

ポリオレフィンの二軸延伸性とその延伸挙動

Biaxial stretchability and stretching behaviors of polyolefins

(金沢大院) ○ (学) 中村宣夫, (KT Polymer) (正) 金井俊孝
(出光興産(株)) 武部智明, (金沢大) (正) 田村和弘, (正) 多田薫

The purpose of this study was to improve the stretchable temperature width and the thickness uniformity of biaxially oriented polyolefin films. The relationship between stretchability and the higher order structure of polyolefin film was also investigated. As a result, it was found that the stretchable temperature width could be improved by widening composition distribution, and the thickness uniformity could be improved by controlling the degree of the spherulites and crystallinity. The control of crystallinity was important for thickness uniformity.

Keywords: stretchable temperature width, thickness uniformity, higher order structure, polyolefin

1. 緒言

本研究ではポリオレフィン樹脂で、二軸延伸性が良好なフィルム用樹脂デザインとその延伸性の評価法の確立を目的としている。ポリオレフィンは成形加工性に優れ、安価であることから包装材料から工業材料に至るまで幅広く使用され、今後更なる需要の拡大が予想される。二軸延伸フィルムの生産性および品質の向上を考えた場合、製膜機の超高速生産化に伴い延伸時の破断やフィルム厚みの不均一化などの問題が発生する。

そこで、本研究では原反中の高次構造に着目し、延伸挙動との関係を解明し、延伸可能温度幅、偏肉精度が改善される条件の確立を目指した。

2. 実験

2.1 使用樹脂

本研究ではポリオレフィン樹脂としてポリエチレン (PE) とポリプロピレン (PP) を用いた。使用したサンプルの樹脂性状を **Table 1** に示す。PE は LLDPE と、それに HDPE (高密度 PE) をブレンドした 2 サンプル。ポリプロピレンは i-PP (アイソタクチック PP) と、それに LMPP (低立体規則性 PP) を結晶化制御可能な量の 5wt% をブレンドした 2 サンプルを準備した。サンプルは全て T-ダイ法の押出成形でシート製膜し、それを延伸原反とした。

Yoshio NAKAMURA, Kazuhiro TAMURA, Kaoru TADA: Graduate School of Natural Science & Technology Kanazawa University

*Toshitaka KANAI: KT polymer

Tomoaki TAKEBE: Idemitsu Kosan

2411-3Kuranami, Sodegaura, 299-0243, Japan,

Tel. 0438-62-4411, Fax. 0438-62-4411

E-mail toshitaka.kanai@ktpolymer.com

Table 1 Resin properties

Resin	Sample	Density [kg/m ³]	MFR [g/10min]	Mw×10 ⁵ [g/mol]	Mw/Mn []	Tm [°C]
PE	LLDPE	920	2.0	1.6	4.1	118
	LLDPE+HDPE	924	1.9	1.1	6.8	128
PP	i-PP	900	3	3.6	4.2	161
	LMPP	-	60	1.3	2.2	60

2.2 延伸実験

金沢大学とエトー株式会社が共同開発した二軸延伸機 SDR-527K を使用した。実験条件は延伸速度 35mm/sec、延伸倍率縦 5 倍×横 5.84 倍で行い、応力-ひずみ特性および延伸可能温度幅を測定した。また、延伸法は二軸延伸法で行った。

3. 結果と考察

3.1 二軸延伸の延伸可能温度幅

延伸可能温度幅の定義は任意の温度で延伸実験を行い、破断や熔融せずに延伸が行えた温度領域とした。測定結果を **Table 2** に示す。ブレンドによる影響が大きく、LLDPE+HDPE、i-PP+LMPP で延伸可能温度幅が広がった。この原因をブレンドによる高次構造の変化から考察する。

Table 2 Stretchable temperature range and width

		Stretchable temperature range [°C]	Stretchable temperature width [°C]
PE	LLDPE	113~116	4
	LLDPE+HDPE	123~130	8
PP	i-PP	164~169	6
	i-PP+LMPP	163~169	7

3.2 ブレンドによる高次構造の変化

延伸可能温度幅の広いサンプルはどのような高次構造をしているのかを調べた。検討には DSC を用い、昇温に伴う熔融割合の変化を検討した。

LLDPE と LLDPE+HDPE の測定結果を Fig.1 に示す。LLDPE+HDPE で高温域の傾きが緩やかになることがわかる。これは LLDPE よりも高融点の高い HDPE のブレンドで高温域に組成分布が広くなり、様々な厚みの結晶相が生成した。結果、延伸に適した状態である半熔融状態の温度領域が増加し、延伸可能温度幅が広がると考えられる。

3.3 偏肉精度

二軸延伸後のフィルムの厚みを TD 方向に 69 点測定し、偏肉精度の標準偏差を求めた。Table 3 に値が最も良好となった温度で測定した偏肉精度を示す。延伸温度は LLDPE 114℃、LLDPE+HDPE 126℃、i-PP および i-PP+LMPP で 159℃である。Table 3 より、偏肉精度は i-PP+LMPP、i-PP、LLDPE、LLDPE+HDPE の順に良好である。この原因を延伸挙動より考えた。

Table 3 Standard deviation of thickness uniformity

	LLDPE	LLDPE+HDPE	i-PP	i-PP+LMPP
Standard deviation of thickness uniformity [μm]	3.2	5	1.0	0.6

3.4 応力 - 面倍率曲線

Fig.2 のように、応力-面倍率曲線には延伸性良好パターンと延伸性不良パターンがあり、降伏応力値が高く、その後応力が低下、ネッキングするような挙動を示す場合、延伸フィルムの偏肉精度が不良傾向にある。偏肉精度改善には降伏値が低く、応力が立ち上がりやすい条件が必要と考えられる。各サンプルの応力の立ち上がり度（最終応力=降伏値）と偏肉精度の標準偏差をプロットした結果を Fig.3 に示す。樹脂の種類を問わず、偏肉精度は立ち上がり度が大きい程、改善される。

3.5 偏肉精度改善に必要な高次構造

偏肉精度改善に必要な高次構造を考察する。降伏値増加により、応力が立ち上がりにくくなる為、降伏値の抑制が必要と考えられる。LLDPE、LLDPE+HDPE の結晶化度と球晶占有面積率を測定した結果を Table 4 に示す。球晶占有面積率は位相差顕微鏡を用いて測定した球晶数密度と球晶径より求めた。LLDPE+HDPE で結晶化度、球晶占有面積共に高く、この事が降伏値増加の原因と考えられる。偏肉精度改善には球晶生成および結晶化度を抑制できる条件設定が必要である。

4. 結言

延伸可能温度幅を広げる為には組成分布を広げることで半熔融状態の温度幅を広げることが重要である。偏肉精度改善には結晶化度や球晶占

有面積を抑制し、降伏値を下げることでその後の応力を立ち上がりやすくすることが重要である。

Table 4 Crystalline properties of each sample

	Occupation area of spherulites [-]	Crystallinity [%]
LLDPE	0.39	34.2
LLDPE+HDPE	0.55	42.7

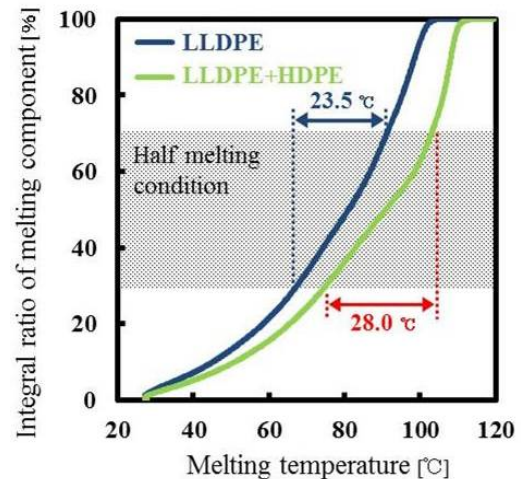


Fig.1 Integral ratio of melting component vs melting temperature for PE

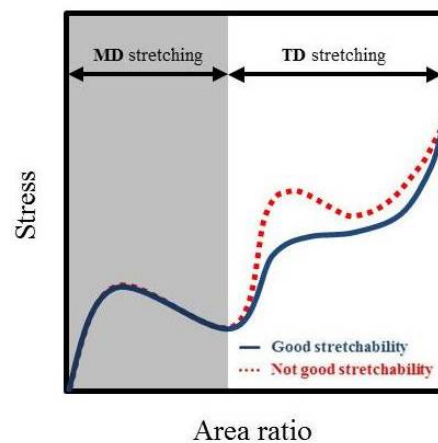


Fig.2 Models of Stress-Total stretching ratio curves

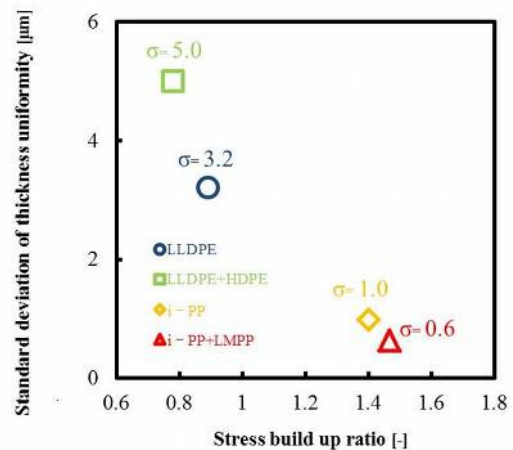


Fig.3 Standard deviation of thickness uniformity vs stress build up ratio