

鋼板へのラミネートに伴う二軸配向ポリエステルフィルムの変向変化

森田 俊一*・岩下 寛之*²・田中 厚夫*³・寺内 文子*³

Variations of Biaxial Orientation of Polyester Film on Laminated Steel in the Laminating Process

Shunichi MORITA, Hiroyuki IWASHITA, Atsuo TANAKA and Fumiko TERAUCHI

Synopsis : Polyester film laminated steel for can container will gradually replace lacquer coated steel sheet from environmental consideration and cost reduction. The process is characterized by partial melting of the film on the steel surface during lamination by pressing the supplied films between both sides of heated steel and a couple of cooled rubber rolls.

At present, most of polyester films used for the can containers are biaxially oriented films and various characteristics of film laminated steel for can use are strongly influenced by the degree of biaxial orientation of the laminated film.

Therefore, this report deals with the result of an experiment regarding variations of the degree of biaxial orientation with several polyester films, and thermal analysis of these polyester films by means of Differential Scanning Calorimeter (DSC).

Finally, from these experiments, we found that it is possible to estimate the variation of the degree of biaxial orientation during lamination by means of thermal analysis.

Key words : polyester film; PET; ECCS; lamination; DSC; X-ray diffraction; biaxial orientation; enthalpy.

1. はじめに

近年、環境問題やコストダウンの観点から、塗装にかわる方法として、ぶりき、クロメート処理鋼板（以下、ECCSと略す）等の缶用材料に二軸配向ポリエステルフィルムを熱融着によりラミネートする方法が、種々の缶用途に適用されている¹⁾。

このラミネート方法は、加熱された鋼板の両側にポリエステルフィルムを一对のゴム被覆ロールにより熱圧着し、フィルムの鋼板近傍だけを融解させることにより接着することを特徴としている。これらの缶用材料には、基本的には厳しい加工性、耐食性、被覆されたポリエステルフィルムの加工密着性などが要求されるが、適用される用途により必要特性も異なり、用途に応じてポリエステルフィルムの配向程度および共重合化率などの樹脂組成を考慮して、品質設計をおこなう必要がある²⁾。さらに、それらの缶特性を最も大きく左右するフィルムラミネートECCSの特性値としてはラミネートされた後のポリエステルフィルムの二軸配向度があげられるが、その二軸配向度はX線回折により測定した特定ピークの強度値を用いて管理している³⁾。したがって、その二軸配向度のラミネートにおける変化挙動を予測することはフィルムラミネートECCSの缶用材料としての特性を予測することになり、工業上重要

なことである。

そこで、本報では、種々のポリエステルフィルムを用いて鋼板へのフィルムラミネート実験をおこない、得られたフィルムラミネートECCSを用いて、缶用材料として必要となる特性がラミネートフィルムの二軸配向度で評価できることを示した。

さらに、それらのポリエステルフィルムについて示差走査熱量計（以下、DSCと略す）による熱分析をおこない、それらの熱分析結果を用いてエンタルピー上昇を算出した結果より、フィルムラミネートにおける二軸配向度変化を予測することを試みた。

2. 実験

2.1 ラミネート方法

ポリエステルフィルムを鋼板にラミネートする工程の概略をFig. 1に示した。ラミネート工程においては、加熱された温度 T_s の鋼板にポリエステルフィルムを一对のゴム被覆ラミネートロールによりラミネートし、その後直ちに水冷する。

本実験ではフィルムには厚さ $25\mu\text{m}$ 、鋼板には厚さ 0.18mm 、クロムめっき量 $100\sim 120\text{mg}/\text{m}^2$ のECCSを用いて、ECCSの片面のみにラミネートした。また、ラミネートは

平成11年7月23日受付 平成11年12月6日受理 (Received on July 23, 1999; Accepted on Dec. 6, 1999)

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

*² 東洋鋼鋳 (株) 技術研究所 (Technical Research Laboratory, Toyo Kohan Co., Ltd., 1296 Higashitoyoi Kudamatsu 744-8611)

*³ 東洋鋼鋳 (株) 下松工場 (Kudamatsu plant, Toyo Kohan Co., Ltd.)

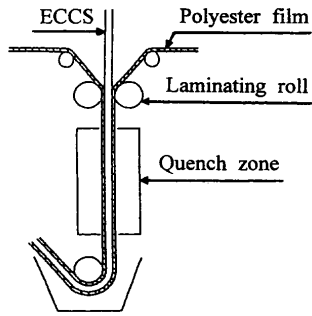


Fig. 1. Laminating method of polyester film on ECCS.

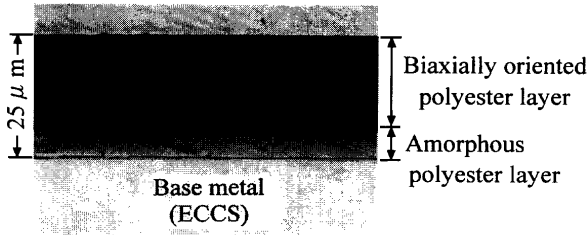


Fig. 2. Cross-section of polyester film laminated ECCS.

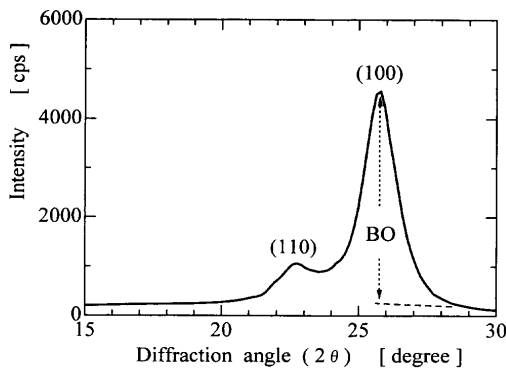


Fig. 3. Example of X-ray diffraction pattern of laminated polyester film.

ECCSの送り速度を75 m/min, ラミネートロール温度を110°Cに固定しておこなった。

2・2 X線回折測定

2・1の方法でポリエステルフィルムをECCSにラミネートすると、ポリエステルフィルムはFig. 2の偏光顕微鏡による断面写真に示したように、接着面のフィルム層が溶融して密着力を確保し、フィルム表層は溶融せずに、耐食性良好な二軸配向状態を保ったフィルム構造となる⁴⁾。

現在、その二軸配向度を制御することにより製品特性を管理しているが、その方法としてX線回折によるピーク強度の測定を用いている³⁾。

測定結果例をFig. 3に示したが、たとえば二軸配向したポリエチレンテレフタレートフィルムの場合、 $2\theta=26^\circ$ 付近に(100)結晶面のピークがあり⁵⁾、そのピーク強度をBO値 [counts per second; cps] とし、二軸配向度の指標として用いた。

ここで、X線回折測定は理学電機(株)製RTP300RCを用いて、管電圧30 kV, 管電流10 mAにて、CuK α の波長

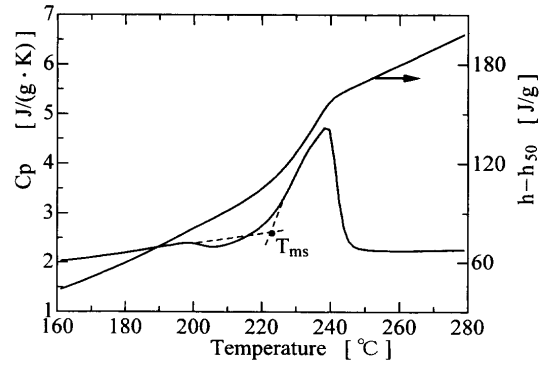


Fig. 4. Example of DSC pattern for specific heat and enthalpy based on 50°C of polyester film.

を用いておこなった。また、このピーク強度は管電圧、管電流の変動や管球の劣化等により変動するので、測定ごとに同一のフィルムラミネートECCSを用いて補正をおこなった。

なお、このBO値はラミネートにおける鋼板温度を高温にして、ラミネート後のポリエステルフィルムの二軸配向度を小さくするほど小さい値となる。

2・3 DSC測定

次に、ラミネートするポリエステルフィルムについてDSCによる熱分析をおこなった。測定はPerkin Elmer製DSC-7を用いて、試料量5 mgで30°Cから300°Cまで昇温速度20°C/minにておこなった。Fig. 4にDSCによる比熱測定結果例を示した。

ここで、Fig. 4中に例示した、みかけの比熱が急激に増大し始める温度を図中の破線のように決定し、融解開始点 T_{ms} とした。さらに、そのみかけの比熱測定結果を50°Cから所定温度(160~280°Cの任意温度)まで積分して算出した、50°Cを基準としたエンタルピー上昇の一例をFig. 4に併示した。

2・4 供試ポリエステルフィルム

上記のラミネート実験およびDSC測定は、様々な共重合比と延伸条件のポリエチレンテレフタレートフィルム(東レ(株)および帝人(株)製、以下、PETフィルムと略す)を用いておこなった。

なお、共重合フィルムにはPETにイソフタル酸を2~20モル%共重合させたポリエチレンテレフタレート/イソフタル酸フィルムを用いた。また、フィルムの延伸条件としては、主に延伸倍率を変化させ、3.0~3.9倍に延伸したフィルムを用いた。

それらのPETフィルムのラミネート前のBO値である BO_0 と融解開始点 T_{ms} の関係をFig. 5に示した。

以下、結果の例示には、Fig. 5中のA~Fの6種のPETフィルムを選択し、これらについて結果を示した。

2・5 フィルムラミネートECCSの耐食性、加工性の評価

フィルムラミネートECCSの耐食性は、サンプルを50°C、3%酢酸中で7日間経時し、その黒錆(皮膜下腐食点)発

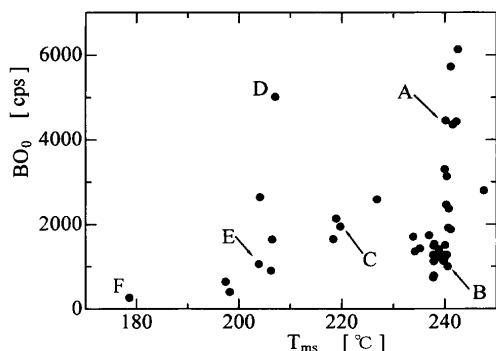


Fig. 5. BO value before lamination and melting start point of various polyester films.

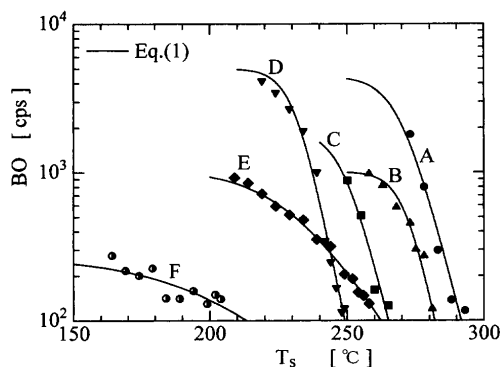


Fig. 7. Variations of BO value for ECCS temperature in laminating process.

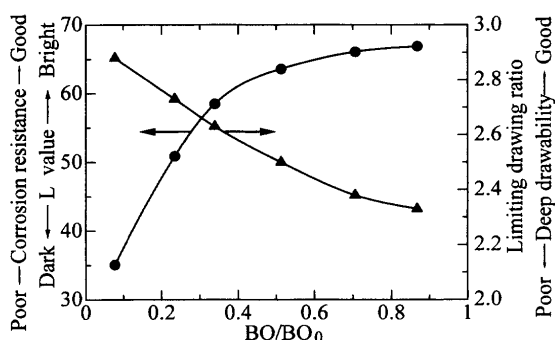


Fig. 6. Relationships between normalized BO value and L value after CH₃COOH dipping test and limiting drawing ratio.

生程度を色差計によりL値を測定することで評価した。

また、加工性は、フィルムラミネートECCSをφ80~120 mmの円形に打ち抜き、その円形フィルムラミネートECCSを絞り加工により口径40 mmのカップ成形を施し、その成形前の円板の径D₀とカップ口径D₁から絞り比D₀/D₁を求め評価した。なお、この絞り加工によりPETフィルムがECCSより剥離しない上限の絞り比を限界絞り比 (Limiting Drawing Ratio; LDR) とした。

ここで、これらの評価はFig. 5中に示したPETフィルムEを用いておこなった。

3. 結果および考察

3.1 フィルムラミネートECCSの耐食性、加工性とBO値の関係

まず、フィルムラミネートECCSの缶用材料として要求される諸特性と二軸配向度の指標としたBO値との関係について示す。

Fig. 6は、BO値とPETフィルムラミネートECCSを50°C、3%酢酸中で7日経時後の黒錆発生程度を色差計により、L値を測定して評価した結果、ならびにBO値とPETフィルムがECCSより剥離しない限界絞り比の関係を示す。なお、BO値はラミネート前のBO値BO₀で規格化した値を用いた。

これらの結果より、配向度が低い方が深絞り成形性に優れていること、逆に配向度が高い方が黒錆の発生が少なく耐食性に優れていること、ならびにBO値によって、フィルムラミネートECCSの缶用材料として要求されるこれらの特性を評価できることがわかる。

このように両特性を兼備させるためにはラミネート後のPETフィルムを適切なBO値に制御する必要がある。

3.2 ラミネート温度によるBO値の変化

供試PETフィルムを用いて、鋼板温度T_sを変えてラミネート実験をおこない、ラミネート後のPETフィルムのBO値を測定した。

Fig. 7に前述のA~FのPETフィルムをラミネートした場合のラミネート前鋼板温度T_sに対するラミネート後のBO値の変化を示しているが、鋼板温度に対するBO値の変化はフィルムによって大きく異なることがわかる。

次に、これらのBO値の変化挙動を定量化し、それぞれのPETフィルムのラミネート適性を評価するためにBO値と鋼板温度の規格化をおこなった。

まず、ラミネート後のPETフィルムのBO値をラミネート前のPETフィルムのBO値BO₀で除することにより、BO値を規格化し、この規格化されたBO値と融解開始点を基準とした鋼板温度 (T_s-T_{ms}) の関係を最小自乗法を用いて次式のように式化した。

$$BO/BO_0 = 1/(1 + \alpha \exp(\beta(T_s - T_{ms}))) \dots \dots \dots (1)$$

その式化結果例をFig. 7に併示したが、式(1)は実測値と良く一致している。さらに、Fig. 8にA~FのPETフィルムのT_{ms}基準のラミネート前鋼板温度に対する規格化されたBO値の変化を式(1)により示しているが、ラミネート前のBO値および融点を考慮してもなお、これらの変化曲線はフィルムによって異なっていることがわかる。

さらに、このBO値と鋼板温度の関係式における勾配βはそれぞれのPETフィルムのラミネート適性を評価する係数であるといえる。すなわち、βが大きいフィルムはラミネート時の鋼板温度変化に対するBO値変化が大きく、逆に小さいフィルムはBO値変化が小さいために鋼板温度

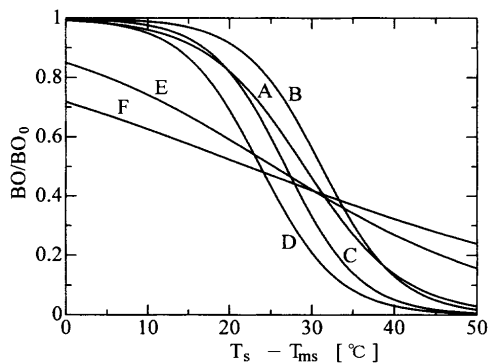


Fig. 8. Variations of normalized BO value of Eq. (1) for ECCS temperature based on T_{ms} in laminating process.

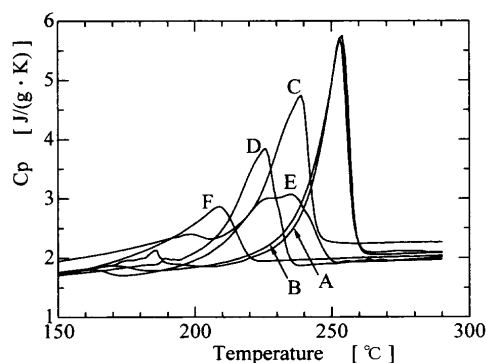


Fig. 9. Variations of heat capacity of polyester films.

が変化しても BO 値が変化しにくく、工業生産上、安定した品質を維持しやすい、ラミネート性に優れているフィルムであると考えられる。

3.3 DSCによるPETフィルムのエンタルピー変化

まず、Fig. 9に例示したみかけの比熱の温度依存性から、フィルムによって、その融解挙動は大きく異なっていることがわかる。すなわち、この図から、フィルムA、Bのように融解ピークがシャープなものに比べ、フィルムE、Fのようにそのピークがブロードなものは広い温度範囲にわたって融解が生じていると考えられる。

今、このようなPETフィルムの温度に対する状態変化挙動を定量的に比較するために、これらのPETフィルムについてDSCにより比熱測定をおこない、その結果を用いて次式により、 T_{ms} 基準のエンタルピー上昇を算出した。

$$h-h_{ms} = \int_{T_{ms}}^T c_p dT \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 h_{ms} は T_{ms} におけるエンタルピーである。

Fig.10に実線で T_{ms} 基準のエンタルピー上昇と温度の関係を示した。そして、その関係について、なるべく簡潔な式化をおこなうために、最小自乗法を用いて次式のように線形近似により式化し、それぞれのPETフィルムについて、その変化勾配 γ を求めた。

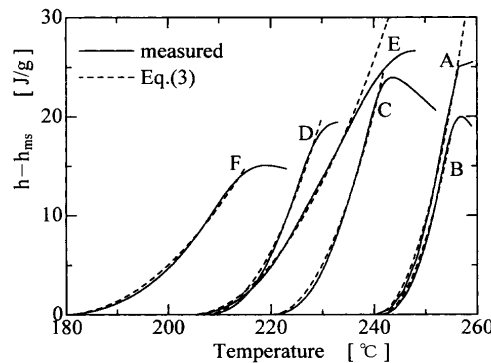


Fig. 10. Variations of enthalpy based on T_{ms} of polyester films.

$$h-h_{ms} = \gamma(T-T_{ms})^2 \dots\dots\dots (3)$$

最小自乗法を用いて、式(3)のように式化した結果をFig.10に破線で併示した。ここで、 γ が小さいフィルムは広い温度範囲において緩やかに状態変化が起こり、Fig. 9に示したような融解ピークがブロードなフィルムである。

このように、PETフィルムの共重合比や延伸条件を変化させることにより融点等が変化するだけでなく、温度に対する状態変化挙動も大きく変わることがわかる。

3.4 エンタルピー上昇曲線を用いたBO値変化の予測

前節までに、缶用材料としてラミネート鋼板を適用する場合に必要な特性と BO 値の関係ならびにラミネートにおけるPETフィルムの BO 値変化と鋼板温度の関係について明らかにした。そこで、次にエンタルピー上昇曲線を援用して、 BO 値の鋼板温度に対する変化曲線を予測することを試みた。

いま、エンタルピー上昇曲線と BO 値の鋼板温度に対する変化曲線を比較するために、式(1)中の α 、 β と式(3)中の γ の関係をそれぞれFig.11, 12に示した。これらの図からわかるように、ラミネートにおける BO 値変化の鋼板温度に対する勾配とエンタルピー変化の温度に対する勾配には、それぞれ比例関係があるといえる。

そこで、可能な限り式を単純化するために、まず α と γ を最小自乗法により式(4)のように近似し、その α の式値を式(1)に代入して、 β を最小自乗法により再度算出し直して決定した。

$$\alpha = \exp(-67.2\gamma) \dots\dots\dots (4)$$

さらに、式(1)の係数として再決定した β と γ との関係を最小自乗法により、直線関係で簡便に整理すると、次式のように式化できる。なお、この式(5)を実線でFig.12に併示した。

$$\beta = 2.3\gamma \dots\dots\dots (5)$$

以上のように式化した結果の式(4)、(5)および式(1)から算出した BO/BO_0 とその実測値を比較し、Fig.13に示した

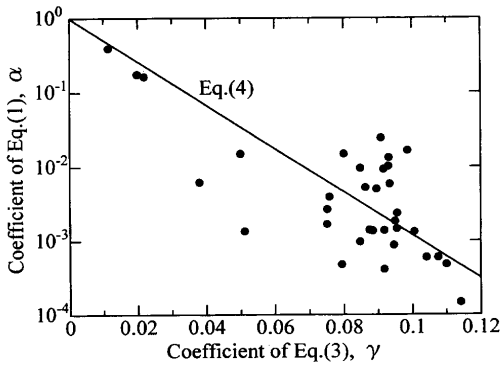


Fig. 11. Relationships between coefficient α of Eq. (1) and coefficient γ of Eq. (3).

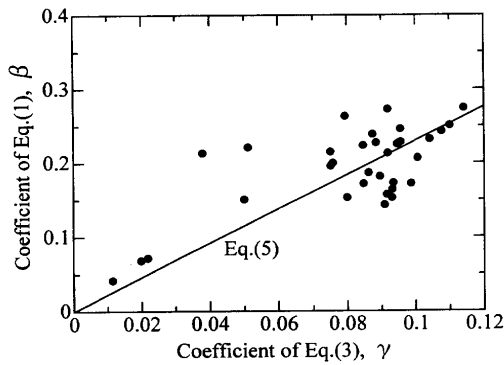


Fig. 12. Relationships between coefficient β of Eq. (1) and coefficient γ of Eq. (3).

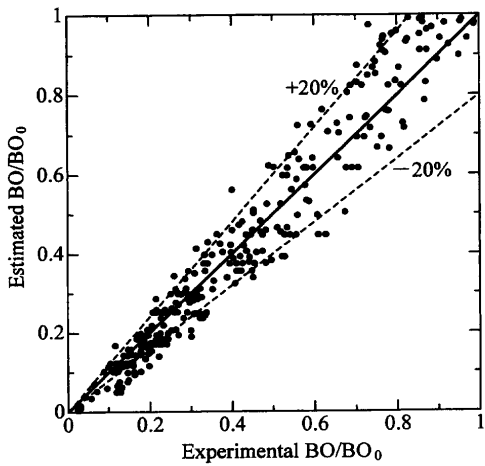


Fig. 13. Comparison of normalized BO values between estimated and experimental.

が、多種多様なフィルムを用いた結果にも関わらず、実用上問題のない程度の一致がみられる。なお、Fig.13には、Fig. 5に示した全フィルムについての結果をすべて点綴している。この式化結果より、PETフィルムのECCSへのラミネートによる二軸配向度の変化傾向に関しては、ラミネート前のPETフィルムの BO 値およびDSC測定によるエンタルピー変化度の算出により推定可能であると考えられる。

なお、この予測式と実測値との一致精度を低下させている原因として、式(4)、(5)を簡便にしすぎた影響もあり

得るが、ラミネート前のPETフィルムの BO 値のばらつきやラミネート時における各種設定温度の変動による BO 値変化のばらつきがあることも考えられる。したがって、 BO 値予測の精度向上のためには、簡便さを多少犠牲にして式化しなければならない上に、工業製品としてのPETフィルムの二軸配向度のばらつきも考慮しなければならない。しかしながら、多種多様なPETフィルムを使い分ける必要がある缶用材料の分野においては、このように二軸配向度の変化を予測することによりフィルムラミネートECCSの特性を予測する方法は、多少のばらつきがあっても工業的には非常に有効な手段となりうる。

4. 結論

以上、缶用途に用いられる、熱融着によりラミネートされたPETフィルムラミネートECCSの諸特性はラミネートされたPETフィルムの二軸配向度と密接な関係があることを示し、そのPETフィルムの二軸配向度の指標とした BO 値のラミネートにおける変化について定量化した。また、ラミネート実験に用いたPETフィルムについてDSCによる熱分析をおこない、比熱測定結果より求めたエンタルピー変化からPETフィルムのラミネート適性を評価できることがわかった。

さらに、そのエンタルピー変化を用いることによって、ラミネートにおける二軸配向度変化を簡便に予測する方法について検討し、一定条件下（ラミネート速度=75 m/min、ラミネートロール温度=110°C）において、ラミネートフィルムの二軸配向度を簡便に予測することが可能であることを見出した。

記号

BO	: peak intensity of (100) crystal plane by means of X-ray diffractometer	[cps]
BO_0	: BO value before lamination	[cps]
c_p	: heat capacity	[J/(g·K)]
h	: enthalpy	[J/g]
h_{50}	: enthalpy based on 50°C	[J/g]
h_{ms}	: enthalpy based on T_{ms} ; Eq. (2)	[J/g]
T	: temperature	[°C]
T_m	: melting point (=peak temperature measured by DSC)	[°C]
T_{ms}	: melting start temperature measured by DSC	[°C]
T_s	: ECCS temperature before lamination	[°C]
α	: coefficient of Eq. (1)	[-]
β	: coefficient of Eq. (1)	[1/°C]
γ	: coefficient of Eq. (3)	[J/(g·K)/°C]

文献

- 1) K.Imazu and N.Satoh: *CAMP-ISIJ*, **6** (1993), 540.
- 2) A.Tanaka and T.Okamura: *CAMP-ISIJ*, **6** (1993), 536.
- 3) Y.Itoh, K.Yasunaka, K.Takesue and S.Morita: *CAMP-ISIJ*, **8** (1995), 1540.
- 4) A.Tanaka, T.Hanafusa, H.Kojo and T.Inui: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **27** (1987), 638.
- 5) Y.Kitano, Y.Kinoshita and T.Ashida: *Polymer*, **36** (1995), 1947.