

●樹脂改質用メルセンHの開発

四日市研究所 P O分野 メルセングループ

竹本 有光
森下 功
大嶽 真都

1. はじめに

メルセンHとは、エチレン-酢酸ビニル共重合体 (EVA) を苛性ソーダによりケン化した樹脂であり、分子鎖中に水酸基及びアセトキシ基を有し (図1)、金属や布との接着性や耐薬品性に優れることから、流動浸漬や芯地用途を中心に使用されてきた¹⁾。

現在では、新たな用途としてメルセンHの分子構造を生かした他樹脂改質用途への展開、市場開発を進めている。

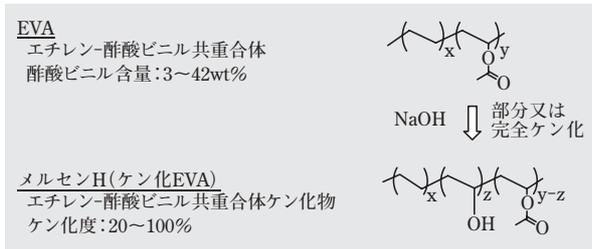


図1 メルセンHの概要

2. 樹脂改質とは

樹脂改質とは異なる特性をもつ種々のポリマーをブレンドし、高機能化・高性能化を図ることであり、幅広い分野で応用されている。異種のポリマーをブレンドする際、その多くは分子レベルでは溶け合わず非相溶系となる。非相溶系において分散相を微分散化することができれば、連続相の性能を保持したまま新たな性能を付与することが可能となる。

しかし、多くの場合では単純な物理的混合では微分散化されず、期待した性能を発揮するどころか著しい性能低下を招く。そのため、非相溶系のポリマーブレンドではいかにポリマー間の界面を安定化し、微分散化を図るかが重要となる^{2) 3)}。

メルセンHは水酸基やアセトキシ基を有することから、極性ポリマー中の官能基と相互作用し界面張力を下げることができる。これにより、特異な混練方法や

相溶化剤を用いることなく、分散相の微分散化が可能となる。本報では、メルセンHのブレンドによって性能改善が見られた事例について紹介する。

3. EVOHの改質

エチレン-ビニルアルコール共重合体 (EVOH) は、ガスバリア性に優れることから食品包装材や自動車用燃料タンクのガスバリア層として使用されている。一般に、これらの加工製品はPEやPPなどのポリオレフィン系樹脂と共押し出し加工された積層体として用いられる。しかし、EVOHはこれらの樹脂との接着性が乏しいため、層間に無水マレイン酸変性ポリオレフィンなどの接着層を設ける必要がある。また、EVOHは水酸基を有し極性が高く、分子間で水素結合を形成するため、硬くて脆い。

EVOHとメルセンHは互いにエチレン鎖と水酸基を有し構造が類似しており、比較的相溶しやすいと考えられる (図2)。このため、メルセンHを配合することにより、EVOHの欠点である接着性や脆性の改良が期待される。

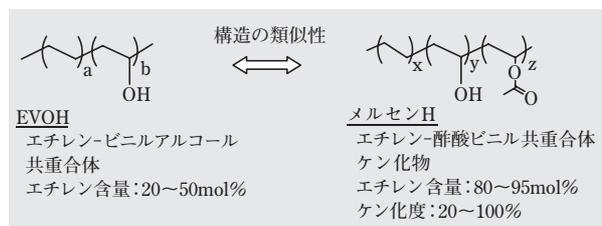


図2 EVOHとメルセンHの比較

[1] EVOHとメルセンHの相溶性

EVOHにケン化度の異なるメルセンHを10%配合したときの分散形態を示す (図3)。分散相の粒子径はメルセンHのケン化度が高くなるに従い小さくなり、高ケン化のメルセンHほど相溶性に優れる。

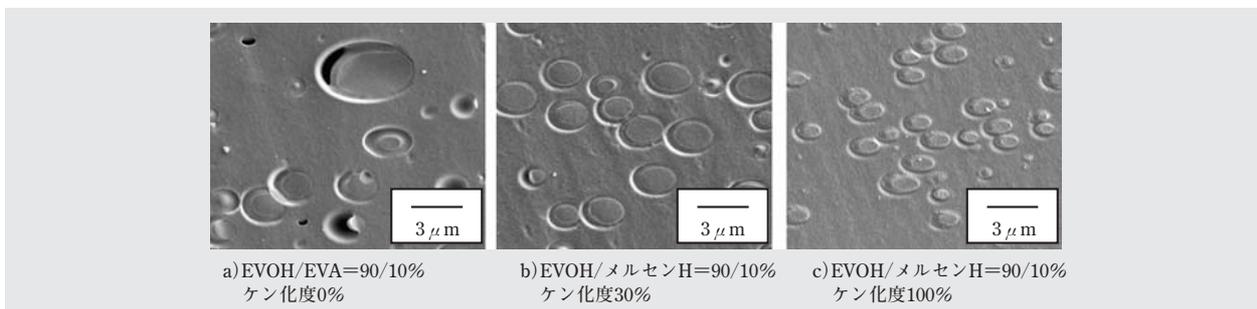


図3 EVOH/メルセンH=90/10%配合物のSEM画像 [倍率3000倍]

[2] 接着性

EVOHに低ケン化のメルセンHを配合することにより、LDPEとの接着性を著しく向上することができる(図4)。これにより、LDPEとEVOHからなる積層体において、EVOH層にメルセンHを配合することによりLDPE層との層間接着性が改善し、従来必要であった接着層が不要となり3層化が可能となる(図5)。

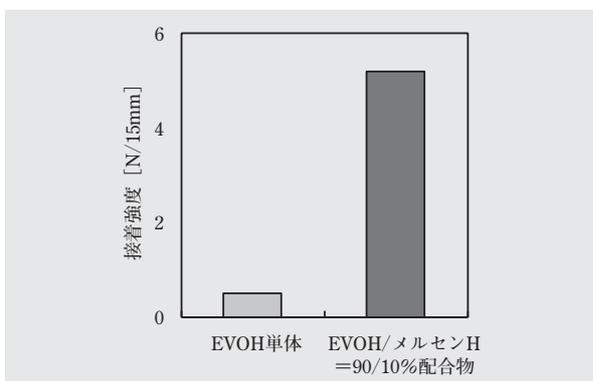


図4 LDPEに対する接着強度

シール温度：160℃ シール時間：1s
シール圧力：0.2MPa
フィルム厚み：60μm

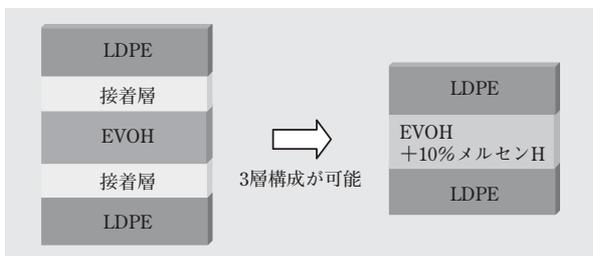


図5 バリアーフィルムの層構成

[3] 柔軟性

EVOHにメルセンHを配合することにより、EVOHの弾性率を下げる事が可能であり、特に低ケン化のメルセンHほど改善効果が大い(図6)。

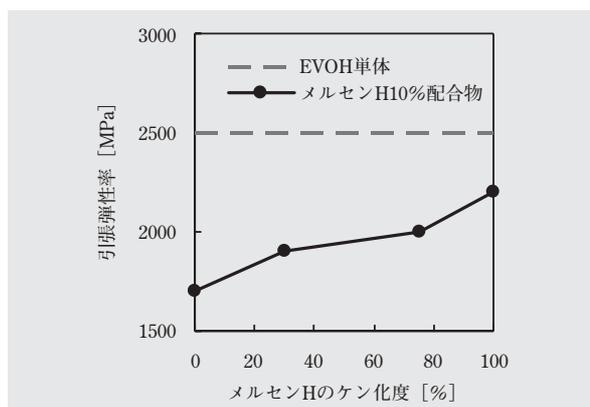


図6 引張弾性率とケン化度の関係
JIS K6924-2準拠

[4] 光学特性

EVOHにメルセンHを配合したフィルムの透明性(ヘーズ値)は、EVOH単体より悪化するものの、メルセンHのケン化度が高くなるに伴いヘーズ値は小さくなる(図7)。従ってEVOHの透明性を維持するには高ケン化のメルセンHが有効である。

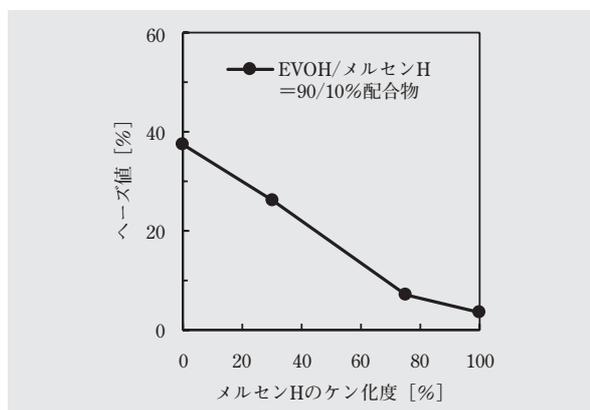


図7 ヘーズ値とケン化度の関係
フィルム厚み：60μm

4. PAの改質

ポリアミド (PA) は、ガスバリアー性や透明性に優れる特長を生かし、食品包装材として使用されている。しかし、PAはガラス転移温度 (T_g) が約60℃と高く、低温環境下で脆性破壊しやすい⁴⁾。そのため、低温輸送時に加わる屈曲疲労によってピンホールが生じガスバリアー性の低下を招くため、低温環境下での使用が制限されてきた。

低温脆性の改善には、 T_g が低く脆化温度の低いポリオレフィン系の配合が考えられる。しかし、PAは極性が高く、極性の低いポリオレフィンとは相溶性が乏しい。そのため、PAの低温脆性改良には無水酸基を有する無水マレイン酸変性ポリオレフィンなどを配合し、PAの末端アミノ基と無水酸基との反応によりグラフトコポリマーを生成させ、ポリオレフィンの微分散化を図る手法が用いられている⁵⁾。しかし、同手法では架橋反応によるゲル化や透明性の低下が問題となっている。

メルセンHは水酸基を有するため、PA中のアミド基と水素結合⁶⁾を形成することで界面張力が低下し微分散化が可能となるため、メルセンHによるPAの性能改善が期待される (図8)。

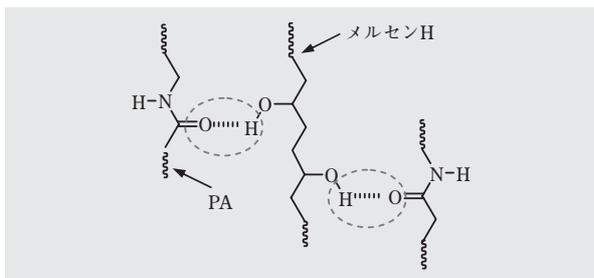


図8 PAとメルセンHの相互作用

[1] PAとメルセンHの相溶性

PAにメルセンH (H-6051) を配合したフィルムの分散形態 (SEM) を示す (図9)。メルセンHの分散径は1μm以下に微分散しており、相溶性に優れることが判る。

[2] 引張特性

PAにメルセンHを配合したフィルムの引張特性を示す (図10)。メルセンHの配合により低温での引張伸び率が向上し、弾性率が低下していることから、低温域での物性が大きく改善している。

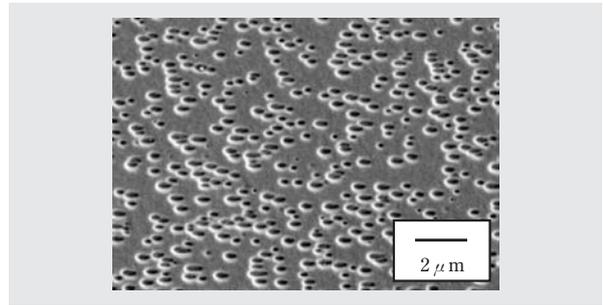


図9 PA配合物のSEM画像 [倍率5000倍]
PA/メルセンH=90/10%配合物

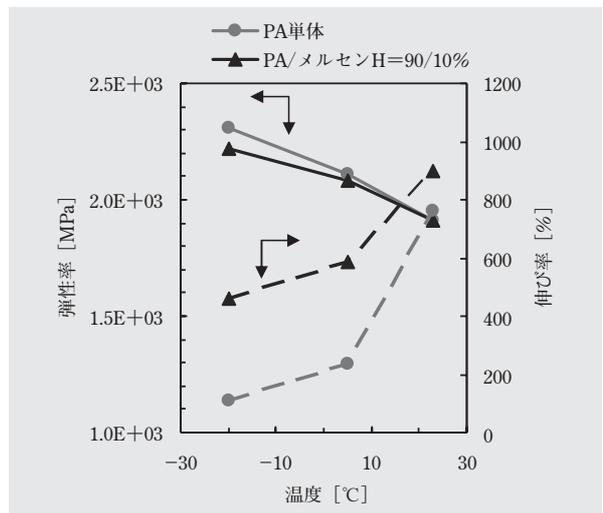


図10 弾性率及び伸び率の温度依存性
JIS K6924-2準拠

[3] 耐ピンホール性

ゲルボフレックス試験機を用いてフィルムに連続的に屈曲疲労を加えた際に、発生したピンホール数を示す (表1)。メルセンHを配合することにより、低温 (-20℃) でのピンホール数が大幅に低減しており、耐ピンホール性の向上が認められる。

表1 PA配合物の耐ピンホール性

サンプル	ピンホール [個/150cm ²]
PA単体	20
PA/メルセンH=90/10%配合物	0
PA/EVA=90/10%配合物	2
PA/酸変性樹脂=90/10%配合物	1

MIL B-131C準拠、測定温度-20℃、屈曲2000回
フィルム厚み：30μm

[4] 光学特性

PAフィルムの透明性 (ヘーズ値) と屈折率の関係を示す (図11)。メルセンHを配合したフィルムのヘ

ーズ値は約2.5%であり、無水マレイン酸変性樹脂を配合した場合（ヘーズ値：15.6%）よりも大幅に優れる。これは、メルセンHとPAの屈折率差（ Δ 屈折率）が小さいことに起因している。

メルセンHを配合したPAフィルムは、既存技術では困難であった透明性と低温脆性の改良の両立が可能であり、食品包装材、特に冷凍食品包材として好適である。

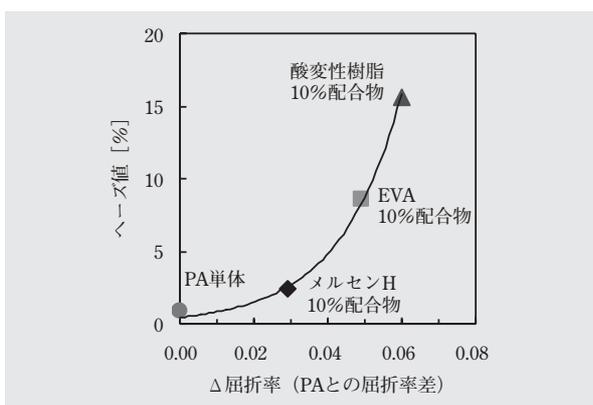


図11 ヘーズ値と Δ 屈折率の関係
フィルム厚み：30 μ m

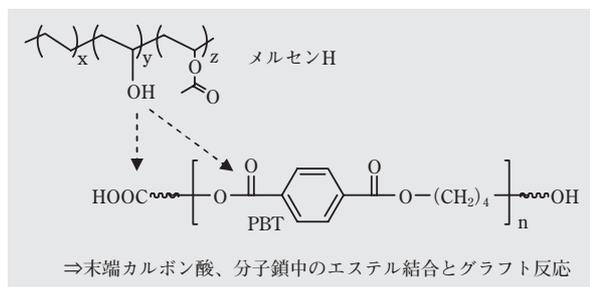


図12 メルセンHとPBTのグラフト反応

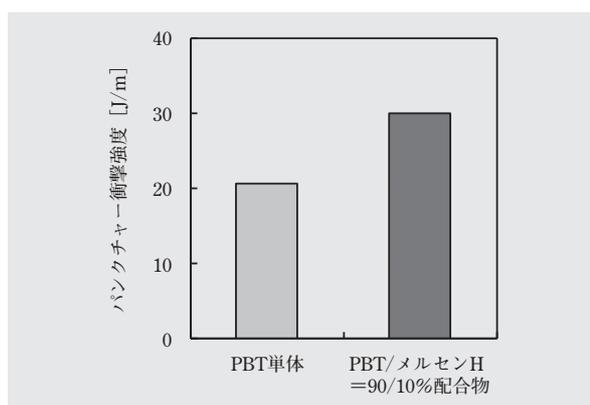


図13 PBT配合物の衝撃強度
JIS P8134準拠 測定温度：23°C
フィルム厚み：30 μ m

5. PBTの改質

ポリブチレンテレフタレート（PBT）は、結晶化速度が速く成形性に優れ、耐熱性、耐薬品性や絶縁性に優れることから、主に電子材料や自動車用部品に使用されている。近年PBTは保香性やガスバリア性に優れる特長を生かし、フィルム用途への使用が進んでいる⁷⁾。しかし、PBTは剛性が高く軟包装に不向きであり、種々の材料（紙、金属、プラスチック）との接着性が乏しい欠点がある。

PBTは分子鎖中にエステル結合と末端カルボキシル基を有するため、メルセンHの水酸基とのエステル交換反応が可能である⁸⁾（図12）。この反応により界面にグラフトコポリマーを生成し界面張力を低下させることが可能となれば、メルセンHの微分散化および新たな特性の発現が期待される。

[1] 耐衝撃性

PBTにメルセンHを配合したフィルムのパンクチャー衝撃強度を示す（図13）。PBTにメルセンH（H-6410）を配合することにより、衝撃強度が向上しており、耐衝撃性の改善が認められる。

[2] 耐ピンホール性

ゲルボフレックス試験機を用いてフィルムに連続的に屈曲疲労を加えた時に発生したピンホール数と屈曲回数との関係を示した（図14）。PBTにメルセンH（H-6410）を配合することにより、ピンホール数が大幅に減少しており、耐ピンホール性の向上が認められる。

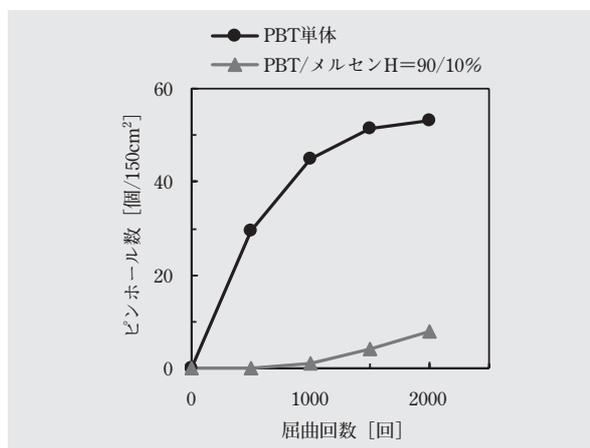


図14 ピンホール数と屈曲回数の関係
MIL B-131C準拠 測定温度：23°C
フィルム厚み：30 μ m

表2 PBT配合物の接着強度および熱収縮率

サンプル	グレード	接着強度 [N/15mm]				熱収縮率 [%]
		紙	アルミ	スチール	A-PET	
PBT単体	—	0.1	1.5	3.0	0.1	0.5
PBT/メルセンH	H-6960	0.6	7.1	6.0	2.0	0.5
=90/10%配合物	H-6410	0.9	3.6	6.2	3.0	0.5

シール温度：250℃、シール圧力：0.2MPa
 シール時間：1s（紙、A-PET）、30s（アルミ）、45s（スチール）
 熱収縮率：200℃*20min熱処理前後の寸法変化率

表3 樹脂改質用メルセンの主要グレード

用途			EVOH改質 PA改質	PBT改質 電線改質	PBT改質 流動浸漬用	芯地用
項目	試験法	単位	H-6051	H-6410	H-6960	H-6820
メルトマスフローレイト	JIS K 6924-1	g/10min	5.5	16	40	115
密度	ASTM D 1505	kg/m ³	970	950	990	960
引張破壊応力	JIS K 6924-2	MPa	20	>14	21	13
引張破壊ひずみ	JIS K 6924-2	%	470	>600	520	540
引張弾性率	JIS K 6924-2	MPa	660	40	360	230
溶融温度 (DSC)	JIS K 6924-2	℃	110	100	113	104
ピカット軟化温度	JIS K 7206	℃	99	51	87	70
特長			押出加工用	押出加工用	金属接着性	耐溶剤性
			金属接着性	低温接着性	耐薬品性	高流動性
			高硬度	柔軟性	高硬度	
					バリエーション	
食品衛生法	厚生省告示第20号適合		○	○	○	○

厚生労働省告示第20号 食品、添加物等の規格基準 (昭和34年厚生省告示第370号)

[3] 接着性

PBTフィルムと種々の材料との接着性を評価した結果を示す(表2)。PBTにメルセンH(H-6410、H-6960)を配合することにより、種々の材料(紙、アルミ、スチール、A-PET)との接着性が著しく向上する。

[4] 耐熱性

PBTにメルセンHを配合したフィルムの熱収縮率を示す(表2)。メルセンHを配合したフィルムはPBT単体と同等であり、メルセンHを配合しても耐熱性を保持している。

また、PBTにメルセンHを配合したフィルムとアルミ板とを熱圧着した構成物は、耐熱水性試験(120℃×30min)においても剥離しないことから、高温下での使用にも十分耐えうる。

PBTにメルセンHを配合することにより、PBTの耐熱性を保持したまま、耐衝撃性、耐ピンホール性、接着性の改善が可能であり、新たな用途への使用が期待される。

6. おわりに

本報で紹介した樹脂改質用メルセンHは、極性ポリマー(EVOH、PA、PBT)に対する微分散化が容易であり、極性ポリマーの特性を保持したまま新たな性能(耐ピンホール性、接着性等)を付与することが可能である(表3)。今後、これらの改質効果を活かした用途展開を図るとともに、様々な樹脂への適用拡大に向け更なるグレード開発を進める。

引用文献

- 1) 大友、東ソー研究・技術報告、29、145 (1985)
- 2) S. Wu, *Poly. Eng. Sci.*, 27, 335 (1987)
- 3) B. D. Favis, *Polymer*, 32, 1474 (1991)
- 4) 日刊工業新聞社、ポリアミド樹脂ハンドブック (1986)
- 5) S. Hobbs, *Poly. Eng. Sci.*, 23, 380 (1983)
- 6) R. J. Puffer, *J. Polym. Sci.*, C16, 79 (1967)
- 7) 富士経済、エンブラ市場の展望とグローバル戦略 (2008)
- 8) M. Fiorini, *Macromol. Symp.*, 176, 199 (2001)