

アイソタクチックポリプロピレンシートの高透明化と構造

サンアロマー株式会社¹・広島大学²

丸山真範¹・池田正幸¹・水谷容子¹・梶岡寛¹・坂井和彦¹・田頭克春¹

・岡田聖香²・彦坂正道²

1. 緒言

アイソタクチックポリプロピレン(iPP)シートの高透明性と力学的特性の両立は、産業上、重要である。高透明化のカギは、シート内の密度や屈折率の揺らぎの長さスケールを可視光波長オーダー以下にしてレイリー散乱を抑制することである¹⁾が、透明化メカニズムはまだわかっていない。

Funaki らは、核剤を含まない iPP 融液を急冷してメソフェーズを経由した結晶化後に熱処理することにより球晶と matrix 間の密度揺らぎを抑えて高透明化（全ヘーズ²⁾ 8.5%）した³⁾。一方、核剤添加による高透明化も古くから行われて来た。Stein らは高次構造が透明性を決定していると提案した⁴⁾。最近、透明核剤/高分子の成形物が高透明化することが注目されている。溶融型透明核剤はゲル化剤の一種である。低濃度のゲル化剤が相溶したゲル化剤/高分子の融液を降温すると、ゲル化剤が幅 10 nm オーダーの fibril 状結晶からなる「3 次元(3D)網目構造」へと自己組織化する^{5), 6)}。網目が epitaxy により核剤として働く場合には、高分子結晶サイズが小さくなるために高透明化する。

Okada らは iPP などの結晶性高分子の融液をある臨界伸長歪み速度($\dot{\epsilon}^*$)以上で伸長結晶化すると、等方融液(isotropic melt, im)が配向融液(oriented melt, om)に変わり、結晶サイズ(d)が 10 nm オーダーのナノ結晶(nano crystal, NC)が伸長方向(Machine Direction (MD))に配向した“ナノ配向結晶(nano oriented crystals, NOCs)”が生成することを見出した^{7), 8)}。iPP の $\dot{\epsilon}^*$ は約 10^2 s^{-1} だった。NOC 生成の判定は、SAXS パターンが「MD に配向した 2 点像」を示すか否かにより行った。NOC は高透明かつ高剛性、高耐熱を示した。NC の表面には高密度絡み合い網目(dense entanglement network, DEN)が存在していた。

溶融型透明核剤/高分子の伸長結晶化は興味深い新課題である。なぜならば、核剤の 3D 網目が高分子鎖と絡み合い、高分子の om 生成を加速するために、著しく小さな $\dot{\epsilon}^*$ で NOC を生成できる可能性があるので、科学的にも産業的にも重要だからである。本研究の目的は、iPP またはプロピレン・エチレン共重合体と溶融型核剤を伸長結晶化すると NOC 生成と高透明化とが容易に実現できることを示し、そのメカニズムを解明することである。

2. 実験

試料には iPP ($M_w = 33.3 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n = 6.0$ 、キシレン可溶分(XS)⁹⁾ = 2.2 wt%、

立体規則性(pentad: mmmm): 93.7%) とプロピレン・エチレンランダム共重合体 (エチレン含量: 0.5 wt%, $M_w = 37.1 \times 10^4$, $M_w/M_n = 8.0$, XS= 1.5wt%, mmmm = 97.4%) に 溶融型透明核剤 (1,2,3-trideoxy-4,6:5,7-bis-O-[(4-propylphenyl)methylene]-nonitol, TBPMN, Milliken, Millad NX8000) を 0.5wt%ブレンドして用いた。各々の成形物を S1、S2 と呼ぶ。

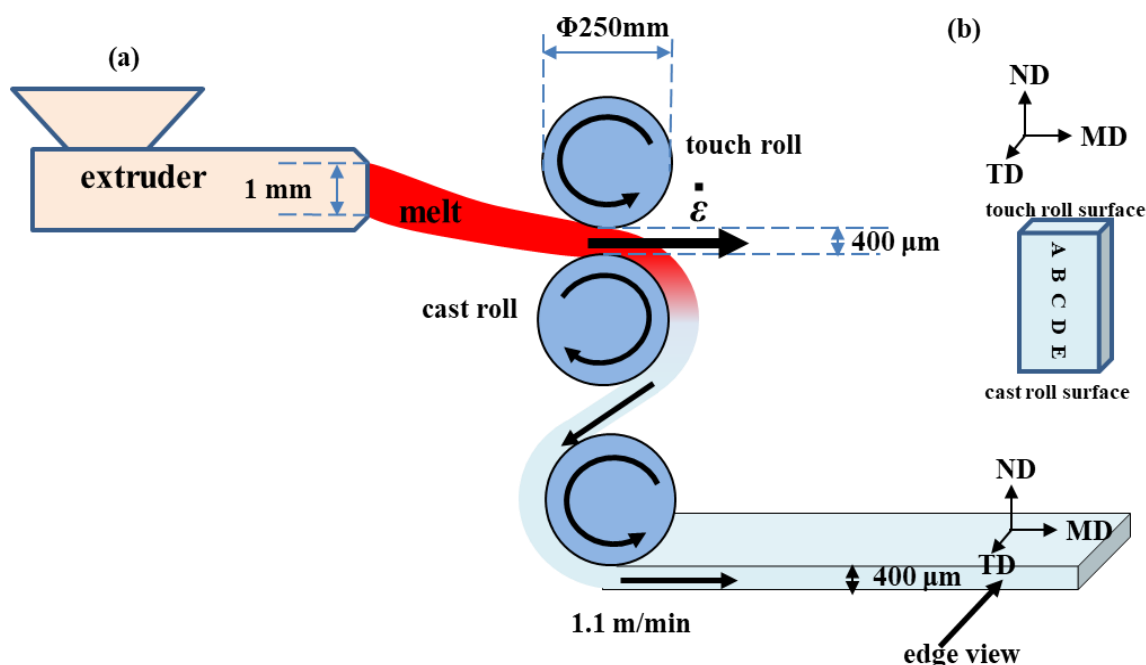


Figure 1 (a) Schematic illustration of extrusion and sheeting system. (b) Cut sample for OM and SAXS/WAXD. A, B, C, D and E indicate various positions along thickness of the sheet.

対向ロール型シート成形機を用いて、融液を対向ロール間で圧延伸長し、厚さ 400 μm のシートを成形した(Figure 1 (a))。ここで TD は Transverse Direction、ND は Normal Direction である。成形条件は、吐出樹脂温度 230℃、ロール温度 60℃、引取速度 1.1 m/min であった。MD の伸長歪み速度($\dot{\epsilon}$)は文献⁷⁾から求めた。本報告では $\dot{\epsilon} = 2.6 \text{ s}^{-1}$ であった。

顕微鏡と X 線観察用試料は、シートの幅中央部分から TD の厚さ 15 μm と 25 μm に切断して作成し、観察は TD から観察した (edge view という) (Fig. 1 (b))。A, B, C, D と E は試料厚(ND)に沿った観察位置である。A, E は表面近傍 (以下表面と呼ぶ)、B, C, D は内部である。

偏光顕微鏡観察はクロスニコル下で鋭敏色板を使用して行った。X 線観察は、SPring-8 BL03XU の X 線 (波長; 0.1 nm、ビーム径; $\phi 8 \mu\text{m}$) を用いて、試料を 7 μm ずつ厚さ方向(ND)に動かして SAXS (検出器; PILATUS、カメラ長; 約 1.7 m、露光時間; 10 sec) 及び WAXD (検出器; SOPHIAS、カメラ長; 約 8 cm、露光時間; 10 sec) 観察を行った。SAXS/WAXD の 2 次元パターンからバックグラウンドを除去した後、散乱強度の円環積分を行い、SAXS 強度(I_{SAXS})及び WAXD 強度(I_{WAXD})を得た。 I_{SAXS} v.s. q (q は散乱ベクトル) における反射ピークの q_{peak} から最近

接結晶間距離 L_{peak} ($=2\pi/q_{\text{peak}}$) を求めた。本研究では成形物の結晶構造が α 晶だったので、040 反射の強度を方位角 (ϕ_{azimuth}) に沿って積分して $I_{\text{WAXD}, (040)}$ を得た。ここで、ND を $\phi_{\text{azimuth}} = 0^\circ$ とした。

シートの全ヘーズと表面に流動パラフィンを塗布して内部ヘーズを測定した²⁾。

3. 結果

Figure 2 (a)と(d)に S1、S2 の偏光顕微鏡写真を示した。光学顕微鏡の分解能 (約 $1\mu\text{m}$) では球晶が観察されなかった。レタレーションから c 軸は、内部では MD に平行であり、表面では無配向であった。よって、NOC 生成が示唆された⁷⁾。

S1、S2 の SAXS パターンは、内部では MD に 2 点像を、表面ではリング状パターンと弱い 2 点像を示した(Figure 3)。よって、NOC が生成したこと、および ε^* が $\varepsilon^* < 2.6 \text{ s}^{-1}$ と文献値 (10^2 s^{-1})⁷⁾ より著しく小さいことが示唆された。

S1、S2 の WAXD パターン(Figure 4(a), (d))と、 I_{WAXD} v.s. 2θ (Figure 4 (b)と(e)) から、結晶構造は α 晶であった (2θ は散乱角)。S1、S2 の ϕ_{azimuth} と厚さ(ND)に対する $I_{\text{WAXD}, (040)}$ を Figure 2 (c)と(f)に示した。内部では c 軸//MD で、表面では無配向だった。

q_{peak} から求めた NC 間の距離 L_{peak} は、S1 で 15 nm 、S2 で 12 nm であった(Figure 2 (b)と(e))。NC 間界面には DEN が存在しているので、NC のサイズ(d)は L_{peak} より少し小さい⁷⁾。よって、S1 で $d < 15 \text{ nm}$ 、S2 で $d < 12 \text{ nm}$ であった。 I_{SAXS} は S2 の方が S1 より弱かった(Figure 4 (c)と(f))。よって、密度揺らぎが S2 の方が S1 より小さいことがわかった。

S1、S2 の全ヘーズは 3.1%、2.3%、内部ヘーズは 1.7%、1.5%で高透明であった。S2 が S1 よりも少し高透明である理由は、密度揺らぎが小さいためであろう。

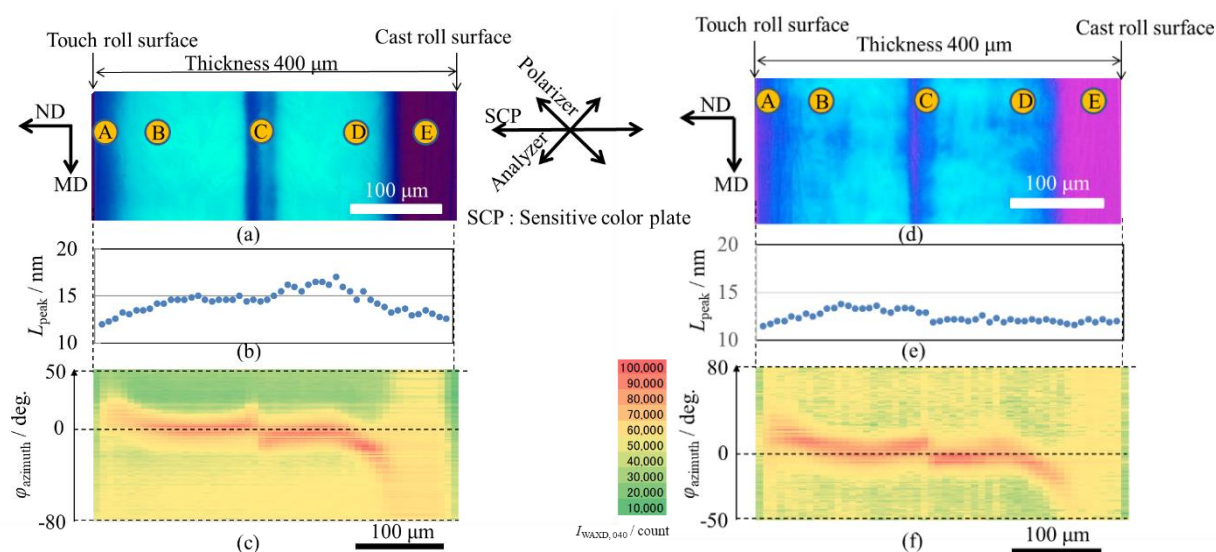


Figure 2 (a) and (d) Polarizing optical micrographs of S1 and S2 (edge view). A, B, C, D and E indicate various positions along thickness of the sheet. (b) and (e) Distribution of L_{peak} against thickness of S1 and S2. (c) and (f) Distribution of $I_{\text{WAXD}, (040)}$ against ϕ_{azimuth} and thickness of S1 and S2.

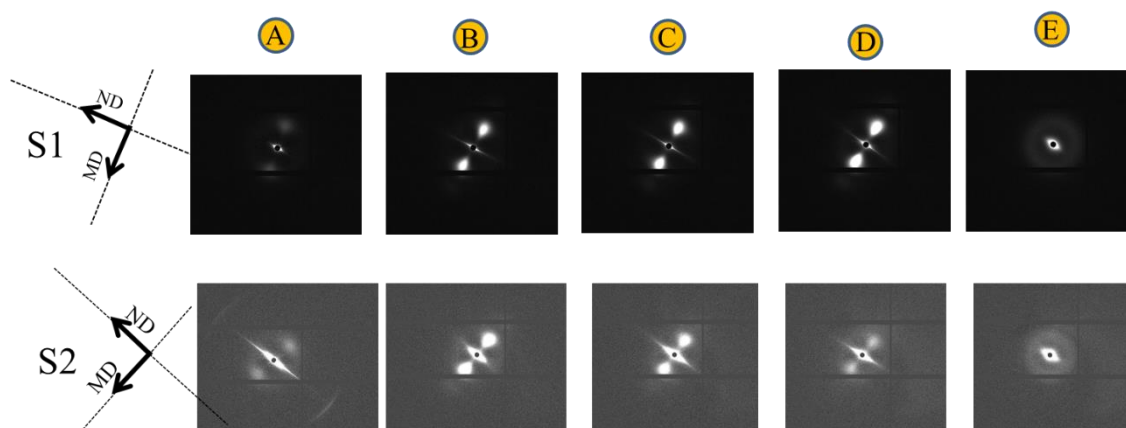


Figure 3 SAXS patterns at various positions (A, B, C, D and E) of S1 and S2 (edge view).

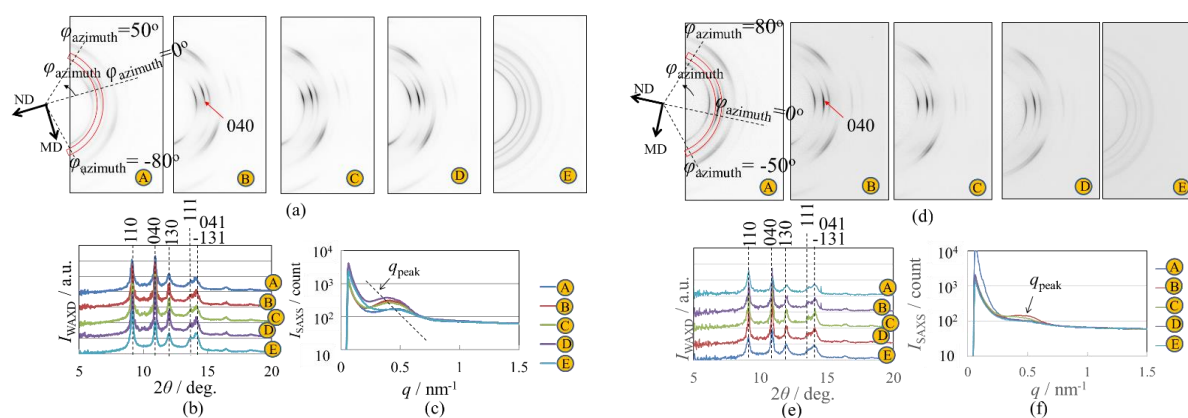


Figure 4 (a) and (d) WAXD patterns at various positions (A, B, C, D and E) of S1 and S2 (edge view). (b) and (e) I_{WAXD} against 2θ of S1 and S2. (c) and (f) I_{SAXS} against q of S1 and S2.

4. 考察

熔融型透明核剤/高分子が伸長結晶化において著しく容易に NOC を生成する理由は、相熔融液の伸長下で核剤が 3D 網目を自己組織化する過程で、網目と高分子鎖が絡み合うために、両者ともに MD に効率よく伸長される結果、高分子融液が容易に om になるためであろう。

5. 結論

熔融型透明核剤/iPP と熔融型透明核剤/プロピレン・エチレンランダム共重合体が伸長結晶化において、著しく小さな ε^* ($< 2.6 \text{ s}^{-1}$) でナノ配向結晶(NOC)が生成することが示唆され、高透明化することがわかった。伸長結晶化において、熔融型透明核剤の 3D 網目が NOC の生成と高透明化を加速する事実の検証とそのメカニズムの解明は今後の課題である。

【参考文献】

- 1) G. H. Meeten, '*Optical Properties of Polymer*', Elsevier Applied Science, London & New York, (1986).
- 2) JIS K 7136.
- 3) A. Funaki et al., *Polym. Eng. Sci.*, **51**, 6, 1068 (2011).
- 4) R. S. Stein and R. Prud'homme, *J. Polym. Sci. B, Polym. Lett.*, **9**, 595 (1971).
- 5) 英謙二, *高分子論文集*, **72**, 8, 491 (2015).
- 6) 小林稔明ら, *高分子論文集*, **55**, 10, 613 (1998).
- 7) K. Okada et al., *Polym. J.*, **42**, 464 (2010).
- 8) K. Okada et al., *Polym. J.*, **50**, 167 (2018).
- 9) ISO 16152; first edition; 2005-07-01.