

イージーピールフィルムの相構造と物性Ⅱ

(剥離外観と耐油性)

波多野靖* 平和雄* 日比貞雄**

Phase Structure and Properties of Easy-Peel Film II
(Appearance of Peeled Surface and Oil Resistance)

Yasushi HATANO*, Kazuo TAIRA*, Sadao HIBI**

Appearance of peeled surface was evaluated for easy-peel films made from a polymer blend of ethylene-propylene random copolymer (Random PP) and polyethylene with a range of phase structures. Rod-like structure was observed for samples with superior appearance. On the other hand, lamellar structure parallel with the film plane in submicron thickness was observed, which formed several tens of layers, for samples with inferior appearance, i.e. feathering. To know the relationship between the appearance of peeled surface and oil resistance, oil resistance was evaluated for films of Random PP/low density polyethylene blend with different phase structure, namely lamellar, rod-like or spherical dispersed phase. Films with lamellar dispersed phase were found to swell greatly, especially to thickness direction. This anisotropy of dimensional change was analyzed by a finite element method and demonstrated the relationship with their phase structure.

Keywords: Phase structure, Easy-peel film, Polymer blend, Oil resistance, Swell, Finite element method

エチレンープロピレンランダム共重合体(Random PP)とポリエチレン系樹脂とのポリマープレンドを適用したイージーピールフィルムについて、剥離外観性能の異なる試料の相構造を評価した。剥離外観に優れるものは、分散相がロッド状となっていた。剥離終了時にフェザリングを発生し外観に劣るものは、フィルム面に平行なサブミクロンオーダーの厚さのラメラ状の分散相を有し、数十層におよぶ層状構造を形成していた。また、剥離外観に劣るものが耐油性についても劣ることを検証するため、ラメラ状、ロッド状、球状の分散相を持つ Random PP/低密度ポリエチレンプレンドの単層フィルムについて耐油性を比較した。分散相がラメラ状のものは他の系よりも膨潤度が大きく劣っており、膨潤に伴い試料が著しく厚くなった。この寸法変化にみられる異方性は、有限要素法の構造解析により、相構造に起因して生ずることを示した。

キーワード:相構造、イージーピールフィルム、ポリマーブレンド、耐油性、膨潤、有限要素法

^{*} 東洋製罐グループ綜合研究所 (〒240 神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町22-4): Corporate Research and Development, Toyo Seikan Group, 22-4, Okazawa-cho, Hodogaya-ku, Yokohama-shi, Kanagawa, 240

^{**}名古屋工業大学材料工学科(〒466 愛知県名古屋市昭和区御器所町): Dept. Materials Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya-shi, Aichi, 466

1.緒 言

前報"では、エチレンープロピレンランダ ム共重合体(以下Random PPと記す)と線 状低密度ポリエチレン(以下LLDPEと記す) とのポリマーブレンドを用いたイージーピー ルフィルムを試料として、剥離強さが加熱溶 融処理やヒートシール条件に依存して強くな る原因が分散LLDPE相のロッド状から球状 への形状変化と、これに伴って生ずる隣接分 散相間の会合による個体数の減少とに起因す ることを明らかにした。このモルフォロジー の変化は赤外分光分析によりフィルム表面の 組成変化として評価でき、処理条件を変化さ せたときの表面組成と剥離強さとの間に相関 が認められ、相構造が剥離強さを特性付ける 有力な因子であることを示した。また、剥離 先端部分の透過電子顕微鏡観察から、はじめ に連続相と分散相間が界面剥離し、これを起 点として連続相が凝集破壊する剥離機構を提 案したい。

イージーピールフィルムには剥離強度性能の他、剥離面の外観や耐内容品性に優れる。 離強度を低くするようにフォーミュレーショ 離強度を低くするようにフォーミュレーショ に大力なでは、剥離面に糸引きな場合。 ではなりと呼ばれる外観不良を発生し易いる。 では、ポリオレフィン樹脂は親神性である。例 であるいけれるのピーラブル蓋で は、レトルト食品用途のピーラブル蓋で は、レトルト面材が油脂により不均一に膨潤し、 は、は、この用途以外のフィルムを用いると、希に、剥離強度の低下やヒートシー ル域の後退、フェザリングの増加などの現象 が見られる。経験的に剥離外観に劣るフィル ムは耐油性についても劣る傾向にある。

これまで剥離外観性能を左右するフェザリングや膜張りの発生メカニズムについては、定説はないが、樹脂の分散不良による層間、ないできた。しかしな考えられてきた。しかしな検討は著者らが知る限りなんが知る限りなくず、ずしついての報告も少なくで、が、イの現といっているにで、本報ではは記し、と同様に対しているというるかどうかについて検討した。

2. 実 験

2.1 試 料

イージーピールフィルムとして、PPホモポリマー (以下Homo PPと記す) 層とRandom PPにポリエチレン (以下<math>PEと記す) 系樹脂をブレンドした層を、T ダイにより共押出成形した剥離外観性能の異なる 2 種類のキャストフィルムを評価した。フィルムの厚さは75 μ μ m、ブレンド層の設定厚さは 5 μ μ mであった。

耐油性評価用のモデルフィルムとして、Table 1 に示す Random PPに低密度ポリエチレン (以下LDPEと記す) をブレンドして、Tダイにより成形した厚さ 50μ mの単層フィルムを評価した。また、Table 1 の試料 A (0) および A (30) にホットプレスにより 230 $\mathbb{C}-30$ 分の加熱溶融処理を施し、急冷して得

Code	(Shape	of dispersed phases)	LDPE Content, wt%				
			0	10	20	30	
	A	(Lamellar)	A(0)	A(10)	A(20)	A(30)	
	В	(Rod-like)			B(25)		
	AH*	(Spherical)	AH(0)	_	_	AH(30	

Table 1 Composition of model films

られたサンプル AH(0) および AH(30) を同様に評価した。後で述べるように、これらはそれぞれラメラ状、ロッド状、球状の分散相を持つ。

2.2 レトルト処理

試料を蒸気中あるいは水または各種油脂に 浸漬した状態で、オートクレーブにより 120 ℃-40分または 30分のレトルト処理を施し た。油脂には市販のサラダ油(日清製油 (株))、天ぷら油(日清製油(株))、マーガリン(雪印乳業(株))、バター(雪印乳業 (株))、ラード(大洋漁業(株))を用いた。なお、室温で固体状の油脂については、液状となる温度に加熱し用いた。

2.3 剥離試験と剥離面の観察

引張試験機を用いてクロスヘッド速度 300mm/minで、Tピール強度または90° ピール強度を測定した。また、剥離面に白金パラジュームを蒸着し、日本電子(株)製の走査型電子顕微鏡(SEM)JSM-6300Fを用いて剥離面を観察した。

2.4 相構造の観察

短冊状試験片を樹脂に包埋し、ミクロトームにより観察部を表面上に出した。これを四

酸化ルテニウムRuO4の0.5%溶液に浸漬して染色した。この後、クライオウルトラミクロトームを用いて1nm前後の超薄切片を切削した。観察時の電子線損傷の低減とコントラストの増強のため、超薄切片をRuO4蒸気で処理し観察用試料とした。観察は加速電圧100kVの条件で(株)日立製作所製の透過型電子顕微鏡(TEM)H-500Hを用いて行った。また、切削が難しく超薄切片が得られなかったものについては、包埋試料側の切削面をSEMにより観察した。

2.5 引張試験

未調整の試料およびレトルト処理を施した 試料から、機械方向(MD)あるいは幅方向 (TD)に平行に、幅15mmの短冊状試験片を 切り出した。これを延伸部分が長さ50mmと なるように治具に固定し、引張試験機により 室温での引張荷重を、延伸速度100mm/min で測定した。JIS K 7113に準じ、引張応力ー 歪曲線を作成し、MDおよびTDの弾性率を求 め、これらの平均値を評価した。

2.6 示差走査熱量測定(DSC)

試料5~7mgをPerkin - Elmer社製の入力 補償DSC - 2Cにより、昇温速度10℃/min で測定した。

^{*} AH denotes film A heat-treated at 230°C for 30min.

2.7 寸法および質量測定

レトルト処理の前後で、JIS K 7114に規定 されているプラスチックの耐薬品性試験方法 を参考にし、以下のように寸法および質量を 測定した。

直径 60mm の円形状試験片の MD および TD に、それぞれ試料の中心から 25mm 離れた相対する 2 ヶ所に鋭利な針先で印をつけ、印の間の長さ 50mm を(株)三豊製作所製の精密万能投影機 PJ -311 を用いて 0.01mmの精度で測定した。また、厚さをダイヤルゲージを用いて 1 μ m の精度で、質量を 0.1mgの精度でそれぞれ測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 剥離外観

イージーピールフィルムの層構成はここで 試料とした標準的な2層タイプの他に3層タイプがある。このタイプはサポート層とピール層、シーラント層からなり、剥離はブレンド層であるピール層とサポート層あると考えいる。剥離強度パターンは、Fig. 1-aのように、最初にシーラント層を切断するとラトー域、剥離終了時に再度シーラント層の切

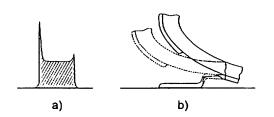


Fig. 1 Schematic description of interlaminar peel;
a) pattern of peel strength, b) Proceedings of peeling

断に伴うピークを示す。このタイプのフィルムは剥離強さを低く設定し易いという特長を有する反面、シーラント層の破断強さが層間の剥離強さよりも大きいときには、Fig. 1-bのように、剥離終了時にシーラント層が伸びるか剥がれて、フェザリングあるいは膜張りを発生し易い。そのため剥離面は外観的に劣る。

2層タイプの剥離外観は、前報"で用いた試料のように剥離がブレンド層の凝集破壊"による場合には優れるが、剥離強度を低くするためブレンド比率を高くすると3層タイプと同様の剥離強度パターンを示し、外観が悪くなる傾向にある。フェザリングや膜張りはブレンド層が厚いほど発生し易く、ここで試料としたフィルムではこの層を5μmと薄くしているが、この方法"でも外観的に劣るものがある。

Fig. 2 に2層タイプのイージーピールフィルムをPPシートにヒートシールし、蒸気中で120℃-30分のレトルト処理を施したものの剥離外観を示す。上段の試料では外観が優れる凝集破壊的な剥離を示し、下段の試料ではMDに剥離した場合にフェザリングを発生し外観が劣る層間剥離的な形態となっている。

凝集破壊的な外観を示した上段の試料の相構造を Fig. 3 に示す。前報で示したイージーピールフィルム未処理品では、LLDPE 相が厚さ $1\sim 2\,\mu$ m、幅数 μ m、長さが数 μ m から $10\,\mu$ m程度の TD に偏平で MD に細長いロッド状となっており、厚さ 5、 $6\,\mu$ mのピール層に数本から 10 本ほどが重なりあうように分散していた。 Fig. 3 のモルフォロジーもこれとほぼ同じであるが、分散 PE相は更に扁平な形状となっている。剥離強さは、次節で

Retort treatment	Bet	fore	After		
Peel direction	MD	TD	MD	TD	
Cohesive failure					
Interlaminar failure					

Fig. 2 Appearance of peeled surface

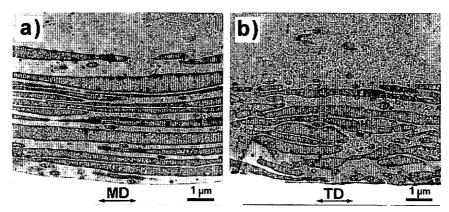


Fig. 3 TEM microphotographs of phase structure; cohesive failure type peeled surface is commonly observed; a) edge view and b) end view

述べるように、前報"の試料よりかなり低い。 これらのフィルムの場合、ブレンド層の厚さ 方向(ND)における分散相間の重なりが少な いため、剥離力の集中は起こらず、破壊は層 全体に及ぶと考えられる。

剥離外観に劣る層間剥離的な外観を示した下段の試料の相構造を Fig. 4 に示す。 PE相はフィルム面に平行に MD に長く相配向 8 したラメラ状となっており、薄いものでは 0.1 μ mあるいはそれ以下の厚さで連続相とともに層状構造を形成している。 層数は 5 μ mのピール層中におよそ 50 層程度あると推定さ

れる。このフィルムの場合、層状構造性が高く層が極めて多いため、剥離強さは低く同時に剥離に伴う破壊が一部に集中することが予想される。仮に剥離破壊される層数が数層から10層程度で、破壊がブレンド層内で起きるとすると、その外側には破壊されない部分が残存することになる。この未破壊部分は3層タイプのシーラント層と同様の挙動を示し、剥離終了時に引き伸ばされフェザリングを発生すると考えられる。TDに剥離した場合に、フェザリングを生じないのはマトッリクスの分子配向の効果、あるいは分散相のMD、TD

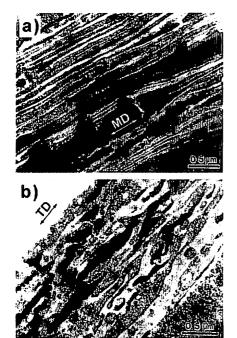


Fig. 4 TEM microphotographs of phase structure; interlaminar failure type peeled surface is commonly observed; a) edge view and b) end view

に対する形態差により、未破壊部分がTDに対して破断し易くなっているためと考えられる。

これまで層間剥離的な外観となる原因は樹脂の分散が悪く偏在しているためと考えられてきたが、以上の観察結果から、サブミクロンオーダーの数十層に及ぶ層状構造に起因し

て生ずると説明される。

3.2 内容品の影響

凝集破壊的な外観を示したイージーピールフィルム単体を、ブレンド層を内側にして二つ折りにし、175 $\mathbb{C}-1.3$ 秒の条件でヒートシールした。これを水または各種のオイルに浸漬し120 $\mathbb{C}-40$ 分のレトルト処理を施した。この後、剥離強さを測定した。また、ヒートシールしてないフィルム単体を同様な条件で処理し、MD、TDの寸法変化および質量変化を調べた。それぞれの評価結果をTable 2 に示す。

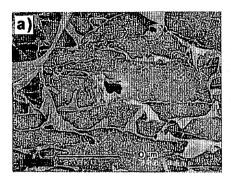
オイル中で処理したものの剥離強さは水中のものに対しおよそ40%低い値を示した。寸法変化は水中のものがわずかに収縮したのに対し、オイル中のものは2~3%膨張し、その変化量はMDの方がTDよりも1%近く大きい。質量は12~14%増加した。これらの評価においてオイルの違いによる差は小さい。

次に、このイージーピールフィルム単体をPPシートに195 $\mathbb{C}-1.0$ 秒の条件でヒートシールし、蒸気中あるいはラードに浸漬した状態で $120 \mathbb{C}-30$ 分のレトルト処理を施した。これらのサンプルの剥離面をSEMにより観察した結果をFig. 5 に示す。

Retorted in;			Water	Salad oil	Tenpura oil	Margarine	Butter	Lard
r-peel strength, (Ratio)	N/15mm		2.6 (100%)	1.5 (58%)	1.6 (63%)	1.6 (61%)	1.4 (54%)	1.5 (59%)
41 /1 at	0/	MD	-0.4	2.8	2.8	2.8	3.5	3.2
ΔL/Lo*,	70	TD	-0.4	2.1	2.2	2.2	2.6	2.4
ΔW/Wo*,	%		0.0	12.0	12.0	12.2	14.3	14.4

Table 2 Oil resistance of an easy-peel film after retort treatment at 120 °C for 40 min

^{*} ΔL/Lo, ΔW/Wo; Dimentional and weight changes by swelling.



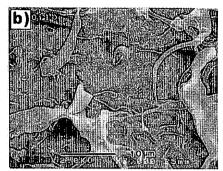


Fig. 5 SEM microphotographs of peeled surface; samples after retort treatment at 120 °C for 30 min; a) retorted in steam, b) retorted in lard

前報"で示した試料の剥離面には全面にフ ィブリルが観察されたが、蒸気中で処理した Fig. 5-a ではフィブリル化した部分は少な く、扁平な分散相が連続相から剥離された様 相がみられる。このことは前報で提案した連 続相と分散相間での界面剥離をきっかけとし て生ずる剥離機構を支持する。また、フィブ リルが量的に少なく、剥離に要した破壊エネ ルギーも小さいことが予想されるが、剥離強 さは前報の試料が10~20N/15mmを示した のに対し、これは5N/15mmと低い値を示し た。一方、ラードに浸漬して処理したFig. 5 -b では剥離面が滑らかとなっており可塑化 された様相が見られる。このサンプルの剥離 強さは蒸気中のものより30%低い3.5N/ 15mm を示した。

3.3 モデルフィルムによる検証

前節で述べたように油脂は樹脂を可塑化し 剥離強さを低下させるが、経験的に剥離外観 が劣るフィルムほどこの影響が強く現れ、剥 離外観は更に悪くなる傾向にある。これが相 構造に由来するものであるかどうかを検証す るため、試料としたイージーピールフィルム と同様の相構造を持つモデルフィルムについ て耐油性を比較した。

3.3.1 モデルフィルムの相構造

Fig. 6 に試料A(30)、B(25) およびAH (30) の相構造を示す。試料A(30)の分散 LDPE 相はフィルム面に平行に相配向* した 厚さ0.1~0.2 μ m のラメラ状となっており、 サブミクロンオーダーの層状構造を形成して いる。これは先にFig. 4 で示した剥離外観が 劣るイージーピールフィルムと同様の相構造 となっている。試料B(25)ではLDPE相は 厚さ1~2 μ m、幅数 μ m から 10 μ m、長さ が数十μmのTDに偏平でMDに細長いロッ ドとなっている。これは前報¹⁾ で示したイー ジーピールフィルム未処理品の相構造に極め て近い。また、試料A(30)に230℃-30分 の加熱溶融処理を施した試料 AH(30)では 分散相は直径 10 μ m 程度のほぼ球状に近い 形に変化いり している。

3.3.2 引張り試験

Table 3に各試料の未処理品と、蒸気中あるいはラードに浸漬してレトルト処理したものの弾性率を示す。また、Fig. 7に試料A(0)、A(20)およびB(25)の応力-歪曲線を示す。Table 3のように個々の試料の弾性率は未処理の状態でもかなり異なるので、耐

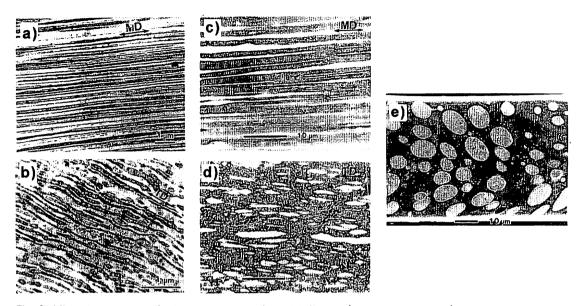


Fig. 6 Microphotographs of phase structure of model films; a) edge view and b) end view of lamellar structure A (30) by TEM; c) edge view and d) end view of rod-like structure B (25) by SEM; e) end view of spherical structure AH (30) by SEM

Table 3 Elastic moduli of model films before and after retort treatment at 120 °C for 40 min

Sample code	Elastic modulus, MPa (Ratio)					
Sample code	Before treatment	Retorted in steam	Retorted in lard			
A(0)	570 (100%)	930 (164%)	310 (55%)			
A(10)	670 (100%)	890 (134%)	270 (40%)			
A(20)	640 (100%)	790 (123%)	170 (26%)			
A(30)	580 (100%)	- (-)	90 (16%)			
B(25)	410 (100%)	660 (162%)	120 (30%)			

油性を比較するためそれぞれ未処理品を基準とした相対値で評価した。Fig. 8 にこの相対値をLDPEのブレンド率に対してプロットし示す。

フィルムの弾性率はいずれも蒸気中で処理 した場合は高くなる。これは試料Aの系にみ られるように、LDPEのブレンド率が低いも のほど変化が大きいことから、主にはマトッリクスであるRandom PPの結晶化による影響と考えられる。一方、ラードに浸漬し処理した場合には弾性率は大きく低下し、LDPEをブレンドしてないA(0)で55%近く、ブレンド率が最も高いA(30)では16%まで低下した。

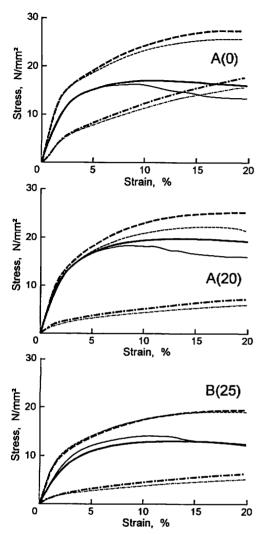


Fig. 7 Stress-strain curves of model films, A (0), A (20) and B (25), before and after retort treatment at 120 °C for 40 min; before treatment (—,—), retorted in steam (--,---), and retorted in lard (--,---). Thickness of lines represents the peel direction; MD (—,--,---) and TD (—,---,---)

3.3.3 DSC

Fig. 9に試料 A (0)、A (20) およびB (25) の未処理品と、蒸気中あるいはラードに浸漬してレトルト処理したものの融解曲線を示す。105 \mathbb{C} 近傍と145 \mathbb{C} 近傍にはそれぞれ LDPEとRandom PPの融解ピークがみられ、

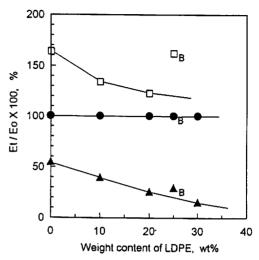


Fig. 8 Change of normalized elastic moduli (Et/Eo) for model films by retort treatment at 120 °C for 40min; marks denote, ●: before treatment, □: retorted in steam, and ▲: retorted in lard

レトルト処理したものには125℃近傍にも吸熱ピークがみられる。これは処理時にRandom PPが部分融解と再結晶化により再組織化して生じた100ピークと考えられ、ラード中で処理したものの方が蒸気中のものより大きい。また、ラード中で処理したものではいずれもLDPEとRandom PPの融解ピークが低温側にシフトしている。これはラードの可塑化効果による110。

次に、このラードの影響をRandom PPの融解ピークにより定量的に評価する。このピークは先に述べた125℃近傍の吸熱ピークにより変形し、ピーク温度による評価は適切ではないと考える。そこで、影響のみらる技のはない融解後のベースラインを低温側に延長した直線との交点から、融解終了温度を求め評価した(JIS K 7121の補外融解終了温度を出りにそれぞれの試料の融解終了温度をLDPEのブレンド率に対してプロッ

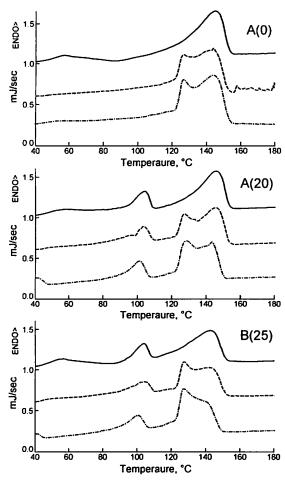


Fig. 9 DSC patterns of model films, A (0), A (20) and B (25), before and after retort treatment at 120 °C for 40 min; before treatment (—), retorted in steam (---), and retorted in lard (---)

トし示す。

いずれの試料も未処理品と蒸気中で処理したものとでは融解終了温度の差は 0.3 ℃以内と小さい。しかし、ラード中で処理したものでは、LDPEをブレンドしてない試料 A (0)で1.3 ℃低下し、ブレンド率が最も高い試料 A (30)では5.5 ℃の低下を示した。このようにブレンド率により差が認められることから、連続相である Random PPの膨潤度は各々異なり、膨潤平衡に達してないことが推測され

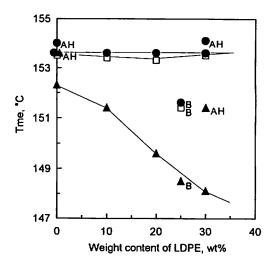


Fig. 10 Tme (temperature at the end of fusion peak) change for model films by retort treatment at 120 °C for 40min; marks denote, ●: before treatment, □: retorted in steam, and ▲: retorted in lard

る。

ロッド状の分散相を持つ試料 B (25) についてみると、ラメラ状の試料 A (20)、A (30) に比較し、未処理品で弾性率は 2/3程度、連続相である Random PPの融解ピーク温度は約3℃低い。これらのことからロッド状の試料 B (25) の連続相は結晶性が低く、ラードが非晶部に吸着することを考慮すれば、耐油性はラメラ状の試料 A の系より劣ることが予想される。しかし、Fig. 9 および Fig. 10 のように、弾性率および融解終了温度において、ラメラ状のものの方がロッド状のものよりラードの影響を強く受けている。

次に、230 $\mathbb{C}-30$ 分の加熱溶融処理を施した試料 AH(0)、AH(30) をみてみると、試料 A(0)、A(30) に比較し、融解終了温度はそれぞれ0.4 \mathbb{C} 、0.5 \mathbb{C} 上がり、ラード中で処理した場合にみられる温度低下の幅はそれぞれ1.8 \mathbb{C} 、5.5 \mathbb{C} に対し、0.4 \mathbb{C} 、2.7 \mathbb{C} と小さくなっている。

3.3.4 質量変化および寸法変化

Fig. 11 に各試料をラードに浸漬してレトルト処理したときの質量変化率および寸法変化率を示す。

ラメラ状の分散相を持つ試料Aの系をみると、質量変化率およびNDの寸法変化率は、LDPEのブレンド率が高くなるに従い二次曲線的に増え、試料A(20)およびA(30)ではそれぞれ50%および100%を越える値を示した。すなわち、ブレンド率が高い試料ほど膨潤度が大きく、厚くなる。これに対しMDとTDの寸法変化率は4%以下と小さく、NDとは逆にブレンド率が高い試料ほど値が小さくなる傾向がある。試料A(30)ではTDの変化率は負値を示した。

融解終了温度の低下幅から分るように、連続相の可塑化の程度はブレンド率の高い試料 ほど大きい。可塑化は連続相におけるラード の拡散を増大させるとともに、弾性率やク リープ抵抗などの材料強度の低下をもたら

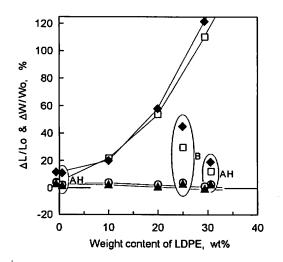


Fig. 11 Changes in dimension and weight for model films by retort treatment in lard at 120 °C for 40 min; marks denote, ○:

MD, ▲: TD, □: ND, and ◆: weight

す。試料A(30)およびA(20)にみられる 大きな膨潤度はこの可塑化効果が相乗的に寄 与した結果と推定される。

また、膨潤に伴い試料が厚くなる原因としては、フィルムという試料形状による因子と相構造による因子とが考えられる。形状因子については、LDPEをブレンドしてない試料A(0)およびこれに加熱溶融処理を施した試料AH(0)では、寸法変化率にほとんど異方性が認められないことから、形状による影響は小さいと考えられる。このことは異方性が主には相構造に由来して生ずることを示唆する。

寸法変化率について、詳細にみると、MDに対しTDの方が僅かに値が小さい。この差はLDPEをブレンドしてない試料A(0)およびTable 2に示したイージーピールフィルムの評価結果にもみられることから、高次構造に由来して生ずると考えられる。すなわち、PPのキャストフィルムは小角 X 線散乱で確認されているように結晶ラメラを MDに重ねた積層構造を有する¹²¹。油脂はこの結晶ラメラ間の非晶層を膨潤させるため、MDとTDに差をもたらすと推定される。

次に、相構造の異なる試料についてみる。ロッド状の分散相を持つ試料B(25)は、ラメラ状の試料Aの系と同様な変化を示しているが、変化率は明らかに小さい。また、230℃-30分の加熱溶融処理を施し分散相を球状に変化させた試料AH(30)の質量変化率およびNDの寸法変化率は、試料A(30)が122%および110%と大きな値を示したのに対し、それぞれ19%および12%と大幅に小さくなっている。原因は相構造の他、マトリックス樹脂の高次構造の違いが挙げられる。高

次構造は低分子の拡散に影響する¹³ ことから、膨潤度に対しても同様に影響すると考えられるからである。しかし、LDPEをブレンドしてない試料A(0)に同様の処理を施して得た試料AH(0)では未処理の試料A(0)と質量変化率に差は認められない。これより高次構造による影響は小さいと考えられる。

以上の結果から、相構造が膨潤度および寸 法変化率の異方性に関与していることが結論 されよう。

3.3.5 有限要素法による異方性解析

ラメラ状の分散相を持つ試料Aの系は膨潤 度が大きく、フィルムが著しく厚くなるとい う挙動を示した。また、加熱溶融処理を施し 球状粒子分散としたフィルムの質量増加率は ラメラ状のもののおよそ1/6になり、寸法変 化率に現れる異方性も小さくなった。この異 方性の原因はフィルム面に平行に層状構造を 形成していることに由来すると予想される。 これを確認するため膨潤状態を単純化した次 の仮定に基づいて有限要素法によりシミュ レートした。

[仮定1] 120 ℃のレトルト処理温度下では、 分散LDPE相は溶融状態にありマトリックス よりも膨潤し易いと考えられる。これは試料 AおよびAHの系において、LDPEのブレンド 率が高いものほど質量増加率が大きいことか らも支持される。そこで質量増加のかなりの 部分がLDPE相の膨潤によると考えると、こ の体積増加に合わせて連続相は変形しなけれ ばならない。しかし、連続相であるRandom PP は処理温度が融点以下のため固体状態に あり、LDPE相の膨潤を妨げるように作用す る。これはLDPE相に対しては束縛力となり 相内には膨潤圧14)が生ずると考えられる。そ こで、分散LDPE相を融体が充填された空間 として取り扱い、ここに一定の圧力を負荷さ せ変形量を比較する。

〔仮定2〕融解終了温度の低下から明かなように連続相であるRandom PPも膨潤し、その程度はLDPEのブレンド率と相構造に依存する。しかし、ここでは形態的な特徴のみを議論するため、膨潤による連続相の物性変化はないものとして取り扱う。

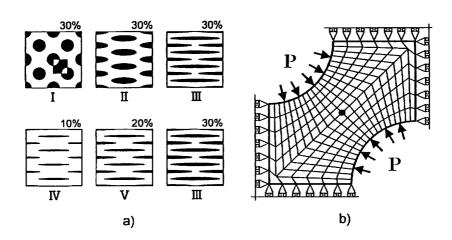


Fig. 12 Shematic description of a) lamellar models and b) finite element mesh of model I used for calculation of finite element method (FEM)

〔仮定3〕分散相は溶融処理を施した試料AH(30)を除けば、MDに長く延びた形状となっていた。そこで、分散相を楕円状の断面を有しMDに長く延びたロッドとして取り扱う。計算を簡便に行うためMDより見た形態がFig. 12-bに示すユニットの集合体からなる対称性の高いモデルを仮定した。なお、Fig. 12-aにおけるモデルⅠ、ⅡはLDPEのブレンド率が30%で、分散相の断面形態をそれぞれ円形、および短径と長径が1:4の楕円形、1:16の楕円形としたもの、モデルのIVとVはモデルⅢと同じく短径と長径が1:16の楕円形でブレンド率を10%と20%としたものである。計算は平面応力場を仮定して行う。

以上の仮定のもとに計算した 10step 目の 結果をFig. 13 に示す。

分散相の断面が円形のモデルIではほとんど変形せず、偏平な楕円形であるものほどNDに大きく膨張する。特に、分散相が偏平でその端部が隣の列の端部と重なりあうモデルⅢとVでは、NDの寸法変化率は154%と74%に達している。また、このブレンド率20%のモデルVが示す変化率は、ブレンド率30%のモデルⅡが示す変化率3.3%より極めて

大きい。

以上の結果は、寸法変化の異方性が主には 分散相の扁平形状と相配向および個々の分散 相間の相対的な位置関係により特徴付けられ ていることを示唆する。また、寸法変化の大 小にはブレンド率よりもこれらのファクター の方が強く影響することが分る。

膨潤は基本的に試料表面からの低分子の拡 散によるため濃度勾配を生ずる。しかし、こ こではフィルムの厚さ方向 (ND) における膨

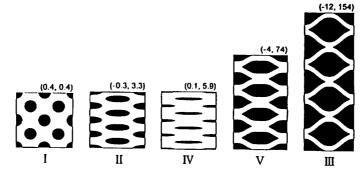


Fig. 13 Calculation results by FEM at 10th step. Numbers in parentheses denote dimentional changes Δ L/Lo (%) for TD and ND

潤勾配は考慮してない。しかし、寸法変化の 異方性に関しては実験結果とよい一致を示し ており、異方性の原因を理解する上では妥当 なものと考える。なお、膨潤過程の更に詳し い検討にはESRイメージング法(の手法 を取り入れ速度論的評価を試みる必要があ る。また、相構造のモデル化に際しては、分 散相の位置関係をボロノイ分割(の)をどの手法 により明確にし、形状、大きさ、向き、距離 などの構造パラメータ(の)の統計値を取り入れ ることが望ましい。

4. 結 論

Random PPとPE系樹脂とのポリマーブレ ンドを適用した剥離外観性能の異なるイー ジーピールフィルムの相構造を比較した。 MDに剥離した場合、剥離終了時に生ずるフ ェザリングはサブミクロンオーダーの厚さの ラメラ状分散相が形成する数十層に及ぶ層状 構造に起因して生ずることを明らかにした。 また、レトルト殺菌を想定した条件下で耐油 性試験を実施し、油脂が剥離強さを低下させ ることを示した。剥離外観が劣るイージー ピールフィルムは耐油性に対しても劣ること を検証するため、分散相がラメラ状、ロッド 状および球状の形態からなる Random PP/ LDPEブレンド物から構成されるモデルフィ ルムを用いて耐油性を比較した。ラメラ状分 散相が形成する層状的な相構造を有するもの は質量増加率が高く膨潤し易いことを実験的 に示した。また、膨潤に伴って現れる寸法変 化の異方性について有限要素法で解析し、異 方性が分散相の扁平形状と相配向および個々 の分散相間の相対的位置関係により特徴付け

られていることを示した。また、寸法変化の 大小にはブレンド率よりもこれらのファク ターの方が強く影響することを示した。

ここで、剥離外観特性と耐油性との関係についてまとめる。前報で述べたように、連続相と分散相の界面は一種の欠陥として存在し、層状構造性が高く剥離外観に劣るフィルムでは剥離強度は必然的に低くなる。同時に、厚さ方向での分散相間の重なりが多く、膨潤時の変形に対する抵抗が小さいことを有限要素法による構造解析の結果から結論した。

付 記

本研究の一部は日本包装学会第2回年次大会で発表した。本研究の発表を許可された東洋製罐グループ綜合研究所長 岸本昭博士に感謝の意を表します。

<引用文献>

- 波多野靖、平和雄、日本包装学会誌、1 (1), 29 (1992)
- 2) R. Greco, G. Mucciariello, G. Ragosta, E. Martuscelli, J. Mater. Sci., 16, 1001 (1981)
- I. C. Konstantakopoulos, G. N. Valkanas, J. Appl. Polym. Sci., 58, 1517 (1995)
- J. S. Trent, J. I. Scheinlein, P. R. Couchman, J. Polym. Let. Ed., 19, 315 (1981)
- J. X. Li, J. N. Ness, W. L. Cheung, J. Appl. Polym. Sci., 59, 1733 (1996)
- C. C. Hwo, W. J. Graff, J. W. Secrist, 1995
 Polymers, Laminations & Coating Conference, 141 (1995)
- 7) 大塚義昭、篠崎清隆(東洋製罐)、特公平5-82296

日本包装学会誌 Vol.6 No.3 (1997)

- 8) 加藤嵩一、プラスチックス、18(6),15(1967)
- L. N. Andradi, G. P. Hellmann, Polym. Eng. Sci., 35 (8), 693 (1995)
- 10) 十時稔、川口達郎、熱測定、12(1), 2(1985)
- 11) 村井孝一、"可塑剤-その理論と応用-"、幸告 房、p.17 (1973)
- 12) 笹沼裕二、北野幸重、石谷炯、Polym. Prepr., Japan, 34 (8), 2101 (1985)
- 13) 辻田義治、"高分子と水"(高分子学会編)、共立 出版、p.62 (1995)
- 14) 斎藤信彦、"高分子物理学(改訂版)"、裳華房、

p.164 (1967)

- L. J. Berliner, X. Wan, H. Fujii, J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed., 24, 587 (1986)
- H. Tanaka, T. Hayashi, T. Nishi, J. Appl. Physics, 65 (12), 4480 (1989)
- 17) T. Nishi, Proc. 3rd Japan International SAMPE Symposium, Dec. 7-10, 736 (1993)

(原稿受付1996年12月17日) (審査受理1997年 3月28日)