

# チューブラー法予熱工程の理論解析

## Theoretical Analysis for Preheating Process of Double Bubble Tubular Film

(金沢大工)(正)山田敏郎、(出光石油化学)(正)金井俊孝、  
(金沢大工) (正)福田達夫、(大倉工業)(正)上原英幹、(大倉工業)(正)阪内邦夫

In order to predict film properties in the preheating process, the theoretical model taking into account crystallization in the preheating process of double bubble tubular film was developed. In this study, linear low density polyethylene (LLDPE) / very low density polyethylene (VLDPE) blends was used. The authors predicted values of temperature and crystallinity and compared the experimental values with predicted ones. The predicted results showed the same tendency as experimental results. However, good results could not be obtained depending on conditions. It is necessary to establish a model taking into account melting of crystals.

*Key Words* : Double Bubble Tubular Film/Crystallization/ Polyethylene

### 1. 緒言

チューブラー延伸法によって製造されるフィルムは、縦・横方向に同時に延伸されるため、機械的強度のバランスが良く、また熱収縮性に優れているため、食品・雑貨包装等、家庭に密着した場面で数多く使用されている。このような需要に伴い、品質要求は年々厳しくなり、特に生産性・偏肉精度・シュリンク物性の要求が顕著になってきている。

品質の向上を目的とする研究として、原料となるポリマーの分子設計に関する研究は盛んに行われてきた。しかし、フィルムの特性を最大限に発現させ、最終的な品質を決定する製膜技術に関する研究はほとんど報告されていない。特にチューブラー法の研究は、非常に複雑な要因のバランスが必要であるため、実際の製膜工程に適用できる研究は、ほとんど行われていないのが現状である。これらの要求に応えるためには、製膜時におけるフィルムの物性や変形挙動等を予測するための解析モデルを確立し、最適な製造条件を予測する必要がある。

チューブラー法によるフィルム製膜では延伸可能な温度範囲が狭いため、予熱工程でのフィルムの温度制御は重要となる。具体的には、予熱工程でフィルムを加熱しすぎると、フィルムが左右に揺れるなどの不安

定性を引き起こし、また、フィルムの溶融が始まるため、十分な延伸効果が得られないなどの問題が発生する。逆に予熱温度が低いと、延伸工程でフィルムの破裂や破断を引き起こしてしまう。

温度と同様、フィルムの結晶化度は、次の延伸工程でのフィルムの成形性を左右し、最終製品としての機械的物性や光学的特性に大きく影響する。

そこで本研究では、チューブラー法予熱工程内でのフィルム物性を予測する為に、結晶化を考慮した解析モデルを導出した。一例として、食品・雑貨包装に多く使用されている、2種類の一般的な直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE1, LLDPE2)と超低密度ポリエチレン(VLDPE)の3元系ブレンドを用いた。予熱工程内でのフィルムの温度と結晶化度の変化を予測し、その結果を報告する。

### 2. 実験

#### 2.1 使用樹脂

本研究で使用する樹脂の物性とブレンド率を表1に示す。成形性やフィルムの物性を向上させるため、密度の異なる2種類の一般的な直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE1, LLDPE2)と超低密度ポリエチレン(VLDPE)をブレンドしている。

Table 1 Properties of Resins

| Resins                       | LLDPE1 | LLDPE2 | VLDPE |
|------------------------------|--------|--------|-------|
| Density [g/cm <sup>3</sup> ] | 0.920  | 0.935  | 0.902 |
| Melting Temp. $T_m$ [K]      | 395    | 397    | 372   |
| Blending Ratio [%]           | 70     | 15     | 15    |

#### 2.2 実験方法

予熱工程内でのフィルム温度と結晶化度の変化を調べるため、チューブラー二軸延伸機(図1)を用いて

Toshiro Yamada\* : Faculty of Engineering, Kanazawa University  
Toshitaka Kanai: Idemitsu Petrochemical Co.,Ltd  
Tatsuo Fukuda: Faculty of Engineering, Kanazawa University  
Hideki Uehara and Kunio Sakauchi: Okura Industrial Co.,Ltd.

\*2-40-20 Kodatsuno, Kanazawa, Ishikawa, Japan, 920-8667

Tel. 076-234-4802, Fax. 076-234-4829,

E-mail: [tyamada@t.kanazawa-u.ac.jp](mailto:tyamada@t.kanazawa-u.ac.jp)

測定を行った。予熱工程の拡大図を図2に示す。

フィルム半径  $R$  は 7.5 cm、厚み  $H$  は 375  $\mu\text{m}$  に設定した。また、赤外線ヒータを設置したヒータ管の高さ  $l$  は 380 cm、半径  $R_r$  は 20 cm であった。

フィルムの温度  $T$  と結晶化度  $x$  の測定は、予熱工程に進入する際のフィルム速度  $v$  を 8.00, 11.8, 15.8 cm/s と3点変化させて行った。ここで、予熱工程は赤外線ヒータに囲まれており、工程内で測定を行うことは非常に難しいため、予熱工程の入口と出口 (= 延伸開始点) 位置のフィルムを対象に測定を行った。

フィルムの温度は放射温度計を用いて、表面温度を測定した。結晶化度の測定は、まずトップニップロールと予熱工程入口の間で、マジックでフィルムに目印を付け、この印の付いたフィルムが移動して予熱工程入口に差し掛かった時、フィルムを切断し、印の付いた位置を予熱工程入口の、そこから 380 cm (= ヒータ管高さ) の長さの位置を出口位置のフィルムとした。切断されたフィルムは、氷水を入れておいたバケツに落下させて、急冷された。この急冷により、結晶化度の変化を極力小さくし、結晶化度の値を求めた。

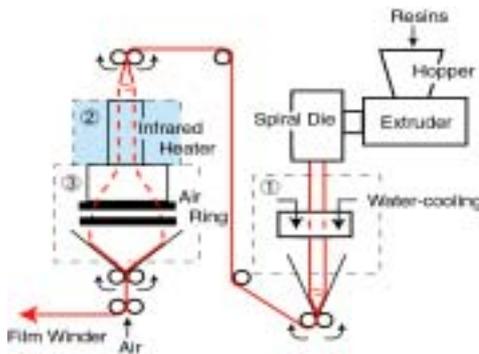


Fig. 1 Schematic Diagram of Double Bubble Tubular Process

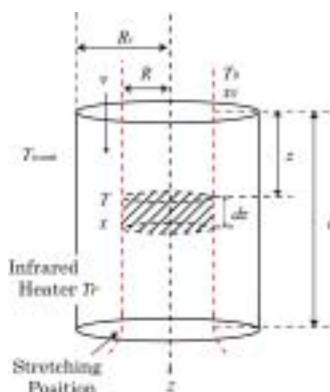


Fig. 2 Preheating Process

$T_r$  : Infrared Heater Temp.  
 $T_0$  : Initial Film Temp.  
 $x_0$  : Initial Film Crystallinity

### 2.3 融解量の測定

予熱工程での程度融解が進行するかを調べるために、予熱工程直前のフィルムをサンプルとし、DSC (Seiko Instruments 社製 EXSTAR DSC6200R) を用いて、10 /min の昇温速度で融解実験を行った。

### 2.4 最終結晶化度の測定

結晶化温度によって最終結晶化度が変化するものと考え、原反を結晶化温度 313, 333, 353, 363, 373 K に設定したオープンに入れ、1週間放置し、フィルムの結晶化度が一定になったものとみなし、測定を行った。

### 2.5 実験結果

フィルム温度と結晶化度の実験結果を表2に示す。フィルムの速度が遅くなるほど、つまり予熱時間が長いほど、予熱出口位置のフィルム温度は高くなった。

一方、予熱工程入口、出口位置でのフィルム結晶化度の値を比較すると、全てのフィルム速度で、結晶化度が上昇していることがわかる。また、フィルム速度が遅くなるほど、結晶化が進んでおり、最もフィルム速度の遅い 8.00 cm/s の時、結晶化度は約 5 % 変化した。

Table 2 Experimental Results

| Experimental Results             | Run1  | Run2  | Run3  |
|----------------------------------|-------|-------|-------|
| Velocity $v$ [cm/s]              | 8.00  | 11.8  | 15.8  |
| Entrance Temp. $T_0$ [K]         | 318   |       |       |
| Exit Temp. $T$ [K]               | 385   | 374   | 364   |
| Entrance Crystallinity $x_0$ [-] | 0.426 | 0.433 | 0.434 |
| Exit Crystallinity $x$ [-]       | 0.482 | 0.455 | 0.449 |

次に、融解実験の結果を図3に示す。約 308 K でフィルムの融解が開始し、413 K 付近で終了している。つまり、幅広い温度で融解が発生しており、フィルム温度を室温から延伸温度 (約 383 K) まで昇温する予熱工程でも、フィルムの融解を考慮する必要があるといえる。

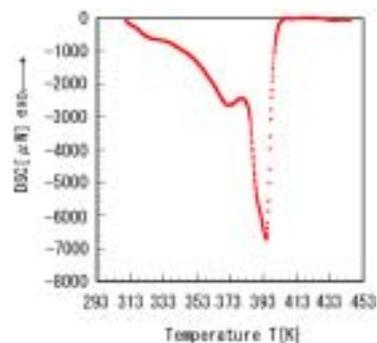


Fig. 3 Melting Curve of DSC

また、最終結晶化度の結果を表3に示す。測定した結晶化温度の範囲(313~373 K)では、結晶化温度の上昇に伴い、最終結晶化度の値も増加していることがわかる。

Table 3 Final Crystallinity  $x(-)$  at Each Crystallization Temp.  $T_c$  [K]

| $T_c$ [K] | 313   | 333   | 353   | 363   | 373   |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $x(-)$    | 0.445 | 0.447 | 0.459 | 0.465 | 0.472 |

### 3. 理論

#### 3.1 解析モデル

フィルムは温度  $T_o$ 、結晶化度  $x_o$ 、速度  $v$  で予熱工程に入る。予熱工程では、赤外線 (IR) ヒータの表面温度  $T_r$  でフィルムの延伸可能な温度まで加熱する。ここで実際のフィルム製造工程において、予熱工程ではほとんど延伸されていないので、解析では、フィルムの延伸・変形は無視できるものと仮定する。そこで予熱工程入口から距離  $z$  離れた点でのフィルムの温度  $T$ 、結晶化度  $x$  の変化を予測するため、フィルム微小区間  $dz$  での熱の移動、結晶化度、融解量の変化を考え、熱収支式、結晶化度式、融解式を導出する。

また、樹脂は3元系ブレンドを使用しているが、2種類のLLDPEは、類似した組成分布を持つLLDPEであるため、一つの樹脂として取り扱う。つまり、LLDPE/VLDPEの2元系ブレンドと仮定した。

#### 3.2 支配方程式の導出

熱収支式：

熱収支式を導出するにあたり、金井ら<sup>1)</sup>が提案したインフレーション法解析モデル、山田ら<sup>2,3)</sup>が提案したフラット法縦延伸解析モデルを引用した。

予熱工程内のフィルムは、赤外線ヒータから得る輻射熱、フィルムから逃げる輻射熱、結晶化による発熱、融解による吸熱、フィルム-雰囲気間での対流熱等の熱の移動が考えられる。そこで、以下のような熱収支式を導出した。

$$\begin{aligned} \rho C_p Q dT = & 2\pi R_r \sigma \epsilon_r T_r^4 F \gamma_p \alpha_{p_z} dz - 2\pi R d z \sigma \epsilon T^4 \\ & + \rho Q \Delta H_c dx - \rho Q \Delta H_m dM \\ & - 2\pi R d z h_a (T - T_{room}) \end{aligned} \quad (1)$$

ここで、 $\rho$  はフィルムの密度、 $C_p$  はフィルムの比熱、 $Q$  は押出量で  $Q = 2 RHv$ 、 $R$  はステファン・ボルツマン定数、 $r$  はIRヒータの輻射率、 $F$  は形態係数、 $\alpha_{p_z}$  は熱到達率、 $\alpha_{p_z}$  は熱吸収率、 $\sigma$  はフィルムの輻射率、 $\Delta H_c$  は結晶化潜熱、 $\Delta H_m$  は融解熱、 $M$  は融解量の変化率、 $h_a$  は熱伝達率である。

結晶化式：

予熱工程内のフィルムの結晶化度の変化を予測するために、以下の結晶化式を導出した。まず、LLDPEとVLDPEは異なった結晶化挙動を示し、フィルムの結晶化度  $x(t)$  は、LLDPEの結晶化度  $x_1(t)$  とVLDPEの結晶化度  $x_2(t)$  を用いて、次式のように加成性が成り立つものとする。

$$x(t) = x_1(t) + x_2(t) \quad (2)$$

LLDPE、VLDPEの結晶化度式は、中村ら<sup>4)</sup>が導出した非等温の結晶化度式を使用する。

$$x_i(t) = x_i(\infty) [1 - \exp\{-\int_0^t K_i(T) dt\}^{n_i}] \quad (3)$$

ここで、 $i=1$  はLLDPE、 $i=2$  はVLDPEを示し、 $K_i$  は非等温の結晶化速度定数、 $n_i$  はアブラミ指数で2、 $t$  は時間を示す。また、 $x_i(\infty)$  はフィルムの最終結晶化度で、先の実験結果より、結晶化温度によって変化することがわかっている。そこで、温度による  $x(-)$  の変化を表すために、実験結果を最小2乗法を用いて、2次式で近似を行った。

$K_i(T)$  は Patel ら<sup>5)</sup>が導出した次式を使用する。

$$K_i(T) = K_{0,i} \exp\left[\frac{-U_i^*}{R(T - T_{0,i})}\right] \exp\left[\frac{-C_{3,i}}{T(T_{m,i}^0 - T)f_i}\right] \quad (4)$$

$U_i^*$  は固相-液相界面の輸送の活性化エネルギーで1500 cal/mol、 $R$  はガス定数、 $T_{0,i} = T_{g,i} - 30$ 、 $T_{g,i}$  はガラス転移温度で198 K、 $T_{m,i}^0$  は平衡融点、 $K_{0,i}$  と  $C_{3,i}$  とは

ポリマー定数、 $f_i = 2T/(T_{m,i}^0 + T)$  である。 $K_{0,i}$  と  $C_{3,i}$  はポリマー定数で、DSCを用いた等温結晶化の実験より決定した。

融解式：

フィルムの融解による吸熱を、熱収支に考慮するため、融解量の変化率を表現する式として、以下の融解式を導出した。

$$M(T) = 1 - \exp[-m_v(T - T_{ms})^a] \quad (5)$$

ここで、 $m_v$  は融解速度定数、 $T_{ms}$  は融解開始温度、 $a$  は融解指数である。これらの定数は、DSCを用いた融解実験の結果より決定した。

#### 3.3 解析方法

導出した熱収支式、結晶化度式、融解式を微分方程式の形に変形し、これらの式をルンゲクッタ法を用いて解き、予熱工程入口から延伸開始点間のフィルム温度と結晶化の挙動を予測する。その際、予熱工程に進入するフィルム速度を  $v = 8.00, 11.8, 15.8$  cm/s と変化させ解析を行った。

解析に使用した入力値を表4に、フィルムの物性値を表5, 6に示す。ここで、赤外線ヒータの表面温度は、予熱工程入口から出口の間で約493~573 Kと段階的に昇温するように設定している。しかし、これらの設定温度の値を、実際測定することは困難であるため、解析では、赤外線ヒータ管の長さ  $l$  を10等分割し、予熱工程入口から順に、 $T_r=493, 502, 511, 520, 529, 537, 546, 555, 564, 573$  Kと配置した。

Table 3 Input Data

|  |      |
|--|------|
| Room Temperature $T_{room}$ [K]                | 318  |
| Initial Film Temperature $T_0$ [K]             | 318  |
| Initial Film Melting Volume Fraction $M_0$ [-] | 0    |
| Infrared Heater Emissivity $\epsilon_r$ [-]    | 0.92 |
| Configuration Factor $F$ [-]                   | 0.75 |
| Effective Efficiency of IR Energy $\eta_p$ [-] | 1.0  |

Table 4 Properties of Resins

| Properties                                  | LLDPE<br>(i=1) | VLDPE<br>(i=2) |
|---|----------------|----------------|
| Density $\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]         | 0.920          |                |
| Specific Heat Capacity $C_p$ [cal/(g × K)]  | 0.55           |                |
| Enthalpy of Crystallization $H_c$ [cal/g]   | 55.0           |                |
| Heat of Fusion $H_m$ [cal/g]                | 24.8           |                |
| Equilibrium Melting Temp. $T_{m,i}^0$ [K]   | 402            | 372            |
| Polymer Const. $K_{0,i}$ [s <sup>-1</sup> ] | 124.14         | 15.683         |
| Polymer Const. $C_{3,i}$ [-]                | 33859          | 9966.1         |
| Initial Film Crystallinity $x_{i,0}$ [-]    | 0.372          | 0.0657         |

Table 6 Properties of Resins

| Temp. $T$ [K]                                | 305~<br>340          | 340~<br>365           | 365~<br>385           | 385~<br>395            | 395~<br>408            |
|--|----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|
| Melting rate const. $m_r$ [K <sup>-a</sup> ] | $1.5 \times 10^{-4}$ | $5.17 \times 10^{-5}$ | $1.47 \times 10^{-6}$ | $7.56 \times 10^{-15}$ | $5.92 \times 10^{-25}$ |
| Melting Exponent $a$ [-]                     | 1.88                 | 2.17                  | 3.07                  | 7.45                   | 12.7                   |

#### 4. 結果と考察

フィルム温度と結晶化度の解析結果を図4, 図5に示す。図4, 図5の塗りつぶし記号は、各速度での延伸開始点での実験結果を示している。解析結果より、速度が速くなるにつれ温度変化が小さくなるという実験結果と同じ挙動を示すことができた。また、延伸開始点での実験結果と解析結果を比較すると、約2~4の

ズレはあるが、近い値を得ることができた。

解析結果の結晶化度は、予熱工程入口からおよそ50 cmの位置の間で、急速に上昇し、その後緩やかな上昇を示している。実験結果と比較すると、速度が速くなるにつれ結晶化度の変化が小さくなるという同じ挙動を示すことができた。また、延伸開始点での実験結果と解析結果を比較すると、フィルム速度が8.00 cm/sの時は比較的近い値を得ることができた。フィルム速度が11.8, 15.8 cm/sの場合、実験結果の結晶化度と約0.11~0.13のズレはあるが、比較的近い解析結果を得ることができたといえる。

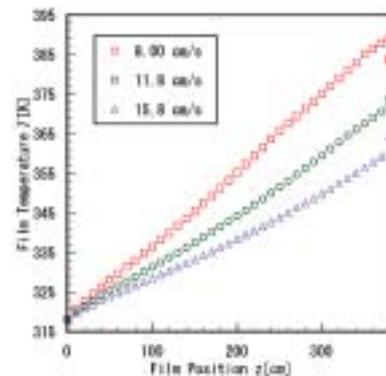


Fig. 4 Predicted Film Temperature vs. Film Position

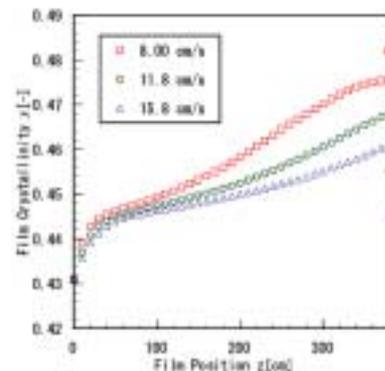


Fig. 5 Predicted Film Crystallinity vs. Film Position

#### 参考文献

- 1) 金井俊孝, 富川昌美, James L. White, 清水二郎: SEN-I GAKKAISHI Vol. 40, No12, P27-41 (1984)
- 2) T. Yamada and T. Matsuo: , Proceedings of 'CHISA'98, E.6.5, Praha (1998.8)
- 3) T. Yamada, T. Yoshida, M. Fujii and T. Yoshii: PPS-16, P203-204, P651-652 (2000.6)
- 4) N. Nakamura, T. Watanabe, K. Katayama, and T. Amano: Journal of Polymer Science, Vol.16, P1077~1091 (1972)
- 5) Rajen M. Patel, Jayendra H. Bheda, and E. Spruiell: J. Appl. Polym. Sci. 42, P1671 (1991)