

© 1986 ISIJ

二軸配向ポリエチレンテレフタレートフィルム のティン・フリー・スチールへの接着

論文

田中 厚夫*・英 哲広*・古城 治則*・乾 恒夫**

Adhesion of Biaxially Oriented Polyethylene Terephthalate Film to Tin Free Steel

Atsuo TANAKA, Tetsuhiro HANAFUSA, Harunori KOJYO and Tsuneo INUI

Synopsis :

When biaxially oriented polyethylene terephthalate (PET-BO) film was laminated on tin free steel (TFS) at 260°C (melting point of PET) or slightly higher temperatures, it began to fuse in its interfacial layer, transforming to a non-oriented and amorphous film.

Amorphous PET layer contributed to the adhesion to TFT and the residual PET-BO layer influenced the formability and corrosion resistance. The more the residual PET-BO amount was, the better the PET film was in the water permeability resistance and the mechanical properties. On the other hand, as the residual PET-BO amount was less, the adhesion of PET film to TFS was better, being prominent when PET laminated TFS was deeply drawn into a cup.

Thus, the adhesion and the corrosion resistance after forming changed adversely each other. However, their properties were good when the residual PET-BO amount in PET film was kept within the range of 30 to 70%. As a rapid quenching after the lamination of PET-BO film to TFS could prevent the recrystallization of the formed amorphous PET layer, the excellent adhesion of PET film to TFS was obtained.

1. 緒 言

製缶用材料として用いられる ぶりき、ティン・フリー・スチール (TFS) は、通常、内外面に塗料が塗布される。その塗料の種類は、その目的、用途により異なるが、通常エポキシ樹脂をベースとして、フェノール系樹脂、ユリア系樹脂、エステル系樹脂などを硬化剤とした熱硬化性樹脂が多く用いられている。これらの樹脂塗料は、ベース金属との密着性、加工性、耐内容物性などを考慮して開発してきたが、その数は非常に多い¹⁾。

これらの熱硬化性樹脂は、三次元の網目構造をもつてゐるため、腐食媒体である水分あるいは各種イオンの耐透過性に対しては優れているが、加工性に難点がある。また、網目構造を基本構造としているため、三次元構造になるために時間がかかり、通常、180~220°Cで10~20 minといつた長時間の加熱が必要である。さらに、塗装時及び加熱時に多量の有機溶剤が揮散するため、この溶剤の処理に多大な労力を費やしている。

このような熱硬化性樹脂の代替えとして、熱可塑性樹脂を用いる試みが古くよりなされてきた。たとえば、ADDINALL ら²⁾はポリオレフィンフィルムを加熱した

TFS にラミネートし、矢部ら³⁾は共重合ポリエステル樹脂フィルムを、大槻ら⁴⁾はポリプロピレン樹脂を金属板にラミネートしたが、いずれも物的に熱硬化性樹脂塗料に代替えし得るものでなかつた。

我々は、ポリマーfilmの中でも、エポキシ系熱硬化性樹脂に代替えし得る樹脂として、二軸配向ポリエチレンテレフタレート樹脂 (Biaxially Oriented Polyethylene Terephthalate, 以下 PET-BO とよぶ) フィルムに着目し、鋼板にラミネートすることを検討した。

PET-BO フィルムは、Table 1⁵⁾に示すように、低密度ポリエチレンフィルム及びポリプロピレンフィルムに比較し優れた機械的特性、熱的特性などをもつてゐる。しかし、PET-BO フィルムは配向結晶をもつてゐるため、鋼板などには接着しにくく、ウレタン樹脂などの接着剤を用いて接着させていのが通常である。一方、配向結晶をもたない PET 樹脂は、鋼板などの金属板によく接着することが中尾ら⁶⁾によつて報告されているが、無定形 PET フィルム単独では、機械的強度、バリヤー性などが劣り、缶用材料の塗膜に代る被覆材としては実用的でない。

無定形 PET フィルムの金属への優れた接着性、PET-

昭和 60 年 10 月 11 日受付 (Received Oct. 11, 1985)

* 東洋鋼板(株)技術研究所 (Technical Research Laboratory, Toyokohan Co., Ltd., 1296 Higashitoyoi Kudamatsu 744)

** 東洋鋼板(株)技術研究所 工博 (Technical Research Laboratory, Toyokohan Co., Ltd.)

Table 1. Comparison of properties of thermoplastic resins.

Properties			LDPE	PP	PET
Mechanical	Tensile strength at break	kg/mm ²	2	3 ~ 5	24
	Elongation at break	%	300	700	130
	Impact strength	kg·cm	4	1	25
Thermal	Melting point	°C	115	165	262
	Heat distortion temperature	°C	32 ~ 40	52 ~ 60	240 ~ 245
	Alkali		good	good	fair
Chemical	Acid		good	good	good
	Solvent		good	good	good
	O ₂	cc/m ² ·day 100μm-atm	2,000	860	19
Permeability	H ₂ O	g/m ² ·day 100μm	5	3	6.9
	CH ₃ COCH ₃	g/m ² ·day 100μm	202	29	0.8

LDPE : Low density polyethylene PP : Polypropylene
PET : Polyethylene terephthalate

BO フィルムの優れた特性を生かした材料として、PET-BO フィルムの融点以上に加熱された TFS に、PET-BO フィルムをラミネートし、急冷することによつて、TFS との界面近傍のみが無定形 PET 層となり、その上層部分には PET-BO 層がそのまま残存した、いわゆる、二層構造を有する PET ラミネート TFS を得ることができた⁷⁾。

本報告では、PET ラミネート TFS の特性及び二層構造の構成に影響する PET-BO フィルムのラミネート条件などについて検討した。

2. 実験

2.1 PET ラミネート TFS の作成方法

Fig. 1 に概要を示すラミネート装置を用い、板厚 0.21 mm、板幅 200 mm のコイル状の TFS を 20 m/min の速度で、260~330°C の範囲の一定温度で連続的に加熱し、TFS の両面に 16 μm の PET-BO フィルム(東レ(株)製、商品名ルミラー)をシリコンゴムロールを用いラミネートした。その後、直ちに 30~50°C の水中に急冷した。

なお、用いた TFS は鋼板をふつ化物添加クロム酸浴中で、陰極電解処理し、金属クロム量 100~120 mg/m²、クロム水和酸化物量 11~13 mg/m² (Cr 量として) の皮膜を形成させ、その後 80~90°C の高温水で洗浄したものである。

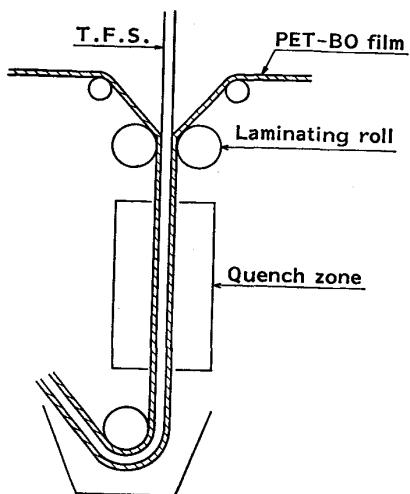


Fig. 1. Method of laminating PET-BO film on TFS.

2.2 無定形 PET 生成量の測定

2.1 で作成した PET ラミネート TFS の無定形 PET 生成量は、示差走査熱量計(セイコー電子工業(株)製、SSC 560、以下 DSC と略す)により、室温から 300°C まで 10°C/min の速度で昇温させ、120°C 付近に現れる発熱ピーク面積と全無定形 PET のピーク面積との比から求めた。

2.3 二軸配向結晶残存量の測定

2.1 で作成した PET ラミネート TFS の二軸配向結晶残存量は、X線回折装置(理学電機(株)製、RAD-B 型)を用い、管電圧 40 kV、管電流 20 mA の条件で、 $2\theta=26^\circ$ 近辺に現れる PET の結晶(100)の選択膜面配向を示すピーク面積とラミネート前の PET-BO フィルムのピーク面積の比から算出した。

2.4 PET フィルムの水蒸気透過性及び機械的性質

電気めつきぶりき(Sn 量 5.6 g/m²) 上に 260~330°C の範囲の一定温度でラミネートされた PET フィルムを水銀アマルガム法で剥離した後、16 cm² の開口部を設けた 10 g の CaCl₂ を充填した Al-ポリエチレン製の袋に、スコッチ両面テープ(3M 社製、666 型)で装着し、37~100°C の範囲の一定温度における飽和水蒸気下に放置し、重量変化より水蒸気透過量を求めた。さらに、機械的性質も評価した。

2.5 PET ラミネート TFS の加工密着性

2.1 で作成した PET ラミネート TFS を直径 80 mm の円板に打ち抜き、絞り比 1.98 で円筒に加工後、130°C で 1 h レトルト処理を施した。PET フィルムの加工密着性は、円筒側壁部における PET フィルムの剝離面積の全側壁面積に対する割合で表した。

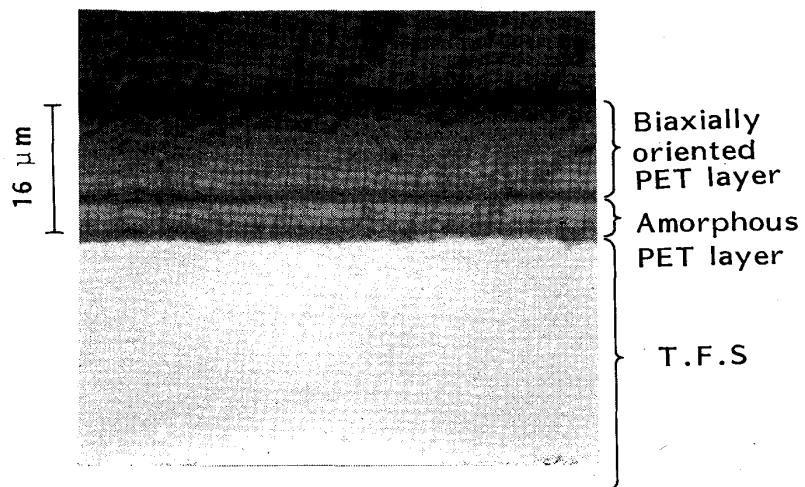


Photo. 1. Cross section of PET laminated TFS.

2.6 PET ラミネート TFS の加工性

2.1 で作成した PET ラミネート TFS を 2.5 に示すように円筒に加工後、円筒内部に 3%NaCl 水溶液を入れ、直流電圧 6.5 V を付加した時、流れる電流値で加工性を評価した。また、PET ラミネート TFS を 1T 折り曲げ加工（試片と同一厚みの鋼板を折り曲げた試片の間にはさみ、2.3 kg の荷重を 20 cm の高さより落下させて加工）した後、その加工部についても同様に、3%NaCl 水溶液中で流れる電流値を測定した。

3. 結果および考察

3.1 ラミネート時における PET-BO フィルムの変化

すでに記したように、PET-BO フィルムの融点 (260 °C) 以上に加熱された TFS に、PET-BO フィルムをラミネートし、急冷することによって、Photo. 1 に示すような、TFS の界面近傍のみ無定形 PET 層となり、その上層部には PET-BO 層がそのまま残存した、いわゆる二層構造をもつ PET ラミネート TFS が得られる。PET-BO フィルムを二層構造化するには、PET-BO フィルムのラミネート条件が非常に重要である。特に、ラミネート時の TFS の温度、ラミネートロールの表面温度、ラミネートロールの径および冷却条件が重要な因子である。

260°C 以上に加熱された TFS に、PET-BO フィルムをラミネートする時、ラミネートロールのニップ（ラミネートロールと TFS、あるいは PET-BO フィルムが接触している部分）においては、PET フィルムを介して、TFS とラミネートロールの間に温度勾配が生ずる。つまり、PET-BO フィルムの TFS 側の面が高温で、ラミネートロール側の面が低温となるため、TFS がもつている熱エネルギーは PET-BO フィルムを通して

て低温側のラミネートロールへ移行し、PET フィルム内でも温度勾配が生ずる。その結果、TFS および PET-BO フィルムがラミネートロールのニップに保持されている微小時間内に、TFS の温度は低下し、ラミネートロールの表面温度はだいに上昇し、その温度勾配は時間の経過とともに小さくなる。

PET ラミネート TFS がラミネートロールを離れた瞬間、この温度勾配はなくなり、TFS の温度と PET フィルムの温度は一致するので、ラミネートロールを離れる瞬間の温度は、PET フィルム内の BO 層と無定形層の割合を決定する上で、非常に重要である。すなわち、ラミネートロールを離れた後、TFS の温度が PET フィルムの融点以上であれば、PET フィルムは全層にわたり無定形 PET になるので、ラミネートロールを離れた瞬間の TFS の温度は、少なくとも PET フィルムの融点以下の温度に維持することが特性上必要である。

そこで、ラミネートロールのニップで保持されている PET フィルム内の温度分布状態を SCHMIDT の定差法⁸⁾を用いてシミュレートした。PET フィルム内の温度分布を模式的に Fig. 2 に示す。PET フィルムを表面に平行な厚さ Δx のフィルムに分割し、分割されたそれぞれのフィルムの温度をフィルムの中心の温度で表し、分割されたフィルム m のある時刻 $n \cdot \Delta \tau$ における温度を $t_{m,n}$ とすると、 $\Delta \tau$ 時間後の時刻 $(n+1) \cdot \Delta \tau$ におけるフィルム m の温度 $t_{m,n+1}$ は各フィルムの熱収支より求めることができる。

PET フィルムの熱伝導率を K とすると、フィルム $m-1$ からフィルム m へ $\Delta \tau$ 時間に単位面積あたりに入る熱量 q_1 は(1)式で示される。

$$q_1 = -K(t_{m,n} - t_{m-1,n}) \cdot \Delta \tau / \Delta x \dots \dots \dots (1)$$

フィルム m からフィルム $m+1$ へ出る熱量 q_2 は

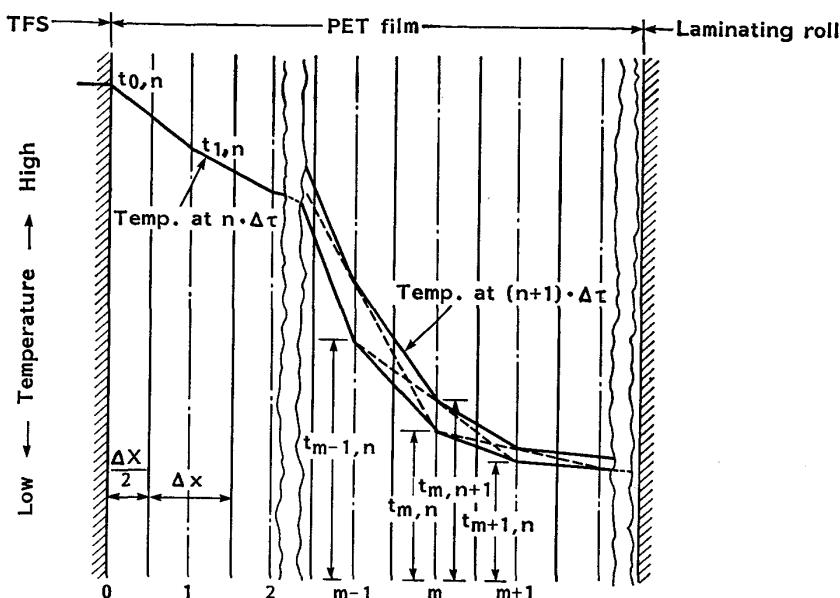


Fig. 2. Schematic diagram of heat flow in the divided zone of PET film.

(2)式で示される。

$$q_2 = -K(t_{m+1,n} - t_{m,n}) \cdot \Delta\tau / \Delta x \quad \dots \dots \dots (2)$$

PET フィルムの比重を w , 比熱を c とすると, 热量差 $q_1 - q_2$, すなわちフィルム m に貯えられる热量は(3)式で示される。

$$q_1 - q_2 = w \cdot c \cdot \Delta x (t_{m,n+1} - t_{m,n}) \quad \dots \dots \dots (3)$$

(3)式に(1), (2)式を代入し, さらに変形すると, (4)式が得られる。

$$t_{m+1,n} + t_{m-1,n} - 2t_{m,n} = w \cdot c \cdot \Delta x^2 / K \cdot \Delta\tau \times (t_{m,n+1} - t_{m,n}) \quad \dots \dots \dots (4)$$

(4)式において, $w \cdot c \cdot \Delta x^2 / K \cdot \Delta\tau = 2$ とおくと, $t_{m,n}$ は消去され, (4)式は(5)式に変形される。

$$t_{m,n+1} = (t_{m-1,n} + t_{m+1,n}) / 2 \quad \dots \dots \dots (5)$$

つまり, (5)式は $w \cdot c \cdot \Delta x^2 / K \cdot \Delta\tau = 2$ を満足するよう, Δx , $\Delta\tau$ をえらぶと, フィルム m の時刻 $(n+1) \cdot \Delta\tau$ における中心温度は時刻 $n \cdot \Delta\tau$ におけるフィルム $m-1$ とフィルム $m+1$ の中心温度の平均値で表されることを示している。

これらの解析結果より, ニップにおける PET フィルム内の温度分布の時間的変化を Fig. 3 に示す。

以上のように, PET フィルム内の無定形 PET の生成量はラミネート時の TFS の温度, ラミネートロールの表面温度, ラミネートロールのニップに PET ラミネート TFS が保持されている時間によって変化することがわかるが, かりに, ラミネート時の TFS の温度が一定の場合, ラミネートロールの表面温度が低いほど, また, ラミネートロールの径を大きくし, ニップにおける PET ラミネート TFS の保持時間を長くするほど, 無定形 PET の生成量は減少するといえる。

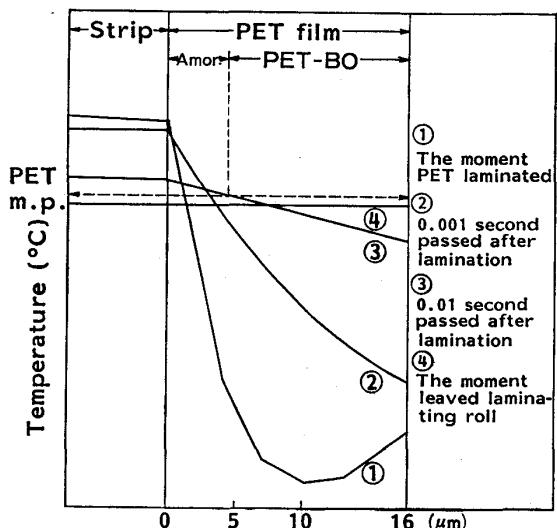


Fig. 3. Distribution of temperature in PET film and TFS in a roll nip.

また, PET ラミネート TFS がラミネートロールを離れた後の冷却方法も重要で, Fig. 4 に示すように, PET フィルムと TFS との接着性は PET の二軸配向結晶の残存量(以下 BO 残存量と略す)の増加, すなわち無定形 PET 生成量の減少により低下するが, PET フィルムのラミネート後, 徐冷した場合は急冷した場合に比較し, 接着性の低下が著しい。Fig. 5 に示す DSC で測定した結果からわかるように, 無定形 PET は約 230°C 以下の温度で結晶化はじめるので, 徐冷による TFS との接着性の低下は, ラミネート時に TFS との界面で生成した無定形 PET が再結晶化するためと考えられる。無定形 PET の再結晶化温度は冷却速度が早いと低温側へ移行するので, PET ラミネート TFS の作

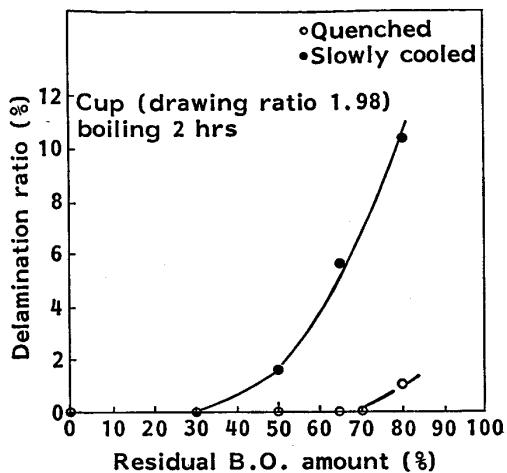


Fig. 4. Effect of residual B.O. amount on delamination ratio.

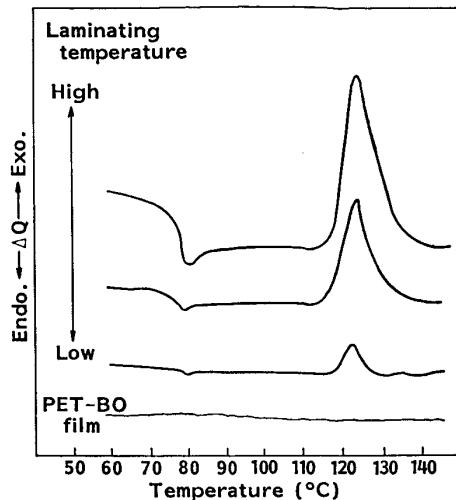


Fig. 6. DSC patterns of laminated PET films.

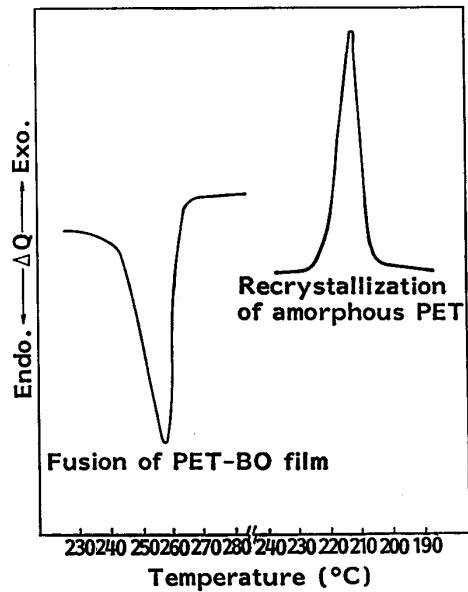


Fig. 5. DSC patterns of fusion of PET-BO film and recrystallization of amorphous PET.

成においては、PET ラミネート TFS がラミネートホールを離れて、230°C 以下に温度が低下しないうちに、無定形 PET の再結晶化がおこらない温度、すなわち、PET フィルムのガラス転移温度（約 76°C、以下 T_g と略す）以下の温度に急冷する必要がある。

3.2 無定形 PET の定量上の問題

Fig. 6 に DSC で測定した無定形 PET の結晶化による発熱パターンを示す。76°C 付近において無定形 PET の T_g が、約 110~130°C において結晶化による発熱ピークが観察される。この発熱ピーク量は、無定形 PET 量に比例して増加するので、ラミネート温度が高くなるとともに、無定形 PET の生成量は増加することがわかる。PET-BO フィルムは結晶化による発熱ピー

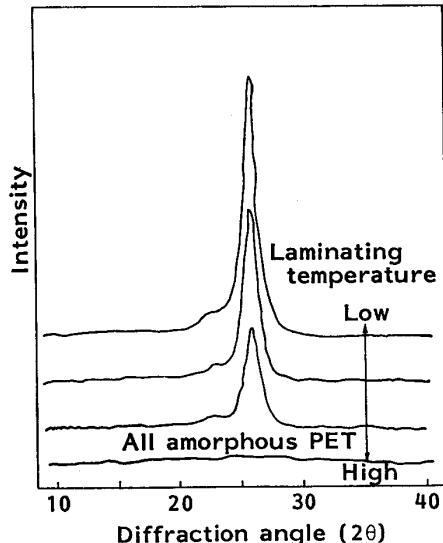


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of laminated PET films.

クを示さないので、PET ラミネート TFS における無定形 PET の生成量は、この発熱ピークの面積から求めることができる。

つぎに、TFS にラミネートされた PET フィルムを 2.3 に示した方法で測定したX線回折パターンを Fig. 7 に示す。 $2\theta=26^\circ$ 附近に PET の (100) 面の配向強度を示すシャープなピークが認められるが、ラミネート温度が高くなるとともに、そのピーク強度は低下し、無定形 PET のみになると、シャープなピークは消失する。本報告ではこのピークの面積より、BO 残存量を求めた。この X 線回折法により求められる無定形 PET の量、すなわち、PET フィルム全量より BO 残存量を引いた量は、Fig. 8 に示すように、DSC 法で求めた無定形 PET の量と一致せず多い。これは X 線回折法で

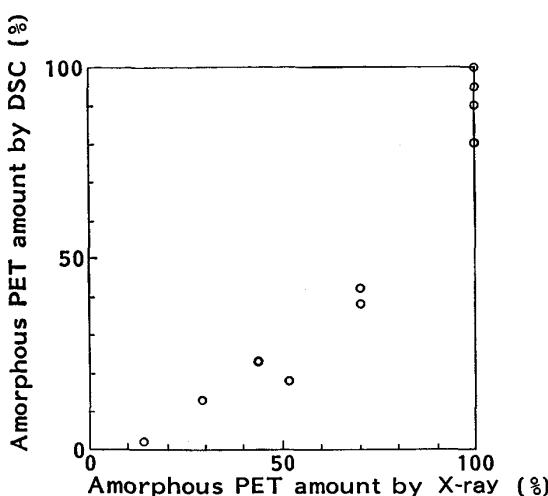


Fig. 8. Comparison of quantity of amorphous PET by DSC and X-ray.

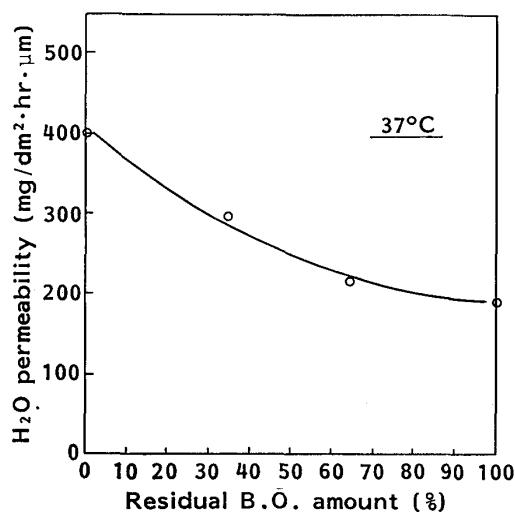


Fig. 9. Effect of H₂O permeability through PET film on residual B. O. amount.

測定している(100)面の選択膜面配向結晶が、無定形PETの生成温度以下の温度でも、一部配向結晶が乱れ、破壊されると考えられ、その量が無定形PETの量として加算されるためと考えられる。したがつて、PETラミネートTFSのPETフィルム層は無定形層とBO層の二層構造ではなく、TFSとの界面より、無定形PET層、二軸配向が一部乱れたPET層、PET-BO層の三層構造化している可能性があることを示唆している。

3.3 PET フィルムの特性

BO残存量の異なるPETフィルムの水蒸気透過量をFig. 9に示す。PET-BOフィルムは無定形PETフィルムに比較し、水蒸気透過量は約1/2であり、BO残存量の減少とともに水蒸気透過量は増加し、パリヤー性

が低下することがわかる。PETフィルム単独のパリヤー性はTFSに接着した状態でのPETフィルムのパリヤー性と必ずしも一致ないが、PETフィルムラミネートTFSの耐食性を考える場合に、一つの指標になると考えられる。

多層ポリマーフィルムの透過度 P は、 L を全フィルム層の厚さ、 $l_1 \sim l_n$ を各单層フィルムの厚さ、 $P_1 \sim P_n$ を各单層フィルムの透過度とすると、(6)式で示される⁹⁾。

$$\frac{1}{P} = \frac{l_1}{L \cdot P_1} + \frac{l_2}{L \cdot P_2} + \dots + \frac{l_n}{L \cdot P_n} = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{l_i}{L \cdot P_i} \quad \dots \dots \dots \quad (6)$$

Fig. 9の結果は(6)式によく合致しており、無定形PETの生成量の妥当性を裏づけている。

また、Fig. 10に示すように、無定形PETフィルムおよびPET-BOフィルムの水蒸気透過量は室温より100°Cまでは、指数関数的に増加している。通常、熱可塑性ポリマーは T_g を越える温度付近から側鎖のミクロプラウン運動が始まり、透過度も大きくなり、 T_g 付近で変曲点を生じるが、明確な T_g を示す無定形PETフィルムでも T_g 付近に変曲点は認められない。これは T_g を越える温度付近から結晶化が始まり、結晶化度の増加による透過度の減少が影響し、みかけの透過度にほとんど変化が認められなくなつたためと考えられる。

つぎに、PETフィルムの機械的性質の一つとして、BO残存量の異なるPETフィルムの応力-歪み曲線を測定した結果をFig. 11に示す。BO残存量の減少と

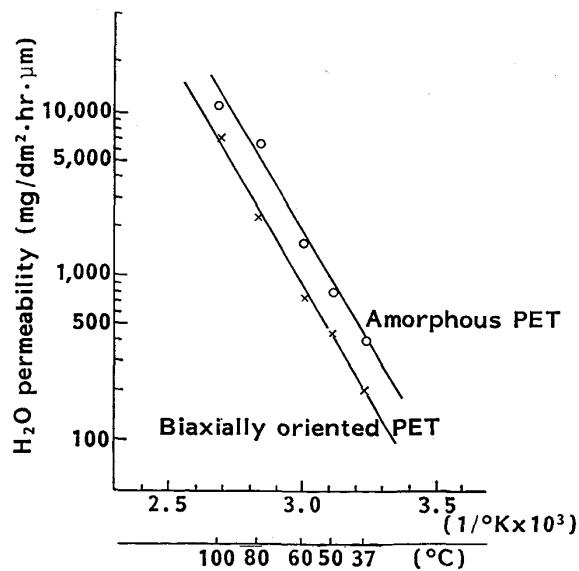


Fig. 10. Effect of temperature on H₂O permeability through amorphous PET and biaxially oriented PET.

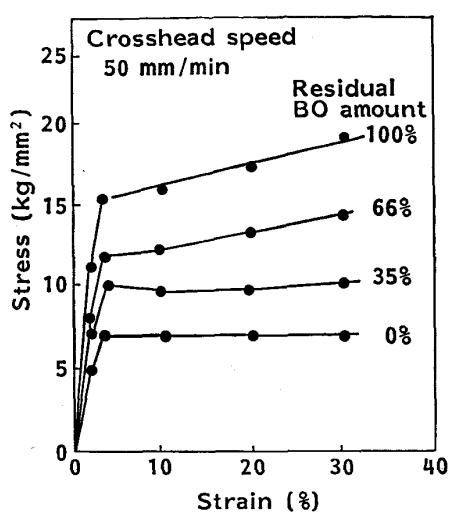


Fig. 11. Stress-Strain curve of various PET films.

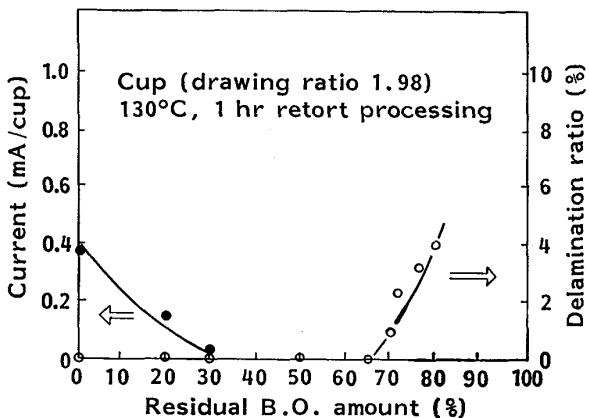


Fig. 12. Effect of residual B.O. amount on current and delamination ratio.

ともに、一定歪み下における応力は減少することがわかる。したがつて、PET ラミネート TFS に加工歪みが与えられた場合、PET フィルム内の BO 残存量によって、加工密着性が異なることが推定される。

3.4 PET ラミネート TFS の特性

PET ラミネート TFS の BO 残存量と加工密着性および加工後 3% NaCl 水溶液中で一定電圧下で流れる電流値により表した加工性の関係を Fig. 12 に示す。BO 残存量の減少、すなわち無定形 PET の生成量の増加により、加工密着性は向上し、電流値で表した加工性は反対に BO 残存量の増加によつて良くなることがわかる。これらの現象は前項で記した PET フィルムの機械的性質と密接な関係がある。すなわち、BO 残存量の多い PET フィルムをラミネートした TFS を加工した場合、TFS と PET フィルムの界面に大きな応力がかかる。このような状態の PET ラミネート TFS をレト

Table 2. Comparison of formability between PET laminated TFS and lacquer coated TFS.

	PET laminated TFS			Epoxy type lacquer coated TFS (110 mg/dm ²)	Vinyl type lacquer coated TFS (130 mg/dm ²)
	PET 12 μm	PET 16 μm	PET 19 μm		
IT bend (3 cm)	mA 0~0.2	0	0	55~75	0.2~1.5
Dupon's impact test (1/2 inch · 500g · 20 cm)	0~0.02	0	0	0~0.01	0~0.01

ルト処理のような高温熱水処理すると、界面応力が緩和される方向に向かうため、界面の接着が破壊されやすくなると考えられる。また、BO 残存量の増加によつて加工性が良くなる原因是、BO 残存量の多い PET フィルムほど機械的強度に優れ、この程度の加工歪みを与えても、PET フィルムにマイクロクラックが発生したり、また破断することができないためと考えられる。

このように、加工密着性と加工性は相反する傾向を示すが、BO 残存量を 30~70% の範囲内にコントロールすれば、両特性に優れた PET ラミネート TFS が得られることが Fig. 12 からわかる。さらに、この PET ラミネート TFS の加工性を、熱可塑性樹脂塗料および熱硬化性樹脂塗料を塗布した TFS の加工性と比較し、Table 2 に示す。PET ラミネート TFS の加工性はこれらの樹脂塗膜の加工性より優れていることがわかる。

4. 結 言

TFS に PET-BO フィルムを接着剤を用いないで、ラミネートすることを検討し、次に示す結果を得た。

(1) PET-BO フィルムの融点以上に加熱された TFS に、PET-BO フィルムをラミネートし、急冷することによつて、TFS の界面近傍のみ無定形 PET 層となり、その上層部には PET-BO 層が残存した、いわゆる二層構造をもつ PET ラミネート TFS が得られる。

(2) ラミネートロールのニップにおける TFS の温度、ラミネートロールの温度および PET ラミネート TFS の保持時間によつて、PET フィルム内の厚さ方向の温度分布が決定され、その結果、ラミネートした PET フィルム内の BO 層と無定形層の割合が決定される。

(3) PET フィルムをラミネート後、徐冷すると、生成した無定形 PET 層は再結晶化し、接着性が低下するので、ラミネート後 PET フィルムの T_g 以下の温度に急冷することが必要である。

(4) PET フィルム中の BO 残存量の減少、すなわち無定形 PET の生成量の増加により、バリヤー性は低下し、一定歪み下における応力は減少する。

(5) PET ラミネート TFS において、PET フィルム中の BO 残存量の減少により、加工密着性は向上するが、加工後 NaCl 溶液中で一定電圧下で流れる電流値で表した加工性は低下する。しかし、BO 残存量を 30~70% にコントロールすることによつて、両特性に優れた PET ラミネート TFS が得られる。

文 献

1) 小沢一智: 塗料の研究, 83 (1972), p. 5

- 2) R. L. ADDINALL, W. T. LEWIS and O. MUDROCH: USP 3826628 (1974)
- 3) 矢部健次、朝倉正芳、曾田敦彦、岡阪秀真: 公開特許公報 昭 53-81530 (1978)
- 4) 大槻 章、有川 晶、山口伝次郎、水上 聰、倉田隆一郎、矢部直人: 公開特許公報 昭 56-151650 (1981)
- 5) 東レ(株): 技術資料「ルミラーフィルム」
- 6) 中尾一宗、遠藤仁子: 日本接着協会誌, 8 (1972), p. 297
- 7) 田中厚夫、英 哲広、久保田治則、乾 恒夫: 鉄と鋼, 71 (1985), S 463
- 8) ギート: 基礎電熱工学 (1971), p. 283 [丸善]
- 9) 高分子と水分 (高分子学会編) (1972), p. 287
[幸書房]