紡糸・フィルム成形

宮 田 剣*

1. はじめに

紡糸・フィルム成形技術は高分子成形加工技術の中では最も歴史を持つ。特に熔融紡糸においては1960年代から加瀬、松尾¹⁾により提唱されてきた一軸円筒座標系による構成方程式が現在でも基礎として用いられている。1970年代以降、A. Ziabicki ら²⁾により応力下、非等温結晶化の効果などを含め展開され、現在まで様々な材料、プロセスに展開されてきた。しかし、フィルム成形のプロセスに比較すれば単純であるはずの熔融紡糸のプロセスにおいては未だ明確にできない部分も存在している。実業界ではそれを補完する意味での“ノウハウ”が蓄積されてきたと言える。この傾向はフィルム成形においてはより顕著なものであるだろう。

残念なことに最近1年程度で本学会誌“成形加工”に紡糸・フィルム成形関連の報文が多いとは言えない。しかし、昨年度の本稿でも触れたように、日本で開催された国際高分子加工学会(PPS-22)における“Films and Fiber”は発表件数最大のセッションであった。その内容については以下に紹介していくがフィルムの高機能化のプロセスとその高機能化に関するものが目にとまった。さらに今年度(PPS-23)の同会議同セッション名は“Films, Membranes and Barrier Materials”となっていた。具体的な応用展開は電子機器関連用途、食品等包装用途などである。これは薄型パネル、携帯電話等小型電子機器の普及の影響や食品包装の世界的な変革による影響が大きいためであると推察している。

今年度の報告では最近の研究報告の傾向に沿ってその応用展開を中心に述べることにする。

2. 高機能フィルムとプロセス

フィルムの高機能化においては様々な取り組みがある。材料の二次構造等を制御することによるレオロジー特性などの改良に加え、結晶性等の高次構造を制御することによる高機能化が図られてきた。最近ではナノメートルサイズのフィラーを材料に分散させた“ナノコンポジット”技術を利用した報告も多い。本稿では、PPS-22および第15回世界包装会議(15th IAPRI)等での研究動向を中心に報

Fig.1 Schematic drawing of the double bubble tubular process

告することとする。

K.K.Majumder ら³⁾は、LDPEのインフレーション成形において、そのプロセスにおける結晶化が成形フィルムの物性に大きく影響することを検討している。長鎖分岐の伸長粘度へ与える効果は成形中のバブル形状、フィルムの異方性に関係し、推測できることを示唆している。Sakauchi ら⁴⁾は、チューブラー延伸について延伸特性および高次構造の関係について検討を進めている。図1にチューブラー延伸の模式図を示した。M.Takashige ら^{5),6)}は、PVCシュリンクフィルムの代替材料の可能性についてPA6、PA6-66共重合体、MXD6について検討している。プロセスにおける結晶性の影響、収縮率への影響等について検討しPAフィルムのシュリンクフィルムへの利用可能性を示唆している。さらに、PA6の単成分のチューブラー延伸では強度は確保できるがバリア性が不十分であり、KコートPAには劣る。改善を目的としてEVOHを用いた2種3層構造材料の成形性、機械特性、バリア性について検討^{7),8)}を行っている。PA6/EVOH/PA6=2/1/2(厚さ比)の多層フィルムと同組成の2種ブレンドフィルムとを比較したところ多層フィルムについては高い酸素バリア性を示し、また層間の接着性も良好であり環境対応型材料としての可能性を示唆している。W. Chinsirikul ら⁹⁾は、メタロセンPE(mPE)単体およびPP10wt%, PP/PS=8/2wt%とそれぞれブレンドした材料について押出フィルム成形を行い、その機械特性、酸素バリア性等について検討を行っている。その結果、図2に示すようにmPE/PP/PS=90/8/2の材料について酸素バリア性および弾性率がmPEに比較して最も改善されることを明らかにしている。

* Miyata, Ken
山形大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー
米沢市城南4-3-16 (〒992-8510)
2007.6.22 受理

Fig. 2 Modulus and OTR of processed films

次に本稿の読者にとってはあまり知られていない会議かもしれないが、International Association of Packaging Research Institute が主催している国際会議がある。昨年は東京で開催された。日本からの参加者は少ないが欧米からも数多くの研究成果が発表されていた。機能性フィルム(軟包装材料)の基礎研究としては、日本よりも諸外国の方が活発ではないかといった印象を受けた。いくつか興味深い研究もあったのでここに紹介する。欧米ともに環境に調和対応した材料を用いた高機能化材料について研究が進められているようである。特に食品包装においてはハイバリア材料について多角的に検討されているようである。

Gallstadt^{10),11)}は、再生可能資源からつくるハイバリアコンポジットフィルムの可能性について報告している。キトサンや小麦グルテンは高い酸素バリア性を有する。単体としては利用しにくい他の材料とのブレンド多層化によりEVOHを代替えるような環境対応型のバリア材料としての可能性を検討している。J.M.Lagaron ら^{12),13)}は、第2世代のナノコンポジットとして機能性包装とバイオ包装に欠かせないものについて検討を行っている。PLA, PCL, PHB等のナノコンポジット化によるガス透過性の制御によりパッシブ包装およびアクティブ包装への適用可能性についてその可能性を示している。さらにJ.M.Lagaron ら^{14)~17)}は、FTIRを用いたフィルムのガス透過現象の解析手法について報告している。

3. 環境調和型繊維材料

繊維材料においてもバイオ系再生可能資源から作り出された材料についての注目度は高い。例えば繊維学会誌でも

Fig. 3 WAXD patterns of PLA fibers drawn and annealed at various temperatures : (a) drawn at 60°C, (b) drawn at 90°C, (c) drawn at 120°C, (d) drawn at 60°C and annealed at 190°C, (e) drawn at 90°C and annealed at 190°C, and (f) drawn at 120°C and annealed at 190°C

Fig. 4 Mechanical Properties of PHBH films after uniaxial drawing up to various draw ratios at various temperatures

昨年2号連続でバイオファイバーの特集^{18),19)}が組まれている。ポリ乳酸からケラチン、セルロース、アミロースまで多岐にわたる。これは石油系原料をカーボンニュートラルな原料で代替えを図るには様々な可能性を徹底的に検討する必要性の現れともいえるのではないだろうか。このような観点からいくつかの研究を紹介したい。

Furuhashi ら²⁰⁾は、ポリ乳酸繊維の詳細な結晶形態について報告している。図3に延伸および熱処理条件によってその結晶形態が著しく変化することを示している。直原

Fig. 5 WAXD equatorial scans of PHBH films

ら²¹⁾は、微生物産生 Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) (PHBH) に種々の熱履歴を与えたときの結晶化挙動について検討するとともに溶融紡糸繊維の延伸性に及ぼす影響と繊維の力学特性について検討している。PHBH は共重合体であるため複雑な結晶性を有するため紡糸線で結晶化は促進されるが、分子量の違いにより結晶配向の状態は異なるという複雑な構造をとることを明らかにしている。同材料のフィルム延伸についての研究についても報告しておく。J. -C. Lee ら²²⁾は、微生物産生 PHB および PHBH 高配向フィルムの機械特性と分子構造について検討している。図 4 に示すように高温で高倍率に延伸することにより弾性率、強度ともに大きく増加している。また、その結晶構造は図 5 に示したように α 晶と β 晶が混在しており延伸倍率の増加により β 晶を反映するピークが増大していることを示している。

4. おわりに

紡糸・フィルム成形は、とにかく盛んに研究発表が行われている分野である。しかし、その傾向は毎年少しずつ変化しているようにも見える。産業界、経済界、あるいは国策などの影響もあるのだと思う。今年度の報告は著者の主観によりかなり分野が偏った感がある。その点をご容赦いただきたい。フィルムや繊維はその実用化範囲が多岐にわたるため様々な側面からとらえることができる。その意味からも、今後さらに本分野の研究報告が活発になされることを強く期待している。

参考文献

- 1) Kase, S. and Matsuo, T. : *Sen'i Kikai Gakkaishi*, **18**, 88 (1965)
- 2) Ziabicki, A. : "Fundamentals of Fiber Formation" (1976), John Wiley & Sons
- 3) Majumder, K. K., Bhattacharya, S. N., Hobbs, G., Noel, A. and Khan, A. A. : Proceeding of PPS-22, G 05, 25 (2006)
- 4) Sakauchi, K., Uehara, H., Takebe, T., Yamada, T., Obata, Y. and Kanai, T. : Proceeding of PPS-22, G 05, 27 (2006)
- 5) Takashige, M. and Kanai, T. : Proceeding of PPS-22, G 05, 28 (2006)
- 6) Takashige, M. and Kanai, T., Yamada, T. : *Int. Polym. Process.*, **19**, 147 (2004)
- 7) Takashige, M. and Kanai, T. : Proceeding of PPS-22, G 05, 29 (2006)
- 8) Takashige, M. and Kanai, T. : *Int. Polym. Process.*, **20**, 100 (2005)
- 9) Chinsirikul, W., Fuongfuchat, A., Kerddonfag, N., Phibulkulsumrit, S. and Trongsatitkul, T. : Proceeding of PPS-22, G 05, 33 (2006)
- 10) Gallstadt, M. : Proceeding of 15th IAPRI World Conference on Packaging, 196 (2006)
- 11) Gallstadt, M. *et al* : *Carbohydrate Polymers*, **63**, 46 (2006)
- 12) Largason, J. M., Gimenez, E., Sanchez-Garcia, M. A., Ocio, M. J. and Fendler, A. : Proceeding of 15th IAPRI World Conference on Packaging, 348 (2006)
- 13) Lagaron, J. M. : *Food Additives and Contaminants*, **22** (10), 994 (2005)
- 14) Cava, D., Sammon, C., Gavara, R. and Lagaron, J. M. : Proceeding of 15th IAPRI World Conference on Packaging, 353 (2006)
- 15) Cava, D. *et al* : *Polymer Testing*, **23** (2004)
- 16) Cava, D. *et al* : *Polymer Testing*, **24** (2005)
- 17) Cava, D. *et al* : *Polymer Testing*, **25** (2006)
- 18) バイオファイバー I, 繊維学会誌, **62** (11), 322 (2006)
- 19) バイオファイバー II, 繊維学会誌, **62** (12), 348 (2006)
- 20) Furuhashi, Y., Kimura, Y. and Yamane, H. : Proceeding of PPS-22, G 06, 05 (2006)
- 21) 直原洋平, 斉藤高志, 山根秀樹 : 繊維学会誌, **62** (6), 115 (2006)
- 22) Lee, J. C., Furuhashi, Y., Kawahara, and Yamane, H. : *Sen-i Gakkaishi*, **62** (10), 219 (2006)