PEN/PET ブレンドフィルムの高温延伸過程における構造形成[†]

村上 昌三* Elinor L. Bedia** 鞠谷 信三***

Structural Development of PEN/PET Blend Film during Drawing at High Temperature

by

Syozo MURAKAMI*, Elinor L. BEDIA** and Shinzo KOHJIYA***

Structural, thermal and mechanical properties of the blend of poly (ethylene naphthalate) [PEN] and poly(ethylene terephthalate) [PET] were investigated using ¹H nuclear magnetic resonance (NMR), differential scanning calorimetry (DSC) and tensile testing machine. The PEN/PET blends were obtained by melt blending (mixing for 2 min at 310°C and quenching with ice water). Structural formation in unoriented amorphous (50/50) PEN/PET blend films during drawing at 85°C, 100°C and 130°C was studied by *In Situ* X-ray measurements, and the results were discussed by comparing with those of PEN and PET themselves.

PEN in blend films was partially miscible with PET partly due to the formation of copolymers by transesterification during blending. This miscibility is estimated from the findings, that is, the blend film exhibited a single glass transition temperature (T_g) and the T_g increased linearly with increasing PEN content. The heat of crystallization by cold-crystallization and the heat of fusion by melting were the lowest value in (50/50) PEN/PET blend film among the blends. The (50/50) blend showed the highest degree of transesterification (ca. 6%). The tensile stress at the yield point and the tensile modulus of PEN/PET blend films increased with increasing PEN content. Though PET film could not be drawn above 100°C at a lower drawing rate, PEN/PET blend films was drawable. In (50/50) PEN/PET blend film crystallization proceeded gradually with the drawing at 100°C which was under T_g (117°C) of PEN. The crystallization was evidenced by the α -form crystalline reflection of PEN which was detected by *In Situ* X-ray measurements.

Key words : PEN/PET blends, Transesterification, Mechanical properties, Oriented crystallization, *In Situ* WAXD measurement

1 はじめに

ポリエチレンナフタレート (PEN: poly (ethylene naphthalene-2,6-dicarboxylate)) はポリエチレンテレフタレート (PET) のベンゼン環を総てナフタレン環に置き換えた分子構造を有し、PET を越える高性能高分子材料として最近特に注目され、種々の用途に実用化されつつある。これは高強度、高弾性率に加えて、高融点 ($T_m \sim 270^\circ\text{C}$)、高いガラス転移温度 ($T_g 113 \sim 117^\circ\text{C}$) に示される高耐熱性を有し、熱収縮が小さく寸法安定性に優れているためである。¹⁾ フィルムとしては、高品質長時間ビデオテープなどの電化製品や超小型積層チップコンデンサーの電子部品として既に実用化されている。^{2), 3)} さらに、新写真システムのベースフィルムにも採用され、⁴⁾ 原料モノマーのコストダウンによっては 35mm 写真フィルムへの利用も検討されている。また、PEN フィルムは酸素や炭酸ガスに対する耐透過性が非常に高い。PET の耐気体透過性は他の汎用性ポリマーであるポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンより優れていると言われているが、PEN はこの PET よりさらに 4～5 倍優れて

いる。⁵⁾

このように PEN フィルムは非常に薄くて、強く、透明で耐熱性であり、さらに、耐気体透過性に優れているため、上記の応用例の他にも食品のパッキング材料としても最適である。しかし、PEN 樹脂は PET 樹脂に比べて非常に高価であり、PEN の高性能高機能性が必ずしもすべて必要とされない用途に向けて、PEN の高性能高機能性と PET の経済性をかね合わせた PEN/PET ブレンドの開発研究が行われてきた。^{5)～14)} しかし、このブレンドにおける結晶化機構や延伸による構造形成については、まだほとんど研究されていない。我々は PEN フィルムの延伸における構造形成および構造変化の研究を行いすでに報告した。^{15), 16)} 得られた成果の中でも特に注目すべき点は、PEN の T_g (117°C) 以上の延伸においてもネッキング延伸である。このネッキングによって延伸方向に分子鎖が揃い急速に結晶化が起こる。さらに PEN のナフタレン環が互いに平行に揃って面配向構造となり、非常に薄く安定したフィルムが成形できる。¹⁷⁾ このように優れた性質を有する PEN と汎用樹脂である PET のブレンド

† 原稿受理 平成 12 年 3 月 13 日 Received Mar. 13, 2000

* 京都大学化学研究所 〒611-0011 宇治市五ヶ庄, Institute for Chemical Research, Kyoto Univ., Gokanoshou, Uji, 611-0011

** 京都大学化学研究所 〒611-0011 宇治市五ヶ庄, Institute for Chemical Research, Kyoto Univ., Gokanoshou, Uji, 611-0011, Industrial Technology Development Institute, Dept. of Sci. and Technology, General Santos Avenue, Bicutan, Taguig, Metro-Manila

*** 正会員 京都大学化学研究所 〒611-0011 宇治市五ヶ庄, Institute for Chemical Research, Kyoto Univ., Gokanoshou, Uji, 611-0011

フィルムはどのような構造特性を有するであろうか？工業製品としての実用面だけでなく、ブレンドの結晶化過程と、その構造解析は学問的に興味深い。そこで、ブレンドフィルムの構造、特に構造と物性との関係を明らかにすることを目的として本研究を行なった。

2 実 験

2・1 試 料

PEN/PET ブレンドフィルムの作製は帝人(株)フィルム研究所で行なわれた。PEN, PET それぞれ分子量 18,000 のチップをブレンド重量比に調整して東洋精機(株)製ラボプラストミル C 型二軸セグメント押出し機に投入した。310℃で熔融かく拌を行ないフィルム状で押出し急冷して無配向非晶フィルムを作った。チップ投入からフィルム押出しまで 2 分間である。

2・2 核磁気共鳴測定

PEN/PET ブレンドフィルム作製中におけるエステル交換反応の進行程度を ^1H 核磁気共鳴 (NMR) 測定によるエチレンの分率の定量により評価した。ブレンド比の異なったサンプルをトリフロロ酢酸とクロロフォルムの混合液 (10/20, V/V) 中、2 時間マグネットスターラでかく拌して溶解させ測定試料とした。装置は JEOL NMR スペクトロメータ (AL 400) で、測定条件は 400MHz, パルス長 50 μs , 測定中のスペクトル幅 8,000Hz, パルス繰り返し時間 10s である。

2・3 示差走査熱量計測定

示差走査熱量計 (DSC) は理学電機製 (DSC8230B) を用いて、試料 10mg を窒素雰囲気化中、昇温速度 10℃/min で行なった。

2・4 応力-ひずみ曲線の測定

試料長 30mm, 幅 5mm, 厚さ 0.6 ~ 0.7mm のフィルムを試料とし、万能型引張試験機 (島津製作所製; AGS-G) を用いて、85℃, 100℃, 130℃の各温度で延伸速度 5mm/min により応力-歪み曲線を測定した。

2・5 広角 X 線回折測定

広角 X 線回折 (WAXD) 測定は回転対陰極式発生装置 (理学電機製; RU-300) を用い、40kV-240mA で発生した X 線をグラファイトモノクロメータで単色化し、CuK α として試料に直角に当てた。試料の延伸は自作の加熱延伸装置を用いた。¹⁸⁾ 回折 X 線強度の検出にイメージングプレート (IP) システム (マックサイエンス製; DIP-200) を使用することによって、延伸中のその場 (*In Situ*) 測定を行なった。

本研究で使用した自作の加熱延伸装置は、測定試料の両端がステンレスワイヤーで繋がったチャックで保持され、このワイヤーが両側からモーターによって一定速度で延伸される。すなわち、試料の中央部分の X 線照射位置は延伸倍率が変わっても変化しないように工夫されている。試料温度は試料室に高温ブラスターで温度コントロールした熱風を挿入することによって制御した。熱電対は試料の X 線照射位置の近くに位置しており試料温度を精密に制御できる。

用いた IP システム¹⁹⁾ は 6 面体の回転型ドラムであり

延伸中の X 線回折パターンおよび強度を 6 つに時間分割して測定し、測定終了後直ちに連続して 6 枚の IP の読み出しを行なった。

3 結果と考察

3・1 PEN と PET の相溶性

ブレンド操作および測定中に PEN と PET の間でエステル交換反応が起こり、両者の共重合体が生成して相溶すること、そしてこの相溶の程度はブレンドさせるときの温度と時間に依存することがすでに明らかにされている。^{5), 6)} 学問的な意味でのブレンドの研究においてはエステル交換反応による共重合体生成をさけるため、できる限りの短い時間でブレンドすることが望ましい。しかし、PEN と PET の混合状態の評価のためには物理的に十分に混合していることが前提となる。そこで、ブレンド条件を共重合が少し起こる条件 (310℃, 2min) に設定して、しかも、無色透明なフィルムを得た。共重合の程度は ^1H NMR 測定によってエチレンユニットのプロトンの数に相当する強度測定から見積もった。すなわち、PET のエチレンユニットは強度のピークが 4.80ppm, PEN は 4.91ppm のケミカルシフト位置にあり、そのブレンドではナフタレートとテレフタレート間のエチレンユニットのプロトン強度ピーク位置 4.86ppm の強度を定量して、エステル交換による共重合体生成の程度を評価した。

Table I は元の試料と、100℃, 4mm/min で延伸し X 線測定終了後の試料でエステル交換反応が起こった割合を示したものである。ブレンド試料の反応率は約 5% で、PEN/PET (50/50) が一番多く 5.7% であった。熔融ブレンド操作中における反応の進行は 5% 前後であり、最小限に止めることができたと判断し、これを PEN/PET ブレンド試料とした。たとえば、Stewart らの種々のブレンド比におけるブレンド温度と時間によるエステル交換反応の測定結果⁵⁾の中から PEN/PET (50/50) 試料の 290℃, 1.5min が 5.8% で最も低く、3.0min では 12.4% と時間の経過と共に増加している。310℃では総てのブレンド比の試料において 10% 以上であり、しかも、8% 以下では総ての試料が不透明であったと報告しているのに対して、本研究のブレンド試料は PEN, PET の単独フィルムと同様の透明なフィルムがえられた。さらに、高温延伸中におけるエステル交換反応のチェックを行なった。100℃における延伸実験後の試料の NMR 測定では、変化が最も大きい PEN/PET (30/70) でも約 1% の増加であった。延伸温度が PEN の T_g より低いため延伸実験中のエステル交換反応が試料の構造と物性に与える効果は十分に小さいと考えられる。

Table I. Degree of Transesterification (%) of PEN/PET blend films.

PEN/PET Ratio	undrawn (%)	after drawing at 100℃ (%)
70/30	4.70	5.40
50/50	5.70	5.85
30/70	4.60	5.76

3・2 熱的性質

Fig. 1 と Fig. 2 は PEN/PET ブレンドフィルムの熱的性質を DSC により、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で調べたもので、Fig. 1 はガラス転移温度 (T_g)、結晶化開始温度 (T_c)、融点 (T_m) の PEN 含有量による変化を、Fig. 2 は融解の吸収熱量と結晶化による発熱量の PEN 含有量による変化を示している。ブレンド試料作製はチップ投入から押し出しまで 310°C 、2 分間で行なったもので、すべてのブレンドについて一つの T_g を観測した。PEN の T_g は 117°C 、PET の T_g は 69°C であり、各ブレンドフィルムの T_g は PEN の含有量に応じて直線的に増加した (Fig. 1)。押し出し成形時間が 2 分以内では PET と PEN に基づ

Fig. 1. Dependence of T_g , T_c , and T_m of PEN/PET blend films on PEN content.

Fig. 2. Dependence of exotherm and endotherm of PEN/PET blend films on PEN content.

く二つの T_g が観測され、今回のフィルム成形条件下でエステル交換反応による反応率が 5% 程度であっても、PEN と PET は相溶することが判明した。Lee らは溶液キャスト法によって作製した PEN/PET ブレンド試料を 280°C で熱処理時間を変えて DSC 測定を行なっている。⁶⁾ このキャスト法による試料では明確に二つの T_g が現れるが、PEN、PET 単独の T_g よりカーブの落差が小さく、温度幅は広くブロードになっている。熱処理時間が長くなると二つの T_g が近づいて一つになるが、かなりブロードである。さらに熱処理をすると T_g を示すカーブの落差はだんだん大きくなり、温度範囲の狭い明確な T_g になることを示した。また、短い熱処理でブレンド比を変えた試料は二つの T_g を示しているが、含有量の割合によって T_g の変化の明瞭さが違っている。すなわち、PEN の含有量が少ない場合は、PEN の T_g の方は落差が低くブロードであり、PET の含有量が少ない場合は PET の T_g の方が低くブロードとなっている。そして、熱処理時間を長くすると、互いに近づいてきて一つのブロードな T_g になるものの、ブレンド比の割合の多い成分側へより割合の少ない成分の T_g が移動している。これらの理由から本研究の溶融ブレンドにおいて、PEN 含有量の割合によって T_g は直線的に増加したと考えられる。

結晶化開始温度 (T_c) は T_g と同様に PEN の含有量が多いほど高くなった (Fig. 1)。しかし、 T_g と異なりブレンド比 PEN 50% までは急激な増加を、PEN 50% 以上は緩やかな勾配である。前者は PET の結晶化温度により多く依存し、後者は PEN の結晶化温度により多く依存したためと考えられる。すなわち、PET の結晶化は PEN に比べて熱処理温度と時間に大きく依存する¹⁷⁾ ためである。また、同じ条件下では PEN は PET に比べて結晶化速度が非常に遅いことにもよっているのであろう。

Fig. 2 は融解による吸収熱量と結晶化による発熱量の PEN 含有量の依存性を示している。PEN/PET (50/50) が融解熱量と結晶化熱量ともに最も低かった。これは京谷らの結果¹⁴⁾ と一致した。このブレンド比 PEN 50% の試料が他のブレンド比よりも一番両者が相溶していることを示しており、NMR 測定の結果とも一致する。PEN、PET が同じ量であるため界面で接する面積が最も多く、そこでのエステル交換反応による部分的な共重合体生成 (5.7%) による相溶化の進行が試料全体の結晶化を妨げていると考えられる。Lee らは PEN/PET (50/50) ブレンド試料の 280°C における反応時間に対するランダムさ (B) を NMR 測定から式 (1) を用いて算出している。⁶⁾

$$B = \frac{X_{EN-ET}}{2X_{EN}X_{ET}} \quad (1)$$

ここで X_{EN} はナフタレート間のエチレンのモル分率、 X_{ET} はテレフタレート間のエチレンのモル分率であり、 X_{EN-ET} はナフタレートとテレフタレート間のエチレンのモル分率である。完全にランダムなものを $B=1$ として、PEN 50% の熱処理 5 分で $B=0.1$ であり、 $B=0.8$ を得るには反応時間が 2 時間を要している。本研究の PEN50% 試料の 310°C 、2 分間では B 値は 0.13 である。その時の

数平均シーケンス長さ (sequence lengths) は PEN で 14 であり, PET では 19 である. ただしこれは試料全体の平均値である. 岡本らは PEN/PET (40/60) ブレンド試料の熱処理中で起こる構造の変化を時分割光散乱で調べている.¹⁰⁾ それによると 320°C で 1 分半までの初期の段階ではスピノーダル分解を経てドメイン構造を形成し, 同時にドメインの界面ではエステル交換による相溶化が起こる. 1 分半後はゆっくりと試料全体にわたって均一化が進んで行くことを示した. 本実験ではブレンド処理時間は 2 分間であり PEN リッチ, PET リッチのドメインを形成して, その界面では相溶化が起こり始めたところであり, この部分ではランダムな共重合体となっている. エステル交換反応率が約 6% 以下と低いことから, 界面以外の部分ではシーケンスの長いブロック重合体となった構造と思われる. このような構造のフィルムの延伸による力学物性および X 線測定による構造変化を調べた.

3・3 力学的物性

Fig. 3 は PEN, PET および各ブレンドの無配向非晶フィルムを, それぞれ (a) は 85°C, (b) は 100°C, (c) は 130°C の恒温槽中一定速度 5mm/min. で延伸した時の応力-歪み (S-S) 曲線である. 恒温槽の温度が一定になってから 5 分後に延伸を開始した.

85°C の S-S 曲線 (a) において, PEN フィルムは最も高い降伏応力値を示し, PET フィルムは最も低く, そのブレンドは PEN の含有量に応じて高かった. また, 塑性変形域の応力値も同じ傾向であった. PEN 50% 以上のブレンドフィルムは降伏点後急激な応力降下を示すのに対して, PEN 30% 以下のブレンドフィルムでは応力降下は見られなかった. 以前の我々の PEN についての研究結果¹⁶⁾ では PEN フィルムは T_g 以上でもネッキングが起こるが, PET フィルムにおいては T_g 以上では見かけ上均一な延伸であった (ただし, T_g 以下ではネッキング延伸である). このことを反映して PEN と PET の割合によって二つの異なった S-S 曲線となっている.

100°C での S-S 曲線 (b) においては, ブレンド比 PEN 70% のフィルムでは降伏点後の応力降下は非常に小さく, 50% 以下では応力降下は観測されなかった. そして, 130°C の S-S 曲線 (c) では PEN 含有量が 70% 以下では急

激な応力降下は見られない. 勿論, 130°C の温度は PEN の T_g (117°C) と PET の T_g (69°C) よりも高いので, S-S 曲線全体の応力値は (a) と (b) に比べて非常に低い. PEN 100% と PEN 90% のブレンドフィルムは 130°C でも明確にネッキングが起こっている. そして, ネッキング後の急激な応力の増加は, (c) で観察されるように PEN 100% において歪み約 200%, PEN 90% では歪み約 300% から起こり, 70% 以下のブレンド試料は起こらなかった. また 100°C では, このネッキング後の応力の増加は PEN 50% 以上の含有量で, 歪み約 850% から起こり, PEN 30% 以下では起こらなかった. PEN 100% と PEN/PET (90/10) ブレンドの 130°C での応力の増加は, PEN の分子鎖がネッキングによって延伸方向に配向し, T_g 以上の温度で容易に結晶化が起こるためである. 100°C での PET 100% の延伸では分子鎖の流動が起こり, 部分融解状態となり細くなって切れた. しかし, PEN 10% 以上のブレンドフィルムにおいては, 延伸が可能でブレンド効果があらわれており, 良くブレンドされた事を現わしている.

Fig. 4 は (a) 85°C, (b) 100°C, (c) 130°C における初期弾性率を現わしている. それぞれの温度で PEN の弾性率は高く PET の含有率が増えるにしたがって低くなっている. この初期弾性率は硬度を表わす一つの尺度であり, PEN は PET より硬いフィルムである. この点は包装材料としては不明な点である. しかし, PET とブレンドすることで大きく改善できることが示された. Fig. 3 と Fig. 4 から, 実用上のブレンドフィルムとしての有効性は 85°C の引張物性からは PEN 含有量が 30% 以上, 100°C および 130°C では約 50% で発揮される.

3・4 PEN と PET フィルムの広角 X 線回折

Fig. 5 は無配向非晶 PEN フィルムを (a) 85°C, (b) 100°C, (c) 130°C で延伸速度 4mm/min における延伸中のその場 (時分割) WAXD から得られた赤道上的強度プロファイルを示している. 85°C の延伸において, 延伸前の WAXD 写真ではリング状のブロードなハローを示し, Fig. 5 (a) の散乱強度プロファイルは約 $2\theta = 20^\circ$ の極大値を中心とした対称的な非晶のカーブを示した. 延伸するに連れて赤道に散乱が集中して強度が強くなる. それと

Fig. 3. Tensile stress-strain curves of PEN/PET blend films at (a) 85°C, (b) 100°C and (c) 130°C. Drawing speed: 5mm/min, Stress = Load/initial cross-sectional area.

Fig. 4. Dependence of Young's modulus of PEN/PET blend films on PET content at (a) 85°C, (b) 100°C and (c) 130°C.

The Young's moduli were calculated from the initial slopes of S-S curves shown in Fig. 3.

同時に DR 1.57–2.14 から DR 2.14–2.71 の赤道上的 X 線強度プロファイルで見られるように、強度の極大値 (約 $2\theta = 24^\circ$) を中心として広角側が急激に降下した非対称のカーブとなった。これはまだ非晶ではあるがナフタレン環の平面性により、互いに平行に揃ってきたことを示している。¹⁵⁾ DR 3.28–3.85 からは明確に 010 三斜晶系の結晶反射が出現した。しかし、100 と $\bar{1}10$ 反射のピークは分離せず重なったブロードなピークとなっていた。すなわち、この温度では乱れを多く含んだ不完全な結晶構造となっている。

(b) は延伸温度が 100°C での WAXD の赤道上的強度プロファイルを示す。DR 1.7–2.4 から DR 2.4–3.1 でプロファイルが急激に変化した。WAXD パターンからは非晶の散乱が赤道上に集まり強度が増すと同時に結晶反射が現れた。ここで、ネッキングが起り、分子鎖が配向して結

晶化が起こったことを示している。DR 2.4–3.1 のプロファイル上に 010 反射が明確に現れているが、100 反射と $\bar{1}10$ 反射は分離していない。 T_g 以下での結晶化は乱れを多く含んだ不完全な結晶、すなわち、パラクリスタル構造^{20), 21)} となっている。DR 3.08–4.5 から DR 4.5–5.2 と延伸が増加するにつれ、ますます 010 反射は強くなったが、 $\bar{1}10$ 反射に相当する 2θ の位置でのピークは消失した。これは面配向へと進んだことを示すものである。

(c) は PEN が 130°C で延伸された時の赤道上的 WAXD 強度プロファイルを示す。DR > 3.0 で結晶反射が現れた。PEN は T_g 以上でもネッキング延伸であることを示している。DR 3.5–4.0 では 100 反射と $\bar{1}10$ 反射が分離している。この延伸温度は T_g 以上であるため明確に結晶反射が出現した。この強い回折強度を示す 3 つの反射 (010, 100, $\bar{1}10$) は PEN の α -型結晶構造²²⁾ (三斜晶系; $a = 0.651\text{nm}$, $b = 0.575\text{nm}$, $c = 1.32\text{nm}$, $\alpha = 81.33^\circ$, $\beta = 144^\circ$, $\gamma = 100^\circ$, 単位格子当たり PEN の 1 分子を含んでいる) の存在を示している。

無配向非晶 PET フィルムの延伸における赤道上的 WAXD 強度プロファイルの変化を Fig. 6 に示す。(a) は 85°C の延伸であり、(b) は 100°C の延伸である。(a) において、延伸につれて赤道上に非晶の散乱が集まり配向した非晶構造を示すが、その赤道上的強度プロファイルは DR 1.0–1.83 と DR 1.83–2.66 に見られるように極大値を中心に対称的となった。DR 2.66–3.50 で 010 三斜晶系の結晶反射が現れ始め、DR 3.50–4.33 で $\bar{1}10$ と 100 のピークがわずかに観察されたが重なった反射であった。PET フィルムの完全な結晶を得るには延伸を止めて固定して 100°C 以上の温度で長時間熱処理をしなければならない。²³⁾ PET フィルムの 100°C での延伸の結果は、分子鎖の流動が起って、部分的にメルト状態となり、(b) で見られるように結晶反射は出現せず、延伸すると細くなって切れた。

Fig. 5. Change of WAXD intensity profiles from unoriented amorphous films of PEN during drawing at a drawing rate of 4mm/min. and at (a) 85°C, (b) 100°C and (c) 130°C. And shown on the right-hand side of each profile is the draw ratio (DR).

Fig. 6. Change of WAXD intensity profiles from unoriented amorphous films of PET during drawing at a drawing rate of 4mm/min. and at (a) 85°C and (b) 100°C.

Also shown on the right-hand side of each profile is the draw ratio (DR).

3.5 PEN/PET (50/50) ブレンドフィルムの広角X線回折

Fig. 7 は熔融状態でPENとPETをブレンドし、急冷して得た無配向非晶PEN/PET (50/50) ブレンドフィルムを延伸した時の赤道上のWAXD強度プロファイルの変化を示している。(a)は85°Cの延伸であり、(b)は100°Cでの延伸である。(a)の85°Cの延伸において、DR 3.49-4.32で結晶反射が現れた。この結晶反射はPETに基づくものである。先ず010反射が現れ、 $\bar{1}10$ と100反射が重なってブロードになっている。さらに、WAXD写真ではPETの反射を示す1層線上に4個の0 $\bar{1}1$ 反射が明確に現れていた。PENはこの温度では結晶性反射は現れない。(b)の100°Cでの延伸はPETの010反射とPENの010反射が重なり幅の広い反射となっている。また、PETの $\bar{1}10$ とPENの100反射が重なり、さらにPETの100反射の上にPENの $\bar{1}10$ 反射が重なったピークとなって現れている。そして、PENの三つの反射は分離している。 T_g 以下の100°CでのPENの延伸においては三つの

反射は分離しなかった。しかし、PENはPETとブレンドすることによって三つの結晶反射が分離して現れた。この延伸はPETの T_g 以上であり、また、相溶したところでは分子鎖が動き易いため、PENの T_g 以下でもPENの分子鎖は容易に動き配向して、安定な位置で結晶化が進行したと考えられる。Fig. 1の T_g を見ると100°C以下となっている。WAXDパターンを観察するとスポット状となっており配向もよい。しかも、PEN単独の延伸では、ネッキングによって急激に配向して結晶化したが、PEN/PET (50/50) ブレンドフィルムではPETの影響により、Fig. 7 (b)で見られるように徐々に結晶化が起こっている。すなわち、ブレンドすることによって延伸によるPENとPETの両方の特徴的な性質が現れブレンド効果が現れたものと解釈できる。

4 ま と め

PENとPETを短時間(2分間)で熔融して作製した試料はドメイン構造を形成し、その界面では相溶して共重合体を形成していると考えられる。このようなPEN/PETブレンドフィルムにおけるPETの T_g 以上PENの

Fig. 7. Change of WAXD intensity profiles from unoriented amorphous films of PEN/PET (50/50) blend during drawing at a drawing rate of 4mm/min. and at (a) 85°C and (b) 100°C. Also shown on the right-hand side of each profile is the draw ratio (DR).

T_g 以下の温度での一軸延伸は、力学特性および配向結晶化の構造形成において両者の特徴をかね合わせたものとなった。すなわち、PET フィルムにおける 100°C の延伸では部分メルト状態となり細くなって切断するが、PEN を 10% ブレンドすると充分延伸可能となった。また、PEN は多少硬いフィルムであるが、PET をブレンドすることで柔らかく包装材料に適したフィルムを得ることができる。配向結晶化の *In Situ* X線測定から、PEN の T_g 以下の延伸では不完全な結晶構造（パラクリスタル構造）を示すが、PET をブレンドすることによって定義された α -型結晶構造を示した。しかも、PEN はネッキングによって急速に結晶化する。このことは成型加工プロセスにおいて問題点となるが、PET をブレンドすることで結晶化速度を制御することができ、この方面の改善も期待できる。これらの結果から今後 PEN/PET ブレンドフィルムの利用が促進されるものと考えられる。

参 考 文 献

- 1) 大内伊助, 能田 裕, 繊維学会誌, **29**, 405 (1973).
- 2) Y. Uchida, *Nikkei Mater. Technol.*, No.137, 63 (1994).
- 3) H. Hamano, M. Hosoi, Y. Saeki, I. Kobayashi and M. Etchu, *J. Magnetics Soc. Jpn.*, **15** (Suppl.), 435 (1991).
- 4) 品川幸雄, T. W. Eder, 工業材料, **44**, 110 (1996).
- 5) M. E. Stewart, A. T. Cox and D. M. Naylor, *Polymer*, **34**, 4060 (1993).
- 6) S. C. Lee, K. H. Yoon, I. H. Park, H. C. Kim and T. W. Son, *Polymer*, **38**, 4831 (1997).
- 7) M. Guo and H. G. Zachmann, *Polymer*, **34**, 2503 (1993).
- 8) K. H. Yoon, S. C. Lee, H. M. Lee, O. O. Park and T. W. Son, *Polymer*, **38**, 6079 (1997).
- 9) D. W. Ihm, S. Y. Park, C. G. Chang, Y. S. Kim and H. K. Lee, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **34**, 2841 (1996).
- 10) M. Okamoto and T. Kotaka, *Polymer*, **38**, 1357 (1997).
- 11) J. Morikawa and T. Hashimoto, *Polymer*, **38**, 5397 (1997).
- 12) F. J. Balta Calleja, L. Giri and H. G. Zachmann, *J. Mater. Sci.*, **32**, 1117 (1997).
- 13) Y. Aoki, L. Li, T. Amari, K. Nishimura and Y. Arashiro, *Macromolecules*, **32**, 1923 (1999).
- 14) M. Kyotani, W. Pudhastuti and A. Saeed, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B38** (3), 197 (1999).
- 15) S. Murakami, Y. Nishikawa, M. Tsuji, A. Kawaguchi, S. Kohjiya and M. Cakmak, *Polymer*, **36**, 291 (1995).
- 16) S. Murakami, M. Yamakawa, M. Tsuji and S. Kohjiya, *Polymer*, **37**, 3946 (1996).
- 17) 村上昌三, 高分子加工, **47**, 31 (1998).
- 18) 村上昌三, 日化誌, **2000**, 141 (2000).
- 19) 村上昌三, 河口昭義, 高分子論文集, **54**, 183 (1997).
- 20) B. K. Vainshtein, "Diffraction of X-rays by Chain Molecules", p280 (1966) Elsevier, Amsterdam.
- 21) R. Hosemann and S. N. Bagchi, "Direct Analysis of Diffraction by Matter", p.143 (1966) North-Holland, Amsterdam.
- 22) Z. Mencik, *Chem. Prum.*, **17**, 78 (1967).
- 23) T. Asano and T. Seto, *Polym. J.*, **5**, 72 (1973).
- 24) S. Buchner, D. Wiswe and H. G. Zachmann, *Polymer*, **30**, 480 (1989).