<総説>

(受理: 平成 20 年 2 月 7 日)

高分子材料の熱溶着メカニズム ～ホットタック強度の発現と分子構造形成～ The Heat Sealing Mechanism for Polymer Films: A Relationship between Generating Hot Tack Strength and Molecular Structure Development

宮田 剣*
Ken MIYATA

1. はじめに

一般に私たちの身の回りにあふれている様々なものは包装技術・梱包技術により成立しているともいえる。古くは、その構成材料として金属、紙、ガラスが多く使われていたが、現在ではその多くが高分子材料によって代替えされている。特に食品関連分野においてはその傾向が著しい。飲料用のボトル、生鮮食品用トレイ、菓子用途等の製袋フィルムなど多岐にわたる。これら容器、包装材料はブロー成形、真空圧空成形、押出成形、インフレーション吹上成形などの多様な方法で成形されている。しかしそれだけで食品等の包装が完了するわけではなく、内容物の充填後の封止等の2次加工プロセスが重要となっている。製袋プロセスでのフィルムどうしの接合において、かつては接着剤等の副材料を用いた接合が行われていたわけであるが、内容物への混入や悪影響を避けるため、現在ではあまり用いられない。現実には、フィルム等の高分子材料について接着剤を用いず接合する技術が広範に実用化されている。接合する界面に与える外場は熱であり超音波であり、最近ではレーザー光なども用いられる。その中で圧倒的に数多く、広範に使われているのは熱を印可する熱溶着技術である。しかし、熱印可のプロセスは実用的には簡易なものであるが、学術的にそのメカニズムを追求するとなるとかなり難解である。

本稿では熱溶着の技術及びその要因等についてまとめ、特にホットタックプロセスにおける強度の発現と分子構造形成について紹介する。

2. 高分子の熱による溶着技術

熱による高分子の溶着技術は最も基本的で、フィルム等の接合に広範に用いられている方法である。以下に代表的な方法の特徴等を紹介していく。

2.1 熱板溶着

包装用途のフィルム等に広く用いられている方法である。2枚のフィルムを適当な温度に加熱した熱板で挟み、適当な圧力で一定時間処理する方法である。また、複数回処理される場合もある。実用的には単純で使いやすい系ではあ

宮田 剣

略歴: 1994.3 東京工業大学工学部
有機材料工学科卒業
1997.4-1998.4 マンチェスター工科大学 研究員
1999.9 東京工業大学大学院
理工学研究科博士後期課程修了
1999.10 山形大学ベンチャー・
ビジネス・ラボラトリー 博士研究員
2002.4-2004.3 山形県庁
主任研究員
2004.4 山形大学ベンチャー・
ビジネス・ラボラトリー 助手、現在は助教
専門: 高分子成形加工と高次構造
趣味: 旅行、乗物、ものづくり

* 山形大学大学院ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー
山形県米沢市城南4丁目3-16 ☎ 992-8510
Yamagata University Venture Business Laboratory
4-3-16, Jonan, Yonezawa, YAMAGATA 992-8510, Japan

図1 熱板溶着プロセスの概念図

るが、学術的な側面から捉えると複雑なプロセスである。

図1にそのプロセスの概念図を示す。そのプロセスを簡単に説明すると次のようになる。2枚のフィルムが外側からある温度の熱板に挟まれ、ある圧力が加わりフィルム界面が相互に圧せられる。同時に熱板からフィルムの片面から熱が伝達し、圧せられている2枚のフィルムの界面にまで達する。固化状態で束縛されていたフィルムの界面に存在する非晶部の高分子鎖の運動性が増すとともに、微結晶の融解も起こる。フィルム界面における高分子鎖の運動性が増し、マクロ的にはぬれた状態となる。その際、溶着界面において高分子鎖の相互拡散、絡み合いなどが起こることが推測できる。ある経過時間後、熱板が取り除かれると溶着界面も冷却され固化する。その際、高分子材料の種類によっては結晶化が起こる。溶着温度が高くと、溶着時間が長すぎてもフィルムの形状を保てない。それら各条件の適切さが求められる。食品包装等では厚さ $50\mu\text{m}$ 程度のフィルムを片側から加熱し、その形状を保ちつつ、もう一方の界面で接合させているのである。単純なプロセスではない。対象とされる高分子フィルムの厚さは高々 $100\mu\text{m}$ である。これに対し、溶着界面の厚さは数 μm 程度あるいはそれよりも微少な厚さ領域であると考えられ、その直接観察や分子構造評価は容易ではない。

図2に P. Meka らにより示された熱溶着プロセスにおける分子鎖の挙動、またその構造形成に関する概念図を示す¹⁾。熱溶着により接合が完成されるにあたってはマクロな、またミクロな構造がそれぞれ深く関係する。溶着され

るフィルム表面形状にかかるアンカー効果などマクロな構造はここでは考慮していない。ミクロな分子レベルの構造形成の可能性が示されている。特に結晶性高分子においては、フィルムが加熱され、適当な圧力で圧せられると微結晶は溶融し、表面がぬれてくる。次に分子鎖の相互の拡散、絡み合いが起こる。そして圧着終了後の冷却過程で再結晶化する。その双方の構造形成がフィルムの接合に影響していると考えられる。この過程が多くの場合1秒以内で終了する。非晶性高分子においてはこの微結晶の融解、再結晶化の影響が除かれるため、分子鎖の絡み合いがフィルムの接合の主たる要因と考えられる。

2.2 インパルス溶着

熱板溶着はその装置構成の単純さが大きな利点ではあるが、熱板への樹脂の付着、樹脂の糸引きなどの溶着不良が起こる可能性も高い。インパルス溶着は、ライン状のヒーターを利用し、通電時のみ瞬間的に発熱させ、接合を行う方法である。簡易的なものはインパルスシーラーとして市販され、一般家庭や小売店舗で広く使用されている。工業用には電子制御させるものもあり、接合外観の良さ、安定性からより高い精度が求められる部材で使用される。高分子材料の立場からは熱板溶着と基本的な接合原理は同じである。

2.3 ホットタック

通常の製袋においては熱板溶着法あるいはインパルス溶

図2 熱溶着プロセスにおける分子構造形成の概念図 (参考文献1より引用)

図3 液体自動充填システム

図4 Theller Engineering 社ホットタックテスター
(Theller Engineering 社のホームページ
<http://www.theller.com/>より引用)

図5 ホットタック特性測定概念図

着法などが用いられる。しかし、食品包装プロセスにおいては衛生管理上、またコスト面から製袋直後に液体等の内容物を充填するプロセスもある。液体自動充填システムなどと呼ばれるものであり、図3にその具体例を示した。実際、醤油、ソース等の小袋個包装などが該当する。用いられるのは、たて型ピローの自動包装プロセスである。溶着方法は通常の熱板溶着であることが多い。たて型ピローの底部が溶着されるとほぼ同時に内容物が充填されるプロセスである。実際の液体充填とヒートシールの関係や課題、適切なヒートシール温度の設定などについての解説がある²⁾。溶着された高分子が熔融状態でも溶着強度があり、内容物充填時の圧力衝撃にもシール部が剥離しない性質をホットタック特性という。このホットタック特性についての研究は古くから行われてきている。ホットタック特性に優れた材料の検討^{3,4)}やその評価方法などについては数多くの報告がある^{5,6)}。

ホットタックプロセスを評価する手法については、従来から熱溶着する2枚のフィルムにあらかじめ等質量の分銅をつないでおき、熱溶着後直ちにその分銅の荷重によりはく離試験を行い、はく離距離で評価する方法が用いられてきた³⁾。フィルムメーカーのカタログなどにも用いられている評価方法であり、実用的には有効である。しかし、そのはく離距離は、物理量として評価し難い。

一定速度ではく離させた時の荷重を評価する手法がASTMに定められ標準的な手法になってきている⁷⁾。本手法は図4に示す装置によりその測定が実現されるものであ

る。さらに測定の原理を概念的に図5に示す。過程1において熱溶着する位置にフィルムがセットされる。次に過程2においてフィルムが適当な条件で熱溶着される。熱溶着が終了し、熱板が離れると同時に、過程3において一定速度でT型はく離試験が行われ、はく離完了まで（過程4）その荷重を測定するものである。このプロセスでおこる分子レベルでの構造形成は熱板溶着の場合と比較するとやや複雑となる。熱板による圧着終了までは同様のプロセスである。結晶性高分子の場合は微結晶の融解、フィルム相互界面のぬれ、分子鎖の拡散、分子鎖の相互の絡み合いは同様に起こると考えられる。フィルムが固化、再結晶化していくと同時に形成された分子構造の破壊も起こることとなる。非晶性高分子の場合は結晶化の影響を除くことができるものの、本プロセスにおける分子構造形成について考察を進めるのは容易ではない。

3. ホットタック強度の発現と界面での高分子鎖の挙動

ホットタックプロセスにおける溶着界面での高分子鎖の挙動について中心に議論を進める。まず初めに溶着界面での分子レベルの構造形成について整理する。熱板によりフィルムが圧せられ、加熱される際は分子鎖の相互拡散、それに伴う絡み合い構造の形成が想定される。その後熱板が離れ冷却過程では熔融状態から固化、また結晶性高分子では結晶化が起こることが考えられる。高分子は結晶化する際、発熱を伴うためさらに複雑となる。ここでは非晶性高分子

図6 谷本によるホットタック特性曲線
(参考文献11より引用)

図7 角田らによるホットタック特性曲線
(参考文献9より引用)

を用い、結晶化の影響を除き、高分子鎖の拡散、絡み合い構造の形成による効果について我々のグループで検討してきた結果を中心に紹介していく^{8~10)}。

図6に谷本により報告された典型的な特性曲線を示した¹¹⁾。本データは熱板がフィルムから離れ、T型はく離試験を行ったときの結果である。これは特性曲線の一例である。実際我々もいくつかの試料で測定を行ってみたいはいるが、その特性曲線は試料の種類と実験条件で異なってくる。実際には特性曲線からさらに多くの情報が得られ、様々な解析に役立てられると思われる。今後の課題でもある。さて、図7に角田らが報告している特性曲線を示す⁸⁾。横軸ははく離距離に換算してある。今回は非晶性高分子としてポリスチレンを用いた。図6と異なる特性曲線であることがわかる。強度が一定になるところをホットタック強度とした。

このようなマクロなホットタック強度に対し、ミクロな分子構造の形成がどのように関連してくるのか考察を進めるため、レプテーション理論を用いた界面での絡み合い個数の評価を試みた。図8にその考え方を示す。ここではNを高分子鎖1本あたりで新しく絡み合う個数とする。(a)を初期状態とし、N=1で新たな組み替えが1個起こった場合を(b)とし、この高分子の最長緩和時間 τ_d での絡み合い個数 $N=Z$ とする。ここで分子鎖の重心の拡散係数を D_G とすると

図8 レプテーション理論を用いた界面での絡み合い個数
(参考文献9より引用)

$$\tau_d \propto Z^3, D_G \propto Z^{-2} \quad (1)$$

と表される。1本の高分子鎖が τ_d 後までに新しく絡み合う個数 $N\tau_d$ は

$$N\tau_d \propto \tau_d \times D_G = Z \quad (2)$$

となる。1本の高分子鎖が t_{HS} (ヒートシール時間)後までに新しく絡み合う個数Nは

$$\begin{aligned} \tau_d : Z &= t_{HS} : N \\ N &= (t_{HS}/\tau_d)Z \end{aligned} \quad (3)$$

となる。ここで最長緩和時間 τ_d における絡み合い個数Zは

$$Z = M_w/M_e \quad (4)$$

で表される。 M_w はGPCの測定結果、 M_e は文献値を用いた^{12,13)}。

図9に特性曲線から求めたホットタック強度をヒートシール時間(t_{HS})に対して表した図を示した。 t_{HS} が増加するに伴いホットタック強度も増加する。この t_{HS} 間に新しく絡み合う個数Nは式(3)を用いると換算できる。図10にその結果を表した。ここからホットタック強度を発現するため必要な臨界絡み合い個数はおおよそ0.02個であることを明らかにした。つまり平均1本の高分子鎖あたり0.02個、言い換えると50本の高分子鎖あたり1個の絡み合いが生じるとホットタック強度が発生することとなる。

また、図11に試料のヒートシール時間1.0, 5.6, 10, 100秒における測定後のサンプル表面の光学顕微鏡写真を示す。1.0及び5.6秒においては界面での破壊(はく離)が観察される。10秒を過ぎるとポリスチレン自体の破壊(破断)に変化し、十分な溶着がなされていることがわかる。こ

から破壊形式に変化が現れる。横軸を t_{HS} から N に変換した図 10 に対応してみると、 $N=0.5$ 程度にて破壊形式の

変化が起こるといえる。これは平均 2 本の高分子鎖に 1 個の絡み合いが生じると十分な溶着がなされ、はく離形式に変化が起きることを意味する。

このように我々のグループではホットタック等の熱溶着における溶着強度の発現と様々な分子構造形成との関連について研究を展開しているところである。

4. おわりに

高分子フィルムの接合技術のなかでは最も古くから広範に実用的に使われている熱による接合技術について概観してきた。特にホットタックプロセスにおける分子構造形成について高分子鎖の絡み合いと強度の発現について紹介した。しかし、実用的にはポリエチレンやポリプロピレンなどの結晶性の高分子材料がシーラントとして用いられており、結晶性高分子への適用も今後の課題である。この分野は実用的な面では材料の改質、評価方法など様々な検討がなされ、ノウハウとしての蓄積も多いと思われる。しかし、そのごく微少な溶着界面でおこっている分子構造形成などの検討は十分には行われていない。その測定手法などには様々な工夫は必要である。しかし、包装技術を支える基本的な技術であり、かつ将来にわたり使われていく技術であり重要であるため学術的に検討を進めていくことも重要である。

参 考 文 献

- 1) F. C. Stehling and P. Meka, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 105 (1994)
- 2) 二瀬克規, 成形加工, **13**(10), 660 (2001)
- 3) H. H. Shih, C. M. Wong, Y. C. Wang, C. J. Huang, C. C. Wu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 1769 (1999)
- 4) V. Brodie, *Tappi J.*, **70**(3), 151 (1987)
- 5) 末永修也, 平沢栄作, 成形加工, **16**, 450 (2004)
- 6) A. M. Soutar, *J. Plastic Film & Sheeting*, **12**, 304 (1996)
- 7) ASTM F1921-98 (2004), Standard Test Method for Hot Seal Strength (Hot Tack) of Thermoplastic Polymers and Blends Comprising the Sealing Surfaces of Flexible Webs
- 8) 角田正樹, 高橋辰宏, 宮田剣, 杉本昌隆, 谷口貴志, 小山清人, 日本接着学会誌, **42**, 506 (2006)
- 9) 角田正樹, 山形大学学位論文 (2007)
- 10) K. Miyata, M. Kakuda, T. Takahashi, M. Sugimoto, T. Taniguchi, K. Koyama, Proceeding for 23rd Annual Meeting of Polymer Processing Society, Salvador, Brazil, P 19-028 (2007)
- 11) 谷本正継, コンバーテック, **26**(12), 53 (1998)
- 12) J.D.Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers, 3rd Ed." John Wiley & Sons, New York, 374 (1980)
- 13) G. C. Berry, T. G. Fox, *Adv. Polym. Sci.*, **5**, 261 (1968)

図 9 ヒートシール時間に対するポリスチレンのホットタック強度 (参考文献 8 より引用)

図 10 界面での絡み合い個数に対するポリスチレンのホットタック強度 (参考文献 8 より引用)

図 11 ホットタック強度測定後のフィルム表面の光学顕微鏡写真 (参考文献 8 より引用)