

フジシール財団 研究助成事業
成果報告書

公益財団法人フジシール財団
理事長 岡 崎 裕 夫 殿

報告日 2026 年 7 月 15 日

研究課題	シュリンクフィルム表面の分子構造解析と機能性相関との究明 ーポリエチレンテレフタレートフィルムの分光学的特性評価ー	助成金額
		300 万円
助成名	特別長期研究助成・研究助成・若手研究助成	
ふりがな	ヨウシン	研究助成申請年度
研究者氏名	叶 深	2025 年度
所属機関	東北大学大学院理学研究科化学専攻	研究期間
		2025/4/1～2026/3/31
役 職	教授	

下記の通り、研究成果を報告いたします。

記

1. 研究目的

シュリンクフィルムは加熱により収縮する性質を有する高分子材料であり、包装容器の形状に合わせて密着させることができるため、広く使用されている。シュリンクフィルムを容器表面に密着させる際、またはその表面に鮮やかな印刷を施す場合、フィルムのバルク構造のみならず最表面構造の制御も非常に重要となる。この課題を解決するためには、まず分子レベルでシュリンクフィルム表面の分子構造を評価する手法を確立する必要がある。しかしながら、計測手法の制限により、シュリンクフィルムの表面分子構造に関する情報は非常に限られている。そこで本研究では、和周波発生（SFG）振動分光法、全反射フーリエ変換赤外（ATR-FTIR）分光法および共焦点ラマン分光法といった界面振動分光技術を活用し、シュリンク材料の代表であるポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムの表面構造の解明に取り組んだ。具体的には、印刷方法（グラビア印刷・フレキソ印刷）、コロナ表面処理、およびアニール処理等の影響について解析・検討を行った。

2. 実験内容

実製品のシュリンクフィルムを評価するため、フジシール株式会社研究開発センターより PET ベース包装フィルム計 4 種類の提供を受けた。試料は PET／ポリエステル共重合体からなる。試料のサイド A（表面）は帯電防止処理が施されており、印刷面としても使用されている。サイド B（裏面）はコロナ処理が施されている。詳細な化学組成および処理条件は非公開である。測定前に、試料表面をエタノールで軽く洗浄した後、窒素ガスで乾燥させた。フリースタANDING状態で設置した試料表面に対して、赤外光（IR）および可視光（Vis）レーザービームをそれぞれ 50°および 70°の入射角で集光し、SFG 光を発生させた（図 1）。偏光組み合わせは SSP および PPP であり、表面に垂直な双極子モーメントを選択的に検出できる。また、光学顕微鏡により試料表面状態を観察しながらレーザー強度を適切に調整し、試料へのダメージを抑制して測定を実施した。ATR-FTIR（BioRad FTS70）および共焦点ラマン分光（Horiba XploRA Plus）を用いて、試料表面近傍の赤外およびラマンスペクトルを測定した。

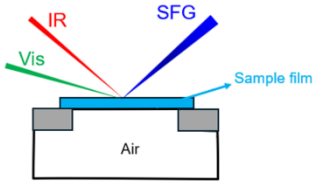


図 1. SFG 測定の概略図。 4

3. 結果と議論

図2にPET（左）およびグラビア印刷PET（右）のATR-IR スペクトルを示す。C-H伸縮領域（2800～3200 cm^{-1} ，上段）では，エチレングリコールセグメントのC-H伸縮振動に由来するピークが観測された。C=O伸縮領域（1500～1800 cm^{-1} ，下段）では，1714 cm^{-1} 付近にエステルカルボニルのC=O伸縮振動に由来するバンドが明瞭に観測され，PETバルクの組成に対応していることが確認された。一方，グラビア印刷試料ではC-H領域に新たな吸収ピークが観測されたことから，印刷インク由来の吸収も含まれると推察される。いずれの試料においても，サイドBのATR-IRピーク強度がサイドAより高く，コロナ処理により化学組成および表面粗さが変化していることが示唆される。

これに対して，これらのフィルムのSFGスペクトルはATR-IRスペクトルと大きく異なる（図3）。PETのサイドAおよびサイドBともにC-H領域からSFG信号は全く観測されず，高分子界面においてエチレングリコールセグメントがよりランダムあるいは無秩序な配向をとることを示している。また，C=O伸縮領域では，サイドAからのC=O伸縮に由来するピークがサイドBより強く観測された。この傾向は，サイドBに対するコロナ処理によって生じる局所的な表面再配向やプラズマ誘起酸化の可能性を示唆している。さらに，グラビア印刷試料では，表面の印刷部分においてCHおよびC=O伸縮領域の両方で顕著な非共鳴バックグラウンドを伴う強いSFG信号が観測された一方，PET由来のC=O伸縮はほとんど観測されなかった（図2右）。印刷インク層の詳細な化学組成は非公開であるが，グラビア印刷の印刷インク層がPET表面を完全に覆い，界面構造を支配していると考えられる。フレキシ印刷試料では，サイドAおよびサイドBのいずれにおいてもSFG信号は検出されなかった（図別）。以上の結果より，PETおよび印刷PETの表面構造はバルクと大きく異なることが示された。

さらに，我々はアニールによる効果を調べた。図4は，PETのガラス転移温度(T_g)以下の温度範囲内で，制御された熱サイクル（25℃→60℃→50℃→35℃）に伴い，PET試料とグラビア印刷試料のATR-IRスペクトルを示す。図4上に示すように，熱25～60℃の温度範囲において，PETの表面または裏面から観測されたC=O伸縮振動のIRピーク強度があまり変化せず，高い温度安定性を示した。

さらに，アニール処理の効果を調べた。図4は，PETのガラス転移温度(T_g)以下の温度範囲において，制御された熱サイクル（25℃→60℃→50℃→35℃）に伴うPET試料およびグラビア印刷試料のATR-IRスペクトルの変化を示す。図4上に示すように，25～60℃の温度範囲において，PETのサイドAおよびサイドBから観測されたC=O伸縮振動のIRピーク強度はほとんど変化せず，高い熱安定性を示した。これに対して，グラビア印刷試料では同温度サイクルに対して不可逆的な構造変化が観測された（図4下）。両面間で高度に非対称な熱応答を示す。グラビア印刷インク層からなるサイドAでは，60℃への加熱により約1714 cm^{-1} のC=O伸縮ピーク強度の顕著な増大が観測された。このスペクトル変化は35℃への冷却後も持続し，不可逆的な挙動を示した。一方，サイドBでは同じ加熱サイクルに対して全く異なる応答が観測された。60℃に達すると，約1725 cm^{-1} 付近のエステルC=Oバンドの強度が著しく減少し，脂肪族C-H伸縮バンドもほぼ完全に消失した。冷却後もピーク強度はわずかにしか回復せず，元の状態には戻らなかった。この

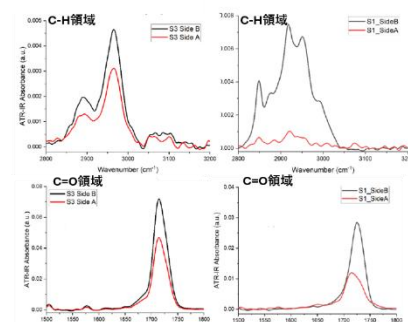


図2. (左)PETと(右)グラビア印刷PETのA面/B面の(上)C-Hと(下)C=O伸縮領域のATR-IRスペクトル。

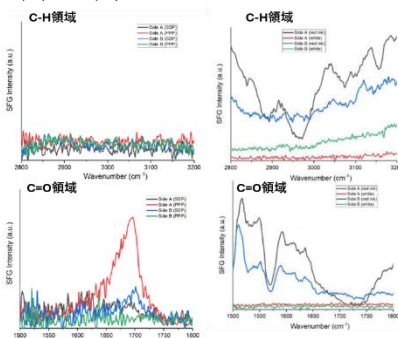


図3. (左)PETと(右)グラビア印刷PETのA面/B面の(上)C-Hと(下)C=O伸縮領域のSFGスペクトル。

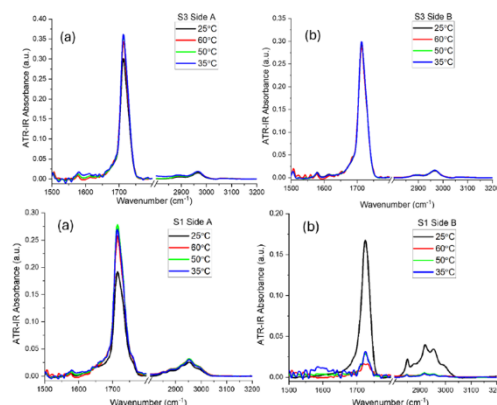


図4. (上)PETと(下)グラビア印刷PETのATR-IRスペクトルにおけるアニール効果：(a)A面；(b)B面。温度は25℃→60℃→50℃→35℃。

ような挙動は PET 試料では観測されておらず、グラビア印刷試料に特有の現象である。この不可逆な温度依存性の詳細なメカニズムは未解明であるが、温度変化に伴い、印刷インク成分や内部帯電防止剤がフィルム内を移動し、コロナ処理されたサイド B へ表面偏析することで PET 基板表面を覆う可能性が考えられる。詳細な解明には、試料作製方法および各成分の化学組成を確認した上で、さらなる検討が必要である。

以上のように、複数の分光学的手法を組み合わせることにより、工業用 PET ベース共重合体包装フィルムの包括的な特性評価フレームワークを確立した。実験結果は、印刷方法、コロナ処理、およびリサイクルポリマーブレンドの使用を含む処理履歴が、フィルムの界面分子配向と熱安定性の両方に大きく影響することを実証している。表面選択的 SFG により、印刷界面における局所的な分子変化とマクロ分子配向のマッピングに成功した一方、熱処理によって印刷インクや内部帯電防止剤がコロナ処理界面へ表面偏析する可能性が示唆された。これらのマルチスケールな知見は、微視的な界面挙動とマクロスコピックなフィルム性能の間のギャップを橋渡しするものであり、高性能包装フィルムの設計指針に貢献するものと期待される。

本研究は、フジシール財団より多大なるご支援を賜りましたことに、深く感謝申し上げます。また、本研究はフジシール株式会社研究開発センターとの共同研究として進められている。

2. 研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性

本研究で得られた知見は、高度な循環型高分子包装設計における印刷適性、シール強度、および熱安定性の最適化に向けた構造設計指針を提供するものである。リサイクル材料のバルクへの影響と表面機能化の効果を分離することにより、プロセス設計を最適化するための実用的な分子パラメータを包装技術者に提供することができる。これらの知見は、ライフサイクル全体にわたって強固な熱安定性と高精度の印刷適性を維持する高性能ポリマー包装システムの開発に直接貢献するものである。

さらに、定量的な解析レベルを向上させるためには、フジシール株式会社研究開発センターとのさらなる共同研究が不可欠であると考ええる。

3. 学会発表、学会誌等への論文掲載、産業財産権出願などの実績（現時点で未発表・未掲載・未出願のため、上記「1. 研究成果の概要」、「2. 研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性」の当財団ホームページ上の公開の延期を希望される場合、その旨 記載してください。）

準備中。