

カルボニル基を含む溶媒によるアモルファス PET フィルムの結晶化

石鍋雅夫*1 幅上茂樹*2 堤内 要*3

Crystallization of amorphous PET film with solvents containing carbonyl group

Masao Ishinabe*1, Shigeki Habaue*2, Kaname Tsutsumiuchi*3

(Received, February 16, 2022)

We have been investigating a method for obtaining a poly(ethylene terephthalate) (PET) film with high heat resistance by immersing an amorphous film (APET) in a solvent, followed by stretching, and allowing the stretching temperature to be higher than the glass transition temperature. Furthermore, it has already been reported that ethyl acetate shows an effect for solvent-induced crystallization of APET to improve the heat resistance property.

In this study, solvent crystallization of APET was carried out in various organic solvents with a carbonyl group, such as ethyl formate, *N,N*-dimethylformamide (DMF), and γ -butyrolactone, in addition to ethyl acetate, and was evaluated by the attenuated total reflectance (ATR) measurement of the immersed films. The results indicated that the lactone, γ -butyrolactone, has a significant effect on crystallization.

Keywords: PET, solvent-induced crystallization, ethyl acetate, DMF, γ -butyrolactone

1. はじめに／研究の目的と背景

我々は延伸する前のアモルファス PET (APET) のフィルムを溶媒に浸して、省エネに寄与する低い温度、及び成型時に十分に延伸されない部分が生じることを意識して、より低い温度と延伸の条件を設定して、延伸前の溶媒処理によって高い耐熱性が得られる方法を検討してきた¹⁻⁵⁾。そして、より高い耐熱性が得られる溶媒を発見するための様々な検討を実施して、比較的誘電率が小さい溶媒である酢酸

エチルの効果を示した⁵⁾。これまでに、カルボニル基の負電荷の絶対値が大きい溶媒によって、高い耐熱性が得られることが分かっている⁵⁾。さらに、その効果はペレットへの溶媒処理によっても、射出成型した製品の耐熱性の向上に対して有効であることを示した⁶⁾。

用いる溶媒のカルボニル基の負の電荷の大きさが、溶媒結晶化に影響すると考えている理由は今のところ明確ではないが、その電界の影響で、PET 分子間の分子間力が高くなり、PET 分子の凝集が生じるためであると考えている。本報告では今までに検討されていない様々な溶媒の効果について検討を行った。その溶媒の選定には、カルボニル基があること、さらに付随する分子構造の違いが調べられることを考

*1 中部大学 (visiting professor)

*2 応用化学科 (Department of Applied Chemistry)

*3 中部大学応用生物学部応用生物化学科 (Department of Biological Chemistry)

慮した。結果として選定した溶媒は、酢酸エチルと類似した構造を有するもの、そのエステル基をアミド基に変えたもの、五員環の環状エステル、ラクトン構造があるものなどである。

なお、これらの選定には、量子化学計算 GAUSSIAN⁷⁾を用いて、カルボニル基の負電荷の大きさに関して、溶媒一分子の電荷分布を先に求めて確認している。また、耐熱性と溶媒処理したフィルム

の赤外全反射 (ATR) スペクトルの違いを調べた。今までの検討から、溶媒処理したフィルムの ATR スペクトル測定により、耐熱性の向上を非常に簡単に推定できると判断している^{1)・5)}。その結晶性の評価方法は、次のようなものである。APET への溶媒処理を行い、そのフィルムの ATR 評価を実施する。そして、既に実績のある二つの結晶性バンドの吸収スペクトルの値の大きさを求める。

この判定法は、APET フィルムの熱による耐熱性と延伸による耐熱性の評価についての研究として、Pellerin らによって示された結果⁸⁾に基づく。すなわち、延伸した状態で高温で維持すると高い耐熱性が得られるが、この熱結晶状態を示す ATR スペクトルが 1471 cm^{-1} の吸収である。一方、単に延伸しただけでは耐熱性はなく、その ATR スペクトルにおける吸収が 1340 cm^{-1} であることが報告されている。

我々はこれまでに、示差走査熱量計 (DSC) により、APET フィルムの熱吸収による温度変化の確認を実施し、加えて様々な溶媒誘起結晶化についての試験を実施した⁴⁾。ここでは、アセトアルデヒドによる溶媒結晶化に関する ATR による評価と X 線回折 (XDR) による評価を行い、両者の結果が一致することを明らかにした。

また、PET に対する溶媒誘起結晶化は過去に数件の研究例があり、*N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) やトリクロロエタン、ニトロベンゼンなどの溶媒について、報告されている^{9,10)}。一方、前述のように我々は、非常に身近な溶媒である酢酸エチルによる溶媒結晶化の効果を始めて示した^{5,6)}。本研究は、その効果を超越する溶媒の発見を目指したものである。

本報告では、GAUSSIAN⁷⁾により求めたカルボニル基の電荷と、ATR 法により評価した2つの吸収スペクトルのバンドの値の関係をまとめたので、以下に報告する。

2. 実験方法

2-1 選定した溶媒

選定した溶媒は、酢酸エチル、この溶媒をより単

純化したギ酸エチル、ギ酸エチルのエステル基をアミド基に変えた DMF、そして五員環を含む γ -ブチロラクトンの4つである (Fig. 1)。

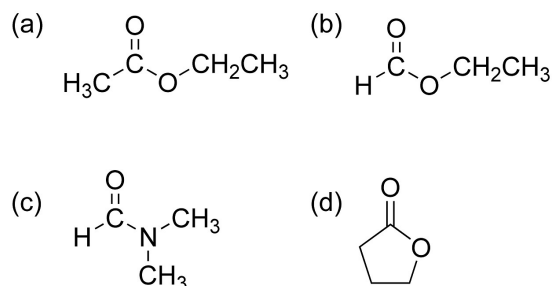


Fig. 1. Solvents used for crystallization of APET: (a) ethyl acetate, (b) ethyl formate, (c) DMF, and (d) γ -butyrolactone.

2-2 量子化学計算

Fig. 2 に 2-1 で選定した溶媒の一つである γ -ブチロラクトンの GAUSSIAN 分子モデルを示す。用いた4つの溶媒分子の最適化構造計算を実施し、カルボニル基の電荷を求めた。

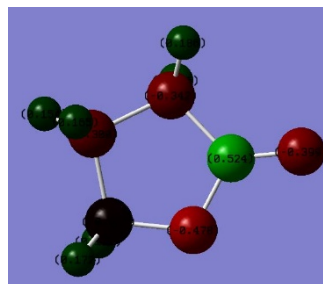


Fig. 2. Molecular model of γ -butyrolactone calculated by GAUSSIAN09(opt b3lyp/6-31g)

2-3 溶媒処理

- 1) 既に検討済み⁵⁾の APET (東レケミカル製アモルファス) の 0.5 mm のフィルムを利用した⁵⁾。
- 2) 溶媒は林純薬工業の特級純度 99.5% の特級酢酸エチル、富士フィルム和光純薬のギ酸エチル、DMF、 γ -ブチロラクトン、を、精製することなくそのまま利用した。
- 3) 2) の溶媒をシャーレに移し、10分間、常温 ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$) で1) の APET フィルムを浸して溶媒処理を実施した。

2-4 ATR 評価方法

日本分光製 FT/IR-4700 (分解能 0.4 cm^{-1} , 中部大学分析計測センター) を用いて、ATR 法で評価を実

施した。著者らは、PET フィルムのアセトアルデヒドや酢酸エチルを用いた溶媒結晶による耐熱性向上の要因を、ATR の波長 1420 cm^{-1} を標準化して、 1340 cm^{-1} の CH_2 Wagging と、 1471 cm^{-1} の CH_2 Bending のバンドの吸収強度を比較する方法により判定しており¹⁻⁵⁾、今回の実験についてもそれらの値を用いて確認した。

3. 試験結果

3-1 量子化学計算によるカルボニル基の電荷強度

4 種類の溶媒分子のそれぞれのカルボニル基の電荷強度は、酢酸エチル -0.380 、ギ酸エチル -0.405 、DMF -0.455 、 γ -ブチロラクトン -0.399 であった。それぞれの単位は e である。

3-2 ATR 評価の結果

アモルファス PET の ATR 測定結果を Fig. 3 に示す。また、以下に各溶媒での評価結果 (Fig. 4~7) を示す。

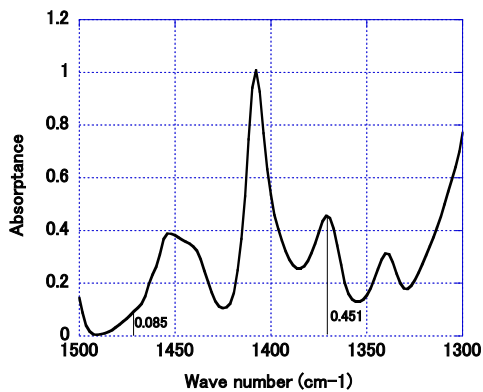


Fig. 3. ATR spectrum of APET.⁵⁾

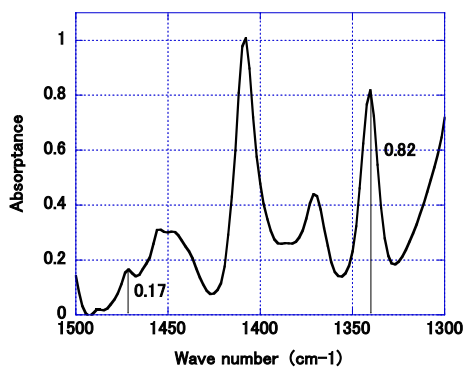


Fig. 4. ATR spectrum of APET after immersing in ethyl acetate.

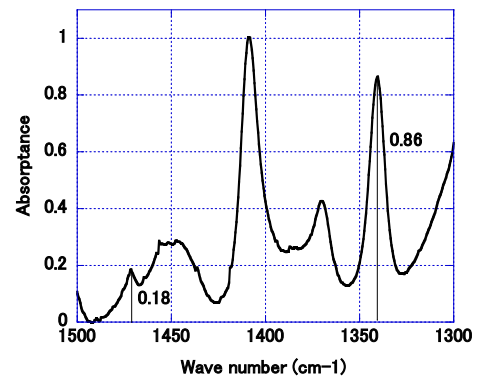


Fig. 5. ATR spectrum of APET after immersing in ethyl formate.

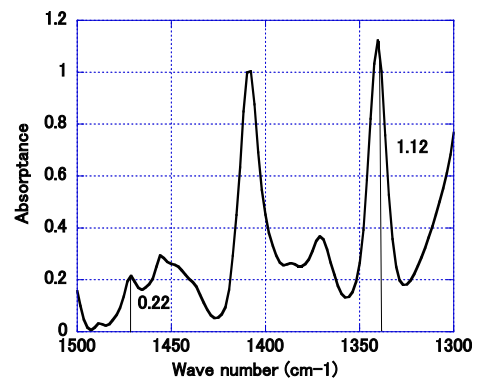


Fig. 6. ATR spectrum of APET after immersing in DMF.

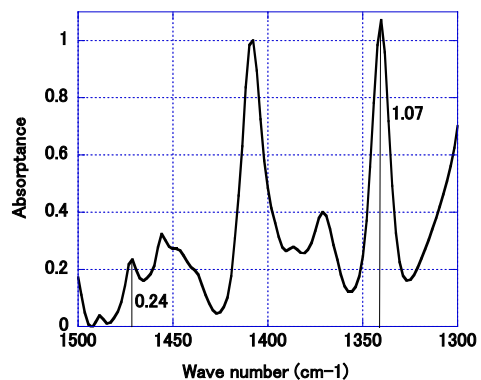


Fig. 7. ATR spectrum of APET after immersing in γ -butyrolactone.

溶媒結晶化を行ったいずれの場合も、溶媒に浸す

Table 1. Summary of crystallization of APET film with solvents containing carbonyl group

	Negative charge of carbonyl (-e) ^{a)}	ATR peak intensity		Evaluation ^{b)}
		1471 cm ⁻¹	1340 cm ⁻¹	
Ethyl acetate	0.38	0.17	0.82	○
Ethyl formate	0.41	0.18	0.86	○
DMF	0.46	0.22	1.12	◎
γ -Butyrolactone	0.40	0.24	1.07	◎

a) Estimated by GAUSSIAN calculation.

b) Evaluation results, ◎: very good ($I_{1471\text{cm}^{-1}} \geq 0.2$) ○: good ($I_{1471\text{cm}^{-1}} < 0.2$).

前のものと比較して、吸収パターンが大きく変化しており、特に、1340 cm⁻¹に新たな吸収が確認され、また、1471 cm⁻¹の吸収が著しく大きくなっていることがわかる⁵⁾。さらに、これらの吸収強度は、用いた溶媒の種類によって変化した。

3-3 結果のまとめ

3-2節で示した結果を、Table 1にまとめた。これらの結果から、DMFと γ -ブチロラク톤は、酢酸エチルよりも明らかに1471 cm⁻¹の吸収スペクトルの値が大きくなった。

カルボニル基の負の電荷の周りの電界の影響で、正の電荷をもつ水素原子などが引き寄せられるためであると考えており、著者らは、この結果は電磁気的な考え方と合致していると判断している。

今回の結果からも、カルボニル基の電荷(負)の大きさが重要であることが確認された。一方、結晶性バンドの1471 cm⁻¹の吸収スペクトルの値が大きい γ -ブチロラク톤は、DMFよりも値が若干高いが、カルボニル基の電荷の値はDMFよりも明らかに小さい。このことから、 γ -ブチロラク톤の本溶媒効果への他の理由を、今後解明する必要があると判断している。

4. 結論

酢酸エチルよりも、五員環を含む γ -ブチロラク톤とエステル基ではなくアミド基をもつ溶媒のDMFが、共に同程度のAPETに対する高い溶媒結晶化を引き起こすことを示した。特に、 γ -ブチロラク톤の結果から、溶媒の寄与には、まだ新しい要因があることが示唆された。

謝辞

本研究を開始する機会を頂きご指導いただきました先端研究センター長(シカゴ大学名誉教授)山本尚教授ならびに分析計測センター河村益徳技術員に、また

本基礎研究を一貫してご指導いただきました豊田工業大学名誉教授田代孝二先生に謝意を表します。

参考文献

- 1) Ishinabe, M.; Tashiro, K.; Imaeda, K.; Yamamoto, D. Applied study of Solvent-Induced Crystallization Method for the Reduction of Thermal Shrinkage of Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) Film, Transactions of the JSME(A), Vol. 77, No. 775, 526-534 (2011).
- 2) Ishinabe, M.; Tashiro, K.; Yamamoto, D.; Imaeda, K. Development of Solvent-Induced Crystallization Method Using Toluene for the Improvement of Thermal Shrinkage of Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) Film, Seikei-Kakou, Vol. 25, No. 8, 393-397 (2013).
- 3) Ishinabe, M.; Tashiro, K.; Imaeda, K.; Wada, T. Fundamental and applied study of new method of improving heat resistance of crystalline plastic products, Comprehensive Engineering (Chubu University), Vol. 23, 24-33 (2011).
- 4) Ishinabe, M.; Yamashita, Y.; Tsutsumiuchi, K.; Tashiro, K.; Imaeda, K.; Kawamura M. Effect of Crystal Status Transformation on the Thermal Shrinkage Characteristics and Extensional Characteristics of Acetaldehyde Solvent-Induced Crystallization PET Film, Transactions of the Materials Research Society of Japan, Vol. 42, No. 4, 107-111 (2017).
- 5) Ishinabe, M.; Tsutsumiuchi, K.; Imaeda, K. Solvent crystallization and Heat Resistance of amorphous PET film with ethyl acetate, Transactions of the Materials Research

- Society of Japan, Vol. 44, No. 1, 25-28 (2019).
- 6) Ishinabe, M.; Tsutsumiuchi, K.; Yokota, C.; Hayashi, C. Discovery of the increasing of strength of the injection molded product of polyethylene terephthalate pellets with solvent crystallization by ethyl acetate, 中部大学工学部紀要, Vol. 55, 29-31 (2020).
- 7) Gaussian 16, Revision C.01, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT (2016).
- 8) Cole, K.C.; Ajji, A.; Pellerin, E. New Insights into the Development of Ordered Structure in Poly(ethylene terephthalate), II Results from Transmission Infrared Spectroscopy of Thin Films, Macromolecular Symposia, Vol. 184, 1-18 (2002).
- 9) Jameel, H.; Noether, H.D.; Rebenfeld, L. The Effects of Orientation and Crystallinity on the Solvent-Induced Crystallization of Poly(ethylene terephthalate). II. Physical Structure and Morphology, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 27, 773-793 (1982).
- 10) Lee, W.H.; Ouyang, H.; Shih, M.C.; Wu, M.H. Kinetics of Solvent-Induced Crystallization of Poly(ethylene terephthalate) at the Final Stage, Journal of Polymer Research, Vol. 10 133-137 (2003).