





● EVOH 改質用メルセン H の性能と応用

高分子材料研究所 フィルム・ラミG

川戸 大輔 増田 淳 幸田 真吾

1. はじめに

メルセン H は、分子鎖中にエチレン、酢酸ビニル及びビニルアルコール単位を有する三元共重合体であり、エチレン・酢酸ビニル共重合体(EVA)をケン化処理することによって製造される。メルセン H は極性ポリマーとの相溶性や金属等との接着性に優れており、エチレン・ビニルアルコール共重合体(EVOH)やポリアミド等の樹脂改質剤、各種金属材料の接着剤を中心に幅広い用途に使用されている 1-2)。当社では市場動向に対応したメルセン H のグレード開発を進めており、特にフードロス対策として注目されている EVOH の改質等に注力している。

EVOH 改質用途におけるメルセン H の特長として、まず、酢酸ビニル、ビニルアルコール量の調整により EVOH との相互作用を制御できることが挙げられ、EVOH とメルセン H、ポリオレフィンの相構造を改質の目的に応じて変化させることができる。もう一つの特長は、EVOH との相互作用が主に水素結合によるものであるため、EVOH と溶融混合しても反応、ゲル化しないことである。そのため、近年注目されているマテリアルリサイクルに適した材料であると考えられる。

本稿では、当社が新たに開発した3種類のEVOH 改質用メルセンH(EVOHの接着改質剤、易リサイク ル接着剤、押出成形助剤)を紹介する。これらはバリ ア性包装材料の使用を促進させることによるフードロ ス低減、プラスチックごみ低減に貢献することができ ると期待される。

2. EVOH 改質用メルセン H の特長

[1] EVOH 接着改質剤

当社は、エチレン、酢酸ビニルおよびビニルアルコールの共重合組成を制御することにより、ポリオレフィンおよび EVOH 各々と相互作用しやすい性質を有するメルセン H3029A を開発した。メルセン H3029A をEVOH に添加することにより、EVOH とポリオレフィンとの接着性を向上させることができる。EVOH を含

む積層体は、一般に、ポリオレフィン層と EVOH 層の間に接着剤層を設けた 5 層以上で構成されており、高価な多層成形機が必要となるが(図1)、メルセン H3029A を使用することにより接着剤層を不要とすることができ、汎用の 3 層成形機にて EVOH 積層体の製造が可能となる。

表1に、メルセン H3029A の添加量と層間接着強度 及び酸素透過度の関係を示す。メルセン H3029A の増 量にしたがってポリエチレンに対する接着強度は向上 し、メルセン H3029A を 35 ~ 40%添加した系では、 ポリエチレンに対する接着性と低い酸素透過度を両立 させることができる。ただし、接着強度は既存の 5 層 積層体に比べ低く、内容物の重量が小さい軽包装や接 着強度が低くてもよい用途に限定される。



(b) EVOH 接着改質剤を使用した構成

ポリオレフィン層 (EVOH+H3029A) 層 ポリオレフィン層

図1 EVOH を含む積層体の構成例

表1 メルセン H3029A の添加量と層間接着強度及び酸素透過度

項目	EVOH (3	対する。 30%	メルセン: 35%	H3029A 40%	の添加量 50%
層間接着強度 [N/15mm]	< 0.1	0.3	1.3	2.6	4.2
酸素透過度 [cc/(m²·24h·atm)]	0.40	0.48	0.78	32	3000

*構成:LDPE/(EVOH+メルセン H)/LDPE=30/20/30 (μm)

[2] ポリオレフィンと EVOH 用の相溶化剤

ポリオレフィンと EVOH は非相溶であり、ブレンドポリマーの力学物性は著しく劣る ³-4'。非相溶系ブレンドの物性を向上させる方法として、相溶化剤の添加が一般的に知られている 5-6'。メルセン H3029A は、ポリオレフィンと EVOH ブレンドの相溶化剤として

機能し、物性向上に寄与する。

図2に、メルセン H3029A の添加量とパンクチャー 衝撃強度の関係を示す。メルセン H3029A の増量にし たがって、ブレンドポリマーの耐衝撃強度は改良され る。また、ガスバリア性は EVOH 配合比率を 50%以 上とすることにより EVOH 単体レベルを概ね維持す る(図3)。

このように、メルセン H3029A はポリオレフィンと EVOH からなるブレンドポリマーの力学物性とガスバリア性を両立させることができ、射出成形やブロー成形用途などへの新たな用途展開が期待できる。

3. 易リサイクル接着剤用メルセン H の特長

[1] リサイクル性

前述の通り、一般的な EVOH を含む積層体はポリオレフィン層と EVOH 層の間に接着剤層が設けられており、無水マレイン酸やグリシジルメタクリレー

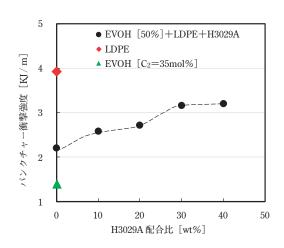


図 2 メルセンH3029Aの配合比とパンクチャー衝撃強度の関係 (射出成形体、厚み=0.7mm)

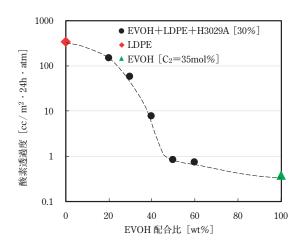


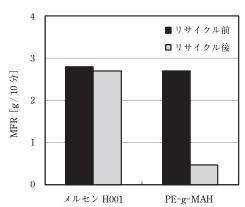
図3 EVOH の配合比と酸素透過度の関係 (射出成形体、厚み=0.7mm)

ト等で変性されたポリオレフィンが用いられる。このような積層体は、マテリアルリサイクルにおいて、EVOHと変性ポリオレフィンが反応し、増粘や黄変等の問題を生じさせる。一方、メルセン H は EVOH と反応しないため、このような問題が生じない。

図4に、EVOHを含む積層体のリサイクル前後における MFR 変化を示す。積層体をリサイクルした後の MFR は、無水マレイン酸変性ポリエチレン(PE-g-MAH)を用いた系では大きく変化するのに対し、メルセン H001 を用いた系はほぼ一定である。また、図5に繰り返しリサイクルした試料の色相(イエローインデックス)変化を示す。メルセン H001 は色相の変化が小さいことを確認している。

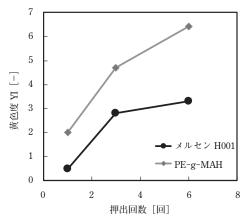
[2] 接着性

リサイクル性に優れるメルセン H001 は、ポリオレフィン層と EVOH 層の接着層として高い接着性を示し、一般的に使用される PE-g-MAH と概ね同等レベルにある (表 $\mathbf{2}$)。



(組成:LDPE67%、EVOH11%、メルセン H001 又は PE-g-MAH22%)

図4 リサイクル前後の MFR



(組成:LDPE67%、EVOH11%、メルセン H001 又は PE-g-MAH22%)

図5 繰り返しリサイクルによる黄色度変化

4. 押出成形助剤用メルセンHの特長

EVOH は、押出成形機内で金属との相互作用が大きいことから金属壁面近傍の流速が低く、ヤケ、フィッシュアイ、ゲル、スジ等の外観不良を生じやすい⁷⁾。そこで当社は、EVOHの流動性を改良させる新たな押出成形助剤(メルセン H6822X)を開発した。

図 6 にその効果を表すモデル実験(着色剤を含む EVOH を押出機に充満させた後、着色剤を含まない EVOH に切り替え)の結果を示す。退色が遅いほど EVOH の金属壁面近傍での流速が低いことを示すが、メルセン H6822X を少量添加した系は退色が早く、EVOH の押出機内での滞留時間が短いことが分かる。

なお、メルセン H6822X を 2~5wt%添加しても多

層フィルムの物性(透明性、酸素バリア性、接着性)は殆ど変化しないことを確認しているが(図7)、積層構成や加工条件、製品の要求性能等を十分確認の上使用することが好ましい。

5. おわりに

本稿では、メルセン H の特長を活かした新たな 3 グレード(EVOH の接着改質剤、易リサイクル接着剤、 押出成形助剤)を紹介した。バリア性に優れる EVOH の使用を容易にすることができ、フードロスやプラスチックごみの低減に貢献できることを期待している。 更に、今後も独自のケン化反応技術やブレンド技術を 駆使し、メルセン H を通して社会に貢献していきたい。

表 2 各接着剤の接着性能比較*1

接着剤層	層間接着強度 [N / 15mm]	ヒートシール強度*2 [N/15mm]
メルセン H001(開発品)	5.1	17
メルセン H6051K(現行品)	0.3	7
PE-g-MAH	6.5	18

*1 構成:LDPE/接着剤/ EVOH/接着剤/ LDPE=20/ 5/ 5/ 5/ 20 (μ m) *2 LDPE 面同士のヒートシール部の強度

6. 引用文献

- 大友寛二、新原英雄、兼重洋右、東ソー研究・技 術報告、29、145(1985)
- 竹本有光、森下 功、大嶽真都、東ソー研究・技 術報告、53、57 (2009)

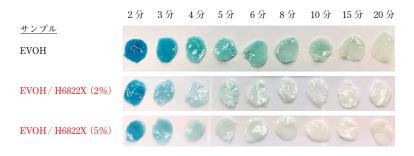
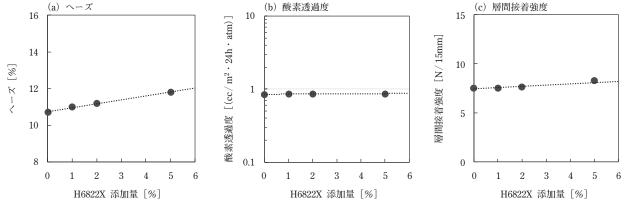


図6 押出成形助剤添加の効果



(構成: PP/接着剤/(EVOH+H6822X)/接着剤/PP=30/10/10/10/30(µm))

図7 押出成形助剤の添加が EVOH のフィルム物性に及ぼす影響

- 3) S. Y. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, 68, 1245 (1998)
- 4) J. Ho
 Yeo, Adv. Polym. Technol., $20\left(3\right)$, 191 $\left(2001\right)$
- 5) S. Wu, Poly. Eng. Sci., 27, 335 (1987)
- 6) B. D. Favis, Polymer, 32, 1474 (1991)
- 7) 特開 2014-98169