講座「成形材料」(14)

— PET 樹脂と加工法 —

唐 岩 正 人^{*2}

1. はじめに

PET 樹脂の主要な用途は従来繊維、フィルムであったが、特に近年はボトル分野が急激に広がっている。ここではボトル用 PET 樹脂の特徴と製造方法、ボトル成形加工法とそれに要求される樹脂特性を述べ、最後に最近のトピックスを述べることにする。

2. 飲料用 PET ボトル

PET ボトルの特徴(図1)は①透明性および光沢の良さが食品容器として適している。②炭酸ガス、酸素などのバリアー性が良い。③缶やガラスに比べて軽量で、衝撃強度および剛性に優れ、取り扱いやすい。④食品衛生性に優れる。⑤燃焼時の発熱量が低くかつ有毒ガスを発生しないので焼却炉を傷めない。⑥ほとんどの有機溶剤に耐えられる。これらの特徴を活かして PET ボトルは広く清涼飲料用途に使用されている。

1977年にキッコーマンと吉野工業所が500mlPETボトルの開発に成功し、醤油容器に初めて採用された。これを機に塩ビボトルからの切り替えが始まった。1982年の食品衛生法改正により清涼飲料でのPETボトル使用が許可され需要が飛躍的に増大した。1996年には自主規制され

ていた清涼飲料用小型ボトル(1リットル未満)が解禁となり需要が爆発的に伸びることとなった。持ち運びできること、リシールできること、飲料の中身が見えることが消費者に受け入れられ、急激に市場が拡大している(図2)。

清涼飲料ボトルは炭酸飲料ボトル・アセプ充填ボトルと耐熱飲料(耐熱耐圧ボトル含む)ボトルに大別される。炭酸飲料ボトルは炭酸ガスによるボトルの変形を防ぐため胴部は円筒形状となっている。耐熱ボトルはジュース、お茶などの充填時85℃程度で高温殺菌する必要がある。そのため、口部においては結晶化させることで、また胴部においては延伸配向結晶後ヒートセットをかけることでそれぞれ対応している。

3. PET 樹脂の機械物性

PET 樹脂は比較的結晶化速度の遅い結晶性の高分子である。溶融状態から急冷操作により容易に非晶質すなわち透明の成形品が得られる。この成形品を延伸することで配向結晶化が起こり、強度、剛性、耐熱性の性能を有する成形品が得られる(図3)。

表1にPET樹脂の急冷された射出成形品(非晶)の機械特性を示す。比較例として汎用高分子のうち非晶性樹脂であるPC、結晶性樹脂であるPE、PPをあげた。融点は260℃、密度は1340kg/m³、剛性も最も高いことが特徴的である。また酸素透過係数が最も低いことは飲料容器として使用する場合、内容物の酸化を遅くする点で有利である。

図1 PETボトルの特徴

図2 飲料用PETボトル生産量推移 (三井化学推定)

* Karaiwa, Masato
三井化学(株) 高分子研究所 機能樹脂グループ
袖ヶ浦市長浦 580-32 (〒299-0265)
2002.4.2 受理

4. PET 樹脂の製造方法

(1) 液相重合工程

PET 樹脂はエチレングリコールとテレフタル酸のエステル化と重縮合による高分子量化で製造される。触媒はSbやGeが使用されている。必要に応じてイソフタル酸などの第三成分が共重合されることも多い(図4)。原料であるエチレングリコールとテレフタル酸のスラリーを240～280℃におくと触媒なしでもエステル化が進行しビスヒドロキシエチルテレフタレート(BHET)と呼ばれるポリマー前駆体が形成される。

次に高温減圧下で過剰のエチレングリコールを除去することにより重合度を増加させる重縮合反応が行われる。ここで数平均分子量約10000(重合度約100)程度のPET樹脂ができて上がる(図5)。ここまです液相重合工程と呼ぶ。液相重合で得られた粘度の高い熔融PETを冷却水に通して冷却後、カッティングしてチップ(ペレット)にする。

(2) 固相重合工程

フィルムや繊維用途にはこの重合度で十分であるが、ボトル用には肉厚および強度が要求されるためさらに重合度を増す必要がある。液相(熔融)下では重合度が上がるほど溶液粘度が増しエチレングリコールの除去効率が悪くなり、重縮合が進みにくくなる。また、PETを長時間高い温度にさらすことになるため熱分解を起こし着色する。そのためにボトル用には次に述べる固相重合と呼ばれる工程がとられている。これは、液相重合で得られた非晶のチップを、結晶化工程で結晶化(次の固相重合工程での融着防止の意味がある)させた後、190℃～220℃程度の不活性ガス(窒素ガスなど)雰囲気中の固相重合塔に通して、重縮合を行わせる。重縮合の進行に伴い、エチレングリコー

ルが不活性ガスとともに除去される。この時同時に、液相重合時に発生する副生成物アセトアルデヒドが除去される。温度と時間を管理することで目的の重合度(分子量)、アセトアルデヒドのレベルを達成させる。固相重合後は冷却を経て製品充填される(図6)。

(3) 副反応(図7)

PET液相重合時にはPETだけでなく副生成物が発生する。主なものはアセトアルデヒド、ジエチレングリコール(DEG)とテレフタル酸とエチレングリコールの環状3量体(CT)である。DEGはエチレングリコールの脱水二量化反応で生じるが、水やエタノールのように簡単に系外に留出することがなく、反応性がエチレングリコールと等しいためポリマー構造中に取り込まれる。このため融点が低下し耐熱性も低下する。CTは耐熱ボトル成形時に金型に

表1 射出成形品の機械物性(非晶質)

物性項目	単位	PET	PC	PE	PP
融点	(℃)	260	—	130	170
ガラス転移温度	(℃)	78	150	—120	—10
密度	(kg/m ³)	1340	1200	950	910
引張破壊強さ	(MPa)	60	60	30	
引張破壊伸び	(%)	300	100	900	500
引張弾性率	(MPa)	2250	2450	780	1120
曲げ強さ	(MPa)	90	90	30	40
曲げ弾性率	(MPa)	2640	2250	780	1100
アイゾッド衝撃強さ	(J/m)	30～70	120	650	破壊せず
表面硬度	(Rスケール)	108	108	50	75
吸水率	(%)	≤0.4	0.33	<0.02	<0.02
水分透過係数	(g・mm/m ² ・d)	1.4	4.1	0.4	0.3
酸素透過係数	(cc・mm/m ² ・d)	54	1380	355	810

ジカルボン酸	グリコール	重合触媒
テレフタル酸(TPA) $\text{HOOC} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array} \text{COOH}$	エチレングリコール(EG) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Ge Sb
イソフタル酸(IPA) $\text{HOOC} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array} \text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array} \text{COOH}$	シクロヘキサンジメタノール(CHDM) $\text{HOCH}_2 \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array} \text{C}_6\text{H}_{10} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array} \text{CH}_2\text{OH}$

図3 PET樹脂の特徴

図4 PET樹脂原料

<エステル化>

<重縮合>

図5 PETの重合反応

製品を製造する手法が取られている。現在では96個のキャビティが設けられた金型が主流となっており、144キャビティの金型も登場している。当然ながらホットランナーが用いられているがキャビティ数が増えるだけ樹脂の流路が複雑になるためキャビティ間のバラツキ（寸法、目付、アセトアルデヒド量など）を抑える工夫がされている。成形サイクルの半分以上の割合を冷却時間が占める。製品を早く取り出せば、徐冷のため白化が生じたり、金型からの取り出し時変形を生じる可能性があるため確実に冷却後製品を取り出す必要がある。このために、一旦外側に金型が移動して冷却され、その間に次の射出が行われるシステムも採用されている。最新のマシンでの成形サイクルは10秒に近づいていると言われている。

また、PETと他樹脂の組み合わせによる多層射出成形機も登場しており、ナイロンその他樹脂との積層構造とし、ガスバリア性を向上させる手法が採られている。

5.2 ブロー工程（図12）

射出成形で得られたプリフォームは別のブロー成形工程でボトルに仕上げられる。まず赤外線ヒーターで内側と外側が同一温度になるように加熱され、その後、ブロー金型に挿入され、延伸ロッドで縦方向に延伸されながら、高圧エアが吹き込まれ横方向にも延伸され、ボトルが形成される。この時プリフォーム加熱温度や、エアの吹き込みタイミング、金型温度などが適切でなければ、製品の肉厚分布や透明性に影響を及ぼす。肉厚分布は製品強度に影響する。

図10 PET 吸水量の経時変化（非晶質射出成形品）

図11 原料中の水分含有量とプリフォームIVの関係

耐熱性（内容物飲料の充填温度が高いもの）が要求される製品においては、この延伸時の分子鎖に残った歪みが高温充填時に置いて緩和され、収縮を起こしてしまう。従って、この歪みを除去するために成形金型内でヒートセットをかける手法が取られている（図13）。さらに高耐熱にするためには、最終製品形状よりも大きい金型で成形後、ヒーターで加熱して歪みを緩和させ、次に最終形状の金型でブローを行うという手の込んだ手法（2段ブロー）を採用しているメーカーもある。

耐熱性向上のためには金型温度を上げる方向となるが、樹脂製造の項で述べたCTが金型に析出し、ボトル透明性を損ねることとなる。そこでCTが少ないPET樹脂も開発されている。

5.3 その他成形方法

以上はコールドパリソン方式と呼ばれ、射出成形とブロー成形が別々の機械で行われるものであり、ボトルの大量生産に適した方法である。このほかにホットパリソン方式がある。これは一つの成形機で射出とブローを行うもので、射出成形時に与えられた熱をブローの前加熱時に利用するためエネルギー効率が良い。しかしながら多数個取り金型には向かないので、少量多品種生産に適した成形方法といえる。

6. 最近のトピックス

(1) ホット飲料

これまでPETボトルは夏場商品と言われ冬季の需要は少なかった。その理由はホット飲料に対応できなかったからである。販売までの保管中（50～60℃と言われる）に酸素ガスが透過し、飲料を酸化させ味を変質させてしまうために、これまでは酸素ガスの透過しない缶が容器材料として使用されてきた。ところがこれだけPETボトルが世の中に認知されてくると、冬場ホット用PETボトルが要望されることとなった。これに答えるべく、日本でも2000年冬から各社ホット用PETボトルが発売されるようになってきた。

種類としては3種類あり、いずれも酸素ガスの透過を抑制したり、酸素ガスをトラップするものである。①ナイロンブレンドPET。ナイロンを数%ブレンドすることにより酸素ガスバリア性を向上させている。ナイロンブレンドのため透明性がやや損なわれている。②積層構造。PET/ナイロン/PET/ナイロン/PET。ナイロンは独立に中間層を構成しており透明性は確保されている。またナイロン

図12 PETボトルのブロー成形法～ストレッチブロー～

図 13 耐熱ボトル非耐熱ボトル成形方法

図 14 リサイクル例

には酸素スカベンジャが使用されていると言われている。中間層なので味などの品質に関しては問題がない。③カーボン膜コーティング法。PET ボトルの内面にカーボンの薄膜が形成されている。薄膜の形成方法は炭化水素ガスをプラズマで分解させ、PET 内壁に付着させたもので、SIDEL の ACTIS の技術が代表例である。初期のものはカーボン膜特有の茶褐色であったが、リサイクル法において着色ボトルが使用できなくなったため、カーボン膜を薄くして無色化している。薄くしても酸素透過性は十分確保されていると言われている。

いずれも現在はコンビニエンスストアなどの手売りで、在庫保管期間を管理している。管理が困難な自販機用に対応するためには課題がいくつかあると考えられる。自販機ホット対応が可能になれば、PET ボトルの販売量がさらに飛躍的に増加することとなろう。いずれの方法もリサイクルを考えて慎重に進める必要があろう。

(2) 環境対応

PET ボトルも環境問題に対応することが求められてい

る。現在 PET ボトルは自治体で回収され、に様々な製品に再生産されている (図 14)。このようなマテリアルリサイクルに対して、究極のリサイクルはボトルに戻す方法である。回収 PET を使用して PET ボトルの原料であるテレフタル酸に戻す試みが検討されており、実用化を目指す段階まできている。また、ボトル一本あたりに使用する樹脂量を減らす試みもなされており、一部はすでに市場に登場している。

7. 終わりに

飲料用 PET 樹脂の性質と成形方法、最後に最近のトピックスを述べたが、PET ボトルはその特徴を活かし、かつ新しい技術により、その用途を広げようとしている。今後はわれわれ樹脂メーカーも高速成形に対応した樹脂の開発と、このような環境対応型の樹脂を製造する必要があるとともに、リサイクルシステムにも対応していかなければならないと考えている。