二層 COP/LLDPE フィルムの一軸・二軸延伸挙動における 高次構造形成

橋 本 祥 典^{*1}・西 辻 祥 太 郎^{*2}
石 神 明^{*2}・西 尾 美 帆 子^{*3}・伊 藤 浩 志^{*2}

High-order Structure Formation of COP/LLDPE Bi-layer Film During Uniaxial/Biaxial Stretching

Hashimoto, Yoshinori^{*1}/Nishitsuji, Shotaro^{*2}/
Ishigami, Akira^{*2}/Nishio, Mihoko^{*3}/Ito, Hiroshi^{*2}

This paper reports on an experimental study on the higher-order structural forming of bi-layer film in the process of uni-axial/bi-axial stretching. Bi-layer films produced by co-extrusion of cyclo-olefin polymer (COP) and linear low-density polyethylene (LLDPE) were stretched using a film stretcher equipped with a high-speed camera to investigate the effect of the interface of each layer. While the stretching conditions for successful stretching of each layer were different, we observed several behaviours during stretching that were not obtained for mono-layer films. In uni-axial stretching of COP/LLDPE film, when the COP layer was stretched beyond its limit, it produced a whitening appearance. In biaxial stretching, the LLDPE layer was successfully stretched at 80 °C, showing void generation in the COP layer beyond the stretching limit, thereby improving the stretching ratio. The void-generation phenomenon in bi-axial stretching showed dependence on the stretching speed. When stretched at a speed of 0.1 m/min, void generation was not significantly observed, maintaining a transparent appearance. As the stretching speed was increased from 1 to 5 m/min, the void-generating point shifted to a lower draw ratio during stretching. A tensile test was applied to evaluate the mechanical properties of COP/LLDPE stretched film and the contributions from each layer. Differential scanning calorimetry, transmission electron microscopy, and wide-angle X-ray diffraction were used to evaluate the higher-order structure of the COP/LLDPE film.

Key words : Bi-layer film, Uniaxial/Biaxial stretching, Retardation

1. 緒 言

高分子フィルムは、プラスチック製品の中でも生産量が

全体の 40% を占める広範囲にわたる分野であり、用途の多様化・高機能化に伴い延伸フィルムの生産量は年々増加している。包装、電子機器、医療分野などの応用分野があるが、要求される性質として、ガスバリア性、耐衝撃性、高透明度、印刷性、シール性などが挙げられる。

昨今、高分子フィルムは要求される性質を実現するため高機能化が図られており、その方法として、フィルム積層による多層フィルムや、延伸加工による物性制御が挙げられる。多層フィルムは、各層の特徴を組み合わせることで、各層単体では得られない性質を実現するものである^{1)~4)}。また、高分子フィルムは延伸加工によって延伸方向への力学強度等の物性向上が可能であり、延伸条件に応じて得られる物性は変化する。そのため、最適な延伸条件の決定はフィルム延伸において主要な課題となる。

高分子フィルムの延伸技術には、溶融押出法(インフレーション法やTダイ法)やテンター法などが挙げられる。よく知られる結晶性高分子フィルムとして、ポリエチレン

^{*1} (株)東洋精機製作所 技術部メカニカル設計課
Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd. Technical Department Mechanical Design Division
東京都北区浮間 5-4-23 (〒115-0051)
4-23 Ukima 5-CHOME, Kita-ku, Tokyo 115-0051, Japan
y-hashimoto@toyoseiki.co.jp

^{*2} 山形大学大学院 有機材料システム研究科 有機材料システム専攻
Yamagata University Graduate School of Science and Engineering
米沢市城南 4-3-16 (〒992-8510)
4-3-16 Jonan, Yonezawa, Yamagata 992-8510, Japan

^{*3} 藤森工業(株) 研究所
FUJIMORI KOGYO CO., LTD. R&D
(現所属) 出光興産(株)機能化学品部 機能材料研究所 機能化学品用途開発グループ
2020. 5. 28 受理
<https://doi.org/10.4325/seikeikakou.33.408>

(PE) フィルムがある。安価で、強度に優れ日常生活に不可欠となっており、衝撃強度や突き刺し強度、低温シール性といった優れた物性を有している一方で、ポリプロピレン (PP) と比較すると、結晶化速度が速いために延伸しにくいという問題があり、延伸フィルムでは応用分野が限定的である。また、二軸延伸フィルムの成形では成形条件によって延伸可能な温度幅や偏肉精度が変わるという難点がある。特に、PE や PP 等のフィルム成形は主にインフレーション成形によって二軸延伸を施し工業フィルムとして利用される。

実社会で利用される多くのフィルムは、単層フィルムでは十分な要求物性を満足できずに多層化が進み、様々な物性制御も行われている。この多層フィルムの延伸においては、界面の効果によって延伸性やフィルム物性に影響を及ぼすことが知られている。多層フィルムは、界面で外力を緩和させる効果が働くため衝撃強度が改善するとされ、また、延伸により配向させることで力学物性の向上が可能となり、小林らはこれらの効果を取り入れたフィルムの多層化により PE フィルムの衝撃強度が向上したことを報告⁵⁾している。その他、高密度 PE/ポリアミド 6 積層フィルムにおいては高多層化によって界面接着力が著しく向上すること⁶⁾や、二層ポリカーボネートフィルムの接着力が二軸延伸後に低下していることを調べた研究⁷⁾等があるが、多層フィルムの詳細な延伸挙動を評価した研究報告は少ない。

一般に、延伸プロセスによる構造形成を評価する方法として、X 線回折、ラマン分光法、光学位相差測定などがある。しかし、実験室レベルでの高分子フィルムの延伸挙動を調べる研究においては、フィルムの延伸速度は 1 m/min 以下のものが多く、延伸速度が 50 m/min 以上に及ぶ産業プロセス²⁾に比べて延伸速度に大きなギャップがある。技術的な蓄積により高速化が可能となっている場合は、多くの試行錯誤の繰り返しの上に成り立っていることも少なくない。この産業プロセス検討の時間短縮のためにも、実験室レベルにおいて高速延伸挙動を調べることは非常に有用である。

延伸挙動を調べるオンライン計測として、高速溶融紡糸では位相差オンライン計測により複屈折-応力の比例関係を評価した研究⁸⁾がある。また、ポリエチレンテレフタレートフィルムの二軸延伸過程における複屈折-応力の関係を調べた研究⁹⁾や、PP のインフレーション成形過程における二軸延伸について、結晶化の起こるフロストライン近傍の構造形成を明らかにした研究¹⁰⁾が行われてきた。これら研究に続いて、オンライン計測装置の高性能化に伴い、筆者らはシクロオレフィンコポリマー (COC) フィルムの高速延伸挙動を評価した研究¹¹⁾や、超高分子量 PE フィルムの各種延伸方式を評価した研究¹²⁾を行ってきた。オンライン計測は、多岐にわたるフィルム延伸過程の研究に用いられる手法となっている。

そこで本研究では、多層フィルムの延伸過程での高次構造形成を議論することを最終目標に、まずは二層フィルムにおける延伸過程の構造形成を調べた。具体的には、多くの多層フィルムにおいて実績がある直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE) と、光学部品や医療包装用フィルムとして利用されるシクロオレフィンポリマー (COP) を組合

せた二層フィルムを作製し、その二層フィルムの延伸挙動と構造形成について、オンライン位相差計測を通じて考察することとした。

2. 実験方法

2.1 材料

COP として、MFR 9.0 g/10 min (230 °C, 2.16 kg)、密度 1.01 g/cm³ の材料を使用した。LLDPE としては、MFR の異なる 2 種類の材料を用いた。1 つは、MFR 3.5 g/10 min (190 °C, 2.16 kg)、密度 0.937 g/cm³ を有するもの、もう 1 つは、MFR 2.2 g/10 min (190 °C, 2.16 kg)、密度 0.924 g/cm³ のものを使用した。これらの材料を共押出し、二層 COP/LLDPE フィルムを作製した。この時、COP および LLDPE 各層の厚さは 100 μm とし、総厚 200 μm の二層 COP/LLDPE フィルムとした。この時、押出温度は 230 °C、冷却ロール温度は 20 °C に設定してフィルムを急冷した。また、単層フィルムとの比較のために、各単層フィルムを同じ条件で厚さ 200 μm に作製した。これら原反フィルムの作製において、押出速度と引取速度を制御して、押出方向に分子配向しないようにした。

図 1 に、COP および LLDPE の示差走査熱量測定 (DSC) 結果を示す。LLDPE は、MFR が小さく粘度の高いグレードを LLDPE-high、MFR が大きく粘度の低いグレードを LLDPE-low と表記することとした。LLDPE-high は、LLDPE-low に比べて融点も高く、結晶化度も高い。また、COP のガラス転移温度 (T_g) は約 68 °C である。

本研究で検討するフィルム延伸温度は COP の T_g 以上、LLDPE の融点以下として延伸可能な範囲で行った。COP/LLDPE フィルムの LLDPE として、一軸延伸では LLDPE-high を使用し、二軸延伸では粘度の高い LLDPE-high の二軸延伸操作は、応力が高くフィルム破れが生じ延伸可能条件が限定的であったため、LLDPE-low を使用した。

2.2 フィルム延伸

COP/LLDPE フィルムの延伸には、図 2(a) に示す二軸延伸装置 (東洋精機製作所製 EX 10-S 6) を使用した。COP/LLDPE フィルムは寸法を 90 mm×90 mm とし、加熱制御されたチャンバーに自動搬送され、各辺 9 個のチャックにより把持される。中央のチャックはロードセルにつながれており、延伸過程における応力を評価することができる。延伸応力は、ロードセルにより計測された荷重をチャック

Fig.1 DSC measurement results for sample films

Fig. 2 Schematic diagram of (a) film stretcher and (b) high-speed camera used for real time retardation measurements

数で乗じ、フィルムの初期断面積で除した値を公称応力として評価した。オンライン位相差計測には、図 2(b)に示す高速偏光カメラ（フォトロン製 SA 5）を使用した。この高速偏光カメラは、単一波長光（波長 520 nm）を偏光子へ入射させ直線偏光にした光を異方性のある試料に当て、延伸プロセス中に高分子フィルムの異方性が変化するとき、位相差の変化として検出できる。分解能 5,000 fps までの高分解能に設定することにより、高速延伸時においても位相差を追従することが可能である。位相差は、視野領域で二次元分布としてとらえることができ、1/4 波長 (130 nm) ごとに次数の折返しとして観測される。すなわち、延伸開始時からの（次数の折返し回数）×（1/4 波長の 130 nm）を位相差として評価することができる。本手法は、高速カメラによる定点観測とし、フィルム中央約 70 mm×70 mm を観察した。異方性を評価するにあたっては、中央幅約 10 mm の位相差の平均値をとって評価した。

延伸条件は、予熱を 3 min とし、延伸様式は、自由幅一軸延伸（以下一軸延伸）、同時二軸延伸（以下二軸延伸）とした。延伸温度は、COP の $T_g = 68^\circ\text{C}$ よりも高い 73°C および 80°C とし、延伸速度は 0.1, 1, 5 と 10 m/min、延伸比（以下 DR）は $DR = 6$ （一軸延伸）、 $DR = 3 \times 3$ （二軸延伸）までの範囲で検討した。

2.3 複屈折測定

一軸延伸フィルムのオフライン複屈折評価のため、偏光顕微鏡（オリンパス製 BX 51）を使用した。偏光顕微鏡により位相差を測定し、位相差をフィルム厚みで除した値を

複屈折 Δn として評価した。

2.4 示差走査熱量測定 (DSC)

延伸フィルムのガラス転移温度、融点および融解挙動を調べるため、示差走査熱量計（TA Instruments 製 Q 200）を使用した。フィルムを 4–5 mg に切り出し、アルミニウム製のサンプルパンにプレス封入したものを用いた。測定温度範囲は $30 - 180^\circ\text{C}$ 、昇温速度は $10^\circ\text{C}/\text{min}$ とした。

2.5 力学試験（一軸引張試験）

延伸フィルムの延伸条件と、降伏応力、破断応力および破断伸びを調べるために汎用万能試験機（東洋精機製作所製ストログラフ VG）を用いて一軸引張試験を行った。試験片は、DIN 53504-S 3 に準拠したダンベル形状に打ち抜いたものを用いた。引張速度は 50 mm/min、試験温度は室温 23°C とした。

2.6 広角 X 線回折

延伸フィルムの配向度および結晶化度評価に、広角 X 線装置（リガク製ナノビューワー）を使用し、延伸フィルムを定性的に評価した。加速電圧を 40 kV とし、波長 $1.54 \text{ \AA}$ の Cu-K α 線を延伸フィルム面の垂直方向に照射した。延伸フィルムは数ミクロンの薄膜であるため、回折強度を確保するために配向方向を揃えた状態に重ね合わせ、厚さ約 0.3 mm となるように調整した。

2.7 TEM 画像観察

二層延伸フィルム層間界面の形態観察を行うため、透過型電子顕微鏡（TEM）（日本電子製 JEM-2100 F）を用いた。加速電圧は 200 kV とした。フィルム層間界面観察のため、延伸フィルムをエポキシ樹脂に包埋して硬化させた後、ミクロトームを使用して断面の切り出しを行った。

3. 結果と考察

3.1 二層 COP/LLDPE フィルムの一軸延伸

3.1.1 一軸延伸挙動

図 3 に、COP/LLDPE フィルムおよび各単層フィルムの一軸延伸過程における延伸比–延伸応力を示す。延伸速度は 1 m/min とし、延伸温度は 73°C と 80°C とした。COP については、延伸温度 73°C のとき延伸限界は $DR = 3$ であり、破断応力は 10 MPa であった。延伸温度 80°C のとき延伸限界は $DR = 3.5$ まで延び、破断応力は 7 MPa に下

Fig. 3 Stress-Draw ratio measurements of COP/LLDPE-high film during uniaxial stretching at 73°C (left) and 80°C (right) with stretching speed of 1 m/min

Fig.4 (Top-left) Retardation measurements of COP/LLDPE-high film and each mono-layer films during uniaxial stretching at 73 °C and (Top-right) 80 °C with stretching speed of 1 m/min. (Bottom) Retardation distribution during uniaxial stretching at 73 °C with stretching speed of 1 m/min

がっている。LLDPE フィルムはどちらの延伸温度においても破断せずに、DR=6 以上まで延伸が可能であった。COP/LLDPE フィルムの場合、延伸温度 73 °C のとき COP の延伸限界で応力は低下し、その後破断することなくほぼ一定応力で延伸することができた。この応力実測値を、COP および LLDPE フィルムの延伸応力の平均をとり COP/LLDPE フィルムの延伸予測応力としたものと比較すると、わずかに高くなっている。延伸温度 80 °C のとき、COP/LLDPE フィルムの延伸応力は DR=2 まで予測応力とよい一致を示しているが、DR=2 以降の延伸実測応力は予測応力に比べて小さく、DR=3.5 までの延伸過程で応力は低下することなく延伸された。

各単層フィルムと COP/LLDPE フィルムの一軸延伸過程（延伸速度 1 m/min）における位相差を計測した結果を図 4 に示す。図 4(上)に示すとおり、COP フィルムは延伸温度 73 °C のとき、その延伸限界 DR=3 において位相差 2,600 nm まで達した。延伸温度 80 °C のとき、DR=3 のとき位相差は約 2,000 nm であり、延伸限界 DR=3.5 における到達位相差は約 2,500 nm であった。これは、図 3 で示したとおり、延伸温度が高い方が延伸応力は低く、分子鎖の配向度は小さいためと考えられる。

LLDPE フィルムは、降伏点前の延伸初期に急な位相差変化を示し、降伏点以降はほとんど変化を示さなかった。これは、分子鎖の配向度を表す複屈折は降伏点まで急な増加を示した後に、緩やかな増加を示していることと捉えることができる。

結晶性高分子では、巨視的変形によって配向が生じるとき、結晶相および非晶相ともに配向が生じる。Kida¹³⁾らは PE の一軸延伸過程において、球晶崩壊後の塑性変形領

域で、ラメラ晶の c 軸が降伏点近傍で一軸延伸方向に配向される挙動を考察している。PE の巨視的変形に対する結晶相の配向度は、結晶化度やラメラ晶の構造に依らず、巨視的な変形と微視的な変形が相似形であるとするアフィン変形を仮定したモデルによれば延伸比によっておおよそ予測でき¹⁴⁾、これによると DR=2 では結晶相の配向度は約 75% であり、低延伸比で結晶相は高い配向度を示すことが予測される。図 3 において、LLDPE フィルムの降伏点は DR=2 付近であり、LLDPE フィルムの位相差挙動は、降伏点では結晶相が一軸方向に配向し、降伏点以降は非晶相が配向されていくことによるものと推察する。

COP/LLDPE フィルムの位相差について、COP および LLDPE フィルムを延伸した時の位相差を平均したものを COP/LLDPE フィルムの予測位相差としてプロットし、実測位相差と比較した。この結果、延伸初期においては予測位相差とほぼ一致しているが、DR=2 付近より実測位相差は予測値より低い位相差を示した。延伸温度 73 °C と 80 °C の場合を比較すると、延伸温度 80 °C のほうが予測値との差は小さくなっている。図 3 に示した延伸比－延伸応力の結果と比較すると、延伸温度 80 °C のとき延伸応力は予測応力に比べて低くなっており、このため位相差は低くなっているということが推察される。しかし、延伸温度 73 °C のとき延伸応力は予測応力より高くなっており、ここで得られている位相差挙動とは一致していないといえる。

ここで、COP/LLDPE フィルムと COP フィルムの延伸を比較するため、延伸温度 73 °C のときの位相差分布画像を図 4(下)に示す。COP フィルムの延伸過程では、DR=2 より位相差分布に斑点状の斑が生じ、破壊現象を示すクレイズ¹⁵⁾が起きている様子が観察される。一方、COP/LLDPE

Fig.5 Birefringence of COP and LLDPE-high film measured after peeled off from uniaxially stretched films stretched at 73 °C with stretching speed of 1 m/min at different DR

フィルムの延伸過程では、DR=3までそのような斑点は現れずに延伸され、DR=3以降では徐々にCOP層の白化が進行し、位相差画像は全体的に斑点状の分布を示し、シャークスキン状の界面が生じている様子が観察された。この延伸比領域は、位相差がほぼ一定の挙動を示した延伸比領域であり、延伸応力もほぼ一定であった。二層COP/LLDPEフィルムにすることで、層間の接着力によりクレイズの発生を抑制する効果があると推察されるが、延伸応力との関係は明らかでない。

DR=3以上に延伸された一軸延伸COP/LLDPEフィルムでは、延伸後のフィルムにおいて層間剥離が容易に生じる傾向がみられた。COP/LLDPEフィルムの界面は、COPの破断を抑制する程度に接着力があると考えられるが、白化開始点DR=3以降は、界面は徐々に空気層が発生し、界面の接着は延伸性の向上に寄与していないと推察する。

延伸温度73℃において、COPフィルムの延伸限界以降COP/LLDPEフィルムの層間剥離が容易に生じた後の各層フィルムの複屈折をオフライン測定により評価した結果を図5に示す。延伸比が大きくなるに従い、LLDPEは複屈折が増加するのに対して、COPはほぼ一定値となっている結果であった。塑性変形過程では、延伸後に応力を解放したとき、残留永久ひずみが残ることがから、応力を伝播させる配向状態にある分子鎖と、応力は伝播しないが配

向している分子鎖の存在を仮定することが必要と考えられる¹⁶⁾。COPの破断限界以降の延伸では、一定応力による分子鎖間のすべりが支配的となり、配向度はほぼ一定となってボイドの発生を伴いながら延伸されていることが示唆される。

3.1.2 一軸延伸フィルムの引張試験

図6(左)に、一軸延伸COP/LLDPEフィルムの引張試験結果を示す。延伸温度73℃と80℃で延伸された一軸延伸フィルムであり、いずれもCOP層の破断を示した後、LLDPE層は破断せずにひずみの増加を示した。破断ひずみは、延伸フィルムの延伸速度依存性を示し、高延伸速度で延伸された延伸フィルムは大きい破断ひずみが得られた。一軸延伸COP/LLDPEフィルム（延伸温度73℃、延伸速度1 m/min、DR=3）は、ひずみが0.2を超えたところで破断した。しかし、延伸速度5 m/minで延伸されたフィルムは、破断ひずみが0.4まで向上した。また、延伸温度を80℃にすると、破断ひずみはさらに向上した。

DR=6まで延伸された一軸延伸COP/LLDPEフィルムは、延伸温度73℃のフィルムではCOP層のみの破断を示したが、延伸温度80℃のフィルムでは二層同時に破断を示した。一軸延伸COP/LLDPEフィルムは、DR=3以上の延伸においては一軸延伸後の経時変化によって層間の部分的な自然剥離が観察され、引張試験は自然剥離の生じていない部位を切り取って行った。部分的な自然剥離の発生は、延伸後のCOP層とLLDPE層の残留ひずみの差により、一軸延伸COP/LLDPEフィルムの層間に応力がかかった状態であることが影響していると考えられる。ここでは、延伸温度80℃による一軸延伸フィルムのほうがCOPとLLDPEにおける残留ひずみの差は小さく、同時破断を示したことが考えられるが、この残留ひずみの効果を評価するには詳細な検討が必要である。

ここで、COP/LLDPEフィルムの二層構造の効果を考察するため、DR=3の一軸延伸COPフィルム、一軸延伸LLDPEフィルムと一軸延伸COP/LLDPEフィルムのひずみ-応力特性を図6(右)に示す。一軸延伸LLDPEフィルムは破断せずに、ひずみ1.0以上の変形が可能であった。一軸延伸COPフィルムはひずみ0.4を超えたところで破断した。COP/LLDPEフィルムの力学特性は単層フィルムの平均値であると仮定して予測し、応力実測値と比較し

Fig. 6 Tensile test results for COP/LLDPE-high films uniaxially stretched ; (left) at 73 °C and 80 °C with different stretching speed, (right) at 80 °C with stretching speed of 1 m/min, DR=3 × 1

たところ、弾性率は良い一致を示したが、降伏点以降では実測応力は小さく、破断ひずみは大きくなった。層間の接着により、COP層がLLDPE層に引っ張られてひずみ変形していることを示唆している。

一軸延伸COP/LLDPEフィルムの破断ひずみが延伸速度依存性を示していることを考察するため、図7に一軸延伸COPフィルムの引張試験結果と、複屈折の測定結果を示す。破断ひずみは、延伸速度を速くした延伸フィルムほど大きく、延伸速度に依存していることが示唆された。一軸延伸COPフィルムの複屈折を評価すると、高延伸された延伸フィルムほど、複屈折は小さくなる傾向が確認でき

る。この理由は不明であり、今後より詳細な検討が必要である。一軸延伸COP/LLDPEフィルムの力学特性においては、この一軸延伸COPフィルムの力学特性の延伸速度依存性が表れていると考えられる。

3.2 二層 COP/LLDPE フィルムの二軸延伸

3.2.1 二軸延伸挙動

COP/LLDPEフィルムの二軸延伸挙動を調べるために、単層フィルムを二軸延伸したときの延伸比-延伸応力を図8(a)に示す。LLDPEは、延伸初期より不均一な変形をしており、均一に延伸されず破断する様子が位相差分布画像から観察される。これは、LLDPEにとって延伸温度が低

Fig.7 Stress-strain curves of COP film uniaxially stretched at 80 °C (left) and birefringence of COP films stretched at different speed at 80 °C (right)

Fig.8 Stress-draw ratio curves of : (a) mono-layer films, (b)COP/LLDPE-low films, (c)retardation distribution during biaxial stretching of COP/LLDPE-low films at 80 °C. (d)Stress-draw ratio curves of LLDPE-low film during biaxial stretching of COP/LLDPE-low films estimated from stress-draw ratio curves of COP films

く、ラメラ晶間のタイ分子鎖の変形が支配的になっているものと考えられる。一方、COPは延伸速度に依存した応力および破断延伸比を示した。延伸速度0.1 m/minのとき、 $DR=3\times 3$ まで延伸可能であったのに対して、延伸速度を1 m/min、5 m/minと高速にすると、延伸応力は高くなり $DR=2.3$ 付近で破断した。次に、COP/LLDPEフィルムの二軸延伸過程における延伸比-延伸応力を図8(b)に示す。単層LLDPEでは均一な延伸が不可能であったが、COPフィルムの延伸における破断延伸比に到達すると、応力は小さくなるとともに破断せずに延伸できた。ただし、延伸速度が低速である0.1 m/minのとき、応力は低下することなく、 $DR=3\times 3$ まで延伸された。図8(c)に、延伸速度1 m/minと5 m/minによる二軸延伸過程における位相差分布画像を示す。延伸速度5 m/minのとき、応力の変曲点以降ではフィルムの白化がおり、位相差計測用の単色光が透過し無くなるのが観察された。 $DR=2.5\times 2.5$ 付近で白化がまず部分的におり、未白化部は位相差の変化により異方性を示している。この異方性を示した部分も $DR=3\times 3$ まで延伸するにしたがい、白化が進行していく様子が確認できる。延伸後の二層フィルムを剥離させて観察したところによると、これはCOP層における白化であった。高分子フィルムを白化させる方法として、クレイズ発生を利用して周期的な集中応力を与えて多孔構造を形成させる方法^{17), 18)}があるが、このCOP層の白化は、二層化により破壊が抑制されたことでボイドが得られたものと推察する。白化開始以降の延伸では、白化部は弾性率の低下により応力が低下し、未白化部へ延伸応力がかかることにより白化が進行したと考えられる。延伸速度1 m/minでは応力変曲点は $DR=2.6\times 2.6$ 付近であり、白化の程度が弱く単色光が透過することで位相差分布を観察でき、これによると面内にわずかな位相差分布が生じており、異方性が生じていると考えられる。延伸速度0.1 m/minでは、延伸速度1 m/min、5 m/minで白化が発生した応力より高い応力に達しているが、白化は起こらなかった。

図8(d)に、COP/LLDPEフィルムのLLDPE層における延伸比-延伸応力を評価したものを示す。これは、COP/LLDPEフィルムの延伸応力がCOP層およびLLDPE層の延伸応力の平均値であると仮定し、LLDPE層の延伸応力をプロットした推定応力である。延伸速度1 m/min、

5 m/minでは、延伸速度が速い5 m/minのほうが高い延伸応力となっていると推測される。また、延伸速度0.1 m/minでは、 $DR=3\times 3$ まで延伸応力は単調増加し、延伸速度1 m/min、5 m/minで得られた延伸応力に比べて高い延伸応力まで到達している。LLDPEの延伸応力については、次の熱分析による測定結果より考察する。

3.2.2 二軸延伸フィルムの熱分析 (DSC 測定)

図9に、二軸延伸COP/LLDPEフィルムのDSC測定結果を示す。図9(左)において、延伸速度1 m/minにおける異なる延伸比の二軸延伸COP/LLDPEフィルムを原反COP/LLDPEフィルムと比較したところ、 $DR=2\times 2$ ではLLDPEの結晶化度は減少しており、 $DR=2.4\times 2.4$ 、 3×3 では結晶化度はわずかに増加した。また、融点に対して高温側に新たな吸熱が生じていることがわかる。COPにおける T_g 近傍に注目すると、エンタルピー緩和を示す吸熱ピークがあり、その大きさは延伸比に比例して大きくなっている。一方、図9(右)において $DR=3\times 3$ の二軸延伸COP/LLDPEフィルムにおいて異なる延伸速度を比較すると、延伸速度0.1 m/minによる二軸延伸COP/LLDPEフィルムは結晶化度が原反COP/LLDPEフィルムに比べて減少している。これは、図8(d)によると、延伸速度0.1 m/minにより二軸延伸されたCOP/LLDPEフィルムでは、 $DR=3\times 3$ におけるLLDPE層の延伸応力は比較した延伸速度のなかでは一番高く、結晶相の崩壊が進行していることを示唆している。COPの T_g 近傍におけるエンタルピー緩和は、延伸速度0.1 m/minでははっきりとした吸熱ピークとしてみられるが、延伸速度5 m/minでは吸熱ピークはほとんどみられない。

Chen¹⁹⁾らは、二軸延伸PEフィルムにおいて延伸比を大きくするに伴い、ラメラ結晶の崩壊と同時にそれを上回る再結晶化により、結晶化度が向上することを報告している。一般的にPEフィルムの延伸温度は融点に近い温度帯で検討されるが、本研究における延伸温度80℃はその温度帯よりも著しく低い温度である。このため、LLDPEの80℃二軸延伸過程では、結晶部分融解や結晶相間のタイ分子鎖の引き伸ばしに続く結晶崩壊がおりにくく、均一な巨視的変形ができないと考えられる。二軸延伸操作においては、LLDPE単層では非晶部の変形が支配的で不均一な変形を示したが、COP/LLDPEフィルムの一軸延伸挙

Fig. 9 DSC measurement results of COP/LLDPE-low films stretched at 80 °C. (Left) Stretching speed at 1 m/min (Right) $DR=3\times 3$

Fig.10 Tensile test results for COP/LLDPE-low films biaxially stretched at 80 °C with stretching speed of ; (left) 1 m/min, DR=2.4×2.4, (right) 0.1 m/min, DR=3×3

動で考察したとおり、COPとLLDPEを積層したことは、その界面に接着力が付与され均質で大域的な変形を可能にする効果があると推察する。COPの T_g 近傍におけるエンタルピー緩和は、COPの残留ひずみの解消として現れていると考えられる。延伸速度1 m/minにおいて異なる延伸比を比較した結果によると、COPの延伸限界であるDR=2.4×2.4を超えたDR=3×3では吸熱ピークが顕著となっており、延伸比に比例した大きい面配向による残留ひずみが得られていることが示唆される。

3.2.3 二軸延伸フィルムの引張試験

二軸延伸COP/LLDPEフィルムでは、単層COPフィルムまたはLLDPEフィルムでは得られない延伸比まで延伸が可能であった。これら二軸延伸COP/LLDPEフィルムの力学特性を調べるため、引張試験を行った結果を図10に示す。

図10(左)に示す延伸速度二軸延伸COP/LLDPEフィルム(延伸温度80 °C, 延伸速度1 m/min, DR=2.4×2.4)のひずみ-応力曲線では、ひずみ0.5付近でCOP層の破断が生じ、その後は層間剥離を伴いながらLLDPE層の引張ひずみ変形となった。ここで、COP/LLDPEフィルムの引張応力は、各層における引張応力の平均値であると仮定し、二軸延伸COPフィルムの応力-ひずみ曲線よりLLDPE層からの応力への寄与を仮想的に評価すると、原反LLDPEフィルムと比べてわずかに応力が高いことが推測される。図10(右)では、DR=3×3二軸延伸フィルムの

力学特性を考察するため、二軸延伸COP/LLDPEフィルム(延伸温度80 °C, 延伸速度0.1 m/min, DR=3×3)の引張試験結果を示す。COP層またはLLDPE層一方のみの破断はおこらず、ひずみ0.7付近で破断した。LLDPE層からの応力への寄与を図10(左)と同様に評価すると、DR=2.4×2.4の場合に比べて大きい応力が得られていることが推測される。DSC測定による結晶化度評価によると、二軸延伸COP/LLDPEフィルム(延伸温度80 °C, 延伸速度0.1 m/min, DR=3×3)は、延伸前に比べてLLDPEの結晶化度は減少していた。したがって、引張強度の向上は結晶相および非晶相の面配向が促進されていることによるものと推察する。

図11に、DR=3×3において異なる延伸速度で延伸された二軸延伸COP/LLDPEフィルムのひずみ-応力特性を比較した結果を示す。ひずみ初期における弾性率はほぼ同じであるが、降伏点までのひずみおよび降伏応力は、延伸速度0.1 m/minの二軸延伸COP/LLDPEフィルムが一番大きく、延伸速度5 m/minが一番小さい結果であった。また、引張過程において層間剥離はみられず、破断ひずみには明確な差は見られなかった。延伸速度5 m/minにより延伸された二軸延伸COP/LLDPEフィルムは、延伸速度0.1 m/minに比べて結晶化度が高くLLDPE層の降伏応力は高いことが予想されるが、COP層のボイド形成による力学強度の著しい低下がCOP/LLDPEフィルムとしての引張強度の低下を示す結果となったと推察する。

3.2.4 広角X線回折

図12に、原反フィルム、一軸延伸フィルム(DR=3)および二軸延伸フィルム(DR=3×3)の広角X線回折象を示す。図12(a)より、一軸延伸で使用した原反COP/LLDPEフィルムでは円環状の回折像が得られており、フィルム成形時に異方性が生じていないことを確認できる。また、(110)面からの回折像の内側にはCOP層からの寄与による非晶ハローを確認できる。図12(b)に示す一軸延伸COP/LLDPEフィルム(延伸温度80 °C, 延伸速度1 m/min, DR=3)では、MDへ(110), (200)面が配向していると同時に、円環状の非晶ハローを確認できる。

図12(c)(d)に同条件における一軸延伸COPフィルム、一軸延伸LLDPEフィルムの回折象を示す。ここで、一軸延伸COP/LLDPEフィルムの回折象は、一軸延伸COPおよびLLDPEフィルムの回折象を重ね合わせたようになっ

Fig. 11 Tensile test results for COP/LLDPE-low films biaxially stretched at 80 °C, DR=3×3, with different stretching speed

Fig.12 WAXD patterns of ; (a)undrawn COP/LLDPE-high film, (b)COP/LLDPE-high film, (c)COP film and (d)LLDPE-high film uniaxially stretched at 80 °C, DR=3, 1 m/min, (e)biaxially stretched COP/LLDPE-low film at 80 °C, DR=3×3, 5 m/min

Fig.13 TEM images of cross section of stretched COP/LLDPE films ; (a)Undrawn COP/LLDPE-high film, COP/LLDPE-high film uniaxially stretched at 80 °C, (b)DR=3, 10 m/min and (c)DR=6, 1 m/min, COP/LLDPE-low film biaxially stretched at 80 °C, DR=3×3 (d)0.1 m/min and (e)5 m/min

ており、LLDPE フィルムの配向度は COP/LLDPE フィルムと LLDPE フィルムにおいて大きな差はみられなかった。COP 層がボイド形成により白化した二軸延伸フィルム（延伸温度 80 °C，延伸速度 5 m/min，DR=3×3）（図 12(e)）では、等方的な二軸配向をしている様子を確認できるが、僅かに異方性がみられ、完全な等方的なフィルムではない様子が観察される。この結果は、位相差分布画像によると LLDPE 層は異方性をもった面配向を伴いながら延伸されている挙動が影響している可能性が考えられる。

3.2.5 形態観察

図 13 に、COP/LLDPE フィルムの層状界面を観察した TEM 画像を示す。図 13(a) 原反 COP/LLDPE-high フィルムでは、LLDPE のラメラ晶がランダムに分布している様子が観察される。一軸延伸 COP/LLDPE フィルム（延伸温度 80 °C，延伸速度 10 m/min，DR=3）の MD 断面 (b) を見ると、断続的に COP 層と LLDPE 層の間に接点が形成されている様子が観察され、さらに延伸された DR=6 の一軸延伸フィルム（延伸温度 80 °C，延伸速度 1 m/min，DR=3(c)）では、接点が局部的になっているように見える。一軸延伸による分子配向により、層間の接触面積が減少し、空気層が発生していると考えられる。二軸延伸フィルム（延伸温度 80 °C，延伸速度 0.1 m/min，DR=3×3(d)），（延伸温度 80 °C，延伸速度 5 m/min，DR=3×3(e)）は、ともに一軸延伸フィルムより大きい約 50 nm 程度の層状界面が観察される。一軸延伸フィルムに比べて界面が安定しており、このため引張試験においても層間剥離を起こさず、二層同時破断を示したものと考えられる。一軸延伸

COP/LLDPE フィルムにおいて、DR=3 以上に延伸されたものは残留ひずみによる層間の自然剥離が観察されたことを先に述べたが、二軸延伸 COP/LLDPE では、DR=2×2 以下の低延伸比のフィルムにおいて、自然剥離が観察された。実用的な二層フィルムの延伸の検討には、延伸後の熱処理による残留ひずみの抑制などを含めた検討が必要である。

4. 結 言

本研究では、COP と LLDPE の共押出により作製した二層フィルムは、単層フィルムに比べて延伸性が向上することを示し、その延伸挙動および高次構造を考察した。

COP/LLDPE フィルムの一軸延伸では、COP の破断限界以降においても延伸が可能となり、延伸性が向上することを確認した。COP/LLDPE の一軸延伸過程における位相差は、LLDPE の降伏点以降では、各層単体の延伸過程における位相差の平均値に比べて小さくなっており、COP は LLDPE に引っ張られて延伸されていることを考察した。

COP/LLDPE フィルムの二軸延伸では、LLDPE フィルムの二軸延伸にとっては低温である延伸温度 80 °C であるにも関わらず、COP 層との接着効果によって二軸延伸が可能となった。延伸速度を高速にすることにより、延伸応力は高くなり、COP 層におけるボイド形成が観察された。COP 単体では、安定したボイドが得られる前にフィルムの破断が生じるが、LLDPE との二層化による接着の効果によって延伸可能条件の領域が拡大されることを確認した。

本研究では、フィルム延伸後は速やかに空冷を行い室温

へ取り出したが、延伸後の各層の内部ひずみの影響や、緩和挙動と残留応力の効果を考慮することで、延伸フィルムの高次構造形成と層間接着性についてさらなる検討が可能となると考える。

参 考 文 献

- 1) DeMeuse, M. T. : *Biaxial stretching of film*, Woodhead Publishing, 236(2011)
- 2) Kanai, T. and Campbell, G. A. : *Film Processing Advances*, Hanser publications, 224(2014)
- 3) Wagner, J. R. Jr. : *Multilayer Flexible Packaging*, Elsevier, 75(2010)
- 4) 久我陸男 : 繊維学会誌, **35**(7), 198(1979)
- 5) 小林満, 奥居徳昌, 高久明, 酒井哲也 : 繊維学会誌, **38**(2), T 68(1982)
- 6) Du, Q., Jiang, G., Li, J. and Guo, S. : *Polym. Eng. Sci.*, **50**(6), 1111(2010)
- 7) Zhou, H. : *Polym. Eng. Sci.*, **44**(5), 948(2004)
- 8) Kikutani, T., Nakao, K., Takarada, W. and Ito, H. : *Polym. Eng. Sci.*, **39**(12), 2349(1999)
- 9) Ito, H., Suzuki, T., Kikutani, T. and Nakayama, K. : *ANTEC Tech. Papers*, **46**(2), 919(2000)
- 10) Ito, H., Suzuki, K., Kikutani, T., Kanai, T. and Kang, H. J. : *ANTEC Tech. Papers*, **62**(2), 1856(2004)
- 11) Hashimoto, Y. and Ito, H. : *Technologies*, **6**(3), 60(2018)
- 12) Hashimoto, Y., Nishitsuji, S., Kurose, T. and Ito, H. : *Materials*, **11**(11), 2292(2018)
- 13) Kida, T., Oku, T., Hiejima, Y. and Nitta, K. : *Polymer*, **58**(10), 88(2015)
- 14) Bandeira, B., Lewis, E. L. V., Barton, D. C. and Ward, I. M. : *J. Mater. Sci.*, **51**(1), 228(2016)
- 15) Passaglia, E. : *J. Phys. Chem. Solids*, **48**(11), 1075(1987)
- 16) 山田敏郎 : 成形加工, **20**(3), 150(2008)
- 17) Takeno, A., Miwa, M., Yokoi, T., Naito, K. and Merati, A. A. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **128**(6), 3564(2013)
- 18) 武野明義 : 成形加工, **26**(6), 253(2014)
- 19) Chen, Q., Wang, Z., Zhang, S., Cao, Y. and Chen, J. : *ACS omega*, **5**(1), 655(2019)