

ボーイング現象の解析

—横延伸工程における分子配向挙動の観察—

藤田伸二*¹・野々村千里*¹・石原英昭*¹・山田敏郎*²

Analysis of Bowing Phenomenon

—Observation of Molecular Orientation Behaviors during Transverse Direction Stretching Process—

Shinji FUJITA*¹, Chisato NONOMURA*¹, Hideaki ISHIHARA*¹
Toshiro YAMADA*²

Experiments were made by using a pilot plant of successive biaxial stretching process for poly (ethylene terephthalate) (PET) films, whose molecular orientation (MO) and bowing behavior were investigated first during the whole tenter.

The following results were obtained :

(1) Higher temperatures in the latter of the transverse stretching zone can give rise to the bowing distortions.

(2) At the center of film in the transverse direction (TD), the MO degree in the TD becomes high as the actual transverse stretching ratio increases, passing the plane random orientation point. That is, the MO of film tilts from the machine direction (MD) at the beginning of transverse stretching to the TD after stretching without rotation.

(3) At the edge of film, the principal molecular orientation axis begins gradually to tilt from the MD to the TD with rotation at the point where the bowing distortion increases rapidly, and afterwards gradually changes further more to the TD with an increase of actual stretching ratio.

Key words : Bowing phenomenon / Successive biaxial stretching / Tenter / Molecular orientation / PET film

1. 緒 言

二軸配向フィルムの代表的な製膜方法の一つに、縦

延伸と横延伸を順次行う逐次二軸延伸方法がある。この延伸方法では、高速化、広幅化などの生産性の面で大きな利点があるが、横延伸、熱固定工程で発生するボーイング現象によってフィルム幅方向に物性差が生じ、製膜終了後の後加工工程でカール、印刷ズレなどの問題を引き起こす大きな要因の一つとなっている。二軸配向フィルムの幅方向に対する物性差は、一般に分子配向状態で評価されており、物性差に影響を与える分子配向状態は、横延伸、熱固定工程で発生すると考えられており、ボーイング現象と密接な関係があると推測される。このボーイング現象に関する研究につ

*¹ 東洋紡績(株) 総合研究所
大津市堅田 2-1-1 (〒 520-02)
Research Institute, TOYOBO Co., Ltd.
2-1-1 Katata, Ohtsu, Shiga 520-02 Japan

*² 金沢大学 工学部 物質化学工学科
金沢市小立野 2-40-20 (〒 920)
Department of Chemistry and Chemical Engineering,
Faculty of Technology, Kanazawa University
2-40-20 Kodatsuno, Kanazawa, Ishikawa 920 Japan
1996. 6. 6 受理

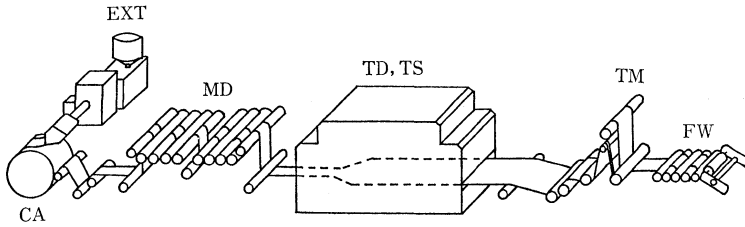


Fig. 1 Schematic diagram of film testing machine

いては、Kase ら¹⁾、坂本^{2),3)}の報告がある。これらの報告では、実際のテンター内におけるフィルムの変形挙動については検証しておらず、また、実際のテンター内における分子配向状態についての報告もない。

既報^{4)~6)}においては、縦-横逐次二軸延伸方式における二軸延伸ポリエチレンテレフタレート (PET) フィルムを対象として、ボーイング現象と製膜条件との関係についての考察や、ボーイング現象の低減策の検討など、主にテンター内におけるフィルムの変形挙動に対する考察を行ってきた。テンターを緊急停止し、テンター全域にわたるフィルムを解析した結果、フィルムの変形パターンは、横延伸工程の開始領域で凸型(逆ボーイング)になり、横延伸工程の終了直前の領域で直線に戻り、横延伸工程の終了後では凹型になる。この凹型の変形が熱固定工程の初期領域で最大値をとり、その後の熱固定工程および冷却工程ではほとんど変化しないことが明らかとなっている^{4),5)}。しかし、密接に関係していることが推測できるボーイング現象(変形パターン)と分子配向状態との定量的な関係を見出すには至っていない。

本報では、PET フィルムを用いた横延伸工程における分子配向状態を観察し、分子配向の形成について考察した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 実験装置

本報では、既報^{4)~6)}と同様に、熔融して、押し出された樹脂がシート状に冷却固化されるキャスト工程 (CA)、このシートがロール延伸機によって縦方向に延伸される縦延伸工程 (MD)、テンターによる横延伸 (TD)、熱固定 (TS) の工程からなる逐次二軸延伸方法を用いた。その製膜工程の概略図を Fig. 1 に示す。

2.2 実験条件

熔融した PET を T ダイで押し出し、キャスト工程で未配向シートを成形した。この未配向シートの極限粘度は 0.60 であった。その後、得られた未配向シートをロール延伸機を用いて縦延伸を行った。予熱、延伸、冷却の各ロール表面温度は、それぞれ、58, 78, 35°C に設定し、縦延伸倍率は 3.6 倍とした。得られた一軸配向フィルム上に格子状のラインを記入し、幅方向の両端部をクリップで把持し、テンターによる横延伸を行った。テンターにおける横延伸は、それぞれ進行方向に同一長さの初期延伸工程 (ゾーン 2) と後期延伸工程 (ゾーン 3, 4) を連続的に配置し、それぞれの延伸温度を独立に設定できるようにした。このテンターの概略図を Fig. 2 に示す。各工程における設定温度は、予熱工程 (ゾーン 1) を 110°C に、初期延伸工程を 140°C に、後期延伸工程を 220°C に、

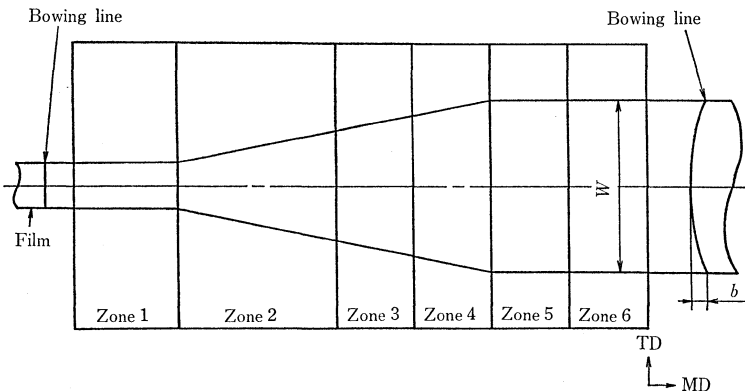


Fig. 2 Schematic diagram of tenter

Table 1 Experimental conditions

Machine direction (MD) stretching		
Stretching ratio in MD	(—)	3.6
Pre-heating roll temperature	(°C)	58
Stretching roll temperature	(°C)	78
Cooling roll temperature	(°C)	35
Transverse direction (TD) stretching		
Stretching ratio in TD	(—)	4.0
Pre-heating zone temperature	(°C)	110
1st stretching zone temperature	(°C)	140
2nd stretching zone temperature	(°C)	220
Cooling zone temperature	(°C)	200

第一冷却（徐冷）工程（ゾーン5）を200°Cとし、ゾーン6を第二冷却工程（空冷）とした。また、横延伸倍率は4.0倍とした。これらの延伸条件をまとめてTable 1に示す。

既報^{4),5)}で示した横延伸、熱固定を連続的に行うような延伸方式では、横延伸終了後でも多少のボーイングひずみが観察され、その後の熱固定工程でボーイングひずみが最大になる。しかし、横延伸後に熱固定を連続的に行わない条件では、予熱、延伸工程（横延伸温度が通常の延伸温度で、100~140°Cの範囲で一定の場合）のみのとき、ボーイング現象はほとんど起こらないことを確認している。そこで、横延伸による分子配向挙動の変化と同時にボーイング現象による分子配向状態の変化（特に、分子鎖軸の変化）を考察するために、横延伸工程に温度差を設け、横延伸工程の後半に積極的なボーイング現象が発生する横延伸と同時に熱固定の効果の現れる条件（後期延伸工程が高温延伸）の一つを本報では採用した。

安定な横延伸が行われていることを確認した後、テンターの緊急停止を行い、それと同時にテントー内の全ての熱源を停止した。さらに、テントー内を冷風によって強制冷却することによってフィルムの急冷を促進させた。フィルムが十分に冷却された状態でテントーよりサンプルを取り出して分子配向の形成挙動およびボーイング現象などの変形挙動の観察を行った。

2.3 分子配向の評価方法^{9),10)}

マイクロ波分子配向計 MOA-2001 A（新王子製紙製）を使用して、マイクロ波とフィルムを構成する極性分子との相互作用を反映するマイクロ波透過強度の角度依存性から分子の配向パターンを測定し、分子配向状態の異方性と分子鎖軸の変化挙動を評価した。なお、本報で対象とするフィルムの厚みが4倍程度変化（横延伸工程前後における厚み変化）しているため、異方性の評価においては、厚みによる影響を考慮する

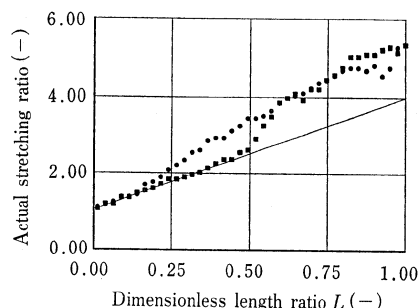


Fig. 3 Relation between actual stretching ratio and dimensionless length ratio L (●: Center, ■: Edge, —: Set up value)

ため、厚み補正を行った。また、Osaki^{9),10)}が使用している4GHz程度の測定周波数を採用した。

2.4 実倍率の評価方法

テントーで延伸を行う前に一軸配向フィルム上に記入した格子状ラインにおける縦線の間隔の変化量を測定することで実際の横延伸倍率（以下、実倍率と略す）を評価した。実倍率は、フィルム全幅に対して等間隔で13点測定を行った。

2.5 ボーイングひずみの評価方法

テントーで延伸を行う前に一軸配向フィルム上に記入した格子状ラインにおける横線の弓なりの変化量を測定することでボーイング現象の程度を評価した。この横線の変化量はフィルム幅に依存して変化するため、Fig. 2に示すように、横線の最大変化量 b (mm) とテントーを出た最終のフィルム幅 W (mm) より、

$$B = (b/W) \times 100(\%) \quad (1)$$

のようにボーイングひずみ B を百分率で表した。なお、 b はフィルム進行方向に対して、フィルム両端部より中央部が遅れる場合は正で、進む場合は負の数字で表す。

初期延伸工程の開始点からの距離 l (mm) と、横延伸ゾーン全体の長さ (Fig. 2 のゾーン2~4の長さ) l_T (mm) を用いて、次式のように横延伸ゾーンの長さ比 L を無次元化した量により検討した。

$$L = l/l_T \quad (2)$$

3. 実験結果

3.1 横延伸工程における実倍率の変化

テントーの緊急停止によって観察した横延伸工程におけるフィルム幅方向の中央部と端部での、実倍率と横延伸工程の無次元長さ比 L との関係を Fig. 3に示す。ここで、中央部とは、フィルム全幅に対する幾何学的な中央部を示し、端部とは、実倍率が中央部と±2%以内の範囲で同等な厚みを示す最端部を表す。

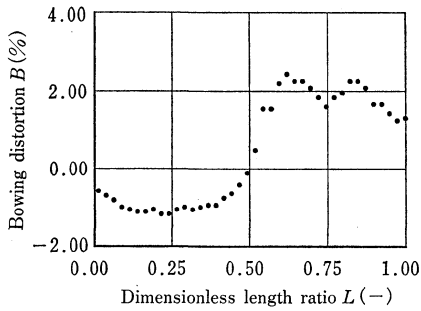


Fig. 4 Relation between bowing distortion B and dimensionless length ratio L

なお、全幅に対して約 70% が左右の両端部間の距離であった。実倍率は、テンタークリップの開きパターンから計算される機械的設定値 (Fig. 3 の実線) と比べ、全延伸区間で、この設定値以上の値となっており、延伸が進行するに従って、その差は開く傾向にある。また、その挙動はフィルム幅方向の中央部と端部とで異なり、中央部では直線的な実倍率の増加傾向を示すのに対し、端部では、初期延伸工程において中央部に比べて増加割合が低く、ほぼ設定値と同様な値を示し、後期延伸工程に入ると同時に急激な実倍率の増加が認められ、中央部とほぼ同様な値を示すことが観察された。

3.2 ポーイングひずみの変化

テンターの緊急停止によって観察した横延伸工程におけるポーイングひずみ B と横延伸工程の無次元長さ比 L との関係を図 4 に示す。

初期延伸工程でフィルム進行方向に対して負のポーイング現象が発生し、高温に設定した後期延伸工程に入ると同時に、フィルム進行方向に対して正のポーイング現象が急激に増加していることが観察された。なお、ここで得られたテンター出口位置でのフィルムのポーイングひずみは通常連続製膜で得られるポーイングひずみと同程度であることを確認した。

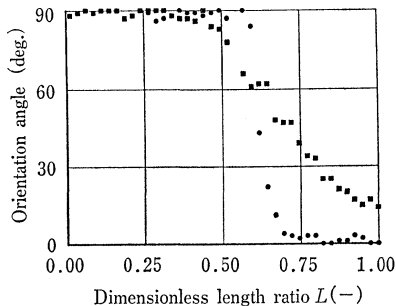


Fig. 6 Relation between orientation angle and dimensionless length ratio L (●: Center, ■: Edge)

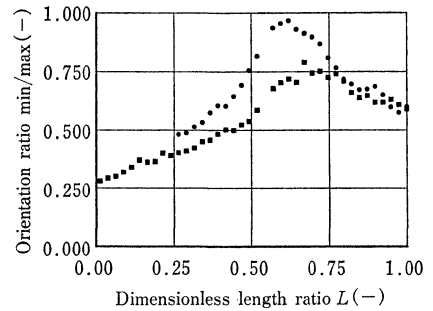


Fig. 5 Relation between orientation ratio min/max and dimensionless length ratio L (●: Center, ■: Edge)

3.3 分子配向の形成挙動

a. 配向比の変化

テンターの緊急停止によって観察した横延伸工程におけるフィルム幅方向の中央部と端部 (実倍率分布で幅方向に均一な範囲内) での、厚み補正したマイクロ波透過強度の最小値と最大値の比から求められる分子配向の異方性 (以下、配向比 (小/大) と略す) と横延伸工程の無次元長さ比 L との関係を図 5 に示す。

配向比 (小/大) は、フィルムの幅方向の中央部と端部とで異なり、初期延伸工程において、中央部が端部に比べてより急激に面内ランダム配向状態へと変化し、後期延伸工程においては、中央部が面内ランダム配向になる点を通過して異方性へと変化するのに対し、端部では面内ランダム配向状態に至らずに異方性へと変化していることが観察された。

b. 配向角の変化

テンターの緊急停止によって観察した横延伸工程におけるフィルム幅方向の中央部と端部 (実倍率分布で幅方向に均一な範囲内) での、マイクロ波透過強度の角度依存性から評価した分子鎖軸の横方向からの角度 (以下、配向角と略す) と横延伸工程の無次元長さ比 L との関係を図 6 に示す。

配向角は、初期延伸工程において中央部、端部とも縦延伸時の変形履歴が残り、縦方向に配向している。さらに、後期延伸工程においては、中央部は急激な変化とともにほぼ真横に配向するが、端部は後期延伸工程全般にわたって比較的なだらかに横方向に変化し、最終的には特定の傾きを残したまま横延伸が終了する。なお、ここで得られた端部の配向角は、通常連続製膜で得られたフィルムの配向角と同程度であることを確認した。

4. 考 察

4.1 実倍率と配向比との関係

Fig. 3 において、実倍率の変化がフィルム幅方向に

における中央部と端部とで異なり、中央部では全延伸工程で直線的な増加傾向を示し、端部では初期延伸工程において中央部に比べて低く、後期延伸工程で急激な増加傾向を示したことより、今回の延伸においては、フィルム幅方向の中央部から横延伸が開始され、徐々に端部の方向へと実際の横延伸区間が広がっていると考えられる。端部での後期延伸工程における急激な実倍率の増加は、延伸温度が高いことにより剛性が低下し、実倍率の端部への拡大を助長したと考えられる。また、実倍率が機械的設定値以上の値を示す理由は、実倍率がフィルム幅方向に分布しているため、さらに極端部（フィルム両端部を把持するクリップ近傍で最も端の部分）においては、実倍率が機械的設定値以下であることを確認しており、このことから説明できる。なお、極端部における実倍率低下の要因は、フィルムが厚いことによる剛性の増加と、クリップの移動によってテント外部の空気がテント内に流れ込み、極端部におけるフィルム温度の低下などが考えられる。

いっぽう、Fig. 5 より得られた配向比（小/大）については、Fig. 6 より得られた配向角が 90° である初期延伸工程の場合、厚み補正したマイクロ波透過強度の横、縦方向の比となり、異方性を示す。この変化挙動は、フィルム幅方向の中央部と端部において、上記で示した実倍率と同様な変化になっている。すなわち、初期延伸工程において分子配向の異方性が、フィルム幅方向の端部では、中央部に比べて増加割合が低くなる傾向が認められる。このことから、分子配向の異方性の変化に対して実倍率による変形履歴の関与が示唆された。

4.2 ポーイングひずみと配向角との関係

Fig. 4 において、初期延伸工程でフィルム進行方向に対して負のポーイング現象が発生し、後期延伸工程でフィルム進行方向に対して正のポーイング現象が急激に増加しているのは、既報⁹⁾と同様なメカニズムで形成されているものと考えられる。すなわち、フィルムの両端部はクリップで把持されているが、中央部はそれに比べて拘束力が弱くなり、テント内で縦方向に発生する延伸応力および熱収縮応力によってポーイング現象が発生する。また、後期延伸工程で発生するポーイングひずみの急激な増加は、後期延伸工程の延伸温度が高いために、実倍率の変化にも見られたように剛性が極端に低下し、初期延伸工程で発生した縦方向の延伸応力によって中央部が大きく変化したものと考えられる。

また、Fig. 6 より、配向角の変化挙動については、フィルムの幅方向の中央部で実倍率が増加し、Fig. 5

に示す配向比（小/大）より、中央部が面内ランダム配向となる点を境に縦方向から横方向へ急激に変化する。このことは、中央部における分子配向が、左右にバランスのとれた状態になっていることを示している。いっぽう、端部においては、Fig. 4 に示すポーイングひずみが急激に増加する点を境に、配向角は徐々に縦方向から横方向へ変化している。このような端部における配向角の変化挙動は、ポーイングひずみの急激な増加が、端部における配向角を変化させる一つの要因となり、その後、さらに横方向に延伸することで、配向角が徐々に横方向に変化すると考えられる。そのため、横延伸工程における端部の分子配向状態は、縦延伸によって形成された異方性が面内ランダム配向状態になることなく横方向に再配向すると考えられる。以上のことから、Fig. 5 に示す端部の配向比（小/大）が、後期延伸工程においては、中央部と異なり、面内ランダム配向状態とならずに異方性へと変化している挙動が説明できると考えられる。

5. 結 言

逐次二軸延伸方法における横延伸工程（初期延伸工程と後期延伸工程で温度差を付け、後期延伸工程が高温延伸の場合）での、PET フィルムにおける分子配向の形成挙動を、テントの緊急停止で得られたテント全域にわたるフィルムを用いて解析し、次の結論を得た。

(1) 分子配向の異方性と分子鎖軸の状態をそれぞれ配向比と配向角とで評価することにより、フィルム幅方向（中央部と端部）における分子配向の形成挙動の違いを見出した。

(2) フィルム幅方向の中央部における分子配向は、実倍率の増加とともに異方性が増加し、その後、面内ランダム配向となる点を通過し、さらに実倍率が増加することで、それまで縦方向に配向していた分子鎖軸が真横方向へと再配向し、横方向の配向比が増加していく。このことより、中央部における分子配向状態は、縦延伸で発生した縦方向の変形履歴と、横延伸で発生する横方向の変形履歴とのバランスによって形成されることが示唆された。

(3) フィルム幅方向の端部における分子配向は、中央部と同様に、実倍率の増加とともに異方性が増加するものの、面内ランダム配向状態となる点は存在せず、さらに実倍率が増加し、ポーイングひずみが急激に変化する点において、それまで縦方向に配向していた分子鎖軸が横方向へと再配向し始め、さらに実倍率の増加により、分子鎖軸が横方向に配向していく。このことより、端部における分子配向状態は、縦延伸で

発生した縦方向の変形履歴による分子鎖軸を横延伸によるボーイングひずみが傾斜させる主要因となり、その後の横方向の変形履歴とのバランスによって形成されることが示唆された。

最後に、分子配向状態のさらなる検討や、ボーイング現象との関連を種々の延伸条件において検討するとともに理論的に解析することも今後の研究課題としたい。

なお、本研究成果の一部は、プラスチック成形加工学会第8回年次大会（東京、1996、6月）において発表したもので、それらの内容を中心にまとめたものである。

本研究の発表を許可された東洋紡績に深謝する。

参 考 文 献

- 1) Kase, S. and Nishimura, T.: *J. Rheol.*, **34**, 251 (1990)
- 2) 坂本國輔：成形加工, **3**, 496 (1991)
- 3) 坂本國輔：高分子論文集, **48**, 671 (1991)
- 4) 野々村千里, 山田敏郎, 松尾達樹：成形加工, **4**, 312 (1992)
- 5) Yamada, T. and Nonomura, C.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 1399 (1993)
- 6) 野々村千里, 山田敏郎：成形加工, **5**, 703(1993)
- 7) Yamada, T. and Nonomura, C.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 1393 (1994)
- 8) Yamada, T., Nonomura, C. and Matsuo, T.: *Intern. Polym. Processing*, **10**, 334 (1995)
- 9) Osaki, S.: *Polym. J.*, **19**, 821 (1987)
- 10) Osaki, S.: *J. Appl. Phys.*, **64**, 4181 (1988)