β 晶造核剤を添加したポリプロピレンフィルムの熱融着性に 及ぼす製膜温度の影響

高橋 哲也^{*1}・近田 淳雄^{*2}

Effect of T-die Temperature on Heat-sealability of Polypropylene Films Containing β -Form Nucleating Agent

Takahashi, Tetsuya^{*1}/Konda, Atsuo^{*2}

Polypropylene (PP) films with β -form nucleating agent were prepared by T-die film extrusion at various T-die temperatures. The relationship between heat-sealability and crystal structure of the film was studied. The following results were obtained. When the T-die temperature was 220°C or 250°C, the crystal structure was not influenced by the amount of β -form nucleating agent. The effect of amount of β -form nucleating agent on the heat-sealability of the films was found to be small. On the other hand, in the case of T-die temperatures of 280°C, the β -form crystal content largely depended on the amount of β -form nucleating agent. β -Form crystals began to appear at 0.05 wt% addition of nucleating agent and with the addition of 0.10 wt% of nucleating agent, the β -form crystal content reached 0.87. As a result, the heat-sealability of film was improved greatly, and heat-sealing became possible even at 144°C. When β -form nucleating agent was increased further to 0.20 wt% or 0.40 wt%, the content of β -form crystal decreased and the heat-sealability of films obtained deteriorated. It was found that there is an optimum content of β -form nucleating agent for enhancing the heat-sealability of PP films.

Key words : Polypropylene film/ β -form nucleating agent/T-die/Sealability

1. 緒 言

アイソタクティックポリプロピレン（以下、PP と略す）は、 α 晶、 β 晶、 γ 晶などの幾つかの結晶変態をとることが知られている。一般に、 β 晶は等温結晶化^{1)~4)}、溶融物の加圧下でのプレス成形⁵⁾、温度勾配下での結晶化⁶⁾などで得られる。また、造核剤を添加することによっても得ることができ、近年、幾つかの研究が報告されている^{7)~10)}。これら PP の β 晶は α 晶に比べて低融点であり、 β 晶を含んだ PP は耐衝撃性に優れ¹¹⁾、不透明であることが知られている。 β 晶造核剤を添加した PP フィルムを延伸することにより、粗面化、多孔質化させる試みも報告されている^{12)~16)}。

フィルムの熱融着性は、包装用途において重要な性能の

一つである。より低い温度で熱融着ができることは、熱融着工程のハイサイクル化が可能になるため、工業的に利点が多い。また、熱融着後も高い融着強度が得られることは実用的にも好ましい。そこで、PP の β 晶が α 晶よりも低融点であることに注目した。つまり、PP フィルムの結晶構造を β 晶に変化させることによって低温域の融解成分を増やし、フィルムの低温熱融着を可能とするとともに高い融着強度が得ることを目的とした。本報告では、無着色系有機物の β 晶造核剤を添加した PP を用い、フィルム成形時の製膜温度がフィルムの結晶構造に与える影響を詳細に調べるとともに、熱融着性の変化について研究したので報告する。

2. 実 験

2.1 試料

実験に用いた PP としては、ホモ PP のリアクターパウダー ($M_w = 39.2 \times 10^4$, $M_w/M_n = 5.5$) を用いた。 β 晶造核剤としては、新日本理化(株)製・エヌジェスター NU-100 を用いた。PP リアクターパウダーに所定量の β 晶造核剤をヘンシェルミキサーで 10 分間混合し、50 mm ϕ 単軸スクリュ押出機を用いて押出温度 220°C、吐出量 50 g/min の混練条件で混練・ペレット化して試料を作製した。

^{*1} 島根大学 教育学部
松江市西川津町 1060 (〒690-8504)
Faculty of Education, Shimane University
1060 Nishikawatsu-cho, Matsue 690-8504, Japan

^{*2} 信州大学 繊維学部
上田市常田 3-15-1 (〒386-8567)
Faculty of Textile Science & Technology, Shinshu University
3-15-1 Tokita, Ueda 386-8567, Japan
2003. 4. 23 受理

Table 1 Molecular characteristics of iso-polypropylene sample

Mn ($\times 10^4$)	Mw ($\times 10^4$)	Mz ($\times 10^4$)	Mw/Mn	Mz/Mw	Density (g/cm ³)
7.0	36.8	105.0	5.3	2.9	0.90

Fig. 1 Schematic representation of T-die film process

添加量は重量分率で表した。ペレット化後のPPの分子量をGPCにより測定した(表1)。

2.2 フィルムの成形

横幅が250 mmのTダイを取り付けた32 mm ϕ 単軸スクリュ押出機を用い、Tダイ温度を変化させ、厚み $65 \pm 3 \mu\text{m}$ のフィルムを作製した。なお、Tダイ温度は $\pm 1^\circ\text{C}$ で温度調節が可能である。図1に装置の概略図を示す。また、製膜条件を表2に示す。

2.3 測定方法

a) 広角X線回折

理学電機製X線回折装置を用い、Cu-K α 線下Niフィルターを使用し、40 kv、40 mAの出力で散乱強度曲線をシンチレーションカウンターにより測定した。 α 晶(110)面の回折ピークの低角度側の立上り点、 α 晶(110)面と β 晶(300)面の回折ピーク間の谷部、 α 晶(040)面と α 晶(130)面の回折ピーク間の谷部、および α 晶(130)面と α 晶(060)面の回折ピーク間の谷部の計4点を結ぶ曲線を引き、非晶散乱曲線とした¹⁾。そして、その非晶散

Fig. 2 X-ray diffraction pattern of a polypropylene film. (T-die temperature; 220°C , Chill-roll speed; 2.5 m/min, Chill-roll temperature; 75°C , Air-gap distance; 10 cm, β -Form nucleating agent content; 0.10 wt%)

乱曲線からの各面の回折強度Hを求め、下記の式(1)により β 晶分率を算出した¹⁾。また、上記の非晶散乱曲線からバックグラウンドを差し引いた積分値 A_1 と、 α 晶に由来するピーク積分値 A_2 、 β 晶に由来するピーク積分値 A_3 を求めた。下記の式(2)~(4)を用いて、全結晶化度、 α 晶の結晶化度、 β 晶の結晶化度を各々算出した。

なお、本実験で得られたフィルムはほぼ無配向であるため、試料を回転させずに測定することとした。参考として、図2に製膜温度 220°C 、チルロール速度2.5 m/min、チルロール温度 75°C 、エアーギャップ10 cm、 β 晶造核剤添加量0.10 wt%の条件で作製したフィルムの広角X線写真を示す。

$$\beta \text{ 晶分率} = \frac{H_{\beta(300)}}{H_{\beta(300)} + H_{\alpha(110)} + H_{\alpha(040)} + H_{\alpha(130)}} \quad (1)$$

Table 2 Conditions of T-die filming process versus crystal structure

Sample No.	T-die Temp. ($^\circ\text{C}$)	Chill-roll Temp. ($^\circ\text{C}$)	Chill-roll Speed (m/min.)	Air-gap distance (cm)	Lip-width (mm)	β -Form Nucleating Agent Contents (wt%)	β -Form Crystal Content (—)	Total Crystallinity (%)	α -Form Crystallinity (%)	β -Form Crystallinity (%)
①	220	75	2.5	10	0.75	0.00	0.00	61.6	61.6	—
						0.02	0.00	61.0	61.0	—
						0.05	0.00	63.1	63.1	—
						0.10	0.00	65.0	65.0	—
②	250	75	2.5	10	0.75	0.00	0.00	63.2	63.2	—
						0.02	0.00	65.7	65.7	—
						0.05	0.00	67.2	67.2	—
						0.10	0.17	75.8	63.0	12.8
③	280	75	2.5	10	0.75	0.00	0.00	62.1	62.1	—
						0.02	0.04	62.0	62.0	—
						0.05	0.30	75.2	58.7	16.5
						0.10	0.87	73.1	7.9	65.2
						0.20	0.10	72.3	64.5	7.8
						0.40	0.12	74.8	66.5	8.3

$$\text{全結晶化度 (\%)} = \frac{A_2 + A_3}{A_1 + A_2 + A_3} \times 100 \quad (2)$$

$$\alpha \text{ 晶の結晶化度 (\%)} = \frac{A_2}{A_1 + A_2 + A_3} \times 100 \quad (3)$$

$$\beta \text{ 晶の結晶化度 (\%)} = \frac{A_3}{A_1 + A_2 + A_3} \times 100 \quad (4)$$

b) DSC

フィルムの中央部分より 1.5~2.0 mg を採取して、示差走査熱量測定を行った。パーキングエルマー社製 DSC 7 型を用いて、窒素ガス気流中、40℃ から 280℃ まで 20℃/min で昇温させて融解挙動を測定した後、4 分間 280℃ で保持し、280℃ から 40℃ まで 20℃/min で降温させて結晶化挙動を測定した。4 分間 40℃ で保持した後、再び 40℃ から 280℃ まで再昇温させて再結晶化挙動を測定した。標準物質としてインジウム（融点 156.4℃）を使用し、温度補正を行った。

c) フィルムの熱融着性

T ダイ法により得られたフィルムの中央部分から MD 方向に 15 mm 幅の短冊状試験片を切取った。テスター産業（株）製ヒートシーラー TP-701-B 型を用いて、短冊状のフィルムを 2 枚重ねて所定の温度に設定された幅 2 mm のヒートシールバーにて TD 方向に 1 秒間、4.0 kg/cm² の圧力で熱融着した。23℃ の恒温室で 24 時間放置後、オリエンテック（株）製テンシロン UTM-III-500 型を用いて熱融着したフィルムの 1 枚ずつを各々のチャックに挟み、チャック間 100 mm、引張速度 100%/min でフィルムの熱融着部分の融着強度を測定した。

3. 結果および考察

3.1 フィルムの結晶構造

T ダイ温度 220℃、チルロール温度 75℃、エアギャップ 10 cm、チルロール速度 2.5 m/min の条件にて、 β 晶造核剤の添加量を変化させてフィルムを作製した。フィルムの TD 方向に対する広角 X 線による回折曲線を図 3 に示す。現われたピークは、低角度側から α 晶の (110) 面、(040) 面、(130) 面、(111) 面の回折ピークである。 β 晶造核剤の添加量を変化させても回折曲線にはあまり差が現れず、どのフィルムでも α 晶のみの回折ピークのみが現れている。また、 β 晶造核剤の添加量が増すのに従ってピークが大きくなり、 α 晶の結晶化度は 61.6% から 65.0% にまで増大する傾向が見られる（表 2）。つまり、T ダイ温度 220℃ の場合では、 β 晶造核剤の添加量を増やしても結晶構造にはあまり大きな影響は与えないものの、 β 晶造核剤が α 晶形成能を有するために α 晶結晶化度は増大することがわかった。

次に、T ダイ温度を 250℃ にした場合の回折曲線を図 4 に示す。T ダイ温度 220℃ の場合とは異なり、 β 晶造核剤が 0.10 wt% になると、 $2\theta = 16.3^\circ$ に β 晶の (300) 面の回折ピークが α 晶の (040) 面の回折ピークと重なって肩状に現れている。その 0.10 wt% 添加したフィルムの β 晶分率は 0.17 であり、 β 晶の結晶化度は 12.8% であっ

Fig. 3 X-ray diffraction diagrams of polypropylene films prepared at a T-die temperature of 220℃ with different contents of β -form nucleating agent

Fig. 4 X-ray diffraction diagrams of polypropylene films prepared at a T-die temperature of 250℃ with different contents of β -form nucleating agent

た（表 2）。一方、 β 晶造核剤が 0.05 wt% 以下のものでは、T ダイ温度 220℃ の場合と同様に α 晶の回折ピークしか現れていない。なお、求めた β 晶分率の値¹⁾と全結晶化度中の β 晶結晶化度の比值は、完全には一致していない。その理由は、A. Turner Jones らによって定義された β 晶分率の求め方¹⁾はピーク強度を基にしたものであるのに対して、全結晶化度と β 晶結晶化度はピーク積分値を基に計算したものであるからである。しかし、本質的には大きな差は生じない。

T ダイ温度 280℃ で得られたフィルムに対する回折曲線を図 5 に示す。 β 晶造核剤を添加していないものと 0.02 wt% 添加のものとはほとんど差が見られず、両者とも α 晶の回折ピークだけが現れている。0.05 wt% 添加になると β 晶の (300) 面の回折ピークが現れている。このフィ

Fig.5 X-ray diffraction diagrams of polypropylene films prepared at a T-die temperature of 280°C with different contents of β -form nucleating agent

ルムの β 晶分率は 0.30 であり、 β 晶の結晶化度は 16.5% であった (表 2)。この β 晶の回折ピークは、T ダイ温度 250°C で β 晶造核剤を 0.10 wt% 添加したフィルムの場合よりも大きい (図 4 参照)。さらに 0.10 wt% 添加すると、 α 晶の (040) 面の回折ピークはわずかに見られるものの、ほぼ完全な β 晶の回折ピークとなった。このフィルムの β 晶分率を求めたところ、0.87 と非常に高い値を示した (表 2)。また、 β 晶の結晶化度も 65.2% にまで達した (表 2)。しかし、 β 晶造核剤の添加量を 0.20 wt%、0.40 wt% へと更に増すと、再び α 晶の回折ピークが現れるようになった。それらのフィルムの β 晶分率は、各々 0.10、0.12 であり、0.10 wt% 添加したフィルムに比べて非常に低い値であった (表 2)。また、 β 晶造核剤を 0.20 wt%、0.40 wt% 添加したフィルムでは、無添加や 0.02 wt% 添加のものに比べても α 晶の回折ピークが大きく、 α 晶の結晶化度は高くなっている (表 2)。つまり、 β 晶造核剤の過剰な添加によって、逆に α 晶の結晶化が進んでいることを意味している。このことから、 β 晶造核剤には β 晶形成能とともに α 晶形成能も有することを示している。つまり、 β 晶造核剤の β 晶形成能には最適な添加量が存在し、T ダイ温度 280°C の場合では 0.10 wt% 程度が適当であることがわかる。

一般に、不均一核生成では結晶系の異なる核生成が競合する。熔融状態の温度によって、ある特定の結晶系が優先的に結晶化する。つまり、本実験では過冷却度の大きな 280°C の場合、 β 晶の核生成速度が 220°C や 250°C の場合に比べて速いものと考えられる。そのため、T ダイ温度が 280°C だと、 β 晶形成能が有効に発現されるものと考えら

Fig.6 DSC thermograms of polypropylene films with different contents of β -form nucleating agent in the heating process (1st run) at a heating rate of 20°C/min. T-die temperature; 280°C

れる。また、別の理由としては、280°C では α 晶の核が消失することも考えられる。つまり、T ダイ温度が 280°C になると熱安定性の高い α 晶の核が消失するために β 晶形成能が有効に働き、 β 晶が発現しやすくなったものと考えられる。しかし、220°C、250°C では α 晶の核が消失せずに残っているために α 晶形成能の方がより有効に働き、熱安定性の高い α 晶の結晶生長の方が優先的に進んだものと考えられる。

3.2 フィルムの熱的挙動

T ダイ温度 280°C で得られたフィルムを DSC により昇温させ、そのときの融解吸熱挙動を調べた。その結果を図 6 に示す。 β 晶造核剤を添加していないものでは、161.1°C に 1 つのピークを持つ曲線であるのに対して、 β 晶造核剤を 0.05 wt% 添加すると 133.3°C にも小さなピークを持つ曲線になった。さらに β 晶造核剤を 0.10 wt% 添加すると、140.3°C と 147.3°C にも明らかな 2 つのピークを持つように変化した。このように、低温側にピークが 2 つ現れた理由としては、DSC 昇温過程での融解再結晶化が考えられる。つまり、2 つの低温側ピークの谷部温度 (143°C 付近) で結晶化が生じ、見掛け上、低温側に 2 つの融解吸熱ピークとなって現れたものと推定される。以上のように、 β 晶造核剤を添加することによって β 晶が発現し、見掛け上、低温側にも 2 つの融点を持つことが確認できた。このように低温域に融解成分を持つことから、フィルムの熱融着性には有利に働くものと期待できる。

次に、280°C で 4 分間を保持し、40°C にまで降温させたときの結晶化発熱挙動を調べた。その結果を図 7 に示す。 β 晶造核剤を添加していないフィルムでは、107.9°C にピークを持つ結晶化発熱曲線が得られた。一方、 β 晶造核剤を 0.05 wt%、0.10 wt% 添加したフィルムでは、各々 121~122°C に β 晶の結晶化と思われるピークが現われている。つまり、 β 晶造核剤の存在によって、PP の結晶化が促進されていることがわかる。また、添加量が 0.05 wt% のものと 0.10 wt% のものを比較すると、0.10 wt% のものの方が結晶化点が 1.6°C 程度高い。

さらに、フィルム成形時における配向などの影響を排除

Fig.7 DSC thermograms of polypropylene films with different contents of β -form nucleating agent in the cooling process (1st run) from 280°C at a cooling rate of 20°C/min. T-die temperature; 280°C

Fig.8 DSC thermograms of polypropylene films with different contents of β -form nucleating agent in the reheating process (2nd run) at a heating rate of 20°C/min. T-die temperature; 280°C

し、純粋に β 晶造核剤添加の影響のみを調べるべくDSCによる再昇温を行った。40°Cで4分間保持した後に、再び昇温したときの融解吸熱挙動を図8に示す。その結果、 β 晶造核剤を添加していないものでは158.2°Cに1つのピークが見られるだけであるのに対して、 β 晶造核剤を0.05 wt%添加すると147.8°Cにも非常に大きなピークを持つように変化した。 β 晶と見られる147.8°Cの融点は、図6に示すものよりもかなり大きい。

フィルム成形では、Tダイを出てからチルロールに接触するまでの時間は約2.4秒である。つまり、その2.4秒間で280°Cから75°Cにまで冷却される。それに対してDSCにおける冷却速度は20°C/minであり、フィルム成形時の

Fig.9 DSC thermograms of polypropylene films annealed at different temperatures. T-die temperature; 280°C. β -form nucleating agent; 0.10 wt%

冷却よりもかなり遅い。このことは、一般にPPの β 晶は徐冷によって発現しやすいという事実に一致している³⁾。つまり、DSCの再昇温での測定では、DSCの降温過程で非常に多く生成した β 晶が融解吸熱ピークとなって現われたものと考えられる。 β 晶造核剤を0.10 wt%に増加すると β 晶がさらに多く生成し、148.6°C付近により大きな融解ピークを持つようになる。

図6に示したように、 β 晶造核剤を0.10 wt%添加して280°Cで製膜したフィルムでは、融解吸熱曲線の低温側部分に β 晶と思われる2つのピークが現れている。これら2つの低温側ピークの帰属を調べる必要がある。そこで、このフィルムに異なる温度で10分間の熱処理を加熱プレス機を用いて行った。熱処理温度は、最も低温側のピークのトップ温度である140°C、そのピークと低温側から2つ目のピークとの谷間付近である145°C、低温側から2つ目のピーク終了付近である150°Cとした。熱処理前のフィルムの融解吸熱曲線上に、熱処理温度である140°C、145°C、150°Cの位置を矢印で示している(図9)。

図9に、熱処理後のフィルムの融解吸熱挙動を示す。140°Cで熱処理したものでは、熱処理前に見られた低温側の2つのピークは肩を持つ1つのピークへと変化し、高温側にシフトしている。一方、高温側ピークには大きな変化はない。さらに高温である145°Cで熱処理すると、低温側ピークは完全に消滅して高温側ピークのみとなった。150°Cで熱処理すると、低温側ピークが完全に消滅するとともに、唯一現れている高温側ピークがさらに高温側に8°C程度シフトした。このように、145°C以上で熱処理することによって、熱処理前のフィルムに現われていた低温側の2つのピークは完全に消滅した。このことから低温側の2つのピークは β 晶であると考えられ、145°C以上の熱処理をすることによって β 晶から α 晶へと変化したものと考えられる。

Fig. 10 Heat-sealing curves of polypropylene films with different β -form nucleating agent contents cast at a T-die temperature of 220°C

Fig. 11 Heat-sealing curves of polypropylene films with different β -form nucleating agent contents cast at a T-die temperature of 250°C

3.3 フィルムの熱融着性

図 10 に、T ダイ温度 220°C で得られたフィルムの熱融着性を示す。 β 晶造核剤の添加量に依存せず、ほぼ 1 本の曲線上にのっている。つまり、どのフィルムでも 147°C 付近で熱融着し始め、148°C から 151°C 付近で急激に融着強度が増加し、152°C 付近で 175 gf/15 mm 程度に達している。このように、これらのフィルムの熱融着性は β 晶造核剤添加量の影響をあまり受けていない。このことは、図 3 に示したように T ダイ温度 220°C の場合は β 晶造核剤の添加量によって結晶構造があまり変化を受けていないことに対応しているものと考えられる。

次に、T ダイ温度 250°C で作製したフィルムの熱融着性を調べた。その結果を図 11 に示す。 β 晶造核剤の添加量が増すのに従って融着強度が若干増す傾向が見られるものの、添加量にあまり大きくは依存していない。この傾向は、図 10 と同様である。このことは、T ダイ温度 250°C においても PP の結晶構造は β 晶造核剤の添加量によってあまり影響を受けなかったためと考えられる (図 4)。

最後に、T ダイ温度 280°C にて製膜したフィルムの熱融着性を図 12 に示した。T ダイ温度が 220°C や 250°C の場合とは異なり、 β 晶造核剤の添加量によって熱融着性に

Fig. 12 Heat-sealing curves of polypropylene films with different β -form nucleating agent contents cast at a T-die temperature of 280°C

大きな差が現れている。すなわち、 β 晶造核剤を添加していないものに比べて、添加量を 0.05 wt%, 0.10 wt% へと増加させるに従って、低い温度でも熱融着できるようになった。特に 0.10 wt% 添加したフィルムでは、144°C 付近からでも熱融着できるようになり、146°C で融着強度が 78 gf/15 mm に達している。この熱融着が可能となった温度 (144°C 付近) は、図 9 において β 晶が α 晶へと大きく変化した熱処理温度 (145°C) とほぼ一致する。

さらに β 晶造核剤の添加量を 0.20 wt%, 0.40 wt% へと増したフィルムでは、添加していないものよりも熱融着性が逆に低くなった。つまり、融着温度を高くしないと高い融着強度が得られなくなっている。このことは、 β 晶造核剤添加量を 0.20 wt%, 0.40 wt% へと増加すると、 β 晶分率や β 晶の結晶化度が低下したためと考えられる (表 2)。つまり、 β 晶の存在が減少するために、低温域の融解成分量が低下したためと考えられる。

これらのフィルムの熱融着性の結果は、X 線回折ピークに大きく反映されている。すなわち、 β 晶造核剤を 0.05 wt% を添加し、かつ X 線回折で β 晶の回折ピークが出現したフィルムでは、 β 晶ピークが観察されないフィルムよりもより低温から熱融着が可能となっている。さらに、最も β 晶が多く生成した 0.10 wt% 添加のフィルムでは、144°C 付近の低温から熱融着が始まっている。また、 α 晶の結晶化が進んだ 0.20 wt%, 0.40 wt% 添加のフィルムでは、無添加や 0.02 wt% 添加のものに比べて融着温度を高めないで高い融着強度を得ることができなかった。このことは、 β 晶結晶化度の減少と共に、 α 晶結晶化度の増大によってフィルムの熱安定性が高くなり、高温域に達しなければ融解しない成分が増したためと考えられる。

また、0.20 wt% 添加と 0.40 wt% 添加のフィルムの熱融着性を比較すると、融着強度は 0.20 wt% 添加の方が若干低くなっている。このことは、0.20 wt% 添加フィルムの方が 0.40 wt% 添加フィルムの場合よりも β 晶結晶化度や β 晶分率が低かったためと考えられる (表 2)。0.20 wt% 添加フィルムの方が β 晶結晶化度や β 晶分率が低くなった理由としては β 晶造核剤の分散状態の変化が考えられるものの、詳細については不明である。

以上の結果より、Tダイ温度を280℃に高めた条件では、 β 晶造核剤の添加によって β 晶の回折ピークが大きく現れたフィルム(β 晶分率、 β 晶の結晶化度が高い)が得られた。これらのフィルムでは低温域での融解成分が増し、比較的低い融着温度からでも高い融着強度が得られた。また、 α 晶の回折ピークが高く現れたフィルム(α 晶の結晶化度が高い)では、熱安定性が高いために高い融着温度にしなければ熱融着しなかった。このように、 β 晶造核剤を適量に添加することによって、PPフィルムの熱融着性を著しく向上させることが可能となった。

4. 結 言

β 晶造核剤を添加したPPを用い、製膜温度を変化させてフィルムを作製した。得られたフィルムの熱融着性とフィルムの結晶構造との関係について検討した。

- (1) 220℃や250℃の低温にて成形したTダイフィルムでは、 β 晶造核剤を加えても β 晶の回折ピークは観察されず、熱融着性の改善も認められなかった。
- (2) 280℃の高温にて成形したTダイフィルムでは、 β 晶造核剤添加量を0.05 wt%、0.10 wt%と増すに従って β 晶(300)面の回折ピークがより強く現れ、低い温度から熱融着が可能となった。添加量をさらに0.20 wt%、0.40 wt%へと増したフィルムでは、 β 晶(300)面の回折ピークは小さくなり、熱融着性が無添加のものよりも逆に低くなった。これは、結晶性の向上による低温域融解成分の減少によるものと推察される。
- (3) DSCにてフィルムの熱融解挙動を調べたところ、 β 晶造核剤を0.10 wt%添加することによって140℃～147℃付近に低温側の融点が見れるようになった。このことは、 β 晶の発現によって低温での融解成分が増したことを示しており、熱融着性の向上に寄与した

ものと考えられた。

参 考 文 献

- 1) Jones, A. T., Aizlewood, J. M. and Beckett, D. R.: *Macromol. Chem.* **75**, 134 (1964)
- 2) Padden, Jr, F. J. and Keith, H. D.: *J. Appl. Phys.*, **30**, 1479 (1959)
- 3) 上出健二, 中村清昭: 繊維学会誌, **25**, 53, (1969)
- 4) Varga, J. and Ehrenstein, G. W.: *Polymer*, **37**, 5959 (1996)
- 5) 栗屋 裕: 日化, **83**, 865 (1962)
- 6) Urabe, Y., Takamizawa, K. and Oyama, T.: *Reports Progress Polymer Phys., Japan*, **8**, 151 (1965)
- 7) Li, J. X. and Cheung, W. L.: *J. Vinyl. Addit. Technol.*, **3**, 151 (1997)
- 8) Marcincin, A., Ujhelyiova, A., Marcincin, K. and Alexys, P.: *J. Therm. Anal.*, **46**, 581 (1996)
- 9) Fujiyama, M., Wakino, T.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 2749 (1991)
- 10) Fujiyama, M., Kawamura, Y., Wakino, T. and Okamoto, T.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 985 (1988)
- 11) Fujiyama, M.: *Int. Polym. Process.*, **11**, 271 (1996)
- 12) Chu, F. and Kimura, Y.: *Polymer*, **37**, 573 (1996)
- 13) Chu, F., Yamaoka, T. and Kimura, Y.: *Polymer*, **36**, 2523 (1995)
- 14) Tjong, S. C., Shen, J. S. and Li, R. K. Y.: *Polymer*, **37**, 2309 (1996)
- 15) Shi, G., Zhang, X., Zheng, J. and Zhou, G.: *Int. Polym. Process.*, **10**, 330 (1995)
- 16) Fujiyama, M., Kawamura, Y., Wakino, T. and Okamoto, T.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 995 (1988)