

常温延伸下における アイソタクチックポリプロピレンフィルムの分子配向挙動

吉田真吾^{*1}・河村幸伸^{*2}・新田晃平^{*2}

1. 緒言

アイソタクチックポリプロピレン (iPP) は耐熱性、ガスバリア性、耐薬品性に優れており、包装や産業資材に幅広く用いられている。iPPは α 晶、 β 晶、 γ 晶といった様々な結晶形態を取り得るが、熔融状態から急冷することにより、結晶化に必要な分子運動が阻害されるため、結晶と非晶の中間状態のメソフェーズと呼ばれる構造をとる¹⁾。メソ構造を持つiPPフィルムは透明で、 α 晶を有するiPPフィルムよりも柔らかく、その機械的性質は α 晶を有するiPPフィルムの高温時のそれと類似していると考えられる²⁾。

また、iPPはインフレーション法やテンター法などにより、高温で高速延伸されることで、二軸延伸フィルムとして製造されている^{3)~7)}。粘弾性的な見地からすると、高温、高速という条件ではiPPは固相状態にあり、メソ構造を有するiPPの常温延伸の様子を観察することで、高温延伸時のフィルム変形の知見を得ることができると考えられる。

iPPフィルムの延伸時の変形メカニズムについては数多く研究されている^{8),9)}が、延伸中の挙動についての研究はあまり行われていない。本報告では、メソ構造を持つiPPフィルムの一軸延伸中又は二軸延伸中の複屈折変化を*in-situ*で測定する手法について検討した結果を概説する。さらに延伸によりフィルムに与えられた局所的なひずみ状態や分子配向についても調査した結果も併せて報告する。

2. 実験方法

2.1 材料

本研究では、立体規則性の度合いを示すメソペンダッド分率が98%で立体規則性の高いアイソタクチックポリプロピレン (iPP: $M_w = 380,000$, $M_w/M_n = 4.9$) を試料として用いた。iPPペレットを230°C、15 MPaで5分間溶融

プレスした後、すぐに0°Cの氷浴中に浸漬することで球晶を形成しない厚さ約80 μ mのフィルムを作製した。得られたiPPフィルムの広角X線を測定した結果(図1)、 2θ が14.5°と21.5°にブロードなピークが見られた¹⁰⁾ことから、メソ構造を有することが確認された。また、比重測定により体積結晶度は約45 vol%であることが分かった。

2.2 延伸装置

延伸には二軸延伸機(カトーテック(株)製)を用い、一軸延伸、幅固定一軸延伸、等二軸延伸(X軸及びY軸に同時に等速で延伸)を行った。初期サンプルサイズは最大50×50 mm(有効面積30×30 mm)であり、センターストレッチ方式でチャックが駆動する。そのためサンプルの中央は延伸中不変である。延伸速度3 mm/min、延伸温度20°C、ひずみ2.7まで延伸した。

2.3 配向測定

延伸中の分子配向挙動を調査するため、二軸延伸機に光学機器を組み込んだ。図2にフィルム全体の配向を定性的に観察するための装置の概略図を示す。フィルムの上下にクロスニコルの状態で配置された偏光板を通じてバックライトからの透過光をビデオカメラで撮影することで、*in-situ*観察が可能となる。図3はフィルム中央部の配向を定

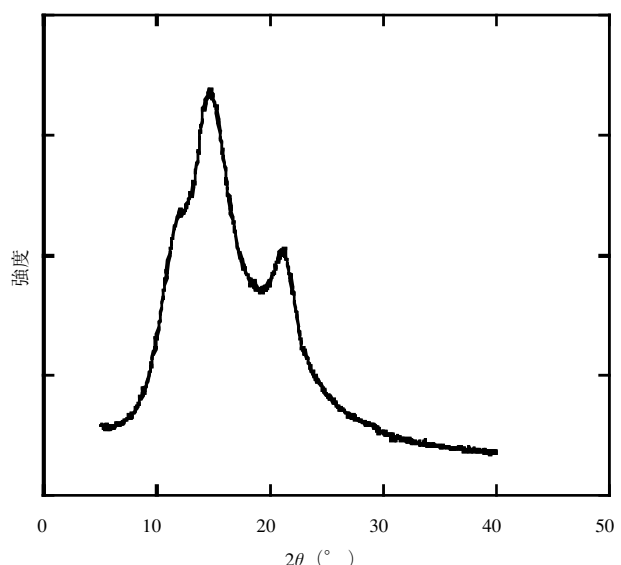


図1 作製したiPPフィルムの広角X線プロファイル

^{*1} Yoshida, Shingo
住友ベークライト(株) 神戸基礎研究所
神戸市西区室谷 1-1-5 (〒651-2241)

^{*2} Kawamura, Takanobu/Nitta, Koh-hei
金沢大学大学院自然科学研究科
金沢市角間町 (〒920-1192)
2010.5.28 受理

量的に測定する装置の概略図である。光源には波長 632 nm のヘリウムネオンレーザーを使用した。フィルムの上下に対向して設置された偏光板の間に 1/4 波長板を配置し、延伸とともに下側の偏光板を一定速度で回転させる。下の偏光板を透過した光の強度を測定することで、フィルムに異方性が生じると偏光板の回転周期と光強度の周期にズレが生じるため、式(1)により複屈折が算出できる。

$$\Delta n = \frac{\omega(t_{\text{light}} - t_{\text{plate}})\lambda}{2\pi d} \quad (1)$$

ここで、 ω は偏光板の回転速度、 t_{light} は光強度の周期、 t_{plate} は偏光板の周期、 λ は波長 (632 nm)、 d はサンプル厚みを示している。

また、延伸前フィルムの面内に $\phi 2$ mm の印を付け、所定倍率まで延伸した後に印を付けた箇所の形状・厚み・位相差をオフラインで測定した。形状については、印を付けた箇所の長軸と短軸を測長した。厚みはデジタルマイクロメーターにて、位相差は Berek コンペンセーターを備え付けた偏光顕微鏡にて計測した。これにより、フィルムに与えられたひずみと、生じた配向（複屈折）について詳細に調査した。

3. 一軸及び二軸延伸下での分子配向状態の観察

図 4(a)～(c)にひずみ 2.7 まで延伸した後のフィルム全体の配向状態を示す。一軸延伸ではフィルム内部の 1ヶ所からネッキングが開始し、ひずみの増大とともにフィルム全体に伝播する様子が観察された。また、一旦ネッキング

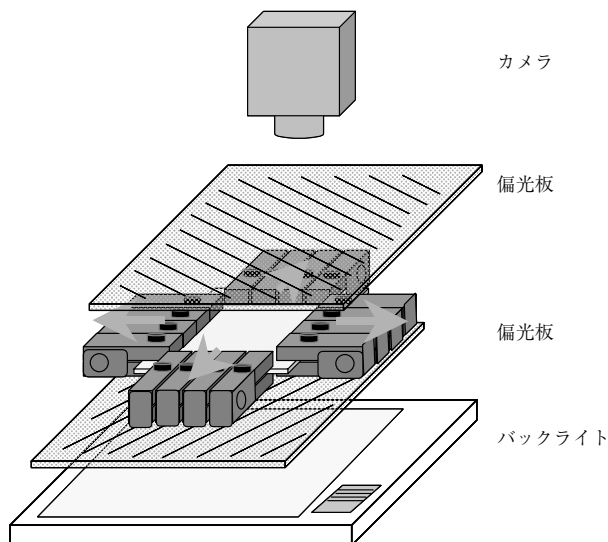


図 2 配向状態の *in-situ* 観察時の装置配置図

が伝播した箇所については呈色の程度がほとんど変化がなかったことから、一旦伝播した箇所の厚みや配向はほとんど変化していないと思われる。それに対し、幅固定一軸延伸及び等二軸延伸ではフィルムの端部からネッキングが開始するが、ひずみの増大とともにその他の箇所からもネッキングが生じる様子が観察された。特に等二軸延伸では、応力は二軸方向ともほぼ同じであるにも関わらず、ネッキングは二軸方向に同時に伝播しなかった。すなわち先ず一軸方向にネッキングした後、もう一方の軸方向にネッキングする様子が観察された。一旦一軸方向に配向するためクロスニコル下では呈色するが、途中から更にもう一方の軸にネッキングされる箇所が生じるため、その部分は配向が打ち消しあい、呈色の程度が小さくなる様子が観察された。その結果、等二軸延伸のフィルムには一軸に延伸された箇所、二軸に延伸された箇所、延伸されていない箇所が混在し、モザイクブロック的に配向が生じていることが分かった。

4. 一軸及び二軸延伸下での複屈折

図 5(a)～(c)に各種延伸方式における応力-ひずみ曲線

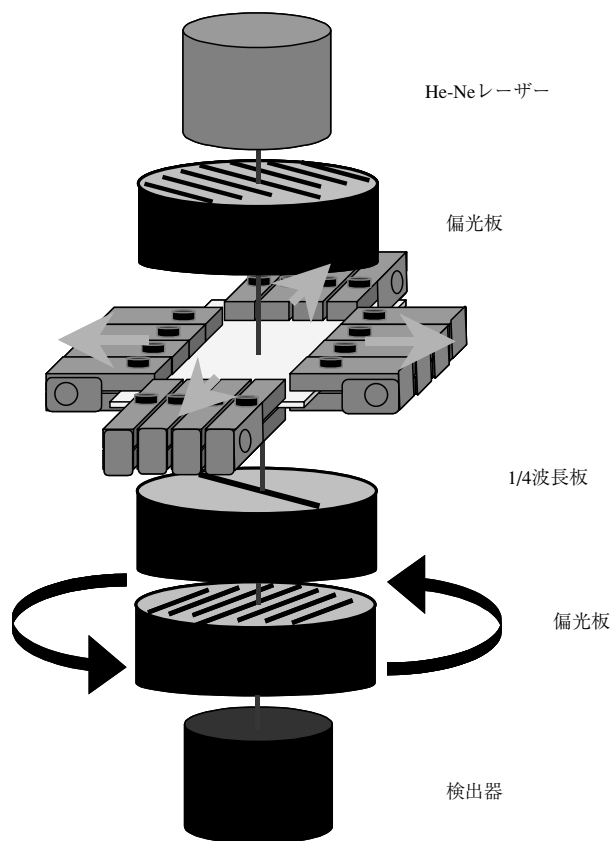


図 3 複屈折の *in-situ* 測定時の装置配置図



図 4 各延伸様式における試験片の配向状態
(a) 一軸延伸, (b) 幅固定一軸延伸, (c) 等二軸延伸

と *in-situ* で測定した複屈折を示す。どの延伸様式でもひずみが 0.1~0.3 でネッキングの開始を意味する降伏を示し、その後の応力はほぼ一定値を示した。一軸延伸では測定箇所にネッキング域が到達するまでは、複屈折はほぼゼロであったが、一旦到達すると急激に増加し、その後はほとんど変化がなかった。幅固定一軸延伸でも同様に、測定箇所にネッキング域が到達すると複屈折が急激に増加し、その後はほぼ一定値を示した。一軸延伸、幅固定一軸延伸とも最終的に到達した複屈折はほぼ同じであった。一方、等二軸延伸では一旦複屈折は増加したが、その後減少に転じた。この結果は図 4(c) で観察されたように、等二軸延伸であってもネッキングは一旦一軸方向に伝播した後、もう一方方向に伝播する現象に対応しているものと思われる。

図 6 は延伸後のフィルムをオフライン測定することで、X 方向及び Y 方向に生じた局所的なひずみの分布を示し

たものである。一軸延伸では幅方向の変形が自由なため、X 方向に伸ばされると、Y 方向はポアソン収縮によるネッキングによりマイナスのひずみとなる。幅固定一軸延伸では、Y 方向にはひずみが生じないことを確認できた。等二軸延伸では、延伸初期は X 方向か Y 方向のいずれかが優先してひずむ傾向が大きく、両方向に同じだけひずんでいる箇所がほとんど存在しないことが分かった。そのままその方向にネッキング伝播によりひずみが大きくなる箇所もあれば、途中でもう一方の方向に伸ばされる箇所も存在することが分かった。これは、図 5(c) の *in-situ* 複屈折測定の結果を支持するものと思われる。

図 7 は延伸後のフィルムをオフライン測定することで、局所的なひずみと複屈折の関係を示したものである。一軸延伸と幅固定一軸延伸については、ひずみの大きさに比例して複屈折も増加した。一方、等二軸延伸では延伸初期は

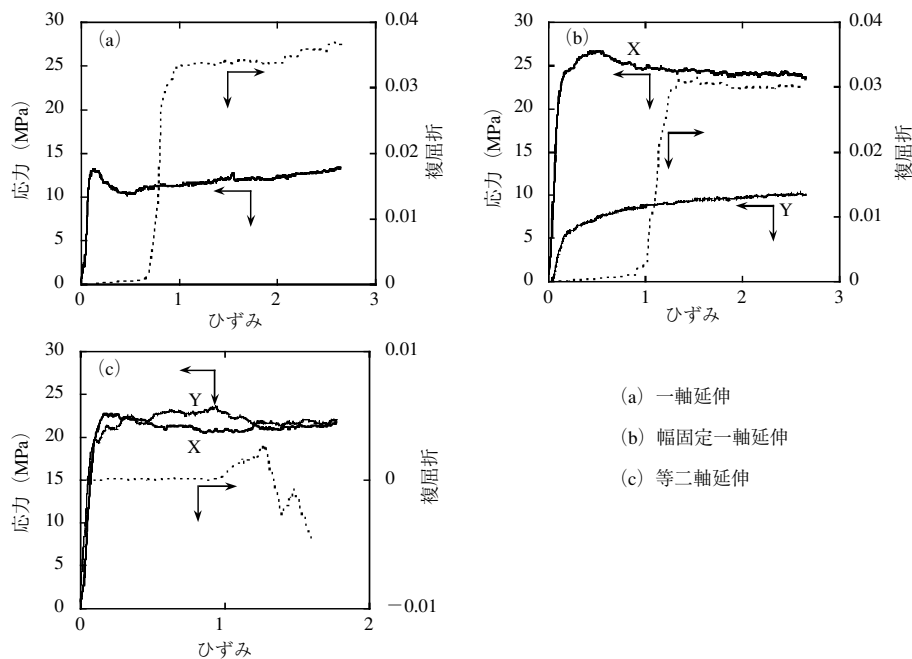


図 5 応力-ひずみ曲線と *in-situ* 複屈折測定結果

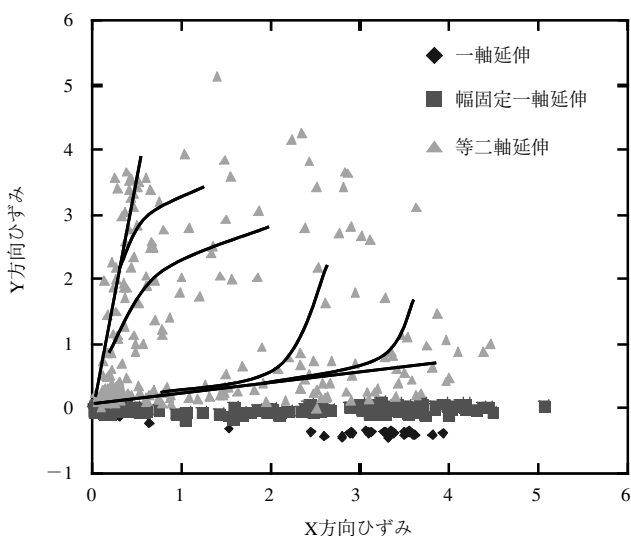


図 6 フィルムが受けたひずみの分布

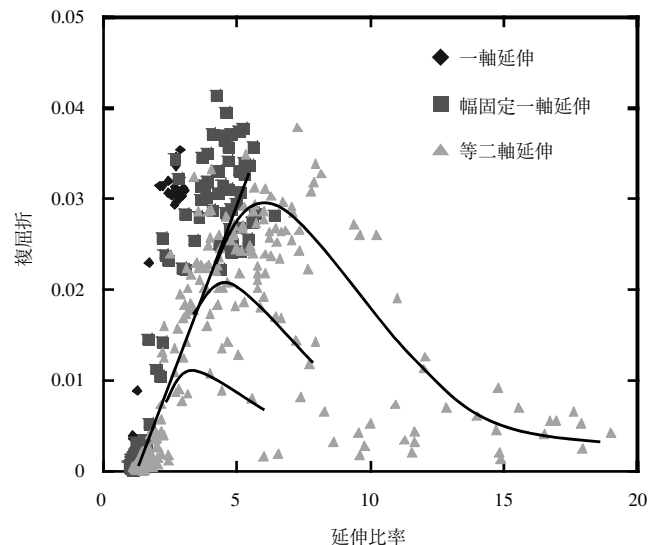


図 7 フィルムが受けたひずみと複屈折の関係

幅固定一軸延伸と同じ軌跡を辿るが、途中から減少する傾向が認められた。ひずみ2~3の比較的早い段階で減少に転じる箇所もあれば、ひずみ5という幅固定一軸延伸における最大ひずみ近くにまでひずんだ後に減少に転じるものもあった。等二軸延伸におけるこのような傾向は、図4~6の結果を支持するものである。

5. ま と め

フィルム延伸時の配向挙動を *in-situ* で観測するための装置を組み立て、メソ構造を持つ iPP フィルムを常温で一軸又は二軸に延伸した。

①どの延伸様式でも、降伏点を越えてからネッキングが発生し、延伸とともに応力がほぼ一定のままネッキングが伝播していく様子が観察された。

②特に等二軸延伸では、ネッキングは二軸方向に同時には伝播しなかった。その結果、延伸後のフィルムはモザイクブロック的な配向を生じていることが分かった。

参 考 文 献

- 1) Greblowcz, J., Lau, I. F. and Wunderlich, B. : *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, **71**, 19 (1984)
- 2) Nitta, K. and Odaka, K. : *Polymer*, **50**, 4080 (2009)
- 3) Matsubara, H. : *Plastics*, **33**, 89 (1982)
- 4) Kuga, M. : *Plast. Age*, **8**, 99 (1977)
- 5) Kuga, M. : *Plast. Age*, **5**, 95 (1977)
- 6) Matsumoto, K. Sato, K. Ishii, K. and Imamura, R. : *J. Soc. Fiber Sci. Tech., Japan*, **26**, 537 (1970)
- 7) Bakker, M. : *The Wiley Encyclopedia of packaging Technology*, (1986), John Wiley and Sons
- 8) Sweeney, J., Collins, T. L. D., Coates, P. D. and Duckett, R. A. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **72**, 563 (1999)
- 9) Sweeney, J., Collins, T. L. D., Coates, P. D. and Ward, I. M. : *Polymer*, **38**, 5991 (1997)
- 10) Alberola, N., Fugier, M., Petit, D. and Fillon, B. : *J. Mater. Sci.*, **30**, 1187 (1995)

賛助会員の皆様へ 「製品・技術紹介」へご投稿下さい

「成形加工」誌には、「製品・技術紹介」のコーナーを設けています。

「製品・技術紹介」はプラスチック成形加工学会の賛助会員が自社の製品・技術を広く会員にアピールするための記事で、詳細は以下のとおりです。

1. 賛助会員企業の開発した装置・機械・材料等、各種製品と技術を資料・図表・写真等により紹介するもの。
2. 賛助会員企業に属する個人（または複数名）の記名入り記事とし、長さは刷上がり1頁とする（図表を含み2300字程度、原稿1頁当たり26字×27行=702文字で作成）。
3. **掲載料は無料**（ただしカラー印刷の場合は実費負担）。

この「製品・技術紹介」への投稿を、是非ご検討下さい。

「製品・技術紹介」は、投稿順（抜閲後）に随時掲載しております。記事のスタイル、内容等につきましてはすでに掲載されている幾つかの記事をご参照下さい。

「成形加工」編集委員長 梶原稔尚