

ブロー成形用新規 PP 素材の開発

住友化学工業(株) 樹脂開発センター
城本 征治
永松 龍弘
鈴木 治之*
ポリプロピレン事業部
荻原 俊秀

Development of the New Polypropylene Suitable for Blow Molding

Sumitomo Chemical Co., Ltd.
Plastics Technical Center
Seiji SHIROMOTO
Tatsuhiko NAGAMATSU
Haruyuki SUZUKI
Polypropylene Division
Toshihide OGIHARA

The new polypropylene (PP) suitable for blow molding has been developed. The new PP gives good controllability of parison thickness because of its very small dependence of die swell on shear rate. Furthermore, the productivity of blow molding can be improved by reducing the molding cycle time, because the cooling rate of the new PP is high.

On the other hand, physical properties of the new PP has been also improved. Impact strength of the new PP is surprisingly higher than that of conventional PP and high density polyethylene for blow molding. Moreover, the new PP has advantages such as high flexibility and good transparency.

はじめに

プラスチック容器はガラス容器、金属容器と比較して軽量性に優れるため、広範に利用されている。プラスチック容器の成形方法は数多くあり、例えば、射出成形、ブロー成形、真空成形が挙げられる。ブロー成形は射出成形と比較して多くの利点を有している。例えば、細口容器・中空率が高い容器などの形状の自由度が高い、金型コストが安い等が挙げられる。また、真空成形と比較して製品の寸法精度が高い、生産性が高い、製造コストが低い等の利点を有する。

ブロー成形には、ポリエチレンテレフタレート (PET)、高密度ポリエチレン (HDPE)、低密度ポリエチレン (LDPE)、ポリプロピレン (PP)、ポリ塩化ビニル (PVC) の5種類の樹脂が主に用いられている。これら5種類の樹脂の1999年度における日本国内のブロー成形向け総使用量は約63万トンであった。内訳は、PETが36万トン、HDPEが17.5万トン、LDPEが

4.5万トン、PPが3.5万トン、そしてPVCが1.3万トンであった^{1,2)}。

近年の環境問題意識の高まりにより、PVCの使用量は減少傾向にある。また、容器包装リサイクル法の施行に伴い、容器の軽量化が積極的に推進されている。容器の軽量化方法として、低比重化と薄肉化の2つの方法がある。比重に関して各材料を比較すると、PETが1.3～1.4、HDPEが0.94～0.96、LDPEが0.92～0.93、PPが0.89～0.91であり、PPが最も低比重である。さらに、PPは耐熱性、耐薬品性、透明性等多くの利点を有するため、容器の軽量化に最適な材料であると考えられる。しかし、PPは低温での衝撃強度が十分ではなく、またブロー成形性にも劣るため、本用途にPPを拡大展開するためにはこれらの課題を克服しなければならない。

このような背景の下、樹脂開発部、ポリプロピレン部、千葉工場、石油化学品研究所、樹脂開発センターからなるプロジェクト体制でPP材料の開発に取り組んだ。その結果、優れたブロー成形性および製品物性を発現する、従来にない新規なブロー成形用PP“AS821”を開発したので、ここにその特徴を報告する。

* 現職：日本ポリスチレン(株)大阪研究所

ブロー成形性の向上

1. ブロー成形方法

ブロー成形方法を第1図に示す。ブロー成形方法は以下の4つの工程からなる。

工程①: 押出機による樹脂の溶融、パリソン形成工程

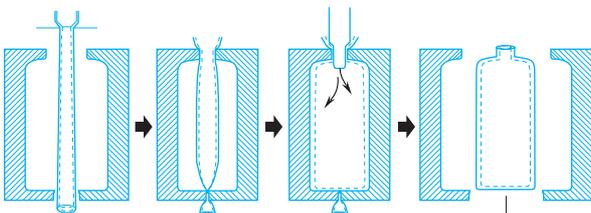
工程②: 金型によるパリソンの型締工程

工程③: パリソンのブローアップ、冷却工程

工程④: 製品の取出工程

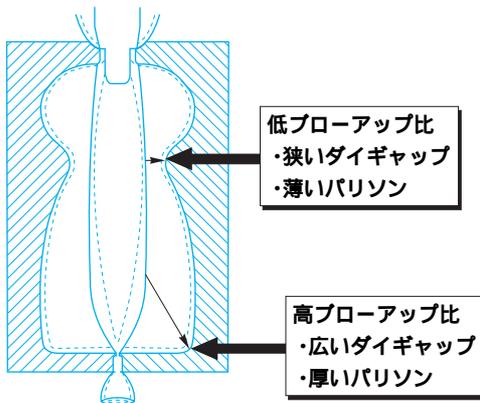
通常、パリソン押出工程ではドロダウンの防止のために、樹脂を押出すダイの間隙(ダイギャップ)を調整する。また、第2図に示すように、ボトルのブローアップ比に対応してパリソン厚さを調整することにより、偏肉の発生を防止している。

第1図 ダイレクトブロー成形工程



1. パリソン形成 2. 型締 3. ブローアップ・冷却 4. 製品取出

第2図 ダイレクトブロー成形におけるパリソン厚さコントロール



2. 流動性の制御によるブロー成形性の向上

新規に開発したPP系ブロー用グレード“AS821”は、非常に特異的な流動挙動を示す。

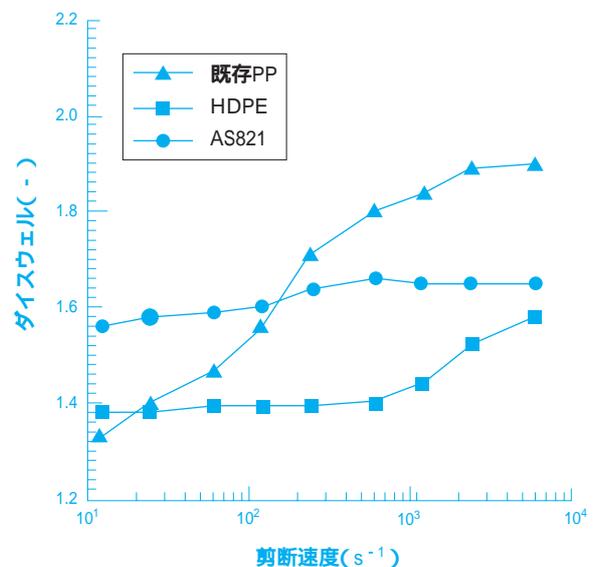
第3図に新規開発材料“AS821”、ブロー成形用として市販されている既存PPおよびHDPEの210における剪断速度とダイスウェルの関係を示した。実験にはPPおよびHDPEの代表的なブロー成形用市販グレードを用いた。流動性の指標となるメルトフローレート(MFR)は、“AS821”が1.3g/10min、既存PPが1.2g/10min、そしてHDPEが0.4g/10minであっ

た。ここで、ダイスウェルとは押出された溶融樹脂の厚さと樹脂を押出すダイの間隙との厚さの比であり、押出により樹脂が膨張変形する割合を表す。また、剪断速度とは流動により変形する速度を表し、押出量が多い場合やダイギャップが狭い場合は剪断速度が高くなる。

既存PPは、ダイスウェルが剪断速度に対して大きく変化した。一方、HDPEは、既存PPと比較してブロー成形性が良好であると市場で評価されている。これは、HDPEのドロダウン(パリソンの自重による垂れ下がり量)が小さいことのみならず、第3図に示したようにダイスウェルの剪断速度依存性が比較的小さく、ほぼ一定の値を示すという溶融特性に起因していると考えられる。

一方、“AS821”は、ダイスウェルの剪断速度依存性が非常に小さく、ダイスウェルが剪断速度によらずほぼ一定の値を示した。この特異的な流動性に起因して、AS821がブロー成形用途での易成形加工性を発現することを確認した。次に材料“AS821”のブロー成形性を示す。

第3図 ダイスウェルの剪断速度依存性、210

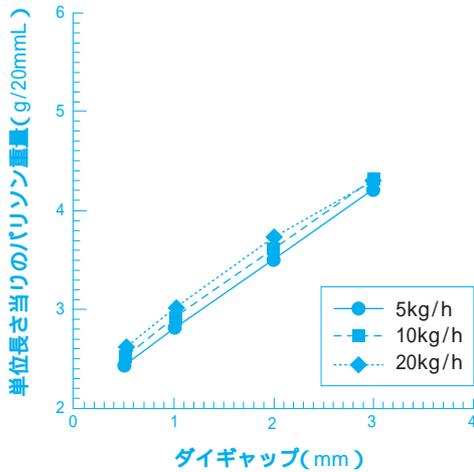


3. 開発材料の位置付け

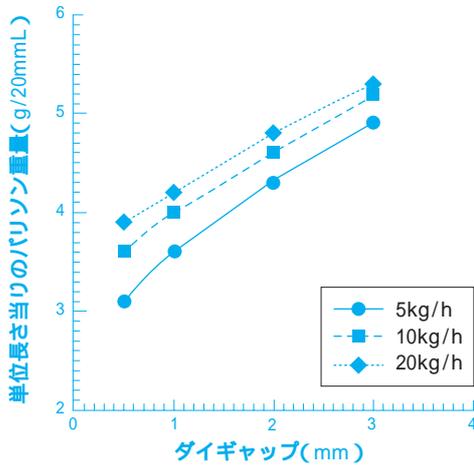
ブロー成形性を定量的に評価するために、ピンチオフ金型を用いてパリソン押出特性を測定した。スクリュ直径が50mmのブロー成形機を用いて、樹脂温度が210、押出量が5~20kg/h、ダイギャップが1~3mmの条件でパリソンを成形後、ピンチオフ金型によりパリソンを等間隔に分割してサンプリングした。第4-1, 2, 3図にダイギャップと単位長さ当たりのパリソン重量の関係を示す。

第4図 ダイギャップと単位長さ当りのパリソン重量の関係

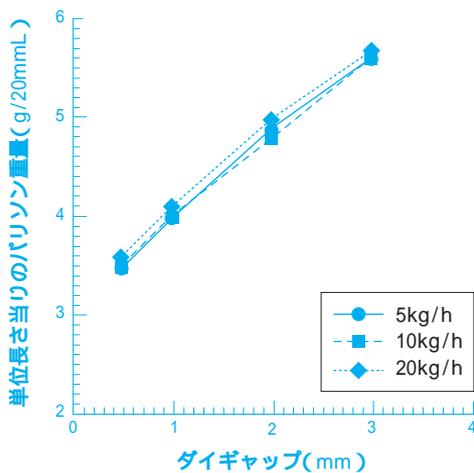
1. HDPE



2. 既存PP



3. AS821



いずれの材料もダイギャップの増加に比例して単位長さ当りのパリソン重量が増加する傾向を示した。各材料を比較すると、HDPEはダイギャップの変化に対してパリソン重量がリニアに変化した。一方、既存PPはダイギャップの変化に対するパリソン重量変化が、リニアな関係を示さなかった。このため、パリソン重量の制御が難しい材料である。“AS821”は

ダイギャップに対してパリソン重量がリニアに応答した。このため、“AS821”は扱いやすい「易成形性材料」であるといえる。こうした特徴から、“AS821”は市場でもブロー成形性が良好であると評価されている。

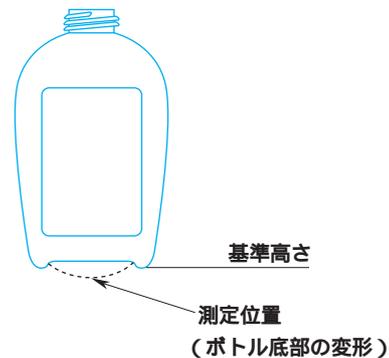
4. 生産性の向上

ブローボトルの生産性向上のためには、押出量の増加と成形サイクルの短縮が必要である。

最初に押出量の増加について考える。第4図に示したように、既存PPは同一ダイギャップであっても押出量の増加によりパリソン重量も増加する。このため、ダイギャップを再調整する必要があり、生産性の向上が難しい材料である。一方、HDPEおよび“AS821”は、同一ダイギャップ条件で押出量を増加しても、パリソン重量変化が非常に小さいため、ダイギャップの再調整が不要であり、生産性の向上に適した材料である。

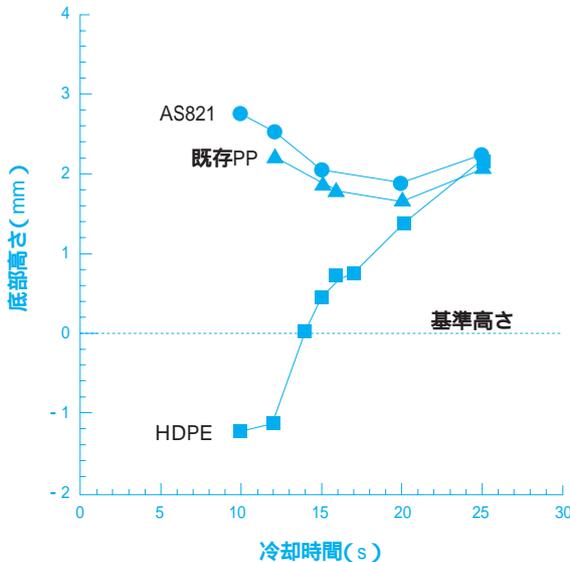
次に成形サイクルの短縮について考える。成形サイクルの短縮には、成形サイクルの大部分を占める冷却時間の短縮が有効である。一般にブローボトルは底部が最も肉厚であり冷却され難く、冷却時間が短過ぎると、樹脂が熔融状態でボトルが取り出されることになる。ボトル底部の冷却が十分でないと、第5図に示すようにボトル取出後に底部内面が冷却、収縮して、底部が外側へ膨張変形し自立できなくなる。特にHDPEは収縮率が高いため、冷却時間短縮によるブローボトル底部の変形が大きい。

第5図 冷却不足によるボトル底部の変形



ブロー成形サイクル短縮の限界を比較するために、以下の方法によりブローボトルを成形した。スクリュー直径が50mmのブロー成形機を用いて、樹脂温度が210、押出量が20kg/h、ブロー圧力が0.6MPa、金型温度が15の条件でブローボトルを成形した。ボトルは内容量が750ml、断面が扁平形状、底部が上底形状であり、重量は44gとした。第6図に冷却時間とボトル底部の変形量の関係を示す。

第6図 冷却時間とボトル底部高さの関係



冷却時間が14秒以下になると、HDPEのボトルは自立できなくなった。一方、PPはHDPEとは逆の傾向を示し、ボトルが自立できなくなることはなかった。ボトル底部に溶融部分が発生する時間で冷却時間の下限を判断すると、“AS821”は10秒、既存PPグレードは12秒であった。これは“AS821”の方が結晶化温度が高いためと考えられる。

以上より、“AS821”は既存PP、HDPEのブローグレードと比較して、押出量の増加および成形サイクル短縮の観点から、生産性に優れた材料であると考えられる。

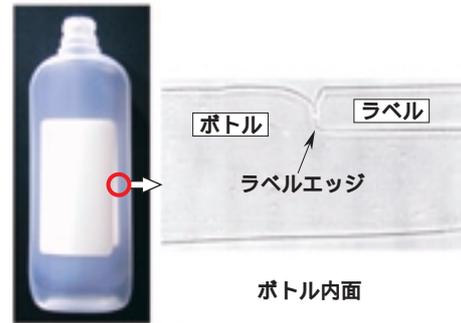
物性の向上

1. 要求性能

容器包装リサイクル法の施行に伴い、容器の軽量化が可能な材料が強く求められている。さらに容器の修飾方法の変化により、衝撃強度の高い材料が強く求められている。

多くのブローボトルは、グラビア印刷、シュリンクラベル、接着ラベル、多層化等により表面修飾される。これらの修飾方法は技術が難しく、また、工程が複雑でコストがかかる。近年、この問題を解決する方法として、インモールドラベル(IML)が開発された³⁾。IMLボトルはブローアップ前の金型内にIMLを真空吸引してセットした後にブロー成形して製造される。このようにIMLボトルはブロー成形工程内に表面修飾工程を含むため、工程数が少ないという利点を有する。また、第7図に示すようにIMLボトルはボトル表面とラベルに段差がなく外観の優れたボトルである。しかし、IMLボトルは、第8図に示すよう

第7図 インモールドラベルボトルと断面観察写真



第8図 落下により破壊したインモールドラベルボトル



にラベルエッジ部がL字型となり、ボトルを落下した場合、この部分がノッチとして機能するためにボトルの衝撃強度が低下する。

2. モルフォロジー制御による物性の向上

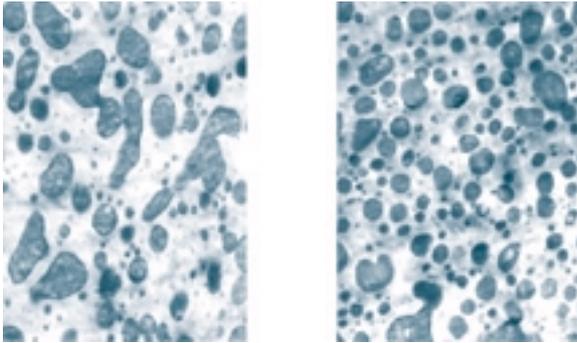
“AS821”は当社独自の相溶化技術によりモルフォロジーを改良した材料である⁴⁾。このため、従来のブロー成形材料と比較して衝撃強度が飛躍的に向上し、また、HDPEやPPブロックコポリマーと比較して良好な透明性を有する。

樹脂のモルフォロジーを以下の方法により観察した。樹脂を熱プレス成形により厚さ1mmのシートに成形した。このシートを用いてマイクロームにて厚さ80~90nmの切片を作成した。この切片を温度が60の条件でRuO₄の1wt%水溶液の蒸気により2時間染色した。染色された切片を透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて加速電圧が200kVの条件で観察を行った。

第9図にエチレン系樹脂をブレンドして衝撃強度を改良したブレンドPPおよび“AS821”のTEM観察によるモルフォロジーを示す。通常、PPは低温での衝撃強度を改良するために、エラストマーやエチレン系樹脂をブレンドすることが多いが、その結果、透明性が悪化する。非相溶系樹脂の場合、分散粒子の壁間距離が小さい方が衝撃強度が高くなることが知られている⁵⁾。また、分散粒子の直径が小さい方が透明性

が良好となる。“AS821”はモルフォロジー制御により、分散粒子の壁間距離および粒径が小さいため、衝撃強度と透明性のバランスに優れる。

第9図 ブレンドPPとAS821のモルフォロジー、2500倍



1. ブレンドPP

2. AS821

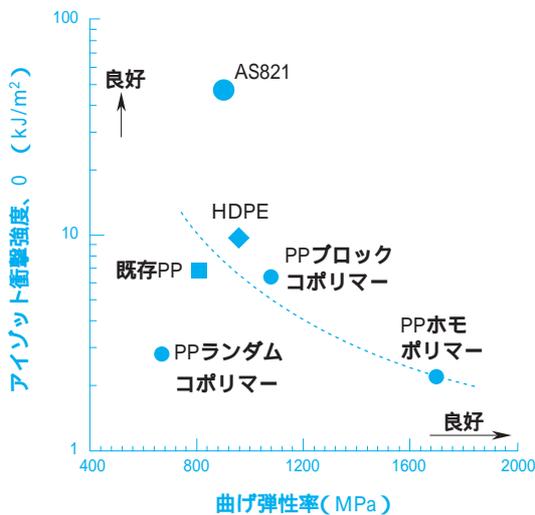
3. 開発材料の位置付け

開発材料“AS821”の位置付けを明確にするために汎用PP3種類と代表的なPPおよびHDPEのブローグレードを用いた。第1表に実験に用いた樹脂のMFRと密度を示す。また、第10図に“AS821”を含

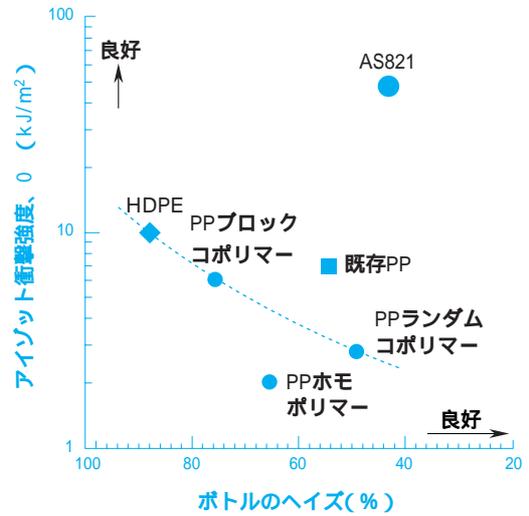
第1表 樹脂のMFRおよび密度

樹脂	MFR (g/10min)	密度 (kg/m ³)
AS821	1.2	900
PPホモポリマー	1.0	900
PPランダムコポリマー	1.3	900
PPブロックコポリマー	0.8	900
既存PPブローグレード	1.2	900
HDPEブローグレード	0.4	950

第10図 曲げ弾性率とアイゾット衝撃強度の関係



第11図 ボトルの透明性とアイゾット衝撃強度の関係



め、実験に用いた樹脂の剛性(曲げ弾性率)と低温での衝撃強度(0におけるアイゾット衝撃強度)の関係を示す。また、第11図にブローボトルの透明性(ヘイズ)と0におけるアイゾット衝撃強度の関係を示す。

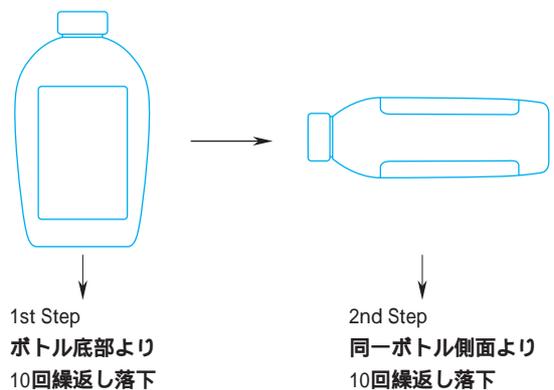
PPホモポリマーは剛性が高く衝撃強度が低い。PPランダムコポリマーは透明性が高いが剛性、衝撃強度が低い。PPブロックコポリマーは透明性が低い、これらPPの中では衝撃強度が最も高い。これに対し既存のPPの代表的なブローグレードはPPブロックコポリマーと同程度の衝撃強度を示すが、剛性が低い。HDPEの代表的なブローグレードは、PPブロックコポリマー、既存のPPブローグレードより高い衝撃強度を示すが、透明性に劣る。これらのブロー成形材料の中で“AS821”は際立って衝撃強度と透明性のバランスに優れている。

4. ブロー容器の物性向上、軽量化の可能性

(1) ブローボトルの落下強度の向上

ブローボトルの落下テスト方法を第12図に示す。最

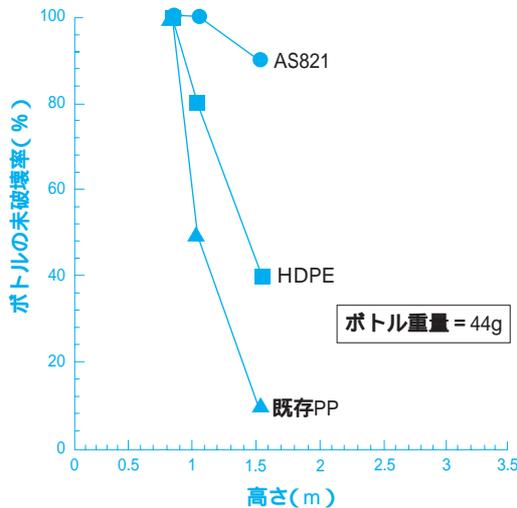
第12図 ボトルの落下テスト方法



初にボトルに純水を750g充填し、パッキン付きキャップにより密封した。次にボトルを温度が50℃の恒温槽に24時間以上静置し、状態調整を行った。落下テストは、最初にボトル底面を下向きにして10回繰返し落下を行い、連続してボトルの同一側面を下向きにして10回繰返し落下を行った。テスト高さは1.0、1.5、2.0、2.4mで行った。

重量が44gのIMLボトルの落下テスト結果を第13図に示す。高さ1.5mでの落下テストにおいて、“AS821”の未破壊率は90%であり、既存PPブローグレードの10%、HDPEの40%と比較して極めて高い落下強度を示した。

第13図 インモールドラベルボトルの落下テストの結果

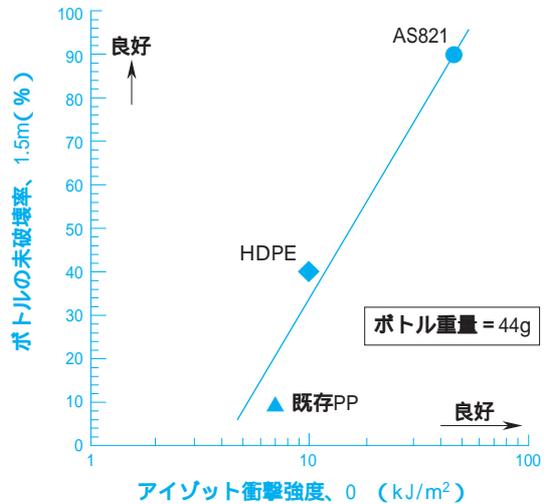


どの樹脂も第8図に示すように、ラベルエッジに沿ってクラックが発生したが、“AS821”のクラック長さは他の樹脂と比較して半分以下であった。また、既存PPブローグレードのボトルの約半分は、ラベルエッジから発生したクラックがボトル底部まで到達しガラス状に破壊した。

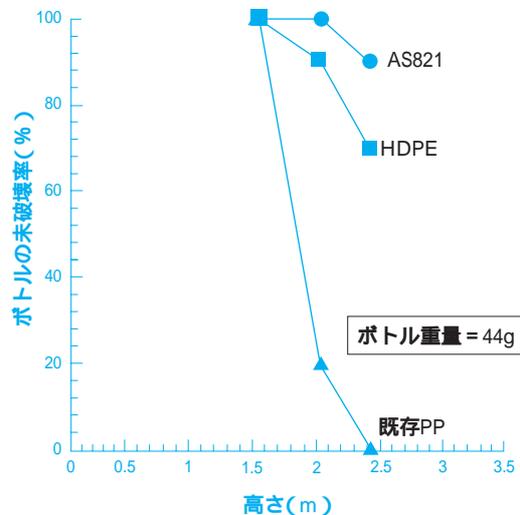
第14図に0におけるアイゾット衝撃強度とボトルの未破壊率の関係を示す。これより両者の間には強い相関関係があることが分かり、IMLボトルの破壊機構がノッチ付きアイゾット衝撃試験と同様のメカニズムで発生すると考えられ、IMLボトルのラベルエッジ部におけるL字構造がノッチとして作用したと考えられる。第15図にラベルを貼っていないボトルの落下テスト結果も示す。いずれの樹脂においてもノッチを有しないため落下強度は大幅に向上し、とりわけIMLボトルと同様に“AS821”は高いボトル落下強度を示した。

以上より、“AS821”は非常に高い落下強度を有しており、IMLボトルに適した材料である。

第14図 アイゾット衝撃強度と高さ1.5mでの未破壊率との関係



第15図 未ラベルボトルの落下テスト結果



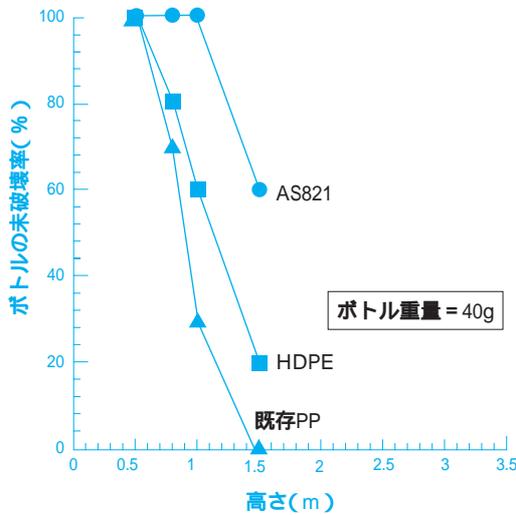
(2) 軽量化したブローボトルの落下強度

容器包装リサイクル法に対応した軽量化の可能性を検討した。第16図にボトル重量を44gから40gへ10%だけ軽量化したIMLボトルの落下テスト結果を示す。高さ1.5mでの落下テストにて、“AS821”の未破壊率は60%であり、既存PPグレードの0%、HDPEの20%と比較して高い落下強度を示した。また、軽量化による落下強度の低下の割合も“AS821”が最も小さかった。

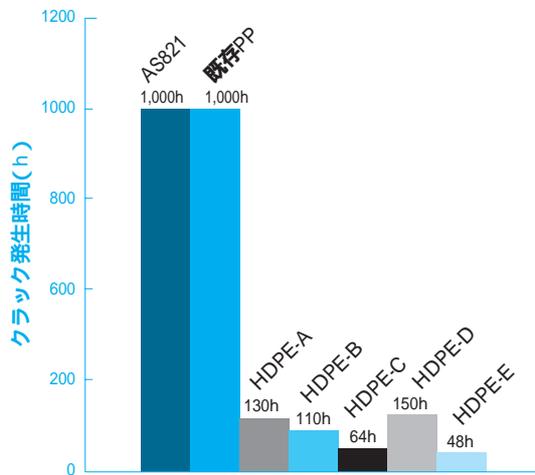
(3) 環境応力亀裂抵抗(ESCR)

樹脂の環境応力亀裂抵抗(ESCR)を下記の手順に従って測定した。熱プレス成形した長さ38mm、幅13mm、厚さ3mmのテストピースに、長さ19.1mm、深さ0.5mmのノッチを付けた。次にノッチの長さ方向に対し平行に折り曲げ、イゲパール(CO-630)の10vol%水溶液に温度が50℃の条件で浸漬した。

第16図 軽量化したインモールドラベルボトルの落下テスト結果



第17図 ESCR測定結果



第17図にESCR測定結果を示す。比較のために代表的なHDPEのブローグレードを数種類用いた。HDPE-Aがブロー成形性、ボトルの落下強度の評価に用いたHDPEであり、これを含む全てのHDPEのクラック発生までの時間は150時間以下であった。一方、“AS821”、既存のPPブローグレードのクラック発生時間は1,000時間以上であった。

以上より、“AS821”は、ブロー容器の落下強度に優れ、容器の軽量化を行っても落下強度の低下は小さい。また、ESCRも良好であるため、他の材料より容器包装リサイクル法に適した材料である。

おわりに

当社の開発した新規なブロー成形用PP“AS821”は、ダイスウェルの剪断速度依存性が小さいため、良好なブロー成形性を有する。また、冷却速度が速いため成形サイクルの短縮による生産性の向上も可能である。さらに、“AS821”は高い衝撃強度、良好な透明性、低比重、良好なESCR等多くの利点を有し、容器包装リサイクル法に対応した材料である。

引用文献

- 1) Plastics age, 45(12), 82 (1999)
- 2) Plastics, 5(6), 18(2000)
- 3) T. Tanahashi, SEIKEIKAKOU, 8(3), 162(1996)
- 4) S. Shiromoto, H. Suzuki, T. Nagamatsu, T. Ogihara, and S. Hosoda, POLYPROPYLENE 2000, 9th Annual World Congress
- 5) S. Wu, Polymer, 26(11), 1855(1985)

PROFILE



城本 征治
Seiji SHIROMOTO
住友化学工業株式会社
樹脂開発センター -
主任研究員



鈴木 治之
Haruyuki SUZUKI
日本ポリスチレン株式会社
大阪研究所
研究員



永松 龍弘
Tatsuhiro NAGAMATSU
住友化学工業株式会社
樹脂開発センター -
主席研究員



荻原 俊秀
Toshihide OGIHARA
住友化学工業株式会社
ポリプロピレン事業部, ポリプロピレン部
主任部員