

鋼板にラミネートされた二軸配向ポリエステル フィルムの耐衝撃性

毎田 知正*・岩下 寛之*・田中 厚夫*²

Impact Resistance of Biaxially Oriented Polyester Film Laminated on Steel

Norimasa MAIDA, Hiroyuki IWASHITA and Atsuo TANAKA

Synopsis : Electrolytically chromium/chromium oxide coated steel and lightly tin coated steel sheets laminated by biaxially-oriented-polyester-film are applied for various kinds of can use and highly evaluated not only from the cost performance but also from the environmental point of view.

These laminated steel sheets are demanded various characteristics such as formability, adhesive property, corrosion resistance and impact resistance. The characteristics depend on laminating process, which is characterized by partial melting of the supplied films that are pressed toward both sides of heated strip through a couple of cooled rubber rolls. We have already reported the adhesive property and the corrosion resistance could be controlled by a degree of biaxial orientation of the film and the thickness of amorphous layer. However, there are very few investigations for impact resistance of the laminated steel sheets that are important characteristics other than adhesive property and corrosion resistance for can use.

This report deals with the effect of a degree of biaxial orientation and thickness of the amorphous layer after laminating on impact resistance for the laminated steel sheets produced in various laminating conditions. Finally, we found that impact resistance of the laminated steel sheets for can use are also controlled by the degree of biaxial orientation and the thickness of amorphous layer of the laminated film.

Key words: polyester film; PET; ECCS; lamination; biaxial orientation; amorphous layer; temperature; laminating process; impact resistance.

1. はじめに

二軸配向ポリエステルフィルム（以下、BO-PETと略す）を熱融着によりラミネートしたクロメート処理鋼板（以下、ECCSと略す）やぶりきが、缶用材料として種々の缶用途に適用され¹⁾、環境問題やコストダウンの観点から高く評価されている。この熱融着ラミネートの方法は、加熱された鋼板の両側にBO-PETを一對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²⁾。これらの缶用材料には、加工性、被覆されたBO-PETの密着性、耐食性などの基本的な特性に加え、これらを用いて成形された缶に飲料が充填された後、流通搬送されるとき耐衝撃性が要求される。

著者らはこれまでに、ラミネート速度やラミネートロール温度などを変化させてECCSへのBO-PETのラミネート実験を行い、ラミネートにおけるBO-PETの二軸配向度変化および得られたBO-PETラミネートECCSのフィルム密着力や耐食性について評価し、フィルム密着性や耐食性はフィルムの無配向層厚みにより制御できることを報告している²⁾。さらに、生産性向上を目的としたラミネート速度の高速度化における最大の問題点は無配向層の減少であ

り、その解決方法として、ラミネートロール接触時間を確保する新規ラミネート方法（以下、ロール巻付方式）を提案している³⁾。このロール巻付方式はラミネート後の鋼板をラミネートロールへ巻き付けてラミネートロール接触冷却長を長くする方法であり、ラミネート高速度化の状態においても、特性とフィルム構造の関係やフィルム構造とECCS温度の関係は従来のラミネート方式におけるそれらの関係と同一であること、良好なフィルム密着性や耐食性が保持できることなどを明らかにした³⁾。

本報では、これまでフィルム密着性および耐食性についてのみ評価されているBO-PETラミネートECCSの耐衝撃性に関して評価し、二軸配向度や無配向層厚みなどが耐衝撃性に及ぼす影響について考察した。なお、缶用材料としてBO-PETラミネートECCSを用いる場合、缶内面側となる無色透明BO-PETはフィルム密着性、耐食性および耐衝撃性などを兼ね備える必要があるが、缶外面側となる白色BO-PETは缶成形性を満足すれば適用可能である。したがって、厳しい特性を要求される缶内面側となる無色透明BO-PETのみについて検討した。

平成14年5月10日受付 平成14年9月26日受理 (Received on May 10, 2002; Accepted on Sep. 26, 2002)

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

*2 東洋鋼板（株）下松工場 (Kudamatsu Plant, Toyo Kohan Co., Ltd.)

2. 実験

2.1 供試材

BO-PETは、ポリエチレンテレフタレートにイソフタル酸を11 mol%共重合させたポリエチレンテレフタレート/イソフタレートフィルムを縦横ともに3.1倍に二軸延伸した、厚み25 μm のフィルム（融点は224°C）を用いた。白色BO-PETは、酸化チタン系白色顔料を16 mass%混練して着色した厚み15 μm のフィルムである。また、鋼板は厚み175 μm 、クロムめっき量100~120 mg/m^2 のECCSを用いた。

2.2 ラミネート方法

Fig. 1にラミネート実験装置の概略を示す。ラミネート工程においては、加熱された温度 T_{s0} のECCSにBO-PETを一对のゴム被覆ラミネートロールにより熱圧着し、その後直ちに水冷する。ここで、従来ラミネート方式の場合はデフレクターロールを破線の位置とし、ラミネートロール接触冷却長を長くするロール巻付方式の場合はラミネートロールニップを通過した後も片面のみラミネートロールに接触し続けるように、中心位置をずらしたデフレクターロールでラミネート後のECCSを押しえてラミネートロールに巻き付かせるようにした。このラミネート方法により少なくとも片面側のフィルムはラミネートロールニップを通過した後もラミネートロールによる接触冷却を受け続ける。ラミネートロールには、 $\phi 130$ mmの中空金属ロールに厚み10 mmのシリコンゴムを被覆した外径 $\phi 150$ mm、ロール面長300 mmのゴム被覆ロールを用いたが、静止、常温時におけるラミネートロールニップ（以下、ニップ）の長さ L_{nip} は10 mmであった。また、デフレクターロールは $\phi 100$ mmの中空クロムめっき金属ロールを用い、内部に冷却水を通水し表面温度が50°C以下になるようにした。なお、実験はデフレクターロールの押し込み量を変化させて、ニップを通過した後の接触長 L_{con} が0, 45 mmとなるようにして行った。

また、無色透明BO-PETおよび白色BO-PETをECCSの両面にラミネートしたが、ラミネートは前述の L_{con} とラミネート速度 $V=20, 40, 80$ m/min、ラミネートロール温度 $T_r=100, 150^\circ\text{C}$ を組み合わせ、ラミネート前の板温度 $T_{s0}=200\sim 250^\circ\text{C}$ の範囲で行った。

2.3 X線回折測定方法

このようにして得られたBO-PETラミネートECCSの二軸配向度の指標には、X線回折測定による(100)結晶面のピーク強度をBO値 [counts per second; cps] として用いている⁴⁾。ここで、X線回折測定は、管電圧30 kV、管電流10 mAで、CuK α の波長を用いて行った。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などにより変動するので、測定ごとに同一のBO-PETラミネートECCSを用いて補正した。なお、本報で用いた無色透明BO-PETのラミネート前のBO値 BO_0 は1592 cpsである。

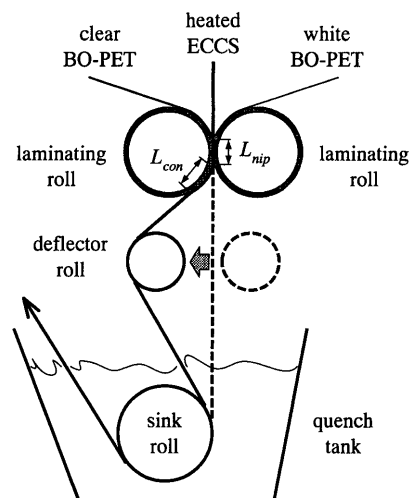


Fig. 1. Laminating method of polyester film on steel.

2.4 フィルム厚み方向の複屈折率分布の測定方法

フィルム厚み方向の二軸配向度分布の測定には、紡糸繊維断面の一軸配向度の分布を評価する方法として従来から用いられているリターデーション法による複屈折率測定を適用した。リターデーション法の測定原理は周知の通り、直線偏光を複屈折体に入射させたときに屈折率の差により生じる位相の遅れ、すなわちリターデーションを測定することにより複屈折率を求める方法である⁵⁾。

リターデーションの測定には、偏光顕微鏡（Nikon製 OPTIPHOT-POL）に鋭敏色検板（リターデーション: 530 nm）、セナルモン型コンペンセーター（リターデーション: 546/4 nm）および入射光フィルター（波長 $\lambda=0.546$ μm ）を装着したものをを用いた。測定用試料は、BO-PETラミネートECCSのECCSを塩酸で溶解し、フィルムのみをECCSより剥離して樹脂に埋め込んだ後、厚み方向に平行断面となるようにスライスした厚み $d=3$ μm の薄片とした。偏光板を回転させながら試料断面を観察し、明暗を判定しながら偏光板の回転角度 θ [degree]を読み取り、複屈折率 $\Delta n=\theta\lambda/180/d$ を算出した。なお、この測定において明暗の判定およびフィルム断面の位置測定の際に誤差を生じやすいため、CCDカメラを介して画像解析装置（株）東芝製 TOSPIX-U）を偏光顕微鏡に取り付けて処理した。ラミネートに用いたBO-PETの複屈折率 Δn_0 は0.0814であり、ラミネート後の複屈折率 Δn を二軸配向度分布の指標としたが、二軸配向度が高いほど Δn は大きな値となる。

2.5 耐衝撃性の評価方法

BO-PETラミネートECCSを幅50 mm、長さ100 mmに切り出し、215°Cで2分間の乾熱処理を施し、さらに130°Cの加圧水蒸気中にて30分間の熱処理したものを衝撃性評価試料とした。これらの熱処理条件は、BO-PETラミネートECCSを用いて製缶する場合の通常不可避の熱処理であり、それぞれ、缶成形加工後の脱脂・後加熱工程およびレトルト殺菌処理工程における熱処理条件に相当する。Fig.

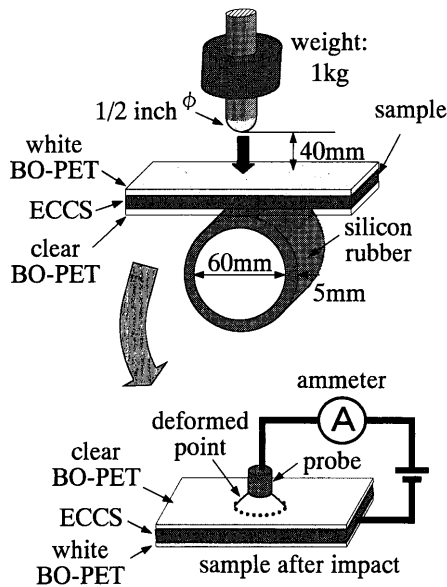


Fig. 2. Impact test method of polyester film laminated on steel.

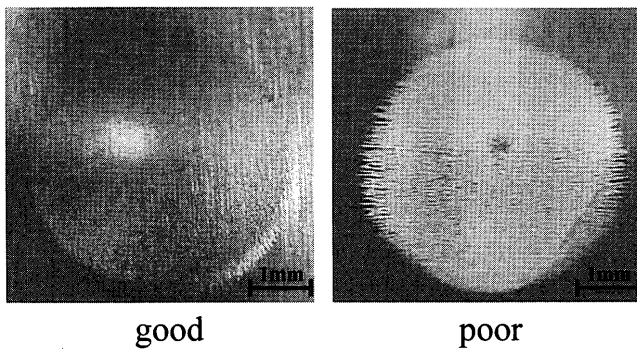


Fig. 3. Surface of BO-PET laminated ECCS after impact test.

2にBO-PETラミネートECCSの衝撃試験装置および耐衝撃性の評価方法の概略を示す。耐衝撃性評価試料を5°Cの水中に5分間浸漬した後、円柱状の鉄芯に厚さ5mmのシリコンゴムが被覆された試料台上に固定する。このとき、耐衝撃性を評価する面がシリコンゴム面に接するようにする。さらに、先端に直径1/2インチの鋼球を半球状に突出するように取り付けた、重さ1kgの鋼棒を高さ40mmから試料上に落下させる。Fig. 3に、衝撃を加えたBO-PETラミネートECCS表面の顕微鏡写真例を示す。この図に示されるように、衝撃を加えた後のECCS上のBO-PETは、耐衝撃性が劣る場合には割れが無数に生じて白化する。このように、衝撃試験により変形したBO-PETラミネートECCSのフィルム割れ程度を定量的に評価するために、落下衝撃により変形した試料面に3mass%食塩水を含浸させたスポンジを押し当て、試料に6.3Vの電圧を印加して流れる電流値 ERV [mA]を測定し、耐衝撃性の指標とした。耐衝撃性に優れた試料ほどフィルム割れが減少するために、 ERV は小さい値となる。

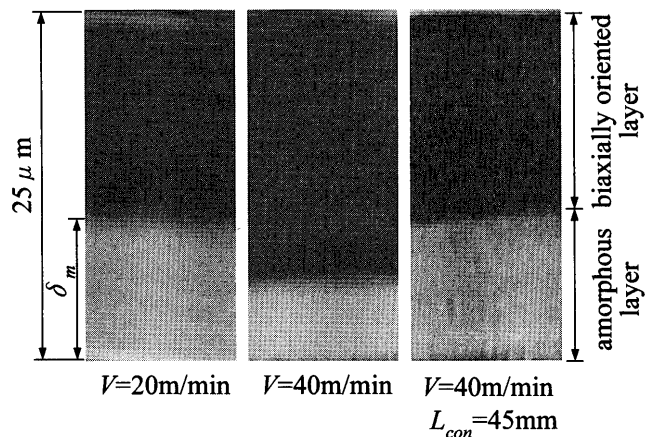


Fig. 4. Polarized micrograph of cross-section of BO-PET laminated on ECCS. ($T_r=100^\circ\text{C}$, $BO=300$ cps)

3. 結果および考察

3.1 ラミネートフィルムの厚み方向の二軸配向度分布

BO-PETラミネートECCSを缶用材料として用いる場合、二軸配向度 BO および無配向層厚み δ_m によりフィルム密着性や耐食性などの特性を評価することが可能である^{2,3)}。しかしながら、ラミネート高速化などのようにラミネート条件を大きく変化した場合にラミネートフィルムの厚み方向の二軸配向度分布が変化し、フィルム密着性や耐食性以外の特性に影響を及ぼす可能性も考えられる。そこで、2.2で述べたラミネート方法およびラミネート条件でBO-PETをECCSにラミネートしたBO-PETラミネートECCSを用い、2.4に記したリターデーション法を適用してフィルム厚み方向の複屈折率分布を測定した。

ラミネートロール温度 $T_r=100^\circ\text{C}$ における従来方式のラミネート速度 $V=20, 40$ m/min, ならびにロール巻付方式の $V=40$ m/minの場合について、ラミネート後BO-PETの偏光顕微鏡による断面写真をFig. 4に示す。この写真から、ラミネート方式や条件によって二軸配向層と無配向層厚みが変化することは確認できるが、ラミネートフィルムの厚み方向の二軸配向度分布までは定量化できない。 $T_r=100, 150^\circ\text{C}$ における従来方式の $V=20, 40$ m/min, ならびにロール巻付方式の $V=40$ m/minの場合について、リターデーション法により測定したフィルム厚み方向の複屈折率分布をFig. 5に示す。ここで、 X_{cf} [μm]はBO-PETラミネートECCS表面側からのBO-PET厚み方向の位置を表す。なお、いずれも $BO=300$ cpsのBO-PETラミネートECCSを用いた。このように、リターデーション法による複屈折率測定を行うことにより、ラミネートフィルムの厚み方向の二軸配向度分布を定量化することができる。これらの結果から、ECCSにラミネートされたBO-PETは接着面付近のフィルムが融解して密着力を有し、フィルム表層付近は融解せずに二軸配向状態を保ったフィルム層構造となり、同じ二軸配向度で比較した場合、ラミネート速度が速いほど無配向

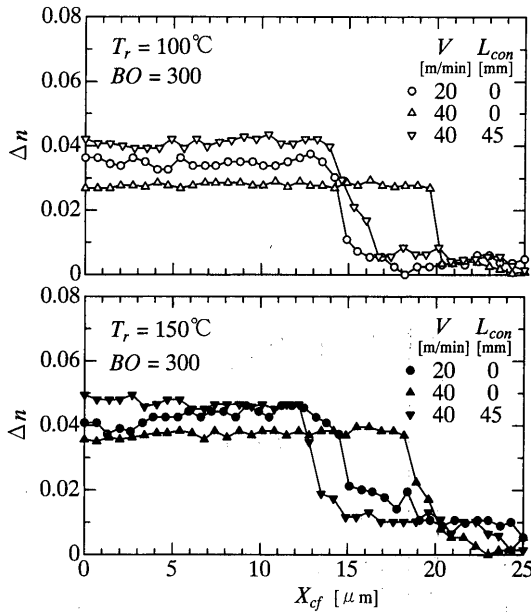


Fig. 5. Cross-sectional variations of birefringence of BO-PET laminated on ECCS.

層厚み δ_m [μm]は減少し、ラミネート後BO-PET表層付近の複屈折率 Δn_h は低下することがわかる。なお、 δ_m は断面写真から実測した値であり、 Δn_h はリターデーション法による測定結果から得られた表層付近の複屈折率の平均値である。

$T_r=100, 150^\circ\text{C}$ における従来方式の $V=20, 40, 80$ m/min, ならびにロール巻付方式の $V=40$ m/minの場合について、 δ_m と BO の関係を Fig. 6に示す。いずれの条件においても BO が小さくなるにつれて δ_m は大きくなる。また、同じ BO で比較すると V が速くなると T_r は低い方が δ_m は小さくなる。これは、前報^{2,3)}で述べたように、 V が速くなるとラミネートロール接触時間が短くなるために鋼板からBO-PETへの熱伝導が抑制されることになり、より高い T_r の方がBO-PETの厚み方向における熱影響部分が増大するためであると考えられる。さらに、ロール巻付方式の場合、同一 BO および V における δ_m を大きくすることができる。

Fig. 6と同条件の場合について、 Δn_h と BO の関係を Fig. 7に示す。いずれの条件においても BO が小さくなるにつれて Δn_h は低下する。また、ロール巻付け方式の場合に同一 BO で比較した Δn_h はわずかに高い傾向となるだけで、ラミネート条件による差は非常に小さい。すなわち、自明のことながらBO-PET全層における二軸配向度は表層付近の二軸配向度でほぼ規定される。

次に、耐衝撃性評価試料を作成する際に施した熱処理がラミネートフィルムの厚み方向の二軸配向度分布に及ぼす影響について確認した。熱処理前後について、BO-PETラミネートECCSのフィルム厚み方向の複屈折率分布を Fig. 8に例示する。なお、 $T_r=150^\circ\text{C}$, $V=40$ m/minにおける従来方式にてラミネートした $BO=300$ cpsのBO-PETラミネー

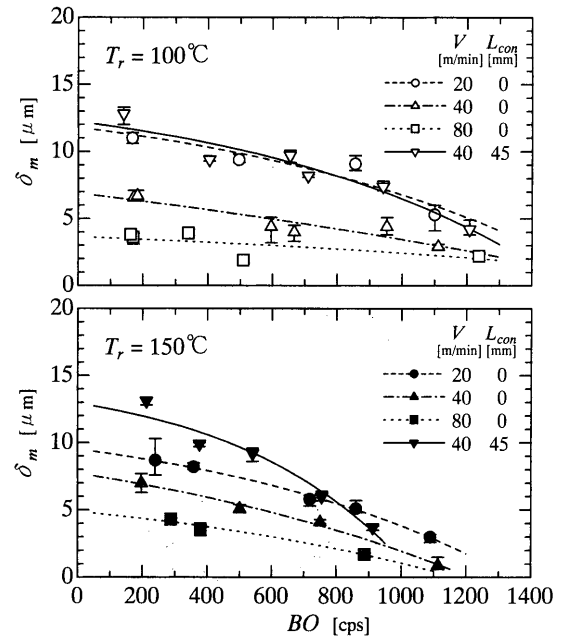


Fig. 6. Relation between thickness of amorphous layer and BO value of BO-PET laminated ECCS.

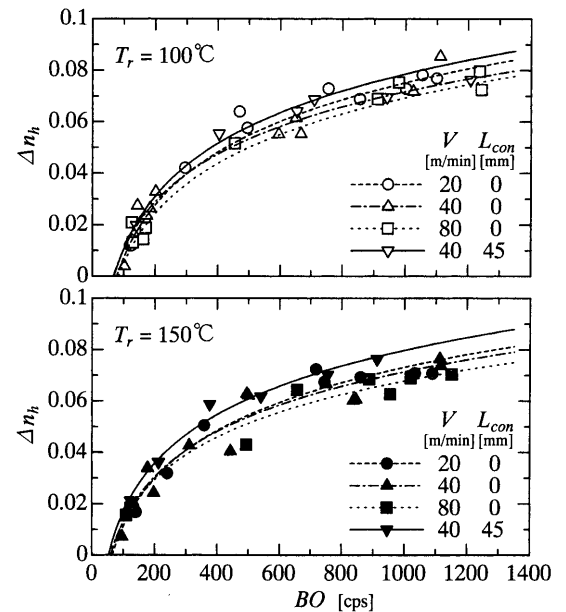


Fig. 7. Relation between birefringence nearby surface of BO-PET and BO value of BO-PET laminated ECCS.

トECCSを用いた。熱処理は2・5に前述した通り、 215°C で2分間の乾熱処理 (dry), および 130°C の加圧水蒸気中で30分間の湿熱処理 (wet) を施した。この図から、乾熱・湿熱いずれの熱処理を施しても、複屈折率の変化が生じるのはフィルム表層側の二軸配向層だけであり、ECCSとの接着面付近 $6\mu\text{m}$ 程度の無配向層はほとんど変化しないことが確認できる。

3.2 BO-PETラミネートECCSの耐衝撃性

前節において厚み方向の二軸配向度分布を明らかにしたBO-PETラミネートECCSの耐衝撃性を評価した。

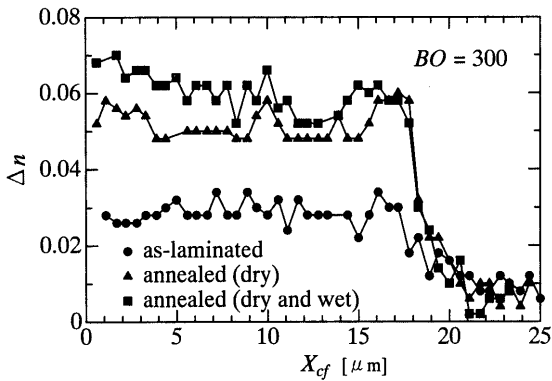


Fig. 8. Cross-sectional variations of birefringence of BO-PET laminated on ECCS after annealing.

$T_r=100, 150^\circ\text{C}$ における従来方式の $V=20, 40, 80\text{ m/min}$, ならびにロール巻付方式の $V=40\text{ m/min}$ の場合について, BO-PETラミネートECCSの耐衝撃性の指標とした ERV と二軸配向度 BO の関係を Fig. 9 に示す。いずれのラミネート条件においても BO が大きくなるにつれて ERV は低くなる傾向がみられ, 二軸配向度が高いほど耐衝撃性は概ね良好となる。しかしながら, 従来方式の場合, ラミネート速度が速くなる ($V=80\text{ m/min}$ の場合) と二軸配向度が高くても耐衝撃性は劣る傾向を示すが, ロール巻付方式の場合, 二軸配向度が低くても耐衝撃性は向上し, 特にラミネートロール温度が低い方がより向上する。すなわち, 耐衝撃性もフィルム密着性や耐食性と同様, 二軸配向度だけに依存する特性ではない。

Fig. 9 と同条件の場合について, ERV と BO-PET 表層付近の複屈折率 Δn_h の関係を Fig. 10 に示す。 ERV と Δn_h の関係は, Fig. 9 に示した ERV と BO の関係とほぼ同様な傾向にある。これは, Fig. 7 に示した Δn_h と BO の関係からも自明の結果である。いずれにせよ, 二軸配向度や表層付近の二軸配向度だけでは, 特にラミネート速度を速くした場合などにおいては, 耐衝撃性を一義的に整理することはできない。

そこで, 次に, フィルム密着性や耐食性との関係が明らかにされている無配向層厚み^{2,3)}に着目した。Fig. 8 に例示したように, 無配向層厚みは乾熱・湿熱いずれの熱処理を施されてもほとんど変化しない。したがって, 熱処理後の BO-PETラミネートECCSの特性を評価する上でも好都合である。

Fig. 9, 10 と同条件の場合について, ERV と δ_m の関係を Fig. 11 に示す。この図から, いずれのラミネート条件においても, 無配向層厚みが $6\sim 7\mu\text{m}$ 以下においては薄くなるにつれて耐衝撃性は低下することがわかる。これは, ラミネート速度を遅くして十分な厚みの無配向層を形成させた場合に BO が高いほど耐衝撃性が良好となることと矛盾するが, ラミネート速度を速くした場合などのように無配向層が薄くなり過ぎると BO では説明つかないことを意味し

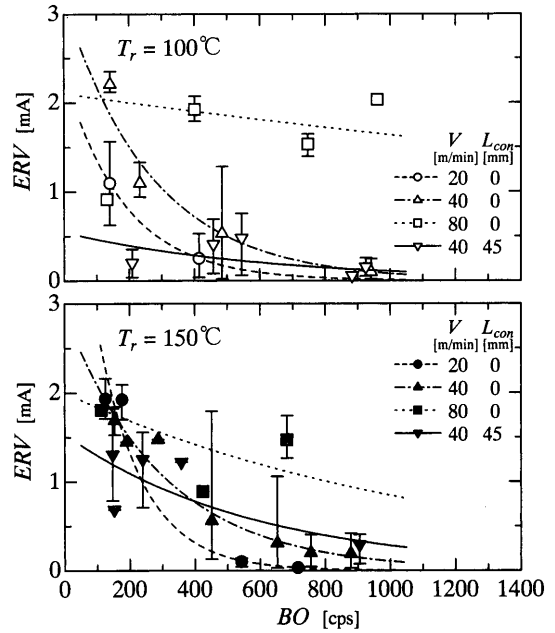


Fig. 9. Relation between ERV after impact test and BO value of BO-PET laminated ECCS.

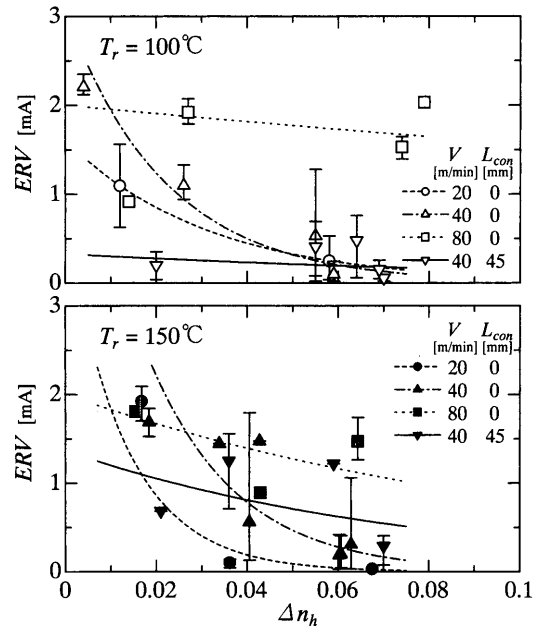


Fig. 10. Relation between ERV after impact test and birefringence nearby surface of BO-PET.

ている。この理由としては, BO-PETの表層近傍の二軸配向度が高いほど BO-PETの耐衝撃性は向上するが, 無配向層厚みが薄くなり過ぎてもフィルム密着力が低くなり ($5\mu\text{m}$ 以下で急激に低下)^{2,3)}, 衝撃を受けた際にフィルム剥離が生じやすくなるためにフィルム割れ部における ECCS 露出面積が増加し, 通電量が增大するからであると考えられる。すなわち, このような耐衝撃性評価方法においては, 衝撃に対するフィルムの強さだけでなく, フィルム密着力も含めたフィルムラミネート鋼板としての衝撃に対する皮膜の強さを評価していることになる。また, ラミネート条

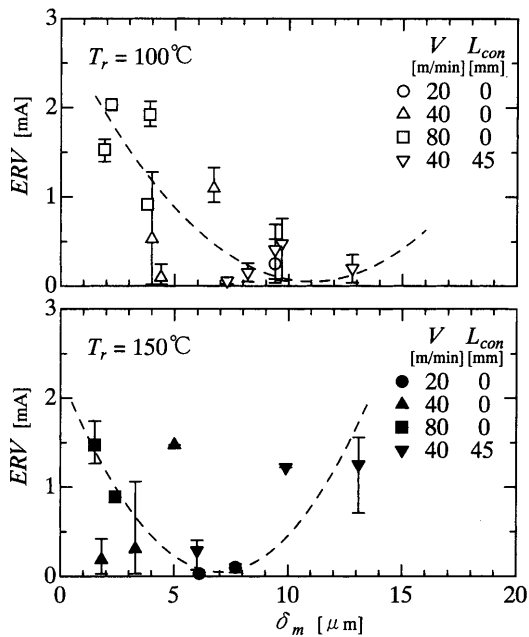


Fig. 11. Relation between ERV after impact test and thickness of amorphous layer.

件の違いとしては、不明確ではあるが、ラミネートロール温度が低い方がERVの極小値をとる δ_m が若干厚くなるものが挙げられる。したがって、フィルム密着性や耐食性と同様に、耐衝撃性についても無配向層厚みで評価できることがわかった。このことは、特にラミネート条件を大きく変化させた場合における、フィルムの二軸配向度分布が変化したものについても同様である。

以上の結果から、BO-PETラミネートECCSの耐衝撃性は、二軸配向度だけでなくフィルム密着性に強く影響を及ぼす無配向層厚みの影響が大きいことが明らかとなり、無配向層厚みだけでも制御可能であることがわかった。

4. 結論

缶用材料として適用される二軸配向ポリエステルフィルムラミネート鋼板の耐衝撃性に関して、ラミネート方式や条件を変えてラミネートしたBO-PETラミネートECCSを用いて評価した結果、二軸配向度や無配向層厚みなどが耐衝撃性に及ぼす影響について、以下のことが明らかとなった。

(1) 二軸配向度BOが高いほど、また、BO-PET表層付近の二軸配向度 Δn_h が高いほど、BO-PETラミネートECCSの耐衝撃性は良好であるが、ラミネート条件によりその影響度は異なり、特にラミネート速度を速くするとBO-PETの二軸配向度のみでは耐衝撃性は整理できない。

(2) BO-PETラミネートECCSの耐衝撃性は、無配向層厚み δ_m のみでも整理可能であり、さらに、無配向層厚みが薄過ぎても(3 μm 以下)、また厚過ぎても(14 μm 以上)低下する。すなわち、耐衝撃性には、BO-PETの衝撃に対する強さだけでなく、BO-PETとECCSの密着力が大きく影響していると考えられる。

(3) ラミネート速度の高速度化が可能なロール巻付方式においても、耐衝撃性は従来方式と同様、無配向層厚みのみで整理できる。

文 献

- 1) K.Imazu and N.Satoh: *CAMP-ISIJ*, **6** (1993), 540.
- 2) H.Iwashita, S.Morita and A.Tanaka: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 175.
- 3) H.Iwashita, S.Morita, A.Tanaka, N.Shimizu and N.Maida: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 494.
- 4) Y.Itoh, K.Yasunaka, K.Takesue and S.Morita: *CAMP-ISIJ*, **8** (1995), 1540.
- 5) 坪井誠太郎: 偏光顕微鏡, 岩波書店, 東京, (1959), 151.