

クロムめっき鋼板とポリエチレンテレフタレート フィルムの積層物の剥離強さにおよぼす圧着温度、 剥離温度・速度の影響

寺内 文子*・坂本 宜樹*・毎田 知正*²・田中 厚夫*・森田 俊一*³

Effects of Heat Seal Temperature, Peel Temperature and Peel Speed on Peel Strength of Poly(Ethylene Terephthalate) Film Laminated Electrolytically Chromium Coated Steel

Fumiko TERAUCHI, Yoshiki SAKAMOTO, Norimasa MAIDA,
Atsuo TANAKA and Shunichi MORITA

Synopsis : We investigated the adhesion between electrolytically chromium coated steel (ECCS) and poly(ethylene terephthalate)(PET) film by T-peel test. The ECCS and the PET film were heat sealed at a temperature between 80°C and 300°C, and then the peel strength was measured at a peel temperature of 20°C and a peel speed of 200 mm/min. The peel strength increased with increasing heat seal temperature up to 200°C, and then it slightly decreased with increasing heat seal temperature above 200°C because the molecular weight of the PET film decreased with the degradation of PET in this temperature range. Secondly, the peel strength of the sample heat sealed at 300°C was measured at a peel temperature between -30°C and 100°C and a peel speed between 1 mm/min and 1000 mm/min. The peel strength depended on the peel temperature and speed and then it was brought into the time-temperature superposition principle. The master curve obtained from the principle showed that the peel strength was large under the conditions of low temperature and high speed and it was small under the conditions of high temperature and low speed.

Key words: ECCS; PET film; peel strength; heat seal temperature; peel temperature; peel speed.

1. 緒言

クロムめっき鋼板 ECCS (electrolytically chromium coated steel) 等にポリエステルフィルムをラミネートした材料¹⁾は、近年、食缶および飲料缶用途に広く用いられている。このような用途では製缶特性を満足させるために ECCS とポリエステルフィルムの接着性が良好であることが必須であり、これらの接着性を的確に評価することが重要である。接着物の接着性を評価する場合、接着界面の相互作用の力を直接測定するのは不可能であり、一般的には接着物の破壊に対する抵抗力である剥離強さ、剪断強さおよび引張接着強さ等の接着強さを測定している²⁾。これらの接着強さは接着剤と被着体の力学的性質や測定条件等の種々の要因に影響を受ける³⁾。剥離強さや剪断強さについては温度と速度を変化させて測定すると接着剤の粘弾性効果により時間-温度換算則が成立することが知られており、これまでに数多くの研究がなされている。中尾ら⁴⁾はエポキシ樹脂と二軸配向ポリエチレンテレフタレート (PET) フィルムを接着させた積層物について、また、三刀ら⁵⁾はエチレン-酢酸ビニル共重合体とアルミニウムを接着させた積層

物について、そして、林ら⁶⁾はアクリル系粘着剤を用いて PET フィルムとアルミニウムを接着させた積層物について、それぞれ温度と速度を変化させて剥離強さを測定し、剥離強さに対して時間-温度換算則が成立することを示している。しかしながら、PET フィルムを接着剤として用いた研究はほとんどなされていない。そこで、本報告では、ECCS と PET フィルムの積層物の剥離強さにおよぼす剥離温度および速度の影響について検討した。また、これらの積層物を作成する際の圧着温度の影響についても検討した。

2. 実験

接着剤には厚さが 25 μm で、重量平均分子量が約 64,000 の未延伸ポリエチレンテレフタレート (PET) フィルムを用いた。被着体には厚さが 0.18 mm の鋼板表面に金属クロムを 100~150 mg/m^2 を有し、さらにその上層にクロム水和酸化物を 10~15 mg/m^2 を有したクロムめっき鋼板 ECCS (electrolytically chromium coated steel) を用いた。この PET フィルムおよび ECCS を幅 10 mm、長さ 100 mm に切り出

平成 10 年 11 月 2 日受付 平成 11 年 4 月 3 日受理 (Received on Nov. 2, 1998; Accepted on Apr. 3, 1999)

* 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 Dept., Toyo Kohan Co., Ltd)

し、ECCS/PETフィルム/ECCSのサンドウィッチ状にした。これをヒートシールテスター（テスター産業製 TP-701S）を用いて80°Cから300°Cの温度で20秒間、加圧力4 kg/cm²の条件で圧着し、ただちに急冷したものを試料とした。この試料を引張試験機（オリエンテック製 RTC-1210A）を用いて、室温（20°C）、クロスヘッド速度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。試験後の剥離面の観察は肉眼および走査型電子顕微鏡SEM（日本電子製JSM-6301F）を用いておこなった。また、熱圧着後のPETフィルムの分子量を測定するために、ECCSとPETフィルムの積層物を室温において10%硝酸に1日間、続いて、10%塩酸に浸漬しECCSを除去した。PETフィルムの分子量はゲル浸透クロマトグラフィー（東ソー製）を用いて重量平均分子量を決定した。次に、300°Cおよび200°Cの温度で圧着した試料について温度とクロスヘッド速度を変化させて、上記と同様の方法で剥離強さを求め、これらの剥離面を肉眼およびSEMを用いて観察した。

3. 結果および考察

3.1 剥離強さにおよぼす圧着温度の影響

Fig. 1に剥離強さの圧着温度に対する変化を示す。ただし、剥離試験は室温（20°C）、クロスヘッド速度200 mm/minの条件でおこなった。剥離強さは200°Cまでは圧着温度の上昇とともに増大し、それ以上の温度ではわずかに低下する傾向を示しているが、220°C付近の温度では大きく低下している。次に、これらの剥離面を肉眼で観察して作成した破壊の場所の模式図をFig. 2に示す。圧着温度が80°Cから180°Cの範囲では(I)のようにECCSとPETフィルムの界面近傍の破壊により剥離していた。200°Cでは(II)のようにほとんどがECCSとPETフィルムの界面近傍の破壊であったが、わずかにPETフィルムの凝集破壊による剥離が認められた。また、220°Cから240°Cの範囲では(III)のようにPETフィルムの凝集破壊により剥離していた。そして260°Cから300°Cの範囲では(IV)のようにECCSとPETフィルムの界面近傍の破壊とPETフィルムの凝集破壊の混合により剥離していた。続いて、これらの剥離面をSEMを用いて観察した結果をFig. 3に示す。ただし、いずれの試料についても剥離面の片側の面を観察したものである。なお、80°C、100°Cおよび200°Cの圧着試料ではECCSとPETフィルムの界面近傍で剥離した部分のPETフィルム側を観察した。80°Cの圧着試料(a)ではPETフィルムの形状はほとんど変化していないが、100°C(b)では剥離の際に生じたと考えられるPETフィルムの変形がわずかに認められる。さらに、200°C(c)ではPETフィルムが大きく変形して浮き上がった形状を示している。また、PETフィルムの凝集破壊によって剥離していた220°Cの圧着試

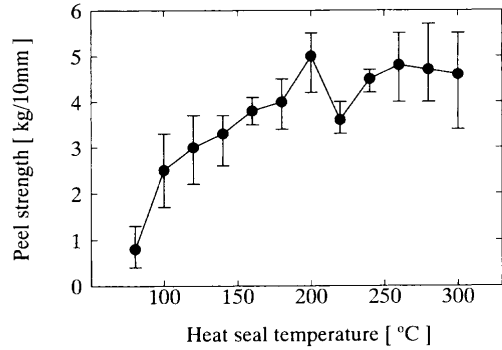


Fig. 1. Effect of heat seal temperature on peel strength.

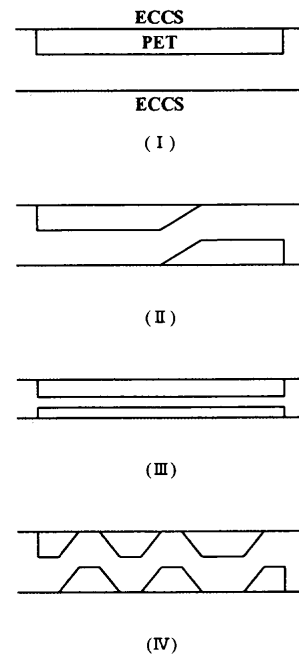


Fig. 2. Schematic diagram of the failure forms.

料(d)では剥離面に残存したPETフィルムは細かく仕切られたような形状になっている。図示していないが、もう一方の剥離面についても同様の形状が観察された。いずれの試料についても圧着時に多少の気泡がPETフィルムに混入したが、特に220°Cの圧着試料では気泡の量が多く、剥離が気泡に沿って進んだ結果、上記のような形状を形成したと考えられる。300°Cの圧着試料(e)ではECCSとPETフィルムの界面近傍の破壊とPETフィルムの凝集破壊の混合破壊により剥離しており、剥離面にはECCSとPETフィルムの両方が認められる。また、剥離の際にPETフィルムが大きく変形し破断していることがわかる。

次に、Fig. 4にPETフィルムの重量平均分子量の圧着温度に対する変化を示す。分子量は200°Cまでは圧着温度に対してほとんど変化していないが、200°C以上では圧着温度の上昇とともに低下している。この変化はPETの酸化分解による分子鎖の切断に起因しており、200°C以上ではPETの酸化分解が進行しているといえる。

ECCSとPETフィルムは水素結合によって接着すること

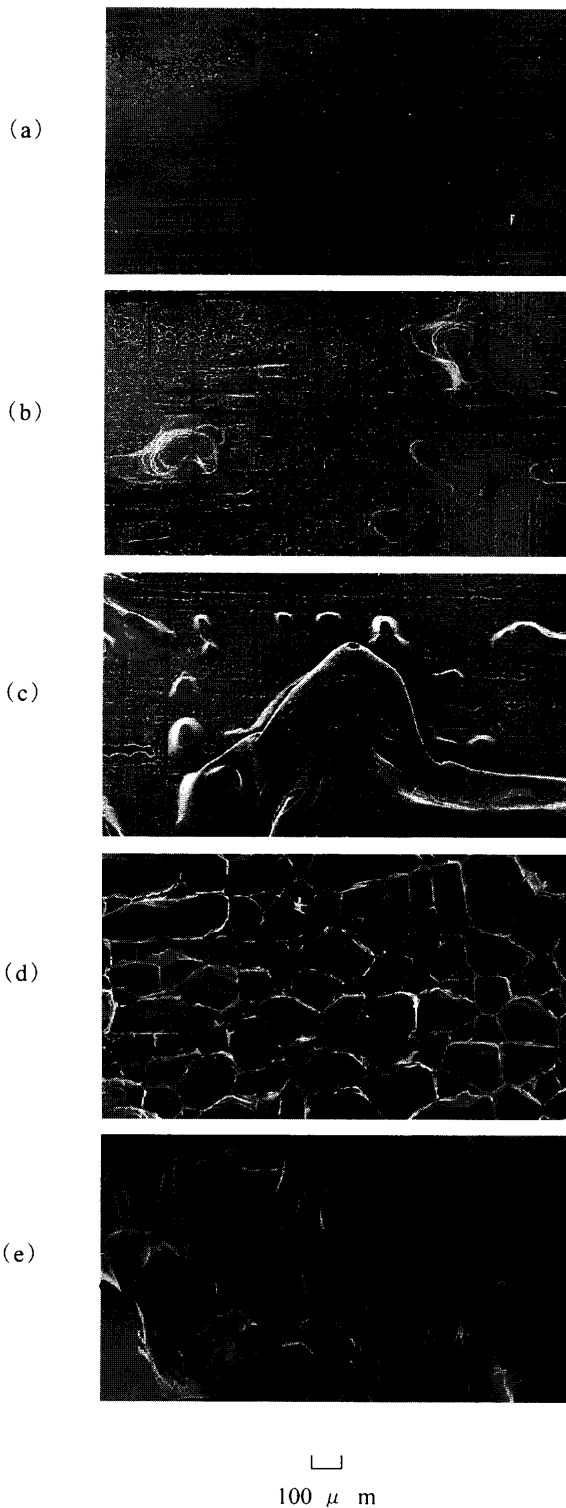


Fig. 3. SEM micrographs of the fracture surfaces after peeling off at a peel temperature of 20°C and a peel speed of 200 mm/min for the samples heat sealed at (a) 80°C, (b) 100°C, (c) 200°C, (d) 220°C and (e) 300°C.

が推測されている⁷⁾。200°Cまでの圧着温度では、主に ECCS と PET フィルムの界面近傍の破壊による剥離であるため、より強い水素結合が形成される高温ほど剥離強さは大きいと考えられる。一方、200°C以上の温度では圧着時に PET フィルムの酸化分解が進行し、PET の凝集力が低下

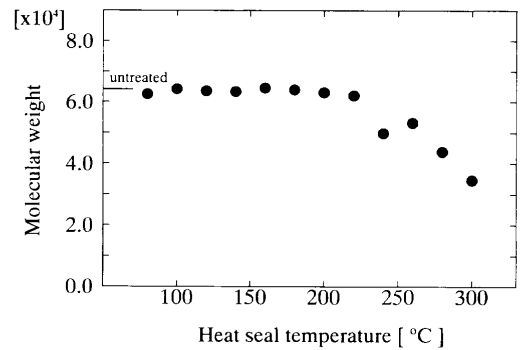


Fig. 4. Effect of heat seal temperature on molecular weight of the PET film.

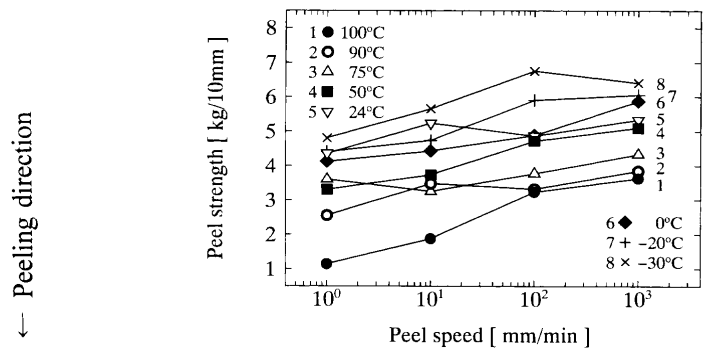


Fig. 5. Effects of peel speed and temperature on peel strength of the samples heat sealed at 300°C.

するために ECCS と PET フィルムの界面近傍の破壊による剥離に加えて PET フィルムの凝集破壊が発現する。この PET フィルムの凝集力の低下のために剥離強さは圧着温度の上昇とともに低下する傾向を示すと考えられる。また、220°C 付近の温度における急激な剥離強さの低下は前述の PET フィルムに混入した気泡に起因すると考えられる。

3・2 剥離強さにおよぼす剥離温度と速度の影響

3・2・1 圧着温度が 300°C の場合

300°C で圧着した試料について -30°C から 100°C の温度で 1 mm/min から 1000 mm/min のクロスヘッド速度を組み合わせて剥離試験をおこなった。Fig. 5 に各温度で測定した剥離強さの剥離速度に対する変化を示す。剥離強さはいずれの温度においても速度の増加とともに増大する傾向を示している。剥離面を肉眼で観察すると、いずれの試料についても Fig. 2 (IV) のように ECCS と PET フィルムの界面近傍の破壊と PET フィルムの凝集破壊の混合により剥離していた。Fig. 6 に剥離面の SEM 像を示す。試料は 24°C (a) および 75°C (b) の温度、100 mm/min の速度で剥離したもので剥離面の片面を観察した。剥離面をみるといずれの試料についても Fig. 3 (e) と同様に PET フィルムが変形し破断しているが、PET フィルムは 75°C (b) の方が 24°C (a) よりも大きく変形していることがわかる。この PET フィルムの変形は剥離温度が高くなるほど大きくなる傾向を示したが、剥離速度に対して明瞭な差は示さなかった。さらに、Fig.

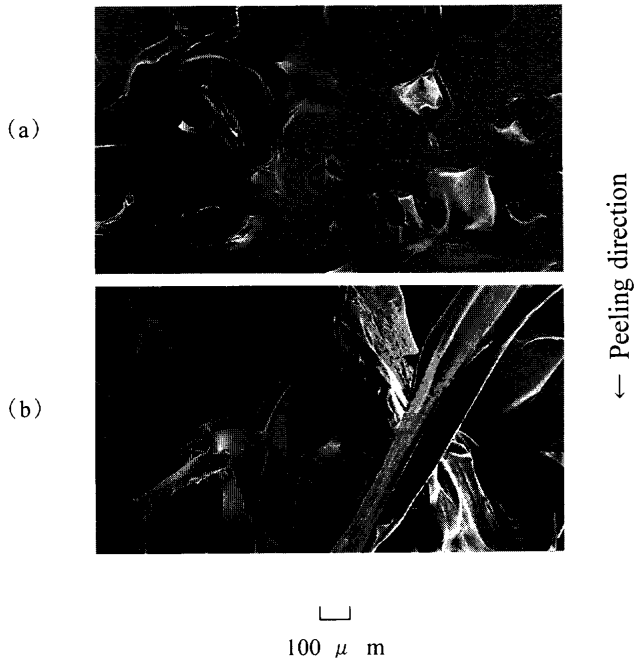


Fig. 6. SEM micrographs of the fracture surfaces after peeling off at the peel temperatures of (a) 24°C and (b) 75°C and the peel speed of 100 mm/min for the samples heat sealed at 300°C.

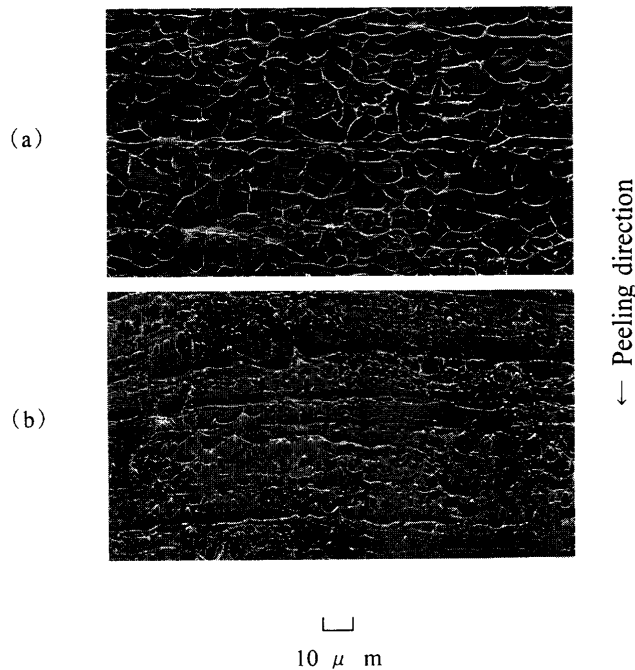


Fig. 7. High-powered SEM micrographs of the fracture surfaces after peeling off at the peel temperatures of (a) 24°C and (b) 75°C and the peel speed of 100 mm/min for the samples heat sealed at 300°C.

7に同条件で測定した剥離面でPETフィルムが大きく変形していない部分について高倍率で観察したSEM像を示す。24°C (a) および 75°C (b) のいずれの試料についても剥離によってPETフィルムが変形しているが、24°C (a) と 75°C (b) では形態が異なっていることがわかる。この形態は剥離温度によって異なっており、24°C以下の試料ではFig. 7

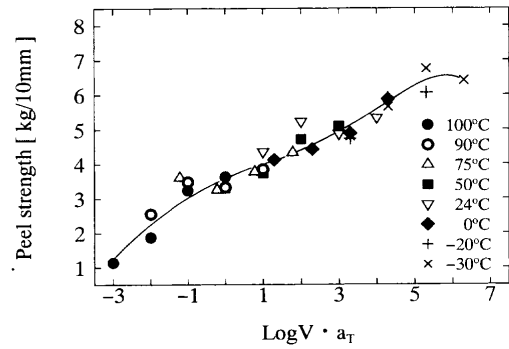


Fig. 8. Master relation for peel strength against peel speed reduced to 50°C.

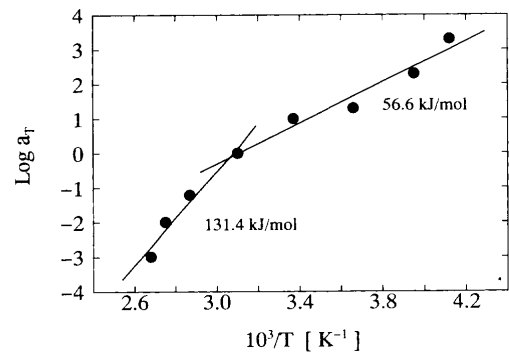


Fig. 9. Relation between shift factor a_T and 1/T.

(a)とほぼ同様の形態が認められたが、50°C以上ではFig. 7 (b)のように24°C以下の場合とは全く異なった形態が認められた。この挙動はPETのガラス転移と関係しており、ガラス転移温度 (T_g , 約78°C)に近い50°CではPETフィルムの非晶が部分的にミクロブラウン運動を開始していると考えられる。この非晶の変化により剥離温度が24°C以下のものと50°C以上のものでは異なった形態を示したと考えられる。続いて、各温度で測定した剥離強さに対して時間-温度の重ね合わせを考えた。各温度の剥離強さは50°Cを基準温度にすると速度軸に沿ってそれぞれ移動することができ、Fig. 8に示すような1本のマスターカーブが得られた。ただし、Fig. 8の横軸のVはクロスヘッド速度、a_Tは各温度の移動係数(シフトファクター)である。このマスターカーブよりECCSとPETフィルムの積層物の剥離強さは低温または高速になるほど大きく、高温または低速になるほど小さくなることがわかる。高分子材料を接着剤に用いた場合、接着剤の粘弾性効果により剥離強さに対して時間-温度換算則が成立すると考えられる。300°Cで圧着した試料では剥離がPETフィルムの凝集破壊によって生じている部分が多く、PETフィルムの粘弾特性により剥離強さに対して時間-温度換算則が成立すると考えられる。次に、a_Tを剥離温度(絶対温度, T)の逆数に対してアレニウスプロットするとFig. 9に示すように50°C付近の温度(約55°C)を交点とする2本の直線が得られた。また、これらの直線の傾きより活性化エネルギーを求めると、50°C以

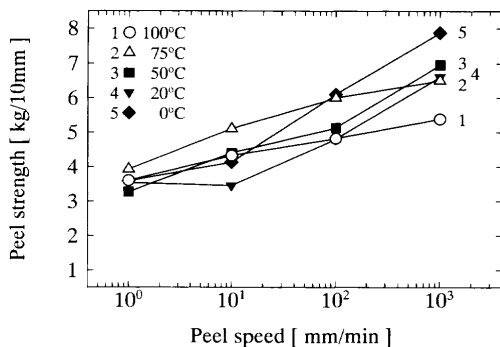


Fig. 10. Effects of peel speed and temperature on peel strength of the samples heat sealed at 200°C.

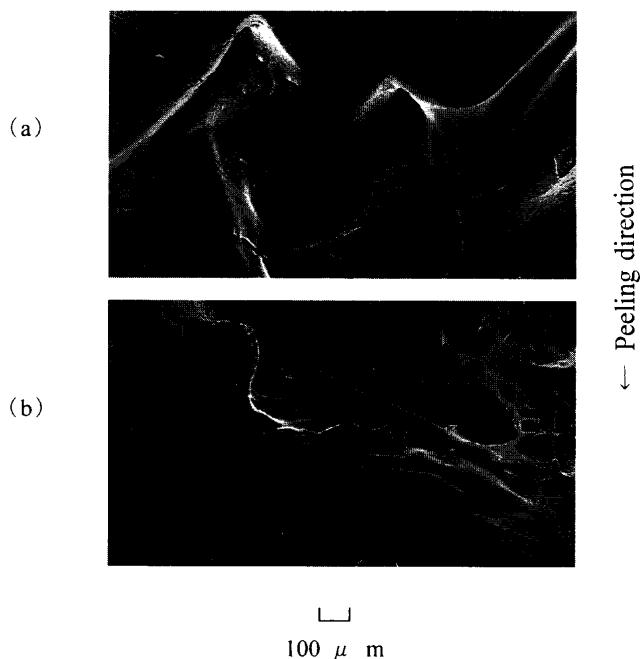


Fig. 11. SEM micrographs of the fracture surfaces after peeling off at the peel temperatures of (a) 20°C and (b) 75°C and the peel speed of 100 mm/min for the samples heat sealed at 200°C.

下では 56.6 kJ/mol, 75°C 以上では 131.4 kJ/mol であった。これより, ECCS と PET フィルムの積層物の剥離現象には PET の T_g に近い 50°C 付近の温度を境に異なったメカニズムがあることが推測される。

3.2.2 圧着温度が 200°C の場合

次に, 3.1 において剥離強さが最大を示した 200°C で圧着した試料を用いて, 0°C から 100°C の温度と 1 mm/min から 1000 mm/min のクロスヘッド速度を組み合わせる剥離試験をおこなった。Fig. 10 に各温度で測定した剥離強さの剥離速度に対する変化を示す。剥離強さはいずれの温度においても速度の増加とともに増大する傾向を示しているが, 温度が 0°C, 20°C および 50°C のときの剥離強さは 75°C および 100°C のときの剥離強さに比べて速度に対する変化が大きい。剥離面を肉眼で観察すると, いずれの試料についても Fig. 2 (II) のように ECCS と PET フィルムの界面近傍の

破壊とわずかな PET フィルムの凝集破壊により剥離していた。Fig. 11 に 20°C (a) および 75°C (b) の温度, 100 mm/min の速度で剥離した剥離面の SEM 像を示す。ただし, 観察は PET フィルムが残存した部分についておこなった。20°C (a) では Fig. 3(c) と同様に PET フィルムが変形して浮き上がった形状を示しており, また, PET フィルムの変形は 75°C (b) の方が 20°C (a) よりも大きくなっている。200°C 圧着試料についても剥離面の PET フィルムの変形は剥離温度が高くなるほど大きくなる傾向を示したが, 剥離速度に対して明瞭な差は示さなかった。さらに, PET フィルムの形態は 20°C 以下のものと 50°C 以上のものでは異なることを確認しており, 3.2.1 の場合と同様に剥離温度が 50°C 以上では PET のガラス転移が部分的に生じていると考えられる。続いて, 各温度で測定した剥離強さに対して時間-温度の重ね合わせを考えると, 剥離強さは 0°C から 20°C および 75°C から 100°C の 2 つの温度範囲においてそれぞれ速度軸に平行に移動することができるが, 全ての温度を通して移動することはできない。圧着温度が 200°C の場合, 剥離は ECCS と PET フィルムの界面近傍で生じている部分が多く, 剥離強さには PET フィルムの変形だけでなく, 界面の相互作用等の影響が含まれていると考えられる。それゆえに, 剥離強さに対して時間-温度換算則は成立しないと考えられる。

4. 結言

クロムめっき鋼板 ECCS と PET フィルムの積層物の接着性を剥離試験により検討した結果, 以下に示すことがわかった。

(1) ECCS と PET フィルムの積層物の剥離挙動は圧着温度によって異なった。200°C までの圧着温度では ECCS と PET フィルムの界面近傍の破壊によって剥離し, 剥離強さは圧着温度の上昇とともに増大した。また, それ以上の温度では, PET フィルムの酸化分解によって分子量が低下するために, 界面近傍の破壊に加えて PET フィルムの凝集破壊による破壊が発現する。この PET フィルムの凝集力の低下のために剥離強さは圧着温度の上昇とともに低下する傾向を示した。

(2) ECCS と PET フィルムの積層物の剥離強さは剥離温度および速度によって異なった。剥離強さに対する時間-温度換算則は PET フィルムの凝集破壊が認められた 300°C の圧着試料について成立した。得られた剥離強さのマスターカーブより剥離強さは低温または高速になるほど大きく, 高温または低速になるほど小さくなることがわかった。また, ECCS と PET フィルムの界面近傍の剥離が主体となった 200°C 圧着試料では剥離強さに対して時間-温度換算則は成立しなかった。

文 献

- 1) A. Tanaka, T. Hanafusa, H. Kojyo and T. Inui: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **27** (1987), 638.
- 2) 接着ハンドブック (第3版), 日本接着学会編, 日刊工業新聞社, 東京, (1996), 28.
- 3) K. Nakao: *Sen-i Gakkaishi*, **40** (1984), 238.
- 4) K. Nakao, Y. Takahashi: *Kobunshi Ronbunshu*, **44** (1987), 803.
- 5) M. Mitoh: *J. Adhes. Soc. Jpn.*, **23** (1987), 160.
- 6) S. Hayashi, H. J. Kin and H. Mizumachi: *J. Adhes. Soc. Jpn.*, **31** (1995), 407.
- 7) Y. Nakayama, S. Takenaka, N. Nagai, H. Ishida, F. Terauchi and A. Tanaka: Proc. of 1st World Cong. on Adhesion and Related Phenomena (WCARP-1), DECHEMA e.V., Frankfurt, (1998), 137.