

L-LDPE のフィルム加工について

藤 本 省 三
安 田 陽 一
三 木 康 弘
兼 重 洋 右

Film Extrusion of Linear Low Density Polyethylene (L-LDPE)

Shouzo FUJIMOTO
Yoichi YASUDA
Yasuhiro MIKI
Yohsuke KANESHIGE

Film extrusion of homo and blend resins of Lotrex FW 1294 (CdF Chimie's L-LDPE) has been studied.

1) Film extrusion of FW 1294 has been studied under various conditions in order to make clear the correlations between film properties and processing conditions such as resin temperature, die gap, blow up ratio, take-off speed, and air ring type. An interesting finding is that the Dart impact and the Elmendorf tear strength show different values according to air ring type employed.

2) FW 1294 and four HP-LDPE resins (MFR=0.3-2.0) are chosen for a study of the correlations between film properties and blend ratios. The results indicate that the blendings with L-LDPE lead to noticeable improvements in film optical properties, tensile strength, elongation, 5% secant modulus of elasticity, cross-directional tear strength, and heat seal strength. However, the Elmendorf tear strength in machine direction decreases with an increase of L-LDPE ratios.

1. ま え が き

直鎖状低密度ポリエチレン (以下 L-LDPE) は、ブテン-1, ヘキセン-1, 4-メチルペンテン-1およびオクテン-1などの α -オレフィンとエチレンとの共重合体であり, Du Pont Canada 社により製造を開始されてから既に20年以上の歴史をもっている。当時は, 現在のように省資源, 省エネルギーを重視する時代ではなかったため, 注目されていなかった。しかし, 1977年に UCC 社の気相重合法が, また1979年に Dow Chemical 社の液相重合法が発表され急速に注目されるようになった。

L-LDPE は, 従来の高圧法低密度ポリエチレン (以下 HP-LDPE) に比較して, 優れた物理的性質をもっている反面, 長鎖分岐などの分子構造の差および分子量分布

が狭いことなどより, 特異な溶融物性を持っているので成形加工機や加工技術の面において多くの異なる点がある。L-LDPE 100%のインフレーション成形加工においては, 下記の留意点があげられる。

- ◎高圧縮比およびスクリー高回転時の高せん断領域 ($10^2 \sim 10^3 \text{ sec}^{-1}$) において高粘度となるので, 従来の HP-LDPE 用のスクリーではモーター負荷が高くなり, モーターの増強または適性なデザインをおこなった低圧縮タイプのスクリーが必要となる。
- ◎特異な溶融特性により, ダイ出口での肌荒現象 (シャークスキンやメルトフラクチャー) を発生しやすく, ダイリップ構造の改善が必要となる。
- ◎溶融張力が HP-LDPE の約1/3¹⁾と低いので, 加工

安定性に問題があり、高吐出および高透明加工には、特殊な冷却方法が必要となる。

L-LDPE 成形加工用のスクリュウ、ダイおよびエアリングの対策については、多くの報文^{2,3)}があるのでそれを参照していただくとして、ここでは当社が技術導入することになっているフランス CdF Chimie 社の高圧イオン重合法による L-LDPE を用い、加工条件とフィルム物性についての検討および L-LDPE/HP-LDPE ブレンドフィルムについての検討をおこなったので以下報告する。

2. 実 験

〔1〕 試料樹脂

実験に用いられた L-LDPE および HP-LDPE の性状を Table 1 に示す。メルトフローレートおよび密度は、JIS K-6760 の方法に準じた。

Table 1 Sample characterization

Sample	Maker	MFR g/10 min		Density g/cm ³	
		Nominal	Observed	Nominal	Observed
<L-LDPE> FW 1294	CdF	0.9	0.77	0.919	0.9199
<HP-LDPE> 180	TSK	2.0	1.98	0.921	0.9212
170	〃	1.0	0.93	0.919	0.9200
175	〃	0.6	0.57	0.921	0.9208
172	〃	0.3	0.31	0.920	0.9206

〔2〕 試料フィルムの加工条件

標準加工条件は Table 2 に示す。またこれらの条件と異なる点は各図表ごとに示す。

〔3〕 試料フィルムの物性測定法

試料フィルムは、下記に示される方法で物性測定をおこなった。

- 1) ヘーズ ; ASTM D1003-61
- 2) グロス ; ASTM D2457-70
- 3) ダートインパクト強さ ; ASTM D1709 (A法)
- 4) 引張破断強さ ; JIS K6781 に準ずる。
- 5) 引張破断伸び ; 試験片 JIS K6301
2号ダンベル
標線間隔 20 mm
チャック間隔 50 mm
引張速度 500 mm/min
- 6) 5%割線モジュラス ; 東洋曹達法
試験片 JIS K6301

Table 2 Blown film processing conditions

	Homo (FW 1294)	HP-LDPE/L-LDPE Blend*
Extruder	Placo EX-55 mmφ	
Screw	EX-UX Type	UX Type
Die	75 mmφ, 150 mmφ Spiral	75 mmφ Spiral
Die gap	1.0, 2.0, 3.0 mm	2.0 mm
Air ring	2-Stage Single lip Dual lip	Dual lip
Resin temp.	180~220°C	200°C
Blow up ratio	1.5~5	1.8
Take off speed	each condition	approx. 15, 23 m/min
Out put	each condition	approx. 15 kg/h
Screw revolution	each condition	25 rpm
Film thickness	0.03 mm	0.03, 0.04 mm
Film width	each condition	210 mm

* L-LDPE and HP-LDPE were dryblended.

- 1号ダンベル
チャック間隔 40 mm
引張速度 50 mm/min
チャート速度
3,000 mm/min
- 7) エレメントルフ引裂強さ ; JIS Z1702
 - 8) 直角引裂強さ ; JIS K6781
 - 9) ヒートシール強さ ; JIS Z1526 に準ずる。
シール幅 5 mm
シール時間 1 sec
シール圧力
1 kgf/cm²G

3. 実験結果と考察

〔1〕 FW1294のフィルム物性と加工条件について

検討された加工条件は、樹脂温度、ダイギャップ、ブロー比、引取スピードおよびエアリングタイプであるが、検討結果のうち明確な傾向を示したものについて以下述べる。

(1) 光学的性質 (ヘーズ, グロス)

光学的性質にもっとも影響を与えるのは、冷却方式 (エアリングのタイプなど) であり、空冷インフレーション成形においては、2段エアリング方式での加工フィルムが一番優れた光学的性質を示す (Fig. 1)。エアリングタイプについては、Fig. 2 に示す。

しかし、前述した L-LDPE の特異な熔融特性によるダイ出口での肌荒れ現象も光学的性質に大きな影響を与え、高吐出域ではメルトフラクチャーの発生により、ヘーズ値の悪化が認められる (Fig. 3)。この現象は、ダイギャップを広げることにより緩和される。樹脂温度を高くすることによるメルトフラクチャーの緩和の度合は少なく、ダイギャップを広くした時の効果の方が大きいことがわかる (Fig. 4)。

メルトフラクチャー発生域とダイギャップの関係は、概略 Fig. 5 に示すようになる。2mm のダイギャップ

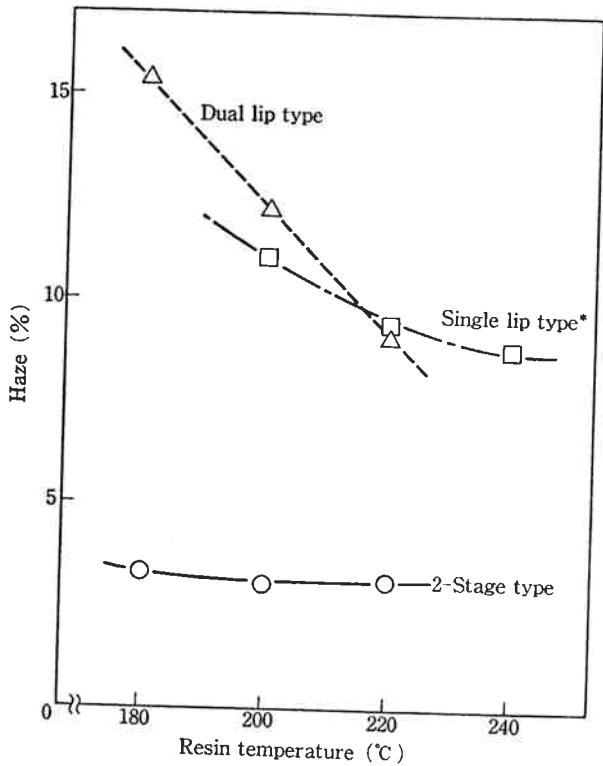


Fig. 1 Haze vs. Air ring type

Die diameter; 75mm, Die gap; 2mm, Blow up ratio; 1.5, Screw revolution; 65rpm

* Single lip type's data was observed by 40mmφ extruder.

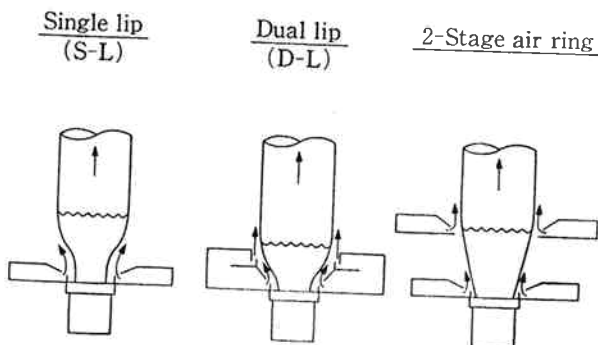


Fig. 2 Air ring type

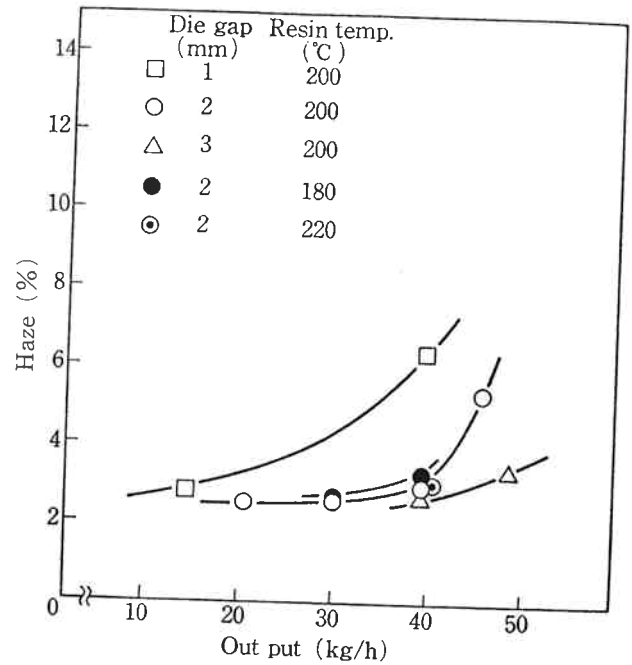


Fig. 3 Haze vs. Die gap and Out put

Die diameter; 150mm, Blow up ratio; 1.5, Air ring type; 2-Stage

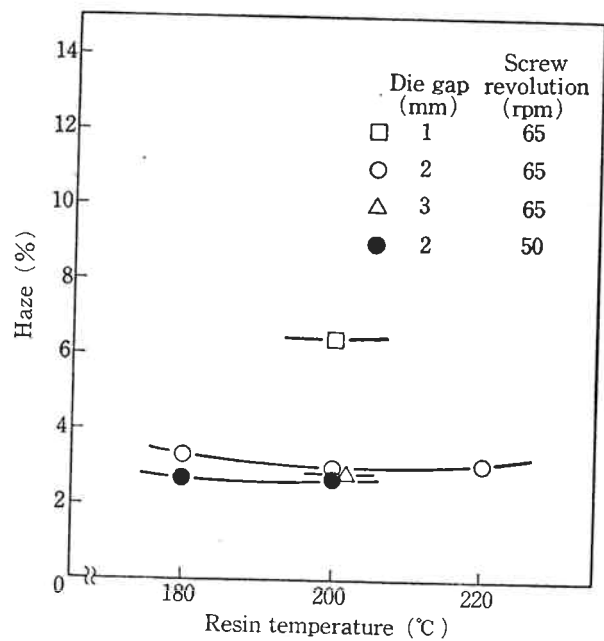


Fig. 4 Haze vs. Resin temperature and Die gap

Die diameter; 150mm, Blow up ratio; 1.5, Air ring type; 2-Stage

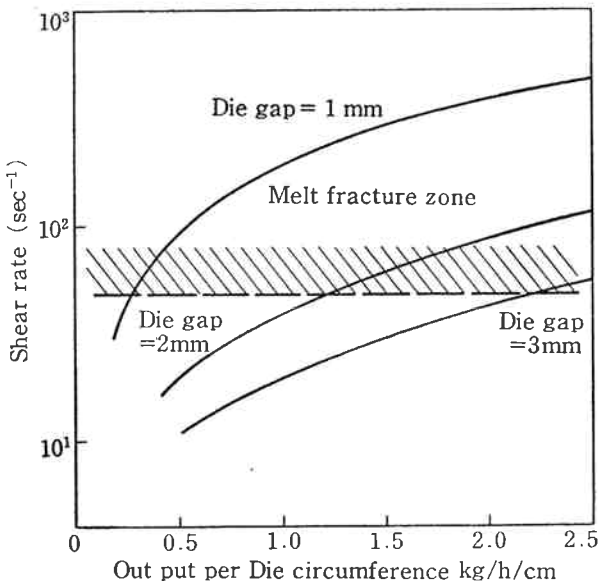


Fig. 5 Melt fracture zone

Resin; FW1294
Resin Temperature; 200°C

で、ダイ円周当りの吐出量が 1~1.2 kg/h/cm までメルトフラクチャーなしで押出加工可能である。最近の検討では、ダイヤモンドレルの構造により、メルトフラクチャーが抑えられる結果も得られている。

冷却方式が2段エアリングの場合は、樹脂温度に対する影響は少ないが、他のエアリングタイプでは、樹脂温度が高くなるとヘーズ値は向上する (Fig. 1)。これらは、樹脂温度が高くなることにより急冷効果ができるものと考えられる。以上のように、冷却方式により挙動が異なるので、加工に際しては留意する必要がある。

(2) ダートインパクト強さ

ダートインパクト強さに一番影響するのはブロー比であり、ブロー比を大きくすると強度は増加する。ただし、ブロー比が3以上では増加率が少なく、ほとんど変化しない (Fig. 6)。

樹脂温度の影響はわずかなり、樹脂温度が高くなるにつれ若干強度は増加する (Fig. 7)。

ダイギャップおよび引取スピードとの関係を Fig. 8 と Fig. 9 にそれぞれ示す。ダイギャップの影響は少ないが、ギャップ 2 mm の時に、わずかであるが最大値となる。引取スピードが速くなると強度は低下するが、これはタテ方向への配向が大きくなり、タテ (以下 MD) / ヨコ (以下 TD) のバランスがくずれするためと考えられる。

Fig. 10 にエアリングタイプとダートインパクト強さの関係を示す。エアリングのタイプにより強度に差がある。これは、バブル形状が異なることにより、フィ

ルムの配向に差が生じたことが原因と考えられ、今後の検討課題であるが、フィルム加工に際しては十分に留意する必要がある。

(3) 引張破断強さおよび伸び

引張破断強さおよび伸びの MD/TD のバランスは、ブロー比が大きくなるとバランスが若干良くなる。

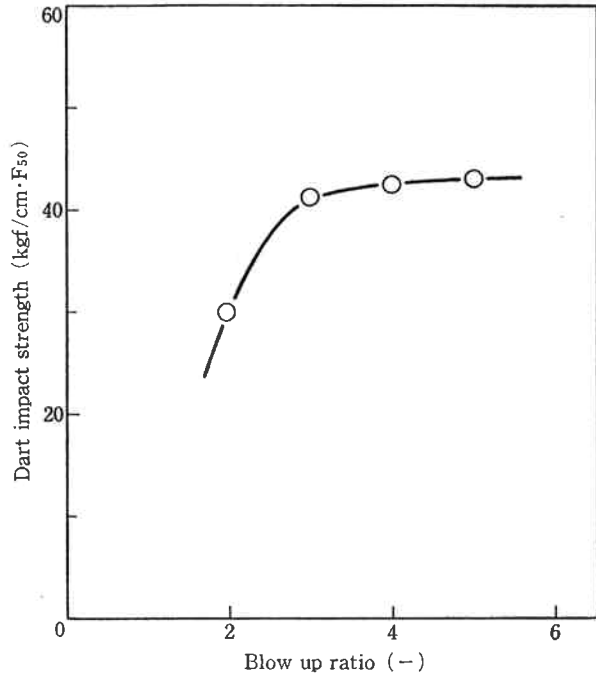


Fig. 6 Dart impact strength vs. Blow up ratio

Die diameter; 75mm, Die gap; 2mm, Resin temp.; 200°C, Take off speed; 14m/min, Screw type; UX, Air ring type; Dual lip

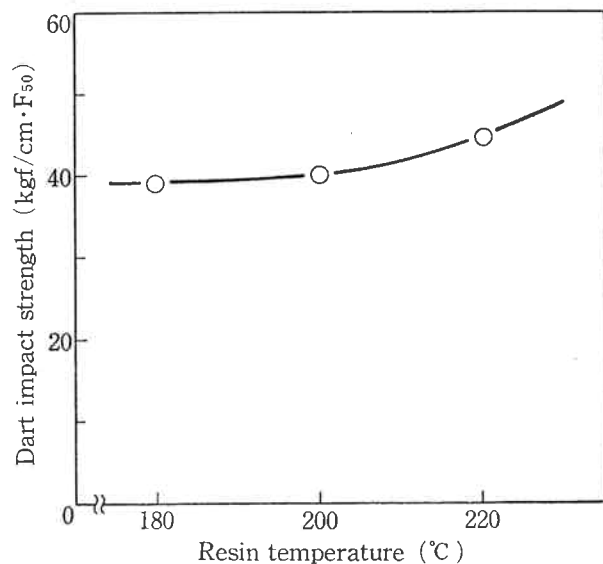


Fig. 7 Dart impact strength vs. Resin temperature

Die diameter; 150mm, Die gap; 2mm, Blow up ratio; 1.5, Take off speed; 28m/min, Air ring type; 2-Stage

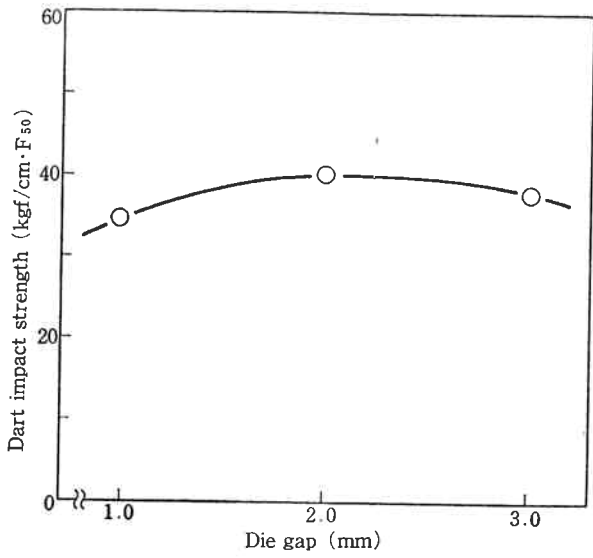


Fig. 8 Dart impact strength vs. Die gap

Die diameter; 150mm, Resin temp.; 200°C, Blow up ratio; 1.5, take off speed 28m/min, Air ring type; 2-Stage

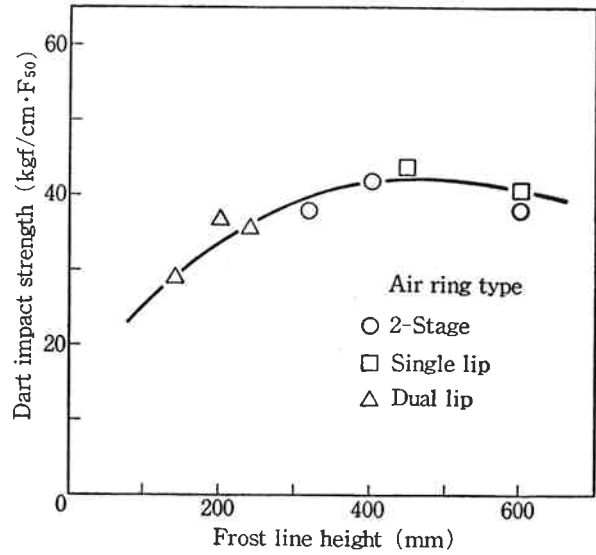


Fig. 10 Dart impact strength vs. Air ring type

Die diameter; 75mm, Die gap; 2mm, Blow up ratio; 1.8, Resin temp.; 200°C, Take off speed; 13m/min, Film thickness; 40μm

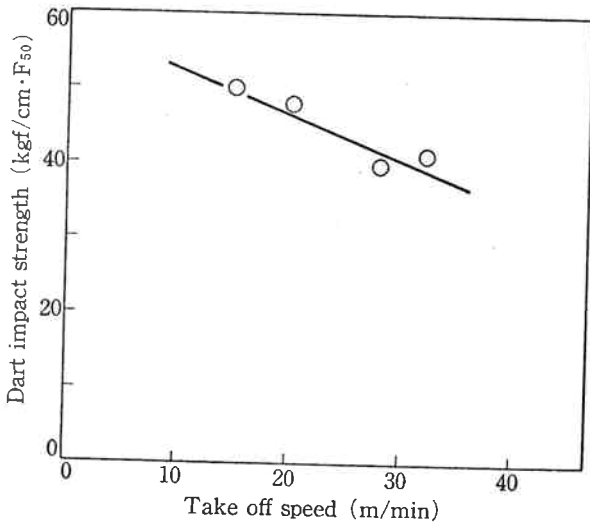


Fig. 9 Dart impact strength vs. Take off speed

Die diameter; 150mm, Die gap; 2mm, Blow up ratio; 1.5, Resin temp.; 200°C, Air ring type; 2-Stage

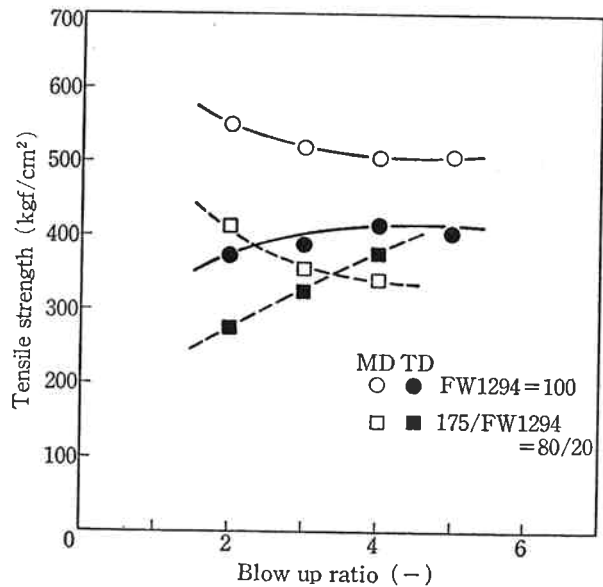


Fig. 11 Tensile strength vs. Blow up ratio

Die diameter; 75mm, Die gap; 2mm, Resin temp.; 200°C, Take off speed; 14m/min, Air ring type; Dual lip

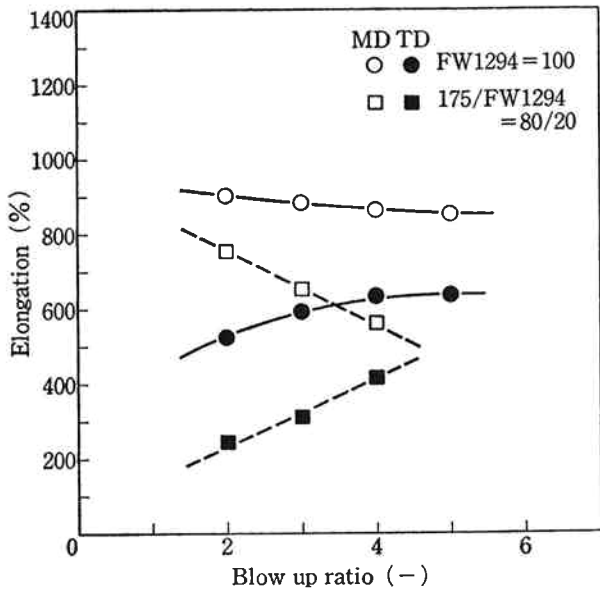


Fig. 12 Elongation vs. Blow up ratio

Die diameter; 75mm, Die gap; 2mm, Resin temp.; 200°C, Take off speed; 14m/min Air ring type; Dual lip

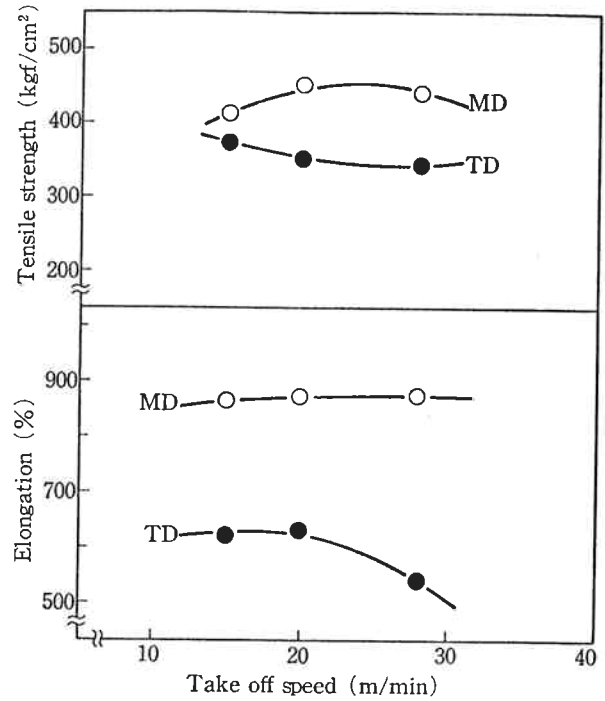


Fig. 14 Tensile strength and Elongation vs. Take off speed

Die diameter; 150mm, Die gap; 2mm, Blow up ratio; 1.5, Resin temp.; 200°C, Air ring type; 2-Stage

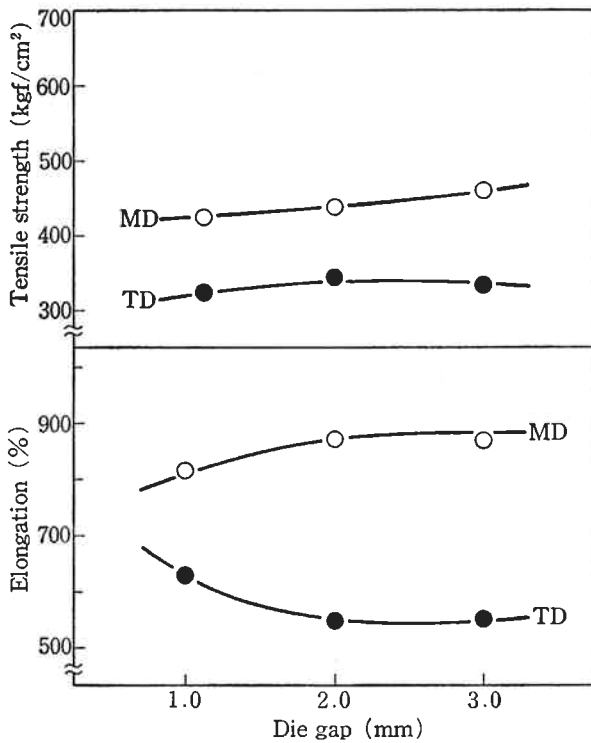


Fig. 13 Tensile strength and Elongation vs. Die gap

Die diameter; 150mm, Resin temp.; 200°C, Blow up ratio; 1.5, Take off speed; 28m/min, Air ring type; 2-Stage

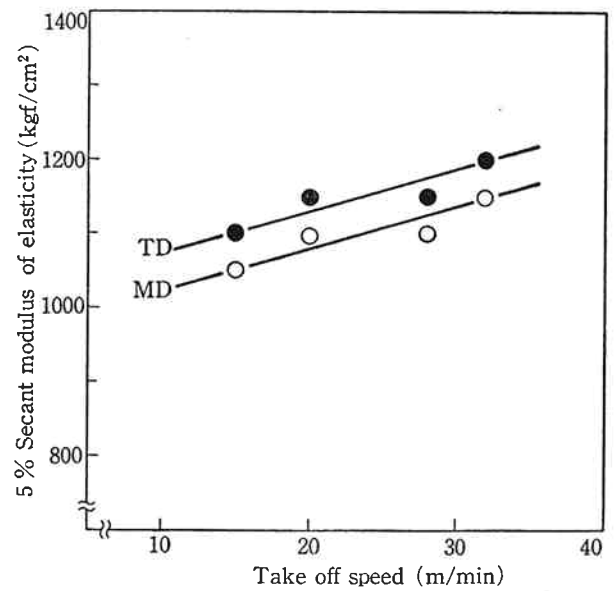


Fig. 15 5% Secant modulus vs. Take off speed

Die diameter; 150mm, Die gap; 2mm, Blow up ratio; 1.5, Resin temp.; 200°C, Air ring type; 2-Stage

HP-LDPE リッチ (175/FW1294=80/20) のフィルムがブロー比約3.5でバランスすることにより、L-LDPE はタテ配向し易いことを示唆しているものと考えられる (Fig.11, 12)。

ダイギャップおよび引取スピードとの関係を Fig.13 と Fig.14 にそれぞれ示す。ダイギャップを広くしたり、引取スピードを速くすると、伸びのバランスが若干悪くなりタテ配向の傾向を示す。

(4) 5%割線モジュラス

フィルムの腰の判定に用いられる5%割線モジュラスは、引取スピードが速くなると大きくなり、腰の強いフィルムとなる (Fig.15)。

(5) エレメントルフ引裂強さ

ブロー比、ダイギャップおよび引取スピードとエレメントルフ引裂強さの関係を Fig.16~18 にそれぞれ示す。ブロー比を大きくとることにより、MD 方向の引裂強さが改良され、MD/TD のバランスがとれてくる。引取スピードを速くしたり、ダイギャップを広くすると、MD と TD の引裂強さの差が大きくなり、タテ裂き傾向を示す。

前述したように、メルトフラクチャーの面からは、ダイギャップは広い方が良いが、フィルムのタテ裂きの点からは、2mm 前後ダイギャップが望ましいと言える。

エアリングタイプとエレメントルフ引裂強さとの関係は、ダートインパクト強さのときと同様に、エアリングタイプにより強度に差がある (Fig.19)。

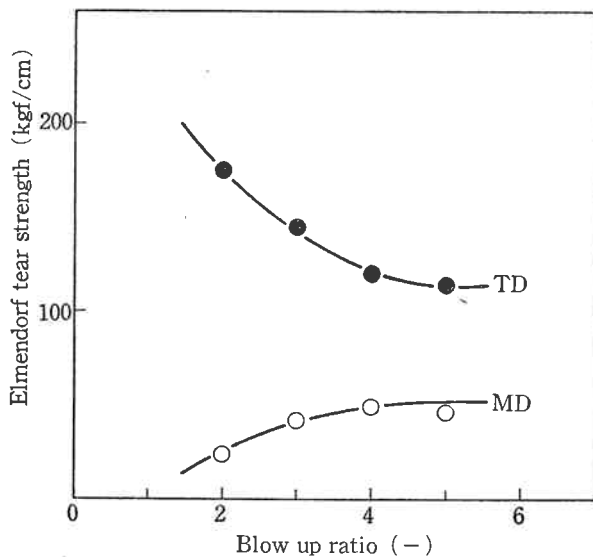


Fig. 16 Elmendorf tear strength vs. Blow up ratio

Die diameter; 75mm, Die gap; 2mm, Resin temp.; 200°C, Take off speed; 14m/min, Air ring type; Dual lip

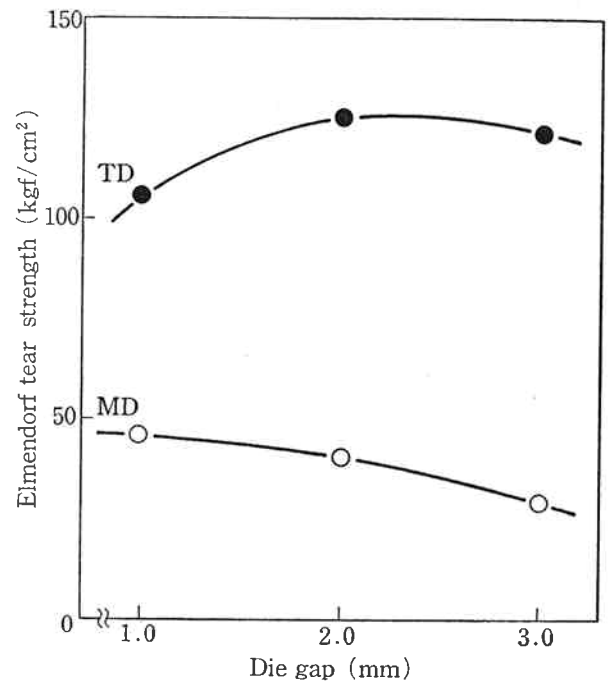


Fig. 17 Elmendorf tear strength vs. Die gap

Die diameter; 150mm, Resin temp.; 200°C, Blow up ratio; 1.5, Take off speed; 28m/min, Air ring type; 2-Stage

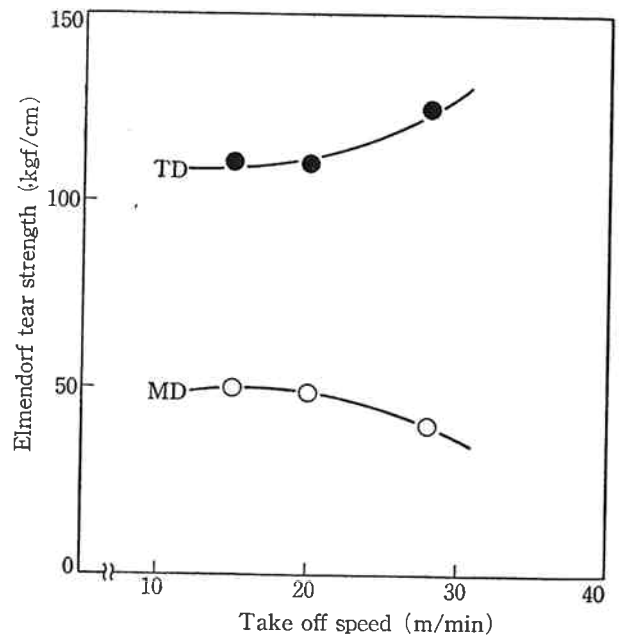


Fig. 18 Elmendorf tear strength vs. Take off speed

Die diameter; 150mm, Die gap; 2mm, Blow up ratio; 1.5, Resin temp.; 200°C, Air ring type; 2-Stage

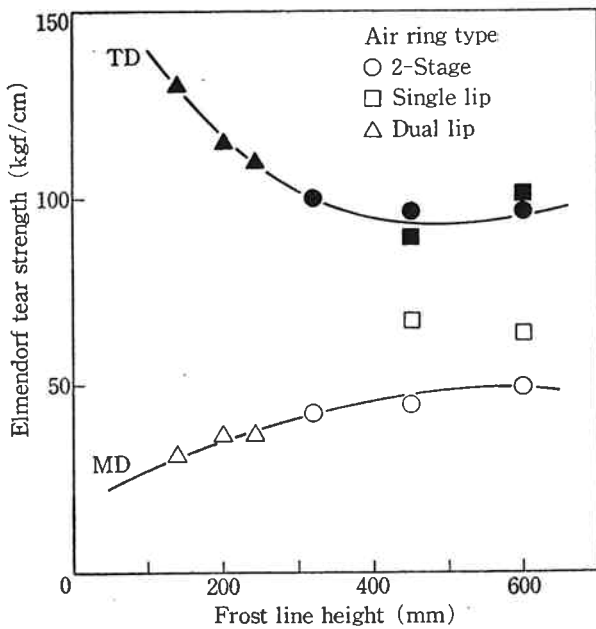


Fig. 19 Elmendorf tear strength vs. Air ring type

Die diameter; 75mm, Die gap; 2mm, Blow up ratio; 1.8, Resin temp.; 200°C, Take off speed, 13m/min, Film thickness, 40 μ m

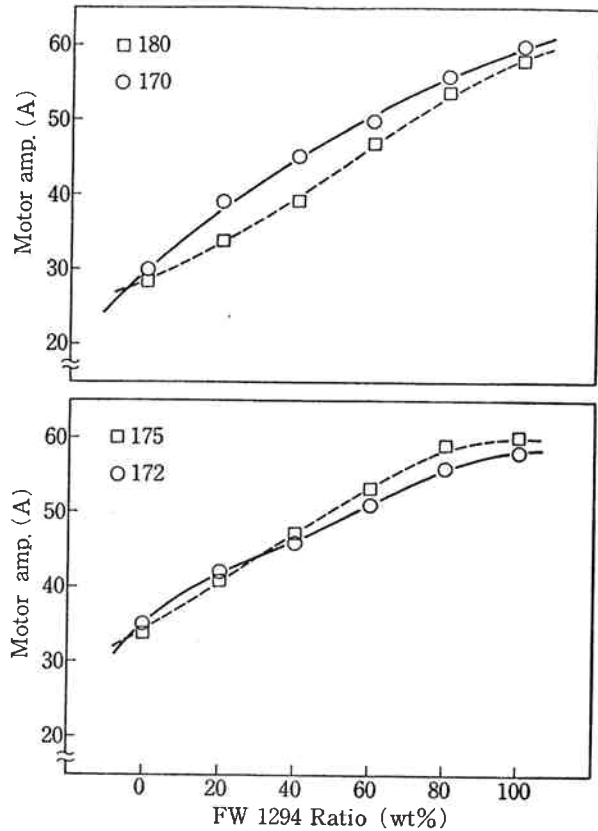


Fig. 20 L-LDPE Ratio vs. Motor ampere

[2] ブレンドによるフィルム物性について

HP-LDPE に L-LDPE をブレンドすることにより、フィルムの物理的性質やドロウダウン性を改良でき、また L-LDPE に HP-LDPE を若干ブレンドすることにより、伸張粘度や高シェア域における熔融粘度が改善され、バブル安定性やメルトフラクチャーに良い影響を与えることが報告されている¹⁾。またブレンド比率によっては、従来の HP-LDPE の加工機を改造することなしに使用できるので、フィルム市場においては各種用途に利用されはじめている。

今後の市場展開の上からも、ブレンドフィルムの検討が必要であるので、MFR=0.3~2 までの4種の HP-LDPE と FW1294 のブレンドフィルムについて検討した。

(1) 加工データ

FW1294 の比率の増加により、モーターの負荷および背圧の増加が認められる (Fig. 20, 21)。同一回転数下での吐出量は、FW1294 の比率とともに若干ではあるが増加し、この傾向は低 MFR の HP-LDPE の方が顕著である (Fig. 22)。MFR=2 の HP-LDPE とのブレンドでは、FW1294 の比率が 40 wt% 以下であれば、モーター負荷および背圧の上昇もわずかである。

(2) フィルム物性

1) 光学的性質 (ヘーズ, グロス)

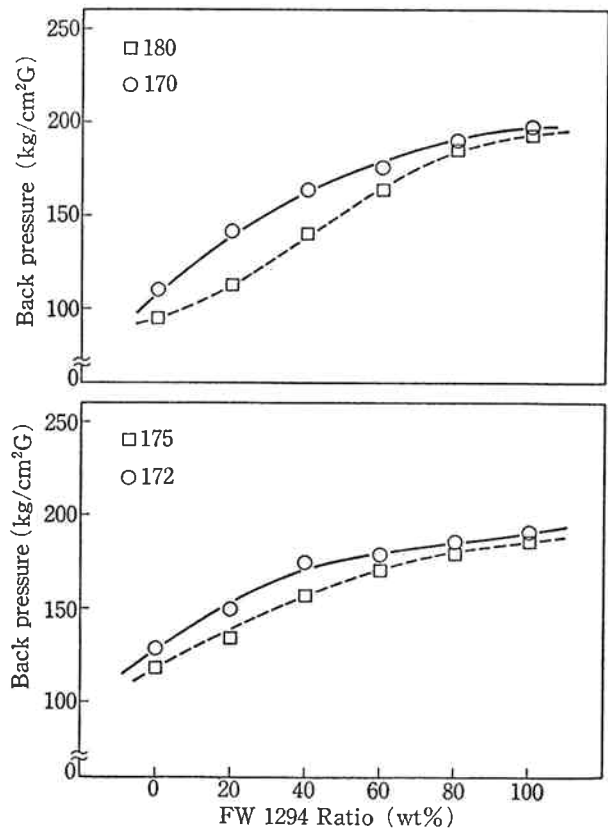


Fig. 21 L-LDPE Ratio vs. Back pressure

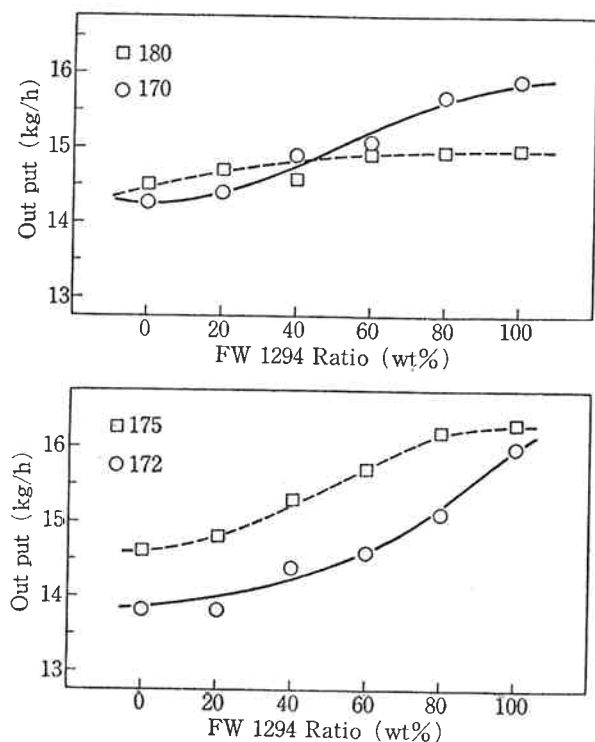


Fig.22 L-LDPE Ratio vs. Out put

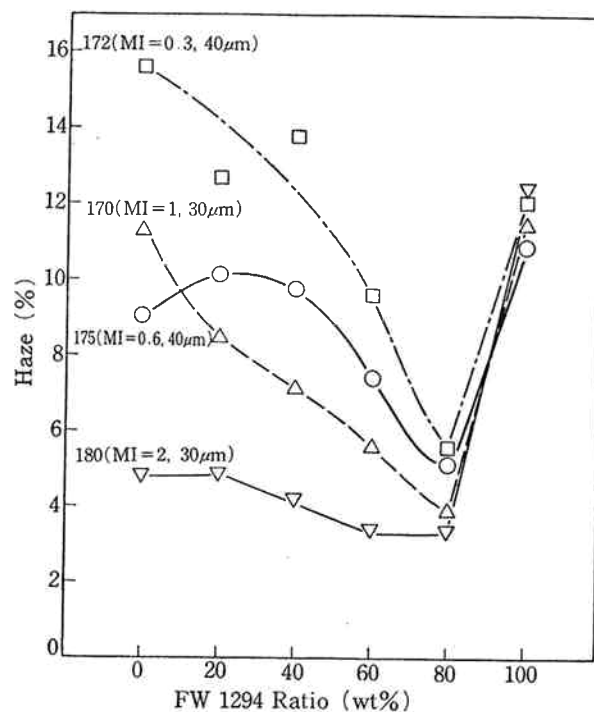


Fig.23 L-LDPE Ratio vs. Haze

Dual lip air ring による加工の場合、HP-LDPE と FW1294 のブレンドフィルムのヘーズおよびグロスは、FW1294 の比率の増加とともに向上し、FW1294 の比率が 80 wt% でピークをもつという特異な挙動を示す (Fig.23, 24)。これらの現象については、特許にも報告^{5,6)}されている。ブレンドする L-LDPE および HP-LDPE によってはこのような特異現象がでないという報告⁷⁾もあり、原因については明らかになっていない。ブレンドフィルムのヘーズの検討結果は、外部ヘーズの要因が大きいことを示しており (Fig.25)、またブレンドフィルムのアズイズ密度の変化が少ないこと (Table 3) を考え合わせると、これらの現象はブレンドにより結晶構造に何らかの変化が生じるというよりは、表面ラフネスを生じないような熔融特性をもつブレンド体となることを示唆しているものと考えられる。

(2) 引張破断強さおよび伸び

FW1294 のブレンド比率の増加とともに、引張破断強さおよび伸びが漸次向上し、FW1294 単品の物性に近づく (Fig.26, 27)。引張破断強さおよび伸びが改善されることは、HP-LDPE と L-LDPE ブレンドにおける顕著な利点の一つである。

(3) 5%割線モジュラス

フィルムの取扱い易さの指標としてフィルムの腰があげられ、これは 5%割線モジュラスで判定される。FW1294 のブレンドにより、各々の単体フィルムより腰

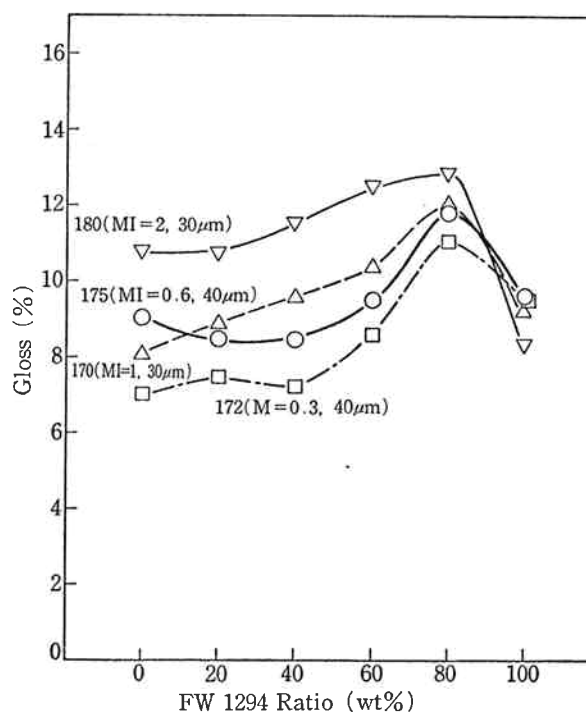


Fig.24 L-LDPE Ratio vs. Gloss

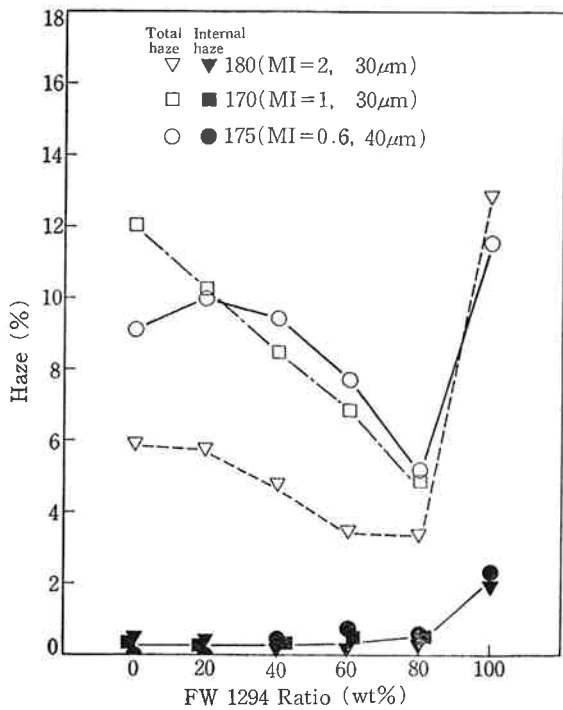


Fig. 25 L-LDPE Ratio vs. Internal haze

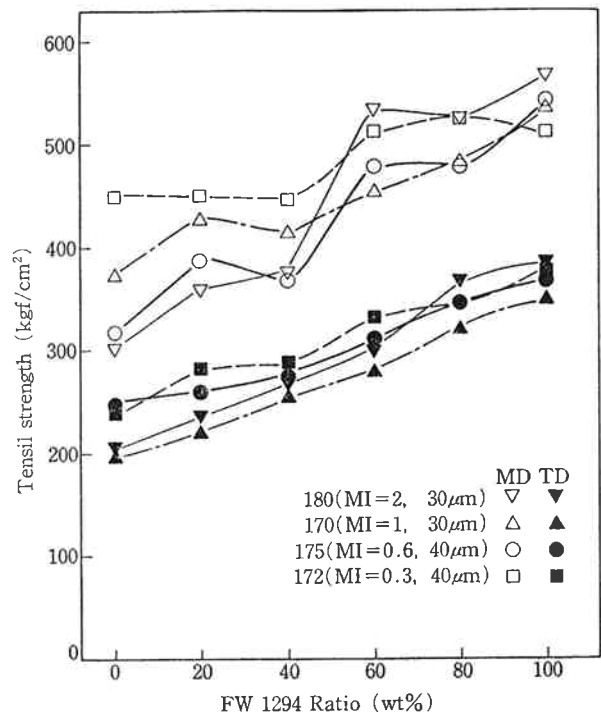


Fig. 26 L-LDPE Ratio vs. Tensile strength

Table 3 As is density of blend film

Blend composition (wt %)		As is density g/cm ³
FW 1294	175	
100	0	0.9203
80	20	0.9202
60	40	0.9200
40	60	0.9197
20	80	0.9194
0	100	0.9191

Film thickness; 40 µm

のあるフィルムとなり、FW1294 の比率が概略 40~60 wt% で最大値をもつ (Fig. 28)。ブレンドフィルムについて、モジュラスと密接な関係にある密度を測定した結果 (Table 3) とくに大きく変化しておらず、最大値をもつ原因については明確でない。

(4) ダートインパクト強さ

FW1294 のブレンドにより、フィルムの衝撃強度は若干改良傾向を示すが、概略変化しない (Fig. 29)。HP-LDPE の種類やブレンド比率による相溶性の差も考えられるので、メルトブレンドによる検討もおこなったがほぼ同様の結果 (Fig. 30) となり、練りの問題ではないと考えられる。これらのことは逆に、FW1294 と HP-LDPE とのブレンドフィルムは、ドライブレンド方式の

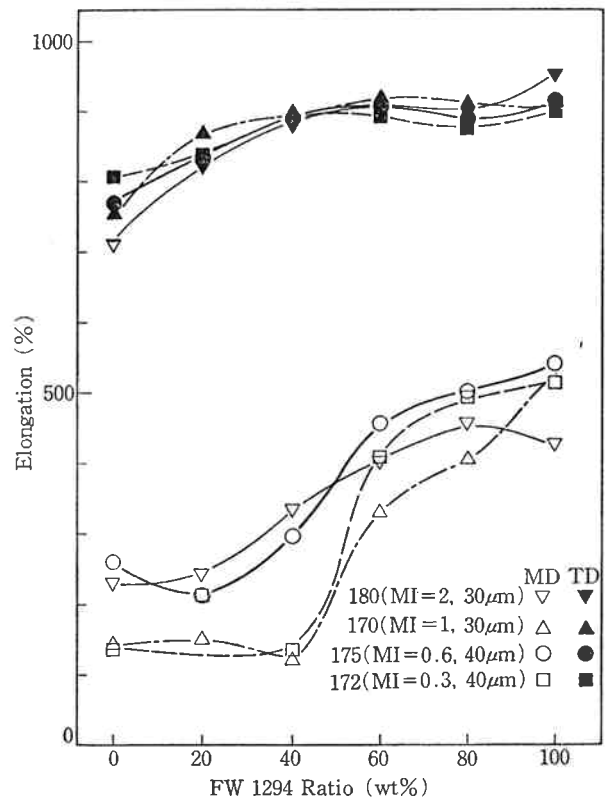


Fig. 27 L-LDPE vs. Elongation

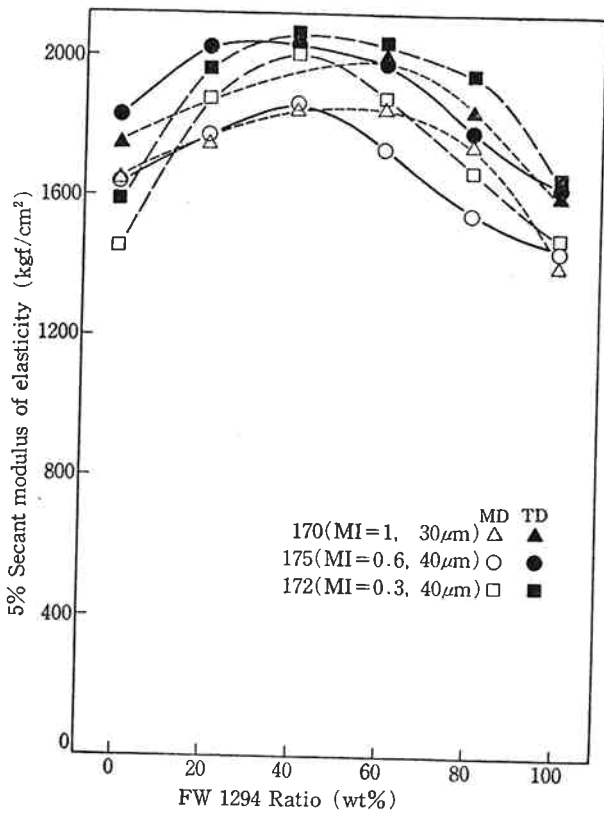


Fig. 28 L-LDPE vs. 5% Secant modulus of elasticity

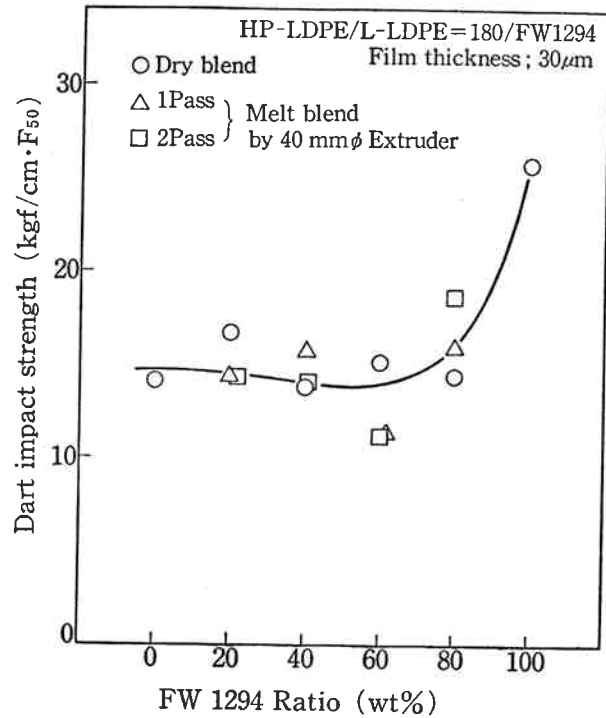


Fig. 30 L-LDPE Ratio vs. Dart impact (Mixing effect)

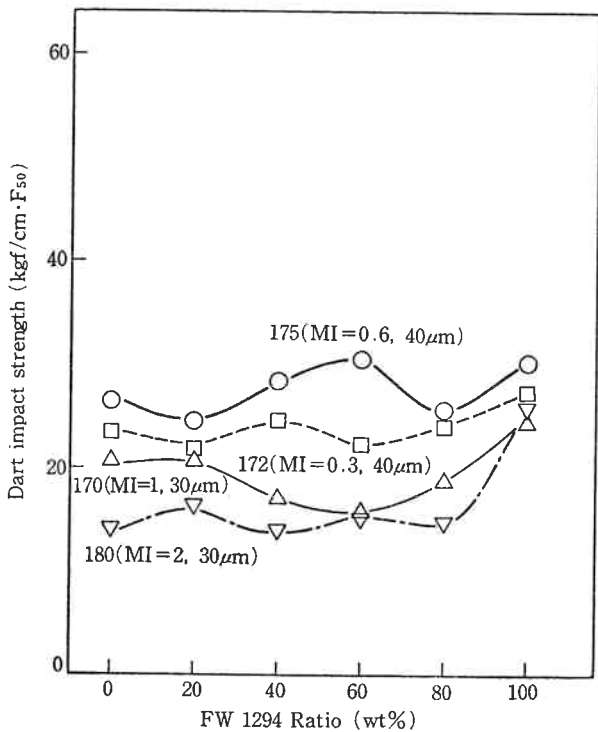


Fig. 29 L-LDPE vs. Dart impact

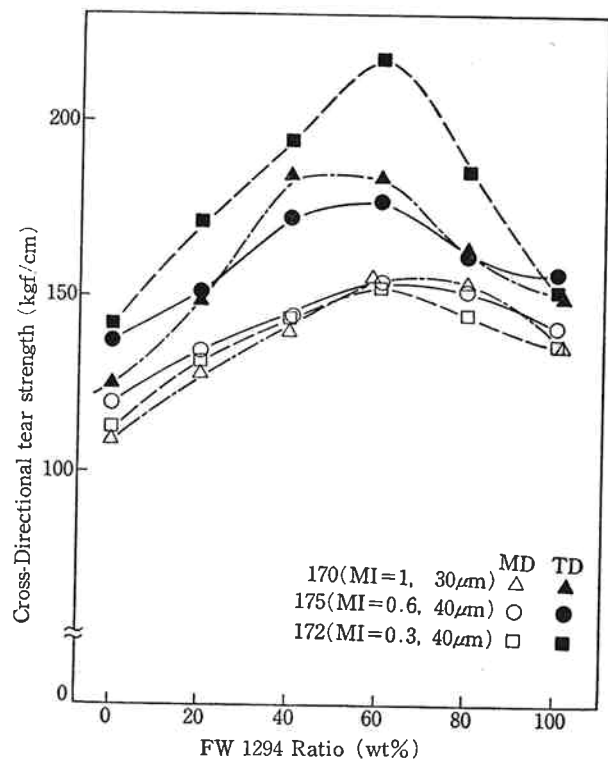


Fig. 31 L-LDPE Ratio vs. Cross-Directional tear

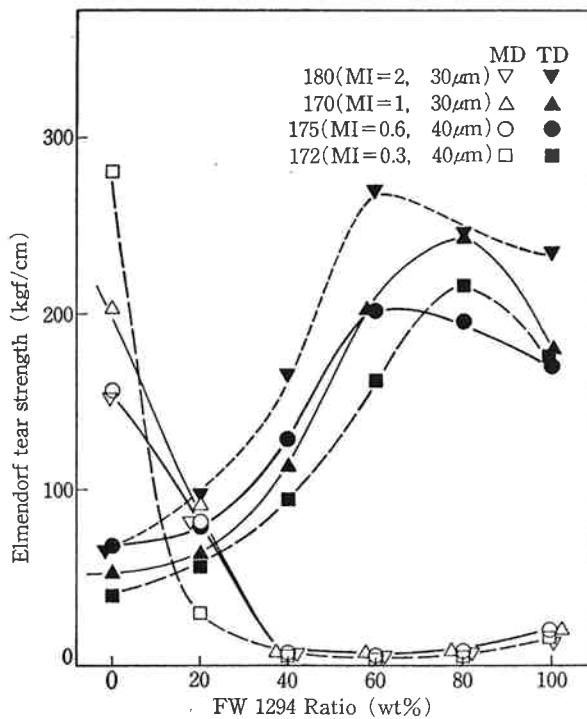


Fig. 32 L-LDPE Ratio vs. Elmendorf tear

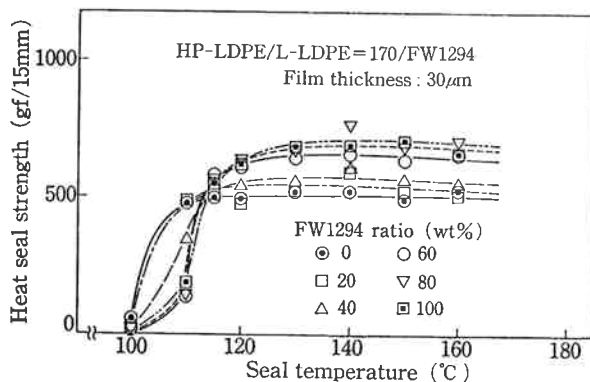


Fig. 33 Heat seal strength vs. Seal temperature

加工で、十分なフィルム強度が得られることを示唆しているものと考えられる。

(5) 引裂強さ

フィルムを引裂く方法および引裂スピードにより、その挙動は異なる。引裂スピードがゆっくりである直角引裂強さは引張破断強さと同様、FW1294 の比率が多くなると強度は大きくなる (Fig. 31)。しかし、引裂スピードが速いエレメンドルフ引裂強さは、FW1294 の比率が40~80 wt% で MD 方向の引裂強さが最小値をもち、高密度ポリエチレンのバランスフィルム並みの値となる (Fig. 32)。このような現象は、モノマーの異なる他の L-LDPE でも確認されており、FW1294 特有のものではない。同様な現象の報告¹⁷⁾はいくつかあるが、原因については明確でなく今後の検討をまたねばならない。

(6) ヒートシール強度

FW1294 単品のヒートシール強度はペトロセン170単品の約1.4倍であり、FW1294 をブレンドすることにより漸次ヒートシール強度が向上する (Fig. 33)。このことは HP-LDPE/L-LDPE ブレンドの利点の1つである。

4. おわりに

(1) FW1294 単品のフィルム物性と加工条件について述べてきた。FW1294 の加工条件は、フィルムの用途により異なるが、ダイギャップ 2 mm 前後のダイを用い、樹脂温度 200~220°C で高ブロー比 (B/R=2~3) の加工をおこなうのが望ましい。またエアリングについては、高透明用途には2段エアリングが、加工安定性、生産性およびフィルム折幅の自由度の面からはデュアルリップが望ましい。ただし、ダートインパクト強さやエレメンドルフ引裂強さが、エアリングタイプにより差が認められるので、用途によっては十分に留意する必要がある。

これらの加工条件とフィルム物性のデータが、FW1294 の加工に際して参考となることを望む。

(2) HP-LDPE/FW1294 のブレンドフィルムについて述べてきた。光学的性質およびエレメンドルフ引裂強さなどの物性にみられた特異現象の原因については、今後の検討課題であるが、FW1294 のドライブレンドにより、HP-LDPE 100% のフィルムに比べ、光学的性質、引張破断強さ、伸び、5%割線モジュラス、直角引裂強さおよびヒートシール強度が向上する。反面、MD 方向のエレメンドルフ引裂強さの低下が認められた。改善される物性のうち、引張破断強さ、伸びおよびヒートシール強度の改良が HP-LDPE/FW1294 ブレンドにおける大きな利点であり、各種フィルム用途に利用可能である。これらのデータは1つの方向性を示すものとして参考となろう。

現在、EVA/L-LDPE ブレンドフィルムについても検討を進め、市場用途に利用可能な興味ある結果を得ており、特許出願中である。機会をみて報告したい。

文 献

- 1) C. S. Speed; *Plastics Engineering*, July, 39 (1982).
- 2) M. Hartung; *Plastics Technology*, Feb. 65 (1981).
- 3) 松原 裕; "プラスチック", 32, No. 7, 25 (1981).
- 4) 特開昭53-146764.
- 5) 特開昭53-125452.
- 6) 特開昭54-154466.
- 7) W. C. Patterson; *Du Pont Canada's Technical Service Paper*.