PET フィルムのガラス転移温度近傍での力学挙動と熱収縮の有限要素解析*

石鍋雅夫^{*1}, 田代孝二^{*2}, 今枝健一^{*3}, 山下義裕^{*4}, 林公博^{*5}

Finite Element Analysis of Mechanical Behavior and Thermal Shrinkage of Poly(Ethylene-Terephthalate) (PET) Film in the Glass Transition Temperature Region

Masao ISHINABE^{*1}, Kohji TASHIRO, Kenichi IMAEDA,
Yoshihiro YAMASHITA and Kimihiro HAYASHI^{*1} Chubu Univ. Dept. of Engineering Science
Matsumoto-cho 1200, Kasugai, Aichi, 487-8501 Japan

Finite element analysis has been performed based on a mechanical model proposed here to interpret the experimental data of stress-strain curves and thermal shrinkage behavior of poly(ethylene terephthalate) (PET) films observed in the temperature region near the glass transition point. The proposed mechanical model consists of a parallel array of hyper-elastic element and plastic deformation element. The former element was introduced to explain the thermal shrinkage above the glass transition temperature and the latter element was required to explain the permanent strain detected for the oriented PET sample. The numerical calculation was performed to give a good reproduction of the experimental data on the basis of explicit finite element method.

Key Words : PET, Mechanical Deformation, Thermal Shrinkage, Glass Transition Temperature, FEM, High Polymer Materials, Thermal Property, Heat Treatments

1. 緒 言

PET ボトルは、図 1 に示すように、予め射出成型によって成型された試験管状のプリフォームを 90℃から 110℃前後の温度に加熱し、金型内において、延伸棒で押し込みながら 20 気圧から 30 気圧程度の圧力で成型して製造される。100℃の環境温度で熱収縮変形しない性質を耐熱性と呼ぶことにすると、PET ボトルは耐熱性の観点から二つに大別される。加熱を必要としない清涼飲料水を充填する用途では、ボトルそのものの耐熱性は重要ではない。一方、充填時に熱による滅菌と密閉処理を同時に行う場合には、耐熱性が要求される。PET のガラス転移温度 (T_g) は 75℃であるから、100℃近い高温の熱湯を注いだ際の熱収縮変形を低減するためには、十分に結晶性を高め、かつ力学的に強固なものにする必要がある。飲料メーカーの中には、高温で滅菌した飲料を完全無菌室で冷却後にボトルに充填する方法を採用している場合もあるが、生産性の観点からは PET ボトル自身の耐熱性の向上が望まれる。

* 原稿受付 2010 年 11 月 10 日

^{*1} 正員, 中部大学工学部 (〒487-8501 愛知県春日井市松本町 1200)^{*2} 豊田工業大学大学院工学研究科極限高分子専攻 (〒468-8511 愛知県名古屋市中区丸の内 2-12-1)^{*3} 中部大学工学部 (〒487-8501 愛知県春日井市松本町 1200)^{*4} 滋賀県立大学工学部 (〒522-8533 滋賀県彦根市八坂町 2500)^{*5} (株)JSOL (〒460-0002 愛知県名古屋市中区丸の内 2-18-25)

E-mail: ishinabe@isc.chubu.ac.jp

この耐熱性を上げる方法として、いくつかの方法が提案され、実用化されている。その一つは、図1のように、成形後、圧力を維持した状態でボトルを金型内で一定時間熱処理を施して結晶化を促す方法である。こうして耐熱性のあるボトルが得られるが、金型内でボトルを一定時間保つため成形速度が遅くなる。そこで、ブロー成形温度を 120°C とかなりの高温まで上げ、高速伸長させることで高い耐熱性を与えるという方法も研究されている⁽¹⁾。また、いったん成形したボトルを高温で自由に収縮させ、再びブロー成形するというプロセスを繰り返すことで、ボトルに耐熱性を付与する多段成形法も実用化されている⁽²⁾。これは大手ボトルメーカーで大規模な設備により開発された方法で、高速生産を実現している。いずれにせよ、一般的に言って、耐熱性を与え、かつ高速に製造することは容易ではない。

Fig. 1 Schematic illustration of PET bottle production process

我々は、ガラス転移温度 T_g からそれほど高くない温度において、一度のブロー成形のみで、かつ熱処理もほとんど施さずにボトルに耐熱性を持たせる方法を模索してきた。そのため、 T_g よりやや高い温度域で PET (ボトル) そのものがどのような特性をもった熱挙動および外部変形による力学挙動を呈しているのかを明らかにする目的で、フィルムがほぼなめらかに変形する $79^{\circ}\text{C} \sim 81^{\circ}\text{C}$ の伸長時の機械特性および、それらの伸張後の 95°C での熱収縮特性を再現する FEM 解析を行った。これらの温度域での伸長に関する研究は数多くみられるが⁽³⁾⁽⁴⁾、 T_g 温度付近での力学変形と熱収縮挙動との両方を検討し、それらを再現する力学モデルを提示した論文は見いだせない。本論文では、その実験および有限要素解析に関する研究結果について報告する。

2. PET フィルムの延伸および熱収縮挙動

2.1 応力-歪み関係

帝人化成(株)製の耐熱 PET ボトル用フィルム (厚み 0.5mm) を用い、試験片はダンベル型 (JIS K6251-3 号) に切り出した。試験片の平行部の長さは 20mm 、幅 5mm である。チャック間の長さは 50mm である。この場合、ほぼ中央部分だけが延伸されるので、フィルムの変形量の評価のために、事前にサンプル中央に延伸方向に沿って 10mm 幅のマークを施し、その間隔の変化量を測定した。伸長試験は、一定保温炉付の引張り試験機 (FGS-TV, NIDEC-SHIMPO CORP.) を用いて行った。試験片には予め熱電対 (T-6F) をカプトンテープで貼付け、フィルム表面

Fig.2 Stress-strain curves of PET films measured at the various temperatures

温度を直接測定した．このときの伸長歪み速度は $1.0 \text{ (min}^{-1}\text{)}$ であった．PET フィルムの応力-歪み関係は，79，80，81°Cの各温度において150%までの歪み範囲で測定した（図2）．図2から次の特徴が見出された．

1) 79°Cの場合，応力の急激な降下が観測される．歪みが増加するにつれて，応力は低下傾向にある．この応力低下は，フィルム初期状態におけるラメラ集合組織が，ずり変形とともに次第に崩壊していくことに由来していると考えられる．

2) 温度上昇につれて，この応力の低下傾向はなくなり，81°Cでは，歪みとともに応力は増加している．応力が増加するのは，崩壊していった初期のラメラ集合組織^{(5) (6)} が別の構造として再構成されることに基づくものと考えられる．

Fig. 3 PET films (0) of the original state, (1) drawn at 80°C by 150% strain, and (2) after thermal shrinkage at 95°C

2・2 延伸 PET フィルムの熱収縮試験

図 3 に、延伸したフィルムの熱収縮変形の実験結果の一例を示す。試料(0)は試験前のものである。試料(1)は、80℃で 150%伸長後に拘束を解放し、20℃で一日放置したものである。24 時間経っても試料長にまったく変化は見られなかった。試料(1)を 95℃の熱湯水に投入したものが試料(2)であり、投入直後に約 6 mm収縮した。

2・3 伸長と熱収縮の繰り返し試験

80℃で 200%延伸、20℃に急冷、95℃熱湯水に投入、のプロセスを繰り返し行った PET フィルムについて、

Fig. 4 Dimensional changes of PET film length in a series of drawing and thermal shrinkage processes. The PET film ((1)~(4)) was drawn 200% strain at 80 °C from the original length (0) and shrunk at 95°C

Fig. 5 Dimensional changes of PET film length in a series of drawing and thermal shrinkage processes.

The PET film (1) was drawn 50% form original sample (0) at 80°C
Shrink film(2) at 95 °C

その変形の様子を図4に示す。試料(0)は、これら一連の処理を施す前のものである。試料(1)は、この試料(0)を80℃で200%延伸した後、解放し20℃に急冷したものである。試料(2)は、試料(1)を95℃の熱湯水に投入し熱収縮させたものである。試料(3)は、この試料(2)を再び80℃で200%まで引き延ばしたものである。試料(4)は試料(3)を95℃熱水に投入し熱収縮させたものである。

2・4 低延伸倍率試料の熱収縮

図5は、図4の場合と同じPETフィルムではあるが、延伸倍率を50%に抑えた低延伸倍率の試料を、95℃熱湯水に投入した結果である。このように、歪みを50%にした場合には、ほぼ完全に元の長さに戻っている。

3. 複合力学モデルの構築

3・1 複合力学モデル

図3～図5の結果から、以下に示すような特徴を掲げることができる。

- (1) 伸長後、20℃に放置してもほとんど収縮しない(図4, 試料(1))。
- (2) 試料(1)を95℃熱湯水に投入すると、試料(2)のように収縮する。
- (3) この操作を繰り返すと、次第に収縮率は低下していく。

すなわち、80℃で伸長した試料には、原長まで戻ろうとする特性と伸長誘起結晶化に伴う塑性変形の特性とが含まれているものと考えられる。上記(2)(3)の結果は、熱収縮および伸長操作の繰り返しにより、次第に塑性変形の寄与が増加していくことを示している。この節では、これらの観察結果に基づいた複合力学モデルについて議論するとともに、陽解法による有限要素法を用いた数値計算によって実験データの再現を試みる。

PET試料の力学挙動や熱収縮に関する力学モデルは既にいくつも提案されている。例えば、Buckleyら⁽⁷⁾⁽⁸⁾は、図6(a)に示すように、バネとダッシュポットを直列に組み合わせたマックスウェルモデルを並列に配列させたモデルについてブロー成型時の変形をシミュレーションした。この場合、2種類の直列成分が異なる役割をもつようにパラメータを調節した。Shih⁽⁴⁾は、図6(b)のように、バネとダッシュポットの並列フォークトモデルにマックスウェルモデルを直列に結合させた複合モデルを用い、高温での熱収縮挙動を解析した。いずれの場合も、ダッシュポット要素が、応力緩和やクリープ現象など応力あるいは歪みの時間依存性を決定する上で重要な役割を果たしている。

しかし、本論文で記述したPET試料のT_g温度近傍での力学挙動データについては、このような緩和現象の要素を導入すると、解釈がかえって難しくなる。事実、延伸の途中で試料歪みを固定した場合、応力緩和はほとんど認められない。また試料にかかる張力を一定に保った場合は、クリープがほとんど認められていない。また、95℃の高温での熱収縮は非常に高速に起こる。このようにダッシュポット要素から予測されるような挙動は全く観察されていない。

また図5に示したように、50%延伸試料の95℃熱収縮変形の場合は、原長へのほぼ完全な復帰が起こっており、ゴム弾性挙動として理解できる。一方、150%、200%の延伸の場合には、熱湯水に投入したときの熱収縮は完全ではなく、伸長時に生じた結晶部の「塑性変形」を考慮することが必要になる。PETは結晶性高分子であり、よく知られているように、伸長に伴う結晶性ラメラ積層構造の「非可逆的な」ずり変形⁽¹⁴⁾やラメラの崩壊が生じており、従って、このような「塑性変形」の考え方⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾を無視することは出来ない。

「塑性変形」を取り入れてPETボトルのブロー成型や応力歪み関係を説明しようとする試みは、既にいくつか報告されている。例えば那須らは、85℃におけるPETフィルムの延伸過程を調べ、図6(c)に示すようにバネ要素と塑性変形要素とを直接結びつけた「弾塑性モデル」を採用し、成形に際してのフィルムの厚み分布をシミュレーションした⁽⁹⁾。牧野ら⁽¹⁰⁾は、塑性変形要素とダッシュポット要素を直列に結びつけた「粘塑性モデル」を提

Fig.6 Various mechanical models proposed in literatures.

(a) Parallel array of Maxwell models⁽⁷⁾⁽⁸⁾

(b) Serial array of Voigt and Maxwell models⁽⁴⁾

(c) Serial array of spring and plastic deformation elements⁽⁹⁾

(d) Serial array of dashpot and plastic deformation elements⁽¹⁰⁾

案し、同じく成形後の PET ボトルの厚み分布を計算した(図 6(d)). しかしながら、これらのモデルは熱収縮データを説明できない.

3・2 構成式

以上述べた理由から、本研究では図 7 に示した複合力学モデルを提案する. そのモデルは次の 3 つの実験結果を説明し得るものでないといけない: (i) 50% 延伸時のほぼ完全な熱収縮, (ii) 150%, 200% 延伸の場合に見られた塑性変形による不完全な熱収縮, (iii) 図 2 の特徴的な応力-歪み関係. (i) の事象はゴム弾性的要素 (Hyper elasticity) の導入を促す. また (ii) および (iii) の観察は, 塑性変形要素 (Plasticity) の導入を要求する. これら二つの要素を並列に結びつけた複合力学モデルが図 7 である. この場合, 今回の実験で力学的緩和現象が観測されなかったことに鑑みて, ダッシュポット要素の導入は本研究の範囲において不要であると判断した. このように, このモデルについての大事な点は, 延伸に伴う結晶性ラメラ積層構造の非可逆的なずりを「塑性変形」要素として考慮するとともに, 熱収縮効果を取り込むためにゴム弾性的要素を並列成分として導入した点にある.

全体の応力 σ_{total} は, 塑性による応力成分 σ_{EP} とゴム弾性による成分 σ_H の和として表わされる. これら各要素の応力-歪み関係について以下の関数形を導入する.

$$\sigma_{total} = \sigma_{EP} + \sigma_H \quad (1)$$

(A) ゴム弾性要素

図 5 に示したように, 50% の伸長の場合に 95°C に加熱すると, ほぼ完全な原長への復帰が観測された. 今回の

実験は T_g 温度以上で行っており、非晶部分は、いわゆるゴム状態に等価な状態になっていると考えることが出来る。ゴム状態再現のために LS-DYNA の Mooney-Rivlin モデル⁽¹¹⁾⁽¹²⁾を適用した。

Fig. 7 A new proposed mechanical model consisting of a parallel array of Hyper elastic element and Plastic deformation element

歪みエネルギー関数 W は、次式で与えられる。

$$W = A(I_1 - 3) + B(I_2 - 3) + C^*(I_3^{-2} - 1) + D(I_3 - 1)^2 \quad (2)$$

ここで、

$$C^* = 0.5A + B$$

$$D = \frac{A(5\mu - 2) + B(11\mu - 5)}{2(1 - 2\mu)}$$

である。 I_1, I_2, I_3 は Cauchy-Green Tensor C_{ij} の主不変量であり、 C_{ij} と以下のように結び付けられる。

$$I_1 = C_{ii}, I_2 = \frac{1}{2}C_{ii}^2 - \frac{1}{2}C_{ij}C_{ij}, I_3 = \det(C_{ij}) \quad (3)$$

A, B はパラメータ、 μ はポアソン比であり、ここでは $A=0.03, B=0.1, \mu=0.48$ とした。

第2Piola-Kirchhoff 応力テンソル S_{ij} は、式 (2) の歪みエネルギー関数 W より次のように計算される。

$$S_{ij} = 2 \frac{\partial W}{\partial C_{ij}} \quad (4)$$

$$= 2 \left\{ A \frac{\partial I_1}{\partial C_{ij}} + B \frac{\partial I_2}{\partial C_{ij}} + \left[2D(I_3 - 1) - \frac{2C^*}{I_3^2} \right] \frac{\partial I_3}{\partial C_{ij}} \right\}$$

不変量については、式(3)より、

$$\frac{\partial I_1}{\partial C_{ij}} = \delta_{ij}, \frac{\partial I_2}{\partial C_{ij}} = I_1 \delta_{ij} - C_{ij}, \frac{\partial I_3}{\partial C_{ij}} = I_3 C_{ij}^{-1} \quad (5)$$

となる。従って、式(5)より、式(4)は、

$$S_{ij} = 2A\delta_{ij} + 2B(I_1\delta_{ij} - C_{ij}) - 4C^* \frac{1}{I_3^2} C_{ij}^{-1} + 4D(I_3 - 1)I_3 C_{ij}^{-1} \quad (6)$$

と計算され、さらに Cauchy 応力である σ_{ij}^H に次のように変換される。

$$\sigma_{ij}^H = \frac{1}{J} F_{ik} S_{kl} F_{jl} \quad (7)$$

ここで F_{ij} は変形勾配テンソルであり, J は

$$J = \det(F_{ij}) \quad (8)$$

である.

なお, 式 (2) のゴム弾性に関するパラメータは, 図 5 に示す 50% 延伸試料の 95°C での完全な熱収縮を再現できるように決めたが, より詳細な検討は今後の課題である. 図 8 にゴム弾性に関する応力-歪み関係を示す. これは, 伸長後も試料中に存在している非晶相中での分子鎖が 95°C への加熱によって緊張緩和して元に戻ろうとする挙動をマクロ的に表現したものである. なお今回の取り扱いでは, ゴム弾性の温度依存性は考慮していない.

(B) 塑性変形要素

図 3, 4 に示したように, (i) 150%, 200% まで延伸した高延伸試料が 95°C で不完全な熱収縮を示すこと, (ii) 応力-歪み関係において, 79°C では降伏の後に, 歪みの増加に伴って応力低下が見られること, 高温ではむしろ応力の増加傾向が見られること, などの観察を基に, 塑性変形の要素を導入した. 一般的に, 結晶性ラメラ積層構造を変形させると, ずり変形によるラメラの回転, すべり, ラメラの崩壊などが複雑に起こる. そして, ラメラ間, 分子鎖間に働いている相互作用に変化が生じる. ラメラ構造の変化は, 最初のラメラ間力を弱め, 次第に新しいラメラ集合状態に特徴的な相互作用力へと変わる. これが, 初期変形における応力の低下とその後の増加として観測されていると想像される. ダッシュポット要素の導入で「ずり変形」を与えるのではなく, このように, 塑性変形により「非可逆的変形」を表現することが結晶性プラスチックの力学的挙動をモデル化する上での本質であると我々は考えている.

式 (9) に塑性変形に対応する応力と歪みの関係を示す.

$$\sigma_y(\bar{\varepsilon}_p) = \sigma_y^1 + \sigma_y^2 + \sigma_y^3 \quad (9)$$

$$\sigma_y^1 = a(T) \cdot ee \cdot \exp(-b \cdot ee) \quad (9-1)$$

$$\sigma_y^2 = f(T) \cdot c1 \cdot (1 - \exp(-h \cdot ee)) \quad (9-2)$$

$$\sigma_y^3 = f(T) \cdot c2 \cdot (c3 \cdot ee)^m \quad (9-3)$$

この式は 3 つの項 (σ_y^1 , σ_y^2 , σ_y^3) からなる. 第 1 項[式(9-1)]の σ_y^1 は, 歪みが増大すると応力が減少する成分である. 歪みを与えられる前の試料の特性を示す. 第 2 項[式(9-2)]および第 3 項[式(9-3)]の σ_y^2 と σ_y^3 は, 歪みが増大すると応力が増大することを示すものであるが, 両者には異なる性質を含ませている. すなわち, 熱収縮計算において, 95°C の熱湯水に投入した際の残留応力成分として第 3 項の σ_y^3 を導入し, 加熱によって消滅する応力成分として第 2 項 σ_y^2 を取り入れている. 従って第 3 項のみが熱湯においても残存できる項である.

式(9)における補正歪み ee は, 相当塑性歪み $\bar{\varepsilon}^p$ を用い, 次式 (10) に従って計算した.

$$ee = g \cdot \log[1 + (d \cdot \bar{\varepsilon}_p)^n] \quad (10)$$

Fig. 8 Stress-strain curve predicted for Mooney-Rivlin rubber elastic model

式 (9) において与えた 3 つの応力成分の歪み依存性を図 9 に示す. この図の計算にあたっては, $b=8.0$, $d=1.0$, $cI=1.0$, $c2=1.0$, $c3=1.2$, $m=10$, $g=0.5$, $h=5.0$, $n=0.8$ とした. なお, これらの数値は, 図 1 の実験結果と計算結果とが一致するように調整したものである. 図 1 から分かるように, 応力低下を示す成分の寄与は, 高温ほど小さい. このことを表現するために, 式 (9-1) における $a(T)$ は, 温度上昇につれて次第に低下していくようにした. その関係を図 10 に示す. 式 (9-2) の $f(T)$ は一定値 (5.1) を仮定した. より高温で伸長する場合は, $a(T)$ のように温度依存性を考慮する必要がある.

Fig. 9 Stress-strain curves predicted for plastic deformation element given in Eq. 9

次に, LS-DYNA の理論形式⁽¹²⁾ に沿って, 式 (1) の右辺第 1 項 σ_{EP} の計算方法を述べる.

式 (9) は, $\bar{\epsilon}_p = 0$ のときに左辺の $\sigma(\bar{\epsilon}_p)$ が 0 になる全塑性モデルであるが, 近似的に弾塑性モデルを用いて, 降伏応力を 0 としている. σ_{EP} の計算には一般的なラジアルリターンアルゴリズムを用いており, 陽解法での時刻変化は n ステップから $n+1$ ステップへ増分的に計算される. なお, 時間積分には通常の方法を使用した.

降伏関数 ϕ を式 (11) に表す.

$$\phi = \frac{1}{2} T_{ij}^* T_{ij}^* - \frac{\sigma_y^2}{3} \leq 0 \quad (11)$$

偏差応力 T_{ij}^* は式 (12) のように弾性的に増分される.

$$T_{ij}^* = T_{ij}^R + 2G \dot{\varepsilon}_{ij}' dt \quad (12)$$

ここで T_{ij}^R は Jaumann rate を考慮した n ステップでの偏差応力, G は横弾性係数, $\dot{\varepsilon}_{ij}'$ は偏差歪み速度, dt は時間増分である. 式 (11) の降伏関数により降伏判定を行った. 降伏している場合, 塑性歪み増分 $\Delta \varepsilon_p$ は以下のよう計算される.

$$\Delta \varepsilon_p = \frac{\left(\frac{3}{2} T_{ij}^* T_{ij}^* \right)^{1/2} - \sigma_y}{3G + E_p} \quad (13)$$

ここで E_p は加工硬化係数 (現ステップ n の $\bar{\varepsilon}_p$ における式 (9) のグラフの傾きとした) である. さらに偏差応力 T_{ij}^* は式 (14) のようにスケール化し, $n+1$ ステップでの偏差応力 T_{ij}^{n+1} が計算される.

$$T_{ij}^{n+1} = \frac{\sigma_y}{\left(\frac{3}{2} T_{ij}^* T_{ij}^* \right)^{1/2}} T_{ij}^* \quad (14)$$

静水圧成分 P も n ステップから $n+1$ ステップへ増分的に体積剛性率 K と体積歪み増分 $\Delta \varepsilon_v$ から式 (15) で計算される.

$$P^{n+1} = P^n - K \Delta \varepsilon_v \quad (15)$$

Fig. 10 Temperature dependence of a coefficient $a(T)$ in Eq.9-1

式(14), (15)より $n+1$ ステップにおける弾塑性の応力成分 σ_{EP} は式(16)で計算される.

$$\sigma_{EP} = -P^{n+1}\delta_{ij} + T_{ij}^{n+1} \quad (16)$$

ここで δ_{ij} はクロネッカ-のデルタである. なお, 伸長の計算では, 式(9-2), (9-3)における $c1=1.0$, $c2=1.0$ としたが, 熱収縮の計算では $c1=0.0$, $c2=1.0$ とした. また既に述べたように図 10 の $a(T)$ も 0 にした. つまり 95°C の熱湯水に投入した状態では, 式(9-3) のみが残るように設定した.

4. FEM シミュレーション結果

4・1 FEM 計算

上述の如く, LS-DYNA のゴム弾性と提案した塑性モデルの 2 要素を並列に組み合わせた新しい力学モデルを用い, LS-DYNA の有限要素法に基づいて実験データの再現を試みた. 以下に示す延伸及び熱収縮の計算においては, 図 11 に示すダンベル型の試料片モデルを用いて, 延伸および熱収縮による変形の様子をシミュレートした.

Fig.11 FEM model of the extension tests (Fig.12-14)

(The both side elements are rigid elements modeling clamp)

以下の節で示す各解析において, 伸張条件は共通であり, 図 11 の右端に剛体要素を接続してクランプをモデル化し, その要素を実験と同じ速度で伸張させた.

構成式は, 前節で示した温度及び歪み依存の式 (1) ~ (16) を用いた. 具体的にはこの関係式を LS-DYNA のユーザーサブルーチンとして組み込み込んで FEM 計算を行った.

4・2 応力-歪み関係

各温度における応力-歪み関係の計算結果を図 12 に示す. 細かい点については実験結果と違いはあるものの, 全体としては, 各温度における特徴が再現されている. 特に 80°C , 81°C での結果は優れている.

4・3 50%延伸試料の熱収縮変形

図 13 のダンベル型試料は (0) 初期状態より, (1) 80°C で 50% 延伸後, 図 11 のダンベル片右端を固定し, 温度を 20°C に下げた. (2) 次にこの 20°C で図 11 の右端の拘束を解放し, 自由に変形させた. その後 95°C に温度を上げて, その収縮変形を示した. その結果, マークした 2 点間の距離は, (2) で示した結果になり, 初期の状態の (0) にほぼ戻った. すなわち, 図 13 の (0) は初期状態, (1) は 20°C での解放後, (2) は 95°C の熱湯に投入し熱収縮した結果である. この計算の場合, 95°C において式(9-3) の塑性項は 0 であり, ほぼゴム弾性項の寄与で決まっている. 図 13 (1) の結果は, 80°C において, 式 (9-2) の項が残っていることにより再現される.

4・4 高伸長後の熱収縮変形

図 14 に、図 3 に示した 80℃で 150%延伸し、さらに、95℃の熱湯に投入して熱収縮したフィルムについての結果を示した。実験と同様に、マーク間距離（初期 10 mm）の変化を計算で評価した。伸張条件以外の計算条件は前節と同じである。図 14 の (0) は初期状態、(1) は 80℃で 150%伸長後に 20℃で解放した状態、そして (2) は熱収縮させた結果である。実験データ (図 3) のマーク間距離の変化は、(0) 10.0mm, (1) 25.0mm, (2) 19.3mm であり熱収縮の変位は、5.7mm である。解析結果 (図 14) では (0) 10mm, (1) 25mm, (2) 18.5 mm であり、熱収縮の変位は 6.5mm となった。誤差は 14 %であり、実験と計算結果はほぼ一致した。

なお、図 13, 14 の (2) の結果は、若干の非対称な変形となっている。この原因は、図 11 に示したフィルム伸張後の解放が急激に生じていることに原因があり、この計算方法の改善検討を今後実施する予定である。

また、PET ボトルの成形及び熱収縮計算方式を詳細に検討し、今後、実験データのより高度な再現性を目指す。

Fig. 12 Comparison of stress-strain curves simulated for PET films at the various temperatures with the actually-observed curves

Fig. 13 PET film samples simulated by FEM calculation (0) the original sample, (1) the sample stretched by 50% at 80°C and (2) the thermally-shrunk sample at 95°C

Fig. 14 PET film samples simulated by FEM calculation (0) the original sample, (1) the sample stretched by 150% at 80°C and (2) the thermally-shrunk sample at 95°C

5. 結 論

PET フィルムのガラス転移温度近傍での応力-歪み関係ならびに 95°C 加熱時の熱収縮挙動について、新しい複合力学モデルを提案し、有限要素法の陽解法数値計算によって、実測結果をほぼ再現することが出来た。

PET の挙動についてまとめると、低延伸ではゴム弾性の寄与が高い。延伸倍率が高くなると、塑性変形要素の寄与が増大し、その分、熱収縮度が低くなっていく。今回の複合力学モデルに基づく現象論的な解析は、種々の実験データを矛盾なく再現している。しかし、熱収縮をミクロスコピックに眺めた場合、果たして何が起きているのか。たとえば、79°C において、応力-歪み関係が急激に応力低下の現象を示すが、既に述べたように、これは初期状態における結晶性ラメラの集合状態に変化が生じたためと考えられる。また、塑性変形に際しては、ラメラ集合組織の大きな変形とタイ分子などの増減が複雑に関わっているものと想像される⁽¹³⁾。これらについては、熱収縮後の（あるいは収縮途中での）高次構造変化の追跡を実際に行わねばならない。今回のマクロスコピックな研究成果をより詳細にミクロスコピックなレベルから理解するために現在、小角 X 線散乱、広角 X 線回折、赤外スペクトルなどの検討を行っているところである。

文 献

- (1) Maruhashi, Y., Asada, T., "Structure and Properties of Biaxially Stretched Poly(ethylene terephthalate) Sheets", *Polymer Engineering and Science*, Vol.36, No.4, (1996), pp.483-494
- (2) Komiya, A., Fujioka, H., "Two-Stage Blow Molding Method for Heat-resistant Bottle", *Japan Pa. Pub. Num.*2003-103609(2003)
- (3) Nobbs, J.H., Bower, D.I., and Ward, I.M., "A study of molecular orientation in drawn and shrunk Poly(ethylene terephthalate) by means of birefringence, polarized fluorescence and X-ray diffraction measurements", *Polymer*, Vol.17, (1976), pp.25-36
- (4) Shih, W.K., "Shrinkage Modeling of Polyester Shrink Film", *Polymer Engineering and Science*, Vol.34, No.14, (1994), pp.1121-1128
- (5) Kawakami, D., Burger, C., and Ran, S., Avila-Orta, C., Sics, I., Chu, B., Hsiao, B.S., Chiao, S.M., Kikutani, T., "New Insights into Lamellar Structure Development and SAXS/WAXD Sequence Appearance during Uniaxial Stretching of Amorphous Poly(ethylene terephthalate) above Glass Transition Temperature", *Macromolecules*, Vol.41, No.8, (2008), pp.2859-2867
- (6) Kawakami, D., Ran, S., Burger, C., Avila-Orta, C., Sics, I., Chu, B., Hsiao, B.S., Chiao, S.M., Kikutani, T., "Superstructure Evolution in Poly(ethylene terephthalate) during Uniaxial Deformation above Glass Transition Temperature", *Macromolecules*, Vol.39, No.8, (2006), pp.2909-2920
- (7) Yang, Z.J., Jones, E.H., and Armstrong, C.G., Menary, G.H., "Finite element modelling of stretch-blow Moulding of PET bottles using BUCKLEY model", *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers*, Vol.218 Part E, 2004.

- (8) Adames,A.M.,Buckley,C.P.,and Jones, D.P.,“Biaxial hot drawing of PET :measurements and modeling of strain-stiffening”, *Polymer*,Vol. 41, (2000), pp.771-786
 - (9) Nasu,Y.,Iwasaki,T.,and Yamada,T.,“Thickness behavior of PET film in successive biaxial stretching with Tenter”, *JSPP Symposium'02*, (2002), pp.291-294
 - (10) Wang,S.,Makinouchi,A.,and Okamoto,M.,Kotaka,T.,Maeshima,M., Ibe.N.,Nakagawa,T., “Visciokastic Material Modeling for the Stretch Blow Molding Simulation”, *International polymer processing : the journal of the Polymer Processing Society*, XV, 2000-2, pp.166-175
 - (11) Ogden,R. W.,“Non-Linear Elastic Deformations”, *Ellis Horwood Ltd.*,Great Britian(1984)
 - (12) Hallquist, J.O.,“LS-DYNA THEORY MANUAL”, *Livermore Software Technology Corporation* (2006), pp.273-276, pp.314-319
 - (13) Peterlin, J.O., “Chain Scission and Plastic deformation in the Strained Crystalline Polymer”, *Polymer Science Symposium*, Vol.32, (1971), pp.297-317
-