論文

Deformation Behavior of Extruded Blown Film of High Density Polyethylene

Syozo Murakami^{*1}, Kaoru Shimamura^{*2} and Shinzo Kohjiya^{*1}^{*1} Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji Kyoto-fu 611^{*2} Faculty of Engineering, Okayama University, Tushima Okayama 700

Extruded blown films of high density polyethylene contain oriented crystalline lamella normal to the extrusion direction. In the elongation perpendicular to the extrusion direction (TD) at $-110^{\circ}\text{C} \sim 40^{\circ}\text{C}$, the stress suddenly dropped when the film arrived at the yield point and the necking propagated steadily under a constant stress value. TD deformation mechanism is explained by unfolding from one part of the lamellae as proposed by Horio and Kobayashi (silk hat model). On the contrary, in the elongation parallel to the extrusion direction (MD), deformation mechanism is complex and we have proposed an unfolding model. In the MD, stress did not drop even after the yield point, and it maintained a constant value. Consequently the film was uniformly elongated by appearance, but followed by a partial necking. From optical and scanning electron microscopic observations, the lamellae were bended, twisted, or rotated by the stress, and the long axes of lamellae (b-axis) were changed to the drawing direction and the film was elongated by unfolding same as TD elongation.

Key Words : High density polyethylene / Stress-strain curve / Optical observation / Deformation mechanism

高密度ポリエチレンインフレーションフィルムの延伸挙動

村上 昌三^{*1}・島村 薫^{*2}・鞠谷 信三^{*1}

(原稿受理：1997年6月26日)

1. 緒言

屈曲性及び半屈曲性の結晶性高分子固体の延伸挙動は温度と延伸方向に大きく影響される。たとえば、高密度ポリエチレン(HD-PE)インフレーション(EB)フィルムは熔融成形物でも結晶化度が85%以上と高く、高分子鎖がfoldして約10nmの厚さの比較的揃った板状晶(ラメラ晶)から成っている。このラメラ晶は押し出し方向に垂直に積重なって配向(いわゆるa軸配向)しており、構造的に異方性のため延伸挙動は延伸方向によって異なっている。そこで我々はこのHD-PEのEBフィルムの力学物性を温度と延伸方向を変えて調べ、延伸中での構造変化との関係を検討した。

2. 実験

高密度ポリエチレン(Sholex6009)EBフィルムの製膜条件は、樹脂温度 180°C 、ドラフト比55.6(吐出速度 0.45cm/sec 、巻取り速度 25.0cm/sec)、厚さ 0.020mm 、複屈折 9.02×10^{-3} である。このフィルムを押し出し方向(MD)とMDに対して垂直な方向(TD)に、長さ40mm、幅5mmに切出して一定の引張り速度 5mm/min で測定した。

3. 結果と考察

Fig.1 は -196°C から 90°C までのS-S曲線であるが、MDとTDを比較すると -196°C を除いて、初期弾性率および降伏点応力はTDの方が高い。しかし、降伏点を過ぎてネッキング後の延伸においては、ほぼ等しい応力で一定値で延伸されていく。

^{*1} 京都大学化学研究所 〒611 京都府宇治市五ヶ庄^{*2} 岡山大学工学部 〒700 岡山県岡山市津島中3-1-1

Fig. 1 Dependency of S-S curves on temperature and drawing direction.

Fig. 2 Enlarged photographs of necked regions of EB films drawn in MD and TD at 20°C. Dark line shows parallel to MD.

MD と TD の延伸の大きな違いは T_g (-110°C) 以上 40°C までの S-S 曲線の形状にある。特に 20°C の TD の曲線において、応力が降伏点に達した時、急激な応力降下が起こっている。この降下率は約 15% にも達している。ここで unfolding によるネッキングが起こっている。Fig. 2 は室温で延伸したフィルムの拡大写真であるが、ネッキングが起こったところで延伸を止め、この EB フィルムをネガとして焼き付けたものである。ネッキングが起こるとフィルムが白濁する。これは延伸によって内部にミクロな空隙ができ、光の散乱によるものである。 40°C 以下のネッキングはこの白濁した部分の境界線が明確に観察でき

る。TD の延伸では目視による観察から 1 番弱いところの 1 ヶ所に応力が集中し、延伸方向に対して直角 (MD 方向) にネッキングの境界線が現れ、そこから延伸が進行する。この方向の延伸機構は堀尾¹⁾、小林²⁾が提案しているような unfolding によるネッキングが起こっている (Fig. 2 (b))。この現象は TD の S-S 曲線に対応している。しかし、 60°C 以上ではいたるところでネッキングが発生している³⁾。一方、MD の延伸では 40°C 以下においてもあらゆる場所で部分ネッキングが次から次へと起こり、試料全体に渡っているため滑らかな S-S 曲線となっているが、目視による観察および走査型電子顕微鏡観察⁴⁾から unfolding を伴ったネッキング延伸であることが分かった。ネッキングの境界線は約 $\pm 60^\circ$ の方向に交差して現れる (Fig. 2 (a))。これはラメラのたわみ、スリップ、回転によるものである。このことは S-S 曲線で、初期弾性率が MD の方が低い値を示していることに対応している。さらに、延伸するとラメラの長軸が延伸方向に向き TD と同様に unfolding によるネッキングが発生する。 -196°C の延伸は、これらと異なって両試料とも延伸方向に対して直角に白濁線が入り、初期弾性率は等しく T_g 以下にもかかわらず多少延伸されて切断する。

4. 結 言

我々は HD-PE の EB フィルムの延伸方向によって異なる特徴的な S-S 曲線の解析を構造的な観点から明らかにした。すなわち、TD の延伸ではラメラの成長方向であり、この方向の延伸は 1 ヶ所から順次に容易に unfolding が起こる。MD ではラメラの中心部分および両側からラメラが成長して互いに貫入した部分が成形方向に長く繋がっている。また、ラメラ間も tie chain および link fibril⁵⁾で結ばれている。それ故、MD の延伸では、試料全体に応力が掛かり、我々が提案した延伸機構⁴⁾によってラメラの回転を伴った unfolding によるミクロネッキングが起こって延伸される。これらの延伸方向による構造変化は S-S 曲線と対応している。

最後に、1960 年代の後半、ネッキングは unfolding によるか、部分融解によるものかについて活発な議論があった。今でも一部では融解説が信じられているが、この研究の S-S 曲線の形状と構造の観察 (ネッキングによる白濁を含めて) からは unfolding 説が支持されることを付記しておく。

文 献

- 1) M.Horio, in 'Proc. 4th Intern. Cong. Rheol., Brown Univ., Rhode Island, (1963)' Part 1, Ed. by E.H.Lee and A.L.Copley, Interscience, New York, p.29
- 2) K.Kobayashi, in 'Polymer Single Crystals' Ed. by P.H.Geil, (1963), Interscience, New York, p.478
- 3) 村上昌三, 袴谷信三, 島村 薫, *SEN-I GAKKAI, Prepr.*, G-23 (1997)
- 4) 村上昌三, 袴谷信三, 島村 薫, *Polym. Prepr., Jpn.*, **45**, 2807 (1996)
- 5) H.D.Keith, F.J.Padden, JR., R.G.Vadimsky, *J. Appl. Phys.*, **37**, 4027(1966)