

# ポリオレフィン系樹脂組成物の耐熱性向上

植村 哲<sup>\*1)</sup>, 安田則彦<sup>\*1)</sup>, 高畑佳奈<sup>\*2)</sup>

## Development of Heat resistance of the polyolefin resin composition

UEMURA Satoshi<sup>\*1)</sup>, YASUDA Norihiko<sup>\*1)</sup>, TAKAHATA Kana<sup>\*2)</sup>

食品用容器のキャップの耐熱性を向上させるため弾性率の温度変化が少ない熱可塑性エラストマー (TPE) とポリプロピレン (PP) 等の硬い樹脂とポリマーブレンドを行った。開発した樹脂組成物では、常温でポリエチレンと同様な弾性率を示し、140°C以上高い温度まで著しい弾性率の低下は起こらなかった。24 時間引張応力緩和率もポリエチレンに比べ、温度変化は少なく、高温でも応力 (弾性) の保持が可能であった。実際にプルトップキャップを成形した結果、特に成形上の問題も生じなかった。また、打栓性、プルトップの引き裂きも良好であった。ボトルに 95°C 熱水充填後、キャップを取り付け 85°C・24 時間保持の耐熱試験を実施したところ、瓶の中の気密性は保たれていた。

### 1. 緒言

ポリオレフィン系樹脂は安価で成形し易いなどの長所を持つが、強度や耐熱性がやや劣るといった短所もある。当センターではポリオレフィン系樹脂の耐熱・高強度化をナノコンポジットの手法で解決すべく平成 18 年度から研究を開始し、高強度化についてはある程度の成果が得られていた。しかし、耐熱化についてはまだ、十分な成果が得られていなかった<sup>1)</sup>。

平成 20 年度は食品用容器のキャップの耐熱性向上法について材料開発の研究を行った。

食品用容器のキャップは容器の口にはめ込む打栓作業を行うことから、柔軟性があり、はめこみ易い材料である必要がある。従来から低密度ポリエチレン (LDPE) が一般的に用いられてきた。しかし LDPE は、耐熱変形性が劣るため、高温殺菌された 95°C 以上の高温液体を封入するとキャップが緩くなるため密閉性が悪くなり内容物が洩れたり空気が入ったりすることがあった。LDPE よりも耐熱性のある樹脂、例えばポリプロピレン (PP) 等を用いると、硬いため打栓性に問題が生じる。これらの欠点を除き、打栓し易く、耐熱性を保持し、高温で洩れの生じないプラスチック製キャップ材料の開発を行うことにした。

その手法として温度による弾性率の変化が少ない熱可塑性エラストマー (TPE) を用いることを検討した。TPE は常温では非常に柔らかいので、LDPE 並に強度を高めるため PP、高密度ポリエチレン (HDPE) 等の硬い樹脂とポリマーブレンドを行った。これら様々なブレンド物の耐熱性の評価や高温での応力緩和の測定を行った。良好な結果が得られたブレンド品は実際にキャップを成形し、95°C 液体を充填し洩れ試験を行った。

### 2. 実験方法

#### 2.1 熱可塑性エラストマーの選定と試料作成

様々な TPE と PP、HDPE によるポリマーブレンドを行った。ブレンドには微量混練分散装置 (ラボプラストミル 15-150 型) を用いた。試験片成形にはハイデンタルジャパン社製エア一式簡易トランスファー成形機 (スルホンジェット 2500) を用いた。応力緩和測定用試料は、TPE と PP とをタンブラーによりドライブレンドで行った後、射出成型機により平板を成形した。この平板から短冊形の試料を切り抜いた。

#### 2.2 強度、弾性率等各種物性測定

貯蔵弾性率の測定は、エスアイアイ・ナノテクノロジー社製粘弾性測定装置 (DMS110) を用いた。軟化温度の測定には、同社製熱機械測定装置 (TMA/SS6200) を用いた。曲げ弾性率及び引張応力の測定には、インストロン社製 (インストロン 5582) を用いて評価を行った。

#### 2.3 応力緩和の測定

高温の液体を充填し、キャップ閉めされたボトルはその状態で保管されるため高温状態で長時間保持されることになる。したがって長時間高温状態において洩れが生じないか調べる必要がある。つまり短時間での耐熱性だけでなく、長時間における耐熱性を評価する必要がある。

これを評価するため種々の温度におけるにおける応力緩和測定を行った。

常温 (23°C)、60°C、90°C、100°C に設定した恒温槽内でインストロン社製 (インストロン 5582) より引張応力緩

\*1) 奈良県工業技術センター 繊維・高分子技術チーム

\*2) 三笠産業株式会社 研究開発部

和を測定した。試験方法は成形した短冊型ダンベル(幅 10 mm, 長さ 35mm, 厚さ 2mm)に 10%の伸びを与えた後, 時間経過に伴う引張荷重の変化を 24 時間にわたって測定した。

2.4 キャップの試作と機密性試験

食品用に利用される TPE であるラバロンと PP のブレンド物を用いてプルオープンキャップを成形した。なおキャップの成形及び機密性試験は三笠産業(株) 研究開発部にて行った。①ラバロン FJ5371C 50%, PP 50%, 及び②ラバロン FJ5371C 60%, PP 40%の 2 種類の配合ブレンドで実際にキャップを成形し, 気密性試験を行った。試験は 5 本ずつ 95°Cの熱湯をガラスボトルに詰めてキャップをし, 横に倒して 20 秒間保持する。元に戻して 85°Cの恒温槽で 24 時間保持した後, 室温に戻し 24 時間放置する。その後, 瓶内の圧力をマンメーターで測定し, 減圧 (-約 350mmHg) であれば合格とする。

3. 結果及び考察

3.1 熱可塑性エラストマーの選定

TPE は温度による弾性率の変化が少なく, 耐熱性に優れているが常温では LDPE に比べ柔らかい (表 1 の曲げ弾性

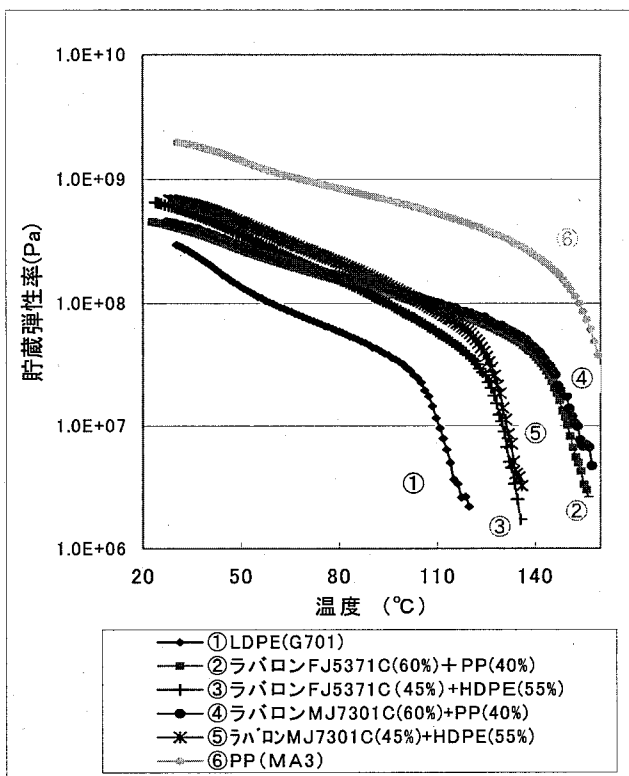


図 1 温度による貯蔵弾性率の変化 (率参照)。そのため PP や HDPE などの硬い樹脂とブレンドして LDPE 相当の弾性率にする必要がある。TMA (軟化温

表 1 ポリオレフィン系樹脂とエラストマーの配合割合とその物性

No.	オレフィン系樹脂	熱可塑性エラストマー	曲げ弾性率 (MPa)	TMA(軟化温度) (°C)
1	LDPE 100%	—	144	111
2	PP 100%	—	1340	162
3	HDPE 100%	—	939	130
4	PP 40%	ラバロンFJ5371C 60%	215	153
5	PP 50%	ラバロンFJ5371C 50%	293	155
6	PP 50%	ラバロンFJ7371C 50%	368	154
7	PP 50%	ラバロンSJ7300C 50%	306	156
8	PP 40%	ラバロンMJ7301C 60%	210	154
9	PP 50%	ラバロンMJ7301C 50%	315	157
10	HDPE 60%	ラバロンFJ5371C 40%	257	127
11	HDPE 60%	ラバロンMJ7301C 40%	230	129
12	—	ラバロンFJ5371C 100%	19	—
13	—	ラバロンFJ7371C 100%	38	—
14	—	ラバロンSJ7300C 100%	26	—
15	—	ラバロンMJ7301C 100%	36	—
16	PP 30%	エスポレックス3675 70%	134	156
17	HDPE 50%	エスポレックス3675 50%	145	124

使用材料

- LDPE: 住友化学(株) スミカセンG701
- HDPE: 日本ポリエチレン(株) ノバテックHJ580
- PP : 日本ポリプロ(株) ノバテックMA3
- ラバロン: 三菱化学(株)スチレン系熱可塑性エラストマー
- エスポレックス: 住友化学(株) オレフィン系熱可塑性エラストマー

度)は, LDPE では 111°C であるのに対して, TPE に HDPE をブレンドすると (No.10,11,17) 120°C 以上, TPE に PP をブレンドすると (No.4~No.9, No.16) においては 150°C 以上とかなり高くなっている。

TPE としてラバロン FJ5371C・ラバロン MJ7301C と PP または HDPE とポリマーブレンドを行ったものについて, 温度と貯蔵弾性率の関係を図 1 に示す。常温では LDPE と同程度の貯蔵弾性率であるが, LDPE 単独では 90°C 以上の高温において著しい貯蔵弾性率の低下が起こるのに対して, TPE と HDPE とのブレンド品は 120°C, TPE と PP とのブレンド品は 140°C 程度まで著しい弾性率の低下は起こらなかった。この様に TPE と PP 等のブレンドにより高温域での大幅な貯蔵弾性率の低下を防ぐことができた。

### 3.2 応力緩和の測定

ボトルに高温の液体を充填しキャップ閉めされた場合, 高温状態で長時間保持されることになる。(3.1) で示した様に TPE とポリオレフィンをブレンドすることで LDPE に比べ, 高温でも弾性率の低下が少なくなる。長時間高温状態に保持された場合でも弾性が保持されるか否かを調べるため, 応力緩和の測定を

は低下する傾向にある。しかしその特性は材料によって異なる。時間経過にともなう保持されている引張荷重(引張応力)は常温においては LDPE の方が高いが, 60°C においてはとブレンド品とほぼ同等, 90°C においてはブレンド品の方が高くなった。10°C において, LDPE は約 20 分間で破断してしまうが, ブレンド品では 24 時間後でも 90°C と殆ど変わらない引張荷重(引張応力)を保つことが出来た。

次に温度と引張応力緩和率の関係を記す。応力緩和率  $R_T(t)$  は次式により求められる。

$$R_T(t) = \frac{F_0 - F(t)}{F_0} \times 100$$

ここに,  $R_T(t)$ :  $t$  時間後の引張応力緩和 (%)  
 $F_0$ : 初期引張力 (N)  
 $F(t)$ :  $t$  時間後の引張力 (N)

$F_0$ : 初期引張力は, 以下の引張応力を用いた  
 試験温度 70°C 未満の時: 初期引張到達後 3 分後の張力  
 試験温度 70°C 以上の時: 初期引張到達後 36 秒後の張力  
 図 3 に 24 時間後の引張応力緩和率を示す。

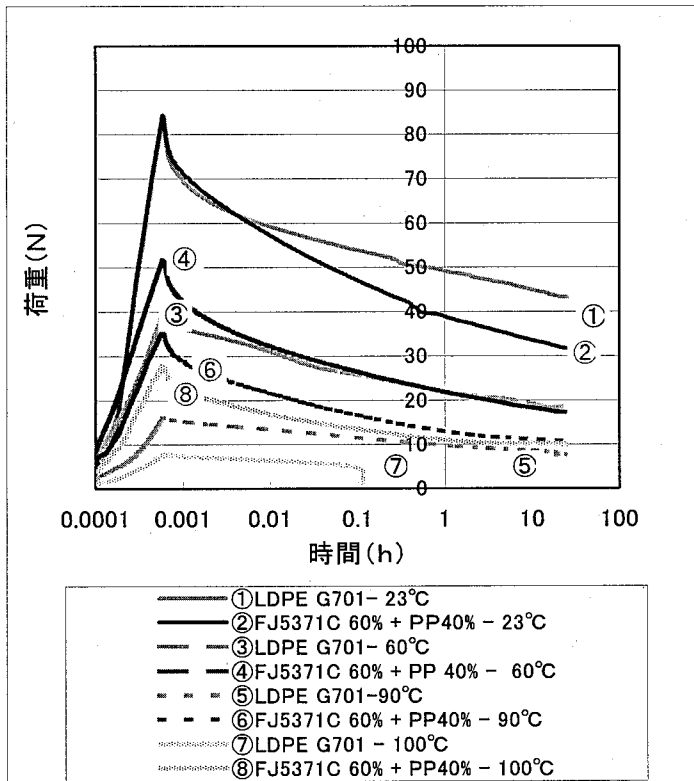


図 2 引張応力緩和

行った。

試験片に 10% の伸びを与えた後, 時間による荷重の変化を 24 時間にわたって調べた結果を図 2 に示す。何れの材料も温度が高いほど, また時間が経過するほど引張荷重(引張応力)

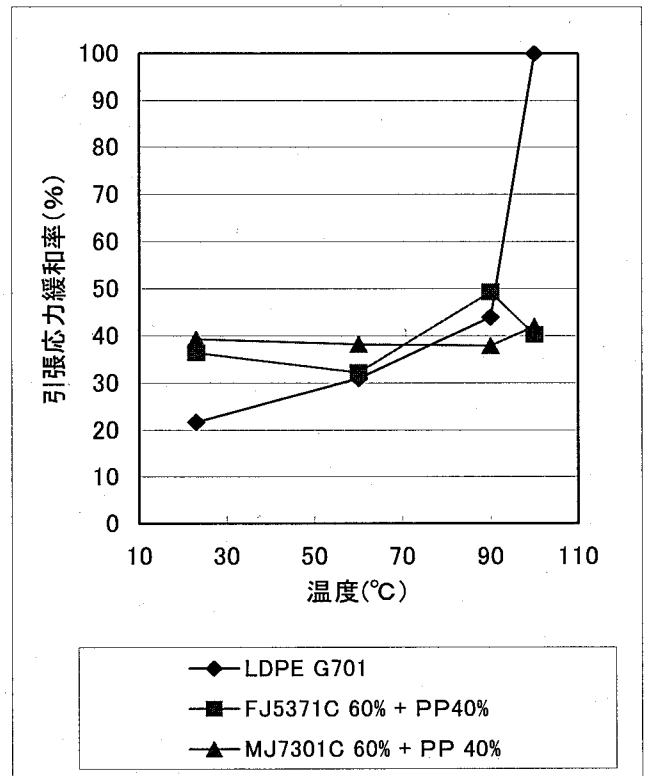


図 3 24 時間後の引張応力緩和率

LDPE は温度上昇に伴い引張応力緩和率も上昇するが, TPE (FJ5371C, MJ7301C) と PP のブレンド物は温度によらず引張応力緩和率はほぼ一定である。このことからブレンド品は LDPE よりも高温でも応力緩和が少なく, 弾性率

の低下が少ない事がわかった。この材料をキャップに適応した場合、長時間高温状態におかれた場合においても洩れを防げる可能性が高まった。

### 3.3 キャップの気密性試験結果

食品用 TPE と PP のブレンド物を用いて実際にプルオープン性キャップを成形した(図 4)。

また気密性試験を行った結果を表 2 に示す。その結果、全てのサンプルで気密試験に合格となった。またキャップの成形性も良好で、またプルオープンも可能であった。

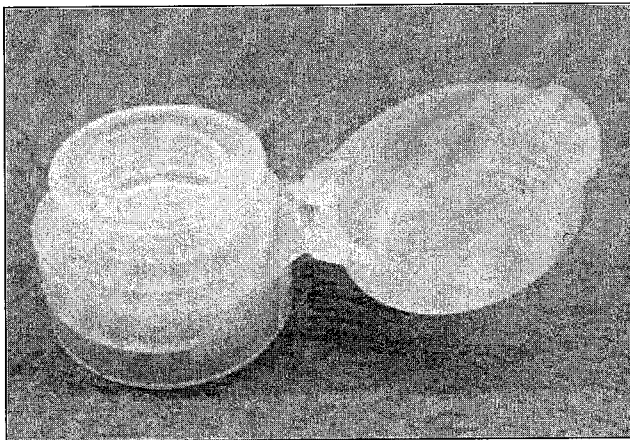


図 4 キャップ試作品

表 2 キャップの気密性試験結果

No.	サンプル1	サンプル2
1	○	○
2	○	○
3	○	○
4	○	○
5	○	○

サンプル1

ラバロンFJ5371C:PP=5:5

サンプル2

ラバロンFJ5371C:PP=6:4

○:気密性あり

TPE (ラバロン FJ5371C) と PP をブレンドすることで 95℃の高温に耐えうる耐熱性キャップとして必要な耐熱性樹脂組成物を得ることが出来た。

## 4. 結言

従来低密度ポリエチレン (LDPE) 製キャップでは 95℃以上の高温においては洩れが生じることがあった。これを解決すべく本研究では温度変化による弾性率の少ない熱可塑性エラストマー (TPE) とポリプロピレン (PP) をブレンドすることにより常温ではポリエチレン (LDPE) 並みの柔軟性を持ち、高温でも急激に軟化しない材料を開発した。その材料の貯蔵弾性率の挙動及び 24 時間後の応力緩和率が温度によらずほぼ一定であることから耐熱性キャップの材料として適していると考えた。実際にキャップを成形して気密性試験を行ったところ予想通り気密性が保たれていた。

以上のように 95℃に耐え得る耐熱性キャップ材料を開発することが出来た。

## 参考文献

- 1) 植村 哲, 安田則彦, 木村豊恒, 足立茂寛: 奈良県工業技術センター研究報告,34,1-4, (2008)