

平成 22 年 3 月 23 日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2007～2008

課題番号：19750179

研究課題名（和文） 高分子フィルムの逐次二軸変形過程における分子配向挙動の解明

研究課題名（英文） Molecular orientation behavior of polypropylene films under biaxial deformation

研究代表者

河村 幸伸（Kawamura Takanobu）

金沢大学・自然システム学系・助教

研究者番号：20377401

研究成果の概要：

本研究では自作の測定装置を用いて二軸延伸過程における複屈折測定法を確立した。二軸延伸過程の複屈折測定により以下のことがわかった。

- ・ aPP は等二軸、逐次二軸延伸過程において弾性的に変形し、最終的な配向状態は見かけ上等しくなることがわかった。

- ・ iPP は 150 下における等二軸、逐次二軸延伸過程において塑性的に変形し、最終的な配向状態は大きく異なることがわかった。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,100,000	0	2,100,000
2008 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	390,000	3,790,000

研究分野：高分子物性・構造

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：高分子材料物性

1. 研究開始当初の背景

包装用やレジ袋等に用いられていた高分子フィルムは、コンデンサ用絶縁膜やガスバリア膜等のより高性能、高機能な用途へと発展してきている。現在のフィルム材料の問題点は、製膜時の材料の延伸特性の制御が困難であり、フィルムの厚み方向のムラや縦方向と横方向の力学バランスの設計が困難である点が挙げられる。特にフィルム厚みのムラを小さくすることで均質なフィルムが作製

でき、高容量コンデンサ用絶縁膜等への応用などさらなる用途拡大が期待されている。一般的にフィルム材料は、逐次もしくは同時二軸延伸工程を経て製造されているが、厚みムラはこの延伸工程における延伸ムラに起因している。したがって、この延伸工程における材料の力学特性に高分子鎖の配向等の構造論的な解釈が与えられると、均一な延伸を可能とする材料設計が可能となる。しかしながら、延伸フィルム成形において、延伸下に

おける変形挙動の構造論的な知見はほとんど得られておらず、フィルムの高性能化や高機能化は試行錯誤にたよって行われているのが現状である。

2. 研究の目的

逐次二軸延伸過程中における高分子鎖の配向挙動を応力と同時にリアルタイムで測定する手法を確立することを目的とする。

3. 研究の方法

二軸延伸下における配向挙動の評価の重要性が指摘されながらも現在に至るまで達成されていないのは、二つの技術的な障害によるものであった。一つは、配向特性のその場観察法の確立であり、もう一つは、逐次二軸延伸機の光学ラインへの応用である。そこで本研究では、光学ラインへの応用が可能なパンタグラフ方式の逐次二軸試験機を製作し、試料中央部が常に同じ空間位置に固定されるように工夫した。さらに、光学測定として最も単純な光学系で組まれる複屈折測定装置を自作し、延伸過程中に応力-ひずみ曲線と同時に複屈折測定が行えるようにした。

試料としては、一般的に均一な変形を行うといわれているゴム試料と不均一な変形をするプラスチック試料を用いた。両試料とも、立体規則性の異なるポリプロピレンを用い、結晶含量以外の試料の光学特性の差がないようにした。

4. 研究成果

(1) 試料

本研究では、二軸延伸下における変形挙動を比較するため、結晶性の大きく異なる2種のポリプロピレン材料を試料として用いた。まず、高結晶性材料として、日本ポリプロ株式会社製イソタクチックポリプロピレン(iPP)を試料として用いた。一般にiPPは折りたたみ構造を有する結晶領域と鎖がランダムな非晶領域が積層したラメラ構造を形成している。一方、低結晶性材料として、出光興産株式会社より提供された低立体規則性エラストマー(aPP)を用いた。この材料は部分的に存在する規則性の高い領域が微結晶を形成し、この微結晶が架橋点として働くことで、常温でゴム弾性を示すゴム系の材料である。用いた試料の分子量を表2.1に示す。

Table 2.1 Characteristics of samples

Sample	$M_w \times 10^5$	M_w/M_n
iPP	3.8	4.9
aPP	4.3	2.2

iPP フィルムの調製 一般に iPP は熔融状態から固化させることで球晶構造を形成するが、結晶性が低く球晶構造を形成しない aPP

と比較するために、230 で溶融プレスさせた後 0 の冷水で急冷固化させることで球晶構造のない厚さ約 200 \cdot m のフィルムを作製した。さらに作製したフィルムを高温下での延伸中の結晶化の進行を防ぐため、150 で3時間熱処理させた。作製した iPP フィルムを偏光顕微鏡で観察することで、球晶構造がないことを確認した。

aPP フィルムの調製 ペレット状の aPP をテフロン板ではさみ、180 で溶融プレスさせた後室温下で十分徐冷することで、厚さ約 300 \cdot m のフィルムを作製した。

(2) 実験装置の組み立て

二軸延伸装置の設計

二軸引張試験機は、X, Y 軸両方向の変位量およびチャック間速度が独立制御でき、様々な変形モードでの延伸が可能であるような二軸延伸装置の設計を行い、カトーテック社の協力のもと、小型逐次二軸延伸装置を開発した。この試験機は、X, Y 軸の初期チャック間距離 30 mm に対し、最大変位量は 90 mm であるため、引張試験はひずみ 3 までの任意の範囲で行うことができる。また、チャックの制御はパンタグラフ方式を採用することで、変形過程中に試料中央部が試験機中央部に常に固定されるように設計されている。したがって、この固定部に光学ラインを組み込むことで、延伸過程中において、常に試料の同じ位置からの分光測定が可能となる。さらに、この装置は最高 250 まで温度制御可能な恒温槽内に組み込まれているため、様々な温度条件下での測定が可能である。

延伸下における配向状態の観察

延伸過程中的試料の変化をその場観察するために試験機の下方に白色光源、上方にビデオカメラ(Panasonic 社製デジタルハイビジョンデジタルカメラ HDC-SD5-S)を設置した。さらに偏光板をクロスニコルの条件になるように延伸軸に対して 45 $^\circ$ 傾けて挿入した。この条件では、試料の配向の程度に応じて干渉色が観察され、試料の配向状態を知ることができる。このシステムで延伸中の試料の配向状態を応力-ひずみ挙動と同時に観察した。

二軸延伸下における分子配向挙動の定量評価

二軸延伸下における材料の応力-ひずみ挙動と分子配向挙動を同時に測定するべく、セナルモン法に基づく自作の複屈折測定装置を開発し、二軸引張試験機に組み込んだ。この装置を用いて様々な変形モードでの分子配向挙動を定量的に評価した。

図 4.1 のように偏光子と検光子および延伸試料をクロスニコルの条件になるように配

置し、さらに試料と検光子の間に 1/4 波長板を配置する。このとき試料が無配向であれば、透過光強度は最小になる。一般に偏光子により直線偏光になった光は、試料の複屈折により楕円偏光になる。次にこの楕円偏光が 1/4 波長板を通ることにより直線偏光に変換される。試料で生じた位相差を \cdot とすると、1/4 波長板を通過した光は偏光子の偏光軸から $\cdot/2$ の角をなす直線偏光となる。したがって、再び透過光強度が最小になるように検光子を回転させ、検光子を回転させた角度（偏光面角度差） \cdot を読み取れば、式 3.1 より複屈折を算出することができる。 \cdot は偏光面角度差、 d は試料の厚み、 λ は光源の波長で 632.8 nm (He-Ne レーザー) である。試料の厚みは、ポアソン比 0.5 として計算した値を用いた。検光子は一定速度で回転させ、延伸過程中に連続的に偏光面角度差を読み取ることにより、延伸過程中的複屈折を評価した。

$$\Delta n = \frac{\phi \lambda}{\pi d} \quad (3.1)$$

測定は、一軸延伸、等二軸延伸、逐次二軸延伸の 3 つの変形モードで行い、一軸延伸では X 軸方向に、等二軸延伸では直交する X, Y の二軸方向へ同条件で延伸させた。逐次二軸延伸では、X 軸方向に延伸したあと、直ちにその垂直方向の Y 軸方向に同条件で延伸させた。チャック間速度は 20 mm/min で行い、測定温度は aPP は 25、iPP は 150 とした。試験片の形状は一軸延伸については 20mm × 50mm の短冊形、等二軸延伸、逐次二軸延伸については 50 mm × 50 mm の正方形とした。また、試験片には 1 cm 四方の格子を描き、変形の様子が確認できるようにした。

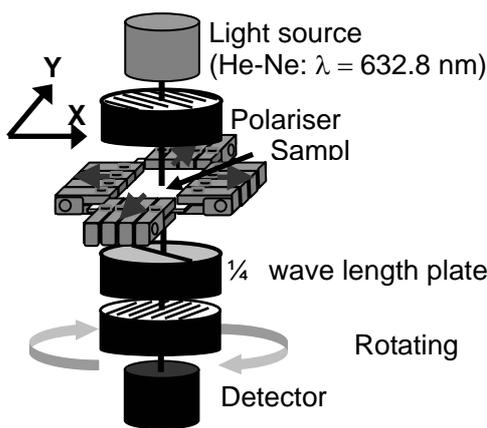


Fig.4.1 Schematic diagram of experimental apparatus

(3) 結果と考察 一軸延伸過程

図 4.2, 4.3 には aPP および iPP の一軸延伸過程中に撮影した動画の中から任意のひずみにおける写真を切り出したものを示す。また、図 4.4, 4.5 には aPP および iPP の一軸延伸過程中における複屈折測定の結果を示す。

図 4.2 より 25 で延伸した aPP の一軸延伸では試料全体の干渉色に変化し、均一に延伸されていることがわかる。図 4.3 より 150 で延伸した iPP の一軸延伸では、延伸開始直後からチャック付近から干渉色に変化し始めるものの、延伸が進むと試料全体にわたって干渉色が観察され、aPP と同様に均一に延伸されていることがわかる。

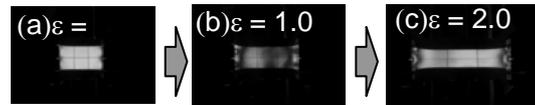


Fig.4.2 Pictures of aPP sample under uniaxial elongation.

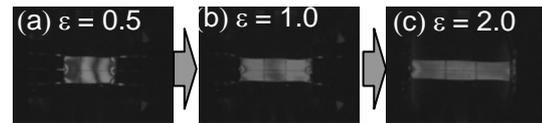


Fig.4.3 Pictures of iPP sample under uniaxial elongation.

図 4.4 より黒の実線で示した aPP の応力は明確な降伏およびネッキングのないゴム的な変形挙動を示した。黒のプロットで示した複屈折は測定開始直後 0 を推移した後、延伸が進むにつれて直線的に増大していることから、X 軸方向へ配向していることがわかる。

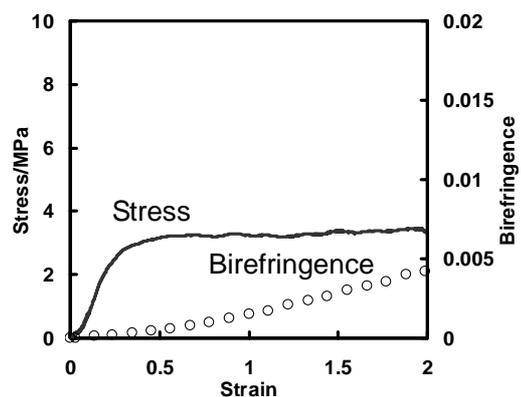


Fig.4.4 Strain dependence of stress and birefringence for aPP under uniaxial elongation.

図 4.5 より黒の実線で示した iPP の応力は aPP と同様に明確な降伏のないゴムのな変形挙動を示した。したがって、応力 ひずみ曲線を見る限り、常温の aPP と高温の iPP は同様の変形をしているように見える。しかし黒のプロットで示した iPP の複屈折の値は測定開始直後から直線的に増大しており、X 軸方向へ配向していることを示しているが、その傾きは aPP より大幅に大きくなっており、配向の様式が異なることを暗示している。

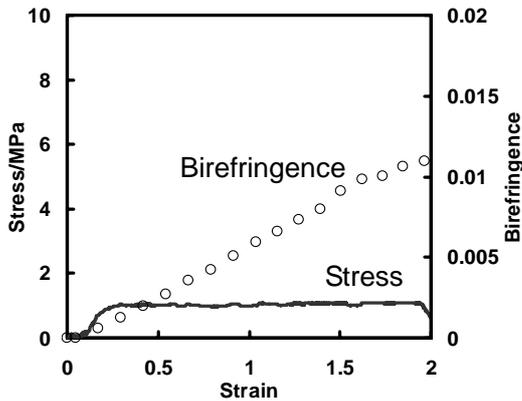


Fig.4.5 Strain dependence of stress and birefringence for iPP under uniaxial elongation.

等二軸延伸過程

図 4.6, 4.7 には aPP および iPP の等二軸延伸過程に撮影した動画の中から任意のひずみにおける写真を切り出したものを示す。また、図 4.8, 4.9 には aPP および iPP の等二軸延伸過程における複屈折測定の結果を示す。

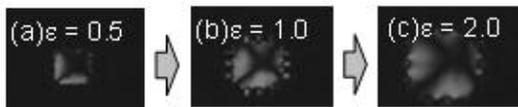


Fig.4.6 Pictures of aPP sample under equi-biaxial elongation



Fig.4.7 Pictures of iPP sample under equi-biaxial elongation.

図 4.6 より aPP の等二軸延伸では、延伸開始直後はチャック付近の干渉色が変化するものの、延伸が進んでも干渉色がほとんど観察されず、見かけ上等方的に二軸延伸されていることがわかる。一方、図 4.7 より 150 で測定した iPP の等二軸延伸では、測定開始

直後は aPP 同様干渉色を示さず等方的に二軸延伸されているが、延伸が進むにつれて局部的に干渉色が観察され、不均一に変形していることがわかる。これは試料の各所で塑性変形が始まったためと考えられる。

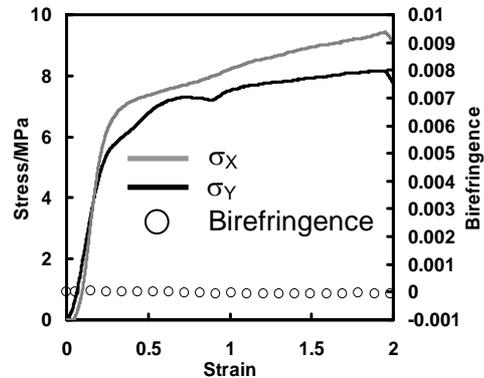


Fig.4.8 Strain dependence of stress and birefringence for aPP under equi-biaxial elongation.

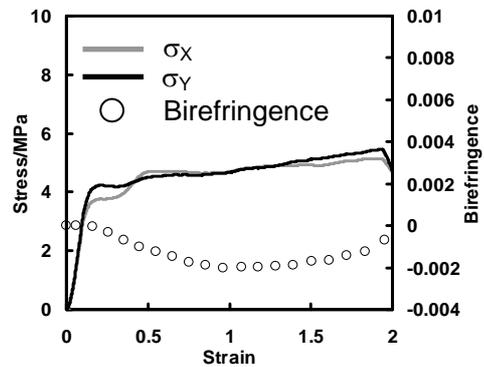


Fig.4.9 Strain dependence of stress and birefringence for iPP under equi-biaxial elongation.

図 4.8 より 25 で延伸した aPP の等二軸延伸過程における複屈折測定では、黒のプロットで示した複屈折は測定開始から終了まで、ほぼ 0 を推移した。これは、試料は等方的に二軸延伸されているため、試料に屈折率の異方性は生じず、複屈折を示さなかったと考えられ、写真で示した挙動を反映した結果となっている。図 4.9 より 150 で延伸した iPP の等二軸延伸では、複屈折は測定開始直後は 0 を示すものの、その後試料中央部での塑性変形の開始と共にひずみに追従して小さくなり、ひずみ 1 付近で極小値を迎えた後、再び増大する結果となった。

逐次二軸延伸過程

図 4.10, 4.11 には aPP および iPP の逐次二軸延伸過程に撮影した動画の中から任意のひずみにおける写真を切り出したものを示す。過程は Y 軸方向を拘束し、X 軸方向

へ延伸する幅拘束一軸延伸工程である。過程は拘束されていたY軸方向へ延伸する過程である。また、図4.12、4.13にはaPPおよびiPPの逐次二軸延伸過程における複屈折測定の結果を示す。

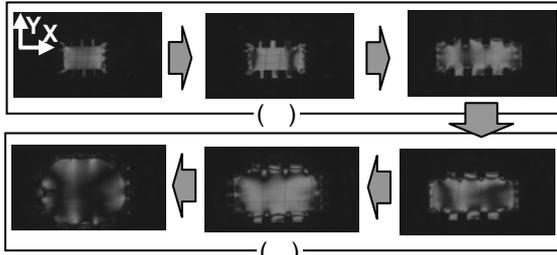


Fig.4.10 Pictures of aPP sample under sequential biaxial elongation.

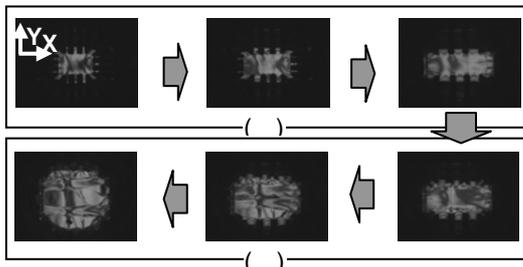


Fig.4.11 Pictures of iPP sample under sequential biaxial elongation.

図4.10より過程において、一軸延伸と同様に測定開始直後は均一に延伸されているが、延伸が進むにつれてX軸方向のチャック付近に干渉色が現れ始め、中央部に向かって進展していく様子が観察された。次に過程で拘束されていたY軸方向へ延伸する過程では、過程で観察されたチャック付近の干渉色が消失していく様子が観察された。これは延伸が進むにつれて試料の異方性が相殺され、試料が見かけ上等方的になったことを示している。また、等二軸延伸後(図4.6(c))の試料と比べてみると、試料は見かけ上同じ配向状態であることがわかる。

図4.11より過程では、X軸のチャック付近から干渉色が観察され始め、延伸が進むにつれてその干渉色が全体に進展していくaPPと同様の挙動を示した。しかし、過程では延伸開始初期こそ干渉色が消失していく様子が観察されるものの、その後Y軸方向のチャック付近が大きく変形し、さらに、試料中央部からX軸方向に平行に試料を分断するように変形した。延伸終了後の写真を見ると、変形を受けている領域と変形を受けていない領域が明確に区別できるほど局部的に変形が起きていることがわかる。等二軸延伸後の試料(図4.7(c))と比べてみると、塑性変形の起こり方が大きく異なっており、配向状態は大きく異なることがわかった。

図4.12より、過程では、灰色の実線で示したX軸の応力は測定開始直後から急激に増大し、その後延伸が進むにつれて応力の増加率は緩やかになった。一方、黒の実線で示した拘束されているY軸の応力は、X軸の応力値よりも低い値を推移した。このとき、複屈折の値は延伸が進むにつれて増大し、過程終了時の値が一軸延伸とほぼ同じ値を示した。従って、幅方向の拘束の影響を受けず一軸延伸と同程度配向していると考えられる。一方、過程では、延伸されているY軸の応力は、過程の応力値から急激に増大し、過程終了時のX軸の応力値とほぼ同じ値を示した。この過程での複屈折は延伸が進むにつれて減少してゆき、0に収束していくことがわかった。つまり、過程で生じた試料の異方性が延伸が進むにつれて相殺されていき、試料は見かけ上等方的になったことを示している。

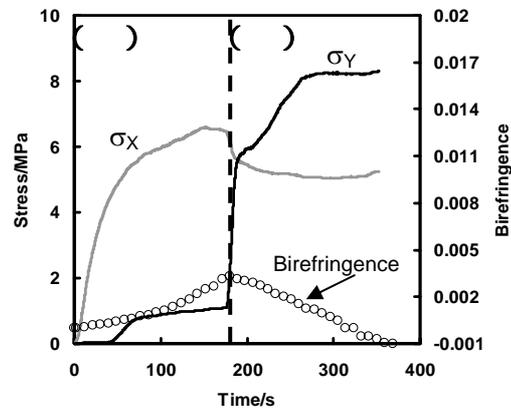


Fig.4.12 Strain dependence of stress and birefringence for aPP under sequential biaxial elongation.

図4.13より、過程では灰色の実線で示したiPPのX軸の応力は測定開始直後から急激に増大し、その後延伸が進むにつれて緩やかになった。このとき黒の実線で示した拘束されているiPPのY軸の応力はX軸の応力より低い値を推移し、直線的に増大した。また、黒のプロットで示した複屈折はaPPの一軸延伸の複屈折とほぼ同じ値を示していることから、aPPの結果と同様に幅方向の拘束の影響を受けず一軸延伸と同程度配向していることがわかった。過程では、aPPの結果と同様に複屈折の値は減少していくことが予想されたが、過程開始後も値が上昇し続け、その後極大値を迎えた。これは上述のように大きな配向を伴う塑性変形の影響であると考えられる。

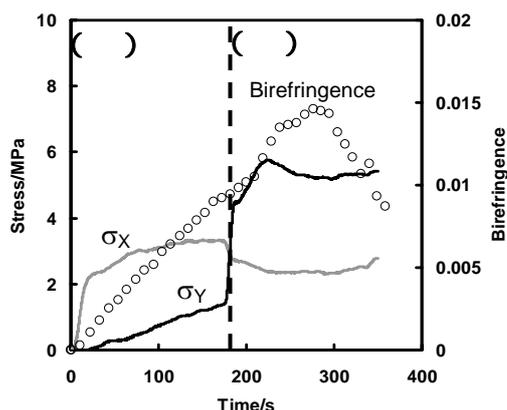


Fig.4.13 Strain dependence of stress and birefringence for iPP under sequential biaxial elongation.

(4)まとめ

本研究では自作の測定装置を用いて二軸延伸過程中における複屈折測定法を確立した。

二軸延伸過程中的複屈折測定により以下のことがわかった。

- ・ aPP は等二軸、逐次二軸延伸過程において弾性的に変形し、最終的な配向状態は見かけ上等しくなることがわかった。

- ・ iPP は 150 下における等二軸、逐次二軸延伸過程において塑性的に変形し、最終的な配向状態は大きく異なることがわかった。

これらの知見は、今後、フィルム製膜条件の検討に重要な分子配向性のデータを提供するものであり、工業的にも非常に重要である。また、今後、赤外光学系やラマン分光系を組み込むことで、結晶相や非晶相の配向特性や分子状態などを分離してその場観察できるようになり、高分子物質の製膜の設計指針となりうる研究へと発展させる予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表](計 4 件)

石井和臣, 河村幸伸, 新田晃平, 低立体規則性ポリプロピレンの二軸延伸下における変形挙動, 2008年9月25日, 第57回高分子討論会, 大阪府立大学(大阪市)

石井和臣, 河村幸伸, 新田晃平, ポリオレフィンフィルムの二軸延伸下における分子配向挙動, 2009年9月16日, 第58回高分子討論会, 熊本大学(熊本市)

吉田真吾, 石井和臣, 河村幸伸, 新田晃平, ポリプロピレンフィルムの二軸延伸下における分子配向挙動, 2009年10月6日 第57回レオロジー討論会, 長崎大学(長崎市)

石井和臣, 河村幸伸, 新田晃平, ポリプロピレンフィルムの二軸延伸下における分子配向挙動, 2010年3月5日, 第4回日本レオロジー学会中部地区修士論文発表会, 名古屋工業大学 (名古屋市)

6. 研究組織

(1)研究代表者

河村 幸伸 (Kawamura Takanobu)
金沢大学・自然システム学系・助教
研究者番号: 20377401

(2)研究分担者

該当なし

(3)連携研究者

該当なし