講座「成形材料」(21)

— 接着性ポリオレフィン —

山口 辰夫^{*1}・青 木 昭 二^{*2}

1. はじめに

ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィンは各種プラスチックの中でもインフレーション成形、押出成形、ブロー成形、および射出成形など各種成形が可能で、かつ機械物性、耐熱性、耐薬品性、食品衛生性、易焼却性および価格のバランスに優れていることから、フィルム、シート、およびボトルなどの食品包装材や工業部品等の広範囲な用途に使用されている。しかし、単体では性能面で限定があるため、ポリオレフィンと異種の樹脂、金属あるいは無機物と組み合わせることによる高機能化、高性能化製品の需要が増加している。

例えば、水蒸気バリア性の高いポリオレフィンと他のガスバリア性の高いエチレン-ビニルアルコール共重合樹脂（以下、EVOHと略す）やポリアミド樹脂（以下、PAと略す）との積層体は、食品用各種包装材/容器や自動車用ガソリントankなど従来ガラス瓶や金属罐が用いられてきた用途に使用されてきている。

また、耐食性や装飾性付与のために金属/ポリオレフィン積層材やポリオレフィンと異種材料をブレンドした複合材料も増えてきている。これらの高性能な複合材料には、接着性ポリオレフィンが層間接着材や相容化材などの幅広い用途に使用され、重要な役割を果たしている。

なお、接着性ポリオレフィンの定義は接着に寄与する極

性基をもつポリオレフィンである。極性基としては酸（カルボン酸、カルボン酸無水物）が最も一般的であるが、エポキシ基や水酸基等が用いられる場合もある。また、極性基の導入方法としては、主鎖に共重合で導入する方法と、グラフト（重合）反応によって導入する方法がある。一般に共重合で導入するほうが、多くの極性基を導入できる。一方、グラフト反応による方法は、極性基の導入量は比較的少ないが、種々なポリオレフィンに比較的簡便に導入することができ、少量の極性基でも優れた接着性能を発揮しやすい等の利点がある。共重合型とグラフト型は、同じように用いられたり、用途によって使い分けたりする場合がある（表1）が、本稿では特に製法面のバリエーションが多い、グラフト型で接着性ポリオレフィンの中で最も一般的な酸を持つタイプに焦点を当てて解説する。

2. 化学構造と接着機構

一般にポリオレフィンは化学的に安定した無極性構造を有しており他の素材とまったく接着しない。そこで、ポリオレフィン主鎖に極性基を持つビニルモノマーをグラフト付加させ、ごく少量の極性基を導入することで接着性を付与することができる。極性基を持つビニルモノマーとしては扱いやすく比較的グラフトしやすく、接着性も優れることから、無水マレイン酸（以下 MAH と略す）が一般的に使用される。無水マレイン酸グラフトポリオレフィンの化

表1 代表的な極性基と特徴および用途

代表的な極性基	特 徴	主な用途
酸無水基	アミノ基や水酸基への高い反応性 金属への高い接着性	グラフト型と共重合型 EVOH, PA への共押出接着樹脂 金属および極性基材へのラミネート樹脂
カルボン酸基	金属への高い接着性 アミノ基や水酸基への反応性 特定金属イオンとのイオン結合の形成	共重合型 金属および極性基材へのラミネート樹脂 アイオノマー
エポキシ基	カルボキシル基への高い反応性 金属への高い接着性	共重合型 熱可塑性エンジニアリングプラスチック改質樹脂 金属への接着樹脂

^{*1} Yamaguchi, Tatsuo
日本ポリオレフィン(株) 研究開発センター開発Ⅲグループ
川崎市川崎区夜光 2-3-2 (〒210-0863)

^{*2} Aoki, Shoji
日本ポリオレフィン(株) 営業本部 営業三部
港区虎ノ門 1-26-5, 虎ノ門 17 森ビル 3F (〒105-0001)
2002. 10. 23 受理

図1 化学構造と各基材との接着機構

学構造と代表的な被着体である EVOH, PA および金属への接着機構を図1に示す。ポリオレフィンに導入された酸無水物基が EVOH の水酸基, PA のアミノ基, 金属の表面水酸基と水素結合や化学反応して共有結合を形成することで接着力が出現する。特に PA とは一部がイミド結合の形成まで進むと言われている。

また, 接着性ポリオレフィンとポリオレフィンとは溶融時の分子絡み合いによって接着する。この極性基グラフトポリオレフィンを主成分として添加剤などを配合したものが接着性ポリオレフィンである。

3. 特徴

接着性ポリオレフィンは EVA, LDPE, LLDPE, HDPE および PP を骨格としており, 次の特徴を有している。

- ①PA や EVOH などのガスバリア樹脂と溶融状態で積層することで極めて強い接着強度が得られ, エージング, 温水処理およびレトルト処理に対して優れた耐久接着性を示す。
- ②鉄, アルミおよび銅などの各種金属, およびガラスなどの固体に対しても接着性ポリオレフィンを溶融状態で積層し十分な熱量と時間を与えることで強い接着強度が得られる。
- ③極性基を持つビニルモノマーはポリオレフィン主鎖骨格を変えず, かつごく少量導入されているため, ポリオレフィン本来の優れた物理特性および化学特性はそのまま保持される。
- ④同じ理由でポリオレフィン本来の成形加工性が保持されており, 共押出成形, 押出コーティング成形, および粉末コーティング法などで成形でき, ユーザーニーズに合わせて幅広く適用できる。
- ⑤食品衛生法に適合しており, 各種食品包材に使用できる。

4. グラフト変性

接着性ポリオレフィン製造に用いられるグラフト変性は

I 有機過酸化物
M ビニルモノマー
R ポリオレフィン

図2 グラフト変性の反応機構

ポリオレフィンに極性基を持つビニルモノマーと反応開始剤である有機過酸化物を加えて加熱することで行う。

図2に簡素化した反応機構を示すが, まず, 有機過酸化物の分解により一次ラジカルが生成し, これがポリオレフィンから水素を引き抜きポリマーラジカルを生成する。このポリマーラジカルとビニルモノマーが反応してグラフト生成物を得る主反応と, ビニルモノマーのホモ重合やポリオレフィン同士の架橋などの副反応が平行して起こっていると考えられている。

これらの副反応は接着性ポリオレフィンの性能を低下させるが, ホモ重合性の低いモノマーの選択, 適切な有機過酸化物および最適な反応条件を選ぶことで抑制することができる。

代表的な製造方法として, 原料ポリオレフィンを有機溶剤に溶解した溶液にビニルモノマーと有機過酸化物を加え, 80~180℃ の温度で 1~10 時間反応させる溶液グラフト法, 押出機を用いて, 無溶剤で原料ポリオレフィン, ビニルモノマーおよび有機過酸化物を 180~350℃, 滞留時

間 0.5~10 分で混練反応させる溶融グラフト法があげられる。前者は、有機溶剤への溶解/グラフト反応/有機溶剤からの析出/濾過などによる分別と製造プロセスが多く生産性も低いため製造コストが高くなるが、高いグラフト量が得られ、後者はグラフト量こそ及ばないが、押出機のみで短時間で生産できるため製造コストは低くなる。

これらの反応で生じる残存未反応モノマーの除去方法として、モノマーへの溶解性の高い有機溶剤による洗浄やベント付き押出機による脱気混練などがある。

5. 接着性への影響因子

5.1 成形条件の接着性に及ぼす影響

前述のように接着強度の発現は化学反応によって生じるため、成形時の温度、時間、および全膜厚が接着強度に影響してくる（図3~5）。いずれも化学反応を促進する条件

図3 成形温度の接着強度への影響

図4 成形速度の接着強度への影響

図5 全膜厚の接着強度への影響

で接着強度が高くなっているのがわかる。しかし、成形温度を高くすると樹脂の劣化、架橋およびフィッシュアイなどが生じやすくなる。成形速度を遅くして反応時間を長くする方法は生産性に影響を及ぼし、全膜厚は製品仕様やコスト面の制約を受ける。これらの点を考慮してバランスの取れた成形条件をとる必要がある。

5.2 接着界面の挙動

接着性ポリオレフィン中に導入された極性ビニルモノマーの量はごく少ないにもかかわらず接着強度は大きい。接着性ポリオレフィン/アルミ箔の溶融積層物よりアルミ箔を酸で溶解除去した表面の極性基濃度は独立した接着性ポリオレフィンシート表面の3倍になっている（図6）ことから、大西らにより極性基の接着界面への拡散によって接着強度が増大する機構が提案されている¹⁾。

成形温度および成形時間は接着界面での反応だけでなく極性基の拡散にも影響し、接着性ポリオレフィン層の膜厚は拡散可能な極性基総量を決定することになる。

6. 用途および成形法

接着性ポリオレフィン（本章では、ADと略す）の用途は幅広く、大きく3つに分類すれば共押出、被覆、相容化になる。以下に各用途別の代表的な構成と成形法について説明する。表2に各用途向けの構成についてまとめる。

6.1 共押出多層フィルムおよびシート

ADを用いたポリオレフィンとEVOHあるいはPAとの共押出法による多層フィルムは酸素バリアー性と水蒸気バリアー性に優れ、各種食品包装材料やハードディスクなどの電子部品包装材に使用され、内容物の酸化劣化を防止する。当初はPA/AD/LDPE(EVA)の構成をもつ3種3層、またはLLDPE(LDPE, PP)/AD/EVOH/AD/LLDPE(LDPE, PP)の3種5層構成が主で、さらに最近では、耐ピンホール性を改良するためPA層を分割²⁾する構成や表面傷付き性と酸素バリアー性の両者を確保するためPA/AD/EVOH/AD/LLDPE(LDPE)構成などさまざまな

図6 接着界面への極性基の拡散

図7 共押出インフレーション法

表2 主な用途と層構成

分 類	層構成	用 途
多層フィルム	PA/AD/LDPE	ハム、ソーセージなどの食肉包装 佃煮、煮豆など保存用食品包装
	AD/PA/AD	ハム、ソーセージなどの食肉包装 佃煮、煮豆など保存用食品包装 *非カル性付与
	PA/AD/PA/AD/PE	ハム、ソーセージなどの食肉包装 佃煮、煮豆など保存用食品包装 *耐ピンホール性強化
	LDPE/AD/EVOH/AD/LDPE LLDPE/AD/EVOH/AD/LLDPE	ハードディスクなど電子部品包装 かつお節など保存用食品包装
	PA/AD/EVOH/AD/LLDPE PA/EVOH/AD/LLDPE	食肉包装用延伸フィルム
多層カップ	PP/AD/EVOH/AD/PP PP/AD/EVOH/AD/RC/PP	味噌容器、電子レンジ食品容器
	PP/酸素吸収剤入り PP/AD/EVOH/AD/PP	アセプティック（無菌）米飯容器
多層チューブ	EVA/AD/EVOH/AD/EVA LDPE/AD/EVOH/AD/LDPE AD/EVOH/AD	香辛料チューブ 化粧品チューブ
多層ボトル/タンク	HDPE/AD/EVOH/AD/HDPE	スナック菓子容器、業務用食品容器
	HDPE/AD/EVOH/AD/RC/HDPE	食用油ボトル
	HDPE/AD/PA/AD/HDPE	プラスチック製自動車燃料タンク
	PP/AD/EVOH/AD/RC/PP	
共押出コーティング	LDPE/AD/鋼管 EVOH/AD/PB-1 など	パイプライン用鋼管、ガス管 水道管外面被覆 床暖房パイプ
接着フィルム	HDPE/AD インフレフィルム (感熱接着) 鋼板	特殊被覆鋼板
共押出ラミネート	PP フィルム/(PP/AD)/アルミ箔	ボイル/レトルト用食品包材
粉末塗装	AD 粉末/金属	水道管内面被覆、継ぎ手 金属ドラム内面塗装 ネックフィラーチューブ
親和材/相溶剤	PP+AD+各種フィラー	フローリング材
	PP+AD+ポリアミド	建築材

PA：ポリアミド，LDPE：LLDPE も含む，AD：接着性ポリオレフィン，RC：リサイクル層

図8 共押出ダイ法

製品が開発されている。なお、成形法は用途に応じ、インフレーション成形（図7）、Tダイ成形（図8）が使用される。Tダイ成形は各層の溶融樹脂を合流後、単層Tダイ

により広幅化するフィードブロック法と各層の溶融樹脂を広幅化したあと合流するマルチマニホールド法があるが、接着性ポリオレフィンが使われる用途は層数が多くなるため構造が簡単なフィードブロック法によることが多い。

PP/AD/EVOH/AD/PP からなる3種5層シートをTダイで成形し、このシートを加熱真空圧空成形して得られるカップやトレイは味噌容器や米飯などの電子レンジ調理食品容器に使用されている。近年では、高ガスバリアー容器用に還元鉄系脱酸素剤とPPからなる層を加えたアセプティック（無菌）共押出多層構成も商品化されている³⁾。

6.2 共押出多層チューブ

LDPE(LLDPE)/AD/EVOH/AD/LDPE(LLDPE) の3種5層構成とAD/EVOH/ADの2種3層構成が一般的である。ブロー成形もしくは押出成形で胴の部分成形し、射出成形による口部と熱融着する方法で製造される。代表的な用途は練りわさびなどの香辛料チューブや化粧品チューブである。

6.3 共押出多層ボトル

代表的な構成はHDPE(PP)/リサイクル材/AD/EVOH/AD/HDPE(PP) の4種6層構成で、ブロー成形により製造される。ブロー成形では一成形あたり製品換算で20～

50%の不要部（バリ部）が生成するため、これを回収/粉碎して、再度成形工程に戻す場合がある。前述のように通常はリサイクル材を一層設ける場合が多いがリサイクル材をHDPE(PP)層に混合して3種5層で使用することもある。代表的な用途は食用油ボトル、調味料ボトルなどの小型容器のほか、国内で急速に立ち上がりつつあるプラスチック製自動車燃料タンクが上げられる。

6.4 共押出コーティング

LLDPE/ADを共押出コーティングして防食性を付与した鋼管（図9）は、原油パイプライン、ガス管および上下水道管に使用される。また、EVOH/ADを架橋ポリエチレン、ポリブテン管に共押出コーティングした酸素バリア管は水中溶存酸素を低減し系内防食性を改善した床暖房パイプとして欧州で広く普及している。

6.5 接着フィルム

ADをインフレーション成形やTダイ成形でフィルムに加工し、各種金属板に加熱したロールで熱圧着することで良好な接着強度が得られる（図10）。防食鋼板やフレキシブル地中埋設管などに使用される。

6.6 共押出ラミネート

ADのラミネート成形性はポリオレフィン同等の良好なものであり、AD単体またはPP/ADをPPフィルムとア

図9 共押出コーティング

図10 接着フィルムを用いた熱圧着法

ルミ箔にサンドラミネートし、さらに熱処理することでレトルト処理（120℃，30～60分）可能な包装材原反が得られる（図11）。また、LLDPE/AD/EVOH/AD/LLDPEの3種5層を紙基材に共押出ラミネートしたものはオレンジジュースの紙容器などに展開されている⁵⁾。

6.7 粉末コーティング

ADの粉末は複雑な形状の金属基材や鋼管内面のコーティングに用いることができる。コーティング方法としては、空気吹き込みで流動化させた粉末槽にあらかじめ加熱した基材を入れ、コーティングする流動浸漬法（図12）、

図11 共押出ラミネート

図12 流動浸漬塗装法

図13 静電塗装法

表3 接着性ポリオレフィンを用いた樹脂改質例

配合（％）		炭酸カルシウム	50	←	←	←	←
		PP	50	48.8	47.5	45.0	40.0
評価項目		接着性ポリオレフィン	0	1.2	2.5	5.0	10
MFR（230℃）		g/10 min	5.3	4.7	4.2	3.7	3.5
アイゾット衝撃強度	23℃	KJ/m ²	3.0	3.0	3.0	4.5	4.5
	-10℃	KJ/m ²	2.4	2.5	3.0	3.8	4.2
荷重たわみ温度		℃	123	133	134	136	133
引張り特性	降伏強度	MPa	16	19	22	25	26
	破断強度	MPa	13	16	18	21	24
	破断伸び	％	25	12	9	11	10

粉末に数十KVの高電圧を与えて帯電させ、これを高電界中に飛散させて金属基材の表面にクーロン力で付着させ、後加熱で粉末を溶融させて接着させる静電塗装法（図13）などがあり、水道管やドラム罐に防食性を付与する内面コーティングに使われる。

6.8 親和材/相容化剤

ADはガラス繊維やタルクなどの無機フィラーや木粉とポリオレフィンとの親和性を向上するほか、PP/PAアロイの相容化/分散化剤として用いられる。フローリング材や電気部品等に使用される。

表3に、ポリプロピレン-炭酸カルシウム複合系における接着性ポリオレフィンの添加効果について示した。

図14 接着性ポリオレフィン選択概念図

表4 プラスチック製燃料タンクの優位性

項目	鉄製	プラスチック燃料タンク 単層、フッ素処理、 バリアー材 分散型単層、 ポリアミド多層	プラスチック燃料タンク EVOH多層
防錆	×～△	○	○
軽量化	△	○	○
形状自由度	△	○	○
燃料透過防止	○	△	○

7. 接着性ポリオレフィンの選択

以上のように接着性ポリオレフィンはさまざまな構成/用途に使用されるが各用途の要求性能に応じた接着性ポリオレフィンの選定が必要になる。要求性能は柔軟性、耐熱性および耐薬品性などの材料物性と、被着体の種類や必要とされる接着強度レベルなどによる接着性能（相容性も含む）の2つがある。さらに成形法を加味して選定を行う必要がある（図14）。

自動車用プラスチック製燃料タンク（以下PFTと略す）の例を説明する。

PFTは、従来金属製であったが防錆性、軽量化、設計自由度、および燃料透過防止の面からプラスチック化が進み（表4）、欧米では70%以上の普及率となっている。一方、国内では永らく10%未満の普及率であったが主要輸出先であるアメリカの燃料透過防止規制強化（表5）や軽量化の要請に伴い急速にプラスチック化が進みつつある。

表5 米国の自動車燃料透過規制

項目	規制値(g/day・台)	タンク保証期間
現状	2.0	10年、10万マイル
LEV-II*	0.5	15年、15万マイル

*カリフォルニア州で実施予定（2004年）

図15 自動車用プラスチック燃料タンク

図16 EVOH多層自動車用燃料タンクの構成

図17 PFT用に要求される接着性ポリオレフィンの特性

PFTはブロー成形で作られ、現在にいたるまでに5種類の層構成が開発されてきた(図15)が、前述の燃料透過規制の制約から現在ではEVOH多層が主流となっている。

7.1 PFT用途に求められる接着性ポリオレフィンの特性

EVOH多層PFTの構成は、HDPE層、接着性ポリオレフィン層、EVOH層およびサイクル層(HDPE、EVOH、接着性ポリオレフィンの混合物)の4種6層となっている(図16)。

自動車の重要部品で長期の信頼性を必要とされるPFTに使用される接着性ポリオレフィンは以下の特性が要求される。

- ① ブロー成形可能
- ② アルコール系燃料も含めた各種燃料浸漬下での材料強度の長期安定性
- ③ 同じく、接着強度の長期安定性
- ④ 接着層における耐低温衝撃性の確保
- ⑤ リサイクル層の低温衝撃性に影響するHDPEマトリクスへのEVOH分散性(相容性)がよいこと

これらを満足するために、分子量や結晶化度などの物性と極性基量を考慮した材料設計を行った接着性ポリオレフィン選択が必要となる(図17)。

8. おわりに

世の中の軽量化、利便性、易廃棄物処理性の向上のために、今後ともさまざまな構成のポリオレフィン系複合製品が増えていく。文字通りこれらの継ぎ役である接着性ポリオレフィンは、今後多くの用途に使われ、重要な役割を担っていくと思われる。

参考文献

- 1) 大西俊一、服部正文：コンバーテック，(8)，37(1989)
- 2) 栗原清一：コンバーテック，(5)，80(1995)
- 3) 葛良忠彦：プラスチックエージ，48，(6)，106(2002)
- 4) 重本博美：成形加工，10(6)，412(1998)

■ 文献抄録 ①

International Polymer Processing

• Vol.16 (2000), No.2

Potente, H., Bastian, M., Bergemann, K., Senge, M., Scheel, G. and Winkelmann, Th. : Melting of Polymer Blends in Co-rotating Twin Screw Extruders (Part III : Experimental Verification) (p.143)

Kruijt, P. G. M., Galaktionov, O. S., Peters, G. W. M. and Meijer, H. E. H. : The Mapping Method for Mixing Optimization (Part I : The Multiflux Static Mixer) (p.151)

Kruijt, P. G. M., Galaktionov, O. S., Peters, G. W. M. and Meijer, H. E. H. : The Mapping Method for Mixing Optimization (Part II : Transport in a Corotating Twin Screw Extruder) (p.161)

Lee, B. H. and White, J. L. : Comparison Studies of Anionic Polymerization of Caprolactam in Differnet Twin Screw Extruders (p.172)

Ramesan, M. T., Kuriakose, B., Pradeep, P., Alex, R. and Varghese, S. : Compatibilization of SBR/NBR Blends Using Chemically Modified Styrene Butadiene Rubber (Part I : Effect of Chlorine Content of Compatibilizer) (p.183)

Valette, R., Laure, P., Demay, Y. and Fortin, A. : Convective Instabilities in the Coextrusion Process (p.192)

Zatloukal, M., Tzoganakis, C., Vlček, J. and Sába, P. : Numerical Simulation of Polymer Coextrusion Flows (p.198)

Xu, H. and Kazmer, D. O. : Tight Tolerance Thermoforming (p.208)