プラスチックフィルムの界面はく離解析 —非相溶樹脂含有 PET フィルムにおけるボイド発現機構の基礎検討—[†]

伊藤 勝也* 野々村 千里*
鈴木 利武** 石原 英昭**

Analysis of Interfacial Delamination for Plastic Film — Basic Study for Mechanism of Void Formation in Stretched PET Film Having Incompatible Polymer Particles —

by

Katsuya Ito*, Chisato NONOMURA*, Toshitake SUZUKI** and Hideaki ISHIHARA**

This study is concerned with the analysis of relationship between the interfacial energy of polymer and the micro voids that are formed by stretching the composite polymer sheet having incompatible particles in the matrix. Now we tried to simulate the void formation, considering the interfacial delamination between Poly (ethylene terephthalate) (PET) and dispersed incompatible polymers, and to compare the numerical results by finite element method (FEM) with experimental one. By introducing the method in which the displacement constraints were removed at a critical value of stress near interface region, it was simulated that the void became larger with decreasing critical stress of interfacial delamination.

The results are summarized as follows ;

(1) Enlarging the aspect ratio of void coincided with increasing the interfacial energy between PET and incompatible polymers experimentally.

(2) Decreasing the critical stress of interfacial delamination coincided with increasing the interfacial energy in FEM.

(3) Dependence of actual load-displacement behavior on the interfacial energy difference was qualitatively demonstrated by changing the critical stress of interfacial delamination in FEM.

Key words : Interfacial delamination/Plastic film/Void/Poly (ethylene terephthalate)/Finite element method

1 緒 言

プラスチックの複合化は、単独材料では満たし得ない特性を発現することや、開発期間の短縮、コスト面などから溶融成形の分野を中心に幅広く行なわれている。その中でも、複合化による破壊や強度低下などの問題を解決すべく、構造発現や破壊挙動に着目した実験的見地からの研究は多数行なわれている。^{1)~3)} また、数値解析から物性の発現メカニズムを解釈するための研究も行なわれている。特にこのような複合材料の力学的特性は、構成材料間の界面特性によって大きく変化することが知られており^{4)~8)} 界面接着力を高めることにより材料の力学的特性を向上させようとする研究も多数行なわれている。

一方、異種材料間の界面特性を利用して積極的にボイド(空隙)を発生させ、材料の機能化を行なう試みも行なわれている。その代表的な一例として、ボイド含有フィルムが挙げられ、ポリプロピレンやポリエステルを基材樹脂としたものが開発されている。^{9)~11)} これは、基材樹脂に対して非相溶な樹脂または粒子を内部に多数分散したプラスチックシートを延伸することにより、内部に多数のボイドを含有させたものである。その結果、プラ

スチックフィルムの持つ強度、弾性率、表面平滑性、耐水性などを維持しつつ、軽量化、不透明性、白色性およびクッション性などを附与させることが可能となり、この特徴を生かして情報記録用紙や配送伝票などに使われている。このようなボイド含有フィルムは、内部に存在するボイドの全体量のみならず、個々のそれらの形状、大きさ、分散状態などが前述の特性に大きく寄与している。それは、フィルム内部に含まれるボイド体積率が一定であっても、大きいボイドが多数存在する場合には、強度が下がることなどに代表される。このボイドは表面の特性にも影響を与え、例えば、体積的に大き過ぎるボイドは表面の荒さに影響するので、印刷性や筆記性といった特性を悪化させることもある。また、ボイドの発現状態がフィルムの製膜工程での安定性にも影響してくるため、ボイドに関する知見を得ることは非常に重要である。このボイドの大きさや発生量は、非相溶樹脂の特性や添加量、基材樹脂の特性、押出や延伸などの製造条件などによって変化する。例えば、一般的に延伸温度が低いほどボイドの発生量は多い。しかし、フィルムの延伸性を確保するためや十分な強度のフィルムを得るために、延伸条件や非相溶樹脂の種類と添加量などが制限された

[†] 原稿受理 平成 12 年 2 月 16 日 Received Feb. 16, 2000

* 正 会 員 東洋紡績(株)総合研究所 〒520-0292 大津市堅田, Toyobo Co. Ltd., Research Center, Katata, Otsu, 520-0292

** 東洋紡績(株)総合研究所 〒520-0292 大津市堅田, Toyobo Co. Ltd., Research Center, Katata, Otsu, 520-0292

一定条件では、非相溶樹脂の分散径が大きいほどボイドの発現量は大きくなる。¹²⁾

このフィルムのように基材樹脂を延伸して積極的にボイドを発現させ物性の変化に着目した研究としては、ポリプロピレンを基材樹脂としその中に微粒子シリカ、¹³⁾炭酸カルシウム¹⁴⁾を分散させた系について行なわれているが、個々のボイドの発現機構を検討された研究例は見られない。一方、有限要素法による基材樹脂中の非相溶樹脂の応力解析⁸⁾が行なわれているが、延伸フィルムを対象にして応用された研究例は少ない。

筆者らは、これまでプラスチック中に異種粒子を混合したシートを延伸することにより発現するボイドに関する検討^{15), 17), 18)}や表面層近傍に存在する無機粒子から発現するボイドが表面に及ぼす影響の検討¹⁶⁾を行ってきた。

本報では、ポリエチレンテレフタレート (PET) を基材樹脂とするフィルムを対象とし、フィルムの厚み方向の中央部にボイドを多数含有する系でのボイド発現過程の数値解析を行なった。その数値解析結果と実験結果との比較を行なった内容について詳細に報告する。

2 ボイド発現過程

Fig. 1 にボイド含有フィルムの断面における走査型電子顕微鏡写真を示す。本フィルムは、逐次二軸延伸フィルム製造装置によって得られる。原料は、PET に非相溶樹脂を混合したものである。またボイドは、延伸工程において、PET - 非相溶樹脂の界面がはく離することにより発現する。

Fig. 2 に本フィルムの一般的な製造方法である逐次二軸延伸方式による製造工程とボイド発現状況の模式図を示す。押出機 (図中に EXT と表す) に PET と非相溶樹脂を投入する。ボイド発現性と製膜安定性を考慮すると PET と非相溶樹脂の比率は 95 : 5 ~ 60 : 40 (重量比) 程度となる。ボイドの形状や大きさ、量は非相溶樹脂の種類だけでなく、延伸条件にも影響する。一般的には延伸温度が高いほどボイドは小さくなり、また温度が低いほど大きくなる。よってフィルム全体の力学的特性およびボイドの存在状態を考慮すると、非相溶樹脂の種類や

量と共に延伸条件を最適化する必要がある。ここでは、一般的なボイド含有フィルムの製造方法を述べる。これらの原料は押出機内部で熔融混練し、それを T-ダイにて押出し、キャストロール (CA) で冷却固化されることにより非相溶樹脂が微分散したシートが得られる。これをロール延伸機にて 70 ~ 120℃で加熱しながら進行方向 (MD) に延伸することにより PET と非相溶樹脂の界面がはく離し、紡錘状のボイドが作られる。MD 延伸した一軸延伸フィルムを更にテンターにて 100 ~ 160℃で加熱しながら進行方向に対して垂直方向 (TD) に延伸することにより、MD 延伸にて発現したボイドがさらに拡大し、円盤状のボイドが作られる。一般に延伸時のひずみ速度は MD 延伸の方が TD 延伸よりも大きいため、延伸工程におけるボイド発現は MD 延伸時の制御がより重要となる。その後引き続いてテンター内にて 200 ~ 250℃で熱固定される (TS)。この熱固定工程を経ても、一度発現したボイドは変化したり縮小したりすることはほとんどない。テンターから出た二軸延伸フィルムはトリミング工程 (TM) にて両耳をカットされ、ワインダー工程 (FW) にて巻き上げる。

ボイドの大きさや発現量は、非相溶樹脂や基材樹脂の特性、押出や延伸などの製造条件によって変化する。その中でも PET - 非相溶樹脂の界面状態はボイド発現に影響する因子の一つである。

3 実験解析

基材樹脂として PET (東洋紡績製、極限粘度 0.62)、非相溶樹脂としてそれぞれポリメチルペンテン (TPX と略す、三井石油化学製、RT-18)、ポリプロピレン (PP と略す、三井ノーブレン製、FO-50F)、ポリスチレン (PS と略す、三井東圧化学製、T575-57U) を使用した。これらを PET : 非相溶樹脂 = 90 : 10 (重量比) となるようにドライブレンドし、二軸押出機 (池貝工機製、PCM30) に投入して混練熔融した。それを T-ダイにて 285℃で押出し、30℃の冷却ロールにて冷却し、非相溶樹脂が内部に微分散した厚さ約 500 μ m の未延伸 PET シートを三種類 (PET/TPX, PET/PP, PET/PS) 得た。

Fig. 1. SEM micrograph of cross section of film containing voids.

Fig. 2. Making process of bi-axially oriented film and model of void formation in film.

延伸フィルムは、未延伸シートを 90mm × 90mm の大きさに切り取り、小型延伸機（東洋精機製、二軸延伸装置 No.586）にて、ひずみ $\epsilon = 2.0$ （面積倍率 3 倍）まで変形速度 0.333sec^{-1} (1800mm/min) にて未延伸 PET シートの MD 方向に一軸延伸することにより得た。延伸温度は、PET のみが発形し、各非相溶樹脂が発形しにくい温度となるよう今回は 90℃とした。今回使用した PET および各非相溶樹脂のビカッ軟化温度を Table I に示す。延伸時の荷重－変位曲線は、引張試験機（島津製作所製、オートグラフ AG-5000A）にて延伸と同条件にて引張ることにより得た。また得られた延伸フィルムを延伸方向と平行にサンプルを切りだし、走査型電子顕微鏡（日立製作所製、S-510 型）にて 1000 倍に拡大して、フィルム内部の非相溶樹脂およびボイドの存在状態を観察した。また、それらの大きさは画像解析装置（ニレコ製、ルーゼックス II D）にて測定した。

4 有限要素法による数値解析

本研究では、汎用有限要素法プログラム (MARC K6) を用い、非線形問題に関する手法を選択することで対処した。

4・1 モデル化

本研究では、ひずみ速度依存性、材料定数の異方性は考慮せず、基材樹脂を均質等方性弾塑性体として取り扱い、アップデートラグランジュ手法による幾何学的非線形を考慮した。また、計算容量、計算時間を短縮するために、フィルムの厚みが薄いことから 2 次元解析を採用し、平面ひずみ問題として取り扱った。

4・2 解析対象

本研究にて取り扱う系は、非相溶樹脂含有 PET であり、未延伸シートは Fig. 3 のように海島構造となっている。そのため、相分離構造が再現できる数値解析モデルを採用する必要がある。本研究では、海島構造に周期性、対称性があるものとして、数値解析モデルを Fig. 4 のように仮定した。実際のフィルム中に存在する樹脂粒子径は分布を持っているが、今回はいずれの PET / 樹脂系にも存在する樹脂粒子を含む領域についてモデル化を行なった。なお、粒子径の三倍以下の領域では、応力分布の影響を受けるが、粒子径の四倍以上の領域では応力分布

の影響がほとんどないことから、本報では、粒子径の四倍の領域を解析対象とした。

4・3 要素分割および境界条件

要素分割図を Fig. 5 に示す。点 A-B-C で囲まれた部分が非相溶樹脂粒子相であり、点 B-D-E-F-C で囲まれた部分が PET 樹脂相である。対称条件から、AD 間（左辺）を x 方向に、AF 間（下辺）を y 方向にそれぞれ変位拘束し、DE 上（右辺）の x 方向の変位を等しくする変位拘束条件を設定した。このことにより、 y 方向における幅の変化は許容され、数値解析モデルは長方形を保ったまま変形するものとした。

全要素について一様な厚み変化を仮定して、四辺形一般化平面ひずみ要素を採用した。平面ひずみ要素は厚み方向のひずみがゼロの要素であるが、一般化平面ひずみ

Fig. 4. Relationship between cartoon of PET sheet with Incompatible polymer.

Table I. Vicat temperature of PET and incompatible polymers.

Polymer	Vicat temperature(°C)
PET	69
TPX	178
PP	150
PS	99

Fig. 3. SEM micrograph of cross section of unstretched sheet.

Fig. 5. Finite element mesh.

要素は全要素の一樣の厚み変化を許容する数値解析モデルである。この厚み変化は、要素に対する共通節点の第一自由度で記述される。

4・4 構成則

PET の構成則を決定するために引張試験を行なった。サンプルの大きさは、幅 10mm × チャック間距離 40mm の短冊状のものとした。ひずみ速度は 0.333sec^{-1} (2000%/min) で $\varepsilon = 4.0$ まで伸長した。PET のポアソン比は 0.36 であると仮定して、そのときの真ひずみに対する真応力を算出した。その関係を Fig. 6 に示す。

PET の構成則として、von Mises の降伏条件に従う弾塑性構成則を適用した。この時のパラメータは引張試験による実測値に基づいて決定した。

4・5 はく離のモデル化

粒子界面ではく離をモデル化するために、界面接着力を代表する値として、粒子界面の法線方向 (σ_n) と接線方向 (σ_t) の臨界値 (はく離応力) を設定した。なお、はく離応力は PET 単体の降伏応力 (σ_{PET}) と臨界値の応力 (σ_x) との比をはく離応力比 σ_r とした。

$$\sigma_r = \sigma_x / \sigma_{PET} \quad (1)$$

ただし、 σ_x は σ_n または σ_t のいずれかである。また、 σ_n と σ_t の関係は次式によるものとした。

$$\sigma_t = \sigma_n \sqrt{3} \quad (2)$$

また、各増分ごとに粒子界面近傍の要素 (積分点) の応力を外挿して粒子界面上の節点近傍に相当する応力成分を推定した。この応力成分は全体座標系で与えられるため、各節点の応力成分を座標変換して、粒子界面の法線方向と接線方向の応力成分に変換した。こうして求めた粒子界面の各節点における法線方向および接線方向の応

Fig. 6. Uniaxial true stress-logarithmic strain curve.

力成分を、はく離応力 σ_n および σ_t と比較して、このいずれかが臨界値を超えた節点には、はく離が生じたと判定して変位拘束条件を外す方法を採用した。

5 結果および考察

5・1 実験解析

PET と各非相溶樹脂との配合における一軸延伸フィルムの断面写真を Fig. 7 に示す。全体に粒子径が大きくなるほどボイドは大きくなる傾向が見られるが、同じ程度の粒子でも非相溶樹脂の違いでボイドの大きさが変化していることが確認できる。また PET-非相溶樹脂の界面張力とボイドのアスペクト比の関係を Fig. 8 に示す。ただし、非相溶樹脂は若干厚み方向につぶに変形しているので、その粒子の面積から変形前の直径を算出して粒子径とし、ボイドのアスペクト比はこの粒子径に対するボイドの長さの比とした。この結果から、界面張力が高くなるとボイドのアスペクト比が増加することがわかる。

Table II に、PET および非相溶樹脂の表面張力、並びに PET-非相溶樹脂の界面張力を示す。ここで界面張力は Wu の式¹⁹⁾ から求めた。この界面張力とボイドのアスペクト比の間には何らかの関係があることが予想される。

Fig. 9 にそれぞれ PET/非相溶樹脂系および PET 単体の延伸時の荷重-変位曲線を示す。ただし、荷重が最大になる PET/PS の場合での $\varepsilon = 2.0$ 変形時における荷重を 1.0 とした場合の各荷重の比で示してある。実験結果から、PET 単独の場合に比べ、PET/PS 系の場合は荷重が高くなるが、PET/PP や PET/TPX の場合は低くな

Fig. 8. Relationship between the aspect ratio of voids and interfacial tension.

Fig. 7. SEM micrograph of cross section of stretched film (a : TPX, b : PP, c : PS).

Table II. The interfacial tension between PET and incompatible polymers (90°C).

Material	γ_1 (mN/m)	γ_2 (mN/m)	γ_{12} (mN/m)
PET/TPX	40.1	21.1	10.8
PET/PP	40.1	25.5	9.43
PET/PS	40.1	35.7	0.590

Fig. 9. Results of load-elongation curve by experiment.

ることが確認された。つまり、界面張力が高くなるほど延伸に伴う荷重が低くなることがわかる。これは、界面張力が高くなるほど、はく離が変形倍率の低いうちに生じ、はく離後のボイドの増大と PET の変形が同時に起こるため荷重が低くなる。一方、界面張力が低い場合は、PET / 非相溶樹脂の系全体の変形倍率が高くなり、はく離が生じない。その結果、PET の部分のみが変形するため荷重も高くなる。このことから変形の過程で、はく離の起こりやすさの違いにより荷重が変化することが示唆される。

5.2 有限要素法による数値解析

$\sigma_r = 1.0, 2.0, 4.0, 8.0$ における $\varepsilon = 2.0$ 変形後の変形状態図を Fig. 10 に示す。 $\varepsilon = 2.0$ 変形時で $\sigma_r = 1.0, 2.0, 4.0$ の場合ははく離が起こったが、 $\sigma_r = 8.0$ の場合は起こらなかった。また $\varepsilon = 2.0$ 変形させたときのこの変形状態図における σ_r とボイドのアスペクト比の関係を Fig. 11 に示す。 $\sigma_r = 1.0$ (最小値) の時がボイドのアスペクト比が最大になり、 σ_r が大きくなるに従ってボイドのアスペクト比は小さくなった。また、 $\sigma_r = 8.0$ になると界面のはく離が起こらないことがわかった。

数値解析における荷重-変位曲線を Fig. 12 に示す。ただし、もっとも荷重が大きくなる $\sigma_r = \infty$ (完全接着) の場合における $\varepsilon = 2.0$ 変形時の荷重を $\sigma_r = 1.0$ とした場合に対して各荷重の比で示してある。 $\sigma_r = 1.0, 2.0, 4.0$ の場合、変形の途中で大きく荷重が変化する箇所が確認できる。特に、はく離応力が小さくなるほど変形量が低い箇所に生じている。これは、変形状態図において確認できたはく離が生じた点と一致する。また、全てのはく離応力において、はく離が起こる前は完全接着の場合よりも荷重が高くなり、はく離後はそれよりも低くなることが確認できた。

Fig. 10. Deformation diagrams of around the particle by FEM.

a : $\sigma_r = 1.0$, b : $\sigma_r = 2.0$, c : $\sigma_r = 4.0$, d : $\sigma_r = 8.0$

Fig. 11. Relationship between the aspect ratio of voids and the stress at interfacial delamination.

Fig. 12. Results of load-elongation curve by FEM.

a : $\sigma_r = 1.0$, b : $\sigma_r = 2.0$, c : $\sigma_r = 4.0$, d : $\sigma_r = 8.0$

この結果から、 σ_r が小さいほど延伸の過程において、はく離が早く生じて、はく離後の延伸により増大されるためボイドが大きくなる。一方、はく離応力が大きい場合にボイドが小さいのは、延伸の初期の過程では PET の

変形だけが起こり、途中でなく離が起こるためボイドが十分大きくなる前に所定の変形に達するためと考えられる。

5・3 数値解析と実験との比較

両者のボイドのアスペクト比の結果から、数値解析における σ_r と PET/非相溶樹脂の界面張力との間には定性的な関係があると考えられる。つまり、PET/非相溶樹脂の界面張力が低くなるにつれ界面接着力が高くなり、変形の過程ではく離が起こりにくくなる。一方、界面張力が高くなるに従って変形開始直後にはく離が生じ、ボイドが拡大していくと考えられる。Fig. 10 から PET/非相溶樹脂の界面近傍の変形率は、 $\sigma_r = \infty$ (完全接着) の場合が最も大きく、 σ_r の減少に伴い小さくなっていくことがわかる。つまり、PET/非相溶樹脂系の変形の初期段階においては、主に PET のみを変形し、特に PET/非相溶樹脂の界面近傍のひずみエネルギーが蓄えられる。そして、ひずみエネルギーが界面接着エネルギーを超えると PET/非相溶樹脂界面がはく離し、その後の変形率の増大に伴ってボイドのアスペクト比が増大していくと考えられる。しかし数値解析におけるモデルが 2 次元であること、粒子が完全剛体であることなどから、本報では界面張力とボイドのアスペクト比の関係を定性的に把握できるようなモデル化について考察を行なった。本報における、数値解析では、前提条件として一般化平面ひずみ要素を用いた 2 次元解析の適用や粒子を剛体と仮定しているため定量的な数値解析には至っていない。しかし、その中で定性的な数値解析ではあるが、界面張力とボイドのアスペクト比との関係について考察を行なったことは、工業的に意味があることであると考えられる。また、実験解析における表面張力の定義方法も今後の研究課題である。

実験解析および数値解析における荷重—変位曲線を比較すると両者の挙動は、荷重の極大値の有無や急激な減少については一致していない。数値解析においては、PET 中に非相溶樹脂が一つある状態であるため、はく離の前後で荷重が急激に減少している。一方、実験解析においては、この荷重が急激に変化する点は見られない。それはシート内部の PET と分散している非相溶樹脂との多数の界面において、はく離は同時に起こらないため荷重—変位曲線に急激な変化は見られないためと考えられる。つまり実験においては、変形に伴う荷重の増大と、ランダムに生じるはく離によって荷重の急激な減少が分散した状態を表していると考えられる。

このような考察において、PET/非相溶樹脂系における界面設計技術の一指針を与えられると考えられる。今後、数値解析の 3 次元や、延伸による粒子の変形挙動を詳細に考察する等が研究課題として残る。しかし、実際のボイド発現には延伸温度、延伸倍率、ポリマー条件などが複雑に交絡しているブレンドフィルムに関して、本研究により数値解析から、はく離応力の違いが界面張力で表される可能性を見出すことができ、実験結果を予測できる技術になっていき、工業的にも有意義であると確信する。

6 結 言

内部に非相溶樹脂を含有する PET フィルムの延伸過程におけるボイド発現機構を実験的に確認した。また、弾塑性体モデルで仮定した有限要素法による数値解析を行なうことにより、以下に示す結論を得た。

(1) 実験解析より、PET と非相溶樹脂の界面張力が大きいほど、ボイドのアスペクト比が大きくなる。

(2) 数値解析より、はく離応力が小さいほど、ひずみが小さいうちにはく離が生じてボイドのアスペクト比が大きくなる。

(3) 実験解析における PET と非相溶樹脂との界面張力、および数値解析における PET と粒子界面のはく離応力が定性的に関係があることが確認された。

数値解析と実験解析との結果を定量的に一致させることが今後の研究課題となる。

本研究にあたり、数値解析上の助言をいただいたメカニカル・デザイン・アンド・アナリシスの小林卓哉氏に厚く御礼申し上げます。

また、本論文の発表を許可された東洋紡績に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) F. Ghiam and J. L. White, Polym. Eng. Sci., **31**, 76 (1991).
- 2) S. Wu, Polym. Eng. Sci., **30**, 30 (1990).
- 3) R. J. M. Borggreve, R. J. Gaymans, J. Shuijter and J. F. Inden Housz, Polymer, **28**, 1489 (1987).
- 4) 福井孝之, 浦部 宏, 井上 隆, 高分子論文集, **47**, 315 (1990).
- 5) 成澤郁夫, 栗山 卓, 小島賢一郎, 高分子学会予稿集, **39** (4), 1199 (1990).
- 6) 徳田寛志, 成形加工 '90, 235 (1990).
- 7) Y. Fukahori and W. Seki, J. Mater. Sci., **28**, 4143 (1993).
- 8) 福永守高, 野々村千里, 成形加工, **6**, 869 (1994).
- 9) 豊田 昂, プラスチックエージ, **36**, 199 (1990).
- 10) 松井武司, 濱野明人, 紙・技協紙, **45**, 1341 (1991).
- 11) 松井武司, 工業材料, **41**, 26 (1993).
- 12) 濱野明人, 熊野勝文, 伊藤勝也, 多賀 敦, 松井武司, 成形加工, **10**, 636 (1998).
- 13) M. Sumita, T. Ookuma, K. Miyasaka and K. Ishikawa, J. Mater. Sci., **18**, 2869 (1983).
- 14) 光石一太, 児玉総治, 川崎仁士, 高分子論文集, **42**, 437 (1985).
- 15) 伊藤勝也, 野々村千里, 鈴木利武, 石原英昭, 成形加工 '93, 145 (1993).
- 16) 野々村千里, 伊藤勝也, 鈴木利武, 石原英昭, 成形加工シンポジア '95, 263 (1995).
- 17) 伊藤勝也, 野々村千里, 鈴木利武, 石原英昭, 成形加工 '99, 151 (1999).
- 18) 伊藤勝也, 野々村千里, 鈴木利武, 石原英昭, 成形加工シンポジア '99, 287 (1999).
- 19) S. Wu, "Polymer Handbook", 4th Edition VI-527 (1998) A Wiley-Interscience Publication.