

2017年3月31日

ポリエチレンテレフタレートについて

PETトレイ協議会

会長補佐 佐多 永行

1 ポリマーの特徴と製品の種類

ポリエチレンテレフタレートは、エチレングリコール（EG）とテレフタル酸（TPA）を縮重合して得られる線状高分子です。このポリマーの結晶化状態は明確に把握できること、またそれにより製品の性質を用途に適合するように向上させて、その用途は繊維、フィルム、容器包装から工業製品まで多様です。

なお、この線状高分子は通常は折りたたまれており、整列した結晶状態の製品を得るには適切な条件で加工する必要があります。

製品は4種類に大きく分類することができ、その概要と用途は次の通りです。

1) 分子は未結晶で配向（整列）されていない。

ポリマーを熔融状態から急冷すると結晶化しないで、透明な製品が得られる。

例：未結晶状態のペレット（原料）、透明なフィルム・シート

2) 分子は結晶化状態であるが配向（整列）されていない。

ポリマーを熔融状態から徐冷すると結晶化して、不透明な製品となり、耐熱性が高く結晶熔融温度付近まで軟化しない。

例：結晶化したペレット（原料）、耐熱性容器（機内食）、耐熱PETボトルの口部

3) 分子は一軸に配向されて結晶化されている。

熔融押し出した糸を固体のまま縦方向に延伸して得られる繊維状の製品

例：各種のファイバー、フィラメント等のポリエステル繊維

4-1) 分子はフィルムの平面内で2軸に延伸配向されて、分子は整列した透明な結晶状態であり、耐熱性（200℃前後）も付与されています。

熔融押し出したフィルムを固体のまま縦方向に延伸し、ついで横方向に延伸しますが、更にフィルムのまま加熱処理をして分子を固定して得られたフィルムです。

4-2) 分子はボトルの中心軸と円周方向の2軸に延伸配向されて、整列した透明な結晶状態です。

射出成形で得られた未結晶状態のポリソンを固体のまま中心軸方向と円周方向に同時に延伸して得られる透明なボトル状容器（耐熱性は容器が収縮しない条件と

して60℃まで)です。

4-3) 4-2と同じですが、さらに胴部分を加熱処理して結晶を固定化して、容器が80℃前後まで収縮しないように耐熱性を向上させることに日本の容器製造事業者2社が成功しました。その結果として、日本の飲料メーカーは高温で熱処理した飲料類を金属缶やガラス瓶と同じようにPETボトルにも充填できるようになりました。そして、容器と蓋の内部を殺菌処理する充填法を採用できたので、金属缶、ガラス瓶からの置き換えが急増しました。

2 ポリマーの結晶化特性について

2-1 PETポリマーの出発物質の変遷について

ポリエチレンテレフタレートは、エチレングリコール(EG)とテレフタル酸(TPA)を縮重合して得られる線状高分子です。ジオール成分と2塩基酸成分から縮重合反応で得られる典型的な熱可塑性ポリエステルですが、出発物質がEG及びTPAのみのポリエステルを<PETホモポリマー>と称しています。

そして、PETホモポリマーを原料として多様な製品をつくる技術を開発して来ましたが、PETホモポリマーの際立った結晶化特性が障害となる場合もありました。

その緩和のためにジオール成分と2塩基酸成分の一部を別の化合物に置き換えたコポリマーを利用することで、成形温度を低く抑えたり、製品の結晶化を避ける方法を容易にする生産技術の採用が増えて行きました。

現在、世界市場で汎用的に大量に利用されているのは、グリコール成分では1,4-シクロヘキサジメタノール(CHDM)、酸成分ではイソフタル酸(IPA)です。

主な原料としてとして利用されているポリマーは、EG・CHDM/TPA系ポリエステル及びEG/TPA・IPA系ポリエステルで、これを<PETコポリマー>と称して区別しています。

PETホモポリマーの結晶化特性は際立ったもので、その性質を利用して機能性の高い容器を開発することができました。しかし、用途によってはその結晶化特性を若干抑制して生産効率を向上させるケースも増えてきました。

そして、PETポリマーの利用で画期的なPETボトルとPETシートの分野では、年間2千万トンを超える原料が世界各国で使用されています。そして、現在ではPETコポリマーの方が多く利用されていると見ております。

2-2 PET製品の性状の把握方法について

PETの結晶化特性は、機器により明確に把握できるものであり、製品の外観や性状からも大まかに確認できるということで、他の汎用ポリマー(ポリオレフィン、ポリスチレン)には見られない特徴があります。

ポリマーの結晶化特性を把握するには、次のような性質を把握します。

- ①ガラス転移温度
- ②結晶熔融温度（ピークの把握）
- ③結晶化度（結晶化速度、極限結晶化度）
- ④分子量（固有粘度 I V）
- ⑤密度
- ⑥耐熱温度（熱収縮温度、熱変形温度など）

PET製品の光学的性質、機械的強度、化学的性質などの把握には、一般のプラスチック試験法を利用しますが、まず検体の結晶化特性を把握して、その検体で諸物性を把握する必要があります。PET製品を試験のために熔融加熱及び冷却するとその結晶化状態が変化するので、その物性も変化して正確に測定できない場合が多いのです。

3 PETポリマーの結晶化特性による使い分けについて

3-1 PETボトルにおけるコポリマーの利用について

耐熱性を付与しない普通のPETボトルの製法と用途はほぼ世界共通です。初期はPETホモポリマー（結晶化熔融温度：250℃）を射出成型法でパリソンを製造して、次に固体のままブロー成形法でボトル状に膨らませます。パリソンの製造段階で、ポリマーの分解反応からアセトアルデヒド（AA）が発生します。そして主力の用途がミネラルウオータになったので、しばしばAAが溶出して苦味によるクレームが発生しました。

これを防ぐためにPETボトル中のAA含有量を1ppm以下に抑制することが必須となり、欧米ではAA発生を低く抑えられるコポリマーに切り換えられました。

即ち、初期はEGをCHDM1.5モルで置換したコポリマーで、結晶化熔融温度235℃のコポリマーを利用して射出成形温度を下げAA発生を抑制する方法に切替えられました。

このモノマーはコストが高いため、その後TPAの一部をIPAに置換したコポリマーへと転換して世界中に普及して行きました。

現在では世界各国で共通の製法になっており、日本でも耐熱PETボトル以外はほぼ同じ製法になっています。

3-2 PETシートにおけるコポリマーの利用について

無延伸PETシート及びフィルム（未結晶状態、透明）の場合は、熱成形法で容器等を成形するので、ホモポリマーのシートでは徐冷工程で結晶化して白く濁ります。

透明な容器（未結晶状態、透明）を製造するために、当協議会が世界で初めてAPET容器を開発した際には、EGをCHDMで置換したコポリマーを使用しました。その後のコストダウンのためにCHDMコポリマーにホモポリマーをブレンドする方法などを開発しましたが、最終的にはボトル用のIPAコポリマーの結晶化特性を利用する

ことになりました。現在も、PET シートの熱接着層には CHGM コポリマーを使用しています。

3-3 耐熱 PET ボトルにおけるホモポリマーの利用について

一般の PET ボトルは 60℃ で熱収縮を起こして、加熱充填法の飲料を充填することができません。それに対して日本で開発された耐熱 PET ボトルは、80℃ 前後に加熱された飲料を充填できます。また、最近では 70℃ の保温庫内で保管して販売する場合にも利用されています。海外にはこのような用途がないので、耐熱 PET ボトルは日本のみで製造されています。

耐熱 PET ボトルの場合は、結晶化されたポリマーが最大限の耐熱性を得るために必要な結晶化特性が必要です。固定した結晶構造が高温で緩まないためには、ホモポリマーが適切でした。

この耐熱ボトル用の PET ホモポリマーはその仕様規格が狭く厳しいので、国内メーカー 2 社が独占的に供給して来ました。最近では海外メーカーも対応できるようになったと聞いています。なお、ホモポリマーの製造でもポリマー鎖内に DEG 構造が含まれていますが、これは自動的に発生するもので意図的ではなく、コポリマーとしては扱っていません。

4 PET の分類と IR 分析法による識別法

PET ポリマーは、世界各国で膨大な量が生産され、流通して使用されています。そして、ホモポリマーとコポリマーが市場を分けており、後者は第 3 成分を 1% 以上含むポリマーであり、世界市場で同じ状況です。その性質から異種のポリマーとして分類することが適切であると考えます。既に PP や LLDPE のようにコポリマーを分けている例があります。なお、識別法は IR 分析などが考えられます。

以上