

熱処理工程解析 (1): チューブラー法

大倉工業(株) 商品化C 阪内 邦夫、上原 英幹
出光興産(株) 武部 智明、金井 俊孝
金沢大学 大学院 山田 敏郎

1. はじめに

現在の私たちの生活において、プラスチックフィルムは決して欠くことのできない非常に重要な存在になっている。プラスチックフィルムの中でも使用量の非常に多いものの1つに、ポリオレフィン系の熱収縮フィルムがある。ポリオレフィン系の熱収縮フィルムは日用品、食品などの包装において、内容物の保護、内容物の改ざん防止、店頭でのディスプレイ効果、集積運搬といった様々な役割を果たす。このような熱収縮フィルムはプラスチックフィルム(シート)を延伸加工することにより製造されている。一般的に熱収縮フィルムの延伸加工方法としては、チューブラー2軸延伸法(ダブルバブル形式)、テンター延伸法、ロール延伸法、インフレーション成形法がよく知られており、各々の製造方法により異なった熱収縮特性を有するフィルムが製造され、包装する内容物に応じて使い分けられている。それらフィルム製造技術のうち、これまでにポリオレフィン系チューブラー2軸延伸フィルムの成形挙動、原料特性と延伸特性、加工工程条件の影響および延伸加工工程までの成形に関する研究を進めてきている。しかし、延伸加工のみされたフィルムは残留歪により、30~40℃といった製品保管環境条件下において僅かな寸法変化を示すため、ユーザーに使用される前に長さ、幅の変化が発生し、製品品質を損なうことがしばしばある。

製品の寸法変化は延伸フィルムに限らず、あらゆるプラスチック加工製品において少なからず発生しており、このような品質低下問題を解決する方法として、一般的に熱処理加工が行われている。熱処理加工に関しては、フィルム、ファイバー、射出成形といった様々な成形分野で多くの研究がなされている^{7)~31)}。しかし、熱収縮率を重要とする熱収縮フィルムの熱処理に関する研究報告例は少ない。

本稿では、30℃および40℃の環境下においても、寸法変化率が小さく、かつ実包装に必要な収縮率に見合った熱収縮フィルムを開発するために、原料物性と熱処理条件との関連関係について検討した結果を述べる。原料は共重合されたエチレン含量(wt%)が異なる4種類のランダムポリプロピレン(r-PP)を用いて、チューブラー2軸延伸フィルムを再度バブル形状にして、連続成形ラインで熱処理加工を行った

(トリプルバブル形式)。そして、r-PPのエチレン含量(以後、図表中ではC2と略記する)、および弛緩率(Relax ratio)、熱処理温度(Annealing temperature)といった熱処理加工条件が寸法変化率(Dimension change ratio)および熱収縮率(Shrinkage)といった収縮挙動に与える効果および影響について詳細に調査した。本来、原料特性と熱処理に伴う収縮挙動の変化は、結晶部および非晶部といった高次構造の変化と配向緩和によって議論されるべきであるが、実際の製造プロセスにおいてはそれらが複雑に絡み合っており、それらの現象を正確に示すことは難しい。この研究では、重回帰分析による手法を用い、熱処理条件から寸法変化率、熱収縮率を予測する手法を検討した。また、要求された熱収縮率スペックを有し、寸法安定性に優れたr-PP製熱収縮フィルムを設計するための、指針および手法の確立を図った。

2. 実験方法について

2.1 原料

実験に用いた原料は、延伸加工分野で一般的に使用されている市販のr-PPを用いた。収縮挙動の違いを比較するために選定した原料を表1にまとめた。共重合されるエチレンの含有量は熱収縮挙動と関係しており、エチレン含量が高いと融点は低く、熱収縮率は高くなり⁴⁾、熱収縮包装用途に応じて選定される。なお、エチレンの共重合されていないポリプロピレンは、別途報告している研究成果⁴⁾において延伸性の評価を行った結果、チューブラー2軸延伸法では成形安定領域が狭く、熱収縮フィルムには適していないことから、今回の実験対象からは除外した。

2.2 チューブラー2軸延伸フィルム製造工程、熱処理工程の概要

この実験に用いたチューブラー2軸延伸装置および熱処理

表1 Material characteristics of r-PP

Sample		No.1	No.2	No.3	No.4
Material characteristics	Density (g/cm ³)	0.91	0.91	0.91	0.91
	Melt index (g/10min)	3.5	2.2	2.1	2.1
	Melting point (°C)	132	138	143	154
	Ethylene cont. (wt%)	5.0	4.0	2.7	1.4

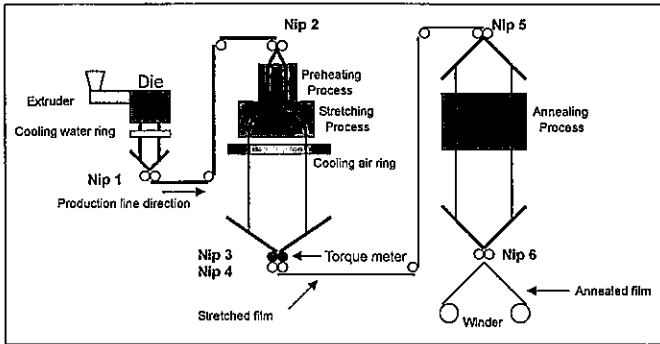


図1 Schematic drawing of the triple bubble tubular process and the annealing process

装置の概略図（トリプルバブル形式）を図1に示す。原反製造工程では下向きに設置された円筒状のダイスよりチューブ状に押し出された熔融樹脂を冷却水で冷却しながら、安定板およびNip1で所定の折径幅に折り畳まれる。次に円筒状に遠赤外線ヒーターが取り付けられた予熱・延伸工程において加熱し、バブル内に圧縮空気を強制的に送り込み、チューブ状のまま縦横ほぼ同時に延伸する。縦の延伸倍率はNip2とNip3の引取速度差、横の延伸倍率は延伸前原反の折径幅と延伸後の折径幅で決まる。延伸後、延伸バブルはエアリングからの冷却エアで冷却された後、安定板により一旦折り畳まれる。このとき、延伸加工条件および延伸状態を判断する指標として、Nip3に取り付けてあるトルクメーター値から得られる延伸応力を用いた^{1)~4)}。次に円筒状に赤外線ヒーターが取り付けられた熱処理工程では、バブル内にエアを送り込んで、チューブ形状で熱処理される。熱処理の際に縦と横を一定割合弛緩させる時、縦の弛緩割合（Relax ratio）はNip5とNip6による引取速度差、横の弛緩割合（Relax ratio）はエアの送り込み量により、熱処理工程入口（Nip5直前）における延伸フィルム折径幅とNip6通過直後のフィルム折径幅で調整する。熱処理された後のチューブは安定板で折り畳まれ、巻取装置において両サイドがカットされ、2枚のフィルムが別々に巻き取られるようになっている。

2.3 測定試料の作製

原反厚さを375 μ m、折径幅を235mmとし、延伸フィルムの厚さを15 μ m、折径幅を1,180mmとした。延伸倍率は縦5倍、横5倍とした。樹脂押出量は46.0kg/h、原反の引取速度（Nip1）は4.8m/min、延伸フィルムの引取速度（Nip3）は24.0m/minとした。熱処理加工するフィルムの延伸加工条件は表2にまとめた。そして、評価に用いたフィルムの熱処理加工条件は表3にまとめた。この熱処理加工条件において、熱処理温度が一定になっていない。これは寸法安定性の良好な熱処理条件として、一定以上の弛緩率は必要であり、かつ低温熱処理が好ましいという知見が既にあったため、成形条

表2 Production conditions of r-PP triple bubble tubular films

Sample	No.1	No.2	No.3	No.4
Average preset temperature of the preheating process (°C)	214	319	325	332
Average preset temperature of the stretching process (°C)	310	313	315	324
Film temperature at the exit position of the preheating process (°C)	107	108	112	121
Stretching stress (MPa)	33.0	39.7	36.0	25.5

件および成形状態を確認しながら、各弛緩率で約15°C前後の熱処理温度差を目標に任意の熱処理温度条件でサンプル試作を行ったためである。なお、熱処理評価に使用する延伸フィルムの延伸加工条件に関しては、別途報告^{1)・4)}しているように、延伸フィルムの特性（収縮性、厚み精度など）が良好となるように、それぞれ延伸安定応力範囲内における最大延伸応力で延伸加工された条件の延伸フィルムを熱処理加工した。熱処理を行っていないフィルム（Non-annealed film）は、加熱しない条件で熱処理工程を通してている。チューブラー2軸延伸法における延伸安定応力範囲および延伸応力と物性の関係に関しては別途報告済みである^{1)~4)}。評価に用いるフィルムは図1におけるNip6を通過した後、張力をかけないようにして採取した。

熱処理フィルムの熱処理温度は、赤外線ヒーターの設定温度を調整してフィルム表面温度を約60~120°Cまで調整し、

表3 Annealing conditions of stretched films

Sample	No.1	No.2	No.3	No.4
Relax ratio (%)	Annealed film temperature (°C) *			
	65	58	65	65
	72	75	79	80
	87	93	95	95
	103	104	106	110
	117	117	119	120
	68	64	87	81
	85	85	98	94
	105	94	116	108
	120	108	—	120
	—	118	—	—
	86	75	101	92
	102	84	109	120
	119	101	121	114
	—	120	—	—
	84	85	110	130
	109	101	121	—
	120	118	—	—
	100	89	121	—
	110	105	—	—
120	119	—	—	

* The annealed film temperature denotes the annealed film surface temperature at exit position of the annealing process.

弛緩割合 (R : Relax ratio) は縦横共に0, 5, 10, 13, 16%とした。フィルム表面温度の測定には接触式の温度測定機 (RKC : ST-30, ELEMENT K) を使用し、熱処理工程出口位置で測定した。熱処理工程入口 (Nip5) における引取速度は24.0m/min、熱処理工程出口 (Nip6) における引取速度は弛緩率0, 5, 10, 13, 16%に応じて、それぞれ24.0, 22.8, 21.6, 20.9, 20.2m/minとした。熱処理のかかった時間は、弛緩率によって異なり4.0, 4.1, 4.2, 4.3, 4.4secであった。縦の弛緩割合 (RM)、横の弛緩割合 (RT) は次式のように定義した。

$$R_M(\%) = \frac{V_5 - V_6}{V_5} \times 100 \quad \dots\dots (1)$$

$$R_T(\%) = \frac{W_5 - W_6}{W_5} \times 100 \quad \dots\dots (2)$$

V_5 : Nip5での引取速度 (m/min)、 V_6 : Nip6の引取速度 (m/min)、 W_5 : Nip5入口でのチューブ折径幅 (mm)、 W_6 : Nip6出口でのチューブ折径幅 (mm)

2.4 熱処理フィルムの寸法変化率、熱収縮率の測定

熱処理フィルムに対しては寸法変化率、熱収縮率の2つの評価を行った。寸法変化率は比較的低い温度領域、かつ長い時間経過で進行する収縮によるものを指し、製品保管中などにおいて進行する収縮挙動に該当する。熱収縮率は融点以下の比較的高い任意温度における収縮率を示すものであり、一般的に熱収縮包装における製品の収縮性能を示すものである。

寸法変化率および熱収縮率測定に用いるフィルム片は、100×100mm角に切り取った。寸法変化率は40℃条件のオープン中に2週間放置した後に測定した。寸法変化率を測定するにあたり、今回の研究に使用しているエチレン含量の高いサンプルで、寸法変化が観測されなくなる日数を事前に評価し放置日数を決定した。熱収縮率は、ASTM D2732に従い、

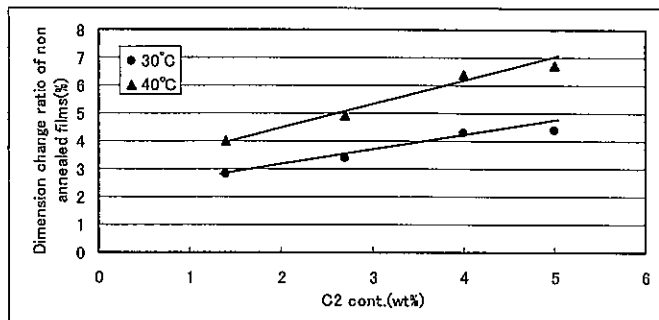


図2 The relationship between C2 cont. and the dimension change ratios* of the non annealed film
* Dimension change ratio denotes shrink behavior during the preserved time 2 weeks in a temperature of 30℃ and 40℃

90, 100, 110, 120℃のグリセリン中において10秒間浸漬した後に測定した。MDおよびTDの寸法変化率および熱収縮率 (S_M, S_T) は次式より算出して、MDとTDの相乗平均をとって評価した。

$$S_{M,T}(\%) = \frac{L_0 - L_f}{L_0} \times 100 \quad \dots\dots (3)$$

L_0 : 初期の長さ、 L_f : 寸法変化後および収縮後の長さを示す

2.5 フィルムの密度測定

熱処理に伴う密度変化を評価するために、固定体積膨張法 (ガス置換法) の密度測定装置 (SHIMADZU Accupyc1330) を使用した。この測定は一般的に使用されている密度勾配管法とほぼ同等の精度で測定でき、測定は短時間で行うことができる。サンプル重量は2.0gで行った。

3. 結果および考察と解析

3.1 寸法変化率

未熱処理フィルムを30℃および40℃恒温室に2週間放置した後の寸法変化率とエチレン含量との相関関係を図2に示す。表1、図3に示す各r-PPの融点、DSC測定データより、エチレン含量が少なくなるに伴い、融点が高くなり、低温度組成成分が減少している傾向がある。寸法変化率と融点とは相関性があると推察できる。

エチレン含量の異なる延伸フィルムを任意の条件 (温度・弛緩率) で熱処理したフィルムを30℃および40℃恒温室に2週間放置した後の寸法変化率の違いを図4、5にまとめた。熱処理を行っていない (Non-annealing : N.A.) フィルムの寸法変化率に対し、弛緩率毎に熱処理温度条件が異なる場合の寸法変化率 (実験値 : Experimental value) をプロットした。

図4(a), (b)に示すように、30℃環境下における寸法変化率は、エチレン含量5.0, 4.0wt%の場合、弛緩率0% (○) および5% (△) では低減したものの、効果としては十分でなかった。弛緩率が少なく、残留歪の緩和効果が十分ではない

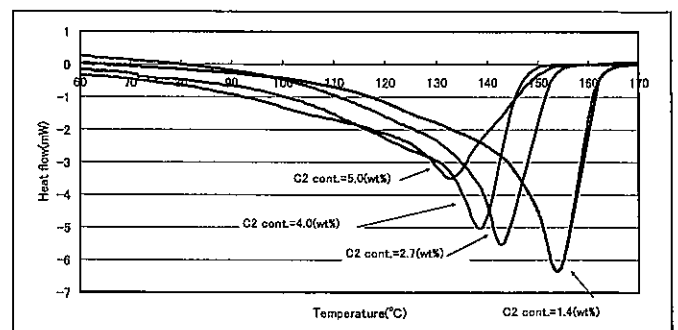


図3 DSC of various r-PPs

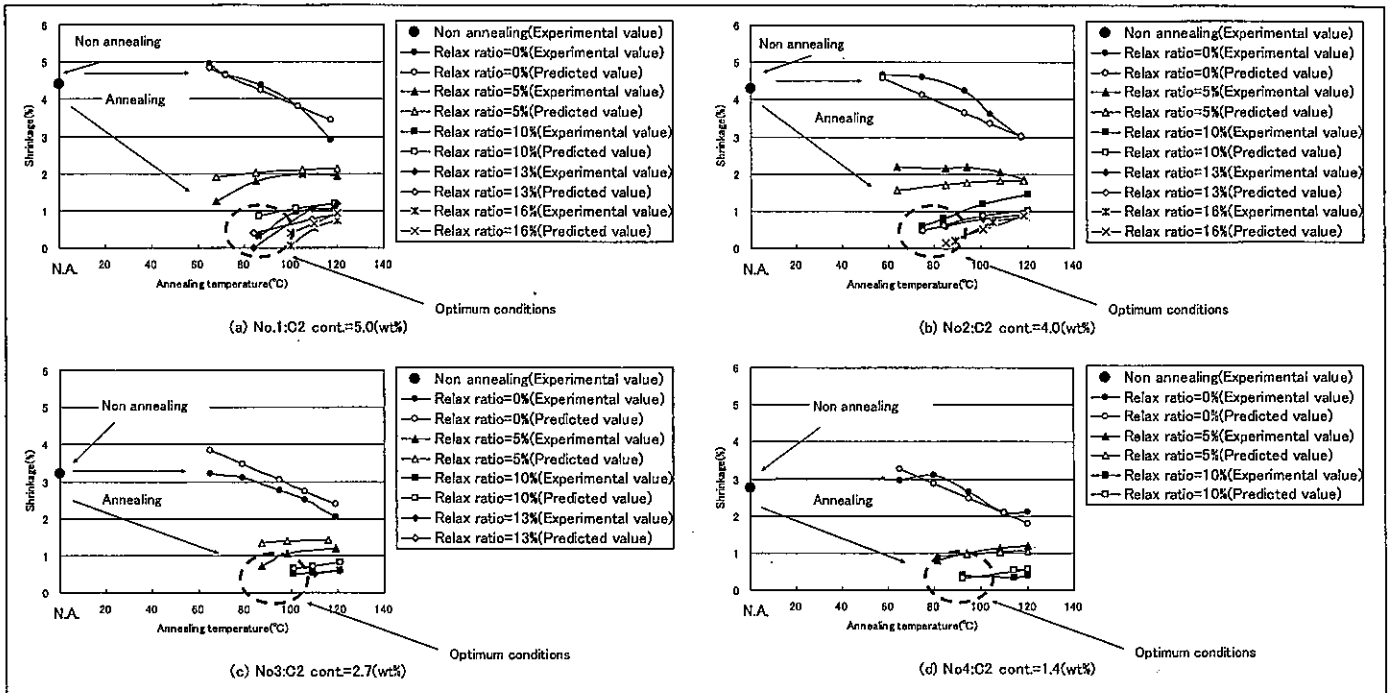


図4 Dimension change ratios* under the preserved temperature 30°C of the non-annealed film and the annealed films
 * Dimension change ratio denotes shrink behavior during the preserved time 2 weeks at the preserved temperature 30°C

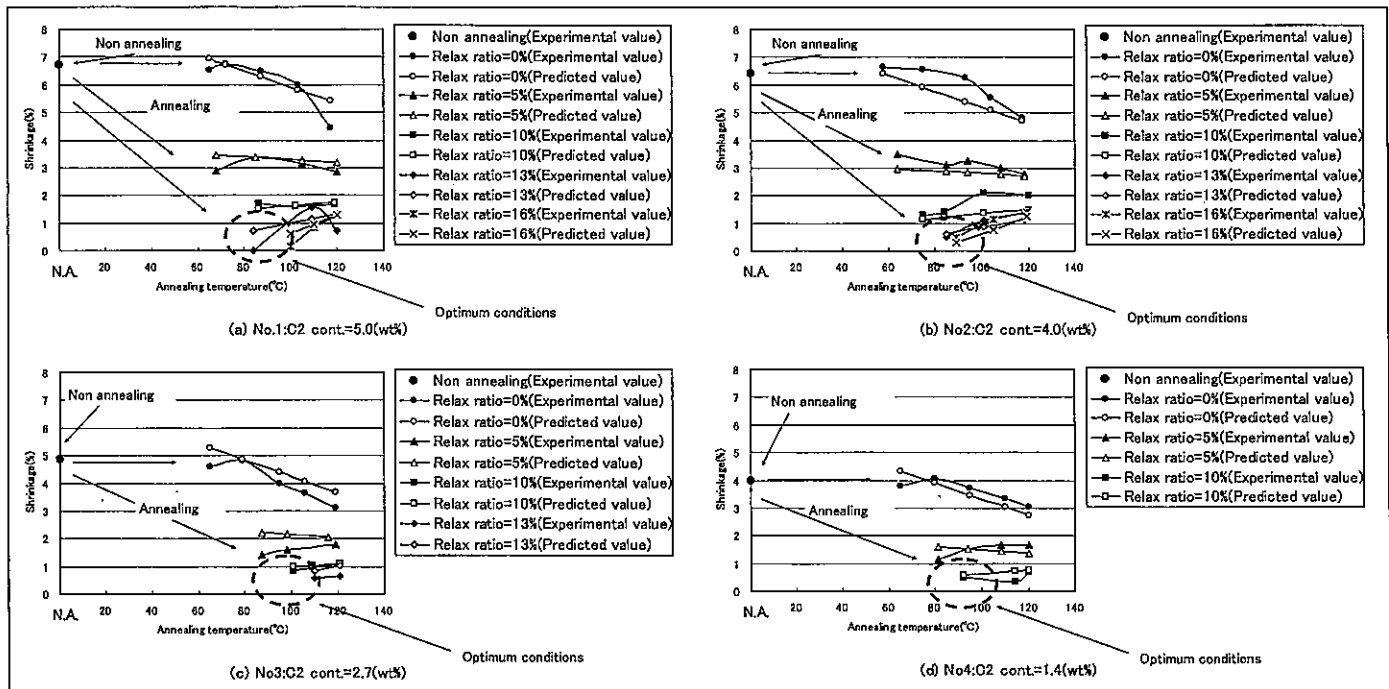


図5 Dimension change ratios* under the preserved temperature 40°C of the non-annealed film and the annealed films
 * Dimension change ratio denotes shrink behavior during the preserved time 2 weeks at the preserved temperature 40°C

と考えられる。また、熱処理の温度が120°C近くになると、樹脂の融点に近くなりフィルムの一部溶融も起こるため、安定な成形領域を外れる。したがって、図中に示してあるように、寸法安定性が良好となる条件としては弛緩率10%以上(□, △)が必要である。しかし、熱処理温度条件を必要以

上に高くすると、寸法変化率は増加する傾向にあるので、熱処理温度は低くする必要があり、最適条件範囲 (Optimum conditions) は図中に示す領域にあると推察できる。次に、図5(a), (b)に示すように、40°C環境下における寸法変化率は、エチレン含量5.0, 4.0wt%の場合、弛緩率10%以下では

低減したものの、寸法安定性の改善効果としては十分でなかった。保管環境温度が高くなるに伴い、未熱処理フィルムの寸法変化率は高くなるため、寸法変化率を低減させるためには、13%以上の弛緩率で行う必要がある。しかし、熱処理温度は高くなると寸法変化率は増加する傾向にある。これは熱処理温度によって非晶相の一部が結晶相へと転移する際に収縮拳動が発生し、非晶相の一部は延伸され配向されるためと考えられる。

また、図4(c), (d)に示すように、30℃環境下における寸法変化率は、エチレン含量2.7, 1.4wt%の場合も同様に、弛緩率0%では低減の傾向は見られたものの、効果は不十分であった。図中に示してあるように、寸法安定性が良好となる条件としては、弛緩率10%以上が必要であり、同じように熱処理の温度は低くしなければならない。さらに、図5(c), (d)に示すように、40℃環境下における寸法変化率は、エチレン含量2.7, 1.4wt%の場合、弛緩率5%以下では低減したものの、効果としては十分でなかった。寸法変化率を低減させるためには、10%以上の弛緩率で、熱処理の温度は低温で行う必要がある。

以上より、r-PP製チューブラー2軸延伸フィルムの寸法安定性を良好にするには、保管環境温度およびエチレン含量に応じて、弛緩率および熱処理温度条件に、適正な条件があることが分かった。次の熱処理条件の収縮率への影響に関する結果を併せて、熱収縮フィルムに最適な熱処理条件の選定指針を示す。

なお、実際の製品製造においては、弛緩率を高く設定した場合、前の延伸工程における延伸フィルム厚さは薄くなり、ハンドリング性、成形安定性が影響される可能性が高くなるので、弛緩率は低いほうが好ましい。したがって、この場合の最適な弛緩率は、エチレン含量5.0および4.0%の場合は13%、エチレン含量2.7および1.4%の場合は10%が適している。

3.2 寸法変化率、熱処理条件の予測

実験データを重回帰分析し、回帰式から寸法変化率、熱処理条件の予測を試みた。回帰式を得るに当たって、目的変数には寸法変化率、独立変数には熱処理温度、弛緩率、エチレン含量を用いた。各独立変数の効果を種々検討した結果、弛緩率と熱処理温度の積、弛緩率の累乗項などを導入することにより、自由度調整済決定係数が高くなる傾向が見られた。図4, 5に見られるように、熱処理温度は寸法変化率に対し効果があまりないが、熱処理温度によって弛緩が可能となり、その結果寸法変化率が減少していることが考察できる。以上の考察より、30℃および40℃環境下における寸法変化率を予測するための回帰式(4), (5)をそれぞれ得た。

$$Y = 9.9 \cdot 10^{-3} X_1 X_2 - 4.6 \cdot 10^{-9} X_1^2 X_2^2 + 1.0 \cdot 10^{-9} X_1^3 X_2^3 - 2.7 \cdot 10^{-2} X_1 - 1.3 X_2 + 6.6 \cdot 10^{-2} X_2^2 - 1.4 \cdot 10^{-3} X_2^3 - 2.6 \cdot 10^{-2} X_2 X_3 + 0.43 X_3 + 4.4$$

$$R_f^2 = 0.94 \quad \dots\dots(4)$$

$$Y = 6.8 \cdot 10^{-3} X_1 X_2 - 2.6 \cdot 10^{-9} X_1^2 X_2^2 + 6.9 \cdot 10^{-10} X_1^3 X_2^3 - 2.9 \cdot 10^{-2} X_1 - 1.1 X_2 + 4.8 \cdot 10^{-2} X_2^2 - 0.9 \cdot 10^{-3} X_2^3 - 4.4 \cdot 10^{-2} X_2 X_3 + 0.7 X_3 + 5.2$$

$$R_f^2 = 0.95 \quad \dots\dots(5)$$

Y: 寸法変化率、X₁: 熱処理温度、X₂: 弛緩率、X₃: エチレン含量、R_f²=自由度調整済決定係数

実際に、実験データ(熱処理温度、弛緩率、エチレン含量)を式(4), (5)に当てはめ、図4, 5に予測値(Predicted value)としてプロットしたところ、エチレン含量5.0, 4.0%の場合、弛緩率0%では熱処理温度が高くなるに伴い、寸法変化率が約2%減少する傾向を示した。また、弛緩率5%では、熱処理温度が高くなっても寸法変化率の変化は殆ど見られない。さらに、弛緩率10%以上では、熱処理温度が高くなるに伴い、寸法変化率が僅かに増加する傾向も表現できている。

この回帰式は、自由度調整済決定係数も高く、今回のモデルへのあてはまりは高いものと判断できる。したがって、今回の重回帰分析により、回帰式から今回のようなモデルにおいて寸法変化率を予測し、熱処理条件の設定指針を得ることが可能である。また、通常回帰式では実験値範囲外の外挿は、危険を伴うが実験値の熱処理温度に対し-5℃程度の外挿であれば、対応可能であると推察している。

3.3 熱収縮率

図6にエチレン含量の違いと未熱処理フィルムの熱収縮率との関係を示す。未熱処理フィルムの収縮率も、寸法変化率と同様にエチレン含量の減少に伴い、収縮率が低下する傾向が明確に現れている。

そして、未熱処理および任意条件で熱処理したフィルムのグリセリン中での熱収縮率をプロットしたものを図7~10に示す。図7, 8, 9, 10は、それぞれエチレン含量が5.0, 4.0,

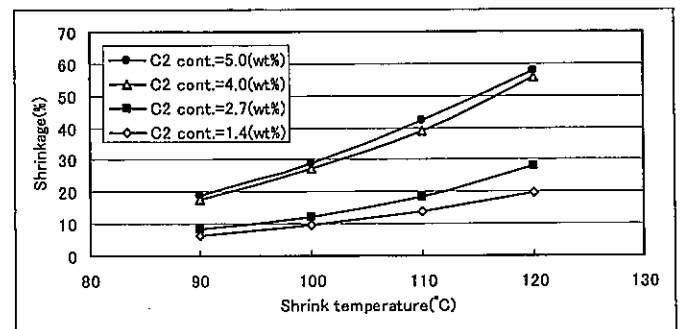


図6 Shrinkage in glycerin for 10(sec) of non annealed films

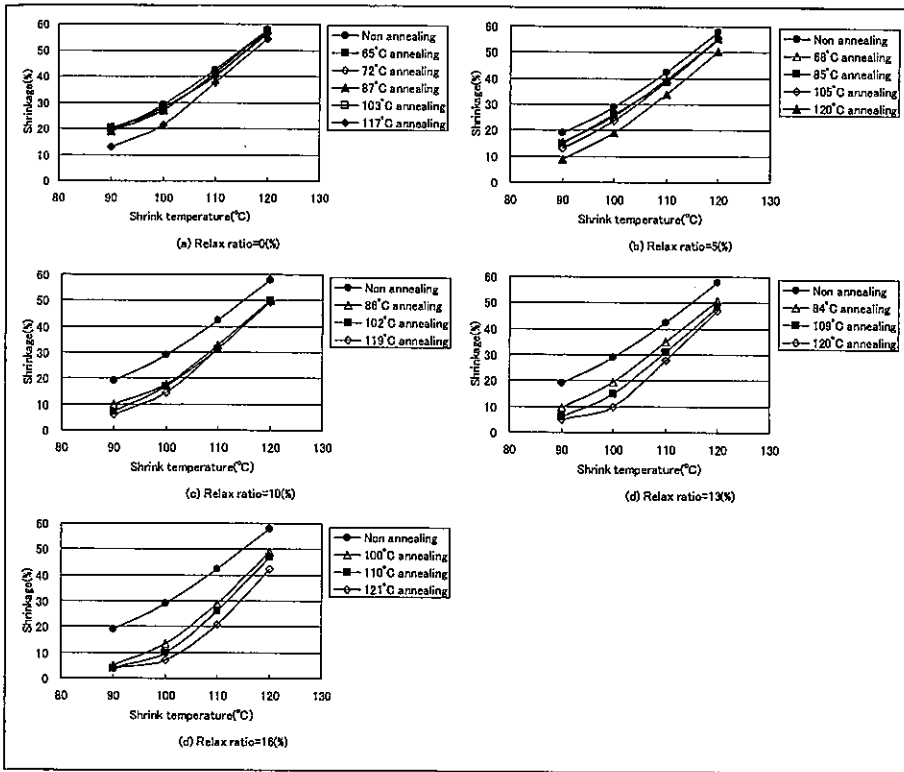


図7 Shrinkage in glycerin for 10(sec) of the non annealed film and the annealed films.
The film's material is 4.0(wt%) of ethylene random copolypropylene.

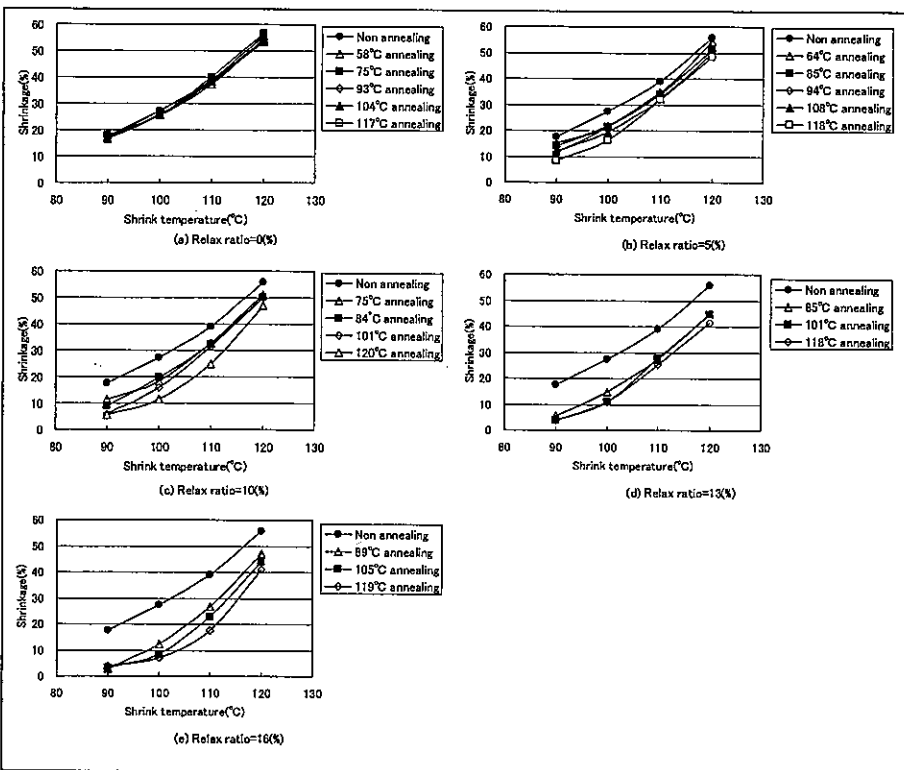


図8 Shrinkage in glycerin for 10(sec) of the non annealed film and the annealed films.
The film's material is 4.0(wt%) of ethylene random

2.7, 1.4wt%である。そして、図7～10の(a), (b), (c), (d), (e)は、それぞれ弛緩率が0, 5, 10, 13, 16%で熱処理加工されたフィルムの熱収縮率を示しており、未熱処理フィルムと、任意の熱処理条件で加工したフィルムの熱収縮率を示している。

エチレン含量が5.0, 4.0%の場合、図7(a), 8(a)のように弛緩率が0%では、内部歪は緩和しないため、熱収縮率への影響は殆ど見られない。図7(b), 8(b)の場合は、5%弛緩させることによって、熱収縮率は減少しているので歪緩和効果が見られる。図7, 8(c)～(e)のように弛緩率を高くするに伴い、熱収縮率は減少する傾向にある。

次に、エチレン含量が2.7, 1.7%の図9, 10においても、熱処理による収縮率への影響は同じような傾向であり、弛緩率0%では収縮率の減少が少ないことから、歪緩和効果が低いものと考えられる。また、(b)のように弛緩率5%では、歪緩和効果があり熱収縮率は低減している。

3.4 熱収縮率、熱処理条件の予測

熱収縮率の実験データを全て使用し、重回帰分析することにより、熱処理条件による熱収縮率の予測を試みたが、良好な相関が得られなかった。そこで、実験より熱処理温度が約120°Cになると、樹脂融解成分が増加し、成形安定性が低下することが分かっているため、熱処理温度115°C以下の熱処理加工で得られたフィルムの熱収縮率、および熱処理条件を使用して、重回帰分析をすることにより90, 100, 110, 120°C熱収縮率の予測可能性を試みた。回帰式を得るに当たって、目的変数には各熱収縮率、独立変数には熱処理温度、弛緩率、エチレン含量を用いた。各独立変数の効果を種々検討した結果、エチレン含量の累乗項、弛緩率とエチレン含量の積などを導入す

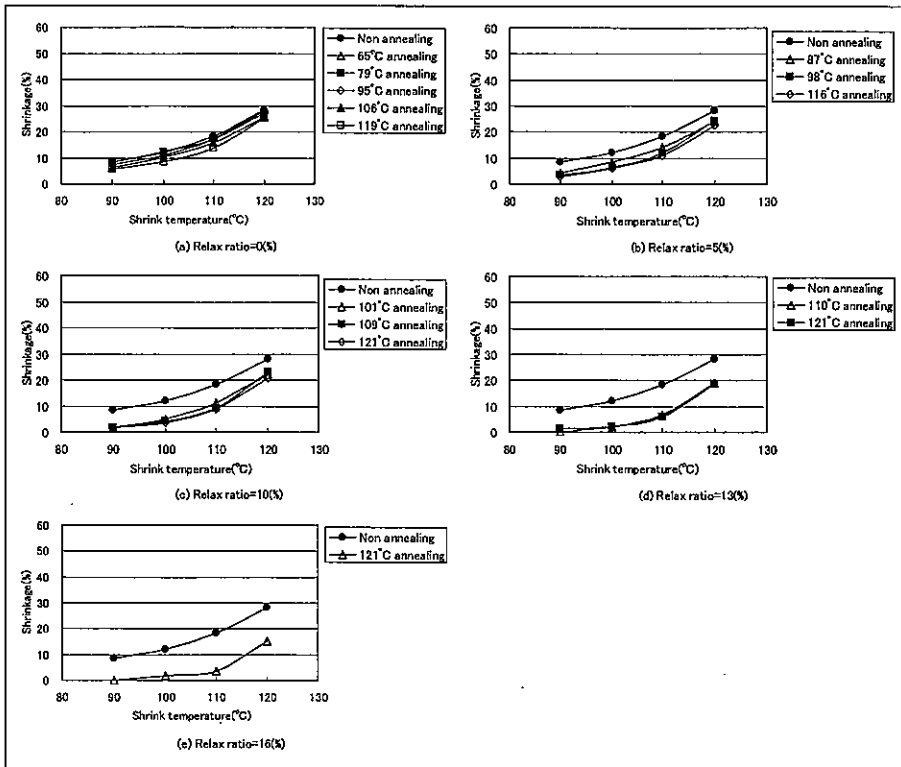


図9 Shrinkage in glycerin for 10(sec) of the non annealed film and the annealed films.
The film's material is 2.7(wt%) of ethylene random copolypropylene.

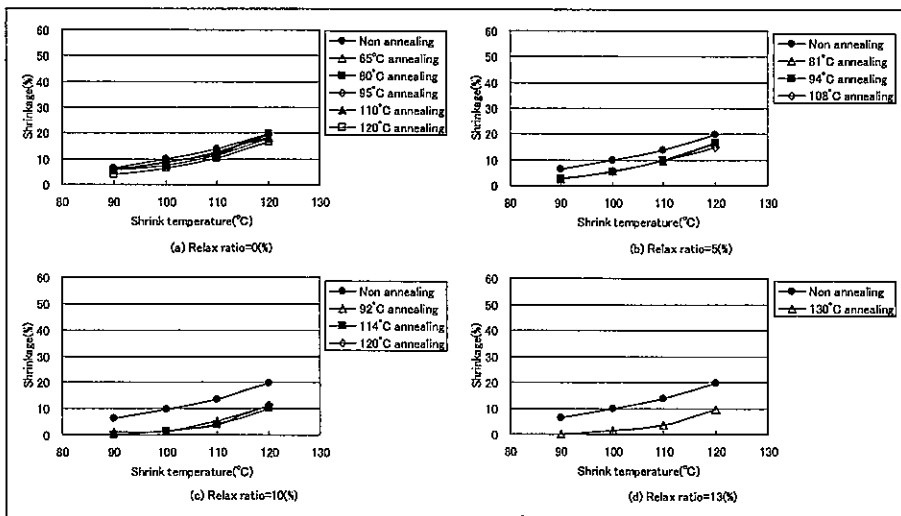


図10 Shrinkage in glycerin for 10(sec) of the non annealed film and the annealed films.
The film's material is 1.4(wt%) of ethylene random copolypropylene.

ることにより、自由度調整済決定係数が高くなる傾向が見られた。熱収縮率に対しては、融点と相関性のあるエチレン含量、および弛緩率が大きく影響する。90, 100, 110, 120°Cの各収縮率に対して、以下の回帰式をそれぞれ得た。

$$Y = -1.9 \cdot 10^{-2} X_1 - 0.21 X_2 - 13.3 X_3 + 3.0 X_3^2 + 0.59 X_3^3 - 0.13 X_3^4 - 0.15 X_2 X_3 + 18.4$$

$$R_1^2 = 0.97 \quad \dots (6)$$

$$Y = -2.7 \cdot 10^{-2} X_1 - 0.45 X_2 - 22.6 X_3 + 5.1 X_3^2 + 0.94 X_3^3 - 0.21 X_3^4 - 9.9 \cdot 10^{-2} X_2 X_3 + 18.4$$

$$R_1^2 = 0.97 \quad \dots (7)$$

$$Y = -2.6 \cdot 10^{-2} X_1 - 0.67 X_2 - 36.0 X_3 + 7.9 X_3^2 + 1.5 X_3^3 - 0.34 X_3^4 - 1.6 \cdot 10^{-2} X_2 X_3 + 46.8$$

$$R_1^2 = 0.99 \quad \dots (8)$$

$$Y = -2.1 \cdot 10^{-2} X_1 - 0.68 X_2 - 41.7 X_3 + 10.2 X_3^2 + 1.7 X_3^3 - 0.41 X_3^4 + 2.8 \cdot 10^{-2} X_2 X_3 + 55.8$$

$$R_1^2 = 0.99 \quad \dots (9)$$

Y: 熱収縮率、 X_1 : 熱処理温度、 X_2 : 弛緩率、 X_3 : エチレン含量、 R_1^2 = 自由度調整済決定係数

この回帰式は、自由度調整済決定係数も高く、今回のモデルへの当てはまりは高いものと判断できる。したがって、今回の重回帰分析により、回帰式から今回のようなモデルにおいて、熱処理条件が異なった場合の熱収縮率が予測可能である。

3.5 フィルム密度

未熱処理および任意条件にて熱処理したフィルムの密度測定結果を図11に示す。図11(a), (b), (c), (d)はそれぞれエチレン含量が5.0, 4.0, 2.7, 1.4wt%のサンプルの密度を示す。

(a), (b)のように、エチレン含量が5.0, 4.0wt%の場合、以下の現象が推察される。低温度での収縮性があるため、弛緩率0%の条件では応力緩和と同時に延伸が起こり、結晶の一部が崩壊し密度が下がっている。また、寸法変化率の低減効果が現れる条件では、主として低温成分である非晶部において内部歪の緩和のみが起こるため、密度は未熱処理フィルムとほぼ同じになる。0°Cおよび40°C環境下において寸法安定性が得られる熱処理条件の10~16%では(◇, ▲, □)、熱処理温度は高くなり、非晶の一部が分子運動可能となり結晶化が進行している。

(c), (d)のように、エチレン含量が2.7, 1.4wt%の場合には以下のことが推察される。未熱処理フィルムの寸法変化率および低温での収縮率は低いので、熱処理による内部歪の緩和および高い弛緩率による結晶化進行に伴う密度変化は非常に小さく、詳細な結晶化状態の違いは測定できなかった。

熱収縮フィルムの熱処理は、非晶部における内部歪の緩和と僅かな結晶化のみが進行するので、密度変化は非常に小さい。

4. おわりに

チューブラー2軸延伸法によるエチレン共重合ランダムポリプロピレン製の熱収縮フィルムの熱処理に関する研究を行った結果、熱処理条件から寸法変化率、熱収縮率を予測する手法を得ることができた。また、寸法安定性に優れ、要求された熱収縮率を有する熱収縮フィルムを開発するための熱処理条件の設定指針、および手法が得られた。

- ①30℃環境下において寸法安定性に優れた熱収縮フィルムを製造するには、弛緩率は約10%以上必要である。エチレン含量が5.0, 4.0wt%の高エチレン含量では、熱処理温度は約80℃で、エチレン含量が2.7, 1.4wt%の低エチレン含量では約90℃が必要である。
- ②40℃環境下において寸法安定性に優れた熱収縮フィルムを製造するには、エチレン含量が4.0~5.0%の高エチレン含量の場合、熱処理温度は約80℃、弛緩率は13%以上必要である。エチレン含量が1.4~2.7%の低エチレン含量の場合、

合、熱処理温度が約95℃、弛緩率は10%以上必要である。

- ③このようなモデルにおいて、重回帰分析を用いることにより、熱処理条件から製品の寸法変化率、熱収縮率の予測が可能である。
- ④弛緩率を設定しない熱処理は、寸法変化率の改善効果が低い。これは、加熱による熱処理のみでは、歪の緩和効果が低いためである。
- ⑤寸法安定性の良好な温度および弛緩率で熱処理を行っても、温度を高くしすぎると寸法変化率は増加する傾向にあり、弛緩率は必要以上に高くしない方が製造面からも好ましい。
- ⑥熱収縮フィルムの製造において、熱処理による内部歪の緩和効果は低く、結晶化は殆ど進行しない。

<参考文献>

- 1) Uehara, H., Sakauchi, K., Kanai, T., Yamada, T. : Intern. Polym. Processing, 2, 155 (2004)
- 2) Uehara, H., Sakauchi, K., Kanai, T., Yamada, T. : Intern. Polym. Processing, 2, 163 (2004)
- 3) Uehara, H., Sakauchi, K., Kanai, T., Yamada, T. : Intern. Polym. Processing, 2, 172 (2004)
- 4) Kanai, T., Uehara, H., Sakauchi, K., Yamada, T. : Intern. Polym. Processing, 5, 449 (2006)
- 5) Sakauchi, K., Takebe, T., Uehara, H., Yamada, T., Obata, Y., Kanai, T. : J. Polym. Eng., 27(6-7), 447 (2007)

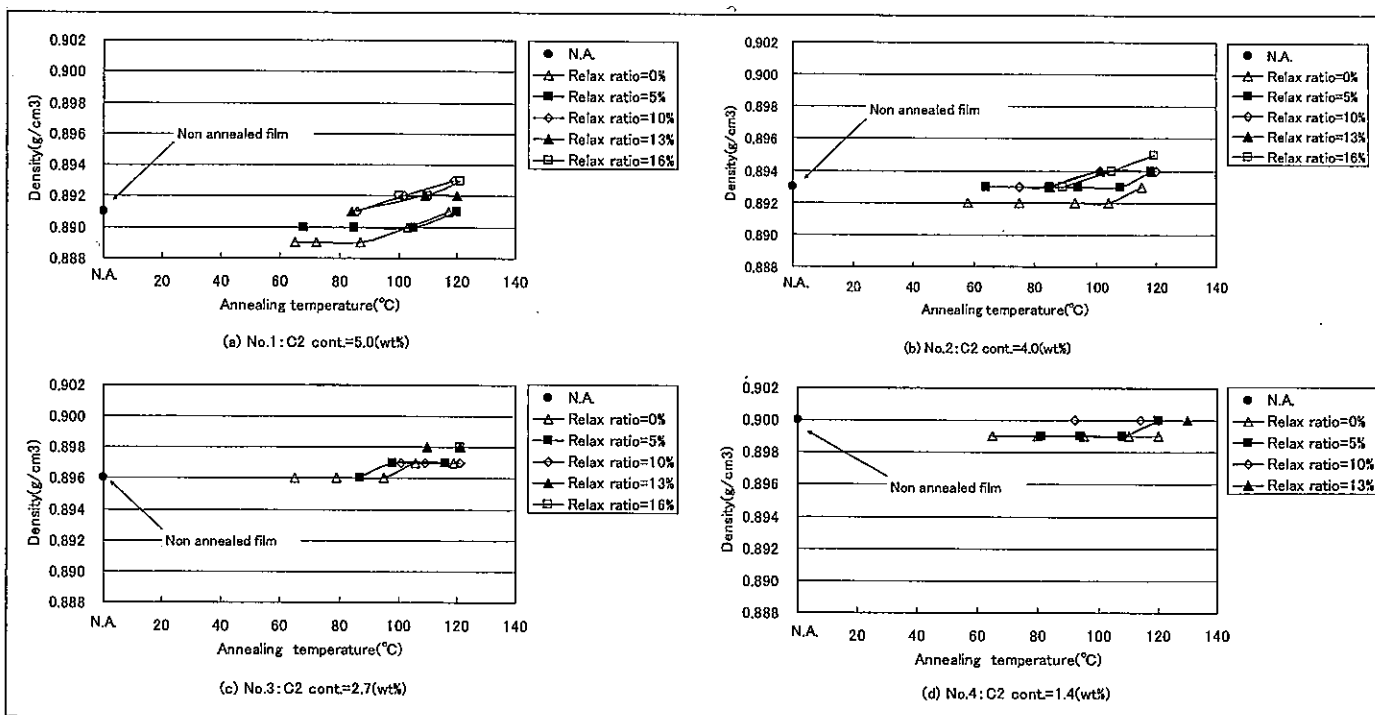


図 11 Density of the non annealed films and the annealed films

- 6) Sakauchi, K., Takebe, T., Uehara, H., Yamada, T., Obata, Y., Kanai, T. : Accepted to J. Polym. Eng. on November 29, (2007)
- 7) 佐藤京子、劉源、波多野靖、日比貞雄、永田紳一、下川順一、高橋清久：成形加工，10(8)，658 (1998)
- 8) 日比貞雄、前田松夫、渡辺脩一、牧野昭二、野村春二、河合弘迪：織学誌，28(2)，45 (1972)
- 9) 松田竜明、田敦雄、清水義雄：織学誌，50(4)，150 (1993)
- 10) 上ノ町清巳：成形加工，6(10)，679 (1994)
- 11) 沢渡千枝、寺田貴子、松生勝：家政学雑誌，36(9)，32 (1985)
- 12) J. M. Perena, R. A. Duckett, I. M. Ward : J. Appl. Polym. Sci., 25, 1381 (1980)
- 13) Iwato, N., Tanaka, H., Okajima, S. : J. Appl. Polym. Sci., 19, 303 (1975)
- 14) 山本雄三、渡辺直、木村宗雄、木下茂武：織学誌，39(4)，139 (1983)
- 15) Kunugi, T., Yoneyama, Y., Suzuki, A., R. S. Porter : J. Appl. Polym. Sci., 43, 429 (1991)
- 16) P. B. Smith., A. Leugers., S. Kang., S. L. Hsu., X. Yang. : J. Appl. Polym. Sci., 82, 2497 (2001)
- 17) Maruhashi, Y. : Polym. Eng. Sci., 41(12), 2194 (2001)
- 18) A. Mcdonagh-Smith, J. C. Arnold, D. H. Isaac. : Polym. Eng. Sci., 41(10), 1771 (2001)
- 19) F. Cser, J. L. Hopewell. R. A. Shanks. : J. Appl. Polym. Sci., 81, 340 (2001)
- 20) K. S. Song, J. L. White. : Intern. Polym. Processing, 4, 406 (2000)
- 21) J. greener. A. H. Tsou, T. N. Blanton. : Polym. Eng. Sci., 39(12) (1999)
- 22) 木下茂武：織学誌，36(5)，148 (1980)
- 23) H. J. Kang., J. L. White. : 30(19), 1228 (1990)
- 24) R. M. Gohil. : J. Appl. Polym. Sci., 52, 925 (1994)
- 25) 栗山将、白樫侃：織学誌，20(6)，356 (1964)
- 26) M. Fouda, F. M. El-Sharkawy : J. Appl. Polym. Sci., 90, 729 (2003)
- 27) V. B. Gupta, C. Ramesh, A. K. Gupta : J. Appl. Polym. Sci., 29, 4219 (1984)
- 28) 高久明、橋本寿正、照井俊、宮崎勝男、清水二郎：織学誌，38(12)，523 (1982)
- 29) A. K. Mukherjee, B. D. Gupta, S. G. Kulkarni, D. S. Chauhan, S. N. Chakravarty : J. Appl. Polym. Sci., 30, 4417 (1985)
- 30) 館山弘文、土山淳志、小山清人：成形加工，15(10)，694 (2003)
- 31) G. Schoukens., P. Samyn., S. Maddens., T. V. Audenaerde. : J. Appl. Polym. Sci., 87, 1462 (2003)

ベネッセと日本HP、「BenesseLifeSmileフォト from Snapfish by HP」をペット飼い主向けweb内に開設

● **■**ベネッセコーポレーションの生活事業ブランド「BenesseLifeSmile」は、日本ヒューレット・パッカド(株)が提供・運営するオンラインフォトサービス「Snapfish」を活用したサービス「BenesseLifeSmileフォト from Snapfish by HP」の提供を開始した。

「BenesseLifeSmileフォト」は、リニューアルオープンしたペットの飼い主向け会員制サイト「いぬのきもちweb・ねこのきもちweb」内の新サービスとして開設された。このサイトの会員はデジタル写真を無料かつ容量制限なしに「BenesseLifeSmileフォト」に保存し、メンバーと共有することができる。さらに保存・共有した写真データのプリントやフォトギフトの注文も利用可能。

近年のデジタルカメラの普及により、デジタル写真のデータ保存やオンラインフォトプリントに関するサービスへのニーズが本格化している。

日本HPは、2008年6月よりオンラインフォトサービス「Snapfish」の提供を日本国内で開始し、無料かつ容量無制限の写真データ保存やデータ共有、また高品質で手頃なデジカメプリントサービスなど、デジタル写真の楽しみ方を普及拡大する多彩なサービスを提供している。

また、ベネッセライフスマイルでは、ブランド導入を機に、顧客との共創コミュニティを核とした継続的ダイレクトマーケティングを行う事業モデルの構築・強化に取り組んでいる。その共創コミュニティの1つである「いぬのきもちweb・ねこのきもちweb」において、顧客にとって魅力あるコンテンツを追加したいと考えた。

「BenesseLifeSmileフォト」について

●名称：「BenesseLifeSmileフォト from Snapfish by HP」
 ●主な特徴：①デジタル写真の保存・共有（無料&無制限）、②保存した写真のプリント（有料）、③フォトブック、カレンダー、ポストカードなど写真を利用したフォトギフトの作成（有料）、④Lサイズプリント30枚お試しクーポン提供、⑤「いぬのきもち」または「ねこのきもち」購読者にはフォトブッククーポン（3,250円相当）をプレゼント

●アドレス：「いぬのきもちweb」（<http://pet.benesse.ne.jp/web/dog/>）、「ねこのきもちweb」（<http://pet.benesse.ne.jp/web/cat/>）内にて展開。

●補足：利用にあたっては、「いぬのきもちweb・ねこのきもちweb」の会員登録とは別に「BenesseLifeSmileフォト」の利用登録が必要。

(足立 左千子)