18. A. Nogales, G. R. Mitchell, A. S. Vaughan, *Macromolecules*, **36**, 4898 (2003).
19. T. Kobayashi, T. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **78**, 218 (2005).
20. J. Lipp, M. Shuster, A. E. Terry, Y. Cohen, *Langmuir*, **22**, 6398 (2006).
21. M. Tenma, M. Yamaguchi, *Polym. Eng. Sci.*, **47**, 1441 (2007).

22. M. Tenma, N. Mieda, S. Takamatsu, M. Yamaguchi, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **46**, 41 (2008).
23. L. Balzano, S. Rastogi, G. W. Peters, *Macromolecules*, **41**, 399 (2008).
24. J. W. Housmans, M. Gahleitner, G. W. Peters, H. E. Meijer, *Polymer*, **50**, 2304 (2009).
25. J. Zhou, Z. Xin, *Polymer Composites*, **33**, 371 (2012).
26. S. Katsuno, M. Yoshinaga, S. Kitade, Y. Sanada, I. Akiba, K. Sakurai, H. Masunaga, *Polym. J.*, **45**, 87 (2013).
27. W. Rungswang, K. Thongsak, A. Prasansuklarb, K. Plailahan, P. Saendee, S. Rugmai, W. Cheevasrirungruang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, 2331 (2014).
28. S. Iwasaki, M. Inoue, Y. Takei, R. Nishikawa, M. Yamaguchi, *Polymer Crystallization*, **4**, e10170 (2021).
29. S. Iwasaki, Y. Uchiyama, M. Tenma, M. Yamaguchi, *Polymers*, **13**, 680 (2021).
30. K. Janchai, T. Kida, T. Inoue, S. Iwasaki, M. Yamaguchi, *Polym. J.*, **54**, 367 (2022).
31. T. Inoue, M. Inoue, K. Matsumoto, S. Iwasaki, M. Yamaguchi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **141**, e56201 (2024).
32. T. Inoue, M. Yamaguchi, ANTEC 2025, Philadelphia, PA, USA, Society of Plastics Engineers, March 3–6 (2025).
33. J. Wang, Q. Dou, *Polym. Int.*, **57**, 233 (2007).
34. P. Phulkerd, T. Nakabayashi, S. Iwasaki, M. Yamaguchi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **136**, 47295 (2018).
35. X. Yu, H. Wu, J. Li, S. Guo, J. Qiu, *Polym. Eng. Sci.*, **49**, 703 (2009).
36. S. Kitabatake, K. Janchai, M. Yamaguchi, *Polymer*, **307**, 127260 (2024).
37. J. P. Trotignon, J. Verdu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 1 (1987).
38. J. P. Trotignon, J. Verdu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 1215 (1990).
39. H. Ito, K. Minagawa, J. Takimoto, K. Tada, K. Koyama, *Int. Polym. Proc.*, **11**, 363 (1996).
40. Z. W. Wilchinsky, *J. Appl. Phys.*, **31**, 1969 (1960).

4-メチル-シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸カルシウム塩添加ポリプロピレンの成形収縮挙動

41. L. Alexander, “*X-Ray diffraction methods in polymer science*”, John Wiley & Sons (1969).
42. I. M. Ward, “*Structure and properties of oriented polymers 2nd edition*”, Springer Science & Business Media (1997).
43. X. Liu, X. Liu, Y. Li, Y. Zhang, X. Xie, K. Li, Z. Chen, L. Zhang, Z. Tang, Z. Liu, *J. Polym. Res.*, **27**, 198, (2020).
44. F. Rybikar, *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 1479 (1989).
45. M. C. Branciforti, C. A. Oliveira, J. A. de Sousa, *Polym. Adv. Technol.*, **21**, 322 (2010).

第5章 総括

本論文では、結晶核剤添加によるポリプロピレン(PP)の高性能化を目指して、新たなPP用結晶核剤である4-メチル-シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸カルシウム(MHPA-Ca)を添加したPPの構造と性能を明らかにすることを目的として研究をまとめた。具体的には、MHPA-Caを添加したPPの結晶化挙動や、その射出成形品の力学特性、光学特性、収縮挙動を評価し、PPの高次構造を解析し、MHPA-Caの結晶核剤としての特徴を明らかにした。

(1) 4-メチル-シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸カルシウム塩からなるポリプロピレン用核剤(第2章)

PP用の新規の結晶核剤として、MHPA-Caの核剤効率の評価を実施した。比較として、MHPA-Caと類似構造であり、かつ最も効果的なPP用核剤の一つであるシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸カルシウム塩(HHPA-Ca)を用いた。共に熔融PP中に固体粒子として分散し性能を発揮する「分散型」の結晶核剤である。核剤効率を評価する指標として、示差走査熱量計(DSC)により測定した結晶化温度(T_c)を用いた。分散型結晶核剤の核剤効率は結晶核剤自身のサイズや形状によって決定されるため、サイズや形状が近くなるように作製し、検討を行った。結晶核剤を添加したPP試験片の熱分析の結果、MHPA-Caは、HHPA-Caと比較して、非常に高い結晶化温度(T_c)を示し、結晶化速度を著しく速くすることが分かった。さらにMHPA-CaはHHPA-Caと比較して非常に速く結晶化するため、射出成形試験片のPP分子鎖の配向度はHHPA-Caより増加し、かつ高い剛性を示した。MHPA-Caは、結晶化速度を著しく速く、かつ高い剛性を付与するため、工業的に非常に有益な樹脂添加剤である。

(2) 4-メチル-シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸カルシウム塩とソルビトール系核剤の性能比較(第3章)

PP用の新規分散型結晶核剤のMHPA-Caと、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)の核剤性能について比較検討を実施した。後者は熔融PP中に分子レベルで溶解したのち冷却過程で析出し結晶核剤能を示す「溶解型」結晶核剤として知られる。本

検討では、MDBS が PP に対して溶解する温度条件で混練し成形を実施した。溶解型結晶核剤の MDBS は PP に 0.2 wt%以上添加することにより結晶化温度 (T_c) の上昇、半結晶化時間の短縮が認められたが、分散型核剤の MHPA-Ca は添加量が 0.01 wt%と非常に少ない添加量でさえ、効果を発揮し、全ての添加量範囲で MDBS より高い T_c を示した。これは核剤効果の発現機構の違いに起因すると考えられる。MDBS は MHPA-Ca と同程度以上の配向度を示し、同程度の剛性を示した。MDBS は PP の透明性を向上させる結晶核剤であることが知られていることから、透明性についても MHPA-Ca と比較した。その結果、MDBS は 0.2%以上の添加で著しく透明性が向上したが、MHPA-Ca はわずかにしか改善しなかった。すなわち、PP の透明性を改善するためには、結晶化温度を高めるだけでなく核剤自身の光散乱を抑えるなど、他の因子が重要になることが分かった。

(3) 4-メチル-シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸カルシウム塩添加ポリプロピレンの成形収縮挙動(第4章)

結晶核剤の添加効果はポリマーの結晶化を促進させ、結晶モルフォロジーを制御することである。それに伴い、ポリマーの力学特性及び光学特性を向上させるだけでなく、成形収縮挙動にも影響を与えるため、成形品の表面に生じる凹みのヒケや、成形品が反る現象の抑制が期待できる。本章では、PP に対して MHPA-Ca と MDBS を用いて、射出成形品の成形収縮挙動に与える影響を評価した。PP に対して結晶核剤を添加することにより成形品の収縮率の増加が認められた。また、ゲート付近から遠くなるにつれて、流れと垂直方向 (Transversal Direction、TD) 方向の収縮率は増加する傾向を示した。一方、射出成形時の保圧 (金型内に熔融樹脂を充填した後に、ゲートから樹脂が逆流しないようにつけ続ける圧力) を高めることにより、収縮率の低下が認められた。これらの成形収縮挙動の変化について、PP 射出成形品のスキン・コア構造 (金型表面近傍では冷却速度が速く、高せん断により樹脂の流動方向に配向して緻密なスキン層を形成する。一方、成形品内部は低せん断で、低い冷却速度のため、配向緩和が進み、粗大な結晶のコア層を形成する。) を解析し、検証を行った。射出成形品の高次構造の評価では、PP/MHPA-Ca のコア層では、PP 分子鎖が等方的に配向していることを示

した。多数の MHPA-Ca 粒子から全ての方向への結晶成長により、コア層でより低い配向を示すと考えられる。結晶核剤を添加した射出成形品の収縮が高い理由は、高い結晶化度とゲートシールが早いためである。さらに、MD 収縮は PP/MHPA-Ca と比較して PP/MDBS が高い。収縮異方性は PP/MDBS と比較して PP/MHPA-Ca は小さい。これは PP/MHPA-Ca のコア層において等方的に配向しているためである。結晶核剤を添加した PP 射出成形品が等方的な収縮を確保することが非常に困難であることを考慮すると、この新規結晶核剤、MHPA-Ca は工業的に有益である。

今後の展望

新規の PP 用の結晶核剤である MHPA-Ca の PP に対する核剤性能や力学特性、光学特性、成形収縮挙動に与える影響について評価を行った。既存の PP 用結晶核剤である HHPA-Ca や MDBS と比較して、核剤性能が優れており、かつ等方的に配向しており、収縮異方性が小さくなることを明らかにした。しかしながら、結晶核剤の作用機構、金属石鹼などの添加剤による影響、PP の分子量の影響、成形品の形状による影響など、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、粉末 X 線回折測定を用いて、MHPA-Ca の単結晶構造解析を実施し、MHPA-Ca の結晶構造や格子間距離を調べ、PP の結晶構造と比較することで、結晶核剤の作用機構を明らかにできると考えている。また、結晶核剤と金属石鹼などの添加剤との相互作用についても検証を行うことにより、添加量のさらなる低減や新たな機能の発現の可能性があると考えている。また成形収縮挙動については厚み方向への収縮についても検証が必要であると考え。そのためには分子配向の評価を三次元的に評価する必要がある。本論文がその研究開発の一助になれば幸いである。

業績

原著論文

1. **T. Inoue**, M. Inoue, K. Matsumoto, S. Iwasaki, M. Yamaguchi, Nucleating agent for polypropylene comprising the calcium salt of 4-methyl-cyclohexane-1,2-dicarboxylic acid, *J. Appl. Polym. Sci.*, 141 (45), e56201 (2024)

第 2 章

2. **T. Inoue**, M. Sugiyama, S. Iwasaki, M. Yamaguchi, Isotropic shrinkage of injection-molded plastes of polypropylene containing calcium salt of 4-methyl-cyclohexane-1,2-dicarboxylic acid, *Polym. Eng. Sci.*, 66(1), 433-442 (2026).

第 4 章

その他の論文

3. K. Janchai, T. Kida, **T. Inoue**, S. Iwasaki, M. Yamaguchi, Effect of fibrous nucleating agent on shear-induced crystallization for polypropylene (in Japanese) (Selected as Paper Award), *J. Japan Soc. Polym. Proc.*, 35 (9), 318-323 (2023).
4. S. Iwasaki, A. Yamazaki, K. Hatakeyama, Y. Uchiyama, **T. Inoue**, K. Nitta, M. Yamaguchi, Preparation of microporous film composed of polypropylene containing β -form nucleating agent (Japanese), *Nion Reoroji Gakkaishi*, 50 (2), 171-179 (2022).
5. K. Janchai, T. Kida, **T. Inoue**, S. Iwasaki, M. Yamaguchi, Crystallization behavior of isotactic polypropylene containing a fibrous nucleating agent in a flow field, *Polym. J.*, 54 (3), 367-375 (2022).
6. P. Phulkerd, S. Arayachukeat, T. Huang, **T. Inoue**, S. Nobukawa, M. Yamaguchi, Melting point elevation of isotactic polypropylene, *J. Macromol. Sci., Part B, Phys.*, 53 (7), 1222-1230 (2014).
7. P. Phulkerd, S. Hirayama, S. Nobukawa, **T. Inoue**, M. Yamaguchi, Structure and mechanical anisotropy of injection-molded polypropylene with plywood structure, *Polym. J.*, 46 (4), 226-233 (2014).

学会発表

国際学会(査読あり)

8. **T. Inoue**, M. Yamaguchi, Annual Meeting of Society of Plastic Engineering, ANTEC®2025, Philadelphia, PA, USA, March. 3-6, 2025., Enhancement of polypropylene crystallization by addition of novel nucleating agent
(the Best Presentations of ANTEC® 2025)

第3章

国内学会

9. **井上貴博**, 岩崎祥平, 西川理穂, 木田拓充, 山口政之, 第30回プラスチック成形加工学会秋季大会, 2022年11月28-29日, 同志社大学, 京都市, 新規結晶核剤添加によるポリプロピレンの結晶化挙動と力学的性質

謝辞

本研究論文の遂行にあたり、終始ご指導、ご鞭撻頂いた北陸先端科学技術大学院大学 先端科学技術研究科、山口政之教授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頂き、有益な助言を頂きました、北陸先端科学技術大学院大学 先端科学技術研究科、栗澤 元一教授、谷池 俊明教授、桶葭 興資准教授と、滋賀県立大学 徳満 勝久教授に深く感謝の意を表します。

また本研究の遂行にあたり、ご理解をいただいた新日本理化株式会社 樹脂添加剤の研究開発に携わる皆様に深く感謝の意を表します。

最後になりましたが、本研究を進めるにあたり、お世話になりました北陸先端科学技術大学院大学 山口政之研究室の皆様、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 8 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

井上 貴博