非相溶樹脂を含有したポリエステルフィルムにおける表面構造形成[†]

伊藤 勝也* 野々村 千里* 山下 勝久**
鈴木 利武** 石原 英昭** 山田 敏郎***

Surface Structural Development of Polyester Film Having Incompatible Polymers

by

Katsuya Ito*, Chisato NONOMURA*, Katsuhisa YAMASHITA**,
Toshitake SUZUKI**, Hideaki ISHIHARA** and Toshiro YAMADA***

This study is concerned with the analysis of relationship between surface structure and the micro voids that are formed by stretching the composite polymer sheet having incompatible polymer particles. Now we tried to simulate the void formation near surface and surface structure 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 ones.

The following results were obtained ;

(1) Decreasing interfacial tension coincided with increasing the height of protrusion that was formed by stretching experimentally. Also the critical stress of delamination coincided with increasing the height numerically.

(2) Increasing interfacial tension or decreasing the critical stress of delamination coincided with enlarging the aspect ratio of the void near surface. These results are similar to the result of study that was intended for the inside of void expression.

(3) It is supposed that a basin would be expressed on surface with void expression from the experimental and numerical results quantitatively.

Key words : Interfacial delamination, Polyester film, Void, Poly (ethylene terephthalate), Finite element method, Surface protrusion

1 緒 言

ポリエチレンテレフタレート (PET) やポリエチレンナフタレート (PEN) に代表されるポリエステルフィルムは、フィルムの持つ力学的特性、化学的特性、熱特性、電気特性、光学的特性などを生かして、機能向上がなされ、様々な用途に展開されている。^{1), 2)} 中でも、表面状態を制御することによる機能化も積極的に行われており、例えば、フィルム表面に樹脂をコーティングすることにより、接着性、インキ受容性または撥水性などを付与すること、^{3)~5)} 金属および金属酸化物を蒸着やスパッタリングすることにより、気体透過性を制御すること、^{6), 7)} プラズマ照射やコロナ処理により、接着性の向上をすること⁸⁾ などが行われている。これらの機能を十分に発現させるには表面をより平滑にすることが必要であるため、フィルム表面の制御に関する内容の研究は多数行われている。^{2), 9)~11)}

一方、製品の外観や鉛筆などでの描画性のために、積極的に表面を粗くすることも求められており、それに関する研究も行われている。それは、フィルム表面に炭酸カルシウムなどの無機粒子を添加した樹脂をコーティングする方法¹²⁾ や、ポリエステル樹脂中に無機粒子や異種

の熱可塑性樹脂を添加し、延伸することにより表面形状を変える方法^{13)~15)} が挙げられる。また、フィルム内部にボイドを含有することにおいても、表面を粗くすることが可能である。ボイド含有フィルムは、Fig. 1 に示すような逐次二軸延伸方式による製膜工程で得られる。押出機 (図中に EXT と表す) に PET と非相溶樹脂を投入する。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

Fig. 1. Making process of bi-axially oriented film and models of void and protrusion formation in film.

[†] 原稿受理 平成 13 年 8 月 9 日 Received Aug. 9, 2001

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

*** 金沢大学工学部物質化学工学科 〒920-8667 金沢市小立野, Faculty of Eng., Kanazawa Univ., Kodatsuno, Kanazawa, 920-8667

化す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と共に、表面付近に存在する非相溶樹脂粒子を核にして突起が形成する。MD 延伸した一軸延伸フィルムをさらにテンターにて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 TD 方向に拡大し、また、突起も変形する。その後、引き続いてテンター内にて熱固定する (TS)。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) にて巻き上げることにより製造される。このフィルムは内部に含有するボイドと共に、表面に形成される突起が、外観や描画性などの機能を発現し、記録基材などに用いられるため、表面突起に関する知見を得ることは非常に重要となる。しかしながら、ボイド含有フィルムにおける表面突起の発現機構を検討した研究例は見られない。

これまで筆者らは、PET および PET に非相溶な樹脂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^{16)~18)}を行ってきた。本報では、このような系において、非相溶樹脂やボイドが表面状態におよぼす影響について、実験と数値解析による検討を行った内容について報告する。

2 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 単体, PET: 非相溶樹脂 = 93:7 および 86:14 (体積比) となるようにドライブレンドし、二軸押出機 (PCM30, 池貝工機製) に投入して混練、溶解を行った。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て、非相溶樹脂が内部に微分散した厚さ約 500 μm 三種類 (PET/TPX, PET/PP, PET/PS) の未延伸 PET シートを得た。延伸フィルムは、未延伸シートを 90mm $\times$ 90mm の大きさに切り取り、小型延伸機 (二軸延伸装置 No. 586, 東洋精機製) にて、延伸温度を 90℃、公称ひずみ $\epsilon_n = 2.0$ (面積倍率 3 倍) まで、変形速度 0.333sec⁻¹ (1800mm/min) にて未延伸 PET シートを MD 方向に一軸延伸することにより作成した。

未延伸シートおよび延伸フィルムの評価は以下のように行った。フィルム表面および内部の非相溶樹脂やボイドの存在状態の観察は、サンプルを延伸方向と平行に切りだし、走査型電子顕微鏡 (S-510 型, 日立製作所製) にて 1000 倍に拡大して、それらの大きさは画像解析装置 (ルーゼックス II D, ニレコ製) にて測定した。表面粗さの測定は、シートおよびフィルムの表面を触針式 3 次元表面粗さ計 (SE-3AK, 小坂研究所社製) を用いて、針の半径 2 μm 、荷重 30mg、針のスピード 0.1mm/sec の条件下で、フィルムの長手方向にカットオフ値 0.8mm で、

測定長 2.5mm にわたって測定し、2 μm ピッチで 500 点に分割して、各点の高さを 3 次元粗さ解析装置 (TDA-21) に取り込ませた。これと同様の操作をフィルムの幅方向について 2 μm 間隔で連続的に 150 回、すなわち、フィルムの幅方向 0.3mm にわたって行い、解析装置にデータを取り込ませた。

3 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) 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。

3・1 解析対象とモデル化

解析対象は、海島構造をとる非相溶樹脂含有 PET シートの表層付近とした。数値解析モデルは、非相溶樹脂粒子の直径が 5 μm とし、表面から粒子の重心までの距離は粒子径と同じとした。また、各粒子間の相互作用はなく独立しているものと仮定して、Fig. 2 のように 1 つの粒子だけ取り出したモデルを作成した。なお解析領域の寸法は Fig. 2 に示すとおりである。また、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、全要素について一様な厚み変化を許容する、一般化平面ひずみ問題¹⁹⁾として取り扱った。

3・2 要素分割および境界条件

要素分割図を Fig. 3 に示す。使用した要素は前報¹⁷⁾と同様で、四辺形一般化平面ひずみ要素とした。Fig. 2 において、点 B-C で半球状に囲まれた部分が非相溶樹脂粒子相である。点 A-B-C-D-E-F-A で囲まれた部分が PET 樹脂相である。境界条件は、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、表層である DE 間 (上辺) は y 方向の変位拘束がないものとした。また、EF 間 (右辺) には x 方向に強制変位を与えた。

3・3 構成則

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 Table I

Fig. 2. Relationship between picture of PET sheet with incompatible polymers and finite element model.

Fig. 3. Finite initial mesh.

に示すとおり引張試験による実測値に基づいて決定した。

3・4 はく離のモデル化

粒子界面におけるはく離のモデル化は、前報¹⁷⁾と同様の方法を用いて行った。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 σ_x は式1に示すとおり、PET単体の降伏応力 σ_y に、はく離応力比 σ_r を乗じたものと定義した。なお、 σ_r は後述のとおり0.6, 1.0, 2.0, 10.0および30.0と設定した。

$$\sigma_x = \sigma_r \cdot \sigma_y \quad (1)$$

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 の関係は式2によるものと仮定した。

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

また、各増分ごとに粒子界面近傍の要素（積分点）の

Table I. Conditions of numerical analysis.

Young's modulus	E (MPa)	58.8
Poisson's ratio	ν (—)	0.36
Yield Stress	σ_y (MPa)	0.42

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を算出した。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。

4 結果および考察

4・1 実験解析

PETと各非相溶樹脂との配合における未延伸シートの表層付近の断面写真をFig. 4に示す。非相溶樹脂の大きさを検討すると、粒子径の大きいほうから順にPET/TPX, PET/PP, PET/PSとなることが確認できた。また、Fig. 5にPET/非相溶樹脂の界面張力と重量平均粒子径との関係を示す。なお、界面張力および重量平均粒子径 d （以後、単に「平均粒子径」とする）は、式(3)のように求めた。

$$d = \Sigma n_i \cdot d_i^2 / \Sigma n_i \cdot d_i \quad (3)$$

ただし、 d_i は個々の粒子の粒子径、 n_i は d_i の個数である。非相溶樹脂は若干厚み方向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、粒子径とした。この結果、未延伸シート内部にある非相溶樹脂の粒子径は、界面張力に依存し、また中央部と表層付近での差はほとんど見られないことが確認された。

PET／非相溶樹脂系の未延伸シートおよび延伸フィルムの表面粗さと非相溶樹脂の添加量との関係をFig. 6に

Fig. 5. Relationship between interfacial tension and average particle size of casting sheets.

Fig. 4. Photographs of casting sheets near surface (Cross section).

示す。なお、表面粗さ Ra は式 (4) により求めた。¹¹⁾

$$Ra = \frac{1}{L_x \cdot L_y} \int_0^{L_x} \int_0^{L_y} |f(x, y)| dx dy \quad (4)$$

ただし、 L_x 、 L_y は x 方向および y 方向の測定長、 $f(x, y)$ は、中心線からの相対高さを表す。なお、測定はシートおよびフィルムのチルロール密着面のみ行った。PET 単体の場合 (0vol%)、未延伸シートおよび延伸フィルムの表面粗さはほとんど差がない。しかし、PET/非相溶樹脂系では、延伸にともない、表面粗さが大きくなっていることが確認できた。

これは、非相溶樹脂の添加量が多くなるほど表面粗さが大きくなっていることから、フィルム内部に存在する非相溶樹脂粒子が延伸にともない表面に隆起することにより、表面の凹凸を形成していることが予測される。表面粗さは、PET/PS が最も大きく、次いで、PET/PP、PET/TPX の順になり、界面張力が高くなるほど表面粗さが小さくなっていることが確認できた。

Fig. 7 に、PET/非相溶樹脂系の延伸フィルムにおける表層付近の断面写真を示す。PET/非相溶樹脂界面からボイドが発現するとともに、表面に隆起していることが確認できた。また、PET/PP においては、表面の一部に窪みが確認できた。

Fig. 8 に延伸フィルムの突起の高さ h_1 と界面張力の関係を示す。ただし、 h_1 は非相溶樹脂粒子の直径に対する突起高さの比で表した。界面張力が低くなるほど表面粗さが大きくなり、個々の突起高さも高くなっているこ

Fig. 8. Relationship between interfacial tension and height of protrusion.

とが確認された。

Fig. 9 にボイドアスペクト比と PET/非相溶樹脂における界面張力の関係を示す。ただし、ボイドアスペクト比は非相溶樹脂粒子の半径に対するボイドの長さで示す。界面張力が高くなるほどボイドアスペクト比は大きくなり、前報¹⁷⁾におけるフィルム中央部に粒子を含む系での解析と同様の傾向であることが確認できた。

4・2 有限要素法による数値解析

はく離応力比 $\sigma_r = 2.0$ における公称ひずみ $\epsilon_n = 1.0$, 2.0 での変形状態図を Fig. 10 に、 $\sigma_r = 30.0$ における $\epsilon_n = 1.0$, 2.0 での変形状態図を Fig. 11 に示す。数値解析の結果、 $\epsilon_n = 1.0$ および 2.0 変形時で $\sigma_r = 0.6$,

Fig. 6. Relationship between contents of incompatible polymers and surface roughness.

Fig. 9. Relationship between interfacial tension and aspect ratio of the void.

Fig. 7. Photographs of stretched films near surface (Cross section).

Fig. 10. Deformation diagrams for analysis of the region near surface at $\sigma_r = 2.0$ (Left: $\epsilon_n = 1.0$, Right: $\epsilon_n = 2.0$).

Fig. 11. Deformation diagrams for analysis of the region near surface at $\sigma_r = 30.0$ (Left: $\epsilon_n = 1.0$, Right: $\epsilon_n = 2.0$).

1.0, 2.0 および 10.0 の場合ははく離が起こったが, $\sigma_r = 30.0$ の場合は起こらないことが確認された。また変形させたときのこの変形状態図における σ_r とボイドアスペクト比の関係を Fig. 12 に示す。

$\sigma_r = 0.6$ (最小値) の時がボイド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アスペクト比は小さくなり, そして, $\sigma_r = 30.0$ (完全接着) になると界面のはく離が起こらず, フィルム中央部に発現する場合と同様の傾向にあることが確認された。

さらに, 各 σ_r における隆起した突起の高さ h_2 を Fig. 13 に示す。ただし, h_2 は粒子の直径に対する突起高さの比で表した。 $\epsilon_n = 1.0, 2.0$ のいずれの場合も, $\sigma_r = 30.0$ (完全接着) のときがもっとも突起高さが大きく, σ_r が小さくなるほど突起高さが小さくなっている。この傾向は $\epsilon_n = 1.0$ の方が顕著で, $\epsilon_n = 2.0$ ではボイドができた場合の突起高さはほとんど変化しないことが確認できた。また, $\epsilon_n = 1.0$ における, $\sigma_r = 0.6, 1.0$ の場合には, フィルム表面の粒子周辺に窪みが発現してい

Fig. 12. Relationship between critical stress and aspect ratio of the void.

Fig. 13. Relationship between critical stress and height of protrusion.

ることが確認できた。この窪みは, $\sigma_r = 2.0, 10.0, 30.0$ の場合は確認されていない。これが $\epsilon_n = 2.0$ まで変形すると, 全てののはく離応力比において PET の変形は均一化され, 窪みは消滅していることが確認できた。窪みが起こるのは, 変形の初期において粒子周辺の拘束がないため, 粒子に近い表面付近の基材が主に y 方向に収縮, 変形するためと考えられる。しかし, このまま変形を続けると材料系全体が均一化するため, 窪みは見られなくなる。顕著な窪みが起こるのは, 早くはく離する時だけで, はく離が遅く突起ができたあとは, はく離しても窪みは観察されていない。それは, 既に材料系全体がほぼ均一に変形した後に, はく離するためと考えられる。

4・3 数値解析と実験との比較

前報¹⁷⁾では, フィルム中央部に発現するボイドに関して, ボイドアスペクト比は PET/非相溶樹脂の界面張力と関係があることを考察した。本報においては, 表層付近に発現するボイドに関して検討したが, 中央部に発現するボイドと同様な傾向にあるという結果を得た。

フィルム表面に形成される突起は, 非相溶樹脂からなる個々の粒子が隆起して形成されることが確認できた。実験解析における界面張力が低くなるほど, また数値解析におけるはく離応力比が高くなるほど, 突起が高くなることが確認できた。この結果から, PET/非相溶樹脂の界面張力を高くすることによりボイドが増大しても, 表面の突起は高くないと考えられる。このことは, ボイドを大きくする目的と表面の突起を高くする目的では, 非相溶樹脂の設計が異なることを表している。さらにこの結果は, 粒子径の大きいものが必ずしも大きい突起を形成するというにならないことを示唆している。これには, 粒子径, フィルム表面から粒子表面までの距離および粒子間距離などが影響すると考えられる。本報では, 粒子径が約 $5\mu\text{m}$ のもので, かつ他の粒子の影響を受けていないと考えられる粒子について検討したが, それらの分布と突起状態の関係を明確にする必要がある。現状では, 観察のための断面の切り出し方法などが実験解析に関する今後の課題である。

また, 今回の数値解析結果にて, 表面に窪みが形成されることが示されたことより, また実験における PET/PP の場合において, わずかながら窪みが見られるため,

延伸過程におけるボイドが起因となって, 表面に窪みを発現する可能性があることが定性的に確認できた。

さらに, 窪みは ϵ_n が小さい領域で発生し, ϵ_n の増大とともに窪みが消失していくことが数値解析から確認できた。この現象を実験的に確認することは, 以下の理由により現状では困難である。それは, ϵ_n が小さい場合, 基材樹脂であるPETは $\epsilon_n = 1.0$ での配向, 結晶化などが不安定な領域であり, 安定したデータを得ることができないためである。よって, 数値解析より, 実際のフィルムの延伸過程における非相溶樹脂粒子が起因する窪みの形成, 消失の過程が示唆された。

しかし, 数値解析において窪みは, 公称ひずみ $\epsilon_n = 1.0$ では見られるが, $\epsilon_n = 2.0$ では見られないという結果であるにも関わらず, 実験結果では $\epsilon_n = 2.0$ の場合においてわずかに確認できており, 完全には一致していない。また, PET/PPよりもボイドアスペクト比がやや大きいPET/TPXにおいて窪みが確認できていないことも実験解析と数値解析が一致しない点である。これらの現象を解析するためには, 粒子のまわりの応力分布などから考察することも考えられる。Shiannら²⁰⁾は, 球状粒子周りの応力分布を, 球面調和関数の級数に展開することにより計算している。その結果では, 粒子の半径方向と平行方向には引張応力, それと垂直方向には圧縮応力が加わることから, フィルム表面近くに存在する粒子に関しては, フィルム表面側と内層側とで生じる圧縮のアンバランスによって粒子の表面への移行や表面の形状変化が生じると考察している。この方法では, 延伸初期($\epsilon_n \approx 0$)での応力を示しているに過ぎないが, これを本研究のような大変形へ応用することも考えられる。今回の検討においては, 2次元モデルであることや粒子を剛体と仮定しているといった問題がある。これらの影響との関係をどのように明確にしていくかが, 数値解析における今後の研究課題である。

本報での考察において, 非相溶樹脂を含有するPETフィルムにおける表面形成状態を定性的に一致するデータが得られ, 工業的にも有意義であると考えられる。

5 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表面形成機構を表層付近のボイド発現に関連させて実験的に確認した。

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結果から以下に示す結論を得た。

(1) 実験解析における界面張力が小さくなるほど, 個々の粒子が形成する突起高さが高くなることが確認できた。これは, 数値解析におけるはく離応力比が大きくなるほど, 突起高さが高くなることと同じ傾向であると考えられる。

(2) 表層付近のボイドアスペクト比と実験解析における界面張力および数値解析におけるはく離応力比は, 中央部に粒子を含有する系の場合とほぼ同様の傾向であり, 界面張力が高いほど, また, はく離応力比が低いほどボイドアスペクト比が大きくなることが確認できた。

(3) 実験および数値解析から表層付近のボイドの発現過程において, 窪みを生じる可能性があることを定性的に確認できた。

数値解析と実験解析を有機的に結びつけるためには, 数値解析におけるモデルの最適化の実施, また, 実験および数値解析における粒子の大きさ, 粒子間距離, 粒子の表面からの距離および粒子の分布状態などを考慮した検討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) 阿部幸一, 工業材料, **41** (6), 25 (1993).
- 2) I. Ouchi, Trans. Mat. Res. Soc. Jpn., **15B**, 901 (1993).
- 3) E. Uchida, H. Iwata and Y. Ikada, Polymer, **41**, 3609 (2000).
- 4) W. Yang and B. Ranby, J. Appl. Polym. Sci., **62**, 533 (1996).
- 5) F. Seto, A. Kishida, Y. Muraoka and M. Akashi, J. Appl. Polym. Sci., **74**, 1524 (1999).
- 6) C. S. Deng, H. E. Assender, F. Dinelli, O. V. Kolosov, A. D. Briggs, T. Miyamoto and Y. Tsukahara, J. Polym. Sci., **38**, 3151 (2000).
- 7) S. Jahromi and U. Moosheimer, Macromolecules, **33**, 7582 (2000).
- 8) N. Inagaki, S. Tasaka and S. Shimada, J. Appl. Polym. Sci., **79**, 808 (2000).
- 9) F. Dinelli, H. E. Assender, K. Kirov and O. V. Kolosov, Polymer, **41**, 4285 (2000).
- 10) 徳田寛志, 成形加工 '90, 235 (1990).
- 11) Scot A. C. Gould, David A. Schiraldi and Mario L. Occelli, CHEMTECH, **28**, 35 (1998).
- 12) R. W. Johnson, L. Abrams, R. B. Maynard and T. J. Amick, Coat./Papermakers Conf., **1**, 337 (1998).
- 13) K. Kugo, E. Watanabe, T. Kitaura and J. Nishino, Compos. Interfaces, **3**, 221 (1995).
- 14) M. B. Khan and C. Keener, Polym. Eng. Sci., **36**, 1290 (1996).
- 15) V. V. Shertukde and D. D. Kale, J. Polym. Mater., **16**, 55 (1999).
- 16) K. Ito, C. Nonomura, T. Suzuki and H. Ishihara, Proc. of the Sixth Japan International SAMPE Symposium, Tokyo, Japan, **2**, 683 (1999).
- 17) 伊藤勝也, 野々村千里, 鈴木利武, 石原英昭, 材料, **49**, 1270 (2000).
- 18) 伊藤勝也, 野々村千里, 鈴木利武, 石原英昭, 山田敏郎, 成形加工, **13**, 408 (2001).
- 19) 山田嘉昭, “塑性・粘弾性”, p.51 (1990) 培風館.
- 20) S. H. Shiann and E. B. Nauman, J. Mater. Sci., **25**, 2071 (1990).