# 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

エチレンープロビ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

<sup>\*</sup> 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

<sup>\*\*</sup>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"。

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こ とが求められる。特に易開封性を重視し、剥 離強度を低くするようにフォーミュレーショ ンしたフィルムでは、剥離面に糸引きや薄い 膜が残るフェザリングあるいは極端な場合は 膜張りと呼ばれる外観不良を発生し易い。ま た、ポリオレフィン樹脂は親油性であるため 油脂分を多く含む内容品に影響される。例え ば、レトルト食品用途のピーラブル蓋では殺 菌時に内面材が油脂により不均一に膨潤し、 柚肌(オレンジピール)状になる現象が見ら れる。さらに、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剥 離に起因すると考えられてきた。しかし、こ れを裏付ける検討は著者らが知る限りなされ てない。また、ポリマーブレンド成形体の耐 油性についての報告も少なく<sup>21.31</sup>、イージー ピールフィルムについては各メーカーの現象 論的な技術データを除けばほとんど検討され てない。そこで、本報では前報<sup>11</sup>と同様、相 構造に着目し、相構造がイージーピールフィ ルムの剥離外観性能と耐油性とを特性付ける 因子となり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 μm、ブレンド層の設定厚さは5μm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50  $\mu$  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 ℃-30分の加熱溶融処理を施し、急冷して得

		of dispersed phases)	LDPE Content, wt%				
Code	(Shape		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

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

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<sup>4</sup>。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<sup>51</sup>。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-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 示差走查熱量測定(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。 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  $\mu$  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いは シーラント層との層間剥離<sup>61</sup> によると考えら れている。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き にピークを示し、次に層間剥離によるプラ 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<sup>6)</sup>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<sup>11</sup>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1~2 $\mu$ m、幅数 $\mu$ m、長さが数 $\mu$ 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



Fig. 2 Appearance of peeled surface





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<sup>80</sup>し たラメラ状となっており、薄いものでは0.1 µm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5µm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℃-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℃-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 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 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。

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

Retorted in	n;		Water	Salad oil	Tenpura oil	Margarine	Butter	Lard
T-peel strength, (Ratio)	N/15	mm	2.6 ( 100% )	1.5 ( 58% )	1.6 ( 63% )	1.6 ( 61% )	1.4 ( 54% )	1.5 ( 59% )
∆L∕Lo*,	%	MD	-0.4	2.8	2.8	2.8	3.5	3.2
		TD	-0.4	2.1	2.2	2.2	2.6	2.4
∆W∕Wo*,	%		0.0	12.0	12.0	12.2	14.3	14.4

\*  $\Delta L / L_0$ ,  $\Delta W / W_0$ ; Dimentional and weight changes by swelling.



Fig. 5 SEM microphotographs of peeled surface; samples after retort treatment at 120 °C for 30min; 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<sup>®</sup> した 厚さ0.1~0.2 μm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1~2μm、幅数μmから10μm、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"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"。"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

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%)				

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

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 40min; 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℃近傍と145℃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 ℃ 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<sup>101</sup> 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<sup>111</sup>。

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、影響のみられて ない融解ピークの高温側の稜線における接線 と、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に相 当する)。Fig. 10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 40min; 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 とは逆にプ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 40min; 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<sup>121</sup>。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<sup>13)</sup> 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11)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、Ⅲ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。

また、モデル II と Vでは NDへの変化とは 逆に TD に 12 % および 4 % 収縮している。3. 3.4 節で述べた実験結果では、試料Aの系にお いて MD、TD に対する寸法変化はLDPEをブ レンドしてない試料A(0)が3~4%で最も大 きく、ブレンド率が高い試料ほど変化率は小 さくなり、試料A(30)では TD に対して負値 を示した。ここで連続相のみの膨潤を考察す ると、ブレンド率の高い試料ほど融解終了温 度の降下幅が大きく膨潤が進行しており、本 来は MD、TD の寸法変化も大きいことが推測 される。計算では連続相の膨潤を考慮してな いのでこの寸法変化を加味すると、実験結果 と計算結果は現象的によく一致していると言 える。

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 △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<sup>™</sup> などの手法 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<sup>™</sup> などの手法 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<sup>™</sup> 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>

- 1) 波多野靖、平和雄、日本包装学会誌、1(1),29 (1992)
- 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

- 128 -

- 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)
- 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)
- 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)