

高圧法ポリエチレンフィルムの収縮包装適性について

藤 本 省 三
井 上 春 美
藤 木 時 男
江 村 徳 昭

Shrinkability of High-pressure Polyethylene Films

Shouzo FUJIMOTO
Harumi INOUE
Tokio FUJIKI
Noriaki EMURA

Of several properties the shrink-packaging films need, the most desirable is shrinkage stress. In the present work we have studied the methods for measuring shrinkage stress, as well as shrinkability of various polyethylene films. The results may be summarized as follows;

- a) Shrinkage stress depends largely on the density of polyethylene. The larger the density, or the lower the the melt index, polyethylene film exhibit a larger shrinkage stress.
- b) Lower melting point resins such as lower density polyethylene or EVA show good shrinkage at low temperature.
- c) EVA with higher VAC content shows better shrinkage at low temperature, although its shrinkage stress may decrease.
- d) Both HDPE and linear LDPE lack aptitude for shrink films because of their poor shrinkage.
- e) Influence of processing temperature on shrinkage and shrinkage stress is small.

1. ま え が き

収縮包装フィルムは商品性の向上および包装の自動化など包装の合理化の要請に極めてマッチしたものととして、過去においても著しい伸びを示し、また現在においても安定した成長を続けている。

熱収縮性のフィルムとしては、現在、ポリエチレンを主体に塩化ビニール、ポリプロピレンおよび塩化ビニリデンなどが使用されているがこれらはいずれも、フィルムの延伸によるストレス（配向）が加熱時に安定した状態に戻る現象を利用したもので、その熱収縮挙動は加工条件とくに延伸倍率の影響を大きく受ける。

ポリエチレンの収縮挙動についてはすでにいくつかの報告^{1~4)}があるが、収縮応力とポリエチレンの種類とくに、メルトインデックスや密度などの影響について詳しく検討した例は見当たらない。本報では、収縮包装フィル

ムの要求物性の一つであるタイト力の指標となる収縮応力の測定の検討および各種ポリエチレン（22種の高圧ポリエチレン、3種類のエチレン-酢酸ビニル共重合体および4種類の中低圧ポリエチレン）の収縮挙動について検討し、収縮率や収縮応力とメルトインデックスおよび密度の関係を調べたので報告する。

2. 実 験

[1] 試料樹脂

実験に用いた高圧法ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体（以下EVAと略す。）および中低圧ポリエチレンの性状を Table 1 に示した。

メルトインデックスは、ASTM D1238-73 密度は、ASTM D1505-68 の方法に準じた。使用した高圧法ポリエチレンの重量平均分子鎖長 \bar{A}_w は 4200~7100 Å の範囲のものである。

Table 1 Sample characterization

| Sample | Melt Index (gr./10 min) | Density (gr./cc) |
|----------|----------------------------|---------------------|
| PE-A | 1.0 | 0.9231 |
| PE-B | 0.98 | 0.9206 |
| PE-C | 0.97 | 0.9197 |
| PE-D | 0.85 | 0.9221 |
| PE-E | 0.76 | 0.9218 |
| PE-F | 0.60 | 0.9210 |
| PE-G | 0.60 | 0.9190 |
| PE-H | 0.58 | 0.9217 |
| PE-I | 0.50 | 0.9228 |
| PE-J | 0.49 | 0.9218 |
| PE-K | 0.36 | 0.9203 |
| PE-L | 0.32 | 0.9231 |
| PE-M | 0.32 | 0.9228 |
| PE-N | 0.31 | 0.9202 |
| PE-O | 0.29 | 0.9212 |
| PE-P | 0.29 | 0.9199 |
| PE-Q | 0.28 | 0.9202 |
| PE-R | 0.24 | 0.9194 |
| PE-S | 0.16 | 0.9208 |
| PE-T | 0.14 | 0.9235 |
| PE-U | 0.10 | 0.9206 |
| PE-V | 0.10 | 0.9220 |
| L-LDPE A | 1.76 | 0.9313 |
| L-LDPE B | 2.18 | 0.9178 |
| L-LDPE C | 2.98 | 0.9225 |
| L-LDPE D | 0.76 | 0.9196 |
| HDPE A | 1.17 | 0.9580 |
| EVA-A | 0.39 | VAC= 3% |
| EVA-B | 0.41 | VAC= 5% |
| EVA-C | 3.11 | VAC=10% |

〔2〕 試料フィルムの作成

試料フィルムは Table 2 に示す条件にて、空冷インフレーション法で作成した。

〔3〕 測定方法

(1) 光学的性質

ヘーズは ASTM D1003-61, グロスは ASTM D2457-70 により測定した。

(2) 収縮率

サンプルフィルムからそれぞれ Machine Direction (以上MDと略す。) および Transverse Direction (以下TDと略す。) に、幅=15 mm, 長さ=150 mm の短冊状のフィルムを切り取り 100 mm の標線をつけ、重さ約 0.25 gr のゼムグリップを片端につるし、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

Table 2 Blown film processing conditions

| Resin | HP-LDPE, EVA | HDPE, L-LDPE |
|--------------------|-----------------------|-------------------------------|
| | 50 mmφ (modern M.) | 40 mmφ (Japan Steel Works) |
| Extruder | 75 φmm Spiral | |
| Die | 0.5 mm | |
| Die gap | 140°C | 140~210°C |
| Resin temp. | 200~220 mm | 250~300 mm |
| Floste line height | 2, 3, 4, | 2 |
| Blow up ratio | 0.075 mm | 0.040 mm |
| Film thickness | 10~20 kg/h | 11 kg/h |
| Extrusion rate | 5 m/min | 10 m/min |
| Take off speed | | |

槽に 10 sec. 間浸漬し、30 sec. 室温にて放冷後、標線間の長さを測り、次式により収縮率を求めた。

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

S ; 収縮率 (%)

l ; 収縮前の標線間長さ (mm)

l' ; 収縮後の標線間長さ (mm)

(3) 収縮応力

フィルムのサンプリングは、(2)の収縮率の場合と同様に行った。Fig. 1 に示す装置を用い、チャック間距離を 100 mm としてフィルムを固定し、所定温度 ±0.5°C 以内に調整されたシリコンオイル浴槽に 3~16 sec. 入れたのち、室温 (23±2°C) にて放冷し、発生する応

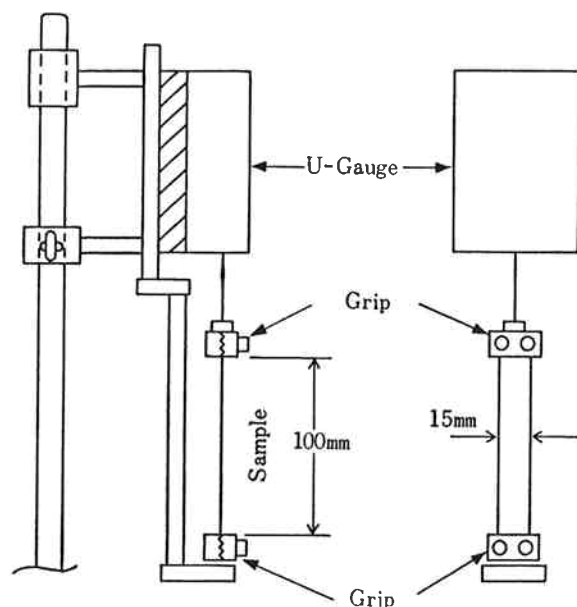


Fig. 1 Apparatus for measurement of shrinkage stress

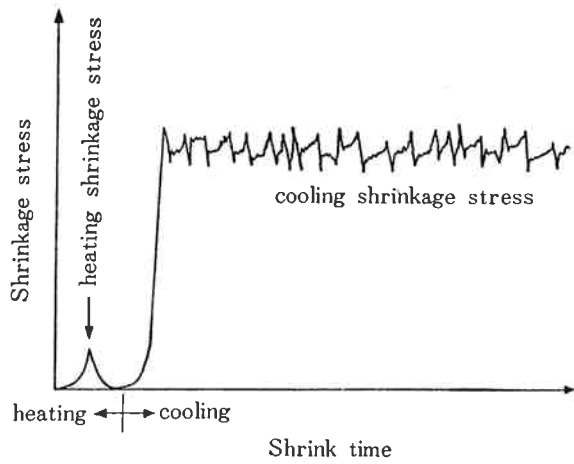


Fig. 2 Shrinkage stress curve

力を記録計に記録させ単位面積当りに換算し、収縮応力を求めた。

収縮応力には、Fig. 2 に示すような熱収縮応力と冷却収縮応力があるが、収縮包装フィルムとして必要となるのは冷却時の収縮応力であるので、今回は、この値について検討をおこなった。

3. 結果と考察

(1) 収縮応力測定方法の検討

収縮応力は、冷却される室温の影響を非常に受け、測定誤差の原因となる。そこで、測定精度をあげるために

冷却温度を一定にし、一定周期で変動する振幅の中間値をデータとして採用した。

測定条件の検討を目的に、浸漬時間および浴槽温度と

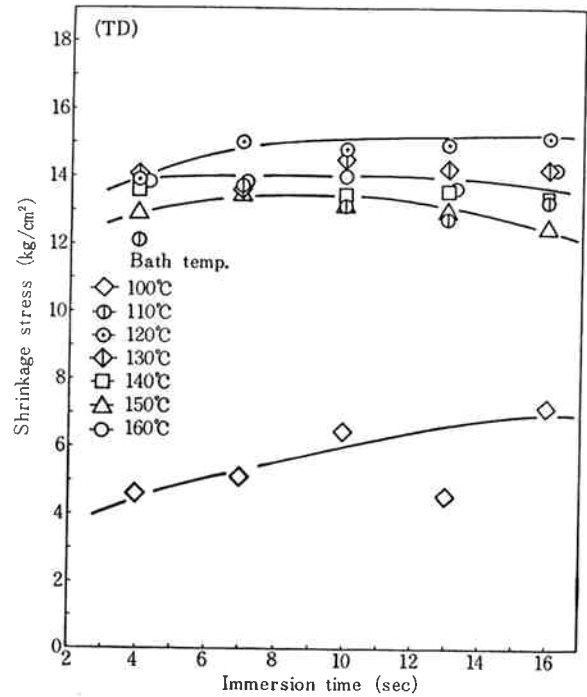


Fig. 4 Shrinkage stress vs. immersion time
(Sample PE-M
Resin temp.=140°C B/R=3
Film thickness=0.075 mm)

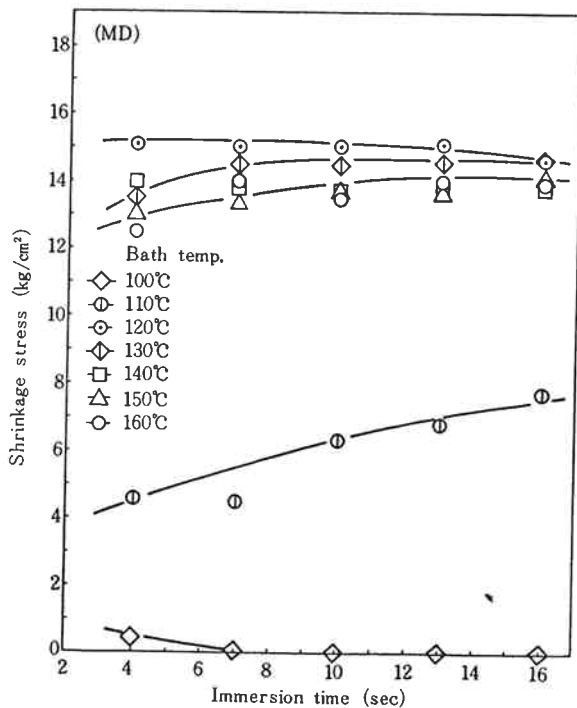


Fig. 3 Shrinkage stress vs. immersion time
(Sample PE-M
Resin temp.=140°C B/R=3
Film thickness=0.075 mm)

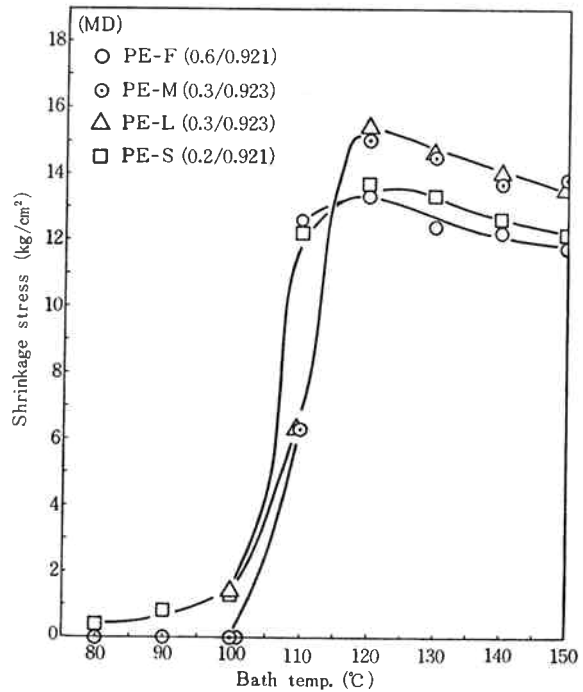


Fig. 5 Shrinkage stress vs. bath temp.
(Resin temp.= 140°C B/R=3
Film thickness=0.075 mm
Immersion time=10 sec.)

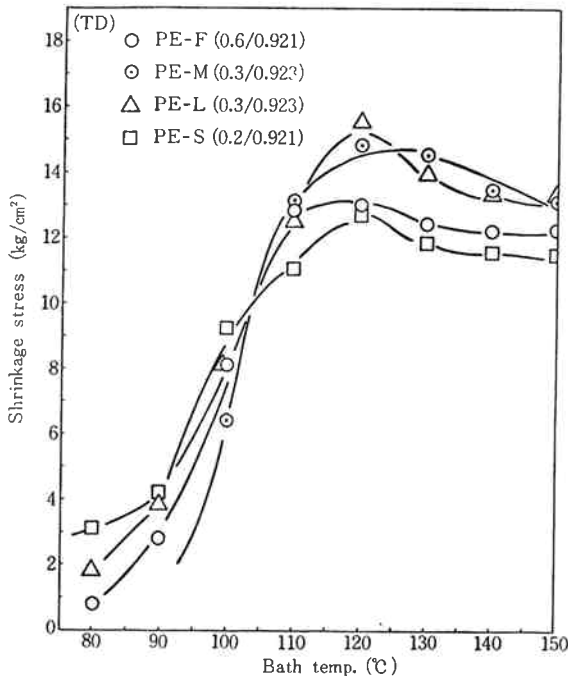


Fig. 6 Shrinkage stress vs. bath temp.
 (Resin temp.=140°C B/R=3)
 (Film thickness=0.075 mm)
 (Immersion time=10 sec.)

収縮応力との関係を検討した結果, Fig. 3 および 4 に示すように, 浴槽温度が 120°C 以上では, 浸漬時間に
 関係なく, 収縮応力はほぼ一定値を示す。

また, Fig. 5 および 6 に示すように, 浸漬時間を

10 sec. に固定した場合, 浴槽温度 120°C 付近で極大
 値を示す。以上の結果より, 測定条件としては, 下記の
 条件が適当であると判断した。

浴槽温度 120~160°C

浸漬時間 10 sec.

[2] メルトインデックスとヘーズおよびグロスとの関係

高压法ポリエチレンのメルトインデックスと光学的性質
 の関係を Fig. 7 に示した。重合条件や製造の差により
 プロットが外れるものもあるが, メルトインデックス
 が低くなると透明性 (すなわちヘーズ, グロス) が悪く
 なる傾向がみられる。これらの結果より, 透明性が要求
 される場合には, おのずとメルトインデックスの値が決
 まってくる。すなわち, 透明性が特に要求される中小物
 では, MI=0.5以上 (ヘーズ値10%以下) が一つの目
 標となり, また透明性よりも強度が要求されるパレット
 用には, MI=0.3以下 (ヘーズ値10%以上) のポリエ
 チレンが適している。

[3] 収縮率—メルトインデックスおよび密度

Fig. 8 に示すように, 収縮率はメルトインデックス
 の関係をあまりうけないが, メルトインデックスが低く
 なる若干収縮率は大きくなる。Fig. 9 および 10 に示
 すように, 130°C で収縮をおこなった場合は密度との関
 係は少ないが, 110°C では 密度が低いほど収縮率が
 大きくなる。以上のことより, 低温収縮性が要求される分
 野においては, 密度の低いフィルムや後述する EVAフ

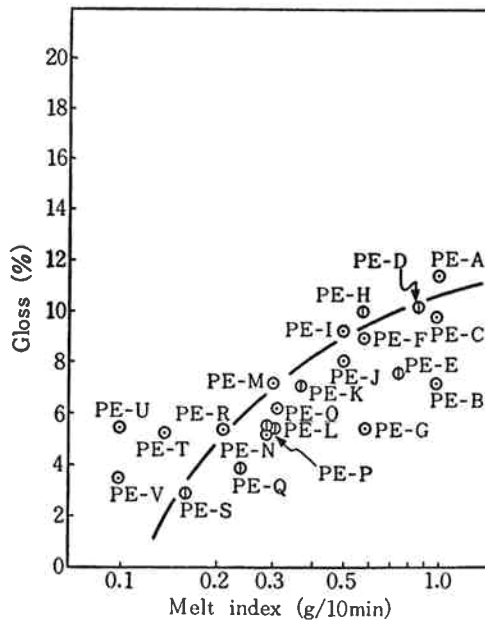
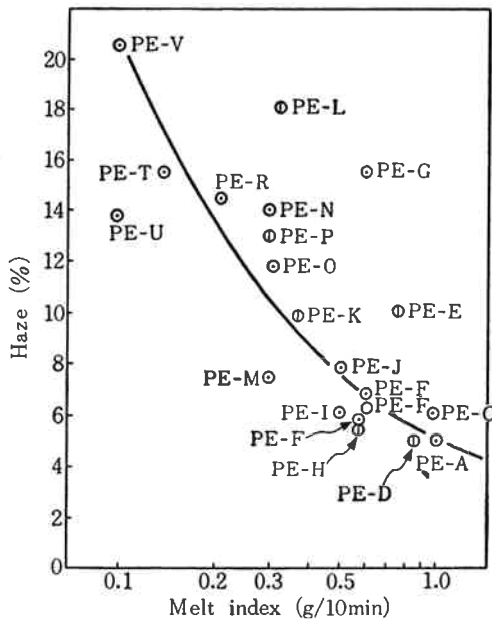


Fig. 7 Haze, gloss vs. melt index
 (Resin temp.=140°C B/R=3)
 (Film thickness=0.075 mm)

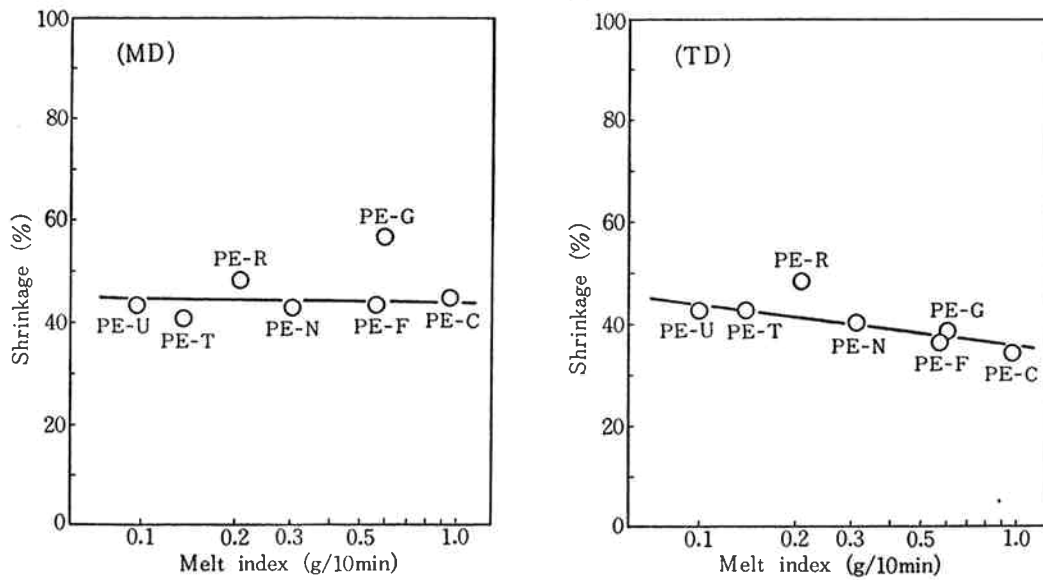


Fig. 8 Shrinkage vs. melt index
(Bath temp. = 130°C, B/R = 3)

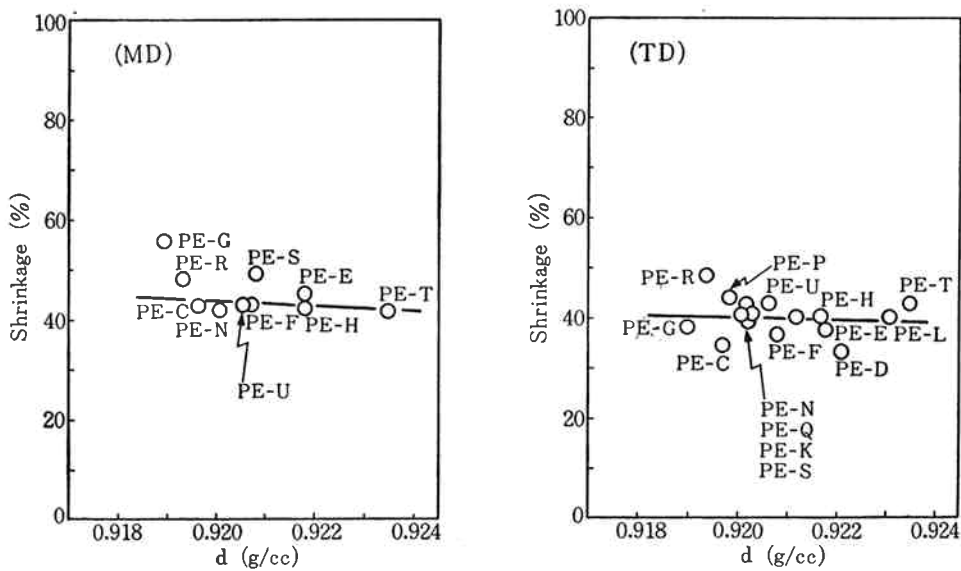


Fig. 9 Shrinkage vs. density
(Bath temp. = 130°C, B/R = 3)

フィルムが適している。

〔4〕 収縮応力—メルトインデックスおよび密度

収縮応力とメルトインデックスおよび密度との間には密接な関係があり、Fig. 11 および12に示すように、メルトインデックスが低い方が収縮応力が大きく、密度が高い程、収縮応力が大きくなる。また、グラフの傾斜より明らかなように、密度の影響を大きく受ける。

以上のことより、収縮包装フィルムのタイト性が要求される分野には、低メルトインデックスで高密度のポリエチレンが適している。

収縮包装フィルムの要求物性である収縮応力と透明性の関係を Fig. 13 に示す。図中点線で示したのが、一般市場での平均値であり、中小物包装用としては、矢印で示した方向がマーケットニーズである。

〔5〕 樹脂加工温度—収縮特性

収縮フィルムは、低温加工した方が収縮特性が良いといわれており、一般に加工温度を低くしているが、加工温度は収縮率へ関係しないという K. C. Steffen¹⁾ の報告もある。そこで、PE-Mを用いて樹脂加工温度と収縮特性の影響を検討した。Table 3 に結果を示したが、

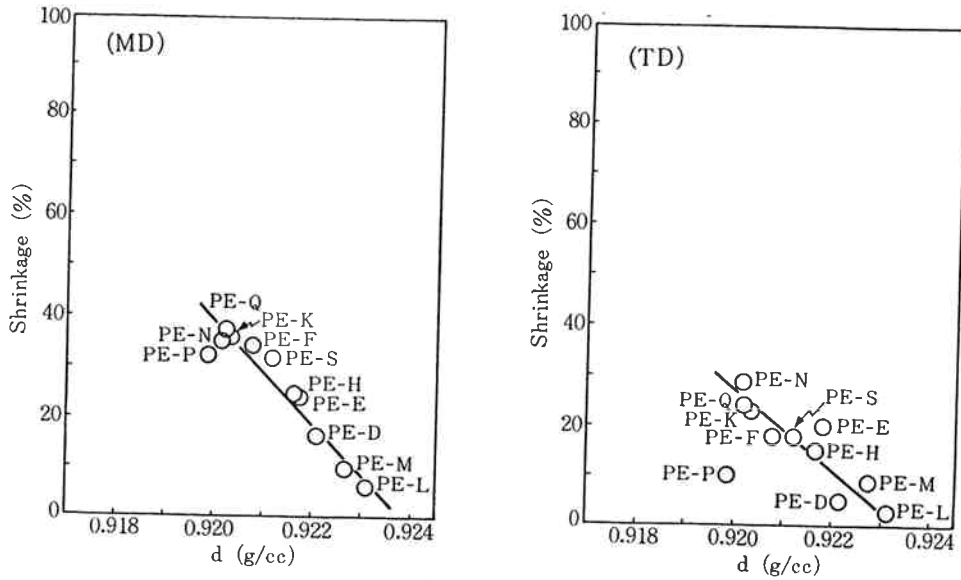


Fig. 10 Shrinkage vs. density
(Bath temp. = 110°C, B/R = 3)

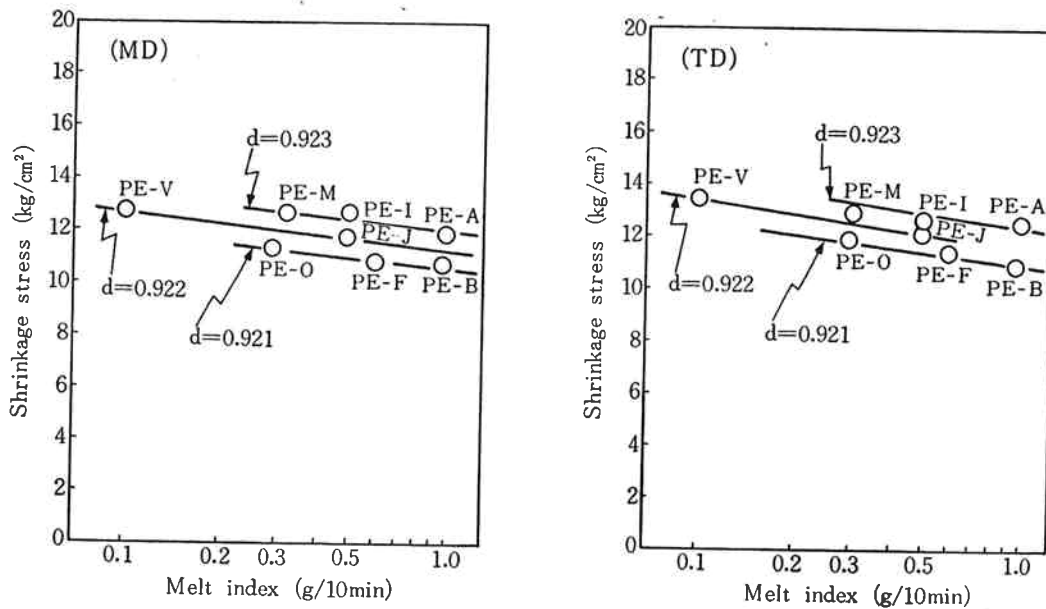


Fig. 11 Shrinkage stress vs. melt index
(Bath temp. = 160°C B/R = 4)
(Immersion time = 3 sec.)

Table 3 Effect of resin temperature
Resin = PE-M

| Resin Temp. | Shrinkage (110°C) | | Shrinkage (130°C) | | Shrinkage Stress*1 (kg/cm²) | |
|-------------|-------------------|--------|-------------------|--------|-----------------------------|------|
| | MD (%) | TD (%) | MD (%) | TD (%) | MD | TD |
| 140°C | 5.3 | 3.9 | 44.8 | 39.9 | 14.3 | 14.4 |
| 160°C | 3.9 | 5.4 | 42.6 | 41.5 | 14.8 | 14.5 |
| 180°C | 7.9 | 5.3 | 42.4 | 43.0 | 14.7 | 14.3 |

Conditions ; B/R = 3
*1 Bath temp. = 130°C
Immersion time = 10 sec.

収縮率および収縮応力とも加工温度に影響されなかった。以上の結果、透明性の良い収縮フィルムを得るためには、バブル安定性がゆるすかぎり樹脂加工温度を高くすることが望ましい。

[6] EVAの収縮包装フィルム適性について

収縮率と密度の関係より明らかのように、融点が低温収縮特性に関係するので、EVAの収縮包装フィルム適性について検討した。Fig. 14 に示すように、VAC含有量が3, 5, 10%と増加するにつれて、低温収縮性が改良されるが、Table 4 に示すように、逆に、収縮応力は小さくなる。以上の結果より、EVAフィルムはタイ

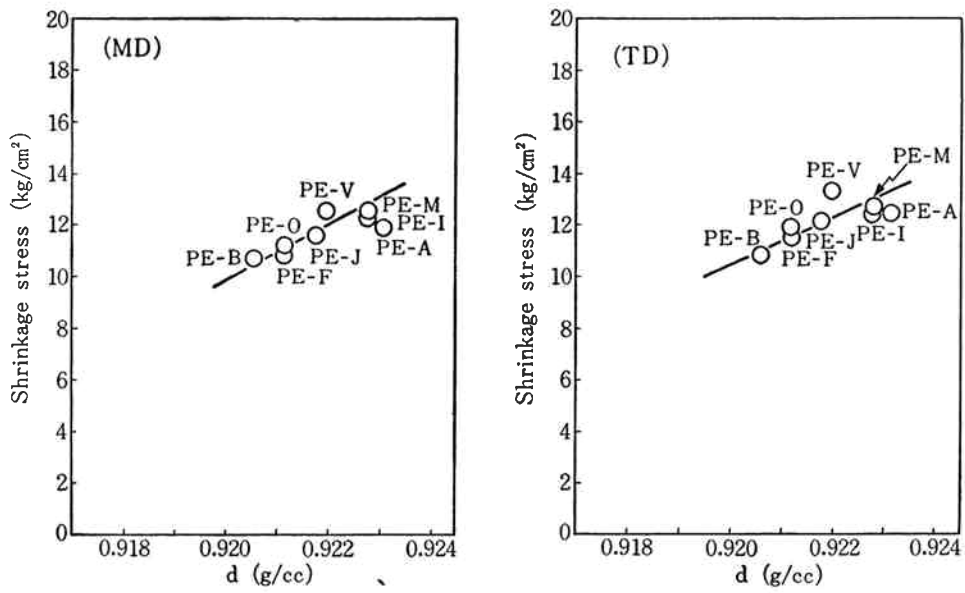


Fig. 12 Shrinkage stress vs. density
 (Bath temp. = 160°C B/R = 4)
 (Immersion time = 3 sec.)

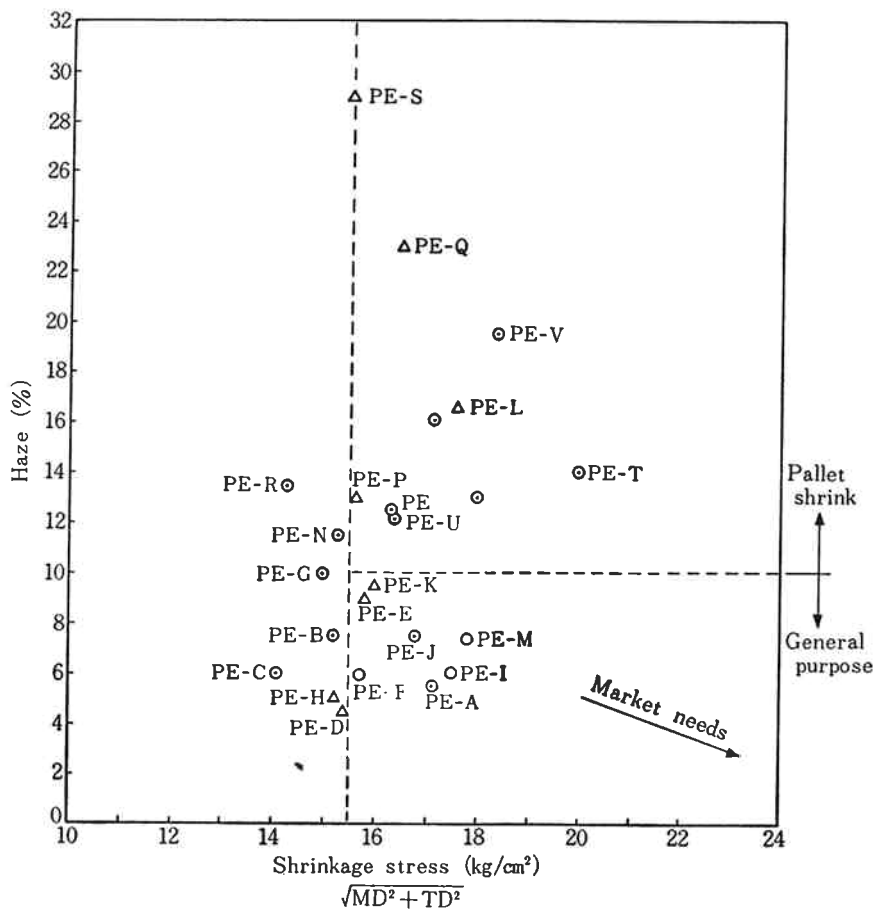


Fig. 13 Availability of shrink film
 (Resin temp. = 140°C B/R = 4)
 (Film thickness = 0.075 mm)

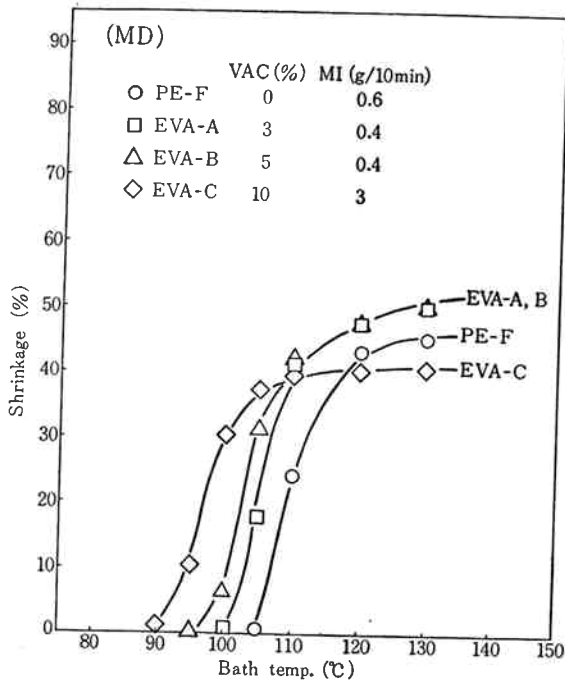


Fig. 14 Shrinkage vs. VAC content
(Resin temp.=140°C B/R=3)
(Film thickness=0.075 mm)

Table 4 Shrinkage stress vs. VAC content

| Resin | VAC (%) | MI (g/10 min) | Ha ₂ e (%) | Shrinkage Stress (kg/cm ²) | |
|-------|---------|---------------|-----------------------|--|------|
| | | | | MD | TD |
| EVA-A | 3 | 0.39 | 24 | 11.3 | 9.3 |
| EVA-B | 5 | 0.41 | 23 | 8.8 | 7.5 |
| EVA-C | 10 | 3.11 | 7 | 4.3 | 4.2 |
| PE-F | 0 | 0.60 | 6 | 12.3 | 11.7 |
| PE-M | 0 | 0.30 | 7 | 14.3 | 14.4 |

(Conditions ; Resin temp.=140°C B/R=3
Bath temp.=130°C
Immersion time=10 sec.)

ト性よりも低温収縮性が要求される用途に適している。

[7] 中低圧法ポリエチレンの収縮包装フィルム適性について

高密度ポリエチレンや最近話題になっている Linear-LDPE の収縮包装フィルム適性について検討した。

Fig. 15 および Table 5 に示すように通常の高圧法ポリエチレンと比較して、収縮温度が高く収縮率が小さく、一部にはまったく収縮しないものもある。TD方向の収縮応力がまったく発生せず、TD方向に配向しにくいことを示している。これらの結果より高密度ポリエチレンや Linear-LDPE の収縮包装フィルム適性は少ないと考えられる。

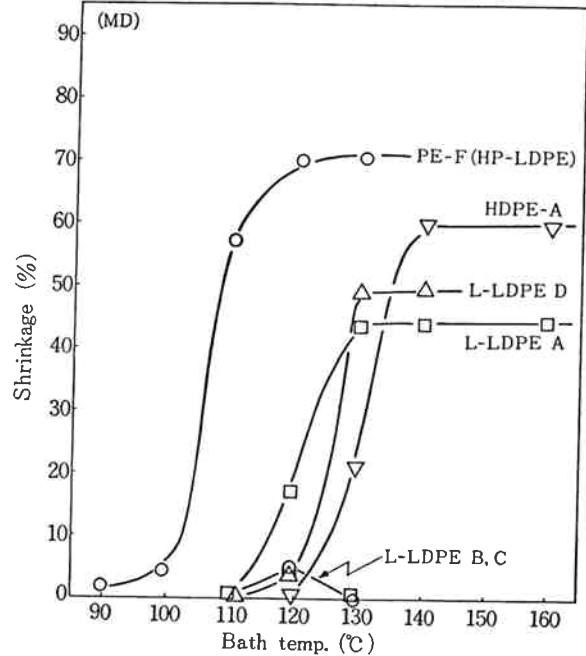


Fig. 15 Shrinkage of HDPE and L-LDPE

(Extruder ; 40 mmφ,
Die ; 75 mmφ spiral
Resin temp.=140~210°C
B/R=2, TOS=10 m/min
Film thickness ; 0.04 mm)

Table 5 Shrinkage stress of HDPE and L-LDPE

| Resin | MI (g/10 min) | d (g/cc) | Shrinkage Stress (kg/cm ²) | |
|----------|---------------|----------|--|------|
| | | | MD | TD |
| PE-F | 0.6 | 0.921 | 9.5 | 10.1 |
| L-LDPE A | 1.76 | 0.931 | 12.6 | — |
| L-LDPE B | 2.18 | 0.918 | — | — |
| L-LDPE C | 2.98 | 0.923 | — | — |
| L-LDPE D | 0.76 | 0.920 | 9.5 | — |
| HDPE A | 1.17 | 0.958 | 24.8 | — |

(Conditions ; Processing conditions are same as Fig. 15
Bath temp.=160°C (MD), 150°C (TD)
Immersion time=3 sec.)

4. まとめ

高圧法ポリエチレン、EVAおよび中低圧法ポリエチレンの収縮挙動について検討し、下記の結果を得た。

1) 高圧法ポリエチレンの場合、浴槽温度 120°C 以上では収縮応力は浸漬時間に関係なく、ほぼ一定値を示す。また、収縮応力は浴槽温度 120°C 付近で極大値を示す。

2) 収縮応力は密度の影響を大きく受け、密度が高い程大きくなる。また、メルトインデックスが低くなると、収縮応力は若干大きくなる。

- 3) メルトインデックスと収縮率の相関は少ないが、メルトインデックスが低くなると若干大きくなる。
- 4) 密度の低いレジンおよびEVAのように、融点の低いものは、低温収縮性に優れている。
- 5) 収縮挙動に及ぼす樹脂加工温度の影響がほとんどないので、透明性の面よりバブル安定性がゆるすかぎり樹脂加工温度が高いほうが望ましい。
- 6) EVAの場合、VAC含有量が多くなると、低温収縮性は良くなるが、収縮応力は小さくなる。
- 7) 高密度ポリエチレンおよび Linear-LDPE は収縮性に劣しく、収縮フィルム適性は少ない。

文 献

- 1) K. C. Steffen; *Mod. Plast.*, 43, (9), 145 (1966).
- 2) A. Kuzia; *Int. Polym. Sci. Technol.*, 6, (3), T/11 (1979).
- 3) 松岡, 碓屋, 清田, 高木; “東洋曹達研究報告”, 15, (2), 35 (1971).
- 4) 三原, 松村, 植村; “東洋曹達研究報告”, 10, (2), 69 (1966).