

## 高透明PPシート製造に寄与する因子の解析

## Analysis of contributing factors to production of highly transparent isotactic polypropylene extrusion sheets

(出光興産(株))○(正)船木 章、(金沢大)(学)齊藤雄太、(出光興産(株))(正)金井俊孝

In order to obtain highly transparent isotactic polypropylene sheet by an industrial process, various factors contributing to transparency were analyzed. In the case of the quick quenching sheet, many spherical substances were generated near sheet surfaces. As a result of analysis, it was thought that these spherical substances were mesomorphic type spherulites. And after the heat treatment, both spherulites and matrix were transformed from smectic structure to  $\alpha$ -monoclinic crystal phase. The density and refractive index differences of them were decreased, and the transparency was drastically improved. Additionally, some guideline for the improvement of transparency was indicated.

**Keywords** : Highly transparent PP sheet, Extrusion sheet, Single belt process, Mechanism for improvement of transparency

## 1. 緒言

結晶性樹脂であるポリプロピレンの熔融樹脂膜を急冷することにより、透明性の高いシートが得られることはよく知られている。理想的な冷却条件下で生成される高次構造に関する研究は多数行われているが、応力影響下での工業的急冷製膜プロセスによって得られたシートの透明性発現に関する研究報告は少ない。

著者らは、冷却固化する前のホモPP熔融樹脂膜の表面粗れ現象に関して、押出しスクルー形状の実験的解析を行い、低外部ヘーズを達成する為の因子として、低比エネルギーと結果としての低樹脂温度が重要である事を明らかにした。<sup>1)</sup>

本報では、更にその後のプロセスである工業的なPPシートの製膜プロセスにおいて高透明なPPシートを得る為に、透明性に与える種々の因子を解析し、透明性発現に対する指針を出すことを目的とした。

## 2. 実験

$\phi 65$  mm 押出機 (L/D=28) の先端に面長 900 mm、リップ開度 2 mm のコートハンガーダイを用い、0.65 mm の厚みのエンドレスのステンレス鏡面ベルトと鏡面ロールから構成されているダイレクトベルト法により製膜した。コートハンガーダイから押出された熔融樹脂膜を 18℃ に冷却された鏡面ベルトと鏡面ロールに挟圧する事で急冷した。

サンプルコードとして立体規則性の高いほうをH、低いほうをLとし、急冷したものをQ、更に熱処理を施したものは最後にAをつけて表示した。

サンプルシートの高次構造は位相差顕微鏡、偏光顕微鏡、光散乱、広角X線回折、小角X線散乱、透過型電子顕微鏡等により評価した。

## 3. 結果と考察

## 3-1. 高立体規則性PPの急冷、熱処理挙動の解析

偏光顕微鏡及び位相差顕微鏡での観察結果から、急冷シートでは小さな球晶がシート表面付近に多く観察された。

図1では、300  $\mu$ m の厚みの急冷シートを両表面75  $\mu$ m ずつスライスして3枚(即

Akira Funaki\*, Yuta Saito, Toshitaka Kanai

\* Performance Materials Laboratories, Idemitsu Kosan Co., Ltd.

1-1, Anesaki-Kaigan, Ichihara, Chiba, 299-0193, Japan TEL;0436-60-1840 FAX;0436-60-1125 E-mail: akira.funaki@si.idemitsu.co.jp

ち 75/150/75 μm) にし、広角X線回折にて解析した。両表面から 75 μm の位置には中心 150 μm 厚み部分に比べ球晶が多く存在するにも関わらず、いずれの部位においても、メソフェーズ型の散乱パターンを示した。

急冷シートを 140 °C で熱処理したシートの Vv 散乱強度結果では特異的に密度ゆらぎが小さくなっている事がわかった。

小角X線散乱の測定結果から、熱処理によって球晶サイズや数に大きな変化が見られないにも関わらず、ピーク位置が小角側に移動し、マトリックス相の微結晶層の厚化が示唆された。

これらの結果に基づき、急冷 PP シートの熱処理による透明化挙動のモデルを提案した。

3-2. 透明性に影響を与える因子の解析

表 1 に立体規則性の透明性に与える影響をまとめた。ペンタッド分率が低い方が、球晶の数が少なく、サイズも小さい事がわかる。結果として、内部ヘーズが低く透明性が良好なシートが得られた。熱処理により、結晶化度が増加しているにも関わらず、球晶サイズ及び数にほとんど変化が見られないが、内部ヘーズの値が劇的に減少しているという高立体規則性の原料と同様

な挙動を示した。

これらの事から、折りたたみが相対的に取りにくい立体規則性が低いPPの方が、球晶の核成長速度が遅く、結果として内部ヘーズが良好であったと推察される。

また分子量分布や透明性改質剤添加による透明性に与える影響についても検討した。

1) A. Funaki, T. Takubo, T. Kanai, *Polym. Eng. Sci.*, **50**, 420(2010)

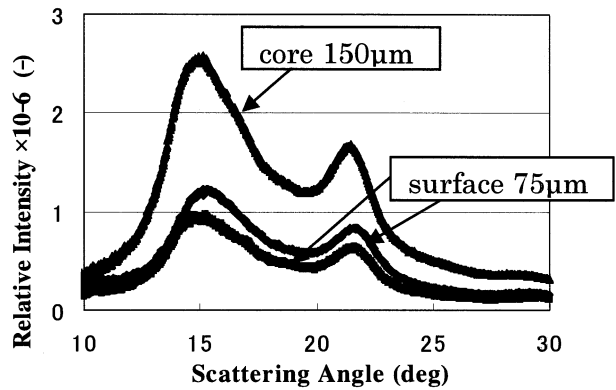


FIG. 1. Variation of WAXD profiles of sliced H-Q sheet in thickness direction as 75/150/75 μm, respectively.

Table 1. Summary of transparency and higher order structure of polypropylene sheets  
sheet thickness ; 300 μ m

| Sample code   | H-Q                                   | H-QA                                  | L-Q                                   | L-QA                                  |
|---|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| Meso pentad fraction (mol%)   | 97.9                                  | 97.9                                  | 92.5                                  | 92.5                                  |
| Sheeting process  | quick quenching (single belt process) | quick quenching & annealing at 140 °C | quick quenching (single belt process) | quick quenching & annealing at 140 °C |
| ΔH (J/g)  | 82.6                                  | 108.8                                 | 76.0                                  | 102.5                                 |
| Crystallinity (%)   | 50.4                                  | 66.3                                  | 46.3                                  | 62.5                                  |
| Total haze (%)  | 19.6                                  | 8.5                                   | 9.4                                   | 5.3                                   |
| Internal haze (%)   | 18.3                                  | 7.7                                   | 6.6                                   | 3.6                                   |
| Outer haze (%)  | 1.4                                   | 0.8                                   | 2.8                                   | 1.7                                   |
| Average diameter of spherulites (μm)                                    | 6.2                                   | 7.5                                   | 4.7                                   | 4.7                                   |
| Peak value of H <sub>v</sub> scattering intensity ×10 <sup>-5</sup> (-) | 2.94                                  | 3.15                                  | 0.38                                  | 0.64                                  |
| Average correlation length (μm)   | 1.74                                  | 0.51                                  | 1.60                                  | 0.64                                  |
| Average long period (nm)  | 11.0                                  | 19.2                                  | 11.6                                  | 18.4                                  |