

氏名	若林 淳
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博甲第1093号
学位授与の日付	平成21年3月23日
学位授与の要件	課程博士(学位規則第4条第1項)
学位授与の題目	ポリプロピレンフィルム中の添加剤のブリード機構に関する研究
論文審査委員(主査)	金井 俊孝(自然科学研究科・客員教授)
論文審査委員(副査)	山田 敏郎(理工研究域・教授), 田村 和弘(理工研究域・教授), 石原 伸英(自然科学研究科・客員教授), 竹田 英俊(自然科学研究科・客員准教授)

Summary

A new bleeding process of additives in a polypropylene film under atmospheric pressure was investigated. Solubility and diffusion were found to be important for explaining this bleeding process. The experimental results were explained more precisely by assuming two-step transport model between the amorphous regions and the crystalline ones. The solubilities and diffusion coefficients of higher fatty acid amides such as erucamide (13-cis-docosenamide) and behenamide (docosanamide) were determined between 40°C and 70°C. The difference between the solubilities and the diffusion coefficients was discussed with the size of these additives. The solubilities and diffusion coefficients of UV-stabilizers such as 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4-methylphenol and 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol were determined at 40°C. The difference between the solubilities and the diffusion coefficients were discussed with the solubility parameters and the self diffusion coefficients calculated by using molecular dynamics (MD) simulation. The diffusion coefficient of a higher fatty acid such as behenic acid (docosanoic acid) was determined at 50°C. The difference between the diffusion coefficients of slip agents in an isotactic polypropylene film at 50°C was discussed with the size of these additives providing self-association by hydrogen bonding using molecular dynamics (MD) simulation. The bleeding profile of erucamide in the ethylene copolymerized polypropylene film was compared with the case in the isotactic polypropylene film at 40°C.

要旨

1. 緒言

包装材料等に広く用いられるフィルムの改質剤として種々の添加剤が用いられる。添加剤の種類には、フィルム表面にブリードすることにより機能を発現するスリップ剤、帯電防止剤などと、フィルム内部に留まることにより作用する UV 吸収剤、酸化防止剤などがある。フィルム中の添加剤が表面に出てくるブリード現象について予測することができれば、添加剤処方設計において有効である。しかしながら、今まで常圧下での添加剤のブリード現象を説明するための有効なモデルが存在せず、予測が困難であった。

2. 2段階移行モデル

PP フィルム中の添加剤は非晶部に飽和溶解度(C_s)まで溶解するが、それ以上の過飽和な成分は非晶部に溶解することができなくなり、フィルム表面にブリードすると考えられる。常圧下での添加剤のアイソタクチックポリプロピレン(iPP)フィルム表面への時刻 t における添加剤のブリード量 $y(t)$ を求めるため、新たに下記の2段階移行モデルを提案した。¹⁾⁻⁶⁾ Figure 1に示すとおり、iPPフィルムには球晶(S)と非晶部(A)が存在することが知られている。球晶には折りたたみ鎖状結晶部(C)と結晶部間非晶部(A')が存在する。添加剤のうち飽和溶解度以下の成分は非晶部に溶解する。添加剤の過飽和な成分の一部は球晶中の結晶部間非晶部に取込まれ、一次速度式に従ってゆっくりと球晶間非晶部に移行する。次に球晶間非晶部に移行した過飽和な成分がフィルム表面に移行すると考える。また、もともと球晶間非晶部中に存在した過飽和な成分は結晶部の影響を受けず、フィルム表面に直接移行すると考える。以上の結晶部間非晶部と球晶間非晶部の移行を考慮した2段階移行モデルを用いて、時刻 t における添加剤のブリード量 $y(t)$ は式(1)で表わされる。

$$y(t) = (C_{0,i} - C_s) \left\{ \alpha_i + (1 - \alpha_i) (1 - \exp(-kt)) \right\} \times \left(1 - \frac{1}{4l} \left(\int_{-l}^l c(x,t) dx \right) \right) \quad (1)$$

$$c(x,t) = \operatorname{erf} \left(\frac{l-x}{2\sqrt{Dt}} \right) + \operatorname{erf} \left(\frac{l+x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (2)$$

ここで、 $C_{0,i}$: 水準 i の添加量、 C_s : 飽和溶解度、 α_i : 水準 i の拡散寄与率、 k : 一次速度係数、 l : フィルムの膜厚の $1/2$ 、 $c(x,t)$: 距離 x 、時刻 t における添加剤濃度、 $\operatorname{erf}(z)$: 誤差関数、 D : 添加剤の拡散係数である。拡散寄与率が1の時は、結晶部の拘束を全く受けず、拡散モデルに等しくなる。一方、拡散寄与率が0に近づくにつれて結晶部の拘束が大きくなる。添加剤濃度が高いほど結晶部の拘束が大きくなると考えられるため、添加剤濃度が高いほど拡散寄与率は小さくなると仮定した。

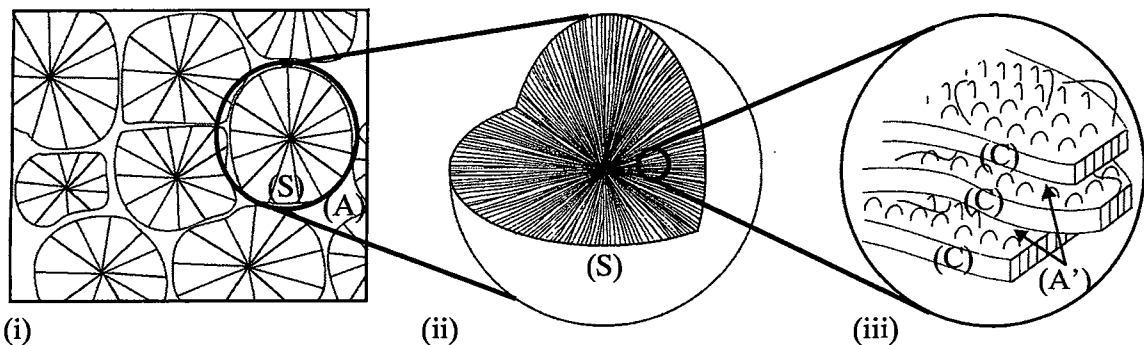


Figure 1 Internal structure of isotactic polypropylene:

(i) spherulites (S) and amorphous regions (A) among spherulites in iPP film

(ii) internal structure of a spherulite(S)

(iii) the chain folded crystalline regions (C) and amorphous regions (A') among the chainfolded crystalline regions

3. 実験

iPP試料は添加剤を含まないIDEMITSU H700を用いた。これは密度 900kg/m^3 、MFR $7.0\text{g}/10\text{min}$ 、 T_m 163.4°C 、 ΔH_m 98.7J/g 、 ^{13}C 核磁気共鳴(NMR)法より求めたメソペンタッド分率(mmmm) $93.2\text{mol}\%$ 、サイズ排除クロマトグラフィ(SEC)より求めた平均分子量 $M_n = 4.87 \times 10^4$ 、 $M_w = 3.25 \times 10^5$ 、 $M_z = 1.31 \times 10^6$ を有する。エチレン共重合ランダムポリプロピレン(Et-co-PP)試料は添加剤を含まない3.4wt%のエチレンを共重合させたIDEMITSU R740を用いた。これは密度 900kg/m^3 、MFR $7.0\text{g}/10\text{min}$ 、 T_m 139.0°C 、 ΔH_m 79.3J/g 、サイズ排除クロマトグラフィ(SEC)より求めた平均分子量 $M_n = 5.74 \times 10^4$ 、 $M_w = 2.79 \times 10^5$ 、 $M_z = 1.23 \times 10^6$ を有する。スリップ剤として日本精化(株)製エルカ酸アミド(13-cis-docosenamide)、ベヘン酸アミド(docosanamide)及びベヘン酸(docosanoic acid)を用いた。また、UV吸収剤としてチバガイギー社製チヌビン329(2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol、UVA-1)及びチヌビンP(2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-methylphenol、UVA-2)を用いた。所定量の添加剤、チバガイギー社製Irganox1076、500ppm及びチバガイギー社製Irgafos168、500ppmをドライブレンドした。次に、単軸押出機を用いて 200°C 、回転速度 100rpm で混練し、水中でクエンチした後、ペレタイズした。続いて、 f 40mmの単軸押出機に、500mm幅のTダイを取り付けたキャスト成形機を用いて、ホッパー下からTダイまでの温度 $200^\circ\text{C} \sim 230^\circ\text{C}$ 、回転速度 80rpm 、厚さ $50\mu\text{m}$ または $60\mu\text{m}$ のフィルムに成形し、チルロール温度 30°C で冷却した。面積 100cm^2 ($10\text{cm} \times 10\text{cm}$)のシート50枚を一組としたセットを数組作成し、成形後直ちにオープンに入れ所定温度、所定時間ブリードさせた。ブリード量の定量は良溶媒でフィルム表面を洗浄したのち、表面洗浄量をガスクロマトグラフまたはサイズ排除クロマトグラフィ(SEC)で定量する方法を用いた。

分子動力学計算はナノシミュレーション アソーシエツ製 Nanobox を用いた。Nanobox は、ユナイテッドアトムモデル(UA)法により、与えられた初期構造と力場パラメータを用いて分子動力学計算を行うソフトである。本検討では NPT 条件(粒子数 N 、圧力 P 、温度 T を一定に保つ系)で計算した。NPT 条件において、温度は Nose-Hoover 法、圧力は Andersen 法により制御した。また、静電相互作用は spherical Ewald truncation 法に準じた。

4. 結果と考察

(1) アイソタクチックポリプロピレンフィルム中のスリップ剤のブリード機構

2段階移行モデルを用いた 40°C におけるエルカ酸アミドのブリード解析結果を Figure 2 に、 50°C におけるベヘン酸アミドのブリード解析結果を Figure 3 に示す。いずれの解析結果も実測値と良く一致しており、2段階移行モデルによりエルカ酸アミド、ベヘン酸アミドのブリード現象が良好に説明できることが示された。

2段階移行モデルより得られたパラメータを Table 1 に示す。エルカ酸アミドの飽和溶解度は温度の上昇とともに増加が見られたが、ベヘン酸アミドは $50^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$ の範囲でほぼゼロであった。ベヘン酸アミドの飽和溶解度は高温でもほぼゼロに保たれるのでベヘン酸アミドのスリップ性能は高温でも発現する。一方、エルカ酸アミドの飽和溶解度は温度の上昇とともに大きくなっており、高温ではフィルム表面のエルカ酸アミドがフィルム中へ再溶解するので、エルカ酸アミドのスリップ性能が低下することがわかる。また、同一温度でエルカ酸アミドの拡散係数とベヘン酸アミドの拡散係数を比較すると、エルカ酸アミドの拡散係数のほうが大きな値となった。エルカ酸アミドのほうがスリップ性能をより早く発現できることがわかる。

エルカ酸アミドの拡散寄与率は0.58よりも大きく、高濃度では結晶部の拘束が強くなるものの、低濃度

では球晶間非晶部の拡散が支配的となった。一方、ベヘン酸アミドの拡散寄与率は0.33から0.48の間となっており、結晶部の拘束を受けることが示唆された。

エルカ酸アミドとベヘン酸アミドのブリード現象が異なる理由として、iPP フィルム中ではベヘン酸アミドがアミド基の水素結合により、エルカ酸アミドよりも大きな分子会合を形成しているためと考えられる。

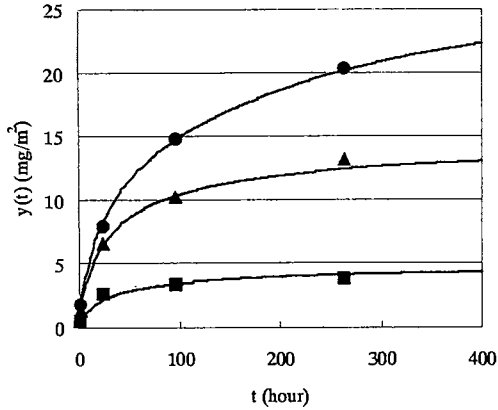


Figure 2 Bleeding profiles of erucamide (13-cis-docosenamide) at 40°C.

Initial amount ($C_{0,i}$): $C_{0,1} = 500\text{ppm}$ (■); $C_{0,2} = 1,000\text{ppm}$ (▲); $C_{0,3} = 1,500\text{ppm}$ (●). The full lines were calculated by using the two-step transport model.

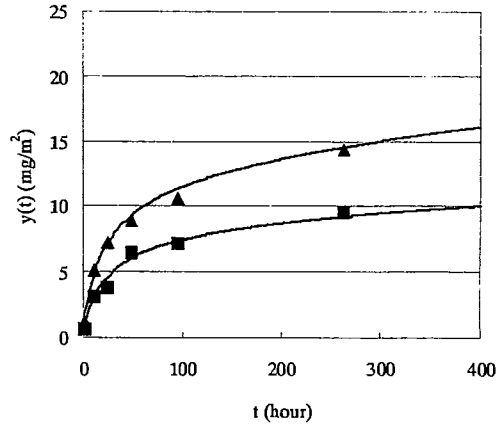


Figure 3 Bleeding profiles of behenamide (docosanamide) at 50°C.

Initial amount ($C_{0,i}$): $C_{0,1} = 1,000\text{ppm}$ (■); $C_{0,2} = 2,000\text{ppm}$ (▲). The full lines were calculated by using the two-step transport model.

Table 1 Parameters Obtained from Two-step Transport Model

Additive	Temperature	Saturation Solubility	Diffusion coefficient	Constant of first-order kinetics	Diffusion ratio		
	°C				C_s , ppm	D , m^2/s	k , 1/s
Erucamide	40	250	5.2×10^{-15}	1.6×10^{-6}	0.96 ^a	0.92 ^a	0.58 ^a
	50	1,900	1.6×10^{-14}	3.3×10^{-7}	1.00 ^b	0.79 ^b	
	60	3,600	5.7×10^{-14}	0	0.99 ^c	0.82 ^c	
Behenamide	50	0	4.5×10^{-15}	8.7×10^{-8}	0.48 ^d	0.35 ^d	
	60	0	2.3×10^{-14}	8.9×10^{-7}	0.41 ^e	0.33 ^e	
	70	0	6.4×10^{-14}	4.2×10^{-7}	0.47 ^f	0.44 ^f	
Behenic acid	50	4,200	9.1×10^{-14}	7.2×10^{-6}	0.94 ^g	0.59 ^g	

The initial amounts of additives ($C_{0,i}$)

^a $C_{0,1}$: 500ppm, $C_{0,2}$: 1,000ppm, $C_{0,3}$: 1,500ppm

^b $C_{0,1}$: 3,000ppm, $C_{0,2}$: 4,000ppm

^c $C_{0,1}$: 6,000ppm, $C_{0,2}$: 8,000ppm

^d $C_{0,1}$: 1,000ppm, $C_{0,2}$: 2,000ppm

^e $C_{0,1}$: 3,000ppm, $C_{0,2}$: 4,000ppm

^f $C_{0,1}$: 5,000ppm, $C_{0,2}$: 6,000ppm

^g $C_{0,1}$: 5,000ppm, $C_{0,2}$: 7,000ppm

(2) アイソタクチックポリプロピレンフィルム中の UV 吸収剤のブリード機構

2段階移行モデルを用いた40°CにおけるUVA-1及びUVA-2のブリード解析結果をFigure 4、Figure 5に示す。UVA-2の添加量が2,700ppmの時は、添加量が飽和溶解度以下となるため、フィルム表面へのブリードは見られなかった。UVA-1、UVA-2いずれの解析結果も実測値と良く一致しており、2段階移行モデルによりUV吸収剤のブリード現象が良好に説明できることがわかった。2段階移行モデルより得られたパラメータをTable 2に示す。UVA-1及びUVA-2の飽和溶解度はそれぞれ13,000ppm、3,000ppm、UVA-1及びUVA-2の拡散係数はそれぞれ 2.4×10^{-14} m²/s、 7.4×10^{-14} m²/sとなった。UVA-1とUVA-2の飽和溶解度と拡散係数には大きな違いが見られた。またUVA-1及びUVA-2の拡散寄与率はそれぞれ0及び0.11となった。このことは、UVA-1のすべての分子が結晶部の拘束を受けるのに対し、UVA-2には結晶部の拘束を受けない分子が存在することを示す。ほぼ同様の分子構造を有するUVA-1とUVA-2の飽和溶解度と拡散係数の違いについて、分子動力学(MD)シミュレーションの結果と比較することにより考察した。

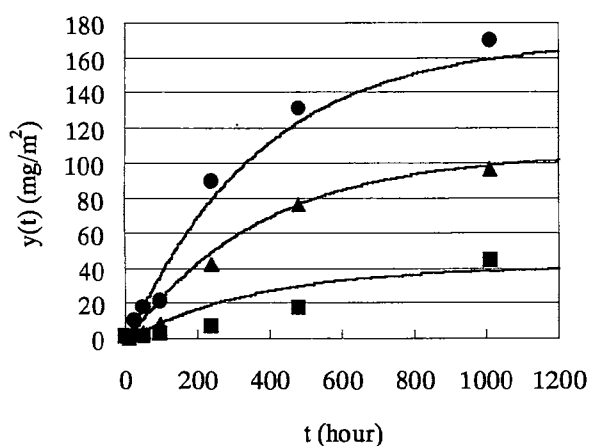


Figure 4 Bleeding profiles of UVA-1 at 40°C.

Initial amount ($C_{0,i}$): $C_{0,1} = 15,000\text{ppm}$ (■); $C_{0,2} = 17,500\text{ppm}$ (▲); $C_{0,3} = 20,000\text{ppm}$ (●). The full lines are calculated by using the two-step transport model.

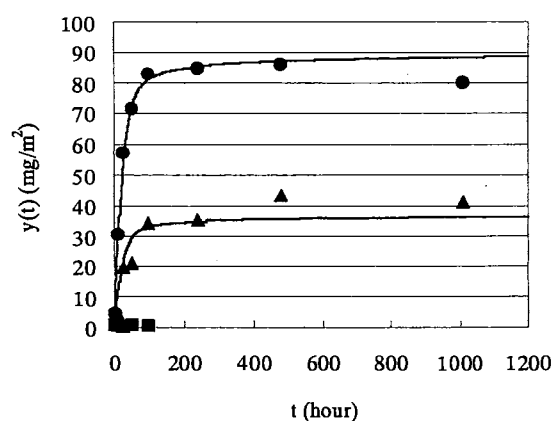


Figure 5 Bleeding profiles of UVA-2 at 40°C.

Initial amount ($C_{0,i}$): $C_{0,1} = 2,700\text{ppm}$ (■); $C_{0,2} = 4,300\text{ppm}$ (▲); $C_{0,3} = 6,300\text{ppm}$ (●). The full lines are calculated by using the two-step transport model.

Table 2 Parameters Obtained from Two-step Transport Model

Additive	Temperature °C	Saturation Solubility C_s , ppm	Diffusion coefficient D , m ² /s	Constant of first-order kinetics k , 1/s	Diffusion ratio		
					α_1	α_2	α_3
UVA-1	40°C	13,000	2.4×10^{-14}	8.1×10^{-7}	0.0 ^a	0.0 ^a	0.0 ^a
UVA-2	40°C	3,000	7.4×10^{-14}	1.4×10^{-5}	0.11 ^b	0.11 ^b	

The initial amounts of additives ($C_{0,i}$)

^a $C_{0,1}$: 15,000ppm, $C_{0,2}$: 17,500ppm, $C_{0,3}$: 20,000ppm

^b $C_{0,1}$: 4,300ppm, $C_{0,2}$: 6,300ppm

MDを用いた溶解度パラメータの評価

Hildebrand の溶解度パラメータは凝集エネルギー密度の平方根で定義される。

$$\delta = \sqrt{\frac{E_{coh}}{V}} = \sqrt{\frac{E_{vac} - E_{bulk}}{V}} \quad (3)$$

ここで、 E_{coh} は1モル当りの凝集エネルギー密度、 E_{vac} は真空中でのポテンシャルエネルギー、 E_{bulk} は常圧下(バルク状態)でのポテンシャルエネルギー、 V はモル体積である。

E_{vac} 、 E_{bulk} 及び V を MD シミュレーションで求めた。MD 計算より得られた UVA-1 及び UVA-2 の溶解度パラメータはそれぞれ $19.3 \text{ MPa}^{1/2}$ 、 $22.7 \text{ MPa}^{1/2}$ であった。PP の溶解度パラメータ ($17.2 \text{ MPa}^{1/2}$) と比較すると、UVA-1 の溶解度パラメータのほうが PP の溶解度パラメータに近くなる結果となった。溶解度パラメータの値が近いほど相溶性が良くなると考えられるので、UVA-1 の相溶性のほうが UVA-2 よりも良くなり、その結果、UVA-1 の飽和溶解度が UVA-2 よりも大きくなったと考えられる。UVA1 の置換基である *t*-オクチル基は比較的大きな構造を有するにもかかわらず、飽和溶解度が大きくなるのは、*t*-オクチル基と iPP 鎖の親和性が高いためと考えられる。

MDを用いた拡散係数の評価

2段階移行モデルで得られた拡散係数と MD シミュレーションの結果を比較した。実験に用いた iPP と同じ分子量(約 50,000)を有する重合度 1200 の iPP 鎖を 1 ユニットセル当たり 5 本用意した。次に飽和溶解度とほぼ等しくなるように、UVA-1 を 9 分子、UVA-2 を 3 分子それぞれユニットセルに加えた。立方体セルになるようにバルクの非晶状態を、周期境界条件を用いて作成した。系を 10MPa、473K で 1 ステップ当たり 2fs の間隔で 50ps 圧縮した。続いて、0.1MPa、313K で 1 ステップ当たり 2fs の間隔で 1500ps 平衡化した。主計算は 0.1MPa、313K で 1 ステップ当たり 2fs の間隔で 500ps ずつ 2 回実施した。自己拡散係数は下記式により 60~200ps のデータを用いて計算した。

$$D_{self} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \left\langle |\mathbf{r}(t+t_0) - \mathbf{r}(t_0)|^2 \right\rangle \quad (4)$$

ここで、 $\left\langle |\mathbf{r}(t+t_0) - \mathbf{r}(t_0)|^2 \right\rangle$ は平均二乗変位、 $\mathbf{r}(t)$ は添加剤の重心の位置である。

Figure 6 に UVA-1 と UVA-2 の平均二乗距離の時間依存性を示す。結果を Table 3 に示す。MD から得られた自己拡散係数は、メタンの値 ($0.7\text{-}1.3 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$) と比較すると十分小さな値であるが、2段階移行モデルから得られた拡散係数と比較すると 2桁程度大きな値となった。MD から計算された拡散係数は、非晶状態の非常に狭い範囲(約 2Å)でのブラウン運動の値を表すのに対し、2段階移行モデルから計算された拡散係数は、Figure 1 に示される結晶部から非晶部へ、さらに非晶部中をフィルム表面へ移行する際のさまざまな障壁により拘束を受けた結果を表しているためと考えられる。Figure 7 に MD から計算された自己拡散係数(D_{self})と 2段階移行モデルから得られた拡散係数(D)の関係を示す。両者の間に正の相関が見られた。UVA-1 は大きな置換基を有するので、UVA-1 の拡散係数が UVA-2 よりも小さくなったと考えられる。

Table 3 Comparison Between Diffusion Coefficients Obtained from Molecular Dynamics (MD) and Two-step Transport Model

Additive	Density by MD $d, \text{kg/m}^3$	Self diffusion coefficients by	Relative diffusion coefficients
		MD $D_{\text{self}}, \text{m}^2/\text{sec}$	by two-step transport model $D, \text{m}^2/\text{sec}$
UVA-1	8.3×10^2	2.9×10^{-12}	2.4×10^{-14}
UVA-2	8.3×10^2	9.1×10^{-12}	7.4×10^{-14}

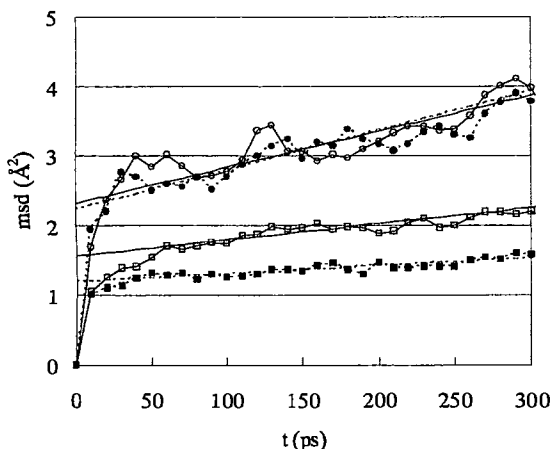


Figure 6 Mean square distribution of UV-stabilizers as a function of time; UVA-1: (\square , $\bar{\mid}$); UVA-2: (\circ , \bullet). The straight lines shows the least-squares fit by using data from 60 to 200ps.

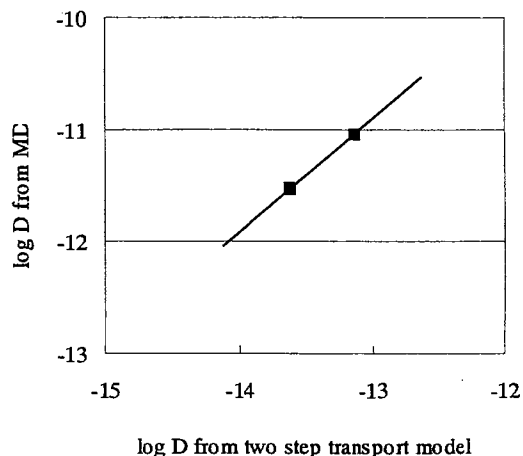


Figure 7 Comparison of the self diffusion coefficients from MD with the relative diffusion coefficients from two-step transport model.

(3) 分子動力学法を用いたスリップ剤のブリード機構解析

2段階移行モデルを用いた50°Cにおけるベヘン酸のブリード解析結果を **Figure 8**、**Table 1** に示す。2段階移行モデルによりベヘン酸のブリード現象が良好に説明できることがわかった。**Figure 9** に飽和溶解度とブリード温度の関係、**Figure 10** にアレニウスプロットを示す。50°Cにおけるスリップ剤の飽和溶解度と拡散係数を比較すると、ベヘン酸の飽和溶解度、拡散係数が最も大きく、ベヘン酸アミドの値が最も小さくなった。スリップ剤の飽和溶解度及び拡散係数のこのような大きな差異は、エルカ酸アミド及びベヘン酸アミドが iPP フィルム中で水素結合により分子会合を生じているためと推定される。

分子動力学(MD)法を用いた会合分子数の推算法について検討した。まず、脂肪酸アミドが水素結合によりはしご状(ladder structure) の会合分子を形成していると仮定した。分子会合した脂肪酸アミドのモデル化合物(MC)を **Figure 11** に示す。Nanobox の力場パラメータでは水素結合の影響を正確に見積もることが困難である。そこで、アミド基の水素結合を炭素原子(C^{*})の共有結合に置き換える近似を行った。

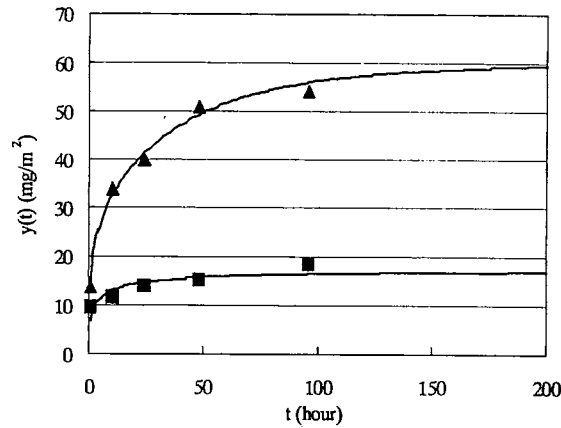


Figure 8 Bleeding profiles of behenic acid at 50°C. Initial amount ($C_{0,i}$): $C_{0,1} = 5,000\text{ppm}$ (●); $C_{0,2} = 7,000\text{ppm}$ (▲). The full lines are calculated by using the two-step transport model.

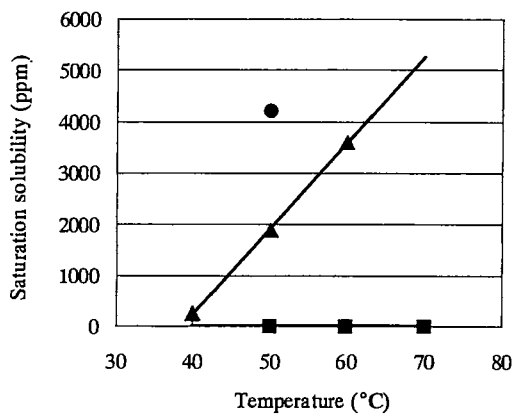


Figure 9 Saturation solubility against T behenic acid(●); erucamide (▲); behenamide (◻)

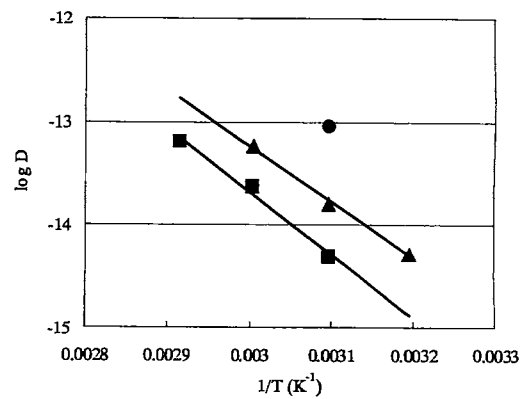


Figure 10 Arrhenius plot as Log D against $1/T$ behenic acid(●); erucamide (▲); behenamide (◻)

実験に用いた iPP と同じ分子量(約 50,000)を有する重合度 1,200 の iPP 鎖を 1 ユニットセル当り 5 本用意した。MC-1、MC-2、MC-3 及び MC-4 を 10 分子ユニットセルに加えた。また、MC-7 を 5 分子ユニットセルに加えた。立方体セルになるようにバルクの非晶状態を、周期境界条件を用いて作成した。系を 10MPa、473.15K で 1 ステップ当り 2fs の間隔で 100ps 圧縮した。続いて、0.1MPa、323.15K で 1 ステップ当り 2fs の間隔で 2,500ps 平衡化した。主計算は 0.1MPa、323.15K で 1 ステップ当り 2fs の間隔で 500ps ずつ 5 回実施した。自己拡散係数(D_{self})は式(4)により 60~200ps のデータを用いて計算した。

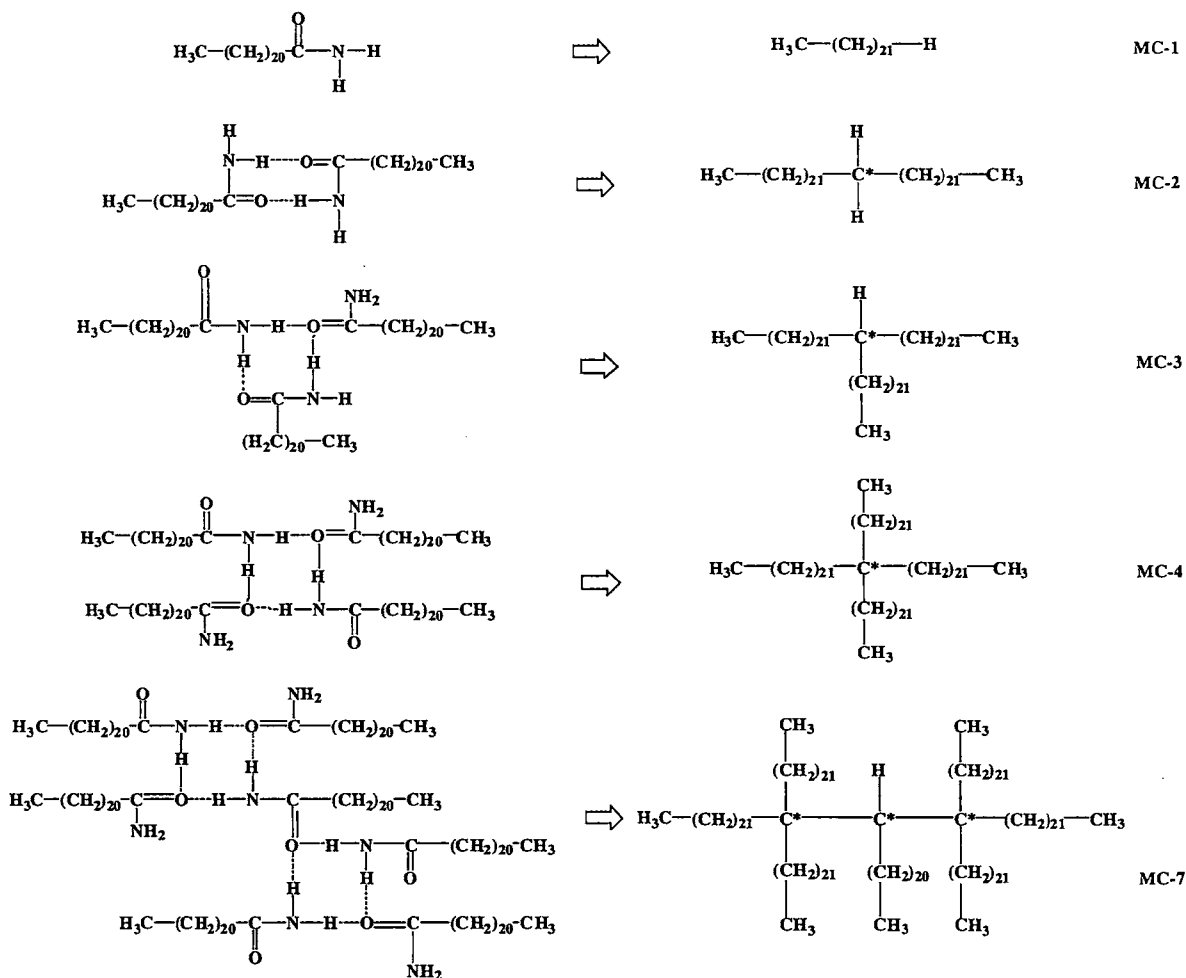


Figure 11 model compounds for estimating the number of self associated fatty acid amides. The hydrogen bonding by amide group was replaced by the covalent bond of carbon atom (C*).

MD により得られた自己拡散係数と 2 段階移行モデルにより得られた拡散係数には正の相関がある。従って、MD から求めた基準化合物の自己拡散係数と対象とする化合物の自己拡散係数の比と、2 段階移行モデルから求めた基準化合物の拡散係数と対象とする化合物の拡散係数の比が一致すると仮定することは妥当であると考えられる。以上より、会合分子数の推算には以下を仮定した。

- (1) iPP 中でベヘン酸は単分子で存在する。
- (2) MD から求めた MC-1 に対する分岐化合物の自己拡散係数の比と、2 段階移行モデルから求めたベヘン酸に対する会合分子の拡散係数の比が一致する。

Figure 12 にモデル化合物の自己拡散係数の対数と分岐数の関係を示す。自己拡散係数の対数と分岐数の間に直線関係が得られた。この関係を用いて、エルカ酸アミドの会合分子数を、50℃でのベヘン酸とエルカ酸アミドの拡散係数の対数の差(すなわちベヘン酸に対するエルカ酸アミドの拡散係数の比)を用いて推算した。**Table 4** に会合分子数の推算結果を示す。2 段階移行モデルより得られたベヘン酸とエルカ酸アミドの拡散係数の対数の差は-0.75 であるので、エルカ酸アミドの分子会合数を 3.1 と推算した。同様にベヘン酸とベヘン酸アミドの拡散係数の対数の差は-1.31 であるので、ベヘン酸アミドの分子会合数を 7.3 と推算した。

会合分子数が異なる理由として、エルカ酸アミドは分子内に二重結合を有しており不規則な構造をとるのに対し、ベヘン酸アミドは規則的な構造をとりやすく、より大きな分子会合が生じやすいためと考えられる。エルカ酸アミドとベヘン酸アミドの会合分子数の違いが拡散係数の違いの原因であると考えら

れる。

Table 4 Estimation of the Number of Self Associated Molecules from MD Simulation

Additive	Diffusion coefficient at 50°C log D	Difference from log D of behenic acid $\Delta \log D$	The estimated number of self associated molecules from the linear relationship in Figure 12 n
Behenic acid	-13.04	0	1
Erucamide	-13.79	-0.75	3.1
Behenamide	-14.35	-1.31	7.3

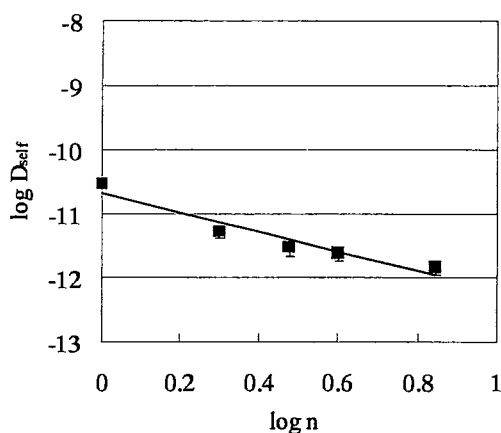


Figure 12 Relationship between the diffusion coefficients and the number of branched chains of model compounds on a double-logarithmic scale.

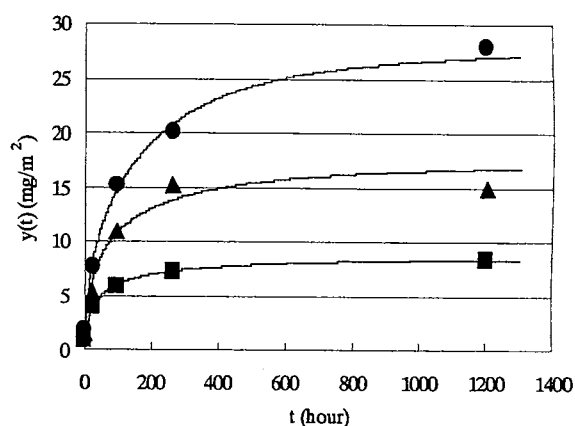


Figure 13 Bleeding profiles of erucamide (13-cis-docosenamide) in Et-co-PP film at 40°C. Initial amount ($C_{0,i}$): $C_{0,1} = 500\text{ppm}$ (\square); $C_{0,2} = 900\text{ppm}$ (\blacktriangle); $C_{0,3} = 1,400\text{ppm}$ (\bullet). The full lines were calculated by using the two-step transport model.

(4) エチレン共重合ランダムポリプロピレンフィルム中のエルカ酸アミドのブリード機構

Figure 13 に 2 段階移行モデルを用いた 40°C における R740 フィルム中のエルカ酸アミドのブリード解析結果を示す。R740 フィルム中のエルカ酸アミドのブリード現象についても H700 フィルム中と同様、2 段階移行モデルを用いて良好に説明できることがわかった。

2 段階移行モデルを用いて得られた 40°C における R740 フィルム及び H700 フィルム中のエルカ酸アミドの飽和溶解度とブリード温度の関係を **Figure 14** に、アレニウスプロットを **Figure 15** に示す。2 段階移行モデルにより得られた 40°C における R740 フィルム中及び H700 フィルム中のエルカ酸アミドの飽和溶解度 (C_s) はそれぞれ 50ppm、260ppm となり、R740 フィルム中のエルカ酸アミドの飽和溶解度は H700 フィルム中よりもわずかに小さくなる傾向が見られた。 ΔH_m を比較すると H700 が 98.7J/g であるのに対して R740 は 79.3J/g と小さくなっており、エチレンを共重合することにより結晶化度が低下し非晶部が増えていると考えられる。しかしながら、R740 フィルム中のエルカ酸アミドの飽和溶解度が低下していることから、R740 フィルム中のエルカ酸アミドの飽和溶解度が低下したのは、結晶性よりもむしろエルカ酸アミドとエチレン共重合体との相溶性の違いのためであると考察した。一方、40°C における R740 フィルム中及び H700 フィルム中のエルカ酸アミドの拡散係数 (D) はそれぞれ $3.6 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ 、 $5.2 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ となり、R740 フィルム中のエルカ酸アミドの拡散係数は H700 フィルム中とほぼ同程度であることがわかつ

た。

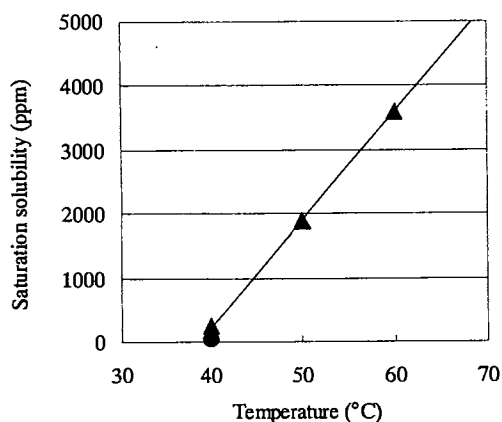


Figure 14 Saturation solubility of erucamide against T

R740(●); H700 (▲)

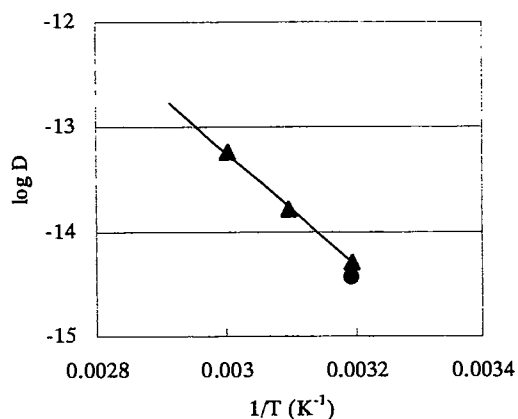


Figure 15 Arrhenius plot of erucamide as Log D against 1/T

R740(●); H700 (▲)

5. 結言

ポリプロピレンフィルムは包装材料ばかりでなく、食品容器、医療材料等へ広く用いられるようになっていく。食品衛生上あるいは生体安全上ブリード現象に関する知見はますます重要になっていくものと考えられる。本研究で得られた結果は、ポリプロピレンフィルムの添加剤処方設計に広く活用可能である。

参考文献

- 1) M.Wakabayashi, T.Kohno, T.Kimura, S.Tamura, M.Endoh, S.Ohnishi, T.Nishioka, Y.Tanaka and T.Kanai, J. Appl. Polym. Sci., 104, 3751(2007)
- 2) M.Wakabayashi, T.Kohno, T.Kimura, S.Tamura, M.Endoh, S.Ohnishi, T.Nishioka, Y.Tanaka and T.Kanai, J. Appl. Polym. Sci., 106, 1398(2007)
- 3) M.Wakabayashi and T.Kanai, Int. Polym. Proc., to be submitted for publication
- 4) M.Wakabayashi, T.Kohno, T.Kimura, S.Tamura, M.Endoh, S.Ohnishi, T.Nishioka, Y.Tanaka and T.Kanai, 22nd Annual Meeting of the Polymer Processing Society, (2006)
- 5) M.Wakabayashi, T.Kohno, Y.Tanaka and T.Kanai, 5th International Workshop on Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts, (2007)
- 6) M.Wakabayashi, T.Kohno, Y.Tanaka and T.Kanai, Polymer Processing Society Europe/Africa Regional Meeting, (2007)

学位論文審査結果の要旨

若林氏より提出された学位論文に関して、各審査委員による個別審査および平成21年1月27日の口頭発表会の結果を踏まえて、同日に論文審査委員会を開催して協議を行った。その結果、以下のように判定した。

フィルムはプラスチックの用途の約38%を占めている。そのフィルムを成形し使用する上で機能の向上のために、添加剤が使用されている。添加剤は成形時の酸化防止、フィルム表面のスリップ性向上、UV劣化防止など様々な目的で使用されており、添加剤が表面に出て機能を発揮するものやフィルム内部に留まって効果を発現するものがあり、ブリード現象の把握は使用する上で非常に重要であったが、そのブリード機構は明確な解明がなされていなかった。実験面から経時変化や温度によるフィルム表面への添加剤のブリード量の測定を行い、そのブリード量が拡散係数や飽和溶解度により大きな影響を受けることを明らかにした。また、ブリード量の理論式を構築すると共に、上記2因子を分子動力学計算からも予測する技術を構築した。樹脂中の各添加剤の最適添加量、季節による最適使用量、添加剤の諸問題の解決に応用展開され、工業的にも大いに役立っている。

その研究成果は論文J.Appl.Polym.Sci.2報、Intern.Polym.Process.1報の計3報の掲載、および掲載予定が決定している。また、研究発表として、国際会議(3件)や国内学会(11件)で発表している。従って、研究業績は高く評価されており、博士(工学)の学位に値すると判断する。