

フィルム成形

樹脂の分子量分布や長鎖分岐は溶融粘弾性や伸長粘度に影響し、フィルム成形の成形安定性、連続成形性やフィルムのネッキングに関連し、また樹脂の組成分布は透明性、ヒートシールなどの品質に影響する。ここではインフレーション成形およびTダイフィルム成形の2つの成形法について、樹脂の性状、成形条件と成形性、得られた物性の関係について紹介する。

金井 俊孝

Toshitaka Kanai

出光石油化学(株)樹脂研究所

プラスチックフィルムが高分子化学工業に占める位置は高く、包装資材分野においては最も大きな需要分野を占有している。プラスチックフィルムの成形法としては、主にチューブ状に成形するインフレーション法とフラット状に成形するTダイキャストフィルム法がある。

インフレーション法は、安価な設備で各種幅の異なるフィルムが得られるという特長を有している。しかし、フィルム物性は樹脂や成形条件により大きく変化するの、良好な物性を得るために、最適な条件を選定する必要がある。インフレーション成形法は、Tダイキャストフィルム成形に比較し、偏肉が一般に大きくなりやすいことのほかに、生産速度が抑えられるという欠点がある。

近年、HDPEのインフレーション成形用押出機では、各機械メーカーのスクリュー形状の検討により樹脂発熱を抑え、スクリュー回転数アップ、駆動動力アップ、押出機本体の耐圧の向上など、ここ15年間で大きく改良され、押出機は小口径高吐出タイプに改良されている。しかしながら、押出量および引取速度の増加に対して、冷却装置の開発は充分であるとは言いがたく、高速化による生産性向上のための冷却効率の向上や樹脂面での成形性の改良が検討されている。

Tダイキャストフィルム成形法も市場競争力に打ち勝つため、高生産性を目指し、高速化、広幅化の傾向にあり、成形性の改良やフィルムの異方性の低減化が検討されている。また、一方では、工業材料用フィルムとして軽薄短小化が進み、薄くて厚み精度の良いフィルムの製造が要求されるようになっている。

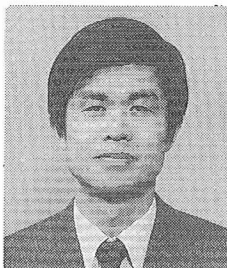
このようなフィルム成形において、高品質のフィル

ムを得るにはフィルムの成形過程の挙動と樹脂のレオロジ的な性質を把握することが大切である。賦型する段階で、溶融したポリマーは粘弾性の性質を示し、また、成形加工時の剪断・伸長履歴、加熱・冷却のかけ方などにより、製品の品質が変化するため、実際の成形加工と同程度の温度やひずみ速度領域で剪断粘度・伸長粘度を測定し、溶融体の流動性を知ることが重要である。そこで、ここでは成形加工における流動特性評価法について述べ、さらに樹脂の特性とフィルム成形性、得られる製品物性の関係について述べてみたい。

1. フィルム成形における流動特性評価

分子量が小さく分子量分布の狭いポリマーは、ニュートン流体に近い挙動を示す。しかし、高分子量成分を含むポリマーや長鎖分岐を多く持つポリマーは、比較的強い弾性効果が現れる。これは前者では変形時の分子鎖間のからみ合いが少ないのに対して、後者ではからみ合いの影響が強く現れるためであると考えられる¹⁾。このような差は、例えば薄膜フィルム成形における成形中の破断現象、成形不安定性やネッキング量などに影響する。

ポリマーの流動が外部の境界面に拘束されずに行われるフィルム成形においては、伸長流動が支配的に起



金井俊孝 出光石油化学(株)樹脂研究所(299-01 市原市姉崎海岸1-1)構造物性研究室長、工博

1976年東工大大学院修了、同年出光石油化学入社、1981年より1983年まで米国テネシー大学留学。専門はプラスチック成形加工全般および成形加工の解析技術。〈趣味〉旅行、バドミントン

表 各種ポリエチレンの樹脂性状

	MI	$M_w \times 10^{-5}$	M_w/M_n	密度
■ HDPE-1	0.9	1.73	14.1	0.958
□ HDPE-2	2.8	1.17	3.4	0.960
△ LDPE	1.9	1.12	4.1	0.923
○ LLDPE	2.1	0.84	3.4	0.919

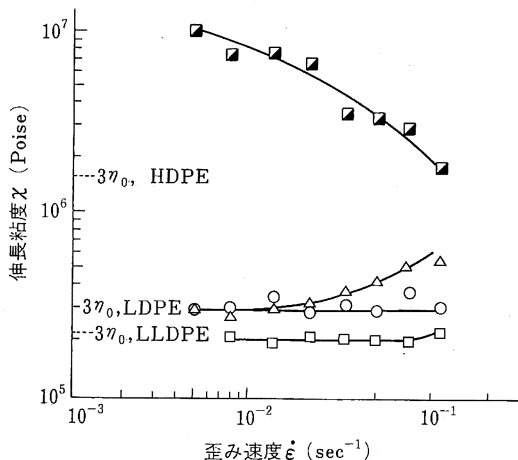


図1 各種ポリエチレンに関する伸長粘度の歪み速度依存性

こる。伸長流動時の変形抵抗度合を評価する方法が伸長粘度である。

伸長粘度²⁾⁻⁶⁾は回転クランプを一定速度 V で回転し長さ l の試料を伸長変形させるときの歪み速度 $\dot{\epsilon}$ ($=V/l$)、および時刻 t における引張力 $F(t)$ と断面積 $A(t)$ ($=A_0 \exp(-\dot{\epsilon}t)$) から求まる伸長応力 τ ($=F(t)/A(t)$) より、伸長粘度 η_e が算出される。

$$\eta_e = \tau / \dot{\epsilon} = F(t) / (V \cdot A_0 \exp(-\dot{\epsilon}t)) \quad (1)$$

4種類のポリエチレンについて、伸長粘度の測定結果を図1に示す⁷⁾。LDPEおよびL-LDPE、分子量の狭いHDPE2は長時間側でほぼ一定レベルの値を示

す。一方、一般のインフレーションフィルム用HDPE1は、高強度と流動性を得るために、分子量を大きく、分子量分布を広くしているため、弾性効果が強く、伸長粘度の定常値は示さず、低伸長領域で延性的なネッキング現象が発生する。そこで、最大伸長粘度 χ_{max} を代表値とすると、歪速度 $\dot{\epsilon}$ が増加するに従い χ_{max} は低下する。一方、LDPEは歪速度の増加とともに粘度は上昇するが、これは長鎖分岐の影響と考えられる。L-LDPE、HDPE2は、線状ポリマーと考えてよく、分子量分布が狭いため、低ヒズミ速度で $3\eta_0$ に近い値を示しており、一般的にニュートン流体に近い特性を示している。

インフレーション成形、Tダイキャスト成形といったダイを出た以降での伸長変形時の成形安定性に関して、歪速度の上昇につれて伸長粘度が上昇し、また粘度の温度依存性の大きいポリマー（粘度硬化しやすいポリマー）は一般に安定である。これに相当する条件は、樹脂性状では長鎖分岐を持つポリマーであり、また成形条件では粘度硬化を促進する冷却の効率化がこれにあたり、共に同一MIで比較すると、成形中の引張り応力が大きく、また熔融張力も大きくなる⁸⁾。

2. フィルム成形における成形性と物性

プラスチックフィルムを成形する代表的な方法であるTダイ法とインフレーション法について、樹脂性状、成形条件と成形性、物性の関係について述べてみたい。

2-1. Tダイキャストフィルム成形

Tダイ法は図2に示した成形法で、押出機、Tダイあるいはコートハンガーダイ、冷却ロール、引取機、巻取機より成り立っている。フィルムの厚みは押出量と引取速度により決定される。また、Tダイ法によるフィルムをさらに一軸あるいは二軸に延伸して、強度、引張弾性率や透明性を高めた延伸フィルムも磁気テープや高級包装用などに広範囲に利用されて

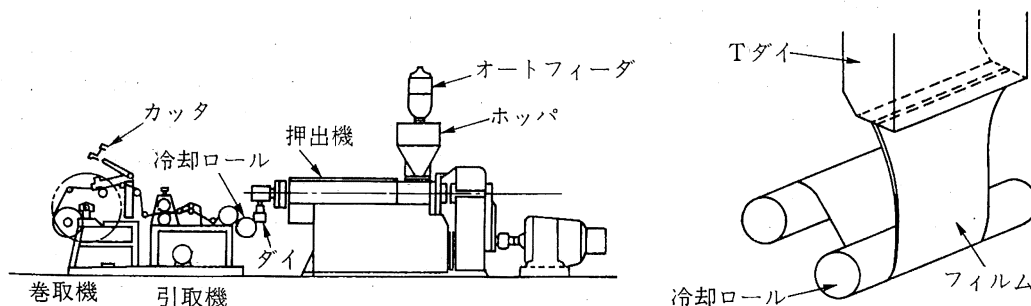


図2 Tダイキャストフィルム成形法の概略図

いる。

T ダイ法はインフレーション法に比較し、肉厚精度に優れ、透明性の良いフィルムを生産性良く製造可能であるが設備費は高い。また、成形条件によりヒートシール温度、光学特性、静摩擦係数などの物性が影響を受ける。

例えば、冷却ロールの温度を上げた場合にはフィルムの結晶化度が上昇するため弾性率は大きくなるが、ヒートシール温度が高くなり、フィルムの光学特性は低下する。また、結晶化によりフィルム表面の平滑性が下がり、静摩擦係数は低下する^{11,9)}。一方、樹脂温度を上げると、ダイ内での剪断応力が低下し、ダイを出た以降の緩和が起こりやすく、また急冷により結晶化度が低下するため、光学特性は向上する。さらに衝撃強度の上昇と弾性率の低下が見られる。フィルムの厚みが増すと冷却が遅れ光学特性に影響を与える一方、表面の平滑性が下がるため、静摩擦係数は大きく減少する。

フィルム成形は高速化、薄膜化の傾向が進んでいるが、成形不安定性、成形中のフィルムの破断やダイ幅に対してフィルム幅が狭くなるネックイン現象などが問題となる。

ここで、これらの現象を説明するために、簡単な系である定常状態を仮定したフィルム成形加工工程の理論解析の一部を紹介したい^{10)~13)}。

T ダイキャストフィルム成形中の力のバランス式およびエネルギー方程式は以下ようになる。

$$-\frac{4Q\eta(\Pi)}{h} \frac{dh}{dz} = F_L + \int_z^L wh\rho g dz \quad (2)$$

$$\rho Q C_p \frac{dT}{dz} = -2wU(T - T_{air}) \quad (3)$$

$$\eta = A \exp(E/RT) \Pi_a^{(n-1)/2} \quad (4)$$

ただし、 F ：ロール位置での引張力、 h 、 w 、 T ：任意な位置でのフィルム厚み、フィルム幅、フィルム温度、 Q ：吐出量、 ρ ：密度、 C_p ：比熱、 R ：ガス定数、 η ：樹脂の熔融粘度、 $\Pi_a = d_{11}^2 + d_{22}^2 + d_{33}^2$ で定義される歪み速度、 A ：粘度定数、 E ：活性化エネルギー、 U ：熱伝達係数、 n ：伸長粘度の指数法則仮定の n 値、 ϵ ：放射率、 λ ：ステファン-ボルツマン定数、 T_{room} ：室温、 v ：フィルム移動速度、 z ：ダイからの距離、 L ：エアーギャップ

これらの式を連立して解くと、樹脂の持つ活性化エネルギー E と指数 n により歪み速度パターンが変化する。

理論解析を用いて、各種のポリオレフィン樹脂 (PP, LDPE, LLDPE, HDPE) について、成形中の歪

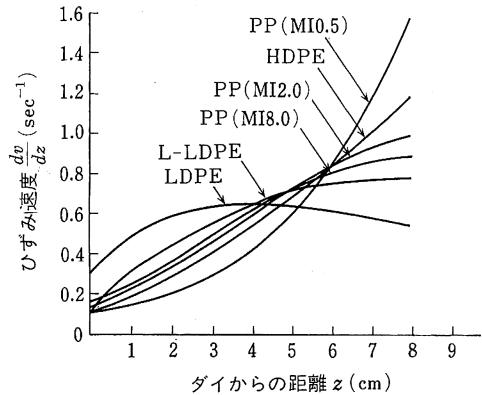


図3 各種樹脂のフィルム成形中の歪み速度分布

み速度パターンを予測した結果が図3である。変形されてきた溶融樹脂はロールにタッチする位置で移動速度の変化が急激に変化し、歪み速度の不連続な点が生じる。このロール接触時における歪み速度の不連続の度合を式(5)で定義した無次元歪み速度でパラメータ化すると、成形不安定性はこのパラメータが大きいと起こりやすい(図4)。

$$\dot{\epsilon}_L = \frac{L}{v_L} \left(\frac{dv}{dz} \right)_{z=L} \quad (5)$$

つまり、ダイを出た初期に変形しやすい樹脂、流動特性の観点で伸長粘度で歪速度硬化しやすく(伸長粘度の n 値が大きい)、活性化エネルギーの大きい樹脂は成形安定性に有利である。具体的には長鎖分岐を有した樹脂であり、LDPEなどがこれにあたる。逆に、長鎖分岐を持たずに分子量分布の広い樹脂は歪み速度軟化を生じやすく、成形不安定になりやすい。エアナイフなどで冷却を加速すると変形が初期に起こりやすいため、成形安定性の向上がはかれる¹²⁾。

成形中のフィルムの凝集破断は、樹脂の持つある値以上の応力がかかると分子鎖間どうしのすべりだけでは対応出来なくなり、弾性的な分子鎖のからまり合いから生じる分子切断が発生の原因と考えられる。そのため、分子量分布が広く、高分子量成分の多い樹脂や長鎖分岐のある樹脂は薄膜成形時に破断が生じやすい。またエアーによる冷却量を増加させて成形時の応力を高めることは成形安定性には有利であるが破断は起こりやすくなる^{11,12,13)}。最近では高生産のため、高速成形が主流になりつつあるが、Tダイキャストフィルム成形でのMDとTDの異方性が生じやすくなる。特に分子量分布が広いと成形中に発生した応力が緩和せずにそのまま残留し、配向したフィルムが得ら

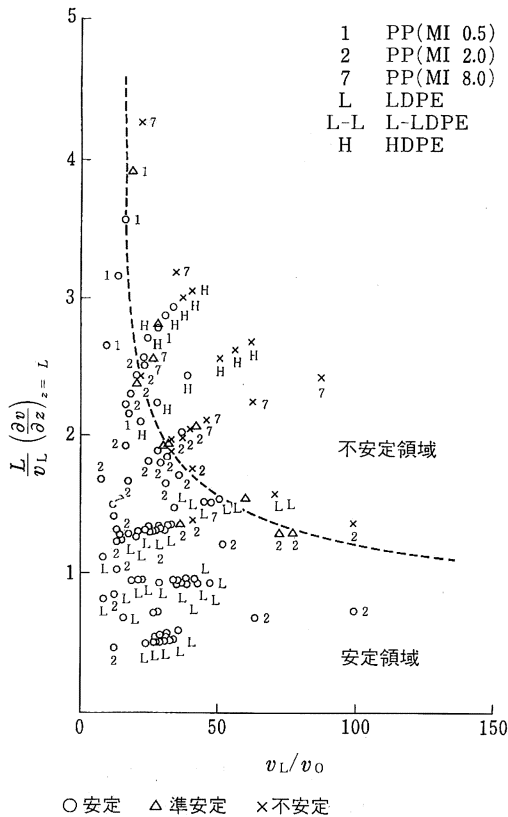


図4 成形安定性とドローダウン比、無次元歪み速度の関係

れやすく、フィルムの衝撃強度が低下する現象が生じるため、衝撃強度が要求される場合には分布が狭いほうが好ましい。

ダイの幅に対してフィルムの幅が狭くなる現象をネックインというが、このネックイン量は溶融時の弾性効果の強い樹脂ほど小さいため、同じポリエチレンでも長鎖分岐をもつ LDPE は LLDPE に比べ、幅の広いフィルムが得られる。

2-2. インフレーション法

インフレーション法は図5に示した成形装置より成り立っている。溶融樹脂は円形のスパイラルダイの狭いスリットからチューブ状に押し出され、このチューブを外部からエアで冷却しながら、ダイの中心部から吹き込まれた空気によりインフレーションさせ、所定の厚みになるように引き取り、フィルムが製造される。

この方法によって得られるフィルムはチューブ状であるため、袋状のフィルムとして使用する場合、製袋が容易であり、また成形中に縦・横に延伸をかけるこ

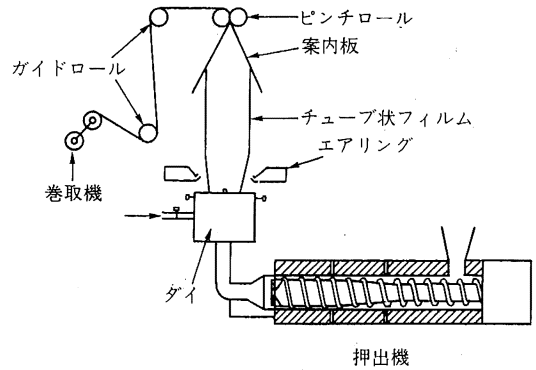


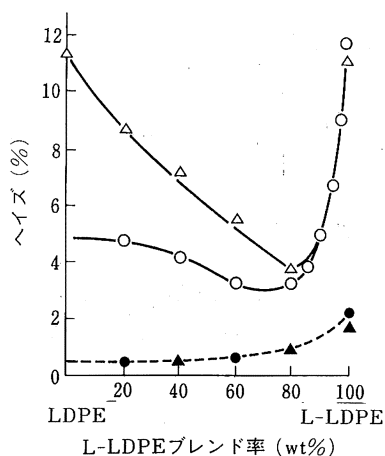
図5 インフレーション成形法の概略図

とが可能であるため、機械的強度のバランスがとれたフィルムを成形する場合にメリットがある。また、Tダイ法に比較し、設備費が安価であり、空気の吹き込み量を変えることにより、フィルムの幅を広範囲に変化できる利点がある。

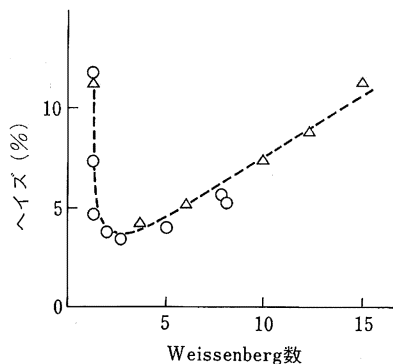
しかし、一般に空気冷却のため、冷却速度が遅くなるので、生産性が悪く、また使用するダイの構造上の欠点からフィルムの厚み精度の面で Tダイ法より劣る。現在、高生産性を得るために、内部冷却による冷却の効率化が盛んに研究されている^{14),15)}。

また、インフレーション成形の溶融樹脂の変形挙動解析は膜理論を用いて行われており^{16)~19)}、変形速度、MD, TD の応力解析、冷却速度などが予測可能であり、得られたフィルムの物性との関係が論じられている^{13),17)}。

インフレーション用樹脂としてはポリオレフィンが一般的である。HDPE フィルムは一般的に開口性に優れ、強度が要求される用途に使用されるため、高衝撃・高弾性と流動性を得る観点から、高分子量で分子量分布の広い樹脂デザインとなっている。高分子量成分を含むため、緩和時間の長い成分の影響で、高速成形時の MD, TD の応力のアンバランスが生じやすく、さらに成形時に受けた MD, TD の応力成分がそのまま凍結されやすいため、異性が生じやすく、成形条件依存性が大きい^{15),16)}。そこで、高生産でかつ物性バランスを得るため、高ドローダウン比（引き取り速度/ダイ出口速度）でかつ高ブロー比（最終バブル径/ダイ径）に設定することにより高強度でバランスのとれたフィルムが成形できる。このとき、引取速度が速く、かつブロー比が大きくなるため、成形安定性を改良する目的で、バブル安定体が通常使用される。バブル安定体の形状は TD の延伸効率を上げるため、バブルの形状に合わせ、かつバブルとの接触抵抗を抑え



(a) L-LDPE のブレンド率のヘイズの関係



(b) Weissenberg 数とヘイズの関係

図 6 L-LDPE/LEPE ブレンドフィルムのヘイズ

るために表面加工が施されている。

高分子量の HDPE では成形温度の上昇に伴い延伸効果が低下し、フィルム衝撃強度、MD の弾性率、MD・TD の破断強度の低下と MD の伸び率の増加が見られる。HDPE では、ブロー比の増加に伴って、TD の破断強度の増加が見られる。また、引裂き強度のバランスが良くなり、フィルム衝撃強度が向上する。

L-LDPE では、機械強度の成形温度、ブロー比による影響が HDPE より小さいが、透明性の尺度であるヘイズは成形温度が高くなると低くなり、樹脂構造としては HDPE 成分量の少ないほど、光学特性は向上する。

ヘイズは、一般にダイ出口で溶融樹脂の弾性力により生ずるフィルム表面の凹凸に起因する外部ヘイズと結晶化度や結晶サイズに依存する内部ヘイズによって支配される。成形条件では急冷して結晶化度を下げることにより透明性が良くなる。さらに、外部ヘイズの原因となる凹凸がかなり緩和され、かつ、まだ溶融状態にある位置で急冷することが透明性を向上させる条件である。

また、樹脂デザインでは分子量分布が狭く、分子量の小さい樹脂は、溶融弾性が低い外部ヘイズが小さくなる。逆に、密度(結晶化度)が大きく、高分子量で分子量分布の広い HDPE はヘイズが大きい。

LDPE と L-LDPE は同程度の透明性を示すが、両者をブレンドすることにより、それぞれの樹脂単体よりヘイズが小さくなる(図 6 (a))。長鎖分岐を持つ高分子である LDPE は、溶融弾性が強く、外部ヘイズが大きくなりやすいが、線状高分子で分子量分布の

狭い LLDPE をブレンドすると溶融弾性が低下するため、外部ヘイズが低下し、LDPE 単体に比べて良好な光学的性質をもつブレンド物が得られる。一方、L-LDPE の分率が高いと外部ヘイズは小さくなるが、系の緩和時間が短くなり、分子運動が容易になるため微結晶サイズが大きくなり、表面の平滑性にも影響を与え、ヘイズを高める。ヘイズと溶融弾性パラメータである Weissenberg 数²⁰⁾との関係を図 6 (b) に示した。

現在、一般に使用されているチーグラ触媒はマルチサイト触媒であり、密度制御のため、 α -オレフィンと共重合されるが、得られた LLDPE はかなり組成分布が広い。そのため、LLDPE の成分として生成する高分岐度・低分子成分量がヒートシール性やブロッキングに悪影響を与える。最近では均一系触媒を用いた LLDPE についての発表がされ^{21),22)}、HDPE 成分および低分子量・高分岐度成分が少ない均一組成の LLDPE が製造可能であることが紹介されている(図 7)。このため、物性として透明性とヒートシール性、衝撃強度に優れ、またベタつきも少なく、低密度品でもブロッキングが改良された LLDPE が得られる。ただし、均一系触媒は分子量分布も狭くなるため、高せん断側での流動性が低下し、メルトフラクチャーが生じやすく、メルトテンションも低い傾向にあるが、触媒と重合法の改良により、非ニュートン性を制御したグレードも報告されている^{22),23)}(図 8)、分子量分布が狭いにもかかわらず非ニュートン性が強く、メルトテンションが大きいことから、長鎖分岐の生成が考えられる。

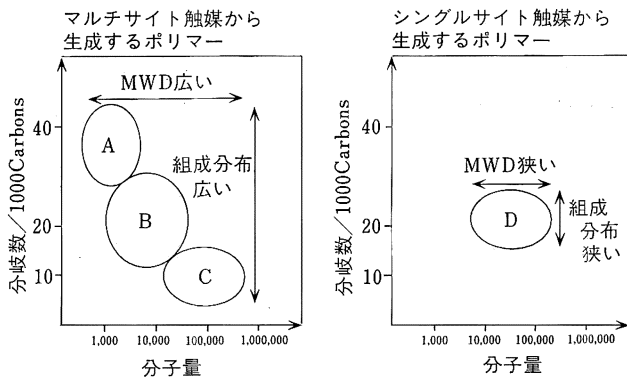


図 7 触媒種による分子量分布と組成分布の関係

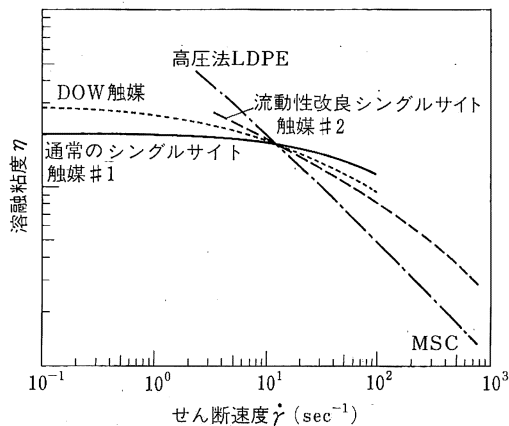


図 8 PE の溶解粘度とせん断速度の関係

おわりに

プラスチックフィルムの成形加工性および物性に関して、樹脂性状と成形条件の関連において述べてきた。樹脂の特性、特に溶融時の粘弾性的性質は、フィルム成形において成形加工性に大きな影響を与え、さらに製品の品質を左右する。

そのため、樹脂の粘弾性的性質と樹脂性状を反映した構成方程式を用いた理論解析手法を用いて成形加工性を解析する技術は高品質な製品が要求されるに従い、ますます重要となってきている。また、伸長粘度挙動を把握することの重要性が認識されており、このデータとフィルム成形時の成形性との関連についての研究が活発になっている。

成形加工は従来経験的な知識に頼っていた領域であったが、樹脂の流動性を少量で、より正確に把握する評価技術と成形加工の理論的な解析手法の進歩によって、今後樹脂の性状、成形加工性、製品の物性の関係がより明らかになり、プラスチックの高機能化、高性能化が達成できるものと期待している。

一方、フィルムに要求される性質は成形性や機械的強度の他に、透明性、ブロッキング性、ヒートシール性などに関しても改良要求が高まっている。均一系触媒は分子量分布、組成分布の極めて狭いポリマーを得ることができるため、各組成と物性の関係を把握しておけば、組成を組み合わせることにより、任意な組成を有する LLDPE の材料設計が可能になることになり、要求品質に合ったグレード確立が可能となることが期待される。

文 献

- 1) 金井俊孝: プラスチックエージ, **32**, (10), 168 (1986)

- 2) J. Meissner: *Rheological Acta*, **8**, 78 (1969)
- 3) J. Meissner, T. Raible, S.E. Stephenson: *J. Rheology*, **25**, 1 (1981)
- 4) 高橋雅興, 升田利史郎, 小野木重治: 日本レオロジー学会誌, **13**, 14 (1983)
- 5) 小山清人, 井上良徳, 石塚 修: 日本レオロジー学会誌, **13**, 93 (1985)
- 6) W. Minoshima, J.L. White, J.E. Spuriell: *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 1166 (1980)
- 7) T. Kanai, J.L. White: *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 1185 (1984)
- 8) 金井俊孝: プラスチックエージ, **31**, (8), 113 (1985)
- 9) 井上 久, 相本 進: プラスチックエージ, **14**, (9), 43 (1968)
- 10) 金井俊孝: 繊維学会誌, **41**, T-409 (1985)
- 11) 金井俊孝, 船木 章: 繊維学会誌, **41**, T-521 (1985)
- 12) 金井俊孝, 船木 章: 繊維学会誌, **42**, T-1 (1986)
- 13) 金井俊孝: プラスチックス, **37**, (2), 48 (1986)
- 14) W.D. Harris, C.A.A. Van Kerckhoven, L.K. Cantu: SPE ANTEC '92 Abstracts, p.178 (1992)
- 15) M.W. Pendley, M.D. Wobser: SPE ANTEC '92 Abstracts, p.1824 (1992)
- 16) 篠原正之: 第4回高分子加工技術討論会要旨集 p.27 (1992)
- 17) T. Kanai: *Intern. Polym. Proc.*, **3**, 137 (1987)
- 18) C.D. Han, J.Y. Park: *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 3277 (1975)
- 19) W.H. Wagner: *Rheol. Acta.*, **12**, 40 (1976)
- 20) 大代 稔, 藤本省三, 安田陽一, 兼重 洋: 東洋曹達研究報告書, **28**, (2), 15 (1984)
- 21) D. Van der Sandem, R.W. Halle: SPE ANTEC '92 Abstracts, p.154 (1992)
- 22) K.W. Swogger: SPO'92 Abstracts, p.155 (1992)
- 23) 柏 典夫: 高分子学会主催 高分子可能性講座 (93/1) 要旨集 p.13 (1993)