

インフレーション成形の理論と実際 (その1)

商品開発研究所 金井俊孝

<要 旨>

インフレーション成形で基本となる樹脂特性について触れ、これらの特性と成形性およびフィルムの透明性の関連について紹介する。

また、樹脂のレオロジー特性とインフレーション成形における理論式を組み合わせることにより、インフレーション成形時の溶融樹脂の変形挙動を予測し、実際のインフレーション成形より得られるフィルムの品質との関連性について述べる。

1 はじめに

高分子化学工業に占めるプラスチックフィルムの位置は高く、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ダイキャスト法がある。インフレーション成形法は、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で、良好な物性を得るために、適切な成形条件を選定する必要がある。そのため、樹脂、成形条件と製品物性の関係を知るとは非常に重要である。

また、インフレーション成形は、Tダイキャスト成形に比較し、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、インフレーション成形用押出機は、各機械メーカーのスクリー形状の検討、駆動動力のアップ、押出機本体の構造、耐圧力向上などの改良により、ここ10年間で急速に改良され、小口径押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、冷却装置の開発は十分である

と言いがたく、高速化による生産性向上を考える場合の問題点は、冷却不足により生産量が制限されるのが現状である。

こういった状況を踏まえ、本稿ではまず、基本となるポリエチレンの樹脂特性について述べ、次に樹脂や成形条件とフィルム物性の関係について説明し、その相関性について、成形中の溶融樹脂の変形挙動つまり歪み速度、引張応力の点から考えてみる。次報では工業的に重要となる小型試験機から大型機にスケールアップする場合の考え方について述べ、さらに、冷却の問題では、バブル表面と冷却空気との間の熱伝達について触れ、冷却条件と成形安定性、フィルム物性の関係、さらに高生産性を得るため冷却効果を上げる方法とその実施例について述べてみたい。

2 ポリエチレンの種類と樹脂特性

2.1 ポリエチレンの分類

ポリエチレンは、密度により次のように分類されている(表1)。

MDPE, HDPEは、中低圧法により製造されている。

表1 ポリエチレンの種類と密度

ポリエチレンの種類	密度 (g/cm ³)
低密度ポリエチレン (LDPE)	0.910 ~ 0.929
中密度ポリエチレン (MDPE)	0.930 ~ 0.941
高密度ポリエチレン (HDPE)	0.942 ~




また、LDPEは、従来高压法により生産されてきたが、近年MDPE、HDPEと同様に中低压法による製造技術が開発され、市販されている。

高压法LDPE (以下LDPEと記す) は長鎖分岐の多い分子構造をもっているが、中低压法によるLDPE (以下L-LDPEと記す) は、モノマーとしてブテン-1, 4メチルペンテン-1, オクテン-1などの α -オレフィンを用いて製造するが、MDPE, HDPEと同様に直鎖状の分子構造をもち、高压法LDPEとは異なった物性を有する。

2.2 分子量と分子量分布

図1に市販ポリエチレンについて分子量のパラメー

表2 ポリエチレンの分類

	LDPE	L-LDPE	HDPE
重合圧力 (kg/cm ²)	1,500 ~ 3,500	20 ~ 250 800 ~ 1,000	8 ~ 10 30 ~ 100
密度 (g/cm ³)	0.91 ~ 0.93	0.91 ~ 0.93	0.94 ~ 0.97
分岐数 (個/1000C)	11 ~ 15	12 ~ 20	0 ~ 6
分子構造			

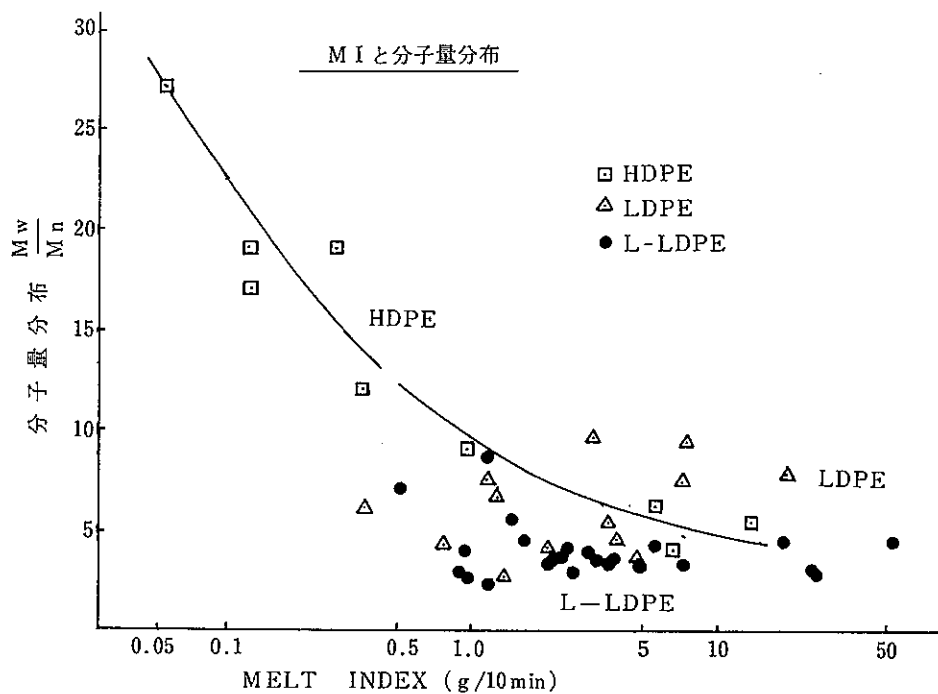


図1 MIの分子量分布の関係

タであるMIに対するLDPE, L-LDPE, HDPEの分子量分布 ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) の測定例を示す。L-LDPEは高活性の触媒で製造されることから、 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 値が小さい、つまり分子量分布が狭い。それに対して、LDPEは分布がL-LDPEに比較し広く、低分子量側、高分子量へ尾をひいた形になる。

HDPEの射出グレード、特にインフレーションおよびブローグレードは、高剪断側での流れ特性が良く、ドロウダウン性の小さい樹脂が要望されることから、分布を広くしている。

2.3 剪断粘度

次に、典型的なインフレーション成形用グレードについて、HMW-HDPE (高分子量高密度ポリエチレン)、L-LDPE, LDPEの剪断粘度と剪断速度の関係を図2に示す。共に剪断速度が増加するにつれて粘度が低下するが、その剪断速度依存性は、HMW-HDPE, LDPE, L-LDPEの順に小さくなる。

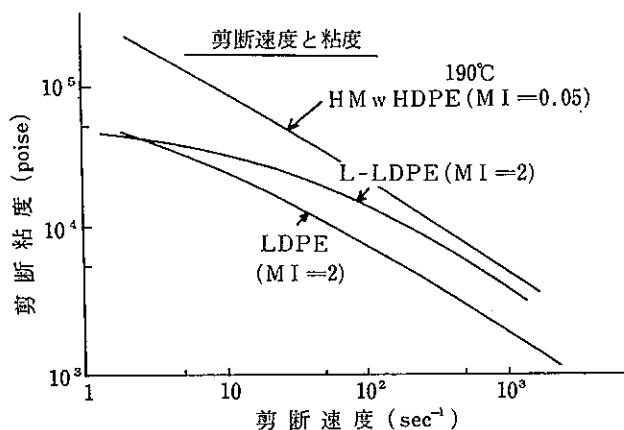


図2 剪断速度と剪断粘度の関係

HMW-HDPEは、一般に $\overline{M}_w/\overline{M}_n=20\sim40$ で、分子量分布が広い、分子量が大きい ($\overline{M}_w=2\times 10^5\sim5\times 10^5$) にもかかわらず、実際の成形に関する剪断速度 ($10^2\sim10^3\text{sec}^{-1}$) において粘度がそれほど大きくない。なお、一般に市販されているL-LDPEは、 $\overline{M}_w/\overline{M}_n=3\sim5$ 、 $\overline{M}_w=5\times 10^4\sim10^5$ であり、LDPEは $\overline{M}_w/\overline{M}_n=3\sim10$ 、 $\overline{M}_w=5\times 10^4\sim1.5\times 10^5$ である。通常、ダイス内で押出される剪断速度領域 $10^2\sim10^3\text{sec}^{-1}$ において、一般にL-LDPEはLDP

Eよりも高い粘度をもつ。L-LDPEは高剪断側で溶融粘度が大きいため、押出成形において発熱しやすく、押出機モーターの負荷が大きく、メルトフラクチャーを起こしやすい。HMW-HDPEは、分子量が大きいため、高剪断側でも溶融粘度は大きいのでL-LDPEと同じことが言える。

2.4 メルトフラクチャー

分子量分布が狭く、剪断速度依存性の小さいL-LDPEでは、LDPEよりも低い剪断速度においてメルトフラクチャーが発生しやすい。そこで、L-LDPEのインフレーション成形用のダイギャップはLDPEに比べ広くする必要がある。

2.5 伸張粘度^{1,2)}

ダイを出た以降の変形は、ダイまでの剪断変形と異なり伸張変形となるため、伸張粘度を評価することは重要である。

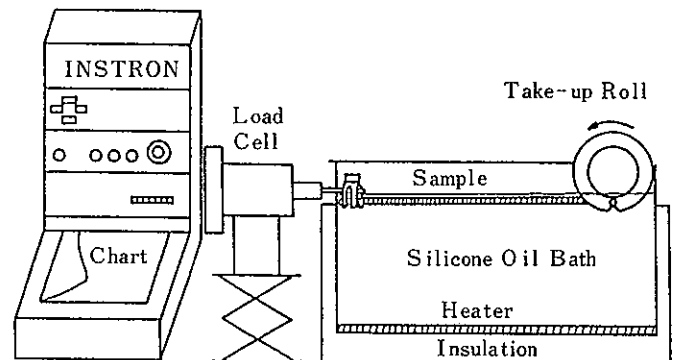


図3 伸張粘度測定装置

伸張粘度は一般に図3に示すような装置で測定が行われ、一定の歪み速度下における伸張変形時の粘度は次の手順で算出される。伸張速度 \dot{E} 、伸張応力 σ_{11} 、一軸伸張粘度 α は、それぞれ次式より得られる。

$$\dot{E} = \frac{1}{l} \frac{dl}{dt} = \frac{V_L}{l}$$

$$\sigma_{11}(t) = \frac{F(t)}{A(t)} = \frac{F(t)}{A_0} \text{Exp} \left(\frac{V_L}{l} t \right)$$

$$\alpha(t) = \sigma_{11}(t) / \dot{E}$$

ただし、 l は変形される試料長さ（一定）

V_L はモーター回転によるサンプルの引取速度

$F(t)$ は時間 t における引張力

A_0 は引張開始前の初期サンプル溶融断面積

伸張粘度の値が大きいほど、伸張変形に要する抵抗は大きい。代表的なインフレーション成形用ポリエチレン樹脂の3種類について、伸張粘度を測定した結果を図4～図6に示す。図4は、フィラメントの過渡的な伸張粘度で時間の関数としてプロットしたものであるが、LDPEおよびL-LDPEは定常状態を示す。しかし、インフレーション用HDPEは、

一般に高強度高流動性を得る上で分子量分布の広いものが使用されており、弾性効果が強く、伸張粘度の定常値は示さず、低伸張領域で延性的なネッキング現象が発生する。そこで、最大伸張粘度 χ_{max} を代表値とすると、歪み速度 $\dot{\epsilon}$ が増加するに従い χ_{max} は低下している（図4C）。LDPE、L-LDPEは伸張粘度の定常値を示すため、これらの値を歪み速度 $\dot{\epsilon}$ でプロットすると、LDPEは低伸張歪み速度領域では $3\eta_0$ に近い値を示し、伸張速度の増加と共に粘度は上昇する（図5）。これは、長鎖分岐の影響と考えられる。L-LDPEは、線状ポリマーと考え

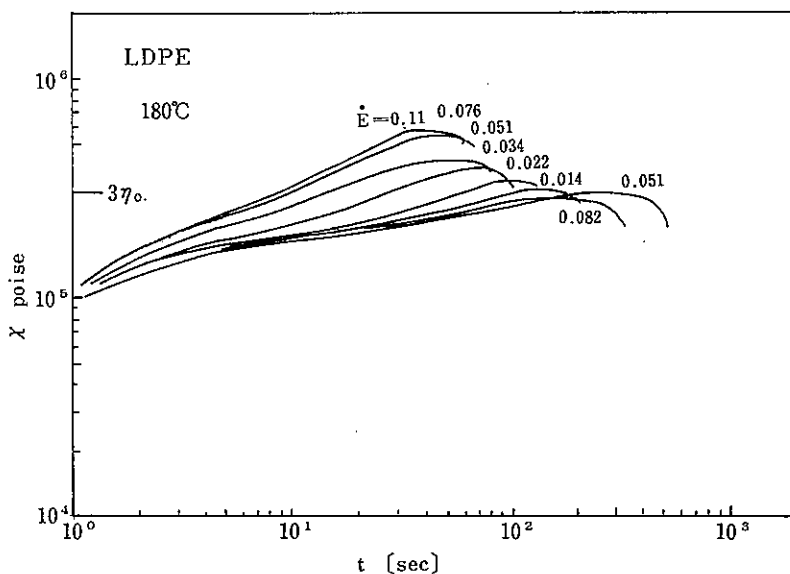


図4 a LDPEに関する伸張粘度の時間依存性

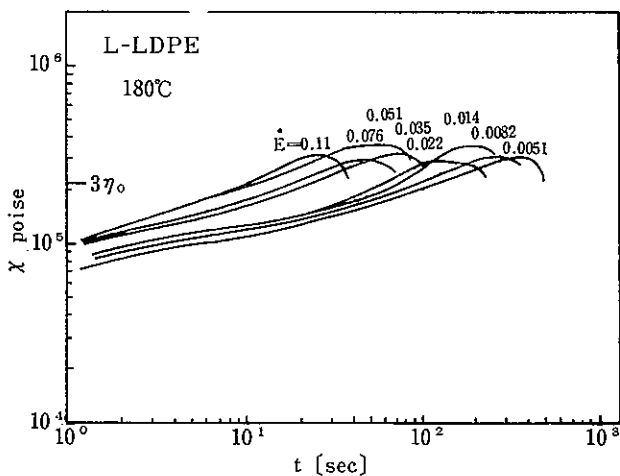


図4 b L-LDPEに関する伸張粘度の時間依存性

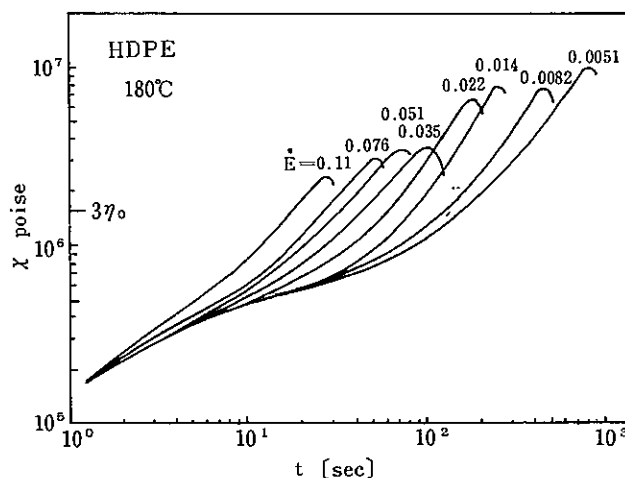


図4 c HDPEに関する伸張粘度の時間依存性

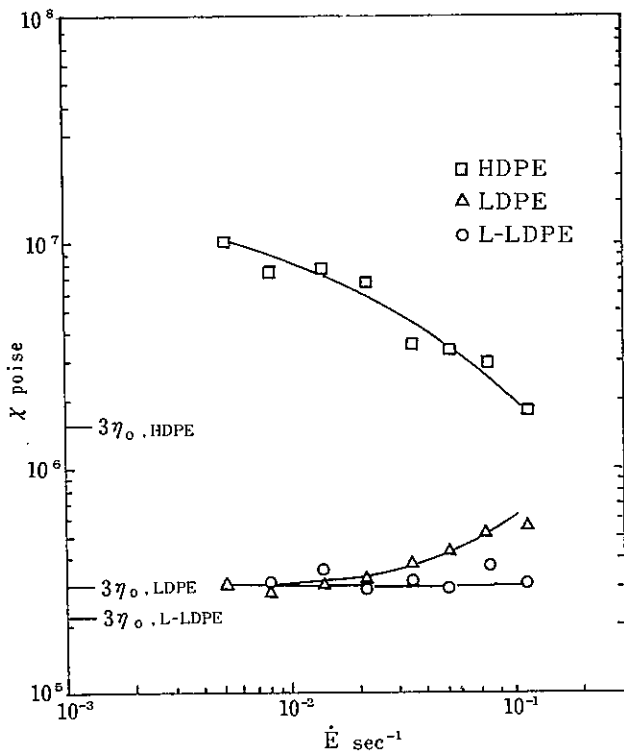


図5 定常伸張粘度の歪み速度依存性

てよく、分子量分布が狭いため、低歪み速度で370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。分子量分布が広い一般インフレーション用HDPEの χ_{max} は、歪み速度 $\dot{\epsilon}$ の増加に伴い減少する。また、伸張粘度の温度依存性の一例として、LDPEについての測定例を図6に示したが、LDPEはL-LDPEに比較し、粘度の温度依存性は大きい。

2.6 溶融張力

インフレーションのように、溶融樹脂が延伸されながら成形される工程の加工性に関する評価パラメーターとして溶融張力³⁾がある。溶融張力は、一定速度でメルトインデクサーから押出されたストランドを一定の糸径まで延伸するために必要な張力であるが、一般にこの溶融張力が高いとバブルの安定性が良いと言われている。図7に、市販ポリエチレンのMIと溶融張力の関係を示す。同一MIでは、LDPEに比較してL-LDPEの溶融張力は小さく、バブルの安定性が良くない。このためL-LDPEの成形安定性の向上を図る目的で、各種のエアリングが開発されている。

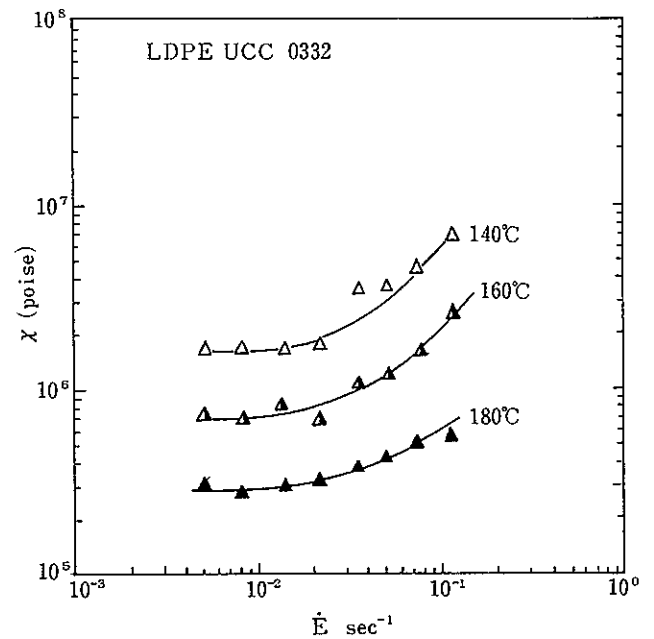


図6 LDPEに関する定常伸張粘度の温度依存性

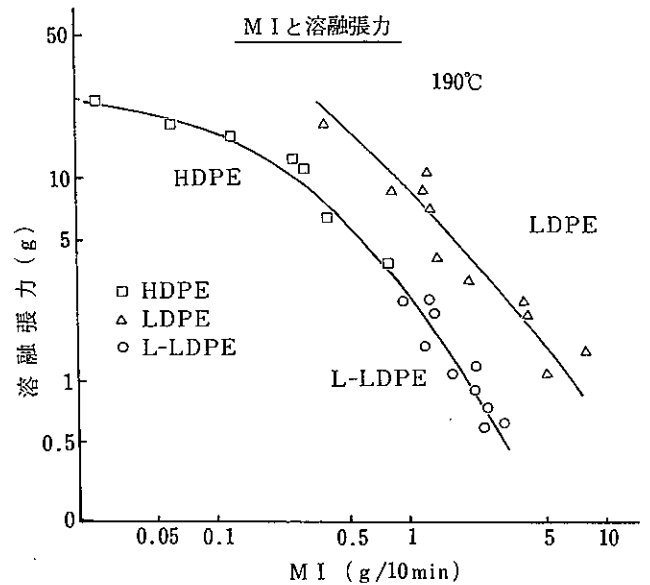


図7 MIと溶融張力の関係⁴⁾

溶融張力は、インフレーション成形同様非等温系で測定が行われ、ダイを出てから固化するまでの間の引張変形に要する張力であることから、結晶化温度に近いL-LDPEとLDPEを比較した場合、長鎖分岐を持ち活性化エネルギーが大きく、歪み速度の増加に伴い粘度上昇しやすいLDPEのほうが変形

領域における粘度硬化度合は大きくなり、熔融張力は大きくなる。また、HMW-HDPEはMIが小さいため、熔融張力は比較的大きいが、同一MIで熔融張力を比較するとLDPEより小さいと言える。

多くの実験とレオロジーの性質を比較すると、インフレーション成形、Tダイキャスト成形、熔融紡糸といったダイを出た以降での伸張変形時の成形安定性に関して、歪み速度の上昇につれて伸張粘度が上昇し、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もつポリマーであり、また粘度硬化を促進する成形条件は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張力を高め、また熔融張力も高くなる。

2.7 融点⁴⁾

HDPEでは130℃～135℃、L-LDPEでは110℃～125℃、LDPEでは105℃～115℃である。

2.8 フィルム物性の比較

LDPE、L-LDPE、HDPEのインフレーションフィルムの物性を表3に示す。LDPEフィルムは

透明性が良く、柔軟性がある。L-LDPEフィルムは伸びが大きく、引裂に強いのが特長である。HDPEフィルムはマット性があり、剛性が高く、フィルムに腰がある⁴⁾。

L-LDPEの透明性は、冷却条件の変更により大きく変化するが、L-LDPEにLDPEをブレンドすることによっても向上する。透明性の評価法の一つである霞度（ヘイズ）について、LDPEブレンド時の比較を図8⁵⁾および図9⁶⁾に示した。興味あることは、L-LDPEにLDPEを30%程度ブレンドすると、ヘイズが非常に小さくなる結果が得られており（図8および図9）、LDPEやL-LDPE単体よりフィルムのヘイズが低下し、透明性が向上する場合は報告されている⁶⁾。

表4 原料の特性

grade	Melt Flow Fate	Density	Note
ペトロセン 170	1.0	0.919	HP-LDPE
ペトロセン 180	2.0	0.921	HP-LDPE
ロートレックス FW 1294	0.9	0.919	L-LDPE

表3 インフレーション・フィルムの特性

項	目	単位	LDPE	L-LDPE	HDPE
強度	引張強さ	kg/cm ²	250~300	300~500	500~700
	引張伸び	%	150~500	500~800	150~600
	引張弾性率	kg/cm ²	2,000~3,000	3,000~5,000	14,000~16,000
	フィルムインパクト	kg/cm	1,500~2,100	2,000~3,000	2,500~3,500
	ピーチパンクチャー	kg/cm	4,000~13,000	5,000~17,000	6,000~9,000
	引裂強さ	MD	kg/cm	30~80	20~100
TD		kg/cm	40~90	130~200	80~150
光学特性	光沢度	%	80~100	80~120	15~30
	霞度	%	5~20	5~20	70~85
特長			透明性が良い	ホットタック性に優れる。突刺し強度が高い	フィルムに腰がある成形法によりバランスフィルムとなる

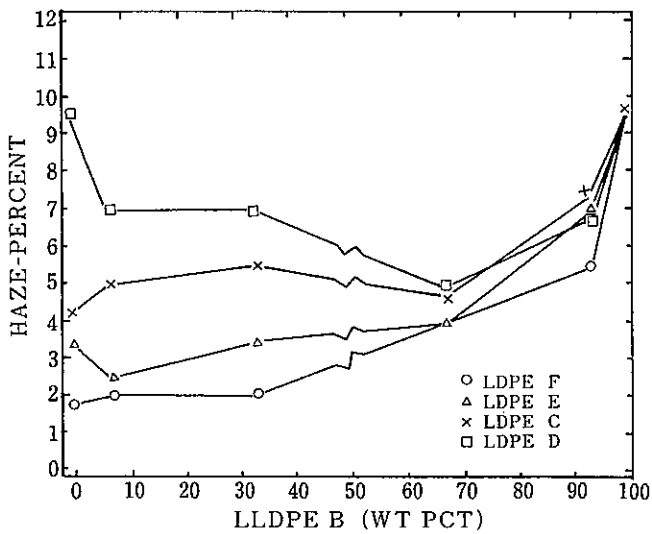


図8 L-LDPEのブレンド率とHazeの関係⁵⁾

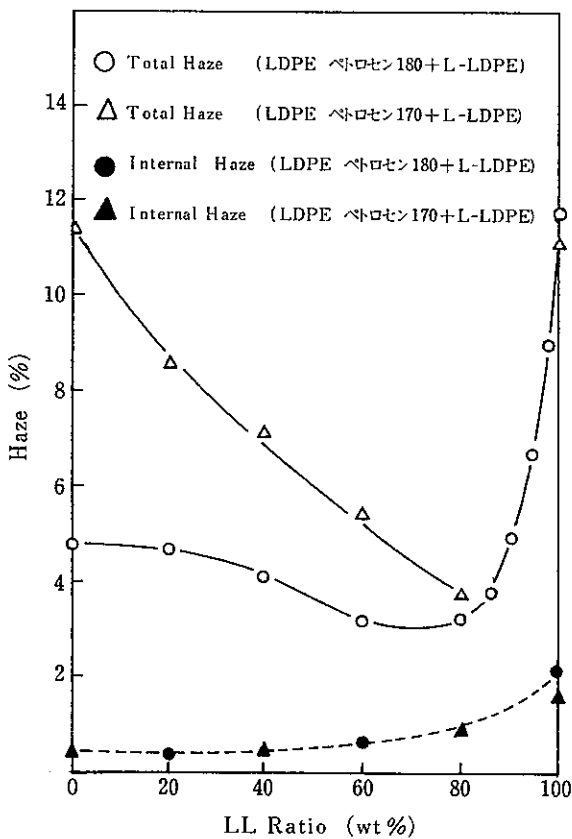


図9 L-LDPEのブレンド率とHazeの関係⁶⁾

透明性は、一般に押出ヘイズと内部ヘイズで論じられるが、押出ヘイズはポリマーの溶融弾性に、内部ヘイズは結晶化速度や結晶の大きさに支配されると言われている。六代ら⁶⁾は、ブレンド物のヘイズ

が低下する原因を次のように述べている。長鎖分岐を持つ高分子であるLDPEは溶融弾性が強く、押出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L-LDPEをブレンドすると溶融弾性が低下するため、押出ヘイズが低下し、ブレンド物の光学的性質はLDPE単体に比べ良好になると説明している。そして、ヘイズと溶融弾性のパラメータであるWeissenberg No⁷⁻¹¹⁾ ($\Delta p / \sigma_w$; Δp 管入口における圧力損失, σ_w 剪断応力) との関係プロットしている (図10)。一方、L-LDPEの比率が非常に高いと、溶融弾性は非常に低下し押出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、結晶化による微結晶サイズが大きくなり、表面のラフネスにも影響を与え、ヘイズを高めると報告している⁶⁾。

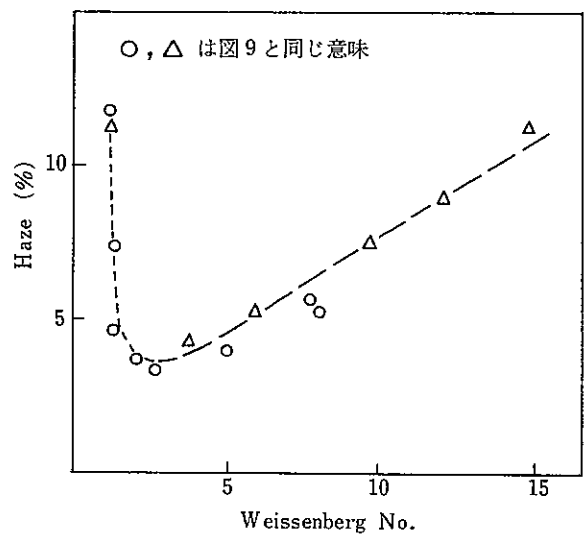


図10 Weissenberg数とHazeの関係⁶⁾

また、芦沢、White¹²⁾は3種ポリエチレンのインフレーションフィルムの表面粗さとフィルムの透過率の関係について検討しており、フィルムの表面粗さを表面粗さ計で測定している。その結果、全透過率はフィルムの表面透過率に大きく左右され、表面透過率は3種のポリエチレンについて同一成形条件下で、LDPE, L-LDPE, HDPEの順になっており、この値は表面粗さの標準偏差 σ の大きさに対応している (図11)。

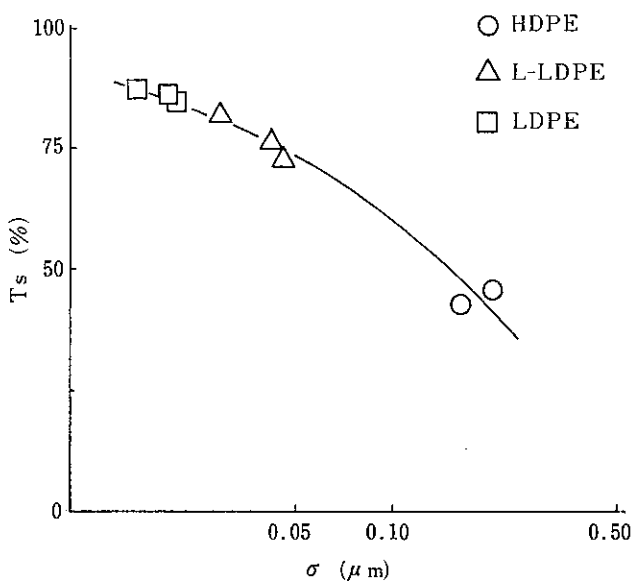


図11 表面透過率 T_s と表面粗さの標準偏差 σ ¹²⁾

3 インフレーション成形の熔融樹脂の変形挙動

インフレーション成形の成形性や物性を知る上で、成形中の熔融樹脂の変形挙動を検討することは非常に重要であり、ここでインフレーション成形の理論について簡単に述べる。

3.1 力のバランスおよびエネルギー収支¹³⁻¹⁷⁾

インフレーション成形のバブルの形状を図12に示す。膜の理論より、バブルの力のバランスは、

$$F_L = 2\pi RH\sigma_{11}\cos\theta + \pi(R_L^2 - R^2)\Delta P \quad \dots\dots(1)$$

σ_{11} と σ_{22} はバブル内部圧力と次の関係が成立する。

$$\frac{H\sigma_{11}}{R_1} + \frac{H\sigma_{22}}{R_2} = \Delta P \quad \dots\dots(2)$$

なお、流れ方向の応力 σ_{11} および流れと直角方向の応力 σ_{22}

$$\sigma_{11} = \frac{\eta_0 Q \cos\theta}{\pi RH} \left(-\frac{1}{R} \frac{dR}{dz} - \frac{2}{H} \frac{dH}{dz} \right)$$

$$\sigma_{22} = 2\eta_0(d_{22} - d_{33}) \quad \dots\dots(3)$$

$$= \frac{\eta_0 Q \cos\theta}{\pi RH} \left(-\frac{1}{R} \frac{dR}{dz} - \frac{1}{H} \frac{dH}{dz} \right) \quad \dots\dots(4)$$

ただし、自重の影響は無視した。ここで、 F_L : バブル張力、 H : バブルの厚さ、 R_L : バブルの最終

半径、 $R_{1,2}$: バブルの曲率半径、 ΔP : バブルの内部圧力である。バブルの冷却がバブルの表面で冷却風による強制対流と放射により行われると仮定すると次式が成立する。

$$\rho C_p Q \cos\theta \left(\frac{dT}{dz} \right) = -2\pi R [U(T - T_{air}) + \epsilon \lambda (T^4 - T_{room}^4)] + \rho Q \cos\theta \Delta H \left(\frac{dX}{dz} \right) \quad \dots\dots(5)$$

ここで、 ρ : 密度、 C_p : 比熱、 T : バブル温度、 U : 熱伝達係数、 ϵ : 放射率、 T_{air} : 冷却風温度、 λ : Stefan-Boltzmann定数、 T_{room} : 室温、 ΔH : 結晶化潜熱、 X : 結晶化度である。

式(5)の左辺は熔融樹脂バブルの熱が奪われる速度であり、右辺の第一項は対流により冷却される速度である。ここで、 U には次の近似式を用いた¹³⁾。

$$U = C_1 v_0^{1.1} = U_0 (z \leq K) \quad \dots\dots(6)$$

$$U = \frac{C_1 v_0^{1.1} K^a}{z^a} = U_0 \left(\frac{K}{z} \right)^a (z > K) \quad \dots\dots(7)$$

ただし、 v_0 : エアリングから吹き出される冷却風速、 K : バブルの径の変曲点の位置、 C_1 、 a : 定数である。式(5)の右辺の第2項は放射による項であり、第3項は結晶化による項である。図12のバブルの形状において次の幾何学式が成立する。

$$\frac{dR}{dz} = \tan\theta \quad \dots\dots(8)$$

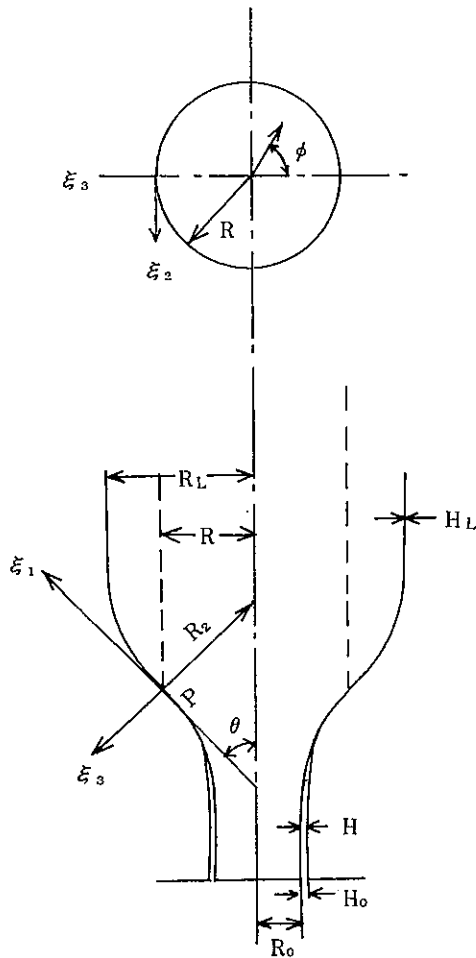
ポリエチレンの熔融変形時の引張り粘度は、アレニウス式に従うとし、またPower law流体を適用すると次のように表される。

$$\eta(\Pi_d, T) = A \exp(E/RT) \cdot \Pi_d^{(n-1)/2} \quad \dots\dots(9)$$

ここで、 E : 活性化エネルギー、 n : Power law流体の n 値、 R : 気体定数、 $\Pi_d = d_{11}^2 + d_{22}^2 + d_{33}^2$ (歪み速度)である。定数 A は、 T_0 を基準温度、 η_0 を基準温度における粘度の値とすると、次式で与えられる。

$$A = \eta_0 \exp(-E/RT_0) \quad \dots\dots(10)$$

一方、結晶化が起こる場合、粘度が上昇するが、この場合の粘度は次式で表わされると仮定した¹⁸⁾。



1 : 流れ方向 (MD) 2 : 流れと垂直方向 (TD)
 3 : 厚み方向 L : 引取位置 O : ダイ出口
 R : 任意な位置でのバブル半径 θ : バブルと軸とのなす角 R_L/R_0 : ブローアップ比 H : フィルムの厚み R, θ , Z は円筒座標系で, ξ_1, ξ_2, ξ_3 は直交座標を表わし, ξ_1 は流れ方向 (MD), ξ_2 は流れと垂直方向 (TD), ξ_3 は厚み方向を示す

図12 インフレーション成形の座標系

$$\eta(\Pi_d, T, X) = A \exp(E/RT + GX) \cdot \Pi_d^{(n-1)/2} \quad \dots\dots(11)$$

ここで, X : 結晶化分率, G : 実験から得られる粘度指数である¹⁰⁾.

3.2 理論と実際

樹脂性状の一例として, 粘度の温度依存性のパラメーターである活性化エネルギーを変化させた場合の変形挙動についての理論結果を示した。

図13にMDおよびTDの最大引張応力 $\sigma_{11 \max}$ および $\sigma_{22 \max}$ を示す。一定粘度 η_0 の下では, $\sigma_{11 \max}$ と

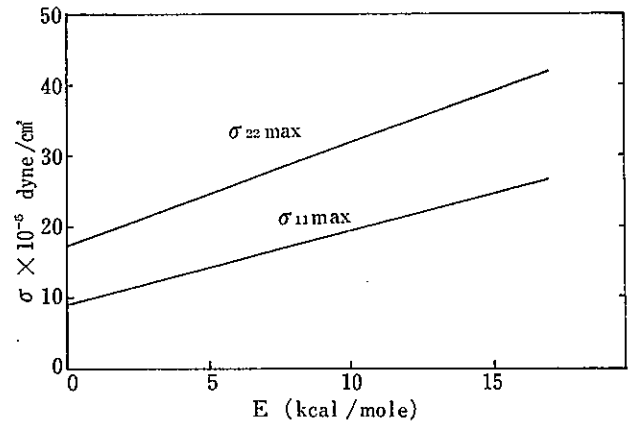


図13 MDおよびTDの最大応力 $\sigma_{11 \max}$ および $\sigma_{22 \max}$ と活性化エネルギー E の関係

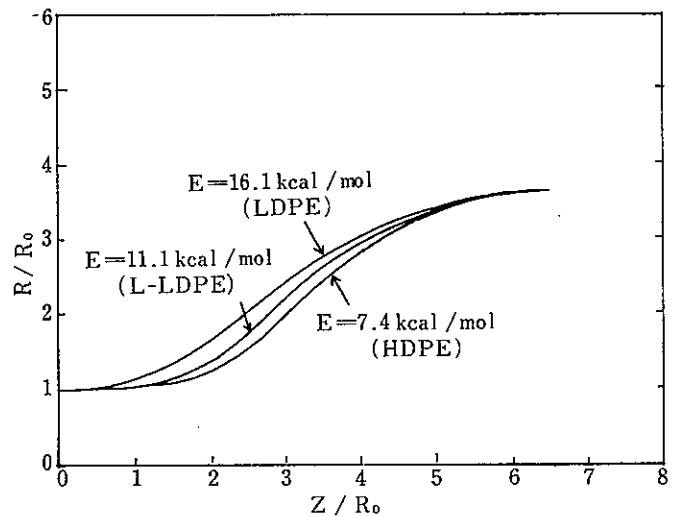


図14 バブル形状と活性化エネルギーの関係
 ($R_L/R_0 = 3.7, V_L/V_0 = 3.4, Z_L/R_0 = 6.5$)

$\sigma_{22 \max}$ は直線関係を示しており, 活性化エネルギーとともに引張応力は増大している。

一例としてブロー比, ドローダウン比, フロストライン高さ一定の条件で, 活性化エネルギーを変えてバブルの形状を計算した結果を図14に示す。LDPEは最も脹らみが大きく, HDPEは脹らみが小さい。L-LDPEは両者の中間の形状を示す。この形状は, 実験でよく観察される傾向と同じであり, この結果よりバブルの形状は樹脂の活性化エネルギーに大きく影響されることがわかる。移動速度パターンでは, 活性化エネルギーの大きいポリマーほど初期に変形が起りやすいことを示している (図15)。

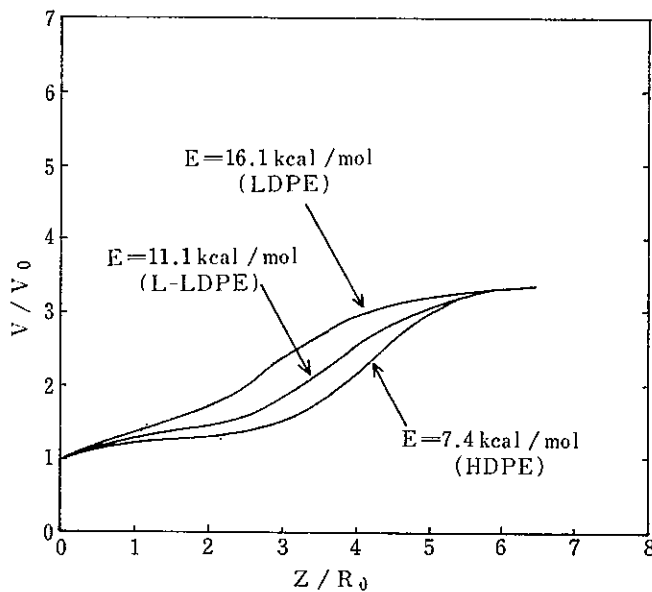


図15 バブル移動速度と活性化エネルギーの関係
($R_L/R_0 = 3.7$, $V_L/V_0 = 3.4$, $Z_L/R_0 = 6.5$)

次に歪み速度のパターンを見ると(図16), 活性化エネルギーの小さい樹脂においては, MDの歪み速度 d_{11} が結晶化開始前でシャープなピークで且つ大きな最大値を持つことから, 効果的な延伸が起きていることがわかる。LDPEはなだらかな d_{11} のパターンを示しており, ゆっくりした延伸が行われているものと思われる。TDの歪み速度 d_{22} は d_{11} と比較してシャープな曲線を示さず, 活性化エネルギーの値を変化させても大きな差は見られない(図16b)。

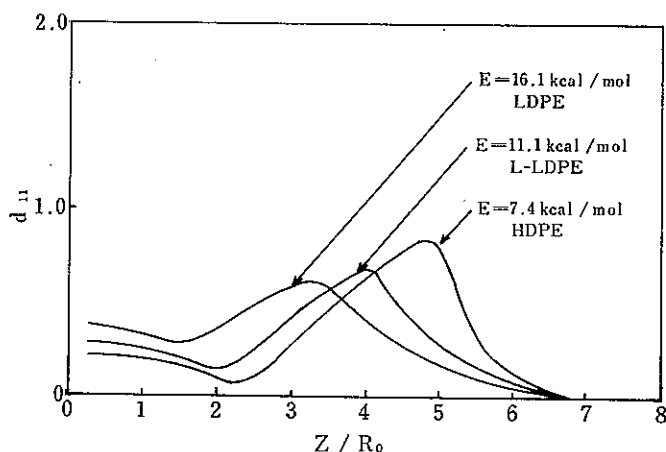


図16a MDの歪み速度 d_{11} と活性エネルギーの関係
($R_L/R_0 = 3.7$, $V_L/V_0 = 3.4$, $Z_L/R_0 = 6.5$)

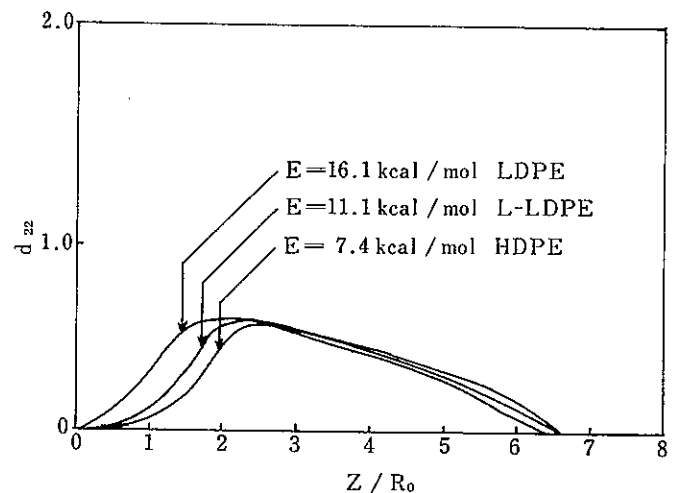


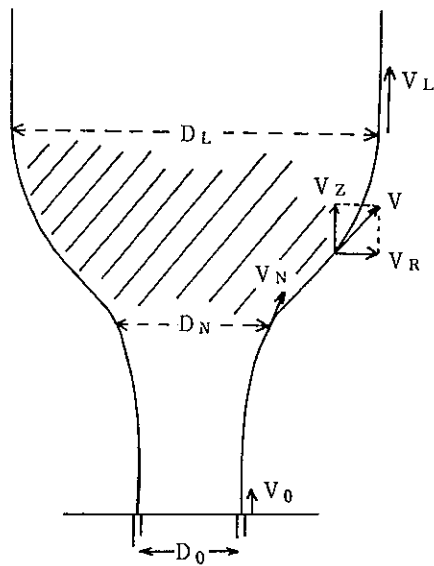
図16b TDの歪み速度 d_{22} と活性化エネルギーの関係
($R_L/R_0 = 3.7$, $V_L/V_0 = 3.4$, $Z_L/R_0 = 6.5$)

これらの結果からHDPEは延伸領域で大きな d_{11} を示すが, LDPEは d_{11} と d_{22} ともにバランスした値を示した。結晶化寸前におけるHDPEの延伸挙動は, 成形条件の影響を受けやすく, 特に高速成形時におけるインフレーション成形では, 結晶化寸前において急激な歪み速度上昇に伴い, その後結晶核の急激な発生と生長が起るものと考えられ, 得られるフィルムの方性にも大きな影響を与えるものと思われる。

さらに, 興味あることは, 粘度の歪み速度依存性を表わす n 値(式(9)参照)を変化させると, バブルの形状, 変形パターンに大きく影響を与える。長鎖分岐をもつLDPEのように $n > 1$ の場合, バブル形状は図15のE16.1kcal/moleの曲線よりさらに脹らんだ風船形状となり, 典型的なLDPEのパターンを示し, またバブルの変形はさらにダイ出口付近で起こりやすくなる。

一方, HMW-HDPEの場合, 図5に示したような伸張粘度パターン($n < 1$)をとると仮定するとバブル形状のネッキング現象はさらに顕著となり, また移動速度は初期にあまり速くならずバブルが膨張開始後, シャープな歪み速度のピークを示す。

つまり, HMW-HDPEのように分子量が大きく分子量分布も広いポリマーほど一般に伸張粘度の n 値は小さくなるため, バブルが膨張してから変形と冷却が急速に行われることになり, 図17に示す斜線領域における変形パターンとフィルム物性に良い相関が得られるのが一般的である。



横延伸倍率 = バブルの最終径 / バブルのネック径
 $= D_L / D_N$

縦延伸倍率 = 引取速度 / ネック部の速度
 $= V_L / V_N$

延伸比 = 横延伸倍率 / 縦延伸倍率
 $= (D_L / D_N) / (V_L / V_N)$

図17 HDPE バブルの概略図

例えば、ダイ径や吐出量が大きく変化しない系でダイ出口での樹脂温度を一定に保った場合にはバブル安定体の形状やフロストライン高さなどの成形条件によらず、図17および18中に定義される延伸比とフィルムインパクトやMD/TDの引裂強度比は比較的良好な相関性が見られており、斜線部の領域を評価することは重要である。

吐出量やダイ径の変化も含めて、多くの成形条件下でフィルム物性を正確に評価するには成形中の歪み速度パターンおよびバブルの温度パターンを含めて評価する必要がある。

例えば、温度の影響を示す一例として、同一成形条件で温度だけ40℃変化させて成形した場合においては、変形速度に大きな差はないが、変形領域の温度に大きな影響を与え(図19)、その結果得られたフィルム物性は温度が高くなるほど延伸が効いていないことが表5の結果からわかる¹⁹⁾。

同一の製品サイズを成形する場合に、歪み速度を高めるため、吐出量を増加させ、引取速度も吐出量に合わせて速くすると、樹脂温度の発熱をコントロールした条件においてはフィルムの衝撃強度は上昇しているが、高吐出量に伴い剪断発熱の影響を大きく受けた場合には、変形速度が速くなる反面、変形

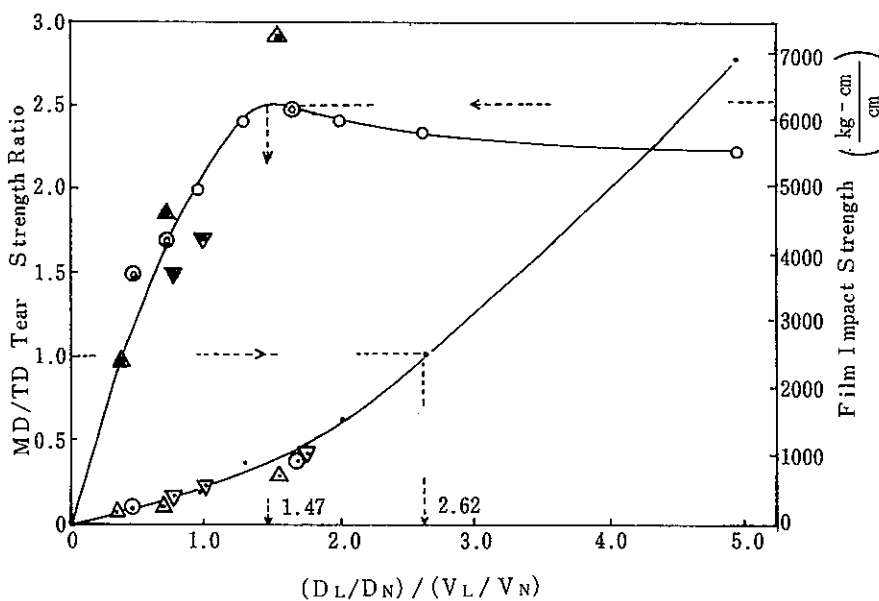


図18 フィルムインパクトおよびMD/TD引裂強度比と延伸比 $(D_L/D_N)/(V_L/V_N)$ の関係

表5 ダイ出口樹脂温度とフィルム物性の関係

MD/TD

Resin temperature (°C)	Film impact strength (kg·cm/cm)	Tear strength (kg/cm)	MD Tear strength TD Tear strength	Tensile Properties			
				Tensile modulus (kg/cm ²)	Yield strength (kg/cm ²)	Tensile strength at break (kg/cm ²)	Elongation at break (%)
200	2,690	5.8/92.7	0.063	12,800 / 14,100	- / 326	666/558	270/500
240	1,840	6.0/58.8	0.102	11,400 / 12,700	- / 307	565/509	290/460

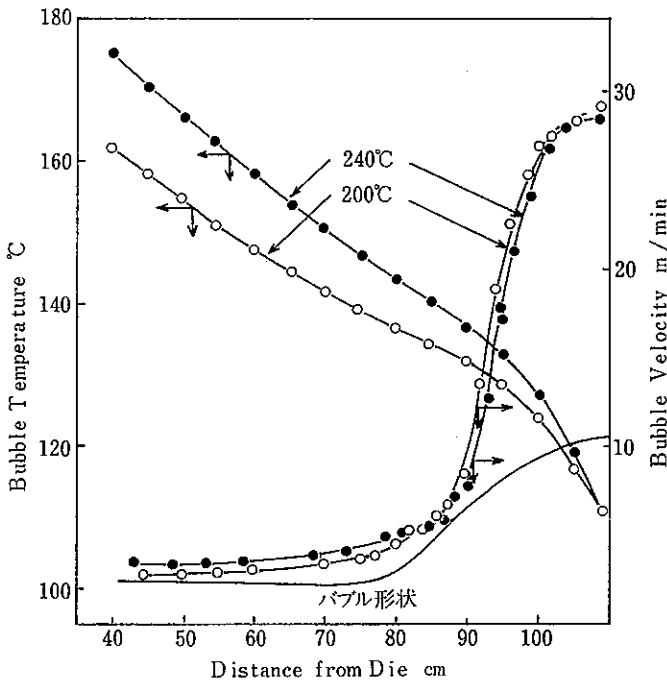


図19 成形温度と移動速度、バブル形状および温度パターンの関係

温度も高くなり、フィルム物性の向上は見られない(図20)。

つまり、PEのインフレーション成形において、特にフィルム物性が延伸効果の影響を受けやすいHDPEで高強度フィルムを得るには、MD, TDの引張応力 σ_{11} , σ_{22} の値が共に大きく、またバランスした条件、つまり吐出量、引取速度を高めるようにして歪み速度を速め、かつ剪断発熱をできるだけ抑えて、低温で変形させることが望ましい。

インフレーション成形で最も重要な3つの成形条件において、フィルム物性に大きな影響を与えるフロストライン付近の最大引張応力を理論予測すると、図21に示すようにフロストライン高さの高いほどM

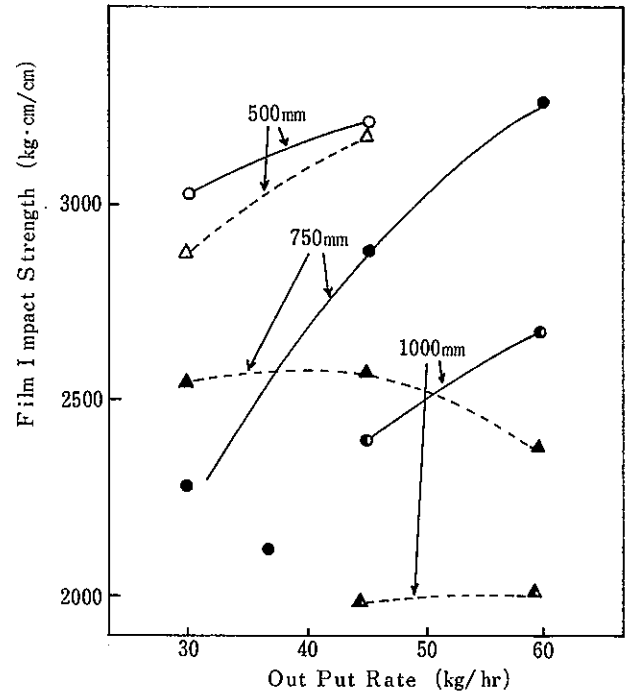


図20 シリンダー冷却条件変化に対するフィルム衝撃強度と押出量の関係

Dの最大応力 $\sigma_{11 \max}$, TDの最大応力 $\sigma_{22 \max}$ は低下するが、 $\sigma_{11 \max} / \sigma_{22 \max}$ の比は小さくなるため、高速成形時にはMD, TDの引張応力バランスは良くなる。また、熱伝達係数もフロストライン高さ $X_F (=Z_L / R_0)$ が、4から9になることにより減少し、値は約1/2に低下している。

ブロー比、フロストライン高さ、吐出量が一定条件下でドローダウン比を大きくすると、MDの最大応力 $\sigma_{11 \max}$ および $\sigma_{22 \max}$ 共に増加し、 $\sigma_{11 \max} / \sigma_{22 \max}$ も増大する。つまり、MDおよびTDの延伸効果は増大するが、特にMDの延伸効果の増大が大きい(図22)。

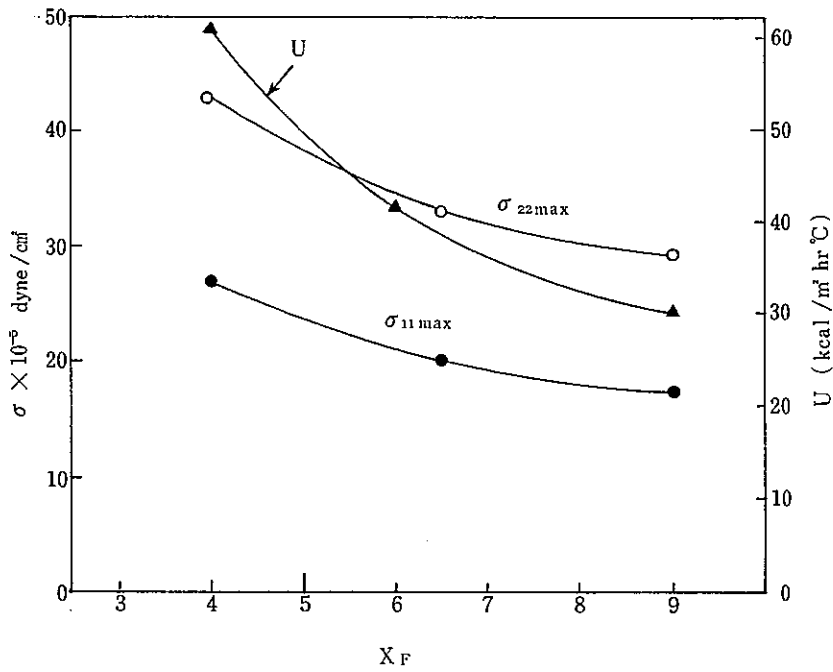


図21 MDおよびTDの最大応力 σ_{11max} および σ_{22max} ,
熱伝達係数 U とフロストライン高さの関係
($R_L/R_0 = 3.5$, $V_L/V_0 = 3.8$)

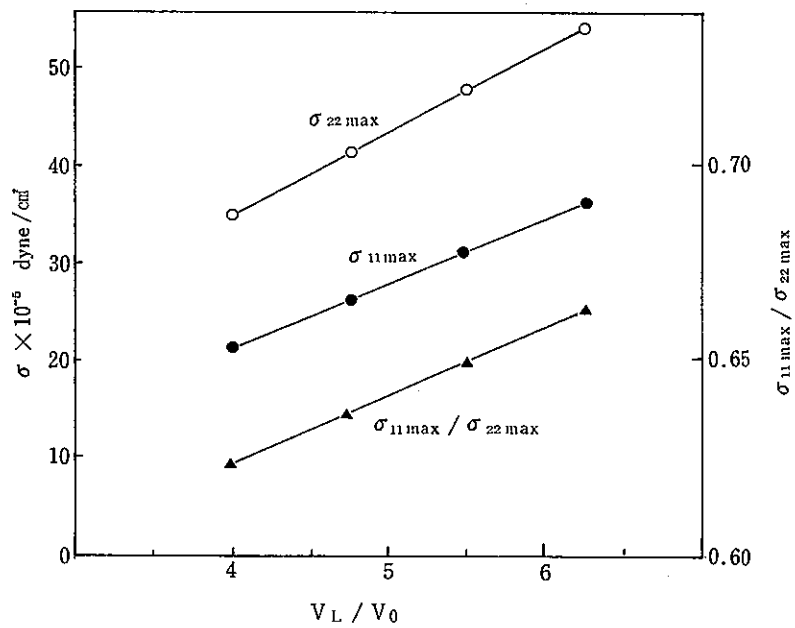


図22 MDおよびTDの最大応力 σ_{11max} および σ_{22max} とドロウダウン比
の関係
($R_L/R_0 = 3.5$, $Z_L/R = 6.0$)

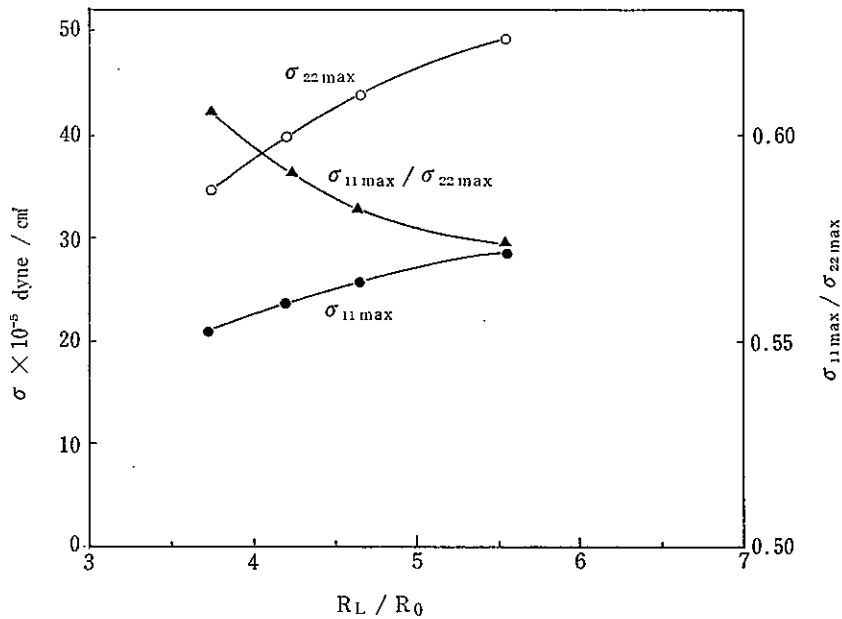


図23 MDおよびTDの最大応力 $\sigma_{11\max}$ および $\sigma_{22\max}$ とブロー比の関係

ブロー比を大きくすることは、一般にTDの延伸効果を強くすることが知られているが、図23を見てもわかるように、 $\sigma_{22\max}$ の増加が大きく、また $\sigma_{11\max}$ の値も多少大きくなっている。 $\sigma_{11\max} / \sigma_{22\max}$ の値はブロー比の増加と共に小さくなり、TDの延伸効果の増大がより大きいことを示唆している。

次に実際の3種のポリエチレンについてのインフレーション成形の変形挙動を測定した結果を図24から図26に示したが、3種のポリエチレンの溶融樹脂の変形挙動はバブル形状^{2, 13)}が異なるだけでなく、バブル温度パターンや移動速度、歪み速度に大きな差があることがわかる。

温度パターンでは、HDPEが結晶化による影響を最も受け、温度のプラトー領域が最も長く、かつこの温度が高い。さらに、理論結果と同様に、HDPEは結晶化前で粘度上昇が最も小さいため、速度変化は結晶化開始直前でも最も大きく、かつ歪み速度のカーブはシャープである。一般的にHDPEは成形条件により変形パターンは大きく変化する。

逆に、LDPEは速度がゆっくり上昇し、また温度のプラトー領域も短かく、成形条件が変化しても変形パターンはHDPEほど変化しない。また、L-LDPEはHDPEとLDPEの中間の挙動を示す。

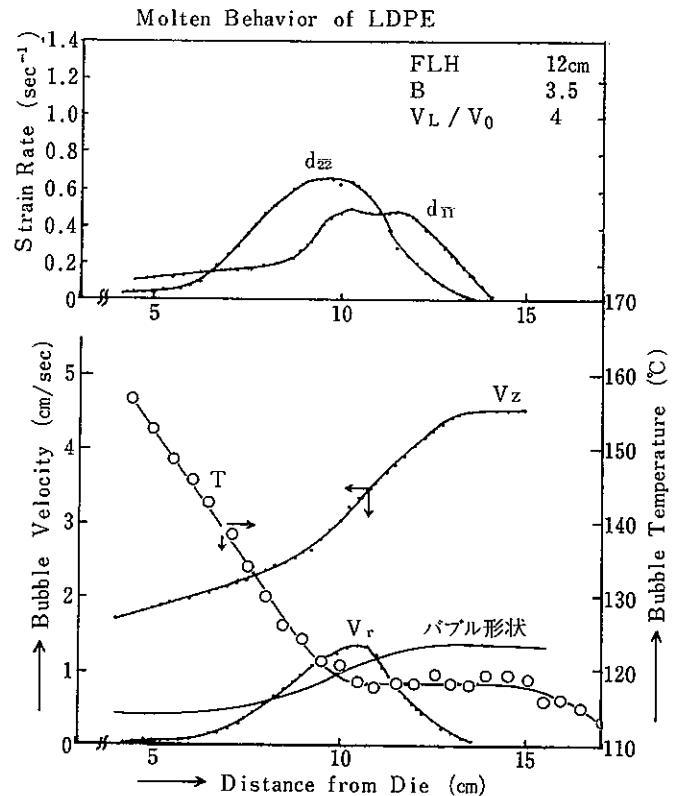


図24 HDPEに関するバブルの移動速度 V_z , V_r , 歪み速度 d_{11} , d_{22} , 温度分布 T ($V_L/V_0 = 4.0$, $R_L/R_0 = 3.5$, $Z_L = 12\text{cm}$)

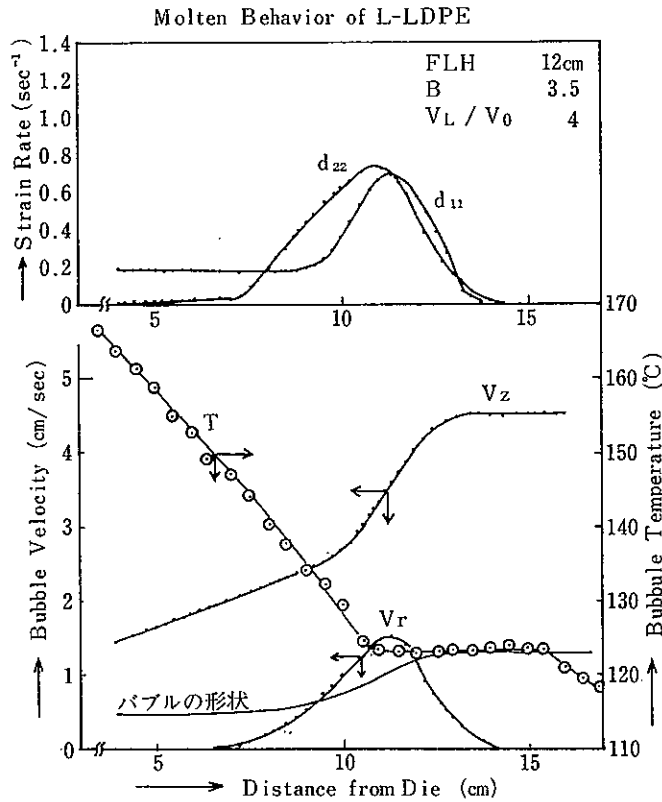


図25 L-LDPEに関するバブルの移動速度 V_z , V_r , 歪み速度 d_{11} , d_{22} , 温度分布 T ($V_L/V_0=4.0$, $R_L/R_0=3.5$, $Z_L=12\text{cm}$)

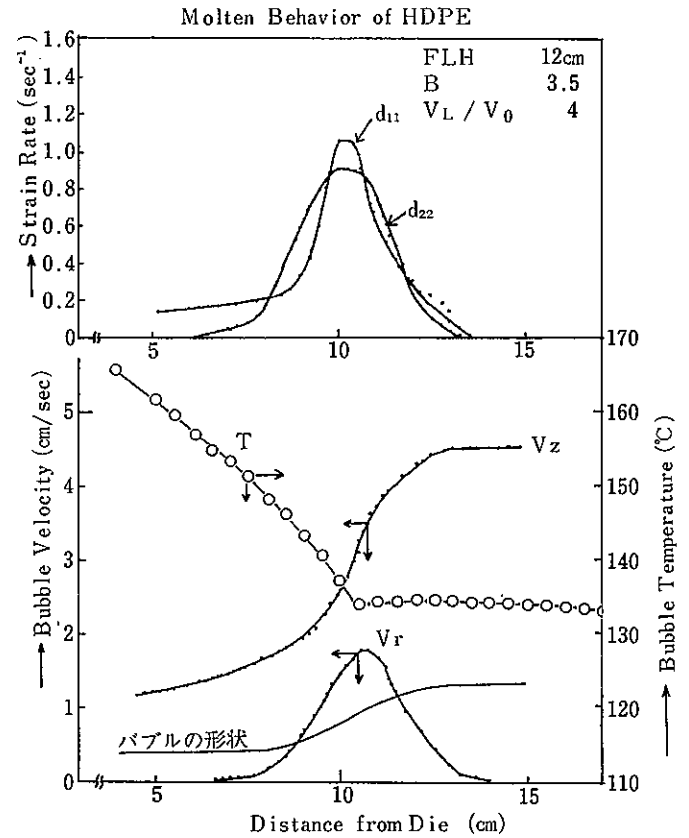


図26 HDPEに関するバブルの移動速度 V_z , V_r , 歪み速度 d_{11} , d_{22} , 温度分布 T ($V_L/V_0=4.0$, $R_L/R_0=3.5$, $Z_L=12\text{cm}$)

同じポリエチレンでも、分子構造でインフレーション成形中の変形パターンに非常に大きな差が生じていることがわかる。

(次号に続く)

参考文献

- 1) T. Kanai, J. L. White, SPE ANTEC Technical Papers, 29, 155 (1983)
- 2) T. Kanai, J. L. White, Polym. Eng. Sci., 24, 1185 (1984)
- 3) 岡 勲太郎, 山形 京, ポリエチレン樹脂, 第6版 P57 (日刊工業新聞, 1975)
- 4) 社内技術資料 L-LDPE
- 5) C. S. Speed, SPE ANTEC Technical Papers, 29, 214 (1983)
- 6) 六代 稔, 藤本省三, 安田陽一, 兼重洋石, 東洋曹達研究報告書., 28, 15 (1984)

7) 三石信雄, 山中彰宏共訳, “レオロジーの理論と応用” 工業調査会

8) J. L. White, J. Appl. Polym. Sci., 8, 2339 (1964)

9) J. L. White, N. Tokita, J. Appl. Polym. Sci., 11, 321 (1967)

10) A. B. Metzner, J. L. White, M. M. Denn, AIChE J., 12, 863 (1966)


11) A. B. Metzner, J. L. White, M. M. Denn, Chem. Eng. Proc, 62, 81 (1966)

12) H. Ashizawa, J. E. Spruiell, J. L. White, Polym. Eng. Sci., 24, 1035 (1984)

13) 金井俊孝, 富川昌美, J. L. White, 清水二郎, 織学誌., 40, T-465 (1984)

14) 鈴木俊一, 金井俊孝, レオロジー学会誌., 12, 207 (1984)

- 15) 金井俊孝, 岩井昭之, 高重真男, 清水二郎, 織学誌., 41, T-272 (1985)
- 16) T. Kanai, J. L. White., J. Appl. Polym. Sci., (in Press)
- 17) C. D. Han, "Rheology in Polymer Processing" (Academic Press N. Y. 1976)
- 18) 金井俊孝, プラスチックエージ., 31, (8), 113 (1985)
- 19) 金井俊孝, 木村正克, 清水二郎, 織学誌., 41, T-139 (1985)
- 20) 金井俊孝, 清水二郎, 織学誌., 41, T-179 (1985)
- 21) G. Menges, W. Predohl, Plastverarbeiter, 23, 338 (1972)
- 22) 特開昭 58-92528, 出光石油化学
- 23) 特開昭 58-222819, 出光石油化学
- 24) 特開昭 58-222820, 出光石油化学



金井俊孝
T. Kanai
昭和51年入社
商品開発研究所

(自己紹介)

出身地: 神奈川県
担当業務: プラスチックの成形加工
趣味: 旅行

