

高機能フィルム・シート成形のための樹脂分析技術の高度化

Polymer Analysis Technology for High Quality Film and Sheet Processing



宮川 真里奈
Marina Miyagawa



重松 友子
Tomoko Shigematsu

要 旨

フィルム・シート成形において発生する不良問題の一つに、製品へ小さな欠陥が発生する現象が知られている。欠陥の発生原因は種々挙げられるが、何らかの異物であるケースがほとんどであり、異物を詳細に分析することで、発生原因を明らかにし、抑制のための成形プロセス改善が可能となる。本稿では、ナイロンフィルム成形時に発生した異物について、分析から原因を解明し、対策を考案した例について紹介する。

— Synopsis —

A small defect in the film and sheet product is one of the processing quality problems. There are various causes of defects, but most cases are some kind of contamination. By analyzing the contamination in detail, we can clarify the cause and improve the process to suppress contamination. In this report, we will introduce the example that we clarify the cause of contamination occurred during nylon film processing by analysis and devise countermeasures.

1. 緒 言

フィルム・シート成形では、押出機でペレットを溶融しTダイで平板状に吐出した後、冷却ロールに密着させることで冷却し、必要に応じ延伸を行う。光学用フィルムで代表される高機能フィルムでは、わずかな傷や打痕も許されない厳しい検査基準がある。そのため、大気中の埃や汚れの付着さえも防止するため、クリーン環境下で成形することも珍しくない。つまり、生産される高機能フィルム・シートに発生する欠陥は品質不良へと繋がり、生産性へ支障をきたす。

フィルムの表面や内部に発生する小さな欠陥の原因は、埃や汚れ以外にも複数考えられる。例えば、原料であるポリマー、添加剤、フィラーの劣化物や架橋物、未溶融物、凝集物といった異物が挙げられる。また、押出機内へ混入した外部異物も考えられる⁽¹⁾。その他には、押出成形中に発生する気泡による空孔や、延伸時に生じる亀裂などが欠陥となる場合もある。

欠陥の原因となる異物が原料劣化物の場合は、原料分析や検証実験によって劣化発生メカニズムを解明し、装置構成や成形プロセスにフィードバックする対策が有効である。また、異物が原料の架橋物や未溶融物の場合は、シミュレーションと検証実験によって押出機のスクリュ形状や混練条件を最適化し、異物を抑制できる可塑化・混練技術を適用する。外部から侵入した異物の場合は、原料の保管方法や投入方法およびその環境を見直す必要がある。

このように、異物解消方法は異物の種類によって異なるため、異物を詳細に分析して正体を明らかにすることが重要である。さらに、様々な分析から異物の発生メカニズムを予測し、それに適した改善策を成形プロセスに反映させることで、プロセスの最適化が実現できる。近年、エンジニアリングプラスチックや複合材料などの新規材料によるフィルム製造への要求が高まりを見せる中、分析によりそれらの物性や成形性、劣化特性などを把握することは、成形プロセスを構築する上で必須となっている。

ナイロン(ポリアミド)フィルムは、高い酸素バリア性を有することから長期保存を目的に食品用フィルムとして幅広く使用されているが、成形中にナイロンの再重合や加水分解が生じやすく、それらが異物となり品質問題の原因になることが知られている⁽²⁾。しかし、実際はナイロン自体の変性だけが原因ではなく、添加剤や触媒残渣などが異物として現れるケースもある。本報告では、ナイロン(ポリアミド6)二軸延伸フィルム成形で発生する異物問題の解決のために、様々な分析手法を用いた成分分析と小型押出機を用いた検証実験を実施し、異物を調査した事例を紹介する。

2. 分析

一般的にナイロンフィルムに発生した異物はサイズが小さいため、目視では確認が困難であるが、偏光板に挟んで観察すると偏光異常部が目視でも確認可能となる。このような異常部が発生すると、成形したフィルムにわずかな凹凸が残るため、時として延伸時のフィルム破断が生じ、あるいは破断に至らずともその後の印刷工程でインクがうまく乗らず印刷不良が生じる。今回、この異常部の中心にある目視で確認できない微小異物サンプルを入手することができたので、調査分析を試みた。

2.1 顕微フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) 分析

異物の分子構造を調査するため、顕微FT-IR (ブルカー製 HYPERION 3000) 分析を行った。図1(a)のように、切り出した異物を含むフィルムに、ナイロンが溶解するヘキサフルオロ-2-プロパノール(HFIP)をピペットで滴下し、異物周囲のナイロンを除去して測定した。異物のFT-IR スペクトルの取得範囲はφ 50 μm とし、全反射測定法で取得してフィルム正常部と比較した。

図1(b)に、1632 cm⁻¹ のC=O伸縮のピーク強度で規格化したフィルム正常部と異物の顕微FT-IR スペクトル

を示す。異物は正常部と類似したスペクトルを示したものの、3300 cm⁻¹ のN-H伸縮ピーク、1543 cm⁻¹ のN-H変角ピークの強度が正常部より小さく、1100 ~ 1500 cm⁻¹ の複数のピークの位置や強度が正常部とわずかに異なった。

したがって、異物はナイロンとよく似ているが、わずかに異なる構造を有することが考えられた。

2.2 光学顕微鏡観察

フィルム表面と断面からの異物の外観を、光学顕微鏡(Nikon 製 ECLIPSE LV100)を用いて透過観察した。なお、断面観察では、図2のように異物を含むフィルムをミクロトームで切削し、厚さ 10 μm の薄片試料を作成し、観察に用いた。また、図3のように、異物を含んだフィルムを5mm角程に切り出し、2枚のカバーガラスに挟んだ状態で、加熱観察を行った。観察像を図4に示す。

フィルム表面からの観察では、異物は透明~茶色がかった半透明であり、フィルム走行方向(MD)に伸びた形状をしているものが多数見られた。大きいもので長さが500 μm、幅が50 μm程あり、フィルム全面にランダムに分布していた。断面観察では、異物はフィルムの内部に発生していることが分かった。加熱観察では、加熱ステージ上で異物を室温から徐々に加熱すると、225℃で周囲のナイロンが熔融したが、異物は熔融しなかった。そのまま300℃まで加熱したが、異物は熔融せず、形状を維持したままであった(図4(c))。

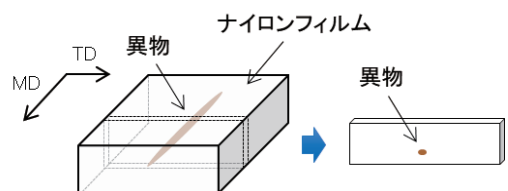


図2 断面観察用薄片の切り出し方法

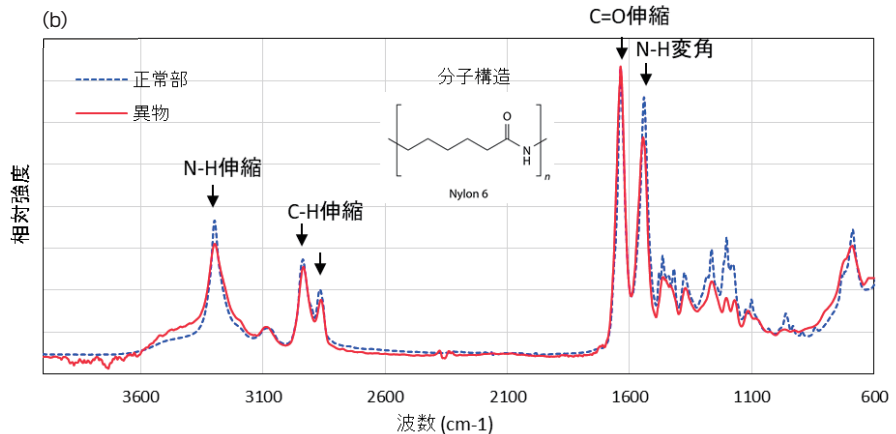
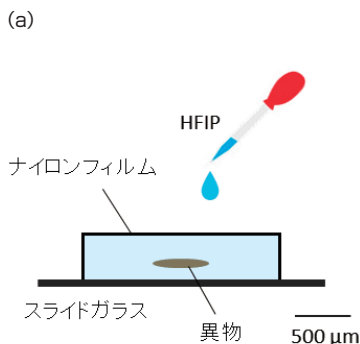


図1 (a) 異物取り出し方法と (b) フィルム正常部と異物の FT-IR スペクトル

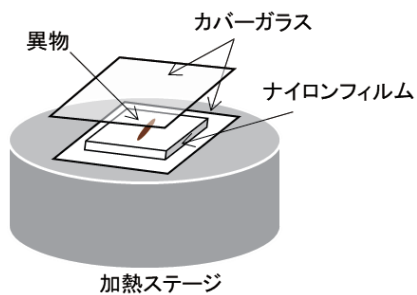


図3 加熱試験方法

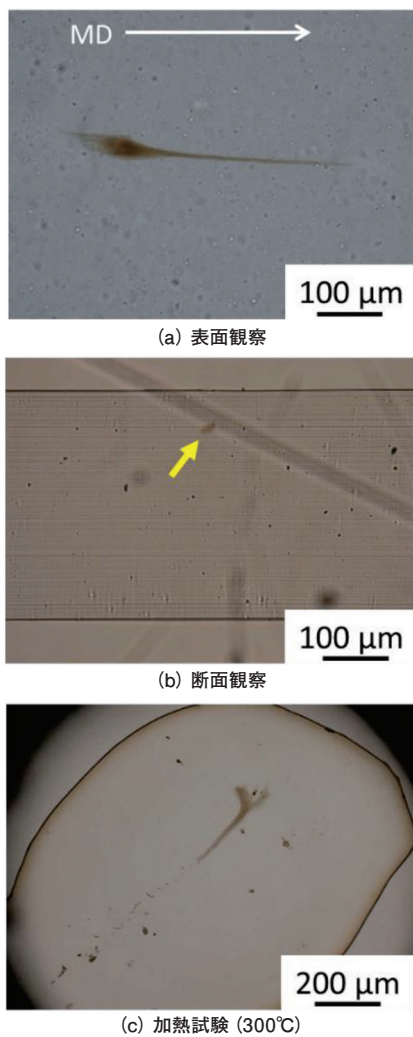


図4 異物の光学顕微鏡透過像

2.3 熱分解 - ガスクロマトグラフ / 質量分析 (Py-GC/MS)

異物のより詳細な分子構造を調査するため、熱分解 - ガスクロマトグラフ / 質量分析 (Py-GC/MS) を実施した。GC/MS は Agilent 製 HP6890/5973 を使用し、HFIP で抽出したゲルをパイロライザ (フロンティアラボ製 PY2020) で 200℃、300℃、400℃、500℃ で各 1 分間加熱した時に発生するガスの質量分析を行った。GC は 50℃ から 320℃ まで 10℃/min で昇温し、320℃ で 5 分間保持した。ライブラリ検索は NIST17 を利用した。

(98)

図5に異物のトータルイオンクロマトグラフ(TIC)を示す。200℃では長鎖炭化水素の末端がニトリル基(-C≡N)である脂肪酸ニトリル(オクタデセンニトリル、オクタデカンニトリル等)が検出された。300℃ではこれらのピーク強度が増加し、さらに末端がアミド基(-CO-NH₂)である脂肪酸アミドが検出された。400℃ではニトリル、アミドのピーク強度は減少し、500℃ではピークが観測されなかった。また、どの温度でもナイロンのモノマーであるカプロラクタムは検出されなかった。

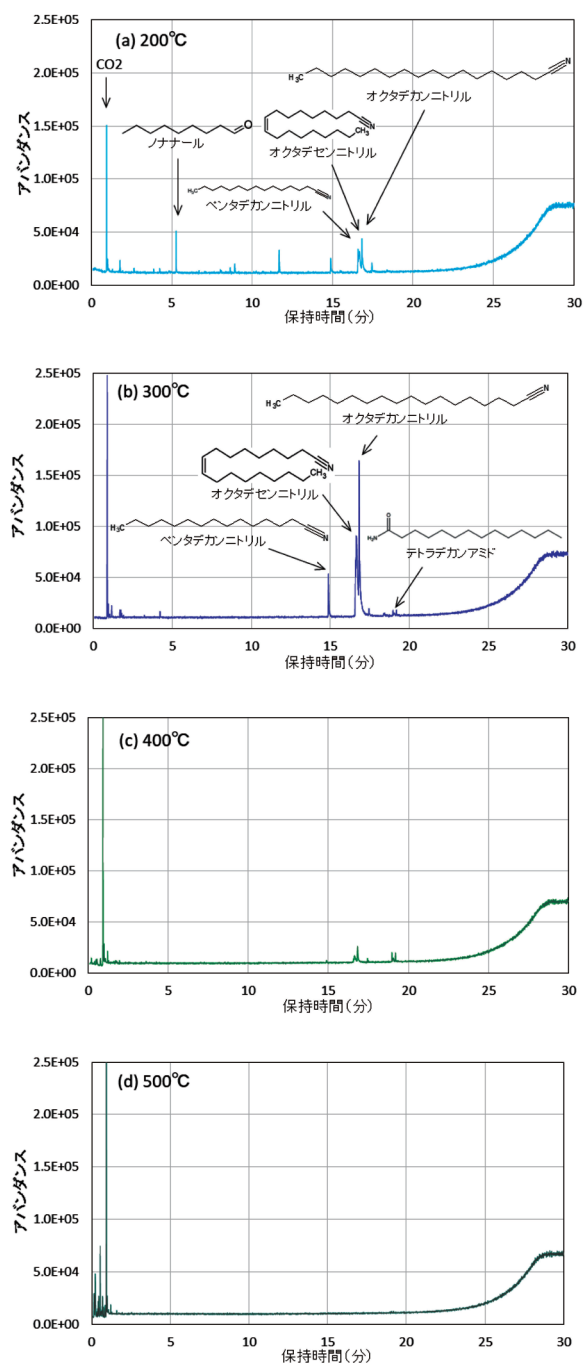


図5 (a) 200℃、(b) 300℃、(c) 400℃、(d) 500℃で異物を加熱した時の TIC

2.1 項の FT-IR 分析より、異物のスペクトルには、ニトリルに特徴的な 2200 cm^{-1} 付近のピークが出現していないため、異物はアミド成分の割合が高いと考えられた。そして、脂肪酸アミドは加熱してガス化することにより、一部はニトリルへ変性するので、パイロライザで加熱されたアミドが GC/MS でニトリルとして検出された可能性が高い。したがって異物の主な構成成分は脂肪酸アミドであり、これらが 300°C 以下で融点を持たない構造となるよう 3 次元的架橋による高分子量化が生じていると考えられる。

図 6 (a) に、フィルム正常部を 300°C で加熱した時の TIC、図 6 (b) にその拡大図を示す。フィルム正常部ではナイロンのモノマーである ϵ -カプロラクタムのピークが最大強度を示した。15 分～22 分では微小なピークが複数見られ、それらは異物から検出された脂肪酸ニトリルやアミドと同じ、又は鎖の炭素数が異なる類似した成分であった。脂肪酸アミドはナイロンの滑剤として利用されるため、原料に添加されていたと推察される。

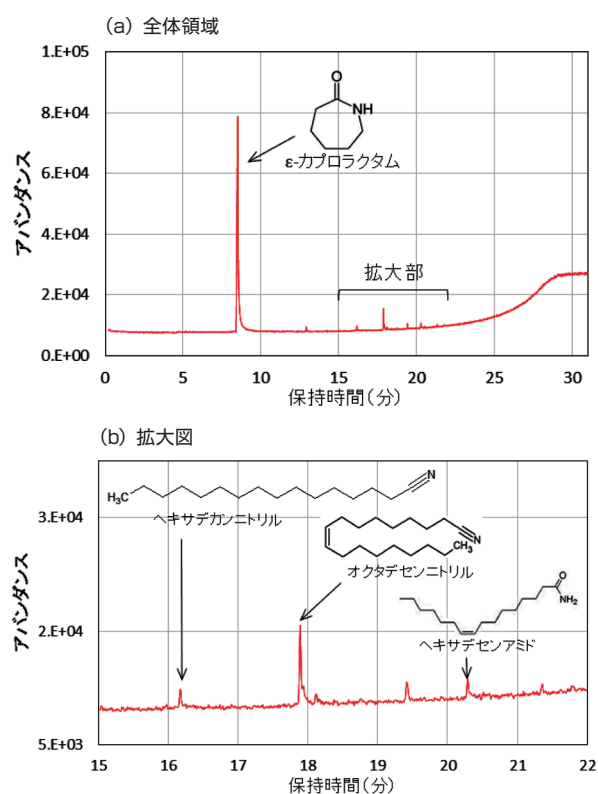


図 6 正常部の TIC

2.4 ビス脂肪酸アミドの分析

一般的にナイロンの滑剤として添加される脂肪酸アミドの一例として、ビス脂肪酸アミドが挙げられる。滑剤を添加することで樹脂の摩擦を低減し、流動性の改善や表面滑り性を向上させる効果がある。

今回は、ビス脂肪酸アミドの酸素雰囲気下における安定性を調査し、フィルム成形機内で生じる異物発生への影響を考察した。

2.4.1 窒素雰囲気、大気雰囲気での変性反応

ビス脂肪酸アミドについて、加熱前の試料と、窒素・大気各雰囲気それぞれ 260°C 、15 分加熱した試料とを作製し、Py-GC/MS 分析を行った。その TIC を図 7 に示す。未加熱のビス脂肪酸アミドは主にイミダゾール化合物とパルミチン酸が検出された。窒素雰囲気下で加熱したビス脂肪酸アミドはパルミチン酸のピークが消失し、ヘキサデカンニトリルとオクタデカンニトリルのピーク強度がわずかに増加した。よって加熱によりビス脂肪酸アミドがアミド又はニトリルへ変性したと考えられる。一方、大気雰囲気ではニトリルのピークがさらに増大し、アミド基を 1 つ有するヘキサデカンアミドも検出された。検出されたニトリルは、パイロライザで加熱される前はアミドであった可能性がある。

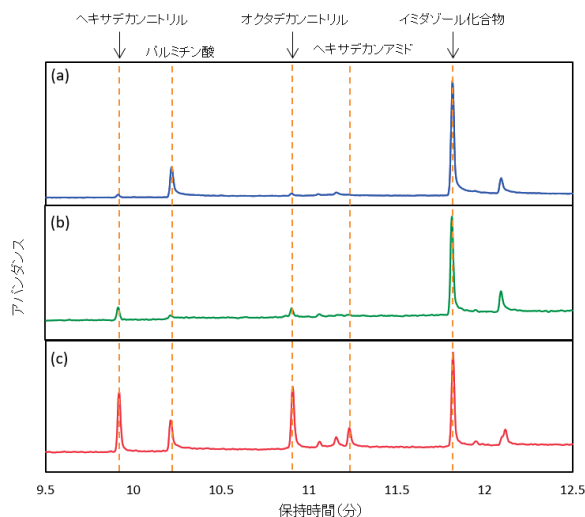


図 7 未加熱および 260°C 加熱下でのビス脂肪酸アミドの TIC (a) 大気雰囲気未加熱、(b) 窒素雰囲気加熱、(c) 大気雰囲気加熱

これらの結果から、ビス脂肪酸アミドの変性は窒素雰囲気より大気雰囲気の方が起こりやすいことが分かった。窒素雰囲気では HN-CH_2 間の結合が最も切断しやすく、分解が開始される。このとき C-N 結合エネルギーは約 290 kJ/mol であるため、切断にはそれ相当の解離エネルギーが必要となる。一方、大気雰囲気では、存在する酸素ガスによって水素の引き抜き反応が生じラジカルが生成されることで、分解が開始される。このとき C-H 結合からの水素引き抜き反応に必要なエネルギーは、メタンで 36.4 kJ/mol 、エタンで 25.52 kJ/mol である。この比較から分かるように、窒素雰囲気下よりも大気雰囲気下の方が遙かに低いエネルギーで分子切断つまり分解

が開始される⁽³⁾。ビス脂肪酸アミドの場合はアミド結合のN-Hから水素が引き抜かれる可能性も高いので、HN-CH₂間で解離して脂肪酸アミドへ分解することが予測される(図8)。

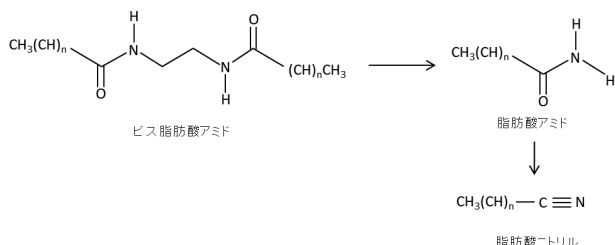


図8 ビス脂肪酸アミドの変性反応

2.4.2 ケミルミネッセンス

ケミルミネッセンスとは、化学反応により生じたエネルギーが光として放出される現象のことであり、温度や時間に対する発光強度を測定することで酸化開始温度や反応時間の評価が可能な手法である。測定にはケミルミネッセンスアナライザー(東北電子産業(株)製CLA-FS4)を使用し、窒素雰囲気と酸素雰囲気それぞれ50℃から250℃まで10℃/minで加熱したときの酸化反応による化学発光量を調査した。

図9にビス脂肪酸アミドを窒素雰囲気、酸素雰囲気中で加熱した時の化学発光量を示す。窒素雰囲気下では200℃でもほとんど発光しないが、酸素雰囲気では100℃付近から発光が始まり、温度上昇に伴い発光強度が増加することが分かった。窒素雰囲気では120℃付近でピークが見られるが、これは元々サンプルに含まれる過酸化物による発光であるため、ビス脂肪酸アミドの酸化によるものではないと考えられる。

これらの結果から、ビス脂肪酸アミドは窒素雰囲気では安定した成分であるが、酸素雰囲気では成形温度(250℃)より低い100℃付近から酸化反応が起こることが明らかとなった。実際には2.4.1で検出された脂肪酸や脂肪酸アミドが生成する反応であると考えられる。

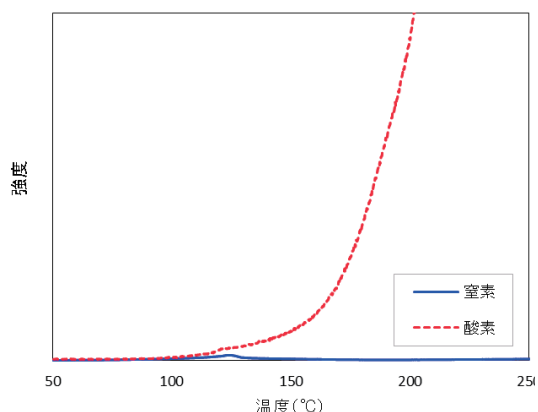


図9 各種雰囲気下でのビス脂肪酸アミドの化学発光量

3. 小型押出機による再現実験と対策の検討

異物の分析結果から、異物は脂肪酸アミドから形成されていることが明らかとなった。その一例であるビス脂肪酸アミドの場合は、酸素との反応性が高く、成形温度よりも低い温度で変性することが分かった。原料中にビス脂肪酸アミドを含む場合、異物は原料中のビス脂肪酸アミドが押出機内で酸素と接触し、分子構造が変化したものである可能性が高い。この仮説を検証するため、押出機による実験を行った。

3.1 異物再現実験

ビス脂肪酸アミドが異物発生の原因となり得ることを確かめ、またその場合の対策を検討するため、二軸押出機TEX25αIIIとラボ用フィルム・シート装置(図10)を用いて、異物の再現実験を行った。

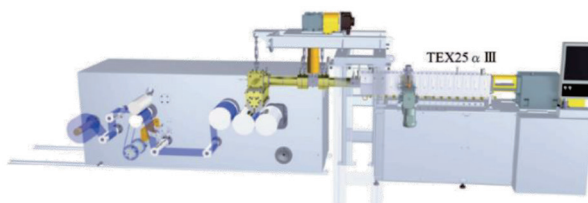


図10 TEX25αIIIとラボ用フィルム・シート装置の外観

原料はナイロン6ペレットとビス脂肪酸アミド(富士フィルム和光純薬(株))を用いた。ナイロンにビス脂肪酸アミドを添加しない条件と添加した条件でシート成形を行い、テーブルテナー(エトー株式会社製SDR-527K)で延伸した。延伸することで異物を中心とした偏光異常部が生じるため、偏光板を用いれば目視でも異物数が容易に調査できる。作成した延伸フィルムは、それぞれ異物のカウントと各種分析に用いた。

異物のカウント方法は、各条件で延伸したフィルムを3枚作製し、それぞれで一定面積内に目視で確認できる偏光異常部をマークし、その数を調査した。また、マークした箇所にある異物を光学顕微鏡で観察し、不良原因となった異物と類似した外観のもの(類似物)とそうでないもの(非類似物)に分類した。表1に異物の分類とカウント結果を、図11に類似物と非類似物の光学顕微鏡像を示す。表1から、ビス脂肪酸アミド未添加条件では類似物が平均で1フィルムに4個であるのに対し、添加条件では29個と5倍程度増加した。図11から、類似物は薄い茶色で延伸による剥離は発生していないが、非類似物は黒色～茶色で、延伸によって周囲のナイロンとの剥離が確認できた。剥離の発生は異物が硬く、柔軟性が無いことを示すため、類似物は実機で発生した異物とは異なるプロセスで発生した可能性が高い。

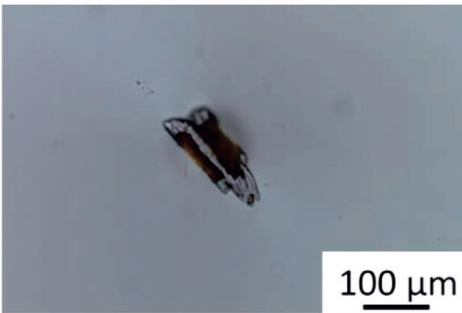
添加条件で発生した異物において HFIP 溶解試験を行ったところ、実機の異物と同様、HFIP に不溶であった(図 12(a))。また周囲のナイロンを HFIP で除去した異物を Py-GC/MS で分析したところ、500℃で脂肪酸ニトリルが複数検出された(図 12(b))。

表 1 ビス脂肪酸アミド未添加条件と添加条件での異物分類結果

	n数	異物総数	類似物	非類似物
未添加条件	1	27	4	23
	2	32	4	28
	3	27	4	23
	平均	28.7	4.0	24.7
添加条件	1	42	16	26
	2	43	30	13
	3	58	41	17
	平均	47.7	29.0	18.7



(a) 類似物



(b) 非類似物

図 11 異物の光学顕微鏡像

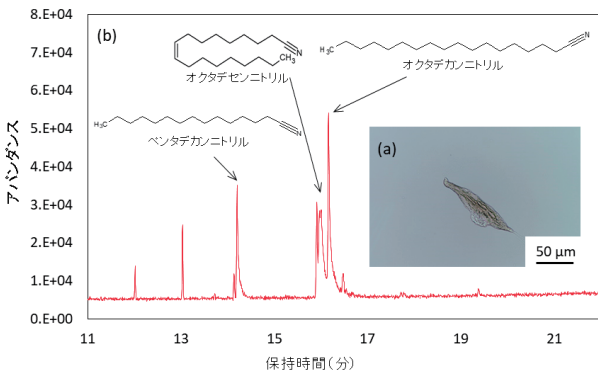


図 12 (a) HFIP で抽出した異物の光学顕微鏡像と (b) 500℃での TIC

3.2 窒素パージの効果検証

押出機内の酸素混入を抑制する手段として、樹脂供給口から施す窒素パージが挙げられる。ナイロンペレットにビス脂肪酸アミドを添加した原料を用い、TEX25 a IIIで窒素パージ有無の条件でシート成形を実施し、異物発生量を比較した。さらに窒素のパージ量を調節し、原料投入口から酸素濃度を測定することで、異物発生量の影響を調査した。

図 13 (a)に、各条件での押出開始時からの経過時間による単位面積当たりの異物数を示す。窒素パージ有りの条件では時間経過に伴い、異物数が減少する傾向が見られた。これは押出開始時に押出機内へ残存していた酸素の影響で異物が発生していたものが、時間とともに酸素濃度が低下し異物発生量が低下したものと推察される。一方で、窒素パージ無しの条件では異物数が窒素パージ有り条件の3倍となり、時間が経っても減少する傾向はなかった。

図 13 (b)に酸素濃度と異物数の関係を示す。酸素濃度を変化して成形した結果、酸素濃度が低いほど異物数が減少する傾向が見られた。これらの結果から、異物を抑制するためにはできるだけ酸素濃度を低下させる必要があることが明らかとなった。

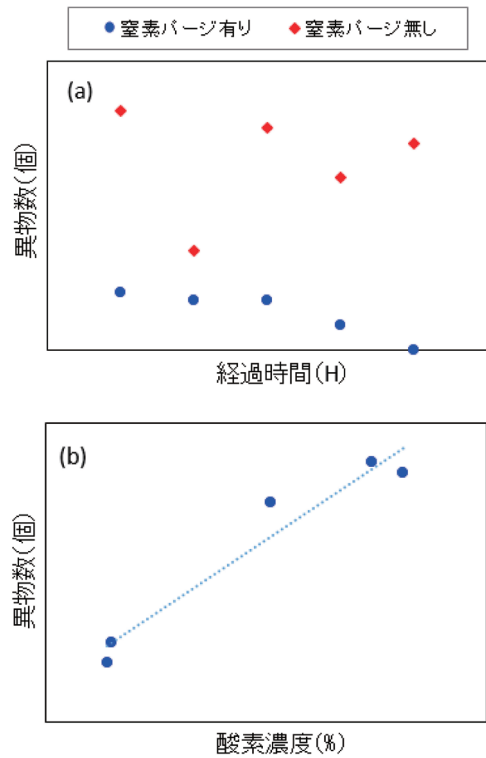


図 13 酸素の影響による異物発生量の関係 (a)窒素パージの効果検証、(b)窒素パージ量の変化による酸素濃度の影響。

4. 結 言

ナイロンの滑剤として使用される脂肪酸アミドは、ナイロンフィルム成形において必要な添加剤である。一方で、本調査研究によるナイロンフィルム成形で発生した異物の分析結果から、異物は脂肪酸アミドの変性物である可能性が高いことが明らかとなった。この異物物は酸素の存在により変性が進行することが示唆された。そのため、ナイロンフィルム成形時は、酸素が混入しないように対策を講じることが有効であることが分かった。

参 考 文 献

- (1) M.A.Spalding, 訳 酒井忠基：“ポリオレフィンフィルム押出成形時のゲル消しについて”，プラスチックエージ, 11月号 (2014) pp. 124-131
- (2) 古川薫, 白崎義一, 塚本千秋：“ポリカプロラクタムの真空下溶融加熱によるゲル化挙動”，高分子論文集, Vol. 36 (1979) No. 6, pp. 355-363
- (3) 山村光夫：“ポリエチレンの熱分解に及ぼす雰囲気並びに分解温度の影響”，分析化学, Vol.32 (1983), pp228-230