

エンジニアリングプラスチックの 耐熱容器への応用(第1報)¹⁾

持田隆明*

The Application of Engineering-plastic for Heat-resistance Container

Takaaki MOCHIDA*

The application of engineering-plastics to the heat-resistance container of the steel foil was examined.

The concept of the heat-resistance container is to coat the resin on the surface of the steel. So the important properties of the resin are heat-resistance and adherence to the steel foil. As the evaluation index of the heat-resistance, the activation energy was applied. Among the engineering-plastics, the imide resin was superior, and this fact was verified by the activation energy analysis.

The adherence of the amideimide resin to the steel after the retort treatment was very good. By the examination of the resin surface using FT-IR, we found that the adherence between the resin and the steel foil was related to the oxidation of the resin surface of the steel foil side.

Keywords : Engineering-plastics, Heat-resistance resin, Heat-resistance container, Activation energy, Steel foil, Adherence

耐熱樹脂であるエンジニアリングプラスチックの耐熱容器への適用性について検討を行った。

耐熱容器として基材にスチール箔を用い、その内外面に樹脂を塗工した構成を検討した。この場合樹脂に要求される特性で特に重要な点は、耐熱性とスチール箔への密着性である。耐熱性を評価する尺度としては、活性化エネルギーを適用することを試みた。エンジニアリングプラスチックの中ではイミド系の樹脂の耐熱性が優れており、このことは活性化エネルギーの解析からも裏付けることができた。

また、レトルト後の基材への密着性を調べると、アミドイミド樹脂が良好な密着性を示した。アミドイミド樹脂の基材側表面の構造変化をFT-IRで調べた結果、密着性が発現すると共に樹脂が酸化されており、酸素の存在が大きな要因であることが明らかとなった。

キーワード : 耐熱樹脂、耐熱容器、活性化エネルギー、スチール、密着性

* 東洋製罐(株)プラスチックフィルム販売部(〒100 東京都千代田区内幸町1-3-1): Plastic Film Sales Dept., Toyo Seikan Kaisha Ltd., 1-3-1, Uchisaiwai-cho, Chiyoda-ku, Tokyo, 100

¹⁾ この論文の一部は、日本包装学会第3回年次大会(1994年)にて発表したものである。

1. 緒言

近年調理済み食品が非常に普及してきたがそれに伴い容器に対しても新しい機能が要求され始めている。

現在、調理済み食品の中で、電子レンジ、コンベンショナルオープン、あるいはオープントースターで再加熱するタイプのものが実用化されている。このような調理済み食品用の容器としては、耐熱性が要求される。すなわち、電子レンジ用容器では140~150℃、コンベンショナルオープン用では220~230℃、オープントースター用では280~300℃の耐熱性が必要である。

さらに、食品の多様性と簡便性のため、ガスコンロなどの直火や電磁調理器などに使用できる耐熱容器の開発が望まれている。この場合、容器には約400℃の耐熱性が要求される。

直火加熱タイプの容器には、汎用の樹脂を使用することが不可能であるため、エンジニアリングプラスチックを用いて耐熱容器を開発することを試みた。現在、上市されている耐熱樹脂はフッ素樹脂に代表されているが、これは容器のコーティング材として用いられるより鍋・フライパンのような調理器具のコーティング材として用いられている^{1)~3)}。

この場合の樹脂コーティングには成形されたスチール基材にスプレー法などの後塗工が採用されている。また基材との密着性の向上やフッ素樹脂のコーティング膜の強化のために行われるキュアは、バッチ式の高温・長時間(数hr)方式となっており、大量生産には不向きな手法がとられている。

本研究における耐熱容器の基材としては、

プレス成形性が容易で廃棄が容易な75 μm厚のスチール箔を用い、スチール箔内外面の耐熱コーティングの塗工方法としては、大量生産に対処できることを目標としてコイルコート法を採用した。また、コーティングのキュア条件は、温度は300℃以下、時間は1分以内を目標とした。

本報では、エンジニアリングプラスチックの基本的な耐熱性並びに塗料化されたエンジニアリングプラスチックの基材との密着性および塗膜の加工性に関して検討を行った。

2. 実験

2.1 実験材料

2.1.1 エンジニアリングプラスチック(耐熱樹脂：以下エンブラ)

- ポリアミドイミド (PAI)
トーロンAI-10 (Amoco社)
- ポリエーテルサルフォン (PES)
Victrex4100G (ICI社)
- ポリエーテルエーテルケトン (PEEK)
Victrex 450G (三井東圧化学)
- ポリエーテルイミド (PEI)
Ultem1000 (Amoco社)
- ポリサルフォン (PSF)
P-1700 (Amoco社)
- エポキシ・フェノール (油化シェル製#1010使用、フェノールは2核体フェノールを5wt%ブレンド)

2.1.2 スチール箔

厚さ0.22mmティンフリースチール (TFS) (東洋鋼板社製)

本報では75 μm箔の予備試験として0.22 mm箔を使用した。

2.2 実験方法

2.2.1 熱分解重量測定

熱分解重量測定器 (TGA7000パーキンエルマー社製) を用いて、測定試料5mgを窒素ガス中 (流量50ml/min) において、昇温速度5°C/min、10°C/min、20°C/min、40°C/minの条件で熱分解させた場合の重量減少量を測定した。

2.2.2 エンプラの溶解性試験

フラスコ中の溶剤に各種エンプラ樹脂を樹脂濃度5wt%になる様に加え、25°Cにて24hrマグネチックスターラーにて攪拌を行い、溶解状態を目視にて観察した。

2.2.3 エンプラの塗料化

フラスコ中のNMP (N-メチルピロリドン) とキシレンが1:1の比率の混合溶剤に樹脂を樹脂濃度20wt%になるように加え、マグネチックスターラーにて攪拌しながら80°Cにて2hr還流することにより塗料を得た。ただし、エポキシ・フェノール樹脂の場合はブチルセロソルブとn-ブタノールの比率が1:1の混合溶剤を用いた。

2.2.4 Tバンドエナメルレーター値の測定⁴⁾ (Enamel Rater Value: 以下ERVと略記)

前記作製した塗料を厚さ0.22mm、幅180

mm長さ200mmのTFSにバーコーターにて塗装し、ガスオープンにて焼付けて塗膜厚約8μmの塗装板を得た。その後30mm×30mmに裁断し、試料とした。

試料片の塗装面を外側とし、内側0.22mmのTFS板を2枚挟み込んで、試料片の中心点を通る位置で一辺と平行に折り曲げることによりTバンド試料を得た。

次に、1%食塩水をしみこませた幅約2.5cmのスポンジをTバンド試料折り曲げ面に接触させ、スポンジと試料の間に約6.3Vの電圧を印加した時に流れた電流のmA値をERVとした (Fig. 1)。

2.2.5 レトルト処理による塗膜密着性試験

前記の方法による折り曲げ試料を塗装面を内側にする内折りと外側にする外折りの2種作製した。平板試料と共に3種の塗装板を実験試料とした。

試料を蒸留水中に浸しオートクレーブ中に120°C-30分処理し、密着状態を観察した。

2.2.6 メチルエチルケトン抽出試験

前記Tバンド試料を、メチルエチルケトン (MEK) 中に試料が重ならない様に浸した。そして還流を行いながら約1時間、80°Cにて沸騰させた。抽出前後の重量減少変化を測定

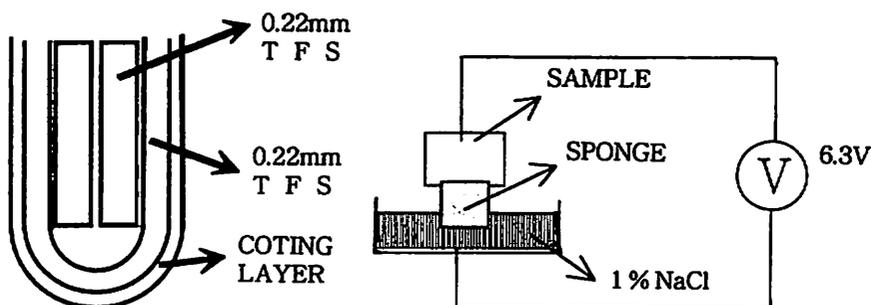


Fig. 1 Measuring method of enamel rater value

した後、塗膜を硫酸にて溶かし水とアルコールで洗浄した。次ぎに電気オープンにて乾燥させ試料重量を測定し、これを試料のスチール重量とした。

以上の測定結果より、重量減少変化を塗膜重量に対して%表示した値をMEK抽出率とした。

2.2.7 FT-IR測定^{9)~10)}

以下の3法により塗膜のFT-IR測定を行った。

A. 前記塗料化を行ったエンジニアプラスチックをTFS上にバーコーターを用いて塗布し、膜厚約0.1 μm の塗装板を得た。この試料を高感度反射法(RAS)により、80度の入射角にてFT-IR測定を行った。

B. 2.2.4で作製した8 μm の膜厚の塗装板を13.5%濃度塩化水素溶液に1昼夜浸し、スチール箔を溶かし塗膜を得た。得られた塗膜のFT-IR測定を塗膜のスチール箔に接着していた側よりATR法により、IRE (Internal Reflectance Element)にKRS-5とGeを選択して行った。ただし入射角はKRS-5の場合は45度、Geの場合は30度と45度とした。

C. Bで用いた塗膜を透過法によりFT-IR測定を行った。

3. 実験結果および考察

Table 1に実験材料に用いたエンジニアプラスチックの構造式とガラス転移点(Tg)を表す。これらの樹脂の耐熱性を客観的に判断する場合、全体の総量の一定%が分解する時の温度を表す熱重量分析が一般的である^{9) 10)}。

この手法では熱により高分子鎖が切断され、低分子に分解された生成物が飛散するこ

とにより重量変化が記録される(TGA)。この手法による分解温度のみより、分解反応の形式や温度変化による樹脂の耐熱性を予測することは困難である。小沢ら¹¹⁾は熱重量分析において昇温速度を変化させることにより、活性化エネルギーが求められることを示しているが、横田ら¹²⁾はこの手法により求めた活性化エネルギーの変化より、イミド系の耐熱樹脂は異なった温度では、異なった形式の分解反応をすることを明らかにしている。

本実験では、試料約5mgを用い、昇温速度を5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の4通りに選択して熱重量分析を行った。

Fig. 2に昇温速度を変えた場合のPESの熱重量分析における重量減少率を示す。この重量減少曲線よりそれぞれの昇温速度において5%、10%、15%、20%の重量減少する温度を求めた結果をTable 2に示す。

また、Table 3には、PESおよび他の樹脂の5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で昇温した場合の5%重量減少時と10%重量減少時の温度を示す。これらの結果より、各樹脂の耐熱に関するある程度の知見は得られるが、さらに詳細な評価を行うため、前述した小沢らの手法により活性化エネルギーを求めた。

小沢らによると、一定量の樹脂をA₁およびA₂の速度で昇温させた時の分解温度がT₁およびT₂である場合、次式が成り立つことを示している。

$$\log A_1 + 0.434 (\Delta E / \Delta RT_1) \\ = \log A_2 + 0.434 (\Delta E / \Delta RT_2) \dots \dots (1)$$

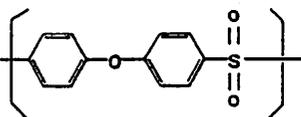
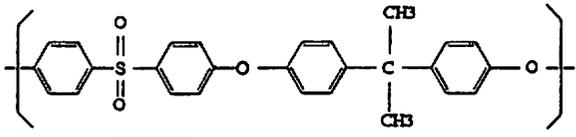
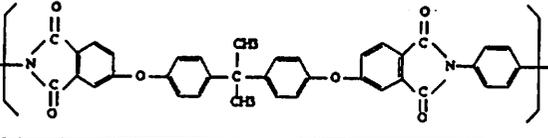
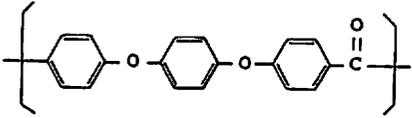
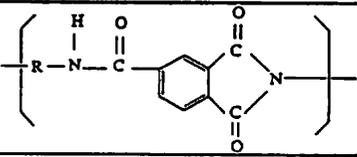
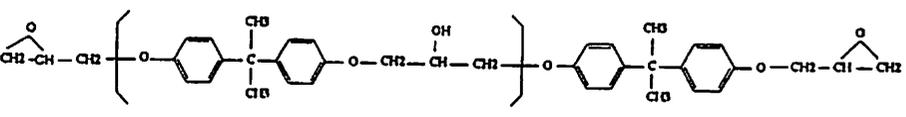
A₁, A₂: 昇温速度
R : 気体定数
T₁, T₂: 分解時の絶対温度

つまり昇温速度の対数を絶対温度の逆数に対してプロットすると直線関係になり、その傾きから活性化エネルギー ΔE が求められる。Fig. 3には1例として、PESの5%重量減少時の温度（絶対温度）の逆数を横軸に、昇温速度の対数を縦軸にとったもののグラフを示す。

Fig. 4に、この手法により求めた各樹脂のそれぞれの熱重量減少率に対する活性化エネルギーの値を示す。このグラフよりまずわか

るのは、エポキシ樹脂に比べてエンブラの活性化エネルギーが非常に高いということである。これは汎用のエポキシ樹脂では熱による反応（分解）が起こりやすいと考えられ、耐熱性という尺度からでは、エンブラと比べて耐熱性の低い樹脂であると言える。活性化エネルギーによる耐熱性の評価は、熱分解温度のみの評価では無く、多数回による繰返し使用に対する評価として有効と考えられる。このことは次のことから明らか

Table 1 Structure and glass transition temperature (Tg) of engineering plastics

Resin	Tg (°C)	Structure
PES (Vitrex 4100G)	225	
PSF (UDEL P-1700)	190	
PEI (ULTEM 1000)	217	
PEEK (Vitrex 450G)	143	
PAI (TORLON AI-10)	290	
EPOXY (SHELL # 1010)		

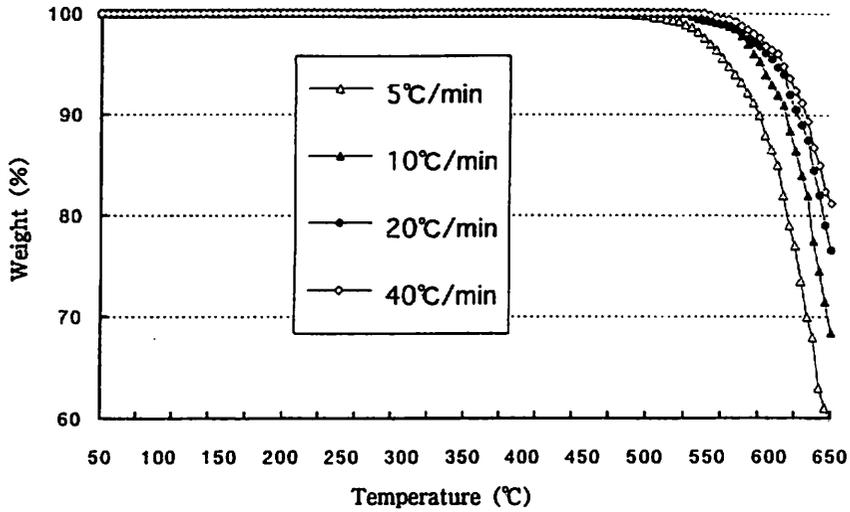


Fig. 2 Weightloss by different heating rate (PES)

Table 2 5%・10%・15%・20% weightloss temperature (°C : PES)

Weightloss	Heating rate (°C/min)			
	5	10	20	40
5%	568	591	602	609
10%	590	611	622	628
15%	605	624	634	640
20%	614	632	644	653

Table 3 5%・10% weightloss temperature of different resins (°C)

	5% weightloss	10% weightloss
PES	568	590
PEEK	613	624
PAI	468	522
PEI	468	582
PSF	562	573
EPOXY-PHENOL	280	300

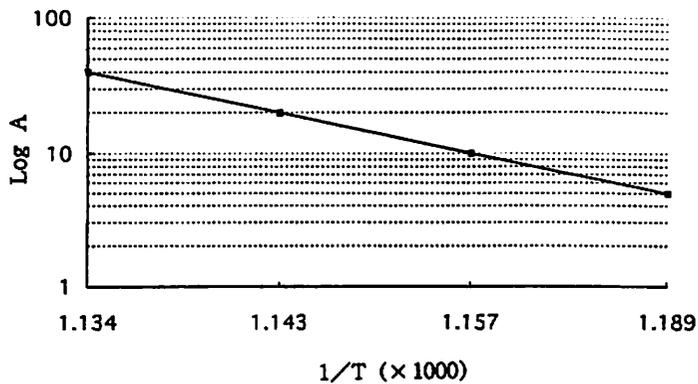


Fig. 3 Relationship between heating rate and temperature at 5% weightloss (PES)

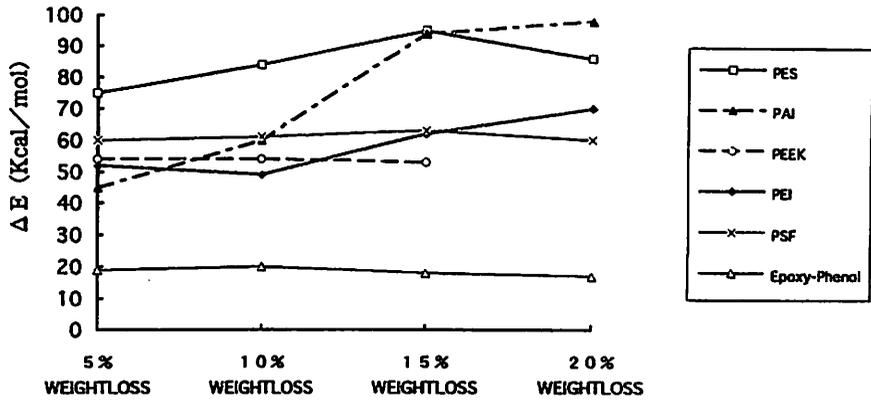


Fig. 4 Activation energy of different resins

である。まず、活性化エネルギーの低いエポキシ・フェノール樹脂をスチール箔に塗工後成形容器を試作し、やきそばなどの食品を用いて調理テストを行った。400℃などの高温まで調理した場合は、当然樹脂コーティングが溶解し、スチール箔より剥離する。重量減少率5%以下の温度である250℃では、1回の調理テストでは剥離は生じないが、加熱と冷却を何度か繰り返して行くと、樹脂は変色し、基材から剥離した。しかしながら、活性化エネルギーの高い他のエンブラではこのようなことは起こらなかった。直火加熱に耐えるには、実験結果より、活性化エネルギーは最低40Kcal/mol以上必要であると考えられる。

またエンブラの中でもイミド系の樹脂は、熱重量減少率が高くなる（温度が高くなる）につれて、活性化エネルギーが増大した。このことから各々の分解に対して異なった反応が起きている事が想像される。

Fig. 4に示されるように、イミド系のPAI以外としては、PESの活性化エネルギーが高い値を示した。

3.2 エンブラの塗料化

Table 4にエンブラの各溶剤による溶解テストの結果を示す。通常、樹脂のエントロピーとエンタルピーの間には次のような関係が成り立つ。

$$T \Delta S = \Delta H \dots\dots\dots (2)$$

$$\therefore T = \Delta H / \Delta S \dots\dots\dots (3)$$

T : 絶対温度 (樹脂融点)
 H : エンタルピー
 S : エントロピー

一般に耐熱樹脂は、(3) 式のエントロピー ΔS が小さくなるように分子設計されているのが通常である。構造としては、ベンゼン環やエーテル結合が導入される。そのため溶剤への溶解によるエントロピーの増大は期待できず、エンブラの塗料化は汎用の溶剤では難しいと考えられている。

PAIはDMF (ジメチルホルムアルデヒド) やNMP (Nメチルピロリドン) の様な非常に強い極性溶媒にしか溶解しない。PEEKに至っては溶解できる溶剤は見いだせなかった。

そのため以後、塗料化を行うにあたってはNMPを用いることとした。

Table 4 Solution property of resins

Solvent (SP value)	PSF	PES	PEEK	PEI	PAI
Diisopropyl ether (6.9)	×	×	×	×	×
n-Butyl acetate (8.5)	×	×	×	×	×
Xylene (8.8)	×~△	×	×	×	×
Toluence (8.9)	×~△	×	×	×	×
Ethyl acetate (9.1)	×~△	×	×	×	×
Tetrahydrofuran (9.1)	○	×~△	×	×~△	×
Trichloroethylene (9.2)	○	×	×	△	×
Methyl Ethyl Ketone (9.3)	×~△	×~△	×	×	×
1,1,2,2Tetrachloroethane (9.7)	△	○	×	○	×
Acetone (9.9)	×~△	×~△	×	×	×
Cycrohexanone (9.9)	△	×~△	×	×~△	×
Morpholine (10.8)	△~○	×~△	×	×~△	×
Furfural (11.2)	○	○	×	○	×~△
Acetonitrile (11.9)	×	×	×	×	×
Dimethyl sulfoxide (12.0)	×~△	○	×	×~△	○
N,N-Dimethylformamide (12.1)	○	○	×	○	○
N-Methyl pyrorydone (12.2)	○	○	×	○	○

Weight % of resin : 5 %, Treatment : 24hr at room temperature

○ : Excellent solution property, △ : Good solution property, × : Poor solution property

3.3 焼付け塗膜の密着性試験

Table 5にレトルト後の焼付け塗膜のTFS密着性テスト結果を示す。

これらの結果より、イミド系の樹脂がTFSに良く密着することがわかる。特にアミドイミドは短時間の焼付けによる密着性も良好である。そのため、コイルコート法による焼付け塗工とその後のプレス成形の様な過酷な加工において追従する可能性がアミドイミドには有ることを示唆している。

また耐熱用途などのプレコート鋼板用の樹脂として一般的に良く知られているPESは最

低でも300℃-10分間の焼付けが必要であり、これ以下の焼付けでは折り曲げ加工やプレス加工での密着性に不安があることがわかった。

3.4 ERVテスト

Fig. 5、6に焼付け条件の差によるERVテスト結果を示す。通常、ERVは塗膜のピンホールやクラックなどによりスチール面が露出することにより通電が起きるため、値が高い程、加工性が悪いと考えられる。

一般的にエンブラは高分子量の熱可塑性物

Table 5 Adherence property of resins to tin free steel

Resin · Cure	Flat	Outer Bend	Inner Bend
PES			
190 °C 10min	Rust	Rust	Peeled off
210 °C 10min	Rust	○	Peeled off
250 °C 10min	○	○	Peeled off
300 °C 10min	○	○	○
PSF			
190 °C 10min	○	○	Peeled off
210 °C 10min	○	○	○
250 °C 10min	○	○	○
300 °C 10min	○	○	○
PEI			
190 °C 10min	○	○	Peeled off
210 °C 10min	○	○	○
250 °C 10min	○	○	○
300 °C 10min	○	○	○
PAI			
190 °C 10min	○	○	○
210 °C 10min	○	○	○
250 °C 10min	○	○	○
300 °C 10min	○	○	○

120 °C 30min treatment in water
○ : Excellent adherence property

質のため製膜性は良好と考えられるが、Fig. 5からエンブラの加工性が良好であることが明らかである。

しかしアミドイミドは、他のエンブラ樹脂と比べて特に高いERV値を示した。そこで缶用塗料に使用されているエポキシ樹脂と比較してみると、他のエンブラよりは高いとはいえ、ERV値はエポキシ樹脂と同レベルであることがわかった (Fig. 6)。また焼付け温度による影響は少なく、安定した値が得られており、温度上昇とともに激しくERVが上昇するエポキシ樹脂と異なった挙動を示した。この場合のエポキシ樹脂のERV上昇は、熱によ

り塗膜が劣化し割れ・クラックが生じたものと考えられ、この結果からもエポキシは耐熱性が非常に低い樹脂であることが証明されている。

以上のことよりエンブラは加工性が非常に良好であり、アミドイミドもその中では劣るとはいえ、エポキシ樹脂と比較しても同レベルであり塗膜としての使用は不可能では無いと考えられる。

3.5 MEK抽出テスト

Fig. 7に各樹脂のMEK抽出率の結果を示す。この中で汎用的に缶に使用されているエポキシ樹脂を除外すると、PSFが高い値を示した。実験としては、10分という長いキュア時間をとっているが、短時間硬化を目指す場合、汎用溶剤であるMEKで抽出されるということは樹脂モノマー・オリゴマーが存在することも考えられ、衛生性が懸念される重要な要因と考えられる。この中でPAIは1%と比較的低率であり、FDA (Food and Drug Administration : USA) のコーティングの許容抽出量の限界以下にできる可能性が高いものと考えられる。(例えばヘプタン抽出 (150 °F - 2時間) に関していえば、FDA 175,300 (ポリマーコーティングの項) では0.5mg/in²以下、177,2450 (アミドイミドの項) では0.05mg/in²以下の抽出量であることが要求されている。)

3.6 FT-IR測定

レトルト後の樹脂のスチール箔に対する密着性は、樹脂の種類により大きく変わり、かつ焼付け条件により影響される。また、樹脂の加工性やスチール箔に対する密着性は、樹

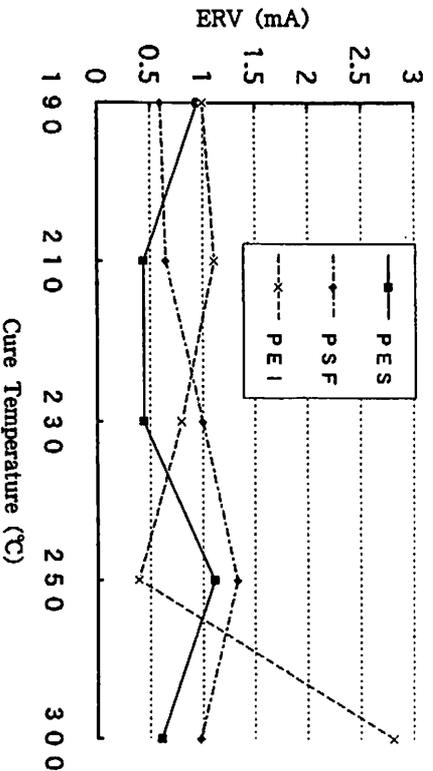


Fig. 5 ERV of different resins (10min heat cure)

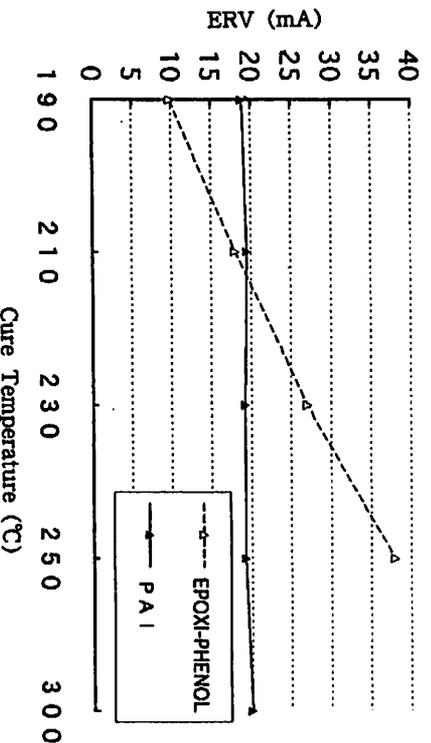


Fig. 6 ERV of different resins (10min heat cure)

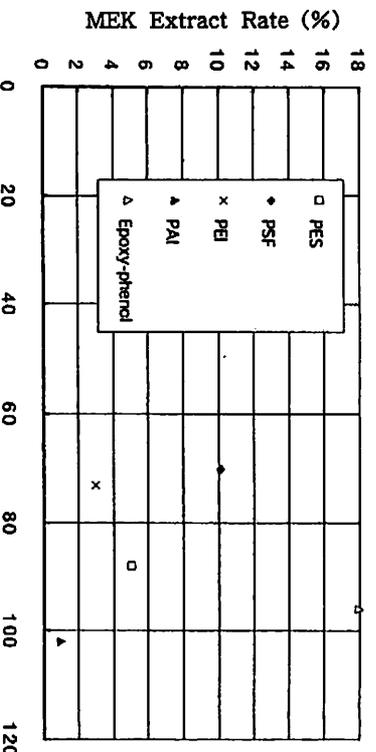


Fig. 7 MEK extract rate of different resins (%) (after 210°C 10min cure)

脂の焼付けによる構造変化と関係しているものと考えられる。そこで、特に密着性が非常に良好な PAI と逆に 300°C 10分もの焼付けが必要とされる PES について、スチール箱近傍の焼付けによる構造変化を FT-IR 測定により解析した。

3.6.1 PAI の FT-IR 解析

工場における生産には、樹脂の塗工方法はコイルコートが最適と考えられる。また、焼付け温度は、一般的な焼付けオーブンを使用するには、300°C 以下が望ましく、生産効率を考えると、焼付け時間は 1 分以下にする必要がある。PAI は 250°C 30 秒という短時間の焼付けで良好なレトルト密着性をもつことが確認されており、コイルコート適性がある樹脂と考えられる。この PAI の焼付け条件を変化させた場合の密着性と構造変化との関係を FT-IR により調べた。

スチール箱に 0.1 μm の膜厚になるように PAI を塗布し、温度を 250°C に固定して、焼付け時間を秒単位で変化させた試料を作製した。これらの試料を 24 時間真空乾燥したものの RAS による差スペクトルを求めた (Fig. 8)。

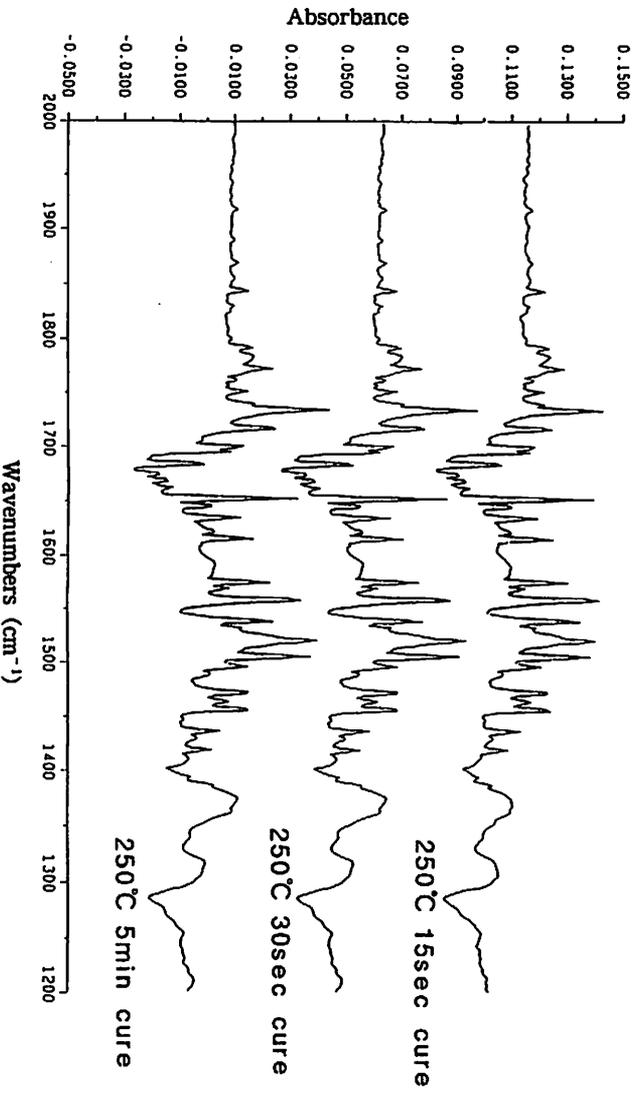


Fig. 8 Infrared spectra of polyamideimide (RAS)

このヌベクトルにおける 1380cm^{-1} と 1730cm^{-1} ピークの 1600cm^{-1} の吸光度に対する吸光度比の変化を Fig. 9 に焼付け時間に対してプロットした。

1380cm^{-1} は N 基の酸化による塩の存在に由来し、 1730cm^{-1} はカルボニルに由来するものと考えており、双方とも酸素の介在を意味している。Fig. 9 では焼付け時間と共に吸光度比が増加しており、これは樹脂が酸化を受けているためと考えられる。また、この酸化の速度は、30秒ほどで飽和値に達している。これは実験による焼付け時間とレトリット密着性との関係とよく一致しており、樹脂とスチールとの密着には酸素の存在が大きく寄与しているものと思われる。

そこで、これがスチール近傍のみに起きているのかどうかを、 250°C 30秒の焼付け試料について、深さ方向に ATR 法にて調べた (Fig. 10)。ATR 法による測定深さは、IRE

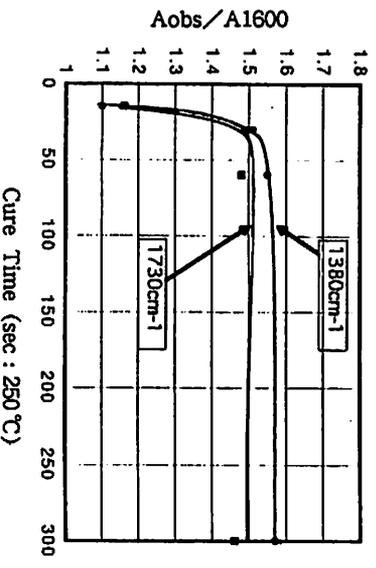


Fig. 9 Absorbance ratio of polyamideimide (RAS)

そのものに依存すると共に波長自体にも依存する。そのため各波長 (1370cm^{-1} 、 1730cm^{-1}) における Ge 45度における深さを 1として、Ge 30度と KRS-5 の 45度における測定深さを相対的に表した。Fig. 10 から明らか様に、樹脂の内面ほど吸光度比が減少しており、酸化による構造変化は塗膜のヌチー

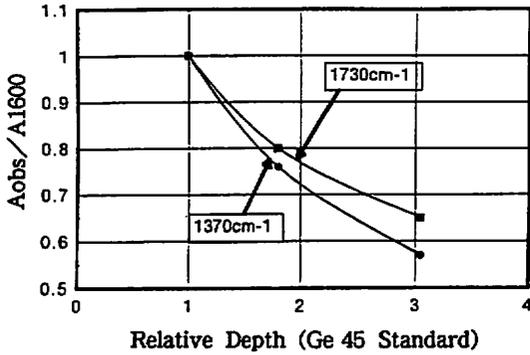


Fig. 10 Absorbance ratio of polyamideimide (ATR)

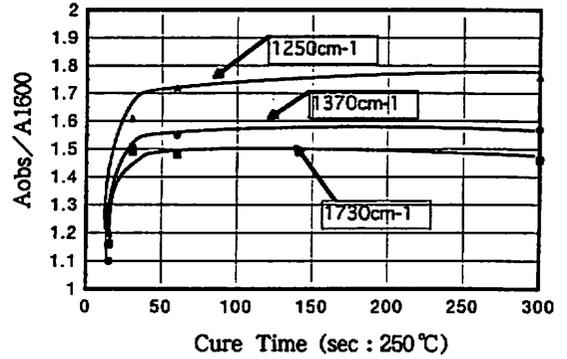


Fig. 12 Absorbance ratio of PEI (RAS)

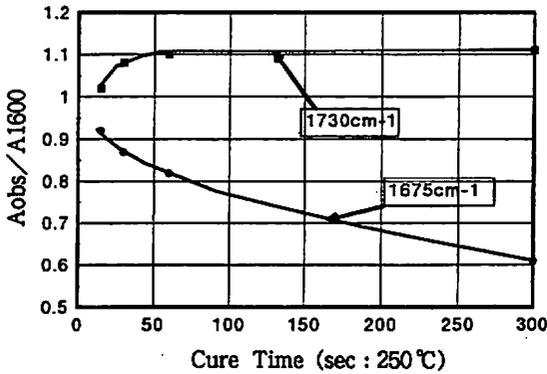


Fig. 11 Absorbance ratio of polyamideimide (TRANS.)

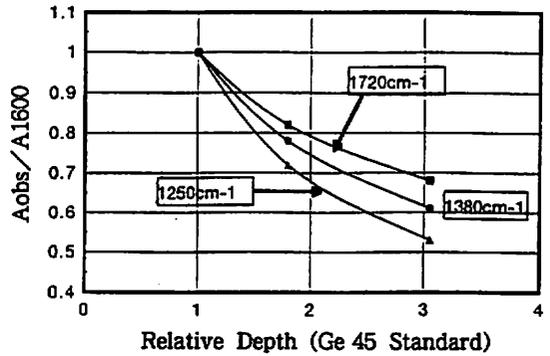


Fig. 13 Absorbance ratio of PEI (ATR)

ル箔側表面にのみ起こっている反応であることがわかる。

塗膜の基材に対する密着性とは異なり、塗膜自体の加工性は、膜全体の構造と関係するものと思われる。PAIは他のエンブラと異なり、ERV値が良好ではなかったため、焼付け時間を変えた場合の膜全体の構造変化を透過法により調べた。その結果をFig. 11に示す。

Fig. 11から明らかなように、焼付けによりアミド基由来の 1675cm^{-1} の吸収が減少している。すなわち、焼付け時間が長いほどアミド基が減少し、塗膜の硬化の程度が進んでいるものと考えられる。

PAIの加工性はアミド基の存在に大きく依存しており、アミド基が減少するために焼付け時間が長いほど、ERVが増大するものと思われる。

スチール箔に対して良好な密着性を示すイミド系のPEIを、 250°C で時間を変化させて焼付けた場合のRAS法による赤外線吸収スペクトルの吸光度比の変化をFig. 12に示す。焼付け時間が長くなると、PAIの場合と同じように、酸化に関する吸収スペクトルの吸光度比が高くなり、約1分以上では飽和値に達している。また 250°C 30秒焼付け試料の深さ方向のスペクトル変化を調べると、Fig. 13

のようになり、酸化反応はPAIと同じように、スチール箔近傍で起きていることが明らかである。

以上のように、PAIやPEIなどのイミド系樹脂がスチール箔に対して良好な密着性を示すのは、スチール箔近傍でのイミド系樹脂の酸化によるものと考えられる。

3.6.2 PESのFT-IR解析

Table 5に示すように、PESは250℃、10分間のような通常の焼付けではスチール箔に対する密着性は不良である。これらの焼付け試料の赤外線吸収スペクトルを測定したところ、スペクトル変化は見いだせなかった。一方、300℃、10分間の焼付けでは密着性が良好となるため、焼付け温度を300℃から400℃まで変化させたものについて、RAS法によりスチール箔近傍の樹脂の構造変化を調べた。Fig. 14にその測定結果を示すが、300℃以上では1250cm⁻¹の吸光度比が増加している。これはレトルト密着性の結果とよい対応を示している。Fig. 14には、スルホン基由来の1160cm⁻¹のスペクトル強度の変化も示したが、この強度はほとんど変化しない。また、Fig. 14には示されていないが、カルボニル基に帰属される1730cm⁻¹の吸光度比にも変化がない。次に、ATR法によって樹脂の深さ方向の1250cm⁻¹吸収の強度変化を調べると、Fig. 15の通りであり、PAIやPEIの場合と同じく、接着側の表面に近い方の吸光度比が増大している。1250cm⁻¹吸収の由来は、ベンゼン環への酸素の付加（エーテル化）と考えられ、高温で焼付けを行うと酸化が進行し、スチール箔との密着が発現するものと考えられる。

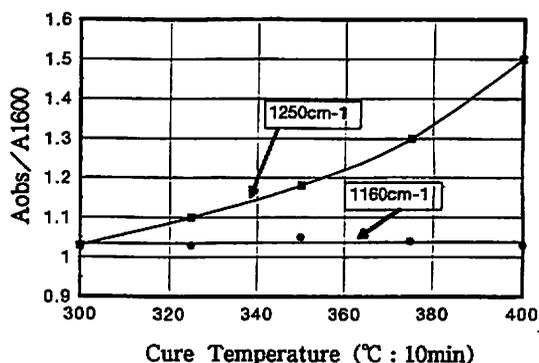


Fig. 14 Absorbance ratio of PES (RAS)

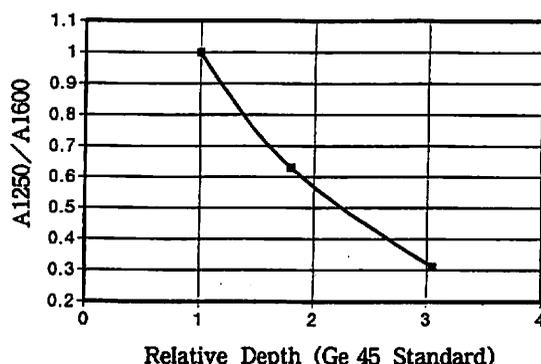


Fig. 15 Absorbance ratio of PES (ATR)

4. 結 論

エンブラは汎用樹脂と比べて十分に耐熱容器としての耐熱性を保持する樹脂群と考えられるが、特にPAI、PES、PEEKなどは活性化エネルギーの解析からも高い耐熱性を有していることが確認できた。しかしながら、PEEKは塗料化は不可能であり、PESは塗膜の形成は可能であり、良好なERVを示すが、スチールとの密着性が劣り、レトルト処理を施すと塗膜が剥離するため、いずれも耐熱成形容器の塗膜材料としては適用できないものと考えられる。

Table 6 Properties of resins

	PES	PSF	PEI	PEEK	PAI	EPOXY-PHENOL
Heat Resistance	○	△	○	△	○	×
Solution Property	○	○	○	×	○	◎
Adherence Property (250℃30sec)	×	△	△	—	○	○
Processing Property	○	○	○	—	△	△

○ : Excellent, △ : Good, × : Poor

樹脂とスチール箔との密着性に関してFT-IRを用いて解析を行った結果、レトルト密着性とスチール箔の樹脂の構造変化との間に良い相関関係が得られ、その構造変化発現に酸素が大きな役割を持つことも明らかとなった。すなわち、樹脂の酸化の受けやすさが、その樹脂の密着性の目安になり、今後の塗料樹脂に対する1指針になるものと思われる。

Table 6に示されるように、耐熱性、易塗料化性、短時間焼付け性、スチール箔との密着性など総合的な観点より、ポリアミドイミドが特に優れた樹脂と考えられる。今後はポリアミドイミドにより高い加工性を付与し、プレス成形に耐え得る樹脂の検討を行い、容器への応用を計っていきたいと考えている。

謝 辞

本研究の発表を許可された東洋製罐グループ総合研究所所長 岸本昭博士に感謝の意を表します。

<引用文献>

- 1) ターレンス・アットウッド、(インベリアル・ケミカル・インダストリー)、50-83453 (特許公開)

- 2) ターレンス・アットウッド、(インベリアル・ケミカル・インダストリー)、53-111337 (特許公開)
- 3) 宗像誠二、宮崎信幸、塗装工学、19 (11)、480 (1984)
- 4) 門屋卓、“包装技術便覧”、日本包装技術協会編、p.1845
- 5) 山田富貴子、“機器分析のてびき”、化学同人、p.1
- 6) 錦田晃一、岩本令吉、“赤外法による材料分析”、講談社サイエンティフィク
- 7) J. D. E. McIntire, “Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering”, Wiley, Vol.9, p.61 (1973)
- 8) K. Ohta, R. Iwamoto, Anal. Chem., 57, 2493 (1985)
- 9) 三田達、“最新耐熱性高分子”、総合技術センター、p.95
- 10) 神戸博太郎、“高分子の耐熱性”、培風館
- 11) T. Ozawa, Bull. Chem. Soc. Jpn., 38, 1881 (1965)
- 12) 横田力男、崎野隆弘、三田達、高分子論文集、47 (3)、207 (1990)

(原稿受付 1994年9月21日)
(審査受理 1995年2月6日)