プラスチックフィルム熱接合部の特性評価

辻 井 哲 也^{*1}・森 本 光 彦^{*1}・恩 田 宣 彦^{*1}・藤 田 泰 弘^{*2}・
北 川 和 男^{*3}・溝 口 真 知 子^{*4}・渡 辺 大 祐^{*4}・濱 田 泰 以^{*4}

Evaluation of Properties of Heat Sealed Parts in Plastic Films

Tsujii, Tetsuya^{*1}/Morimoto, Mitsuhiro^{*1}/Onda, Nobuhiko^{*1}/Fujita, Yasuhiro^{*2}/
Kitagawa, Kazuo^{*3}/Mizoguchi, Machiko^{*4}/Watanabe, Daisuke^{*4}/Hamada, Hiroyuki^{*4}

As a packaging material, plastic film is widely used in daily life to protect merchandise while improving their marketing appeal. There are many cases when the plastic film packaging is formed into bags by heat sealing the edges. In order to discuss the properties of the heat-sealed portion of these plastic film bags, oriented polypropylene film (OPP) and cast polypropylene film (CPP) were heat-sealed, and the strength and crystalline structure of the heat sealed regions were investigated. The strength was obtained from peel tests according to JIS Z 1707 and from tensile tests for circular notched specimens. The crystalline structure was analyzed by differential scanning calorimetry (DSC) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The crystallinity of the heat-sealed part affected the tensile strength. When the crystallinity of OPP was high, the strength obtained from the tensile test for circular notched specimens was high, and the relation between crystallinity and the strength could be established.

Key words : Heat seal/Peeling test/Tensile specimen with circular notch/

Differential scanning calorimetry/Fourier transform infrared spectroscopy

1. 緒 言

包装材料としてのプラスチックフィルムは、その使用目的、形態、機能に応じて素材が選択され、単体フィルムもしくは複合フィルムとして加工されている¹⁾。特にラミネートフィルムは、透明性、柔軟性、熱接合性、ガス透過性、ガス遮断性、耐熱性、高強度性などの用途に応じた機能性を持たせることができ、包装複合材料として開発されてきた²⁾。また、プラスチックフィルムによる包装は、熱接合法の普及と発展に伴い、新しい物流、新商品の開発や自動販売などをもたらし、現在の商品、製品物流において必要不可欠な手段、手法となっている。

包装材としての形状は「袋」であることが多く、袋を作

るには何らかの形で端部を接合するというプロセスが必要である。プラスチックフィルムの接合方法には、機械的結束法、接着剤法、熱接合（ヒートシール）法、高周波シール法、超音波シール法などがある^{3),4)}。一般に袋を作製する際には、強度、生産性、安全性および環境、リサイクル⁵⁾などの観点から熱接合法が多く用いられている。熱接合は、流通における取り扱い、特に液体包装においては、使用される時まで破損しない、安定した状態であることが重要な特性と考えられる^{6),7)}。袋の破損、破袋の多くは加工された接合部および接合部を含む部分で生じている⁴⁾。この問題を検討するために、プラスチックフィルムの熱接合に関する報告として、新井らのヒートシール強度についての一連の研究が報告されている⁸⁾。また、二瀬らは破袋部分のほとんどが接合部に集中していることに着目し、雰囲気温度、引張速度およびシール層の厚みと材質を変えて衝撃引張試験を行い、フレキシブルパッケージの破袋原因を考察し、破袋改善の可能性を示している⁹⁾。C. MuellerらはLLDPEの熱接合において、変動因子（温度と加熱保持時間）と接着強さとの関係を検討し、T字状はく離試験により接着強さを評価した。低分子量成分と分岐鎖は容易に接合面で相互拡散するが、接着面の強化には寄与せず、強い接合を得るためには、高分子量成分および非分岐成分が融解するのに必要な温度まで加熱する必要があると示した¹⁰⁾。

^{*1} (株)パーキンエルマージャパン
横浜市西区北幸 2-8-4 横浜西口 KN ビル (〒220-0004)
PerkinElmer Japan Co., Ltd.
2-8-4, kitasaiwai, Nishi-ku, Yokohama 220-0004, Japan

^{*2} サン包装(株)
San Package Co., Ltd.

^{*3} 京都市工業試験場 有機材料課
Kyoto Municipal Institute of Technology

^{*4} 京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科
先端ファイブ科学専攻
Kyoto Institute of Technology
2001.10.19 受理

Table 1 Temperature of outside and inside of the film in heat sealing

Heat sealing conditions (°C)	100	120	140	160	180	200
Temperature of outside of films (°C)	95.8	120.9	142.2	163.6	184.8	204.9
Temperature of inside of films (°C)	78.3	97.2	115.4	136.5	153.9	177.5

Fig. 1 Sectional view of laminated films in heat sealing

一方、野口らは医療分野において、高圧蒸気下で滅菌処理がされる滅菌バッグの保管とその強度について検討し、適切なヒートシール条件の明示が必要であることを述べている¹¹⁾。しかしながら、これまでに数多くの熱接合に関する報告があるが、ほとんどが力学的特性の観点からの考察が中心であったと思われる。

そこで本研究では、熱接合部および熱接合部を含むプラスチックフィルムの力学的特性が示すメカニズム、すなわち高次構造の変化がその力学的性質に与える影響を示差走査熱量測定および顕微赤外分光から考察し、最適な熱接合成形条件を検討したので報告する。

2. 実験

2.1 試験片

ラミネート基材として、二軸延伸ポリプロピレンフィルム (OPP; 東洋紡績(株)製パイレンフィルム-OT, P-2161, 厚さ 25 μm , 以下 OPP とする) と無延伸ポリプロピレンフィルム (CPP; 東洋紡績(株)製パイレンフィルム-CT, P-1128, 厚さ 20 μm , 以下 CPP とする) を用いた。これらのフィルムをドライラミネート法¹²⁾により、ラミネート化し、OPP/CPP 試験片を得た。OPP と CPP 間の接着には 2 液混合硬化型のウレタン系接着剤 (LX-401 A/SA 60; 大日本インキ化学工業(株)製) を酢酸エチルで希釈したものを用いた。塗布量 3.0 g/m², 硬化温度 60°C から 80°C とした。

2.2 熱接合装置と熱接合条件

熱接合装置には、温度制御に優れた富士インパルス(株)製 OPL-300-10 インパルス式オートシーラーを用いた。装置の熱接合部の断面構造と成形方法の模式図を図 1 に示す。前述のラミネートフィルム 2 枚を CPP 層同士が向き合うように装置の熱接合部にセットした。熱接合成形条件として、最高温度設定を 100~200°C の間で変化させた。設定温度到達後の保持時間は 0.1 秒であり、その後室温で冷却した。熱接合時の圧力は 0.42 MPa に設定した。図 2 に熱接合温度 100, 120, 140, 160, 180, 200°C における温度特性曲線を示す。温度は熱電対を熱接合装置のシール部で

Fig. 2 Temperature profiles of heat sealing

ある熱源側のシリコンラバーと PTFE シート間に挿入して計測した。表 1 に設定温度と CPP 面すなわち熱接合部中央の温度の関係を示す。設定温度とフィルム内の温度には差が認められた。以下、熱接合温度 100°C とは、装置の設定温度を 100°C として接合したことを示す。

2.3 はく離試験

はく離試験用試験片とその測定方法の模式図を図 3 に示す。熱接合した試験片を幅 15 mm, 長さ 100 mm の短冊状に巻取方向 (MD, 縦方向) と MD に対して直角方向 (TD, 横方向) 方向に切り出した。ここで熱接合部は 10 mm とした。熱接合部を中心に 180° 開き、(株)島津製作所製オートグラフ AG-500 E を用いて、つかみ具間距離 50 mm, 引張速度 300 mm/min で熱接合部が破断するまで引張り、その間の最大荷重をはく離強度とした。これらは JIS Z 1707:1997 に規定されたヒートシール開始温度の測定方法に準じた。

Fig. 3 Peel strength test method of the heat sealing part

Fig. 4 Specimen of tensile test with circle notch

2.4 円孔切り欠きを有する試験片を用いた引張試験^{13), 14)}

熱接合部そのものを、圧力下で熱熔融させた成形加工中に新たに形成される元の材料とは異なる特性をもつ成形加工体と見なし、フィルム中に存在する熱接合部の引張特性を測定するために、円孔切り欠きを有する試験片の引張試験を行った。図4に試験片の形状を示す。幅15 mm、長さ90 mmの試験片をMD方向およびTD方向に切り出し、熱接合部で応力が集中して破断するように半径5 mmの円孔切り欠きを設けた。引張試験は、インストロン(株)製万能試験機4466型を用いて、チャック間距離を50 mm、試験速度を20 mm/minとして引張試験を行った。得られた最大荷重を最小断面積で除して引張強度とした。

2.5 示差走査熱量測定 (DSC)

熱接合部の結晶構造を考察するために、示差走査熱量測定 (DSC) を行った。装置はPerkinElmer製示差走査熱量測定装置PYRIS 1 DSCを用いた。測定条件は、窒素雰囲気下 (20 mL/min)、 $-20 \sim 200^{\circ}\text{C}$ を $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で加熱した。温度校正には純度99.999%のインジウム (融解温度 156.60°C) と純度99.999%以上のスズ (融解温度 231.88°C) を用い、熱量校正はインジウムの融解熱 (28.45 J/g) を用いた。試験片は直径5.5 mmの鋭利な刃を持つパンチで打ち抜き (2 mg 程度)、ウルトラマイクロ電子天秤を用いて正確に $1 \mu\text{g}$ の単位まで秤量し、開放型のアルミニウム試料容器にクリンプし、封入した。

2.6 顕微赤外分光分析

フーリエ変換赤外分光光度計 (PerkinElmer製FT-IR, Spectrum One) に赤外顕微鏡 (PerkinElmer製赤外顕微鏡, AutoIMAGE) を接続し、顕微赤外分光システムとしたものを用いた。試料はMICROM製ミクロトームHM350型を用いて厚さ $10 \mu\text{m}$ に切り出し、透過法にて赤外吸収スペクトルを得た。検出器にはMCT (水銀-カドミウム-テルルの合金を素子とする半導体) を使用し、分解能は 4 cm^{-1} 、積算回数は128回とした。

3. 実験結果

3.1 はく離試験

各接合温度におけるはく離試験の結果を図5に示す。はく離強度はTD, MD方向ともに 120°C で $18 \text{ N}/15 \text{ mm}$ 以上に達し、ほぼ一定の値を示した。 120°C 以上でははく離

Fig. 5 Relationship between peel strength of TD, MD and heat sealing temperature (○ : TD, ● : MD)

Fig. 6 Relationship between tensile strength and heat sealing temperature (○ : TD, ● : MD)

強度は、TD方向がMD方向より平均3.6%高かった。目視観察により、 120°C 以上では熱接合部と非熱接合部の境界付近で破断したことが確認された。

3.2 引張試験

図6にTD, MD方向における熱接合温度と引張強度を示す。TD方向がMD方向に対して約1.6倍の引張強度を示した。TD方向では、熱接合温度 $120 \sim 140^{\circ}\text{C}$ で引張強度は最大となり、熱接合温度 160°C 以上では20%以上強度が低下した。MD方向においても、同様に引張強度は熱接合温度 $120 \sim 140^{\circ}\text{C}$ で最大値を示し、熱接合温度 150°C 以上で強度低下が認められた。目視観察により、試験片は全て熱接合部で破断したことが確認された。

3.3 示差走査熱量測定

図7にCPPとOPPの1次加熱DSC曲線を示す。縦軸は単位重量当りの熱流に換算した。上方向が吸熱側である。無延伸フィルムであるCPPは 80°C 付近から低融点成分の融解が始まり、緩やかな吸熱ピークを示した。二軸延伸フィルムのOPPは 120°C 付近から融解ピークが立ち上がり、 167°C 付近に非常に鋭いピークを示した。

図8にそれぞれの熱接合温度における熱接合部分の1次加熱DSC曲線を示す。非熱接合部のラミネートフィルムのDSC曲線には、 75°C 付近からピーク温度の 148°C 付近にかけてCPPの融解に伴う緩やかな吸熱ピークと、 167°C 付近にOPPの融解に起因する鋭い吸熱ピークが認められた。熱接合温度 100°C では、CPPとOPPの融解ピークは

Fig. 7 DSC melting curves for CPP and OPP. Heating rate, 10°C/min

Fig. 8 DSC melting curves of heat sealing parts for OPP/CPP. Heating rate, 10°C/min

非熱接合部と同様の温度で認められ、OPPのピーク形状はさらに鋭くなり、158°C付近に新たな吸熱ピークが観察された。熱接合温度120°Cでは、OPPの融解に伴う167°C付近の吸熱ピークがより鋭くなり、158°C付近のピークは消失した。熱接合温度140°Cでは、167°C付近の融解ピークが小さくなり、160°C付近に、緩やかな吸熱ピークの存在が認められた。これは167°C付近に見られた吸熱ピークに関連する結晶が融解し、新たに結晶形成された領域が融解していることを示している。熱接合温度160°Cになると、167°Cの吸熱ピークはさらに小さくなり、160°C付近の吸熱ピークが支配的となった。熱接合温度180°Cでは熱接合温度160°Cと同様のDSC曲線を示した。熱接合条件200°Cでは、167°C付近のピークはほとんど認められなかった。

各熱接合温度における融解熱と熱接合条件温度との関係を図9に示す。融解熱はDSC曲線のピーク面積から求めた。これらはOPPとCPPの融解熱の総和であり、結晶化度を表している。熱接合温度140°Cまで融解熱は増加し、明らかに熱接合温度140°Cにおいて、最大値を示し、その後、温度が高くなるほど減少した。

Fig. 9 Relationship between heat of fusion and heat sealing temperature

Fig. 10 Photomicrograph of OPP/CPP film (aperture 10 μm × 100 μm, heat sealing temperature at 140°C)

Fig. 11 Crystallinity of OPP and CPP in each heat sealing temperature

3.4 顕微赤外分光測定

顕微FT-IRによりOPP/CPP試験片断面の各層における赤外吸収スペクトルを測定し、CPPおよびOPP層における結晶化度を検討した。図10に熱接合温度140°Cで熱接合したフィルム断面の透過画像を示す。OPPとCPPがラミネートされている状態とCPP面が熱接合されて、CPP面の境界がなくなり、OPP/CPP/OPPの3層構造のフィルムであることが明確に分かる。この断面のOPP層とCPP層の中央部を10 μm × 100 μmの範囲で赤外分光測定した。

結晶化度は、ポリプロピレンの結晶バンドである 998 cm^{-1} と非晶バンドである 974 cm^{-1} との吸光度の比を OPP と CPP について求めて算出した^{15)~18)}。図 11 に各熱接合温度における OPP と CPP のそれぞれの結晶化度を示す。OPP は非熱接合部の結晶化度が最も大きく、熱接合により、結晶化度は小さくなった。また、熱接合温度 120°C から 160°C はほとんど結晶化度に変化はなく、 200°C で少し増加することが分かった。CPP に関しては、熱接合により、結晶化度が大きくなる接合条件があることが分かった。熱接合条件 120°C において結晶化度が最も大きくなり、 120°C から 160°C までの熱接合温度で CPP 単体の結晶化度より大きくなった。また、熱接合温度 200°C では結晶化度が単体とほぼ同等になった。

4. 考 察

はく離試験と熱接合部の引張試験から得られた引張強度の傾向には差が見られた。特に、はく離試験において熱接合温度 120°C 以上ではほぼ一定の強度を示した。目視観察により、 120°C 以上では熱接合部と非熱接合部の境界付近で破断したことが確認されたことより、これは、この温度以上でフィルム単体より熱接合部の強度が高くなり、破壊箇所が熱接合部から非熱接合部へと変化したためであると考えられる。そのため、はく離強度は熱接合部の特性を直接的に示しているとは言い難く、単に熱接合開始温度を示しているだけに過ぎないと考えられる。また、得られたはく離強度と温度の関係は既にプラスチックデータブックに掲載されている CPP の熱接合部のはく離試験の強度¹⁹⁾と温度の関係と異なる傾向を示した。これは、本試験では OPP と CPP のラミネートフィルムを使用していること、さらに成形方法、成形条件が異なるためと考えられる。

一方、熱接合部の引張試験においては、強度は熱接合温度 120°C から 140°C で最大値を示した。破断はすべて熱接合部で生じていることから、この強度はフィルム中に存在する熱接合部の引張特性を示していると捉えられる。この結果は、DSC の OPP/CPP の融解熱および IR 測定から得られた CPP の結晶化度が 120°C から 140°C で最大値を示したと一致する。

図 12 に OPP/CPP の TD 方向の引張強度に対する融解

Fig. 12 Heat of fusion by DSC and crystallinity by infrared spectra as a function of tensile strength for the TD of the OPP/CPP

熱と赤外吸収スペクトルで得られた結晶化度との関係を示す。OPP/CPP の融解熱が増加するに伴い引張強度が増加することが明らかである。赤外吸収スペクトルから得られた OPP の結晶化度は引張強度が高いほど低くなり、一方、CPP の結晶化度は引張強度が高いほど高くなるという関係があることがわかる。すなわち、CPP の結晶化度を高くし、OPP の結晶化度を減少させず、結晶化度の総和を最大にする条件において引張強度が最大になるといえる。

CPP は、図 11 に示した通り熱接合温度 120°C で結晶化度が最大であった。非熱接合部の結晶化度よりも 120°C の結晶化度の方が大きい値を示していることから、これは、CPP の再結晶化によるものと考えられる。それ以上の温度では結晶化度が低下する傾向がみられた。すなわち、熱接合温度 120°C で CPP は部分融解し、冷却により再結晶化する。CPP が部分融解することにより、接合層になる CPP 層が 1 層になり、熱接合されるといえる。そして、この CPP 層の再結晶化による結晶化度が大きくなるほど引張強度が高くなることになる。

OPP の結晶化度は熱接合温度 120°C 以上でやや高くなる傾向を示した。しかし、ここでは、結晶化度よりも、図 8 に示した DSC 曲線における 167°C 付近に現れる鋭いピークの挙動について考慮する必要がある。このピークは熱接合温度 140°C 以上で減衰し、低温にシフトした。すなわち、熱接合温度 140°C では 167°C 付近で融解する結晶構造に変化が現れたことを示しており、この結晶構造の変化が、熱接合部の引張強度に影響を及ぼすと考えられる。このことより、 167°C 付近のピークは OPP の二軸延伸に伴う結晶配向に起因することが予測されるであろう。すなわち、熱接合温度 140°C 以上では結晶配向が緩和し、それに伴い、特に延伸方向の引張強度が低下することは容易に予測され、 150°C 以上で引張強度が低下したこととよく一致する。

以上のことから、引張強度が最大値を示した 120°C から 140°C の熱接合温度条件では、CPP の結晶化度が再結晶化によって最大値を示すこと、OPP の二軸延伸に基づく配向した結晶構造が存在することが言える。DSC 曲線における鋭いピークで融解する結晶構造の影響が大きいといえる。したがって、CPP 層を部分融解させ、OPP 層のこの結晶構造に大きく影響を及ぼさない熱接合温度において熱接合部の力学的特性が最大になることが示唆された。換言すれば、CPP 層の融解と再結晶化および OPP 層の結晶構造が熱接合部の力学的特性に大きく影響を及ぼすことが明らかとなった。このことはさらに、はく離試験で評価が不可能であった接合完了後の熱接合部の特性を評価できたことを示している。OPP および CPP の結晶化特性を制御することにより熱接合部の力学的特性を制御できることを示したといえる。具体的に言えば、熱接合時の冷却速度を正確に制御し、CPP の再結晶化を制御すること、さらに、OPP の結晶構造と強度の関係を熱機械的特性測定などにより詳細に把握し、制御することで熱接合部の力学的特性を向上することが可能であると考えられる。

5. 結 言

本研究では、OPP/CPP ラミネートフィルムの熱接合部のはく離強度、引張特性、さらにその結晶性を示差走査熱

量測定法，顕微赤外分光法により検討した．その結果，熱接合部のはく離強度，引張強度はOPPおよびCPPの結晶性に依存し，CPPが融解，再結晶し，かつOPPの結晶配向が大きく緩和しない条件において引張強度が高くなることが示された．

参 考 文 献

- 1) 佐渡本克介：食品と科学，**24** (3)，98 (1982)
- 2) Spitz, J：Packaging, **31** (4)，69 (1986)
- 3) 渡辺一美，足立和成，村川秀一：成形加工，**12** (10)，655 (2000)
- 4) 玉井紀行：フードパッケージング，**34**(4)，144(1990)
- 5) Tall, S., Albertsson, A.-C. and Karlsson, S.：Polymers for Advanced Technologies, **12** (5), 279 (2001)
- 6) Schilperoord, T.：Packaging Technology and Science, **12** (6), 251 (1999)
- 7) 平田浩二：Packpia, **39** (5)，30 (1995)
- 8) 新井康政，高橋文男，松本璋一，溝口敬信，滝島 豊：製品科学研究所研究報告，**79**，1 (1977)
- 9) 二瀬克規，島本 聡，高橋 賞，青木博之：非破壊検査，**45** (12)，874 (1996)
- 10) C. Mueller, G. Capaccio, A. Hiltner, E. Baer：J. Appl. Polym. Sci., **70**, 10, 2021 (1998)
- 11) 野口悟司，中本 敦，船越文男，高階雅紀，中田精三，田野保雄，須藤禎子，青木秀尚：医科器械学，**70** (10)，545 (2000)
- 12) 社団法人日本包装技術協会：包装材料の実際知識第2版，206 (1993)，東洋経済新報社
- 13) 濱田泰以，藤田泰弘，辻井哲也，木下大輔：成形加工シンポジア '99，91 (1999)
- 14) 辻井哲也，高橋一好，森本光彦，恩田宣彦，藤田泰弘，北川和男，木下大輔，濱田泰以：第36回熱測定討論会講演要旨集，**36**，98 (2000)
- 15) 錦田晃一，岩本令吉：赤外法による材料分析，214 (1986)，講談社サイエンティフィク
- 16) Quynn, R. G., Riley, J. L., Yonung, D. A. and Hoether, H. D.：J. Appl. Polym. Sci., **2**, 166 (1959)
- 17) Luongo, J. P.：J. Appl. Polym. Sci., **3**, 302 (1960)
- 18) 社団法人日本分析化学会 高分子分析研究懇談会：新版高分子分析ハンドブック，608 (1995)
- 19) 旭化成アミダス・プラスチック編集部プラスチック・データブック，379 (1999)，工業調査会