

高圧法ポリエチレンフィルムの収縮挙動

三 原 信 一
松 村 正 之
植 村 勝

Shrinkability of High-pressure Polyethylene Films

Shinichi Mihara
Masashi Matsumura
Masaru Uemura

The shrinkability of polyethylene films depends upon the internal micro-structure and primarily relates to the orientation of the molecule.

We examined the shrinkage of the various stretched films at constant temperature, and found that one of them showing different behavior. We measured their refractive indices and X-ray diffraction patterns, and examined the orientation of the molecule.

The results showed that the shrinkability of the film depended on the stretching ratio and temperature. If the film is highly stretched, there is a temperature range in which the crystalline orientation almost remains constant and only that of amorphous part changes.

When the film was treated at high temperature or it had little stretching ratio, it recovered to the initial state, that is, random orientation.

The melting point and the maximum temperature of the region in which the crystalline orientation remains constant will indicate the processability of the shrink film.

1. まえがき

フィルム特性の中では、今後、収縮性が包装用フィルムへの利用として期待されている。収縮性の発現には内部微細構造が関係しており、分子の配向が主な効果を持つとされている。密度の異なる高圧法ポリエチレンを用いて、延伸率を変え冷延伸し、定温熱収縮を行わせたところ、異なる収縮挙動を示した。そこで、他と著しく異なる挙動を示す中密度ポリエチレンフィルムにつき、収縮前後の屈折率測定、X線回折を行い、その内部分子の配向性を調べた。この結果、温度を変えて高延伸試料を収縮させた場合に、非晶相のみが選択的に収縮する温度領域があることが見出され、この領域の最高温度は樹脂により異なり、この温度およびこれと融点との差は、収縮処理の難易に関連するものと考えられる。

2. 試料および実験条件

2-1 試料

試料とした高圧法ポリエチレン樹脂は、密度が夫々、0.934 (試料A), 0.928 (試料B), 0.923 (試料C) であり、平均分子量 \bar{M}_n は 16,500, 16,500, 21,400 であった。

試料フィルムは、インフレーション法で押出条件を変え配向性を最も小さくする様な条件を選んで作成した。

押出機：吉井鉄工製 YEI-40 型押出機，ダイ温度：165°~172°C，巻取速度：6m/分，フロー比：1.7~2.6，スクリュウ回転数：30rpm~45rpm

2-2 延伸条件

各フィルムは室温 (23°C) にて、オートグラフを用い 300mm/min の定速で所定の延伸率近く迄延伸し、1昼夜放置後に、延伸率、屈折率の測定、収縮を行った。

2-3 収縮条件

試料は±0.5°C で一定温度にコントロールしたポリエチレングリコール油浴中に6秒間投入し処理した。この収縮に用いた試料は、偏光板を用いて延伸試料中の均一

な部分を調べ、そこから縦、(M.D.) 5cm, 横 (T.D.) 1.3~1.5cm のたんざく形のフィルムを切り出し、一端にゼムクリップ (重量約 0.23g) をはさんでつるす様にした。

収縮率は次式で表わした。

$$S = 100(l - l_s) / l \dots \dots \dots (1)$$

ここで、S, l, l_s は収縮率, 収縮前後の長さを表す。尚前述の延伸率も上式と同様な形で次式で表した。

$$\lambda = 100(l_1 - l_0) / l_0 \dots \dots \dots (2)$$

ここで、λ, l₀, l₁ は延伸率, 延伸前後の長さである。

2-4 測定

屈折率の測定は、アツペの屈折計を用いて¹⁾フィルムを浸漬液と共にプリズムに狭んで測定した。浸漬液は、プリズムと試料を密着させるもので、試料よりも屈折率の高いことが必要であるが、試料A, 試料Cには桂皮アルデヒドを、試料Bにはベンチルアルコールを用いた。

X線回析装置は、島津製 X-5B 形を用い、ポリエチレン結晶の (020), (200) 面の広角散乱図より、方位角強度分布を求め、結晶相の配向度を算出した。

2-5 計算

屈折率は密度に依存するが、この補正は、密度の代わりに n_{iso} (等方性の屈折率) を用い、次式に従って行った。ただし、全試料を同一密度に補正せず、夫々の試料の無配向試料に対し行っており、相互の試料比較は出来ないが、夫々、個々の配向変化は見る事が出来る。

$$\frac{n_{iso} - 1}{n_{iso_0} - 1} = \frac{n - 1}{n_0 - 1} \dots \dots \dots (3)*$$

ここで、n_{iso} は次式で計算され、n は次式の n_{MD}, n_{TD}, n_L の1つを意味する。

$$n_{iso} = (n_{MD} + n_{TD} + n_L) / 3 \dots \dots \dots (4)$$

n_{MD}, n_{TD}, n_L は夫々、延伸方向、横方向、フィルム面に垂直方向の屈折率であり、添字の0は、基準試料を意味する。

X線回析による方位角強度分布から求める配向度³⁾は、良く知られた次の配向関数を用い、 $\overline{\cos^2\theta}$ は回析図より算出した。

$$f = (3\overline{\cos^2\theta} - 1) / 2 \dots \dots \dots (5)$$

$$\overline{\cos^2\theta} = \frac{\int \cos^2\theta I \sin\theta d\theta}{\int I \sin\theta d\theta} \dots \dots \dots (6)$$

ここで f は配向関数, I は回析強度, θ は方位角である。

* (3)式は Hermans の式²⁾ を変形したものであり、Hermans の式は次式である。(n-1)/d=constant.

3. 結果及び考察

3-1 延伸による配向

Fig. 1~Fig. 3 は、延伸率に対し、各方向の屈折率をプロットしたものである。約 200%の延伸によって、いずれも分子配向が飽和してくることが知られる。

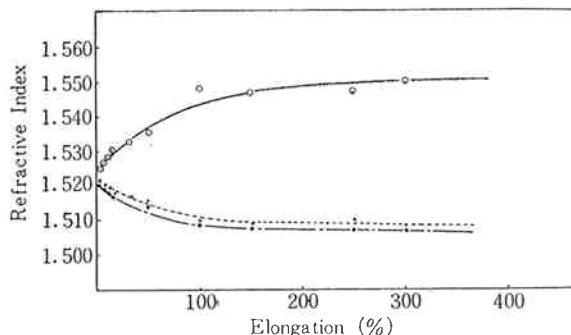


Fig. 1 Change in refractive index at elongation Sample A

- Refractive index of machine direction
- Refractive index of normal direction
- × Refractive index of transverse direction

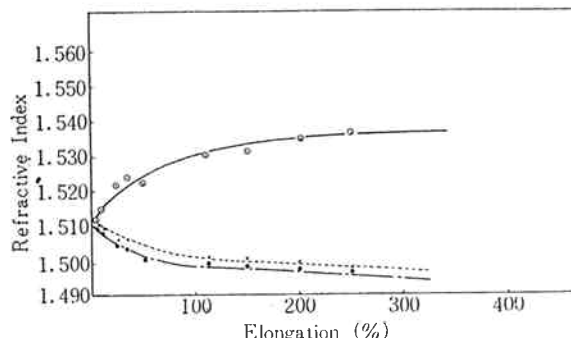


Fig. 2 Change in refractive index at elongation Sample B

- Refractive index of machine direction
- Refractive index of normal direction
- × Refractive index of transverse direction

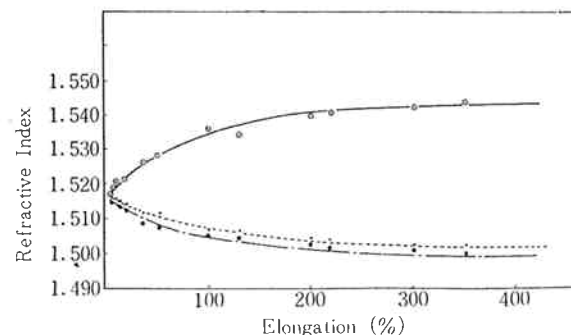


Fig. 3 Change in refractive index at elongation Sample C

- Refractive index of machine direction
- Refractive index of normal direction
- × Refractive index of transverse direction

3-2 延伸と収縮

Fig. 4 は延伸率と収縮率の関係であり、一般に延伸率の増加と共に収縮率も増加する。Fig. 4 での収縮浴の温度は、110° 浸漬時間は6秒である。

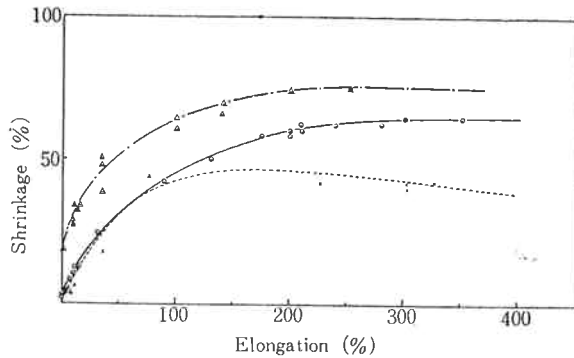


Fig. 4 Correlation between elongation and shrinkage
The temperature of oil bath is 110°C and immersed time is 6 seconds.
△ Sample B ○ Sample C × Sample A

図より試料Aが他の2者と異なる収縮挙動を示すことが知られる。この試料では、約100%の延伸率のところに収縮率のピークが生じている。試料B、試料Cではピークは生ぜず、Fig. 2, Fig. 3の延伸率~nMDの関係と類似した曲線を与える。

ここで、Fig. 5は、延伸試料のnMDと、その収縮率をプロットした図で、試料B、試料C、および試料Aの低延伸率の所では、ほぼ直線関係が得られる。ところが、試料Aの高延伸率領域では直線より大きく外れ、この領域では収縮機構が異なるものと予想される。

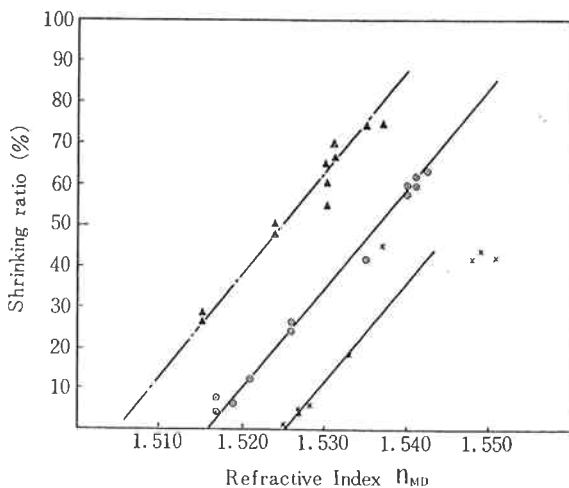


Fig. 5 Refractive index before shrinkage and shrinking ratio
△ Sample B
○ Sample C
× Sample A

試料B、試料C、および試料Aの低延伸率の領域で、屈折率と収縮率との間に直線関係が成り立つ事は、収縮に対し配向が主に関与している事を示す。更に、屈折率は結晶相と非晶相の両方に関係し、収縮後の試料の屈折率が等方性になることから、両者が共にランダム化する。

3-3 収縮温度と収縮率

Fig. 6は収縮浴温度と収縮率の関係を示す。この実験に用いた試料は、延伸率が一定で、試料A、試料B、試料Cに対し、それぞれ、310%±13%、200%±10%、210%±10%の延伸率である。

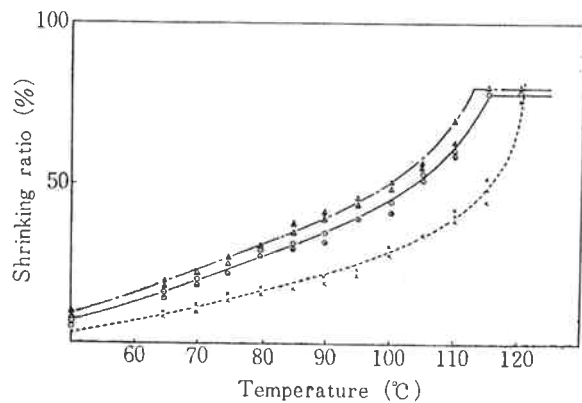


Fig. 6 Relation of shrinking ratio vs. temperature of oil bath : immersed time is 6 seconds.
△ Sample B ○ Sample C × Sample A

このFig. 6より、Fig. 4の延伸率~収縮率の関係を測定した条件、すなわち、全試料に対し同一の110°Cという収縮浴温度が、各樹脂に対しては、異なる収縮率を与える温度であった事が知られる。試料B、試料Cに対しては、最高収縮率を与える温度に近いが、試料Aに対しては、まだ最高収縮率の半分にしかならない温度である。

それ故、試料Aで100%延伸率のところに、収縮率のピークが生じたのも、上述の如き温度条件であった事に起因することが理解された。

3-4 収縮後の屈折率および結晶配向

Fig. 7は、Fig. 6に用いた試料Aの収縮後の屈折率を温度に対しプロットしたものである。

この図から、浸漬浴温度110°C以下では、MDの屈折率の低下率も小さく、ほぼ直線的に低下し、110°Cを越えると急激な屈折率の低下を生ずる。

このことは、結晶相の配向が収縮に関与するのは110°C以上の温度であって、110°C以下では、非晶相が主として収縮に関与するものと考えられる。

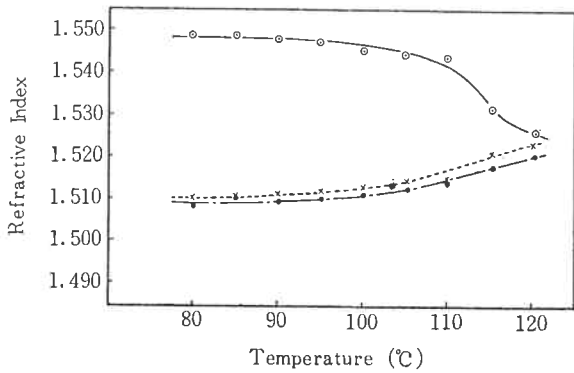


Fig. 7 300% stretched Sample A were shrunked at various temperatures. The refractive index of shrunked samples are plotted against oil bath temperature. Immersed time is 6 seconds.
 ○ Refractive index of machine direction
 ● Refractive index of normal direction
 × Refractive index of transverse direction

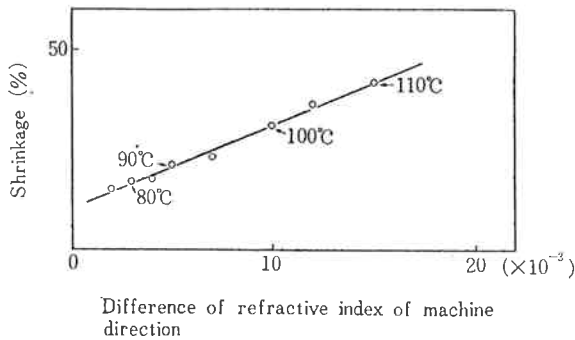


Fig. 8 Correlation between shrinkage and Δ_{NMD} at temperature range between 75°C and 110°C. Δ_{NMD} is the Difference of refractive index of machine direction between before and after shrinking. Samples before shrinking had constant 300% stretching ratio. Oil bath temperature is plotted in the figure.

Fig. 8 には80°C~110°C の範囲で、上述の試料につき、延伸方向の屈折率の減少値と、その時の収縮率の関係を示す。可成り良い直線関係が得られている。この際、結晶相の配向は殆んど変わらず、第1表に示された様に、X線回析図より求めた配向函数は60°C~110°Cの温度領域において $f_c = 0.74 \pm 0.04$ の値であった。上記の直線が原点を通らぬのは、この部分だけの結晶相の寄与

と考えられ、未収縮試料の $f_c = 0.81$ の値が、収縮後 $f_c = 0.74$ になることから予想される。なお、配向函数の添字 a. b. c. は夫々結晶軸を示し、分子軸は c 軸と一致する。

Table 1 Change of orientation function Sample A

| Treatment | f_a | f_b | f_c |
|------------------------------------|-------|-------|-------|
| Elongation 0% | 0.02 | 0.20 | 0.18 |
| 50 | -0.30 | -0.06 | 0.37 |
| 100 | -0.37 | -0.21 | 0.59 |
| 200 | -0.40 | -0.32 | 0.73 |
| 300 | -0.45 | -0.36 | 0.81 |
| Elongation and Shrinkage 0%~110°C | 0.02 | -0.10 | 0.07 |
| 50 ~110 | -0.12 | -0.09 | 0.21 |
| 100 ~110 | -0.18 | -0.18 | 0.36 |
| 200 ~110 | -0.32 | -0.26 | 0.58 |
| 300 ~110 | -0.36 | -0.42 | 0.78 |
| Elongation and Shrinkage 300%~60°C | -0.41 | -0.37 | 0.78 |
| 300 ~ 70 | -0.44 | -0.31 | 0.75 |
| 300 ~ 80 | -0.41 | -0.29 | 0.70 |
| 300 ~ 90 | -0.42 | -0.32 | 0.74 |
| 300 ~100 | -0.41 | -0.36 | 0.77 |
| 300 ~110 | -0.36 | -0.42 | 0.78 |

f_a : Orientation function of a axis
 f_b : Orientation function of b axis
 f_c : Orientation function of c axis

4. むすび

冷延伸試料の熱収縮挙動は、最初の延伸率、および、収縮浴温度の双方に依存し、延伸率の比較的低い場合、或いは、収縮浴温度が高い場合には、延伸試料は無配向の状態に戻る。然るに、ある延伸率以上の試料を、低い温度の収縮浴に投入した場合には、非晶相の収縮が主となり、延伸率を変えて、この低温浴で収縮させると、延伸率~収縮率曲線にピークを生ずる可能性がある。

延伸-収縮の処理を適当に行えば、結晶相の配向を残し、非晶相を緩和させ、耐衝撃性のフィルムを作り得る可能性がある。また、上述の結晶配向が残る最高温度と融点とは、収縮フィルムの加工性の一つの指標となるであろう。

文 献

- (1) 岡島, 小泉, 工化 42 810 (1939)
- (2) P. H. Hermans, Contribution to the physics of Cellulose fibres; Elsevier (1946)
- (3) S. Krimm. J. Appl. Phys. 23 287 (1952)