

分子動力学を用いた PP フィルム中のスリップ剤のブリード機構に
関する研究Research on the bleeding mechanism of the slip agents in PP film using
molecular dynamics

出光興産(株) ○ (賛) 若林 淳、(正) 金井 俊孝

A new bleeding process of additives in a polypropylene film under atmospheric pressure was investigated. The experimental results were explained more precisely by assuming the two step transport model between the amorphous regions and the crystalline ones. The diffusion coefficient of a higher fatty acid such as behenic acid (docosanoic acid) and higher fatty acid amides such as erucamaide (13-cis-docosanamide) and behenamamide (docosanamide) were determined between 40°C and 70°C. The difference between the diffusion coefficients of slip agents in a polypropylene film at 50°C was discussed with the size of these additives providing self-association by hydrogen bonding using molecular dynamics (MD) simulation.

Keywords: polypropylene; films; additives; diffusion

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。スリップ剤は、フィルム表面にブリードすることにより滑性を付与するために用いられている。常圧下での添加剤のブリード現象を説明するため、筆者らは新たに球晶間非晶部と結晶部間非晶部との移行を考慮した2段階移行モデルを提案した。¹⁾²⁾ この2段階移行モデルより、時刻 t における添加剤のブリード量 $y(t)$ は式(1)で求められる。

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

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

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 (拡散寄与率は添加剤濃度が低くなるほど大きくなると仮定)、 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。

Makoto Wakabayashi* and Toshitaka Kanai

Idemitsu Kosan CO., Ltd.

1-1 Anesaki-Kaigan, Ichihara, Chiba, Japan,
299-0117

Tel: 0436-60-1824, Fax: 0436-60-1953

E-mail: makoto.wakabayashi@si.idemitsu.co.jp

2. 実験

PP 試料には核磁気共鳴 (NMR) 法より求めたメソペンタッド分率(mmmm)が93.2mol%のアイソタクチックポリプロピレン (iPP, IDEMITSU H700) を用いた。スリップ剤として日本精化(株)製ベヘン酸(docosanoic acid)、エルカ酸アミド (13-cis-docosenamamide) 及びベヘン酸アミド (docosanamamide) を用いた。

フィルムは40mmキャスト成形機を用いて、厚さ $50\mu\text{m}$ または $60\mu\text{m}$ のフィルムに成形し、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 (SEC) で定量する方法を用いた。

3. 分子動力学計算(MD)

MD シミュレーションには(有)ナノシミュレーション アソーシエツより市販されている分子動力学計算ソフト NanoBox を用いた。

4. 結果と考察

2段階移行モデルより得られた拡散係数のアレニウスプロットを Fig. 1 に示す。拡散係数の値はベヘン酸が最も大きく、次いでエルカ酸アミド、ベヘン酸アミドの順に小さくなる結果となった。ベヘン酸、エルカ酸アミド、ベヘン酸アミドの分子量はほとんど同じであるにもかかわらず、このような大きな違いが生じることから、アミド基の

