

# 低密度ポリエチレンのホットタック性に関する一考察

山 田 健 司  
大 濱 俊 生  
阿 部 保 美  
今 濱 敏 信

## A Study on the Hot-Tack Behavior of LDPE

Takeshi YAMADA  
Toshio OOHAMA  
Yasumi ABE  
Toshinobu IMAHAMA

One of the main uses of long-chain branched LDPE is a wrapping laminated film forming the sealing layer. As the speed of automatic filling and wrapping machinery has been recently increased, the higher hot-tack behavior is required. This behavior is said to be caused by some characteristics of molten polymer such as mutual fusion properties, melt tension and rate of crystallization.

This paper presents the effect of the rate of crystallization on the hot-tack behavior investigated using the samples composed of long-chain branched LDPE and a nucleating agent.

It may be concluded that the rate of crystallization hardly depends upon the hot-tack behavior.

### 1. はじめに

高圧法低密度ポリエチレン (LDPE) は、ラミネート包装材料に広くかつ多量に使用されている樹脂である。高温で基材に押出コーティングし、包装シール時に基材間のシール材として用いる。ところで、近年の自動充填包装の高速化や内容物の多様化などにより、シール性に関する問題がしばしば発生してきており、ホットタック性、低温シール性、シール強度などの向上が要求されている。

さて、ホットタック性とは自動充填包装において、シール後直ちに内容物が充填されることにより、シール部がまだ十分に冷却固化しない間に、シール部に内容物の重量などに起因する剥離力が働いた場合の耐剥離性をいう。

ホットタック性に影響を与える要因としては、シール材の相互融着性、相互融着した後、シール部が固化するまでの時間を左右する結晶化速度、半熔融時の剥離抵抗

に影響する樹脂のメルトテンションが考えられる。

本稿では、従来ほとんど検討されていない結晶化速度に注目し、結晶化速度に影響を与える核化剤（有機系プラスチック改質剤）を添加した LDPE を用いて、結晶化速度の観点からホットタック性を考察してみた。

### 2. 実 験

#### (1) 試料の調製

実験に使用した低密度ポリエチレンは当社品ペトロセン203で、核化剤はイーシー化学工業製の EC-1-55（ジベンジリデンソルビトール）である。Table 1 にペトロセン203の性質を、Table 2 に EC-1-55 の性質を示し

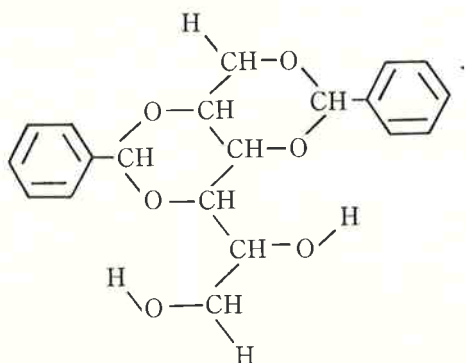
Table 1 LDPE, Petrothene®

Melt Index	(g/10 min)	8
Density	(g/cm <sup>3</sup> )	0.919
Melting point	(°C)	107

Table 2 Nucleating agent (EC-1-55)

Appearance	White powder
Melting point (°C)	195-198
Bulking density	0.2
Degree of moisture (%)	below 1.0
Shade (APHA10% in DMF)	below 80

chemical structure



た。

加工に先立ち、濃度 5 wt% のマスターバッチを作成した。東ソー PE 標準試験法「混練ロール操作方法」に準拠し、8 インチ関西ロールを用いて 203 ペレットと EC-1-55 を混練した後、HORAI 鉄工所製ペレタイザーでペレット化した。その後、このマスターバッチのペレットを 203 ペレットで希釈し、EC-1-55 濃度が 300, 600, 1000 ppm となるよう試料を調製した。

## (2) 加工

加工は、(株)プラコー製ラミネーター TP-350 を使用し、加工温度ダイ直下 280°C で行った。ホットタック試験用ラミネートフィルムは、Fig. 1 に示したように、試料を基材 (PET/LDPE=12 μ/30 μ) の LDPE 面に 40

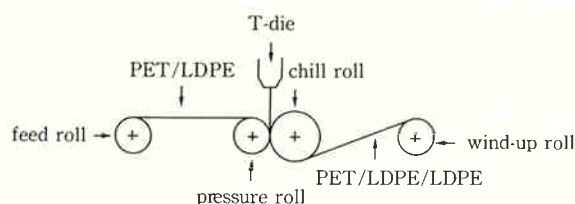


Fig. 1 Schematic of lamination

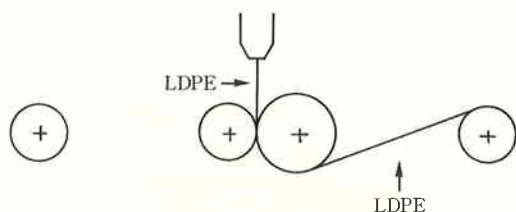


Fig. 2 Schematic of cast molding

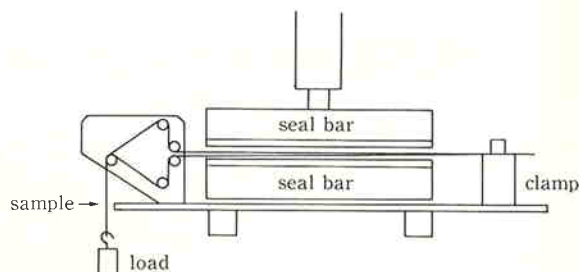


Fig. 3 Schematic of the used hot-tack tester

μ の厚みに押出コーティングして作成した。その後、結晶化速度測定用フィルムとして厚み 40 μ の LDPE のキャストフィルムを Fig. 2 に示したように作成した。

## (3) 装置及び測定法

### (1) ホットタック試験

ホットタック性は、剥離距離法により評価した。試験は、シール温度を変動パラメーターとして測定した。さらに、シール後からクランプが解除されるまでの冷却時間 (クランプ時間) の変化に対する剥離距離の影響を見るために、150°C でクランプ時間を変えて試験を行った。

Fig. 3 に装置の概要を示した。幅 20 mm, 長さ 1400 mm の試験片を切り出し、中心で折り曲げ押出コーティングした LDPE 面を重ね合わせ、図に示したように試験片を取り付ける。シール後、クランプが解除され荷重により剥離する。なお試験片の取り付け及びシール後の剥離は、図中のクランプ機構をシールバーより手前に引き出して行った。試験条件を以下に示す。

装置：テスター産業製ホットタックテスター  
上下シールバー：幅 10 mm, 長さ 300 mm

(上下加熱)

シール時間：1 秒

シール圧力：1 kg/cm<sup>2</sup> (ゲージ圧)

シール温度：120°C~160°C (10°C 間隔)

荷重：100 g, 200 g

クランプ時間：0.5 秒~3 秒

### (2) シール材界面の温度変化の測定

ホットタック試験において、剥離されたシール材界面の冷却速度を推測するために、シール後の両シール材界面の温度変化を表面温度センサー (幅 1.5 × 厚さ 0.07 × 長さ 35 mm) を用いて測定した。試験片を取り付け、シールバーの中央付近の試験片の間に表面温度センサーを挟み、150°C でシールした。シール後クランプ機構をシールバーより手前に引き出し、クランプしたままの状態での温度変化を測定した。

### (3) 結晶化速度の測定

パーキンエルマー社製の DSC-2 を使用し、150°C で5分間溶融させた後、等温結晶化速度と動的結晶化速度を測定した。試料重量は  $10 \pm 0.05$  mg とした。等温結晶化速度は、150°C から等温温度までを 320°C/min の速度で冷却し、20分間等温させて結晶化速度を測定した。動的結晶化速度は、150°C から 0°C までを 2.5, 80, 160, 320°C/min の冷却速度で測定した。

### (4) 核化剤のブリードの確認

EC-1-55 が 1000 ppm 入った 2 mm 厚の LDPE シートを作成し、温度  $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 、湿度  $50 \pm 5\%$  の恒温室に6カ月間静置した。このシートの表面及び内部切断面の核化剤の分布状態を FT-IR/ATR 法により測定した。用いた赤外分析計は、日本電子社製 FT-IR (JIR-100) である。

## 3. 結果と考察

### (1) 剥離機構

はじめにの項で述べたように、ホットタック性とは、自動充填包装において、シール部の冷却固化（結晶化）が不十分な内に内容物の充填による剥離力が働いた場合の耐剥離性であり、熱間シール性とも言われている。ホットタック性の一般的な評価方法は、シール後に荷重によって剥離する距離を測定する剥離距離法である。そして今回の実験でもこの方法を用いているので、ここで剥離の機構について一般的な理解を記述する。この機構の理解は、後の実験結果を考察する上で重要なものである。Fig. 4 に種々の要因を踏まえた剥離機構のモデルを示した。

Fig. 4(a) は、高温のシール下で LDPE が溶融し、両シール材が相互に融着し合った状態を示している。Fig. 4(b) は、剥離過程を示したもので、溶融状態でのメル

トテンションが剥離抵抗に寄与しながら、剥離部の冷却結晶化で剥離が停止するというものである。

この機構は、ホットタック性に相互の融着性、結晶化速度、メルトテンションなどの要因が影響するという一般的な理解に基づいたもので、剥離の進行や停止に関する正確な機構は明白ではない。特に剥離の停止に結晶化が寄与するという機構には疑問が残るところだが、この点に関しては、結晶化速度が何故にホットタック性に影響するのかを逆に考えてみれば説明できる。すなわち、結晶化速度とは溶融物が固化するまでの時間を左右するものであるから、これがホットタック性（剥離距離）に影響を与えるということは、剥離停止に結晶化が寄与することを示すものである。

また、各要因に関するこれまでの知見を簡単に述べると、相互融着性に関しては、ヒートシール強度の検討から、十分な相互融着性を有することがホットタック性の向上には不可欠であると言われている。メルトテンションの効果に関しては、これが剥離に対する抵抗力として作用すると思われるので、大きなメルトテンションを有するものほど全般にホットタック性が向上すると考えられている。さらに、結晶化速度に関しては、速度が速いほどホットタック性が向上するものと思われるが、この点を実験的に扱った報告はほとんど見あたらない。

この他に、LDPE と基材との接着性を問題にして、加工の際の LDPE の酸化の影響（カルボニル基の存在）を検討している報告<sup>2)</sup>もある。しかし、今回の実験では統一の加工条件を用いているので、カルボニル基の影響に関しては同一であるとした。

### (2) ホットタック性に影響を与える各要因の考察

剥離機構に関する一般的な理解から、前述のようにホットタック性には、シール材両層間の相互融着性、結晶化速度、メルトテンションなどの因子が影響すると言わ

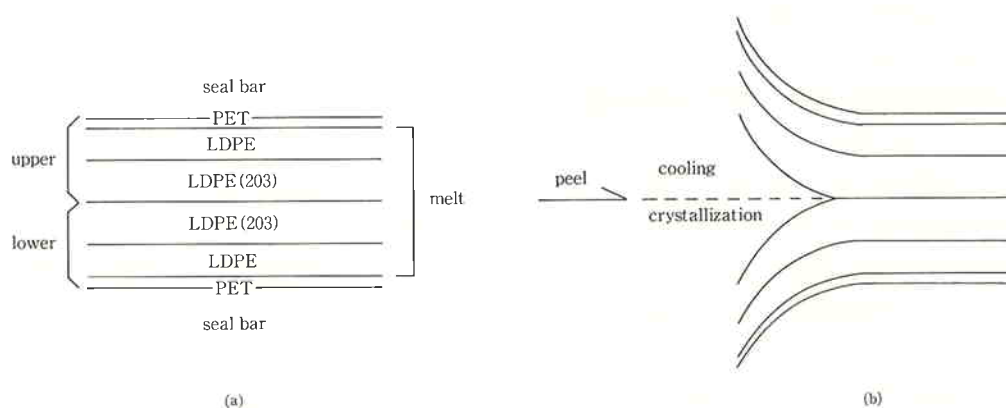


Fig. 4 Mechanism of peel behavior

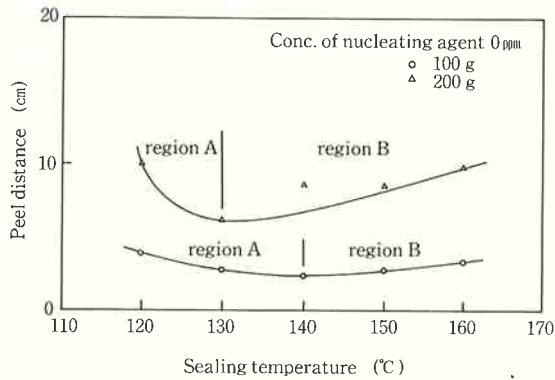


Fig. 5 Relation between sealing temperature and peel distance at 100 g and 200 g of load

れている。

そこで、主目的である結晶化速度の寄与を検討する前に、他の要因についての簡単な考察を行った。この点に関しては、LDPE のシール温度に対する剥離距離の関係から検討した。Fig. 5 にその結果を示した。両曲線の相違は、加えた荷重（剥離力）の違いであって、大きな荷重を加えた方が剥離距離が長くなっていることが分かる。他の実験条件（シール条件、剥離条件）に関しては同一である。

この結果より、LDPE のホットタック性には、実験条件に適応した最適なシール温度（高荷重の場合 130°C、低荷重の場合 140°C）が存在することを示している。このことを各要因と相関付けて考察すると、グラフ上の region A すなわち低温側のシールでは、シール材両層間の相互融着性が不足しているために結晶化温度に達するのが速くても、剥離距離が長くなってホットタック性は低下する。一方、最適シール温度より高温側のシール (region B) では、相互融着性は十分であるが、結晶化温度に達するまでに多くの時間を要するので、その間に剥離が進行してホットタック性は低下する。このことより、最適なホットタック性を実現するには十分な相互融着性が得られる最も低い温度でシールを行うのが良いものと思われる。

### 〔3〕 核化剤の添加による LDPE の等温結晶化速度の変化

前述のように、樹脂のホットタック性は、種々の要因が影響し合いその性能を決定しているのだが、今回の報告は、その中の一つである結晶化速度に着目したものである。そこで、この点を実験的に検討する方法として、核化剤の添加により結晶化速度の増大を図って、ホットタック性に与える結晶化速度の影響を評価した。

そこで始めに、一般に言われているような結晶化速度

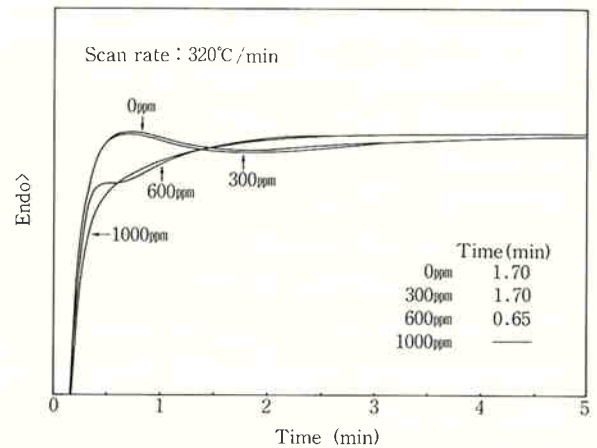
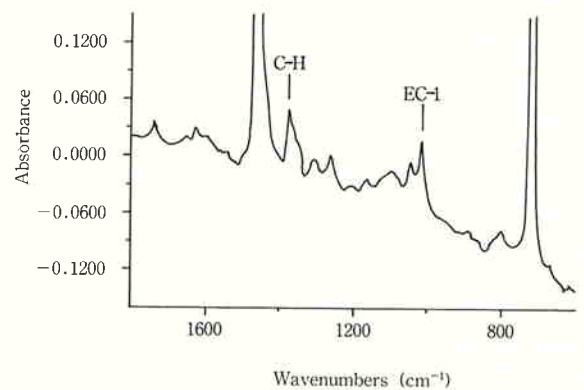
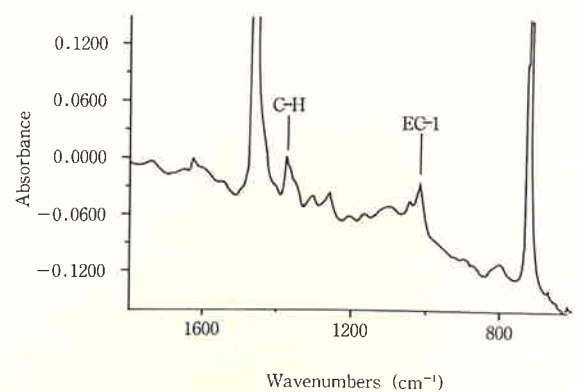


Fig. 6 Isothermal DSC diagram

に与える核化剤の効果を DSC 等温曲線より確認した。Fig. 6 にその結果を示した。これは核化剤の添加量が異なる LDPE の等温結晶化速度の変化を DSC 等温曲線で評価したもので、100°C での測定結果である。また図内右下に、等温結晶化速度の指標として DSC 等温曲線の発熱ピークが最大となる時間を示した。Fig. 6



(a) (surface)



(b) (cross-section)

Fig. 7 FT-IR spectrum



より、核化剤の添加によって LDPE の等温結晶化速度は増大しており、添加量が多いほどその効果が顕著であった。特に、1000 ppm を加えた LDPE に関しては発熱ピークが現れておらず、100°C までの冷却過程で結晶化がかなり進行していることを意味している。この結果より、結晶化速度とホットタック性との相関を検討する本稿の目的にとって、核化剤の添加が一つのアプローチ法に成りうるものと思われる。

さらに、添加した核化剤によりブリードが起こっているならば、核化剤が夾雑物となって相互融着性を阻害することになるので、結晶化速度との相関だけを検討する場合には、この点に関する特別な評価が必要である。そこで、このブリードの有無を確認するために、FT-IR を用いて核化剤の分布状態を調べた。その結果を Fig. 7(a)(b) に示した。(a) は表面、(b) は内部切断面における赤外吸収スペクトルの結果である。ここで、1016 cm<sup>-1</sup> の EC-1 によるピークと 1378 cm<sup>-1</sup> の LDPE の C-H によるピークとの強度比が表面と内部切断面とで同じであることから、核化剤は試料内にほぼ均一に分布していると思われ、核化剤のブリードは特に認められなかった。

〔4〕 ホットタック性に与える結晶化速度の影響

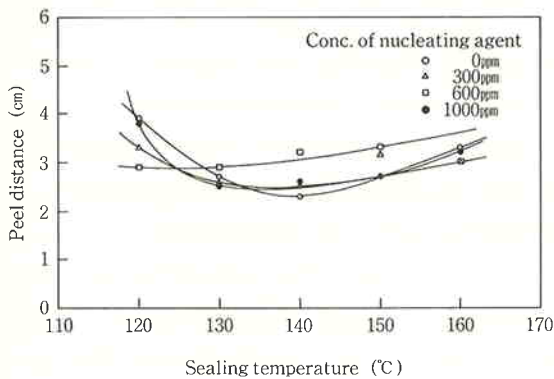


Fig. 8(a) Relation between sealing temperature and peel distance at 100 g of load

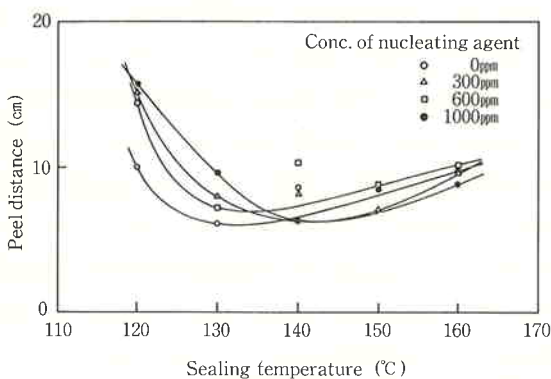


Fig. 8(b) Relation between sealing temperature and peel distance at 200 g of load

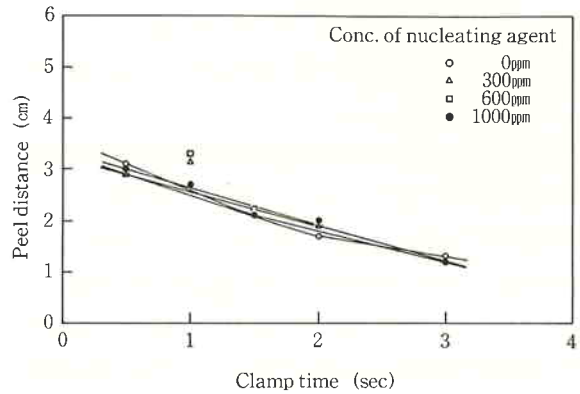


Fig. 9(a) Relation between clamp time and peel distance at 100 g of load

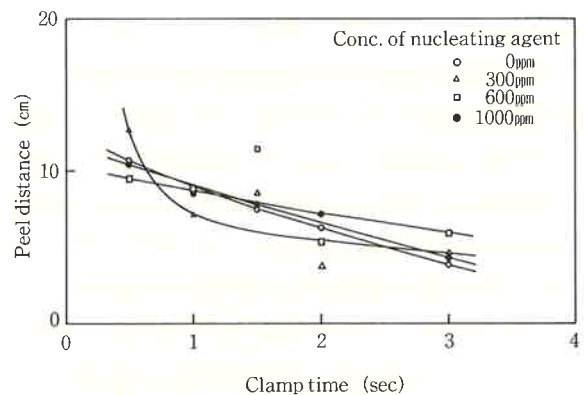


Fig. 9(b) Relation between clamp time and peel distance at 200 g of load

前述の結果より、結晶化速度とホットタック性との相関を見る上で、核化剤の添加による方法がその可能性を示唆したので、核化剤を添加した LDPE のホットタック性について評価した。Fig. 8・9 に核化剤の添加量が異なる LDPE のシール温度及びクランプ時間に対する剥離距離の関係をそれぞれ示した。Fig. 8・9 の (a)(b) 両図の相違は、剥離に用いた荷重 (剥離力) の違いであって、Fig. 8・9 とともに大きな荷重を加えた (b) の方が剥離距離が長くなっている。Fig. 9 の横軸のクランプ時間とは、シール後からクランプが解除され剥離を開始するまでの時間であり、その間は室温放冷されるのでクランプ時間が長ければ、結晶化温度に達するまでの時間は短くなる。従ってその間に剥される距離も短くなる。Fig. 8・9 より、核化剤を添加してもシール温度及びクランプ時間に対する剥離距離の関係にはその影響が見られなかった。すなわち、LDPE に核化剤を添加してもホットタック性に何の変化も現れないことを示している。この点に関しては、次の2つの考察が考えられる。すなわち、実際の剥離過程における連続降温下では、核化剤を加えても等温結晶化速度に見られたような結晶化

速度の変化が現れないのか、あるいは変化したとしてもホットタック性に影響を与えるほどの変化ではないのかということである。

#### 〔5〕 LDPE の動的結晶化速度に与える核化剤の影響

前述の結果〔3〕において、核化剤の添加によって LDPE の等温結晶化速度が増大することを確認したが、この結果は、あくまで等温状態の結晶化速度を測定したものであって、実際の剥離過程における連続降温下のデータに当てはめることはできない。すなわち、実際の状況に合わせて結晶化速度の影響を見るならば連続降温下での動的な結晶化速度の評価が必要である。その意味で本実験では、動的な結晶化速度に与える核化剤の影響を検討した。

そこで Fig. 10(a)(b)(c)(d) に、核化剤を添加した LDPE の等速降温下での DSC 曲線を示した。これら 4 つの図間の相違は測定に用いた降温速度の違いであり、(a) 320°C/min, (b) 160°C/min, (c) 80°C/min, (d) 2.5°C/min での測定結果である。

この一連の DSC 曲線より、160°C/min までの比較的

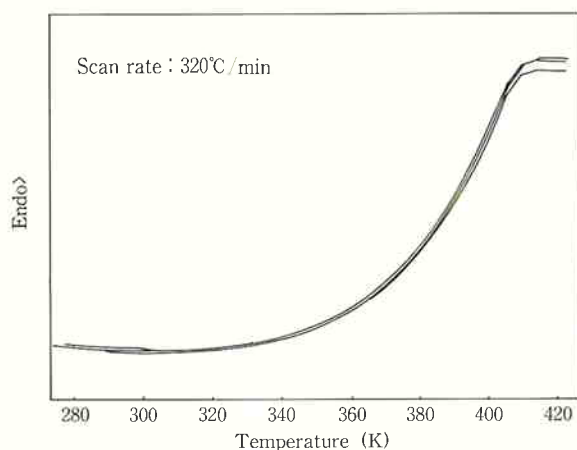


Fig. 10(a) DSC diagram

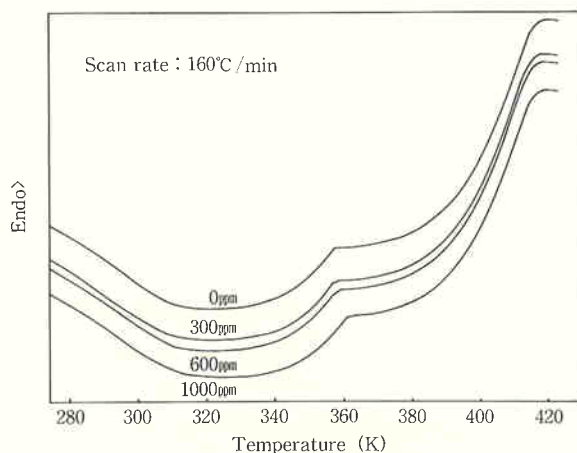


Fig. 10(b) DSC diagram

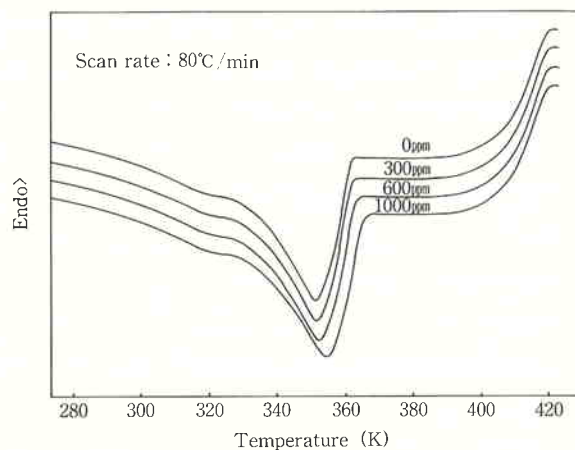


Fig. 10(c) DSC diagram

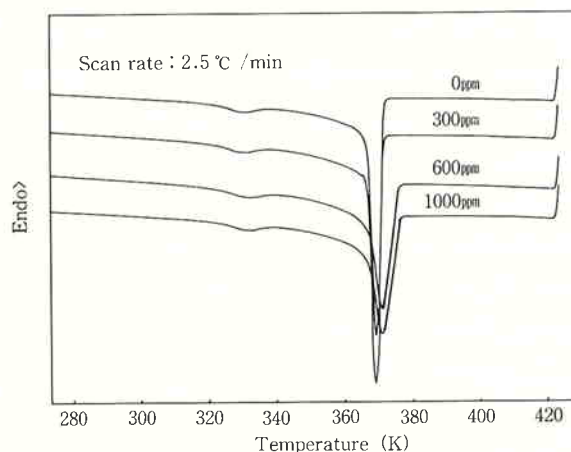


Fig. 10(d) DSC diagram

遅い降温速度では、核化剤の添加により結晶化の進行を表す発熱過程が高温側に現れて、結晶化初期段階における動的な結晶化速度の増大が観察された。

しかし一方で、320°C/min の速い降温速度で測定を行った場合には、LDPE に核化剤を添加しても DSC 曲線は、ほぼ同一のパターンを示してその影響が見られなかった。

このことから考えて、このような急冷下では、連続降温下での動的な結晶化速度が核化剤の影響を受けずに加えた冷却条件によって決まってしまうものと思われる。

#### 〔6〕 ホットタック性に与える動的結晶化速度の影響

前述の核化剤含有 LDPE の動的結晶化速度に与える冷却速度の影響を踏まえた上で、実際の剥離過程での冷却速度がどの程度であるのかを調べた。Fig. 11 にその結果を示した。これは、シール後のクランプしたままの状態でのシール材界面の冷却速度の変化であるが、冷却初期段階での冷却速度はおおよそ 360°C/min であることが分かった。従って、実際の剥離過程では、剥離されたシール材界面が室温状態に暴露されるので、それ以上

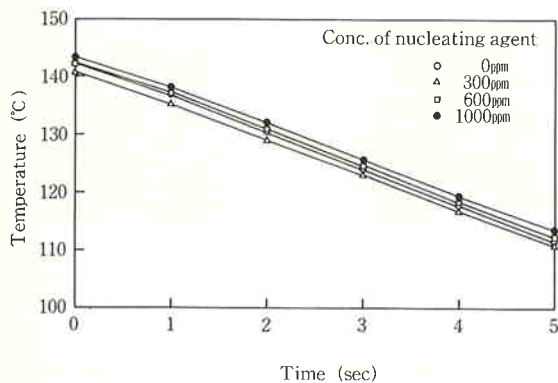


Fig. 11 Time dependence of resin temperature

の冷却速度を有するものと思われる。

そこで、動的結晶化速度に与える冷却速度の影響と剥離過程の冷却速度とを照らし合わせると、前述のように LDPE の動的結晶化速度は、 $320^{\circ}\text{C}/\text{min}$  の速い冷却下では、核化剤を添加してもその差異が見られなかった。このことから考えると、 $360^{\circ}\text{C}/\text{min}$  以上の急冷下で冷却されている実際の剥離過程でも、核化剤の添加が結晶化速度には影響を与えずに、加えた冷却条件によって、その速度が決まってしまうものと思われる。従って、LDPE に核化剤を添加してもホットタック性に変化が見られなかったことが、このことより理解できる。以上をまとめると次の通りである。すなわち、我々は LDPE のホットタック性と結晶化速度との相関を検討するために、核化剤を添加するという方法を選んだわけだが、実際の剥離過程に合わせた非常に速い冷却条件下では、結晶化速度に等温下で観察されたような核化剤の影響が現れなかった。このことは、このような急冷下では LDPE の結晶化速度が外部の冷却条件によって決まってしまうことを示している。

このことから考えると、ホットタック性に与える結晶化速度の影響を見る上で、核化剤の添加は不適當な方法かもしれない。LDPE をシール材とし、剥離試験が室温での急速な冷却条件下で行われる以上、ここでの核化剤の添加を含めて、結晶化速度を制御することがかなり

困難であると思われる。従って、剥離試験を行う外部環境が室温でシール材を LDPE とする限り、結晶化速度はそこでの冷却条件によって決まってしまうと考えられ、その環境に大差がない限り結晶化速度は同一であるとして、その影響に関してはあえて考える必要がないものと思われる。

#### 4. ま と め

1) LDPE のホットタック性は、核化剤を添加してもほとんど変化しなかった。このことは、実際の剥離過程における急冷下では、核化剤を加えても動的な結晶化速度が変化しなかったためである。

2) シール材として LDPE を選んだ時、室温急冷下では LDPE の結晶化速度は外部冷却条件によって一定に決まってしまうものと思われる。従って、室温では LDPE のホットタック性に与える結晶化速度の影響に関してはあえて考える必要がないものと思われる。

3) 今回の報告はシール材を LDPE として、ホットタック性と結晶化速度との相関を、ホットタック性に影響を与える要因の内から結晶化速度だけを変えられると思われる方法を用いて見てきたわけだが、LDPE を含む樹脂のホットタック性の評価には、ここで検討してきた結晶化速度のほかに、メルテンションや相互融着性などを考慮した総合的な評価が必要である。

#### 文 献

- 1) 迫田幸生; 接着の技術, 4, [2], 21 (1984)
- 2) 片桐幹夫; 紙とプラスチック, 5, 1 (1979)
- 3) J. W. McDONALD, G. L. K. HOH; *Tappi*, Vol. 51, [7], 46A (1968)
- 4) 茂木幸夫; プラスチック, 38, [5], 18 (1987)
- 5) 上出健二, 藤井 清; 高分子化学, 25, [275], 155 (1968)

(著者については次頁)



著 者

氏名 山 田 健 司  
Takeshi YAMADA  
入社 昭和56年 3月16日  
所属 研究本部樹脂研究所  
分析試験室



著 者

氏名 大 濱 俊 生  
Toshio OOHAMA  
入社 昭和62年 4月 1日  
所属 研究本部樹脂研究所  
分析試験室



著 者

氏名 阿 部 保 美  
Yasumi ABE  
入社 昭和61年 4月 1日  
所属 四日市工場技術開発部  
ポリオレフィン開発  
第2室



著 者

氏名 今 濱 敏 信  
Toshinobu IMAHAMA  
入社 昭和48年 4月 1日  
所属 研究本部樹脂研究所  
分析試験室  
主任研究員