

ポリプロピレンフィルムの動的延伸挙動観察による 延伸機構の解明と延伸性評価

Evaluation of structure development and stretchability using visualization method during polypropylene stretching process

(金沢大) ○ (学) 山口秀明, (学) 松澤直樹, (正) 山田敏郎
(出光興産) (正) 金井俊孝, (賛) 武部智明

The structure development and stretchability of various kinds of polypropylenes during the stretching process were evaluated by using in-situ observation such as the light scattering, the birefringence and the small angle X-ray scattering. As samples of polypropylenes, molecular weight distribution and tacticity were changed. Furthermore very low tacticity polypropylene was added to the standard stretching polypropylene grade. It was found that there are three stretching regions existed during the uni-axial stretching process. In the first region, the stress increased with increasing stretching strain, but the spherulite was not broken up and the birefringence did not increase very much. In the second region, the spherulite was broken up and the birefringence increased with increasing strain ratio. In the third region, stretching stress increased gradually and the birefringence reached to the maximum value. From the experimental results, the structure development of various polypropylenes during the stretching process could be evaluated, and then the polymer with the good stretchability and film uniformity could be designed with the small amount of sample in a short time.

Key words : polypropylene, stretchability, in-situ observation

1. 緒言

現在、ポリプロピレン(PP)は最も代表的な汎用樹脂であり、また、そのフィルムは様々な用途として使われている。ポリプロピレンフィルムの生産工程では高速化、薄膜化が望まれる。また、実機での樹脂の二軸延伸性の予測が重要であるが、分子の設計、構造変化と延伸性の関係を把握できていないと、大量のサンプルと多くの時間、大型の設備を使用しテストを行うことが多かった。

そこで、本研究ではその解決策として、少量サンプルで迅速かつ低コストで延伸性を評価するために、一軸引張試験と同時に複屈折、または光散乱を「その場」で測定し、フィルムの構造変化と延伸性を評価することを目的とする。

2. 実験

2.1 試料

本研究では種々のアイソタクチック PP を使用した。樹脂特性を Table 1 に示す。

Hideaki YAMAGUCHI, Naoki MATUZAWA,
Toshiro YAMADA:
Graduate School of Natural Science & Technology
Kanazawa Univ.,
Toshitaka Kanai*, Tomoaki Takebe:
Research & Development Center Idemitsu Kosan Co., Ltd.
1-1 Anesaki-Kaigan, Ichihara, Chiba
〒299-0193, Japan
Tel: 0436-60-1831, Fax: 0436-60-1141
E-mail: toshitaka.kanai@si.idemitsu.co.jp

Table 1 Molecular characteristics of PP sample

sample	A	B	C	D	E	F	G
MFR [g/10min]	3.0	3.2	3.1	3.0	3.2	1.9	1000
Mn × 10 ⁻⁴	8.7	8.2	8.4	6.8	6.6	19.3	1.7
Mw × 10 ⁻⁴	37.7	31.8	37.7	35.6	36.9	43	3.1
Mw/Mn	4.3	3.9	4.5	5.3	5.6	2.2	1.8
mmmm/NMR [%]	90.0	97.7	88.7	90.5	89.7	45.0	45.0
Tm [K]	434	439	434	435	435	343	343

各試料をシート成形し、厚さをサンプルすべて 300 μm にそろえた。サンプル A を標準サンプルと位置づけ、立体規則性の異なるサンプル B, C, 分子量分布が広いサンプル D, E, 超低立体規則性 PP であるサンプル F と G を標準サンプル B にブレンドしたサンプルを用意した。なお、サンプル G は超立体規則性に加え他の樹脂に比べて分子量も極めて低い。サンプル F を 5%, 10% 添加したサンプル名称を H, I, サンプル G を 5%, 10% 添加したサンプル名称を J, K とした。

2.2 実験装置

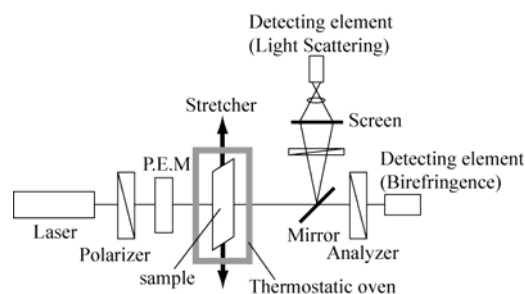


Fig. 1 Schematic diagram of experiment apparatus

本実験ではFig. 1に示す株式会社オーク製作所製オートレオメータを用いた。光弾性変調器を用いた複屈折測定系を一軸延伸機と組み合わせて、応力-ひずみ曲線と複屈折の情報を同時取得できる。また、光源に高強度のHe-Neレーザー光を用いて、スクリーンを取り付け、延伸過程での光散乱の情報を得られるように改良した。

フィルムを9mm×25mmの短冊状に切り、延伸グリップにはさんだ後140°Cの恒温槽内にセットし、5min予熱後、延伸速度1700%/minで延伸比9倍まで延伸をおこなった。散乱パターンは高次構造内の散乱体の光学異方性や配向を反映するHvパターンの評価で行い、延伸過程での散乱光の変化をビデオカメラにて撮影した。また、延伸後サンプルの小角X線散乱測定を結晶構造の解析のためにおこなった。

3. 結果と考察

3.1 樹脂性状の異なるポリプロピレンの延伸性評価

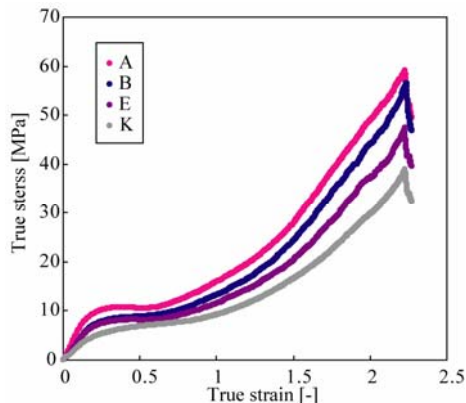


Fig. 2 Comparison of the stress strain curve.

Fig. 2に立体規則性、分子量分布の異なるサンプルと超低立体規則性成分ブレンドサンプルの応力-ひずみ曲線を示す。高立体規則性サンプルBが標準サンプルAより高い降伏応力を示す。高立体規則性の樹脂は結晶化する際に結晶配列し易く、結晶相を厚化させる。降伏応力は延伸温度における結晶化度に大きく依存するため、結晶相の厚化は降伏応力の増加を引き起こし、樹脂の延伸性を悪化させる。

分子量分布の広いサンプルEは、標準サンプルに比べて降伏応力には大きな差はないが、高延伸倍率での応力値が低い値を示す。これは、分子量分布を広げることによる低分子量成分を含む効果により応力が低下しているものと考えられる。

超低立体規則性成分ブレンドサンプルKでは、降伏応力の低下が顕著にみられる。サンプルAに超低立体規則性成分をブレンドすることは、相対的にサンプルAの割合を下げ、結晶化度を下げる。また、サンプルAにとって結晶化する際に添加成分が結晶化を阻害していることが考えられる。

3.2 延伸過程における構造変化の考察

測定で得たデータから応力-ひずみ曲線を3つの領域に分け、構造的な面から考察をおこなう。

また、Fig. 3にサンプルAの応力-ひずみ曲線および、光散乱、レターデーション、SAXSのデータ、構造変化のモデルを総合して表した図を示す。

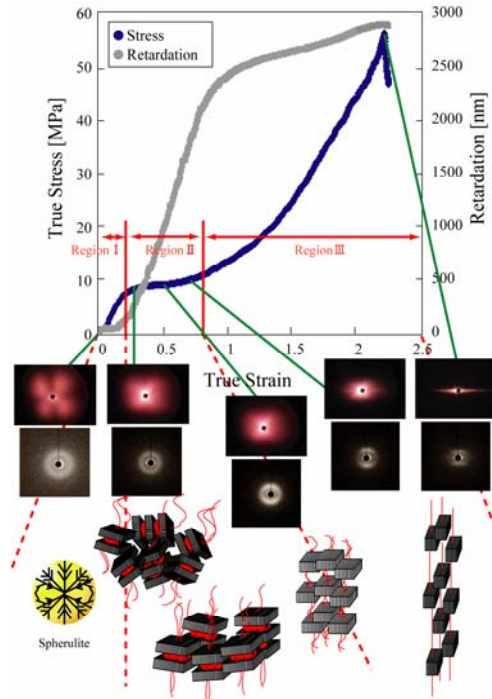


Fig. 3 Structure development of sample A.

領域Iでは、光散乱のクローバー状の散乱光も残っていることから球晶の崩壊は起こっておらず、球晶は応力を受け変形する。結晶構造が延伸により大きく変化しないため、レターデーションは大きく増加しない。

領域IIでは降伏点を越えると、光散乱像からも明確であるが、球晶が崩壊しはじめ、ラメラが延伸方向へ回転、配列することにより配向が大きく増加し、SAXS像からもラメラが配向していることが明確にわかる。

領域IIIではラメラ細分化され繊維構造へと変化していく。領域IIにおいてラメラが既に回転を起こしているため、ひずみ硬化領域では応力値は顕著に立ち上がるがレターデーションは緩やかに増加する。

4. 結言

一軸引張試験と同時に光散乱、複屈折をオンラインで観察し、応力-ひずみ曲線に対して構造論的な評価が可能となった。その結果、フィルムを高速成形する、あるいは超薄膜延伸する際、フィルムの厚み精度や、破断防止に関連する応力値の変化を評価することができた。また、少量のサンプルで、かつ迅速に延伸性を予測する技術を確立できた。