

低立体規則性制御によるポリプロピレンの二軸延伸性改良とそのメカニズム解明

Development of the biaxial stretching property by controlling tacticity and structural analysis

(金沢大院) ○ (学) 大野智是、(正) 山田敏郎

(KT POLYMER) (正) 金井俊孝、(出光興産(株)) (正) 武部智明、(正) 藤井望

The low modulus polypropylene (LMPP) is a low tacticity polypropylene (PP). Recently, it was found that the stretchability of polypropylene (PP) is improved by blending a small amount of LMPP. Generally, the stretching methods which can produce biaxial stretching PP films are the simultaneous biaxial stretching and the sequential biaxial stretching. But there are a few researches that reported the relationship between dynamic in a stretching process and physical properties. The purpose of this research is to investigate the effect of blending LMPP, which has different characteristic of resin such as tacticity and a molecular weight, on PP and to study the mechanism of the structure formation in a biaxial stretching process.

Keywords: low modulus PP, biaxial stretching, tacticity, crystallinity, stretchable temperature width

1. 緒言

ポリプロピレン (以下、PP) フィルムには逐次二軸延伸法で製造されている二軸延伸フィルムがあり、主に食品包装用や工業用途に使われている。近年、二軸延伸 PP フィルムの需要の増加に伴い、フィルムの超薄膜化、超高速生産化が求められている。しかし、二軸延伸 PP フィルムを高速で成形する場合、延伸工程において大きな応力がかかるため、フィルムの破断や偏肉精度 (厚みムラ) の問題が生じやすくなる。

既存の研究では、低立体規則性 PP (以下、LMPP) の優れた延伸性改良効果に着目し、これを PP に添加することで延伸初期の降伏値の低下から延伸性の向上効果が期待できることが、一軸延伸の評価結果から見出した。

そこで本研究では、PP の二軸延伸性改良を目的として、二軸延伸性改良に最適な LMPP の検討および延伸性向上に影響するメカニズムの解明を行う。

2. 実験

2.1 樹脂

本研究で扱った樹脂の樹脂性状を Table1 に示す。(株) プライムポリマー製の i-PP を基準サンプル A として、基準 LMPP である L1、超低立体規則性である L2、低立体規則性で高分子量である L3 を A にそれぞれ 5wt% ブレンドし、T-ダイ法により厚み 500 μ m の原反

A/L1、A/L2、A/L3 を製膜した。試験片はこの原反から 58mm 角に切り出し使用した。

Table1 Characteristics of resins

Sample	Resin	MFR(g/10min)	Mw/Mn	Tm(°C)
A	i-PP	3	4.2	161
L1	LMPP	60	2.2	70
L2	LMPP	60	2.2	60
L3	LMPP	7	2.2	70

2.2 LMPP ブレンドが高次構造に与える影響

各原反の DSC 測定を行い、融点および融解エンタルピー ΔH を求め結晶化度を算出した。また小角 X 線散乱測定(SAXS)を行いラメラの長周期を算出した。

2.3 二軸延伸試験機

金沢大学とエトー (株) が共同開発した新規二軸延伸機 SDR-527K を用いて、延伸速度 10mm/sec、延伸倍率縦 5 倍×横 7 倍、予熱時間 7min で行い、応力ひずみ特性および延伸可能温度幅を測定した。

3. 結果と考察

3.1 高次構造

Table2 Properties of blend samples

Sample	Long period(nm)	ΔH (J/g)	Tm(°C)
A	12.6	93.5	160
A/L1	13.9	90.4	161
A/L2	13.4	90.5	160
A/L3	13.0	90.9	160

Table2 に各原反の長周期、融解エンタルピー、融点を示す。Fig.1 に DSC 曲線を示す。A に LMPP を少量ブレンドすることによって ΔH が約 4% 抑制された。融点に着目すると、基準となる A と比較しても LMPP

Satoshi OHNO, Toshiro YAMADA*:

Graduate School of Natural Science & Technology
Kanazawa University

Toshitaka KANAI: KT POLYMER

Tomoaki TAKEBE: Idemitsu Kosan Co.,Ltd

*Kakuma-machi, Kanazawa, Ishikawa, 920-1192, Japan,

Tel. 076-234-4802, Fax. 076-264-6257

E-mail tyamada@staff.kanazawa-u.ac.jp

ブレンド物は一定である。融点は結晶相の厚みによって決まるため、LMPPは結晶相ではなく非晶相に溶け込むことで長周期を増大させ、結晶化度を抑制させる効果があることが考えられる。A/L2、A/L3も同様にA/L1と同じ傾向が見られた。

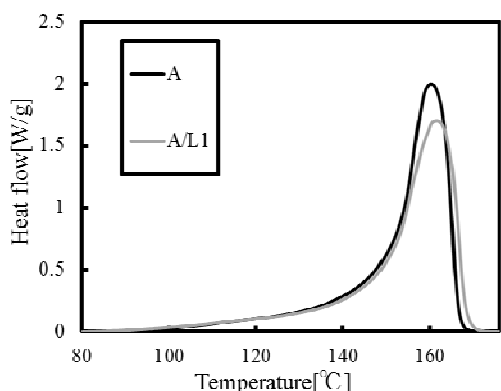


Fig.1 DSC curves on 2nd heat

3.2 二軸延伸性

Fig.2 に二軸延伸によって得られた応力-面倍率曲線結果を示す。延伸初期の降伏応力の低下や延伸後期の応力の立ち上がりが大きいと延伸性が良好になることがわかっている。A/L1、A/L2 は降伏応力が約 40% 低減された。A/L3 は降伏応力値が低減されていないが延伸後期における応力が大きく立ち上がっている。これは高分子量の LMPP をブレンドしたため、非晶相での分子鎖の絡み合いが強いためと考えられる。

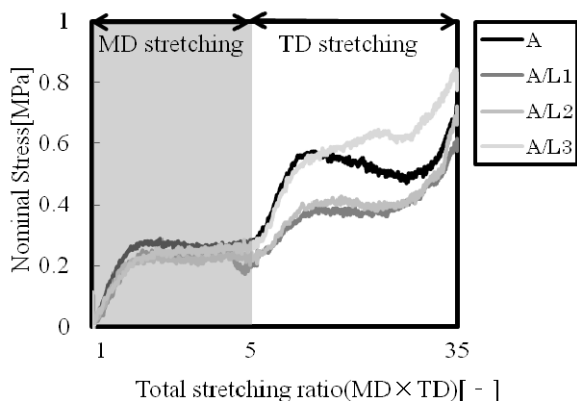


Fig.2 Stress-Total stretching ratio curves

3.3 延伸可能温度幅と偏肉精度標準偏差

Fig.3 に延伸可能温度幅と偏肉精度標準偏差の結果を示す。二軸延伸後のフィルムの厚みを膜厚計で 60 点測定することで、各延伸温度における偏肉精度の標準偏差を求めた。A の延伸可能温度幅が 158~163°C(6°C)であるのに対し、A/L1、A/L2、A/L3 は 156~163°C(8°C)と低温側に広がっている。これは DSC の結果と交えて考察すると LMPP のブレンドは低温で融解する成分量が多く、かつ延伸過程で結晶化速度を抑制するため、低温領域でも、延伸を可能にしていると考えられる。また、A/L1、A/L2 はフィルムの均一性が向上し、延伸最適

温度(159°C)では偏肉精度標準偏差が約半分となり、偏肉精度が良好になった。A/L3 も偏肉精度は向上したが A/L1、A/L2 ほどの効果は得られなかった。これは高分子量 LMPP のブレンドによって分子鎖の絡み合いが大きいために延伸後期の応力の立ち上がりが大きくなったが、降伏応力値が低減されていないため、延伸初期の時点では偏肉精度の改良効果が小さかったと考えられる。

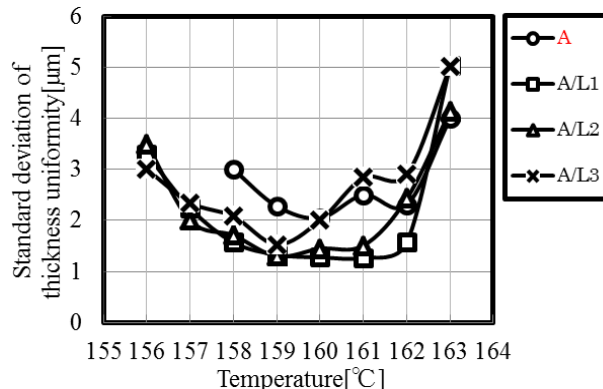


Fig.3 Standard deviation of thickness uniformity and Stretchable temperature width

3.4 in-situ における三次元屈折率変化

In-situ における三次元屈折率変化を測定することで延伸過程中的高次構造形成を把握できる。その延伸中の三次元屈折率変化の結果を Fig.4 に示す。縦 5 倍までは N_x が増加するが横延伸が始まると N_y が増加し、7 倍では N_y が N_x を追い越した。これは最初の縦延伸よりも後の横延伸が最終的なフィルムに及ぼす影響が強く、配向が強くなる傾向にある。

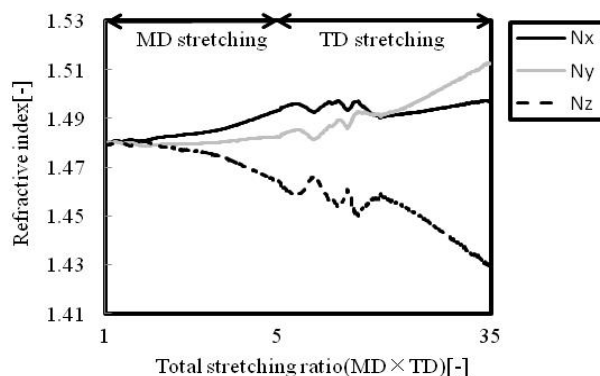


Fig.4 Refractive index and Total stretching ratio curves

4. 結言

LMPP を PP にブレンドし、原反の結晶化度を抑制し、低温融解成分を増やすことで、二軸延伸性で重要である延伸可能な温度幅を広げ、かつ降伏応力値を低減することで、延伸後フィルムの偏肉精度が大幅に改良されることが示唆された。

参考文献

- 1) 武部智明, 南裕, 金井俊孝: 成形加工21, (4) 202-207 (2009)