

ポリエステルフィルムのクロムめっき鋼板への 接着性に及ぼす熱処理の影響

寺内 文子*・岩下 寛之*²・田中 厚夫*・森田 俊一*³

Effect of Annealing Temperature on Adhesion of Polyester Film to Electrolytically Chromium Coated Steel

Fumiko TERAUCHI, Hiroyuki IWASHITA, Atsuo TANAKA and Shunichi MORITA

Synopsis : Recently, Electrolytically Chromium Coated Steel (ECCS) laminated with biaxially oriented polyester films has been applied to container materials. These laminated materials for containers are usually subjected to heat treatments under dry and wet conditions in the can-making and filling processes. Sufficient adhesion of polyester film to ECCS is essential even under these severe conditions to fulfilling the required properties as a container material.

In this paper we studied effects of annealing temperature between 50°C and 240°C on the adhesion of a polyethylene terephthalate (PET) film and a copolymerized ethylene terephthalate/isophthalate (PET/I) film to ECCS in connection with structural changes of the polyester. The adhesivity was evaluated by T-peel tests, and the properties of polyester were evaluated by density measurements, molecular weight and dynamic viscoelastic spectroscopy. The adhesivity of both the films related with crystallization and thermal degradation of polyester by annealing. The PET/I film showed better adhesivity than the PET film after annealing at temperatures between 160°C and 180°C, because the PET/I film has the more relaxed amorphous phase than the PET film in this temperature range, which exhibits a higher degree of an amorphous state.

Key words : ECCS; PET film; PET/I film; annealing; adhesion; crystallization; degradation.

1. 緒言

容器用材料として用いられるぶりきやクロムめっき鋼板 ECCS (Electrolytically Chromium Coated Steel)には、通常、塗料が塗布されているが、近年、環境やコストダウンの観点からその代替として二軸配向ポリエステルフィルムのラミネートが進められている^{1,2)}。これらの用途では製缶等の製造工程においてポリエステルフィルムラミネート鋼板に種々の乾湿熱処理が施されるが、このような厳しい条件下においても容器としての特性を満足するためにポリエステルフィルムと鋼板の接着性が良好であることが要求される。

ポリエステルフィルムとECCSの接着は、ECCSのクロム水和酸化物中の水酸基とポリエステルフィルムのエステル基の水素結合による機構が考えられている³⁾が、未だ説明されていないのが現状である。また、無定形のポリエステルフィルムはECCSなどの鋼板と優れた接着性を示すが、熱処理によって結晶化すると著しく接着性が低下することが報告されている⁴⁻⁶⁾。このようにポリエステルフィルムの鋼板への接着性にはポリエステルの結晶化などの構造が大きく影響していると考えられるが、熱処理後のポリ

エステルフィルムの構造と接着性の関係についての詳細な研究はほとんどおこなわれていない。そこで、本報では、熱処理後のポリエステルフィルムのECCSへの接着性とポリエステルの構造変化について検討をおこなった。

2. 実験

2.1 供試材

ポリエステルフィルムには厚さ25 μmで二軸延伸されたポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムとPETにイソフタル酸を12 mol%ランダム共重合させたポリエチレンテレフタレート/イソフタレート(PET/I)フィルムの2種類のフィルムを用いた。これらのフィルムの融点は、示差走査熱量計(Perkin Elmer社製DSC-7)を用いて試料量5 mg, 昇温速度20°C/minの条件で測定すると、PETフィルムでは253°C, PET/Iフィルムでは223°Cである。また、鋼板は厚さ0.18 mmの鋼板表面に金属クロムを100~150 mg/m²を有し、さらにその上層にクロム水和酸化物を10~15 mg/m²を有したECCSを用いた。これらのフィルムおよびECCSを幅10 mm, 長さ100 mmに切り出し、ECCS/フィルム/ECCSのサンドウィッチ状にした。続いてポリエステルフィルム

平成10年8月3日受付 平成10年12月4日受理 (Received on Aug. 3, 1998; Accepted on Dec. 4, 1998)

* 東洋鋼鋳 (株) 下松工場 (Kudamatsu Plant, Toyo Kohan Co., Ltd., 1302 Higashitoyoi Kudamatsu 744-8611)

* 2 東洋鋼鋳 (株) 技術研究所 (Technical Research Laboratory, Toyo Kohan Co., Ltd.)

* 3 東洋鋼鋳 (株) 技術部 (Technical Department, Toyo Kohan Co., Ltd.)

を溶融させるためにこれらの試料をヒートシールテスター（テスター産業製TP-701S）を用いて各々のフィルムの融点よりも十分に高い温度（PETフィルム：275°C、PET/Iフィルム：245°C）で20秒間、加圧力4 kg/cm²の条件で圧着し、ただちに急冷した。この試料のX線回折を用いた測定より熱圧着急冷後のポリエステルフィルムは無定形であることを確認した。次に、これらの積層材を50°Cから240°Cの温度範囲で30分間空气中で熱処理した。また、以下に示すポリエステルフィルムの特性を測定するために、ECCSを室温において10%硝酸に1日間、続いて、10%塩酸に浸漬し除去した。

2・2 剥離試験

引張試験機（オリエンテック製RTA-500）により、10 mm幅、100 mm長の試片を用いて、室温、剥離速度200 mm/minの条件で3回のT形剥離試験をおこない、その平均値を剥離強さとした。

2・3 密度測定

n-ヘプタン-四塩化炭素系の密度勾配管を用いて23°Cでポリエステルフィルムの密度を測定した。

2・4 分子量測定

ゲル浸透クロマトグラフィー（東ソー製）を用いてポリエステルフィルムの重量平均分子量を決定した。得られた重量平均分子量を用いて熱処理前の重量平均分子量 M_{w0} に対する熱処理後の重量平均分子量 M_{w1} の比 M_{w1}/M_{w0} を求めた。

2・5 動的粘弾性測定

動的粘弾性測定装置（オリエンテック製DDV-01FP）を用いて周波数10 Hz、昇温速度2°C/minの条件で室温から200°Cの温度範囲のポリエステルフィルムの損失正接 $\tan \delta$ を測定した。

3. 結果および考察

3・1 剥離強さの変化

Fig. 1に剥離強さの熱処理温度に対する変化を示す。PETとPET/Iのいずれのフィルムについても熱処理していない試料の剥離強さは同程度である。熱処理後の剥離強さの変化については、PETフィルムは90°Cまでの熱処理によってわずかに増大する傾向を示した後、110°Cの熱処理によって低下し、それ以上の温度では熱処理温度の上昇とともに低下している。一方、PET/Iフィルムは110°Cまでの熱処理によって増大した後、130°Cの熱処理によって急激に低下し、さらに130°Cから160°Cの温度範囲の熱処理では一定の値を示し、190°C以上の熱処理により再び低下している。PETフィルムとPET/Iフィルムの剥離強さの変化を比較してみると、いずれのフィルムについても100°C付近までの熱処理によって剥離強さはわずかに増大し、100°Cを越えた温度付近より熱処理温度の上昇とともに剥

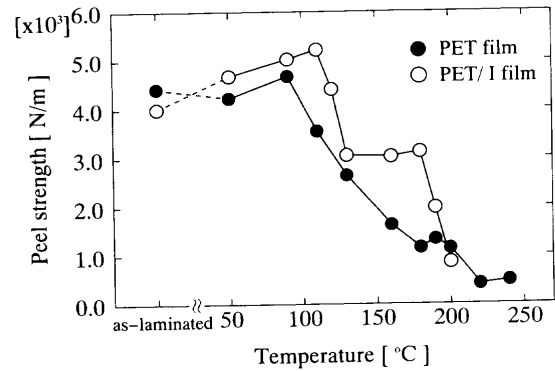


Fig. 1. Effect of annealing temperature on peel strength.

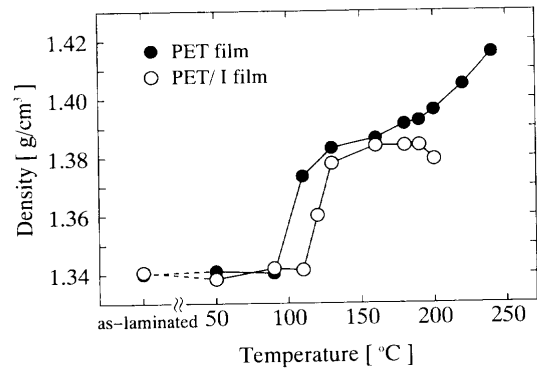


Fig. 2. Effect of annealing temperature on density.

離強さは低下する傾向を示しているが、160°Cから180°Cの温度範囲ではPET/Iフィルムの剥離強さはPETフィルムよりも大きくなっている。また、剥離面を肉眼で観察すると、180°C以下の温度の熱処理ではECCSとポリエステルフィルムの界面近傍で剥離し、190°C以上の熱処理ではポリエステルフィルム内の破壊によって剥離していた。

3・2 熱処理後のポリエステルフィルムの変化

3・2・1 密度

Fig. 2に密度の熱処理温度に対する変化を示す。PETフィルムの密度は90°Cまでの熱処理では変化がなく、110°Cの熱処理によって急激に増大しているが、130°Cから190°Cの温度範囲の熱処理では変化が小さく、さらに200°C以上の熱処理によって再び急激に増大している。笹野らはPETの密度は110°C付近と200°C以上の熱処理によって急激に増大し、熱処理温度に対して2段階の変化があることを報告をしているが⁷⁾、本実験においても同様の傾向が認められた。一方、PET/Iフィルムの密度は110°Cまでの熱処理では変化がなく、PETフィルムよりも10°C高温の120°Cで急激に増大している。そして130°Cから190°Cの温度範囲の熱処理ではほとんど変化せず、200°Cの熱処理によって低下する傾向を示している。密度の増大は結晶化の進行を示しており⁸⁾、いずれのフィルムについても熱処理によって結晶化していることがわかる。また、PET/IフィルムがPETフィルムよりも密度の増大傾向が小

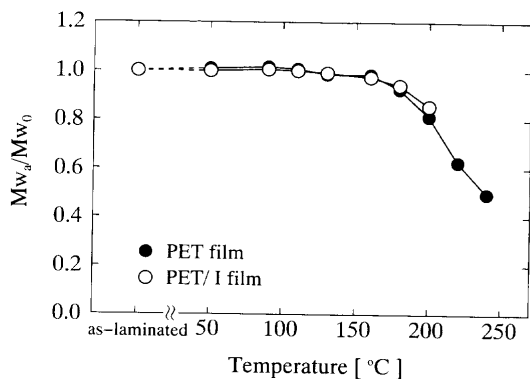


Fig. 3. Effect of annealing temperature on Mw_d/Mw_0 .

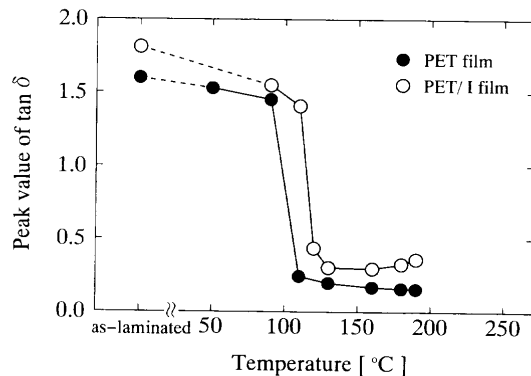


Fig. 5. Effect of annealing temperature on peak value of $\tan \delta$.

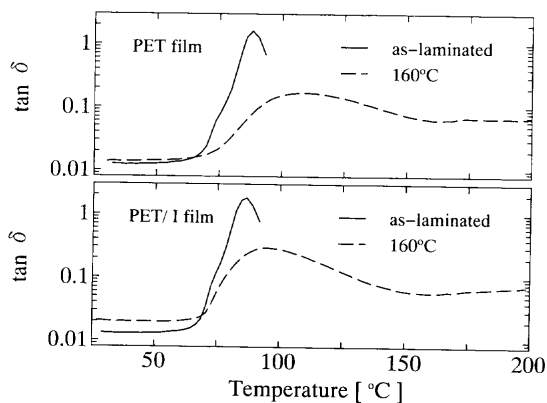


Fig. 4. Temperature dependence of $\tan \delta$ of the polyester films for as-laminated samples and samples annealed at 160°C.

さいのは、新浪が報告しているように⁹⁾、共重合によって結晶性が低下するためであると考えられる。さらに、PET/Iフィルムで認められた200°Cの熱処理による密度の低下は結晶の部分融解に起因すると考えられる。

3.2.2 分子量

Fig. 3に熱処理前後の分子量の比 Mw_d/Mw_0 の熱処理温度に対する変化を示す。 Mw_d/Mw_0 は160°C以上の熱処理によって熱処理温度の上昇とともに低下している。この分子量の低下はポリエステル酸化分解に起因すると考えられるが、PETフィルムとPET/Iフィルムの差はほとんど認められず、このような熱処理条件においてはPETフィルムとPET/Iフィルムの酸化分解の進行は同程度であると考えられる。

3.2.3 動的粘弾性

Fig. 4に動的粘弾性測定によって得られた $\tan \delta$ の温度に対する変化を示す。試料は未処理のものと160°Cで熱処理したものである。なお、200°C以上の熱処理ではいずれのフィルムについても試料が非常に脆くなっていたために測定ができなかった。Fig. 4よりいずれの試料についても100°C付近に非晶領域のミクロブラウン運動を示す α 分散のピークがあり、このピークの形状は熱処理前後で大きく変化していることがわかる。熱処理前はいずれのフィルム

についてもその構造は無定形の非晶であり、単一の分散を有しているので分散ピークはシャープである。一方、熱処理後では熱処理によって結晶化が進行し結晶と非晶が混在した構造になる。この結晶化によって非晶量が減少するためにピークの値は小さくなり、また、非晶部分には程度の異なった秩序が生じ、ミクロブラウン運動をしにくい構造になるためにピークは高温側へ移動し、ブロードになると考えられる。すなわち、 α 分散を示す $\tan \delta$ のピークの変化は非晶の量や質を示していると考えられる。そこで、 $\tan \delta$ のピーク値とピーク温度に注目し、熱処理後の非晶部分の変化について検討した。

Fig. 5に $\tan \delta$ ピーク値の熱処理温度に対する変化を示す。PETフィルムの $\tan \delta$ ピーク値は90°Cまでの熱処理ではほとんど変化がなく、110°Cの熱処理によって大きく低下している。そして、110°Cから190°Cの温度範囲の熱処理では熱処理温度の上昇とともにわずかに低下しており、熱処理によって非晶量が減少していることがわかる。この変化は密度の変化とよく対応している。一方、PET/Iフィルムの $\tan \delta$ ピーク値は110°Cまでの熱処理ではほとんど変化がなく、PETフィルムの場合と同様に密度が増大し始める120°Cの熱処理によって大きく低下しており、非晶量が減少していることがわかる。しかし、160°C以上では $\tan \delta$ ピーク値はわずかに増大する傾向を示しており、密度変化には認められないが、PET/Iフィルムでは160°C以上の熱処理によって非晶量が増加すると考えられる。

次にFig. 6に $\tan \delta$ ピーク温度の熱処理温度に対する変化を示す。まず、PETフィルムについてその変化をみると、 $\tan \delta$ ピーク温度は110°Cの熱処理によって急激に上昇している。この変化は密度の変化と対応しており、熱処理による結晶化に伴って非晶部分に秩序が生じ、非晶部分はミクロブラウン運動をしにくい構造に変化したと考えられる。そして130°Cから190°Cの温度範囲の熱処理では $\tan \delta$ ピーク温度は熱処理温度の上昇とともにわずかに低下する傾向を示している。この変化は非晶部分の秩序が高温の熱処理によって解放されることに起因し、その非晶構造は無定形

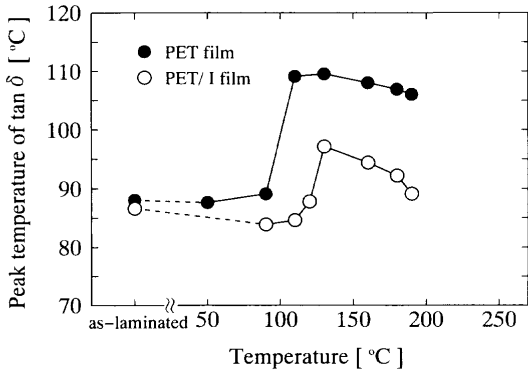


Fig. 6. Effect of annealing temperature on peak temperature of $\tan \delta$.

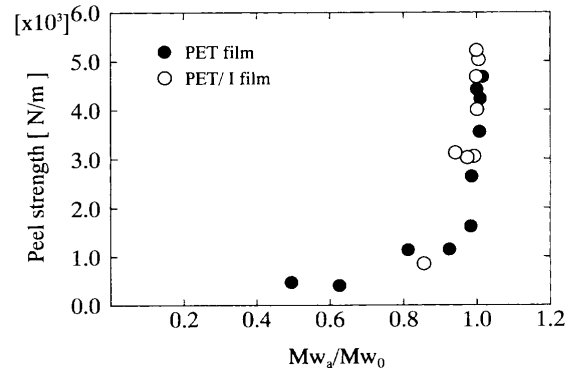


Fig. 8. Relation between Mw_d/Mw_0 and peel strength.

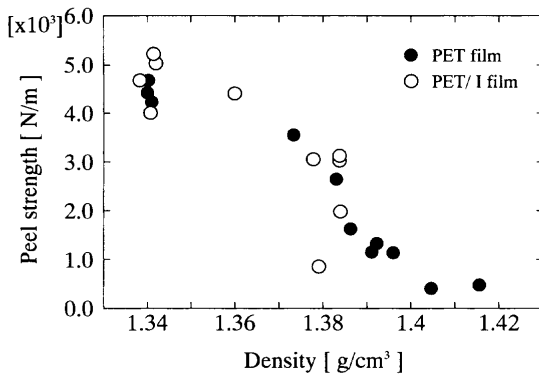


Fig. 7. Relation between density and peel strength.

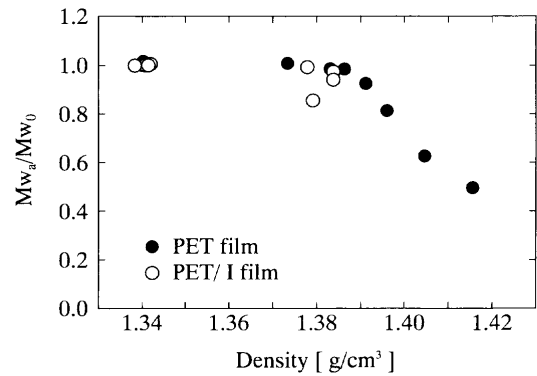


Fig. 9. Relation between density and Mw_d/Mw_0 .

の非晶に近い構造に変化していると考えられる。一方、PET/Iフィルムについてみると、PETフィルムとほぼ同様の傾向を示しており、 $\tan \delta$ ピーク温度は130°Cの熱処理によって急激に増加し、また、160°C以上では熱処理温度の上昇とともに低下している。しかし、PET/IフィルムではPETフィルムに比べて熱処理による $\tan \delta$ ピーク温度の上昇は小さく、また、高温の熱処理による $\tan \delta$ ピーク温度の低下は大きくなっている。すなわち、PET/IフィルムではPETフィルムに比べて、熱処理による非晶部分の秩序化の程度が小さく、また、秩序化した非晶構造が高温の熱処理によって解放されやすいと考えられる。これらの結果より、熱処理後のPETフィルムとPET/Iフィルムの非晶部分の構造を比較すると、松尾らが報告しているように¹⁰⁾、PET/Iフィルムの方がPETフィルムよりも無定形の非晶に近い構造になっていると考えられる。

3・3 接着性とポリエステルフィルムの物性変化

Fig. 7に剥離強さと密度の関係を示す。PETとPET/Iのいずれのフィルムについても剥離強さは結晶化の進行を示す密度の増大とともに低下している。中尾らはPETフィルムと鉄の接着力は熱処理後のPETフィルムの結晶化に大きく影響することを報告しているが⁵⁾、本実験においてもその傾向が現れている。しかし、100°C付近の温度で熱処理した密度が1.34 g/cm³付近の試料では密度はほとんど変化していないのに対して剥離強さは増大する傾向がある。この

挙動は試料作成時の急冷過程に生じた内部応力が100°C付近の熱処理によって取り除かれたことに起因しており、みかけの接着性が向上したと考えられる。また、130°Cから190°Cの温度範囲で熱処理した密度が1.38 g/cm³付近の試料については密度の変化は小さいのに対して剥離強さは大きく低下している。この急激な低下はポリエステルフィルムの分子量変化に起因していると考えられる。すなわち、Fig. 8に示す剥離強さと分子量の関係では、分子量が低下すると剥離強さは低下する傾向があり、剥離強さには分子量が大きく影響していることがわかる。さらに、Fig. 9に示す分子量と密度の関係をみると、PETフィルムでは密度が1.38 g/cm³以上の試料の分子量は密度の増大とともに低下し、また、PET/Iフィルムでは密度が1.38 g/cm³付近の試料において分子量は低下している。すなわち、130°Cから190°Cの温度範囲で熱処理した密度が1.38 g/cm³付近の試料では分子量の低下が生じるためにFig. 7に示すように剥離強さが急激に低下すると考えられる。以上の結果より、ポリエステルフィルムの密度および分子量の変化が剥離強さに大きく影響することがわかった。さらに、詳細にみると、熱処理温度が160°Cから180°Cの範囲では、Fig. 2およびFig. 3に示すようにPET/Iフィルムの密度および分子量の変化はPETフィルムと同程度であるにも拘わらず、Fig. 1に示すようにPET/Iフィルムの剥離強さはPETフィルムよりも大きくなっている。この接着性の差はPETフィ

フィルムとPET/Iフィルムの非晶の量および質の違いが影響していると考えられる。この温度範囲ではPETフィルムの非晶量は熱処理温度の上昇とともに減少するのに対してPET/Iフィルムの非晶量は増加する傾向が動的粘弾性挙動からみられ、また、PET/Iフィルムの非晶部分はPETフィルムのもよりも無定形の非晶に近い構造を有していた。それゆえ、PET/Iフィルムの方がPETフィルムよりも接着性は良好であると考えられる。

4. 結言

PETフィルムおよびPET/IフィルムのECCSへの接着性に及ぼす熱処理の影響について検討した結果、以下に示すことがわかった。

(1) 熱処理をおこなっていない無定形の構造を有するPETフィルムとPET/IフィルムのECCSへの接着性はほぼ同程度であったが、熱処理により剥離強さは大きく変化し、この変化にはフィルムの構造変化が大きく影響していることを明らかにした。

(2) 100°C付近の熱処理を施すと、いずれのフィルムについても剥離強さは増大する傾向を示した。この剥離強

さの増大は熱圧着急冷時に生じた内部応力が熱処理によって取り除かれたためであると考えられる。

(3) 130°C以上の熱処理においては剥離強さはポリエステルフィルムの結晶化および分子量低下とともに低下した。また、熱処理温度が160°Cから180°Cの範囲では、PET/IフィルムはPETフィルムに比べて非晶量が多く、また、その構造は無定形に近い構造であるためにPET/Iフィルムの接着性はPETフィルムよりも良好であった。

文 献

- 1) A.Tanaka, T.Hanafusa, H.Kojyo and T.Inui: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **27** (1987), 638.
- 2) S.Kaneko: Proc. of 16th Int. Ryder Conf. on Beverage Packaging, BEK-PAK, Atlanta, (1992), 73.
- 3) M.Komai, A.Taniguchi, N.Shimizu, K.Shimizu and A.Tanaka: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 377.
- 4) A.Tanaka, T.Hanafusa, H.Kojyo and T.Inui: *Tetsu-to-Hagané*, **71** (1985), S1252.
- 5) K.Nakao and H.Endo: *J. Adhes. Soc. Jpn.*, **8** (1972), 297.
- 6) 中尾一宗, 遠藤仁子: 第8回接着研究発表要旨集, (1970), 17.
- 7) H.Sasano, Y.Ogawa and T.Kawai: *Sen-i Gakkaishi*, **33** (1977), T575.
- 8) T.Asano, S.Nakahiro, T.Shiozawa and H.G.Zachmann: *Rep. Fac. Sci. Shizuoka Univ.*, **24** (1990), 35.
- 9) Y.Niinami: *Kogyo Zairyo*, **26** (1978) 4, 45.
- 10) T.Matsuo, S.Kobayashi and M.Hachiboshi: *Sen-i Gakkaishi*, **21** (1965), 179.