

iPP/溶融型核剤ブレンド系の伸長結晶化とナノ配向結晶の生成

広大院先進理工¹・サンアロマー²・JASRI³

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・彦坂正道¹

1. はじめに

我々は、結晶性高分子を用いた過冷却融液からの伸長結晶化について研究してきた[1-7]。我々が開発した対向ロール成形システムを用いて、吐出した過冷却融液を圧延すると、伸長ひずみ速度 ($\dot{\epsilon}$) が伸長方向 (machine direction; MD) に生じ、結晶化を促進することができる。 $\dot{\epsilon}$ がある臨界の $\dot{\epsilon}^*$ を超えると、新形態の「ナノ配向結晶 (nano oriented crystals; NOC)」が普遍的に生成した。NOCは、ナノ結晶 (nano crystal; NC) とc軸が、主にMDに配向した構造を示した。また、NOCは高耐熱性、高強度等の高性能を示した。ところで最近、我々は溶融型の核剤 (nucleating agent; NA) をブレンドした isotactic polypropylene (iPP) の伸長結晶化と NOC 化に成功した[8]。ブレンド iPP を、以降、iPP/NA と書く。iPP/NA の $\dot{\epsilon}^*$ は、NA を添加していない iPP 単独の $\dot{\epsilon}^*$ と比べて一桁数値が小さくなり、NOC の成形が容易になった。これにより、iPP 単独では困難と見られていた NOC 実用化の問題を改善できることが示された。本研究の目的は、iPP/NA の伸長結晶化で生成する NOC の構造・形態を明らかにすることである。伸長結晶化における NA の効果は、科学的にも産業的にも興味深い。

2. 実験

試料には iPP ($M_w = 32.6 \times 10^4$, $M_w/M_n = 11.4$, [mmmm] = 98%) にゲル化剤型の溶融核剤 1,2,3-tridecoxy-4,6:5,7-bis-*O*-[(4-propylphenyl) methylene]-nonitol (TBPMN) を 1 wt% 添加したものをを用いた。試料を平衡融点[9]より十分高い(210 - 240) °C で融解後、(181 - 202) °C に降温し、ロール成形機により $\dot{\epsilon} = (5 - 78) \text{ s}^{-1}$ でシート状に伸長結晶化した。成形物の方向は、MD、巾方向 (transverse direction; TD)、厚さ方向 (normal direction; ND) とする。成形物の構造・形態観察には、偏光顕微鏡 (POM) と放射光の small/wide angle X-ray scattering (SAXS/WAXS) を用い、室温で3方向(through, edge & end)から観察した。ここで、through // ND、edge // TD、end // MD である。POM はクロスニコルとし、鋭敏色検板 (sensitive color plate; scp) を用いた。SAXS はバックグラウンドを処理して、2点像の散乱ベクトル (q_{NC}) から、平均の NC サイズ (d) を $d \cong 2\pi/q_{\text{NC}}$ (1) を用いて求めた[1]。

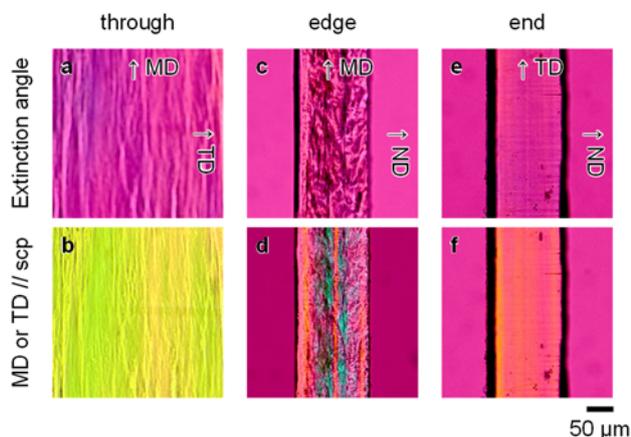


Fig.1 Optical micrographs of NOC. Crossed nicols. $T_c=201$ °C and $\dot{\epsilon}=73 \text{ s}^{-1}$. **a&b.** Through-view. **c&d.** Edge-view. **e&f.** End-view. **a,c&e.** Extinction angle (0 or $\pi/2$). **b,d&f.** MD or TD // scp.

3. 結果

NOC 化した典型的な試料について示す。

3.1 POM

Formation of nano oriented crystals by melt-elongational crystallization of iPP and the nucleating agent

Kiyoka OKADA¹, Masanori MARUYAMA², Katsuharu TAGASHIRA², Kazuhiko SAKAI², Hiroyasu MASUNAGA³, Masamichi HIKOSAKA¹ (¹Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University, 1-7-1 Kagamiyama, Higashi-hiroshima city, Hiroshima 739-8521, Japan, ²SunAllomer Ltd., 2-3-2 Yako, Kawasaki-ku, Kawasaki 210-0863, Japan, ³Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI), 1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5198, Japan)

¹Tel: +81-90-6113-3481, Fax: +81-82-424-0758, E-mail: kokokiyo@hiroshima-u.ac.jp

消光角では3方向とも赤紫色を示した (Fig.1)。Through は、MD//scp でレタレーションが最大となったことから、c軸がほぼMDに配向していた。Edgeでは、MD//scpで中心層を挟んだサンドイッチ構造が見られた[3]。Endでは、TD//scpでわずかに発色したが、ほぼ無配向であった。結晶サイズは、POMの分解能以下であった。よって、NOC生成が示唆された。

3.2 SAXS

Throughとedgeでは、MDに配向した2点像(1次と2次)と赤道ストリークを示した (Fig.2a&c)。TDとNDに縦に伸びたarc状パターンも示した。Endは主に中心散漫散乱であった (Fig.2e)。よって、NOCの生成が確認できた。MDのdは、 $d \cong 20 \text{ nm}$ (2)であった。

3.3 WAXS

Throughとedgeでは、高配向のfiberパターンであった (Fig.2b&d)。Endは無配向のDebye-Scherrer ringパターンであった (Fig.2f)。よって、一軸配向性のNOC生成が確認できた。

4. 考察

SAXSとWAXS像より、模式的に描いたNOCの構造・形態を示す (Fig.3)。ここで、NCは球状と仮定した。NCが主にMDにパラクリスタル的に配向していることがわかった。また、高分子鎖はほぼMDに配向していた。Throughとedgeの、TDとNDに縦に伸びたarc状パターンから、横方向の最近接NCも相関を持つ距離に位置していると考えられる。これはiPP単独では見られなかったパターンであり、熔融型NAの結晶が形成する三次元(3D)網目状構造が影響したためと考えられる[10]。EndでSAXSとWAXSがともに無配向であるのは、どのNCにおいても相関が見られない孤立した状態に見えること、また、高分子鎖がMDに配向していることが理由である。iPP/NAの ϵ^* がiPP単独の ϵ^* と比べて一桁数値が小さくなった理由も、NAの3D網目状構造の形成が理由と考えられ、NOC実用化の問題を改善できることが示された。

5. 結論

iPP/NAの伸長結晶化で生成するNOCの構造・形態を明らかにし、NOC実用化問題の改善を示した。

謝辞

放射光実験は、SPring-8のBL03XUで行った。

References

- [1] Okada, K. *et al. Polymer J.*, **42**, 464 (2010). [2] Okada, K. *et al. Polymer J.*, **45**, 70 (2013). [3] Okada, K. *et al. Polymer J.*, **50**, 167 (2018). [4] Okada, K. *et al. Polymer Preprints, Japan*, **61(1)**, 724 (2012). [5] Okada, K. *et al. Polymer Preprints, Japan*, **66(2)**, 3108 (2017). [6] Okada, K. *et al. Polymer Preprints, Japan*, **67(1)**, 1Pe009 (2018). [7] Hikosaka, M. *et al. Polymer Preprints, Japan*, **66(1)**, 2C05 (2017). [8] Hikosaka, M. *et al. Polymer Preprints, Japan*, **72(1)**, 3C08 (2023). [9] Yamada, K. *et al. J. Macromol., Sci., B. Phys.*, **B42**, 733 (2003). [10] Kobayashi, T. *et al. Koubunshi Ronbunshu*, **55**, 613 (1998).

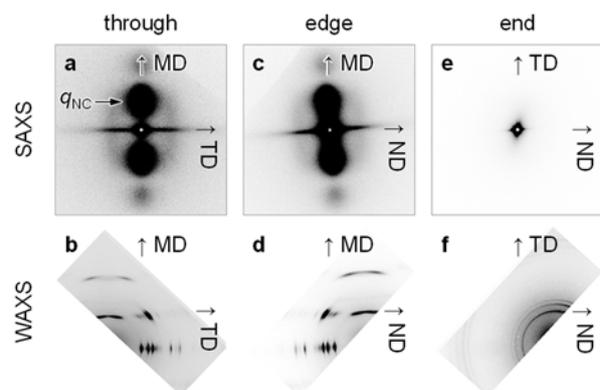


Fig.2 X-ray images of NOC. $T_c=201^\circ\text{C}$ and $\dot{\epsilon}=73 \text{ s}^{-1}$. **a&b.** Through-view. **c&d.** Edge-view. **e&f.** End-view. **a,c&e.** SAXS images. **b,d&f.** WAXS images.

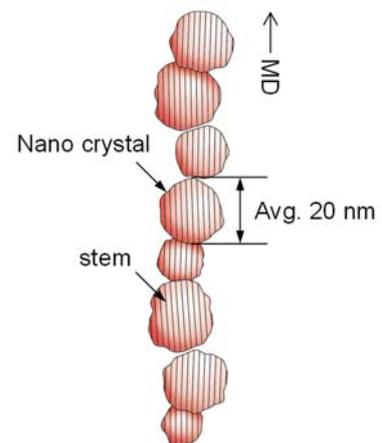


Fig.3 Schematic illustration of NOC structure for through- or edge-view. We assumed the NC form as spheric.