

Title	分子配向制御によるベニヤ板構造の射出成形体の実現
Author(s)	山口, 政之
Citation	プラスチック, 67(4): 5-8
Issue Date	2016-04
Type	Journal Article
Text version	author
URL	http://hdl.handle.net/10119/14056
Rights	本著作物は日本工業出版の許可のもとに掲載するものです。 Copyright (C) 2016 日本工業出版. 山口 政之, プラスチック, 67(4), 2016, pp.5-8.
Description	

分子配向制御によるベニヤ板構造の射出成形体の実現

北陸先端科学技術大学院大学 物質化学領域

山口政之

概要

特定の結晶核剤を添加することにより、ポリプロピレンの分子鎖を流れと垂直方向に配向させることが可能である。この技術を用いると、一般的な射出成形でベニヤ板のような構造を形成した剛性・耐衝撃性に優れる成形体を得られる。多孔質フィルムや耐熱性に優れる製品の設計方法などと共に、本技術を簡単に紹介する。

① はじめに

よく知られているように、一般的な成形加工方法で賦形された熱可塑性高分子製品には常に分子配向が存在する。これは賦形過程の流動により生じた分子配向が十分に緩和する前に固化してしまうために生じる。したがって、分子配向の程度は、配向緩和に要する特性時間（緩和時間）と固化するまでの時間との比、および、賦形時に与える応力（分子配向に比例）で決定づけられる¹⁾。分子配向は製品の力学的、光学的性質やその異方性を決定づける重要な構造因子であり、その制御は成形加工における大きな技術要素となっている。例えば、ポリプロピレン（PP）を透明化する結晶核剤が市販されているが、これは光散乱の原因となる球晶の成長を抑制し、かつ、分子配向を高めてその相間長を可視光の波長以上にすることで透明性を実現している^{2,3)}。すなわち、分子配向の程度が高ければ透明性は顕著になる。薄肉の射出成形体にこのような結晶核剤を添加すると、透明性に優れた製品を得られるのはそのような理由に基づく。

さて、以前、筆者は成形加工に長けている企業の方から「流れと垂直に配向する技術があれば、押出成形を初め面白い製品開発が数多く生まれるはずだ」と助言されたことがある。この時はどうすると流れと垂直方向に分子鎖を配向させることができるのか全くアイデアがなかったが、既に市販されている結晶核剤を用いるとそのような配向状態を実現できることが最近の研究により明らかとなった⁴⁻¹⁰⁾。市販のPPに対してこの技術を用いると、流れと垂直方向に分子配向したフィルムやシートに加え、ベニヤ板のような構造を形成した射出成形体や多層フィルムを得ることができる。さらには、加熱延伸や熱成形などの二次加工を利用することにより、多孔質フィルムや高耐熱の成形体なども調製可能となる。本稿では、これらの技術について、その基本原理を述べると共に、射出成形などへの応用について簡単に説明する。なお、詳細な条件や情報などは参考文献中に記述してある⁴⁻¹⁰⁾。

② 分子配向制御の概要、特徴、プロセス

本技術で用いる結晶核剤は *N,N'*-dicyclohexyl-2,6-naphthalenedicarboxamide であり、新日本理化（株）からエヌジェスター NU-100 という商品名で市販されている。この化合物は溶解型の結晶核剤であり、熔融した PP 中に一旦溶解することで優れた効果を発揮する。溶解量は温度と共に増加するが、1000ppm 溶解させるためには 260°C 程度まで加熱する必要がある⁴⁾。なお、β 晶を生成させるためには 300ppm 程度で十分な効果が得られることがわかっており、我々の検討でも 500ppm と 1000ppm とでは、β 晶分率にほとんど差が生じていない⁵⁾。すなわち、結晶核剤能を利用するという観点では十分な量が PP 中に溶解する。加熱溶解後、冷却過程において結晶核剤が結晶化し析出する。この際に、結晶核剤は針状結晶として熔融 PP 中に現れ、これが PP に対して結晶核として作用する。また、一般的な成形品で観測されることが多い立方晶（α 晶）ではなく、三方晶（β 晶）を優先的に生成させるという特徴がある。さらに、PP の結晶化は針状結晶表面からエピタキシャル成長により進行する。すなわち、結晶核剤の結晶格子と β 晶の結晶格子がサイズの一致し、そこから PP の結晶化が生じる。ここで重要となるのが PP 分子鎖の配向方向であり、格子マッチングにより針状結晶の長軸に対して PP の分子鎖が垂直方向に配向して結晶が成長する。このような状況が流動場で行われると、針状結晶が流体力学的な相互作用で流動方向に配向するため PP 分子鎖が流れと垂直方向に配向することになる⁴⁾。その様子を図 1 に模式的に示す。なお、針状結晶のサイズは、押出成形において直径 10nm 程度で長さが 100-500nm 程度との報告があるが、熱履歴によって大きく変化する⁸⁾。

このようにごく簡単な機構で流れと垂直方向に配向した成形体の調製が可能になる。ただし、実際に成形加工を行う場合、いくつか注意すべき点がある。まずは温度管理である⁵⁾。結晶核剤を混合する際には、溶解温度以上の温度で行う必要がある。溶解温度に満たない場合、β 晶は生成するものの、針状の結晶核剤が存在していないため配向制御を行うことは不可能となる。また、押出成形ではダイの温度、射出成形ではバレルの温度を、それぞれ結晶核剤の溶解温度以下とすることが好ましく、これによって結晶核剤の針状結晶が形成される。さらに、冷却温度を高め設定する必要がある。β 晶が優先的に成長する温度は 100-140°C と報告されている¹¹⁾。実際の成形加工では成形体中心部の樹脂温度は金型温度などより高い状態が長く続くためにそこまで高める必要は必ずしもないが、少なくとも一般的な PP の成形条件よりは冷却温度を高める必要がある。さらに、用いる原材料としては、α 晶を優先的に形成する結晶核剤が添加されていないことが重要である。例えば、

透明性に優れる PP の場合、ソルビトール系化合物に代表される α 晶の結晶核剤（透明化剤）が添加されていることが多い。また、PP にしばしば添加されるタルクは α 晶核剤として作用することが知られている。そのため、 β 晶核剤による分子鎖の配向制御が難しくなる可能性がある。

さて、押出成形では冷却ロールから受ける圧縮応力により、分子鎖はフィルム面内の流れと垂直な方向（TD）に配向する。その配向状態は複屈折、赤外二色比、二次元 X 線回折像、超音波測定、動力学測定、透過型電子顕微鏡観察などから証明されている^{4,7,8,10}。それに伴って、TD の方が流れ方向（MD）よりも引き裂けやすくなり、一般的なフィルムとは全く異なる力学的異方性を示す。ただし、引張降伏強度などは MD 方向の方が高い。この詳細は明らかではないが、タイ分子分率の異方性が原因となっていると考えている⁷。さらに、MD 方向に延伸すると数多くの空隙が生じることが明らかになっている⁸。ボイドの起点は結晶核剤であり、その数が多くなるとボイドの生成数も増加する。さらに、二軸延伸を行うと、図 2 に示す通り極めて空隙率の高いフィルムとなる。これは多孔質フィルムとしても応用が期待できる。

③ 射出成形によるベニヤ板構造体の例と効果

射出成形では高いせん断応力と急冷効果により流動結晶化を生じやすいスキン層で MD 配向した α 晶が形成され、比較的せん断速度の遅いコア層で針状結晶核剤からの結晶化が優先的に進行する^{6,9}。スキン層が断熱材の役割を果たすために、コア層の PP 分子鎖は結晶化する前に結晶核剤を「見る」余裕が生まれる。その結果、流れと垂直方向に配向する。ただし、この場合の配向は TD 方向のみならず ND 方向にも進む。すなわち、流動方向と垂直になる面へ分子鎖の配向が進むため、正確にはベニヤ板とは異なる構造となる。なお、成形体の中心部ではせん断応力が発生しないため、分子配向もほとんど生じない。その結果、成形体表面から、MD 配向、TD/ND 配向、無配向、TD/ND 配向、MD 配向の 5 層構造となる（図 3）。図中の複屈折は分子鎖の配向の程度と直接関係づけられる物性値であり、正の場合、流れ方向に配向していることを示す。図中の成形体の厚みは 1mm であるため、0.5mm の地点が成形体の中心となる。また、金型温度が高く、かつ、成形体の厚みが厚い場合、コアの中心部で再び α 晶が生成し、流動方向に配向することがある。これは中心部の結晶化温度が β 晶を優先的に成長させる温度よりも高いために生じる現象である。すなわち、結晶化温度が十分に高いと再び α 晶が生成し、分子鎖は流動方向に配向する。その結果、スキン層で MD、コア層の表層部で TD/ND、内側で再び MD に配向し、中心部では無配向となる成形体を得られる。この場合には成形体全体で 7 層構造となる⁶。

本成形体はベニヤ板構造に加え、耐衝撃性に優れることで知られている β 晶分率が高い。そのため、耐衝撃特性に優れる。なお、 β 晶結晶が高い耐衝撃性を示す原因は、一度、 α 晶に結晶相転移して破壊することに起因すると考えられている。結晶-結晶転移の際に生じるエネルギー吸収が高い破壊エネルギーを与える。また、本成形体は特に面衝撃性に優れ、衝撃後の試験片には、図 4 に示すように表面に MD 方向のクラック、中心部に TD 方向のクラックが成長する⁶⁾。これは成形体がシャープエッジで破損しないことを示唆しており、安全な形状で破損する材料の設計に繋がる可能性がある。なお、成形加工メーカーやユーザーが材料を評価する場合、一般的にはアイゾット衝撃やシャルピー衝撃試験が行われる。どちらの場合にも、分子鎖の配向に対して垂直方向にクラックが発生するため、MD 配向する通常の成形体には有利な方向で試験が行われている。これらの成形体では、もし MD 方向にクラックを生じさせるモードで衝撃試験を行うと、かなり低い衝撃値になることが予想される。もちろん実際の成形体で TD 方向へのクラックが問題となる場合にはアイゾットやシャルピーの試験結果が重要となるのであるが、用途に応じてどのような衝撃モードが大切になるのか十分に考えて材料設計を行いたい。本材料の場合、アイゾットやシャルピーでは分子鎖の配向がクラックの進行方向と一致することに注意が必要であり、特に面衝撃が重要となる用途で大きな特長を発揮することになる。

また、本射出成形体では、力学的異方性のみならず、熱膨張の異方性も抑制される。大型成型品では熱膨張の異方性が大きな問題となるが、それが抑制されることにより新しい用途展開も期待される⁹⁾。なお、 β 晶分率の高い PP は剛性に乏しいと考えられている。これは結晶領域の密度が α 晶に比べて低いためである。しかしながら、少なくとも本結晶核剤を用いた場合には結晶化度が高く、 α 晶の PP 成形体よりも高い剛性を示す結果が得られている⁹⁾。すなわち、一般的な成形法で製造された PP 成形体よりも、剛性、耐衝撃性共に優れた材料が得られる。

β 晶 PP の欠点として融点が α 晶結晶よりも低いことが挙げられる。実際に、一連の研究で得られた成形体も融点は 150°C 程度と、 α 晶の一般的な融点である 165°C よりも低い。ただし、 β 晶は融解するとすぐに α 晶に再結晶化する。特に結晶内ではからみ合い密度が低く、融解直後は配向した熔融体 (ordered melt) となるため拡散速度が速く急速に結晶化が進む。このような状況はダイなどで流路を長くした成形体でも生じる¹²⁾。さて、Gibbs-Thomson 式によると、結晶性高分子の融点はラメラの厚み (L_c) によって決定づけられ、PP の場合、 α 晶、 β 晶を問わず、以下の式で記述できることが知られている¹³⁾。なお、 α 晶結晶の平衡融点 T_m^0 は 187°C 、 β 晶結

晶の平衡融点 T_m^0 は 172°C と報告されている。

$$T_m = T_m^0 \left[1 - \frac{2.8 \times 10^{-7}}{L_c} \right] \quad (1)$$

β 晶はラメラ厚みが厚いという特徴がある。そのため、 β 晶結晶が融解し、すぐに α 晶結晶が成長すると、 β 晶のラメラ厚みを維持した α 晶結晶が得られる。その結果、融点が 170°C 程度と一般的な成形体よりも 5°C も高くなる。このような現象は、例えば、熱成形などで実現可能であり、 β 晶の PP を利用することで耐熱性に優れた PP 成形体の設計が実現できる¹⁰⁾。なお、結晶化度も高くなるため、実用的な耐熱性の指標となる軟化温度は、融点の変化よりも大きく向上する可能性がある。

④ おわりに

PP を対象とし、流れと垂直方向に分子配向させる新技術について紹介した。ここで述べた現象は、形状に異方性がある結晶核剤からエピタキシャル成長する結晶性高分子に特徴的であり、換言すると、PP 以外の高分子でも同様の現象が確認される可能性は十分にある。ただし、我々が把握している系は今回紹介した PP と *N,N'*-dicyclohexyl-2,6-naphthalenedicarboxamide だけである。今後、結晶核剤の研究と開発が進むに従い、第二の系も誕生することを期待している。また、今回紹介したベニヤ板構造の材料は面衝撃に強く、破損形状が制御できることからその応用範囲は広いと期待される¹⁴⁾。さらには、射出成形にとどまらず、押出成形でも例えば多層成形することでベニヤ板構造のフィルムやシートは容易に設計できると考えられる。その上、延伸工程による多孔質化や、二次加工による耐熱性の向上など、さまざまなアイデアにより多くの新製品に本技術を活かすことができると考えている。

参考文献

1. I. Manas-Zloczower, *Mixing and Compounding of Polymers; Theory and Practice*, 2nd Edition, Hanser, 2009.
2. M. Tenma, M. Yamaguchi, *Polym. Eng. Sci.*, **47**, 1441 (2007).
3. M. Tenma, N. Mieda, S. Takamatsu, M. Yamaguchi, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **46**, 41 (2008).
4. M. Yamaguchi, T. Fukui, K. Okamoto, S. Sasaki, Y. Uchiyama, C. Ueoka, *Polymer*, **50**, 1497 (2009).
5. Y. Uchiyama, S. Iwasaki, C. Ueoka, T. Fukui, K. Okamoto, M. Yamaguchi, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **47**, 424 (2009).

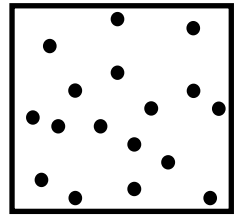
6. M. Yamaguchi, Y. Irie, P. Phulkerd, H. Hagihara, S. Hirayama, S. Sasaki, *Polymer*, **51**, 5983 (2010).
7. P. Phulkerd, S. Nobukawa, Y. Uchiyama, M. Yamaguchi, *Polymer*, **52**, 4867 (2011).
8. P. Phulkerd, H. Hagihara, S. Nobukawa, Y. Uchiyama, M. Yamaguchi, *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **51**, 897 (2013).
9. P. Phulkerd, S. Hirayama, S. Nobukawa, T. Inoue, M. Yamaguchi, *Polym. J.*, **46**, 226 (2014).
10. P. Phulkerd, S. Arayachukeat, T. Huang, T. Inoue, S. Nobukawa, M. Yamaguchi, *J. Macromol. Sci., Part B, Phys.*, **53**, 1222 (2014).
11. B. Lotz, J. C. Wittmann, A. J. Lovinger, *Polymer*, **37**, 4979 (1996).
12. J. Seemork, M. Siriprumpoonthum, Y. Lee, S. Nobukawa, M. Yamaguchi, *Adv. Polym. Technol.*, **34**, 21477 (2015).
13. W. Ullmann, J. H. Wendorff, *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **66**, 25 (1979).
14. 山口政之, *工業材料*, **61**, 18 (2013).

図の説明

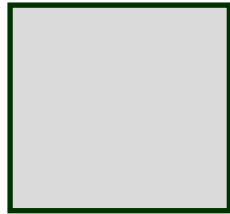
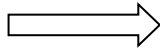
- 図 1 混合・成形加工プロセスにおける結晶核剤の存在状態と PP の結晶化挙動
- 図 2 二軸延伸したフィルムの走査型電子顕微鏡写真
- 図 3 射出成形試験片断面の複屈折分布 (1mm 厚みの成形体)
- 図 4 面衝撃試験後の射出成形体

図1

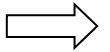
溶融混合プロセス



加熱



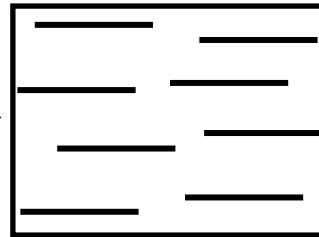
冷却



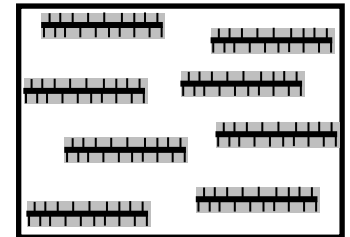
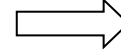
核剤の溶解

成形加工プロセス

流動方向



冷却



核剤の結晶化
針状結晶の配向

PPの結晶化

图2

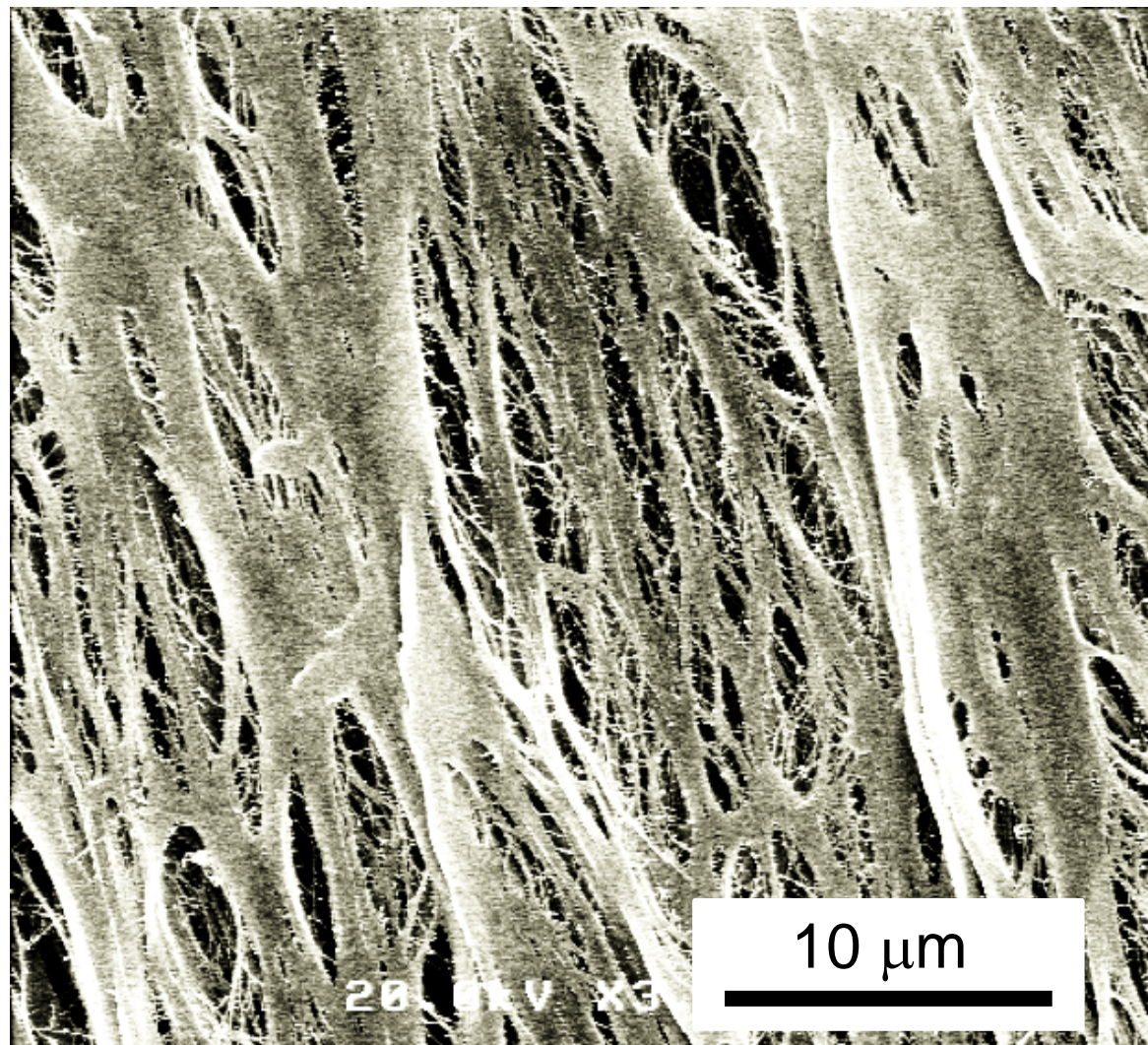


図3

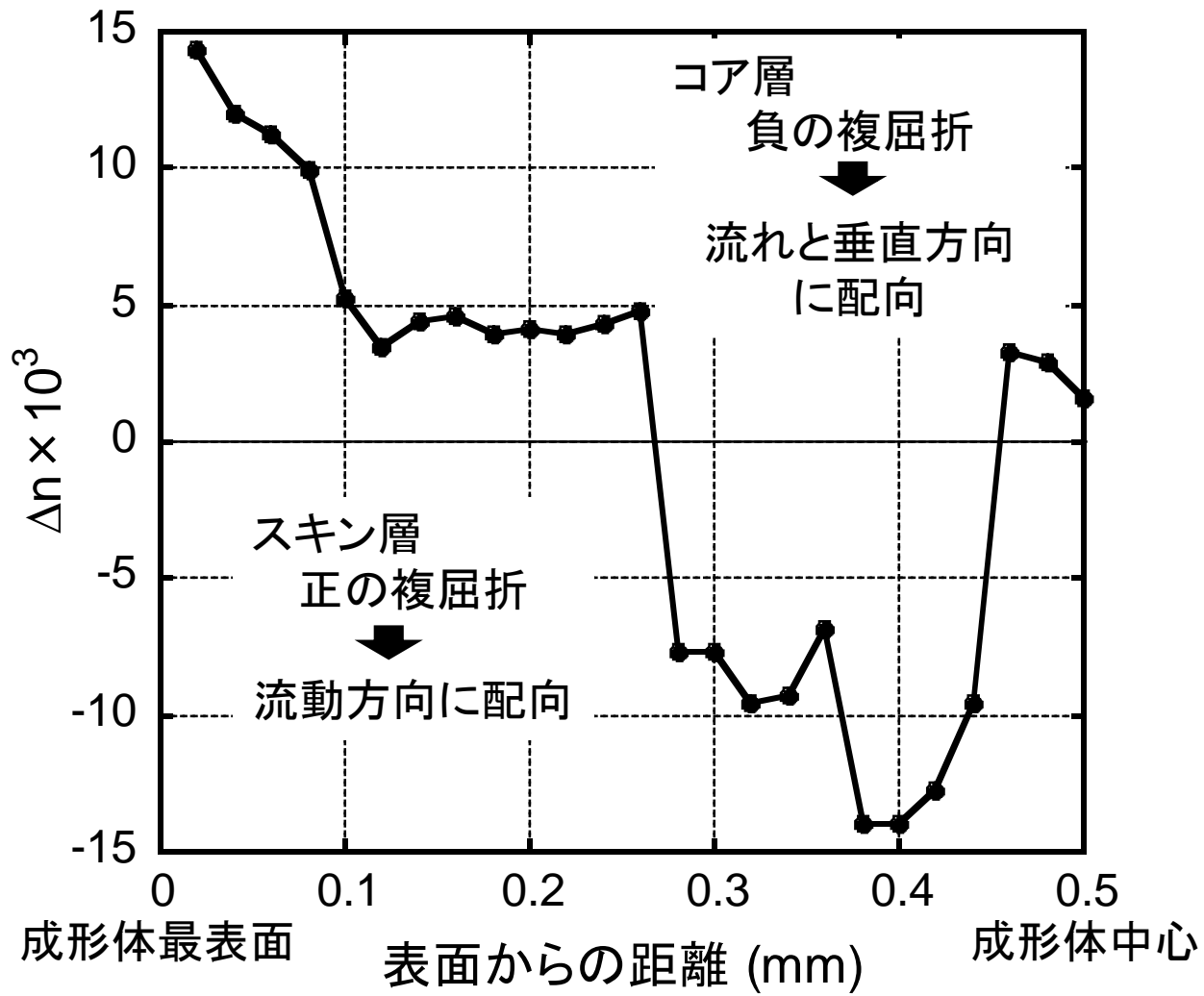


图4

