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㈱ 〇(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 behenamide (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 v(t)は式(1)で求められる。

$$y(t) = (C_{0,i} - C_s) \{ \alpha_i + (1 - \alpha_i) (1 - \exp(-kt)) \}$$

$$\times \left(1 - \frac{1}{4l} \left(\int_{-l}^{l} c(x,t) dx\right)\right) \quad (1)$$

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

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、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㈱ 製ベヘン酸(docosanoic acid)、エルカ酸アミド (13-cis-docosenamide)及びベヘン酸アミド (docosanamide)を用いた。

フィルムは40mmキャスト成形機を用いて、厚さ 50µmまたは60µm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 アソーシェ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 水素結合による影響が考えられる。ベヘン酸のカ ルボキシル基はiPP中でほとんど水素結合を生じ ないのに対して、エルカ酸アミド、ベヘン酸アミ ドのアミド基は水素結合により分子会合を生じ、 この会合分子のサイズがブリード現象に影響し ているためと推定した。

iPP 中の会合分子数を求めることは困難である ため、分子動力学 (MD) を用いた推算を試みた。 計算に用いたモデル化合物を Fig. 2 に示す。水素 結合は炭素原子(C*)の共有結合で置き換えた。 MD 計算から自己拡散係数を下記式により計算 した。

$$D_{self} = \lim_{t \to \infty} \frac{1}{6t} \left\langle \left| \mathbf{r}(t+t_0) - \mathbf{r}(t_0) \right|^2 \right\rangle$$
(3)

ここで、
$$\left\langle \left| \mathbf{r}(t+t_0) - \mathbf{r}(t_0) \right|^2 \right\rangle$$
は平均二乗変位、

 $\mathbf{r}(t)$ は添加剤の重心の位置である。

 Fig. 3 に自己拡散係数(D_{self})と会合分子数(n)の

 関係を示す。この図より D_{self} と n の関係を

$$\log D_{self} = -1.521 \times \log n - 10.691 \tag{4}$$

と求めた。

式(4)を用いて Fig. 1 の 50℃におけるエルカ酸 アミドとベヘン酸アミドの会合分子数を推定し た。ここで、ベヘン酸は会合分子を作らないこと、 MD 計算から得られたモデル化合物の自己拡散 係数と 2 段階移行モデルから得られた拡散係数 の差は一致することを仮定した。Fig. 1 から 50℃ における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 と求められ、エルカ酸アミド の平均会合分子数を 3.1 と推定した。同様にベヘ ン酸アミドの平均会合分子数を 7.3 と推定した。

5.結言

以上の結果から、分子動力学を用いることによ り従来定量的な比較が困難であったフィルム中 の添加剤の分子会合に関する知見が得られるこ とを示した。

参考文献

1) Makoto Wakabayashi et al., J Appl Polym Sci, *104*, 3751(2007).

2)Makoto Wakabayashi et al., J Appl Polym Sci, *106*, 1398.(2007)



Fig.1 Arrhenius plot as Log D against 1/Tbehenic acid(•); erucamide (\blacktriangle); behenamide (\blacksquare)



Fig. 2 Model compounds (MC) for estimating the number of self associated fatty acid amides.



Fig. 3 Relationship between log D_{self} and log n