

低密度ポリエチレン・インフレーション・ フィルムの熱収縮性

松 岡 亨
 碓 屋 陽 一
 清 田 一
 高 木 利 治

The Shrinkability of Low Density Polyethylene Blown Film

Toru Matsuoka
 Yoichi Ikariya
 Hajime Kiyota
 Toshiharu Takagi

Low density polyethylene blown film has good shrinkability within the range of 100–130°C. It is assumed that such a shrinkability is caused by orientation of molecules in the amorphous parts produced by stretching at film processing.

Here a quantitative relation between shrinkability and processing conditions of low density polyethylene blown films ($M_I=0.25-1.11$, density=0.919–0.923) were studied and the following equation between shrinkable percent, S , and stretching ratio, R , was settled for blown film as well as for cold stretching film.

$$\log(100-S) = a \log R + b$$

where a and b are constants which depend on the resin grade. Moreover, another equation was settled as to shrinkable percent and shrinkable stress, σ on blown film.

$$\log \sigma = a' \log(100-S) + b'$$

where a' and b' are constants which depend on the resin grade.

1. ま え が き

低密度ポリエチレン・インフレーション・フィルムは、100–130°Cの間で、良好な収縮性を有する。

一般に、低密度ポリエチレンのような、熱可塑樹脂フィルムの熱収縮性は、非晶領域の配向分子が熱により、配向緩和することによりもたらされることから、低密度インフレーションフィルムの熱収縮性は、その加工工程において、掛けられる延伸倍率により決定されるといわれているが、これらの間の定量的関係についての報告は見られなかった。また、熱収縮応力についてもPET, PP, PMMA等の冷延伸フィルムについての報文はあるが、低密度ポリエチレン・インフレーションフィルムそのものについての検討は未だ見あたらない。

われわれは、 $M_I=0.25-1.11$ 、密度=0.919–0.923の市販ポリエチレンを用い、その加工条件と熱収縮性について検討を加え、収縮率(=S)～延伸倍率(=R)、収縮応力(= σ)～収縮率(=S)の間に、次式の関係のあることを見出した。

$$\ln(100-S) = a \ln R + b$$

$$\ln \sigma = a' \ln(100-S) + b'$$

ここで、 a 、 b 、 a' 、 b' は樹脂による定数とする。

2. 実 験 方 法

[1] 試料樹脂

実験に供した高圧ポリエチレン樹脂は、密度=0.919–0.923、 $M_I=0.25-1.1$ の以下の如き、一般市販品を

用いた。

- Sample-A 密度= 0.923g/ml., MI=0.25g/10min.
- Sample-B 密度=0.9193g/ml., MI=0.29g/10min.
- Sample-C 密度=0.9193g/ml., MI=0.69g/10min.
- Sample-D 密度= 0.9210g/ml., MI=0.84g/10min.
- Sample-E 密度= 0.9198g/ml., MI=0.93g/10min.
- Sample-F 密度= 0.9191g/ml. MI=1.11g/10min.

[2] 試料フィルムの作成

2 [1], の6種類をおのおの, 以下の如き条件で, 空冷インフレーション法でフィルムに作成した。

フィルム加工機,

- 押出機: モダンマシナリ-製65φmm,
- 押出機, (シングルステアー スクリュー),
- ダイス: ダイスA=口径, 75φmm,
ダイススリット巾=0.55mm
- ダイスB=口径, 100mmφ,
ダイススリット巾=0.80mm

Table 1 Blown-film processing condition.

Processing resin temp.	140°C			
Frost line	300 ± 50mm			
Blow up ratio	1.5	2.0	3.0	4.0
Film thickness (mm)	0.25~0.20	0.025~0.20	0.025~0.15	0.025~0.08
Extruded weight (kg/hr)	13~13.5	13~13.5	13~13.5	16~17
Taking off speed (m/min)	3.5~22	3~20	3~14	4.5~15
Stretching ratio	2.5~21	1.4~16	1.2~10.5	1.7~5.5

上記押出機を Table 1 の如く設定した。

これらのフィルムを 23°C の恒温室に48時間保管後, 測定に供した。*偏光顕微鏡では, これらのフィルムの配向度は求められなかった。

[3] 収縮率の測定

2 [2], おのおののフィルムにつき, おのおの, インフレーション加工時における Machine Direction (以下 MD と略す), および, Transverse Direction (以下 TD と略す), 別々に, 巾=15mm, 長さ=150mm, の短冊状のフィルムを切り取り, 一端に, 重さ約0.25g のゼムクリップをつるし, 他端を持ち, 所定温度±0.5°C 以内に調整された, ポリエチレングリコール浴槽に 10 sec 間浸漬後, フィルム片を浴槽から取り出し, 収縮率を求めた。収縮率の算出は, 次式により求めた。

$$S = \left[\frac{(1-L')}{1} \right] \times 100\%$$

ここで, S, L, L', はおのおのの収縮率, 収縮前後の長さを表わす。収縮温度は, 各フィルム共, 100~130°C に渡り, 5°C 間隔で測定し, 収縮率~温度を Fig. 1 のように, d(収縮率)/d(°C)-温度で半対数グラフにプ

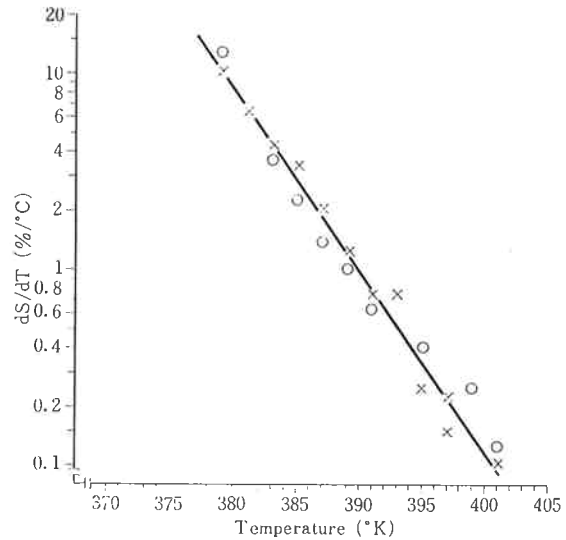


Fig. 1 The relation between dS/dT and T, S=shrinkage % T=absolute temperature

Sample-A Film
Blow up ratio (BR)=4.0
○ film thickness (t)=0.025mm
× ibid =0.04mm

ロット, このグラフより d(収縮率)/d(°C)を読みとり, d(収縮率)/d(°C) < 0.1 (%/°C) の収縮率をとり, そのフィルムの最大収縮能力と見做し, この値とフィルム加工条件について検討した。

[4] 収縮応力の測定

フィルムのサンプリングは 2 [3] の場合と同様に行い, Uゲージを上下可動なスライドに取り付け, チャック間距離=100mmとし, 一端をUゲージに, 他端をスライドに固定し, 炉内温度=200±5°C の空気浴槽に, これを, 5~15sec, 入れ, 発生する応力を記録計に記録させ, 単位断面積当りに換算した。収縮応力は, Fig. 2 の如く, 2種類あり, 1つは熱収縮に伴う熱収縮応力であり, 他は冷却過程において生ずる冷却収縮応力である。前者は数秒で緩和, 零になるが, 後者は緩和しないで, 前者の10倍以上である。後者は左図の如く, ほぼ, 一定週期, 振幅で変動するため, その中間値をとり, おのおの, 最大熱収縮応力, 冷却収縮応力と称した。

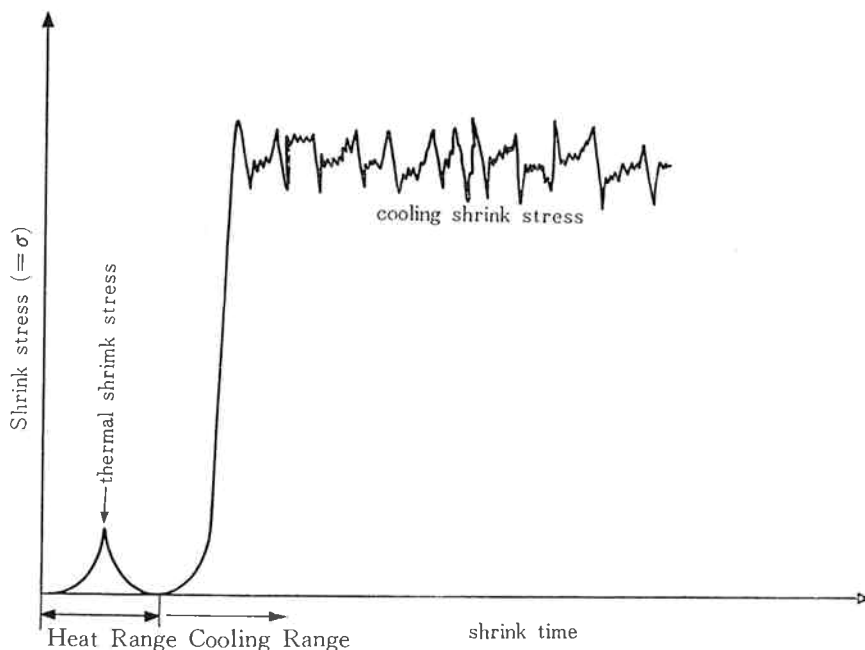


Fig. 2 The relation between shrink stress and shrink time on chart graph.

[5] 延伸倍率の算出

インフレーションフィルムでは、口径=φ_D, スリット巾=d, のダイから出た樹脂は、MD, TD に延伸され、最終的に、チューブ径=φ_F, 厚み=t のフィルムに成形される。したがって、延伸倍率はつぎのようになる。

全延伸倍率 = $\frac{d}{t}$, TD 延伸倍率 = BR, MD 延伸倍率 =

$$\left(\frac{d}{t}\right) \times \frac{1}{BR} \quad \text{ただし, } BR = \text{膨脹比} \left(= \frac{\phi_F}{\phi_D} \right)$$

[6] 面積収縮率の算出

MD, TD の収縮率は直接測定可能であるが、面積収縮率は不可能であった。したがって、前2者から次式により、求めた。

$$S_s = \left\{ 1 - \frac{(100 - S_M)(100 - S_T)}{100 \times 100} \right\} \times 100\%$$

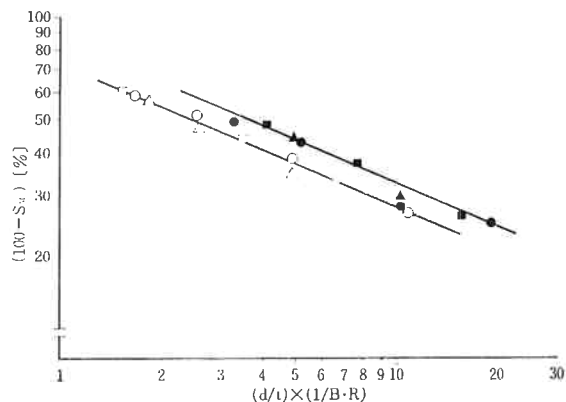
ここで、S_s, S_M, S_T, はおのおの、面積, MD, TD 収縮率を示す。

3. 実験結果及び考察

[1] 収縮率—フィルム延伸倍率

Fig. 3~5 は Sample-A の延伸倍率—収縮残留率の関係を両側対数グラフにプロットしたものである。MD, TD 面積, いずれも良い直線関係が得られるが、TD, 以外つまり、ダイス・スリット巾=d の項目の入る, MD, 面積収縮残留率—延伸倍率の関係は、勾配は等しいが、切片が異なるため、ダイス—A とダイス—B とでは、直線が一致しない。しかるに、d を無視し、d = 1 (必ず

しも 1 である必要はない。) とした場合、Fig. 6~7 に見られるように、両者は一致し、次式が得られる。



R. T = processing Resin Temp.
S_M = MD shrinkage, %
BR = blow up ratio
d = die gap
t = film thickness

Fig. 3 The relation between MD shrinkage, S_M and MD stretching ratio, Sample-A Film

R. T. = 140°C

Die-A { ○ B·R = 2.0
□ " = 3.0
△ " = 4.0
d = 0.55mm

Die-B { ● B·R = 1.5
■ " = 2.0
▲ " = 3.0
d = 0.80mm

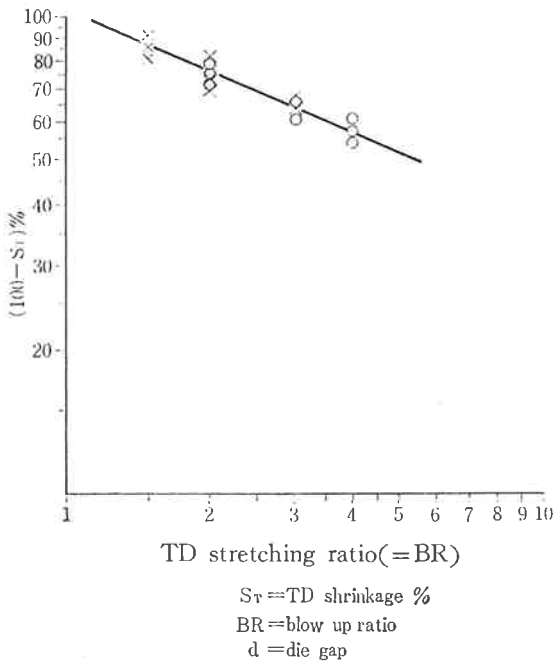


Fig. 4 The relation between TD. shrinkage and TD stretching ratio, Sample-A Film

○ Die-A (d=0.55mm)
 × Die-B (d=0.80m)

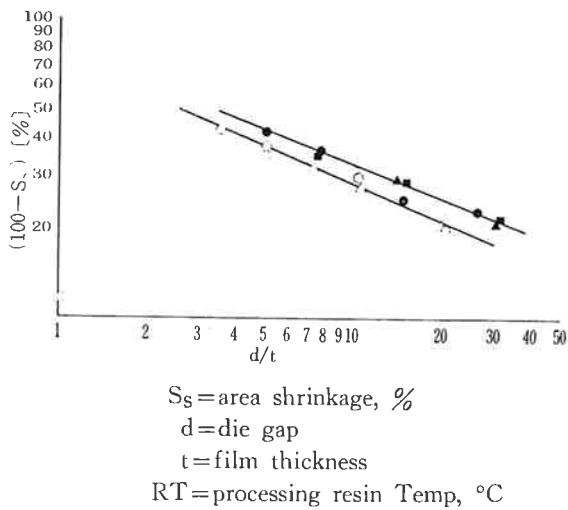


Fig. 5 relation between area shrinkage, S_s and total stretching ratio, Sample-A Film.

R. T=140

Die-A { ○ B·R=2.0
 d=0.55mm { □ // =3.0
 △ // =4.0
 Die-B { ● B. R=1.5
 d=0.80mm { ■ // =2.0
 ▲ // =3.0

$$\log(100-S_M) = a_M \log\left(\frac{1}{t}\right)\left(\frac{1}{BR}\right) + \log b_M \dots (1)$$

$$\log(100-S_T) = a_T \log(BR) + \log b_T \dots (2)$$

$$\log(100-S_S) = a_S \log\left(\frac{1}{t}\right) + \log b_S \dots (3)$$

したがって, (1), (2), (3), は次式のようにも書ける

$$(100-S_M) = b_M \times \left(\frac{1}{t} \times \frac{1}{BR}\right)^{a_M} \dots (1)'$$

$$(100-S_T) = b_T \times BR^{a_T} \dots (2)'$$

$$(100-S_S) = b_S \times \left(\frac{1}{t}\right)^{a_S} \dots (3)'$$

ここで, a_{M, T, S}, b_{M, T, S}=樹脂による定数。

Sample-B~Fのインフレーションフィルムにおいても同様の関係が成立した。

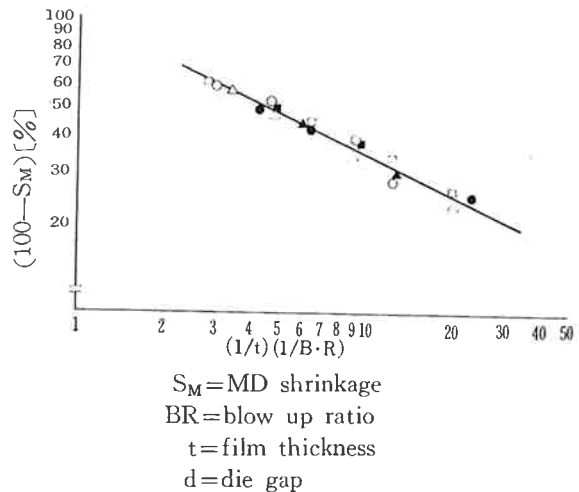


Fig. 6 The relation between area shrinkage and (1/t) x (BR), (quoted from Fig-3)

Die-A { ○ B·R=2.0
 d=0.55mm { □ // =3.0
 △ // =4.0
 Die-B { ● B·R=1.5
 d=0.80mm { ■ // =2.0
 ▲ // =3.0

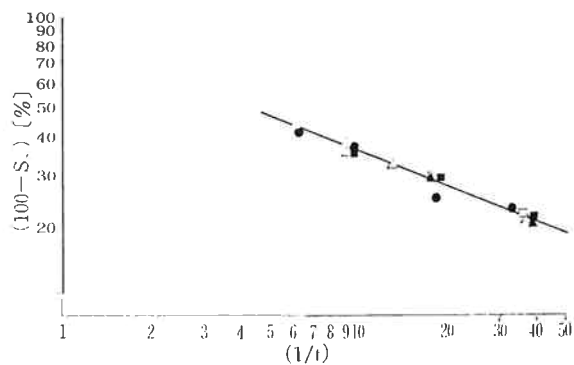


Fig. 7 The relation between Area shrinkage and (1/t) Sample-A film (quoted From Fig-5)

Die-A { ○ B·R=2.0
 d= 55mm { □ // =3.0
 △ // =4.0
 Die-B { ● B·R=1.5
 d=0.08mm { ■ // =2.0
 ▲ // =3.0

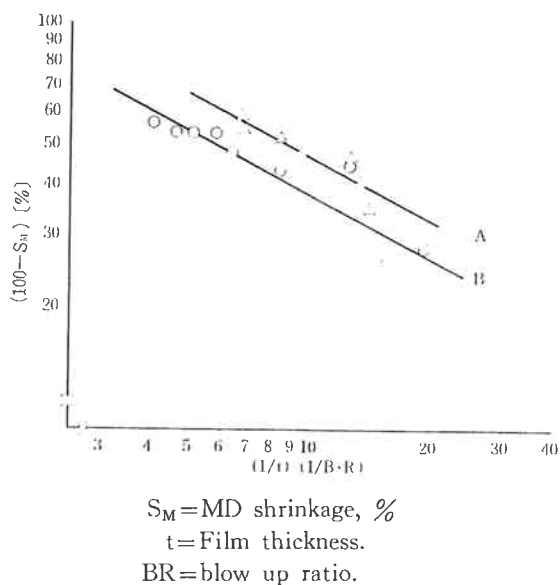


Fig. 8 The relation between $(100 - S_M)$ and $(1/t) \times (BR)$ from reference (1),

—○— A density = 0.921g/ml, MI = 3.0g/10min.
 —△— B density = 0.924g/ml, MI = 5.0g/10min.

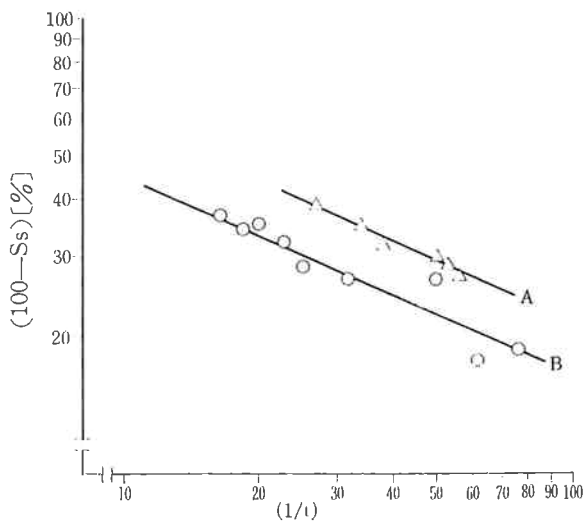


Fig. 9 The relation between $(100 - S_s)$ and $(1/t)$ from reference (1).

—○— A density = 0.921g/ml, MI = 3.0g/10min.
 —△— B density = 0.924g/ml, MI = 5.0g/10min.

Fig. 8, 9 に K.C. Steffan が得た高 MI, 低密度ポリエチレンのものを, 同様な手法でプロットして得たものである。

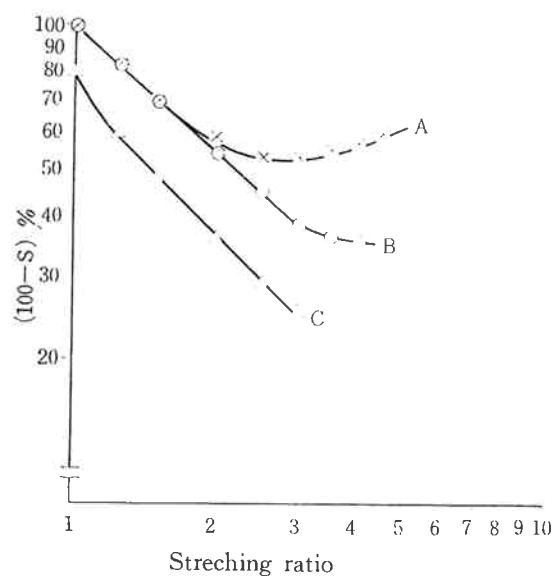


Fig. 10 The relation between shrinkage and stretching ratio of cold stretching film. (from reference (2).)

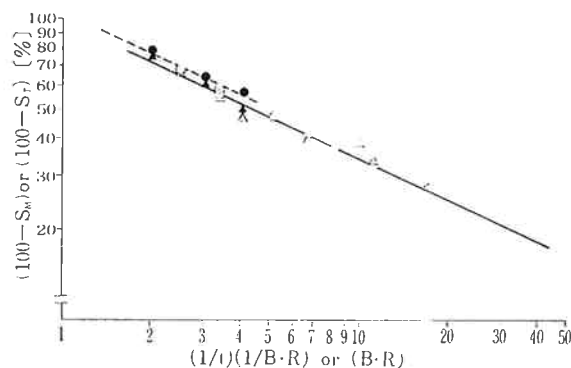


Fig. 11 The relation between shrinkage and $(1/t) \times (1/B.R)$, $(B.R)$, under the differential processing Resin Temperature.

$d = 0.55\text{mm}$
 { — Resin Temperature = 140°C, MD
 { " = 140°C, TD
 { ○ " = 160°C, MD
 { ● " = 160°C, TD
 { △ " = 180°C, MD
 { ▲ " = 180°C, TD

Fig. 10 は三原ら⁶⁾の行った冷延伸フィルムについての値を同様に取扱ったものである。Fig. 10 で A, B, は高延伸倍率で直線からずれが見られる。分子流れを伴い, 配向に有効に結びつかなかったものと考えられる。又 C は, 延伸倍率 = 1 で収縮残留率が 80% 程度に出ている。

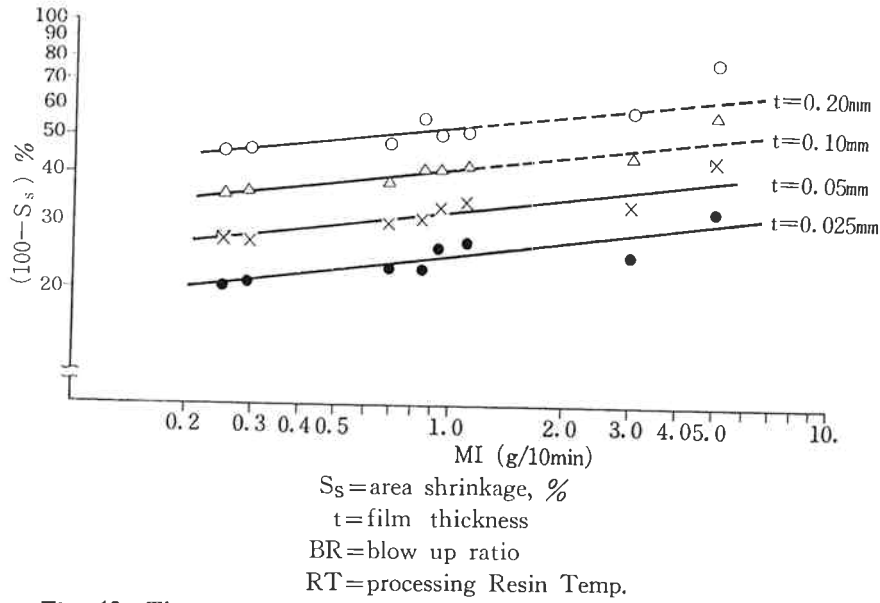


Fig. 12 The relation between area shrinkage and MI.
 BR=2.0 RT=140°C Die-A(d=0.55mm)
 ○ t=0,20mm, △ t=0,10mm, × t=0,05mm, ● t=0,025mm,

る。恐らく、延伸前フィルムに配向があったことによるものと考えられる。

以上のグラフから、おのおのの勾配を読み取り、Table 2に示した。勾配 = (d(収縮率)/d(延伸倍率))は冷延伸フィルムとインフレーションフィルムとでは、大きな差異がある。

恐らく、インフレーションフィルムでは、延伸により、生じた分子配向が、フィルム冷却固化までの間で緩和されること、および、延伸個所が、冷延伸の場合に比し、half-melt域で行われるため、分子の流れを伴い、分子配向には、有効に結びつかないことによると思われる。

Fig. 2, 4 の、ダイス-A, B, の場合の直線が一致しないのも、上述の原因によると思われる。

Fig. 11 は加工樹脂温度の影響について、検討したものであるが、その影響は見られないことから、インフレーションフィルムに限るなら、配向緩和が支配的かと考えられる。Fig. 12 は、BR=2.0, フィルム厚=0.025~0.20mmの範囲における、面積収縮率~MIをプロットしたものである。ほぼ、直線関係が得られ、MIと収縮率の間には逆比例関係が見出された。

[2] 収縮応力

Fig. 2 に示されるごとく、収縮応力として、2種類が観察される。熱収縮応力-収縮率、冷却収縮応力-収縮率、を Sample-A Film について測定したものをプロットすると、Fig. 13, Fig. 14 のようになりこれらの関係は、次式のようになる。

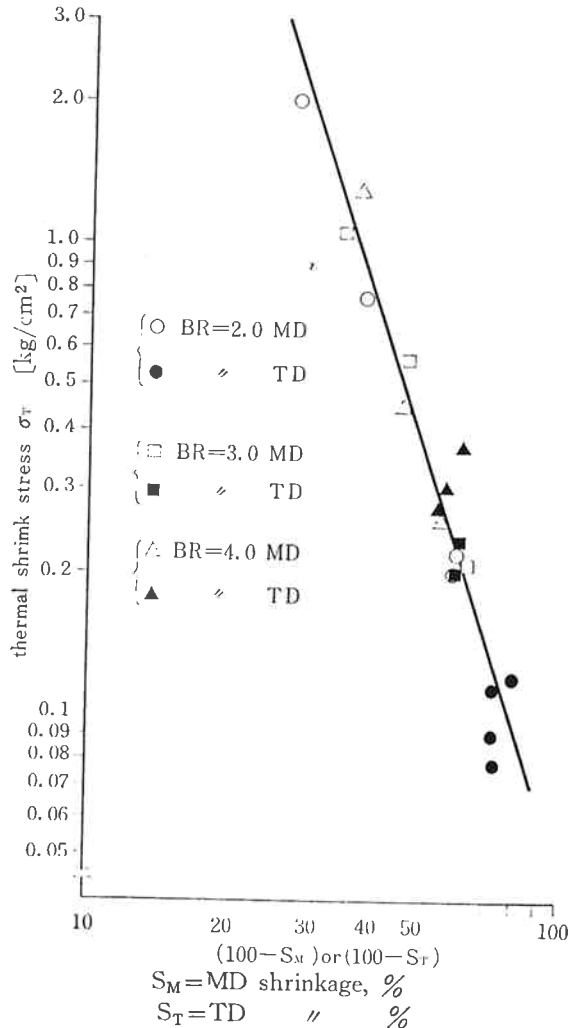


Fig. 13 The relation between thermal shrink stress and shrinkage, Sample-A, Film.

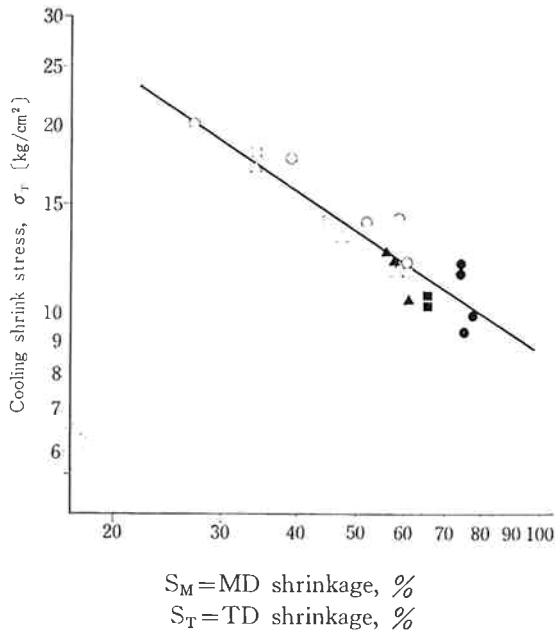


Fig. 14 The relation between cooling shrink stress and shrinkage, Sample-A Film.

S_M = MD shrinkage, %
 S_T = TD shrinkage, %

- BR=2.0 MD
- BR=2.0 TD
- BR=3.0 MD
- BR=3.0 TD
- △ BR=4.0 MD
- ▲ BR=4.0 TD

$$\ln \sigma_T = A_T \ln(100-S) + \log B_T$$

$$\ln \sigma_C = A_C \ln(100-S) + \log B_C$$

ここで、 σ_T , σ_C = 熱収縮応力, 冷却収縮応力,
 S = 収縮率,

A_T , A_C , B_T , B_C = 樹脂による定数。

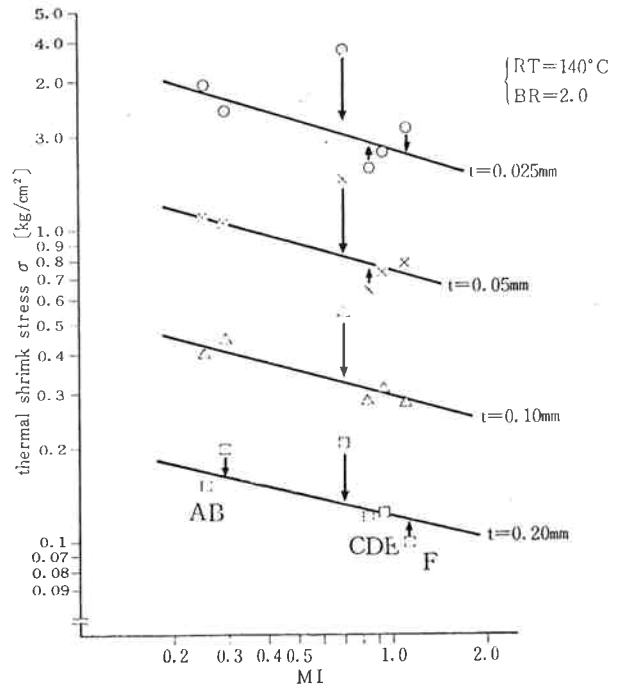
Sample-B~F についても同様の関係が得られる。

A_T , A_C , B_T , B_C を, グラフから読み取ると, Table 2 のとき値が得られる。

Table 2 A_T , A_C , B_T , B_C of Sample film A~F.

	A	B	C	D	E	F
A_T	-3.04	-2.49	-3.83	-2.96	-2.95	-3.34
A_C	-1.65	-1.46	-1.79	-1.35	-1.43	-1.625
B_T	0.05	0.07	0.04	0.04	0.05	0.04
B_C	8.3	6.8	7.1	7.7	8.1	7.0

Fig. 15 は, 熱収縮応力 - MI の関係であるが, MI の増加につれ, 収縮応力の低下傾向を有するが, Sample-B が直線から大きくずれる。冷却収縮応力においては, MI との間に, C, F が大きく出る傾向を有する。Table



RT = processing Resin Temp.

BR = blow up ratio

t = film thickness

Fig. 15 The relation between thermal shrink stress and MI of differential Film thickness.

Sample-A MI=0.25

// B // 0.29

// C // 0.69

// D // 0.84

// E // 0.93

// F // 1.11

-2 の A_T , A_C の値を見た場合も, C, F が他に比し大きな値である。この原因としては, 長鎖分岐など, 分子構造に由来するものと思われるが不明である。

むすび

収縮応力に, 熱収縮応力と, 冷却収縮応力の 2 種類が, 観察出来たように, 収縮率にも, 熱収縮率, 冷却収縮率の 2 種類があるものと考えられるが, これらのおのおのを, 別個に測定することは, 実験技術上, 極めて困難であったため, 別個に求めなかった。ただ, 著者らが, 実験中に観察出来た範囲では, 冷却収縮率は熱収縮率に比し, 極めて小さいもののように見えたが, 収縮率と収縮応力の関係を見るには, 区別する必要がある。

おわりに, 本研究を進めるに当り, これに協力していただいた, 野口勉君, 小松山悦子君, および有効な助言をいただいた, 横田哲雄, 三原信一の両氏に厚く感謝致します。