

氏 名	まる はし よし つぐ 丸 橋 吉 次
学 位 の 種 類	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	論 工 博 第 3763 号
学位授与の日付	平 成 15 年 11 月 25 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	Fundamental Studies on Molding Poly (ethylene terephthalate) Resin (ポリエチレンテレフタレート樹脂成形についての基礎的研究)

論文調査委員 (主 査) 教 授 岩 田 博 夫 教 授 伊 藤 紳 三 郎 教 授 大 嶋 正 裕

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、ポリエチレンテレフタレート (PET) 樹脂の加工プロセスと、物性、構造の関係を詳細なモデル実験により研究し、その成形原理を明らかにしたものである。特に、PET ボトルの耐熱性の向上をはかる目的で、モデル実験を行い、有効に耐熱性を付与するための基本的原理を明らかにしている。具体的には、耐熱性を得るために、延伸、ヒートセット、耐熱性樹脂とのブレンドを検討し、また、成形時に問題となる PET に含有される低分子量物質の挙動を明らかにした結果をまとめたものであって、序論、3 編 7 章と概要からなっている。

序論では、ヒートセット PET ボトルの隆盛とその背景、一方、ヒートセットの機構についてその重要性にもかかわらず僅かな研究例しかないことを述べ、PET のヒートセットの研究の意義を論じている。結晶化と分子セグメントの緩和が同時に生じるという複雑な挙動であり、しかも、ボトルの場合、試験管状の予備成形物を延伸ブローするという成形法のため、一次元延伸の繊維、二次元延伸のフィルムとは異なること、そして、部位により延伸倍率が大きく異なることより、更に複雑な系の検討が必要になる。また、工業的意味で、ブレンド系での透明性やその他物性の変化や PET 成形での低分子量物質の挙動の検討が重要である。

第一編は PET 延伸シートの耐熱性 (熱収縮性) と加工法及びその構造の関係について述べている。第一章は延伸 PET シートのヒートセットにおいて、延伸倍率とヒートセット条件 (温度、時間) を変化させて、熱収縮変形挙動を評価し、ヒートセット時の温度が高いほど耐熱性が向上することを明らかにしている。延伸倍率により相違する結晶・非晶領域の構造がヒートセット後の構造に影響することを、結晶領域と非晶領域の挙動を解析することにより指摘している。また、ヒートセット効果はヒートセット時間に依存するシートの温度上昇と相関することを明らかにしている。第二章は PET シートの延伸条件 (温度、速度、倍率) を変えて、ボトルへの充填時の温度である 85℃での耐熱性を評価し、高温高速延伸ほど延伸倍率の広い範囲で耐熱性が得られることを明らかにしている。その理由は、高温高速延伸により、結晶化による発熱と分子摩擦によりシート温度が上昇し、設定温度より高温で自己熱処理していることによると考察している。また、その構造は結晶領域が緻密化し、非晶領域が緩和することにより、熱収縮が抑制されていると指摘している。第三章は 85℃での耐熱性について、同程度のヒートセットシートと高温高速延伸シートを比較し、ヒートセットシートは降伏応力が高く非晶領域のセグメントが緊張していて、構造が異なることを反映しているとしている。その結果、高温高速延伸でのシートの自己発熱による到達温度以上でヒートセットしたシートは、ヒートセット効果を生じ、より高い耐熱性を有することも示している。

第二編は先の主題をブレンド系へと展開している。機能性樹脂を少量ブレンドすることにより、耐熱性やガスバリアー性等の物性向上を図った場合の現象につき、論じている。第五章は非相容性透明樹脂のブレンド系について、透明性の低下に及ぼす分散粒径と屈折率差の影響につき詳細に検討している。たとえ、ブレンド時に透明であっても延伸すると透明性が低下する場合があります、これは延伸により、シート面への分散粒子の投影面積が大きくなるだけでなく、PET の海と添加樹脂部の島の屈折率差が拡大することによると結論している。第六章は PET とポリエチレンナフタレートのブレンドを取り上

げている。このブレンドはブレンド比や射出条件（温度、時間）で透明性が異なり、エステル交換反応が影響していることを確認している。エステル交換反応度で結晶性や力学的性質も異なることや、ヒートセット効果もPET部とポリエチレンナフタレート部が独立した挙動を示し、同じポリエチレンナフタレート濃度の共重合PETとは異なったものとなることを指摘している。

第三編は成形加工時のPET樹脂中の低分子量物質の挙動を論じている。第六章は、金型ヒートセット時にオリゴマーが金型に付着する機構を検討している。低融点のモノマーがまず析出し、これが粘着剤の役割をして、高融点で安定な環状三量体が金型に付着するとともに、モノマーが重合した後分解して安定な環状三量体に変化することを明らかにしている。第七章は、射出金型のベント詰まりの機構を検討している。ベント付着物質の主体はモノマーと環状オリゴマーであるが、モノマーは樹脂に含有される量は少ないが気化が早いのと、一方、環状オリゴマーは樹脂中の含有量が多いためである、としている。更に、モノマーは酸化により異なる低分子量物質に変化していることを明らかにしている。

概要は、本編7章について、得られた成果を要約している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、ポリエチレンテレフタレート（PET）樹脂の加工プロセスと、物性、構造の関係を詳細なモデル実験により研究し、その成形原理を明らかにしたものであり、得られた主な成果は以下のとおりである。

1. 延伸シートのヒートセットにおいて、延伸倍率とヒートセット条件（温度、時間）を変化させて、熱収縮変形挙動を解析し、高温ほど耐熱性が向上すること、その度合いは伝熱によるシートの温度上昇と一致していることを明らかにした。また、延伸倍率による結晶・非晶領域の構造の違いが、ヒートセット後の構造に影響することを指摘している。

2. PETシートの延伸条件（温度、速度、倍率）を変えて、85℃での耐熱性を評価し、高温高速延伸ほど広い延伸倍率の範囲で耐熱性が向上することを明らかにしている。延伸による結晶化とセグメント間摩擦による発熱で樹脂温度が上昇し、自己熱処理していることが原因であること、結晶領域の緻密化と非晶領域の緩和が生じていることを指摘している。

3. 耐熱性が同程度の低温延伸ヒートセットシートと高温高速延伸シートを比較し、ヒートセットシートは非晶領域のセグメントが緊張していて、構造が高温高速延伸シートとは異なることを確認している。更に、高温高速延伸シートを自己発熱による到達温度以上の温度でヒートセットしたものはより高い耐熱性を有し、低温延伸シートを同一の温度でヒートセットしたものと同一構造となることも示している。

4. PETと異種高分子とのブレンド系について、その透明性と両樹脂の屈折率差また樹脂粒径との関係を明らかにしている。たとえブレンド時に透明であっても、延伸すると透明性が低下するのは、シート面に投影される粒径が大きくなるだけでなく、延伸により両者の面内屈折率差が拡大するためであると考察している。

5. PETとポリエチレンナフタレートのブレンドはブレンド比や射出条件（温度、時間）で透明性が異なり、これは樹脂間のエステル交換反応によると指摘している。また、エステル交換率の違いにより結晶性や力学的性質も異なることを指摘している。PET部とポリエチレンナフタレート部がそれぞれ独立したヒートセット効果を受けることを明らかにしている。

6. PETの金型ヒートセットでは、オリゴマーが金型に付着する。その機構を検討し、モノマーが粘着剤となり、通常は付着しない環状三量体が金型に付着するとともに、モノマーが一度金型上で重合した後、分解して安定な環状三量体に変化することを明らかにしている。

7. PETの射出金型のベント詰まりの機構を検討し、PETに含有される少量ではあるが気化が早いモノマー、気化速度は遅いが量的に多い環状オリゴマーが原因物質であるとしている。更に、モノマーは酸化により異なる低分子量物質に変化していることを明らかにしている。

以上、要するに本論文は、PET樹脂の成形加工の基本を解明したばかりでなく、耐熱性PETボトル製造法を確立したものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成15年10月28日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。