

11th International Polymer Conference 2016 に参加して

永井 創
Hajime NAGAI

物質化学専攻修士課程 2016 年度修了

1. はじめに

2016 年 12 月 13 日から 16 日まで標記の国際会議にポスター発表で参加した。発表題目は「Mesophase of Poly (ethylene terephthalate) and Poly (butylene terephthalate) investigated by Thermal Analysis」であった。

ポリエチレンテレフタレート (PET) とポリブチレンテレフタレート (PBT) は延伸することで液晶様のメゾ相が報告されている。本研究では延伸を行っていない非結晶試料でメゾ相の存在を示唆する結果が得られたため、PET と PBT の非結晶構造とそこからの結晶化について検討を行った。

2. 発表内容

2.1 緒言

ポリエチレンテレフタレート (PET) とポリブチレンテレフタレート (PBT) は商業的に広く用いられているポリエステルである。これまでに PET や PBT などは延伸過程で液晶様のメゾ相が誘起すると報告されている。PBT は結晶化速度が速いことが知られており、熱処理によって再結晶化が起こることが報告されている。本研究では、固体高分解能 ^{13}C NMR, X 線/DSC 同時測定などの手法を用いて非結晶構造とそこから誘起する結晶相について検討を行った。

2.2 操作

熔融急冷 PET および PBT は 280°C のホットプレスで 5 min 融解させた後、氷水で急冷し作製した。熱処理フィルムは熔融急冷 PET および PBT フィルムを $120\text{--}160^\circ\text{C}$ の間で 1 時間行った。固体高分解能 ^{13}C NMR は JNM-ECA 400 II でパルスは Saturation

recovery, DD/MAS を用いて回転数は 10 kHz で行った。DSC 測定は Rigaku 8320 D を用い、昇温速度は $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で温度範囲は室温 $\text{--} 300^\circ\text{C}$ で行った。X-Ray/DSC 同時測定は全自動水平型多目的 X 線回折装置 SmartLab を用い、昇温速度は $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、管電圧 40 kV 、管電流 50 mA 、X 線源は $\text{CuK}\alpha$ を用いた。

2.3 結果と考察

Fig. 1 は PET の熔融急冷試料のメチレンピークの ^{13}C NMR 測定の結果を示す。(a) は DD/MAS スペクトルを示し、待ち時間は 125 秒で全成分が反映している。今回の試料では一本のピークだけが得られた。(b) は緩和曲線である。 $T_{1\rho}$ は 30.4 秒と 2.2 秒の 2 つに分けられた。Horii らの報告と併せて考えると 30.4 秒の第 1 成分はメゾ相、 2.2 秒の第 2 成分は非晶相のメチレンと帰属される。この試料は延伸を行っていないので、急冷試料にもメゾ相の存在を示唆するが詳細はさらに検討を要する。

Fig. 2 は PET の熔融急冷試料および熱処理試料の DSC チャートを示す。一番上が熔融急冷試料で、 120°C の発熱ピークは結晶化によるピークで、生成した結晶が 257°C で融解していると考えられる。発熱ピーク温度より上で熱処理すると熱処理温度より約 10°C 上の小さな吸熱ピークと 257°C の発熱ピークが観測された。

このようなチャートは Holdsworth からも報告しているがあまり議論が行われていない。Fig. 3 に X 線/DSC 同時測定の結果の X 線回折パターンを示した。

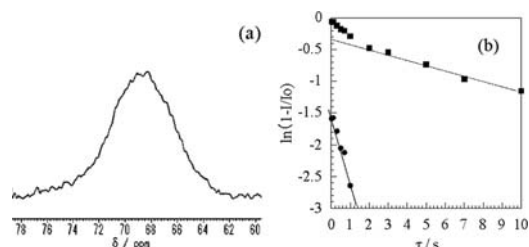


Fig. 1 Results of solid-state high resolution ^{13}C NMR measurements. (PET)

(a) DD/MAS spectrum at 40°C for methylene signal
(b) Relaxation behavior at 40°C for methylene signal observed by saturation recovery method. (■ : 1st component, ● : 2nd component)

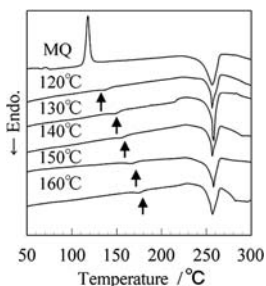


Fig. 2 DSC chart of melt-quenched PET (MQ) and annealing PET at 120-160°C every 10°C.

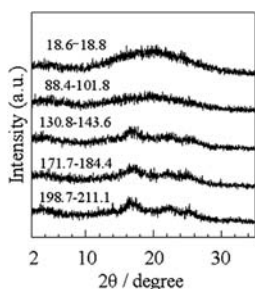


Fig. 3 XRD pattern of PBT by X-Ray/DSC *in situ* measurements.

結晶化の発熱ピークのあと結晶化に伴うピークが観測されたが、昇温過程でのさらなる結晶化は観測されなかった。

固体 NMR の結果から溶融急冷 PET の非結晶相に 2 成分あったのでメゾ相からは 257°C で融解する大きな結晶、非晶相からは熱処理温度に依存した小さいラメラが形成したと推測している。

Fig. 4 は PBT の溶融急冷試料の¹³C NMR 測定の結果を示す。PET と同様に 2 成分の存在が示唆された。

PBT の溶融急冷試料と熱処理試料の DSC チャートもプロットした。溶融急冷 PBT では結晶化に伴う発熱ピークが観測されなかったが 230°C に結晶の融解ピークが観測された。

このプロセスについて X-ray/DSC 測定を行った

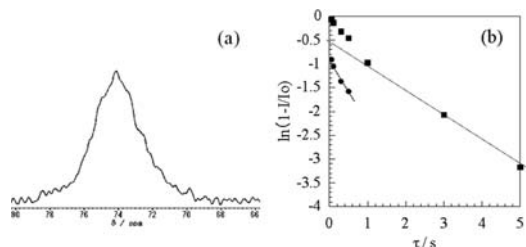


Fig. 4 Results of solid-state high resolution ¹³C NMR measurements. (PBT)

(a) DD/MAS spectrum at 40 for methylene signal
(b) Relaxation behavior at 40 for methylene signal observed by saturation recovery method. (■ : 1st component, ● : 2nd component)

時の X 線回折パターンも調べた。X 線測定の開始温度が 127°C から 195°C に上がると、シャープなピークが現れてきて DSC の昇温過程でも結晶化が誘起していることを示している。したがって 230°C のピークは大きな発熱を伴う結晶化ではなく昇温過程で形成した結晶の融解に対応すると考えられる。溶融急冷 PBT の熱処理試料では PET と同様に熱処理温度より上に小さな吸熱ピークが観測されている。これは昇温過程で結晶化したものではなく非晶相から小さなラメラができたためであると推測している。

2.4 結論

固体高分解能¹³C NMR 測定結果と DSC 測定結果から MQ 試料には異なる二つの相があるのではないかと推測され、DSC 測定結果から熱処理すると非結晶部分から微結晶が生成したのではないかと考えられた。

3. 発表に対する評価

英語での質疑応答は思い通りに答えることができず、自身の力不足を再確認した。また、海外の方の発表を聞いて、参考になる点が多々あったのでそれを糧に頑張りたいと思う。