PET（ポリエチレンテレフタレート）延伸シートの ヒートセットにおける金型へのオリゴマー移行現象

丸 橋 吉 次*

Phenomena of Monomers and Oligomers Transfer from Heat-Setting Oriented PET Sheet to Hot Mold

Maruhashi, Yoshitsugu*

While the PET bottles are blow-molded and heat-set in the hot mold, the "Mirror-like" aluminum mold surface becomes rough by transferring a substance from PET bottles. The outer surface of bottles becomes also rough because of copying the rough mold surface. After all, the appearance of bottles gets partially hazy. It results in the loss of the commercial value of the bottles. This phenomenon was analyzed by using the experimental device. The phenomenon was successfully reproduced by the heat-set of the biaxially oriented PET sheets with the experimental device of the aluminum block. As the number of the heat-set times increases, the deposit accumulates. The substance was determined to be a cyclic trimer (Cy 3) by the use of liquid chromatography. The mechanism of the adherent phenomena could be elucidated by a series of experiments using the monomer; BHET (Bishydroxyethyl terephthalate) and the oligomer; Cy 3. BHET was adhered to the aluminum block in the liquid phase at the early stage. Cy 3 was then adhered to the aluminum block with the existence of BHET as an adhesive. BHET evaporates or transforms into the polymer under the environment of the higher temperature. The polymer is then deformed to Cy 3, which is stable even exposed to the environment of the higher temperature. Therefore only Cy 3 is substantially observed on the hot aluminum block after the long period of time.

Key words : Polyethylene terephthalate/Heat-set/Cyclic trimer/Bishydroxyethyl terephthalate/Hot mold

1. 緒 言

PET ボトルは、清涼飲料用途への使用が爆発的に増大し、調味料等の食品用途も含め、容器の主流となってきている。日本においては、PET ボトル入り清涼飲料の多くは、PET ボトル殺菌をかねて、85℃ 以上での充填というふうにより、ホットフィルされる。例えば、お茶、ウーロン茶、ジュース等の炭酸を含まない飲料がこのように充填される。通常の二軸延伸ブロー成形で製造される PET ボトルは、ホットフィル時に収縮変形する。そのため、この用途の PET ボトルは、二軸延伸ブロー後ヒートセット（熱処理）されることにより、ホットフィルに耐える耐熱収縮性及耐熱変形性といった耐熱性が付与される。

ヒートセットは、高温ブロー金型内でブロー成形と同時に進行される¹⁾。ブロー金型が直接、ボトルに接触するヒ-

ートセット方式であり、繊維・フィルムのヒートセット方式とは異なる。その結果、繊維、フィルムで製造時に問題視される析出オリゴマー問題^{2)~5)}とは異なり、析出オリゴマーの金型付着という現象となって現れる。オリゴマー付着金型は表面が凹凸となり、その凹凸がボトルに転写してボトル表面を荒らすので、ボトルの光沢および透明性を低下させ、商品性を損なうことになる。

オリゴマーの析出はボトル用途ばかりでなく、今後のポリエステル樹脂の幅広い応用に対し、課題を提供すると予想される。したがって、この現象を基本的に解明することは、その課題の解決に、極めて、有意義なものになると思われる。本論文では、モデル実験にて、オリゴマーの金型移行現象を検証し、その機構を推定した。

2. 金型付着物の分析

2.1 実験方法

a. ヒートセット方法⁶⁾

株式会社新潟鉄工所製射出成形機 Hyper-Shot 7000 射出成形にて 2 mm 厚の PET シートを成形した後、東洋精機株式会社製二軸延伸機を用い、このシートを延伸温度

* 東洋製罐グループ総合研究所
横浜市保土ヶ谷区岡沢町 22 (〒240-0062)
Corporate R&D Toyo Seikan Group
22 Okazawa-cho, Hodogaya-ku, Yokohama 240-0062, Japan
2001. 6. 27 受理

115℃、延伸速度 5 m/min の条件で 3.5 X 3.5 倍に同時二軸延伸した。延伸シートを図 1 に示すヒートセット装置にて、ヒートセットした。(A)、(B)はブロー金型と同じ材質 A 7075 の直径 80 mm、高さ 60 mm の円筒型アルミブロックであり、(A)は直径 80 mm、容量 100 W の 2 本のバンドヒーターで加熱される。

アルミブロック (A) はヒートセット温度に設定しておき、その上に、アルミブロック (A) と同径、同材質で表面を鏡面仕上げした厚さ 1 mm の円盤 (A') を置く。円盤 (A') の表面がアルミブロック (A) の温度になることを確認した。円盤 (A') とアルミブロック (B) の間に延伸シートを挿入した後、エアシリンダーでアルミブロック (B) をおろして延伸シートを固定し、一定時間保持する。ただし、アルミブロック (B) には直径 60 mm、深さ 30 mm の円柱の穴が掘っており、電磁弁 (E) の方向からパイプを通して圧縮空気 4.9 × 10⁵ Pa を吹き込む。圧縮空気は電磁弁 (D) の方向からパイプを通して流失するようにしてある。電磁弁 (D) を閉じることにより圧縮空気は円盤 (A') に延伸シートを押しつけてヒートセットし、ボトルブロー成形時のヒートセット形式¹⁾を模倣した。ヒートセット時には延伸シートは収縮しようとするので、延伸シートを強く固定するため、圧縮空気の漏れを防ぐため、シリコンゴムの O-リング (C) をアルミブロック (B) につけた。延伸シートをヒートセットしている間は、圧縮空気出口の電磁弁 (D) が閉じられ、圧縮空気入口の電磁弁 (E) が開かれ、空洞内圧があがり、円盤 (A') に押しつけられるのである。延伸シートはヒートセット直後に取り出されると、高温のため収縮変形するので円盤 (A') の表面がこすられる懸念がある。収縮防止のため、電磁弁 (D) を開き、圧縮空気を供給しつつ排出することにより、変形を生じない温度まで冷却した。

以上のようにヒートセットした後、延伸シートの接触した円盤 (A') 表面を観察するとともに、表面の付着物を分析した。

b. 環状三量体 (Cy 3) 等の定量法

PET 材中 Cy 3 等の定量法は、PET を細断し、25 ml 三角フラスコで精秤した。これをヘキサフロロイソプロパノール (HFIP) とクロロホルム (CHCl₃) の 1 : 1 混合液 5 ml に溶解した後、CHCl₃ 約 20 ml で洗い流し、200 ml 三

Fig. 1 Experimental device for sheet heat-setting

角フラスコに全量移した。三角フラスコの内溶液をマグネティックスターラーで攪拌しながら、テトラヒドロフラン (THF) 約 100 ml を滴下していき、PET を析出させた後、PET を分離濾過した。この濾液と、さらに THF 20 ml で 3 回洗浄して得た濾液を、200 ml ナス型フラスコにとった。この濾液をロータリーエバポレーターで蒸発乾固し、その後、ジメチルホルムアミド (DMF) 10 ml に溶解した。この溶液中の PET モノマー、オリゴマー類を、表 1 に示す条件で液体クロマトグラフィーを用いて、分析、定量した⁷⁾。

また、円盤 (A') 付着物については、円盤 (A') をそのまま DMF に浸し、その溶解液を測定した。

2.2 結果

三井化学株式会社製 PET 樹脂 J 025 PC を用いた二軸延伸シートは、固有粘度 (IV) が 0.694、環状三量体 (Cy 3) 含有量が 0.79 wt% であった。

通常の PET ボトルのヒートセットは^{1), 6)}数秒のオーダーで行われ、ヒートセット毎に金型に付着物が移行している、と思われる。その結果、生産している PET ボトルは次第に表面が荒れ、透明性が低下してゆく。簡便化のため、1 枚の延伸シートを長時間ヒートセットすることにより、ボトル生産時のブローヒートセットのシミュレーションとした。

延伸シートのヒートセット条件は温度 150℃ - 15 分間とし、これを、2 回あるいは 4 回繰り返した。このヒートセット後のアルミ円盤表面を、日本電子株式会社製 JSM 6300 F 走査型電子顕微鏡で観察した結果を、図 2、3 に示す。図は同一個所を 500、1000、3000 倍に拡大した電子顕微鏡写真である。図内の筋状のものはアルミ円盤の研磨傷であり、研磨傷付近についている粒子状の集合体が付着物である。図 2 と図 3 を比較すると、図 3 の付着物の数が多く、しかも、粒子の集合体が多いことがわかる。すなわち、ヒートセット回数が多くなるにつれて、金型付着物が増加するとともに、付着物自身も大きくなることがわかった。

円盤 (A') 表面付着物を、東洋曹達株式会社 HLC 837 液体クロマトグラフィーで分析した。グラジエント溶出法による分析条件を表 1 に示す。

図 4、5 に示すように、ヒートセット 2 回と 4 回では、金型付着成分が異なっている。ヒートセット 2 回ではモノマー類およびオリゴマー類の付着量は同程度と思われる。それに対し、ヒートセット 4 回では明らかに Cy 3 のみが増大し、他のモノマー成分はヒートセット 2 回と比べほとんど増加していない。すなわち、ヒートセットの回数が少ない時点では金型表面にモノマー成分が存在するが、ヒ-

Table 1 Analysis condition of liquid chromatography

Column :	C 18 (ODS)	7 mm * 30 cm
Flow Rate :	3.0 ml/min	
Column Temperature :	40℃	
Detector :	UV 254 nm	
Injection Volume :	3.0 ml	
Mobile Phase :	Gradient Condition	
Solution	A (15% Acetonitrile/Water)	
Solution	B (85% Acetonitrile/Water)	
A : B =	100 : 0 ~ 0 : 100	40 min
	↓	
A : B =	0 : 100 ~ 0 : 100	20 min

Fig. 2 Aluminum block surface after two times heat-settings

Fig. 3 Aluminum block surface after Four times heat-settings

Fig. 4 Liquid chromatography chart of substance on aluminum block surface after two times heat-settings

C 3 : Cy 3, C 4 : Cyclic tetramer (Cy 4), C 5 : Cyclic pentamer, TA : Terephthalic acid, BHT 2 : BHET dimer, BHT 3 : BHET trimer, BHT 4 : BHET tetramer, Other peak : unknown

トセット回数が多くなると、直鎖状モノマー・オリゴマー成分はほとんど増加せず、環状オリゴマーの Cy 3 のみが増大してゆくことがわかった。

また、Cy 3 より分子量の大きい環状オリゴマーの環状四量体、環状五量体はほとんど観察されなかった。

3. オリゴマー類およびモノマー類の高温金型への付着性の観察

3.1 実験方法

Cy 3 単体、および Cy 3 と BHET のブレンドについて、150℃ のアルミ円盤 (A') 表面に 24 時間静置した状

Fig. 5 Liquid chromatography chart of substance on Aluminum block surface after four times heat-settings

態で、観察した。また、その状態でアルミ円盤表面をガーゼで拭くことにより、アルミとの付着性を判断した。

Cy 3, BHET とともに粉体状態で三井石油化学㈱より、提供された。

3.2 結果および考察

Cy 3 は、150℃ のアルミ円盤上に 24 時間静置しても初期の粉体のままであり、アルミ面と付着することはなかった。Cy 3 の融点が 320℃ であり、固体状態の 150℃ では付着しないことが確認できた。したがって、Cy 3 単独では金型に付着することではなく、付着するためには何らかの介在物が必要であると思われる。

一方、BHET の融点は 110℃ であり、アルミ円盤 (A') の設定温度 150℃ 以下である。したがって、150℃ のアルミ円盤上では液体となり、アルミ円盤に付着した。また、

BHET と Cy 3 のブレンドも、150℃ のアルミ円盤上では半溶融状態になり、アルミ円盤表面に付着した。

以上のことから、アルミ円盤への Cy 3 の付着現象は、Cy 3 単独では発生せず、PET から析出する BHET のような低融点物質が Cy 3 をアルミ円盤に接着させる役割を果たしていることが推察される。

4. 付着物中の BHET 量が増加しない理由

「2.2 結果」に示したように、図 2, 3 に示すアルミ円盤付着物中の環状オリゴマー Cy 3 はヒートセット回数が増加するにつれて、大幅に増大するのに対し、直鎖状モノマー・オリゴマーはほとんど増加しなかった。

予想されることとしては、アルミ円盤上で融解した直鎖

Fig. 6 DSC curve of BHET

Fig.7 DSC curve of BHET (150°C-24 hours heat-treatment on aluminum block)

Fig.8 DSC curve of BHET (200°C-5 hours heat-treatment on aluminum block)

状モノマー BHET が長時間高温に曝されたために酸化してしまったか、他の物質に変化してしまったかということが考えられる。BHET が熱処理でどのように変化するか、確認するため、以下の実験を行った。

4.1 実験方法

粉体の BHET について、次の a)～e) の処理を行い、Perkin Elmer 社製示差熱分析器 DSC 7 を用い、熱分析を行った。

<示差熱分析器 (DSC) 測定条件>

測定温度範囲：50～350℃

温度上昇速度：10℃/min

a) 無処理

b) 150℃ アルミ円盤上 24 時間

c) 200℃ アルミ円盤上 5 時間

d) 200℃ アルミ円盤上 5 時間 + 150℃ アルミ円盤上 17 時間

e) サーキュレーションオープン 150℃ 雰囲気中 26 時間

e) については BHET の熱処理後に残存する物質の重量変化も測定した。

4.2 結果

a) 無処理の BHET と b～e) 高温アルミ円盤処理 BHET の DSC 測定結果を、図 6～10 に示す。図 6 より用いた BHET の融点は 109.3℃ であった。図 7 から、BHET は 150℃ 24 時間のアルミ円盤上での熱処理で融点 142.4℃ と 178.0℃ の物質に変化し、BHET は存在しなくなった。図 8 から 200℃ 5 時間のアルミ円盤上での高温熱

Fig. 9 DSC curve of BHET (200°C-5 hours then 150°C-17 hours heat-treatment on aluminum block)

Fig. 10 DSC curve of BHET (150°C-26 hours heat-treatment on aluminum block in circulation oven)

処理では、融点 220, 230, 254℃ の物質に変化した。図 9 から、200℃5 時間に加えて 150℃17 時間のアルミ円盤上の高温長時間熱処理では、230, 238, 313.5, 326.2℃ の融点の物質に変化し、さらに高融点物質が生成したことがわかった。因みに、図 10 から、単にサーキュレーションオープン熱処理でも図 7 のアルミ円盤熱処理とほぼ同じ融点 183.1℃ の物質が生じている。熱処理によって生成した物質の融点と、それから類推される物質を表 2 に示す。表中の記号は、表 3^{8),9)} に示されたモノマー類およびオリゴマー類の記号であり、融点から類推したものである。

表 1 から、BHET は高温金型上に長時間置かれると、他の物質に変化することがわかる。すなわち、BHET が高温アルミ円盤上で重合して多量体に変化するのである。しかも、その重合体は熱処理が高温であるほど、また、長時間であるほど高融点物質に変化した。アルミ円盤上で熱処理されているため、アルミおよび亜鉛等が重合触媒の役割を果たしているとも考えられる。いずれにせよ、処理条件 b), e) のような 150℃ という低温の熱処理では直鎖状の低重合オリゴマーしか生じず、処理条件 c) のような 200℃ という高温の熱処理では重合度の大きい直鎖状ポリマーにすべて変化する。処理条件 d) のように、高温処理の後、さらに、熱処理をすると、150℃ という低温でも、一旦重合したポリマーが分解して安定な環状オリゴマーが生じてくる。

処理条件 e) で求めた BHET の高温アルミ円盤上での重量変化を図 11 に示す。熱処理が 4 時間経過すると、アルミ円盤上の残留物質は 30% 減量し、26 時間後には半減する。

4.3 考察

一般的ボトル用 PET ペレット中のモノマー類およびオリゴマー類の含有量を表 4 に示す。元来、PET 中に含有されるモノマー量は、Cy 3 に対し、1/100 の量と少ない。にもかかわらず、図 2 からわかるようにアルミ円盤上での実験では、ヒートセット回数の少ない時期にはモノマー類のアルミ円盤付着物が多く、Cy 3 の量に匹敵するくらいであった。しかし、ヒートセット回数が増加するに従い、モノマー類が減少し、逆に Cy 3 がアルミ円盤付着物中で急増した。

すなわち、モノマー類は図 11 に示したようにアルミ円盤状で揮散するとともに、図 9 のように長時間の熱処理に

Table 2 Generated substance from heat-treated BHET

		Melting Point(℃)	Substance	DSC Curve
a	BHET	109	L-4	Fig. 4
b	150℃ Al 24 h	142	(?)	Fig. 5
		178	L-1 or L-3 or L-5	
c	200℃ Al 5 h	200	L-8	Fig. 6
		230	L-13(?)	
		(254)	(L-12)	
d	200℃ Al 5 h then 150℃ Al 17 h	230	L-13(?)	Fig. 7
		238	L-13(?)	
		314	Cy 3	
		326	Cy 4	
e	150℃ 26 h	184	L-3	Fig. 8

より残存したモノマーは経時的に重合してポリマーとなり、さらに、分解して、Cy 3 が生成すると思われる。

5. 結 論

モデル実験でのアルミ円盤の付着物は、PET ボトルのヒートセットで生じる金型付着物と一致した。

高温金型ヒートセットでの金型付着物の生じる現象は次の様に考察される。

・ヒートセット回数の少ない段階ではモノマーの高温アルミ円盤への移行が多い。

Table 3 Melting points of cyclic and linear oligomers MHET : Monohydroxyethyl terephthalate

n	Molecular Structure	Melting Point(℃)
3	Cyclic Trimer (Cy 3)	319
4	Cyclic Tetramer (Cy 4)	329
5	Cyclic Pentamer (Cy 5)	256

	Molecular Structure	Molecular Weight	Melting Point(℃)
L-1	H[GA]1OH(MHET)	210.2	178
L-2	H[GA]2OH	402.4	200-205
L-3	H[GA]3OH	594.6	219-223 179-183 186
L-4	H[GA]4-G-H(BHET)	254.2	109-110
L-5	H[GA]5-G-H	446.4	173-174
L-6	H[GA]6-G-H	638.6	200-205
L-7	H[GA]7-G-H	830.8	213-216
L-8	H[GA]8-G-H	1023.0	218-220
L-9	HO-A-[GA]1OH	358.3	>360
L-10	HO-A-[GA]2OH	550.5	280-281
L-11	HO-A-[GA]3OH	742.7	268-270
L-12	HO-A-[GA]4OH	934.9	225-255
L-13	HO-A-[GA]5OH	1127.1	233-236

Fig. 11 BHET weight change in 150℃ circulation oven

- ・次いで、PET 樹脂中の含有量が多い Cy 3 が大量に金型に移行する。
- ・高温アルミ円盤上ではモノマーは液体であり、モノマーが粘着助剤となり、単独では付着しない Cy 3 が付着する。
- ・モノマーは高温にさらされてほとんどが、揮発するか、重合する。
- ・アルミ円盤に残存するモノマーは徐々に重合し、ポリマーとなった後、さらに、分解して Cy 3 に変化する。
- ・最終的には、アルミ円盤に PET から移行した Cy 3 はそのままアルミ円盤上に残存し、アルミ円盤に PET から移行したモノマーは Cy 3 に変化するのので、アルミ円盤上には Cy 3 しか観察されなくなる。
- ・PET 樹脂中の環状四量体、環状五量体はほとんどアルミ円盤上には移行せず、アルミ円盤に付着したモノマーも、環状四量体、環状五量体には変化しないので、アルミ円盤上には環状四量体、環状五量体は観察されない。

6. あとがき

この論文を投稿するにあたり、東洋製罐グループ総合研

Table 4 Monomers and oligomers contents in typical PET resin (Teijin Limited)

Grade Name	IV (dl/g)	(wt%)			(ppm)		
		Cy 5	Cy 4	Cy 3	MHET	BHET	MMMHET
TR 8550	0.75	0.02	0.13	0.75	11	15	8

MMMHET : Monomethyl monohydroxy ethylene terephthalate

究所岸本昭名誉所長ならびに広田和実所長より、対外発表許可をいただいたこと、さらに、中牧（旧姓飯田）勢津子元研究員より、実験の協力をいただいたことをお礼申し上げます。

また、サンプル提供を快諾していただいた三井石油化学株式会社（現三井化学株式会社）にも感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) MaChesney, C.E. and Chung, T.S. : *SPE ANTEC Tech. Papers*, (29), 816 (1983)
- 2) Perovic, A. and Sandararajan, P. R. : *Polymer Bulletin*, (6), 277 (1982)
- 3) Perovic, A. and Murti, D.K. : *J.Appl.Polym.Sci.*, (29), 4321 (1984)
- 4) Nair, P.D. and Sreenivasan, K. : *Biomaterial*, (5), 305 (1984)
- 5) Cimecioglu, A.L., Zeronian, S.H., Alger, K.W. and Collins, M.J. : *J.Appl.Polym.Sci.*, (32), 4719 (1986)
- 6) Maruhashi, Y. and Asada, T. : *Polym. Eng. Sci.*, (32), 482 (1992)
- 7) Vermynen, V., Lodefier, P., Devaux, J., Legras, R., MacDonald, W.A., Rozenberg, R. and De Hoffmann, E. : *J.Polym.Sci.PartA*, (38), 416 (2000)
- 8) Peebles, L.H.Jr., Huffman, M.W. and Ablett, C.T. : *J. Polym.Sci.PartA-1*, (7), 479 (1969)
- 9) Brandrup, J. and Immergut, E.H. : *Polymer Handbook* (1989), V/103, John Willey & Sons