

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	<a href="https://hdl.handle.net/10119/20599">https://hdl.handle.net/10119/20599</a>
Rights	
Description	Supervisor: 山口 政之, 先端科学技術研究科, 博士

氏名	井上 貴博		
学位の種類	博士 (マテリアルサイエンス)		
学位記番号	博材第 629 号		
学位授与年月日	令和 8 年 3 月 25 日		
論文題目	結晶核剤添加によるポリプロピレンの高性能化		
論文審査委員	山口 政之	北陸先端科学技術大学院大学	教授
	栗澤 元一	同	教授
	谷池 俊明	同	教授
	桶葺 興資	同	准教授
	徳満 勝久	滋賀県立大学	教授

### 論文の内容の要旨

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

### 論文審査の結果の要旨

本論文では、ポリプロピレン (PP) を対象として新しく開発された結晶核剤の性能に関する研究内容をまとめている。具体的には、新規な結晶核剤である 4-メチル-シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸カルシウム塩 (MHPA-Ca) の添加効果を既存の結晶核剤と比較検討した内容となっている。なお、結晶核剤とは、結晶の核として作用する物質であり、添加することで樹脂の結晶化温度を高めたり、結晶化に要する時間を短縮したりする効果がある。

まず、PP の融点以上から温度を下げる降温過程での PP の結晶化温度および等温下での結晶化時間の測定により、MHPA-Ca の核剤性能を調べている。比較材料として、メチル基が存在しない以外は同じ化学構造のシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸カルシウム塩 (HHPA-Ca) を用いている。HHPA-Ca はすでに市販されている結晶核剤であり、PP に対して最も核剤能に優れていると産業界では認識されている。MHPA-Ca は HHPA-Ca と同じ形状、粒径、比表面積であるにもかかわらず、PP に対して高い結晶化能（高い結晶化温度と短い結晶化時間）を示し、HHPA-Ca よりも優れていることを明らかにした。PP 成形加工時の冷却時間短縮に有効であり、生産効率の向上が期待できる。

MHPA-Ca は熔融 PP 中に溶解することなく固体状態（分散型核剤と呼ばれる）で存在する。一方、結晶核剤の中には、一旦熔融 PP 中に溶解し、その後の冷却過程で析出し結晶核剤能を示す物質（溶解型核剤と呼ばれる）も多い。そこで溶解型核剤の中でも最も核剤効果に優れる 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、核剤能および射出成形性を比較した。その結果、MDBS が核剤効果を発現するためには 0.2 wt%以上の添加を要するのに対し、MHPA-Ca は 0.01 wt%というごく僅かな添加量から顕著な核剤効果を示すことが判明した。さらに、核剤を添加した PP を射出成形したところ、MHPA-Ca 添加試料は小さな収縮率異方性を示すことを見出した。本特性は、成形不良のひとつである「反り」（意図していない方向に成形体が曲がる現象）の抑制に直結するため、工業的にはとても重要である。成形体の構造解析から、MHPA-Ca を添加した系では PP が三次元的に等方的な結晶成長をするため、収縮異方性が小さくなることを明らかにした。

以上、本論文は結晶核剤添加によるポリプロピレンの高性能化について研究したものであり、学術的に貢献するところが大きく、産業上の利用価値も高い。よって、本論文は博士（マテリアルサイエンス）の学位論文として十分価値あるものと認める。