

ポリプロピレン延伸フィルムの表面凹凸形成機構に関する研究

Study on mechanism of surface roughness formation of BOPP film

(株式会社プライムポリマー) ○(正)田村聡、(出光興産株式会社) (正)金井俊孝

Biaxially Oriented Polypropylene (BOPP) film accounts for a large amount of PP since it is well suited for food packaging films or industrial films, because of its high performance in terms of mechanical and optical properties. Compared to PET which has a low crystallization speed, PP is difficult to stretch because PP has a clear yield point in the stress-strain curve due to a high crystallization speed. Therefore many researchers have been investigating stretchability of PP by connecting a stretching force at yield and crystalline structure. Many studies have also been reported regarding the surface structure of BOPP. Although there were some cases that crater-like film surface roughness was formed on BOPP films, the formation mechanism of crater has not been clarified. In this report, new hypothesis of crater-like film surface roughness formation mechanism is proposed by observing the transformation of crater from sheet to BOPP film.

Key words: BOPP, surface, roughness, stretch

1. 緒言

ポリプロピレン二軸延伸(OPP)フィルムは機械特性等の諸物性に優れているため、食品や工業用途等、様々な分野で使用されている。これまで延伸性に関する研究が数多く報告されている中、表面構造に関する研究も行われており、延伸フィルム表面にクレーター状の凹凸が形成される場合のあることが藤山らにより報告されている¹⁾。

高密度の α 晶と低密度の β 晶が共存するシートを延伸すると β 晶は α 晶に変化するため、表面凹凸形成は結晶転位による密度差を利用した技術と報告されている。しかし、表面凹凸形状と β 晶の関連性やその生成機構は未だ解明されていない。そこで、本研究では表面凹凸形成過程の観察を行い、形成機構に関する考察を行った。

2. 実験

1) サンプル作製

表面クレーターの形成機構を観察するため、MFR=3.5g/10分、mmmm=96%のPP-Aを用いて検討を行った。35mm ϕ シート成形機(GMエンジニアリング)を用い、幅200mmのダイスから温度250°Cで樹脂を押し出し、25mm ϕ のチルロールにて1rpmの回転数で樹脂を冷却固化し、厚さ500 μ mのシートを成形した。

その後、得られたシートを縦横85 \times 85mmの形状に切り出し、テーブルテーター延伸機(ブルックナー-KARO

IV)で1分間加熱した後に延伸することにより、延伸フィルムを作製した。この時、チルロール温度、延伸温度、延伸倍率を任意に調整することにより、延伸フィルム表面に生成したクレーター形状の違いを観察した。

2) テーブルテーター延伸機による検討

シート及び延伸フィルムの表面構造は、SEM(JOEL JSM5600LV)を用いて観察した。また、生成したクレーターの形状は目視観察または高精度微細形状測定機(小坂研究所SURFCODER ET4000A)を用いダイヤモンド製のヘッドで70 μ Nの圧力で計測することにより評価した。

シート及び延伸フィルムの断面構造は、光学顕微鏡(ニコンECLIPSE-LV100POL、SEM(JOEL JSM5600LV))により観察した。光学顕微鏡で観察する際、偏光レンズを用いてシートに存在する結晶粒を観察し、目視にてその大きさを測定した。

シート及び延伸フィルムの結晶構造は広角X線回折装置(リガクRINT2500)を用いてNiフィルターを通したCuK α 線を照射することにより測定した。シート中に存在する全結晶量に占める β 晶由来の結晶の割合 β 晶分率K値は、広角X線測定により得られた回折パターンからTuner Jonesらにより提示された式(1)に従い算出した²⁾。またシート中における結晶量の指標として結晶化度 χ_c も合せて算出した。

$$K = \frac{H_{\beta 1}}{H_{\beta 1} + H_{\alpha 1} + H_{\alpha 2} + H_{\alpha 3}} \quad \cdot \cdot \text{equation (1)}$$

$H_{\beta 1}$: β 晶(300)面由来ピーク強度

$H_{\alpha 1}$, $H_{\alpha 2}$, $H_{\alpha 3}$: α 晶(119), (040), (130)由来ピーク強度

Satoshi TAMURA* (Prime Polymer Co., Ltd.), and Toshitaka KANAI (Idemitsu Kosan Co., Ltd.)

*580-30, Nagaura, Sodegaura-city, Chiba, 299-0265 JAPAN

TEL: 0438-64-2457 FAX: 0438-64-2451

E-mail: Satoshi1.Tamura@primepolymer.co.jp

3. 結果及び考察

1) シート結晶構造とクレーター形状の関係

Table1 にシート及び延伸フィルムの結晶化度 χ_c と β 晶分率 K 値を示した。ここでシート名は樹脂名+チルロール温度-厚さの順に記載し、延伸フィルム名は末尾に f を記した。チルロール温度の高い A80-500 シートは A30-500 より結晶化度が上昇する傾向を示した。これは徐冷により結晶化が促進されたためと推察した。また β 晶も A80-500 が多く生成していることが判り、藤山らの結果と一致した¹⁾。一方、延伸フィルムの χ_c はチルロール温度によらず、ほぼ一定となった。これは延伸加熱操作により A30-500 の非晶領域の結晶化が進んだためと推察した。また延伸フィルムの K 値は 0 となり、 β 晶が α 晶に転位したことを確認した。

Table 1 Crystalline structure of sheets and stretched films

Sample	Sheet		Stretched film*	
	A30-500	A80-500	A30-500f	A80-500f
χ_c (%)	46	65	67	68
K (-)	<0.01	0.08	0.00	0.00

*Conditions: temperature;156°C, ratio;MD5×TD7

続いて SEM を用いて表面形態を観察した結果、延伸フィルム A30-500f、A80-500f は両者ともシートには観察されなかったクレーター状の凹凸が反チルロール面側に生成していることが判った。また A80-500f に生成したクレーターは A30-500f よりも大きくなっていることが判った。そこで各サンプルの十点平均粗さ R_z を測定した結果、A30-500f は延伸後においても R_z が大きく変化しなかったが、A80-500f は R_z が著しく上昇したため A30-500f より深いクレーターが生成していることが判った。

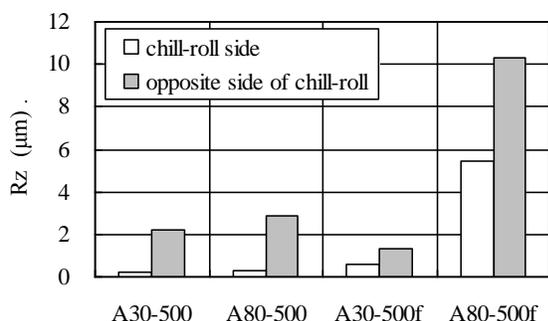


Fig.1 Surface roughness of sheet and stretched film*

*Conditions: temperature;156°C, ratio;MD5×TD7

チルロール面側にクレーターが生成せず、チルロール温度でクレーター形状が変化した原因は、シート表面層のモルフォロジーが関与していると推察し、シートの断面

観察を行った。その結果、反チルロール面側表面層にはチルロール面側にはない結晶粒の存在が確認され、この結晶粒の深さと延伸フィルム表面 R_z は良い相関性を示すことが判った。また、この結晶粒の径とクレーターの径も良い相関性を示したことから、クレーターはシート表面層の結晶粒が延伸により変化したものと推察した。

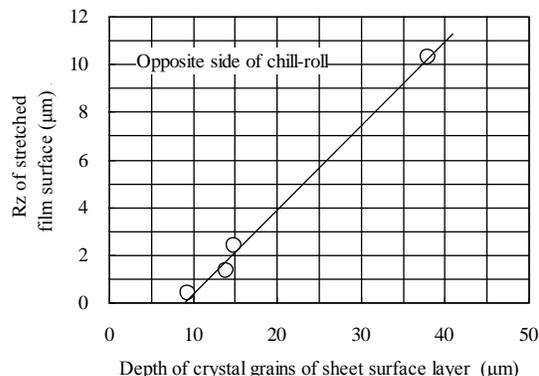


Fig.2 The relationship between crystal grains of sheet and R_z of stretched film surface

2) クレーターへの変形挙動

結晶粒との関連性を明らかにするため、任意の倍率で延伸したフィルムの表面を観察した。A80-500 を 156°C で延伸したフィルムの反チルロール面側には縦に 1.5 倍延伸した時点で表面に多数の孔が生じていることが判った。更に縦延伸倍率を上げると、この孔が窪みとなり延伸方向に沿って広がり、更に横方向への延伸でクレーターに成長している様子が観察された。従ってクレーターは延伸初期に生じた孔を起点に生成していることが判った。

更に延伸温度を変えた場合のクレーターの生成状況を観察した結果、153°C で延伸したフィルムは MD 延伸初期に生じた孔が 156°C より浅くなることを観察された。一方、159°C で延伸した場合は 156°C よりも孔が深くなっていることが観察された。従って、延伸温度は延伸初期に得られる孔の形状に影響を及ぼし、得られるクレーター形状を変化させる操作因子であることが判った。

4. 結言

クレーターはシート反チルロール面表面層の結晶粒が変化したものであると推測した。またクレーター生成には結晶粒の融解現象が関与していると推察した。

参考文献

- 1) Fujiyama M., Kawamura Y., Wakino T., J. Appl. Polym. Sci. 36, 985(1988)
- 2) Tuner-Jones A., Aizilewood J. M., Beckert D. R., Makromol. Chem., 75, 134(1964)