

# 各種ポリプロピレンの延伸過程中的高次構造観察と延伸性評価

## Superstructure development and stretchability during stretching process for various polypropylenes

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

In the polypropylene (PP) film production, high-speed production, thinner films and high performance films have been desired. Since the stretchability of PP film is much influenced by the superstructure of resin, it is important to understand the destructive behavior of lamellar crystal during the stretching. The stress in breaking lamellar crystal can be expressed with the yield stress, and is closely related to crystallinity. Therefore, it is considered that the stretchability of PP film is improved by controlling crystallinity.

In this study, the effect of the addition of very low tacticity PP to standard PP or high tacticity PP was studied through difference of stretchability and superstructure.

As a result, the yield stress decreased by adding very low tacticity PP to high tacticity PP. This behavior of yielding is considered difference in morphology.

*Key words:* polypropylene, stretchability, very low tacticity PP

### 1. 緒言

現在、ポリプロピレン(PP)は代表的な汎用樹脂であり、そのフィルムは様々な用途として使われている。PPフィルムの生産工程では高速化や薄膜化、高機能化が望まれる。本研究では、剛性、耐熱性には優れるが、フィルムの延伸が難しい立体規則性の高いPPに超低立体規則性成分を加えることによる効果を延伸性と高次構造の違いから検討した。

### 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。

Table 1 Molecular characteristics of PP samples

sample	A	B	C	L1	L2	L3	L4
$M_w \times 10^{-4}$	37.7	31.8	33.7	43.0	4.5	7.0	11.0
$M_w/M_n$	4.3	3.9	4.5	2.2	2.0	2.0	2.0
$m/m/m/m/NMR$ [%]	90.0	97.7	88.7	-	-	-	-

各試料をシート成形し、厚さをサンプルすべて300 $\mu$ mにそろえた。サンプルAを標準サンプルと位置づけ、高立体規則性サンプルB、立体規則性の低

Hideaki YAMAGUCHI, Toshiro YAMADA:  
Graduate School of Natural Science & Technology  
Kanazawa Univ.,

Toshitaka KANAI\*, Tomoaki TAKEBE:  
Performance Materials Laboratories Idemitsu Kosan Co.,  
1-1 Anegasaki-Kaigan, Ichihara, Chiba, JAPAN  
〒299-0193

Tel: 0436-60-1831, Fax: 0436-60-1141

E-mail: toshitaka.kanai@si.idemitsu.co.jp

いサンプルC、超低立体規則性PPサンプルL1、L2、L3、L4を用意した。L2、L3、L4はA、B、C、L1に比べて分子量も小さい。標準サンプルAにL1とL2をそれぞれ5%、10%添加したサンプルをL1-5、L1-10とL2-5、L2-10とした。また、高立体規則性サンプルBにL3とL4をそれぞれ5%、10%添加したサンプルをL3-5、L3-10とL4-5、L4-10とした。

#### 2.2 測定

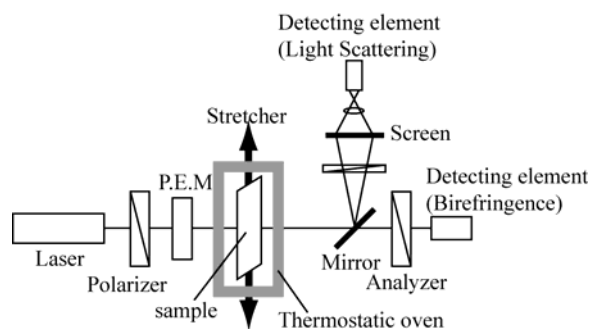


Fig. 1 Schematic diagram of experiment apparatus

本実験ではFig. 1に示す(株)オーク製作所製オプトレオメータを用いた。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、延伸過程中的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、延伸グリッパにはさんだ後140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H<sub>v</sub>パターンの

評価でおこなった．また，延伸後サンプルの小角 X 線散乱測定(SAXS)を結晶構造の解析のためにおこなった．さらに，融点やピーク面積  $H$  を求めるため，示差走査熱量測定(DSC)をおこなった．

### 3. 結果と考察

#### 3.1 樹脂性状の異なる PP の延伸性評価

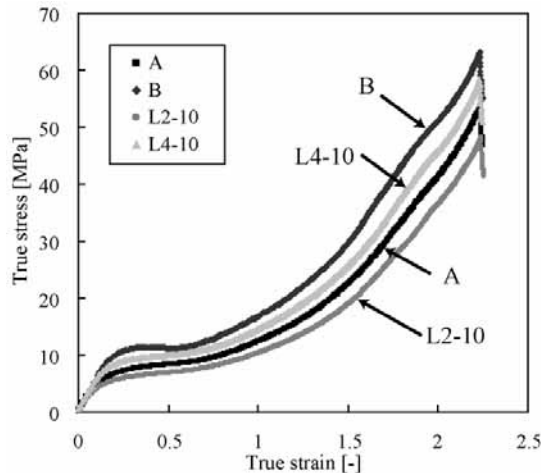


Fig. 2 Comparison of the stress-strain curve

Fig. 2 に立体規則性の異なるサンプル，超低立体規則性成分添加サンプルの応力 - 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．これは高立体規則性の樹脂は結晶化する際に結晶配列しやすく，結晶相が厚いため，降伏応力も高くなり延伸性が低いと考えられる．

標準サンプル A に L2 を 10% 添加した L2-10 は A より降伏応力が低下していることがわかる．また，高立体規則性サンプル B に L4 を 10% 添加した L4-10 も B より降伏応力が低下している．これらから，超低立体規則性 PP を添加することにより降伏応力が低下し，延伸性が改善されていると考えられる．

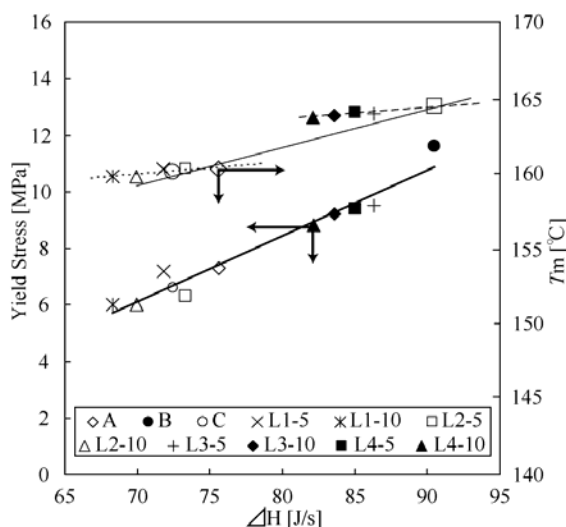


Fig. 3 Relationship between yield stress,  $T_m$  and  $H$

Fig. 3 に降伏応力，融点と延伸温度 140 以上の  $H$  のプロットを示す．  $H$  が大きいサンプルほど降伏応力が高い傾向がある．バラつきがあるのは分子量の違いによるものだと考えられる．また，超低立体規則性 PP 添加サンプルは降伏応力とともに  $H$  も低下するが，融点はほぼ一定の値である．これにより超低立体規則性 PP を添加することにより一定の融点を維持したまま延伸性が改善されたと考えられる．

#### 3.2 樹脂性状の異なる PP の高次構造

Fig. 3 より，高立体規則性サンプル B，標準サンプル A，立体規則性の低いサンプル C の順に融点と  $H$  が低くなっていることがわかる．よって，立体規則性が低いほど結晶相が薄いことが考えられる．したがって，立体規則性が低いことによる降伏応力の低下は結晶相が薄くなることによるものと考えられる．

一方，超低立体規則性 PP 添加サンプルでは，融点はほぼ一定であり結晶相の厚みが変化していないにもかかわらず降伏応力が低下している．また，  $H$  が低下し，SAXS の長周期の値が増加していることから超低立体規則性 PP を添加することによって非晶相が厚くなっていると考えられる．したがって，Fig. 4 のような超低立体規則性 PP の添加による構造変化のモデルを考えることができる．すなわち，超低立体規則性 PP が標準サンプル A または高立体規則性サンプル B の非晶相に混ざりこみ，非晶相の厚みを増加させている．融点の低い超低立体規則性 PP が延伸温度で融解することによって結晶化度を下げ，可塑剤として作用することによって降伏応力を低下させている可能性がある．

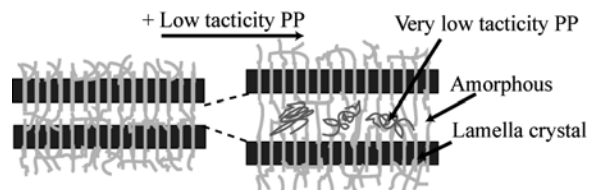


Fig. 4 Effect of adding very low tacticity PP

### 4. 結言

高立体規則性 PP に超低立体規則性 PP を添加することによって一定の融点を保ったまま延伸性が改善されることがわかった．これは超低立体規則性 PP の非晶相への融解などのモルフォロジーの違いによるものだと考えられる．この結果から，超低立体規則性 PP の添加によりフィルム的高速生産化，薄膜化，延伸が難しい PP の延伸性の向上が期待できると考えられる．