

ポリプロピレン樹脂押し出しラミネート鋼板の 品質特性に及ぼす樹脂結晶化度の影響

和氣 亮介*・高野 浩次郎*²・吉原 良一*

Effects of Crystallinity on Formability and Corrosion Resistance of the Polypropylene Laminated Steel Sheets by Melt-extrusion Method

Ryousuke WAKE, Koujiro TAKANO and Ryoichi YOSHIHARA

Synopsis : The effects of crystallinity on the formability and corrosion resistance of the polypropylene (PP) laminated steel sheets by melt-extrusion method were researched.

The crystallinity of the PP layer varies with the cooling condition. The crystallinity of the rapid cooling sample A (cooling rate was 100°C/s) was about 28%, while the slow cooling sample B (cooling rate was 2°C/s) was about 60%.

The laminated layer of the sample B became white appearance from impact shock and microcracks were observed. On the other hand, both the whitening and the microcracks were not observed on the sample A. After the corrosion resistance test with a surfactant solution, the high crystallinity sample B showed inferior corrosion resistance to the low crystallinity sample A. In addition, the mechanical properties of the PP layer remarkably changed with the crystallinity.

It was necessary to cool the PP laminated steel sheet quickly with a cooling rate of not less than 20°C/s at least in the range from 100°C to 50°C in order to restrict the crystallization of the laminated PP resin.

Key words : corrosion resistance ; formability ; crystallinity ; melt-extrusion ; polypropylene ; lamination.

1. 緒言

最近、地球環境問題等から、有機溶剤を用いる塗装が敬遠され、製缶業界では、水溶性樹脂塗料への転換、あるいは樹脂ラミネート化を進めている。また、缶飲料嗜好品の増加および瓶容器から缶容器への転換により缶材料の需要は増加しているが、塗装作業環境の厳しさから人手の確保が困難になりつつある。このような背景の下、鋼板にポリエチレンテレフタレート (PET) あるいはポリプロピレン (PP) フィルムを積層して、製缶後の塗装工程を省略する試みがなされ、一部商品化されている^{1)~3)}。PPは、PETに比べ酸性からアルカリ性域の広範囲で優れた耐食性を有しており、PPを缶内面にコーティングすれば、工業薬品用の18ℓ缶用途に適していると考えられる。これらの用途は、従来、18ℓ缶の中にポリエチレン袋を内装したいわゆるアトロン缶が適用されている。

ところで、ラミネート鋼板の製造方法には、予め成形されたフィルムを鋼板と熱接着する、いわゆる熱ラミネート法、溶融した樹脂をフィルム成形と同時に鋼板と接着する、いわゆるTダイラミネート法があり、現在、市販されているラミネート缶では、主に熱ラミネート法が適用されている。

Tダイラミネート法は、紙パック分野でのラミネートに適用されているが⁴⁾、金属板へのTダイラミネートの例は、アルミ箔へのポリオレフィンのラミネートが報告されている程度である⁵⁾。

そこで、今回、アトロン缶代替素材を狙いとしたPPラミネート鋼板を、Tダイラミネート法により製造し、ラミネート鋼板の品質特性について検討を行ったので報告する。

Fig. 1には、今回検討したラミネート鋼板の構成図を示す。18ℓ缶に製缶した際に、缶の内面となる鋼板側には、接着

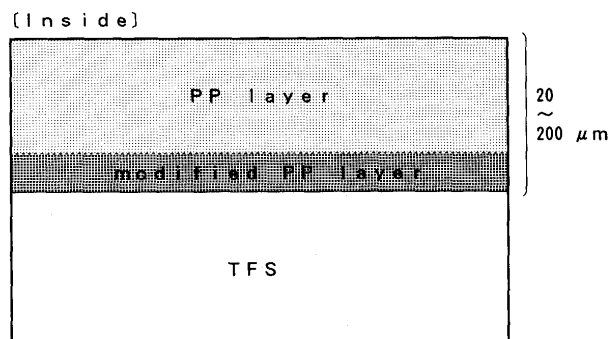


Fig. 1. Coating composition of the polypropylene laminated steel sheet.

平成7年3月8日受付 平成7年6月19日受理 (Received on Mar. 8, 1995; Accepted on June 19, 1995)

* 新日本製鐵(株)広畑技術研究部 (Hirohata R & D Lab., Nippon Steel Corp., 1 Fuji-cho Hirohata-ku Himeji 671-11)

* 2 新日本製鐵(株)技術開発本部 (Technical Development Bureau, Nippon Steel Corp.)

層である変性PP層を介してPP層が積層された構成となっている。

2. 実験方法

2.1 供試材

Fig. 2 に、供試材の製造プロセスを示す。板厚0.32mmの低炭素アルミキルド鋼板に、80mg/m²の薄クロムめっきした鋼板を130°Cに予熱し、樹脂溶融押し出し装置(Tダイ)より、押し出された、PP(メルトフローレート=7g/10min., エチレン含量=4%のランダム共重合PP)と変性PP(メルトフローレート=7g/10min., 無水マレイン酸変性)の2層溶融フィルムを、直接ラミネートした。このときの樹脂厚みは接着層である変性PP層を20μm, PP層を80μmで全厚み100μmの構成とした。

Fig. 3 に、PPラミネート鋼板製造における鋼板のヒートパターンを示す。押し出しラミネート直後の樹脂は鋼板上でも溶融状態であるが、樹脂結晶化度の品質特性に及ぼす影響を調査するため、その後冷却工程において、冷却速度の変更、冷却開始温度の変更、冷却終了温度の変更を行って、冷却条件の異なったPPラミネート鋼板を得た。冷却速度は大気中での自然放冷(冷却速度約2°C/sec), 強制空冷(約10°C/sec), 気水スプレー冷却(約20~50°C/sec)及び水スプレー冷却(約100°C/sec)によって変化させた。

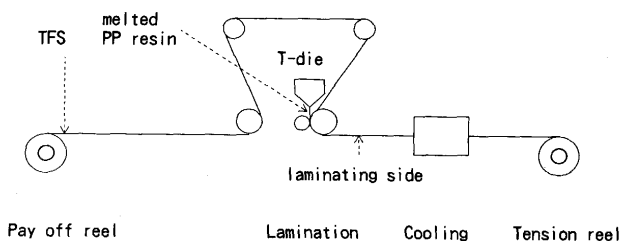


Fig. 2. Producing process for the polypropylene laminated steel sheet.

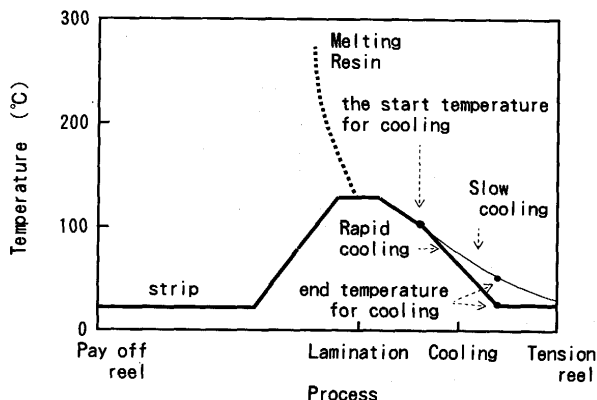


Fig. 3. Heating patterns of the strip and resins during laminating process.

2.2 評価方法

(1) 結晶化度の測定

ラミネート鋼板のX線回折(理学電機(株)製)を行うことにより、回折角 $2\theta=10^\circ\sim 30^\circ$ の回折ピークから下記式により、結晶化度を算出した。

$$\text{結晶化度} = [I_c / (I_c + I_a) \times 100]$$

I_a : 非晶質成分の面積

I_c : 結晶質成分の面積

なお、 I_a の非晶質成分の面積については、回折角で 16.5° の位置において結晶性ピーク間の谷の部分の値を最大値として、 11° から 26° までの範囲を結んだなだらかな曲線と 10° から 31° までのベースラインで囲まれた面積とした。また、 I_c については I_a のなだらかな曲線よりも高い強度を示す結晶性ピークの面積の総和とした(Fig. 4 参照)。

(2) 加工性の評価

1/2 インチ半球, 荷重500g, 落下高さ30cmによるデュポン衝撃加工および5mmのエリクセン押し出し加工をラミネート面が凸になるように行い、ラミネート面の変化を観察した。

また、PPラミネート被膜の密着性についても90°引き剥がし法による引き剥がし強度を測定し、加工による密着性の変化を確認した。

(3) 耐食性の評価

耐食性については、18ℓアトロン缶の内容物として腐食性の強い薬品である界面活性剤(アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ, 有効濃度25%)を用いて評価を行った。具体的には、(2)で加工性を評価したサンプルを温度 40°C の界面活性剤に1ヵ月浸漬したのち、加工部の状態を表面観察した。

(4) 交流インピーダンス測定

デュポン衝撃加工後のサンプルを $\phi 15\text{mm}$ に打ち抜き、交流インピーダンス測定装置(北斗電工(株)製)を用いて、5% NaCl溶液中、周波数 $0.01\sim 100000\text{Hz}$ における、定電位インピーダンスを測定した。また、デュポン衝撃加工後に耐食性経時したサンプルについても、同様にインピーダンス測定を行った。

(5) 樹脂物性の測定

PPラミネート鋼板を酸性液(HCl=15%溶液)でエッチング処理し、フィルムを採取した後、応力-歪特性(ASTM-D638), 曲げ弾性率(ASTM-D790), フィルムインパクト強度(東洋精機インパクトテスター)を測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 結晶化度測定結果

Fig. 4 に、Tダイラミネート後の冷却工程において、冷却速度約 2°C/s (大気放冷)で冷却した場合と、ラミネート直後

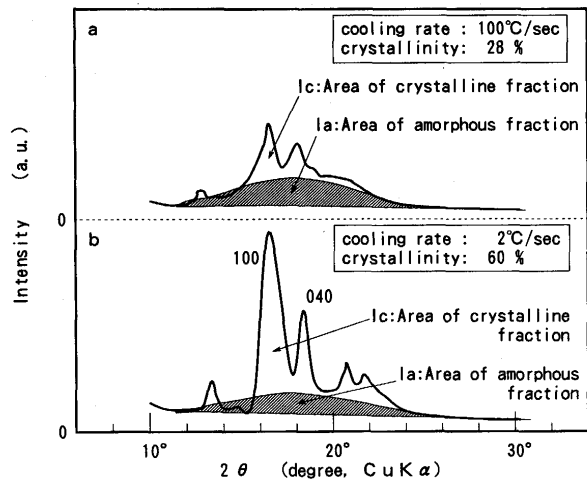


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the polypropylene layer.

に約100°C/s(水スプレー冷却)で冷却した場合のPPラミネート鋼板のX線回折チャートを示す。徐冷をしたラミネート鋼板では、10°~30°の間にピークが観察され、急冷をしたものに比べて(100)と(040)の回折強度が高くなっており、結晶化の進んでいることが分かる。このときの結晶化度は急冷材で、約28%、徐冷材で約60%であった。なお、この時に接着層である変成PP単層についても同様に冷却速度を変化させて、X線回折による結晶化度を確認した結果、急冷材で約28%、徐冷材で約60%と同じ結晶化度を示した。

Fig. 5は急冷材と徐冷材の樹脂層断面写真を示す。急冷材に比べ徐冷材では、大きな球晶が形成されていることが分かった。ポリプロピレンは結晶性の熱可塑性高分子であり、溶融した高分子の急冷により、スメチカ構造と言われる結

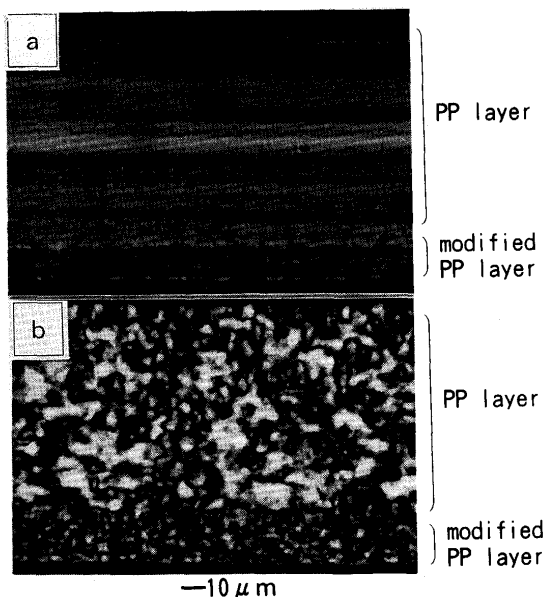


Fig. 5. Optical micrograph of the polypropylene laminated layer. (cross section)
a) The cooling rate was 100°C/sec
b) The cooling rate was 2°C/sec

晶系をとることが知られており⁶⁾、Fig. 4のX線回折の結果が示すように、急冷材の回折ピークが(100)と(040)の2つから成っていることから、スメチカ構造であると推定される。

3・2 加工性の評価

次に、徐冷材と急冷材との加工性の差について、衝撃加工(デュポン衝撃加工)および絞り加工(エリクセン押し出し加工)により検討した。その結果、徐冷材では衝撃加工により、凸部に樹脂層の白色化現象が観察されたが、急冷材では樹脂層の白色化は認められなかった。これら凸部表面の電子顕微鏡(SEM)観察結果をFig. 6に示す。徐冷材で見られた白色化は、樹脂内に生じたマイクロクラックの部分で、光が散乱するため生じる現象と考えられ、実際に、徐冷材の凸部加工部で表面にマイクロクラックが観察された。しかし、急冷材では、マイクロクラックが観察されなかった。また、エリクセン加工において、凸部の樹脂層の白色化は、デュポン衝撃部ほど顕著ではなかったが、SEM観察では、デュポン衝撃部と同様に徐冷材でマイクロクラックが認められた。これは、Fig. 4に示したように、徐冷材では樹脂結晶化度が高く、球晶も大きいため、加工により結晶部でズリ変形が生じてマイクロクラックに至ったものと考えられる。

このように、急冷したPPラミネート鋼板は、プレス等の加工を行ってもマイクロクラックが発生せず、良好な加工性が得られるのに対し、結晶化度の高いPPラミネート鋼板は、プレス加工によるマイクロクラックの発生や外観不良等の問題のあることが明らかとなった。

また、ラミネート皮膜の密着性を加工前後で比較した結果、加工の有無にかかわらず、ラミネート皮膜の引き剥がし強度は急冷材で190~200g/mm、徐冷材で250~280g/mmと一定であり、加工による密着性の低下は確認されなかつ

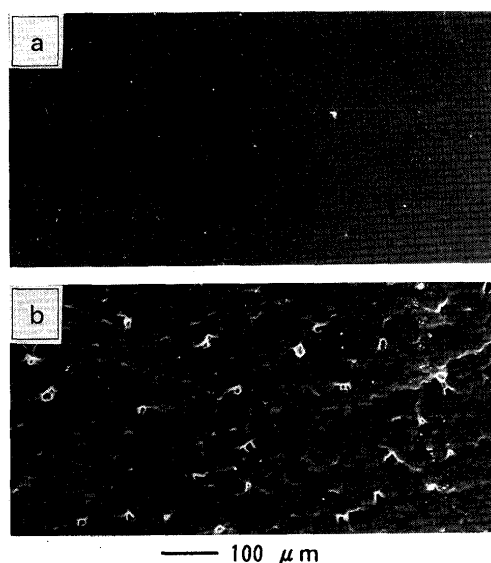


Fig. 6. Comparison of the surface appearance after the impact test. (SEM image)
a) The cooling rate was 100°C/sec
b) The cooling rate was 2°C/sec

たが、むしろ、徐冷材の方が高温に保持されている時間が長くなるため、密着性はやや向上する結果となっている。

3・3 耐食性の評価

前述したように、徐冷材と急冷材とでは加工性に差があり、徐冷材では、加工部にマイクロクラックを生じることが明らかとなった。そこで、この差が耐食性に与える影響について検討するため、界面活性剤による浸漬テストを行った。その結果を、Fig. 7に示す。耐食性経時後の急冷材のラミネート樹脂面には、何の変化も見られなかったが、徐冷材では、デュポン衝撃加工部に錆が観察され、鋼板の腐食を生じていることが分かった。

これは、徐冷材では加工部にマイクロクラックを生じており、また、加工によるストレスが加えられているため界面活性剤の浸透とストレスによってマイクロクラックが徐々に拡大して行き、鋼板を腐食させたものと考えられる。また、樹脂皮膜の密着性については、3・2で述べたように徐冷材の方が高くなっており、この腐食現象に関しては樹脂の密着性との相関は見られなかった。

一般に、18ℓ缶等の内容物には、界面活性剤を添加している場合が多く、ポリエチレンを用いたプラスチック容器などでは界面活性剤による耐ストレスクラック性が問題となる場合がある⁷⁾。徐冷材は、樹脂が結晶化してリジットになっているため、耐ストレスクラック性も低下し、前述のような鋼板腐食を加速したのと考えられる。

このように、結晶化度の高い徐冷材では、急冷材に比較し、加工後の外観および耐食性に劣ることが明らかであり、加工性、耐食性に優れたPPラミネート鋼板を得るためには、ラミネート後の樹脂急冷が必要である。

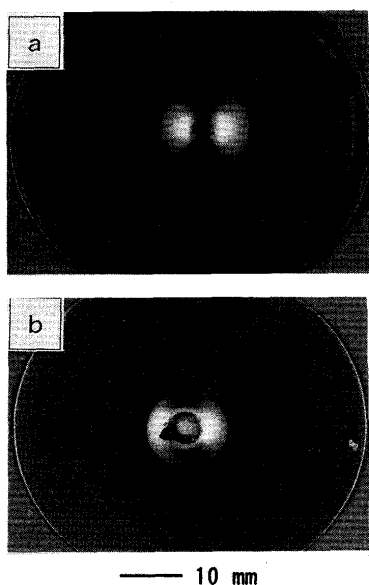


Fig. 7. Comparison of the surface appearance after the corrosion resistance test. (in the 25% surfactant solution, at 40°C, 1 month)
 a) The cooling rate was 100°C/sec
 b) The cooling rate was 2°C/sec

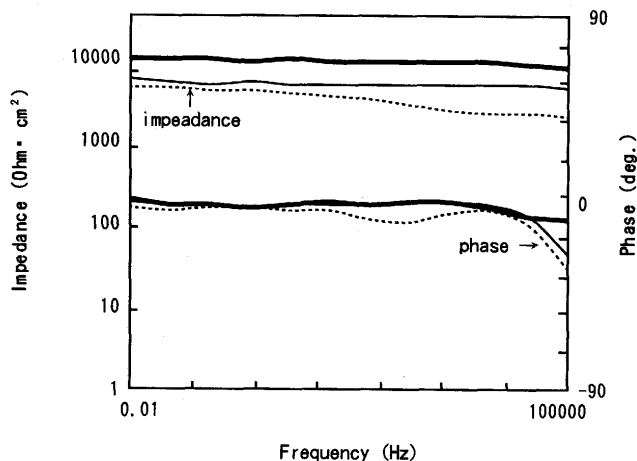


Fig. 8. Bode plot for the polypropylene laminated steel sheet in 5% NaCl.
 —: cooling rate was 100°C/sec
 - - -: cooling rate was 2°C/sec
 ····: after corrosion test (cooling rate was 2°C/sec)

3・4 交流インピーダンス測定

急冷した場合と徐冷した場合において、デュポン衝撃後の耐食性に差が生じるのは前述の通りであるが、皮膜健全性に対する、電気化学的評価手段として、デュポン衝撃部のインピーダンス測定を試みた。その結果を、Fig. 8に示す。実線で示した耐食性経時前の急冷材と徐冷材とのインピーダンス値には、差が見られ、徐冷材の方のインピーダンス値が、急冷材に比べやや小さくなっていることが分かる。また、破線で示すように、徐冷材で耐食性を評価した後の樹脂皮膜のインピーダンス値はさらに低下することが分かる。

3・5 冷却条件の影響

これまで、加工性、耐食性に優れたPPラミネート鋼板を得るためには、樹脂熔融状態からの急冷が必要であることを述べたが、結晶化を抑制するための冷却条件について検討した。冷却の条件としては、冷却開始温度、冷却終了温度および冷却速度があり、それぞれの条件とPP樹脂の結晶化度との関係を調査した。

(1) 最適冷却開始温度の検討

Fig. 9には、Tダイラミネート後のPP樹脂冷却開始温度と樹脂結晶化度の関係を示す。PP樹脂のTダイラミネートでは、鋼板は130°C程度に予熱されており、その鋼板上に260°Cで溶融したPP樹脂がラミネートされるが、鋼板の熱容量が大きくラミネート直後の樹脂および鋼板温度は130°C程度となる。その後冷却工程に入るまでの間は、大気下での放冷状態となり、2°C/s程度で樹脂温度および板温が低下していく。この過程において、樹脂の結晶化を抑制するための、必要な急冷開始温度を確認した。その結果、Fig. 9に示すように、110°Cまで樹脂温度および板温が低下してから急冷を行った場合には、樹脂結晶化度が約30%となる。しかし、急冷を開始する際の樹脂温度および板温が、100°Cまで

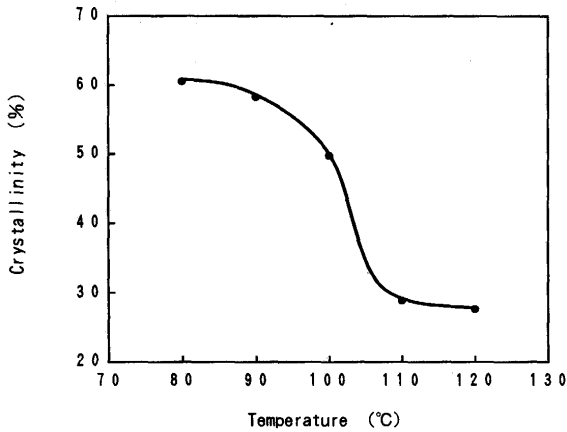


Fig. 9. Effect of the start temperature on the crystallinity of the polypropylene layer. (cooling rate;100°C/sec, end temperature after cooling;30°C)

低下した場合の樹脂結晶化度は、約50%、90°Cまで低下した場合には約60%となり、樹脂結晶化度を30%程度に抑制するためには、樹脂温度および板温が、少なくとも110°Cに低下する前に急冷を行う必要がある。

(2)最適冷却終了温度の検討

Fig.10には、冷却終了温度と樹脂結晶化度の関係を示す。樹脂温度および板温が、30°Cに達するまで急冷を行うと樹脂結晶化度を30%程度に抑制できるが、急冷を50°Cで終了した場合には、樹脂結晶化度は、約50%、60°Cで終了した場合は、約60%になることが分かった。

(3)最適冷却速度の検討

冷却速度と樹脂結晶化度の関係をFig.11に示す。前述のとおり、100°C/s程度の冷却速度であれば樹脂結晶化を抑制でき、2°C/s程度では、樹脂結晶化が生じるため、その中間の冷却速度で冷却した場合の効果について確認した。その結果、20°C/sを越える冷却速度から、結晶化度が低下し、40~50°C/sでは、100°C/sの冷却速度とほぼ同じ結晶化度になることが分かった。

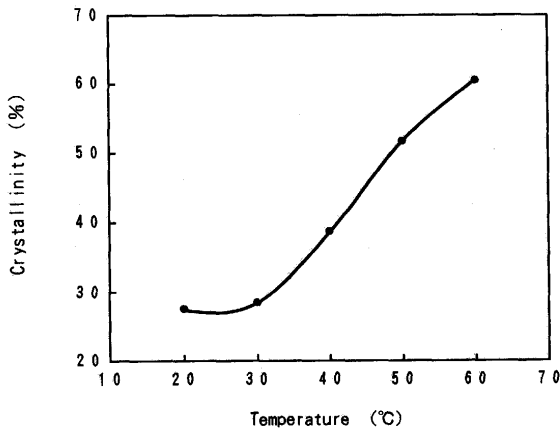


Fig. 10. Effect of the end temperature on the crystallinity of the polypropylene layer. (cooling rate;100°C/sec, start temperature before cooling;120°C)

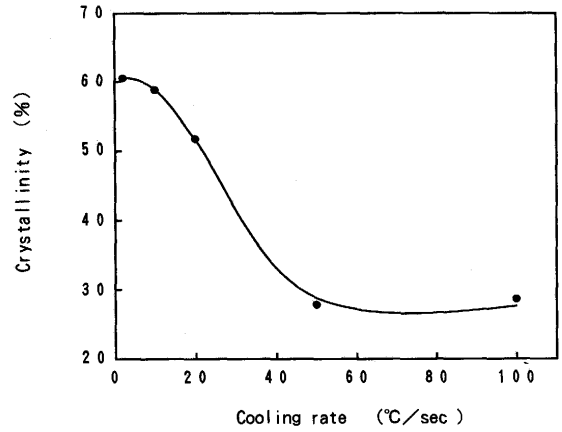


Fig. 11. Effect of the cooling rate on the crystallinity of the polypropylene layer. (start temperature before cooling;120°C, end temperature after cooling;30°C)

PP樹脂では結晶化速度の最大となる温度が、60~70°Cと推定されており⁸⁾、前述の冷却条件は、ラミネート鋼板状態で、この温度域の急冷化により、樹脂結晶化抑制するための必要条件であると考えられる。

3・6 樹脂物性による考察

前項で、樹脂結晶化度がPPラミネート鋼板の加工性と耐食性に影響することを述べたが、樹脂の結晶化が樹脂物性にどのような影響を与えるかについて考察した。樹脂結晶化度と破断点応力、破断点伸び、曲げ弾性率、フィルムインパクト強度との関係をそれぞれ、Fig.12に示す。その結果、樹脂物性は樹脂結晶化度に大きく依存していることが明らかとなった。破断点応力は、樹脂結晶化度が50%程度を越えると急激に低下し、同様に破断点伸びも低下する。一方、曲げ弾性率は、結晶化度が高くなるに従って大きくなる傾

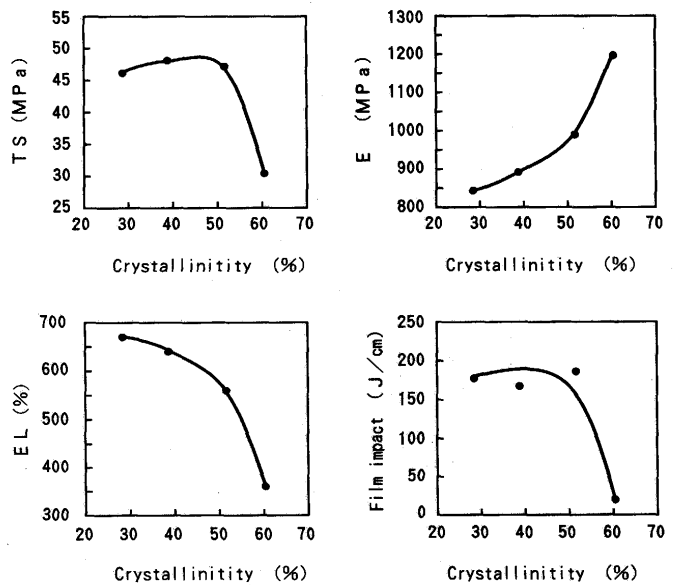


Fig. 12. Effect of the crystallinity on mechanical properties of the polypropylene laminated layer.

Table 1. Effect of the crystallinity on the permeability of the polypropylene laminated layer.

Cooling rate	Crystallinity (%)	Permeability H ₂ O gas (g·mm/m ² /d)
100°C/sec	28.5	0.380
2°C/sec	60.5	0.311
BO-PP* 8)	—	0.150

*BO-PP ; binary oriented polypropylene film

向が見られるが、これは樹脂が結晶化することによって硬くなるためと考えられる。また、フィルムインパクト強度も、樹脂結晶化度が50%程度を越えると急激に強度が低下する。これは、結晶質部分が多くなるに従って、樹脂の絡まりがリジットになり、柔らかさと伸びが低下するためと考えられる⁹⁾。これらより、PP樹脂については、樹脂結晶化が高くなるに従い、硬く、脆い状態へ変化するため、衝撃加工と曲げ加工性に優れたラミネート層を得るには、樹脂結晶化度を50%以下に抑える必要のあることが明らかとなった。

一方、Table 1には、PP層における、結晶化度60%の場合と、結晶化度28%の場合の透湿度を示す。結晶化度の高い方が、水蒸気を透過しにくいことが分かる。結晶化部分は非結晶化部分に比べ、高分子間が密な構造となるため透湿度が低下していると考えられる。即ち、結晶化度の高い方が、腐食成分を透過しにくく、加工しない平面部では耐食性が優れる方向にあると言える。しかしながら、透湿度の絶対値は、良好なバリア性を有する延伸PPに比べて相対的に大きく、前述の結晶化度の違いによる透湿度差が、平板状態で使用した場合のPPラミネート鋼板の耐食性に及ぼす影響は小さいと考えられる。

以上、缶成形時のプレス加工でのマイクロクラック発生による耐食性低下を防止するための、樹脂結晶化の抑制が、加工性と耐食性というPPラミネート鋼板としての品質を確保する上で重要な点であることが分かった。

4. 結言

PPラミネート鋼板において、加工性と耐食性に与える樹

脂結晶化度の影響を検討した結果、樹脂の結晶化を抑制することによって、加工性と耐食性に優れたラミネート鋼板を製造できることが明らかとなり、Tダイラミネート後の冷却条件制御によって、樹脂結晶化を抑制できることが分かった。

(1) Tダイラミネート後に1~10°C/s程度で徐冷されたPPラミネート鋼板は、樹脂結晶化度が約60%と高く、球晶も大きくなっているため、プレス加工によりマイクロクラックを生じ、加工によるストレスも加わった結果、腐食性の強い界面活性剤に対する耐食性が低下する。

(2) Tダイラミネート後に、100°C/s程度で冷却した場合は、樹脂結晶化度が約28%と小さく、プレス加工によるマイクロクラックの発生もなく、良好な耐食性を有する。

(3) 樹脂物性的には、樹脂結晶化度が約50%を越えると急激に伸びとインパクト強度が低下することから、良好な加工性を有するPP樹脂を得るためには、樹脂結晶化度を約50%以下に抑制することが必要である。

(4) 樹脂結晶化度約50%以下のPPラミネート鋼板を得るためには、Tダイラミネート後の冷却過程において、冷却開始温度は約100°C以上、冷却終了温度は約50°C以下、冷却速度は約20°C/s以上となる製造条件が必要である。実際の製造条件は、冷却開始温度110°C、冷却終了温度30°C、冷却速度約100°C/secであるため、この範囲を十分に満足するものであることが確認された。

このように、Tダイ法により製造されたPPラミネート鋼板は、加工性と耐食性に優れた容器用素材として利用が期待できる。

文 献

- 1) 今津勝宏, 佐藤信行: 材料とプロセス, 6 (1993), p.540
- 2) P.J.Heyes: EP-0-312-309, (1989)
- 3) M.Malejczyk, S.Jabs, K.Taffner and J.Weber: Proc.5th Tinplate Conf., (1992), p.32
- 4) 松本宏一: コンバーテック, 5 (1990), p.40
- 5) 大槻 章: 特開昭56-89518
- 6) 井上辰雄, 川上 茂: プラスチック材料講座 11(ポリプロピレン), (1964), p.49 [日刊工業新聞社]
- 7) 太田忠尚, 高橋 彰, 中山国男: プラスチック材料講座 7(ポリエチレン), (1964), p.46 [日刊工業新聞社]
- 8) 三井石油化学工業(株) (社内データ), 私信
- 9) 村橋俊介, 小田良平, 井本 稔: プラスチックハンドブック, (1976), p.328 [朝倉書店]