

包装材料としてのポリエステル

(Terylene および Mylar フィルムについて)

大阪大学工学部 庄野利之

1. ま え が き

ポリエステルフィルムのことを書くまえにポリエステル繊維，商品名テリレン（I. C. I社），デイクロン（Du Pont社）のことについてふれなければならない。

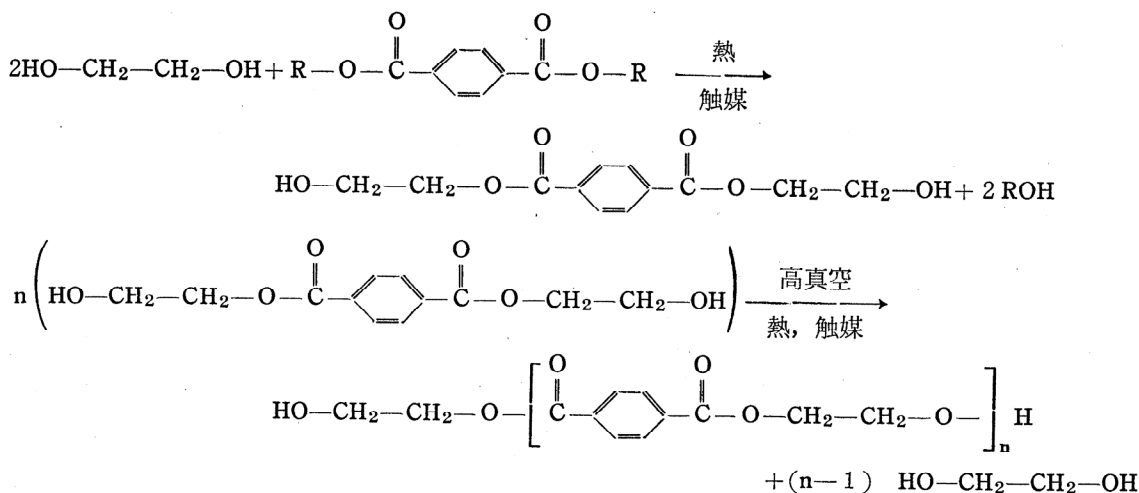
1940年 Calico Printer's Association Ltd (C. P. A) の J. R. Whinfield と J. T. Dickson 等によつて研究が始められたポリエチレンテレフタレートは1941年にいたり始めて熔融紡糸され，延伸されて糸となり原料名とギリシャ神話の女神の名に因んでテリレンと命名された。こうしてポリエチレンテレフタレートの製造法に関する特許が提出され，1947年に至つて I. C. I社が C. P. A から特許権をゆずりうけ米国を除く全世界におけるポリエチレンテレフタレート製造の権利を取得したのである。一方米国では du Pont 社が1944年より研究を始め1946年に米国に於ける製造権を C. P. A から獲得し工業化に乗出した。その他カナダ，イタリ，フランス，西独，オランダ等が工業化を推進している。

ポリエチレンテレフタレートは良好な繊維形成能と共に皮膜形成能をも有し Du Pont 社ではフィルムとしての商品名“Mylar”，I. C. I社では繊維と同じ“Terylene”の名称でポリエチレンテレフタレートフィルムを市販した。ここではその製造法，性質，応用について簡単に紹介したい。

2. ポリエチレンテレフタレートの製造

ポリエチレンテレフタレートはエチレングリコールとテレフタル酸の組合せから水の除去によつて生成したポリエステルであつて，実際にはテレフタル酸のジメチルエステルを使つてエチレングリコールとのエステル交換によりメタノールを除去するのが便利である。この際エステル交換の触媒として酸化鉛等の触媒を使用するのが普通である。重合は用途に応じて熔融粘度が280°Cで2000~5000Poise になるまで進める。

市販のポリマーは重量平均分子量 20000~30000 である。



ポリマーは融点 265°Cで，受ける熱処理によつて無定形から高度に結晶化したものまでいろいろの段階のものを作ることが可能であるが，265°C 以上に加熱し，急冷すると結晶性を示さない。この無定形の比重1.33の物質を次に加熱すると約 80°C の2次転移点迄安定であるがさらに高温では結晶化が徐々に始まり約 170°Cで最高の速さに達するまで温度と共に結晶化速度と全結晶化度が増

加する。比重は結晶化度の尺度であつて130°Cでいくらポリマーを長く保つても1.37であるのに170°Cでは1.40の比重のものが得られる。

3. ポリエチレンテレフタレートフィルムの製造

一般にフィルム工業でフィルム製造に使われる三つ

の方法の中で Calendering および Solvent casting はテレフタレートの場合には使えない。すなわちポリマーの融点が極めて sharp であり、熔融状態の粘度が低いため Calendering は使えず、またポリマーは少数の高沸点極性溶媒に溶解するのみであるので Solvent casting 法も不便であり、唯一の方法は melt casting (extruding) による方法である。

すなわち製造過程の第1はポリマーを熔融させ、次に濾過し、長い狭い短冊孔 (narrow slot) から押し出し、出来た膜状物を急冷することである。

この過程は本質的にはポリエチレンフィルムに使われるものと同様の方法であるが、ポリエステルの場合には型の製作に非常な精度と温度調節が必要とされている。これは熔融したポリエチレンテレフタレートの粘度が他のフィルム製造時の約 $\frac{1}{2}$ にすぎないためである。生成したフィルムはガラス状透明体で良好な表面光沢をもっている。前述したようにこの状態のものは未配向で全く無定形である。この状態でもフィルムは強度のすぐれたものであるが 80°C 以上に加熱すると結晶化し不透明となり脆くなるので不安定な状態にある。

繊維の場合と同じように無定形フィルムは延伸することが出来るがフィルムでは直角方向で二方向に延伸の可能性が存在する。一方向の延伸のみでは延伸した方向では非常に高い強度をもつたフィルムを生じるが直角方向の強度は極めて低い。もし延伸率が各方向に等しければ二方向の延伸によつてすべての方向に同じ性質をもつたフィルムを生ずる。これを理解するためには未延伸のフィルムの上に円を画いてみればよい。同じ延伸率で二方向に延伸されると同じ中心をもつた直径の大きい円として現われてくる。元の円の半径はそれ故 同量ずつ拡張し、この過程によつてフィルムは特定の方向に分子の配向を生じないことがわかる。すなわち元のフィルムに不規則に並んだ分子は配向されフィルムの表面に平行に横たわるわけである。これを plane Orientation と呼ぶ。この過程によるフィルムの性質の変化は各方向における延伸率、延伸速度、延伸時の温度によつて異なる。延伸速度がおそいと配向が悪く、延伸速度が速くなるにつれてフィルムの性質は延伸率の増加と共によくなる。延伸は2次転移点以上で行われる。温度が高くなると延伸速度を増加せぬと同じ性質のフィルムが得られない。延伸率が增加するとフィルムの伸度が減少するため最適のフィルムは延伸率の極大のわずか手前で止めるのが普通である。延伸したフィルムは非常に大きな強度をもっているがこの状態ではまだ不十分である。すなわちこれを延伸温度以上に加熱すると殆んどもとの未延伸の状態迄縮んでしまう。このためにフィルムの heat setting が必要と

なる。延伸したフィルムを 180~210°C に加熱すると分子の再配列が配向をみだすことなく起り、さらに結晶化が進行する。一度この過程を経るとフィルムは熱時に結晶化が行われた温度までは安定で未延伸の大きさには収縮しない。未配向のフィルムが結晶化させられた時には不透明で脆くなることは前述したが、上述のように結晶化のまえに配向されていると外観の変化は起らないのである。以上のようなポリエチレンテレフタレートフィルムの製造過程をまとめると ① melt casting によつて未配向無定形のフィルムを作り ② plane orienting によつて配向させ ③ 最後に heat setting によつて結晶化させる。

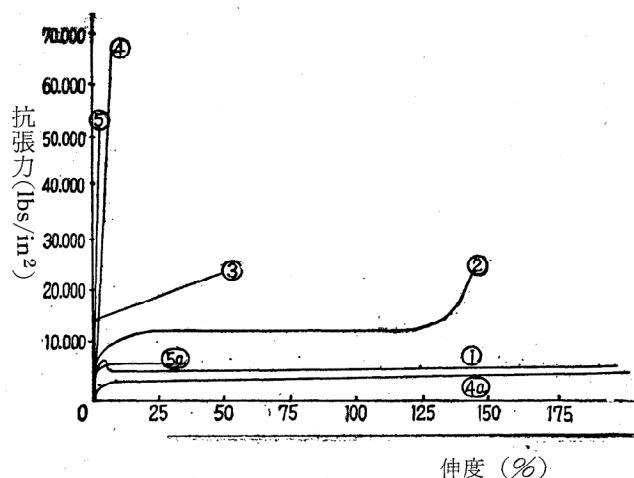
4. ポリエチレンテレフタレートフィルムの性質

ポリエチレンテレフタレートフィルムは 0.000025~0.0075inch の範囲の厚みのものが製造され、比重は 1.38~1.39, area factor は 20000 (in²/lb/0.001inch) である。マイラーは A, C, D の三つの型のものが製造されている。

ここでは包装材料として重要な機械的性質と透過性を主として述べる。

機械的性質

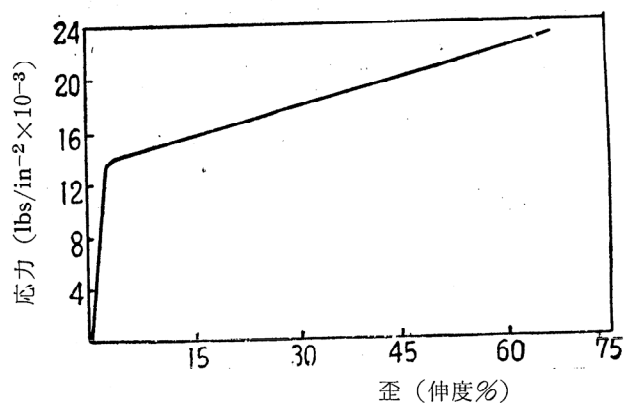
第1図は 20°C での応力-歪関係を示したものである。曲線①は無定形のフィルムで約 6000lbs/in² で低温延伸が始り 500%迄伸びる。この間の応力は殆んど一定である。曲線②は極大延伸率のわずか手前迄同じ延伸率で Plane Orientation したもので約 130%迄伸びるが未延伸フィルムの約 $\frac{1}{4}$ である。曲線③は低温延伸領域をもたず、切断前の全伸度が50%である。これは Plane orientation を行い、結晶させたものである。



第1図 応力-歪関係

この図には極大まで一方向のみに延伸したフィルムの曲線も含めてあり、曲線④および④aは延伸方向および

その直角方向に対するもので共に未結晶フィルムである。⑤および⑤ⓐは一方向に延伸後結晶化させたものである。一方向延伸未結晶フィルムは 75000/bs/in² よりも大きな抗張力をもっている。延伸方向に対してはモジュラスが非常に高いが直角方向では90%も伸びる。一方向延伸結晶化フィルムでは延伸方向には約 50000/bs/in² で切断し直角方向では強度、伸度とも低い。マイラーの機械的性質は温度、湿度および時間の函数である。第2図は Instron tester を使つて 0.001inch 厚のフィルムにつき一定の伸張率で測定した応力-歪関係である。



第 2 図

降伏点 (抗張力約13000 lbs/in², 伸度3~4%) までは応力は歪に比例し, elastic behavior を示す。降伏点を超えると伸度は曲線の最初の部分よりも低い荷重で伸度67%, 23500lbs/in² で切断するまで伸度が増加する。

第1表にはマイラー, ポリエチレンフィルム, 醋酸セルローズフィルム, セロファン の tensile data を比較し

て示した。

第1表 フィルムの機械的性質の比較

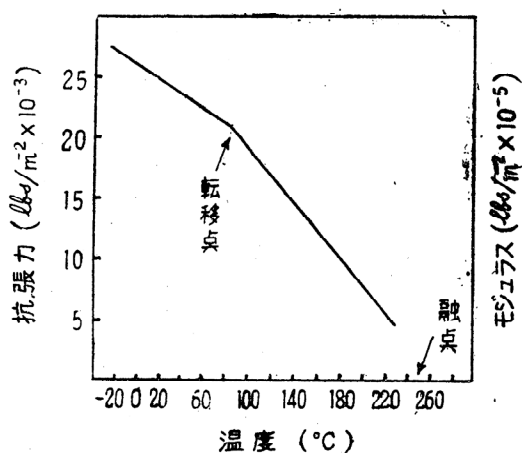
性 質	マイラー	ポリエチレン	醋酸セルローズ	セロファン
厚み (mils)	1.0	1.5	0.88	1.0
抗張力 (lb/in ²)	23,500	2,400	9,000	8,000
伸度 (%)	70	700	20	30
モジュラス (lb/in ²)	500,000	19,000	350,000	400,000
引裂強度 (g)	18	175	4	5
衝撃強度 (kg-cm)	90	15	10	15
屈曲強度 (cycles)	20,000	26,000	300	600

マイラーの抗張力およびモジュラスは厚みによつて変化しないが第2表は厚みと共に変化する性質である。マイラーはまた -20~+80°C の温度範囲にわたつて機械的性質はわずかに変化するのみである。

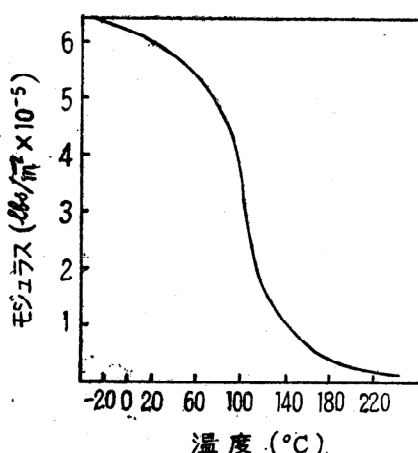
第2表 厚みによる性質の変化

	厚み (inch)						
伸度 (%)	0.00025	0.00050	0.001	0.002	0.003	0.005	0.007
引裂強度 (g)	40	60	70	80	90	100	100
衝撃強度 (kg-cm)	4	9	20	65	140	175	200
衝撃強度 (kg-cm)	18	40	90	—	—	—	—

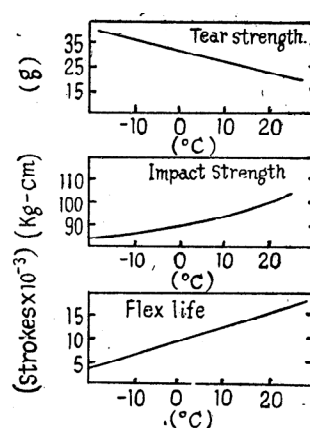
さらに-60°Cでも脆弱化は認められないが100°C以上では著しい変化が認められる, しかし 200°C迄は有用なフィルム特性をもっている。第3図および第4図は温度と tensile 特性との関係をまとめたもので, 第5図は引裂抵抗, 衝撃強度, 屈曲強度と温度の関係である。



第 3 図



第 4 図



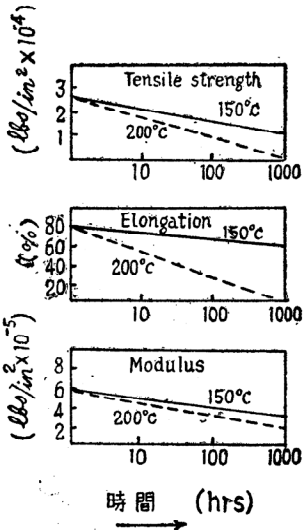
第 5 図

包装材料としてマイラーの最も重要な品質は高温, 湿度および Fade-Ometer の条件に長時間さらした場合に機械的性質がどの程度変化するかである。第6図および第7図の抗張力, 引裂強度, および衝撃強度を 150°C および 200°C に 1000 時間迄さらした後に測定したもの

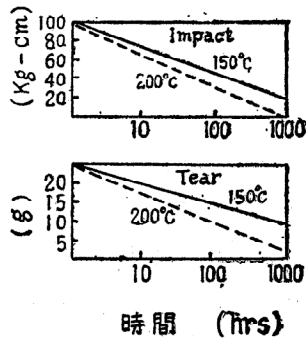
である。

高温ではマイラーはわずかに収縮し第8図に示したように10分間で殆んどすべての収縮は終了し, その量は5%以内である。

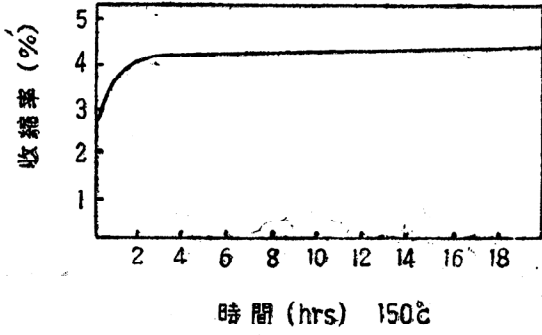
しかし沸とう水に4時間ひたしても収縮は1%以内で



第 6 図



第 7 図



第 8 図

あつた。

マイラーの吸湿性は 25°C で 1 週間水に浸漬しても 0.5 % より少く機械的性質も相対湿度の全範囲にわたつて殆んど一定である。38°C で Atlas Fade-Ometer (FDA-R) に 287 時間さらした後も 1 mil の厚みのマイラーの抗張力、引裂強度、衝撃強度は本質的に変化ないことが認められている。

マイラーをヒートシール (heat seal) するためには 240~245°C の温度が必要である。この温度ではポリマーの融点に近いためにフィルムは収縮し、皺が出来、脆弱になる。このために普通のヒートシール機械は使えないが加熱と冷却のサイクルと収縮を抑えて行えるような sealer が出現している。

マイラーは着火することは困難であり、燃やせば燃えるが自己消火性をもっている。

光学的性質

可視光線は 90% 以上を透過する。紫外線は 3150Å で鋭く切断され、それ以下はすべての光が吸収される。

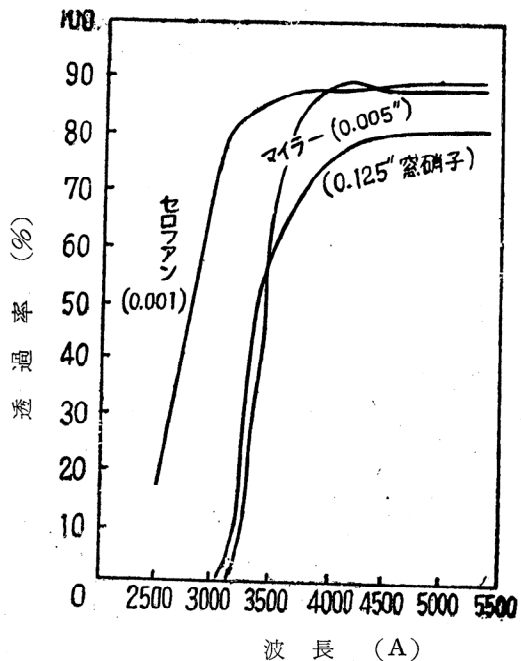
これは第 9 図に示したようにセロファンによる紫外線の透過曲線と相当異なる。

セロファンは 2950~3150Å の所謂 biologically active region の光を透過するが、マイラーはこの範囲を強く吸収する。軟質の窓ガラスにマイラーの透過曲線はよく類似している。マイラーの屈折率は次の如くである。

- { 面に平行 1.64
- { 面に直角 1.51

透過性

マイラーは水蒸気および有機溶媒の蒸気に対してすぐれた不透過性をもっているが、水蒸気の透過性はポリエチレンのそれよりは大きい。各種フィルムについての溶剤蒸気の透過性を第 3 表および第 4 表に示す。



第 9 図

第 3 表 有機蒸気の透過性

(g/100m²/hr, 35°C)

有機溶媒	1 mil マイラー	1 mil ポリエチレン	1.3mil 防湿セロファン
エチルアルコール	0	2800	2800
酢酸エチル	4	9500	20
四塩化炭素	7	55000	30
ヘキサン	6	37000	27
ベンゼン	18	36000	21
アセトン	82	4000	1850
酢酸	0	11000	1900

透過性の単位は与えられた時間に一定面積のフィルムを通つてゆく蒸気の g 数である。

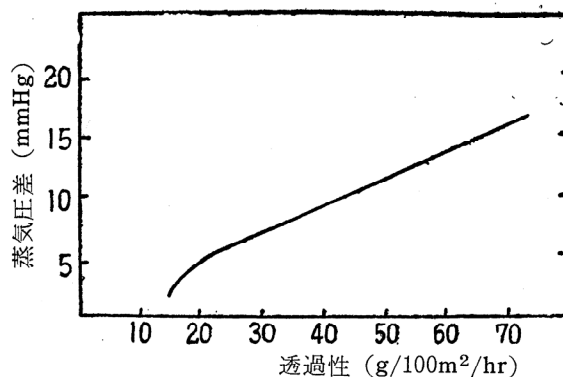
第4表 水蒸気の透過性

(1 milの厚みで39.5°C
inside cup の蒸気圧 53mmHg, out)
side cup の蒸気圧 0mmHg

フイルム	透過性 (g/100m ² /hn)
防湿セロファン	30
ポリエチレン	100
マイラー	160
(ビニルブチラール・ビニル) (アルコール共重合物 ^{89/11} モル比)	1200
酢酸セルローズ	5000

室温での蒸気圧の相違とマイラーの水蒸気透過性の関連性を第10図に示す。

またいろんな型の強い香気成分の通過性を第5表に示す。この場合の試験法は数 ml の試料を Victor Meyer bulb にシールし鋼球と共に Thwing-Albert Vapometer Cup に入れ試験フィルムを上に乗せて Cup 中の bulb を破つてから試料の香気が嗅ぎつけられる時間を記録する。



第10図

ラード、綿実油および SAE No.10 モーター油のような油又はグリスは 29°C で 1 mil のマイラーを用いると 2 ヶ月後も透過してこなかった。

化学薬品に対する抵抗性

マイラーは室温および沸点近くでも酢酸エチル、アセトン、キシレン、ジオキサン、トリクロルエチレン、氷酢酸のような溶剤にはあまり蝕されない。

酸に対する抵抗性は塩基に対する抵抗性よりも良好である。これを第5表に示す。

第5表 マイラーの化学薬品に対する抵抗性 (1 mil 厚 室温)

試薬	浸漬日数	抗張力 (lbs/in ²)		伸度 (%)		引裂強度 (g)		衝撃強度 (kg-cm)
		MD	TD	MD	TD	MD	TD	
原料	—	28000	24000	125	135	30	30	60
シオキサン	33	31700	19100	160	190	10	16	65
酢酸エチル	33	27600	21600	192	178	11	14	79
アセトン	33	23800	15000	188	204	19	20	57
トリクロルエチレン	33	28200	15800	104	114	16	22	63
キシレン	33	21100	21700	166	204	13	15	55
氷酢酸	33	27800	18000	176	144	35	25	88
18% 塩酸	18	24200	19700	139	133	23	34	68
濃塩酸	5	24000	18000	114	117	20	20	43
35% 硝酸	7	14400	16900	233	130	5	6	70
20% 硫酸	7	21700	24200	191	120	8	8	52
12% アンモニア	9	21000	14200	100	110	10	9	29
濃アンモニア	3	—	—	粉末化する	—	—	—	—
10% 苛性ソーダ	10	18500	19200	60	110	10	19	23
10% 苛性ソーダ	33	20,000	—	40	—	10	—	容易に碎ける
飽和食塩水	33	24700	19600	204	104	22	39	52

(MD=machinedirection, TD=transverse direction)

包装材としての用途

前述したようにポリエステルフィルムは 0,00025inch のうすいものを作ることが可能で、強度も大きく、透明性にすぐれ、透過性も適度であることから接着テープを含めた一般包装材料としての前途は工業化の進展によるコストの低下とともに大きく広がるであろう。

むすび

石油化学工業の勃興と共にパラキシレン自給の見通しもあり、又ヘンケル法によるテレフタル酸の製造も実現する機運にある現在、いよいよ今年にはポリエステル繊維がテトロン of 名称で我国においても工業化されることになった。Whinfield の発明以来18年を経てはいるがまことによるこぼしい事である。繊維と共に国産のフィルムがその優秀な性質を発揮するのも極めて近いであろう。

(1958. 1. 15)