超高分子量ポリエチレンのインフレーション成形技術

八 木 和 雄*・善 光 洋 文*・橋 本 暁 直*

1. はじめに

分子量 100 万を超える超高分子量ポリエチレン（以下 UHMWPE）は、射出成形品や包装用フィルムとして普及している高密度ポリエチレン（以下 HDPE）と同様の触媒、プロセスで製造され分子構造も同じであるが、分子量が非常に高いために HDPE には見られない、優れた特性を示すエンジニアリングプラスチックである。特に、耐衝撃性、耐摩耗性、自己潤滑性、耐寒性、耐薬品性、非接着性に優れ、各種工業用部品の素材として独特の地位を築いている。しかしながら、その分子量の高さゆえに流動性が極端に低く、通常の押出成形法ではフィルム化できなかった（図 1）。

当社では、UHMWPE の原料メーカーとして、可塑剤を添加することなく直接フィルム成形する方法の開発に着手し、1996 年にプロトタイプとなるインフレーション成形機（以下インフレ成形機）を完成させたが、押出量は 3 kg/h 程度であった。そこで、UHMWPE の流動特性を考慮し、新たなコンセプトにてプロセスおよび樹脂を設計することにより、生産性の高いインフレ成形機を開発した。本装置で得られるフィルムは、原料の高分子量性とフィルム成形時の延伸により、これまでの PE フィルムや UHMWPE スカイクフィルムにはない特性を示す。ここでは、プロセスの特徴、フィルム物性、用途展開について報告する。

2. UHMWPE フィルムの従来成形技術と連続フィルム成形における技術課題

2.1 従来の UHMWPE フィルムの成形法

UHMWPE のフィルムを得る方法として、①パウダー

を加熱圧縮し、直接シートを作る圧縮成形法、②圧縮成形法にて円筒ブロックを作製し、これに刃をあてて円周方向に桂剥きにしてフィルム化するスカイク法、③可塑剤を添加し熔融粘度を下げて通常の T ダイ成形機にてフィルム化する可塑剤ブレンド法が行われている（表 1）。

加熱圧縮成形法は、装置構造は単純であるが、短尺の比較的厚いシートしか得られず量産には向いていない。スカイク法は加熱圧縮成形に比べ長尺のサンプルが得られるものの、円筒ブロックの成形に長時間を有するため生産性が低く、また、薄膜化にも限界（50 μm が限界）がある。また近年、可塑剤等を添加し、流動性を改良してフィルムを成形する方法が行われているが、可塑剤を添加、回収、精製する工程を含むためにプロセスが煩雑で製造設備コストが高く、環境負荷の点でも懸念される技術である。

2.2 UHMWPE を連続成形するための技術課題

図 2 には UHMWPE（分子量 150 万、密度 0.945 g/cm³）の固体状態および熔融状態における粘弾性特性を示す。固体粘弾性データでは、融点の 135℃ を超えると、HDPE では観測されないゴム状平坦部が明瞭に見られる。また、熔融粘弾性データは、分解開始温度である 240℃ まで温度をあげても粘度はほとんど低下しておらず、その値は HDPE の 10 倍以上である。いずれのデータにおいても、粘性（E'', G''）より弾性（E', G'）が高く、UHMWPE

図 1 PE の分子量, MFR の関係と成形法

* Yagi, Kazuo/Zenkoh, Hirofumi/Hashimoto, Akinao
三井化学株式会社研究開発部門機能材料研究所加工技術グループ
袖ヶ浦市長浦 580-32 (〒299-0265)
2003. 7. 10 受理

*Yagi, Kazuo

*Zenkoh, Hirofumi

*Hashimoto, Akinao

表1 従来の UHMWPE フィルム成形法の長所および短所

成形法	長所	短所
圧縮成形法	・装置が簡単	・バッチで生産性が低い ・薄いフィルムができない ・長尺フィルムができない
圧縮成形 スカイプ法	・長尺シートができる	・バッチで生産性が低い ・薄いフィルムができない
可塑剤ブレンド 二軸延伸法	・薄いフィルムができる ・強度の優れたフィルムができる ・色々な構造のフィルムができる 例) 多孔化フィルム	・可塑剤が必要 ・可塑剤除去工程が必要 ・装置が大がかり

図2 UHMWPE の固体粘弾性および溶融粘弾性特性

図3 UHMWPE を T ダイおよびインフレ成形した場合の模式図

は溶融成形状態で常に粘弾性固体的であることがわかる。

このような粘弾性固体的流動挙動を示す UHMWPE を T ダイで成形した場合、本来マニホールドで左右に広がり均一なフィルムとなるべき樹脂が、ダイス中央部のみに流れてしまい、フィルムとして成形できない (図3)。

他方、インフレ成形法はそのダイス構造から T ダイよりも高い樹脂圧での成形が可能であり、幅方向への延伸も空間における自由伸長であることから高分子量材料の成形に適している。しかしながら、HDPE に使われるダイスを使用して UHMWPE をインフレ成形した場合、以下の理由で成形ができなかった。

- ①樹脂圧が高く、HDPE 用のスクリュでは樹脂の押出

量が極端に低下する。スクリュによっては樹脂が閉塞してしまい、押出ができない。

- ②溶融樹脂を押出機に直交するダイスに流す過程において、方向転換の際に生じる行路差をダイス内で緩和できないため、ダイスから全周にわたって均一に樹脂を押出すことができない。
- ③スパイダーあるいはスパイラルの流路で分割された樹脂が融着せず、分割された状態でダイスから出てくるためフィルムバブルの成形ができない。

これらの点から UHMWPE フィルムの成形には新たにインフレ成形機を開発する必要があった。

3. 高速 UHMWPE インフレ成形機の開発

3.1 UHMWPE インフレ成形機のコセプト

図4に UHMWPE の連続押出フィルム成形の基本コンセプトを示す。まず UHMWPE パウダーを連続的に加圧し、固体状態のまま圧縮した緻密なソリッドベッドを形成する。次に加熱よりパウダーを溶融し、さらに圧力によって個々のパウダー界面を消失、一体化する。最後にこれを自由伸長してフィルム化する。このプロセスはパウダーの圧縮成形をそのまま連続化したものである。

このコンセプトを具現化するものとして、押出機のスクリュとダイスが一体となった横型インフレ装置を開発した (図5)。本装置により、UHMWPE に可塑剤を加えることなくインフレ成形が可能であることが確認できた¹⁾。しかしながら、スクリュ回転を速くするとマンドレル(インナー

図4 UHMWPEの連続押出成形のコンセプト

図5 UHMWPE 横型インフレ成形機

ダイ)の回転速度も上がり、せん断発熱により樹脂が劣化してしまうことから、生産性が低かった。また、インフレバブルが横向きのため、バブル上半分の温度が上がりフィルム厚みが薄くなるという問題があった。

3.2 開発した高速 UHMWPE インフレ成形機の特徴および各部の機能

横型インフレの問題点を解決するために開発したインフレ機の概要を図6に示す。押出機と独立した回転機構を有する縦型のスクリュダイスが本装置の特徴である。スクリュダイスの径を押出スクリュの径より大きくすることにより、高速成形時においてもダイス部分は低速で運転することができ、安定なフィルム成形が可能となった²⁾。本装置をベースに、高速インフレ成形機へと発展させた。次に各部の機能を述べる。

a. 押出機

UHMWPE用の押出しには、高い樹脂粘度によって生じる背圧に対して十分な推進力が必要である。UHMWPEパウダーの金属に対する摩擦係数は非常に低いため、フィード部のバレル内壁には溝加工を施し、粉体同士の摩擦によって推進力を確保している。また、フィード部の摩擦発熱による樹脂の熔融を防ぐために水冷機構を具備している。本押出機の押出量はフィード部における溝深さとスクリュ回転数により決まっており、計量部のそれらは寄与しない。

また、固体状態の原料は圧縮性が低いため、過度の圧縮を加えると背圧が増大し、閉塞する場合もある。そこで、スクリュの圧縮比を低くし、さらに緩やかに圧縮するよう圧縮ゾーンを長く設計してある。

スクリュ内でのUHMWPE樹脂は流動拡散性が低く、樹脂の熔融にはせん断よりも外部加熱の寄与が大きいため、スクリュの溝深さが深くなると可塑化不良が発生する。他方、スクリュの溝深さが浅い場合、高速運転時のスクリュ回転数が高くなるため、粉体摩擦による発熱が大きくなり、樹脂圧変動等の不安定現象が発生する。高速押出機的设计にあたっては、両者のバランスを考慮し、スクリュ長(L/D)を長くし、スクリュの溝深さを最適化した。

b. スクリュダイス

図6 UHMWPE 高速インフレ成形機の概略図

回転スクリュダイス部では、押出機から出てきた樹脂をスクリュによって垂直に方向転換し、次いでマンドレル部(フライトのない棒状部)においてフライトによって生じた熔融樹脂の分割面(フライトマーク)を圧着し、ダイス出口よりパイプ状の溶融体として押し出す。フィルム化するにはパイプ内のパウダー粒子同士が十分に融着している必要がある(図7)。

当初、スケールアップファクターとして、ダイス内でフライトマークを融着するために必要な滞留時間を基準としたが、高速になるほどダイスが巨大となり、また、ダイスの長尺化にともなって圧力も過大となることから、低圧かつ短時間での融着が可能なダイスの開発が必要であった。そこで、UHMWPEのダイス内での流動挙動に注目した。

通常の樹脂成形では、ダイス圧力の低下およびフライトマークの融着を促進するためには、成形温度を上昇させる。しかし、UHMWPEの場合、温度を上昇させるとダイス圧力が上昇する。これは熔融状態においても粘弾性固体であるUHMWPEがダイス内をスリップしながら流れており、温度上昇による粘着力の増加が、圧力上昇につながったものと推定した。

そこで、成形温度を低下すること、およびダイス表面を処理することにより、樹脂とダイスとを積極的にスリップさせることを試みた。その結果、ダイスの圧力を熔融粘度から計算される圧力の1/3程度にまで下げることができた(図8)。また、ダイス圧力が効率的にフライトマークの融着に使われることになり、短い滞留時間でも十分な融着強度が得られるようになった。さらにダイスの形状を最適化することにより、高速成形時においてもダイス圧力を上昇することなくかつ十分な融着が可能なダイスを完成させた。

c. 製膜冷却部

ダイスからでたパイプ状の溶融体は、通常のインフレ成形機と同様にエアー封入によりバブル状に膨張させ、延伸薄膜化し、空冷後、ピンチロールを経てフィルムとなる。バブルの形状はHDPEと同じくダイス出口から出たパイプが一旦くびれてから膨らむネック成形であり、安定体の使用によりバブル成形が安定化する。

パイプ状溶融体の押出速度とフィルム引き取り速度の比(ドラフト比)は6~30倍、フィルム膨比(ダイスの直径とバブルの直径の比)は7~10倍にし、面倍率50~300倍

図7 パイプの表面状態とインフレフィルム成形性

図8 溶融粘度から求めたダイス圧力および実際のダイス圧力

図9 UHMWPEの伸長粘度挙動と試料変形の様子

とすることにより厚さ5~50 μm のフィルムが成形できる。

図9には、UHMWPEの各温度における伸長粘度挙動を示す。延伸挙動はネッキングタイプであるが、ひずみ硬化によりネッキングが安定に成長するのは137~148℃の温度範囲であり、149℃を超えるとネッキング成長することなく破断してしまう。実際に本インフレ成形機において高倍率延伸を安定的に行うためには、温度管理が特に重要であり、外乱を防ぐ防風筒を設置し、エアリングのエアの流れおよび雰囲気温度をコントロールしている。

3.3 UHMWPE インフレ成形機の成形性

これらのプロセス、原料および成形技術の開発により、 $\phi 60$ mm 押出機、 $\phi 105$ mm ダイスを用いて折り幅1500 mmのフィルムを50 kg/hにて成形することが可能となった。

また、回転部をもつスクリュダイスの各部品の加工精度および組み付け構造を工夫することにより、ダイスの組み付け精度(同軸度)を高め、さらに厚み調整機構を備えた市販のエアリングを装着することにより厚薄精度 $\pm 4\sim 7\%$ のフィルムが得られている。

原料面では当社の触媒-重合技術を活かし、UHMWPEの優れた特性を維持しながら安定したフィルムが成形ができるようにモレキュラーパラメータ、パウダーモルホロジーをコントロールした樹脂銘柄を開発することにより、薄膜性、高強度高弾性率、摺動性、耐摩耗性など顧客の要望に応じたフィルムの生産が可能となった。

4. UHMWPE インフレフィルムの構造と物性

4.1 UHMWPE インフレフィルムの機械物性

本インフレ成形機により得られるフィルムは、成形時に二軸延伸されるため、スカ이프フィルムよりはるかに優れた機械物性を示す(表2)。超高分子量の特性である耐摩耗性を維持しながら、フィルム強度が向上している。また、フィルム強度は、インフレ成形時の延伸倍率にともない向上する(表3)が、製膜できる限界の延伸倍率があるため、フィルム膜厚によってダイス形状、成形条件、原料分子量を調整している³⁾。

表2 UHMWPE インフレフィルムとの従来フィルムとの物性比較

項 目	UHMWPE インフレフィルム	UHMWPE スカイプフィルム	HDPE インフレフィルム
分子量 $M_v \times (1/10000)$	100	200	20
厚み (μm)	50	50	50
引張強度 (MPa)	150	80	40
テーパー摩耗量 (mm^3)	1.0	1.0	>3.0
流動性 (MFR)	測定不可	測定不可	0.07

表3 UHMWPE インフレフィルムの厚みと機械物性

フィルム厚 (μm)	引張弾性率		引張破断強度		引張伸び	
	MD	TD	MD	TD	MD	TD
	(GPa)	(GPa)	(MPa)	(MPa)	(%)	(%)
10	2.9	2.2	198	179	55	124
15	3.3	2.0	245	200	50	120
25	2.7	2.3	180	225	71	80
35	2.4	2.2	180	200	78	82
45	1.8	1.9	146	160	78	86

図10 インフレ成形過程におけるUHMWPEのDSCおよびX線解析結果

4.2 UHMWPE インフレフィルムの構造

図10には成形したUHMWPE インフレフィルム（ドラフト比30倍，膨比9倍，フィルム厚み15 μm ）の成形途中の各部より採取したサンプルのDSCおよび広角X線回折の結果を示す。フィルム延伸前のパイプ状成形物では136 $^{\circ}\text{C}$ のピークしか見られないが，インフレフィルムへと延伸されるに連れて150 $^{\circ}\text{C}$ のショルダーピークが観察される。この高温ピークはフィルムの延伸倍率が高くなるほど大きくなる。

また，X線解析の結果では，延伸前のパイプ状態ではMD方向に対して弱いa軸配向であるが，膨張延伸によりc軸配向を経て，最終的に二軸配向となることがわかる。

UHMWPE インフレフィルムのAFM写真では，縦横に広がる太い繊維状結晶と細いフィブリルからなる網目構造が観察される（図11）。先にDSCで見られた高温ピークは前者に対応するものであり，インフレフィルムの成形過程においてフィルム中の分子鎖が高度に配向することにより発現し，これがフィルムの高強度につながっていると考

図11 UHMWPE インフレフィルムのAFM写真

表4 UHMWPE インフレフィルムの特徴と代表的用途

		特 徴	代表的用途例
UHMWPE インフレ ション フィルム	フィルム	摺動性，耐摩耗性， 耐スクラッチ性 耐薬品性 高強度 低温特性，耐寒性	耐摩耗・摺動材 電池セパレーター ろ過フィルター 低温保存容器など
	延伸糸	高強度，強靱性 高弾性率 耐薬品性 摺動性，耐摩耗性 低比重	高強度フラットヤーン 高強度ロープ 高強度ネット コンクリート補強糸
	不織布	耐摩耗性，摺動性 易放射線グラフト性 耐薬品性	防弾・防刃・安全衣類 ケミカルフィルター

えている。

5. UHMWPE インフレフィルムおよび二次加工品の用途展開

表4には，UHMWPE インフレフィルムの特性と代表的用途例を示す。本インフレフィルムは従来のスカイプフィルムに比べ極めて生産性が高い上に，インフレ成形により発現した高強度，薄膜性により，新たな分野へ用途展開が可能である。例えば，本フィルム特有の融点差のあるフィブリルからなる網目構造を利用することにより多孔フィルムとすることができ（図12），リチウムイオンバッテリーセパレーターフィルム，精密フィルターとしての工業的展開が進んでいる⁴⁾。

インフレフィルム

多孔化フィルム

図 12 UHMWPE インフレフィルムおよび
多孔化フィルムの立体構造モデル

また、UHMWPE の性能を引き出すには二次延伸が有効である。例えば、フィルムをスリットし、10 倍以上に加熱延伸することにより、汎用ポリオレフィンの 3～5 倍の強度をもつ高強度フラットヤーンが得られる。

6. 結 言

本プロセスは当社に培われた UHMWPE インフレ成形技術を商業レベルまで高速化したものである。得られるフィルムは高分子量に由来する耐摩耗性、摺動性、低温特性とインフレ成形に由来する薄膜性、高強度を合わせ持つ新しい機能性フィルムであり、顧客と共同で用途開発を進めている。

また、本装置をインフレプロセスの点から見ると、プラグフローを積極的に利用し、これまでの分子量の制約を克服した装置とともいえる。今後、PTFE、フェノール樹脂、液晶樹脂のような難成形性樹脂への応用にも期待がもてると考えている。

参 考 文 献

- 1) 白木ら：特開平 4-357012
- 2) 白木ら：特開平 9-83156
- 3) 橋本，善光：成形加工シンポジア '99，289（1999）
- 4) 八木，橋本ら：特開平 10-306168

■ 文 献 抄 録 ①

Polymer

・ Vol.43 (2002), No.12

Matsuoka, S. and Cowman, M. K. : Equation of state for polymer solution (p.3447)

Clouteta, E., Olivero, C., Ades, D., Castex, M.-C. and Siove, A. : Synthesis and blue luminescence of a soluble newly designed carbazole main-chain polymer (p.3489)

Claesson, H., Malmstrom, E., Johansson, M. and Hult, A. : Synthesis and characterisation of star branched polyesters with dendritic cores and the effect of structural variations on zero shear rate viscosity (p.3511)

Barros-Timmons, A., Hodge, P., Ali-Adib, Z., McKeown, N. B. and West, D. : Studies on the release of polymeric Langmuir-Blodgett multilayers from the solid supports on which they were prepared (p.3519)

Barbucci, R., Magnani, A. and Leone, G. : The effects of spacer arms in cross-linked hyaluronan hydrogel on Fbg and HAS adsorption and conformation (p.3541)

Okamura, A., Hirai, T., Tanihara, M. and Yamaoka, T. : Synthesis and properties of novel biodegradable polyamides containing alpha-amino acids (p.3549)

Cacialli, F., Feast, W. J., Friend, R. H., De Jong, M., Lovenich, P. W. and Salaneck, W. R. : Synthesis and characterisation of poly (distyrylbenzene-block-hexa (ethylene oxide)) and its fluorinated analogue-Two new block copolymers and their application in electroluminescent devices (p.3555)

Yamauchi, K., Hasegawa, H., Hashimoto, T., Kohler, N. and Knoll, K. : Synthesis and morphological studies of polyisoprene-block-polystyrene-block-poly (vinyl methyl ether) triblock terpolymer (p.3563)

Ohkita, H., Ogi, T., Kinoshita, R., Ito, S. and Yamamoto, M. : Photoinduced electron transfer in nanostructures of ultrathin polyimide films containing porphyrin moieties (p.3571)