

# 高速ラミネート成形における基材 / ポリエチレン間の接着性

幸 田 真 吾  
佐 藤 直 基

## Adhesion Properties of Polyethylene/Substrates at High Speed Extrusion Coating

Shingo KOUDA  
Naoki SATOH

Adhesion properties of low-density polyethylene (LDPE)/Kraft paper (KP) and LDPE/aluminum foil (AL) are studied with the surface analysis and the evaluation of the rheological properties in the molten state for LDPE. It is found that peel strength between LDPE and AL with flat surface is sensitive to the degree of surface oxidation of LDPE, whereas adhesion property between LDPE and KP with porous surface is influenced by elongational stress of LDPE at the pressure roll. Further, strain-hardening behavior in elongational viscosity influences “time in the air gap”; suggested by numerical simulation of the film casting process. The time in the air gap has a close relation with the degree of surface oxidation. Consequently, controlling the elongational viscosity is required for high speed extrusion coating, especially at higher strain rate.

### 1. 緒 言

押出ラミネートは、紙やプラスチックフィルム、金属箔などの基材表面にTダイから押出された溶融樹脂フィルムを貼り合わせる成形方法（Fig. 1）である。本成形において基材と溶融樹脂フィルムの接着性はラミネート製品の物性を大きく左右する重要な性質であ

る。

一般に、基材と接着剤との接着性は、（１）接合界面における水素結合やvan der Waals力などの分子間力、共有結合などの相互作用、（２）基材表面の凹凸への接着剤の浸透、により決定される<sup>1)</sup>。ポリエチレン（PE）の押出ラミネート成形では、Tダイ先端から冷却ロールまでの間（エアギャップ）に溶融PEフィ

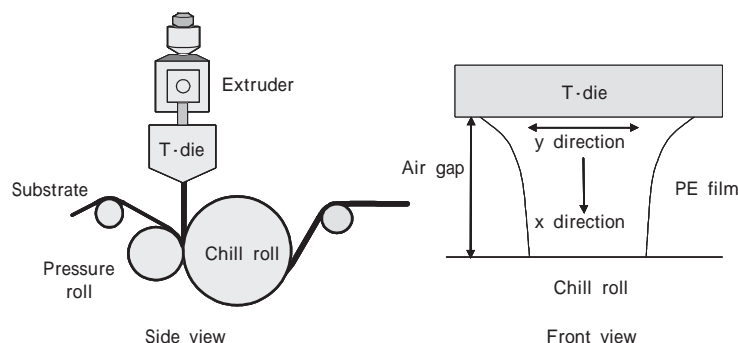


Fig. 1 Schematic illustrations of extrusion coating process

フィルム表面を酸化し、非極性で接着性に乏しいPEフィルム表面に水酸基やカルボキシル基、エステル基などの極性基を導入することにより基材表面との相互作用を高めている<sup>2-10)</sup>。例えば、Guillotteら<sup>5)</sup>は、クラフト紙に対する接着性が溶融LDPEフィルムのエアギャップ通過時間により決定され、0.08 - 0.1秒が最も適当であるとしている。同様に、Parsonsら<sup>6)</sup>、Antonovら<sup>7)</sup>は、アルミニウム箔に対するLDPEやエチレン-メタクリル酸共重合体の接着性もエアギャップ通過時間により決定され、エアギャップにおけるエチレン系樹脂の表面酸化が必要であることを報告している。最近、成形速度の向上が盛んに検討されているが、成形速度の上昇はエアギャップ通過時間を減少させるため接着性を悪化させる方向にある。そこで、高速成形時の接着性を改善するため、エアギャップにおいて溶融PEフィルムへオゾンガスを吹付ける方法が実用化されている<sup>8-10)</sup>。一方、基材の凹凸へのPEの浸入はPEの粘弾性の影響を強く受けるが、これに関する研究例は少なく、MFRとの関係<sup>11)</sup>が示されているに過ぎない。本研究では、MFRが等しい2種類の高圧法低密度ポリエチレンを用い、表面粗さの異なる基材に対する接着性を評価し、レオロジー特性との関係を調べた。また、様々な成形速度における冷却ロール近傍の各PEの粘度を数値シミュレーションにより求め、成形速度が接着性に及ぼす影響についても検討した。

## 2. 実 験

### [1] 試 料

MFRが等しく、分子量分布が異なる2種類の高圧法低密度ポリエチレンを用いた (Table 1)。また、基材にはクラフト紙 (KP)、またはアルミニウム箔 (AL) を、支持材には二軸延伸ポリエチレンフィルムとLDPEを予め積層したフィルムを用いた。

### [2] 押出ラミネート成形

押出ラミネート成形には、口径が90mmの押出機、および幅700mm、リップクリアランスが0.8mmのTダイを装備した押出ラミネーター (ムサシノキカイ製) を用いた。基材上にコロナ放電処理を施した後、Fig. 2 に示す積層構成になるよう樹脂温度320 で押し出した溶融ポリエチレンフィルムを貼り合わせた。

### [3] 測 定

KP/LDPE間およびAL/LDPE間の接着強度は、オートグラフ (DCS-100、島津製作所製) を用い、剥離速度300mm/min、T型剥離により求めた。試験片の形状はMD方向に長さ100mm、幅15mmである。

LDPEフィルムの表面酸化度は、FTIR-ATR測定により得られたカルボニル基の吸光度 $E_{C=O}$ とメチレンの吸光度 $E_{-CH_2-}$ の比 ( $E_{C=O}/E_{-CH_2-}$ ) から求めた。結晶板にはGe板を用いた。試料は、接着強度の測定試料と同様の条件で剥離性基材上に押出ラミネート成形したLDPEフィルムを剥離性基材より剥離することにより得た。

LDPEの動的粘弾性は円錐-円板レオメーター (MR500、レオロジー製) を用いた。測定温度は130、160、190、220 とした。伸長粘度はMeissner型一軸伸長粘度計 (MELTEN Rheometer、東洋精機製) を用い125 にて測定した。

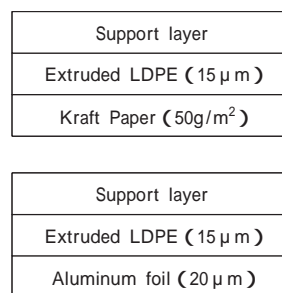


Fig. 2 Schematic illustrations of lamination film structure

Table 1 Characteristics of LDPE samples

		Petrothene203	Petrothene222
MFR	(g/10min)	8	8
Density	(kg/m <sup>3</sup> )	919	924
Number of branches (/1000C)	Ethyl	1	1
	Buthyl	8	4
	Pentyl	2	1
	Hexyl or more	4	2
Number of C=C bonds (/1000C)	t-vinylene	0.03	0.03
	vinyl	0.03	0.01
	vinylidene	0.17	0.11

Table 2 Peel strength between substrates and LDPE

substrate	Kraft paper			Aluminum foil		
	200	250	300	200	250	300
Petrothene 203	0.8	0.6	0.1	0.9	0.8	0.5
Petrothene 222	1.7	1.6	0.8	1.5	1.0	0.7

[ N/15mm ]

3. 結果と考察

[ 1 ] 基材 / LDPE間の剥離強度

押出ラミネート成形速度が200~300m/minの範囲におけるKP / LDPE間およびAL / LDPE間の剥離強度をTable 2 に示す。全てのLDPEにおいて、成形速度の上昇に伴う剥離強度の低下が認められる。また、いずれの基材に対してもPetrothene222の剥離強度はPetrothene203のそれを上回る。

[ 2 ] LDPEの表面酸化

押出ラミネート成形速度の異なるLDPEフィルム表面のFTIR・ATRにより求めた表面酸化度をTable 3 に示す。いずれのLDPEにおいても成形速度の上昇に伴い表面酸化度が低下しており、この結果はLDPE溶融フィルムのエアギャップ通過時間が短いほど表面酸化が起こりにくいことを示している<sup>5-8)</sup>。

また、Petrothene222の方がいずれの成形速度においても高い表面酸化度を示した。一般に、ポリエチレンの酸化は結合エネルギーの低い三級炭素や炭素 - 炭

素二重結合で生じやすいと考えられているが、Table 1 から類推される結果とは明らかに符合しない。

次に、KP / LDPE間の剥離強度と表面酸化度の関係をFig. 3 に、AL / LDPE間の剥離強度と表面酸化度の関係をFig. 4 にそれぞれ示す。AL / LDPE間の剥離強度は表面酸化度とよく相関している。それに対し、KP / LDPE間では、同一LDPEで相関が認められるにすぎず、LDPEの違いに基づく別の因子が接着性を決定していることが示唆される。すなわち、ALのように表面が比較的平滑な基材に対する接着性はLDPEの表面酸化の影響を強く受けるのに対し、クラフト紙のような表面の粗い基材に対する接着性はLDPEの表面酸化度のみでは決定されない。

[ 3 ] LDPEのレオロジー特性

(1) 線形粘弾性

円錐 - 円板型レオメーターにより求めた190 における貯蔵弾性率G'と損失弾性率と損失弾性率G''のマスターカーブをFig. 5 に示す。今回用いた試料は、角速度の低い範囲でPetrothene222の弾性率が僅かに低いもののいずれもほぼ同様の曲線を示しており、線形領域における粘弾性はほぼ同等であるといえる。したがって、貯蔵弾性率G'および損失弾性率G''からCox-Merz式により求めた複素粘性率 \*も試料間に差はない。さらに、シフトファクターa<sub>T</sub>より求めた流動の活性化エネルギーもPetrothene203、Petrothene222とも

Table 3 Surface oxidation degree for LDPE films

Coating speed (m/min)	$E_{C=0}/E_{-CH_2}$		
	200	250	300
petrothene 203	0.032	0.029	0.018
Petrothene 222	0.039	0.031	0.022

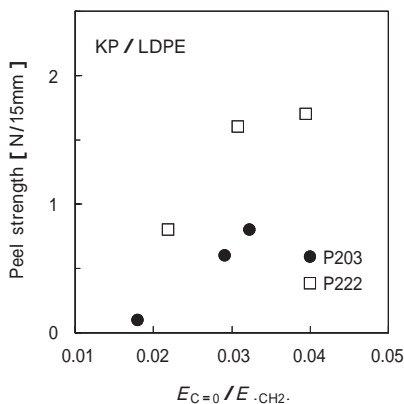


Fig. 3 Relation between surface oxidation degree ( $E_{C=0}/E_{-CH_2}$ ) and peel strength of KP / LDPE at (●) Petrothene203, (□) Petrothene222

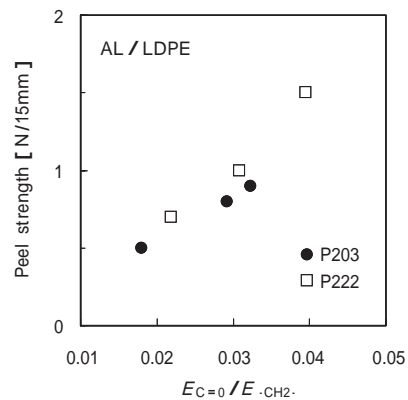


Fig. 4 Relation between surface oxidation degree ( $E_{C=0}/E_{-CH_2}$ ) and peel strength of AL / LDPE at (●) Petrothene203, (□) Petrothene222

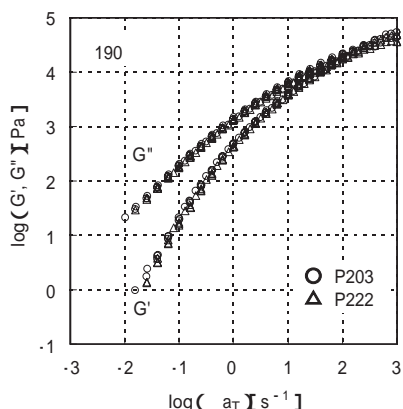


Fig. 5 Master curves of frequency dependence of shear storage modulus  $G'$  for (○) Petrothene203 and (△) Petrothene222, and loss modulus  $G''$  for (×) Petrothene203 and (□) Petrothene222 at 190

に53 (kJ/mol)であり、これらのLDPEのせん断粘度は押出ラミネート成形温度である320 においても同等であると言える。この結果は、押出機内における各々のLDPEのせん断発熱が同程度であり、前記したPetrothene203とPetrothene222の表面酸化度の違いがせん断履歴の違いによるものではないことを示す。さらに、貯蔵弾性率 $G'$ および損失弾性率 $G''$ から式(1)により緩和時間分布を求めることができる。

$$G(\omega) = H(\omega) \frac{2}{1 + \frac{\omega^2}{\omega_0^2}} d \ln \quad (1)$$

LDPEのような粘弾性体を表面凹凸の大きな基材に接着させる場合、基材表面の孔への浸入深さはポリマーの緩和時間に支配され、長時間緩和成分が多いほど侵入が浅く接着性に劣ることが予想される。貯蔵弾性率 $G'$ および損失弾性率 $G''$ から、Petrothene222の長時間緩和成分が僅かに少ないものの大差はないことが予想され、本測定範囲における緩和時間が接着性に及ぼす影響は小さいと言える。

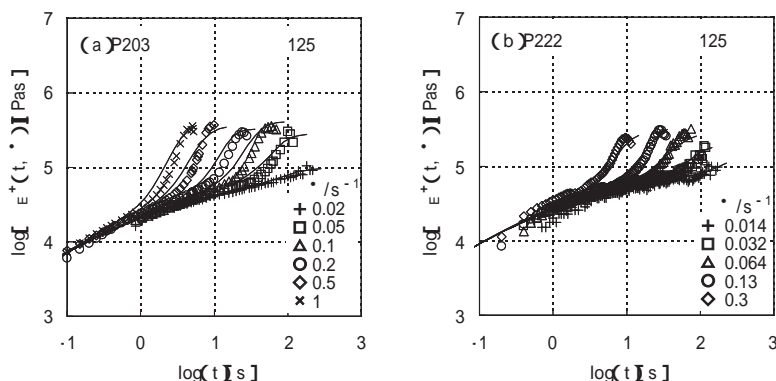


Fig. 6 Growth curve of uniaxial elongational viscosity  $E^+(t, \dot{\epsilon})$  at various strain rate for (a) Petrothene203 and (b) Petrothene222 The solid lines in the figure denote predictions from the Larson model

## (2) 伸長粘度

押出ラミネート成形において、Tダイから押出され冷却ロールに引き取られる間に熔融フィルムは伸長変形を受ける。このとき、LDPEのような長鎖分岐構造が発達した材料では、伸長粘度が時間と共に急激に成長するひずみ硬化現象が観測され、ネックインなどの性質に大きな影響を与えることが知られている<sup>11-14)</sup>。ひずみ硬化は、絡み合いにより分子収縮 (chain contraction) が阻害され分岐点間の分子鎖セグメントのひずみが大きく増加するために生じる。換言すると、ひずみ硬化が生じているときの分子鎖は運動が抑制され緩和しにくい状態にある。Fig. 6に一軸伸長粘度の時間成長曲線を示す。線形粘弾性が類似しているにも関わらず、伸長粘度のひずみ硬化はPetrothene203の方が顕著である。この差は、ひずみ硬化性がごく少量の長時間緩和成分が大きく影響するためである<sup>15-17)</sup>。この結果から、ひずみ速度の大きな高速成形のような条件では熔融PEフィルムが基材へ浸透しにくくなることを予想され、Petrothene203の方が基材表面の粗いクラフト紙 (KP) への接着性に劣るとした上記結果と符合する。

## [4] エアギャップにおけるLDPEフィルムの解析

接着性がLDPEの伸長粘度特性の影響を強く受けることが示唆されたため、エアギャップにおけるLDPEの変形、応力変化などを各々の成形速度について佐藤らが提案した方法<sup>13, 14)</sup>により計算した。この方法では、d'Halewynらの擬3次元モデル<sup>18)</sup>と粘弾性モデルとして(2)式に示す多モードのLarsonモデルを用い、運動方程式と連続の式を解いて、エアギャップにおけるフィルム断面の応力および流量がバランスするように収束計算される。

$$k + k_k + \frac{2}{3} \frac{k_k}{G_k} D : k (k + G_k) = 2 k D (2)$$

ここで  $k_k$  は緩和時間、 $G_k$  は緩和強度、 $k_k$  は非線形パラメーター、 $D$  は変形速度テンソルである。フィルムの温度変化は(3)式を用いて計算し、応力変化の計算に反映させた。

$$C_p Q \frac{dT}{dx} + 2Hw(T - T_0) = 0 \quad (3)$$

$H$  は熱伝達係数、 $x$  はフィルム引き取り方向の距離である。計算に用いる緩和時間分布と非線形パラメーターは、それぞれ線形粘弾性の理論値とLarsonモデルから予測される計算値を線形粘弾性と一軸伸長粘度の測定値にフィッティングすることにより求めた。Fig. 6の実線が一軸伸長粘度のフィッティングの結果である。

Fig. 7にフィルム中央部における引き取り方向の応力をエアギャップの各地点において計算した結果を示す。引き取り方向の応力は、ラミネート成形速度の上昇に伴い増加し、いずれの成形速度においてもPetrothene222の方が小さい。そこで、冷却ロール近傍における引き取り方向の応力とKP/LDPE間の接着強度の関係をFig. 8に示す。応力が低いほどKPとの接着強度が高いことは明らかであり、伸長応力が低いほど凹凸の大きな基材に対する接着性に優れることが裏付けられる。

次に、ダイから押出されたPEがエアギャップの各地点を通過する時間をFig. 9に示す。成形速度が低いほどエアギャップの通過時間が長いこと、さらに伸長粘度のひずみ硬化性の小さいPetrothene222の方が同じ成形速度における通過時間が長いことは明らかである。この現象は以下のように説明できる。加工速度と

コーティング厚みを一定とした場合、ダイ出口とプレスロールにおけるPEフィルムの速度は樹脂の性質に依らず一定であるが、その間の速度変化は樹脂の粘弾性に依存して決定する。押出ラミネートのようなTダイ成形では、エアギャップにおけるフィルムのひずみはダイ出口で小さくプレスロール近傍で大きい。このため、プレスロール近傍で分子鎖は緊張し、ダイ出口付近ではさほど緊張していない。ひずみ硬化性の大きな樹脂は、ひずみ硬化性の小さい樹脂に比較して、分子鎖の緊張のためプレスロール近傍では加速しにくくなり、よりダイ出口近傍において加速が始まる傾向を示す。その結果、ひずみ硬化性の大きなPetrothene203の方がエアギャップ間のフィルム速度  $v$  が高く (Fig.10) エアギャップ通過時間が短くなる。なお、このような結果は、エアギャップ通過時間を「エアギャップ/成形速度」としたこれまでの研究では得られていない知見である。このエアギャップ通過時間と表面酸化度の関係は非常に良好であり (Fig.11) 同じラミネート成形速度におけるPetrothene203と

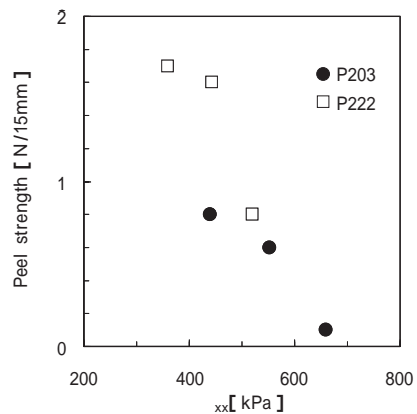


Fig. 8 Relation between elongational stress  $\sigma_{xx}$  near the pressure-roll and peel strength of KP/LDPE at (●) Petrothene203 and (□) Petrothene222

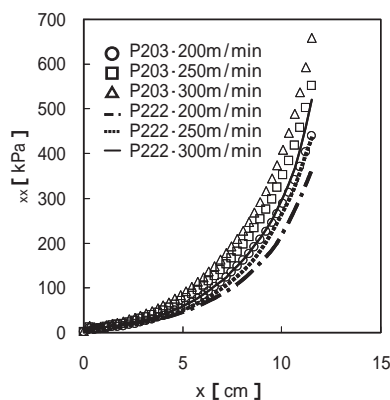


Fig. 7 Change of elongational stress  $\sigma_{xx}$  in the air gap at various take-up velocity for Petrothene203 (plot) and Petrothene222 (line)

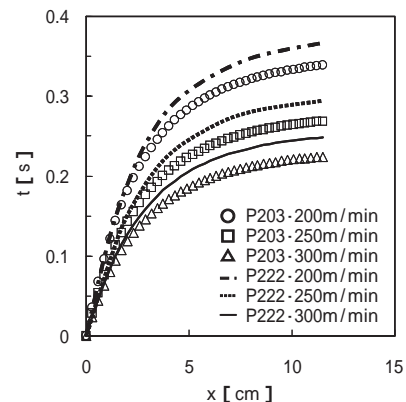


Fig. 9 Time in the air gap at various take-up velocity for Petrothene203 (plot) and Petrothene222 (line)



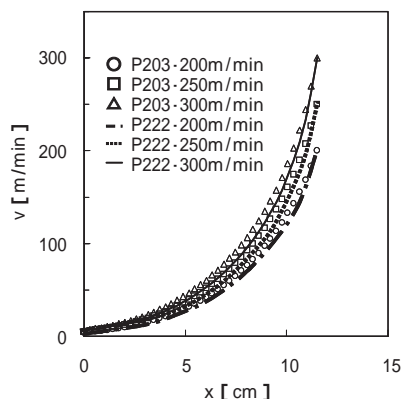


Fig.10 Film velocity in the air gap at various take-up velocity for Petrothene203 (plot) and Petrothene222 (line)

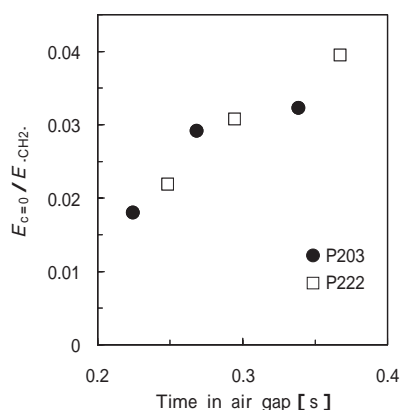


Fig.11 Relation between time in the air gap and surface oxidation degree ( $E_{C=O}/E_{CH_2}$ ) at (●) Petrothene203 and (□) Petrothene222

Petrothene222の表面酸化度の違いに反映されていることが予想される。

#### 4. 結 論

本研究では、高速ラミネート成形における基材とLDPEとの接着性についてレオロジー特性との関係を中心に調べた。表面が平滑なアルミニウム箔を基材とした場合、接着性はLDPEの表面酸化度に支配され、一方、表面が粗いクラフト紙への接着性はLDPEの伸長粘度特性の影響を強く受ける。さらに、LDPEの表面酸化度もエアギャップ通過時間を決定するLDPEの伸長粘度特性の影響を受ける。すなわち、LDPEの伸長粘度特性は、高速ラミネート成形における接着性に大きな影響を与える。

#### 引用文献

- 1) A. V. Pocius, 「接着剤と接着技術入門」(日刊工業新聞社), 165 (1999)
- 2) 幸田, 「押出成形技術におけるトラブルとその予防・対策」(技術情報協会), 245 (2005)
- 3) T. Hjertberg, B.-A. Sultan, E. M. Sorvik, *J. Appl. Polym. Sci.*, 37, 5, 1183 (1989)
- 4) 小川, 小林, 菊井, 大沢, 日本接着学会誌, 33, 334 (1997)
- 5) J. E. Guillothe and T. F. McLaughlin, *TAPPI*, 45, 200 (1962)
- 6) R. C. Parsons, V. G. Crolus, W. B. Ebeling, *TAPPI* (1962)
- 7) V. Antonov, and A. Soutar, *TAPPI Proc. Polym. Lamin. Coat. Conf.*, 2, 769 (1998)
- 8) E. Laoho, *TAPPI Proc. Polym. Lamin. Coat. Conf.*, 1, 93 (1997)
- 9) G. Cheney and M. Benson, *TAPPI Proc. Polym. Lamin. Coat. Conf.*, 2, 649 (1997)
- 10) J. Kuusipalo and M. Vaehae-Nissi, *TAPPI Proc. Polym. Lamin. Coat. Conf.*, 2, 769 (1998)
- 11) M. Yamaguchi, and M. Takahashi, *Polymer*, 42, 8663 (2001)
- 12) S. Kouda, *Polym. Eng. Sci.*, 48, 1094 (2008)
- 13) N. Satoh, H. Tomiyama, T. Kajiwara, *Polym. Eng. Sci.*, 41, 1564 (2001)
- 14) 佐藤, 成形加工, 12(11), 689 (2000)
- 15) M. Yamaguchi, H. Miyata, *Polym. J.*, 32, 164 (2000)
- 16) M. Yamaguchi, K. Suzuki, S. Maeda, *J. Appl. Polym. Sci.*, 86, 73 (2002)
- 17) 小山, 日本レオロジー学会誌, 34, 267 (2006)
- 18) S. d 'Halewyn, J. F. Agassant, Y. Demay, *Polym. Eng. Sci.*, 30, 335 (1990)

#### 著 者

氏名 幸田 真 吾  
Shingo KOUUDA  
入社 平成2年4月1日  
所属 四日市研究所  
PO分野  
フィルムラミグループ  
主任研究員

氏名 佐藤 直 基  
Naoki SATOH  
入社 昭和62年4月1日  
所属 四日市研究所  
PO分野  
モールドグループ  
主任研究員