

Highly Transparent Polypropylene sheet controlled by blending Linear Low Density Polyethylene

(金沢大院) ○ (学) 中坪壮拳, (正) 山田敏郎

(出光興産株) (正) 金井俊孝, (正) 船木章 (出光ユニテック株) (正) 近藤要

Polypropylene (PP) has a good processability and excellent physical properties with reasonable cost. Therefore, it is widely used in our daily life and industrial area. However, the PP is a crystalline resin, so it is difficult to obtain a good transparency. While, a high transparency is necessary for the packaging of goods. To improve the transparency of the PP sheet, the number of spherulites in the sheet has to be reduced. From our previous research, it was found that the number of spherulites in the sheet was suppressed by blending metallocene catalyzed linear low density polyethylene (L-LDPE), which has the same refractive index as PP matrix. The purpose of our research was to analyze the influence of the addition of L-LDPE to PP on the sheet transparency. Therefore, the cross section of each sample sheet was observed by phase-contrast microscopy and light scattering. As a result, the number of generated spherulites for PP/LLDPE blends was reduced as compared to PP.

Keywords: Polypropylene, High transparency, Number of spherulites, L-LDPE

1. 緒言

ポリプロピレン (以下PP) は結晶性樹脂であるため白濁しやすく、化粧品のパッケージのように高透明性を求められる製品への使用は制限されてきた。中でもPPシート内に発生する球晶の存在は透明性に大きく影響を与えることが研究されており、高い透明性の実現のためには球晶の数、サイズを制御することが必要不可欠となっている。最近の我々の研究ではPPに第三成分としてメタロセン触媒系の直鎖状低密度ポリエチレン (以下L-LDPE) を添加することにより球晶の生成を抑制し、透明性が向上することが明らかとなった¹⁾。しかし、L-LDPEが核成長速度、核生成速度のいずれに影響を与えているのかは未だ解明されていない。そこで本研究では、試料の冷却方法を徐冷と急冷条件の2パターンに分け、球晶生成の違いを位相差顕微鏡を用いて観察し、L-LDPE添加による透明性発現機構を検討するとともに、第三成分添加における透明性向上のメカニズムの解明を目的とした。

2. 実験

2.1 測定サンプル

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 PP と密度が近似で MFR の異なる L-LDPE を使用した。製膜はシングルプロセスを用いて行い、18°Cで急冷した。本実験で使用した原料を Table1 に示す。なお、試料の厚みはいずれも約 300 μm とした。また、PP 原料に L-LDPE を添加して製膜したものを実験の試料とし、それらの添加率と内部へイズの値を Table2 に示す。なお、A が比較対象として PP 単独系となっており、B-1、B-2 がそれぞれ L-LDPE1 を 5、10wt% 添加した試料、また C は L-LDPE2 を 10wt% 添加した試料である。

Table 1 The property of PP and L-LDPE samples

Resin	MFR(g/10min)	ρ (kg/m ³)
PP	3.5	905
L-LDPE1	3.5	905
L-LDPE2	10.5	906

Table 2 The haze data of blended samples

sample	Blending ratio	Internal haze (%)
A	PP=100	5.83
B-1	PP/L-LDPE1=95/5	2.91
B-2	PP/L-LDPE1=90/10	2.41
C	PP/L-LDPE2=90/10	19.4

2.2 徐冷条件下での等温結晶化実験

試料の断面を厚さ約 30 μm で切削し、スライドガラスとカバーガラスで挟んだ。その試料を METTLER/TOLEDO 社製のホットステージを用いて昇温速度 20°C/分にて 180°C、30 分間熱した。その後 20°C/分で降温し、130°C 等温で結晶化の様子を 1 分毎に観察した。観察は NIKON 社製の位相差顕微鏡を用いて行った。撮影した画像から目視で球晶の数とサイズを測定した。なお、球晶数は実際の断面積で割っ

Masataka NAKATSUBO, Toshiro YAMADA:
Graduate School of Natural Science & Technology
Kanazawa Univ.,
Toshitaka KANAI*, Akira FUNAKI:
Idemitsu Kosan Co., Ltd
Kaname KONDO: Idemitsu Unitech Co., Ltd
*1-1 Anesaki-Kaigan, Ichihara, Chiba, JAPAN 〒299-0193
Tel: 0436-60-1831, Fax: 0436-60-1141
E-mail: toshitaka.kanai@si.idemitsu.co.jp

た球晶数密度[mm⁻²]として表記した。

2.3 急冷実験

試料を 20mm×10mm に切り、両側をカバーガラスで挟んだ。その試料を ADVANTEC 社製の送風定温乾燥機を用いて 200℃で 30分加熱させ十分溶解させた。溶解した試料を 0℃及び 20℃の水が入ったビーカーに直ちに入れ、急冷を行った。その後、急冷した試料の断面を厚さ 30 μm で切削し、位相差顕微鏡を用いて、接眼レンズ 10 倍、対物レンズ 20 倍にて断面観察を行った。そして球晶数を測定した。

3. 結果及び考察

等温結晶化実験による結晶化時間と球晶数及び球晶サイズとの関係をそれぞれ Fig.1 と Fig.2 に示す。Fig.1 から C 以外は L-LDPE を添加しても球晶数がほとんど変化しないことが分かる。つまり徐冷条件では L-LDPE を添加しても球晶生成速度は変化しないことが言える。C に関しては添加した L-LDPE2 の流動性が高いことから、分子の動きが活発であり、結晶化しやすく球晶が生成されやすいと考えられ、透明性も非常に悪い。次に球晶サイズについてであるが、Fig.2 のプロットの傾きがどの試料も同じであることから、球晶成長速度が同じであることが言え、L-LDPE の添加は球晶成長速度には影響を及ぼさないことが分かった。次に急冷実験における各試料の断面画像を Fig.3 に示す。また各試料の他に 3 種類

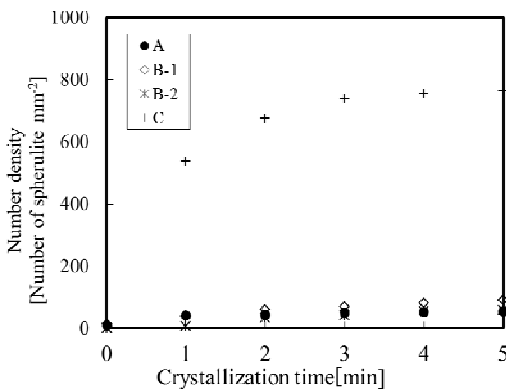


Fig.1 Relationship with crystallization time and number density (Slow cooling)

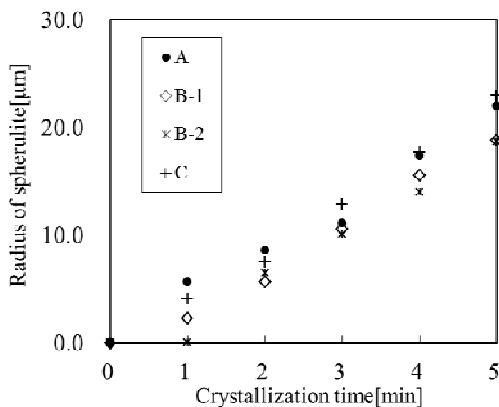


Fig.2 Relationship with crystallization time and radius of spherulites (Slow cooling)

の密度近似の L-LDPE を 10wt% 添加したものの球晶数と内部ヘイズとの関係を Fig.4 に示す。試料 C は画像からはややわかりにくいですが、流動性が高いため球晶生成が促進され、多くの球晶が層状に重なり合っている。またこれらのデータから、B の方が A に比べて生成される球晶数が少ないことが分かる。特に L-LDPE2 を 10wt% 添加した B-2 の球晶数は A と比較して約 25% 程度と極めて少なくなった。球晶数が少なくなる傾向は他サンプルでも現れており、PP と密度が近似な L-LDPE の添加による球晶生成の抑制効果が発現したと考えられる。また B-1 に比べて B-2 の方が球晶数が少ないことから L-LDPE の添加量を増加させることでより抑制効果が増すということが分かった。また内部ヘイズのデータとも概ね相関があることから、L-LDPE の添加は球晶生成を抑制して、透明性を向上させることが分かった。これらのことを総括すると、密度が PP に近い L-LDPE の添加は球晶成長速度に影響を及ぼさず、球晶の生成速度を低下させる。従って、球晶の核生成速度に影響を与えていると推察できる。

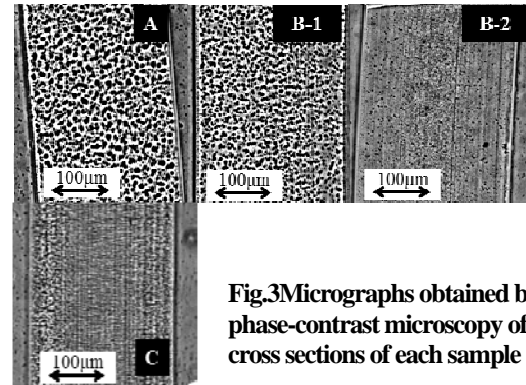


Fig.3 Micrographs obtained by phase-contrast microscopy of cross sections of each sample

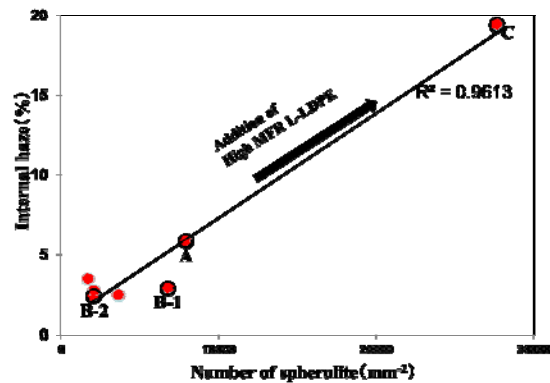


Fig.4 Relation of internal haze and number of density (Rapid cooling)

4. 結論

メタロセン系 L-LDPE の添加は PP マトリックス中での核生成速度を低下させ、球晶の生成を抑制、阻害し透明性を向上させた。また L-LDPE の添加は球晶成長速度に影響を及ぼさない。

参考文献

1) 船木章, ポリプロピレンシート of 透明性発現機構に関する研究 (2011)