

PA6 と MXD6 の二元ブレンド系の二軸延伸成形性評価

Evaluation of biaxial stretchability in Polyamide 6/MXD6 blends

(金沢大院) ○ (学) 奥山佳宗、(正) 山田敏郎

(出光ユニテック株) (正) 高重真男、(KT POLYMER) (正) 金井俊孝

The biaxial stretching film of polyamide 6 (PA6) is widely used for packaging, because it has good physical properties, such as high toughness, hardwearing properties and gas barrier properties. So, it is expected to improve film formability and to grow larger market. Also, blends of PA6 and meta-Xylene diamine (MXD6) have the property of easy straight line cut. Therefore, the purpose of our study is to develop the biaxial stretching film of polyamide which has good stretchability and good physical properties. Furthermore, blend effects of MXD6 to PA6 and dynamics analyses were investigated.

Key words: biaxial stretching, polyamide 6, MXD6, binary blend

1. 緒言

包装用途に多く用いられる二軸延伸ポリアミド 6 (以下、PA6 と略す) フィルムは強靱性、耐摩耗性、ガスバリアー性等の優れた力学特性を持ち、薄くても強いフィルムとして知られ、さらなる成形性の改良や用途の拡大が期待されている。また、PA6 にポリメタキシレンアジパミド (以下、MXD6 と略す) をブレンドすることで高いガスバリアー性や易裂性・直線カット性を有するフィルムが得られる。

そこで本研究では、より優れた成形性、フィルム性能を有する二軸延伸ナイロンフィルムの開発を目的に、PA6 と PA6/MXD6 二元ブレンド系のそれぞれの二軸延伸挙動解析を行い、延伸変形時の挙動の解明及びブレンドによる効果について検討を行った。

2. 実験

本研究では、出光ユニテック株から提供された PA6 と PA6/MXD6 二元ブレンド系の厚み 80 μ m の原反シートを使用した。フィルム成形には金沢大学とエトー株が共同開発した二軸延伸機を用いた。本装置は各種延伸法において、In-situ での延伸応力、3 軸の屈折率、光散乱が同時に測定可能である。延伸条件は、延伸温度 110 $^{\circ}$ C、予熱時間 2min、延伸倍率 3 \times 3 倍、延伸速度 10mm/s で、それぞれの原反シートを同時二軸延伸法により延伸した。今回は In-Situ での延伸応力と 3 軸の屈折率測定を行った。また延伸温度、延伸倍率を変化させて延伸成形評価も行った。

3. 結果と考察

3.1 ブレンドの効果

PA6 と PA6/MXD6 二元ブレンド系における延伸成形性、延伸応力を評価した結果を Fig.1 に示す。

Fig.1 より、二元ブレンド品は PA6 単体に比べて延伸応力が小さくなった。これは MXD6 をブレンドすることによって、PA6 特有の水素結合が生じにくくなったことに起因する。また、降伏後の挙動が異なり、PA6 単体は二元ブレンド品に比べて応力の立ち上がりが大きくなる傾向にある。

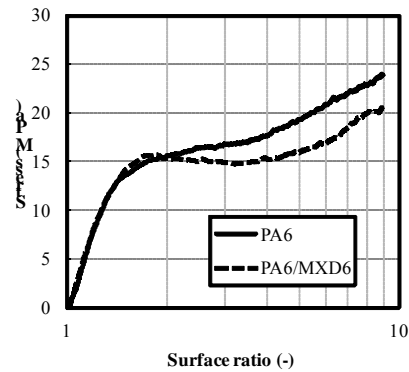


Fig.1 Stress-surface ratio curves of PA6, PA6/MXD6 blends at 110 $^{\circ}$ C

3.2 延伸温度の影響

延伸温度を 90 $^{\circ}$ C、100 $^{\circ}$ C、110 $^{\circ}$ C、120 $^{\circ}$ C、130 $^{\circ}$ C に変化させて延伸成形性、延伸応力を評価するためにそれぞれの最終応力値と延伸温度をプロットした結果を Fig.2 に示す。このグラフは傾きが大きい程、温度依存性が大きいことを示す。

延伸温度が上昇する程、延伸応力は低下する傾向にある。また、二元ブレンド品は PA6 単体に比べてグラフの傾きが大きく温度依存性が大きいことが分かった。これは MXD6 の温度依存性が PA6 に比べて大きいことに起因する。この結果から、MXD6 ブレンドにより延伸安定領域が PA6 単体に比べて狭くなると考えられる。

Yoshimune OKUYAMA, Toshiro YAMADA*: Graduate School of Natural Science & Technology Kanazawa Univ., Masao TAKASHIGE: Idemitsu Unitech Co., Ltd Toshihisa KANAI: KT POLYMER
*Kakuma-machi, Kanazawa, Ishikawa, 920-1192, Japan, Tel. 076-234-4802, Fax. 076-234-4829
E-mail tyamada@t.kanazawa-u.ac.jp

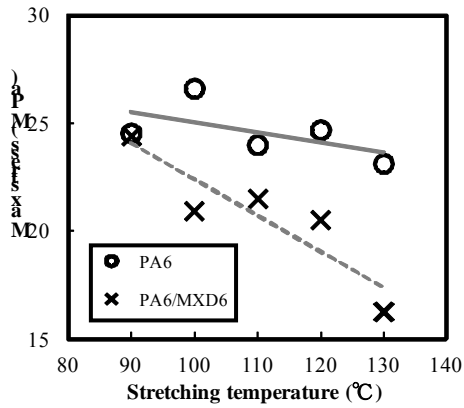


Fig.2 Relationships between max stress and stretching temperature

3.3 延伸倍率の影響

延伸倍率を MD、TD 共に変化させて延伸成形性、延伸応力を評価するために、二元ブレンド品の延伸倍率を変化させた時の延伸応力と面積倍率について測定した結果を Fig.3 に示す。また、各延伸倍率における 3 次元複屈折測定により算出した面配向度の結果を Fig.4 に示す。さらに以上の結果から得られた、最大の延伸倍率、最大延伸応力及び面配向度についてまとめた結果を Table 1 に示す。

Fig.3 から延伸倍率が増加するにつれて、延伸応力もそのまま増加し立ち上がる傾向を示した。さらに Fig.4 から、どちらのサンプルも延伸倍率を大きくすることで面配向度を増大させることができると分かった。これは同時二軸延伸が進むにつれて、分子鎖がフィルム面内で MD・TD 方向に強く配向するようになるためと推察される。

Table 1 より、二元ブレンド品は PA6 単体に比べて、延伸応力を低下させつつ延伸倍率と面配向度を増大させることができると分かった。これは MXD6 により PA6 の水素結合の形成が阻害されたため延伸応力が低下し延伸性が向上したと推察される。また、延伸応力が 25~30MPa になると破断が発生しやすくなる傾向が見られた。

以上の結果から、二元ブレンド品は延伸倍率を増加させることで、高配向かつ高強度なフィルムが得られると考えられる。

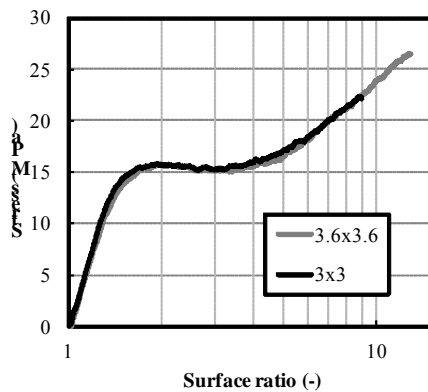


Fig.3 Stress-surface ratio curves of PA6/MXD6 blends at several different surface ratio

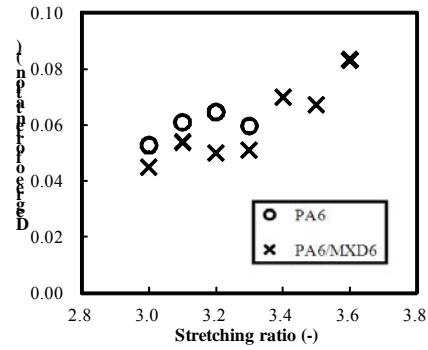


Fig.4 Degree of orientation-stretching ratio curves of PA6 and PA6/MXD6 blends at several different stretching ratios

Table 1 Maximum stretching ratio and Maximum stress of PA6, PA6/MXD6 blends

	Maximum stretching ratio (-)	Maximum stress (MPa)	Degree of orientation (-)
PA6	3.3	29.0	0.060
PA6/MXD6	3.6	26.5	0.083

3.4 フィルム均一性

各延伸フィルムの均一性を評価するためにリタデーションを測定し、リタデーションの標準偏差を求めた。その結果を Table 2 に示す。このリタデーションの標準偏差は延伸フィルムの偏肉精度と同様の傾向を示すことが分かっている。

Table 2 より、延伸倍率 3 倍において PA6 単体は二元ブレンド品に比べて標準偏差が小さくなり、均一性がやや良好になった。これは Fig.1 の S-S 曲線の降伏後の応力の立ち上がりに関連性があると考えられる。つまり、応力が立ち上がるということは、厚みの厚い部分がしっかりと延伸され均一化することを表わすため、PA6 単体は二元ブレンド品に比べて応力が立ち上がり、偏肉精度も良好になったと考えられる。また、どちらのサンプルも延伸倍率の増大により標準偏差は小さくなり、最大倍率ではほぼ同等になった。このことから二元ブレンド品は延伸倍率の増大と共に応力も立ち上がり、偏肉精度を PA6 単体と同等にすることができると考えられる。

Table 2 Stretching ratio and standard deviation of retardation of PA6, PA6/MXD6 blends

	Stretching ratio (-)	Standard deviation of retardation (-)
PA6	3.0	7.6
PA6	3.3	6.1
PA6/MXD6	3.0	8.3
PA6/MXD6	3.6	5.8

4. 結言

PA6 に MXD6 をブレンドすることで延伸可能温度域が狭くなり偏肉精度も悪化するが、延伸過程での水素結合力を抑制し、延伸応力を低下させつつ高倍率な延伸を可能にするため、高配向かつ偏肉精度も良好な二軸延伸ナイロンフィルムを得られることが示唆された。