

Biaxial stretchability and structure change of linear low density polyethylene

(金沢大院) ○ (学) 平松吉孝、(正) 山田敏郎

(出光興産(株)) (正) 金井俊孝、 武部智明

In recent years, plastic films are essential in our lives. Among them, linear low density polyethylene (LLDPE) has good physical properties, such as high impact strength, high tear strength and high tensile strength. However its stretchability is not good, compared with polypropylene which is widely used as an oriented film. So PE film is not widely used in the market. Therefore, the purpose of our study is to clarify how the film process conditions affects the stretchable temperature width and thickness uniformity. Furthermore, the higher order structure was analyzed to clarify the mechanism.

Keyword: stretchable temperature width, film process conditions, the higher order structure

1. 緒言

直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE) は衝撃強度や突き刺し強度、低温シール性といった優れた物性を持っているにもかかわらず、ポリプロピレンと比較すると延伸しにくい問題があり、延伸フィルムでは限定した分野に限られている。

そこで本研究では、原反の成形条件によって、延伸性として重要な延伸可能温度幅やフィルム均一性にどのような影響を与えるかの解明を行った。さらに、高次構造解析を行い延伸可能温度幅が広がるメカニズム、フィルムが均一になるメカニズムの究明も行った。

2. 実験条件

本研究では樹脂性状MFR 1.9g/10min、密度925kg/m³、Mw/Mn 7.26 のLLDPEを用いて、成形条件として、プレス、徐冷、急冷の3つの異なる冷却条件で成形した原反を使用した。PEプレスとはプレス成形サンプルである。PE徐冷とはチルロール温度60℃の押出成形で成形し、PE急冷とはチルロール温度30℃と水冷の両面冷却を組み合わせた押出成形で、押出量100kg/hrで成形したサンプルである。また、原反シートを二軸延伸試験機で延伸した。

3 結果と考察

3.1 二軸延伸性

本研究では逐次二軸延伸性を評価するためにエト一株式会社製の二軸延伸機を用いた。延伸倍率3×3、延伸温度112℃、延伸速度10mm/s、予熱時間10minで延伸した結果をFig.1、Fig.2に示す。Fig.1はPE

プレスの結果で、Fig.2はPE急冷の結果である。

Fig.1とFig.2は全く異なる結果が得られた。特に注目すべき点は降伏時の挙動である。PEプレスは降伏応力が高く、さらにコブのような降伏が見られる。これは冷却が十分に効いておらず、結晶が成長したためだと考えられる。それに比べPE急冷は降伏応力が低い。これは冷却が十分に効いており原反の結晶化度が低くなったためだと考えられる。

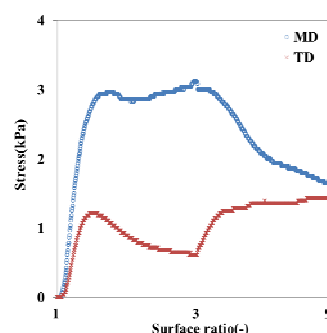


Fig.1 Stress-Surface ratio of PE press

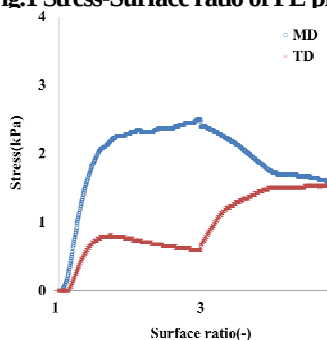


Fig.2 Stress-Surface ratio of PE quench

3.2 温度依存性

延伸可能温度幅を評価するために、TD延伸の最終応力とその時の温度をプロットし、そのグラフから温度依存性を求めた。その結果をTable 1に示す。

Table 1よりPEプレス、PE徐冷の方がPE急冷よりもわずかに温度依存性が小さいことがわかる。つまり、延伸可能温度幅は徐冷の方が多少広がる可能性がある。

Yoshitaka HIRAMATSU, Toshiro YAMADA:
Graduate School of Natural Science & Technology
Kanazawa Univ.,
Toshitaka KANAI*, Tomoaki TAKEBE: Idemitsu Kosan
Co., Ltd

*1-1 Anesaki-kaigan, Ichihara, Chiba, JAPAN 〒299-0193

Tel: 0436-60-1831, Fax: 0436-60-1141

E-mail: toshitaka.kanai@si.idemitsu.co.jp

Table 1 Temperature dependence of stretching stress

	Temperature dependence(kPa/°C)
PE プレス	0.37
PE 徐冷	0.37
PE 急冷	0.39

3.3 フィルム均一性

本研究ではPE フィルムの課題の1つでもある厚みムラの検討を行った。延伸後のフィルムを厚み計で測定し、厚みの標準偏差を求めた。その厚みの標準偏差と応力の立ち上がり度（降伏応力/最終応力）と良い相関関係が得られた。116°C延伸での厚みの標準偏差と立ち上がり度の関係をFig.3に示す。

Fig.3よりPE 急冷>PE 徐冷>PE プレスの順で厚み精度が良く、さらにこの順に応力が立ち上がるのがわかる。応力が立ち上がるということは、ネック延伸が起こりにくく、厚みの厚い所が延伸され均一化することを表していると考えられる。また、応力を立ち上げるためには原反の結晶化度を下げることや、球晶のサイズや数を抑制することが挙げられる。

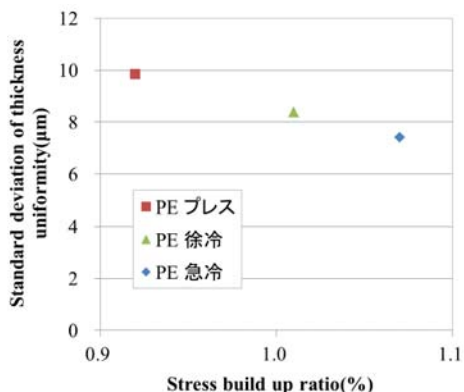


Fig.3 Standard deviation of thickness uniformity-stress build up ratio

3.4 DSC 測定

Fig.4に3つのサンプルのDSCパターンを示す。プレス成形のPE プレスのDSCパターンは、他のサンプルよりも高温側にシフトし、融点が高い。これはプレス条件の冷却が徐冷のため、結晶相が成長した為と考えられる。徐冷条件はDSCでの組成分布が広く、延伸可能温度幅は僅かに広がる可能性がある。

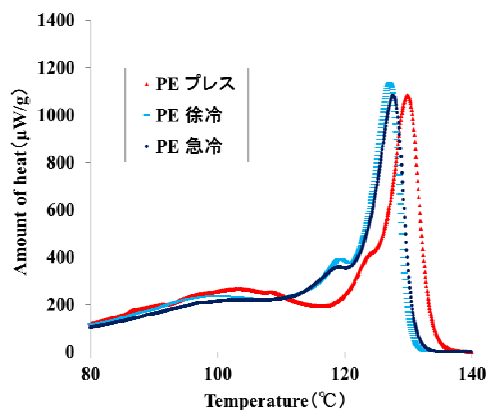


Fig.4 DSC pattern

3.5 SAXS 測定

使用サンプルの高次構造を解析するために SAXS 測定を行った。その結果を Fig.5 に示す。さらに、DSC から求めた結晶化度、SAXS から求めた長周期、それらを掛け合わせ求めた結晶相の厚みを Table 2 に示す。

Fig.5よりPE プレスは非常に小角に散乱しているため、長周期が長いことが予想される。また、PE 徐冷はPE 急冷よりも散乱が小角側にピークがある。これは徐冷が急冷よりも、冷却が抑えられ、結晶が成長しているためと考えられる。さらに Table 2 より結晶相の厚みはPE プレス>PE 徐冷>PE 急冷の順番になることがわかった。この結果よりPE プレスは結晶化度が高いため、Fig.1に示したように降伏応力が高くなったと考えられる。

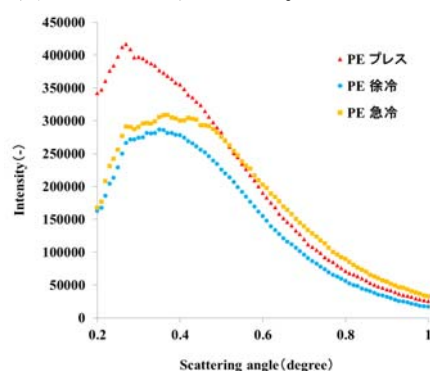


Fig.5 SAXS pattern

Table 2 Thickness of crystalline phase

	Long period(nm)	Crystallinity(%)	Thickness of crystalline phase(nm)
PE プレス	32.7	39.1	12.8
PE 徐冷	25.2	37.3	9.4
PE 急冷	23.9	35.9	8.6

3.6 光散乱

Fig.6に使用サンプルのHv 光散乱像を示す。この結果よりPE プレスの散乱は強度が強く出ているため、球晶のサイズもしくは数が多いと推定できる。またPE 徐冷とPE 急冷では大きな違いは見られないが、ややPE 徐冷の強度が強く出ている。

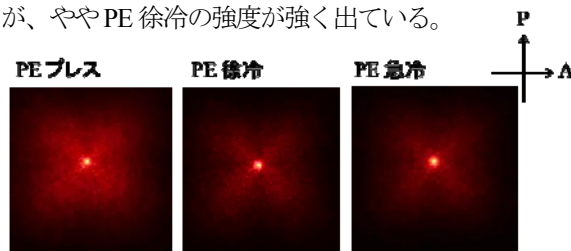


Fig.6 Hv light scattering images of three cooling condition

4 結言

本研究では3つの成形条件で延伸性と厚み精度を評価した。その結果、急冷条件で成形したサンプルの延伸可能温度幅はやや狭くなるが、原反の結晶化度が低く、結晶相の厚みが薄く、球晶も小さいため、降伏応力が低く、延伸時の応力が立ち上がることで、延伸フィルムの厚み精度は向上したと考えられる。