ポリエステルフィルムのクロムめっき鋼板への 接着性におよぼす湿熱処理の影響

森田俊一*, 岩下寛之**, 田中厚夫***, 毎田知正**

*東洋鋼鈑㈱ 技術部 (〒102-8447 東京都千代田区四番町 2-12)

**東洋鋼鈑㈱ 技術研究所 (〒744-8611 山口県下松市東豊井 1296)

***東洋鋼鈑㈱ 下松工場 (〒744-8611 山口県下松市東豊井 1302)

Effect of Annealing Time and Temperature in a Wet Condition on Adhesion of Polyester Film to Electrolytically Chromium-Coated Steel

Shun-ichi MORITA*, Hiroyuki IWASHITA**, Atsuo TANAKA*** and Norimasa MAIDA**

*Technical Dept., Toyo Kohan Co., Ltd. (2-12, Yonbancho, Chiyoda-ku, Tokyo 102-8447)

**Technical Research Laboratory, Toyo Kohan Co., Ltd. (1296, Higashitoyoi, Kudamatsu-shi, Yamaguchi 744-8611)

***Kudamatsu Plant, Toyo Kohan Co., Ltd. (1302, Higashitoyoi, Kudamatsu-shi, Yamaguchi 744-8611)

Widely used for can stocks electrolytically chromium-coated steel(ECCS) laminated with biaxially oriented polyester films is usually subjected to heat treatment in a wet condition such as retort treatment in the filling process. This heat treatment is a factor that decreases the adhesive property for polyester film and ECCS.

The effects of heat treatment in a wet condition on the adhesion of a polyethylene terephthalate(PET) film to ECCS were investigated in connection with the structural changes in the PET compared to the changes after annealing in a dry condition. The adhesivity was evaluated with T-peel tests, and the properties of the PET film were appraised using density measurements, X-ray diffraction, an infrared spectroscopic method, and molecular weight measurements.

The adhesivity in both wet and dry annealing conditions decreased with the progress of crystallization and degradation at 90°C and 130°C, though it did not change at 50°C. Additionally, the adhesivity in a wet condition was worse than that in a dry condition because the hydrolysis of the PET in a wet condition progressed faster than the thermal degradation in a dry condition.

Key Words: PET Laminated ECCS, PET Film, Annealing, Adhesion, Degradation

1. 緒 言

食缶および飲料缶用途に広く用いられているポリエステルフィルムラミネート鋼板は二軸配向したポリエステルフィルムの一部を溶融させることによりクロムめっき鋼板 ECCS (Electrolytically Chromium Coated Steel) などの鋼板への接着力を確保している¹⁾。ポリエステルフィルムラミネート鋼板にはその製造工程や製缶工程においてさまざまな乾熱処理が、さらに、飲料缶用途では、内容物充填後のレトルト殺菌処理や自動販売機などによる保温など水の存在下で湿熱処理が施される。金属と高分子材料の接着においてはさまざまな要因によって接着力が低下することが知られており²⁾、ポリエステルフィルムラミネート鋼板においても、このような熱処理により接着力が変化すると考えられる。また、二軸配向ポリエステルフィルムの鋼板へのラミネートにおける配向度の変化とフィルムの接着力に関しては、ラミネート時に無配向化した層の厚みが支配的であることを著者らは報告している³⁾。このように無配向化したポリエステルフィルムと ECCS などの鋼板との接着は、その詳細な機構は明らかではないが、ポリエステルフィルムの熱による構造変化に大きく

影響を受けることがこれまでに報告されている^{4),5)}。また、ポリエステルフィルムと金属板との接着性におよぼす湿熱処理の影響については、田中ら⁶⁾、Yokoya ら⁷⁾および谷口ら⁸⁾によって報告されているが、湿熱処理後のポリエステルの構造と接着性の関係についての詳細な検討はおこなわれていない。そこで、本報では、無配向化したポリエステルフィルムと ECCS の接着力が湿熱処理を施すことにより低下することをモデル実験的に検討するとともに、その接着力変化の原因を考察するためにポリエステルフィルムの構造変化について検討した。なお、このような湿熱処理による構造変化を解析する第一段階として、一部の缶用ラミネート鋼板に用いられているポリエチレンテレフタレートフィルムについて検討した。

2. 実 験

2.1 供試材

厚さ 25 μ m の二軸配向ポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム (融点: 253°C) と厚さ 0.18 mm の ECCS を幅 10 mm, 長さ 100 mm に切り出し、ECCS/フィルム/ECCS のサンドウィッチ状にし、PET フィルムを完全に無配向化させるために

275°Cの温度で20秒間、加圧力4 kg/cm²の条件で圧着し、ただちに急冷した。次にこれらの積層材を50°Cから130°Cの温度で3分間から10日間の時間、水道水中に浸漬し湿熱処理したものを試料とした。ここで、130°Cの温度の湿熱処理はレトルト殺菌処理を想定したものであり、ゲージ圧を0.19 MPaに設定した圧力蒸気滅菌器(アルプ(株)製 KT-40 SJ)を用いておこなった。また、比較として同様の熱処理温度および時間で空気中において乾熱処理した試料も作製した。さらに、PET フィルムの特性を測定するために、これらの積層材から鋼板を希硝酸および希塩酸に浸漬し除去したフィルムを作製した。

2. 2 はく離試験

引張試験機(㈱オリエンテック製テンシロン RTA-500)により、10 mm 幅、100 mm 長の試片を用いて、室温、はく離速度200 mm/minの条件でT形はく離試験をおこなった。はく離試験はいずれの熱処理条件についても各々3回ずつおこない、その平均値をはく離強さとした。

2. 3 密度および分子量測定

n-ヘプタン-四塩化炭素系の密度勾配管を用いて23°CでPETフィルムの密度を測定した。

ゲル浸透クロマトグラフィー(東ソー(株)製 LS-8000)を用いてPETフィルムの重量平均分子量を測定した。得られた重量平均分子量を用いて熱処理前の重量平均分子量 Mw_0 に対する熱処理後の重量平均分子量 Mw_a の比 Mw_a/Mw_0 を求めた。

2. 4 X線回折および赤外吸収スペクトル測定

X線回折装置(理学電機(株)製 RTP 300 RC)を用いてCu-K α 線、管電圧50 V、管電流200 mAの条件で 2θ が10°から35°の範囲の回折強度を測定した。

フーリエ変換赤外分光光度計(日本電子(株)製 JIR-5500)を用いて透過法により測定した。得られたスペクトルのうち、973 cm⁻¹および1041 cm⁻¹の吸光度を用いて熱処理前の吸光度 A_0 に対する熱処理後の吸光度 A_a の比 A_a/A_0 をそれぞれ求めた。

3. 結果および考察

3. 1 熱処理によるはく離強さの変化

図1に50°C、90°Cおよび130°Cの湿熱および乾熱下におけるはく離強さの処理時間に対する変化を示す。いずれの熱処理についてもはく離強さは50°Cでは長時間においてもほとんど変化していないが、90°Cおよび130°Cでは、高温の方が短時間で変化している。なお、PETのガラス転移点 T_g は約78°Cであり、 T_g 以下の温度の熱処理ではPETの変化はほとんどないといえる。湿熱処理後と乾熱処理後のはく離強さを比較すると、湿熱処理の方が乾熱処理よりも処理時間に対する低下が大きく、接着性は劣っていることがわかる。

3. 2 熱処理によるポリエステルフィルムの変化

3. 2. 1 密度

図2に50°C、90°Cおよび130°Cの湿熱および乾熱下における密度の処理時間に対する変化を示す。いずれの熱処理についても密度は50°Cでは長時間においてもほとんど変化していないが、90°Cおよび130°Cでは処理時間が長くなると急激に増大している。この変化は高温の方が短時間で認められるが、いずれの場合も1.38 g/cm³付近に漸近するようになる。後述するが、X線回折測定によって密度の増大に対応した結晶ピークが現れており、密

Fig. 1 Effect of annealing time and temperature on peel strength.

Fig. 2 Effect of annealing time and temperature on density.

度の増大は結晶化の進行によると考えられる。また、湿熱処理後と乾熱処理後の密度を比較すると、90°Cでは湿熱処理の方が乾熱処理よりも処理時間に対する密度の増大度がわずかながら大きい。湿熱下では乾熱下よりも結晶化しやすいことがTodaらによって報告されており⁹⁾、本実験においても顕著ではないが同様の傾向を示している。

3. 2. 2 分子量

図3に50°C、90°Cおよび130°Cの湿熱および乾熱下における熱処理前後の分子量の比 Mw_a/Mw_0 の処理時間に対する変化を示す。いずれの熱処理についても Mw_a/Mw_0 は50°Cでは長時間においても変化が小さいが、90°Cおよび130°Cの温度では処理時間が長くなると低下しており、また、この変化は高温ほど短時間で認められる。湿熱処理後の分子量の低下はPETの加水分解に起因し、一方、乾熱処理後の分子量の低下はPETの酸化分解に起因すると考えられる¹⁰⁾。湿熱処理後と乾熱処理後の Mw_a/Mw_0 を比較すると湿熱処理の方が乾熱処理よりも処理時間に対する低下が若干大きく、このような熱処理条件では湿熱下における加水

Fig. 3 Effect of annealing time and temperature on Mw_a/Mw_0 .

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of the PET films for as-laminated samples and the samples annealed at 90°C under wet and dry conditions.

分解の方が乾熱下における酸化分解よりも進行しやすいと考えられる。

3. 2. 3 X線回折

図4にX線回折測定結果を示す。試料は未処理のものと90°Cで1日から10日間、湿熱および乾熱処理したものである。未処理試料は無定形のパターンを示しており、一方、熱処理後では、図中に一部示しているが、PETの各結晶面の回折ピーク¹¹⁾が現れており、結晶化が進行していることがわかる。また、湿熱処理後と乾熱処理後のものを比較すると、湿熱処理後の方が乾熱処理後よりも回折ピークが明瞭であり、結晶性は湿熱処理後の方が乾熱処理後よりも高いと考えられ、密度の変化と良く対応している。

3. 2. 4 赤外吸収スペクトル

PETの主鎖は結晶中ではトランス体を、また非晶中では主に

Fig. 5 Effect of annealing time and temperature on A_{a-T}/A_{0-T} and A_{a-G}/A_{0-G} .

ゴーシュ体の構造をとっており、エチレングリコール基などのトランスおよびゴーシュの赤外吸収バンドは結晶性と関係があることが知られている¹²⁾。本実験では、エチレングリコール基のトランスを示す 973 cm^{-1} の吸光度およびゴーシュを示す 1041 cm^{-1} の吸光度に注目し、これらの吸光度の熱処理前後の変化について検討した。ただし、吸光度の厚み補正は熱処理によって変化しない 1505 cm^{-1} の吸収バンドの吸光度を用いた¹³⁾。

図5(a)に50°C、90°Cおよび130°Cの湿熱および乾熱下における熱処理前のトランスの吸光度 A_{0-T} に対する熱処理後の吸光度 A_{a-T} の比 A_{a-T}/A_{0-T} の処理時間に対する変化を示す。この図からわかるように、トランス量を示す A_{a-T}/A_{0-T} の変化は図2に示した密度変化と同様の傾向を示しており、50°Cではいずれの熱処理においてもトランス量はほとんど変化していないが、90°Cおよび130°Cの湿熱および乾熱処理によってトランス量は急激に増加している。

一方、図5(b)には同様に、熱処理前のゴーシュの吸光度 A_{0-G} に対する熱処理後の吸光度 A_{a-G} の比 A_{a-G}/A_{0-G} の処理時間に対する変化を示す。トランス量と対照的にゴーシュ量を示す A_{a-G}/A_{0-G} は、90°Cおよび130°Cの湿熱および乾熱処理によって減少していることがわかる。この変化は、結晶化にともなって非晶量が減少していることを示している。また、50°Cではゴーシュ量は処理時間が長くなるとわずかに増加する傾向があるがほとんど変化していない。湿熱処理後と乾熱処理後のトランス量および

Fig. 6 Relation between peel strength and density.
(closed point : wet, open point : dry)

Fig. 7 Relation between peel strength and Mw_a/Mw_0 .
(closed point : wet, open point : dry)

ゴーシュ量の変化を比較すると、いずれもほぼ同様の傾向を示しているが、90°Cでは湿熱処理の方が乾熱処理よりも変化が若干大きくなっており、PETの結晶化挙動を示した密度およびX線回折測定結果と同様の傾向を示している。

3. 接着性とポリエステルフィルムの物性変化

図6にははく離強さと密度の関係を示す。はく離強さは密度の増大すなわち結晶量の増加とともに低下しているが、密度が1.36 g/cm³前後においては密度の変化に対してはく離強さはほとんど変化せず、1.38 g/cm³付近においては密度の変化は小さいのに対してはく離強さは大きく低下している。このように、熱処理によるはく離強さの変化は密度変化だけではすべては説明できない。そこで次に、図7にはく離強さと分子量的関係を示す。この図から、はく離強さは分子量の低下とともに低下する傾向があり、はく離強さの変化には分子量変化が大きく影響していることがわかる。ここで、図8に分子量と密度の関係を示しているが、密度が1.38 g/cm³付近の試料の分子量は低下しており、この図からも図6に示したはく離強さの急激な低下は分子量の低下に起因すると思われる。また、図6において湿熱処理と乾熱処理を比較すると同程度の密度であってもはく離強さは湿熱処理の方が乾熱処理よりも若干低下している。分子量は湿熱処理の方が乾熱処理よりも低下しやすいことを既に述べたが、このため湿熱処理後では乾熱処理後よりも接着性が劣ると考えられる。

4. 結 言

湿熱処理後の無配向化したPETフィルムとECCSの接着性ならびにPETの構造変化について同一温度および時間で乾熱処理した場合と比較し、その違いについて検討した。

50°Cではいずれの熱処理についてもはく離強さは処理時間を

Fig. 8 Relation between Mw_a/Mw_0 and density.
(closed point : wet, open point : dry)

長くしてもほとんど変化しなかった。また、PETフィルムの構造についても変化は認められなかった。

90°Cおよび130°Cの湿熱および乾熱下でははく離強さは処理時間が長くなると低下した。また、湿熱処理後と乾熱処理後のはく離強さを比較すると湿熱処理後の方が乾熱処理後よりも大きく低下した。この温度範囲の湿熱および乾熱処理ではPETフィルムは密度の増大、X線回折ピークの出現、エチレングリコール基のトランス量の増加およびゴーシュ量の減少が認められた。さらに、湿熱および乾熱処理によってPETの分解が進行したが、湿熱下の加水分解の方が乾熱下の酸化分解よりも早く進行したと考えられる。このようなPETの構造変化と接着性の関係を検討した結果、はく離強さの低下には、湿熱および乾熱処理によって生じるPETの結晶化および加水分解と酸化分解による分子量低下が大きく影響していることがわかった。さらに、湿熱下ではPETフィルムの加水分解による分子量低下が乾熱下における酸化分解による分子量低下よりも顕著であるために湿熱処理後の接着性は乾熱処理後のものより劣ると考えられる。

(Received January 9, 2001; Accepted June 15, 2001)

文 献

- 1) A. Tanaka, T. Hanafusa, H. Kojyo and T. Inui; *Transactions ISIJ*, 27, 638 (1987)
- 2) 磯山永三, 田中克美; 表面技術, 45, 769 (1994)
- 3) 森田俊一, 岩下寛之, 田中厚夫; 表面技術, 52, 298 (2001)
- 4) 中尾一宗, 遠藤仁子; 日本接着協会誌, 8, 297 (1972)
- 5) 寺内文子, 岩下寛之, 田中厚夫, 森田俊一; 鉄と鋼, 85, 236 (1999)
- 6) 田中厚夫, 英 哲広, 古城治則, 乾 恒夫; 鉄と鋼, 71, 48 (1985)
- 7) H. Yokoya and R. S. Porter; *J. Appl. Polym. Sci.*, 44, 1679 (1992)
- 8) 谷口 隆, 星埜由典, 石毛和夫; 包装研究, 10, 11 (1989)
- 9) T. Toda, H. Yoshida and K. Fukunishi; *Polymer*, 36, 699 (1995)
- 10) 塘 忠夫; 飽和ポリエステル樹脂ハンドブック, p. 178 (日刊工業新聞社, 1989)
- 11) Y. Kitano, Y. Kinoshita and T. Ashida; *Polymer*, 36, 1947 (1995)
- 12) W. H. Cobbs, JR. and R. L. Burton; *J. Polym. Sci.*, 10, 275 (1953)
- 13) 山下祐彦, 物延一男; 日本化学会誌, 4, 550 (1981)