

JAERI-M

5 4 5 5

放射線照射による透明ポリエチレン  
フィルムの開発

1973年11月

山口康市, 塚本善紀\*, 町 未男

日 本 原 子 力 研 究 所  
Japan Atomic Energy Research Institute

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

## 放射線照射による透明ポリエチレンフィルムの開発

日本原子力研究所高崎研究所第2開発室

山口康市, 塚本善紀\*, 町末男

(1973年11月5日受理)

透明性のすぐれたポリエチレンフィルムの開発を目的として照射および圧延効果について検討した。Sholex 6009MとSholex 5551Hの2種類の高密度ポリエチレンに電子線を照射した後、ロール圧延すると、ヘーズ値5%以下の透明ポリエチレンフィルムが得られる。ロール圧延温度の上昇と圧延比の増加はヘーズ値を減少させ、圧延前に溶融急冷処理を加えると透明性は更に向上する。透明性の熱安定性はゲル分率約5~20%のものが最も良い。

透明性の向上した橋かけ圧延ポリエチレンの構造と物性についても検討を加えた。広角X線回析の結果、 $c^*$ 軸についてはロール圧延比の増加につれて圧延方向の配向性が增大することが明らかになった。DSCの吸熱曲線の頂点温度は放射線照射とロール圧延により低温側へ移行する。また、密度、MI等についても検討した。

透明性ポリエチレンの用途と需要について調査した結果、月間約1000トン程度と推定された。また、加工費は28.5円/kg(6.8円/m<sup>2</sup>)程度と試算された。

Transparent Polyethylene Film Produced by Irradiation

Kouichi YAMAGUCHI, Yoshinori TSUKAMOTO\* and Sueo MACHI

Pilot Scale Research Station, Takasaki, JAERI

( Received November 5, 1973 )

The effect of irradiation followed by rolling has been studied to increase transparency of the polyethylene film. The haze value of a commercial high-density polyethylene (Sholex 6009M and 5551H) can be lowered to less than 5% by electron beam irradiation followed by the rolling. The transparency increases with rolling temperature and rolling ratio (thickness before and after rolling). Quenching of the melt after irradiation also increases the transparency. Its highest thermal stability of the transparency is obtained with the gel fraction from 5 to 20%.

Wide-angle X-ray diffraction of the irradiated and rolled polyethylene film shows that the orientation of C\* axis along a rolling direction increases with rolling ratio. The endothermic peak of its DSC curve is lowered by irradiation and rolling. Its density and melt index are also described.

The demands for transparent polyethylene film in Japan may be as high as 1,000 ton/month. Cost of the process is estimated as 28.5 yen/kg (6.8 yen/m<sup>2</sup>).

---

\* Aicello Chemical Co., Ltd.

## 目 次

1. 緒 論	1
1-1 緒 言	1
1-2 文献調査	1
1-3 本研究の目的とその意義	2
2. 実験方法	4
2-1 照射方法	4
2-2 ゲル分率の測定	4
2-3 圧延方法	4
2-4 ヘーズの測定	5
2-5 試 料	5
3. 実験結果と考察	7
3-1 ゲル分率	7
3-2 放射線照射による溶融粘度指数の変化	7
3-3 ロール圧延と透明性	10
3-4 熱処理による透明性の変化	10
4. 橋かけ圧延ポリエチレンの構造と物性	17
4-1 橋かけ圧延ポリエチレンの密度	17
4-2 熱融解挙動	21
4-3 広角X線回折による配向状態	21
5. 透明ポリエチレンの市場調査と経済評価	28
5-1 透明ポリエチレンの用途とその需要予測	28
5-2 経済評価のためのプロセスの設定	28
5-3 製造原価の計算	30
6. 結論と今後の問題点	33

# 1 緒 論

## 1-1 序

近年の高分子材料の需要の増大は著るしく、細分化され複雑化する用途に応じて新しい材料が開発されている。また、ポリエチレン、ポリ塩化ビニール、ポリスチレン等の汎用樹脂についても他物質との複合化、ポリマーブレンド等の物理的な方法や分子内への橋かけ構造の導入、グラフト化、共重合化等の化学的方法による新しい改質が試みられている。

高分子材料の諸性質のうち透明性はその用途に大きな影響を与える。ポリスチレン (PSt)、ポリメチルメタアクリレート (PMMA) 等で代表されるように、一般には非結晶性ポリマーは透明性が優れている。一方、ポリエチレン (PE) に代表されるように結晶性ポリマーは不透明ないしは半透明なものが多い。PMMAやPStはいわゆる“硬い”ポリマーであり透明容器としての用途は多いが包装材としては必ずしも適していない。一方、PEは“軟い”ポリマーであり包装材料として広く用いられているが上に述べたようにその透明性に難点がある。軟くかつ透明性に優れているものとして最も一般的なのがポリ塩化ビニール (PVC) である。しかし焼却に際して塩素および塩酸を発生する、重金属が添加されているなどの理由から環境保全上好ましくない材料である。

ポリエチレンは良好な物性をもつ安価な汎用樹脂として広く使用されている。その上 PVC とは異なり化学的に安定で環境保全の面からもクリーンな樹脂として再評価されている。しかし PE は常温で結晶化して透明性は低く、密度の高い PE ほど不透明である。低密度ポリエチレンの透明性は比較的良いが融点が相対的に低い。一般に PE では透明性と融点は両立し得ないものと考えられる。

包装用材料としては主としてポリアミド、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリエチレン等が用いられている。高温殺菌工程を必要とする食品包装材としては、PE は融点が低いために単独では用いられない。しかしヒートシール性が優れているために他の樹脂と積層することによって耐熱性を補って使用されている。従って高融点と高透明性を有するポリエチレンの開発は極めて意義のあることである。

放射線照射法による透明ポリエチレンフィルムの開発は京都大学化学研究所、北丸竜三助教授により行なわれている。本報告は放射線重合ポリエチレン (タカセン) の用途開発研究と関連し北丸助教授の協力のもとに日本原子力研究所高崎研究所第2開発室で行なった透明ポリエチレンの製造技術の開発および構造と物性についての基礎研究結果をまとめたものである。

## 1-2 文献調査

高い結晶性と融点を保持し、かつ透明性の優れたポリエチレンの開発に関し、現在までにいくつかの報告がなされている。

Porter らは<sup>1,2)</sup> Instron Capillary Rheometer を利用して高圧下で (1920 atm) ポリエチレン融体 (高密度ポリエチレン, Alathon 7050) を 130~145°C の温度で細管中を流動させると、ある温度 (138°C) において透明なポリエチレンフィラメントが得られることを見出した (Capillary Flowing 法)。このフィラメントの構造と物性については示差走査熱量

計 (DSC) による熱測定および広角 X 線解析 (WAXS), 電子顕微鏡による形態観察等の結果から<sup>3~6)</sup> Extended Chain Crystal (ECC) 構造ないしはラメラ層の厚い Folded Chain Crystal (FCC) 構造の存在が示唆されている。一方 WAXS より結晶軸はポリエチレン融体の流動方向に平行に入っていることが確認されるが 138°C 以上で流動させたものについては C 軸配向が減少している。

Wang ら<sup>7, 8)</sup> は高圧, 高速で回転する 2 個のローラー間に (250 pounds, 550 rpm) ポリエチレン融体 (Marlex 6002) を滴下させ, 高剪断応力下で急冷 ( $10^4$  °C/sec) させて透明なポリエチレン皮膜を得た。(Quench Rolling 法)。透明性はローラー速度, 滴下ポリエチレン量等により変化するが, 生成物の透明性は 110°C で 21 日間熱処理を行なっても変化しない。また, この透明フィルムは一般の圧延フィルムより高いヤング率を示すことが特徴である。

Yeh ら<sup>9)</sup> は同心円型の剪断装置により剪断応力下で高密度ポリエチレン融体を結晶化させ透明ポリエチレンを得た。Porter, Wang らの方法では高圧, 高剪断応力下での配向結晶化であるのに対し, Yeh らの方法は比較的低い応力下での Strain-Crystallization を特徴としている。135°C 以上では不透明で WAXS に配向性はないが, 135°C 以下では透明ないし半透明になる。131.0 > 131.2 > 131.5°C の順で透明性は良く, WAXS における配向性も良くなる。

放射線照射によりポリエチレンに若干の橋かけ構造を導入した後, 圧延すると透明フィルムが得られる。<sup>10~14)</sup> この方法の要点は導入する橋かけ度が分子量, 分子量分布等に応じて適量であることである。即ち橋かけ度が大きすぎると透明性を与えるために十分な弾性変形を融解状態で与えることができず, また導入される橋かけ点のため結晶性が低下する。逆に橋かけ度が小さすぎると圧延時に塑性流動を起して分子鎖は巨視的変形に対応して引き伸ばされて配向しない。圧延は融解状態でその厚みが数分の一以下になるまで行ない, その後冷却結晶化を行なわせる。

W.R. Grace Co. の特許<sup>15~18)</sup> においてはポリエチレン又は類似のポリオレフィンを延伸し照射した後再度熱間 2 軸延伸を行なうことにより透明性と適度の熱収縮性を付与する方法を提案している。

これらの透明ポリエチレンはいずれも高い弾性率を有し, 包装材料として極めて有用な性質を保有していることになる。

### 1-3 本研究の目的とその意義

ポリエチレンは包装材料 (特に食品包装材) としてその安い価格と優れた物性の面から好ましい材料であるが, 透明性と耐熱性に若干難点がある。一般に包装食品は包装後に加熱殺菌の工程が入る。すなわち包装された食品は一般にボイル殺菌又はレトルト殺菌される。特に後者の場合は加圧状態で 120~125°C で行なわれている。この温度域は融点の高い高密度ポリエチレンでさえ融点近傍の温度であるため, ポリエチレン単独では熱変形を起して使用は困難である。従って一般にはナイロン, ポリエステル, 配向ポリプロピレン等が使用されるが, 逆に融点が高いために包装物のヒートシール性が劣り, 中にはヒートシール不可能の物さえある。

これらの理由により包装材料としてはポリエチレンと種々のフィルムを積層複合化して使用しているのが現状である。

その他透明ポリエチレンは食品包装材料のみならず、容器、シート等としても新たな用途が考えられる。

ポリエチレンの透明化については1-2で述べた如く、既にいくつかの研究報告があり、透明性の向上する要因については種々の考え方が提案されてはいるが何れもまだ推論の域を出ていない。結晶性ポリマーでは球晶サイズも1つの要素として考えられる。事実透明性の優れている低密度ポリエチレンは高密度ポリエチレンよりも球晶サイズは小さいが、溶融急冷物においてさえ数ミクロン程度あり光の波長よりは大きいことよりこの球晶の大きさは決定的な要因とはなりえないであろう。また、1-2で述べた報告では透明ポリエチレンは結晶配向という結果が得られているがその因果関係は明らかにされていない。

このように透明性を向上させる因子は種々考えられるがその本質的な要素はまだ明らかにされておらず今後の課題となっている。結晶性ポリマーにおいては結晶状態と非晶状態の相関関係もあり試料内における密度変動、配向変動等を1つの光散乱要素として考えなければならぬであろう。<sup>9, 19)</sup>

また、本放射線照射法によるものでは照射物の延伸が必要になる。ポリマーの延伸法には1軸(2軸)延伸、ロール延伸等があるが、ポリエチレンについてはその分子間凝集エネルギーが小さいために2軸延伸は困難を極め、ロール延伸では薄いフィルムの製造が困難である。

本研究の遂行上この延伸技術の開発が不可欠であるが、この点に関してはある程度の見通しも得ているので別途検討することとする。

このように透明ポリエチレンの開発は包装材料としての応用面ばかりでなく、基礎的研究面および技術面において解明すべき点が数多く残されており今後の開発の意義は大きい。



## 2 実験方法

### 2-1 照射方法

放射線照射は最大電圧 2 MeV, 最大電流 6 mA (最大出力 12 kW) の Van de Graff 電子線加速器 (EBG) により, 1 MeV, 1 mA, 線量率  $1 \times 10^5$  r/sec で行なった。線量率は厚さ 1 mm のポリメチルメタアクリレート (PMMA) 板を用いて, 電子線照射前後の 290 m $\mu$  における紫外線吸光度の変化から求めた。<sup>23)</sup>

ポリエチレンシートは窒素雰囲気中で所定温度に加熱して照射した。しかし照射に伴ない試料の著るしい温度上昇が起る。なるべく断続照射を行なって温度上昇を防いだが照射試料温度の正確な制御と測定は困難であった。

### 2-2 ゲル分率

放射線照射を行なったポリエチレン試料についてゲル分率を測定し橋かけ度の目安とした。試料約 2 g をタンザク状に切り精秤して 100 メッシュのステンレス金網に入れ, キシレンで 24 時間煮沸 (137°C) してゾル分を抽出した。安定剤として phenyl- $\beta$ -naphthyl amine を 0.1 wt% 添加した。抽出終了後, 抽出残渣はアセトンで洗浄し, 次いで 110°C の乾燥器で 24 時間乾燥してゲル分率とした。

ゲル分率 ( $W_g$ ) は(1)式で求めた。

$$W_g (\%) = W/W_0 \times 100 \quad (1)$$

ここで  $W_0$  は抽出前の試料重量を,  $W$  は抽出後の残渣重量を示す。

この  $W_g$  と照射線量の関係及びゾル分  $S (= W_0 - W)$  について(2)式の Charlesby-Pinner プロット<sup>20)</sup>を適用しゲル化線量  $R_g$ , 橋かけ密度等を算出した。

$$S + \sqrt{S} = p/q + 1/q \cdot u \cdot R \quad (2)$$

ここで  $S$  : ゾル分率

$p$  : 橋かけ効率

$q$  : 切断効率

$R$  : 照射線量

### 2-3 圧延方法

放射線照射を行なった試料の圧延には回転ロールを用いた。ロール圧延は寺川製作所製 TEST ROLLMILL 308 VS-4 ロール圧延機を使用し, ロール回転数 15 rpm, ロール表面温度 60~120°C の条件で行なった。圧延比 (R. R. Rolling Ratio) は(3)式で求めた。1 回のロール通過で必要な圧延比が得られない時は, 延伸軸をそろえながら数回ロールを通過させた。

$$\text{圧延比 (R. R.)} = d/d_0 \quad (3)$$

ここで  $d_0$ ,  $d$  はそれぞれ圧延前後のシート厚さを示す。

## 2-4 ヘーズの測定

本実験においては透明性の目安としてヘーズ (Haze) 値 (曇価) を用いた。測定は ASTM D-1003-61 に準拠する日本精密光学製積分球式ヘーズメーターモデル SEP-H-S で行ない (4) 式でヘーズ値  $H$  を求めた。

$$H (\%) = T_d / T_t \times 100 \quad (4)$$

ここで  $T_t$  および  $T_d$  はそれぞれ試料の全光線透過率と拡散透過率を示す。尚、 $T_d$  の測定は積分球に付属している反射板の脱着により容易にできる。同一物質で  $T_t$  のほぼ等しいところでは  $H$  の減少はその試料の透明性の向上を意味する。

また、試料表面でのキズ等に起因する表面散乱の寄与を減少させるためにフタル酸ジメチル ( $n_D^{25} = 1.515$ ) の液体中で測定した。試料の厚さの異なるものについては補正を行ない全て  $500 \mu$  (0.5 mm) 当りの  $H$  で求めた。その試料厚みとヘーズ値の関係を図 1 に示す。

## 2-5 試料

用いたポリエチレン試料は日本オレフィン化学製 Sholex 6009M, Sholex 5551H である。これらの試料の基礎物性値を表 1 に示す。

各ポリエチレンペレットをブラベンダー社製のブラベンダープラスチックコーダー、モデル PL-V-151 により、 $160^\circ\text{C}$  でその回転トルクが一定になるまで混練した後、 $160^\circ\text{C}$ 、 $150 \text{ kg/cm}^2$  の条件でプレス成形し室温まで急冷したものを試料とした。

放射線橋かけ反応等の検討には分子量分布も考慮しなければならないが本実験においては全て試料は分別することなく未分別のまま使用した。また、ペレット中に含まれる抗酸化剤等も除去することなく使用した。

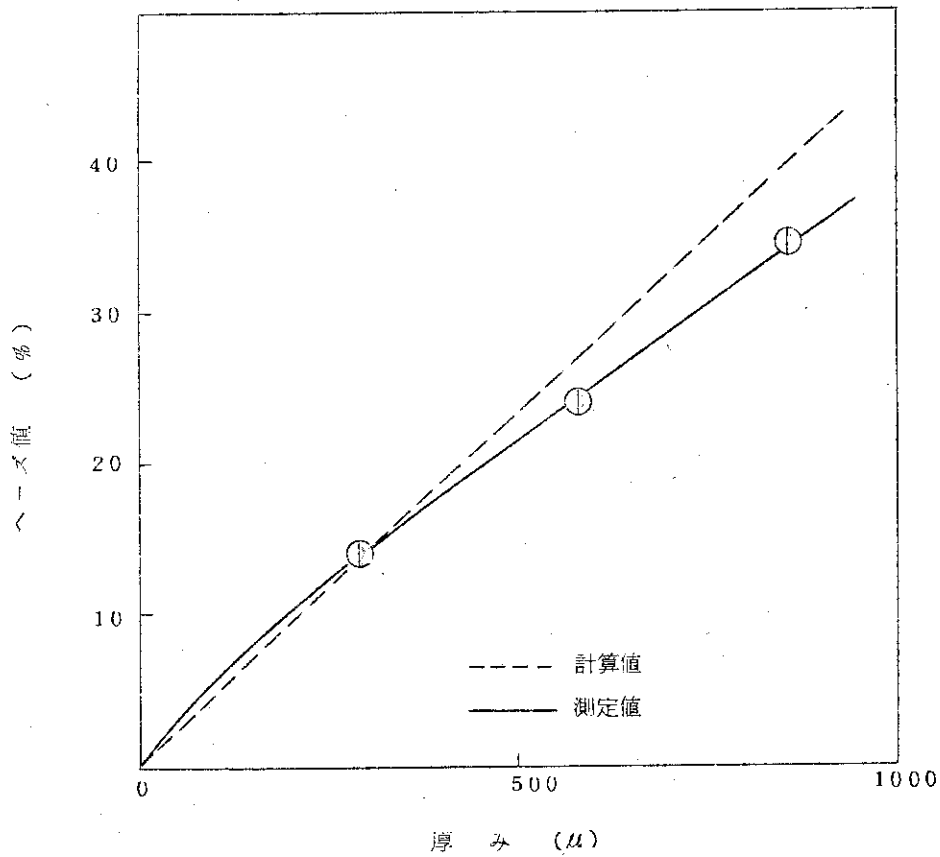


図1 サンプルの厚みとヘーズ値の関係

表1 ポリエチレン試料の物性値

試料	平均分子量	MI	メチル基濃度	二重結合量/1000 CH <sub>2</sub>		
	$\bar{M}_v$	(g/10分)	-CH <sub>3</sub> /1000 CH <sub>2</sub>	RR'=CH <sub>2</sub>	RCH=CH <sub>2</sub>	RCH=CHR'
Sholex6009 M	$5.5 \times 10^4$	0.74	~0	$9.8 \times 10^{-2}$	1.3	$3.0 \times 10^{-2}$
Sholex5551H	$11.9 \times 10^4$	0.03	~0	$3.3 \times 10^{-2}$	$5.3 \times 10^{-1}$	$8.8 \times 10^{-2}$

### 3 実験結果と考察

#### 3-1 ゲル分率

Sholex 6009Mおよび5551Hの試料について各照射温度における照射線量とゲル分率の関係を図2, 3に示す。照射温度の上昇は僅かのゲル分率の増加をもたらしている。照射温度の影響が小さいのは電子線照射により試料そのものの温度が上昇し、温度制御が充分でないという実験上の問題に原因していると考えられる。

これらの結果に対して Charlesby-Pinner プロットを行ない、それから求めたゲル化線量 $R_g$ と橋かけおよび切断のG値、その切片から求まる主鎖切断効率 $p$ と橋かけ効率 $q$ との比 $p/q$ について表2に示した。

Sholex 5551Hのゲル化線量 $R_g$ および $p/q$ 値は何れもSholex 6009Mのそれよりも小さい。これはSholex 5551Hの平均分子量がSholex 6009Mのそれよりも大きいことに起因する。

#### 3-2 放射線照射による熔融粘度指数の変化

ポリマーの熔融流動特性を示すもののうちに熔融粘度指数(メルトインデックス, MI)がある。この指数は周知の如くポリマーの分子量, 分子量分布, 分子構造等により著るしく変化し, ポリマーの一般的な物性とも密接に関係している。

放射線照射により分子切断と共に分子内又は分子間に橋かけ構造が導入されるとそのMIは変化する。Sholex 6009MとSholex 5551Hについて照射線量とMIの関係を図4に示す。照射線量の増加はMIの著しい減少をもたらす熔融流動性は低下する。Sholex 6009Mではゲル化線量以下の1 Mr 照射でMIが減少することより, すでに分子構造の変化が出現することを示す。これは主として分子内橋かけにもとずくものであろう。3 Mrのゲル化線量付近ではさらにその減少は著るしくなり標準荷重(2.16 kg)でMIは $1/10$ 以下となる。図4に示すようにSholex 6009Mでは10倍荷重(21.6 kg)の場合のMI(HLMI)の対数は照射線量に対し直線的に減少するが, Sholex 5551Hの試料ではその様子は異なる。

HLMIと標準荷重MIとの比(Flow Ratio)は非ニュートン性を示すパラメーターとなり<sup>21)</sup>, この比が大きいほど非ニュートン性は大きい。

$$\text{Flow Ratio (F R)} = \frac{\text{HLMI}_{(21.6\text{kg})}}{\text{MI}_{(2.16\text{kg})}} \quad (5)$$

Sholex 6009Mについて(5)式より求めたFRを同じく図4に示す。照射線量の増加につれてFRは大きくなり非ニュートン性は大きくなる。この非ニュートン性は一般に分子量が大きいほど, 分子量分布が広がるほど大きくなる。しかしながら, この非ニュートン性を大きくするには, その分子量分布を広くする他に低分子量物の存在が必要であるという報告もあり, 結局, 低分子量物, 高分子量物の両方が必要であると<sup>22)</sup>考えられる。従って, Sholex 6009Mについて照射線量の増加と共に非ニュートン性が大きくなることは, 放射線橋かけによる分子量分布の変化と高分子量物の生成の他に放射線による分子切断も起って, 低分子量物も生成していることを示唆していると考えられる。

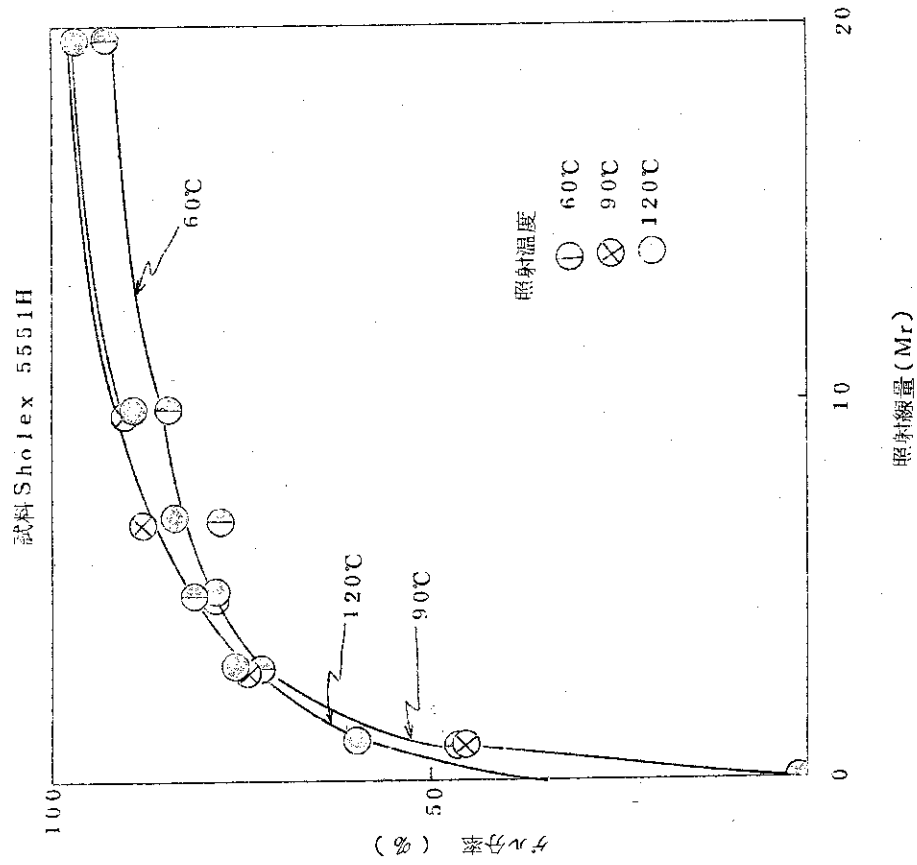


図3 照射温度を変えた時の照射線量とゲル分率の関係

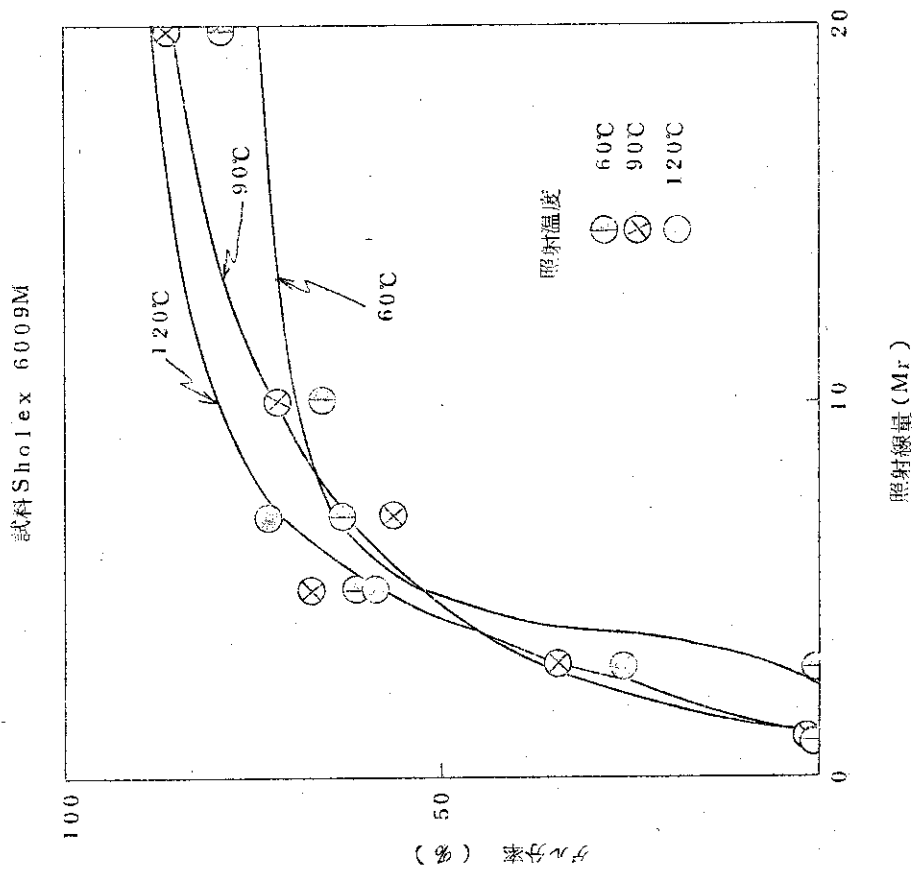


図2 照射温度を変えた時の照射線量とゲル分率の関係

表2 各ポリエチレンの橋かけにおよぼす照射温度の効果

試料	照射温度(°C)	Rg (Mr)	p/q	G値(橋かけ)	G値(切断)
Sholex6009M	60	2.8	0.12	1.65	0.40
	80	2.6	0.35	1.99	1.37
	100	2.3	0.23	2.64	1.44
Sholex5551H	60	0.05	0.18	1.13	0.40
	90	0.05	0.12	1.27	0.30
	120	0.04	0.06	0.92	0.11

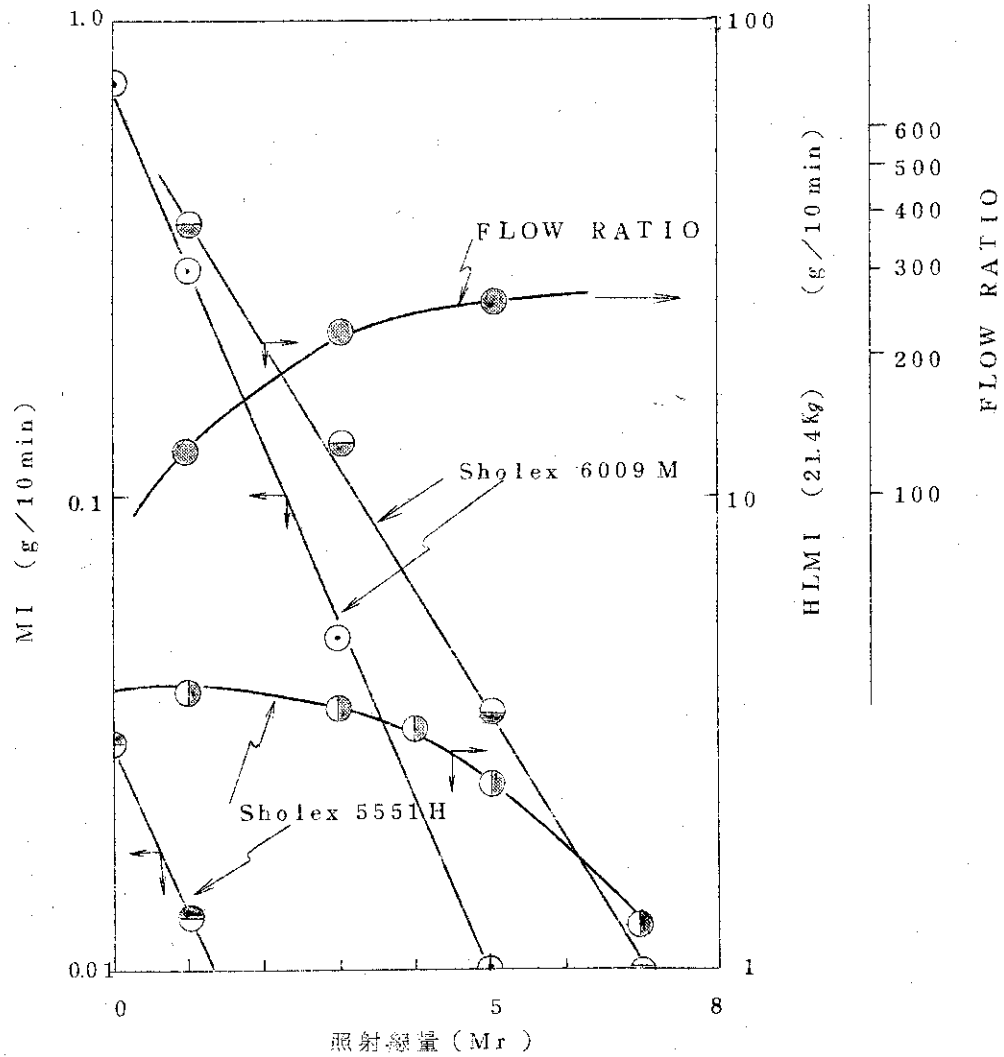


図4 照射線量とMIの関係

### 3-3 ロール圧延と透明性

放射線照射を行ない橋かけ構造を導入したポリエチレンについて、2-3で述べた方法により種々のロール温度でロール圧延を行ないヘーズ値を測定して透明性を比較した。

Sholex 6009MおよびSholex 5551Hについて各ロール温度で可能な限りロール圧延を行なった後の平均到達厚みとロール温度の関係を図5, 6に示す。この図で明らかな如くロール温度が増加すると圧延比は大きくなり薄いシートが得られる。また、照射温度の変化は各ロール温度において到達厚みに影響を与えない。一方、ロール温度をポリマーの融点近傍まで上昇させるとポリマーは橋かけ構造の存在により逆に弾性を帯びて圧延できなくなる。

これらのロール圧延試料についてのヘーズ値をそれぞれについて同じく図5, 6に示す。ロール温度の上昇と共に到達平均厚みに対応してヘーズ値は減少して透明性は向上する。ここで厚みの異なるものについては図1の補正曲線により500 $\mu$  (0.5 mm) 当りのヘーズ値に換算して求めたものである。

電子線照射温度と照射線量の影響については全てゲル分率で整理される。図7, 8にヘーズ値との関係を示す。ゲル分率が50%以下の範囲ではSholex 6009MおよびSholex 5551Hの何れでもヘーズ値は殆ど変化せず、ゲル分率が50%を超えると徐々にゲル分率の増加と共にヘーズ値は増加し透明性は低下してくる。これは主として、ゲル分率の増加による橋かけ点の増加により分子間が著るしく束縛され、それがロール圧延による機械的変形に際して分子切断等の破壊を生じてマイクロボイドの発生を促してヘーズが増加するためと考えられる。

ゲル分率50%以下の範囲では放射線照射効果と透明性の関係は顕著に見出されないが、次節で述べるように熱処理によるヘーズ値の変化に対してはその効果が見出される。

### 3-4 熱処理による透明性の変化

ロール圧延されたポリマーは試料内部に機械的変形による残留応力が存在し、それは熱処理により緩和して透明性に影響を与えることが考えられる。また、厚みも変化する。従って、ここではこれらについての検討を行なった。尚、厚みの変化については次の(6)式で定義した。

$$\text{厚み増加率} = d/d_0 - 1 \quad (6)$$

ここで、 $d_0$ ,  $d$ は熱処理前後のそれぞれの厚さを示す。

Sholex 6009MとSholex 5551Hについて照射、圧延後120 $^{\circ}$ Cで2時間熱処理を行なってそのヘーズ値の変化を求めた。それを図9, 10に示す。この図から明らかな如くSholex 6009Mについてはゲル分率が約5~20%くらいの範囲で熱処理前後におけるヘーズ値の変化が最少を示し、その範囲はロール圧延温度の増加と共に広がってくる。Sholex 5551Hについても同様であるがそのゲル分率の範囲は前者とは異なり約30~60%付近である。

放射線未照射物については熱処理による影響は著るしく、何れの試料においても10数%のヘーズ値の増加をもたらしている。

図11, 12に(6)式により求めた熱処理前後の厚み増加率とロール圧延温度の関係を示した。

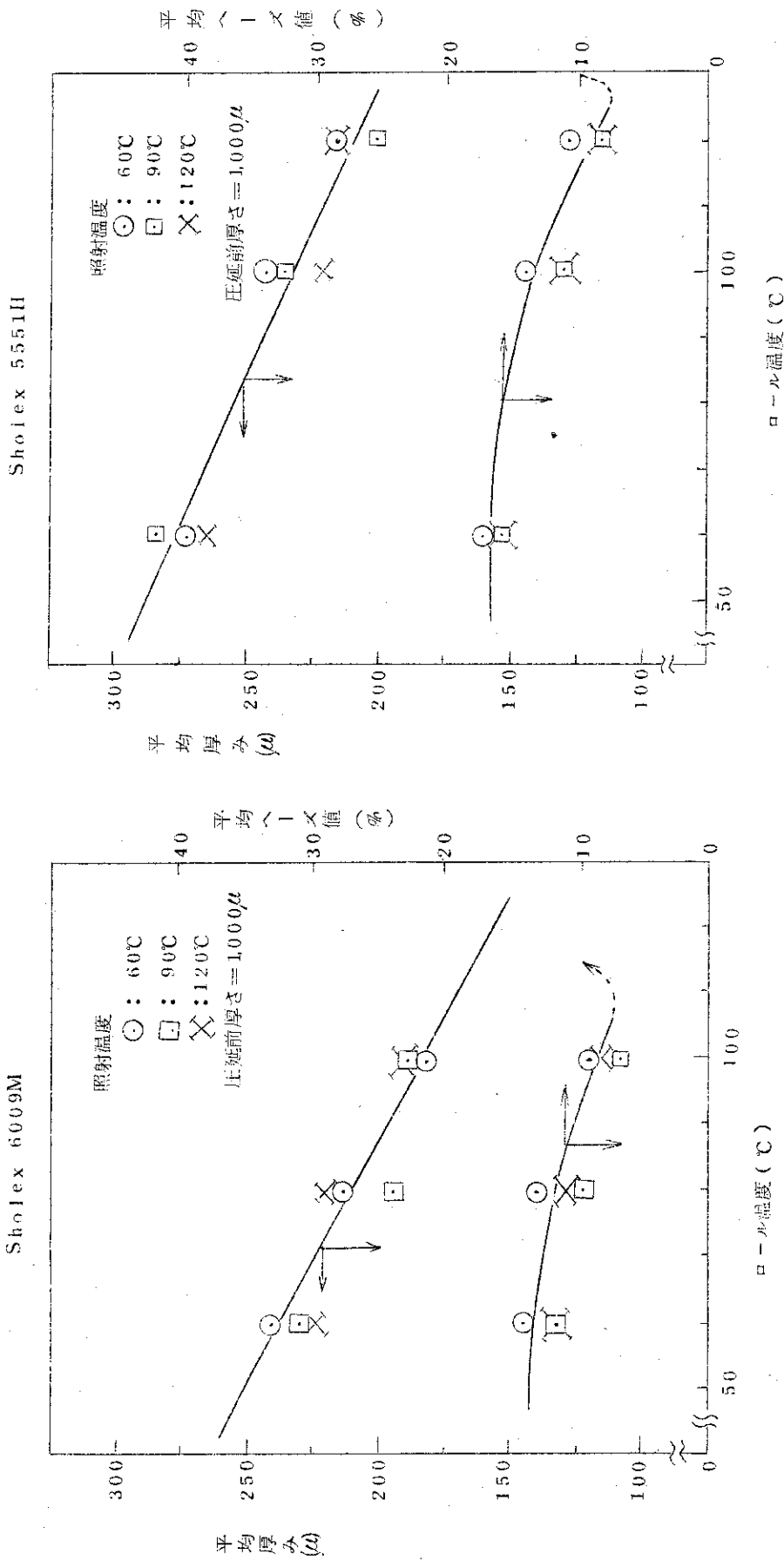


図5 Sholex 6009M についての  
ロール庄延温度と平均厚みの関係

図6 Sholex 5551H についての  
ロール庄延温度と平均厚みの関係



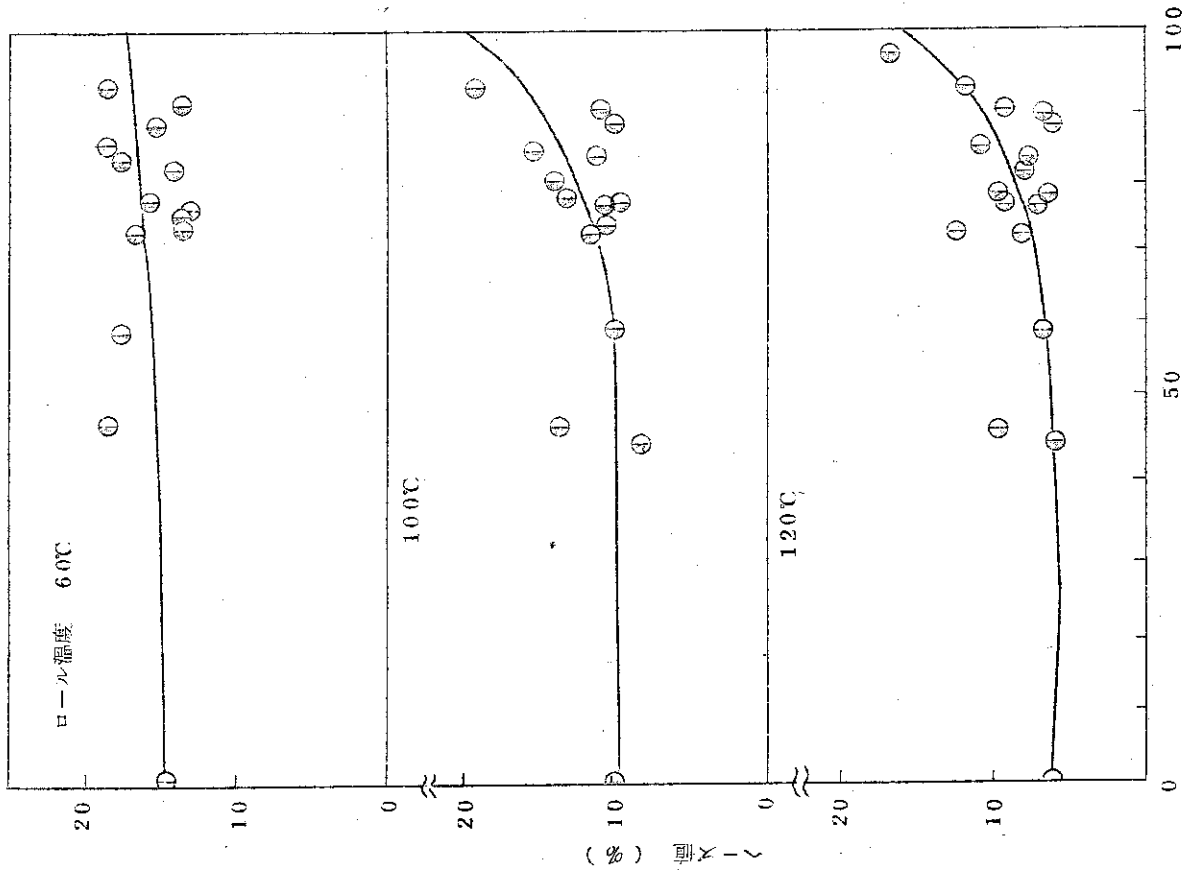


図8 ゲル分率とヘーズ値の関係  
(Sholex 5551H)

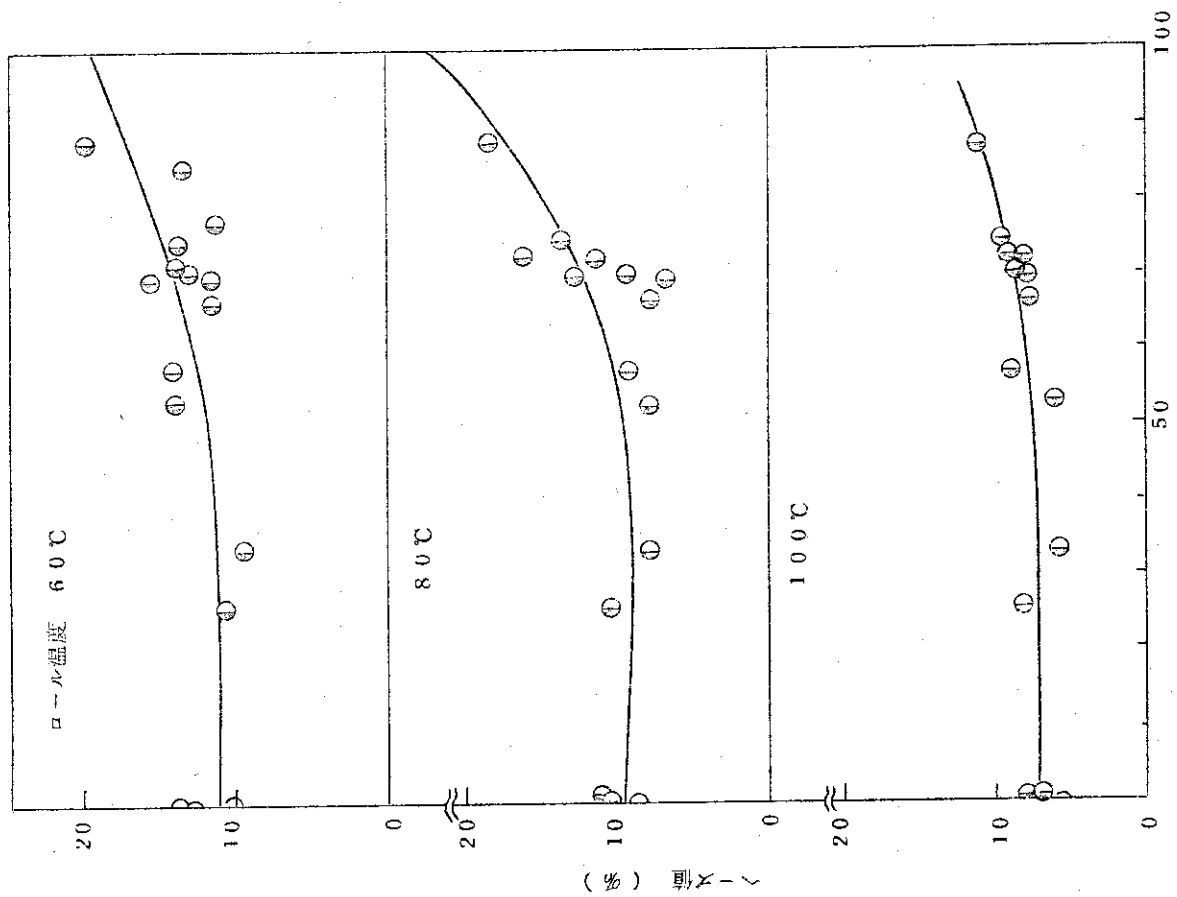


図7 ゲル分率とヘーズ値の関係  
(Sholex 6009M)

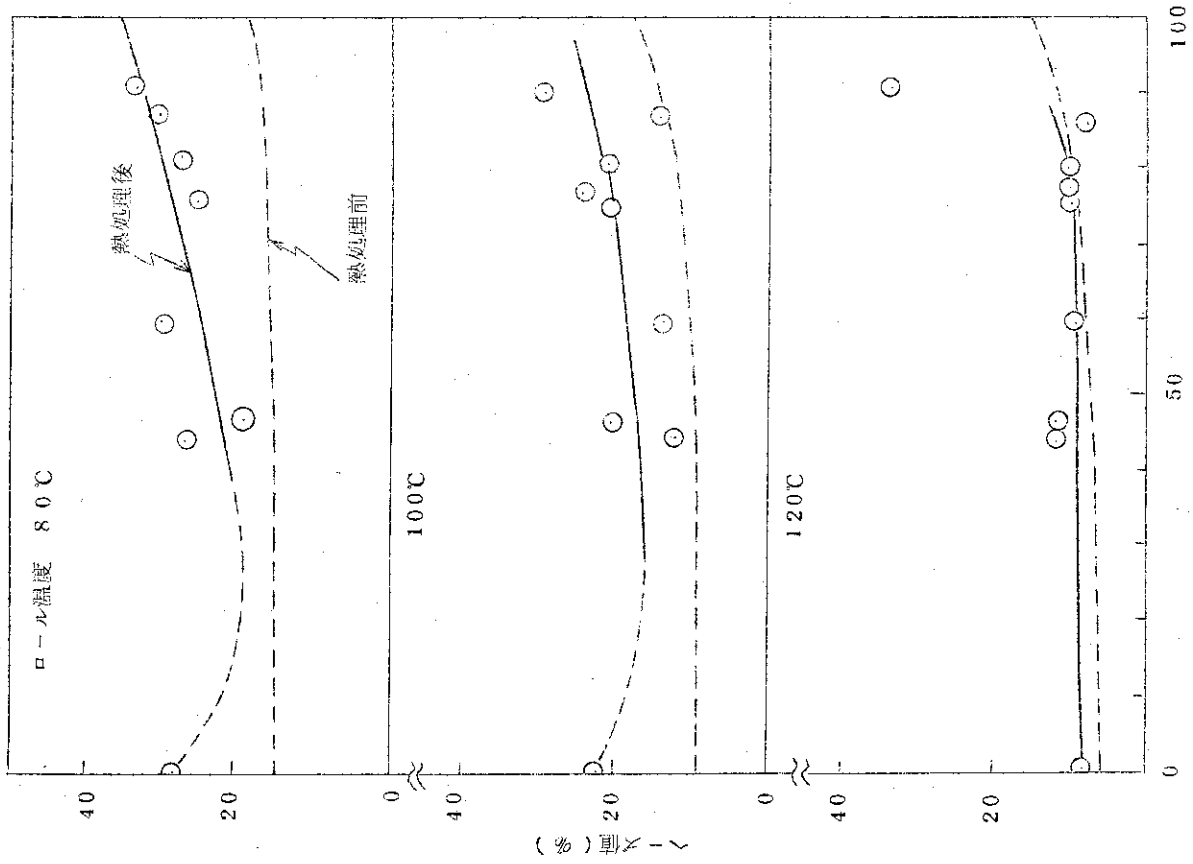


図10 ゲル分率と熱処理後のへーヌ値の関係 (Sholex 5551H)

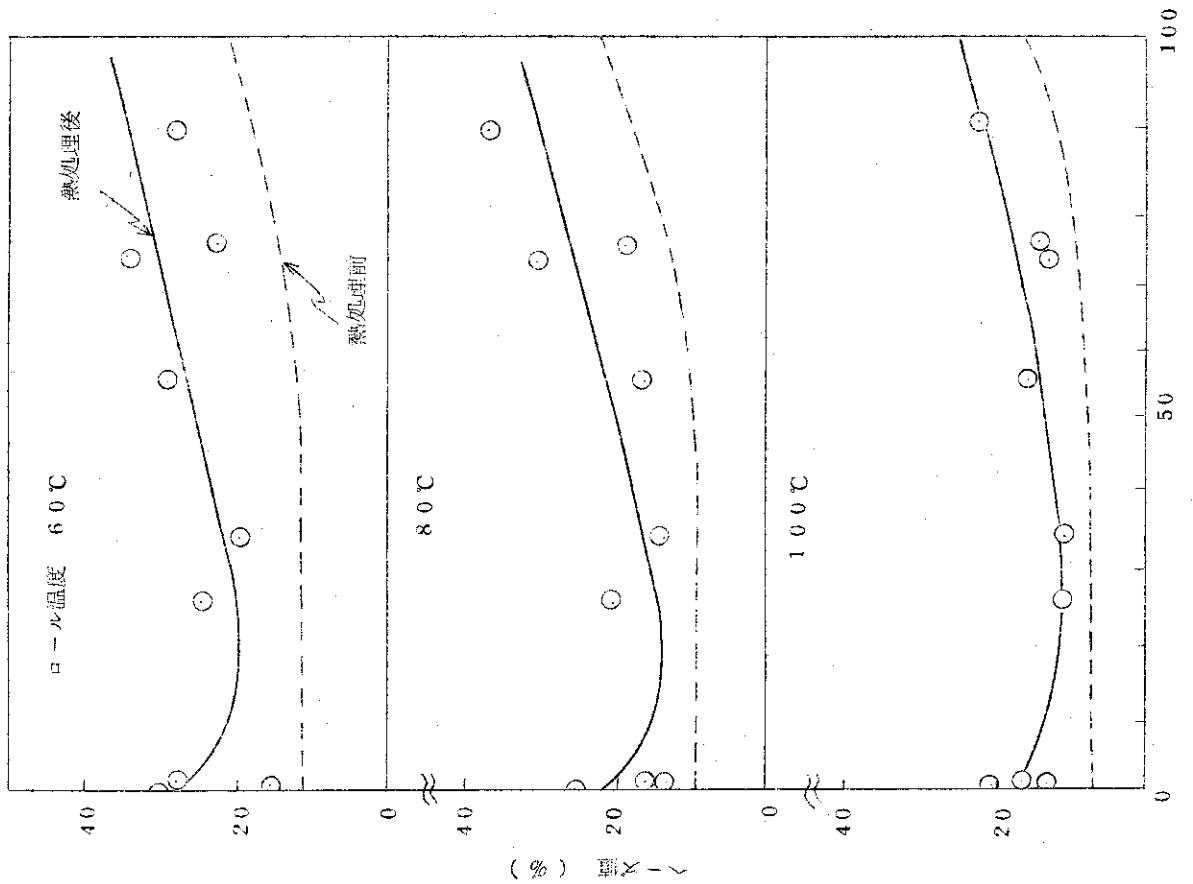


図9 ゲル分率と熱処理後のへーヌ値の関係 (Sholex 6009M)

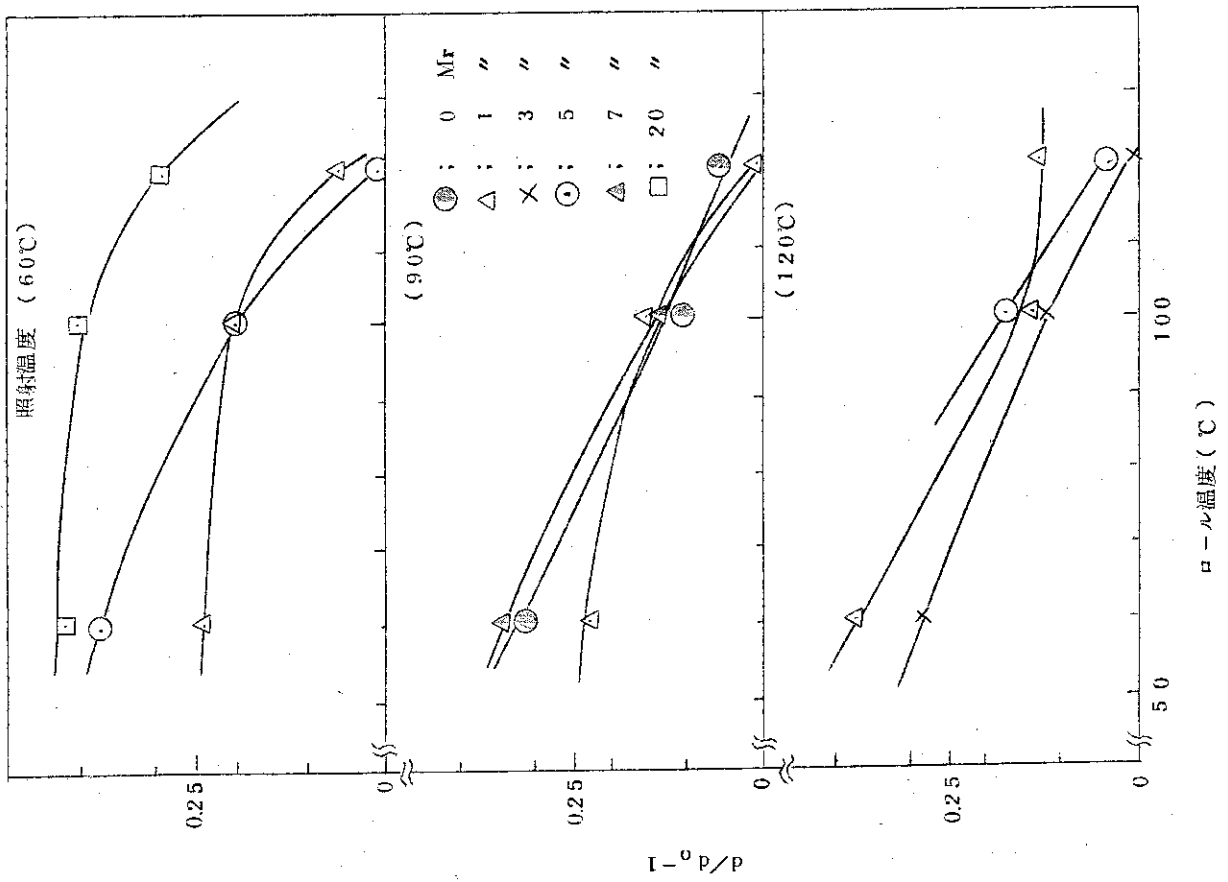


図12 シャーレックス5551Hの厚み増加率とロール温度の関係

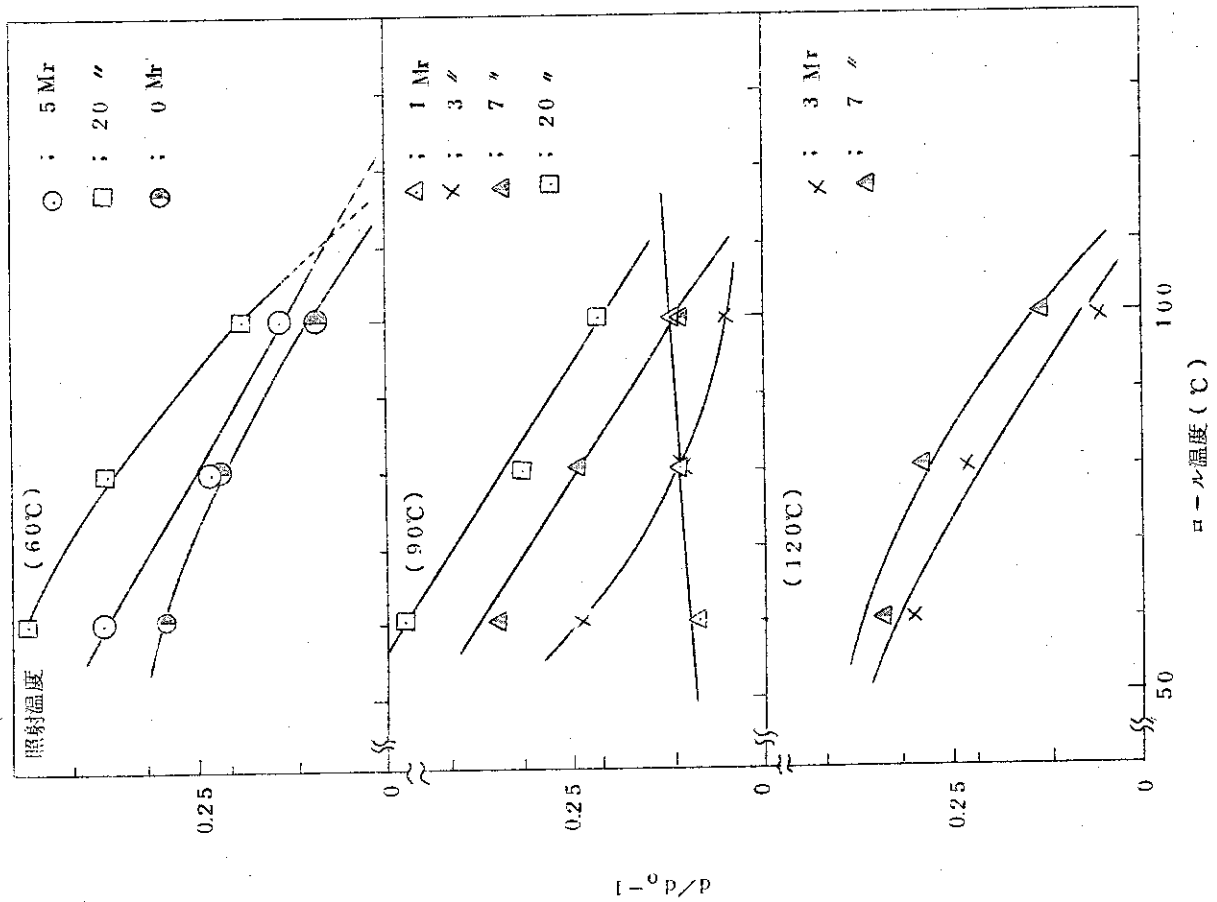


図11 シャーレックス6009Mの厚み増加率とロール温度の関係

この図で明らかな如く熱処理により厚みは増加するが、圧延温度の上昇と共に厚み増加率は減少し熱に対する安定性が増加する。一方、熱処理によるヘーズの変化と対応して、放射線未照射物と50%以上のゲル分率を有するものについては同様に厚み増加率は大きい。これらの事実は何れも橋かけ反応による分子構造、分子量分布等との変化と圧延後の残留内部応力の緩和現象との関係にもとづくものと考えられるが詳細については明らかでない。

一方、照射ポリエチレンについてロール圧延前の溶融急冷処理によって透明性はさらに向上することが明らかとなった。即ち、Sholex 6009M, Shoiex 5551 Hの試料を照射後140°Cで完全融解し、次いで15°Cの水中で急冷したものについてそれぞれ100, 120°Cでロール圧延を行なった。そのヘーズ値を図13, 14に示す。この図から明らかな如く溶融急冷処理を加えることによって数%のヘーズ値の減少が見出される。また照射線量を変化させても急冷効果は変わらないことから橋かけ構造の増加は溶融急冷効果に参与してないと推定される。

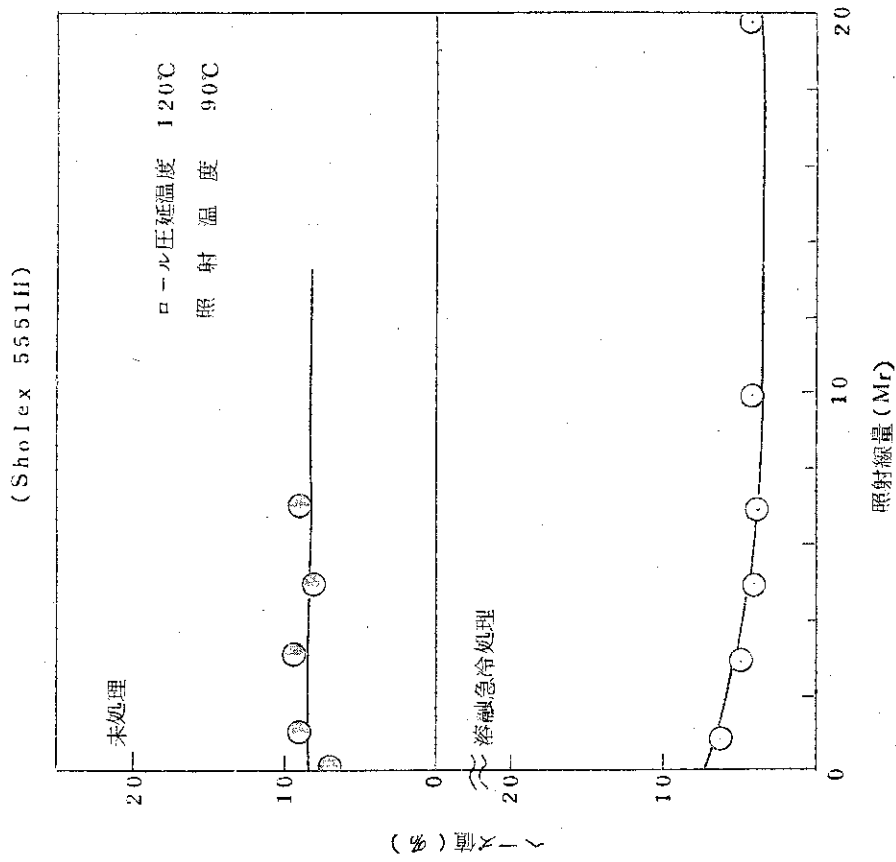


図 14 へーズ値に対する熔融急冷処理効果

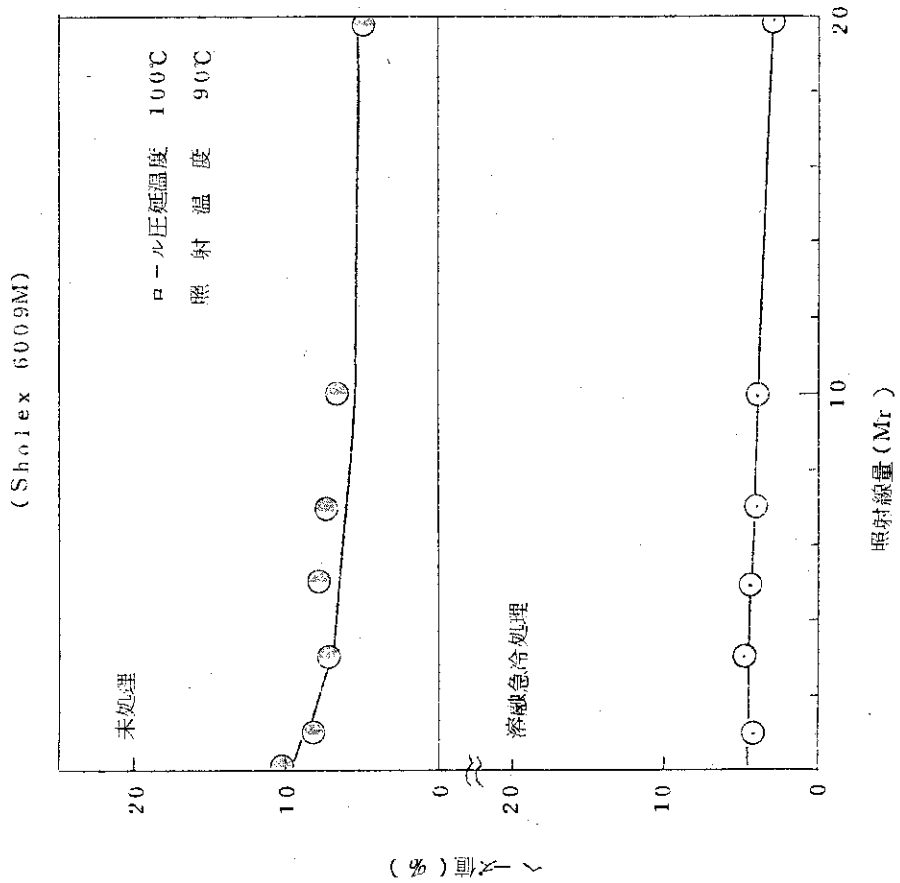


図 13 へーズ値に対する熔融急冷処理効果

## 4 橋かけ圧延ポリエチレンの構造と物性

ポリエチレン試料を放射線照射後ロール圧延を行なうとヘーズは減少し透明性が向上することが明らかとなったが、その透明化機構についてはまだ十分に解明されていない。一般に結晶性ポリマーにおける透明性に関する因子としては球晶および微結晶サイズ、ポリマー内における密度分布と密度差、マイクロポイド、分子配向、非晶状態等種々考えられる。これらは直接的には透明性とは関与していないとも考えられるが、結果的には種々の因子が相互に関連して高分子材料の透明性を定めるものと考えられる。本章においては、これらを解明する手掛りとして、橋かけ圧延ポリエチレンについて若干の構造と物性について検討を行なった。

### 4-1 橋かけ圧延ポリエチレンの密度

橋かけ圧延ポリエチレンの密度を水-メタノール系の密度勾配管により浮沈法で測定した。測定温度は25℃である。また試料投入後2時間の値をもって密度とした。表3にロール圧延前後の各試料の密度の値を示した。

表3 ロール圧延温度と密度の関係

試料	ロール温度(℃)	密度 (g/cc)				
		0 Mr	1 Mr	3 Mr	7 Mr	20 Mr
Sholex 6009M	未圧延	0.951	0.951	0.952	0.949	0.951
	圧延 60	0.945	0.947	0.945	0.944	0.941
	80	0.947	0.949	0.946	0.944	0.939
	100	0.952	0.951	—	0.947	0.943
Sholex 5551 H	未圧延	0.946	0.946	0.946	0.945	0.943
	圧延 60	0.940	0.941	0.940	0.939	0.937
	100	0.945	0.944	0.944	0.943	—
	120	0.958	0.950	0.947	0.948	—

照射のみでロール圧延処理を加えていないものではその密度は殆んど変化しない。一方、ロール圧延処理を加えるとその密度は変化してくる。図15, 16に照射線量と密度の関係を示す。

1 Mrの照射で極大を示すものもあるが漸次照射線量の増大と共にその密度は減少していく。一方、ロール圧延温度が上昇すると密度は増加する。このことは放射線照射により生じた分子構造、結晶欠陥等の変化がロール圧延により著るしくなることおよび圧延温度により到達厚みが異なって圧延比が変わって結晶破壊の程度が違うことなどが考えられるが明らかでない。

照射圧延試料を熱処理するとその厚みが増加することは3-4で述べたが、この熱処理により試料密度も変化することが当然考えられる。図17, 18は前述の如く120℃で2時間熱処理したものについての熱処理前後の密度変化量  $\Delta d$  を照射線量に対してプロットしたものである。この図から明らかな如く熱処理により密度は増加する。またその増加量はロール圧延温度が低い方が大きい。未照射物と照射線量の大きな試料について特にその密度変化が著るしい。これらは図11, 12の厚み変化量と対応するものであり、圧延により生じた内部残留応力の緩和にもとづくものと考えられる。

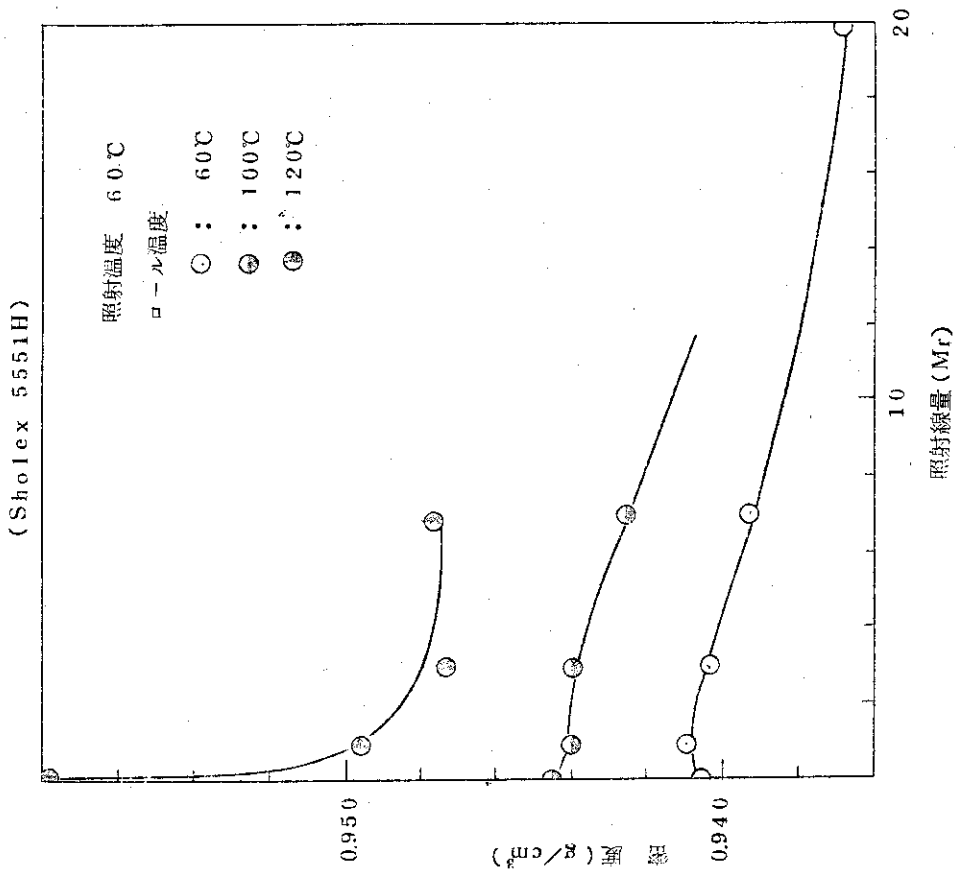


図 16 ロール圧延物の照射線量と密度の関係

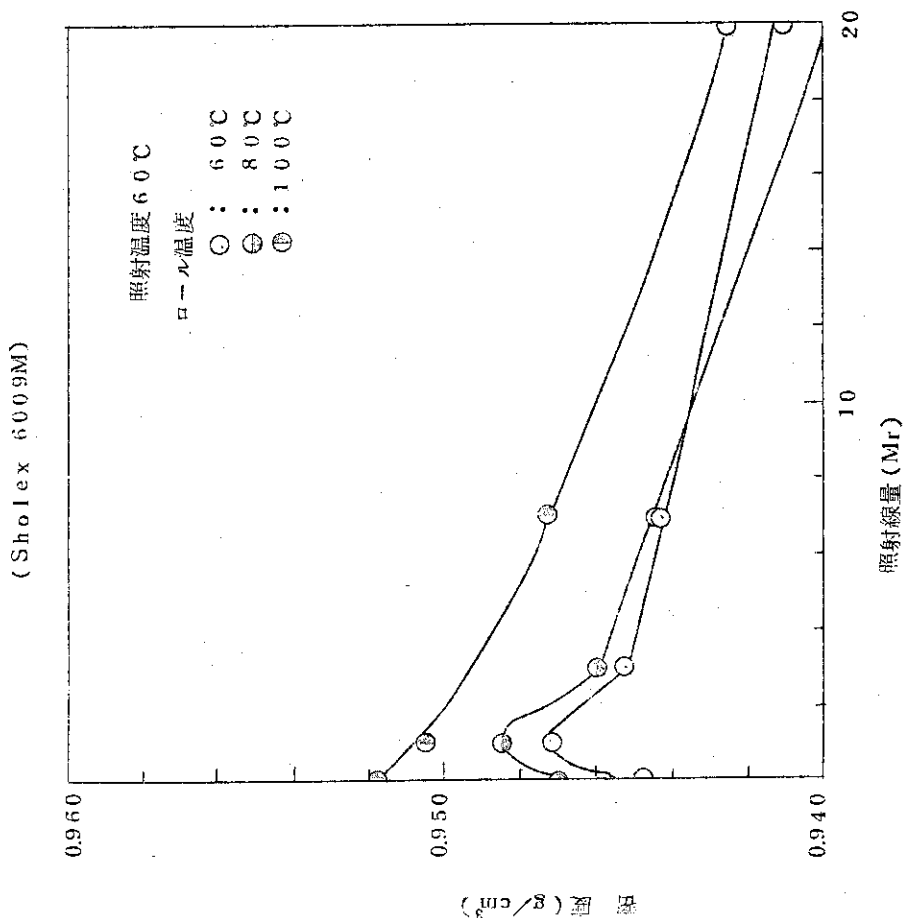


図 15 ロール圧延物の照射線量と密度の関係

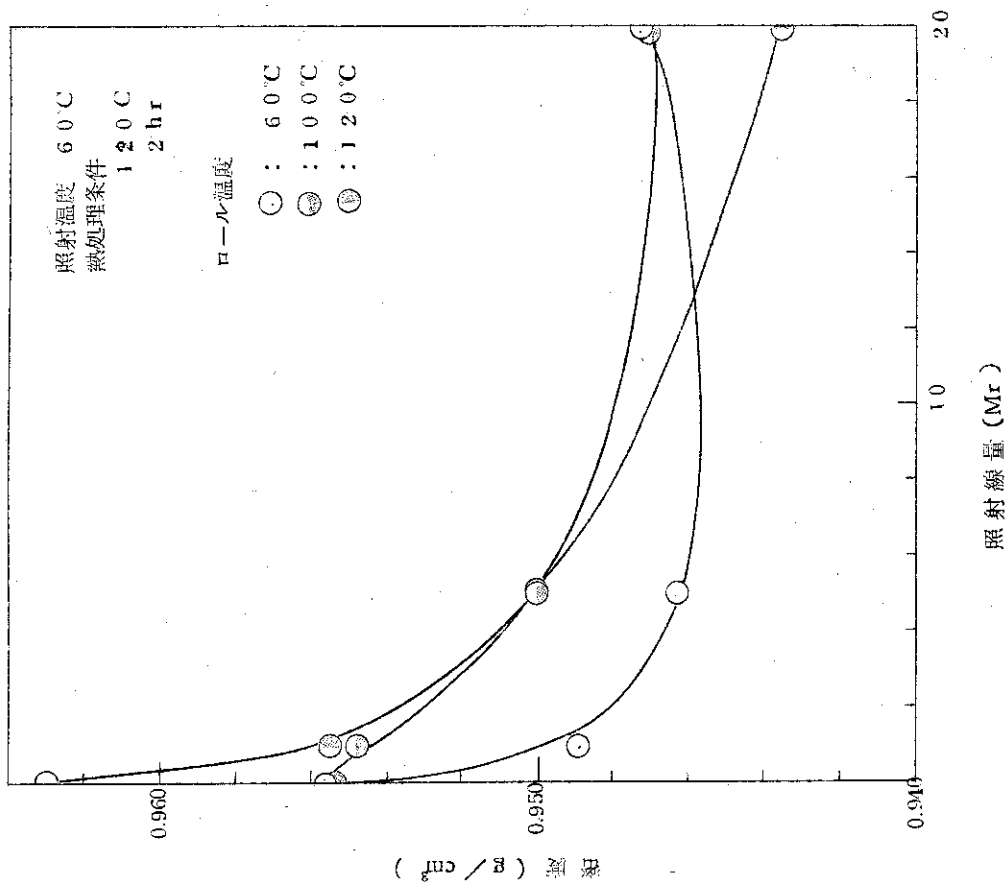


図17 熱処理物の照射線量と密度の関係  
(Sholex 6009M)

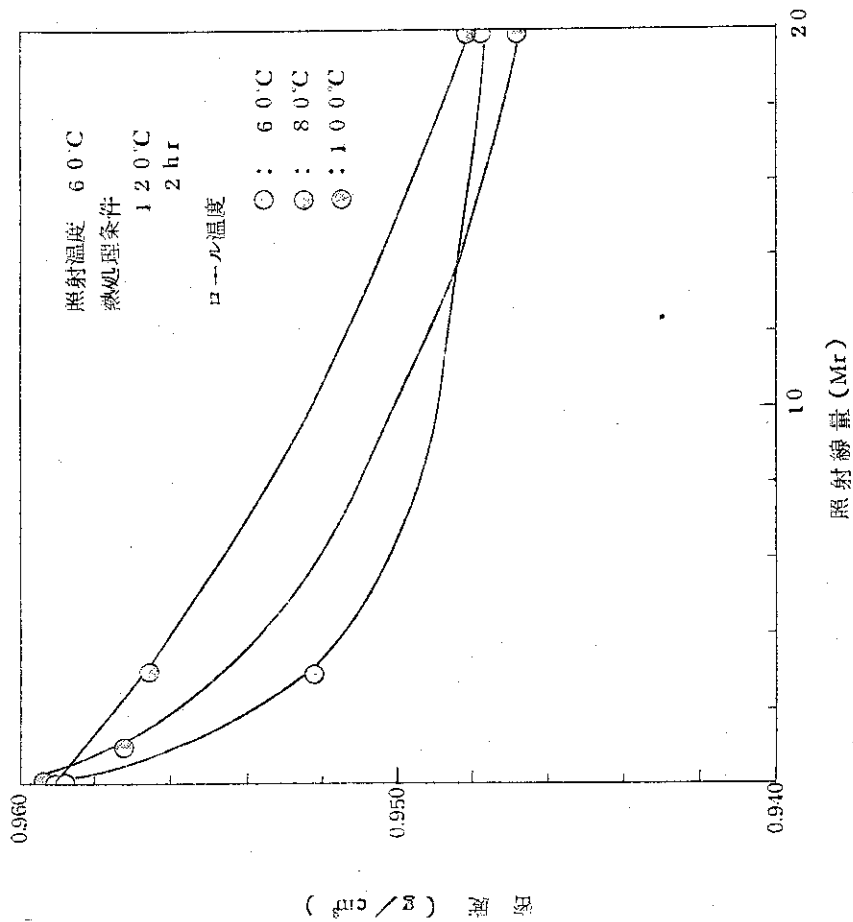


図18 熱処理物の照射線量と密度の関係  
(Sholex 5551H)



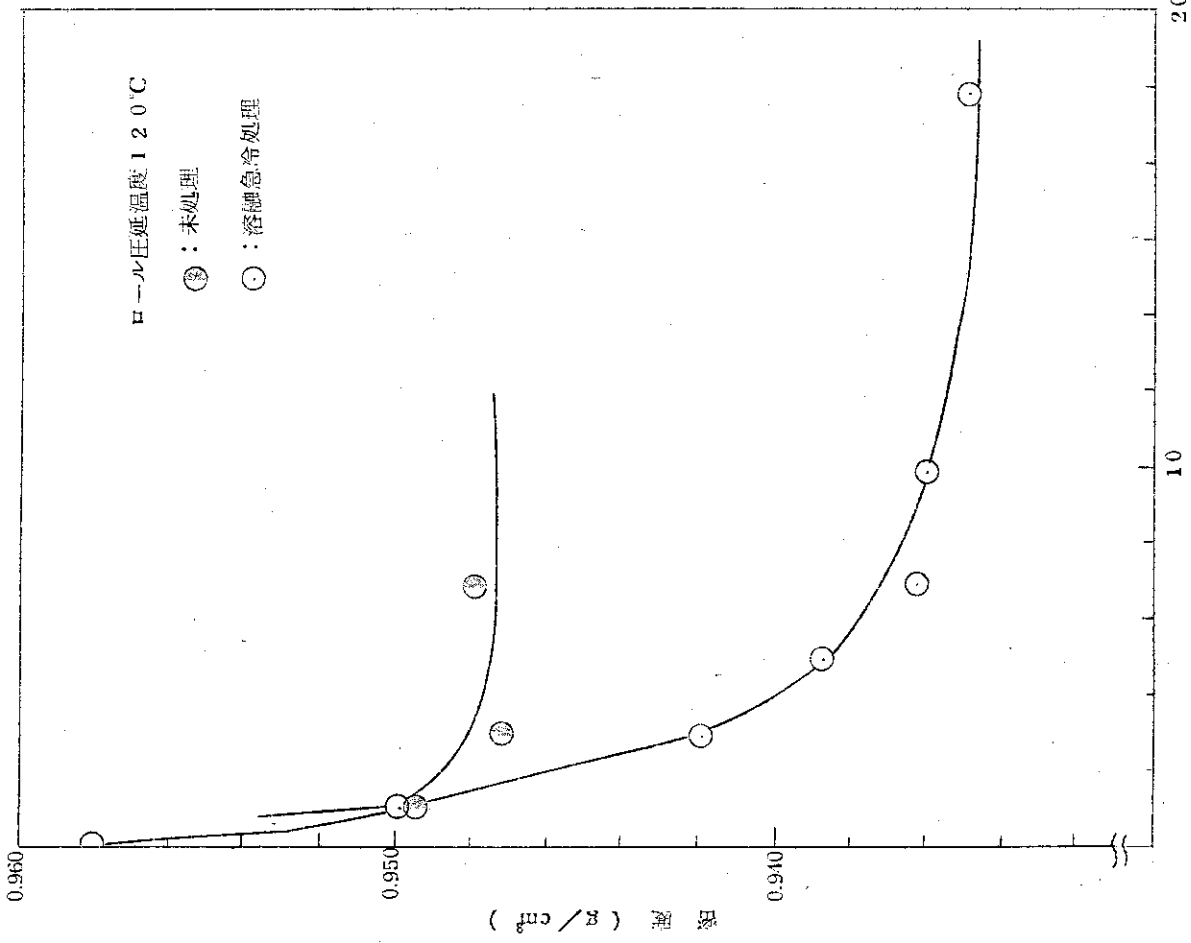


図 19 溶融急冷, ロール圧延物の照射線量と密度  
(Sholex 6009M)

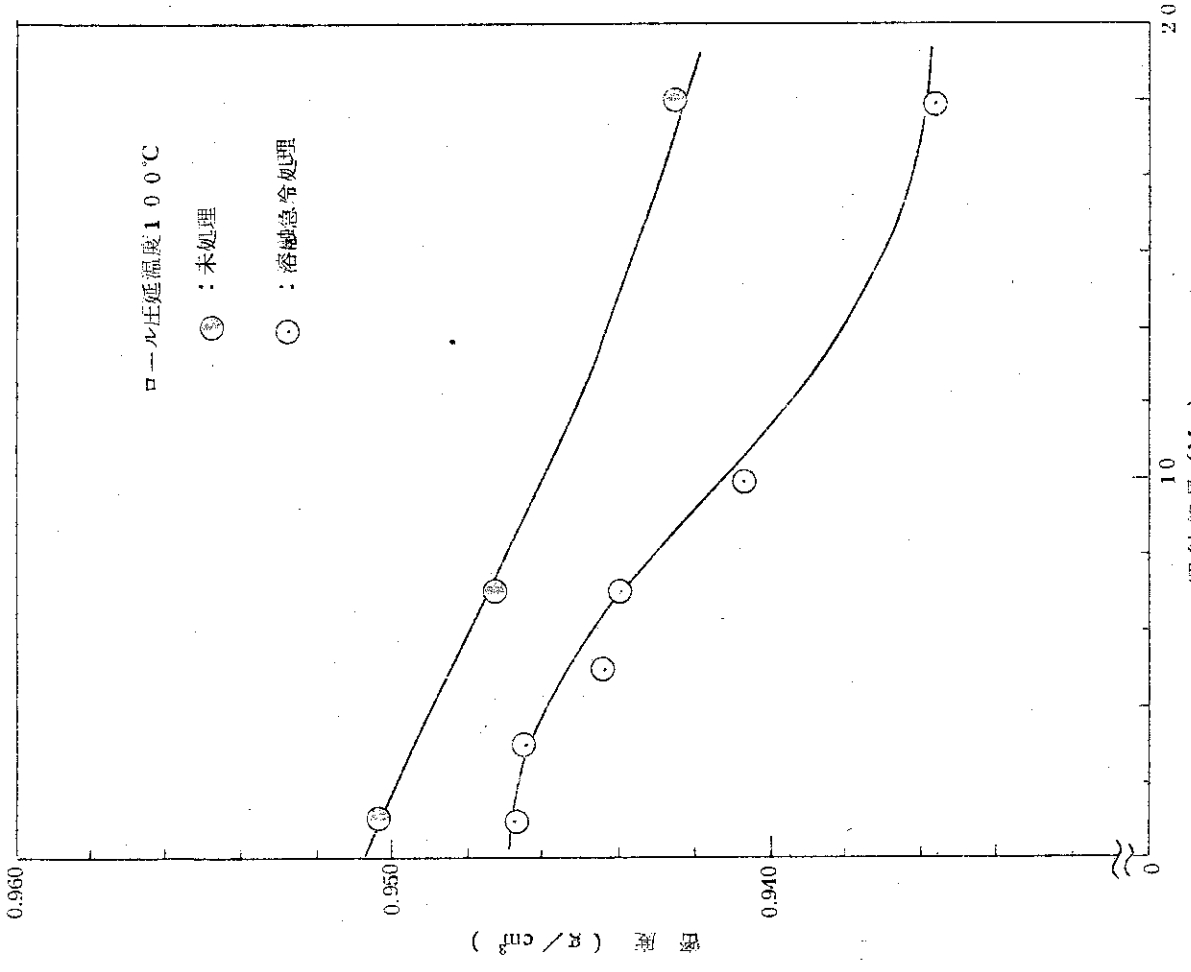


図 20 溶融急冷, ロール圧延物の照射線量と密度  
(Sholex 5551H)

一方、熔融急冷処理によりそのヘーズは減少し透明性は向上することは図13, 14で述べたがその密度も同様に低下している。それを図19, 20に示す。これは橋かけポリエチレンの急冷処理で発生した微細構造が透明性に関与する因子、例えば結晶の配向状態、非晶領域の状態等になんらかの影響を与えているためと考えられる。

#### 4-2 熱融解挙動

橋かけ圧延ポリエチレンの熱測定を示差走査熱量計(DSC)により行ないその熱融解挙動を検討した。測定はPerkin Elmer社製のDSC1B型を用い昇温降温速度 $16^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の条件で行なった。試料量は約4mgでほぼ一定とした。融解に伴う吸熱曲線の頂点、終了点および結晶化に伴う発熱曲線の頂点をそれぞれ $T_p$ ,  $T_E$ ,  $T_c$ とした。標準物質として安息香酸を使用した。

Sholex 6009MおよびSholex 5551Hを $60^{\circ}\text{C}$ で照射したものをそれぞれ $100^{\circ}\text{C}$ ,  $120^{\circ}\text{C}$ でロール圧延したものについてのDSC吸熱曲線を図21, 22に示す。照射線量の増加と共に吸熱曲線のピーク温度 $T_p$ は低温側へ移動し同時にその高さは減少してその幅も広くなる。これは放射線照射およびロール圧延による結晶域の欠陥の増加、結晶破壊、結晶歪と結晶サイズの分布の乱れ等によるものである。 $T_p$ ,  $T_E$ ,  $T_c$ と照射線量との関係を図23, 24に示した。この図に示した如く $T_p$ ,  $T_c$ は何れも照射線量の増加と共に減少している。 $T_E$ は殆んど変化しない。

#### 4-3 広角X線回折による配向状態

透明性の向上したポリエチレンはその微細な結晶組織および配向状態に特徴あることは1-2で述べた。北丸らは橋かけポリエチレンの熔融状態での圧延比の増加に伴ない長周期は増加し2軸配向が著るしくなることを報告している。<sup>13, 14)</sup>

そこで放射線橋かけポリエチレンのロール圧延物の配向状態を広角X線回折により検討した。すなわちSholex 6009Mを窒素雰囲気中で3 Mr 室温照射した後にロール温度 $100^{\circ}\text{C}$ でロール圧延したものについて、理学電機製の回転対陰極型Ru 3型X線発生装置によりラウエカメラで回折パターンを測定した。試料厚さは $250\mu$ で一定とし、圧延比を $1/2$ ,  $1/4$ ,  $1/6$ ,  $1/8$ のものを用いた。X線入射方向がロール試料面に垂直なものをTH, 平行なものをED, ロール方向に平行なものをENと記号し図25に示す。

各圧延比におけるそれぞれ3方向からのX線回折写真を図26~29に示す。TH回折図では圧延比に無関係で(200)反射が出現せず(110)反射が顕著であるのに対し、ED回折図では(200), (110)反射がともに出現している。このことは $a^*$ 軸は $c^*$ 軸のまわりに制限をうけた分布をとり厚さ方向にはほぼ一致することを示す。また、TH回折図より(110)のひろがり角 $\psi$ と圧延比の関係を図30に示す。圧延比の増加は $\psi$ の減少をもたらし、試料面と平行な面中における $c^*$ 軸の分布が減少してより完全な $c^*$ 軸配向が生じてくることを示している。

ED回折図では低圧延比で(200)反射は4点干渉を示すが圧延比 $1/6$ でそれは赤道上的の2点干渉に変化する。これは $c^*$ 軸がロール圧延にともなって配向していくことを示している。また $c^*$ 軸は試料厚み方向に分布をもっておりこれは2本の圧延ロールの回転数等に若干の相違があることに起因すると考えられる。

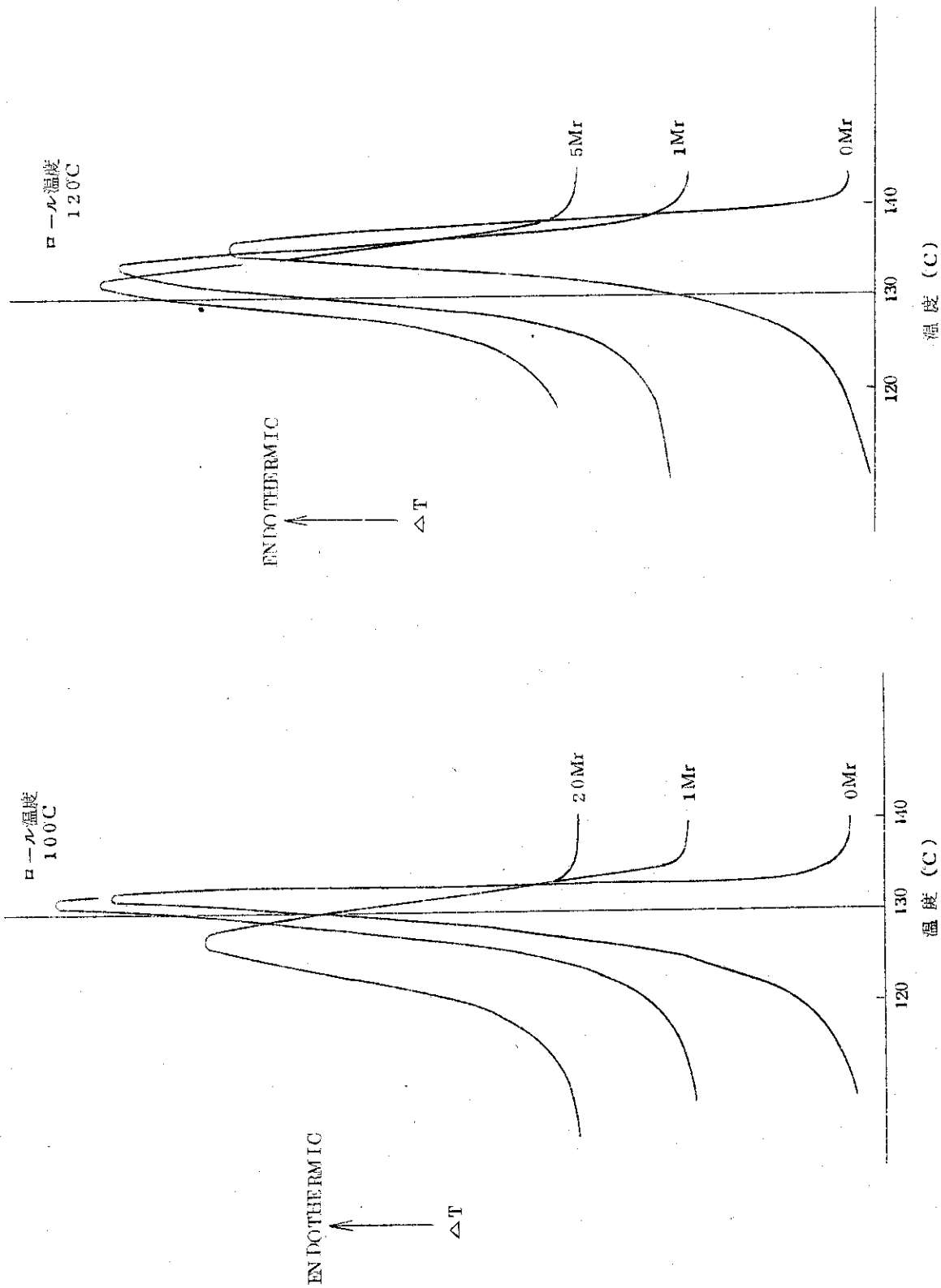


図 21 DSC 吸熱曲線  
(Sholex 6009M)

図 22 DSC 吸熱曲線  
(Sholex 5551H)

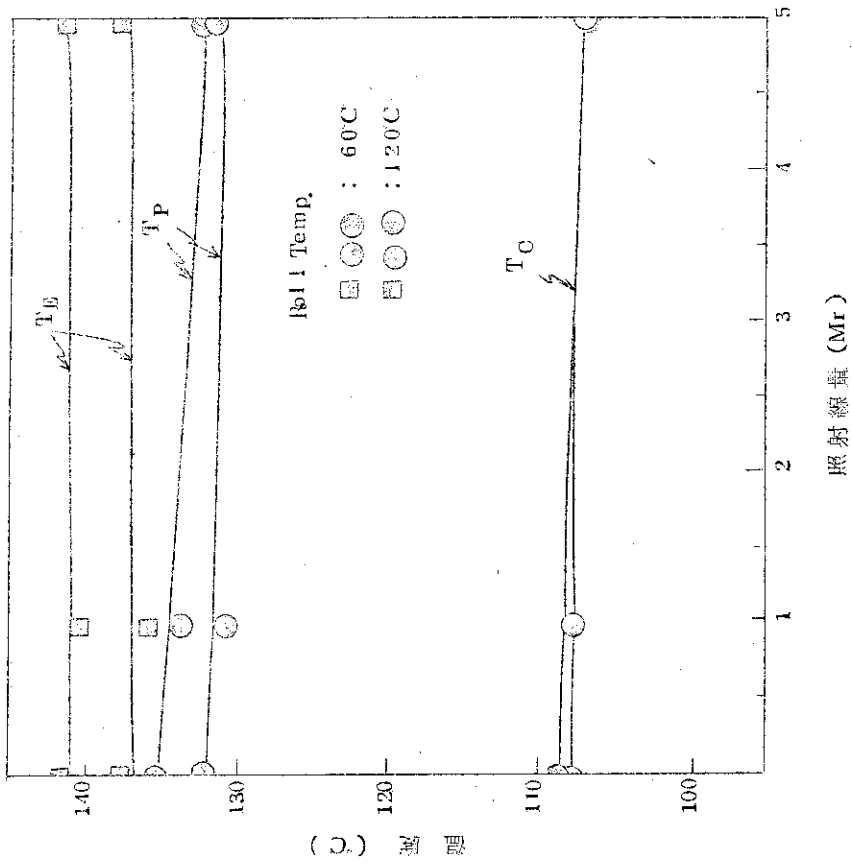


図23 照射線量と $T_p$ ,  $T_E$ ,  $T_C$ の関係  
(Sholex 6009M)

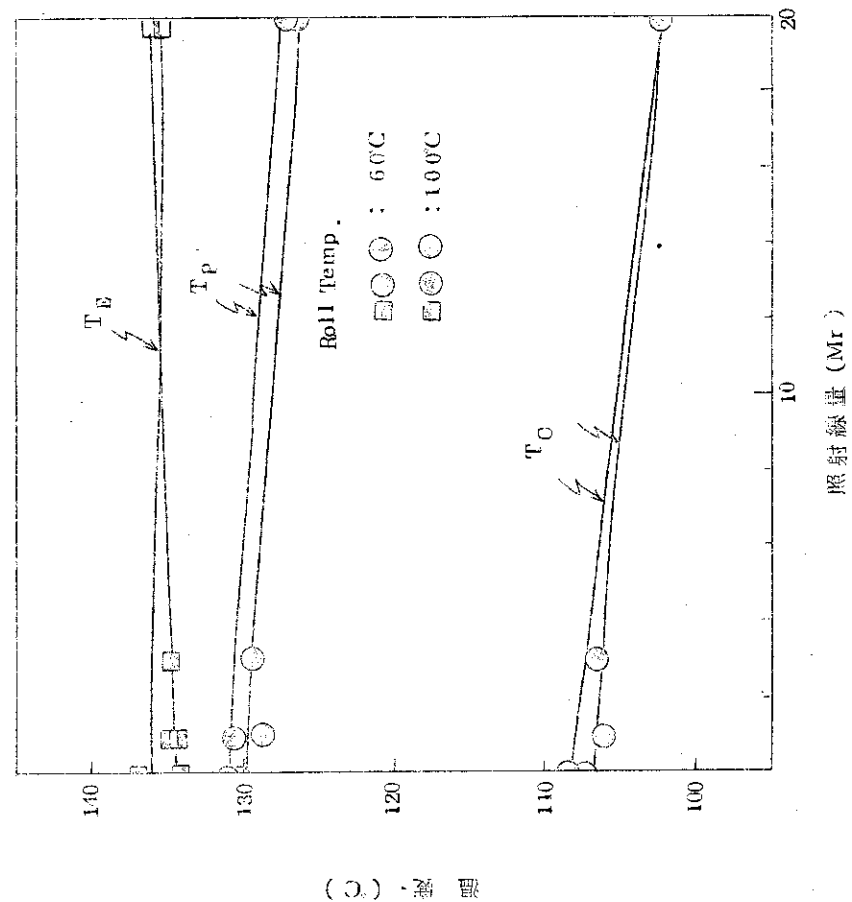


図24 照射線量と $T_p$ ,  $T_E$ ,  $T_C$ の関係  
(Sholex 5551H)

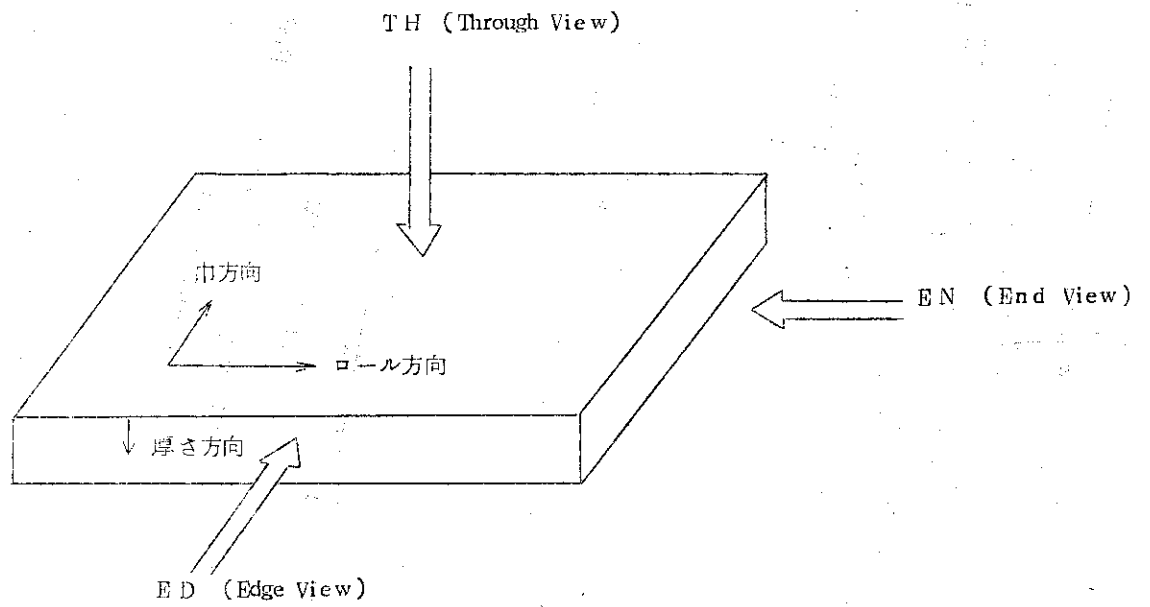


図 25 X線の入射方向の概念図

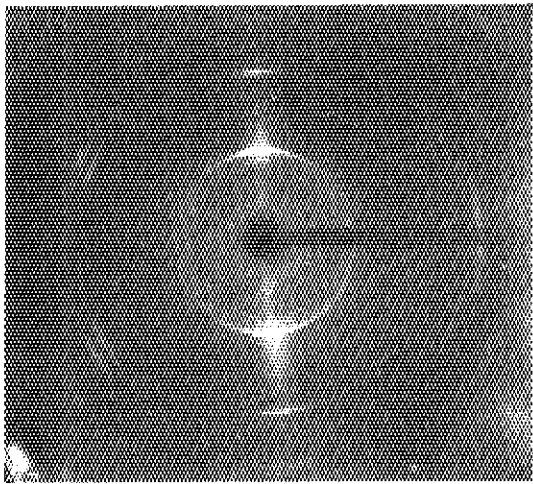
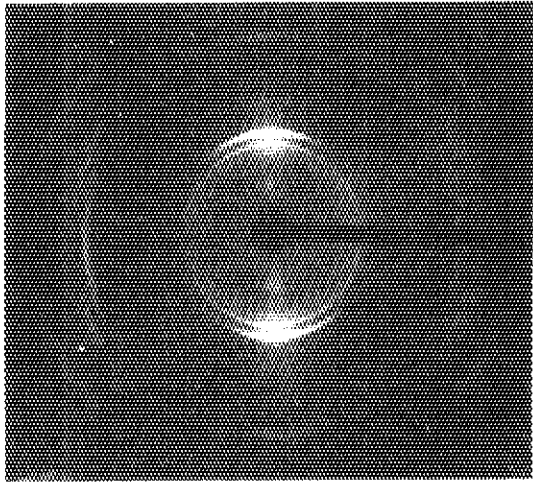
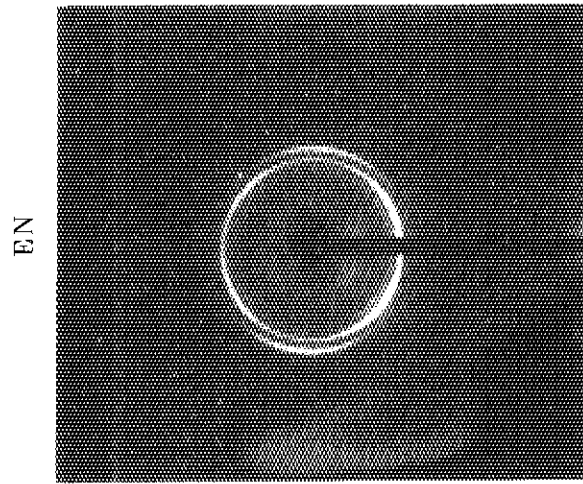


図28 圧延率1/6のX線回折写真

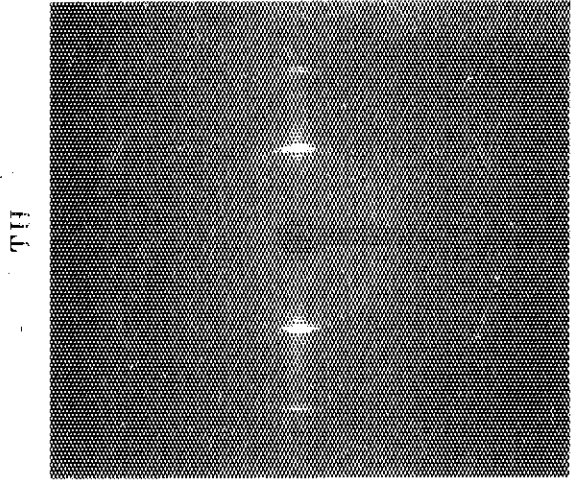
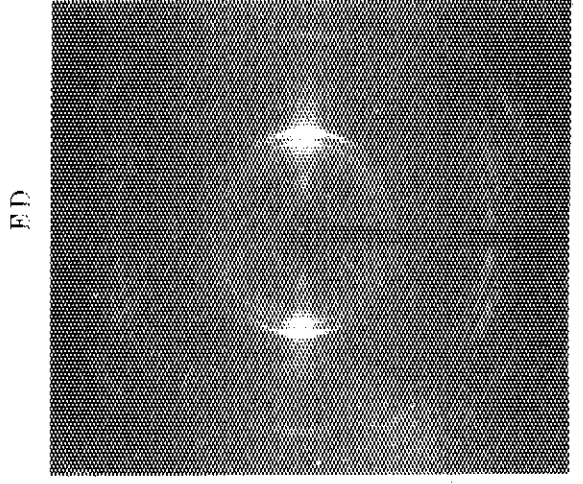
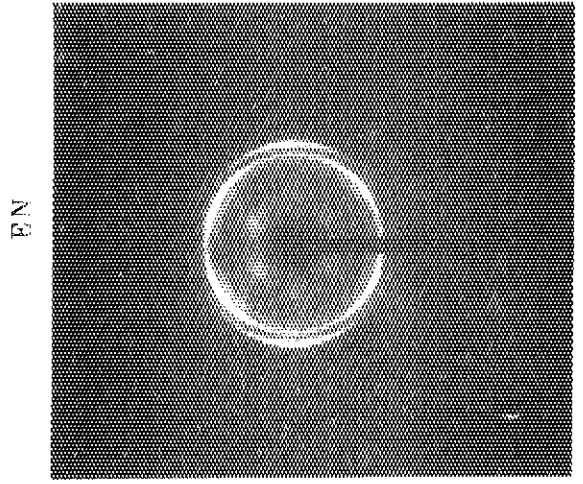


図29 圧延率1/8のX線回折写真

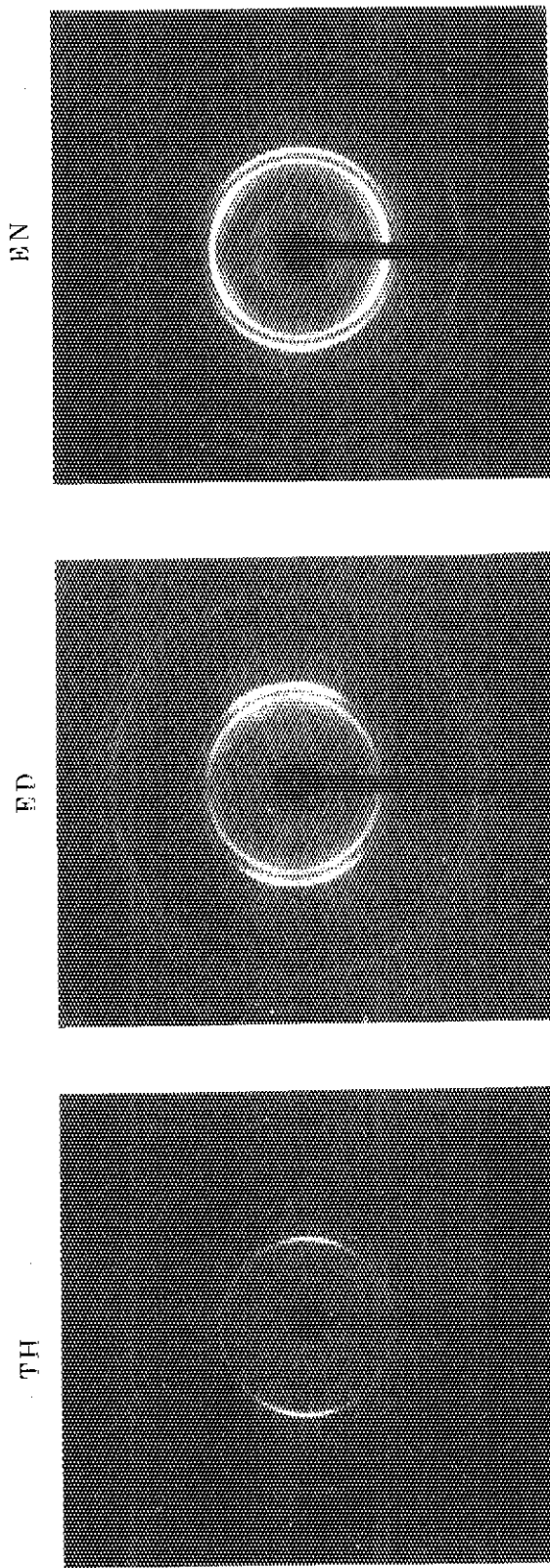


図26 圧延率1/2のX線回折写真

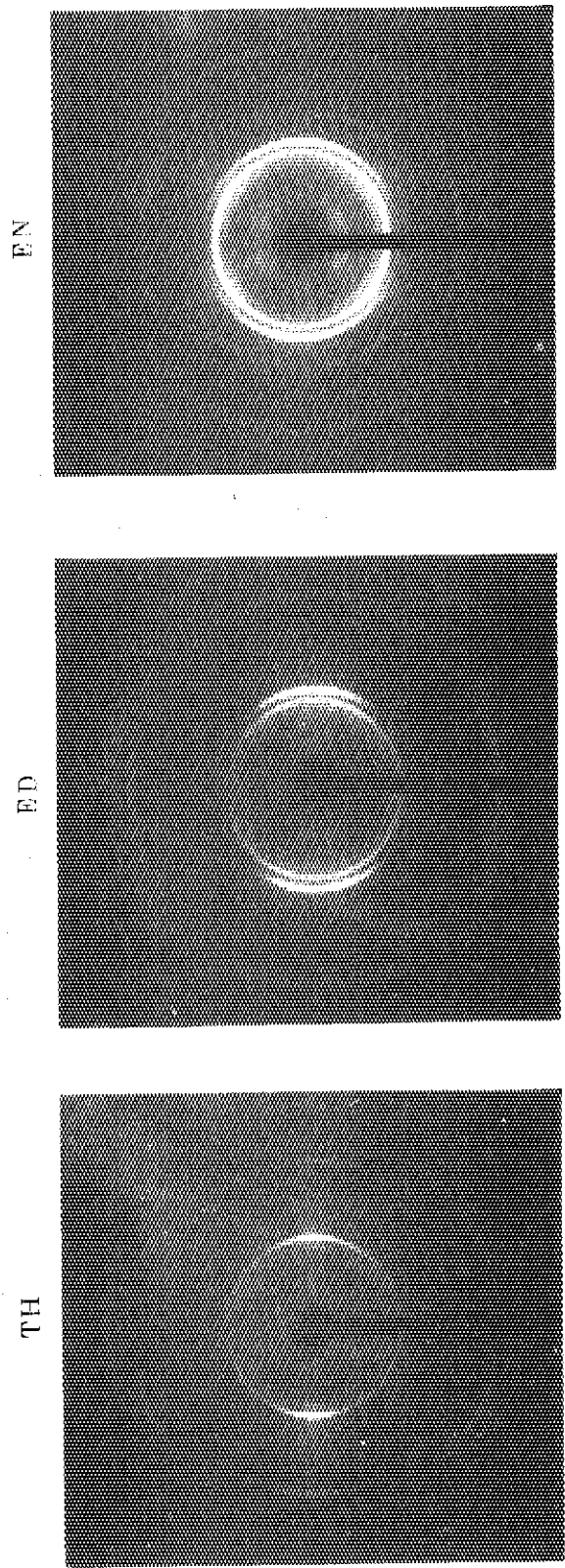


図27 圧延率1/4のX線回折写真

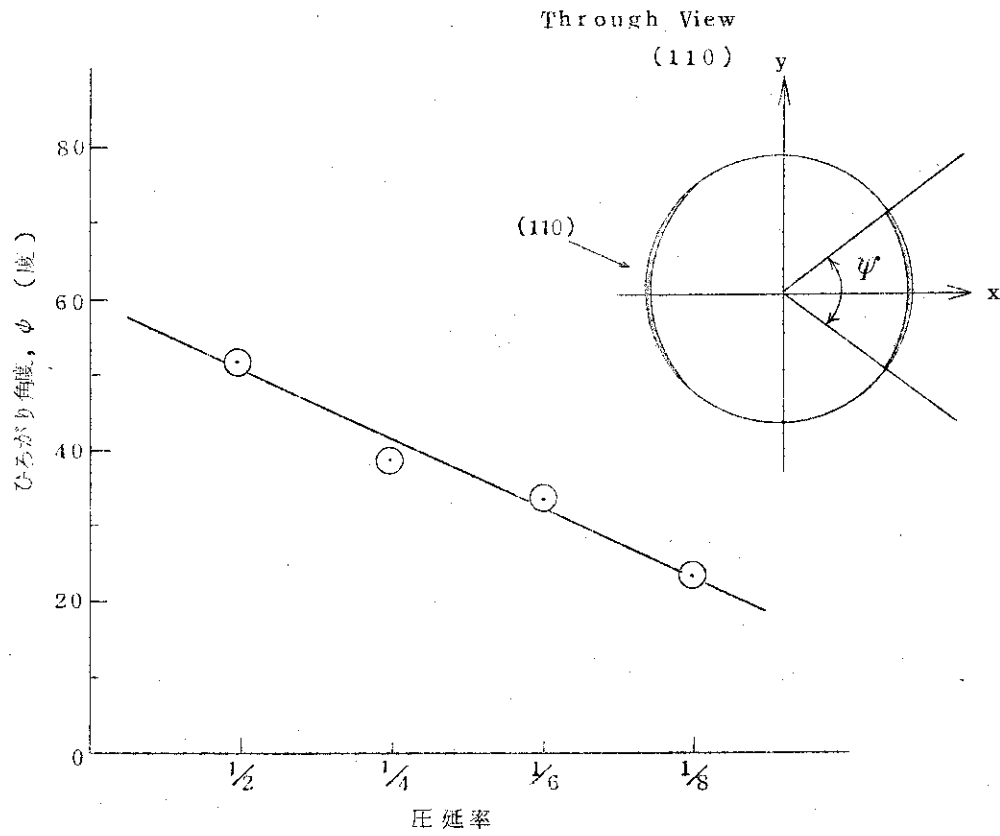


図 30 (110) の圧延率と  $\psi$  の関係



## 5 透明ポリエチレンの市場調査と経済評価

透明ポリエチレンの研究開発に当りその市場調査と経済評価は不可欠の項目となる。本章では特にこの両者について検討を行なった。

### 5-1 透明ポリエチレンの用途とその需要予測

本項目はアイセロ化学(株)に調査依頼したものをまとめたものである。

本方法で製造される透明ポリエチレンはその製品特性がまだ完全に明らかになっていないために市場調査は非常に困難である。しかしながら目的分野における必要な製品物性を予め設定することによりある程度の市場調査と需要予測ができる。

#### 5-1-1 ラミネートとしての用途と需要

ヒートシール性と耐熱性の向上をはかるために他の基材と複合化使用する。耐熱性はレトルト用で $120^{\circ}\text{C}$ 、極端には $134^{\circ}\text{C}$ の耐熱水性が要求される。高低密度ポリエチレンにゴム系物をブレンドする場合もあるが臭気の発生の中で問題がある。

現在ラミネート用ポリエチレンとして約 $100\text{t}/\text{月}$ の需要が見込まれ、更に需要拡大も予測される。膜厚は約 $50\sim 80\mu$ 程度である。

ヒートシールだけの目的には未延伸ポリプロピレン(Cast Polypropylene, CPP)もあるがヒートシール強度、耐低温性でポリエチレンより劣る。本方法による透明ポリエチレンは照射によりゲル分が形成され、更にロール圧延工程により一般のポリエチレンよりヒートシール性が低下することが予測される。したがってこの分野への透明ポリエチレンの用途はヒートシール性が要求されるバックポリエチレンとしてでなく、二軸延伸ポリプロピレン(Oriented Polypropylene, OPP)、ポリアミド、ポリエステル等と同様な基材として考えられる。

#### 5-1-2 シートとしての用途と需要

膜厚 $200\mu$ 以上程度の透明ポリエチレンシートはポリ塩化ビニール、ポリスチレン等に代るトレー用資材としての用途が考えられ約 $400\sim 500\text{t}/\text{月}$ の需要が予測される。この場合、絞り適性の評価が必要である。尙現在一般には上記の他に無延伸ナイロン/ポリエチレン、塩化ビニリデン/無延伸ナイロン/ポリエチレン等も使用されている。

#### 5-1-3 チューブラとしての用途と需要

押出成型された円筒状のもので、耐熱、耐寒( $-48^{\circ}\text{C}$ )が要求され、一般にポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド等が使用されている。

本透明ポリエチレンは圧延延伸工程を必要とするためチューブラ製品の製造は困難と考えられるが、一応その需要としては $200\sim 300\text{t}/\text{月}$ が予測される。

#### 5-1-4 医薬品包装資材としての用途と需要

現在この分野では特にポリプロピレン、中低圧法ポリエチレンが $30\sim 100\mu$ 膜厚で使用されていてその需要は $50\sim 100\text{t}/\text{月}$ が予測される。

### 5-2 経済評価のためのプロセスの設定

放射線橋かけポリエチレンのロール圧延物の製造に関してその製造プロセスの設定を行ない

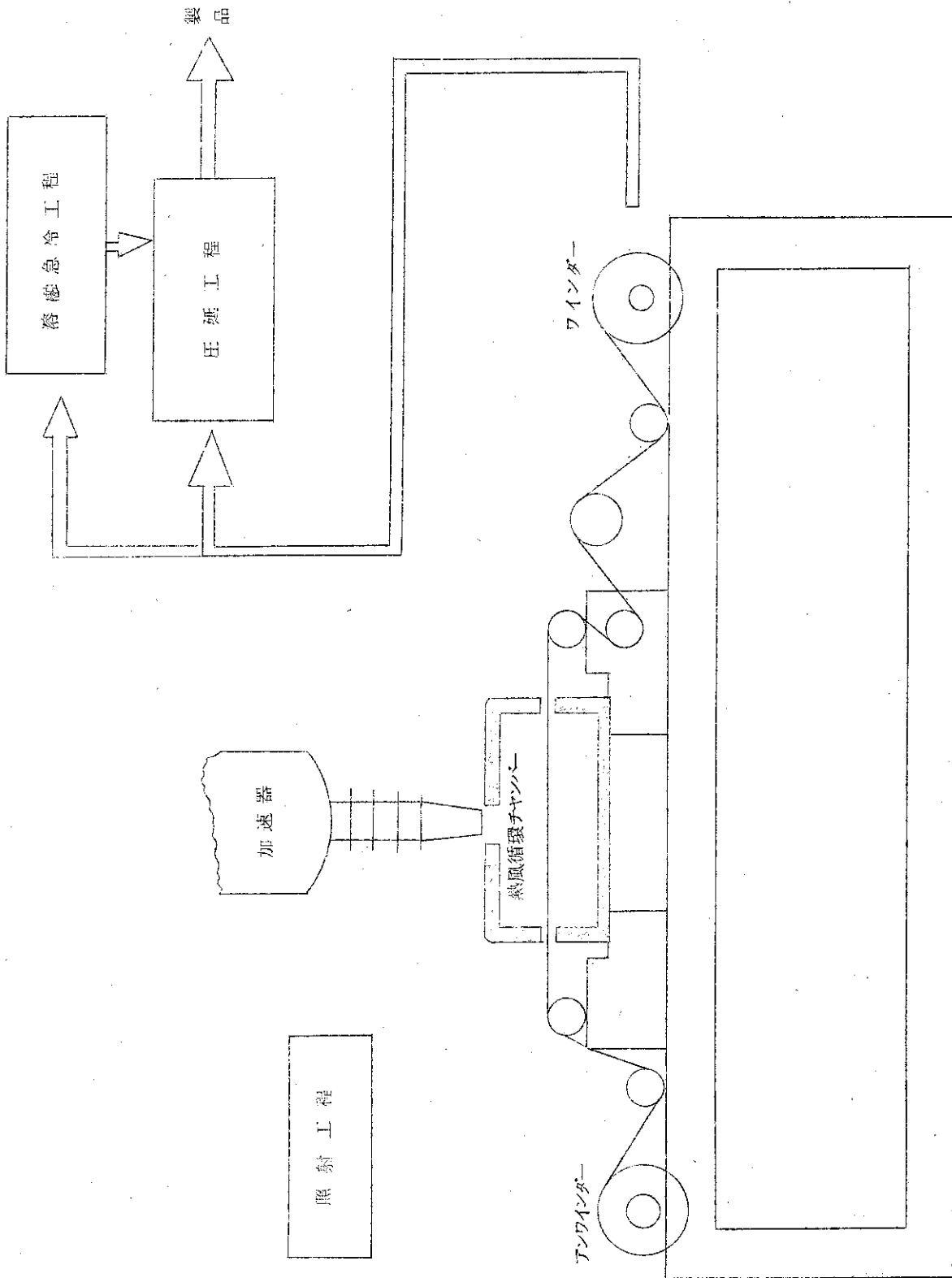


図 31 製造工程概念図

これにもとづいて経済性評価を行なった。

図31に製造工程の概念図を示す。理想的には原料テープ状ポリエチレンの製造もオンラインにすることが考えられるが、押出機からの製造量が電子線加速器の照射能力より少ないこと、照射中は作業員が立入れないことなどの理由からテープの製造と照射工程はオフラインとした。

圧延々伸工程は未検討の分野であるが、一般には延伸方法として、(1)2軸延伸、(2)ロール圧延等がある。この圧延工程は本プロセスを完成する上で重要な問題点となるがここでは一応ロール圧延法を採用した。

基礎実験では3-4で述べた如くロール圧延前の急冷処理によりその透明性は更に向上することが明らかにされているが、数十ミクロン厚のものではその効果は少なくなるので常時は急冷処理工程を含めず、必要に応じて採用するものとした。

### 5-3 製造原価の計算

原料ポリエチレンとして巾1 m、厚さ250 $\mu$ のテープ状のものを用いることとしそれに電子線加速器にて5 Mr照射したものをロール圧延して透明性の向上したポリエチレンを得るプロセスを設定する。

#### 5-3-1 建設費の算出

##### 1. 電子線加速器

出力65 mA、100 mAの2つの場合について考えた。加速器は多目的使用を予測して0.5 MeVまでエネルギー可変とする。処理能力は100 mAで16 m<sup>2</sup>/10 Mr/分、65 mAでは10.4 m<sup>2</sup>/10 Mr/分である。

$$\begin{aligned} \text{加速器関係分} &= 100 \text{ mA 出力加速器本体} + \text{据付組立費} \\ &\quad + \text{電気設備費} + \text{遮蔽} \\ &= 7,000 + 250 + 80 + 3,500 \text{ 万円} = 10,830 \text{ 万円} \end{aligned}$$

65 mA 加速器では本体のみ1,000万円安くなり他は同じなので9,830万円となる。

##### 2. ロール延伸機

数十ミクロンに延伸可能なロール延伸機は実用化されていないが、メーカーの推算値を用いる。

$$\begin{aligned} \text{ロール延伸機} &= \text{本体} + \text{基礎工事 (含電気工事)} \\ &= 2,000 + 200 \text{ 万円} = 2,200 \text{ 万円} \end{aligned}$$

##### 3. 建屋関係

全体の建屋として100坪のものを考える。但し、加速器遮蔽は加速器費に含む。

$$\text{建屋建設費} = 20 \text{ 万円/坪} \times 100 \text{ 坪} = 2,000 \text{ 万円}$$

##### 4. 配管、電気工事費

建屋関係建設費の15%として300万円

##### 5. 予備費

機器購入費の20%として1,800万円

##### 6. 建設費総計

上述の総計は17,130万円、ただし、65 mA 加速器の場合は1,000万円安くなる。

## 5-3-2 製造総原価の算出

## 1. 原料ポリエチレン

テープ巾 1 m, 厚さ 250  $\mu$ , 密度 0.96 g/cc, 価格 0.2 円/cc とすると  $50 \text{ 円/m}^2 = 208.5 \text{ 円/kg}$

## 2. 用 役

## (1) 電気 (5 円/kWH)

使用電気量 = 加速器関係 + 延伸機関係 + その他

$$= 95 + 9 + 10 = 115 \text{ kWH}$$

## (2) 用水 (20 円/T)

使用用水量 = 加速器関係 + 延伸機関係 + その他

$$= 0.96 + 0.90 + 0.18 = 2.0 \text{ T/hr}$$

## 3. 労務費

1 班 3 名で 3 直 3 交代勤務, その他日勤者 3 名とする。

$$200 \text{ 万円/年} \cdot \text{人} \times 12 \text{ 名} = 2,400 \text{ 万円/年}$$

## 4. 諸経費

## (1) 減価償却費

加速器は 7 年定額払いで 7 年後の残存価値を 10% とすると  $R = (7,000 - 700) / 7 = 900 \text{ 万円/年}$

その他は 10 年定額払いで残存価値を 10% とすると

$$R = \{ (17,130 - 7,000) - 1,000 \} / 10 = 900 \text{ 万円/年}$$

合計で 1,800 万円/年

## (2) 修理費

建設費総計の 3% とする

$$M = 17,130 \text{ 万円} \times 0.03 = 500 \text{ 万円/年}$$

## (3) 税, 保険金

建設費の 2% とする

$$T = 17,130 \text{ 万円} \times 0.02 = 350 \text{ 万円/年}$$

## (4) 金利, 一般管理費

建設費総計の 15% とする。

$$S = 17,130 \text{ 万円} \times 0.15 = 2,560 \text{ 万円/年}$$

## 5. 諸経費, 労務費総計

3, 4 の項目を加算して 7,610 万円/年。2 については 6,000 時間として 360 万円。総計として 7,970 万円/年

## 5-3-3 生産量の設定と製造原価

原料ポリエチレンに対して 100 mA 加速器で 5 Mr の照射を行ない圧延延伸を行なう。加速器の年間稼働時間を 6,000 時間 (250 日) とする。

$$\text{照射速度} = 32 \text{ m}^2 / 5 \text{ Mr} / \text{分} = 32 \text{ m}^2 / \text{分}$$

$$\text{生産量} = 32 \text{ (m)} \times 1 \text{ (m)} \times 250 \text{ (\mu)} \times 36 \times 10^4 \text{ (分)}$$

$$= 2.9 \times 10^8 \text{ cc/年} = 2.8 \times 10^8 \text{ ton/年}$$

$$\begin{aligned} \text{加工費} &= \text{経費総額} / \text{生産量} \\ &= 7,970 \text{万円} / 2.8 \times 10^6 \text{ kg} = 28.5 \text{円/kg} \\ &= 6.8 \text{円/m}^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{製造総原価} &= \text{原料費} + \text{加工費} \\ &= (208.5 + 28.5) \text{円/kg} = 237 \text{円/kg} \end{aligned}$$

これらの結果をまとめて表4に示す。

表4 製造原価表

原価要素	単 価	単 位 原 価	割 合 (%)
原 料 費			
ポリエチレンシート	208.5円/kg	208.5円/kg	88.00
用 役 費			
電 気	5円/kWH	1.23円/kg	0.51
用 水	20円/ton	0.09 "	0.00
小 計		1.32 "	0.51
労 務 費	12名 200万円/年・人	8.57 "	3.61
諸 経 費			
減価償却費			
加速器関係		3.21円/kg	1.35
そ の 他		3.21 "	1.35
修 理 費	建設費×3%	1.79 "	0.76
税 保 険	建設費×2%	1.25 "	0.53
金利, 一般管理費	建設費×15%	9.14 "	3.89
小 計		18.60 "	7.88
製 造 総 原 価		236.99 "	100.00

## 6 結論と今後の問題点

Sholex 6009 M と Sholex 5551 H の 2 種類のポリエチレンに放射線照射で橋かけ反応を行なった後に高温状態でロール圧延処理を加えると透明性の向上したポリエチレンが得られることが明らかとなった。

本報告はこの基礎研究をまとめたものであり、結果を要約すると下記の通りである。

- (1) 高密度ポリエチレンを照射し圧延する方法によってヘーズ値が 5 % 以下の透明ポリエチレンシートが得られた。
- (2) ロール圧延温度を上昇させ圧延比を増加するとポリエチレンのヘーズ値は減少し透明性が向上する。
- (3) ゲル分率の増加とヘーズ値の減少との間には明確な関係は見出されない。
- (4) ヘーズ値の熱安定性はゲル分率約 5~20 % のものが最も良い。
- (5) 放射線照射後にポリエチレン試料を溶融急冷処理することによって透明性はさらに向上する。
- (6) 放射線照射によりポリマーの溶融粘度指数 (MI) は小さくなり、照射線量の増加につれて非ニュートン性は大きくなる。
- (7) ロール圧延に伴ない各結晶軸は配向してくる。圧延比の増加は  $c^*$  軸の分布を減少させ配向性を良くする。
- (8) DSC による吸熱曲線の頂点温度  $T_p$  は放射線照射とロール圧延により低温側へ移行する。またピークはブロードになる。
- (9) 透明性のすぐれたポリエチレンは月間 900~1,000 トン程度の需要が予測される。
- (10) ポリエチレンテープを原料とし、0.5 MeV, 100 mA の電子線加速器で 5 Mr 照射したのち延伸するプロセスを設定した場合の加工費は 28.5 円/kg (6.8 円/m<sup>2</sup>) である。

今後の研究課題として圧延の問題がある。すなわち、延伸方法として 2 軸延伸法とロール圧延法が考えられる。然るにポリエチレンではその分子間凝集エネルギーは約 680 cal/mol と小さく、延伸時にネッキングを起し易いため 2 軸延伸が困難である。一方、ロール圧延法では数 10 ミクロン厚程度の薄膜の製造はかなり困難であると考えられる。したがって、今後の本研究の遂行に当ってはこの放射線照射ポリエチレンの延伸技術の開発が重要な課題となる。

また基礎研究面においても透明性に寄与する構造、物性因子の解明が重要であり、かつ得られた透明フィルムについての物性評価をより広い範囲で行なり必要がある。

### 引用文献

1. J. H. Southern & R. S. Porter ; J. Appl. Polym. Sci., 14, 2305 (1970)
2. J. H. Southern & R. S. Porter ; J. Macromol. Sci., -Phys. B4, 541 (1970)
3. C. R. Desper, J. H. Southern, R. D. Ulrich & R. S. Porter ; J. Appl. Phys. 41, 4284 (1970)
4. R. G. Crystal & J. H. Southern ; J. Polym. Sci., A-2, 9, 1641 (1971)
5. J. H. Southern & R. S. Porter ; J. Polym. Sci., A-2, 10, 1135 (1972)

6. J. H. Southern, N. Weeks, R. S. Porter & R. G. Crystal ; *Makromolek.Chem.*, 162, 19 (1972)
7. T. T. Wang, H. S. Chen & T. K. Kwei ; *J. Polym. Sci., Polym. lett.* 8, 505 (1970)
8. T. K. Kwei, T. T. Wang & H. E. Bair ; *J. Polym. Sci., Part C* 31, 87 (1970)
9. D. Krueger & G. S. Yeh ; *J. Appl. Phys.*, 43, 4339 (1972)
10. B. Levy ; *J. Appl. Polym. Sci.*, 5, 408 (1961)
11. 朱炫燾, 北丸竜三 ; *高分子化学*, 29, 214 (1972)
12. 北丸竜三 ; *纖維学会誌*, 29, 79 (1973)
13. R. Kitamaru, H. D. Chu & S. H. Hyon ; *Macromolecules*, 6, 337 (1973)
14. S. H. Hyon, H. Taniuchi & R. Kitamaru ; *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, 51, 91 (1973)
15. U. S. Pat. 2877500
16. U. S. Pat. 3144398
17. U. S. Pat. 3144399
18. 特許公報, 昭37-18893
19. R. S. Stein, R. Poud'homme ; *Polym. Lett.*, 9, 595 (1971)
20. A. Charlesby & S. H. Pinner ; *Proc. Roy. Soc. (London)*, A249, 367 (1959)
21. J. E. Guillet ; *J. Appl. Polym. Sci.*, 9, 767 (1965)
22. 池田恒太 ; *住友化学*, 特1973-I, 41 (1973)
23. 田中, 三友, 大島 ; *JAERI-memo* 4121 (1970)