

住友®EPPEの特徴と用途展開

住友化学(株) 石油化学品研究所
近 成 謙 三
永 松 龍 弘

Characteristics and Applications of Sumitomo® Easy Processing Polyethylene

Sumitomo Chemical Co., Ltd.
Petrochemicals Research Laboratory
Kenzo CHIKANARI
Tatsuhiko NAGAMATSU

Polyethylene (PE) is one of the commodity plastics that is widely used in films, foams, containers, pipe and so on. Polyethylene that is manufactured by the metallocene catalyst system (m-PE) and has a narrow molecular structural distribution has been penetrating the market mainly because of its high mechanical strength. On the other hand, this m-PE generally exhibits poor processability, so R&D has recently been focused on the development of m-PE with good processability.

Sumitomo Chemical has succeeded in the development of a new type Easy Processing Polyethylene (EPPE) that exhibits a good balance of processability and toughness. The main features of EPPE are easy processability similar to that of the high pressure-low density polyethylene (HP-LDPE) and considerably high mechanical strength. These features are mainly the result of its unique molecular structure based on long chain branching.

EPPE can be processed at low temperatures or under high output conditions because EPPE has a low kneading torque and high melt tension. In this review, we will introduce the viscoelastic features of EPPE and some applications such as high quality film, energy saving processing and high productivity based on its easy processability.

はじめに

ポリエチレン系材料の高品質化と高生産性を求めて、大学、企業を問わず世界中で弛まぬ研究開発が続けられている。その結果、様々な触媒や重合プロセスによって、それぞれ特徴の異なるポリエチレン系材料が工業化され、フィルムや発泡体、ブロー容器、パイプ、フィラメントなど幅広い用途に適用されている。とりわけ低密度ポリエチレンの技術領域においては、高圧法ポリエチレンの発見以降、チューブラー法プロセスの開発、チーグラナータ触媒の発見、気相法プロセスの開発、メタロセン触媒の発見等の技術革新がなされ、それらが工業化され現代生活に欠くことができない基幹樹脂として広く使用されている^{1)–3)}。

低密度ポリエチレンは、ラジカル開始剤を用いて高圧ラジカル重合により製造される高圧法低密度ポリエチレン(HP-LDPE)と遷移金属触媒を用いて配位イオン重合により製造される直鎖状低密度ポリエチレン

(LLDPE)に大別される。HP-LDPEはその長鎖分岐構造に起因して成形加工性に優れる点が最大の特徴である。そのため、1933年の発見から70年を過ぎて尚、全世界で広範な用途に広く使われ続け、世界の低密度ポリエチレン生産量のおおよそ半分を占めている⁴⁾。

一方、LLDPEは、チーグラナータ触媒やメタロセン触媒を用いてエチレンと α -オレフィンの共重合により得られる低密度ポリエチレンであり、そのモノマー種や短鎖分岐度および組成分布(モノマー含量の分子間分布)に代表される一次構造の差異がその高次構造の差異をもたらし、最終製品の強度等の物性に反映される点が特徴である^{5)–14)}。LLDPEは、フィルムの高強度化や薄肉化等を利点として、1980年代以降、その生産能力を伸ばしており、エネルギーコストや生産性に優れる気相法プロセス¹⁵⁾で製造されるLLDPEを中心に、今後も生産能力の大きな伸びが計画されている^{4), 16)}。

住友化学(株)は、優れた成形加工性を有する新型ポ

リエチレンEPPE (Easy Processing Polyethylene) を開発、上市した。本稿では、EPPEの基本的な特性とその特徴を活かした用途開発例を紹介する。

従来の低密度ポリエチレン

低密度ポリエチレンの典型的な力学的強度と成形加工性の関係について説明するため、樹脂の強度と加工性との関係をFig. 1に図示した。HP-LDPEは非常に優れた加工性を有するが、樹脂強度の面で劣る。一方、チーグラー触媒系あるいはメタロセン触媒系のLLDPEはその樹脂強度に優れる点が特徴である。

住友化学(株)もまた、市場ニーズに応えるため、樹脂強度やフィルムのブロッキング性などの品質向上を遂げてきた。これらのうち、メタロセン触媒によるLLDPE (m-LL) は、チーグラーナツタ触媒によるLLDPE (ZN-LL) と比較して、分子量分布や組成分布が狭いため、機械的強度が向上し、フィルムの高強度化や薄肉化などを利点として、市場に浸透してきた¹⁴⁾。

しかしながら、LLDPEは加工性に劣るため、その工業的な使用においては、LLDPEの強度を犠牲にしながるHP-LDPEをブレンド使用するのが一般的である。低密度ポリエチレンの最も代表的なフィルム加工法であるインフレーション加工法においてはLLDPE単独では実用的な成形加工性を得ることができないだけでなく、透明性の良いフィルムも得ることができないため、加工性と透明性を発現させるためにHP-LDPEを添加することが必須である。

このような状況のなか、加工性と強度を兼ね備えたポリエチレン材料の出現が望まれていた。

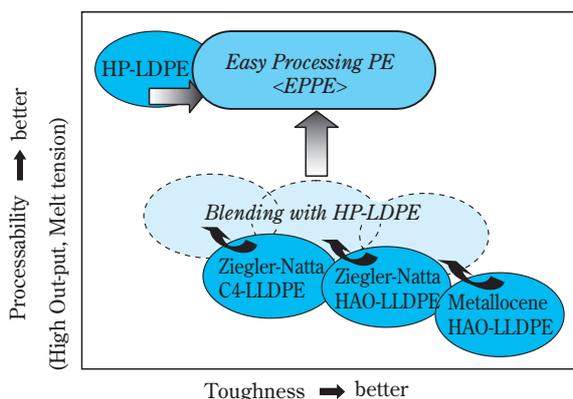


Fig. 1 Position of EPPE in various polyethylenes

住友化学(株)のEPPE

EPPEは、優れた成形加工性と、LLDPEに相当する強度を兼ね備えた、当社独自の触媒技術を用いたメ

タロセン触媒系ポリエチレンである^{17)~20)}。

EPPEの構造上の特徴は、長鎖分岐を有することである。EPPEは、Fig. 1に示すように、この構造に起因してHP-LDPEに匹敵するレベルの極めて優れた加工性と、ZN-LLに相当する強度を兼ね備えたポリエチレンである。更には、従来のHP-LDPEよりも広い密度範囲で材料設計が可能であり、新たな領域での市場開拓も期待される。

EPPEの基本特性

成形加工性を代表する基本物性として、溶融粘弾性、溶融張力および溶融伸びの点から、各種ポリエチレン材料と比較しながらEPPEの特徴を以下に記す。

1. 溶融物性

(1) 混練トルク

溶融粘度や混練時のトルクは、溶融押出時の負荷に相当し、多くの成形加工法に共通する物性である。これらの物性値は低いほど溶融樹脂を容易に押出すことができる。

Fig. 2に各種ポリエチレンを毎分60回転で溶融混練した時のトルクを示した。トルクは、ポリエチレンの分子量が高いほど(MFRが小さいほど)上昇する。EPPEは、同一MFRのm-LLやZN-LLよりもトルクが極端に低いことがわかる。EPPEのトルクは、同一MFRのHP-LDPEよりも低く、EPPEの押出性は極めて良好である。

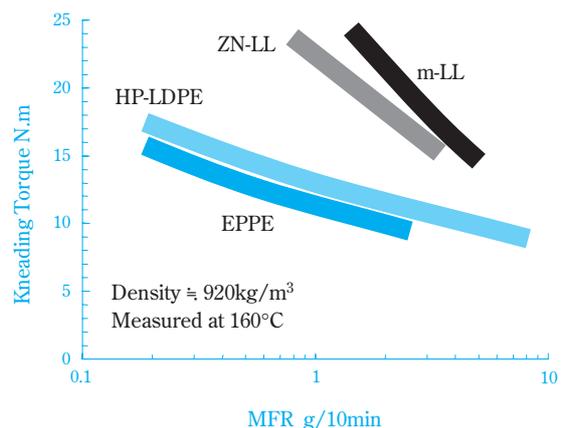


Fig. 2 Kneading torque of EPPE

(2) 動的粘弾性

動的粘弾性測定における周波数と溶融粘度 η^* との関係をFig. 3に示した。HP-LDPEは η^* の周波数依存性が大きく、LLDPEは小さいことが特徴的である。一方、EPPEは、HP-LDPEの挙動と極めて類似してお

り、その η^* は周波数に依存して顕著に変化し、高周波数領域で低く、低周波数領域で高い。この挙動は広い絶対分子量を持つポリマーに特徴的な挙動の一つである。

Fig. 4には動的溶融粘弾性測定における動的貯蔵弾性率 G' と動的損失弾性率 G'' の関係を示した。静的測定においても同様の関係が得られた(第一法線応力差 vs 剪断応力)。剪断場で分子に貯蔵されるエネルギーと損失するエネルギーとの比は分子構造に依存し、溶融ポリマーの応力状態を表す。Fig. 4において、HP-LDPEとEPPEはほぼ同じライン上に重なっており、ZN-LLおよびm-LLのラインとは異なる。この結果から、EPPEを構成する分子は応力下でHP-LDPEのそれと極めて類似した応答を示すことが判る。

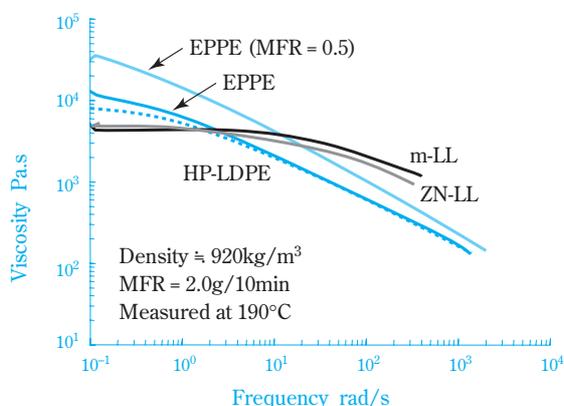


Fig. 3 Shear viscosity of EPPE

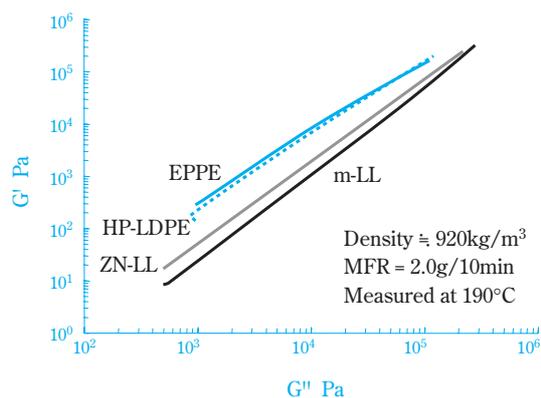


Fig. 4 Storage modulus vs. loss modulus for various polyethylenes

(3) 溶融張力

ポリエチレンの溶融張力は、ポリエチレンをフィルムやシート、ブロー容器、あるいはチューブやパイプ状に溶融成形する際に必要な溶融物性の一つである。例えば、ポリエチレンフィルムの代表的な加

工法の一つであるインフレーション成形においては、安定した加工を行うために高い溶融張力が必要である。溶融張力が小さい場合、チューブ状のポリエチレンの溶融膜に空気吹き込みながら引き上げる際、溶融膜を引き上げられない、あるいは、溶融膜が振動し安定した加工ができないなどの問題が生じることがある。各種ポリエチレンの190における溶融張力をFig. 5に示した。HP-LDPEは高い溶融張力を示し、一方、ZN-LLおよびm-LLの溶融張力の値は極めて低い値を示す。EPPEの溶融張力は、これらのLLDPEよりもはるかに高く、HP-LDPEに近い溶融張力を示す。

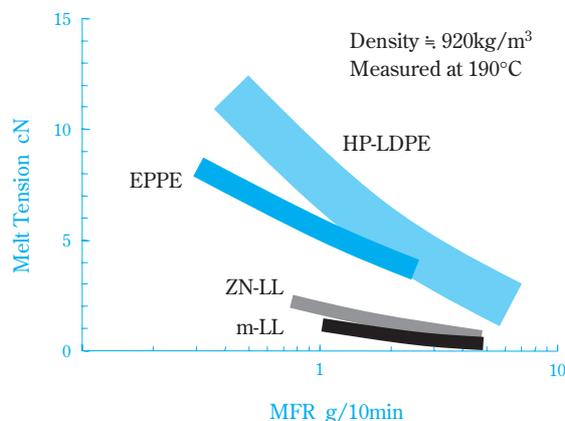


Fig. 5 Melt tension of EPPE

(4) 溶融伸び

ポリエチレン系材料の溶融伸びは、主に高速成形性を決める物性の一つである。溶融伸びは、オリフィスから押出された溶融ストランドを糸状に高速で引取り、糸が破断した時の速度を最高引取り速度(MTV = Maximum Take-up Velocity)として測定される。MTV値が高いほど溶融伸びは良好である。

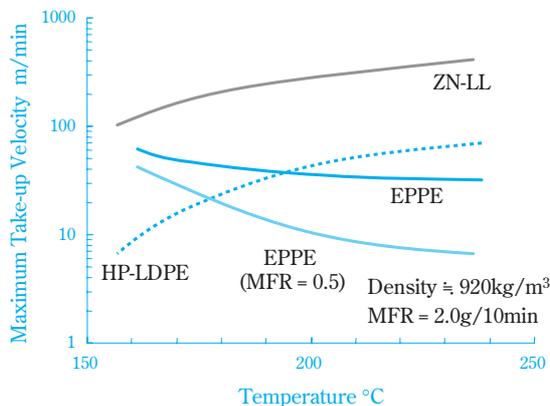


Fig. 6 Drawdown property of EPPE

Fig. 6に各種ポリエチレンの温度とMTVとの関係を示した。一般に、ポリエチレンは、温度が高いほど溶融伸びは高い傾向にある。一方、EPPEは、LLDPEやHP-LDPEとは全く逆の温度依存性を示す。この結果は学術的にも興味深い結果であり、種々の観点から、さらなる検討が必要である。同図から判るように、EPPEのMTVは、低温領域においてはHP-LDPEよりも高い値を示す。このことからEPPEは、従来のポリエチレン系材料では困難であった低温での高速成形が可能であると期待される。

2. 実用物性

(1) 衝撃強度

Fig. 7は、各種ポリエチレンフィルムのダート衝撃強度の密度依存性を示したものである。EPPEは、HP-LDPEよりも高い衝撃強度を示し、ヘキセンやオクテンなどの高級 α -オレフィン（HAO）をコモノマーとするZN-LLとほぼ同等の衝撃強度を有している。

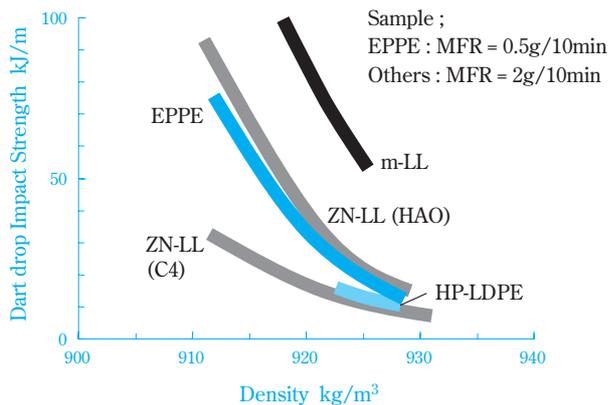


Fig. 7 Impact strength of EPPE blown film (50 μ m thickness)

(2) ヒートシール強度

Fig. 8に各種ポリエチレンフィルムのヒートシール性を示した。EPPEのヒートシール強度は、HP-LDPEより高く、ZN-LL（HAO）と同等である。さらに、HP-LDPEは低密度化には製造上の限界があり、成形加工性を維持しながら低温シール性や柔軟性を必要とする場合は、エチレンと酢酸ビニルの共重合体（EVA）が使用されてきた。密度が912kg/m³のEPPEは、VA含量が5%のEVAと同等のヒートシール性を示し、シール強度はEVAよりも優れる。

このように、EPPEはHP-LDPEでは困難であった密度範囲の拡大が可能であり、低温シール性に優れ、かつ柔軟で高強度の製品を得ることが可能となった。

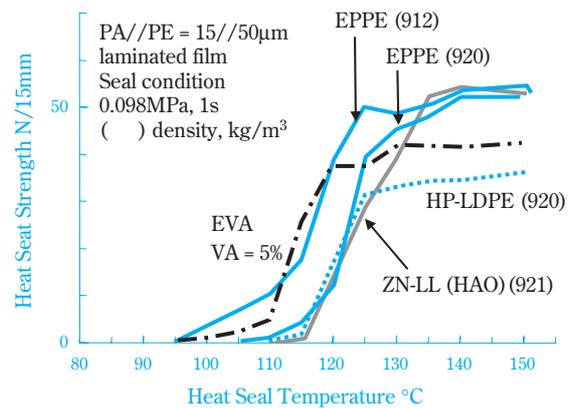


Fig. 8 Heat seal property of various polyethylenes

(3) 環境亀裂応力抵抗（ESCR）

ESCRは、主に容器、キャップやパイプなどに要求される重要な物性である。これらの成形品が一定の応力下において界面活性剤などの薬品と長時間接触する場合、割れが発生することがある。界面活性剤（イゲパール）中、50 の条件においてHP-LDPEが、ただか10Hrで亀裂の発生が見られるのに対し、EPPEは1000Hr以上も亀裂の発生が見られず高い強度を示す。

これらの諸物性は、従来のHP-LDPEでは達成し得ない性能水準であり、EPPEはHP-LDPEと同等の成形加工性を有しながら優れた強度を有する新しい領域のポリエチレン系材料とすることができる。

EPPEの成形加工性と特徴

これまで述べてきたように、EPPEは成形加工性と強度とのバランスが優れた材料である。Fig. 9は、優れた成形加工性を利用した用途展開の基本概念を示したものである。

一般にLLDPEの成形加工における典型的な問題として、高いモーター負荷、高い樹脂圧力がある。高

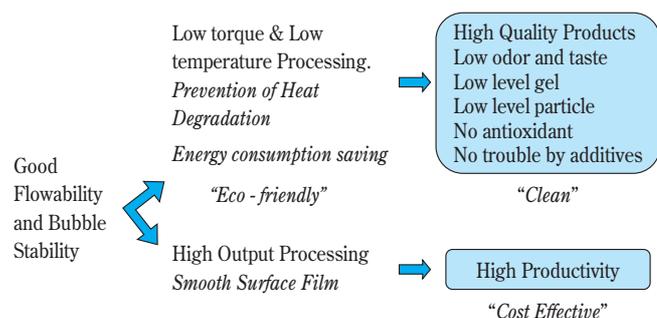


Fig. 9 Advantages of EPPE based on easy processability

剪断による発熱や高い成形温度による樹脂の劣化のため、フィルム表面の外観不良やバブル安定性不良を引き起こすことがある。EPPEは、優れた溶融流動性とバブル安定性からこれらの問題を克服した材料であり、低温成形および高吐出成形が可能である。

1. 低温成形

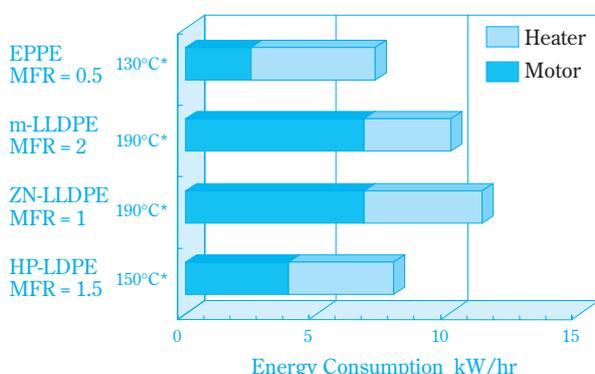
Table 1にEPPEの低温成形性をm-LLとの比較により示した。成形温度が150℃、ダイリップ開度が0.8mmの条件で、EPPEでの樹脂圧力やモーター負荷は、m-LLの約2分の1に抑えられた。フィルムの外観についても、EPPEは肌荒れが発生することなく成形できた。このようにEPPEは、低温でも容易に成形加工することができるため、樹脂の劣化を抑えるとともにエネルギー消費量をも削減することができる。

Table 1 Processability of EPPE at low temperature

		EPPE	m-LL
MFR	g/10min	0.5	2.0
Density	kg/m ³	912	912
Motor Load	Ampere	27	56
Resin Pressure	MPa	14	28
Resin Temperature	°C	153	158
Film surface		smooth	melt-fractured

Processing Conditions: 50mmφ extruder, die 125mmφ, lip gap 0.8mm, Temperature 150°C, BUR 1.8, Out put 24kg/hr, Film thickness 80μm

Fig. 10は、各種ポリエチレンのインフレーション成形時の消費電力量を示した。成形加工時の消費電力に関し、成形機のモーターの駆動およびヒーターの加熱にかかる全ての消費電力量を計測した。EPPE



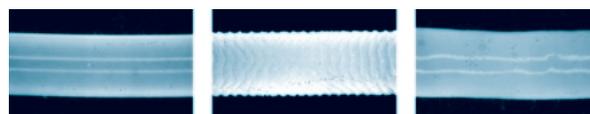
Condition : 55mmφ Extruder, Die 125mm, Lip gap 2mm, BUR 2.0, Output 25kg/hr, Processing temperature*

Fig. 10 Energy consumption in blown film processing

は、130℃の低温成形により、LLDPEに比べて全体の消費電力量の30～40%の削減が可能であることがわかる。

2. 高吐出成形（高速成形）

EPPEは、高吐出条件においても、表面の肌荒れの少ない成形品を得ることができる。Fig. 11には、比較的高い剪断速度領域（100s⁻¹）で押し出したストランドの表面観察の結果を示した。m-LLでは、表面肌荒れが観察されているのに対して、EPPEでは、全く見られず、非常に平滑な表面を与えている。また、そのレベルは、HP-LDPEよりも良好である。



EPPE (MFR = 0.5) m-LL (MFR = 2) HP-LDPE (MFR = 2)

Condition ; Capillary Rheometer, L/D 50.3/1.5mm, 150°C, Shear rate 100s⁻¹

Fig. 11 Strand surface of various polyethylenes at high out put condition

インフレーション成形では、押出性が良好であるだけでなく、高速成形でもEPPEの特徴を発揮する。インフレーション成形において、高速化の妨げとなる要因として、①押出時のモーター負荷が高い、②バブルが不安定になる、③溶融膜が破断するなどが挙げられる。

Table 2に各種ポリエチレンの高速成形性を示した。LLDPEについては、インフレーション成形の場合、一般的になされているHP-LDPEのブレンド物を使用した。LLDPEは、溶融膜の不安定化や、過度の押出負荷上昇のため80m/minが限界であり、HP-LDPEは、溶融伸びが小さいため溶融膜の破断により70m/minが限界であった。EPPEは、優れた溶融特性

Table 2 Processability of EPPE at high output condition

	Temp. °C	Lip gap mm	Max. speed m/min	Cause of processing limit
EPPE (MFR = 1)	150	2	100	drawdown
		0.8	>150	—
ZN-LL (MFR = 1) + HP-LDPE 20%	190	2	80	bubble stability
		0.8	<10	motor load
HP-LDPE (MFR = 2)	170	2	40	drawdown
		0.8	70	drawdown

Processing Conditions : 55mmφ extruder, die 125mmφ, BUR 2.0, Out put 125kg/hr (max) Film thickness 20μm

を有する結果、150m/min（実験設備の限界値）まで成形速度を上げることができた。

EPPEの用途展開

EPPEは、優れた低温成形性により、酸化防止剤をも含まない無添加フィルム、低臭気、低味覚フィルム、ゲルフリーフィルムなどの高品質製品を得ることが期待できる。また、従来、成形加工性の点からHP-LDPEが多く使用されてきたシート、パイプ、ブロー成形品においては、EPPEを用いることによって成形加工性を維持しながら高強度化、柔軟化、あるいは高剛性化を図ることができる。

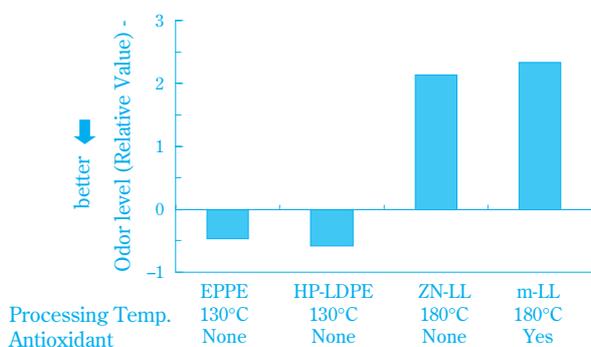
以下、EPPEの特徴を活かした具体的な用途について、いくつかの例を紹介する。

1. 低臭フィルム・容器

食品包装用途では、できるだけ食品の品質を維持するため、包装材料から移行する臭気（いわゆるポリ臭や添加剤、熱劣化物による異臭など）の少ない低臭フィルム・容器が使用されている。また、最近では、食品のみならず様々な分野で、包材の低臭化が求められている。

一般に、この分野における包装材料としては、無添加のHP-LDPEが多く使用されている。最近の包装材料の薄肉化の流れに対応して、HP-LDPEよりも強度の高いLLDPEの一層の低臭化が望まれている。LLDPEは、多くの場合、酸化防止剤が添加されていたり、比較的高い温度で成形したりする必要があるため、到達する低臭レベルに限界があった。

EPPEは、低温成形が可能であることから、通常、熱劣化防止を目的に添加される酸化防止剤を必要としない。Fig. 12には、におい識別センサーを用いて、無添加EPPEを低温で成形したフィルムの臭気レベルの分析結果を示した。



* Evaluated with Odor Discrimination Analyzer "FF-1" (Shimadzu Co.)

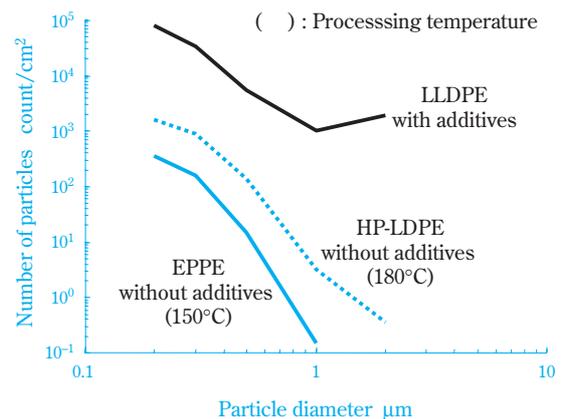
Fig. 12 Odor level of various polyethylene films

EPPEは、酸化防止剤が添加されたLLDPEフィルムや、無添加のLLDPEフィルムに比べて臭気レベルが良好であることがわかる。

2. クリーンフィルム・容器

電子部品や光学部品などの精密製品を取り扱う分野では、異物の混入を避けるためクリーンな包装材料が求められている。この分野においても前述と同様、LLDPEの適用に限界があった。EPPEは、無添加で低温成形が可能であることからクリーン化に対してもその実力を発揮する。

Fig. 13に各種ポリエチレンフィルムのクリーン度を示した。クリーン度はフィルム表面を超純水で洗浄し、パーティクルカウンターを用いて洗浄液中に回収された粒径0.2μm以上のパーティクル数を計測した。無添加EPPEフィルムは、酸化防止剤を含むLLDPEフィルムと比較して、パーティクル数が大幅に低減され、また、HP-LDPEフィルムよりも優れていることがわかる。

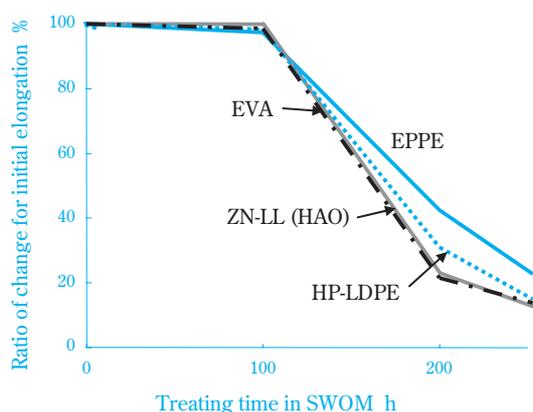


* Particles in the rinse water were counted with Particle Counter "KL-22" (Rion Co.)

Fig. 13 Cleanliness of EPPE film

3. 耐候性フィルム・シート

Fig. 14に、サンシャインウェザーメーターを用いて評価した各種ポリエチレンの耐候性を示した。EPPEはEVAやHP-LDPE、さらにはZN-LL (HAO)よりも引張伸びの経時低下が小さく、耐候性に優れていることがわかる。したがってEPPEは屋外で使用される農業用のマルチフィルムやハウス、建築用の防水シートなどに適している材料と言える。一般に、これらの用途では、耐候性を高めるために、多くの場合、ヒンダードアミン系安定剤 (HALS) や紫外線吸収剤 (UVA) などの耐候剤が添加されている。EPPEを用いれば、これらの添加剤を減らすことができるものと思われる。



* SWOM conditions : Temperature 83°C, with water spray

Fig. 14 Weatherability of various polyethylenes

4. 樹脂改質剤

LLDPEは、多くの場合、成形加工性を改良する目的でHP-LDPEがブレンドされている。しかしながらHP-LDPEをブレンドすることにより、一般に機械的強度が大きく低下する。Table 3は、ZN-LLにEPPEをブレンドした時のフィルム物性を示した。成形加工性の改良に加えて、フィルムの透明性が改良され、また比較に使用したHP-LDPEブレンドに比べて引張強度や衝撃強度などの機械的強度の低下が小さいことがわかる。

このように、EPPEを改質剤として用いることにより、成形加工性、透明性、強度など物性バランスの優れた新しいフィルムをつくる事が可能である。

Table 3 Film properties of ZN-LL (HAO) modified by blending EPPE

Modifier		EPPE	HP-LDPE	None
MFR	g/10min	0.5	2	—
Density	kg/m ³	920	923	—
Blending Ratio	%	25	25	—
Haze	%	13	10	22
Dart drop Impact Strength	MPa	39	31	43
Ultimate Strength (MD/TD)	MPa	43/41	34/35	44/44
Tear Strength (MD/TD)	kN/m	79/256	71/260	144/143

Processing Conditions : 55mmφ extruder, die 125mmφ, lip gap 2.0mm, Temperature 170°C, BUR 2.0, Out put 25kg/hr, Film thickness 80μm

Base resin : C8LL, MFR 1g/10min, Density 920kg/m³

おわりに

本稿では、住友化学(株)の新しい易加工性ポリエチレンEPPEの特徴と用途について、HP-LDPEやLLDPEなど従来のポリエチレン材料と比較しながら

解説した。EPPEは、HP-LDPEと同等の優れた加工性をもちながら、高い機械的強度を有するユニークな材料である。主に、省エネルギー、低温加工による高品質化、高生産性という3つの特徴について述べてきたが、新規な材料であるため、まだまだ未知の可能性を秘めていると考えられる。

今後も、顧客のニーズにこたえるべく、EPPEをさらに進化させ、多くの用途に対してEPPEの特徴を引き出していきたい。そして、その特性を通じて、本材料が、高品質、高生産性材料として世界に広く活用されることを期待したい。

引用文献

- 1) 井関 優樹, 永松 龍弘, 矢田 健一郎, プラスチックス・エージ エンサイクロペディア (2006).
- 2) 細田 覚, “光時代の透明性樹脂”, シーエムシー出版 (2004), p.149.
- 3) 細田 覚, “プラスチック・機能性高分子材料事典”, 産業調査会 (2004), p.2.
- 4) Konrad Scheid, *POLYETHYLENE 2006 11th WORLD CONGRESS*, MBS (Feb.1-3, 2005, Zurich Switzerland.).
- 5) S. Hosoda, M. Furuta, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **2**, 577 (1981).
- 6) S. Hosoda, *Makromol. Chem.*, **185**, 787 (1984).
- 7) S. Hosoda, K. Kojima, M. Furuta, *Makromol. Chem.*, **187**, 1501 (1986).
- 8) S. Hosoda, *Polymer J.*, **20**, 383 (1988).
- 9) 細田 覚, 田中 繁夫, 岡田 隆行, 住友化学, 1988-I, 4 (1988).
- 10) S. Hosoda, H. Nomura, Y. Gotoh, H. Kihara, *Polymer*, **31**, 1999 (1990).
- 11) S. Hosoda, A. Uemura, *Polymer J.*, **24**, 939 (1992).
- 12) S. Hosoda, *Trends in Polymer Science*, **3**, 265 (1993).
- 13) S. Hosoda, A. Uemura, Y. Shigematsu, I. Yamamoto, K. Kojima, in “Catalyst Design for Tailor-made Polyolefins”, Ed. by K. Soga, M. Terano, Kodansha (Tokyo) (1994), p.365.
- 14) 近成 謙三, 鈴木 靖朗, 住友化学, 1999-I, 42 (1999).
- 15) 宮崎 耕造, 半場 雅志, 長嶋 暉, 小中 力, 住友化学, 1994-I, 23 (1994).
- 16) “世界の石油化学製品の今後の需給動向”, 経済産業省 (2006).
- 17) S. Hosoda, Y. Iseki, T. Nagamatsu, S. Shiromoto, K. Chikanari, K. Yanase, T. Kasahara, T. Konaka, *Advances in Polyolefin 2005*, ACS (Sept., 2005, California, USA).

- 18) K. Chikanari, T. Nagamatsu, K. Yanase, T. Mitsuno, S. Hosoda, *Specialty Plastic Films 2005*, MBS (Oct., 2005, Zurich Switzerland).
- 19) 鈴木 靖朗, コンバーテック, 12, 65 (2005).

- 20) T. Nagamatsu, Y. Iseki, K. Chikanari, T. Mitsuno, K. Yamada, Y. Nozue, S. Shiromoto, K. Yanase, T. Kasahara, S. Hosoda, *ANTEC 2006*, SPE (May, 2006, USA).

PROFILE



近成 謙三
Kenzo CHIKANARI
住友化学株式会社
石油化学品研究所
主席研究員



永松 龍弘
Tatsuhiko NAGAMATSU
住友化学株式会社
石油化学品研究所
主席研究員