

ポリプロピレンシートの透明性に対する多層押出の効果

Effect for transparency of polypropylene sheets by multilayer sheet extrusion

(金沢大院)○(学) 蔵谷祥太, (正) 山田敏郎
(出光興産株)(正) 金井俊孝, 船木章 (正) 武部智明

Isotactic polypropylene is used for packaging of various products. But as it is a crystalline resin, it is difficult to be used in the field of high transparency. To improve the transparency of the polypropylene sheet, it has to control the spherulites that form in the sheet. When the sheets were produced under the quenching condition, spherulites with smaller size are formed because crystallization is suppressed. In case of static model sheet, it was observed that a large number of spherulites were formed in the entire sheet uniformly. However, in case of extruded sheet, most spherulites were localized in the vicinity of the surface. It is considered that the differences in the distribution of spherulites were caused by shear stress induced crystallization during the extrusion process. In order to reduce the surface shear stress, multilayer sheet was produced using a low viscosity resin in the surface. Comparing the multilayer sheets with single layer sheets, the number of spherulites on the surface of multilayer sheet was found to be fewer than that of single layer sheets, so that the higher transparency could be accomplished.

1. 緒言

ポリプロピレン(以下PP)シートは様々な商品の包装用として広く用いられているが、結晶性樹脂であるが故に、高透明性を求められる分野での展開は制限されている。高い透明性の実現には、PPシート内に形成する球晶の数やサイズを制御する必要がある。球晶は光学的異方性を有するとともに、その大きさがミクロンオーダーであるため光散乱が生じて透明性に大きな影響を与える。これまでの研究でPPシートを急冷条件下で製造すると、結晶化が抑制され、球晶サイズが小さくなることが報告されている。

しかし同様な急冷条件下であっても、Fig.1に示すように、実験室レベルでの静的冷却モデル(Fig.1右図)ではシート全体に均一に球晶が生成しているのに対して、工業的製造条件で得られた押出シート(Fig.1左図)では表面近傍に多くの球晶が偏って生成する現象が確認されている。この球晶の分布の違いは、押出成形の際にシートの表層にかかるせん断応力が結晶化になんらかの影響を与えているのではないかと考えられる。そこでシートの表層に流動性の良い樹脂や結晶化度が低い樹脂を用いた多層シートを作製し、これらを単層シートと比較、検討することによって多層シートによる更なる高透明化を検討した。

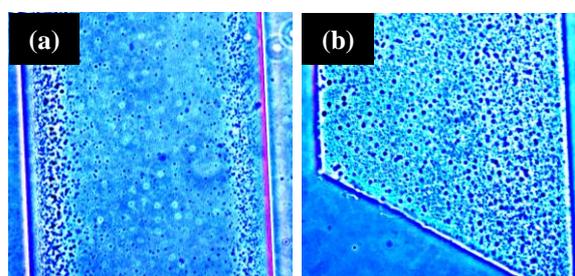


Fig.1 Micrographs obtained by phase-contrast microscopy of cross sections of (a) static quenching model and (b) extruded sheet

2. 実験

2.1 測定試料

本研究では出光興産株式会社より提供されたアイソタクチックポリプロピレン(iPP)を使用した。多層の製膜はフィードブロック部で積層したものを単層ダイでシート状に広げた後、ベルトプロセスにより18°Cで急冷した。PPシートのサンプル名と樹脂特性をTable 1に示す。Aは標準サンプル、Bは表層にかかるせん断応力を低減させるために流動性の良い樹脂を用いた、Cは表層の結晶化速度を低減するために立体規則性が低い樹脂を用いた。

Table 1 Molecular characteristics of PP samples

| Sheet Structure | Each layer thickness[μm] | MFR [g/10min] | mmmm[%] |
|-----------------|---------------------------------------|---------------|------------|
| A | 344 | 3 | 92.5 |
| B/A/B | 19/309/19 | 20/3/20 | 92/92.5/92 |
| C/A/C | 22/299/27 | 4.5/3/4.5 | 70/92.5/70 |

2.2 測定結果

Table 2に各サンプルの全へイズ、内部へイズ、外

Shota KURATANI, Toshiro YAMADA*:
Graduate School of Natural Science & Technology
Kanazawa Univ.,
Toshitaka KANAI: Idemitsu Kosan Co., Ltd
Akira FUNAKI: Idemitsu Kosan Co., Ltd
Tomoaki TAKEBE: Idemitsu Kosan Co., Ltd
*Kakuma-machi, Kanazawa, Isikawa, JAPAN 〒920-1192
Tel: 076-234-4802, Fax: 076-264-6257
E-mail: tyamada@t.kanazawa-u.ac.jp

部へイズを示した。全ての多層サンプルにおいて、単層サンプル A より全へイズが低いことが分かる。特に多層サンプル B/A/B は他と比較して内部へイズの値が低くなったことから多層の効果は主に内部に影響を及していると考えられる。

Table 2 Comparison of various PP samples haze

| Sheet Structure | Total haze[%] | Internal haze[%] | Outer haze[%] |
|-----------------|---------------|------------------|---------------|
| A | 14.0 | 13.5 | 0.5 |
| B/A/B | 8.3 | 7.6 | 0.7 |
| C/A/C | 12.2 | 11.7 | 0.5 |

3. 結果及び考察

球晶の数や大きさについて検討を行うために光散乱測定を行った。散乱強度測定の結果を Fig.2 にプロットし、最大散乱強度のピーク位置から算出した球晶サイズを Table 3 に示した。高流動性樹脂を表層に用いた多層サンプル B/A/B の球晶サイズが単層サンプル A より大きいにもかかわらず多層サンプルの散乱強度が低いのは、球晶の数が少ないからと考えられる。一方、低立体規則性樹脂を表層に用いた多層サンプル C/A/C は単層サンプル A とほぼ同じ強度であった。また、球晶サイズは、多層サンプルが単層サンプルより大きいことが分かる。

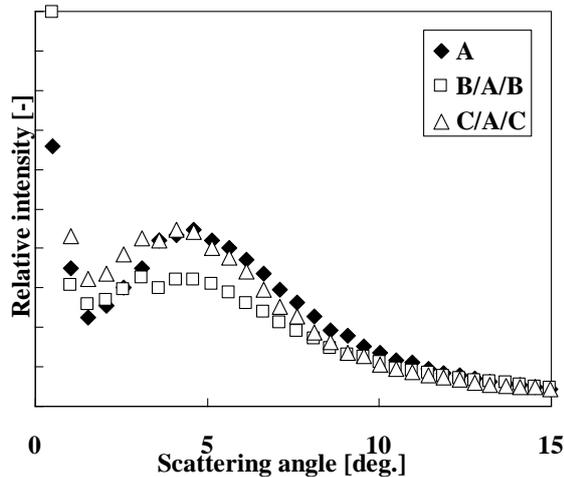


Fig.2 Relative intensity of light scattering

Table 3 Spherulite size of PP samples

| Sheet Structure | A | B/A/B | C/A/C |
|---------------------|-----|-------|-------|
| Spherulite size[μm] | 5.1 | 6.6 | 6.6 |

次に球晶の数についてより詳しく考察を行うために位相差顕微鏡によるシートの断面観察を行った。各サンプルの断面画像を Fig.3 に示した。断面画像においてごましお状に写っているのが球晶である。単層サンプルと比較して多層サンプルは表面近傍の球晶の数が少ないのが分かる。次いでシートを厚み方向に 10 分割し、各層での球晶の数を数え、球晶密度(球晶

数/測定面積)を求め Fig.4 に示した。I は冷却の際のベルト面側、X はロール面側である。Fig.4 から単層 A は球晶が表面近傍に偏って生成していることが分かる。但し最表層である I や X は冷却が強く効いているために球晶があまり生成せず、その内側の II や IX に多く生成している。ベルト面側とロール面側を比較すると、ロール面側は冷却が効いているため球晶の数が少ないことが分かる。また単層 A と多層 B/A/B, C/A/C を比較すると、内層 IV ~ VII ではあまり数に違いが見られないが、表層 II, IX の球晶の数が多層では極端に少なくなっていることが分かる。これらの表面近傍の球晶の減少は表層に高流動性樹脂を用いた多層サンプル B/A/B において顕著にみられる。このことから表層に高流動性樹脂を用いた多層シートは表面近傍のせん断応力が低減し、球晶の核生成を抑制していると考えられる。

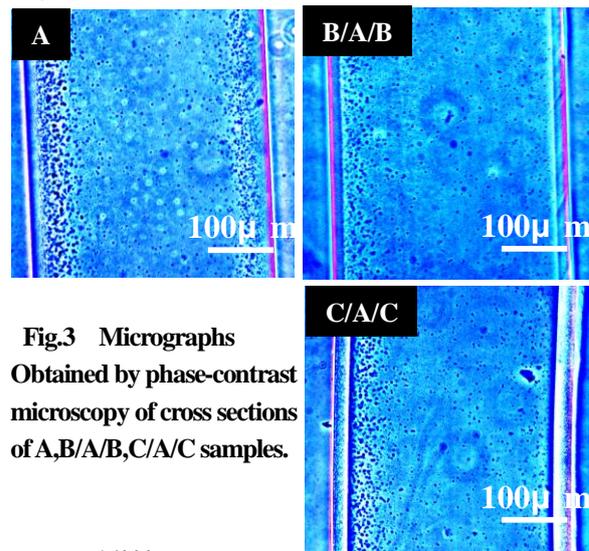


Fig.3 Micrographs
Obtained by phase-contrast microscopy of cross sections of A,B/A/B,C/A/C samples.

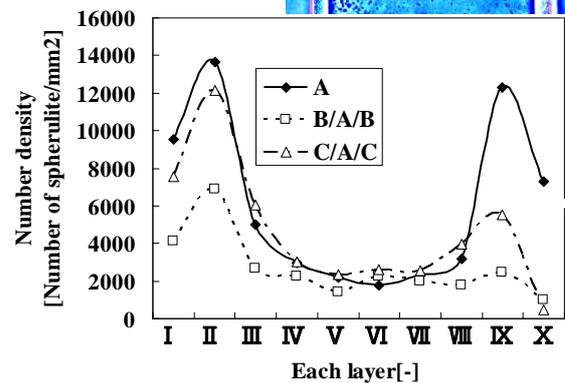


Fig.4 Distribution of spherulite

4. 結言

多層シートによる透明性向上の効果としては、表層に高流動性樹脂を用いることによって、押出成形の際にシートの表面にかかるせん断応力を低減させることが考えられる。これによって、せん断応力起因で起こる核生成を低減することができ、結果として球晶の数を減少できた。一方、球晶のサイズは若干大きくなったが、それ以上に球晶の数が減少したために透明性は飛躍的に向上した。