

第 64 回高分子年次大会 に参加して

永井 創

Hajime NAGAI

物質化学専攻修士課程 1年

1. はじめに

私は平成 27 年度 5 月 26 日から 29 日まで北海道の札幌コンベンションセンターで開催された、高分子年次大会にポスター発表という形で参加しました。

発表題目は「Poly (ethylene terephthalate)/Poly (butylene terephthalate) ブレンドのエステル交換による分子構造の変化の解析」でした。

2. 発表内容

2.1 緒言

Poly (ethylene terephthalate) (PET) は耐熱性及び耐摩耗性に優れているが成形性が悪く耐衝撃性が低い¹⁾。一方、Poly (butylene terephthalate) (PBT) は寸法安定性及び成型加工性に優れているが成形時に配向して反りが発生する欠点を持つ。そのため PET と PBT をブレンドすることで熱反り温度が改善し、成形加工性及び寸法安定性に優れたエンジニアリングプラスチックが得られる。しかし、PET/PBT ブレンドフィルムは熱処理を行うとエステル交換が起こり、共重合体になることで融解温度が下がることが報告されている²⁾。本研究では、PET/PBT ブレンドの熱処理の時間におけるエステル交換反応の進行と構造変化を検討した。

2.2 実験

東洋紡(株)より提供された PET と PBT を 50/50 で *o*-クロロフェノール/クロロホルム = 75/25 の混合溶媒で溶解させ、メタノール中で再沈させフィブリルを作製した。これを室温で 1 日真空乾燥し、ホットプレスによってフィルムを作製した。熱処理温度は 300, 280, 260°C で行ない、熱処理時間を変えた。¹H

NMR 測定は *o*-クロロフェノール/重水素化クロロホルム = 75/25 (v/v) の混合溶液で JEOL-ECA 400 を用いて、DSC 測定は Rigaku DSC 8231 を、X 線回折は Rigaku RINT 2500 を用いて行った。

2.3 結果・考察

Fig. 1 に 300°C で 30 min 熱処理した PET/PBT ブレンドフィルムの¹H NMR スペクトルを示した。4.7 ppm および 4.4 ppm 付近には PET と PBT の -OCH₂- の水素の共鳴線が観測されている²⁾。これらのピークはエチレングリコールユニット (E) およびブチレングリコールユニット (B) を中心として両側が E または B の三連子による 3 つの成分からなることが報告されている。

Fig. 1 のピークの分裂は熱処理を行うことで EEE 連鎖が EEB や BEB に、また BBB が EBB や EBE にエステル交換していることに対応する。

300°C で熱処理した試料のそれぞれのモル分率を Fig. 2 に示す。数平均連鎖長は 3 つの成分を波形分離し、以下式 (1), (2) より算出した。2) ここで、L_E は PET, L_B は PBT の数平均連鎖長, F_x は三連子の各モル分率を示す。

熱処理温度 300, 280, 260°C で熱処理を時間に対して行った。各測定結果から三連子のモル分率を求め上記の式から数平均連鎖長の値を求め、Fig. 3 を示した。試料を 300, 280, 260°C で熱処理した PET/

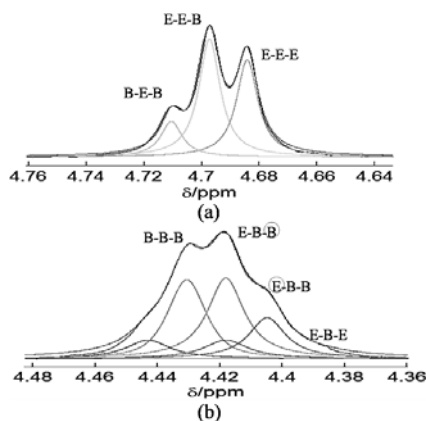


Fig. 1 ¹H NMR spectra of PET/PBT blend film quenched after annealing for 30 min at 300°C (a) PET and (b) PBT.

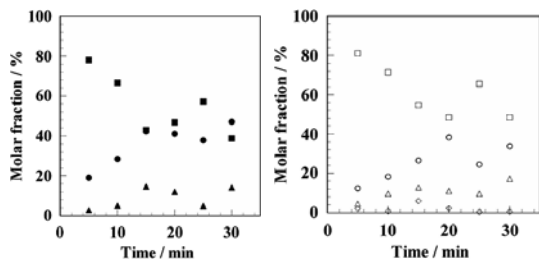


Fig. 2 Mole fraction depending annealing time of PET (a) and PBT (b).

■ : E-E-E, ▲ : B-E-E, and ● : B-E-B. □ : B-B-B, ○ : B-B-E, △ : B-B-E, and ◇ : E-B-E.

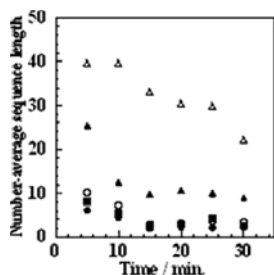


Fig. 3 Number average sequence length depending on PET annealed at ▲ : 260°C, ● : 280°C, ■ : 300°C and PBT annealed at △ : 260°C, ○ : 280°C, □ : 300°C.

PBT ブレンドの数平均連鎖長を熱処理時間は熱処理時間とともに短くなっていてエステル交換が進行したことを示している。また、PET、PBT のどちらにおいても 300、280°C のときと比べ、260°C における数平均連鎖長は長くなった。このことは熱処理温度が低いとエステル交換の進行が遅いことを示している。Fig. 4 に 260°C で熱処理時間を変えて作製したフィルムの DSC チャートを示した。160-260°C 付近に 2 つの吸熱ピークが観測され、それぞれ低温側が PBT、高温側が PET のピークに帰属される。熱処理温度を長くすると 2 つの吸熱ピークは重なり、低温側にシフトし見かけ上 1 本のピークになった。これは熱処理時間が長くなるほどエステル交換反応が進行し結晶のラメラ長が小さくなったためと考えられる。また、80°C 付近の発熱ピークは PET と PBT をそれぞれ単体で DSC 測定を行った結果、PET の結晶化ピークであることが分かった。

Fig. 5 に PET/PBT ブレンドフィルムの 260°C で

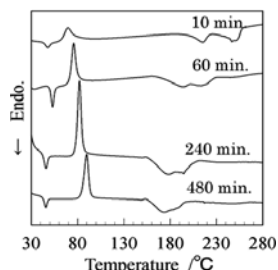


Fig. 4 Melting behavior of PET/PBT blend films annealed at 260°C. The annealing time was 10, 60, 240 and 480 min.

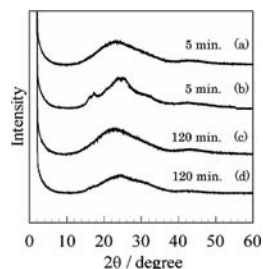


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of PET/PBT blend films annealed at 260°C. The annealing time of (a), (b) and (c), (d) were 5 and 120 minute, respectively. (b) and (d) to the films annealed at 150°C.

熱処理時間を 5 min と 120 min とした後急冷し、その後 150°C での熱処理した X 線回折パターンを示した。熱処理前の試料 (a) と (d) では結晶に由来するシャープなピークは観測されなかった。しかし、DSC では吸熱ピークが観測されていることから液晶様の一次元に配列したメゾ相が形成されていると考えられる。また 150°C で熱処理を行うと DSC で示したように PET の結晶化が起こるため (b) では小さな結晶由来のピークが観測された。しかし、260°C で 120 min 熱処理した試料では、150°C で熱処理を行ってもシャープなピークは観測されなかった。このことはエステル交換によって結晶化が制御されたためであると考えられる。

参考文献

- 1) J. K. Keum, H. H. Song, *Polymer*, 46, 939 (2005).
- 2) H. Matsuda, T. Asakura, *Macromolecules*, 35, 4664 (2002).