

PP フィルム中の添加剤の溶解性と拡散に関するモデルの構築

(添加剤のブリードモデルの構築)

(出光石化)(賛) 若林淳、河野孝之、木村篤太郎、(正)遠藤雅彦、

大西聡、西岡利勝、田中義勝、(正)金井俊孝

A new bleeding model of additives in polypropylene films under atmospheric pressure was investigated. Solubility and diffusion are found to be important for explaining this bleeding process. The experimental results were explained more precisely by assuming two transport processes between the amorphous regions and the crystalline regions.

Key words: polypropylene; additives; bleeding; solubility; diffusion

1. 緒言

添加剤の種類には、ブリードにより機能を発現するスリップ剤、帯電防止剤などと、内部に留まることにより作用する酸化防止剤、造核剤などがある。フィルム中の添加剤が表面に出てくるブリード挙動について、予測することができれば、添加剤処方設計開発において有効であると考えられる。しかしながら、今まで常圧下での添加剤のブリード挙動は明確な説明ができていなかった。

Quijada-Garrido らは真空下、PP フィルム中のエルカ酸アミドは、非晶部では拡散方程式に従い、結晶部から非晶部へは一次速度式に従って移行することを報告している。

図 1 の(i)はフィルム断面を示したものであり、冷却により結晶及び球晶が成長する。過剰のエルカ酸アミドは小球として独立したドメインを形成する((b) で表示)。 (ii)は(i)を拡大したものである。 (iii)は球晶間及び球晶内の非晶部を示したものである。すなわち図 1 はエルカ酸アミドが存在し得る領域、結晶部、球晶間及び球晶内非晶部、フィルム表面を表している。真空中では非晶部中のエルカ酸アミドはフィルム表面に拡散し、速やかに除去される(r_3)。小球を形成するエルカ酸アミドは非晶部を通してフィルム表面に移行する(r_2)。フィルム表面から除去される速度(r_3)は非常に速く、エルカ酸アミドはフィルム表面に蓄積しない。結晶部から球晶間及び球晶内非晶部への移行速度(r_1)は非晶部中の速度(r_2)よりも遅い。

非晶部の移行と結晶部から非晶部への移行を組合せると、時刻 t におけるエルカ酸アミドの脱着量(M_t)は

$$M_t = M_{\text{Fick}} \left(1 - \frac{8}{\pi^2} \left(\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left(- \frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{4l^2} \right) \right) \right) + M_{\text{release}} (1 - \exp(-kt))$$

と表される¹⁾。

常圧下での添加剤のブリード挙動を次のように考えた。PP フィルム中の添加剤は、まず非晶部へ溶解し、ある一定量に到達するとそれ以上溶解できなくなる飽和溶解度に達する。この飽和溶解度を越えた過飽和な成分はもはや非晶部中に溶解できず、フィルム表面にブリードする。さらに、添加剤はあるブリード速度をもって、フィルム表面に過飽和量までブリードしてくる。従って、ブリード挙動を定量的に説明するためには、飽和溶解度とブリード速度が重要な因子である。

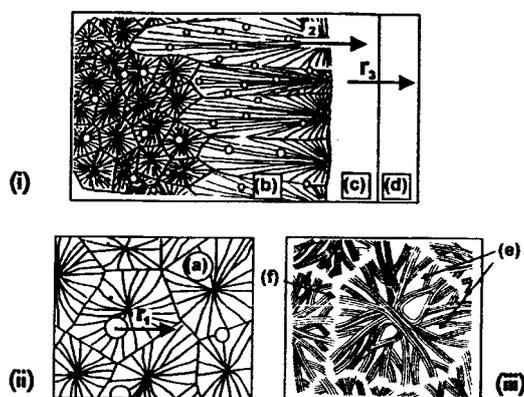


Fig.1 Idealized schematic representation of the diffusion model¹⁾

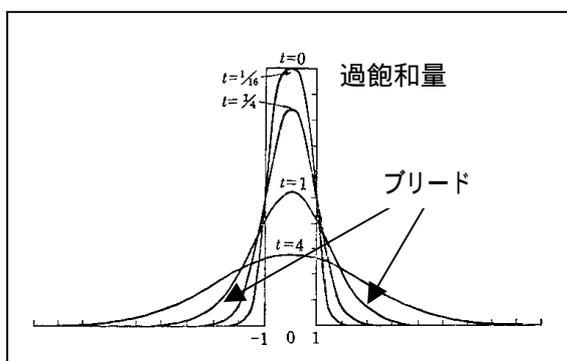
Makoto WAKABAYASHI*, Takayuki KOHNO,
Tokutaro KIMURA, Masahiko ENDOH, Satoshi
OONISI, Toshikatsu NISHIOKA, Yoshikatsu
TANAKA and Toshitaka KANAI
Idemitsu Petrochemical Co.,Ltd.
1-1, ANESAKI-KAIGAN, ICHIHARA
CHIBA, 299-0193, JAPAN
TEL: 0436-62-1824, Fax: 0436-60-1033,
E-Mail:
makoto.wakabayashi@ipc.idemitsu.co.jp.

2. 実験

PPは結晶化度47%のホモグレードを用いた。所定量のスリップ剤、Irganox1076、500ppm及びIrgafos168、500ppmをドライブレンドし200で混練した。次に、40mmキャスト成形機を用いて、厚さ50 μmフィルムに成形した。所定温度、時間ブリード後、良溶媒で表面を洗浄し、表面洗浄量をガスクロマトグラフにより定量した。

3. 結果と考察

飽和溶解度とブリード速度を求めるため、まず、フィルム中の添加剤が、拡散方程式にしたがって移行すると仮定したモデルを考えた。フィルム中の添加剤は拡散によって、時間とともに減少していくが、この時、フィルム表面外部に相当する部分がブリードであると考えられる。



モデルの妥当性を検証するため、ベースレジンとしてPPを用い、添加剤としてエルカ酸アミドを用いて実験を行った。

図2は、40で添加量を変化させたときのブリード量の経時変化を示したものである。先ほどのモデルを用いて得られた計算値は、実験値とほぼ一致していることがわかったが、少しずつが見られた。

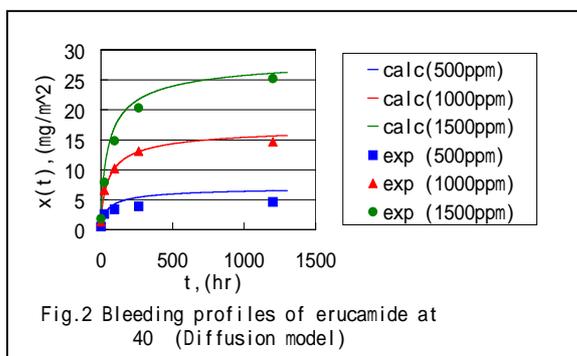


Fig.2 Bleeding profiles of erucamide at 40 (Diffusion model)

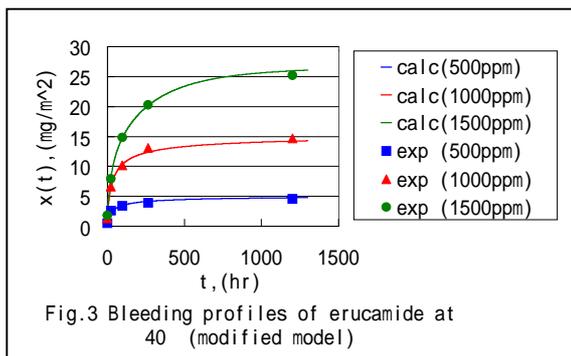


Fig.3 Bleeding profiles of erucamide at 40 (modified model)

そこで、さらにモデルの改良を試みた。

我々は、常圧下でのエルカ酸アミドのブリード挙動を説明するために、非晶部と結晶部を考慮したモデルへ改良した。図3はこのブリードモデルを用いて上記結果に適用した結果を示す。ブリード挙動が良好に説明できることがわかった。

また、図4に改良されたブリードモデルを用いて、ベヘン酸アミドのブリード挙動に適用した例を示す。

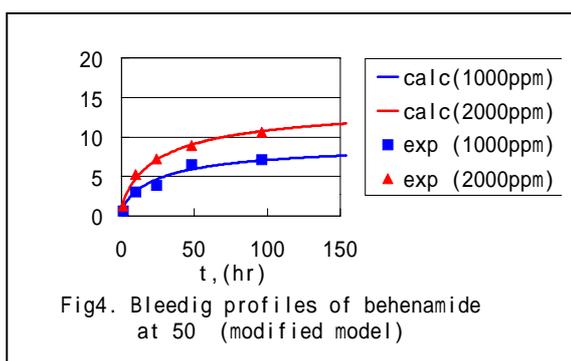


Fig4. Bleeding profiles of behenamide at 50 (modified model)

添加剤の飽和溶解度の大小及び拡散係数の大小を比較することにより、PPフィルム中の添加剤の分子サイズがブリード挙動に関係することがわかった。

4. 結言

常圧下での添加剤のブリード挙動を説明するためには、添加剤の飽和溶解度とブリード速度を求める必要がある。非晶部と結晶部を考慮したブリードモデルにより、常圧下でのPPフィルム中スリップ剤のブリード挙動が良好に説明できることを示した。

参考文献

- 1) I. Quijada-Garrido, et al.: *Macromolecules*, 29,8791(1996)