

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* 山下義裕** 今枝健一***

A Fundamental and Applied Study of New Method of Improving The Rigidity of Plastic Product

Masao Ishinabe*, Yoshihiro Yamashita** and Kenichi Imaeda***

Abstract: There are an excellent grade in heat resistance and a general-purpose grade of non-heat resistance in the Poly(ethyleneterephthalate) (PET) bottle. We are examining with both of them. We are executing the fundamental research to search for a new method of improving the hardness rigidity of the plastic product. We have taken up the PET bottle for heat resistance used for drinks as a subject of research. Because the PET bottle shrinks remarkably according to the heat of contents when contents of about 100°C(liquid) are filled, the polymer design that endures it is needed. Especially, we examined the direction that formed by giving the PET bottle a large deformation from the viewpoint of ecology at a low blow temperature so far. In addition, because heat resistance of the PET bottle is insufficient only in the extension crystallization, the thermal crystallization is examined. We are also examining a new trial from various angles for this purpose. We are studying the end properties of the polymer molecule chain in the crystallization.

Keywords : PET, High extension, Crystallization, Heat shrink

1. はじめに

樹脂製品の強度剛性を高める新しい方法を導くための基礎研究を実施している。研究対象として、PET ボトルを取り上げる。PET ボトルには 2 種類あって、ひとつはお茶などに利用される耐熱用ポリエチレンテレフタレート (PET) ボトルと、他方は非耐熱に利用され非常に軽量化されたボトルで一般に炭酸用である。

前者は、殺菌処理のために、ホットパックと呼ばれる 100℃程度の内容物 (液体) の充填するボトルであり、充填時の内容物の熱により著しく収縮するため、特殊な工程が実施されている。結晶性高分子である PET 樹脂を、予めプリフォーム (試験管形状) に成形し、100℃程度のガラス転移点 T_g 温度近傍にて、内側から棒で軸方向に延伸後、直ちに 120℃程度の高温・30 気圧程度の内圧の空気によって、一気に膨

* 中部大学工学部工学基礎教室 准教授 ** 滋賀県立大学工学部材料科学科 講師

*** 中部大学工学部応用化学科 教授

らませてボトルに成型するが、大量生産に対応するために、ブローと収縮する変化を工程内で繰り返すブロー成形法が用いられる。

より一般的には、150℃程度の熱により熱結晶させる方法をとるが、これらは、PET が伸長した状態で伸長による結晶化だけでは、耐熱性を持たないためであり、熱結晶状態を得るための熱処理が必要とされている。この製品システムに関する研究は、エコの意味でも重要な研究課題である。

我々はこの目的のために、様々な角度で従来の方法や既に研究されている方法を調べ、新しい方策の可能性を検討している。

2. PET ボトルの熱変形

耐熱処理をしていないPETボトルに95℃の熱湯を注ぐと、Fig.1に示す熱変形を生じる。図中左は注ぐ前、右は熱変形したボトルである。このような熱変形を防止する方法として、成型過程において150℃程度の熱を加える熱処理によって熱結晶を生じさせる方法が一般に行われる。Fig.2は基本的に熱処理により耐熱性を与えたPETボトルである。



Fig.1 Appearance of thermal deformation after boiling water is injected into the non-heat resistance PET bottle (proposition from YORKEY CO. LTD)



Fig.2 Heat resistance PET bottle (proposition from YORKEY CO. LTD)

また、大量生産に適した方法として、収縮を考慮し大き目に一度成形する処理を含む多段ブロー成形法が開発され市販適用されている。

3. 非耐熱用 PET ボトルに関する検討

非耐熱用 PET ボトルに関しては、ガラス転移点温度以上ではあるが、より低い温度で成形する研究を実施している。

3. 1 低温域で大きなひずみを与える方法の検討

伸長により結晶化度は高くなることを示す検討を実施した。ユニチカ性非耐熱用 PET フィルムを入手し、伸長度と DSC による結晶化度の関係を調べた。示差走査熱測定 (DSC) については、PET 成型フィルム未延伸や各歪みまで伸長した試料をパーキンエルマ・ジャパン(株)製、DSC7 を用いて測定した。測定温度範囲は 10℃から 280℃とし、昇温速度 20℃/min. で N₂ 気流中 (流量 30 ml/min) で測定した。結晶化度 α は、 $\alpha = \Delta H_m / \Delta H_m^0$ (ΔH_m : 融解熱, H_m^0 : 純物質の平衡融解エンタルピー) の関係で求めた。○は BUCKLEY の論文¹⁾で示されている 86℃の歪みと結晶化度の関係であり、このことから、著者らが検討した材料は、延伸により、より高い結晶化特性を示す材料であると判断した。

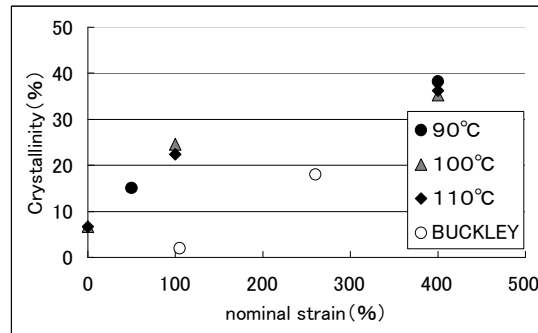


Fig.3 measured degree of crystallization -strain relations

歪みと結晶化度は非線形の関係ではあるが、歪みが増加すると結晶化度も増加することを示している。特に、歪みによる結晶化度の変化は、同一材料において温度にあまり依存しない関係を示している。

しかしガラス転移温度近傍での高延伸だけで耐熱 PET ボトルを作製するには限界がある。その詳細は省略するが、この伸長したフィルムを 95℃の熱湯に入れたとき、瞬時に熱収縮により初期歪状態にほぼ戻ることから明らかである。すなわち、延伸によってだけでは耐熱用 PET ボトルに対して新しい研究成果が得られる方向でないことを確認している。合わせて、伸長結晶と熱結晶の違いに着目することの大切さが認識された。

3. 2 PET フィルムの高延伸引っ張り試験

非耐熱性 PET ボトルをより低温でブロー成形することによりエコになる技術を示す研究の一環として、その温度域で実用的なブロー成形シミュレーションを構築することを検討している。このため、ユニチカ社製 PET ボトルグレードのペレットより、PET 樹脂をフィルム金型にセットの後、フィルム厚さが 0.5mm になるようにスパーサで調整し成形用プレス機（金型温度 285℃）中で 1 分間、樹脂を熔融させた後に、3 分間加圧成型を行い、その後フィルムは 0℃に急冷した。この PET フィルムを、90℃、100℃、110℃の 3 つ条件下で引っ張り試験を実施した。ダンベル片は JISK6251-8 を参考にした。断面の厚み 0.5mm、幅 5.0mm である。各結果の応力は公称応力であり、歪みは公称歪みである。歪みの取り方は、チャック間の長さ 20.0 mm を基準にしている。

Fig. 4-1 に示した 90℃で測定した応力-歪み曲線の特性は、50%まで、100%、200%、380%それぞれ歪みを与えた後、除荷した結果であり、Fig. 4-2 は歪みを 380%程度与えた後の試験片の写真である。

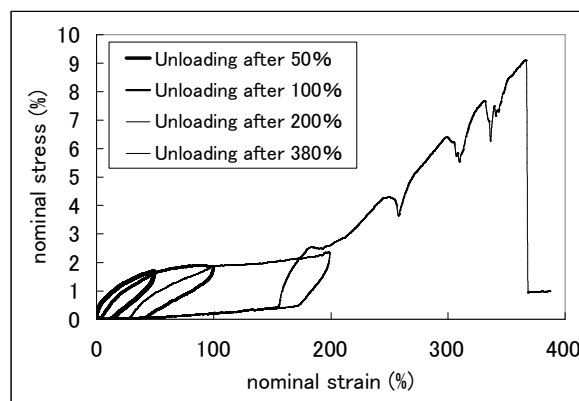


Fig.4-1 measured stress-strain relation at 90℃



Fig.4-2 specimen elongated to almost 380% at 90℃

50%の結果では、ほぼゴム弾性を示していると判断できる。200%以降は弾塑性特性を示している。380%

の結果は 200%以降に、150%戻った時点で再度延伸を開始して得た結果である。その後、荷重に乱れが多少でている。これは、90℃での延伸では延伸に伴うラメラ構造の変化とスリップによると考えられるスリップスティック現象が観察される。延伸後のフィルム表面にもこれに対する格子状の縞模様が見られる。100℃以上ではこのような現象は見られなかった。

いずれも、延伸後のフィルムの状態は結晶化によって材料の剛性は著しく向上しており、通常、弾塑性体として取り扱う材料特性を示した。さらに、温度の違いを示す Fig. 5, 6-1, 6-2 の測定結果から、各温度で 400%近くまで歪を与えた後での弾性的な戻りは微小あること、実質的に永久変形をしており、初期にゴム弾性体であった材料は、その延伸によってほぼ弾塑性体の特性を示したと判断した。以上のことから、歪みにより結晶化が進み、ゴム弾性から次第に弾塑性と変化するものとみる方が、100℃以下の状態を解析するにはより有効であると判断した。

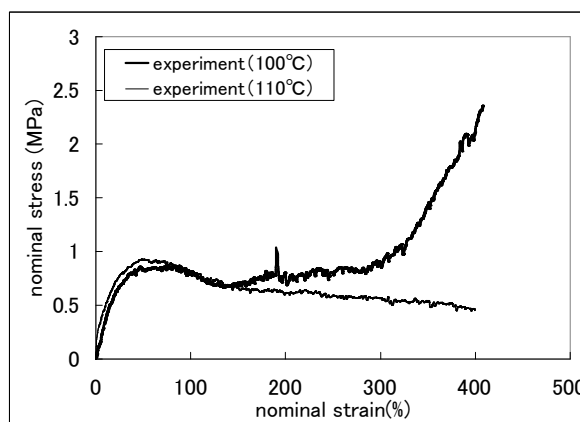


Fig.5 measured stress-strain relation at 100℃ and 110℃



Fig.6-1 specimen elongated to almost 380% at 100℃



Fig.6-2 specimen elongated to almost 380% at 110℃

3. 3 ではまず、ブロー成形解析法の材料モデルである BUCKLEY モデルを概説し、次に、新しく提案した方法の特徴を説明する。

3. 3 材料モデルの提案

ペットボトルは、結晶性高分子である PET 樹脂を、予めプリフォーム（試験管形状）に成形し、ガラス転移点より 10℃程度高い温度にて、内側から棒で軸方向に延伸後、直ちに 3 気圧程度の内圧によって、一気に膨らませる方法で製造されている。この成形（ブロー成形）に関する FEM 解析の研究は数多く発表^{2) 3)} されている。それらの目的は、成型後の各部の厚みや延伸度の予測にあって、各部の厚み（実測）との比較から、BUCKLEY モデル^{1) 2)} は特に世界的に認められている。

このモデルは 2 列のパネダッシュポットで表される粘弾性 4 要素 MAXWELL モデルであり、その一方は分子鎖の伸びを、他方は分子鎖間の再構築を表現する項であり、その粘度は延伸による結晶化度によって異なる。これらの方法は通常のブロー成形温度条件 100℃～110℃で成形する場合において有効な解析方法であると思われる。また、牧野内³⁾らは粘塑性モデルをこの問題に適用して同様な課題を検討し

有効な結果を示している．いずれも，粘性変形が主体な状態に対する計算方法として有効であると思われる．すなわち，PET ボトルの従来の成形法および BUCKLEY 等のモデルは 100℃ 程度以上の温度での成形における製造技術および解析技術であるといえる．

通常の成形条件よりも少しでも低めの温度でブロー成形し，その条件下で高延伸により高い結晶化を与える条件を検討する試験および，その実用的な FEM 解析技術の検討に着手している．まず，BUCKLEY モデルについて概要を示し，新しく提案した方法との違いを示す．

Fig. 7 は BUCKLEY モデルの 1 次元模式図¹⁾である．左のバネとダッシュポット S は，分子鎖の伸びに関する粘弾性を模式化しており，右のバネとダッシュポット C は結晶化も含めた分子鎖間の再配置の関係を模式化している概念図である．C の楕円で囲んだダッシュポットは非ニュートン流則に従って伸長 λ が一定値以上では結晶化度が高いとして，粘性が無限大になるとしている．

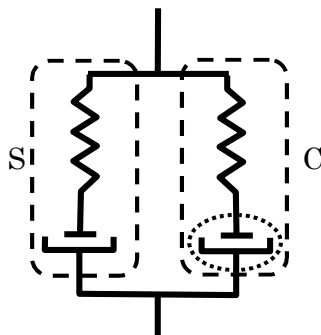


Fig.7 BUCKLEY Model

実際の PET 材料などの伸長と結晶化度の関係は，その成分他に影響されるが，粘性などの永久変形の度合いが結晶化度に依存しているのは明からである．

著者らは非耐熱 PET シートやブロー成形によるボトルの製品としての剛性を向上することを，結晶化度とより結びつけて考え，延伸による結晶化度の変化により，ゴム弾性，粘弾性，弾塑性へと材料が部分的に変化，それらが，内部で混在しながら変化するとし，90℃に関する Fig. 4.1 の結果から，ある結晶化度まではゴム弾性，ある結晶化度を過ぎると結晶化度に依存した弾塑性であると仮定したモデルを考案してその有効性を検討した．

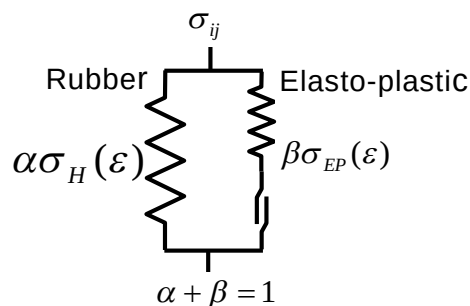


Fig.8 present FEM analysis model
(total stiffness is from left to right depending on Crystallinity)

新しく検討した構成式は式 (1) のように，応力 $\sigma(\epsilon)$ は Fig.8 に示すように，ゴム弾性と弾塑性を組み合わせたものとした．

一般に樹脂はガラス転移点温度よりやや高い温度において，ゴム弾性を示す．すなわち，伸長後にその温

度で伸長拘束から解放すると初期の形状に戻る傾向を示す。さらに、PET のような結晶性プラスチックでは、大きなひずみを与えた伸長による結晶と熱による結晶とはそれぞれ異なる結晶構造を形成することが従来の研究⁷⁾によって明らかにされている。すなわち、ひずみが小さいときはゴム弾性を示し、伸長による成形を中心した非耐熱 PET ボトルの成形においては、伸長による結晶構造を示す構造変化がある。よりこの構造変化を分かりやすくする材料モデルとして Fig.8 のモデルを提案した。

$$\sigma(\varepsilon_{ij}) = \alpha\sigma_H(\varepsilon_{ij}) + \beta\sigma_{EP}(\varepsilon_{ij}) \quad (1)$$

ここで、 $\sigma_H(\varepsilon)$ はゴム弾性 (Mooney-Rivlin)、 $\sigma_{EP}(\varepsilon)$ は弾塑性を表している。

この方法により、省略するが結晶化度の実測値との対応から、50%の相当ひずみまではゴム弾性とし、 $\alpha = 1, \beta = 0$ 、100%以上では弾塑性 $\alpha = 0, \beta = 1$ とし、その間の α と β の変化は線形になるとした。このモデルによる計算結果を Fig.9 に示した。

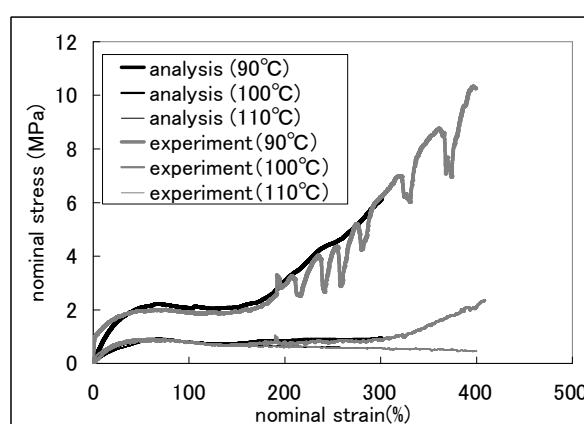


Fig. 9 comparison of FEM model and experiment at various temperatures

4. 結晶性高分子 PET の伸長及び熱結晶化の違い

著者らは、3. 1 の文末に示した結果を踏まえて、耐熱 PET ボトルに関するエコになる新技術の研究を別途検討している。

樹脂は一般的には、温度依存があり、粘性体やゴム弾性体とされている。しかし、熱結晶性を有する樹脂である PET では、それを粘性体や粘塑性体とみる見方でなく、その特性を見極める立場に立って検討した。さらに、PET の分子鎖間の結合の仕組みが重要であるとの認識に立った研究が発表⁶⁾されており、分子鎖間の結合の特徴が、材料全体の機械特性になっていると立場にたって耐熱 PET 樹脂の熱結晶および伸長結晶特性を検討している。FTIR や X 線他の観察によって確認する研究を進めている。すなわち、この見方から考えられる新しい方法の提案を目指している。

4. 1 分子シミュレーションを用いた分子間相互作用形式に関する検討

PET 分子鎖の結合状態を、FTIR の分析や分子シミュレーションにより予測する検討も進めている。そのひとつである分子動力学による方法で検討する場合において、分子鎖のベンゼン環とカルボニル基などの結合特性の解明が重要であるが、それらの特性は明確になっていない。この点を明らかにする目的で、DFT 法を用いた Gaussian による最適構造解析を、様々な PET モノマー間の結合形態に関して検討しているが、未だ有効な結果は得られていない。

そこで、モノマーで考える以前に、より低分子で一般的な化合物間での分子間の相互作用についてまず検討した。具体的には、PET 分子鎖の代表的な構成成分であるベンゼン環とカルボニル基を持つ安息香酸について、最適構造解析を試行した。2 分子の構造最適化／量子化学計算 (DFT) を Gaussian により解析した。計算は収束していないが、その途中結果として Fig.10 の結果が得られた。図中右は全電子密度分布

を示し,左は結果の内容を示している.計算方法が B3LYP(DFT),基底関数は 6-311G++(3DF,3PD)である.

一方,分子動力学による解析の適用についてであるが,P P / ゴムブレンド系の挙動に関しての分子動力学の研究⁴⁾が既に報告されている.また,ペプチド化合物の結晶で見られたベンゼン環-水分子の水素結合の例⁷⁾などを参照し,特殊な分子間相互作用の可能性をも考慮しつつ,試行的に分子動力学法による相互作用予測も検討中である.高分子の分子シミュレーションについては,一つの解析結果を如何に別の解析に応用していくかなど難解な点も含まれるが,我々は,モノマー間やオリゴマー間の相互作用をより正確に予測することが,全体像やその変化の把握にとって非常に重要な鍵の一つであると考えている.

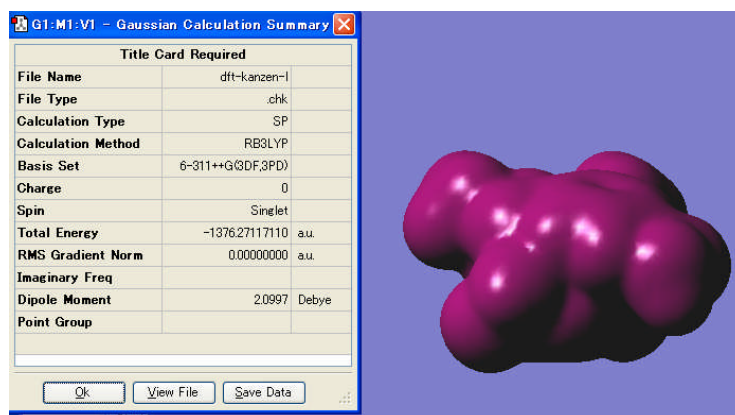


Fig.10 Molecular structure analyses of the interaction between benzene ring and carbonyl group using monomer molecules. DFT optimization has been performed by a GAUSSIAN software, but the structure is not yet optimized completely.

5. まとめ

非耐熱PETボトルと耐熱PETボトルの両方に対して,よりエコになる新しい技術を開発する基礎研究を実施している.

非耐熱PETボトルに関しては,ガラス転移点温度より高いがよりその温度に近い温度域において,高延伸により高い結晶化度を得ること研究結果を示した.さらに,この温度域に適用できよりPET樹脂の伸長による結晶化特性を表現する材料モデルを提案し,今後,ブロー成形解析によりエコボトルを示す方向性を示した.

耐熱PETボトルに関しては,Fig.1に示す熱収縮をおさせる新しい方法,材料研究を実施しているが,それは,PETの分子鎖間における伸長および熱処理による結合しくみを明らかにする方向で検討している.

6. あとがき

伸長および熱結晶の違いに着目し,FTIR 及び X 線構造解析を学内施設を利用して結晶構造他の解明を検討中である.新しい方法を見出すには,今まで認識を覆す実験結果が必要である.我々は,耐熱ボトルと同じ材料の PET フィルムを用いて様々な試験をしている.今までの知見では説明できないと判断する結果を得ている.すなわち,様々な成型条件下でどのような分子鎖間の結合が生じているかは完全には未だ解明できていないと判断している.

謝辞

本研究は中部大学総合工学研究所 平成 21 年度の第 4 部門の援助を受け遂行されたものであり,ここに謝意を表します.

大阪医科大学山本大助先生には、医薬品の分子間結合の解析に関する貴重なご意見を頂きました。ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) A.M. Adames, C. P. Buckley, D. P. Jones, Biaxial hot drawing of PET :measurements and modeling of strain-stiffening. :Polymer, 2000, Vol.41, P771-P786
- 2) Z.J Yang et al, Finite element modelling of stretch-blow moulding of PET bottles using BUCKLEY model :Proc.Instn. Mech.Engrs.2004, Vol.218 Part E
- 3) A.Makinouchi, et al, Viscoplastic Material Modeling for the Stretch Blow Molding Simulation Intern.:Polymer Processing, 2000, XV, P2
- 4) Yoshohiro TOMITA, et al, Multiscale Modeling of Deformation Behavior of Rubber Blended Semi-Crystalline :Polymer. Transactions of the Japan Soc. of Mec. Eng., 2007, Vol.73, No.725, P73-P79
- 5) Wellen R.M.R et al. The kinetics of isothermal cold crystallization and tensile properties of PET.:J Mater Sci. 2005, Vol.40, NO.23, P6099-P6104.
- 6) Kenneth C. Cole, Abdellah Ajji and Eric Pellerin, New Insights into the Development of Ordered Structure in PET:Macromolecules, 2002, Vol.35, No.3, P770-784
- 7) Hydrogen Bond between Water and the Phenyl Ring in the Structure of a Dipeptide H-Phe-Leu-NH₂ at 90K and the Structure-based Energy Estimations Mitsunobu Doi, Akiko Asano and Daisuke Yamamoto,:Chemistry Letters, 2003, Vol.32, No.12, P1102-1103