

イージーピールフィルムの相構造と物性

I. 剥離強さと剥離機構

波多野靖* 平和雄*

Phase Structure and Properties of Easy-Peel Film I. Peel Strength and Peeling Mechanism

Yasushi HATANO, Kazuo TAIRA

The phase structure and a peeling mechanism of easy-peel film composed of immiscible blend of ethylene-propylene copolymer and LLDPE (Linear low density polyethylene) were examined. The TEM observation of the film stained with RuO_4 revealed that the thin board-like LLDPE phases dispersed parallel to the surface and oriented along the machine direction of film. After thermal treatment in molten state at 210°C , the dispersed phases changed to spherical shapes and coagulated with each other, and their numbers decreased. The peeling started from interface failure between the dispersed phase and the continuous matrix phase, and finally led to cohesive failure of the matrix. IR and Raman spectrum analysis showed that the change of morphology corresponded to the change of surface and core compositions of blended layer after the thermal treatment. The absorbance ratio measured by IR, which corresponded to the surface composition of blended layer, correlated well with peel strength. This indicates that the peel strength mostly depends on the phase structure of blended layer.

Keywords: Phase structure, Easy-peel film, Immiscible blend, Ethylene-propylene copolymer, LLDPE, RuO_4 , TEM, IR, Raman

* 東洋製罐グループ総合研究所 (〒240 横浜市保土ヶ谷区岡沢町 22-4)

要 旨

イージーピールフィルムに適用されるエチレン-プロピレンランダム共重合体と線状低密度ポリエチレン (LLDPE) とのポリマーブレンドについて、相構造と剥離強さとの関連を調べた。RuO₄染色法によるTEM観察の結果、LLDPEはフィルムの厚さ方向に扁平で機械方向に長いロッドとして分散相を形成していた。分散相は210℃での加熱溶融処理により丸く形態変化し、これに伴い隣接する分散相どうしが会合し個体数が減少した。剥離の進行過程を観察し、剥離が連続相と分散相間での界面破壊を起点として最終的に連続相の凝集破壊により行われることが示唆された。赤外分光法やラマン分光法によると、加熱溶融処理に伴うモルホロジーの変化はブレンド層の表面と中心部における組成変化として示された。組成の指標となる吸光度比と剥離強さとに良い相関が得られ、相構造が剥離強さを決定する有力な要因であることが裏付けられた。

1. 緒 言

イージーピールフィルムは、プラスチック製の成形容器に易開封性を付与する目的で、蓋の内面フィルムとしてアルミ箔などの基材とラミネートして使用される。こうした蓋はピーラブル蓋と呼ばれ、用途によってノンボイル用、ボイル（湯殺菌）用、レトルト（加熱加圧殺菌）用に分類される。ピーラブル蓋は、内容物が充填された後容器にヒートシールして用いられる。このとき一定の方法で測定される剥離強さ（ヒートシール強度）は、

用途に応じてある値の範囲になければならない。例えば、レトルト用途では食品衛生法に基づく厚生省告示第 370号により、23 N/15mm幅以上のヒートシール強度を有することが義務づけられている。そのため、この値を下限とし、できるだけ開け易い範囲となるよう上限が設定され管理される。

しかし、ヒートシール強度は使用した樹脂の種類やグレード及びブレンド比率ばかりでなく、製膜、ラミネート時の熱処理、ヒートシールなどの加工条件に大きく依存する。そのため、樹脂の選定やブレンド比率は試行錯誤的なテストから決定され、また剥離強さの管理は経験に頼るところが多く容易なことではない。

イージーピール性（易剥離性）を付与する手段としては、用途によっても異なるが、レトルト用途の場合、ポリプロピレン (PP) 系樹脂と高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体などを組合せた相分離系のポリマーブレンドが適用される¹⁾。その剥離機構については定説はないが、表面にある分散粒子が被着体とのヒートシールを阻害する結果としてイージーピール性が得られるという考え方、ブレンド層とその内側の層との間で層間剥離を生じるため発現するという考え方などがある。

一方、相分離系高分子はアクリロニトリル-ブタジエン-スチレン (ABS) 樹脂や耐衝撃性ポリスチレン (HIPS) にみられるように、破壊靱性を改善する目的で広く利用されている。靱性の発現機構については、現象論的にも理論的にも解明されてきており、モルホロジーと靱性との関連性が検討され、分散粒子壁間距離が大きく靱性に寄与することが

明らかにされるまでに至っている²⁾。しかし、破壊現象という点では同じではあるが、イージーピール性の発現機構については著者らが知る限り検討された例は見当らない。また、先に示したヒートシール強度の加工条件に対する依存性についても、原因が明かにされていない。

相分離系高分子のモルホロジーの観察には、一般に光学顕微鏡の他、走査型電子顕微鏡 (SEM) や透過型電子顕微鏡 (TEM) が使用される。TEM 観察用の試料調整は超薄切片を必要とするためこれらの中で最も難しく、ABS樹脂、HIPSのように樹脂中に二重結合を有する場合には四酸化オスミウム染色法が有効である³⁾。またPPやポリエチレン (PE) などのように二重結合を持たないオレフィン系高分子については、四酸化ルテニウム (RuO₄) 染色法⁴⁾ が有効であると報告されている⁵⁾。

本報ではこのRuO₄染色法を採用し、エチレン-プロピレンランダム共重合体 (以下 Random PPと記す) と線状低密度ポリエチレン (LLDPE) とのポリマーブレンドから成るイージーピールフィルムについて、相構造と剥離強さとの関連性および剥離機構について検討した。

2. 実験

2.1 試料

イージーピールフィルムとして、PPホモポリマー (以下 Homo PPと記す) からなる層とエチレン含有量4重量%のRandom PPにLLDPEをブレンドした層の2層からなるTダイを用いて成形された50 μm 共押し出シ

フィルムを使用した。ブレンド層の設定厚みは5 μmであった。これを12 μmのPETフィルム、15 μmのナイロンフィルム及び20 μmのアルミ箔とからなる多層構成の基材にブレンド層がヒートシール面となるようにポリウレタン系の接着剤を用いてラミネートした。

また、12 μmのPETフィルムと9 μmアルミ箔とで構成した基材にHomo PP、エチレン含有量4重量%のエチレン-プロピレンブロック共重合体 (以下 Block PPと記す) そしてRandom PPからなる50 μmのフィルムをそれぞれポリウレタン系の接着剤によりラミネートし被着材として用いた。なお、フィルムには東レ合成フィルム社製の食品包装用CPPフィルム3301、3701、3401を用いた。

2.2 剥離試験

試料を被着材に加熱バーを用いてヒートシールした。ヒートシール時間は2秒または0.8秒とした。これから15mm幅の短冊を切り出し、引張試験機を用いてクロスヘッド速度200mm/分でT形剥離強さを測定した。

2.3 TEM 観察試料の調整

アルミ箔を希塩酸で溶かすことにより観察を行う部分のイージーピールフィルムをラミネート基材から剥した。これから0.5mm幅程度の短冊を切り出し、TAAB社製の包埋樹脂エボン812で包埋した。硬化後、LKB社製のウルトラミクロトーム4800を用いてガラスナイフで面出しを行い、RuO₄溶液に浸漬して1時間半から3時間の処理を施した。

最後に、ダイヤモンドナイフを用いて1nm以下の超薄切片を切り出し、観察用試料とした。

2.4 SEMおよびTEM観察

2.2の方法によって剥離した試料の剥離面を、日本電子社製の走査型電子顕微鏡 JSM-840A を用いて加速電圧 10kV で観察した。なお観察面にはカーボン蒸着および金蒸着を施した。

2.3の方法によって作成した超薄切片を、日立社製の透過型電子顕微鏡 H-500Hを用いて、加速電圧 100kV の条件で観察した。なお、写真撮影には露出時間を短くするため、電子顕微鏡用フィルムよりも高感度な X線用フィルム (Fuji X-ray IX-100) を使用した⁶⁾。

2.5 組成の定量法

ブレンド層の組成を、フィルム表面については赤外分光法により、中心部についてはレーザーラマン分光法により測定した。

赤外線吸収スペクトルの測定は日本電子社製の FT-IR, JIR-100 を使用し、多重反射型 ATR 結晶による ATR 法で行った。ATR 結晶には、入射角 45° の KRS-5 とゲルマニウム (Ge) を用いた。また、侵入深度の波長依存性を考慮し、PE と PP の組成比の指標として吸光度比 A_{722}/A_{842} 、 A_{722}/A_{974} 、 A_{2915}/A_{2950} を評価した⁷⁾。また、マトリックスとなる PP の結晶性を吸光度比 A_{998}/A_{974} によって評価した⁸⁾。なお、ATR 法における光の侵入深度は、試料表面における光の強度が $1/e$ に減衰する深さとして定義すると⁹⁾、KRS-5 を用いたときには $700\sim 1000\text{cm}^{-1}$ の光で $3\sim 2\mu\text{m}$ 、 $2900\sim 2950\text{cm}^{-1}$ の光で $0.7\mu\text{m}$ 程度の侵入深度となる。また Ge の場合はそれぞれ $0.9\sim 0.7\mu\text{m}$ 、 $0.2\mu\text{m}$ 程度となる。

ラマンスペクトルの測定は Jobin - Yvon

社製のレーザーラマン分光器 Mole を使用し、光源には Ar イオンレーザー (発振波長 514.5nm) を使用した。測定手順は、ミクロトームにより切削した試料切片について、フィルム表面より $2\mu\text{m}$ の深さの位置を集光スポット径 $1\mu\text{m}$ 程度にして測定した。得られたスペクトルから、PE 成分と PP 成分の組成比の指標としてラマン強度比 I_{2851}/I_{2960} 、 I_{2884}/I_{2960} を評価した¹⁰⁾。

3. 実験結果および考察

3.1 剥離強さに及ぼす加熱溶融の影響

イージーピールフィルムが溶融する温度における熱処理の影響を調べるため、ラミネートした試料を長さ 3m のオープンにより温度 210°C 、処理速度 10m/分で処理した。未処理品と処理品を Block PP にヒートシールしたときの T 型剥離強さを図 1 に示す。

未処理品では、剥離強さは 15mm 幅当たり 20N 台の値を示し、ヒートシール温度に対し僅かに依存性を示した。処理品では、ヒートシール温度が 170°C のときに 30N と未処理品に比較して 1.5 倍程度高い値となった。また、処理品では、これよりも高いヒートシール温度では被着体側の他の接着界面が剥離し、測定不能となった。なお、剥離界面が変わった瞬間の剥離強さは 50N 程度であった。

このように、処理品は未処理品よりも剥離強さが高く、ヒートシール温度に対する依存性も大きい。

なお、フィルムの機械方向 (MD; Machine direction) と幅方向 (TD; Transverse direction) に対する異方性は未処理品、処理品とも認められなかった。

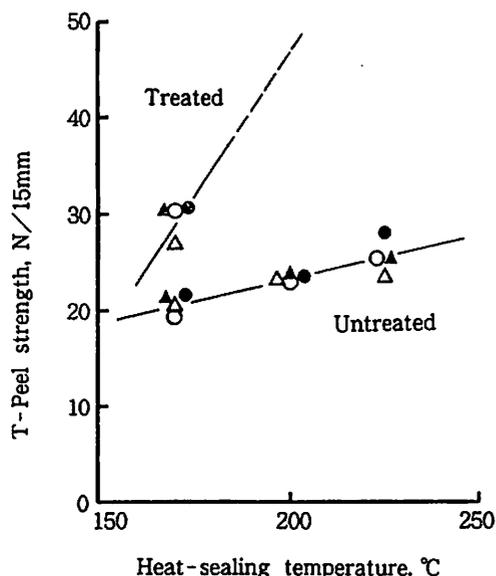
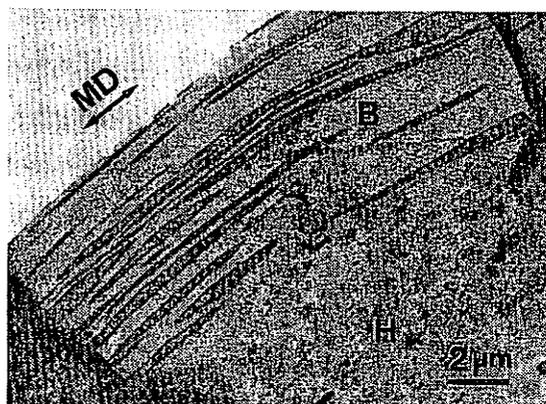


Fig. 1 Heat-sealing temperature dependence of T-peel strength for easy-peel film before and after heat treatment at 210°C
 Adherend: ethylene-propylene block copolymer (Block PP)
 Heat-sealing time: 2 sec.
 Heat-sealing pressure: (○,●) low (△,▲) high
 Peel direction: (○,△) MD; (●,▲) TD

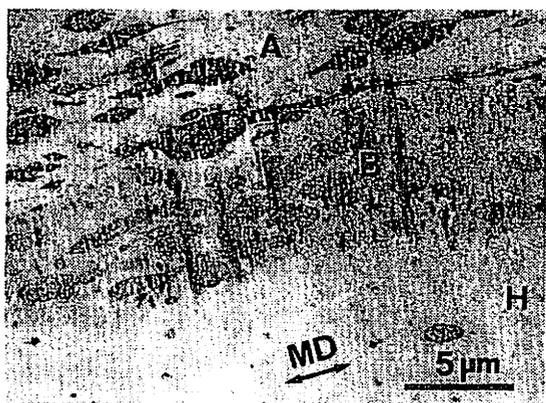
3. 2 加熱溶融時の相構造変化

加熱溶融処理により剥離強さは高くなった。この原因を解明するため、ブレンド層の相構造をTEMで観察した。

図2に未処理品の観察結果を示す。LLDPEはフィルムの厚み方向 (ND; Normal direction) に対し扁平で、MDに細長いロッドとして分散相を形成している。この構造は、主にフィルム成形時にTダイから押し出された樹脂がチルロールで冷却されるまでに特徴づけられたと推定される。すなわち、ダイリップから押し出された溶融樹脂は、幅方向にある程度拘束された状態で必要厚みとなるまで高



a) Edge view



b) End view

Fig. 2 Transmission electron micrographs of thin sections of virgin untreated specimen of easy-peel film stained with RuO₄
 (B) Blended layer (ethylene-propylene random copolymer (Random PP) / LLDPE);
 (H) Polypropylene homopolymer (Homo PP) layer

速伸張されるが、この伸張変形において生じたモルホロジーであると考えられる。

図3に処理品の観察結果を示す。処理品では、分散LLDPE相は太いロッドあるいは球状となり、個体数も減少している。未処理品の相構造は伸張流動により生じたものであり、熱力学的に不安定な状態のまま凍結されているものと思われる。そのため、樹脂が溶融状態にあるときにはより安定な形状、すな

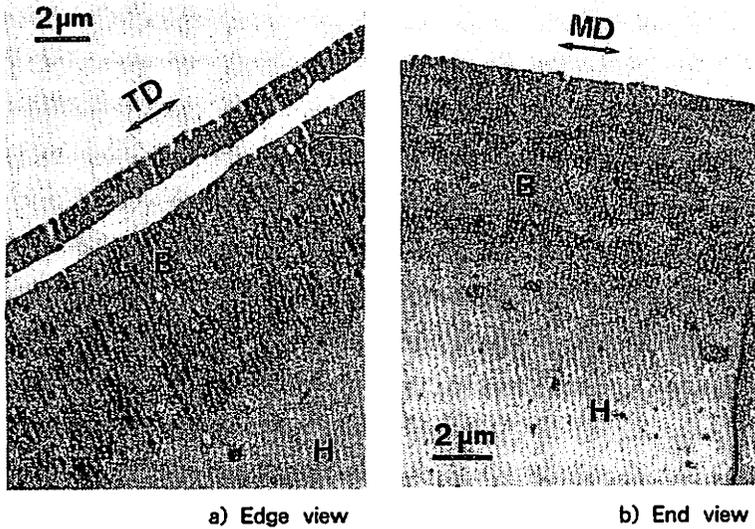


Fig. 3 Transmission electron micrographs of thin sections of heat-treated specimen of easy-peel film stained with RuO₄. (B) Blended layer (Random PP/LLDPE); (H) Homo PP layer

したからであり、MDからの観察結果にみられる瓢箪形状のLLDPE相はこの会合過程の途中で凍結されたものを示している。

3. 2 ヒートシール前後における相構造変化

加熱溶融に伴う相構造の変化は、ヒートシール時間内にも起こり得ると予想される。

図4に未処理品をBlock PPにヒートシールしたときの観察結果を示す。200℃-2秒というヒートシール条件下においても、

わち球形へと変化する。処理後のLLDPE相の分散構造は、この変化過程を示唆する結果と言える。LLDPE相の個体数の減少は、形態変化とともに隣接する分散相どうしが会合

分散LLDPE相の扁平で細長いロッド形状が丸みを帯びている傾向がみられる。また、ヒートシール前ではロッド間の距離が0.1 μmから0.2 μmと非常に近接した個所もみら

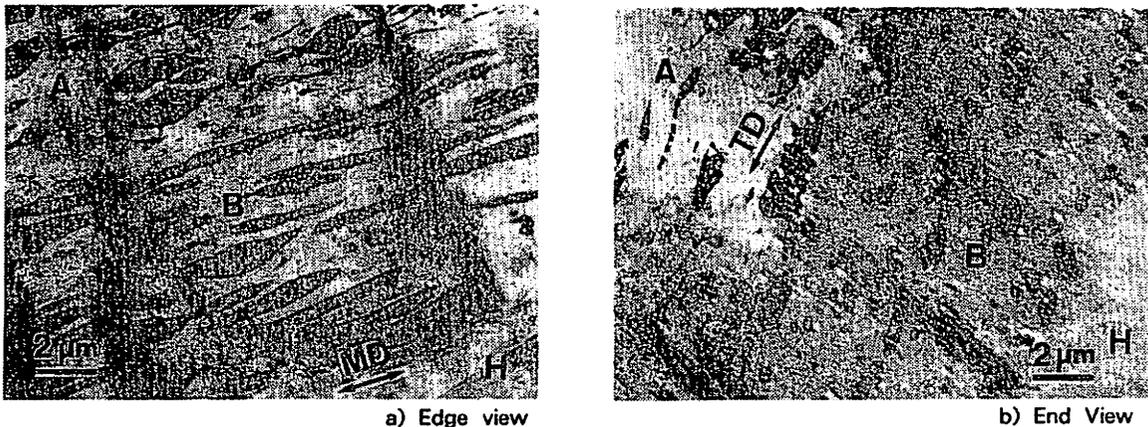


Fig. 4 Transmission electron micrographs of thin sections of the same specimen as in Fig. 2 after heat sealing. Heat-sealing condition: 200 °C-2 sec. (B) Blended layer (Random PP/LLDPE); (H) Homo PP layer; (A) Adherend (Block PP)

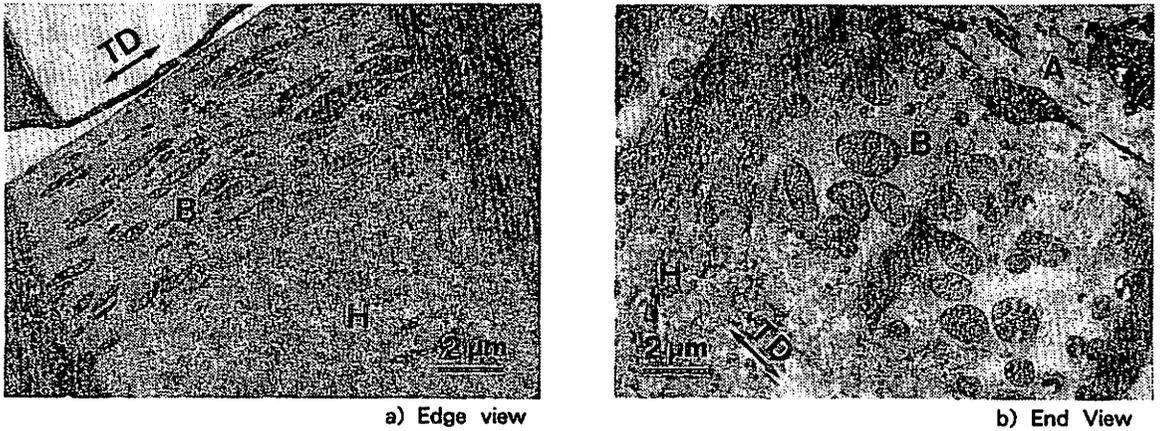


Fig. 5 Transmission electron micrographs of thin sections of the same specimen as in Fig. 3 after heat sealing. Heat-sealing condition : 200 °C - 2 sec.
 (B) Blended layer (Random PP/ LLDPE) ; (H) Homo PP layer ; (A) Adherend (Block PP)

れたが、ヒートシール後にはこうした部分が減少しており、ヒートシール時間内にもLLDPE相間での会合が生じていると思われる。

図5に処理品の観察結果を示す。処理品ではすでに準安定的な相構造となっているため、ヒートシール前の状態と比較しても特徴

ある差は認められない。

3. 3 剥離機構

剥離機構を検討するため剥離を途中で止め、剥離の先端部分をTEMで観察した。

図6に未処理品についての観察結果を示す。剥離が終了した部分では、ブレンド層全

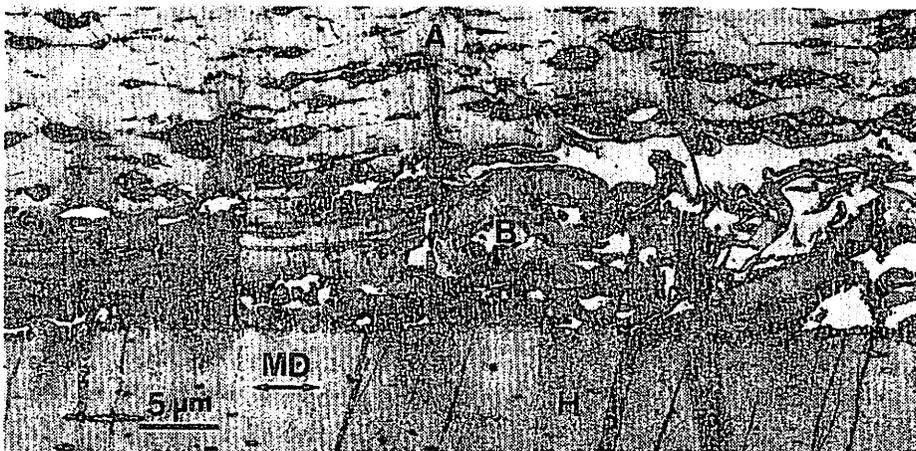


Fig. 6 Transmission electron micrograph of peel failure propagation in virgin untreated specimen of easy-peel film. Heat-sealing condition : 200 °C - 2sec.
 (B) Blended layer (Random PP/LLDPE) ; (H) Homo PP layer ; (A) Adherend (Block PP). T-Peel strength : 21 N/15mm

体に破壊が及んでいる様子がみられるが、界面剥離しているようにみられる部分もある。この図からは、被着体側にマトリックス樹脂が移行しているかどうかははっきりしない。しかし、3.4節で述べる実験事実からは、未処理品の場合界面剥離の割合は少ないとして判断される。そこで、ここでは界面剥離がないものとして話を進める。図の中央付近には、LL DPE相がロッド形態をある程度保持したまま連続相から剥ぎ取られている様子がみられる。このことから、剥離の初期においては連続相と分散相の界面が剥離し、それをきっかけとして最終的に連続相が凝集破壊していく機構が示唆される。なお、この試料の剥離を止めた時点でのT形剥離強さは21N/15mm幅を示した。

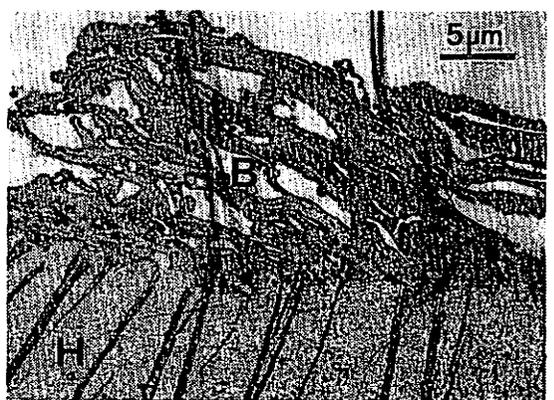
図7に処理品についての観察結果を示す。ブレンド層は剥離により延性破壊しフィブリル化している。Homo PP層には引張降伏に伴うマイクロクレーズが観察される。また、

被着体である Block PPにも、マイクロクレーズが分散粒子間を繋ぐように多数形成し、ポイドも観察される。マイクロクレーズの量は、未処理品よりもかなり多く観られる。この試料の剥離を止めた時点でのT形剥離強さは33N/15mm幅であった。

これまでポリマーブレンドを適用したイージーピールフィルムの剥離機構については、表面にある分散粒子がヒートシールを阻害する結果としてイージーピール性が得られるという接着界面破壊による考え方、あるいはも



a) Immediately before peeling



b) Immediately after peeling

Fig. 7 Transmission electron micrographs of peel failure propagation in heat-treated specimen of easy-peel film
Heat-sealing condition : 200 °C - 2 sec.
(B) Blended layer (Random PP/LLDPE) ; (H) Homo PP layer ; (A) Adherend (Block PP)
T-Peel strength : 33 N/15mm

のよって剥離時にフェザリング（羽毛状の糸引きや膜張り）を発生することから、ブレンド層とその内側の層との間で層間剥離を生じるため発現するなどの考え方がなされていた。しかし、基本的な剥離機構としては、連続相と分散相の界面の接着力が極めて弱いため、そこが一種の欠陥として作用し、連続相の凝集破壊を誘引することによって考えられる。加熱溶融処理により剥離強さが高くなるのは相構造の変化に伴い欠陥が減少すること、ここでは単位体積に占めるLLDPE相の表面積あるいはそのNDへの投影面積が減少することによるものと考えられる。このことは図8に示すモデルにより説明することができる。

LLDPE相を $X^2/a^2 + Y^2/b^2 + Z^2/c^2 \leq 1$ で表せる楕円体とし、これらが面心斜方格子を形成するように分布していると仮定する。未処理品の単位格子のサイズを $5 \times 12 \times 1.2$ とし、 $a = 1$ 、 $b = 4$ 、 $c = 0.25$ とした場合、LLDPEの体積分率は23%となる。これが加熱溶融処理により個体数が半減し単位格子の

サイズが $5 \times 12 \times 2.4$ となり、形状も $a = 1$ 、 $b = 2$ 、 $c = 1$ となったとすると、処理品の分散個体1個当りの表面積は未処理品の78%となる。またNDへの投影面積は50%となる。しかし、単位体積当りの欠陥量として評価した場合、処理品では個体数が半減しているので、実質では表面積で39%、投影面積で25%に減ったことになる。

未処理品ではPE相の形状およびその分散構造は極めて異方性が強い。また、処理品でも異方性が完全にはなくなっていない。しかし、図1のように剥離強さに対するMD、TDへの異方性は認められない。これは、剥離強さが単純にPEによって形成される単位体積当りの欠陥量で整理されることを支持する結果とも考えられる。

ブレンド層の剥離に対する破壊強さは、分散相の表面積あるいは投影面積といった形状的要因だけではなく、個々の分散相の方向性と位置関係にも依存すると考えられる。加藤はABS樹脂製の薄肉射出成形品にみられる層状剥離が、連続相の分子配向によるもので

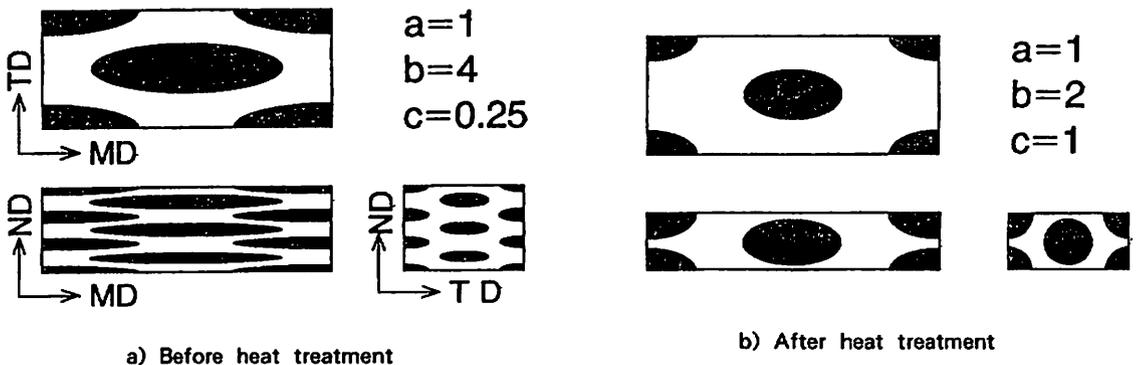


Fig. 8 Schematic diagram illustrating phase structure change with heat treatment
Dispersed phases are assumed to be ellipsoid expressed by $X^2/a^2 + Y^2/b^2 + Z^2/c^2 \leq 1$
and form face-centered orthorhombic lattice

なく、分散ゴム相の Phase orientation に起因することを指摘している¹¹⁾。この場合、分散ゴム相は流動方向に整列し、この部分がへき開すると述べている。すなわち、未処理品にみられる特徴的な構造は、剥離のために破壊しなければならないマトリックス樹脂の量を効果的に減少させている可能性もある。図9に剥離面のSEM像を示す。剥離面には多くのフィブリルが観察されるが、処理品には未処理品に比較してフィブリルが密に形成している。これは、剥離時に破壊したマトリックス樹脂の量的な違いを示唆している。

相分離構造の評価については、本来分散相の位置間係をボロノイ分割¹²⁾などの手法により明確にし、大きさや重心間距離あるいは壁間距離などの構造パラメーターによって統計的に解析¹³⁾すべきことが望ましい。しかし、今回取り扱った分散相の形状は、異方性の強いロッド状から球状へと大きく変化しており、同時に個体数も顕著に減少していることから、ここでは定性的に議論した。また、こうした分散相の形状と方向性までを取り入れた評価法も見当らない。

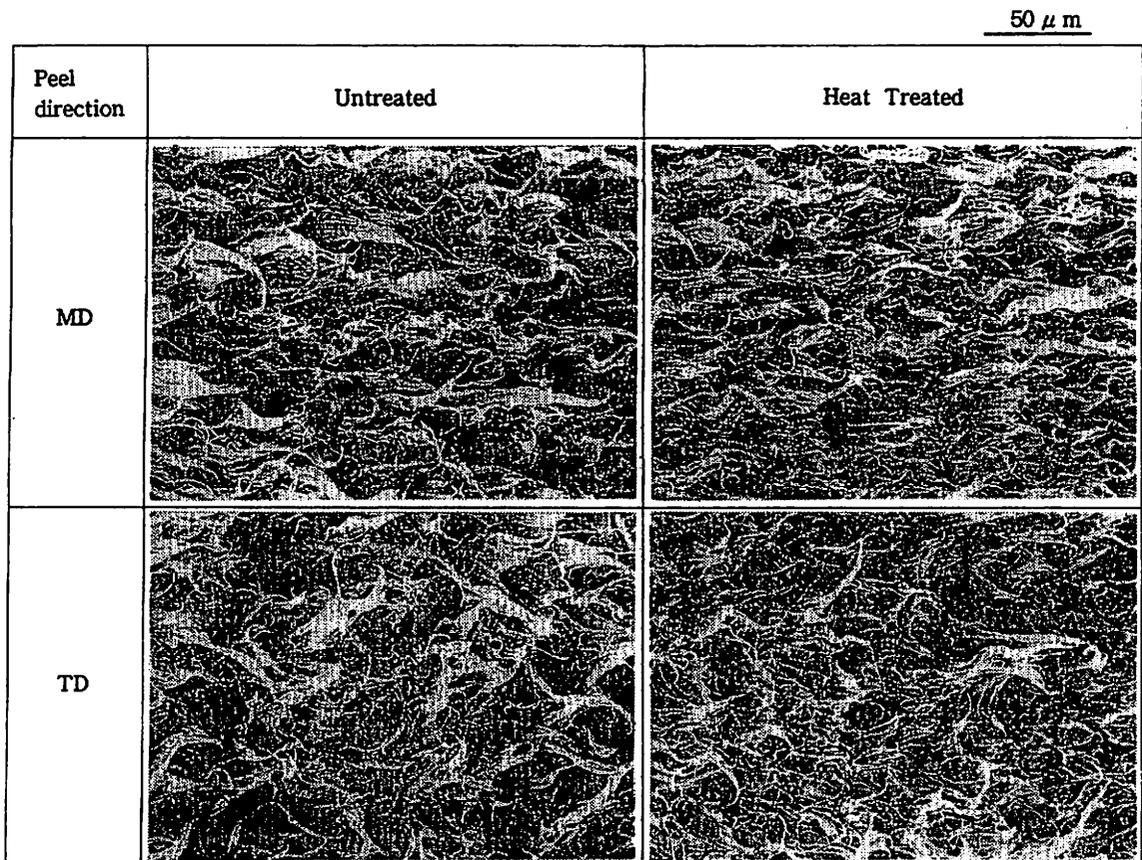


Fig. 9 Scanning electron micrographs of peeled surface of untreated and heat-treated specimens (at 210 °C) of easy-peel film. Adherend : Block PP. Heat-sealing condition : 200 °C - 2 sec.

3. 4 ヒートシール温度依存性

剥離強さを相構造だけで説明するならば、未処理品と熱処理品との剥離強さの違いは、ブレンド層の相構造の違いによる凝集力の差として説明される。しかし、ヒートシール温度に対する依存性については、これだけでは説明できない。なぜならば、処理品の方が相構造は安定状態に近いものであるため、ヒートシール時の相構造変化は少なく、本来ヒートシール温度に対する依存性は小さいと予想されるからである。実際には図1にみられるように、処理品の方がヒートシール温度依存性は大きい。次にこの点について考察する。

図10に被着体のグレードをHomo PP、Block PPおよびRandom PPとした場合の未処理品および処理品のヒートシール特性を示す。また、参考としてBlock PPのヒートシール特性も示した。

Block PPの場合、ヒートシール温度に対

する依存性が強く、剥離強さはヒートシール温度が被着体の融点を越えると急速に高くなる。この場合、樹脂自体の凝集力は非常に高いので、接着界面近傍が弱い部分となり、剥離は主に界面破壊となる。

イーザーピールフィルムでは、未処理品、処理品ともヒートシール温度が高くなるに従い、一定の剥離強さに漸近する特徴が見られる。しかし、未処理品と処理品を比較すると、未処理品では被着体による差が見られないが、処理品ではヒートシール温度が低い領域で差がみられ、高くなるに従って差が小さくなる。また、被着体をHomo PP、Block PPとした場合には、ヒートシール温度に対する依存性も大きい。

未処理品の場合、被着体間の差がみられないのは、主にブレンド層の凝集破壊により剥離するからである。ヒートシール温度に対して依存性を示すのは、図4に示したように未

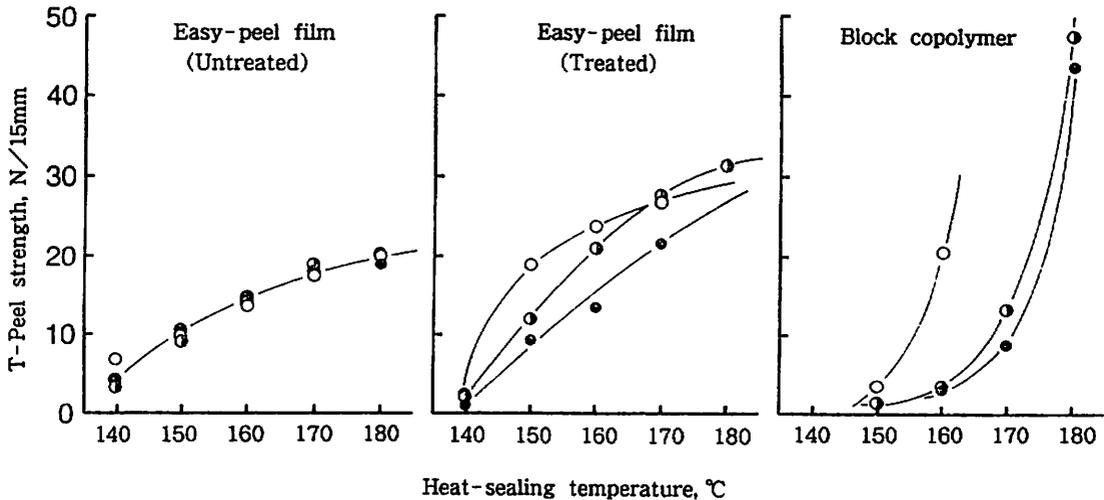


Fig. 10 Heat-sealing temperature dependence of T-peel strength for untreated and heat-treated specimens (at 210 °C) of easy-peel film and Block PP. Adherend : (○) Random PP ; (○) Block PP ; (●) Homo PP. Heat-sealing time : 2 sec.

処理品ではヒートシール時間内においても相構造の変化が起き得ることから、これに伴ってブレンド層の凝集力が高くなったことが原因として考えられる。

処理品では、未処理品に比較すればブレンド層の凝集力は大きい。低温域では、ヒートシール界面においてブレンド層の凝集力に勝るような融着が行われないため、Block PPと同様に

剥離が接着界面破壊となり、被着体間に差が生じたと考えられる。被着体が Homo PP、Block PP の場合低温ヒートシール性が Random PP よりも劣るため、この傾向が強く現れ、ヒートシール温度に対する依存性が大きくなったと考えられる。ヒートシール温度が高くなるに従い被着体間の差が小さくなるのは、ヒートシール界面の接着力が高くなり、剥離がブレンド層内部の凝集破壊に移行していくからである。

以上のことから、イージーピールフィルムのヒートシール温度依存性は、未処理品では主にヒートシール時の相構造変化に伴うものであり、処理品ではヒートシール温度が低い場合剥離が界面破壊を伴うためと結論される。

3.5 相構造の変化と組成の変化

ブレンド層の組成を加熱溶融処理の前後で比較した。フィルム表面については赤外分光法により、中心部についてはラマン分光法により測定した。得られたスペクトルから PE と PP に帰属するバンドの吸光度比あるいはラマン強度比をもとめ、これらの比を処理前

Table 1 Surface and core compositions of blended layers of easy-peel film before and after heat treatment at 210°C

	Means		PE/PP	Untreated : Treated	
Surface	FT - IR (ATR)	KRS-5	A ₇₂₂ /A ₉₇₄	1	: 0.76
			A ₇₂₂ /A ₈₄₂	1	: 0.73
		Ge	A ₇₂₂ /A ₉₇₄	1	: 0.69
			A ₇₂₂ /A ₈₄₂	1	: 0.73
Core	Laser - Raman	I ₂₈₅₁ /I ₂₉₆₀	0.84	: 1	
		I ₂₈₈₄ /I ₂₉₆₀	0.85	: 1	

後での相対値として表 1 に示す。この表では値が大きいほど PE が多いことを意味する。

加熱溶融処理により、表面部では PE 成分が相対的に減少し、逆に中心部においては増加している。これは相構造の変化に伴って PE 成分が平均的にブレンド層の内側へ移動したことを意味する。すなわち、ND に偏平で MD に細長い分散 LLDPE 相は、溶融時にはより安定な球形へと変化する。また、同時に隣接する分散相間で会合し、個体が大きくなる。このとき、表面部近傍の分散相の重心がブレンド層の内側に移動したことになる。

3.6 表面組成と剥離強さとの相関性

加熱溶融処理に伴い、ブレンド層の表面部と中心部において組成変化することが明らかとなった。次に、加熱溶融処理条件を変え、表面組成と剥離強さとの関連性について検討した。

処理にはバッチ式のオープンを使用し、処理温度を 210°C と 180°C とした。表面組成は赤外スペクトルから得られた吸光度比を指標として評価した。

ATR 結晶には表面近傍の情報が多く得ら

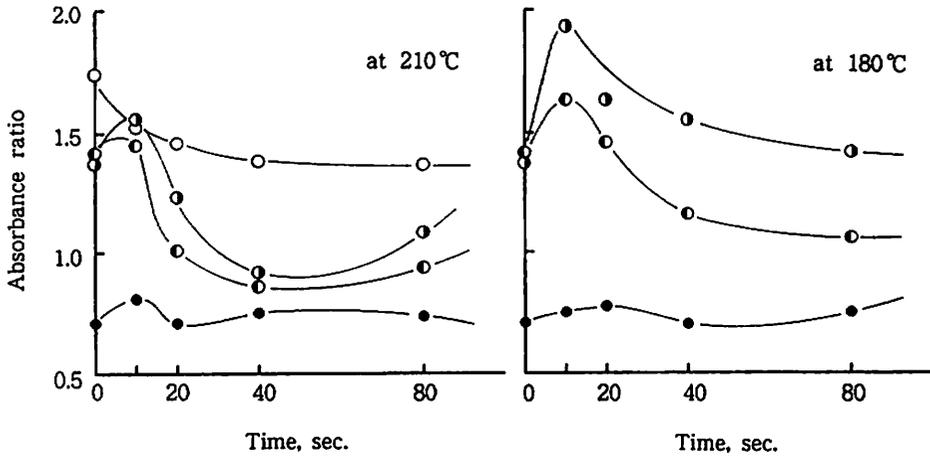


Fig. 11 Heat-treating time dependence of optical absorbance ratios which indicate PE/PP composition and crystallinity of matrix resin of easy-peel film
 PE/PP composition : (O) A_{2915}/A_{2950} ; (O) A_{722}/A_{942} ; (O) A_{722}/A_{974}
 Crystallinity : (●) A_{998}/A_{974}

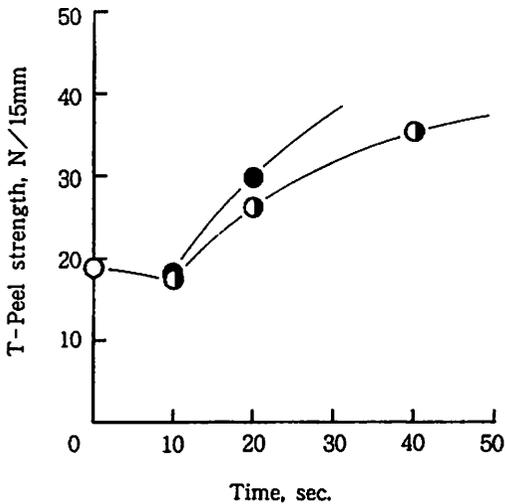


Fig. 12 Heat-treating time dependence of T-peel strength for easy-peel film heat-treated at 210°C (●) and 180°C (O) and untreated one (O)
 Adherend : Block PP. Heat-sealing condition : 210°C - 0.8 sec.

れるゲルマニウムを使用した。

図 11 に吸光度比を処理時間に対しプロットした結果を示す。この図では値が大きいほど PE が多いことを意味する。また、図には連続相である PP の結晶化度の指標となる吸光度比 A_{998}/A_{974} も示した。この図から、表面近傍の PE 成分は、処理時間として 10 秒を過ぎると減少する傾向にあることが分かる。一方、マトリックス樹脂の結晶化度の指標となる吸光度比 A_{998}/A_{974} は、熱処理条件によってもほとんど変化していない。

図 12 に図 11 で示した試料の T 形剥離強さを示す。この図のように処理時間として 10 秒を過ぎると剥離強さが大きくなる。これは、図 11 における表面組成の変化と非常に良い相関を示す結果と言える。表面組成の変化は、相構造の変化に伴うものであることから、相構造が剥離強さを決定する有力な要因であることが裏付けられたことになる。

4. 結論

Random PPとLLDPEとのポリマーブレンドを適用したイージーピールフィルムを試料として、剥離機構および相構造と剥離強さとの関連性について検討し以下のことが明らかになった。

- 1) RuO₄染色法によるTEM観察の結果、LLDPEはフィルムのNDに扁平でMDに細長いロッドとして分散相を形成していた。また、マトリックス樹脂の熔融温度以上となる210℃の熱処理により分散相は丸い形状へと変化し、隣接する分散相間での会合により個体数が減少した。
- 2) 剥離の進行過程を観察し、剥離が連続相と分散相間での界面剥離を起点とし最終的に連続相の凝集破壊により行われることが示唆された。
- 3) 剥離強さのヒートシール温度に対する依存性は、未処理品では主にヒートシール時の相構造変化に伴うものであり、熱処理品ではヒートシール温度が低い場合剥離が界面破壊を伴うためであることが示唆された。
- 4) 加熱溶融時の分散構造の変化は赤外やラマンなどのスペクトルから得られるPPとPEに帰属するバンドの吸光度比あるいはラマン強度の比の変化として評価できた。これにより加熱溶融時の相構造変化に伴いブレンド層の表面部と中心部において組成変化することが明らかとなった。
- 5) 表面組成の指標となる吸光度比と剥離強さとの良い相関が得られ、相構造が剥

離強さを決定する有力な要因であることが裏付けられた。

謝 辞

本研究の発表を許可された東洋製罐グループ総合研究所長桑原康長博士に感謝の意を表します。

<文 献 >

- 1) 葛良忠彦、平和雄、“新しい包装材料”(高分子学会編)、共立出版、p.74 (1988)
- 2) S. Wu, J. Appl. Polym. Sci., 35, 549 (1988)
- 3) K. Kato, Polym. Eng. Sci., 7, 38 (1967)
- 4) J. S. Trent, J. I. Scheinlein, P. R. Couchman, J. Polym. Let. Ed., 19, 315 (1981)
- 5) 上坂常顕、稲葉信行、山田雄史、佐藤和夫、鈴木俊一、Polym. Prepr., Japan, 34 (8), 2077 (1985)
- 6) 深見章、電子顕微鏡、15 (2), 146 (1981)
- 7) 武上善信、鈴木俊光、近藤俊彦、三谷勝男、高分子化学、29 (323), 199 (1972)
- 8) J. P. Luongo, J. Appl. Polym. Sci., 3, 302 (1960)
- 9) 落合周吉、日本接着協会誌、20 (3), 127 (1984)
- 10) (株) 東レリサーチセンターからの私信
- 11) 加藤嵩一、プラスチック、18 (6), 15 (1967)
- 12) H. Tanaka, T. Hayashi, T. Nishi, J. Appl. Physics, 65 (12), 4480 (1989)
- 13) 渡邊昭彦、千葉一正、高分子論文集、47 (4), 303 (1990)

(受付 1992年4月6日)