

酢酸エチルにより溶媒結晶化させたポリエチレンテレフタレート・ペレットを用いた射出成形品の強度増加の発見

石鍋雅夫*1 堤内要*2 横田誠*3、林 千泰*3

Discovery of the increasing of strength of the injection molded product of polyethylene terephthalate pellets with solvent crystallization by ethyl acetate

Masao Ishinabe*1, Kaname Tsutsumiuchi*2
Makoto Yokota*3, Chitose Hayashi*3

Received , February 19, 2020

We have been investigating a method for obtaining high heat resistance after stretching by immersing a solvent in an amorphous PET film before stretching and allowing the stretching temperature to be slightly higher than the glass transition temperature. Furthermore, it has already been reported that ethyl acetate leads to high solvent crystallization and improved heat resistance. This time, ethyl acetate was immersed in PET pellets for solvent crystallization, and injection molding was performed at 280 ° C, far exceeding the melting temperature of PET. As a result, the effect of solvent crystals remained slightly and the strength of the molded product was high. We are currently investigating the reason for this, but in the evaluation by ATR, we obtained the result of imagining the existence of a mechanism different from the intermolecular force between the PET molecular chains that we have focused on so far. Report as a bulletin.

Keywords : PET, ethyl acetate, solvent-induced crystallization, Pellet, Injection molding

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のフィルムに溶媒を浸して、省エネになる低い温度及び成型時に延伸が不足する部分を意識して低い延伸の条件を設定して耐熱性を向上させる方法を検討してきた。延伸温度は80℃200%延伸し、熱湯85℃（最低必要な温度として設定）に入れて熱収縮を評価している。さらに高い耐熱性が得られる溶媒を発見するための検討を実施して、誘電率が低いものとして酢酸エチルによる溶媒処理によって高い耐熱性が得られることを示した。今回、自動車部品に利用される材料に対して、これらの溶媒処理の効果があるか、さらにペレットへの溶媒処理の効果が射出成形品にも得ら

れるか検討した。その結果、PETを利用した場合に関しては、ペレットへの溶媒効果が射出成形後にも若干残存し、製品強度向上につながることを発見した。その実験結果と強度向上の理由の解明を試みたので現状を報告する。

2. 実験

2-1 溶媒処理

溶媒処理・射出成形処理・強度実験は(株)コジマ・研究部で実施した。

- 1) PET（ユニチカNES2040：フィラーなしアモルファス）のペレットを使用した。
- 2) 溶媒は林純薬 05000365 特級濃度 99.5%の酢酸エチルを利用した。
- 3) 2) の槽の溶媒液をシャーレにそのまま移し、180 分間 常温 20℃で1) のPETを浸して溶媒処理を実施した。

*1 中部大学工学部創造理工学実験教育科

*2 中部大学応用生物学部応用生物化学科

*3 (株)コジマ（愛知県知立市、研究部）

- 4) 射出成形品は 直方体 $35\text{mm} \times 45\text{mm} \times 4\text{mm}$
(サイドゲート、コールドランナー)
成形条件は 型温度や乾燥条件など、材料メー
カ推奨範囲内(樹脂温度 280°C 保圧 100Mpa)。
- 5) 作成サンプル Aは含浸なし 3 個、Bは 3) で
含浸し、ドライヤで試薬を除去後、乾燥 3 個。
- 6) 強度評価 強度(荷重)評価 の試験機は、島津製
作所 AG-50kNX plus で実施。
- 7) FTIR 島津製作所 IR prestige-21 ATR
法で実施した。

2. 2 強度評価結果

強度試験 島津製作所 AG-50kNX plus を用いて、
2. 1 の 5) に示した A, B の 3 個のサンプルの
強度を評価した。その結果、平均で A 1058N 、B が
 1210N と強度増加を示した。すなわちペレットに酢
酸エチルの溶媒処理をした B が平均で 14% の性能
向上を示した。

2. 3 耐熱性評価に利用した ATR 評価の結果

著者らは PET フィルムを用いたアセトアルデヒ
ドや酢酸エチルによる溶媒結晶による耐熱性向上の
要因を ATR の波長 1340cm^{-1} の CH_2 Bending と
 1471cm^{-1} の CH_2 Wagging のバンドの比較として
判定しており^{1) - 5)}、今回もそれを確認し図 1 に示
した。

今回の場合の射出成形後のこれらのバンドの強度
は未処理品 A、酢酸エチル処理 B は共にアモルファ
スの値である 1340cm^{-1} が 0.35、 1471cm^{-1} が 0.12
であり、2. 1 で示した B の製品強度が射出成型後
に高くなった理由が不明となった。アモルファスフ
ィルムを用いた結果⁵⁾ の値 1340cm^{-1} が 0.83、
 1471cm^{-1} が 0.27 のような高い値になっていないか
らである。

このように、耐熱性を示すと判断した結晶性バン
ドは変化しておらず、別の分子間力による強度向上
が原因であろうと判断し 2. 4 の検討を実施した。

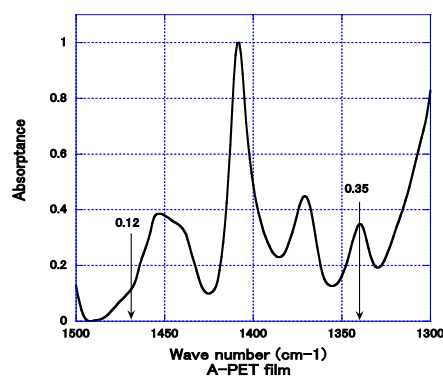


図 1 ATR による評価結果 (A, B
が共にアモルファス PET
(A-PET) の結果と一致)

2. 4 ATR-IR スペクトルの再評価

ATR の結果を再評価した結果、カルボニル基の
赤外吸収を示す 1710cm^{-1} での変化が顕著に検出
された。このバンドは、PET フィルムへのアセト
アルデヒドをもちいた検討においても既に注目して
いたが、その際には、 100°C 熱湯処理後には強度が
低下したため、この影響はないと判断していた。

しかし、酢酸エチルを用いたペレットへの今回の
結果では、図 2, 3 に示すように明らかな差が見られ、
強度上昇との関係がほぼ一致した。

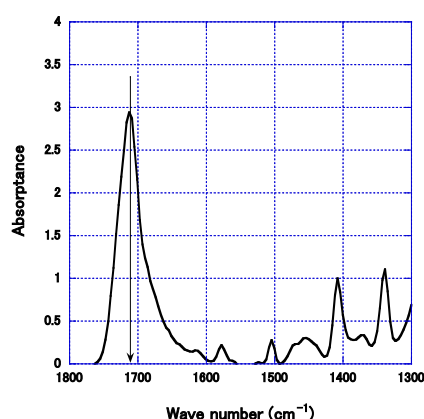


図 2 溶媒処理なしの場合の射出成形後
の ATR 結果(1710cm^{-1} に再注目)

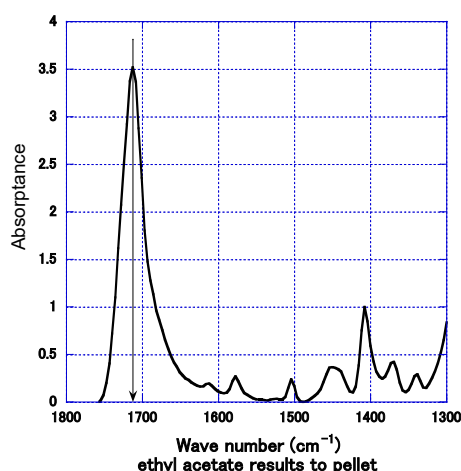


図3 酢酸エチルでペレットを溶媒結晶化させた場合の射出成形後のATR評価結果
(1710 cm^{-1} に再注目)

現時点では、今回の強度上昇に関するATRのバンドは図2, 3に示した結果のみである。

溶媒結晶化の材料強度への影響は、一般に双極子モーメントの高さで議論されるが、その値が小さい酢酸エチルとは整合性が見出せないことを我々は既に示している⁵⁾。著者の石鍋は電磁気的な考え方で、材料強度を捉えており、分子間力はその結果の重要な部分であって、ATRでこれを評価できると考えている⁵⁾。

3. 結論

我々は本内容によって、ペレットへの溶媒処理によっても、射出成形後の強度が上昇することを示した。その解明は、本内容で示したものでは十分とは言えないが、工業的には非常に重要な発見であると考えられる。

今後、材料の適用範囲を広げるなどして、この処理の有効性を確認していく。

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本学総合工学研究所所長（シカゴ大学名誉教授）山本尚教授ならびに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, (2011), pp526-534
- 2)Ishinabe,M.;Tashiro,Yamamoto,D.;K;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, NO8,(2013), pp.393-397
- 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), 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, 42 (2017) No.4 , p. 107-111
- 5) M.Ishinabe, K.Tsutsumiuchi,K.Imaeda,
Solvent crystallization and Heat Resistance of amorphous PET film with ethyl acetate, Transactions of the Materials Research Society of Japan, Vol. 44, No. 1, Feb. issue 2019