

iPP/溶融型核剤の伸長結晶化によるナノ配向結晶生成と高性能化

広大院先進理工¹・サンアロマー²・JASRI³

彦坂正道¹・岡田聖香¹・丸山真範²・田頭克春²・坂井和彦²・増永啓康³

【はじめに】岡田らはiPPやポリアミド、ポリエステル、フッ素樹脂等を伸長結晶化し、伸長ひずみ速度($\dot{\epsilon}$)がある臨界値($\dot{\epsilon}^*$)以上で、融液が配向融液(oriented melt, om)に変わり”ナノ配向結晶(nano-oriented crystals, NOC)”が生成し、高性能化することを発見した[1-6]。しかし、iPPのNOCの引張強度は、伸長方向(machine direction, MD)では折りたたみ鎖結晶(folded chain crystals, FCC)からなる従来成形物よりも大きい、MDに垂直なtransverse direction(TD)では従来成形物と同程度で異方性が大きい、という問題点があった[1]。本研究の目的は、iPPにゲル化剤型の溶融型核剤を添加した伸長結晶化により、異方性が小さいNOCを得て問題点を解決し、その結晶化や構造・高性能発現メカニズムを解明し、環境適合型の新規高性能材料を開発することである。

【実験】試料にはiPP($M_w=32.6 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n=11.4$ 、[mmmm]=98%)に溶融型核剤(1,2,3-Trideoxi-4,6:5,7-bis-O-((4-propylphenyl)methylene)-nonitol, TBPMN)を1wt%添加して用いた。試料を210°Cで融解後201°Cでロール成形機により $\dot{\epsilon}=73 \text{ s}^{-1}$ で伸長結晶化した。成形物は室温で、偏光顕微鏡と放射光のSAXS、WAXSによりthrough(normal direction; ND)、edge(TD)、end(MD)の三方向から観察した。引張強さ(σ_M)と引張弾性率(E_t)は、引張試験機(株島津製作所製、AG-1kNIS)で測定した。

【結果と考察】(i) POM: 高分子鎖は乱れたMD配向を示した(Fig.1)。(ii) SAXS: MDに配向した2点像と楕円状patternを示した(Fig.2a,c&e)。(iii) WAXS: MDとc軸配向したfiber patternとarc patternを示した(Fig.2b,d&f)。(iv) 引張試験: MDが $\sigma_M=95 \text{ MPa}$ 、 $E_t=4.0 \text{ GPa}$ (1)、TDが $\sigma_M=38 \text{ MPa}$ 、 $E_t=2.6 \text{ GPa}$ (2)で、従来成形物の $\sigma_M=34 \text{ MPa}$ 、 $E_t=1.2 \text{ GPa}$ (3)[7]より高強度を示した(Fig.3)。よって、異方性が改善できた。改善した理由は、核剤の3次元網目状結晶[8]によりナノ結晶が全方向にも生成したためであろう。

【結論】iPP/溶融型核剤(ゲル化剤)を伸長結晶化して、異方性が小さく高性能なナノ配向結晶(NOC)を得た。

【謝辞】放射光実験はSPring-8のBL03XUで行った。

【参考文献】[1] Okada, K. *et al. Polymer J.*, **42**, 464 (2010). [2] Okada, K. *et al. Polymer Preprints, Japan* **67(1)**, 1Pe009 (2018). [3] Okada, K. *et al. Polymer Preprints, Japan* **66(2)**, 3I08 (2017). [4] Okada, K. *et al. Polymer Preprints, Japan* **63(1)**, 1331 (2014). [5] Hikosaka, M. *et al. Polymer Preprints, Japan* **66(1)**, 2C05 (2017). [6] Okada, K. *et al. Polymer J.*, **50**, 167 (2018). [7] in *Plastic processing databook*, 39 (Nikkan Kogyo Shinbun, Tokyo, 2002). [8] Kobayashi, T. *et al. Kobunshi Ronbunshu*, **55**, 613 (1998).

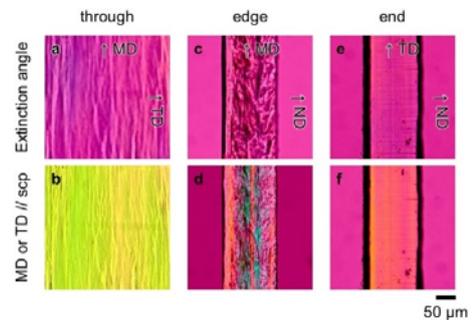


Fig.1 Optical micrographs of NOCs. a&b. Through-view. c&d. Edge-view. e&f. End-view. a,c&e. extinction angle (0 or $\pi/2$). b,d&f. MD or TD // sensitive color plate (scp).

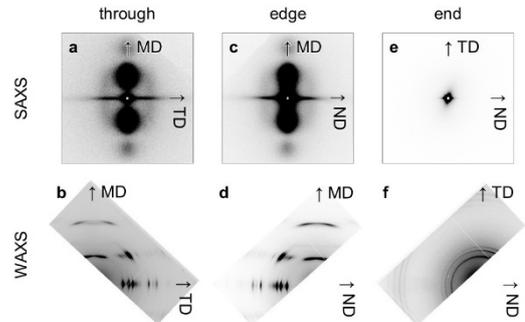


Fig.2 X-ray images of NOCs. a&b. Through-view. c&d. Edge-view. e&f. End-view. a,c&e. SAXS images. b,d&f. WAXS images.

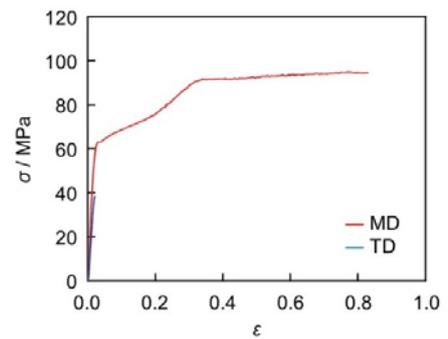


Fig.3 Stress (σ) - strain (ϵ) curves of NOCs for MD and TD.

Elongational crystallization of iPP with meltable nucleating agent results in formation of nano oriented crystals (NOCs). NOCs showed high tensile stress.

Masamichi HIKOSAKA¹, Kiyoka OKADA¹, Masanori Maruyama², Katsuharu TAGASHIRA², Kazuhiko SAKAI², Hiroyasu MASUNAGA² (¹ Graduate School of Advance Science and Technology, Hiroshima University, 1-7-1 Kagamiyama, Higashi-hiroshima city, Hiroshima 739-8521, Japan, ² SunAllomer Ltd., 2-3-2 Yako, Kawasaki-ku, Kawasaki 210-0863, Japan, ³ Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI), 1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5198, Japan)

¹Tel: +81-090-6113-3481, Fax: +81-82-424-0758, E-mail: hikosaka@hiroshima-u.ac.jp