

PLA フィルムの熱接合部の 力学的特性に及ぼす接合圧力の影響

橋本 由美*、橋本 静生*、山田 和志**、濱田 泰以**

Effect of Heat Sealing Pressure on Mechanical Properties and Molecular Structure at Heat-sealed Parts of Poly (Lactic Acid) Plastic Film

Yumi HASHIMOTO*, Yasuo HASHIMOTO*,
Kazushi YAMADA** and Hiroyuki HAMADA**

過去の我々の研究において、はく離試験、円孔引張試験、DSC、FT-IR、MOR測定の結果から、接合温度130°Cの際にポリ乳酸フィルムの機械的強度が最大値を示すことを明らかにした。本研究では、はく離試験、円孔引張試験、SEM観察、偏光顕微鏡観察等を行い、接合圧力が、熱接合部の力学的特性や分子構造に及ぼす影響について検討した。その結果、圧力範囲が0.1~0.5 MPaでは、接合圧力が低いほど、はく離強度が向上することが明らかとなった。すなわち、0.1 MPaという最も小さな接合圧力で最大強度を示した。PLAフィルム間に残留した空気層が2枚のフィルムの接合に重要な役割を果たしていることが明らかとなった。

In our earlier report, the mechanical properties of heat-sealed part of poly(lactic acid) (PLA) film showed that optimum heat seal temperature was established to be approximately 130°C based on the results of peel test, tensile test with circular notch, DSC, FT-IR and MOR measurement.

In this study, we investigated the effect of heat-sealing pressure on mechanical properties and molecular structure at heat-sealed parts of PLA film by using peel test, tensile test with circular notch, SEM, optical microscope, and birefringence measurement. As a result, the peel strength indicated the tendency of increasing with decreasing heat-sealing pressure. That is, the peel strength showed the highest strength at 0.1MPa among conditions (0.1~0.5 MPa). It is clarified that the existence of air hole between PLA films plays an important role to the heat sealing of films.

キーワード: 接合圧力、はく離試験、円孔引張試験、偏光顕微鏡

Keywords : Heat-sealing Pressure, Peel Test, Tensile Test with Circular Notch, Microscope

* 富士インパルス株式会社(〒561-0834 大阪府豊中市庄内栄町 4-23-18),

Fuji Impulse Co. Ltd., 4-23-18, Sakaecho, Shonai, Toyonaka City, Osaka 561-0834, Japan

TEL: 06-6335-1850, FAX: 06-6335-1852, Email: yasuo.hashimoto@fujimpulse.co.jp

** 京都工芸繊維大学先端ファイブ科学部門 (〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎御所海道町),

Department of Advanced Fibro-Science, Kyoto Institute of Technology, Saky-ku, Kyoto 606-8585, Japan

TEL: 075-724-7844, FAX: 075-724-7844, Email: kazushi@kit.ac.jp

1. 緒言

それが市場に登場した 90 年代前半期における生分解性プラスチックの認識は「使用中は通常のプラスチックと同様に使えて、使用後は自然界において微生物が関与して低分子化合物、最終的には水と二酸化炭素に分解するプラスチック」¹⁾であった。しかし、国際的な合意を得たプラスチック製品の“生分解性”の用語としての定義は「特定の標準試験法の下で所定時間内にバクテリアや藻類等微生物の作用によって指定された程度に分解を受けた場合、その材料は“生分解性”がある」となっており、標準化試験法の下での所定量以上の生分解速度の確保を前提としている²⁾。これらのプラスチックは、現在の高分子材料システムが直面する地球環境問題を解決できるキーマテリアルとして注目を集めている。さらに最近では、生分解性という機能だけでなく、植物由来の原料すなわち、石油などの化石資源の節約と地球温暖化ガスの削減を目的としたバイオマス（または植物由来）プラスチックとしても注目を集めるようになってきた³⁾。

現在、容器包装、食品、家電、自動車など各種のリサイクル法が定められ具体的な対応が進められている。消費者も環境に対する意識が向上しており、環境に配慮した製品の必要性が高まっている。生分解性フィルムはコンポスト袋、農水土建資材分野で農業用フィルムとして比較的普及してい

るが、今後はコスト、品質、社会構造などが整備され次第、より身近な包材として扱われると考えられる。

過去の研究で、PLA フィルムについて、熱接合部の力学的特性に及ぼす接合温度の影響について検討された⁴⁾⁵⁾。それらの研究では、PLA フィルムにおける最適な接合温度は「ヒーターを覆っているガラステープに接した面」の温度が、130℃であること、また MD (フィルム成形時の巻取り方向) と TD (MD に対して垂直方向) で差がないことが述べられている。本研究では、適切とされる接合温度 130℃において接合圧力を変化させた場合の熱接合部の力学的特性および高次構造を、はく離試験、円孔引張試験、走査型電子顕微鏡 (SEM)、偏光顕微鏡を用いて、検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1 使用フィルム

試料は、二軸延伸ポリ乳酸フィルム (PLA) を用いた。PLA は、一般的には乳酸の環状 2 量体であるラクチドを開環重合させて得られるポリエステルである。ラクチドには L 体、D 体、メソ体の光学異性体が存在する。本研究では L 体の PLA フィルム (テラマッカー TF-25、ユニチカ社製) を用いた。なお、主な物性値はガラス転移温度 (T_g): 57℃、融解温度 (T_m): 165~170℃、厚さ 25 μm であった。

2.2 熱接合装置と接合方法

熱接合装置には、温度センサーをヒーターの裏側に内蔵し、クローズドループで温度制御の可能な、インパルス式オートシーラー（加熱出力 1.5 kW、富士インパルス社製）を用いた。熱接合部分の模式図を Fig.1(a) に示す。各加熱温度の試験片作成においては、プラスチックフィルムを圧着板と受け板の間に挟み込み、設定圧力まで加圧した後、130℃まで加熱した。設定温度に到達後、

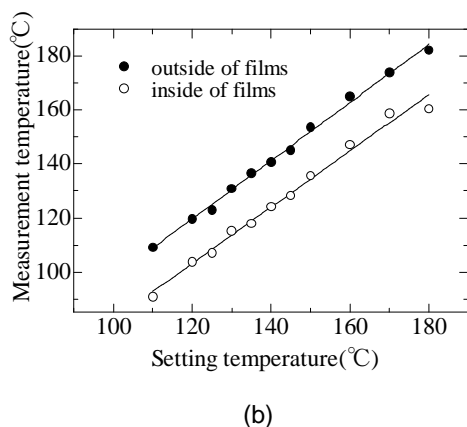
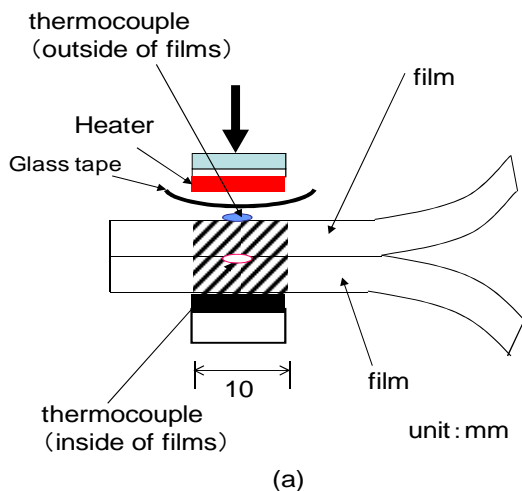


Fig.1 Schematic diagram of heat sealing

実験装置の最も短い接合温度保持時間である 0.1 s 保持し、加圧下で自然冷却した後、フィルムを開放した。自然冷却時間は 5.0 s とした。本研究で用いた熱接合方法は、片側加熱であるため、Fig.1(b)に示すように、フィルムの接合面（内側）とヒーターに接した面（外側）では温度差が生じる。以後、接合温度とは「ヒーターを覆っているガラステープに接した面の温度」とし、接合温度 130℃とは「ガラステープに接した面」の温度を 130℃まで加熱して熱接合したことを示す。熱接合時の圧力は 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 MPa に設定した。

2.3 はく離試験

Fig.2(a)に示すように、はく離試験は、幅 15 mm、長さ 100 mm の試験片を TD に切り出し、接合幅 30 mm のうち 10 mm 幅まで PET フィルム(厚さ 12 μm)を挟み、PET を挟んだ側の熱接合部を中心に 180° 開き、つかみ具間距離 50 mm、試験速度 300 mm/min にて引張試験を行った。PET フィルムを挟む理由として、PET フィルムは 130℃では融解せず、また試料フィルムとも融着しないため、試験片は幅 20 mm で熱接合される。それによって、はく離は、熱接合境界部ではなく、熱接合部内で開始されることになる。引張試験にはインストロン型万能試験機（3366 型、インストロン社製）を用いた。

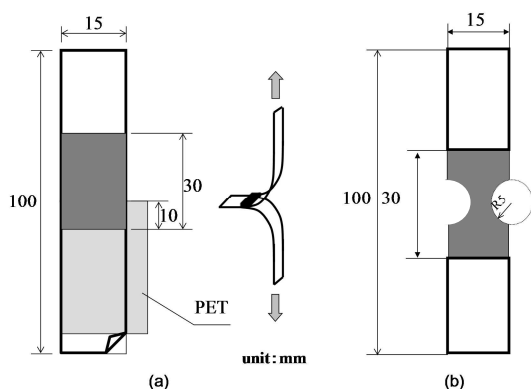


Fig.2 Illustration of peel test specimens; (a) peel test, (b) circler notch test

2.4 円孔引張試験

実際の破損事例は、必ずしも「界面はく離」だけではなく、接合部での破壊も含まれる為、円孔引張試験にて、「熱接合部自体」の強度、破断形態について検討した。Fig.2(b)に示すように、幅 15 mm、長さ 100 mm の試験片を TD に切り出し、熱接合部で破断するように半径 5 mm の切り欠きを両側に施した。試験条件は、つかみ具間距離 50 mm、試験速度 20 mm/min とした。

2.5 SEM 観察

走査型電子顕微鏡 (SEM、JSM-5200、日本電子社製) を用いて観察を行った。電子線の加速電圧は 20 kV で測定した。倍率 350 倍において、接合温度 130°C における、接合圧力 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 MPa で熱接合した試験片断面を観察した。

2.6 偏光顕微鏡観察

偏光顕微鏡 (ECLIPSE E600 POL、ニコン社製) を用いて偏光顕微鏡観察および複屈折測定を行った。観察用試験フィルムの接合温度は 130°C とし、接合圧力は 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7 MPa とした。クロスニコル下において各条件の試料フィルムを観察・撮影を行った。また、クロスニコル下でコンペンセーターを挿入し、試料フィルムの複屈折測定⁶⁻⁸⁾も同時に行った。複屈折は、コンペンセーターの中心角からの正負ずれ角度 (i) を計測し、その値よりレタデーションを算出した。複屈折 (Δn) は次式(1)より求め、グラフ化した。

$$\Delta n = \frac{R}{d} \quad (1)$$

ここで、 d : 試料の膜厚 (単位: nm)、レタデーション R は次式(2)、

$$R = 10000f(i) \times 0.904 \quad (2)$$

で表され、0.904 は本実験で用いた光学定数、10000 $f(i)$ は、ベレック・コンペンセーター換算表より算出した。

3. 結果

3.1 はく離試験

Fig.3 に、はく離試験後に観察された 3 つの代表的なはく離形態の外観写真を示す。それら 3 つのはく離形態は以下の通りである。

- A) 非はく離型：はく離が生じず、熱接合境界部で破断する形態。
- B) 部分はく離型：熱接合界面ではく離した後、熱接合部が破断する形態。
- C) 完全はく離型：熱接合された2枚のフィルムの接合界面で、はく離する形態。

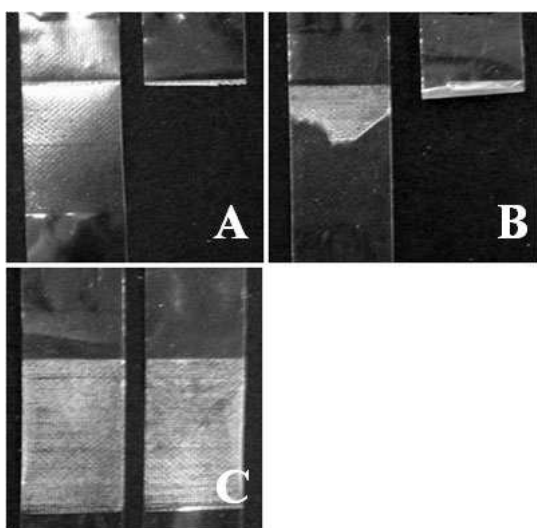


Fig.3 Photographs of specimens after peel test.

Table1 に、それぞれの接合圧力における試験フィルムのはく離形態の分類を示す。接合圧力が 0.1 MPa の時には、全て A)。0.2 MPa では 1 点 A)、3 点 B)、1 点 C)。0.3 MPa、0.4 MPa おいては 2 点 B)、3 点 C)。0.5 MPa においては 1 点 B)、4 点 C) と、接合圧力の増加につれて、C) のはく離形態を示す傾向が見られた。Fig.4 に、はく離試験における典型的な荷重-変位線図を示す。この図に示される変位曲線は、はく離形態 A、B、C に対応する。すなわち、A は非はく離型、B

は部分はく離型、C は完全はく離型、を示していることが明らかとなった。

Table1 Fracture patterns of specimen after peel test

No.	1	2	3	4	5
0.1 MPa	A	A	A	A	A
0.2 MPa	A	B	B	B	C
0.3 MPa	B	B	C	C	C
0.4 MPa	B	B	C	C	C
0.5 MPa	B	C	C	C	C

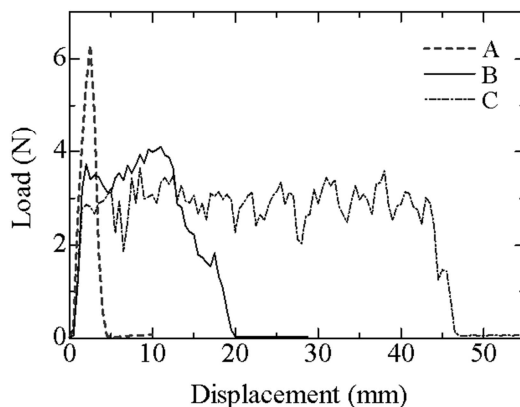


Fig.4 Typical Load-displacement curves of specimens on peel test, A, B, and C are corresponding to Fig.3 and Table1.

Fig.5 に、はく離強度と接合圧力の関係を示す。実際には、はく離せず、境界部で破断する試験片も存在するが「はく離試験時の最大荷重」を「はく離強度」としてプロットした。接合圧力 0.1 MPa では、5.5~7.0 N/15mm と、高い強度を示すが、接合圧力 0.2 MPa では、2.5~5.5 N/15mm と、ばらつ

きながら低下している。接合圧力 0.3、0.4 MPa では、3.5~4.0 N/15mm で一定となり、0.5 MPa では、2.5~4.0 N/15mm と、再び低下する傾向を示すことが明らかとなった。

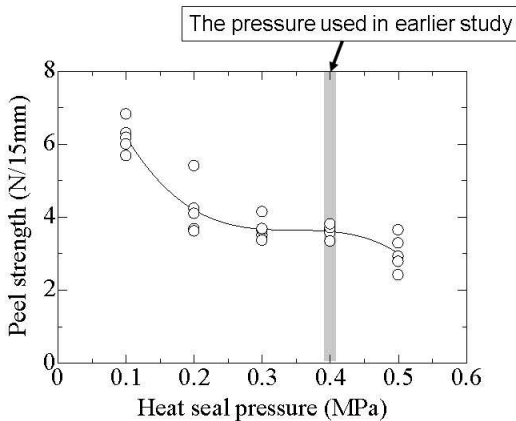


Fig.5 Peel strength as a function of heat seal pressure at 130°C.

3.2 円孔引張試験

Fig.6 に、円孔引張試験の典型的な荷重変位線図を示す。いずれの接合圧力においても試験フィルムの変位が 2.2 mm に達するまではほぼ同じ挙動を示すが、それ以上において、接合圧力 0.1 MPa の試験片では約 2.2 mm で破断し、接合圧力 0.2-0.5MPa の試験片では約 3 mm まで伸びて破断した。これより、接合圧力を変えることにより、引張破断伸びが異なることが明らかとなった。

Fig.7 に、円孔引張試験結果を示す。接合圧力 0.1 MPa において引張強度は約 60 MPa であり、接合圧力 0.2 MPa では引張強度が約 65 MPa と増加した。さらに接合圧力 0.3 MPa 以上で約 70 MPa となり、ほぼ一定の値を示すことが明らかとなった。

すことが明らかとなった。

過去に検討した OPP/PP フィルム⁹⁾では、引張強度は接合圧力の影響を受けなかったが、PLA フィルムにおいては圧力依存性が見られた。

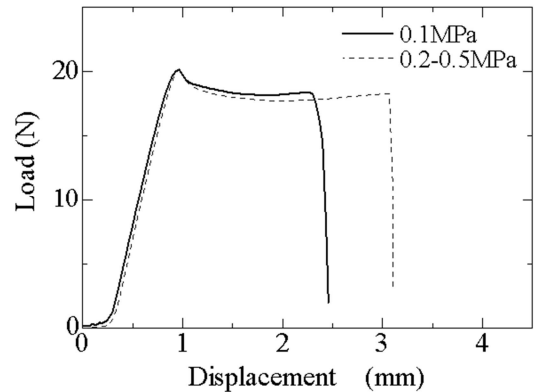


Fig.6 Load-displacement curves for different heat seal pressure.

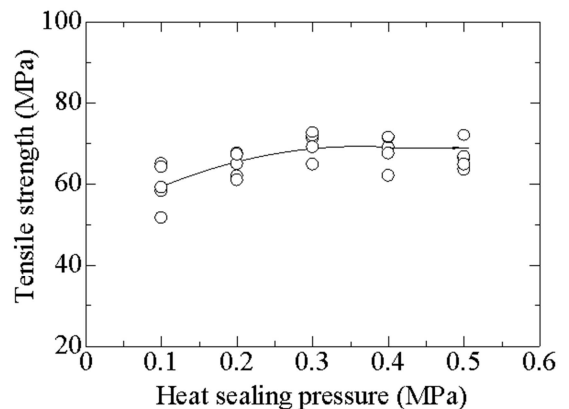


Fig.7 Heat seal strength by tensile test with circular notch as a function of heat seal pressure at 130°C.

3.3 SEM 観察

Fig.8 に、PLA フィルムの熱接合部断面の SEM 画像を示す。0.1 MPa では、接合がな

されていない部分（空気層）が観察された。
0.2 MPa 以上では空気層が観察されることがなく、一様に接合がなされているのが観察された。

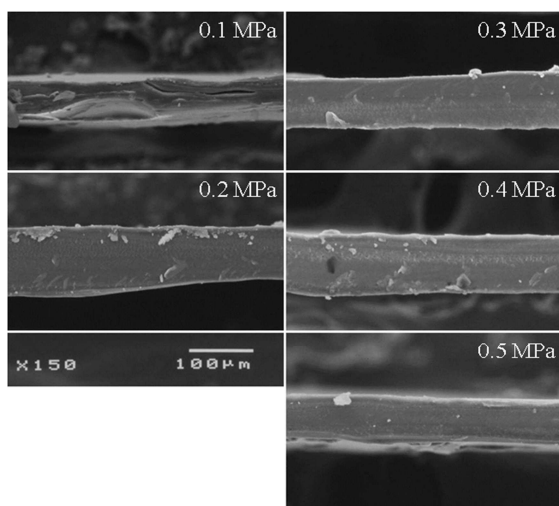


Fig.8 SEM micrograph of lateral direction of heat sealed parts.

3.4 偏光顕微鏡観察

Fig.9 に、接合温度 130°C の時における、ヒーター面側の熱接合部の偏光顕微鏡写真を示す。PLA の融点は 165-170°C であるが、融解開始温度は 120°C であるため⁴⁾、本実験で行った条件下において PLA フィルム表面層は融解していることが示唆される。接合圧力 0.1 MPa の時では、フィルムが融解しているにもかかわらず、圧力が小さいために、2枚のフィルム間の空気層が完全に排出されることなく、固化・接合していることが観察された。一方、接合圧力を 0.2 MPa 以上にした場合には、フィルム表面上にヒーター表面のガラスクロス痕が転写されている

ことが観察された。

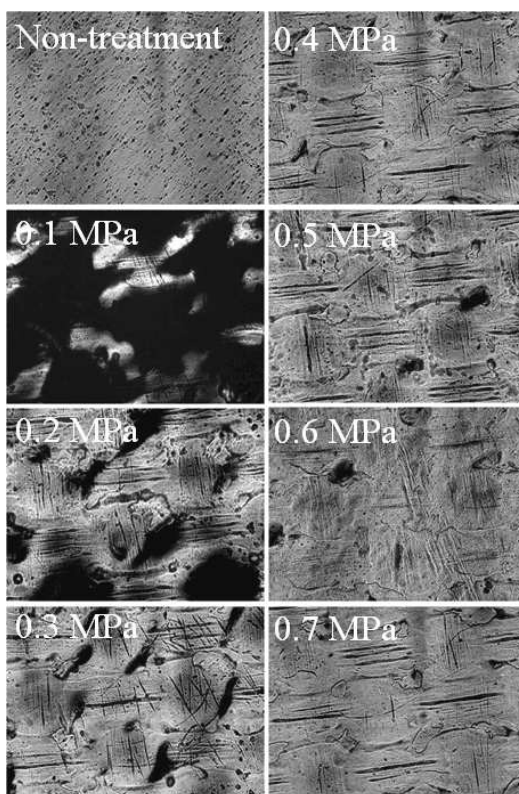


Fig.9 Polarization microscope photograph for heat sealed specimens at 130°C.

Fig.10 に、接合温度 130°C における接合圧力と複屈折との関係を示す。過去の我々の研究では、OPP/PP フィルムにおいては接合圧力の違いによる複屈折の大きな変化は観察されなかったが、本研究に用いた PLA では、ヒーター一面と反対側では、全ての圧力で約 0.013 と一定であったが、ヒーター面側では、0.1 MPa のとき 0.00、0.2 MPa のとき 0.003、0.4 MPa のとき 0.008 と、圧力が上がるにつれて高くなっていった。このことより、反ヒーター側では、複屈折が一定で

あることから、分子配向が緩和されていないことがわかるが、ヒーター側では、フィルム内において、複屈折が低下していることより、高い圧力に比べ低い圧力では、熱による延伸緩和が大きくなっていることがわかった。

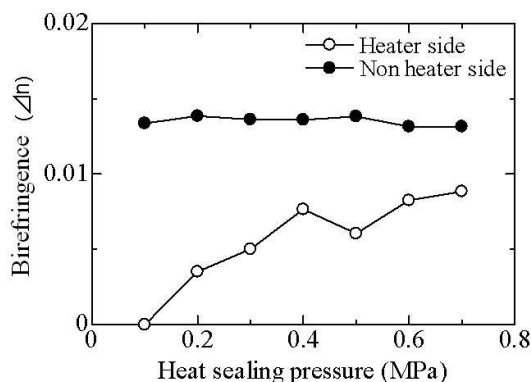
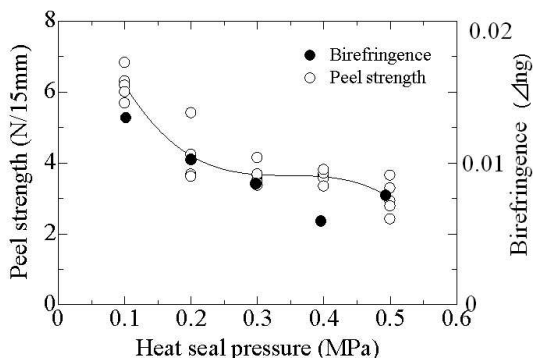


Fig.10 Birefringence as a function of pressure at 130°C.



$$\Delta n_g = \Delta n_2 - \Delta n_1, \Delta n_1: \text{Heater side}, \Delta n_2: \text{Non heater side}$$

Fig.11 Relationship between peel strength and birefringence at 130°C.

Fig.11 に、ヒーター側と反ヒーター側の複屈折の差と、はく離強度の関係を示す。ヒ

ーター側と反ヒーター側の複屈折の差 Δn_g は接合圧力 0.1 MPa で最も高く、圧力が高くなるにつれて低下しており、はく離強度と相関性が見られた。これは、0.1 MPa では分子配向の緩和が大きいいため、よりフィルム表面同士の分子鎖の絡み合いが多くなり、はく離強度が強くなったことが示唆される。このことより、2枚のフィルムの熱接合部の力学的特性を、複屈折測定から類推することが可能であると考えられる。

4. 考察

Fig.8 の SEM 観察の結果から、0.1MPa では空気層が見られた。一般的に、空気は材料と比較して密度が極端に低いため、断熱効果がある。そのため 2枚のフィルムの接合部分は、過去に検討した OPP/PP フィルムと同様に Fig.12 のようになっていることが示唆される。

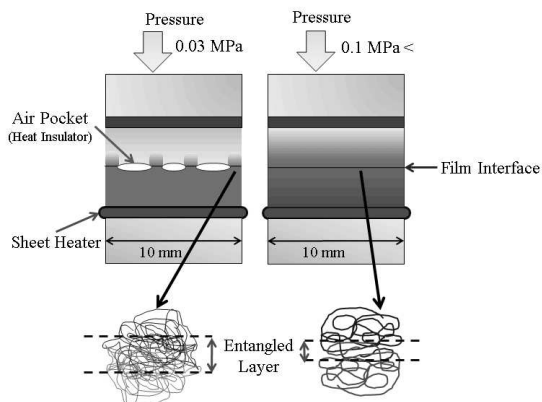


Fig.12 Schematic model image at heat sealed part for various heat seal pressure.

0.03 MPa で作製したサンプルは、その他の条件 (0.1 MPa 以上) で作製したサンプルよりも高温に熱せられ、フィルム界面の分子鎖の絡み合い層の厚みが増加し、絡み合い効果が向上する。その結果、はく離試験において、最大はく離強度を示したことが考えられる。

5. 結言

PLA フィルムの熱接合部について、はく離試験、円孔引張試験を行い、力学的特性評価、SEM 観察、偏光顕微鏡観察、複屈折測定を行い、モルフォロジーの接合圧力による変化を検証した。SEM 観察の結果、接合圧力 0.2 MPa 以上では2枚のフィルムが完全に熱接合されていたが、0.1 MPa における試料では、2枚のフィルム間に残留気泡が観察された。また、光学顕微鏡観察においても、0.1MPa における試料で著しい残留気泡が観察された。一般的に、空気は材料と比較して密度が極端に低いため、断熱効果がある。そのため接着している部分において 0.1 MPa で作製したサンプルは、0.2 MPa 以上で作製したサンプルよりも高温に熱せられ、フィルム界面の分子鎖の絡み合い層の厚みが増加し、絡み合い効果が向上し、高いはく離強度を示したことが示唆された。

<参考文献>

- 1) 生分解性プラスチック実用化検討委員会 (：通商産業省基礎産業局長諮問委員

会、座長：土肥理化学研究所主任研究員 (当時)「新プラスチック時代の幕開け」 (1995年3月)

- 2) 大島一史、澤田秀雄、福田和彦、包装技術誌、38(3)、p.266(2000)
- 3) 北川和男、成形加工学会誌、19(4)、p.208(2007)
- 4) 橋本静生、橋本由美、辻井哲也、森本光彦、濱田泰以、Umaru. Semo. Ishiaku、成形加工学会誌、18(8)、pp.600-605(2006)
- 5) 橋本由美、橋本静生、辻井哲也、森本光彦、小滝雅也、濱田泰以、成形加工学会誌、19(4)、pp.236-242(2007)
- 6) 麴谷雄士、伊藤浩志、プラスチック成形品の高次構造解析入門、日刊工業新聞社、P.66(2006)
- 7) K.C Cole, H Ben Daly, B Sanschagrín, K.T Nguyen, A Ajji, Polymer 40, pp.3505-3513 (1999)
- 8) J.A. Davidson, H.-T. Jung, S.D. Hudson, S. Percec, Polymer 41, pp.3357-3364(2000)
- 9) 橋本由美、橋本静生、山田和志、Yew Wei LEONG、濱田泰以、日本包装学会誌、20(4)、pp.273-282(2011)

(原稿受付 2011年11月30日)

(審査受理 2012年2月21日)