

# 高分子レオロジーと成形加工 CAE の基礎 その中身と周辺問題

## (13) マクロスコピック系の CAE : フィルム成形の基礎と応用

金井 俊孝\*

### 1. はじめに

フィルム成形の CAE は射出成形の場合と異なり、各成形品の複雑形状に対する充填挙動などの予測の必要性はない。しかし、フィルム成形における成形性（成形安定性、成形時の破断）の評価、フィルムの厚み精度、フィルム製品の物性予測、最近では光学フィルムの光学均一性やボーイング現象などの予測が重要になってきている。さらに、試験機などの少量評価した結果が大型機での成形挙動やフィルム物性を推測するための予測解析技術の構築が望まれている。また、樹脂のグレード開発する立場からは、樹脂デザインが成形性やフィルム物性にどのような影響を与えるかをモデル的に予測可能であれば、樹脂開発の迅速化が図れ、有効な手段となる。

そこで、このような観点からフィルム成形で一般的な熔融押出法の成形として、インフレーション成形、熔融キャスト成形、テンター二軸延伸およびチューブラー二軸延伸成形を取り上げ、それぞれの成形法に対する解析法とその応用展開について、紹介する。

### 2. インフレーション成形

#### 2.1 インフレーション成形の理論解析法

インフレーション法は図 1 に示した成形装置より成り立っており、熔融樹脂が円形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取り、MD および TD の両方向に引き伸ばすことにより、バランスの取れたフィルムを成形する方法である。

インフレーション成形の理論は膜理論を用いて行われており<sup>1)-7)</sup>、樹脂のレオロジーデータ、熱伝達と冷却風の関係および結晶化の情報が得られると、成形中の熔融樹脂の変形速度、バブル形状、MD、TD の応力変化、冷却速度

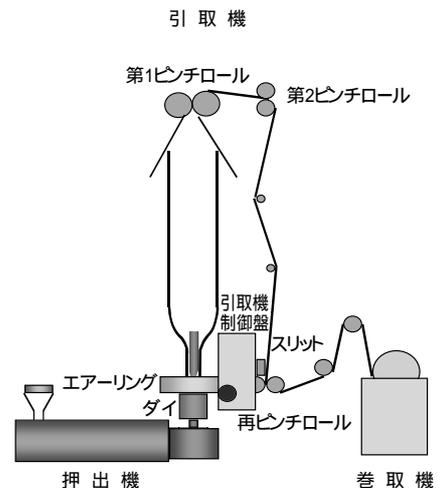


図1 インフレーション成形機

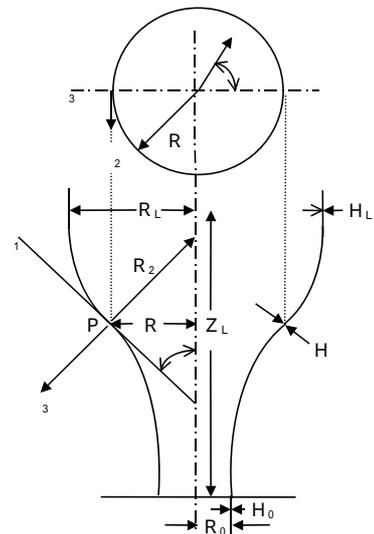


図2 インフレーション成形のバブルの座標系

を検討することができ、成形性やフィルム物性を知る上で重要な知見が得られる<sup>7)-9)</sup>。

インフレーション成形のバブル形状を図 2 に示す。R、 $R_0$  および  $R_L$  はそれぞれ点 P におけるバブル半径、ダイ半径およびバブルの最終径を示し、H、 $H_0$  および  $H_L$  は、それぞれ点 P におけるバブルの厚み、ダイリップ幅および

\* Kanai, Toshitaka  
 (株)プライムポリマー 研究開発部  
 千葉県袖ヶ浦市長浦 580 30 (〒299 0265)  
 出光興産(株)化学開発センター  
 千葉県市原市姉崎海岸 1 1 (〒299 0193)  
 2005.12.16 受理

製品のフィルム厚みを示している。また、 $\theta$  はバブルと中心軸とのなす角であり、 $R_2$  はバブルの曲率半径である。力のバランスの方程式を考えると

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

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

ただし、自重の影響は無視した。

$$R_1 = -\frac{(1 + (dR/dz)^2)^{3/2}}{d^2R/dz^2} \quad (3), R_2 = R/\cos \theta \quad (4)$$

$$dR/dz = \tan \theta \quad (5)$$

$$\eta(\Pi_a, T, X) = A \exp(E/RT + GX) \Pi_a^{(n-1)/2} \quad (6)$$

インフレーション成形の熱バランスでは、対流、放射による冷却および結晶化の発熱を考える必要がある。フィルムに関するエネルギーバランスの式は次式となる。

$$\rho C_p Q \cos \theta (dT/dz) = -2\pi R [U(T - T_{air}) + \varepsilon \lambda (T^4 - T_{room}^4)] + Q \Delta H_c \cos \theta (dX/dz) \quad (7)$$

なお、式の左辺は、溶融樹脂バブルの熱が奪われる速度であり、右辺の第1項は対流による項、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。

バブル表面の風速最大の位置 ( $L_a = 0$ ) からバブルの膨張開始後、バブル形状の変曲点の位置まで、熱伝達係数は式(8)が成り立つ<sup>10)</sup>。

$$\frac{UL_b}{k_{air}} = 0.043 \left( \frac{L_a V_{air} \rho_{air}}{\eta_{air}} \right)^{0.76} \quad (8)$$

無次元数を下記のように定義する。

$$r = \frac{R}{R_0} \quad w = \frac{H}{R_0} \quad l = \frac{Z}{R_0} \quad S = \frac{T}{T_0} \quad (9)$$

これらの無次元数を用いて、バブルの力のバランス式、熱バランス式を表わすと、次の無次元式を得る。

$$\frac{w'}{w} = -\frac{r'}{2r} - \frac{\eta(A + r^2 B) \sec^2 \theta}{2\eta} \quad (10)$$

$$2r(A + r^2 B)'' = \frac{3r'\eta}{\eta_0} + r \sec^2 \theta (A - 3r^2 B) \quad (11)$$

$$S' = -r C \sec \theta (S - S_a) - r D \sec \theta (S^4 - S_s^4) \quad (12)$$

$$r' = \frac{dr}{dl} = \tan \theta \quad (13)$$

ただし、 $w'$ 、 $r'$ 、 $S'$ は、 $l$ に関する  $w$ 、 $r$ 、 $S$  の一次微分を表わし、 $r''$  は二次微分を表わす。また、上記に用いた無次元数  $A$ 、 $B$ 、 $C$ 、 $D$  は、次式で表わされる。

$$A = \frac{R_0 F_L}{Q \eta_0} - B \left( \frac{R_L}{R_0} \right)^2 \quad (14)$$

$$B = \frac{\pi R_0^3 \Delta P}{Q \eta_0} \quad (15)$$

$$C = \frac{U T_0}{\left( \frac{\rho C_p Q T_0}{2\pi R_0^2} \right)} = \frac{2\pi R_0^2 U}{\rho C_p Q} \quad (16)$$

$$D = \frac{T_0^4 \lambda \varepsilon}{\left( \frac{\rho C_p Q T_0}{2\pi R_0^2} \right)} = \frac{2\pi R_0^2 T_0^3 \lambda \varepsilon}{\rho C_p Q} \quad (17)$$

式(10)、(11)、(12)および(13)の4つの連立微分方程式に樹脂物性値および成形条件を入力し、所定の成形条件に合うまで収束計算を繰り返して解くことにより、インフレーション成形時の変形過程の挙動を予測することが可能である<sup>2)A)</sup>。

最近では、樹脂性状をさらに反映した粘弾性モデルを利用した解析も多く報告されている<sup>6),11),12)</sup>。構成方程式を多モードにした分だけ微分方程式の数が多くなり、成形条件に対応した最終結果に合うための収束計算がより複雑になるため、目的に合った解析を選定することになる。

## 2.2 理論解析結果と応用展開

インフレーション成形で最も一般的に使用されているPEを例にとりて紹介する<sup>2)B)</sup>。樹脂性状の一例として、粘度の温度依存性のパラメータである活性化エネルギーのみを変化させた場合の変形挙動の理論結果を図3に示す。LDPEに対応した活性化エネルギーを有する樹脂は初期段階でバブルが最も膨らみが大きく、逆にHDPEに対応した活性化エネルギーを有する樹脂は膨らみが最も小さい(図3 a)。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粘度硬化しやすいため、初期に変形が起こりやすいことを示している(図3 b)。図3 cの歪み速度のパターンでは、活性化エネルギーの小さい樹脂HDPE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かつ大きな最大値を持ち、効果的な延伸が起こる。LDPEはなだらかな  $d_{11}$  のパターンを示し、ゆっくりした延伸が行われる。HDPEの高速時のインフレーション成形の延伸挙動は、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成長が起こり、得られるフィルムの異方性にも大きな影響を与える。

粘度の歪み速度依存性を表す  $n$  値(式(6)、図9)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(図3 d)。長鎖分岐をもつLDPEのように  $n > 1$  の場合、バブル形状は図3 aの比較的大きな活性化エネルギー  $E = 16.1 \text{ kcal/mole}$  と合わせ、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。ただし、ここでの  $n$  は伸長粘度のひずみ速度硬化を表現するパラメータであり、せん断粘度からは決定されるものではないことに注意する。

一方、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は一般に伸長粘度の  $n$  値は小さく( $n < 1$ ) なるため、バブル形状のネッキング現象はさらに顕著となり、移動速度は初期にあまり速くならず、バブルが

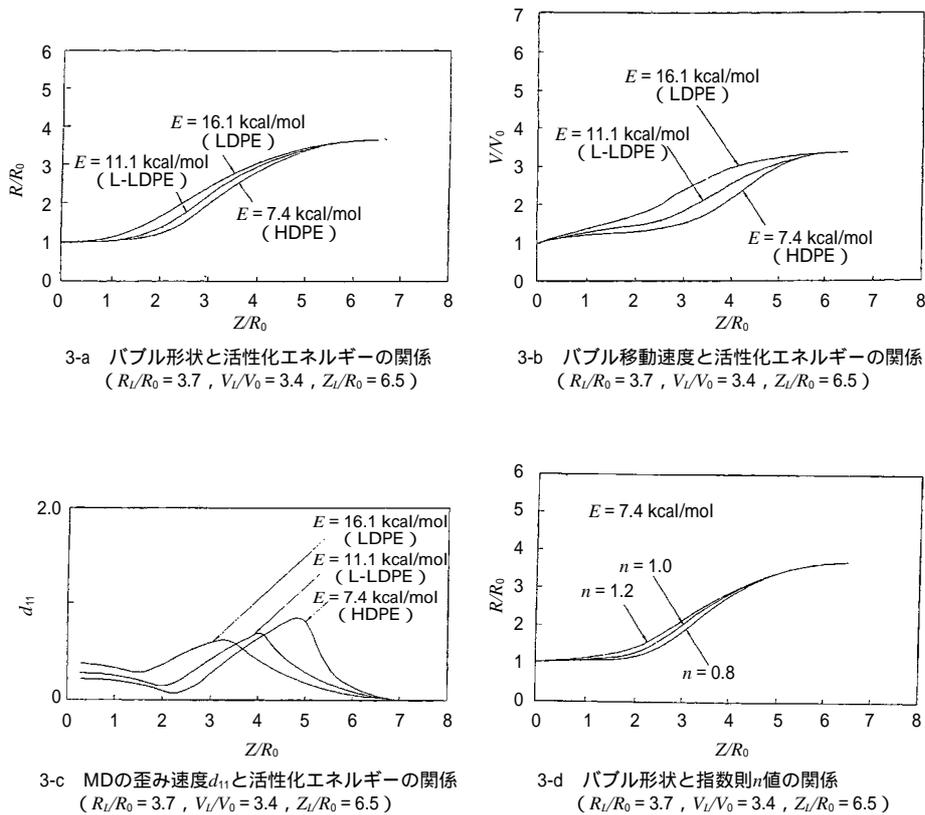


図3 インフレーション成形中の成形挙動解析結果

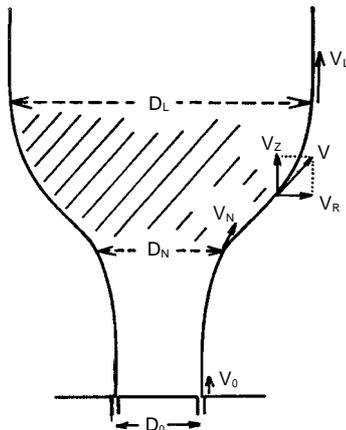


図4 インフレーション成形の実質的な縦および横延伸比

膨張開始後、シャープな歪み速度のピークを示す。HMW HDPE 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4に示す斜線領域における変形パターン、特に  $V_L/V_N$ ,  $D_L/D_N$  の各溶融延伸比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<sup>9)</sup>。高強度フィルムを得るには、MD, TD の引張応力  $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{22}$  の値がともに大きく、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、かつせん断発熱をできるだけ抑えて、低温で変形させ、 $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{22}$  の値がバランスした条件になることが望ましい。

インフレーション成形でもっとも重要な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<sup>2)</sup>と図5 aのように、フロストライン高さ  $X_F$  ( $Z_L/R_0$ ) の高いほどMDの最

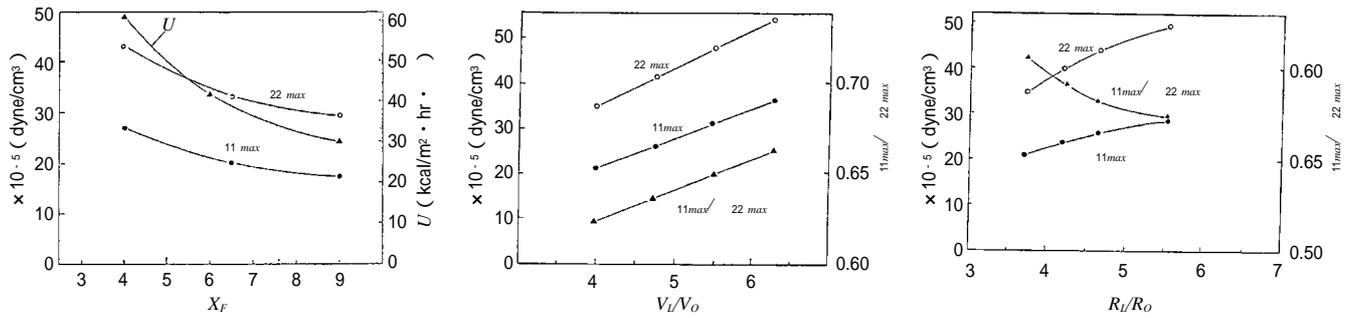
大応力  $\sigma_{11max}$ , TDの最大応力  $\sigma_{22max}$  は低下するが、 $\sigma_{11max}/\sigma_{22max}$  の比は小さくなるため、高速成形時にはMD, TDの引張応力バランスは良くなる。また、熱伝達係数もフロストライン高さ  $X_F$  ( $=Z_L/R_0$ ) が、4から9になることにより減少し、値は約1/2に低下している。

ドロウダウン比を大きくすると、MDの最大応力  $\sigma_{11max}$  および  $\sigma_{22max}$  とともに増加し、 $\sigma_{11max}/\sigma_{22max}$  も増大する。つまり、MDおよびTDの延伸効果は増大するが、とくにMDの延伸効果が大きい(図5 b)。

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5 cからもわかるように、 $\sigma_{22max}$  の増加が大きく、また  $\sigma_{11max}$  の値はブロー比の増加とともに多少大きくなっているが、 $\sigma_{11max}/\sigma_{22max}$  の値はブロー比の増加とともに小さくなり、TDの延伸効果の増大がより大きいことを示唆している。

こういった成形条件と最大応力値の関係は、MD, TDの物性バランスや、衝撃、引張強度、さらに非晶性樹脂では製品の収縮応力値を予測するうえで重要な役割を果たす。

この時、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、HDPEフィルムでは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るために表面加工が施されている。図6にHDPE強化用フィルム的高速成形時のバブルの変形挙動を示したが、バブル安定体から離れる位置で速度変化 ( $dv_z/dz$ ) が非常に大きく、バブルとバブル安定体との接触抵抗が大きく、引張応力も高くなる<sup>9)</sup>。バブル形状は理論解析結果で示されたように、密度(分岐量)や高分子成分量などの樹脂性状の違いで異なるため、適切な



5-a MDおよびTDの最大応力  $\sigma_{11max}$  および  $\sigma_{22max}$ 、熱伝達係数  $U$  とフロストラインの高さの関係 ( $R_L/R_0 = 3.5$ ,  $V_L/V_0 = 3.8$ )  
 5-b MDおよびTDの最大応力  $\sigma_{11max}$  および  $\sigma_{22max}$  とドロウダウン比の関係 ( $R_L/R_0 = 3.5$ ,  $V_L/R = 6.0$ )  
 5-c MDおよびTDの最大応力  $\sigma_{11max}$  および  $\sigma_{22max}$  とブロー比の関係

図5 インフレーション成形の主な成形条件と成形時の最大応力の関係

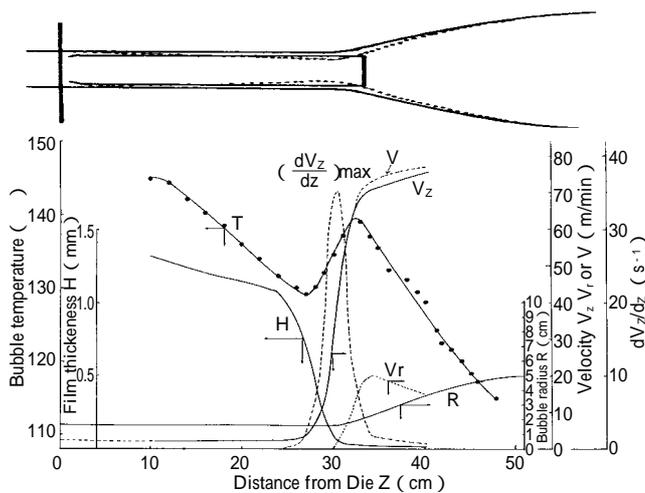


図6 HDPE フィルムの高速成形時のバブル変形挙動

バブル安定体の形状，表面加工を行い安定体と熔融樹脂との接触抵抗を抑えることにより，フィルム物性だけでなく，延伸切れ防止にも効果がある。

### 2.3 スケールアップ則<sup>(13)~(15)</sup>

小型機での成形結果を用いて，その評価結果をもとに，大型機での成形性およびフィルム物性を再現させることは工業的に重要である。フロストライン付近の最大応力はフィルム物性と密接な関係があり，その最大応力  $\sigma_{11}$  および  $\sigma_{22}$  は，バブル径がバブルの最終径と等しくなることから次式が得られ，これらの値に着目してスケールアップ則を考える。フロストライン位置で，次式が成り立つ。

$$R_1 = R_2 = R_L, R = R_L, H = H_L, \cos \theta = 1 \text{ at } Z = L \quad (18)$$

式(1),(2)に式(18)の関係を代入すると，式(19),(20)が得られる。

$$\sigma_{11} = \frac{F_L}{2\pi R_L H_L} \quad (19)$$

$$\sigma_{22} = \frac{\Delta P \cdot R_L}{H_L} \quad (20)$$

一般に同一樹脂で，一定ブロー比 ( $R_L/R_0$ )，一定ドロウダウン比 ( $V_L/V_0$ ) かつフロストライン高さの無次元数  $Z_L/R_0$  が一定の条件下では，式(14),(15)の A および B の値

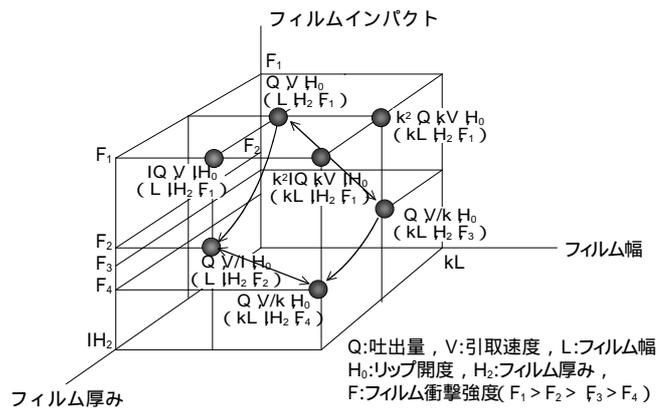


図7 インフレーション成形のスケールアップの考え方

はほぼ一定となるため，A, B を用いて  $\Delta P$  および  $F_L$  を求めると次式が得られる。

$$F_L = \frac{[A + B(R_L/R_0)^2] Q \eta_0}{R_0} \quad (21)$$

$$\Delta P = \frac{B Q \eta_0}{\pi R_0^3} \quad (22)$$

上記の条件下では， $[A + B(R_L/R_0)^2]$  および  $B/\pi$  は一定となる。式(19)，式(20)，式(21)および式(22)を組み合わせると，フロストライン付近の MD および TD に作用する応力は次の関係式が得られる。この関係を図示すると図7になる。

$$\sigma_{11} = \frac{[A + B(R_L/R_0)^2] \cdot Q \eta_0}{2\pi R_0 R_L H_L} = G_1 \frac{Q \eta_0}{R_0 R_L H_L} \quad (23)$$

$$\sigma_{22} = \frac{B}{\pi} \cdot \frac{Q \eta_0 R_L}{R_0^3 H_L} = G_2 \frac{Q \eta_0 R_L}{R_0^3 H_L} \quad (24)$$

ただし，

$$G_1 = \frac{[A + B(R_L/R_0)^2]}{2\pi} \quad (25)$$

$$G_1 = \frac{B}{\pi} \quad (26)$$

$G_1, G_2 : (R_L/R_0), (V_L/V_0)$  かつ  $(Z_F/R_0)$  が一定条件では  $G_1, G_2$  は定数

ダイ径を  $k$  倍して、折径が  $k$  倍（つまり同一ブロー比）のフィルムを得るには、厚み一定の場合、吐出量は  $k^2$  倍することによりほぼ同一の  $\sigma_{11}, \sigma_{22}$  が得られる。なお、この場合、樹脂温度を一定に保つ必要がある。また、吐出量を一定のままに保ったままダイ径および折径を  $k$  倍すると、延伸応力は  $\sigma_{11}, \sigma_{22}$  共に  $1/k^2$  倍になり、HDPE のような延伸効果の大小でフィルム物性が左右される樹脂では吐出量一定で広幅フィルムにすると、一般にフィルム物性は大きく低下する。

厚みについては、 $L$  倍にした場合、吐出量を  $L$  倍することにより同一の  $\sigma_{11}, \sigma_{22}$  が得られ、吐出量を一定のまま保つと延伸応力は  $\sigma_{11}, \sigma_{22}$  共に  $1/L$  倍になる。ダイ径  $k$  倍、厚み  $L$  倍では、同一のフィルム物性を得るには吐出量は  $k^2 L$  倍必要で、吐出量を一定のままに保つと延伸応力は  $\sigma_{11}, \sigma_{22}$  共に  $1/k^2 L$  倍になる。なお、この場合、ダイ出口の樹脂温度は一定に保った場合である。

さらに、フィルムのムラを発生させない範囲でダイ出口の樹脂温度を低くすることは、粘度  $\eta_0$  に影響するため、延伸応力を増加させ、延伸効果を高める。また、この場合、MD および TD の延伸応力比にはほとんど影響しない。

一方、成形温度、ブロー比、ドローダウン比およびフロストライン高さの無次元項を一定にすると、 $A$  および  $B$  はほぼ一定値をとることにより、パブル形状はほぼ相似形になることが実験でも確認されており、さらに成形性や得られたフィルムの物性や高次構造もほぼ同じ結果が得られている<sup>15)</sup>。

広幅フィルム製造は、小型機に大きな口径のダイを取り付けると、配向が弱く物性が低下する場合が多いが、式(23)、式(24)で成形中の応力を計算すると一般に  $\sigma_{11}, \sigma_{22}$  の応力が低くなっている場合が多い。これらの応力はフィルム物性を予測し、あるいはスケールアップを考える上で有用な手法である<sup>13)-15)</sup>。

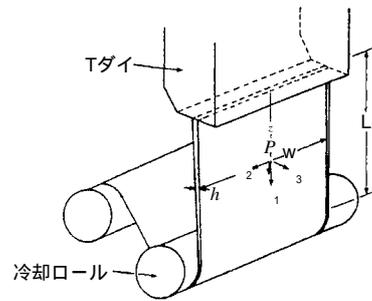
### 3. T ダイキャスト法

T ダイ法は図8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。一般に、T ダイ法はインフレーション法に比較し、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、機械的強度は成形条件により大きな影響を受けにくい。ヒートシール温度、光学特性、静摩擦係数といった物性は影響を受ける。

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<sup>16)-20)</sup>。

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



Tダイフィルム成形の概略図

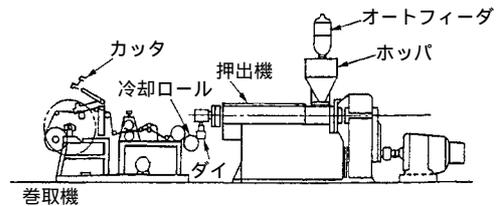


図8 Tダイフィルム成形機の概略図

エネルギー方程式は以下のようになる<sup>16)</sup>。なお、熔融樹脂はダイから真下にあるロールまでの変形挙動を指数法則流体と仮定した場合である。

$$-\frac{4Q_0(\Pi)}{h} \frac{dh}{dz} = F + \int_z^L wh\rho g dz \quad (27)$$

$$\rho QC_p \frac{dT}{dz} = -2w\lambda(T - T_{air}) - 2\varepsilon\lambda w(T^4 - T_{room}^4) \quad (28)$$

$$\eta = A \exp(E/RT) \Pi_d^{(n-1)/2} \quad (29)$$

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  $n$  により歪み速度が変化し、成形中の変形速度、歪み速度、温度や応力分布が計算できる。

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、成形中の移動速度および歪み速度パターンを予測した結果が図9である。成形速度を高速化していくと、ドローレゾナンスと呼ばれる振動現象が生じ、成形不安定となる<sup>17),18),21),22)</sup>。この振動現象を解析する<sup>21),22)</sup>と、その支配因子はドローダウン比と、式(30)で示される熔融フィルムがロールタッチする位置での無次元化した歪み速度の関数になる<sup>18)</sup>。つまり、変形されてきた熔融樹脂が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、このロール接触時における歪み速度の不連続の度合いが大きいと、成形不安定性が起こりやすい（図10<sup>7),17),18)</sup>。

$$\dot{\varepsilon}_L = \frac{L}{v_L} \left( \frac{dv}{dz} \right)_{z=L} \quad (30)$$

この考え方に従うと、ダイを出た初期に変形しやすい樹脂、流動特性の観点で言うと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（図11）。

具体的には長鎖分岐を有した樹脂であり、LDPE などが

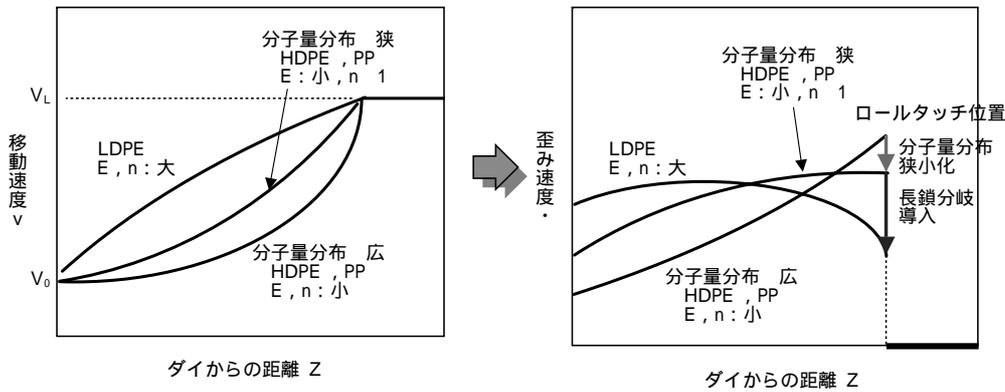
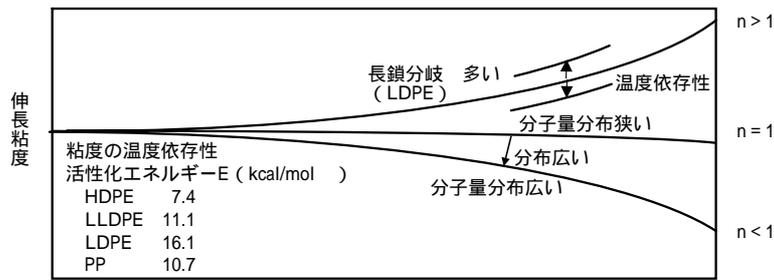


図9 樹脂のレオロジ特性と変形挙動

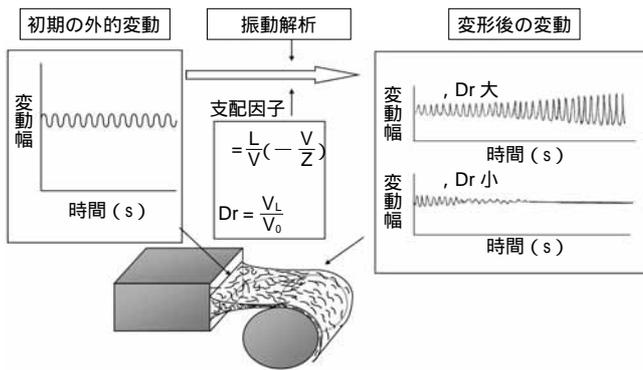


図10 振動とドローレゾナンスの関係

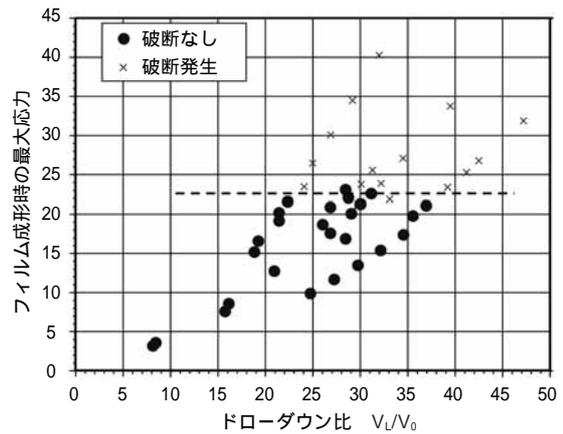


図12 フィルム成形時の最大応力とフィルム破断の関係

不安定になりやすいと予測される。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<sup>18) 23)</sup>。

一方、成形中のフィルムの凝集破断は、図12に示すように、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、弾性的な分子鎖の絡み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<sup>18) 23)</sup>。

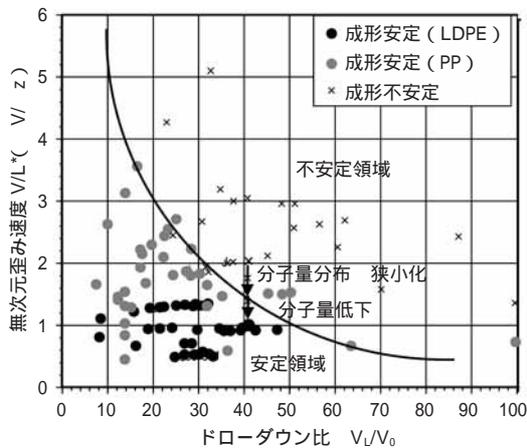


図11 歪み速度パラメーターと成形安定性の関係

これにあたる。長鎖分岐を持たない場合は、分子量分布が狭く、分子量が小さいほど成形安定性は良くなる。逆に、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

最近では高生産のため、高速成形が主流になりつつあり、MDに強く引張応力が作用しやすくなる。そのため、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り、特に分子量分布が広いと成形中に発生した応

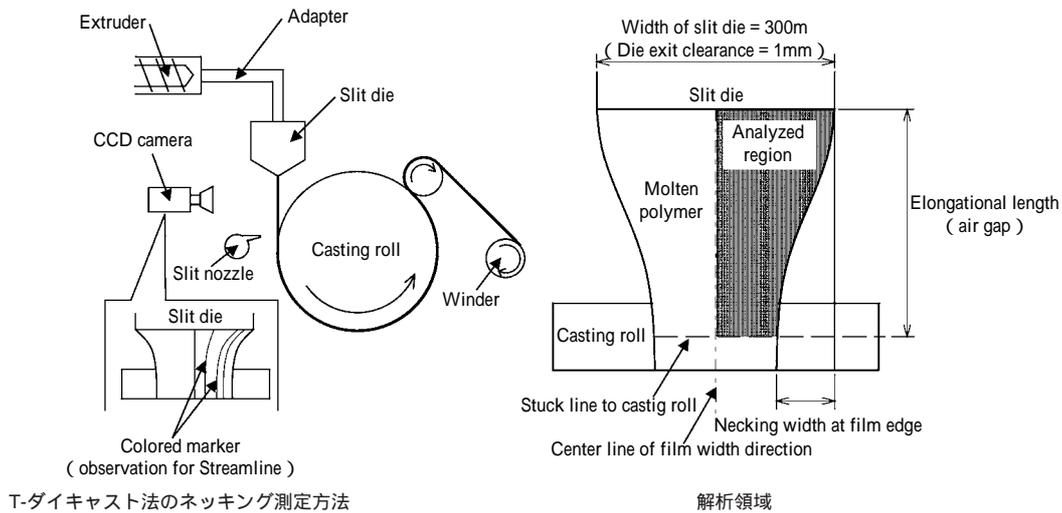


図 13 フィルム成形中のネッキング現象の解析

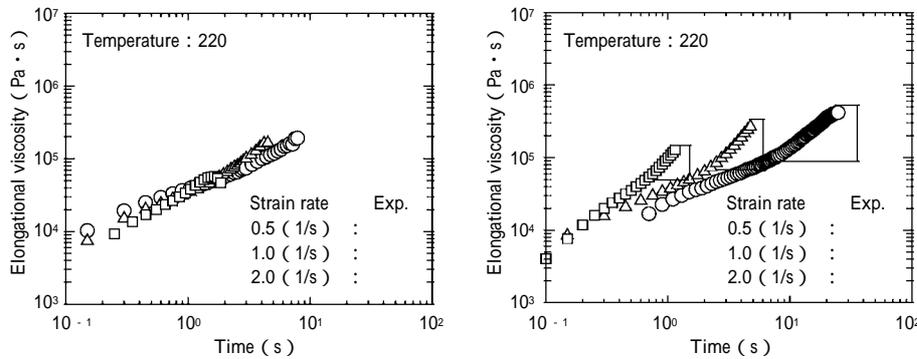


図 14 PP と LDPE の伸長粘度

力が緩和せずにそのまま残留し、MD に配向したフィルムが得ら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子量分布が狭いほうが好ましい。このような観点から分子量分布や長鎖分岐とレオロジー特性の違いを意識した CAE の利用が重要である。

ダイの幅に対してフィルムの幅が狭くなる現象をネッキングという(図 13)。このネッキング現象が発生すると巻き取られる製品幅が狭くなり、またエッジ部の厚みが中央部よりも厚くなり、かつエッジ部のフィルムの配向も異なるため、好ましくない。ネッキング幅や厚みの不均一性の解析は樹脂の持つ粘弾性的な性質により大きく変化する。その効果を記述できる Giesekus モデル<sup>24)25)</sup>を利用した粘弾性構成方程式を用いた解析により、実験の結果を良く反映する結果が得られる<sup>20)26)</sup>。

$$[1 + (\alpha\lambda / \eta)T] \cdot T + \lambda T = 2 \eta D \quad (31)$$

この場合、一軸伸長粘度で歪み硬化性が顕著な場合(定数  $\alpha$  が小さい)ほど(図 14)、ネッキング量が小さくなることを予測している<sup>26)</sup>(図 15)。図 15 はダイからロールタッチするまでの間を半分だけ表示しており、上部がダイ、下部がロールタッチ部で、ダイ出口で印をつけて実験した結果が左図、理論解析結果が右図である<sup>26)</sup>。

この考え方に基づけば、長鎖分岐をもつ LDPE は

樹脂	実験結果	理論解析結果	
	樹脂温度: 220 ドロ-比: 6	粘弾性モデルの設定	Giesekus model (粘弾性モデル)
PP		Giesekus model 伸長粘度の立上り&せん断粘度の粘弾性の記述良好 モデルパラメータ PP: 0.100, 2.0s, 20000Pa·s LDPE: 0.001, 2.5s, 26800Pa·s	
LDPE		伸長粘度の立上り度合いが大きい場合、ネッキング量が抑えられる (:小 立上り度大 ネッキング量小) 長鎖分岐, 高分子量成分はネッキング量が小さい	

図 15 フィルムネッキング現象に関する解析結果と実験の比較  
伸長粘度特性に対応した Giesekus Model の適用

LLDPE や PP に比べ、幅の広いフィルムが得られ<sup>20)23)26)</sup>、また分子量分布が広く、高分子量成分が存在する樹脂の方がネッキング量は小さいことが理解できる。

また、エッジ部では一軸伸長変形の影響が大きく、そのためネッキング現象が顕著で幅が狭くなりやすいが、中央ほど幅の変化が小さくなる。そこで、幅の広いダイを用いるほど、全体の幅に対するネッキング量の影響は小さくなる。

この解析は、エッジ部が厚くなる現象<sup>26)</sup>(図 16)や中央部よりも変形が遅れることも予測できるため、フィルム幅方向で応力、複屈折にも不均一性が生じ、配向に不均一性

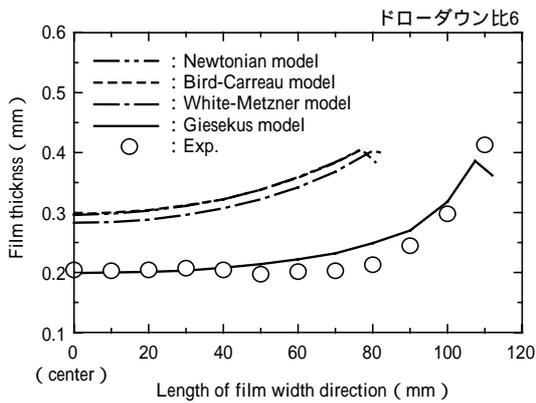


図 16 LDPE の中央部から端部までの各位置の厚み分布

が生じやすくなる。ネッキングが生じると幅方向にシュリンク性や光軸の不均一性が生じるため、精度を要求される分野では製品の歩留まりが悪くなる。ネッキング量は、冷却条件の強化（熱伝達係数のアップ）、エアギャップを小さく、材料では一軸伸長粘度の立ち上がりを顕著にすることにより、減少させることが予測できる。

#### 4. 二軸延伸成形

二軸延伸成形として、テンター二軸延伸とチューブラー二軸延伸の二つがある。テンター二軸延伸は逐次二軸延伸と同時二軸延伸方式があるが、逐次二軸延伸が一般的である。シート成形で延伸用原反を成形し、ロール間で縦延伸を行った後、テンター内で横延伸を行い、熱処理工程を経て、巻き取られる。高生産性を得るのに適しており、フィルムの厚み精度も良好であるが、設備費が高い。

一方、チューブラー二軸延伸はインフレーション成形後、第二段目のバブルで、結晶性樹脂では融点よりも多少低めの温度、非晶性樹脂では Tg 付近まで再加熱し、縦方向の引張力と大きなバブル内圧をかけることにより、MD と TD の両方向に延伸し、第 3 段目のバブルで再加熱して熱固定する。設備費が安価であり、少量多品種用に向いている。同時二軸のため、MD と TD の物性バランスに優れ、延伸時の応力も高いため、シュリンクフィルムや高物性を

要求される場合にメリットがある。ただし、生産性が低く、偏肉精度がテンターよりも悪く、成形安定性領域での成形に限られるため、成形範囲が狭い。

##### 4.1 テンター二軸延伸

テンター二軸延伸工程は図 17 のように、押出機、ダイ、シート成形、縦延伸工程の後、テンター工程で横延伸され、熱固定後、巻取機により、巻き取られる。押出機ではいかに高吐出量でかつ均一混練し、ダイ内で均一な流量分布を得て、シート成形ではエアギャップを極力を小さくし、さらに急冷することにより結晶化を抑えて原反を成形するかがポイントである。押出機は高吐出量を得るためにタンデム型が主流であり、ダイはコートハンガーダイが一般に使用される。冷却ロールまではネッキング量を極力小さくするために、ダイとロール間の距離を狭め、また PP では一般にエアナイフ、あるいはエアチャンパーを使用する。PET などの場合は溶融張力が小さいため、静電印加方式が採用されている<sup>5)</sup>。縦延伸工程ではロールでの予熱後、所定の延伸倍率でロール間のロール速度差により延伸後、テンターオープンでフィルムのエッジをチャックで挟みながら、フィルムを予熱、延伸し、さらに延伸温度よりも高い温度で熱処理して、巻き取られる。

従来の二軸延伸 PP 用成形機では最終フィルム幅 5 m、巻取速度 200 m/min 程度で生産されているのに対し、高速機の場合は、最終フィルム幅 10 m、巻き取り速度 450 m/min に達しており、1 基で 2 万 5 千 ton/年の生産量に達している。この場合は偏肉や高速成形時の破断の問題が発生しやすくなるため、高速グレード用 PP としては原反成形時の結晶化を極力抑えるため立体規則性を低めに設定し、偏肉を抑え、高速成形性を得るため分子量分布は広めに設定し、MI が 2 から 3 に設定されている。

延伸用原反成形では、冷却効率を上げ結晶化を抑えるため、冷却ロールも 3 本ロールタイプからジャンボロール & 水冷シャワー併用の冷却方式が採用されている。結晶化度を考慮した熱解析を行なうと図 18 a, 18 b のような結果が得られる。横軸は冷却時間、縦軸はシート断面を 10 分割し、各断面のシートの温度を示した。冷却方式を変えると、シートの温度分布が大きく変化し、温度のプラトー領

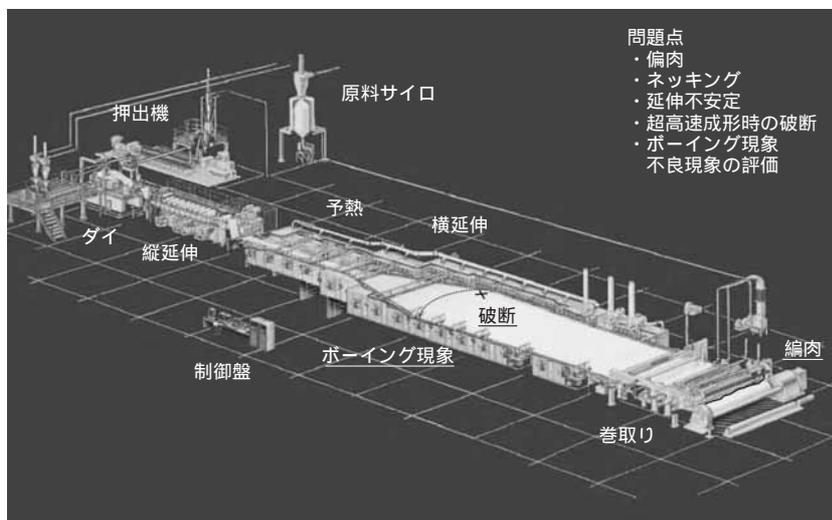


図 17 二軸延伸 OPP 製造装置の概略図<sup>47)</sup>

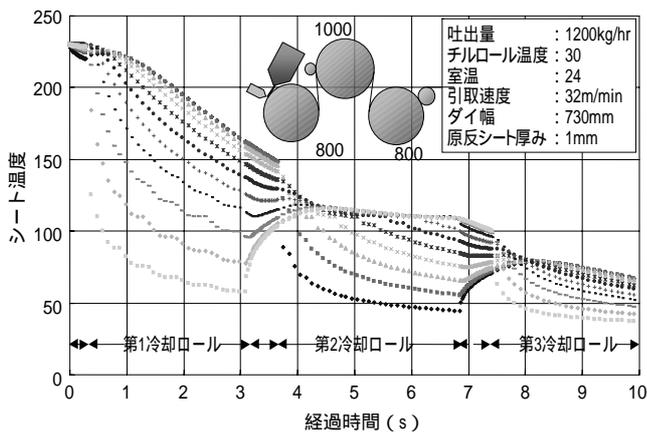


図 18 a 三本冷却ロール設備の延伸用原反シートの温度分布

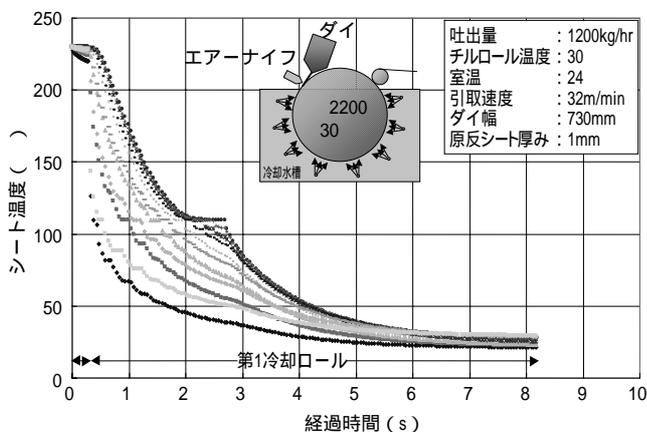


図 18 b 水冷/一本冷却ロール冷却設備の延伸用原反シートの温度分布

域に対応する結晶化に要する時間が大きく変化する．特に、PP の場合、結晶化速度が PE よりも遅いため、冷却条件の影響を受け、球晶サイズや結晶化度にも影響する．また、冷却水温度を変化させても、球晶サイズや長周期が変化する．冷却解析によって得られた結晶化に要した時間と原反の結晶構造に相関性が見られる<sup>27)</sup>．

延伸成形のさらなる高速化を図るには、縦延伸の延伸点の変動抑制、原反成形時の結晶化抑制であり、冷却効率の向上、均一加熱の効率化や組成分布（例えば、立体規則性分布）の最適化が要求される．

二軸延伸フィルムでは厚み精度の向上、配向の均一性、表面平滑性などが要求され、さらにコストダウンのための高速化対応が必要となっている．こういったことに対応するため、実機の二軸延伸性の予測や品質上から樹脂の良し悪しの選定技術と樹脂改良技術、少量サンプルでの実用評価技術の確立が重要となってきている．そのために、図 19 に示すようなフィルム延伸成形挙動を予測する解析技術が有効である<sup>28)-31)</sup>．

力学モデルとして、各分子量成分について粘弾性の多要素モデルを仮定した理論解析結果とテーブルテンターの実験結果の応力-歪み曲線との対応から多モードの弾性率、

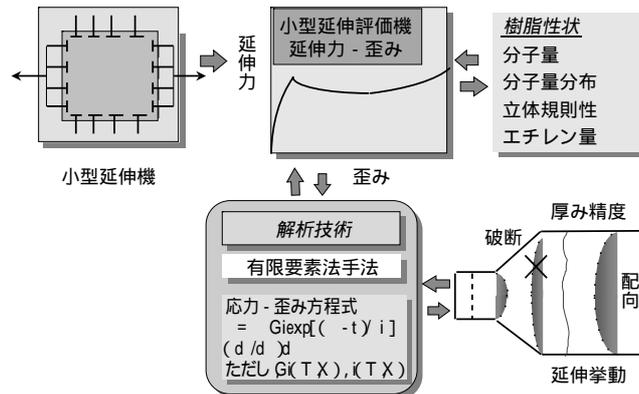


図 19 二軸延伸フィルム成形過程の解析技術

粘性項の値を決定する．これらの物性データ、構成方程式や有限要素法を活用することにより、延伸過程の変形挙動の予測が可能となる．多モード粘弾性パラメータを考慮できるモデルを利用し、それらのパラメータである  $\eta_i$  および  $G_i$  ( $i=1, 2, 3$ ) をそれぞれ変化させることにより、得られたテンターでの歪み 応力曲線およびフィルム厚みの偏肉を予測した結果の一例を図 20 に示す．横軸は延伸倍率、縦軸は延伸力を示す．なお、図中の偏肉値は、延伸前の偏肉が 10% 存在した場合の延伸後の偏肉精度を示す．種々の歪み 応力曲線に対し、偏肉精度の傾向が予測できる．この理論解析の結果から偏肉精度の考え方を模式化したのが図 21 である．右図の厚み不良の曲線のように、初期の延伸力が上がり、降伏値が高く、この後の延伸力が大きく低下する系では変形が進む（厚みが薄くなる）ほど、延伸力が小さくなるため、より薄い部分ほど変形が進みやすくなり、偏肉が助長される．特に、延伸倍率が低い場合にはネッキング変形が起こる．

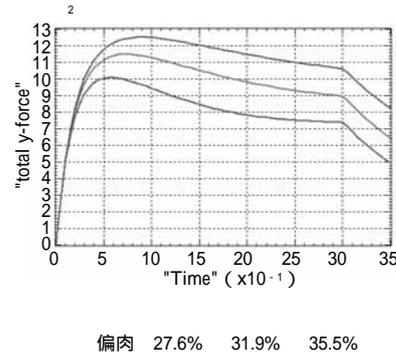
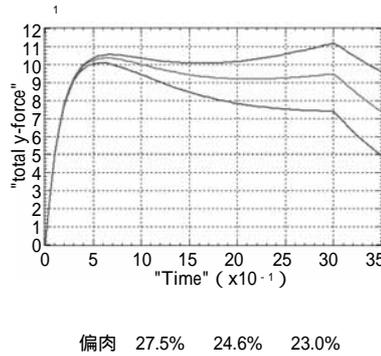
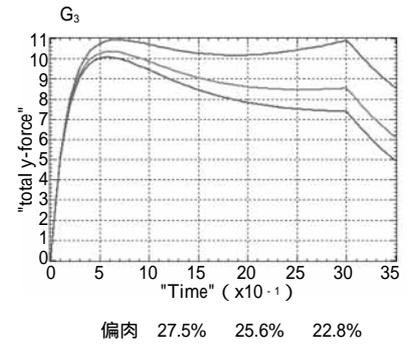
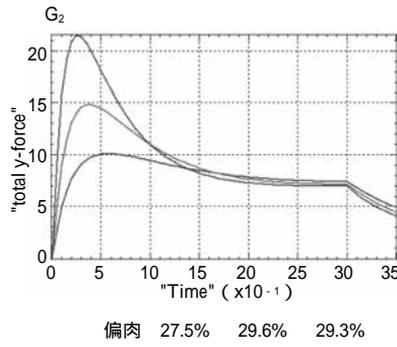
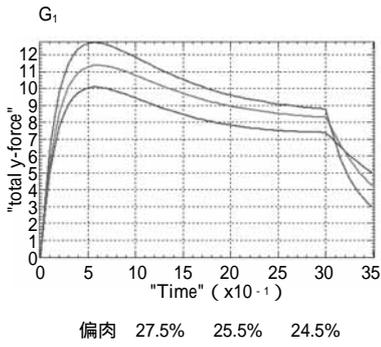
一方、延伸倍率と延伸力の関係で、右肩上がりの傾向を示す場合は変形が進むほど延伸力が大きくなるので、薄い部分は変形に抵抗するので、厚みの均一化の方向に働く．

そのため、右肩上がりの変形パターンが偏肉精度向上としては好ましい．さらに、延伸温度の多少の変化にも大きな応力変化が少ない樹脂は延伸しやすい．

例えば、PP の場合、低立体規則性や低エチレンランダム共重合 PP は結晶化を乱す方向に作用するため、結晶サイズや結晶化度が低下し、図 22 に示したように延伸倍率 延伸応力の初期降伏値が低下する．そのため、低立体規則性や低エチレンランダム共重合 PP は図 23 に示したように延伸前の厚みが均一と仮定した場合、延伸後の厚み均一性は標準サンプルよりも良好になる結果が得られており、また延伸時の最大応力も小さい．

立体規則性を下げたり、エチレンを共重合させて結晶化を抑制すると、剛性は下がる傾向に働く．延伸応力を下げるには延伸温度のアップや延伸速度を下げるだけでなく、樹脂性状からは立体規則性の低下、微量エチレンの共重合や低分子量化が効果ある．変形パターンの解析結果からボーイング現象が予測され、また応力分布も同時に得られるため、成形破断の予測にも繋げることができる．

図 24 は長時間側の緩和時間が長くなる（1 2 4）と右肩上がりになり、偏肉精度が向上することを予測している．



延伸フィルム厚みの均一性評価

計算条件

- ・テンター前のシート厚み 200 $\mu$ m
- 不均一度 10%
- ・TDの延伸倍率 9.6

粘弾性パラメータの関数による厚みの均一性評価

粘弾性パラメータGi and  $\xi$  (i=3)

図20 粘弾性の各パラメーター変更によるSS曲線, 偏肉の関係

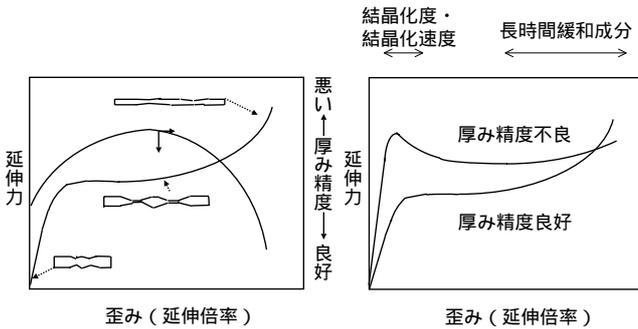


図21 延伸力 ひずみ曲線と偏肉の関係

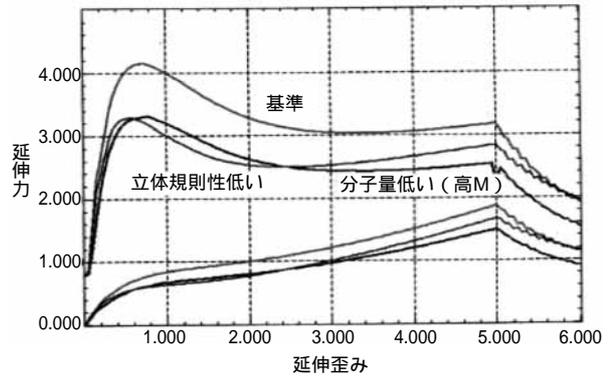


図22 延伸力と延伸歪みの樹脂性状依存性

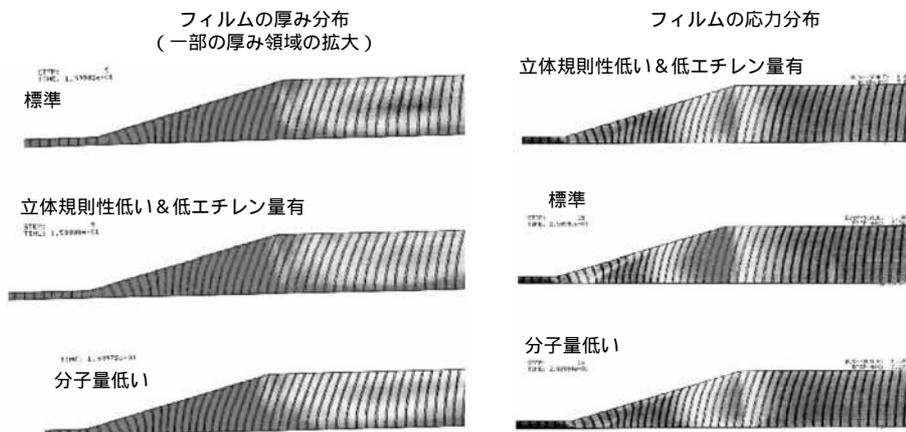


図23 テンター延伸フィルムの厚み分布および応力分布結果

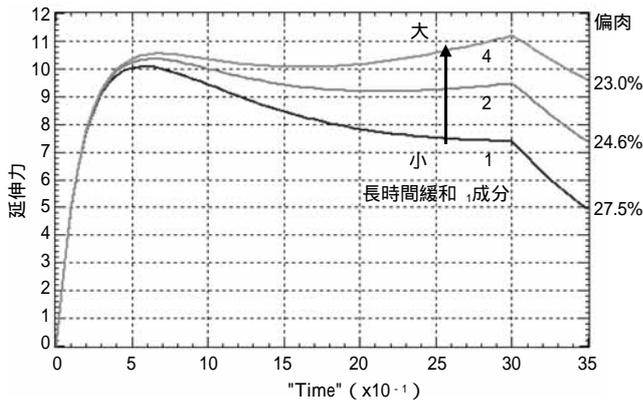


図24 理論解析による延伸力曲線とフィルムの偏肉の関係

緩和時間が長くなる因子、つまり高分子量成分や長鎖分岐が存在すると、高延伸倍率では分子鎖同士の絡み合いが生じ、延伸後期に延伸力の立ち上がりが生じると考えられ、偏肉精度の観点から良好であることを示している。原反成形時には結晶化速度が遅く、延伸時には長時間緩和成分の寄与が大きく、延伸配向結晶化が促進される樹脂デザインほど偏肉精度が良好で、かつ薄膜化あるいは高速成形性が良好になると予測される<sup>28)</sup>。また、このような解析から高速化における二軸延伸の成形性や偏肉精度の予測、二軸延伸に適した応力歪みパターンやチャック近傍の引き残し量などの予測が可能となる。このような考え方に基づいて、二軸延伸 PP フィルムは包装用フィルムを中心に幅広く利用されている。

一方、二軸延伸 PET フィルムは右肩上がりの歪み/応力曲線を示すため、延伸性が良好で厚み精度も取り易いため、薄膜化しやすく、延伸することにより弾性率や引張強度などの物性向上が図れるため、包装用フィルム、ミュージックテープや VTR 用磁気テープ、コンピュータメモリー用テープやコンデンサーフィルムなど広範囲に使用されている。

最近では光学フィルムの光学均一性が望まれており、ボーイング現象や光軸の予測解析も行なわれている。例えば非晶性環状オレフィン樹脂でセンター横延伸による光学フィルム製造工程で、予熱、延伸温度を高くし、延伸終了後の温度を低めに設定すると、ボーイング現象を抑えることが可能であると予測している。図 25 は延伸温度変更によるボーイング量の変化を示しており<sup>32)</sup>、最適延伸温度に設定するとボーイング量が削減できることを示している。

### 5. チューブラー二軸延伸

チューブラー二軸延伸成形は食品、ボトル、電子部品などのシュリンク包装やレトルト用フィルム、OPS の熱成形用トレイなどの成形に使用され、樹脂としてポリオレフィン<sup>33)-35)</sup>、PS<sup>7)-36)</sup>、PVC、PET、ナイロン<sup>37)-42)</sup>などの樹脂が用いられる。

センター延伸よりも成形時の歪み速度が速く、延伸時にかかる応力を高めることができるため、シュリンク速度が速く、シュリンク応力が高いなどのシュリンク特性に優れ、また同時二軸延伸のため、MD と TD のフィルムバランスがとり易く、フィルムの衝撃強度も大きい。

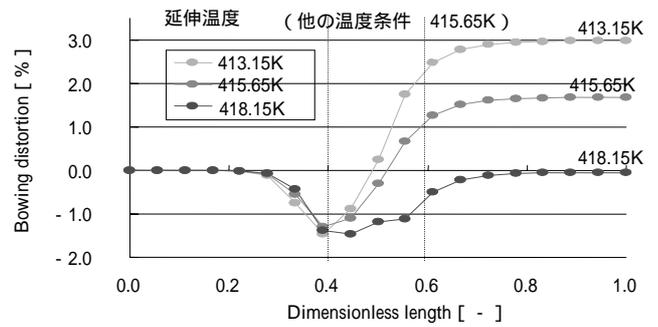


図 25 延伸温度とボーイング量の関係

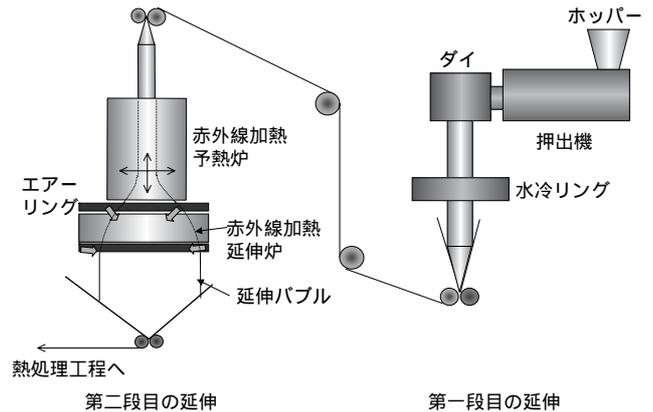


図 26 チューブラー延伸フィルム製造工程の概念図

チューブラー二軸延伸成形は各社いろいろな方式で行われているが、最も一般的な方法の概略図を図 26 に示す。一般に、非晶性樹脂である OPS の成形やシュリンクフィルム用成形では熱処理工程は省かれるが、その他の用途では延伸温度よりも多少高い温度での熱処理を行う。

この成形では結晶性樹脂は原反の冷却を水冷で行い、結晶化度を極力低く抑えることと、二段目のバブルの安定性をいかに良くしながら、延伸を安定して行うかが重要である。バブル安定性の観点から、縦と横の延伸倍率は通常同じ倍率で行われる。延伸温度までの加熱は一般的に赤外線ヒーターが用いられ、急速加熱後、ヒーター温度を低めに設定し、エアリングにより、徐冷する。

原反製造工程はセンター二軸延伸成形の原反冷却解析と同じ方法で解析可能である<sup>27)</sup>。

予熱工程では赤外線加熱により、適正な延伸温度までシートが加熱されると同時に結晶化も進行する。

予熱工程内のフィルム温度、結晶化度の予測を行うために、図 27 に示す予熱工程モデルを考える<sup>43)</sup>。円筒状のフィルムが速度  $V$  [cm/s] で移動し、赤外線 (IR) ヒーターにより加熱される。予熱入口から距離  $z$  [cm] 離れた点でのフィルム温度  $T$  [K]、結晶化度  $x$  [-] の変化を予測するため、フィルム微小区間  $dz$  [cm] での熱収支式、結晶化式を導出する<sup>43)-45)</sup>。

$$\rho C_p Q d T = 2 \pi R_i \sigma \epsilon_r T^4 F \gamma_p \alpha_{p2} dz + \rho Q \Delta H_c dx - 2 \pi R d z \sigma \epsilon T^4 - 2 \pi R d z h_a (T - T_{room}) \quad (32)$$

結晶化式は、中村らが導出した非等温結晶化式<sup>46)</sup>を用いた。

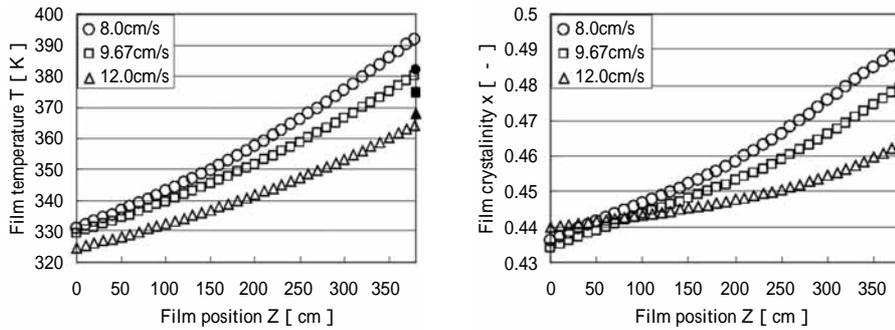
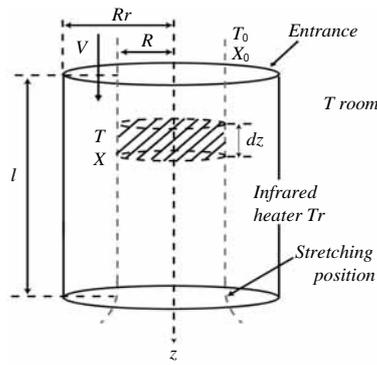


図 27 予熱工程解析 温度および結晶化度予測結果

$$x(t) = x_{\infty} \left[ 1 - \exp\left\{-\int_0^t K(T) dt\right\} \right] \quad (33)$$

$K(T)$  は非等温の結晶化速度定数,  $n$  はアブラミ指数,  $t$  は時間,  $x_{\infty}$  はフィルムの最終結晶化度を示す.  $K(T)$  は Patel らが導出した次式を用いた.

$$K(T) = K_0 \exp\left[\frac{-U^*}{R(T - T_0)}\right] \exp\left[\frac{-C_3}{T(T_m^0 - T)}\right] \quad (34)$$

フィルム温度と結晶化度の解析結果を図 27 に示す. 図 27 の塗りつぶし記号は, 各速度での予熱終了点 (延伸開始点) での実験結果を示している. フィルムの速度が速くなるにつれ, 温度と結晶化度の変化が小さくなるという実際の挙動を示すことができる. このような解析結果から, 予熱条件を変更しながら, 延伸温度に到達した時に, 如何に結晶化を抑えることができるかを予測できる. この解析結果では, 予熱炉のヒーター温度を後半で高めると延伸直前の結晶化度が低くなる.

チューブラー二軸延伸成形では延伸された温度が何度で, どのくらいの応力で延伸されたかが, 二次加工工程での熱成形性やシュリンク特性を予測する上で重要である. そのため, 延伸成形時での履歴を知る事は二次加工性を知る上での大きな知見となる.

インフレーション成形とチューブラー二軸延伸成形は延伸温度が異なるため, フィルム中にかかる延伸応力が桁違いに異なるので, フィルム物性は大きく異なるが, 理論解析上の基礎式は基本的には同じである. 上式および応力-歪みの関係を組合せ, 樹脂性状および成形条件をインプットすると, 成形中の熔融樹脂の変形挙動を予測できる. 二軸延伸 OPS チューブラー延伸の変形挙動を図 28 に示す<sup>7)36)</sup>. 図中の下図の軸は無次元数で,  $H/H_0$  は厚み,  $V/V_0$  は移動速度,  $R/R_0$  はバブル半径,  $T/T_0$  は温度,  $d_{11}$ ,  $d_{22}$ ,  $d$  はそ

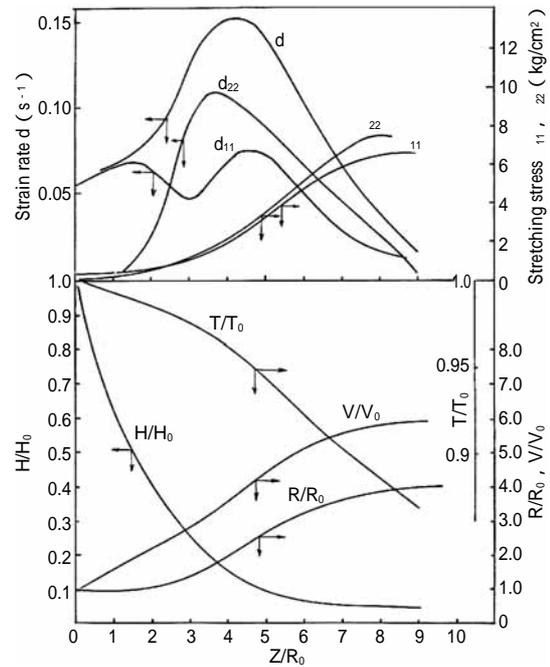


図 28 チューブラー二軸延伸 PS の変形挙動予測

れぞれ MD, TD およびトータルの歪み速度,  $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{22}$  はそれぞれ MD, TD の成形中の応力値を示す.

成形中に加えられた応力履歴とその時の温度が二次加工性である熱成形性に影響を与える. 加えられた応力が低いとシートの物性は低下し, 高すぎると, 熱成形性が悪化する. 成形中の変形の応力履歴がシートに記憶され一部は緩和されるため, OPS 中の収縮応力は成形時の最大応力の 0.75 倍の関係が見られる. 延伸温度に対応した熱成形温度で, 型再現性に必要な熱成形のコーナー部に必要な応力以上がかけられると, 型に反映した製品が得られるが, そ

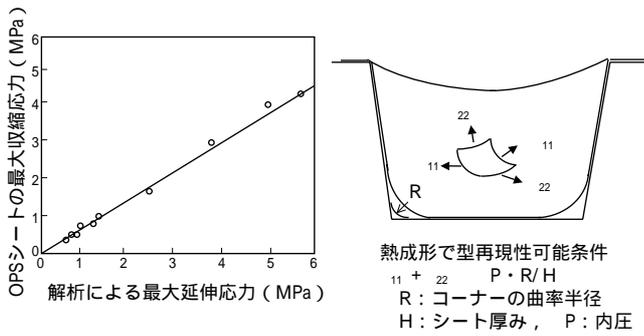


図 29 二軸延伸 OPS シート成形時の応力と熱成形性の関係

の応力よりも低いとコーナー部があまくなる(図 29)。シュリンクフィルムの二次加工性についても、フィルム成形の延伸時の温度 歪み 応力履歴が記憶されているため、シュリンク性能を知る上で重要である。

さらに、ポリオレフィン樹脂では延伸可能温度領域を広めることが重要であり、組成分布を広げる研究も行なわれている<sup>34), 35)</sup>。

## 6. おわりに

フィルム成形解析技術は製品形状が単純なため、解析の重要性を無視されやすいが、成形性、厚み精度、フィルム物性、品質の予測および改良や試験機から実機への予測の手段などに重要な役割を果たす。

今後、高速化、薄膜化、品質の安定化、さらに光学フィルムの品質制御や歩留まり向上のための検討がますます重要になってきているが、フィルム成形の解析技術は成形性の予測やネッキング量、偏肉精度、応力分布、変形パターン、ポーリング現象や光軸予測などにより、品質の向上や材料の開発改良に有用な手段になると期待される。

### 記号表

R : バブル半径  
 R<sub>0</sub> : ダイの半径  
 R<sub>L</sub> : バルブ最終半径  
 H : バブル厚み  
 H<sub>0</sub> : ダイリップ幅  
 H<sub>L</sub> : フィルム厚み  
 $\theta$  : バブルと中心軸のなす角  
 R<sub>2</sub> : バルブの曲率半径,  
 $\Delta P$  : バブル内部圧力  
 $\sigma_{11}$  : MD 方向の応力  
 $\sigma_{22}$  : TD 方向の応力,  
 F<sub>L</sub> : バブル引張力  
 X : 結晶化度分率  
 G : 結晶化による粘度上昇指数  
 A : 粘度定数  
 T : フィルム温度  
 E : 活性化エネルギー  
 n : 粘度の歪み速度硬化性の指数  
 $\Pi_d$  :  $d_{11}^2 + d_{22}^2 + d_{33}^2$  (非圧縮流体の第二不変量)  
 R : 気体定数,

U : 熱伝達係数  
 C<sub>p</sub> : 比熱  
 $\lambda$  : Stefan - Boltzman 定数  
 $\varepsilon$  : 放射係数  
 $\rho$  : 溶融密度  
 Q : 吐出量  
 T<sub>room</sub> : 室温  
 T : バブル温度  
 T<sub>air</sub> : 冷却空気温度  
 $\Delta H_f$  : 結晶化のエンタルピー  
 k<sub>air</sub> : 空気の熱伝導率  
 V<sub>air</sub> : 各位置での冷却空気の最大風速  
 $\rho_{air}$  : 空気密度  
 $\eta_{air}$  : 空気粘度  
 L<sub>a</sub> : 代表長さ (バブルに沿った長さ)  
 T<sub>0</sub> : ダイ出口の樹脂温度  
 w, r, S', l : バブル厚み, バブル半径, バブル温度, ダイからの距離の無次元数  
 w', r', S' : l に関する w, r, S の一次微分  
 r'' : 二次微分  
 A, B, C, D : 式 (14), (15), (16), (17) でそれぞれ定義される無次元数  
 G<sub>1</sub>, G<sub>2</sub> : 定数,  
 F : ロール位置での引張力  
 h : キャストフィルム厚み  
 w : キャストフィルム幅,  
 $\eta$  : 樹脂の溶融粘度  
 $\alpha$  : Giesekus モデルの伸長粘度の立上りを支配する定数  
 $\lambda$  : 緩和時間  
 T : 異方性応力テンソル  
 D : 変形速度テンソル  
 $\eta_i$  および G<sub>i</sub> (i=1, 2, 3) : 多モード粘弾性パラメータ  
 R<sub>r</sub> : IR ヒータ半径  
 $\sigma$  : ステファン・ボルツマン定数  
 $\varepsilon_r$  : IR ヒータ放射率  
 T<sub>r</sub> : IR 温度  
 F : 形態係数  
 $\gamma_p$  : 熱到達率  
 $\alpha_{pz}$  : 熱吸収率  
 R : フィルム半径  
 $\varepsilon$  : フィルム放射率  
 $\Delta H$  : 結晶化潜熱  
 h<sub>a</sub> : 熱伝達率  
 T<sub>room</sub> : 雰囲気温度  
 K(T) : 非等温の結晶化速度定数  
 n : アブラミ指数  
 t : 時間  
 x( ) : フィルムの最終結晶化度  
 U\* : 固相 液相界面の輸送の活性化エネルギー  
 T<sub>0</sub> = T<sub>g</sub> - 30  
 T<sub>g</sub> : ガラス転移点  
 T<sub>m</sub><sup>0</sup> : 平衡融点  
 K<sub>0</sub> と C<sub>3</sub> : ポリマー定数  
 $f = 2 T / (T_m^0 + T)$

## 参 考 文 献

- 1) Han, C. D. and Park, J. Y. : *J. Appl. Polym. Sci.*, 19, 3277 (1975)
- 2) 金井俊孝, 富川昌美, White, J. L., 清水二郎 : 繊維学会誌, 40, T 465 (1984)
- 3) Kanai, T. and White, J. L. : *J. Polym. Eng.*, 5(2), 135 (1985)
- 4) Kanai, T. : *Intern. Polym. Proc.*, 1, 143 (1987)
- 5) Kanai, T. (Editor) : *Film Processing* (1999) Hanser Publisher
- 6) Wagner, M. H. : Dr-Ing.-Dissertation, " Ein rheologisch-thermodynamisches Prozesmodell des Folienblasverfahrens " University of Stuttgart (1978)
- 7) 金井俊孝 : 学位論文 " フィルム成形の動力学的研究 ", 東京工業大学 (1986)
- 8) 金井俊孝 : *プラスチックスエージ*, 31(8), 113 (1985)
- 9) 金井俊孝 : *プラスチックス*, 37(2), 48 (1986)
- 10) Kanai, T. and White, J. L. : *Polym. Eng. Sci.*, 24, 1185 (1985)
- 11) Muslet, I.A. and Kamal, M. R. : *J. Rheology*, 48, 525 (2004)
- 12) Paul Tas : Dr 論文, " Film Blowing " Eindhoven University of Technology (1994)
- 13) T. Kanai, M. Kimura, Y. Asano : *J. Plastic. Film and Sheeting*, 2, 224 (1986)
- 14) 金井俊孝, 木村正克, 清水二郎 : 繊維学会誌, 41, T 139 (1985)
- 15) 金井俊孝, 清水二郎 : 繊維学会誌, 41, T 179 (1985)
- 16) 金井俊孝 : 繊維学会誌, 41, T 409 (1985)
- 17) 金井俊孝, 船木 章 : 繊維学会誌, 41, T 521 (1985)
- 18) 金井俊孝, 船木 章 : 繊維学会誌, 42, T 1 (1986)
- 19) Agassant, J. F., Demay, Y., Sollogoub, C. and Silagy, D. : *Int. Polym. Process.*, 20(2), 136 (2005)
- 20) Sakaki, K., Katsumoto, R., Kajiwara, Y. and Funatsu, K. : *Polym. Eng. Sci.*, 36, 1821 (1996)
- 21) Fisher, R. J. and Denn, M. M. : *Chem. Eng. Sci.*, 30, 1129 (1975)
- 22) Ishihara, H. and Kase, S. : *J. Appl. Poly. Sci.*, 20, 169 (1976)
- 23) 金井俊孝 : *プラスチックスエージ*, 32(10), 168 (1986)
- 24) Giesekus, H. : *Rheol. Acta.*, 5, 29 (1966)
- 25) Giesekus, H. : *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 11, 69 (1982)
- 26) Kometani, H., Matsumura, T., Suga, T. and Kanai, T. : *J. Polym. Eng.*, 26(1) in printing (2006)
- 27) 松澤直樹, 山田敏郎, 金井俊孝, 阪内邦夫, 上原英幹 : 成形加工 05, 225 (2005)
- 28) Kanai, T., Yonekawa, F. and Kuramoto, I. : *17th Polym. Proc. Society Annual Meeting Abstracts*, 17, CD ROM (2001)
- 29) 金井俊孝 : 情報機構セミナー フィルムの延伸・加工技術とその評価・解析法 (2005)
- 30) 金井俊孝 : プラスチック成形加工学会第46回講演会, 8 (1999)
- 31) 金井俊孝 : サイエンス&テクノロジー(株)セミナー 高分子粘弾性の特性・解析とデータ解釈要旨集 7月21日 (2005)
- 32) Yamada, T., Sugihara, G., Iwasaki, T. and Tada, T. : NUMIFORM 2004, CD ROM, 1453 (2004)
- 33) Uehara, H., Sakauchi, K., Kanai, T. and Yamada, T. : *Int. Polym. Process.*, 19(2), 155 (2004)
- 34) Uehara, H., Sakauchi, K., Kanai, T. and Yamada, T. : *Int. Polym. Process.*, 19(2), 163 (2004)
- 35) Uehara, H., Sakauchi, K., Kanai, T. and Yamada, T. : *Int. Polym. Process.*, 19(2), 172 (2004)
- 36) 金井俊孝, 高重真男, 岩井昭之 : 繊維学会誌, 41, T 271 (1985)
- 37) Takashige, M., and Kanai, T. : *Intern. Polym. Proc.*, 5, 287 (1990)
- 38) Takashige, M., Kanai, T. and Yamada, T. : *Int. Polym. Process.*, 18(4), 368 (2003)
- 39) Takashige, M., Kanai, T. and Yamada, T. : *Int. Polym. Process.*, 19(1), 47 (2004)
- 40) Takashige, M., Kanai, T. and Yamada, T. : *Int. Polym. Process.*, 16(1), 56 (2004)
- 41) Takashige, M. and Kanai, T. : *Int. Polym. Process.*, 19(2), 147 (2004)
- 42) Takashige, M. and Kanai, T. : *Int. Polym. Process.*, 20(1), 100 (2005)
- 43) 鎌谷雄作, 山田敏郎, 金井俊孝, 上原英幹, 阪内邦夫 : 成形加工 '05 要旨集, 229 (2005)
- 44) Yamada, T. and Matsuo, T. : *Proceedings of 'CHISA' 98, E.6.5, Praha* (1998)
- 45) Yamada, T., Yoshida, T., Fujii, M. and Yoshii, T. : PPS 16, P 203 204, P 651 652 (2000)
- 46) Nakamura, K., Watanabe, T., Katayama, K. and Amano, T. : *J. Polym. Sci.*, 16, 1077 (1972)
- 47) Bruckner 社の二軸延伸機のパンフレットのモデル図を利用