

Structure development of polyethylene film during the stretching

(金沢大院) (学) 平松吉孝、(正) 山田敏郎
(出光興産株) (正) 金井俊孝、 武部智明

Linear low density polyethylene (LLDPE) has high impact strength, tear strength and tensile strength. However it has poor stretchability, compared with polypropylene which is widely used as an oriented film. Therefore the purpose of our study is to improve stretchability of LLDPE film. High density polyethylene (HDPE) and LDPE were blended to improve it, and furthermore the higher order structure development of LLDPE films during the stretching was observed. In this study, stretchability means stretchable temperature range. As a result, it was found that stretchability of HDPE and LDPE blended LLDPE was improved and its spherulite size was small.

Keyword: LLDPE stretchability spherulite

1. 緒言

直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE) は優れた物性をもっているため、現在はフィルム分野で広く利用されている。しかし、同じポリオレフィンであるポリプロピレン (PP) と比べて延伸可能温度幅が狭く延伸しにくいという欠点があるため、延伸フィルムは市場には広く普及していないのが現状である。そこで、本研究では LLDPE の延伸性を改良するために高密度ポリエチレン (HDPE) や低密度ポリエチレン (LDPE) をブレンドすることで延伸性の改良に取り組んだ。また、これらのサンプルの延伸過程における高次構造変化の観察も同時に行った。それにより、ブレンドにおける高次構造形成にどのような違いがあるのかの検討を行った。

2. 実験

2.1 測定試料

本研究では、一般的な密度 920kg/m³のLLDPEを基準樹脂として使用し、各種PEをブレンドして使用した。実験装置は1軸延伸機であるオーク製作所製のオプトレオメータ、小角X線散乱 (SAXS)、光散乱を用いた。サンプル名と物性をTable 1 に示す。

Table 1 Physical characteristics of LLDPE samples

| Samples | Density(kg/m ³) | MFR(g/10min) | Mw/Mn |
|-----------|-----------------------------|--------------|-------|
| LL① | 920 | 2.0 | 4.11 |
| LL①+HD | 924 | 1.9 | 6.84 |
| LL①+LD | 916 | 2.2 | 6.22 |
| LL①+HD+LD | 925 | 1.9 | 7.26 |
| LL② | 921 | 2.0 | 2.56 |

Yoshitaka HIRAMATSU, Toshiro YAMADA:
Graduate School of Natural Science & Technology
Kanazawa Univ.,
Toshitaka KANAI*, Tomoaki TAKEBE: Idemitsu Kosan
Co., Ltd

*1-1Anesaki-kaigan, Ichihara, Chiba, JAPAN 〒299-0193
Tel: 0436-60-1831, Fax: 0436-60-1141
E-mail: toshitaka.kanai@si.idemitsu.co.jp

2.2 測定結果

1軸延伸機のオプトレオメータで5つのサンプルを任意の温度で延伸し S-S 曲線を得た。延伸可能温度幅を求めるために、各々の S-S 曲線の7倍延伸における応力と延伸温度をプロットした。ここで、実機から求めた延伸可能応力幅が 1MPa~4.2MPa なので、この範囲の温度を延伸可能温度幅とした。使用したサンプルの応力-延伸温度のグラフを Fig.1 に示す。Fig.1 より求めた延伸可能温度幅および延伸可能温度域を Table.2 に示す。次に DSC (示差走査熱量測定) の測定結果を積分した値と温度のグラフを Fig.2 に示す。この Fig.2 の縦軸である溶融成分積算値とは樹脂が何%融解しているかを示すものであり、20%~60%を延伸に適している半溶融状態として、そこから溶融温度幅および溶融温度域を求めた。その結果を Table.3 に示す。次に各延伸倍率における光散乱像の例を Fig.3 に示す。それから求めた原反における球晶サイズを Table.4 に示す。さらに、使用サンプルの原反における小角 X 線散乱 (SAXS) の結果を Fig.4 に示す。さらにそれから求めた長周期や結晶相の厚みを Table.5 に示す。

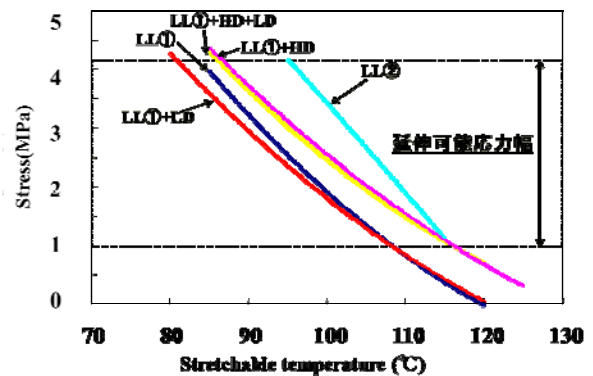


Fig.1 Stress-stretchable temperature of LLDPE samples

Table.2 Stretchable temperature range and stretchable temperature width of LLDPE samples

| Samples | Stretchable temperature range (°C) | Stretchable temperature width (°C) |
|-----------|------------------------------------|------------------------------------|
| LL① | 84~108 | 24 |
| LL①+HD | 86~115 | 29 |
| LL①+LD | 81~108 | 27 |
| LL①+HD+LD | 86~116 | 30 |
| LL② | 95~115 | 20 |

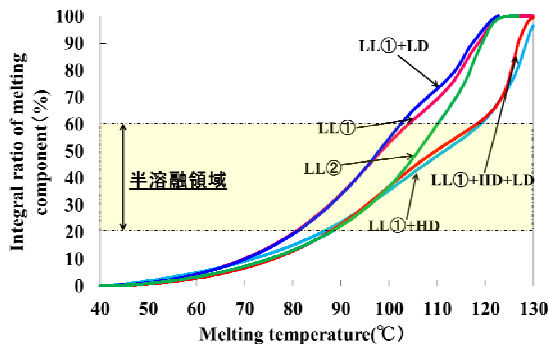


Fig.2 Integral ratio of melting component- melting temperature of LLDPE samples

Table.3 Melting temperature range and melting temperature width of LLDPE samples

| Samples | Melting temperature range (°C) | Melting temperature width (°C) |
|-----------|--------------------------------|--------------------------------|
| LL① | 79~107 | 28 |
| LL①+HD | 86~119 | 33 |
| LL①+LD | 82~106 | 24 |
| LL①+HD+LD | 89~119 | 30 |
| LL② | 91~112 | 21 |

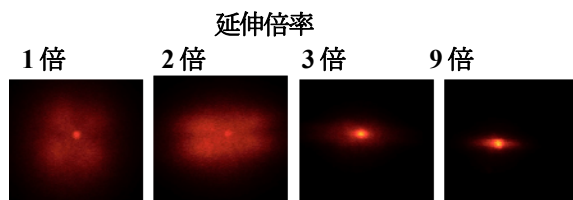


Fig.3 The results of light scattering of LLDPE sample

Table.4 The sizes of spherulite of LLDPE samples

| Samples | The sizes of spherulite(μm) |
|-----------|-----------------------------|
| LL① | 31 |
| LL①+HD | 5.5 |
| LL①+LD | 4.2 |
| LL①+HD+LD | 4.2 |
| LL② | 54 |

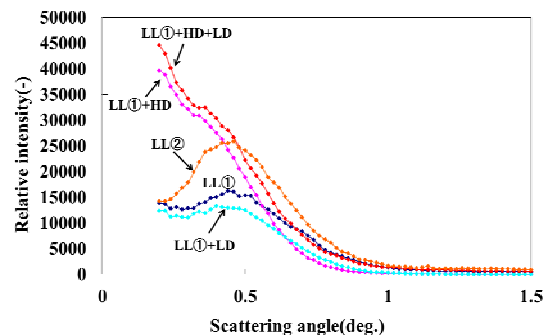


Fig.4 Relative intensity- scattering angle of LLDPE samples

Table.5 Long period, crystallinity and thickness of crystalline phase of LLDPE samples

| Samples | Long period(nm) | Crystallinity(%) | Thickness of crystalline phase(nm) |
|-----------|-----------------|------------------|------------------------------------|
| LL① | 20.1 | 36.3 | 7.3 |
| LL①+HD | 26 | 40.5 | 10.5 |
| LL①+LD | 22.1 | 33.1 | 7.3 |
| LL①+HD+LD | 24.5 | 43.6 | 10.7 |
| LL② | 19.2 | 33.8 | 6.5 |

3. 結果と考察

延伸性を評価した 1 軸引っ張り試験では **Table.2** より LL①+HD+LD の延伸温度幅が一番広く、次に LL①+HD が広い結果となった。この結果より HDPE をブレンドすることで延伸挙動が大きく変化することがわかった。その理由としては HDPE をブレンドすることで高温域の延伸に強くなることが考えられる。また LDPE の効果は HDPE ほど顕著には表れなかった。

同様に組成分布から温度幅を求めようと試みた結果が **Fig.2** と **Table.3** である。この結果からも HDPE をブレンドしたサンプルは組成分布が広くなることで熔融温度幅が広くなり、LL②は組成分布が狭いため、熔融温度幅も狭い結果となった。これらの結果から延伸温度幅は組成分布と非常に密接な関係であるということが出来る。

次に **Fig.3** に示した延伸過程における光散乱像の変化を見ると、クローバー状の散乱パターンが確認できるため球晶が存在していることがわかる。その球晶が延伸していくにつれて崩壊していく様子が見て取れる。また、**Table.4** に示した原反の球晶サイズでは LL②と LL①の球晶サイズは非常に大きく、HDPE や LDPE をブレンドしたサンプルの球晶サイズは小さくなった。これは HDPE や LDPE は LLDPE と密度差があるため、核剤効果として作用していると考えられる。

最後に小角 X 線散乱の測定結果を考察する。**Fig.4** より HDPE をブレンドした LL①+HD と LL①+HD+LD のピークが他のサンプルよりも小角側にシフトしていることがわかる。つまり長周期が他のサンプルよりも長くなっているということがわかる。**Table.5** には **Fig.4** より求めた長周期と DSC 測定 (示差走査熱量測定) から求めた結晶化度、およびそれらを掛け合わせて算出した結晶相の厚みを示す。**Table.5** より HDPE をブレンドしたサンプルは長周期が長く、また、結晶相の厚みも厚くなることがわかった。これは HDPE の結晶化度が高いことに起因するのではないかと考えられる。

結言

1 軸延伸の延伸性は HDPE をブレンドすることで組成分布が広くなり、延伸温度幅が広くなることがわかった。また、延伸による高次構造観察では、HDPE や LDPE をブレンドすることで緩和時間や球晶サイズが変化し、さらに HDPE をブレンドすることでラメラ構造が大きく変わることがわかった。