

第 4 部門 A の研究活動に関する最終報告 (平成 22 年度)

研究課題名：樹脂製品の強度剛性を高める新しい 方法の基礎的研究と応用研究

石鍋雅夫* 田代孝二** 今枝健一***和田俊夫****

A Fundamental and Applied Study of New Method of Improving
the heat resistance of Crystalline plastic products

(Solvent-induced crystallization method)

Masao Ishinabe*, Kouji Tashiro**, Kenichi Imaeda*** and Toshio Wada****

1. 研究要旨

無菌の内容液を PET ボトルに充填する方法として、大きく分けると 2 種類の方法がある。第一の方法は、沸騰させた内容液を直接ボトルに充填する方法であり、その充填温度によって、ボトルが縮まないように、ボトルに耐熱性を与える必要がある。第二の方法はボトルには耐熱性は要求せず、無菌室内で室温まで冷却した内容液を充填する方式である。この場合は、ボトルに耐熱性が要求されない。本研究は、前者の場合に関する研究である。現在、この耐熱性は、ボトルのブロー成形時に付与する方法が取られている。PET ボトルは一般にはプリフォーム成形とブロー成形の 2 つの手順で製造される。まず、熔融状態からの射出成形で、樹脂ペレットから試験管状の「プリフォーム」を製造する。一度室温に冷却したプリフォームを、ガラス転移温度 (T_g , 75°C) 以上に再度加熱し、金型内に挿入した延伸棒を用いてボトルの内側を軸方向に伸長すると同時に、30 気圧程度の空気を導入して、全体をボトル形状に成形する。結晶性プラスチックである PET は、この成形中の伸張や伸張状態での加温により結晶化が進行し、容器として必要な剛性が付与される。さらに、伸張状態で 100°C 以上の温度に保持する処理（以下、熱処理と記す）で生じる結晶化により、沸騰した内容液の充填時に問題となった熱収縮に対して耐熱性が発現されることが一般に知られているが、この方法では、その熱処理に必要な時間の分だけ製造効率が落ちるといふデメリットがある。

PET フィルムの温度や伸張速度による結晶化に関する研究や、収縮に関する実験的研究は多くの論文が発表されている。一方、多段ブローと呼ばれる方法も開発され、実用化されている。それは、ブロー成形した後に金型から解放して熱収縮させ、この成形と自然な熱収縮の過程を繰り返すことによって、内容液充填時の耐熱性を付与している。この方法は、大量生産に対応できるが、複雑な成形手順になり、

* 中部大学工学部工学基礎教室 准教授 ** 豊田工業大学大学院工学研究科樹林高分子専攻 教授

*** 中部大学工学部応用化学科 教授 **** 中部大学応用生物学部食品栄養科学科 教授

相当に専門的な工程が必要である。また、自然な熱収縮が取り入れられているので、ボトルの厚み制御が難しいという基本的課題を抱えている。

我々は、様々のメリット、デメリットを有する、これら従来の方法とは違ったやり方で耐熱性が要求されないボトルと同じボトル製造条件下で、耐熱性を付与する新しい方法の開発を研究している。その中で、実験及び結晶化に関する解析を共にある程度実施できた方法についてその概要を以下に述べる。

その方法は、プリフォームに化学物質を浸透させて、そのプリフォームをガラス転移点温度(約 75°C)より若干高い 80°C で、すなわち従来の成形温度 110°C 程度よりも相当低い温度で、しかも唯一度だけ延伸ブローし、金型内で短い時間の熱処理で成形する方法である。この原理を、基礎実験データに基づいて解明しようとする。具体的には、本報告では、未延伸の PET フィルムを、アセトアルデヒドやトルエンに浸漬させ、その後、80°C で伸張度 $\lambda = 3$ (歪み 200%) を与え、室温で解放後、95°C の熱湯に置いて熱収縮変形を評価する。これにより、未処理に比べて明らかに耐熱性が向上する結果が得られたので報告する。

2. 研究の概要

その 1) 試行的実験の結果及び過去の研究から得た示唆によりモノマー浸漬方法を検討

PET の結晶構造に関する伸張及び熱処理による結晶構造の違いに関して、熱処理も利用することにより耐熱性が高まることは一般に知られており、これに関して IR 解析による研究から、分子鎖のカルボニル基どうしの電氣的相互作用が関係していることが指摘されている。著者らは、この点に注目し、アルデヒド基による、カルボニル基への影響がどのようになるかに期待して、PET フィルムにアセトアルデヒドの浸透処理を実施し、伸張後の耐熱性を評価した。これにより、浸漬によって耐熱性が上がる事実が確認できた。この検討の前に、イソシアネート基他、様々な浸漬による検討も実施しているが、むしろ逆効果であった。

その 2) アセトアルデヒド以外のモノマーに関する検討

トルエンやその他のモノマーを浸漬させて、トルエンを利用すると透明性も維持し、80°C での伸張において耐熱性を出現しうることなどが分った。この検討の前に、イソシアネート基他、様々な浸漬による検討も実施しているが、むしろ逆効果であった。

その 3) FTIR, X 線構造解析

総合工学研究所の X 線構造解析システムも使用した。しかし、主には、共同研究者であり、樹脂の極限性能を高める基礎研究の第一人者である豊田工業大学の田代の指導のもと、この浸漬処理による微結晶の確認を ATR-IR 解析を中心に実施した。X 線構造解析も検討中である。

その 4) 分子シミュレーション

分子鎖の代表的な構成(ベンゼン環やカルボニル基)などから、計算可能な量子化学計算(DFT)を Gaussian を用いて実施して、モノマーの違いによる影響の解明を目的とした試行的な計算を実施した。

その 5) 耐熱性・非耐熱 PET 樹脂の CAE 材料モデルの提案

ガラス転移点温度よりも少し高い温度である 80°C 近辺の結晶性プラスチックの伸張及び熱などによる材料の機械特性を再現しうる FEM 解析モデルを提案した。

その 6) 共同研究体制

石鍋は容器メーカーの主任研究員として容器の軽量化技術に関する技術開発を研究した経験があり、さらに、自動車に関する軽量化に関連する樹脂を含む CAE 技術の開発に長年関係してきた。田代は樹脂性能を極限まで高める幅広い基礎研究の第一人者である。今枝は電気化学を中心に他幅広い化学者である。さらに、和田は食品に関する安全面を中心に研究している。以上、お互いの違った知見をもって、新しい可能性を相談して実施した。

3. 研究成果

3.1 耐熱性向上技術の新技术の開発とその基礎研究

PET に対する溶媒誘起結晶化現象についての研究例は極めて限られている。それらはジメチルフォルムアミドやトリクロロエタン, ニトロベンゼンなど特殊な溶媒についての報告であり, より汎用な溶媒の一つであるアセトアルデヒドや, さらに安価なトルエンについての報告は皆無である。しかも, アセトアルデヒドやトルエンへの PET の浸漬過程に関する研究や, 耐熱性との関係を探る研究は勿論のこと, 実際の PET ボトルについて, 本報で示す方法により耐熱性を高めた報告は全くない。

アセトアルデヒドやトルエンのこれらの効果や特徴を, 基礎科学の立場から詳細に眺め, 溶媒浸漬, 伸張そして熱処理と, 様々の処理を施した PET フィルムの結晶化挙動に関する詳細を, 赤外スペクトルによる結晶性バンドの評価により明らかにした。

なお, ここで留意すべき点の一つとして, 有機溶媒への浸漬による安全性がある。容器に浸漬させたアセトアルデヒドやトルエンが, 内容液に抽出する懸念が予測される。そこで, 試験的に製造した小型ボトルに熱湯を充填し, 内容液への溶け出す溶媒量を測定した。結果は市販の PET ボトルと比べても溶媒量は, 極めて微量で検出できなかった。

3.2 論文と特許

研究論文

「PET フィルム耐・熱収縮性向上のための溶媒浸透法の応用研究」機械学会論文集に掲載。他 2 論文は審査中。

特許「熱可塑性樹脂成形体の製造方法」特願 2010-25117

特許「耐熱収縮性樹脂成形体の製造方法」特願 2010-47242

特許「芳香族ポリエステル樹脂成形体の製造方法」特願 2010-207170