

低密度ポリエチレンフィルムの性質に及ぼす添加剤の効果

スリップ剤, アンチブロック剤の影響

佐藤昌利*
 松村正之*
 江村徳昭*
 植村勝*
 小坂勇次郎*

Effects of Slipping and Antiblocking Agents on the Film Property for Low Density Polyethylene

Masatoshi Sato
 Masashi Matsumura
 Noriaki Emura
 Masaru Uemura
 Yujiro Kosaka

The coefficient of static friction and the optical property for various low density polyethylene films containing slipping and antiblocking agents were measured and the effects of the slipping agent, of the melt index and of density of a resin, on these properties were investigated using slipping and antiblocking agents. As the result, the following conclusions were obtained:

- 1) Erucamide was the most effective on lowering the coefficient of static friction level for the low density polyethylene film than the other amides, oleamide and behenamide.
- 2) The optical property for polyethylene film was not affected by the concentration of slipping agent up to 1,000 ppm.
- 3) The coefficient of static friction of polyethylene film was increased with the increase of melt index of a resin disregarding the kind of slipping agent, but it was not affected by the density of a resin.
- 4) By adding a small amount of antiblocking agent together with slipping agent, the coefficient of static friction for polyethylene film was decreased, but in the case of using more hydrated silica, this property and the haze were increased.

1. ま え が き

低密度ポリエチレンの用途のほぼ60%を占める包装用フィルムグレードには、あらかじめ包装適性を改良するために、スリップ剤やアンチブロック剤が添加されている。現在、低密度ポリエチレン用に使用されているス

リップ剤としては、オレイン酸アミドやエルシル酸アミドなどの不飽和脂肪酸アミドが、アンチブロック剤としては、ケイソウ土類、ホワイトカーボン、カオリン、タルクおよび一部の飽和脂肪酸アミドなどがある。

低密度ポリエチレンフィルムの品質は、極微量のスリップ剤によって、良くも悪くもなるために、各レジンメ

* 日本ポリケミカル株式会社

カーともかなり研究しているものと推定されるが、特許以外の研究報告は少ない。阪田らの総説¹⁾や Allan²⁾の研究は、いずれもスリップ剤の作用機構について論じており、スリップ剤の使用にあたっては参考になる点が多いが、樹脂が限定されているため、実用的な面に利用するには不十分である。

ここでは、種々の低密度ポリエチレンに、スリップ剤およびアンチブロック剤を添加し、フィルムの摩擦係数や光学的性質について、これらの性質に及ぼす樹脂の Melt index および密度の効果あるいは、スリップ剤とアンチブロック剤を併用した場合の効果などについて検討したので以下報告する。

2. 実 験

〔1〕低密度ポリエチレン

Table 1 に示すフィルムグレード低密度ポリエチレンを用いた。

Table 1 low density polyethylenes used in this work

Resin	Melt index, g/10min (190°C, 2,160 g)	Density, g/cc (23°C)
A	5.0	0.924
B	8.1	0.924
C*	7.8	0.917
D	3.1	0.922
E	3.1	0.934
F	0.44	0.919

* Resin C is a lamination grade polyethylene.

〔2〕スリップ剤およびアンチブロック剤

スリップ剤として高級脂肪酸アミド、アンチブロック剤としてシリカ系添加剤をそれぞれ用いた。これらの性質を Table 2 に示す。

〔3〕試料の作製

Table 1 の低密度ポリエチレンに所定量のスリップ剤あるいはアンチブロック剤をバンバリーミキサーを用いて添加後、40mmの押出機で厚さ 38 μ のインフレーションフィルムを作製した。樹脂温度は165°C、ブロー比は2.1に固定した。

〔4〕測 定

フィルム成形後一定時間、室温 23°C、湿度 50%RH の恒温室に放置したフィルムについて、光学的性質、および摩擦係数を測定した。スリップ剤とアンチブロック剤との併用系では放置時間を48時間にした。

光学的性質は、ヘーズおよびグロスをそれぞれ ASTM MD 1003—61, ASTM D 523—62T に従って測定した。摩擦係数は ASTM D 1894—63 に従って静摩擦係数 (μ_s) および動摩擦係数 (μ_k) を測定したが、ここでは静摩擦係数についてのみ示した。

3. 実験結果および考察

〔1〕スリップ剤濃度と摩擦係数

フィルム表面の摩擦係数は、表面のスリップ剤濃度によって左右される。フィルム表面のスリップ剤濃度は、フィルム中に含まれるスリップ剤濃度とスリップ剤がフィルム内部から表面にブリーディングする速度により影響される。したがって、フィルムの摩擦係数を論ずるにあたっては、スリップ剤の濃度とフィルム成形後測定するまでの時間を考慮する必要がある。

Fig. 1 に、Melt index 5 の樹脂 A について、フィルム成形後測定するまでの放置時間88時間のときのスリップ剤濃度と静摩擦係数の関係を示した。放置時間と摩擦係数の関係については、後述するように、樹脂 A では、放置時間88時間でスリップ剤 S—1 および S—2 のときの摩擦係数はほぼ一定となっていると考えられる。

スリップ剤を最高 1,000ppm、低密度ポリエチレン A に添加した結果、スリップ剤によって静摩擦係数に与え

Table 2 Slipping and Antiblocking agents used in this work

Slipping and antiblocking agent	Composition	Remarks
Slipping agent		
S—1	Oleamide	m. p 75~ 76°C purity 97% up
S—2	Erucamide	" 80~ 82°C " 95% up
S—3	Behenamide	" 115~117°C " 95% up
Antiblocking agent		
B—1	Hydrated silica	
B—2	Diatomaceous silica	

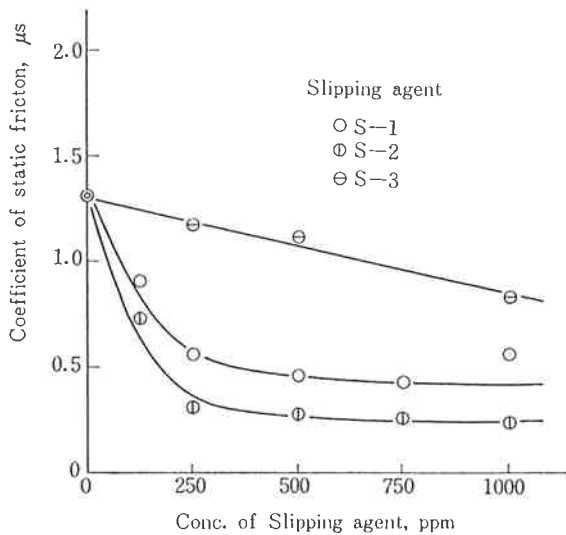


Fig. 1 Effect of slipping agent concentration on the coefficient of static friction for Resin A film of 40 μ thickness

る効果が異なり, S-1, S-2 では, 低濃度域で急激に摩擦係数は減少し, ある濃度以上で一定となった。これに対して, S-3 では S-1, S-2 と同様スリッパ剤濃度とともに摩擦係数は減少するが, 1,000 ppm でもなお減少の傾向にあり, しかも S-1, S-2 のときの値よりも大きな値を示し, スリッパ剤としての効果は, 二者の不飽和脂肪酸アミドに比べて小さいものと考えられる。Allan²⁾は, オレイン酸アミドを含む厚さ 38 μ の低密度ポリエチレン (密度 0.923 g/cc) フィルムについて, 動摩擦係数とオレイン酸アミドの濃度との関係から, 摩擦係数が, アミド濃度ほぼ 90 ppm を境にしてこれ以下では一定で, 以上では低下する結果を得た。この 90 ppm の値と, オレイン酸アミドがポリエチレン内部に均一に分布されたとして, アミドがフィルム表面にロスなく単分子膜を作るのに必要な最小添加量 C_B (ppm) を次式から求めた値 95 ppm とを比較し, よく一致していることを示した。

$$C_B = 2 \times 10^{22} M / \rho t NA \quad (1)$$

ただし M = アミドの分子量 (g)

ρ = ポリエチレンの密度 (g/cc)

t = フィルムの厚さ (cm)

N = アボガドロ数 6.023×10^{23}

A = 単分子膜の占有面積 ($\text{A}^2/\text{mol.}$)

オレイン酸アミドの場合 28 $\text{A}^2/\text{mol.}$

実際には, 脂肪酸アミドが結晶性であるため, フィルム表面に単分子膜を形成してもすぐに結晶化をし, 表面がアミドの結晶で被われ, ある量になってはじめて摩擦係数は低下する。このときの量が, Allan が実験で求め

た C_B に相当するものと考えられる。更に, アミド量を増して, フィルム表面がアミドの結晶で大部分被われてしまうと, 摩擦係数は一定となる。フィルム表面のアミド濃度と摩擦係数との関係を求めることができればかなりの知見が得られるが, 低濃度におけるアミドを正確に定量することが非常に難しいため困難である。実用的には, フィルムの品質が一定であることが望ましいので, 少なくとも摩擦係数がアミドの濃度によって変化しなくなる時の量を知る必要がある。この量を実験で用いたスリッパ剤と比較すると, S-1 で 500 ppm, S-2 で 300 ppm, S-3 で 1,000 ppm 以上となり, 明らかに S-2 のエルシル酸アミドが樹脂 A に対してもっとも効果があることがわかった。

一般に, 潤滑剤の分子構造と摩擦係数の関係は, 定性的に次のように云われている³⁾。

- 1) 環式分子の方が摩擦が小さい。
- 2) 同一系列の鎖式分子では, 分子量が大きいほど摩擦は小さい。
- 3) 適当な極性基や二重結合は環式分子には有害であるが, 鎖式分子では摩擦を小さくするのに役立つ。
- 4) 鎖式分子中の極性基は分子の端に位置するのが, 他の位置をとるよりも摩擦低下に有効である。

この実験において, 上記の (2), (3) と同じ結果が得られた。

[2] スリッパ剤濃度と光学的性質

結晶性のスリッパ剤を含むフィルムでは, スリッパ剤がフィルム表面にブルーミングし, 結晶化するため, 光学的性質に影響を与えるものと考えられるが, 樹脂 A の場合では, Fig. 2 に示したように, フィルムの光学的性質は, スリッパ剤の濃度によってほとんど変化がなかった。

スリッパ剤濃度を増して, 5,000 ppm にすると, スリッパ剤によっては, フィルム表面がアミドの結晶で白化し, 透明性が著しく悪くなる現象を起こす。

[3] 摩擦係数の経時変化

樹脂 A について, スリッパ剤を含むフィルムの成形後測定するまでの時間と摩擦係数の関係を Fig. 3 に示した。スリッパ剤 S-1 の場合, ほぼ 20 時間で摩擦係数は一定となる。S-2 では, 時間とともに摩擦係数は低下し, ほぼ 90 時間で一定となる。これに対して, S-3 では, S-1, S-2 と異なり, 50 時間付近に極大値を示した。

摩擦係数の経時変化は, フィルム表面のスリッパ剤濃度の増加により, フィルム表面が変化することによって起こると考えられる。すなわち, スリッパ剤は経時にと

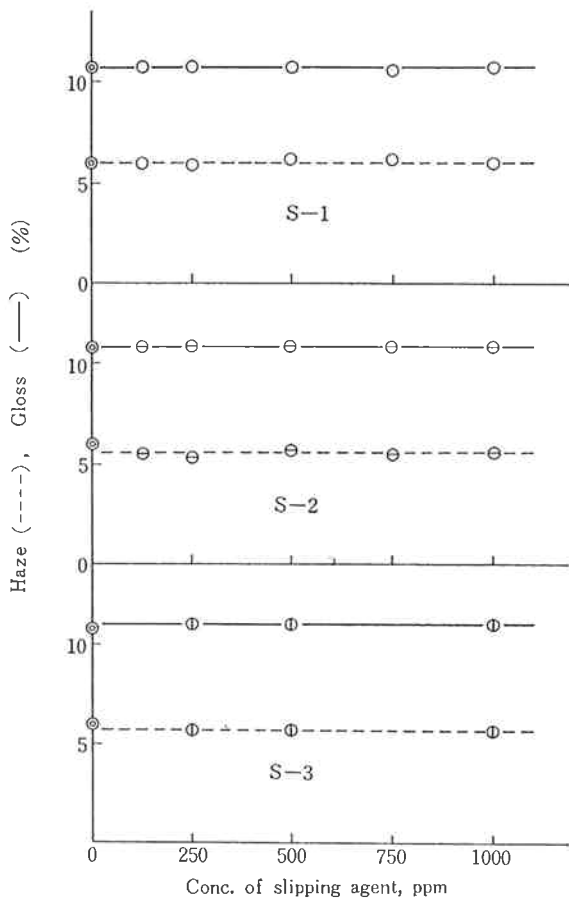


Fig. 2 Effect of slipping agent concentration on the optical properties for Resin A film

もなって、フィルム表面にブリーディングし、結晶化を起こす。フィルム表面の巨大化は、スリッパ剤の濃度の増加するにつれて容易となり、したがって、スリッパ剤の強じんな結晶の凸凹の増加により摩擦係数は低下する。阪田ら¹⁾は、この現象を説明するために Fig. 4 のようなモデルを考え、スリッパ剤の作用機構について考察した。

スリッパ剤は、ポリエチレンが押出された直後すでに表面に存在し、ポリエチレンが冷却されるにともないスリッパ剤も結晶化する。結晶化できなかったスリッパ剤は、経時と共に (i) 液相 (ii) 固液共存層 (iii) 固層と変化し結晶化する。また新たにポリエチレン表面にブリーディングしたスリッパ剤もまた結晶化する。摩擦係数の経時変化をとると、一般には、case B のように変化するが、スリッパ剤が少ないとき、保存温度が高いときとか溶剤が残ったときなどは case A のように変化する。Fig. 3 の結果と Fig. 4 のモデルを対比させると、S-1、S-2 は case B に、S-3 は case A にそれぞれ相当していることがわかった。

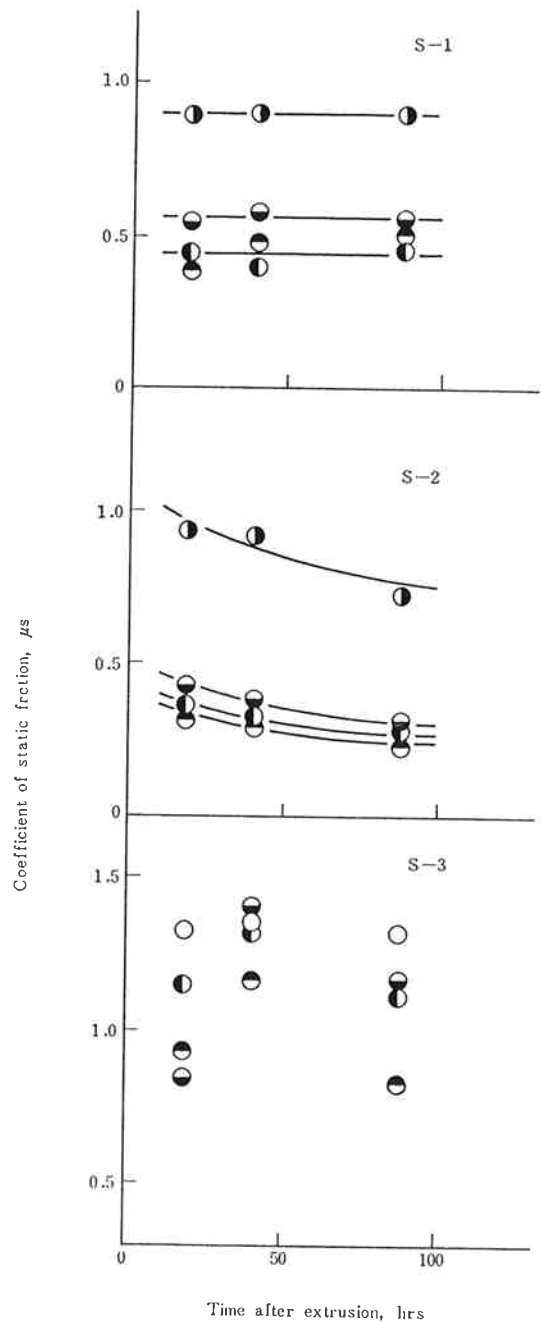


Fig. 3 Effect of time on the coefficient of static friction for Resin A film containing various slipping agent concentrations; 0 (○), 125 (◐), 250 (◑), 500 (◒), 1000 (◓) ppm

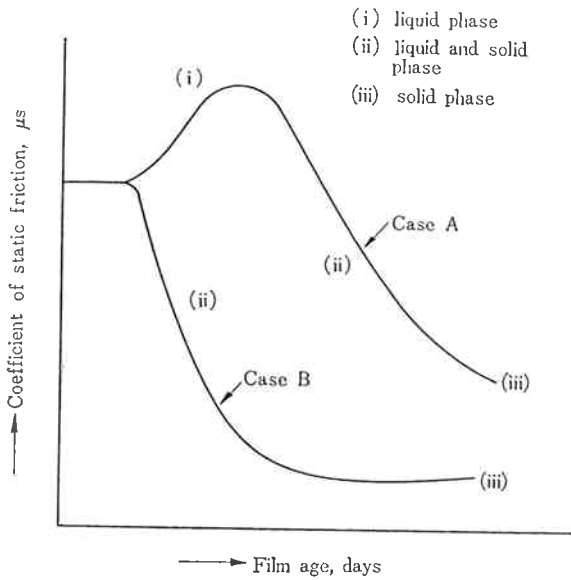


Fig. 4 Schema of mechanism of lubricating effect of slipping agent in polyethylene film

[4] 樹脂の Melt index および密度と摩擦係数

包装用フィルムグレード 低密度 ポリエチレンには, Melt index, 密度の異なる種々の樹脂があり, フィルムの厚さによって樹脂を使い分けている。Table 1 に示した低密度ポリエチレンを用いて, スリッ剤濃度 0 ppm S-1 500ppm および S-2 500 ppm のときの摩擦係数を測定し, Melt index および密度の効果を調べた。結果を Fig. 5 および Fig. 6 に示した。フィルム成形後測定するまでの放置時間は, 85~95時間で, いずれの試料もほぼ摩擦係数が一定となる時間であった。

Melt index の効果は, Fig. 5 に示すように Melt index が増加すると摩擦係数も増加した。スリッ剤 S-1 と S-2 を比べると S-2 の方が摩擦係数は低い。

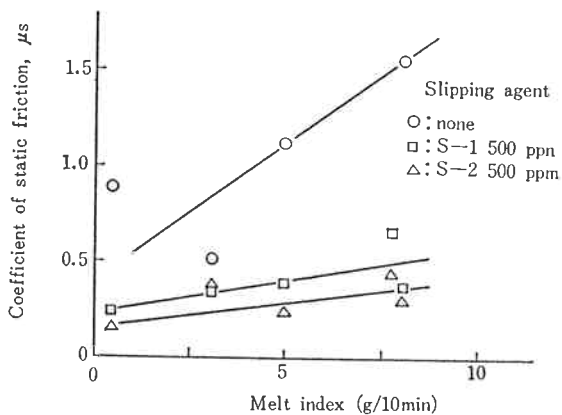


Fig. 5 Effect of melt index of a resin on the coefficient of static friction

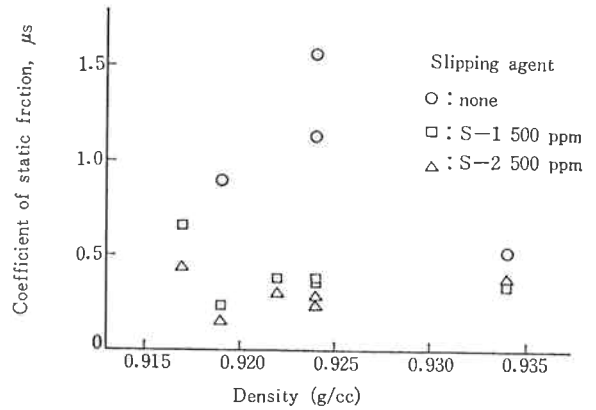


Fig. 6 Effect of density of a resin on the coefficient of static friction

これに対して密度の効果は Fig. 6 に示すように, ほとんどなかった。

[5] スリッ剤とアンチブロック剤の併用

Melt index の異なる3種の低密度ポリエチレン A, B および D について, スリッ剤, S-1, S-2 とアンチブロック剤, B-1, B-2 を併用した場合の摩擦係数の変化を Fig. 7, Fig. 8 および Fig. 9 に示した。

スリッ剤と B-1 あるいは B-2 とを併用することにより, 摩擦係数は低下し, 特にスリッ剤濃度の低いときには, わずかなアンチブロック剤の添加で著しく摩擦係数は低下した。アンチブロック剤を増すと摩擦係数は B-1 では, 逆に増加し, B-2 では 500~1,000 ppm で一定となった。

また, 併用したときの光学的性質に及ぼす効果は Fig. 10 に示すように, B-2 のときにはほとんど影響はない

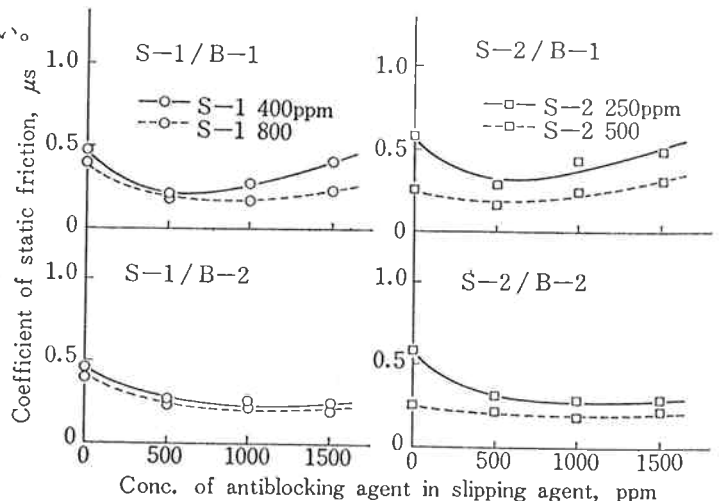


Fig. 7 Effect of antiblocking agent concentration in slipping agent on the coefficient of static friction for Resin B film

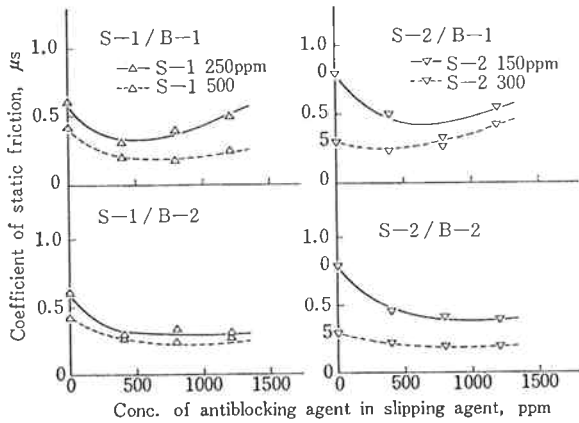


Fig. 8 Effect of antiblocking agent concentration in slipping agent on the coefficient of static friction for Resin D film

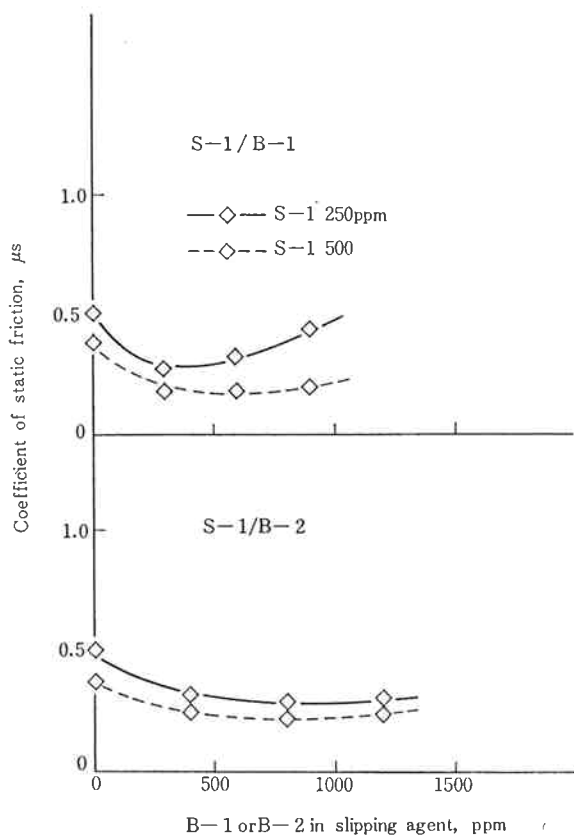


Fig. 9 Effect of antiblocking agent concentration in slipping agent on the coefficient of static friction for Resin A film

が、B-1では、B-1の増加にともなってヘーズがわずかに大きくなっている。これらのことから、アンチブロック剤B-2はB-1に比べてスリップ剤との併用による効果が大きいことがわかった。

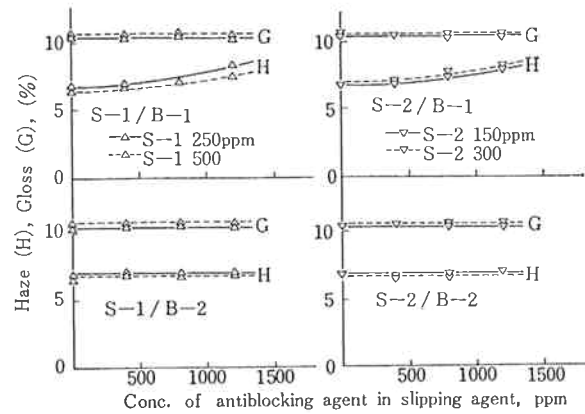


Fig. 10 Effect of antiblocking agent concentration in slipping agent on the optical property for Resin D film.

4. ま と め

包装用フィルムグレード低密度ポリエチレンにスリップ剤およびアンチブロック剤を添加し、フィルムの摩擦係数と光学的性質を測定し、これらの性質に及ぼすスリップ剤の種類および量の効果、樹脂の Melt index および密度の効果あるいはスリップ剤とアンチブロック剤とを併用したときの効果などについて調べ、次の結論を得た。

1) 用いたスリップ剤、オレイン酸アミド、エルシル酸アミド、ペヘニン酸アミドのうちではエルシル酸アミドが低密度ポリエチレンフィルムの摩擦係数の低下にもっとも効果があった。光学的性質に対しては、添加量 1,000 ppm 程度では、いずれも影響を与えない。

2) 樹脂の Melt index を増すと摩擦係数はアミドの種類によらず増加した。樹脂の密度にはほとんど摩擦係数は影響されない。

3) スリップ剤にわずかなアンチブロック剤を添加することにより、フィルムの摩擦係数は低下するが、多量に添加した場合、アンチブロック剤によっては、逆に摩擦係数を増加させたり、ヘーズを大きくすることがわかった。

最後に、フィルム成形および物性の測定をしていただいた岩本秀夫氏、試験課の諸氏に感謝する。

文 献

- 1) 阪田, 赤岩, 角田; "表面", 5, 427 (1967).
- 2) A. J. G. ALLAN; J. Colloid Sci., 14, 206 (1959)
- 3) 曾田; "摩擦と潤滑", (岩波), (1961).