

フィルムの成形挙動解析と材料設計

金井 俊孝*

はじめに

プラスチックフィルムはプラスチック加工品全体の37%を占め、非常に大きな割合となっている。その中で、二軸延伸PPフィルムは包装フィルム用途を中心として、2013年の世界のBOPPの製造能力は1,152万トン、BOPETの製造能力は660万トン、全体では1,945万トンになっている(図1)¹⁾。

従来、延伸フィルムグレードを開発するには、大量の試作サンプルをパイロットプラント等で製造し、かつ連続の二軸延伸機を利用して、多くの人、時間、費用をかけて、検討してきた。しかし、このような開発では新規グレード開発に結び付けるのに、多くの困難が伴う。また、フィルムを製造する上で、最適な延伸条件を探索するためには、かなりの時間が必要である。

そこで、少量のサンプルと短時間でかつ簡便に、延伸性や構造変化を観察しながら、評価する方法について、延伸用樹脂として最も広く使用されているPPを中心に、例を挙げて紹介したい。なお、無延伸フィルムに関する内容は、以前報告した解説記事を参照されたい^{2),3)}。

1. 二軸延伸の成形挙動

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

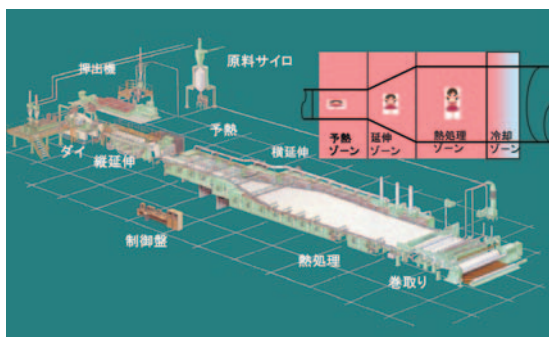


図1 二軸延伸PPフィルム製造装置の概略図

高速化が進み、高速条件でも破断なく連続延伸成形が可能であることが重要となっている。

一方、コンデンサーフィルムの場合、電気容量を高めるために、破断せずに連続して超薄膜フィルムの製造が要求される。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。

逐次二軸延伸機およびテンターオープン内のTD延伸の概念図を図1に示す。最初に、延伸フィルムの生産に広く使用されている連続のテンター法逐次二軸延伸機を用い、縦延伸はロールで延伸し、そのサンプルを幅方向に一定間隔で、マジックで印をつける。その縦延伸サンプルを、テンター内で予熱後、テンター延伸過程のサンプルを採取すると図2のようなサンプルが採取できる。図2の上の図はTD延伸オープン内の延伸パターンを示しており、下の図はそれぞれの場所でどのような延伸が行われているかを図示している。テンター内での変形状態を観察すると、PPでは延伸初期では延伸されている部分と延伸が進行してい

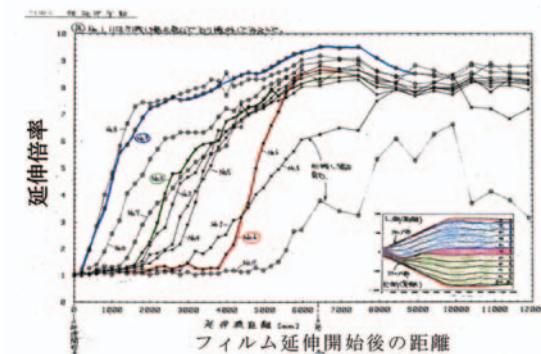
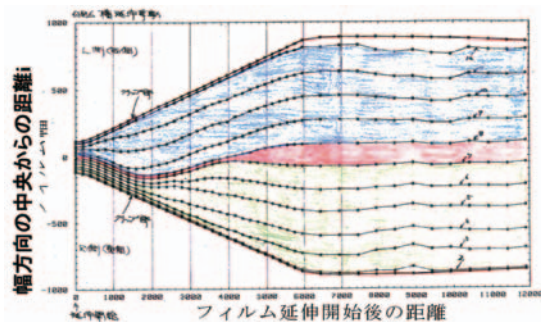


図2 テンターオープン内のフィルムの延伸挙動

* Kanai, Toshitaka
KT Polymer
袖ヶ浦市蔵波台5-7-14 (〒299-0245)
toshitakakanai@ktpolymer.com
2016.7.25 受理

ない部分が存在する。テンター法逐次二軸延伸では一般的なPPではTDの延伸倍率が低い場合にはこのような延伸ムラが残り、延伸倍率が高くなるに従い延伸フィルムは全体的に均一になり、厚薄ムラが消失する。このような延伸をネック延伸と呼ぶ。

このような結果と同時に、二軸延伸試験機により得られる延伸倍率と公称応力による延伸曲線で、応力が降伏値を超えると一旦急激に下がるタイプはネック延伸が発生していることと相関性があり、その後延伸応力が上昇するとこのネック延伸状態が緩和され、延伸応力が降伏値を超えた倍率からネック延伸状態が解消される。

また、延伸可能な温度領域はPPの組成分布に大きく依存し、延伸性や偏肉精度は分子量分布や立体規則性に依存する。これらの因子はそれぞれ高延伸倍率での応力の立ち上がり度や延伸初期の降伏応力に影響している。

樹脂性状に対応し少量サンプルでのテーブルテンターのデータや理論解析により、延伸性予測の検討が行なわれている。図3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^{1), 2), 4), 5)}。

力学モデルとして、樹脂性状をモデル的に変化させたサンプルに関して、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、粘性項の値および結晶化による粘度の上昇率を決定する。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。図4に、PPフィルムのテンター内の変形パターン(a)および応力パターン(b)の一例を示す。ボーイング現象や延伸中の応力変化がわかる。変形パターンの解析結果からボーイング現象も予測され、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。

さらに、TD延伸終了直後にチャックでMDに均一に引張ることにより、延伸時のボーイングがなくなることが予測される(c)。その結果からボーイング現象も、延伸終了直後に冷却ゾーンを設けたり、熱処理ロールでフィルム全体を均一に引張る、もしくは熱処理時に収縮分だけMDのチャック間隔を狭める制御や多段で熱処理温度を制御することにより、ボーイングは抑制されることが予測される。

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 η_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

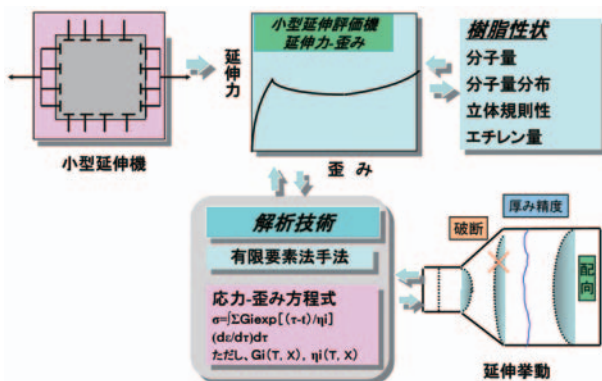
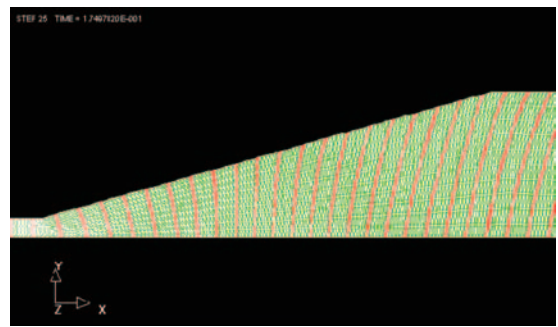
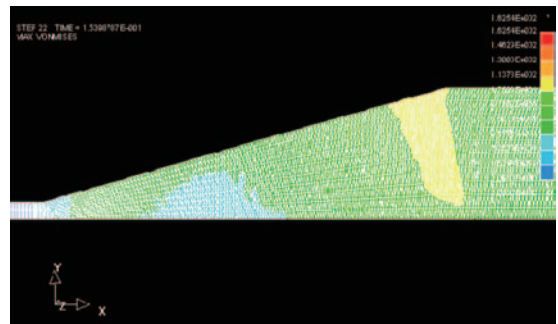


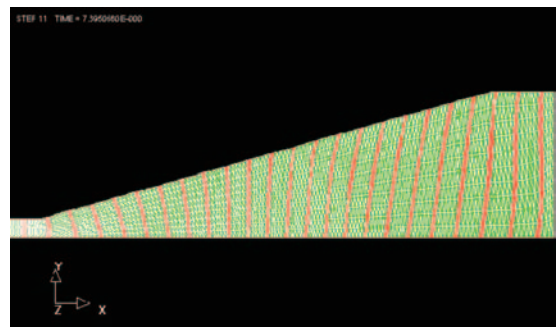
図3 二軸延伸フィルム成形過程の解析方法



(a) 変形解析結果



(b) 応力解析結果



(c) 変形解析結果 (延伸終了時点で強制的にMDに一定に引張った場合、ボーイング現象が出ない)

図4 二軸延伸テンタープロセスの解析

例を図5に示す。横軸は延伸倍率、縦軸は延伸力を示す。なお、図中の偏肉の値は、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。

図5は長時間側の緩和時間が長くする(①→②→③)と右肩上がりになり、また偏肉精度が向上することを予測している。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、延伸後期に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。

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、結晶化速度を遅くし、結晶サイズや結晶化度が低下し、球晶生成も遅くするため、延伸倍率-延伸応力の初期降伏値が低下する。そのため、立体規則性や低エチレンランダム共重合PPは図6に示したように延伸前の厚みが均一と仮定した場合(上

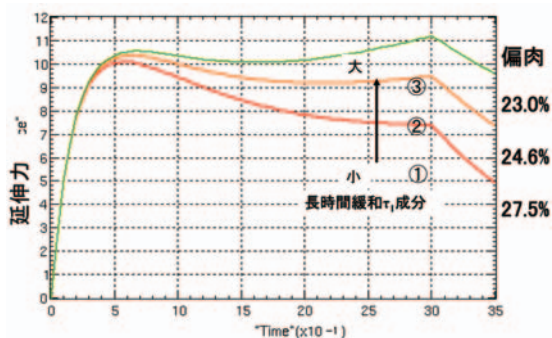


図5 理論解析による延伸力曲線とフィルムの偏肉の関係

図)と局所的に偏肉が存在した場合(下図),延伸後の厚み均一性は両方のケースで共に,標準サンプルよりも良好になる結果が得られ,また延伸初期の降伏値の応力も小さい.立体規則性を下げる,もしくは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.

全体の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,分子量の大きさで変化する.そのため,高速延伸条件下では,延伸応力が高くなりやすいため,図6に示したように,分子量を比較的低めに設定した方が,延伸応力が下がり,破断の頻度は少なくなる.

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-歪みパターンなどの予測が可能となる.

図7にはロールで縦延伸したサンプルを用いて,テーブルテナー延伸試験機によりTD延伸して得られた各種PPの延伸応力-延伸倍率曲線を示す^{1),5)}.低立体規則性PPや微量エチレン共重合PPは高立体規則性PPに比較して結晶化速度を遅くするため,初期の降伏値を下げる.また,低温融解成分も増加し,組成分布も広がるため,延伸可能な温度領域も広がる⁶⁾.

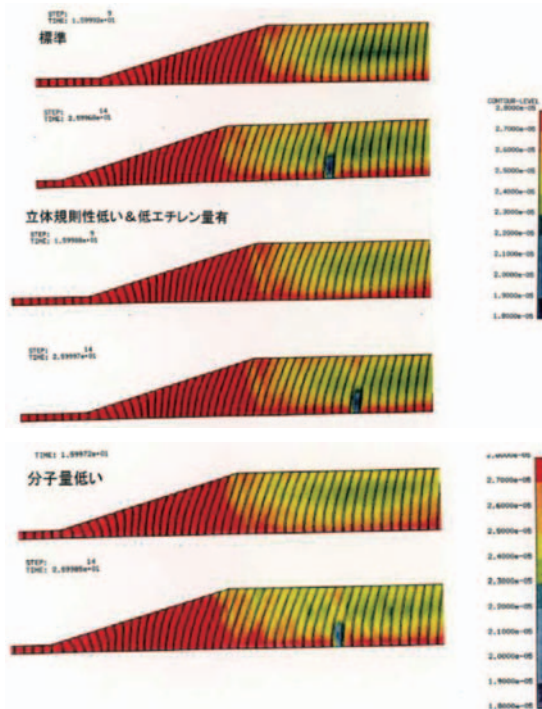
一方,メタロセン触媒PPはチーグラナッタ触媒PPと比較し同じ立体規則性で比較すると,結晶化速度がかなり遅いため,降伏値が低くなり,S-S曲線の立上り度が顕著である.同時に,組成分布も狭いため,延伸可能な温度領域も狭い.そのため,融点の異なるPPとのブレンドもしくは多段重合等で,組成分布を広げる必要があるものと推定される.

分子量分布の広いPPは,高延伸倍率で分子鎖の絡み合いが強くなり,応力が大きくなるために,厚み精度が向上する.歪み硬化性を有するパターンが偏肉精度や延伸性を向上させるために好ましいことがわかる.さらに,延伸応力の温度依存性が小さいほど延伸可能な温度領域が広くなり,良い延伸性が得られる.

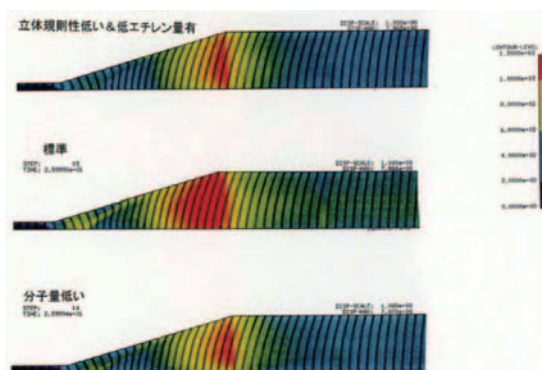
延伸応力を下げるには延伸条件としては延伸温度を上げる,延伸速度を下げる,樹脂性状からは低立体規則性が微量エチレンの共重合,分子量を下げることで調整できる.樹脂性状に対する偏肉精度の関係を図8に示す¹⁾.

上記結果を図9にまとめて記載し,良い延伸条件を以下に列挙した¹⁾.

- a) 広い分子量分布
- b) 低立体規則性が低エチレン量の共重合
- c) 広い組成分布
- d) 高速延伸条件では高めのMFR



(a) 厚み分布



(b) 応力分布

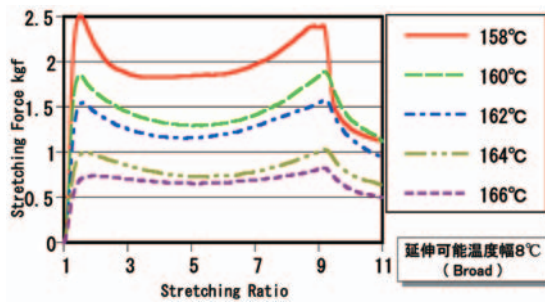
図6 テナー内の解析結果

e) 両面急速冷却により原反成形時および予熱時に低結晶化度に維持

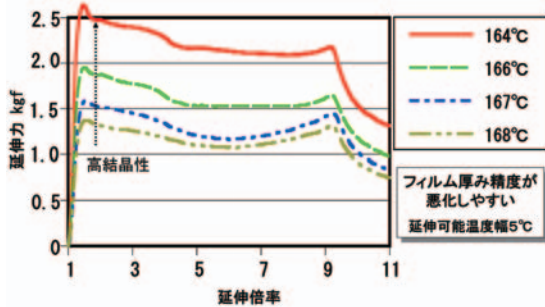
二軸延伸PET(BOPET)フィルムの場合,延伸温度において応力-歪み曲線が歪み硬化パターンを示すため,延伸性や厚み精度が良く,薄い延伸フィルムの製造可能である.このような理由から弾性率や引張強度が延伸により改善され,BOPETは包装用フィルム,磁気テープ,コンピュータメモリー,コンデンサーフィルム,太陽電池のパックシート,光学用フィルムなどに広く利用されている.

2. 二軸延伸試験機による延伸性評価と材料設計

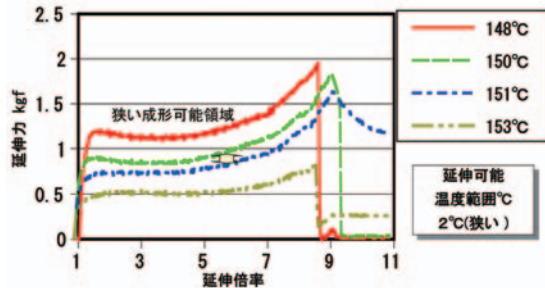
フィルムは広く二軸延伸フィルムが使用されているため,迅速に二軸延伸性を評価し,同時に延伸中の高次構造変化が追跡可能な二軸延伸試験機を開発した^{1),7),8)}.この二軸延伸試験機は図10に示したように,延伸中の延伸倍率-延伸応力曲線が採取できるだけでなく,3軸の屈折率が評価できるように垂直および斜めから入射させた2つの光弾性変調器(PEM)を有する光学系,球晶構造の変化を観察



(a) OPP グレード



(b) 高立体規則性 PP



(c) メタロセン PP

図7 延伸倍率—延伸力の関係

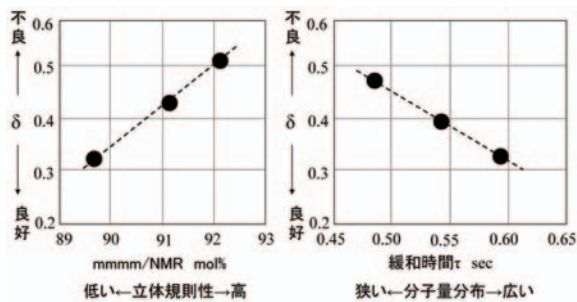


図8 樹脂特性と厚み精度 δ の関係

できる光散乱装置を取り付けている。また、延伸したフィルムの位相差分布および光軸を迅速に測定可能な設備を一体化し、かつ任意な多段延伸、延伸後の応力緩和の測定や弛緩率を任意に制御できる仕様になっており、短時間に大量の情報が in-situ で評価できる。

これらの in-situ による実験観察に、X 線による構造観察を加えることにより、延伸過程における延伸性や構造変化が追跡できる。

オートクレーブなどの少量サンプルでも二軸延伸性能が評価でき、かつ延伸条件の影響、縦延伸後の横延伸開始までの延伸間の緩和時間の影響や多段延伸効果が評価できる。

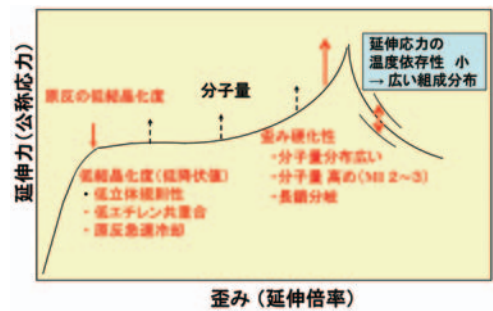


図9 延伸性良好な延伸応力と延伸倍率曲線

さらに、樹脂の違いによる同時二軸や逐次二軸延伸の適用性の判断にも、構造面と延伸性の面から評価可能である。

テンターオープン内で通常の延伸グレード PP の TD 延伸を行った時の実験から観察された状態を図 2 に示したが、位置により延伸開始位置が異なっており、延伸倍率が 5 倍以上、好ましくは 7 倍以上で均一なフィルムが得られている。このネッキングパターンは応力—歪み曲線と密接な関係がある。延伸応力が降伏値を過ぎると徐々に減少し、ネッキング挙動が観察される。

延伸初期の降伏応力が低く、その後の応力が低下せず、立ち上がる延伸曲線はフィルムが均一に延伸され、延伸性良好パターンとなる。延伸倍率と公称応力の関係が 1 つの延伸性を評価する目安になる。また、延伸性向上のためには降伏値を低下させることが重要となる。

結晶化速度を抑制できる超低立体規則性 PP (LMPP)⁹⁾ を通常の PP にブレンドした系での二軸延伸の検討結果を述べる。標準サンプルに融点 T_m の低い少量の超低立体規則性 PP、および超立体規則かつ超低分子量サンプルを少量添加して PP の結晶化速度を遅くした系などのサンプル (表 1) を用いて、縦延伸後の TD 延伸過程の高次構造変化を観察し、定量的な延伸性への影響を測定した。

L1 は標準的な低立体規則性 PP で、L2 は L1 よりもさらに立体規則性の低い超低立体規則性 LMPP、L3 は L1 と比較して立体規則性は同じで分子量が約 2 倍高い LMPP を用いた^{10), 11)}。

横軸に面倍率、縦軸に TD の公称応力をとった。赤線の A の挙動は降伏値が高く、A と比較すると青線の A/L1 (L15% ブレンドサンプル)、緑線の A/L2 (L25% ブレンドサンプル) は降伏応力値が約 30% 低減され、延伸後

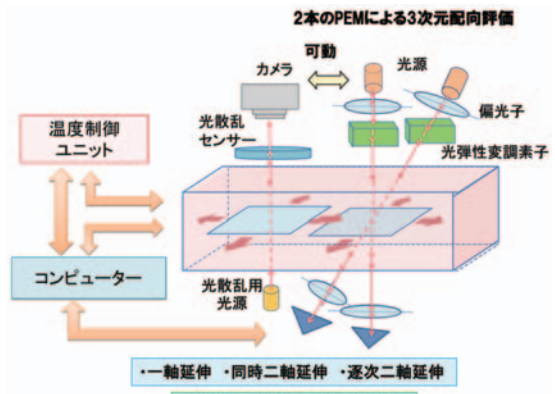


図10 二軸延伸フィルム試験機

期の応力は A と同様に大きな値となっている (図 11)。

A/L 3 (L 35% ブレンドサンプル) の降伏応力値はほぼ変わらないが、分子量が大きい LMPP のため、分子鎖同士の絡み合いで延伸後期の応力が大きくなるのがわかる。L 1, L 2 のブレンドは破断防止効果があり、偏肉精度の向上も期待できることが考えられる。

延伸性に影響する因子として、原反内部の球晶の存在があるが、その球晶径を光散乱で測定した (図 12)。A/L 1, A/L 2 では LMPP ブレンドにより結晶化速度を抑えることで、大幅に球晶径を抑制させている。A/L 3 は高分子量の LMPP であるため応力の抑制効果は低く、全体的に応力が大きくなる傾向になるため、降伏値は同じレベルで、後半に応力が一番大きくなったと推定される。この結果より、結晶化速度を抑制する LMPP が延伸中の PP 結晶化の抑制、球晶径の抑制や延伸性向上に影響していると考えられる。

各原反の DSC 測定を行い、融解熱量 ΔH と融点 T_m を求めた結果、LMPP ブレンドにより融点は一定に保ったまま ΔH の値が低下したことから結晶化度を抑制していることがわかる。融点はラメラの結晶相の厚みによって決まるため、LMPP のブレンドは結晶相の厚みに影響はなく、非晶相に溶け込むことで結晶化度を抑制していると推定される。小角 X 線散乱測定 (SAXS) で求めた最大散乱角 2θ よりブラッグの式から算出した各サンプルの長周期の結果から A と比較して 3 つの LMPP ブレンドサンプルはラメラの長周期が長くなっていることがわかる。先ほどの DSC 測定結果で PP に LMPP をブレンドすると融点は一定のまま結晶化度を抑制させ、降伏応力値を低減しているため、LMPP が非晶相に溶け込み可塑剤として作用する

表 1 評価した樹脂の性状

Sample	Resin	MFR [g/10 min]	Mw × 10 ⁵	Mw/Mn	Tm [°C]
A	i-PP	3	3.8	4.2	161
L 1	LMPP	60	1.3	2.2	70
L 2	LMPP	60	1.3	2.2	60
L 3	LMPP	7	2.3	2.2	70

注) L 1: 標準 LMPP, L 2: 超低立体規則性 LMPP, L 3: 高分子量 LMPP
ブレンドサンプル: 二軸延伸 PP グレード A に L 1, L 2, L 3 を 5 wt% ブレンド
厚み 500 μm の原反 A/L 1, A/L 2, A/L 3 は押出成形により製膜

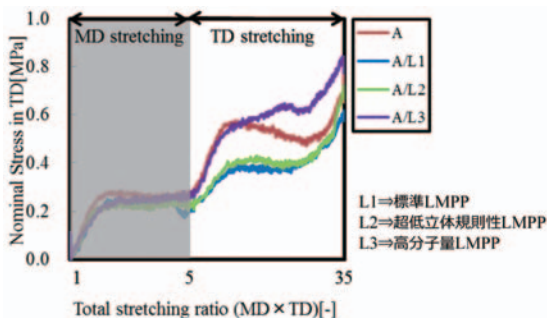


図 11 公称応力一面倍率曲線 (延伸温度 150°C)

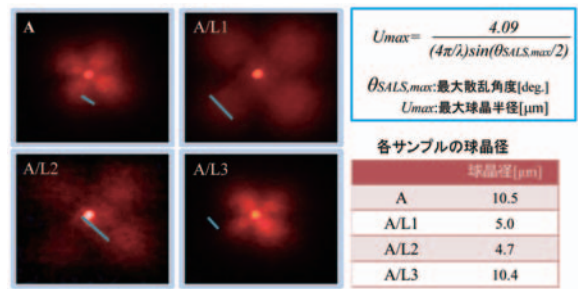


図 12 各サンプルの Hv 光散乱による球晶の観察

ことで延伸性が向上したのではないかと考えられる (図 13)。

各サンプルの降伏応力, 最大応力, 立ち上がり度, 偏肉精度標準偏差を示した. 立ち上がり度は (最大応力/降伏応力) で定義し, 横軸に立ち上がり度, 縦軸に厚み精度の標準偏差をプロットしたグラフを図 14 に示す. この図から立ち上がり度と厚み精度には相関性があることがわかり, 立ち上がり度を上げることで厚み精度は改善されることが示唆される。

PP の結晶化速度を抑制する LMPP の添加は, 降伏応力を低下させることで立ち上がり度が上昇し, 延伸過程において原反の厚い部分が均一に延伸され, 偏肉精度の標準偏差が小さくなったと考えられる。

各延伸温度で延伸したフィルムの偏肉精度の標準偏差をプロットした図 15 を示す. フィルム製膜時ではテンター内に温度分布があるため, この延伸可能温度幅が広いほど温度分布の影響がなく延伸できる特性がある。

A の延伸可能温度幅が 158~163°C と 6°C であるのに対し, LMPP ブレンドサンプルは 156~163°C と 8°C で低温側に広がる結果となり, かつ A/L 1 と A/L 2 は広い温度範囲で偏肉精度標準偏差が良好になっている。

LMPP のブレンドにより低温で融解する成分量が多くなり, かつ延伸過程で結晶化速度を抑制することで低温領域でも延伸を可能にしていると考えられる。

PP 延伸において, MD 5 倍, TD 6 倍の逐次二軸延伸では, MD 延伸過程では MD の屈折率 N_x が大きく, TD 延伸後期で TD の屈折率 N_y が N_x より大きくなり, 最終的に N_y の配向が少し強くなっている (図 16). 厚み方向の屈折率 N_z は面延伸倍率が大きくなると小さくなる. 延伸試験機により, 以下のことがわかる。

1) MD 延伸では N_x が大きく, TD 延伸後期で N_x と N_y が逆転し, N_y の配向が強い. N_x は MD の配向, N_y は TD の配向, N_z は ND の配向と関係がある. N 値が大きな方

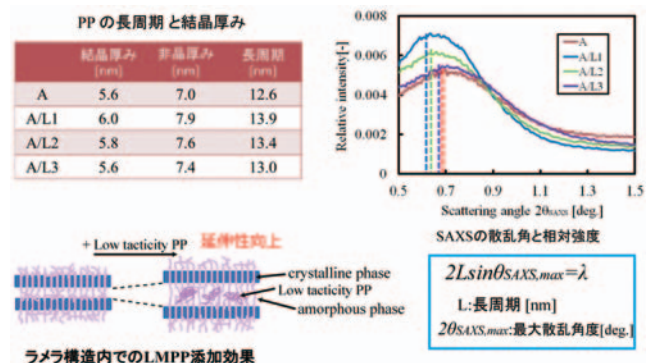


図 13 小角 X 線散乱装置を用いた結晶構造の解析

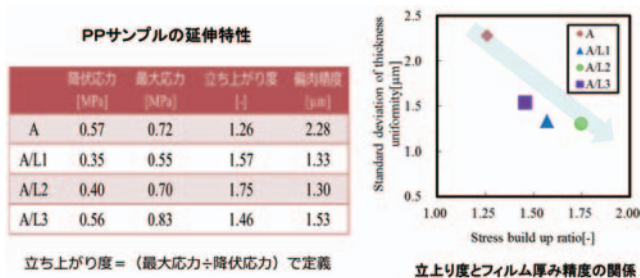


図 14 立ち上がり度と偏肉精度の関係

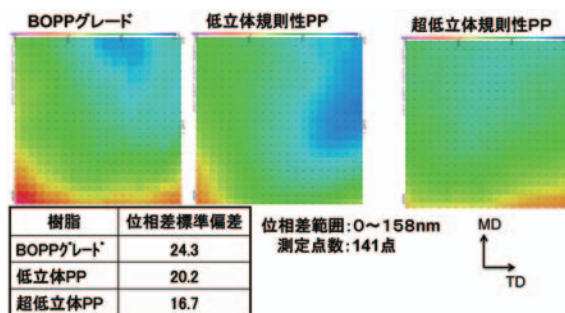


図 17 位相差分布測定

向に分子鎖が配向する。

2) LMPP ブレンドにより MD 延伸から TD 延伸に移行時の屈折率の不安定な領域での変動幅が小さく、変動の領域も短い。

3) 不安定領域も狭いため、ネック延伸領域の狭小化している (低立体規則性 PP のブレンドはネック延伸を弱める)。

超低立体規則性 PP (LMPP) の微量ブレンドにより PP の結晶化速度を遅くすると、MD 延伸から TD 延伸に移行時の屈折率の不安定領域が抑制され、変動幅が小さく、変動の領域も短くなる。LMPP のブレンドはネック延伸を弱め、不安定領域を狭くして、偏肉精度を向上させていることが評価できる。また、光散乱が in-situ 測定できるため、球晶の変形や崩壊などの高次構造変化も同時にわかる。延伸後のサンプルに対しは、測定位置を移動させながら位相差を数百点測定することにより、位相差分布およびその標準偏差が求められ、同時に光軸も測定できるため、偏肉測定や配向分布の評価することに繋がる (図 17)。

S-S 曲線、三次元配向、球晶構造変化とも合わせて評価することで、樹脂性状、延伸中の構造変化や偏肉精度などの関係も評価できる。

また、延伸条件として、延伸オープン予熱パワーを上げ、予熱時間を短くして延伸前の結晶化を抑制したり、オープン内の温度均一性を高めることにより、延伸初期の降伏

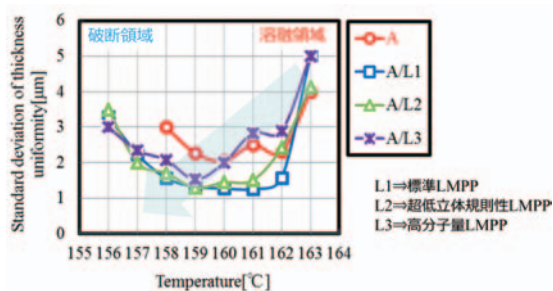


図 15 延伸可能温度幅と偏肉精度

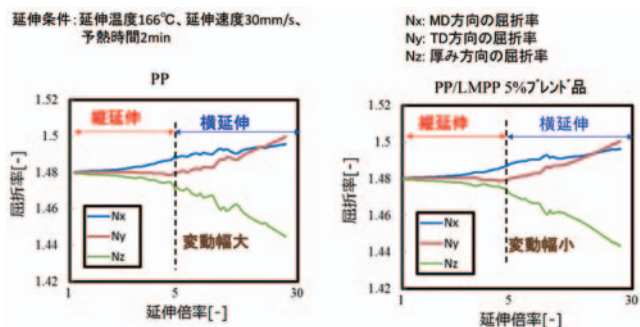


図 16 3次元屈折率(超低立体規則性 PP 添加有無の比較)

応力が低下し、立ち上がり度が大きくなり、偏肉精度が向上する結果が得られており、延伸条件の評価も可能である。

この二軸延伸試験機を用いて、PP^(10,11)、PE^(12,13)、PA 6⁽¹⁴⁾等の延伸性改良のための樹脂デザインや延伸条件などを検討してきたが、その他の多くの樹脂でも同様な検討結果が可能である^(5,15)。

このような動的な延伸挙動解析手法は、今後の二軸延伸フィルムの樹脂設計や延伸条件を探索する上で、有力な評価手段になると期待される。

参考文献

- 1) Kanai, T. and Campbell, G. A. (Eds.): *Polymer Processing Advances*, Hanser Publications(2014)
- 2) 金井俊孝, 成形加工, **18**, (1), 53(2006)
- 3) Kanai, T. and Campbell, G. A. (Eds.), *Polymer Processing*, Hanser Publications(1999)
- 4) Kanai, T.: 17th Polymer Processing Society Annual Meeting, **17**, CD-ROM(2001)
- 5) 金井俊孝: フィルム成形のプロセス技術, Andtech(2016)
- 6) Tamura, S., Kuramoto, I. and Kanai, T.: *Polym. Eng. Sci.*, **52**(6), 1383(2012)
- 7) 金井俊孝監修: フィルムの機能性向上と成形加工・分析・評価技術, 第二巻 序論, Andtech(2013)
- 8) 金井俊孝監修: 機能性包装フィルム・容器の開発と応用, 第一章, CMC 出版(2015)
- 9) 武部智明, 南 裕, 金井俊孝: 成形加工 **21**, (4)202(2009)
- 10) 大野智是, 山田敏郎, 武部智明, 藤井望, 金井俊孝: プラスチック成形加工学会秋季シンポジウム'13, 313(2013)
- 11) Kanai, T., Ohno, S., Yamada, T. and Takebe, T.: AWPP-2014 Proceedings(2014)
- 12) 中村宣夫, 山田敏郎, 金井俊孝, 武部智明: プラスチック成形加工学会年次大会, 215(2013)
- 13) 中村宣夫, 金井俊孝, 武部智明, 田村和弘, 多田薫: プラスチック成形加工学会秋季シンポジウム'14, 375(2014)
- 14) 奥山佳宗, 中山夏実, 山田敏郎, 高重真男, 金井俊孝: 要旨集, 113, 成形加工シンポジウム'12(2012)
- 15) Kanai, T.: Chapter 8 in *Polymer Processing Advances*, Kanai, T. and Campbell, G. A.