

エステル交換により不規則連鎖 となったポリエチレンテレフタ レート／ポリブチレンテレフタ レートフィルムの結晶化と 分子構造の解析

矢野 雅也

Masaya YANO

物質化学専攻修士課程 2年

2017年9月20日～22日に愛媛大学で開催された高分子学会討論会に参加し、ポスター発表をした。タイトルとしては「エステル交換により不規則連鎖となったポリエチレンテレフタレート／ポリブチレンテレフタレートフィルムの結晶化と分子構造の解析」で高分子の分子構造の分野を発表した。発表の概要としては、Poly (ethylene terephthalate) (PET) と Poly (butylene terephthalate) (PBT) をブレンドさせることで成形加工性及び、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ことが知られている。しかし、PET/PBT ブレンドフィルムは熔融するとエステル交換が起こり、共重合体になることにより融解温度が低下することが報告されている。またエステル交換した PET/PBT ブレンドフィルムの結晶化や分子構造については未だ深く知られていない。1) 本研究では、エステル交換により

不規則連鎖となった PET/PBT フィルムの結晶化と分子構造の検討を行なった。発表内容に関しては下記に記す。

Fig. 1 は PET/PBT フィルムを 300℃ で 300 min と長い時間熔融し、エステル交換を十分に進行させた試料の DSC 測定の結果である。エステル交換が十分に進行して連鎖長が短くなっているのにも関わらず、1 本の結晶化による発熱ピークとその結晶の融解による吸熱ピークが観測された。そこで 300 min 熔融した PET/PBT フィルムの連鎖長を検討するために NMR 測定を行い、数平均連鎖長を求めた。その結果を表 1 に示す。

300 min 熔融した時点では数平均連鎖長が PET では 2.0 で PBT では 2.4 とかなり短かった。しかし、Fig. 1 の DSC 測定の結果では結晶の融解による吸熱ピークが観測されていたため、結晶化を検討するために X 線回折測定を行った。その結果を Fig. 2 に示す。

MQ 試料では急冷を行っているためブロードなパターンが観測された。一方で熱処理した試料では連鎖長がかなり短いのに関わらず、熱処理温度が高

Table 1 Number average sequence length of PET and PBT blend.

Number average sequence length		
Melting time (min)	PET	PBT
300	2.0	2.4

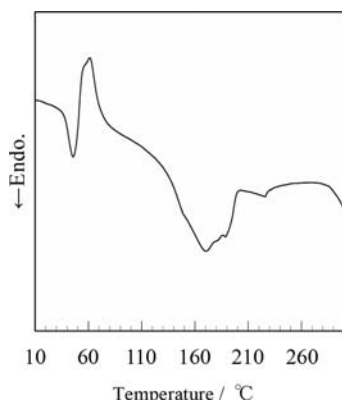


Fig. 1 Melting behavior of PET/PBT films melted at 300℃ for 300 min.

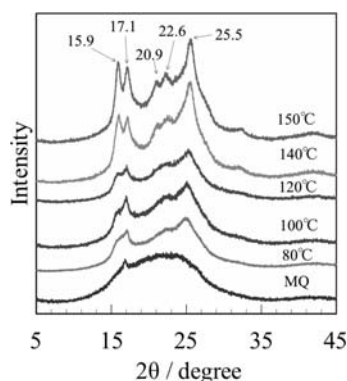


Fig. 2 X-ray diffraction pattern of PET/PBT blend annealed at different temperature after melt quenching.

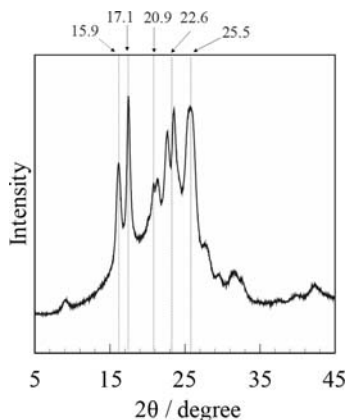


Fig. 3 X-ray diffraction pattern of PET and PBT slowly cooled after melting.

くなるにつれて結晶由来のピークがシャープになった。そこで PET/PBT ブレンドフィルムで観測されたパターンを帰属するために PET 単体と PBT 単体のパターンを足し合わせたパターンで検討した。その結果を Fig. 3 に示す。

矢印で示した角度が PET/PBT フィルムで観測されたパターンの回折角に対応しており、この図より PET も PBT も相分離して結晶化している可能性があると考えられる。また、今までは溶融時間を 300 min に固定して種々の測定を行っていたが、今度は溶融時間を変えて溶融を行い、その後 150℃ で熱処理して結晶化させた PET/PBT フィルムの X 線回折測定と NMR 測定を行い、PET と PBT の数平均連鎖長を求め溶融時間に対してプロットした結果を Fig. 4 と Fig. 5 に示す。

Fig. 4 の X 線回折測定の結果では溶融時間が長くなるにつれて結晶由来のピークがシャープになった。Fig. 5 の結果では溶融時間が長くなるにつれて数平均連鎖長が短くなっていき、溶融時間が 420 min の時点では数平均連鎖長が PET では 2.0 で PBT では 2.2 となった。このように溶融時間が長くなっていき、連鎖長が短くなっていくのにも関わらず X 線回折測定の結果ではピークがシャープになっていることからエステル交換が進行して連鎖長が

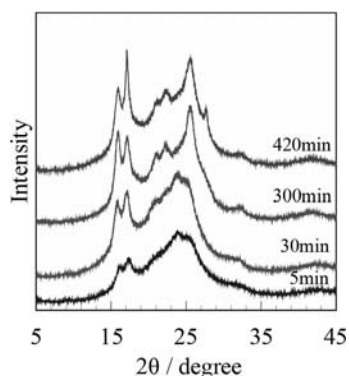


Fig. 4 X-ray diffraction pattern of PET/PBT blend with different melting time annealed at 150℃ after melt quenching.

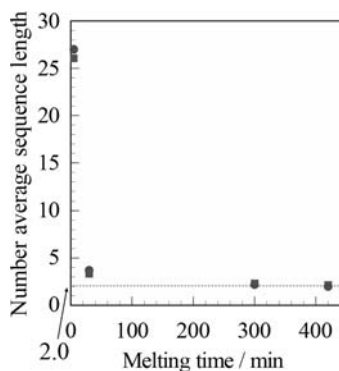


Fig. 5 Relationship between melting time and number-average sequence length of PET/PBT films.

短くなっても小さな結晶が多く存在している可能性があると考えられる。またそのような結晶が本当に存在するのかどうかは現在検討中である。

評価

今回で学会は 7 回目の参加であり、学会の雰囲気にも慣れ、有意義な発表にすることができ、議論も深く行なうことができました。やはり学会で勉強になる点は多く、自分では考えもしないようなところを指摘していただいたり、助言をいただくことで自分の今後の研究に活かすための手段となりました。学会はおそらく今回が最後になりますが、今までに学会で経験した緊張感や得られた知識は今後の研究生活の糧になると感じましたので、これからもしっかりと取り組んでいきたいと思っています。