

ポリエチレン／ポリプロピレン共押出フィルムの層間接着性

増 田 淳*¹
永 野 洋 介*¹

Interfacial Adhesion Properties of Polyethylene / Polypropylene Co-extruded films

Jun MASUDA
Yousuke NAGANO

Interfacial adhesion properties of polyethylene(PE)/polypropylene(PP) co-extruded films were studied with various PEs having different densities. Below 920 kg/m³ of PE density, adhesive strength increased with the decrease in PE density. And, in the density region of PE from 920 to 950 kg/m³, adhesive strength is approximately constant regardless of PE density. In contrast, PE with 963 kg/m³ shows specifically high adhesive strength for PP. It was estimated that the cause of this high adhesive strength is that the crystallization rate of PP was improved by HDPE which acts as a crystal nucleating agent of PP.

1. 緒 言

押出ラミネート成形法は、押出機で熔融混練した熱可塑性樹脂をTダイから押し出し、紙・プラスチックフィルム・金属箔などの基材と貼り合わせる成形法であり、食品包装などに使用される包装材料の重要な成形法の一つである。

近年、この包装材料に対して、更なる多機能・高性能化が求められるようになり、多くの包装材料では、多層複合フィルムが使用されるようになった。そのため、従来の押出ラミネート成形法ではなく、一工程で複数層の樹脂を積層できる共押出ラミネート成形法(Fig. 1)が用いられることが多くなった。

この共押出ラミネート成形法では、従来の押出ラミネート成形法とは異なり、基材との接着強度に加え、共押出した樹脂間の層間接着性が重要となる。層間接着性が低い場合、シール不良など、製品物性に悪影響を及ぼす。

これらの押出ラミネート成形法に用いられる代表的な樹脂として、ポリエチレン(PE)とポリプロピレン

(PP)がある。PEは、ラミネート加工性・基材接着性に優れる。一方、PPは、耐熱性・耐油性に優れるものの、基材接着性に劣るため、使用基材が紙及び二軸延伸PPフィルムに限定される。そこで、PPの基材接着性を改善するため、PEとの共押出ラミネート成形法が用いられることがある。その場合、製品フィルムのシール強度を高めるには、PEとPPとの層間接着強度が高い必要があるが、PEとPPは、熔融状態、固体状態問わず、非相溶であるため、一般的にPEとPPとの層間接着強度は低い。

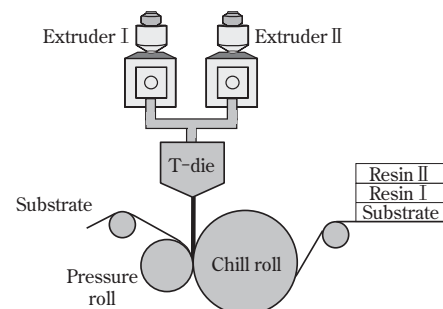


Fig. 1 Schematic image of co-extrusion lamination

* 1 四日市研究所

PEとPPの接着性・相溶性については、PEの分岐構造^{1)~2)}、密度^{2)~3)}、分子量^{4)~5)}、PPの立体規則性⁶⁾、加熱温度や冷却速度などの加工条件^{7)~8)}の影響について、多くの検討がなされている。例えば、Yamaguchiは、長鎖分岐を有する分岐状ポリマーである低密度ポリエチレン(LDPE)と直鎖状ポリマーである直鎖状低密度ポリエチレン(L-LDPE)では、L-LDPEの方がPPとの接着強度に優れることを見出している¹⁾。また、R. A. Shanksらのグループは、L-LDPEの密度が低いほど、PPとの相溶性に優れることを見出している^{2)~3)}。

しかし、いずれの検討も、PE/PPヒートシールフィルムやPE/PPブレンド系を用いた評価であり、実際の共押出フィルムの層間接着性を評価した例は少ない。共押出ラミネート成形法では、成形温度が高いことや冷却速度が速いため、PE/PPの層間接着性の挙動が従来の知見とは異なる可能性がある。

そこで、本研究では、共押出ラミネート成形法を用いて作成した共押出フィルムを使用し、PE/PPの層間接着性に与えるPEの性状について検討した。

2. 実験

[1] 樹脂

本評価に用いたPE及びPPの物性をTable 1に示す。PEには、長鎖分岐を有する分岐状ポリマーであるLDPE及び直鎖状ポリエチレンであるL-LDPE・高密度ポリエチレン(HDPE)を用いた。

[2] PE/PP多層フィルム成形

(1) 共押出フィルム

共押出フィルムの作成には、口径90mmの押出機、口径65mmの押出機、及び幅700mm、リップクリアランスが0.8mmであるTダイを装備した共押出ラミネーター(ムサシノキカイ製)を用いた。加工速度50m/minで各層の厚みが20 μ mとなるよう樹脂温

度320 $^{\circ}$ Cで押出した熔融PE/PP共押出フィルムをクラフト紙(坪量50g/m²)に貼り合わせた。

(2) ヒートシールフィルム

PE/PP共押出フィルムでの層間接着性と比較するため、PE/PPヒートシールフィルムについても、評価を実施した。ヒートシールフィルムの作成には、ヒートシールテスター(TP701、テスター産業製)を用い、温度200 $^{\circ}$ C、加熱時間1秒(両面加熱)、シール圧力0MPa(100 μ mのAl板をスペーサーとして使用)である。また、熱圧着後、ヒートシールフィルムを23 $^{\circ}$ Cの空气中で空冷した。なお、ヒートシールに用いた単層フィルムは、口径25mmの押出機、及び幅390mm、リップクリアランスが1.0mmであるTダイを装備した単層押出ラミネーター(プラコー製)を用い、加工速度15m/minで厚みが40 μ mとなるよう樹脂温度280 $^{\circ}$ Cで押出し作成した。

[3] 測定

(1) 層間接着強度

PE/PP多層フィルムの層間接着強度は、テンシロン(RTE-1210、ORIENTEC製)を用い、剥離速度300mm/min、T型剥離により求めた。試験片形状は、MD方向に長さ100mm、幅15mmである。

(2) 界面厚み

多層フィルムにおけるPE/PPの界面厚みは、走査型プローブ顕微鏡(E-SWEEP、SII製)を用い、VE-AFMモード(以後、走査型粘弾性顕微鏡の略語であるSVMと記載)で測定した。プローブステーションにはSPI3800N(SII製)を、カンチレバーにはOMCL-AC240TS-C2($f=70$ kHz, $C=2$ N/m、オリンパス製)を、観察用試料には、クライオミクロトームによりフィルムの厚み方向に切り出した超薄切片(厚み500nm)を用いた。測定条件は、測定周波数3kHz、振幅5nm、走査周波数1kHzである。界面厚みの測定には、樹脂の貯蔵弾性率を反映するAsin像を用いた。なお、走査型粘弾性顕微鏡の詳細については、過

Table 1 Characteristics of polyethylenes and polypropylene

Resin		Code	MFR (g/10min)	Density (kg/m ³)	Crystallization Temperature ($^{\circ}$ C)
Branched PE	LDPE	LD-919	8	919	91
	Linear PE	L-LDPE	LL-898	21	898
LL-922			12	922	94
LL-929		17	929	104	
	HDPE	HD-949	14	949	109
		HD-963	17	963	114
Polypropylene		PP	25	900	111

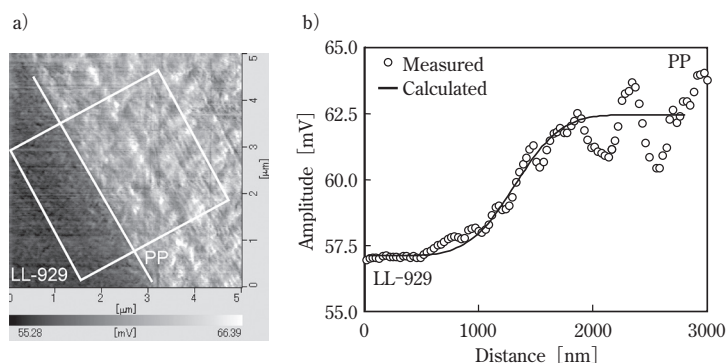


Fig. 2 a) SVM image of LL-929/PP co-extruded film, and b) average line profile of amplitude along vertical direction of interface drawn in the square area of Fig.4 a)

去の文献を参考にしたい⁹⁾。

界面厚みはSVM像の断面プロファイルから測定した。断面観察結果の一例として、Fig. 2 a) にLL-929/PP共押出フィルムの断面観察結果を示す。この観察像から、PE/PPの界面が明確に観察されていることが分かる。図中に記したライン部の垂直方向の平均電流値の断面プロファイルをFig. 2 b) のプロットに示す。このプロファイルから界面厚みを求めるため、式(I)に示す分布関数 $\phi(x)$ によるフィッティングを行なった。その結果をFig. 2 b) 中の黒線に示す。

$$\phi(x) = A / \sigma \sqrt{2\pi} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x-m}{\sigma}\right)^2\right] \quad \text{式(I)}$$

ここで m は分布の中心、 σ は標準偏差である。正規分布では全データの68%が m を中心として 2σ の範囲に入ることから、 2σ を界面厚みとして定義した。

(3) 結晶化温度

PE, PP単体及びPE/PPブレンド体の結晶化温度は、DSC (DSC-6220、SII製)を用い、温度230℃から降温速度10℃/minで測定した。樹脂単体はペレット試料そのものを、また、ブレンド試料は、口径50mmの押出機(プラコー製)を用い、樹脂温200℃で混練したものを用いた。

3. 結果と考察

[1] ポリエチレンの分岐構造及び密度の影響

PE/PP共押出フィルムの層間接着強度とPEの分岐構造及び密度の関係をTable. 2及びFig. 3に示す。

PEの分岐構造に着目すると、分岐状PEであるLDPEよりも、直鎖状PEであるL-LDPEの方がPE/PPの層間接着強度に優れ、過去の知見とも符合する結果であった。

密度の異なるLL-922とLL-898を比較すると、過去の知見通り、密度が低いほど、層間接着強度に優れ

た。また、920~950 kg/m³の密度領域では、接着強度に有意差はなく、密度との相関はなかった。一方、このように接着強度が概ね同等である高密度領域において、密度が963 kg/m³である「HD-963」は、前述の傾向とは異なり、むしろPPとの接着強度が高いことを新たに見出した。

[2] HD-963のPE/PP層間接着性の解明

HD-963においてPPとの特異な層間接着性を示した要因を解明するため、接着強度に影響すると予測される下記項目について、評価を実施した。

Table 2 Interfacial adhesive strength of PE/PP co-extrusion films

Resin	Code	Density (kg/m ³)	Adhesive strength (N/15mm)
Branched PE	LDPE	LD-919	0.1
		LL-898	5.9
Linear PE	L-LDPE	LL-922	0.3
		LL-929	0.2
	HDPE	HD-949	0.3
		HD-963	1.2

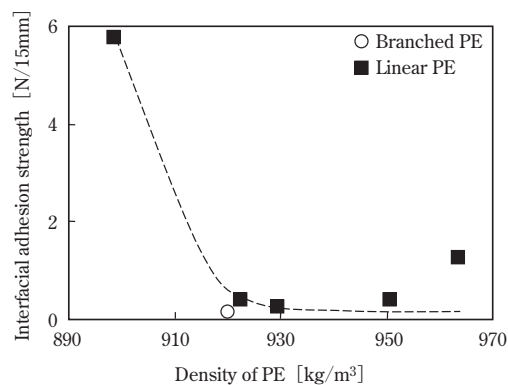


Fig. 3 Relationship between density of PE and interfacial adhesive strength of PE/PP co-extruded films

- (1) PE/PPの界面厚み
- (2) PPの結晶化挙動

(1) PE/PPの界面厚み

一般的に、自着などの絡み合い相互作用による接着性は界面厚みに比例すると考えられ、界面厚みを比較することにより、層間接着性を比較することが可能であると考えられる^{10)~11)}。PE密度に対して高いPP接着強度を示したHD-963/PP共押出フィルムにおいても、その接着性が界面構造の影響を受けている可能性がある。

そこで、PE/PP多層フィルム（共押出フィルム及びヒートシールフィルム）の界面厚みを確認するため、SVMによる多層フィルムの断面観察を行い、PE/PPの界面厚みを同定し、層間接着性との比較を実施した。

Table. 3に、PE/PP共押出フィルム及びヒートシールフィルムの界面厚みと層間接着強度の関係を示す。PE/PP共押出フィルムの界面厚みは、ヒートシールフィルムのそれよりも著しく大きい結果となった。これは、PE及びPPの結晶が相互侵入したインターロッキング構造^{6),12)} (Fig. 4)を形成したためと考えられる。すなわち、共押出フィルムは、320℃という高温で樹脂同士がダイス内で合流し、PE/PP界面の波打現象を含むある程度厚い界面を有しながら冷却・固化されるのに対して、ヒートシールフィルムはそれぞれ固体状態から200℃、1秒間で瞬間的に熱融着して調製したため薄い界面を有したものと考えられる。しか

Table 3 Relationship between thickness of interface and interfacial adhesive strength of PE/PP co-extruded and hot pressed films

Resin	Molding method	Thickness of Interface (nm)	Adhesive Strength (N/15mm)
HD-963/PP	Co-extrusion	940	1.2
	Hot press	40	1.1
LL-929/PP	Co-extrusion	500	0.3
	Hot press	25	0.3

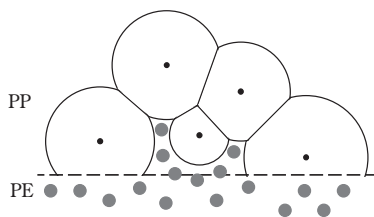


Fig. 4 Schematic image of interlocking structure of PE/PP interface

しながら、意外にも、いずれの密度においても、界面の厚みにかかわらず、共押出フィルム、ヒートシールフィルムとも同程度の接着強度を有していた。このことは、HD-963/PP共押出フィルムの特異な層間接着強度は、もはや μm オーダーのマクロな界面構造のみでは説明ができず、例えば、界面での結晶化挙動など他の因子を考える必要があることを示唆している。

(2) ポリプロピレンの結晶化挙動

一般に、HDPE/PPブレンド体では、HDPEがPPの結晶核剤として働き、PPの結晶化温度が上昇することが報告されている¹³⁾。PEとPPでは結晶構造が異なることから、一方の樹脂の結晶化に伴い、他方の樹脂はその結晶構造から弾き出される。そのため、一般的に、PE/PPの接着強度は低い値を示す。過去の知見通り、HDPE/PP界面において、HDPEがPPの結晶核剤として働きPPの結晶化速度が向上した場合、以下の現象が起こり、PE/PPの層間接着強度が向上する可能性が考えられる。

- ・PP球晶からのHDPE鎖の弾き出しが抑制され、HDPE/PP界面の親和性が高くなることにより、層間接着強度が向上
- ・PPの結晶化度上昇に伴い、PP自身の剛性が向上することにより、見かけの層間接着強度が向上

そこで、当該PPにHD-963を少量ブレンドしたPP/HD-963の結晶化挙動について、評価を実施した。Table. 4に、PP/HD-963ブレンドの結晶化温度を示す。HD-963を少量ブレンドすることにより、PPの結晶化温度が上昇する。一般的に、結晶化温度が高いほど、結晶化速度も速いことから、PP/HD-963ブレンドもPPの結晶化速度が上昇したと推測できる。

更に、PPの結晶化速度上昇による層間接着強度の向上を明確にするため、HD-963/PP共押出フィルム中のPP層へのHD-963添加効果を評価した。その結果をTable. 5に示す。

HD-963をPP層に添加することにより、層間接着強度が大きく向上する¹⁴⁾。これは、HDPEがPPの結晶核剤として働き、PPの結晶化速度が向上すること

Table 4 Crystallization temperature, of PP/HD-963 blends

Resin	HD-963 content (%)	Crystallization Temperature (°C)
PP/HD-963	5	114
	2	113
PP	0	111
HD-963	100	114

Table 5 Interfacial adhesive strength of HD-963 / (PP+HD-963) co-extruded films

Layer I	Layer II		Adhesive Strength (N / 15mm)
	Resin	HD-963 content (%)	
HD-963	PP / HD-963	5	2.8
		2	2.1
	PP	0	1.2

を示唆する結果であり、このPPの結晶化速度向上が特異な層間接着強度を示した要因と考えられる。

4. 結 論

本研究では、ポリエチレン／ポリプロピレン共押出フィルムの層間接着強度を調べた。

PEの分岐構造の影響については、これまでの知見通り、直鎖状PEであるL-LDPEの方が、分岐状PEであるLDPEよりも良好な層間接着性を示す。

直鎖状PEの密度の影響については、密度 920 kg/m^3 以下では、低密度の試料ほど高い接着強度を有し、密度 $920 \sim 950\text{ kg/m}^3$ の密度領域では、密度に依らず概ね同等の接着強度を示した。一方、密度 963 kg/m^3 のHDPEでは特異的に高いPPとの層間接着強度を示した。

密度 963 kg/m^3 のHDPEがPPとの層間接着性に優れる要因として、HDPE/PPの界面において、HDPEがPPの結晶核剤として働くことにより、PPの結晶化速度が上昇し、PP球晶からのPE鎖の弾き出しが抑制されたためと推測した。事実、PP中にHDPEを少量添加することにより、PPの結晶化温度が上昇すると共に、HDPE/PP共押出フィルムの層間接着性が更に向上することを確認できた。

以上より、PE/PP共押出フィルムの層間接着性は、これまでの知見通り、PEの分岐構造及び密度の影響を強く受ける一方、HDPEでは、それ自身がPPの結晶核剤として働くことにより、特異な接着強度を示す。すなわち、PE/PP共押出フィルムの層間接着性を向上させるには、PEの性状だけでなく、PPの結晶化挙動を制御する必要もあることが判明した。

5. 謝 辞

ポリエチレン／ポリプロピレン共押出界面における界面厚み測定を進めるにあたり、多大なるご協力とご助力を頂きました九州大学の田中敬二教授並びに関係者の方々に深く感謝致します。

引用文献

- 1) M. Yamaguchi, *J. App. Polym. Sci.*, 70, 457 (1998)
- 2) R. A. Shanks *et al.*, *Polymer*, 41, 2133 (2000)
- 3) J. Li *et al.*, *J. App. Polym. Sci.*, 87, 1179 (2003)
- 4) J. Li *et al.*, *Polymer*, 42, 1941 (2001)
- 5) Y. K. Lee *et al.*, *Polym. Eng. Sci.*, 31, 944 (1991)
- 6) M. Yamaguchi *et al.*, *Macromolecules*, 32, 5911 (1999)
- 7) B. L. YUAN *et al.*, *Polym. Eng. Sci.*, 30, 1454 (1990)
- 8) J. Finlay *et al.*, *J. Poly. Sci B: Polym. Phys.*, 41, 1384 (2003)
- 9) 田中敬二ら、高分子論文集、53、582 (1996)
- 10) L-LDPEとHDPEの熱シールフィルムでは、接着強度が $7\text{ N}/15\text{ mm}$ の時、界面厚みは 140 nm であった。一方、接着強度が $14\text{ N}/15\text{ mm}$ の熱シールフィルムでは、界面厚みは 287 nm であり、界面厚みが大きいほど接着強度が高くなることを確認している。(Unpublished data)
- 11) M. Kotera *et al.*, *Composite Interface*, 14, 63 (2007)
- 12) Z. Bartczak *et al.*, *Polymer*, 27, 544 (1986)
- 13) J. Finlay *et al.*, *J. Poly. Sci B: Polym. Phys.*, 39, 1404 (2001)
- 14) 東ソー, 特開 2011-20372