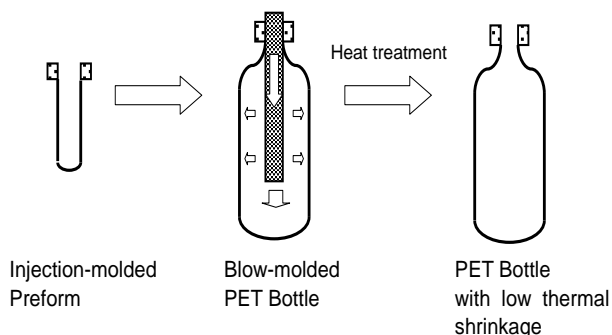


課題番号 : F-13-TT-0052
 利用形態 : 共同研究
 利用課題名 (日本語) : PET ボトルにおける分子鎖凝集状態の検討
 Program Title (English) : Structural Investigation of Aggregation State of Molecular Chains in PET bottles
 利用者名 (日本語) : 石鍋雅夫
 Username (English) : Masao Ishinabe
 所属名 (日本語) : 中部大学 大学院 工学研究科 電気電子工学専攻
 Affiliation (English) : Dept. of Electronics and Information Engineering , Chubu University

1. 概要 (Summary)

PET ボトルは、我々に潤いをもたらしてくれる生活必需品と言っても過言ではない。通常、PET ボトルは、Figure 1 に示すように、プリフォームを高温において高圧ガスによって成形させた後に、ガラス転移温度以上で熱処理を施すことによって耐熱性をもたらしている。そのお陰で熱い飲み物も PET ボトルを用いて供給することが出来ているわけであるが、しかしながら PET ボトルのこの種の製造法においては意外と熱エネルギーや電気エネルギーが費やされており、さらに経済的な製造方法が求められている。我々は、プリフォームをあらかじめ有機溶媒に浸漬させることによって、後の熱処理工程を比較的低温、短時間で済ますことが出来、製造された PET ボトルの性能も前者の方法に匹敵するものであることを見出した¹⁻³。この溶媒浸漬の過程においては、非晶性 PET の溶媒誘起結晶化が起こっており、比較的素早く結晶性が向上すると想像されるが、それがどのような構造変化をもたらせるのか、その結果として如何なるメカニズムで PET ボトルたる性能を獲得できるのか、これらの点についてはほとんど分かっていない。我々は、PET ボトルのエコ的製造法の開発の一環として構造物性相関解明のための構造化学的検討を行ってきた。本研究報告は、ナノテク支援プラットフォームにおける X 線散乱装置や赤外分光装置を用いて得られた成果である。

Figure 1. PET bottle production process



2. 実験 (Experimental)

PET ボトルについて直接調べることは将来のこととして、まずは、溶融押し出しして得られた非晶性 PET フィルムを対象に、溶媒誘起結晶化過程における広角および小角 X 線散乱データ並びに赤外スペクトルの変化を追跡し、それによって、結晶化に伴う結晶格子の成長と高次構造組織の発展について検討を進めることにした。

X 線散乱測定には、リガク X 線装置 Nanoviewer を用い、広角 X(WAXD)はイメージングプレートあるいは二次元検出器ピラタス 300k (Dektris 社)を用い、また小角 X 線散乱(SAXS)信号の検出にはピラタス 100k を用いた。これらの検出器を Nanoviewer に設置し、WAXD と SAXS を同時に、かつ溶媒浸漬過程において逐次的に測定していった。また、時によっては、ミニチュアタイプの透過型フーリエ変換赤外分光装置を試料周りに設置し、赤外スペクトルの変化も同時に測定するようにした。

試料は溶融急冷させた非晶性フィルム、それを室温で一軸延伸した配向非晶フィルムの二種類である。厚さは、溶媒を供給できるセルに試料をセットし、溶媒を供給と同時に WAXD, SAXS, FTIR の測定を開始した。

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

(1) SAXS, WAXD の予備的測定

Figure 2 は、PET 無配向および配向フィルムに様々の処理を施した場合の SAXS パターン変化を示したものである。無配向非晶試料はほとんど何も見られない。トルエンやアセトンに漬けるだけでは SAXS にはほとんど何も見られない。それをガラス転移温度付近で延伸すると弱いながらもラメラ構造由来の 4 点パターンが見られる。高温で熱処理することで、明瞭な 4 点 SAXS パターンが得られた。一方、トルエンに浸漬した試料を延

伸した場合、単なる延伸の場合に比べると、より明瞭に4点 SAXS パターンが観測され、溶媒効果が認められる。さらに、これをガラス転移温度付近で熱処理するとさらに明瞭な4点 SAXS パターンになった。アセトンを用いて同じ実験を行った場合、SAXS パターンはトルエンの場合とは相当に異なっており、高次構造に溶媒誘起結晶化が大きな影響を与えていることが分かる。Figure 3 に示すように、WAXD でも同様の変化が認められた。このように、溶媒誘起結晶化における結晶領域の発生とその成長、並びに高次構造の発展の過程を明瞭に捉えることができた。

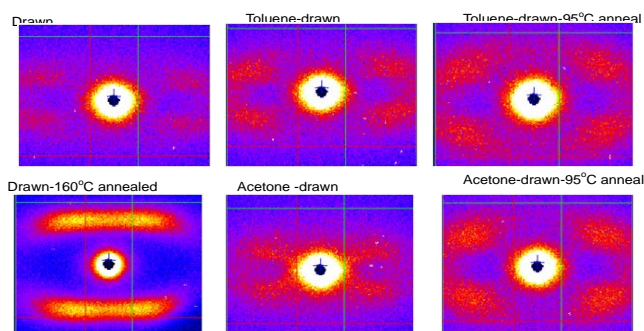


Figure 2. SAXS patterns of PET films treated under the various conditions.

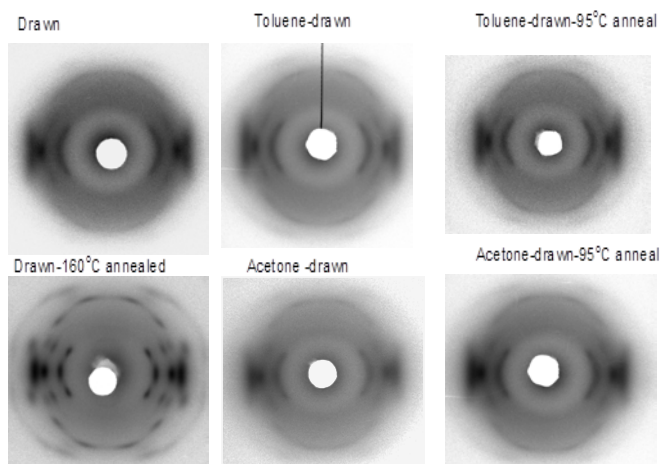


Figure 3. WAXD patterns of PET films treated under the various conditions.

(2) 赤外スペクトルの時間依存性測定

赤外スペクトルの時間依存性を無配向非晶性 PET フィルムについて測定した結果が Figure 4 である。この場合、アセトン蒸気雰囲気下で測定を行った。時間が経過するとともに、結晶性バンド(例えば 1340cm^{-1})が

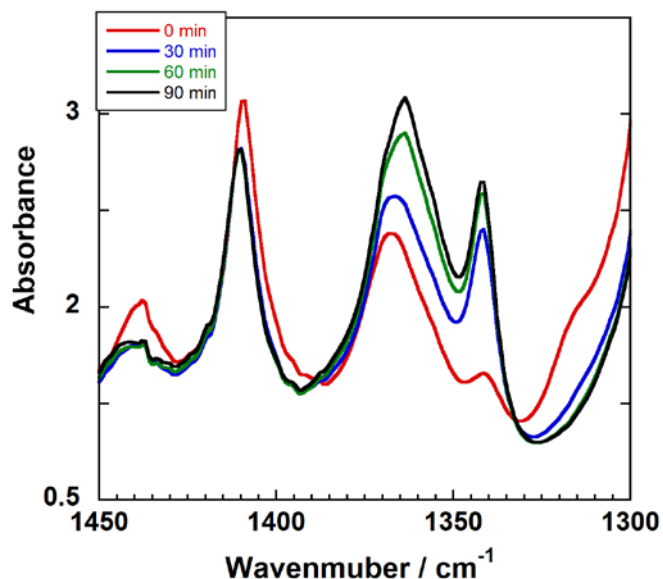


Figure 4. Time dependence of infrared spectral pattern measured in the acetone-induced crystallization process of amorphous PET film.

強度を増大させていく。それと同時に 1410cm^{-1} の非晶性バンドは強度を減少させている。現在、WAXD, SAXS, FTIR の同時測定結果を解析しているところである。

以上述べてきたように、有機溶媒によって PET 非晶試料は結晶化する。最初に述べたように、PET ボトルの製造における結晶化促進が我々の目的であるが、内部で生じている構造変化は極めて複雑であり、より詳細な検討が必要である。

4. その他・特記事項 (Others)

本研究の遂行に当たり、豊田工業大学大学院工学研究科極限材料専攻の田代孝二教授には、本測定および解析においてご指導およびご支援をいただきました。心より感謝致します。

共同研究者: 田代孝二教授

参考文献

- (1) M. Ishinabe, K. Tashiro, H. Yamamoto, K. Imaeda, *Seikei Kako*, **25**, 393-397 (2013).
- (2) M. Ishinabe, K. Tashiro, K. Imaeda, Y. Yamashita, K. Hayashi, *Nippon Kikai Gakkai Ronbunshu, A-hen*, **78**, 81-94 (2012).
- (3) M. Ishinabe, K. Tashiro, K. Imaeda, D. Yamamoto, *Nippon Kikai Gakkai Ronbunshu, A-hen*, **77**,

526-534 (2011).

5. 論文・学会発表 (Publication/Presentation)

論文準備中。

6. 関連特許 (Patent)

なし