Article

Transesterification Reaction and Morphology of PET/PEN Melt-mixed Blends and Their Flexural Strengths

Kensuke MIZUFUNE, Kenichi SOMA, Kenji NAGATA, Katsuhiro INOMATA, and Kiyohisa TAKAHASHI

*Department of Materials Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology,
Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya 466-8555, Japan.*

Poly(ethylene terephthalate) (PET) / poly(ethylene naphthalate) (PEN) blends with 50/50 composition have been prepared by melt-mixing at the temperatures above 280°C and subsequent heating at 280°C before hot-press molding. Progress of transesterification reaction and formation of PET-PEN random copolymers during these melt-blending processes have been confirmed by ¹H-NMR measurement. Dynamic viscoelasticity, DSC thermograms, and SEM images for the PET/PEN blends with shorter heating time at 280°C suggested that the blend sample was in an immiscible state when the transesterification level (T) was less than 5%. With the increase of the heating time, the sample changed to miscible state with T > 5% and exhibited transparency. The phase-separated morphology was fine and the size of the phase-separated domain was several hundred nanometer when T ≈ 5%. Flexural test for the blend samples revealed that the PET/PEN blends exhibited the maximum flexural strength when T ≈ 5%. Increase in the melt-mixing temperature was found to accelerate the transesterification reaction, and to shorten the processing time to obtain the miscible PET/PEN blend.

Key Words: Poly(ethylene terephthalate) / Poly(ethylene naphthalate) / Morphology / Melt-mixing / Transesterification / Flexural strength

溶融混練 PET/PEN ブレンドのエステル交換反応と相構造および曲げ強度

水舟 謙介, 相馬 健一, 永田 謙二, 猪股 克弘, 高橋 清久

(原稿受理: 2004年3月22日)

1. 緒 言

ポリエチレンナフタレート^{1,2)} (PEN) は, ポリエチレンテレフタレート (PET) に比べ優れた機械特性, 耐熱性, 耐薬品性, 高いガスバリア性を有するポリエステル樹脂である. 近年ではその特性を活かし, リターナブルボトル等の飲料用ボトル, 化粧品, 薬品等の非飲料ボトル, 食器等の用途に使われるようになってきている. しかし, PENはPETに比べ高価であるため, PEN単体で用いるにはコスト面において不利が大きい. したがって, 安価でかつ構造の類似したPETをブレンドすることによるPENの有効利用が期待され, 様々な研究が行われている.

PET/PENブレンドに関する従来の研究では, 両者を物理的に混合しただけでは相分離系となることが報告されている.³⁻⁵⁾ しかし, 融点以上で熱処理や溶融ブレンドを行うことで, PETとPENの間で化学的にエステル交換反応が起こり, 生成したPET-PEN共重合体が相溶化剤として働くことで相分離系から相溶系へと変化することが報告されている.³⁻⁹⁾ またエステル

交換の反応度は, 溶融温度と溶融時間に依存することが指摘されている.^{9,10)} PET/PENブレンドの力学特性に関しては, エステル交換反応が進行していない相分離系における延伸フィルムの引張り特性が¹¹⁾, エステル交換反応が進行した相溶系におけるブレンド繊維の引張り特性が^{12,13)}, 各々報告されている. しかし, エステル交換反応の進行が力学特性に及ぼす影響については報告例がない.

本研究では, PET/PENの50/50ブレンド試料を280°C~310°Cの温度範囲で溶融混練した後, 280°Cで熱プレス成形した. 熱プレス成形を行う時間と, 溶融混練時の温度を変化させ, これらの成形条件がブレンド試料のエステル交換反応度や相構造, 曲げ強度に与える影響について検討した.

2. 実 験

2.1 試 料

PETおよびPENは, TR-KBZおよびTN8065 (帝人) を使用した. 原材料中の水分を除去するために, 各ペレットを120°Cに設定した真空オーブン中で8時間減圧乾燥した. 乾燥したPETとPENのペレットを重量比50:50の配合割合になるように混合し, 同方向回転2軸押出機 (TECHNOVEL, KZW-15,

名古屋工業大学材料工学科
〒466-8555 名古屋市昭和区御器所町
Tel: +81-52-735-5262
E-mail: takahashi.kiyohisa@nitech.ac.jp

L/D=30)を用いて、スクリー回転数100rpm、パレル設定温度域(フィード側～ダイ側) 280°C～255°C, 290°C～265°C, 300°C～275°C, 310°C～285°Cの各温度にて熔融混練を行い、塊状試料を得た。得られた塊状試料を厚さ 2mm の型枠(100mm×100mm)内に配置し、酸化を防ぐためにアルミ箔で密閉した後、280°Cに設定した熱プレス機内で所定時間(7分～87分)熔融し、その後直ちに2.2MPaで1分間加圧した。加圧後は型枠ごと水冷プレス機に移し、約25°C, 1.0MPaで10分間通水冷却プレスを行い、厚さ2mmの板状試料を得た。以下では、熔融混練に要する時間(2分)、熱プレス上での熔融時間(7分～87分)、その後の加圧時間(1分)を合計した時間(10分～90分)を、エステル交換反応時間とする。

2.2 測定方法

動的粘弾性試験はDMS110(SEIKO電子工業)を用いて行い、貯蔵弾性率(E')および損失正接($\tan\delta$)を測定した。測定は曲げモードで、昇温速度2°C/min、温度範囲30°C～230°C、測定周波数1Hzに設定し、空気雰囲気下にて行った。なお、本研究では $\tan\delta$ のピーク温度をガラス転移温度(T_g)と定義した。

示差走査熱量(DSC)測定はDSC220C(SEIKO電子工業)を用いて行い、昇温時の結晶化温度(T_c)および融点(T_m)を測定した。試料重量は5～10 mgとし、昇温速度5°C/min、温度範囲30°C～300°C、窒素雰囲気下にて測定を行った。

三点曲げ試験はTENSILON/UTM-4(オリエンテック)を用い、JIS K7203に準拠して行った。試料寸法は50 mm×15 mm×2 mm、支点間距離32 mm、たわみ速度1 mm/min、測定温度25°Cの条件で測定した。

モルフォロジーの観察は走査型電子顕微鏡(SEM, 日立製作所, S-2150型)を用いて行った。試料片を液体窒素中で凍結破断し、ジクロロ酢酸を用いてPET成分を溶出させた後、真空中で金蒸着した破断面の観察を行った。

エステル交換反応の進行度は、核磁気共鳴装置 AVANCE200型(Bruker)を用いて得た $^1\text{H-NMR}$ スペクトルより決定した。溶媒として、重水素化クロロホルムと重水素化トリフルオロ酢酸の3:1(体積比)混合物を用いた。青木ら⁹⁾の報告を参考に、(1)式よりエステル交換反応度(T)を算出した。

$$T = \{I_{\text{NET}} / (I_{\text{NEN}} + I_{\text{NET}} + I_{\text{TET}})\} \times 100 \quad (\%) \quad (1)$$

ここで、 I_{NEN} , I_{NET} , I_{TET} はそれぞれ、ナフタレート-エチレン-ナフタレート連鎖、ナフタレート-エチレン-テレフタレート連鎖、テレフタレート-エチレン-テレフタレート連鎖におけるエチレン鎖のプロトンに由来するNMRピークの積分強度を表す。

3. 結果と考察

3.1 熔融時間の影響

エステル交換反応時間が相構造に与える影響について検討するために、パレル設定温度域が280°C～255°Cの条件で熔融混練した塊状試料について、熱プレス機中(280°C)での熔融時間を変化させた成形試料を作製した。動的粘弾性試験の結果をFig.1に示す。熔融時間が最も短い試料(●, 反応時

Fig.1 Storage modulus E' and loss tangent $\tan\delta$ vs. measured temperature of PET (---), PEN (—), and the PET/PEN blends (50/50) reacted for 10 (●), 20 (▼), 30 (○), 40 (△) or 50 minutes (□).

Fig.2 DSC heating thermograms of PET, PEN, and the PET/PEN blend (50/50) samples reacted for 10, 20, 30, 40 and 50 minutes.

間10分)では, Fig.1aとの比較により明らかなように, 低温側および高温側にPETおよびPEN各々の T_g に帰属される2つの E' の低下と $\tan\delta$ ピークが観測され, PETとPENがマクロな相を形成する相分離系であることが示唆される. 反応時間20分の試料(▼)では, 10分の場合と同様な動的粘弾性を示しているが, 30分(○)では E' の低下が1段階となり, それに対応する $\tan\delta$ ピークもブロードではあるがほぼ単一になった. さらに反応時間を40分(△), 50分(□)と長くすると, $\tan\delta$ のピーク値の増加とともにピーク幅が狭くなったことより, 試料が相溶系へ変化したと考えられる. 反応時間30分の試料ではPETとPENは完全には相溶しておらず, 微細なPET相とPEN相が共存した状態であると考えられる.

Fig.2にはDSC測定の結果を示す. PET, PEN単体のDSCカーブより明らかなように, 反応時間が10分と20分のブレンド試料では, 低温側(約135°C)にPETの, 高温側(約180°C)にPENの結晶化による T_c が別々に観測されることより, やはりマクロなPET相とPEN相が存在する相分離系であると考えられる. 30分反応させると, エステル交換反応の進行によりPETおよびPENの連鎖長が短くなり結晶性が低下するため, PETの結晶化ピークは消失し, PENの結晶化ピークは高温側にブロード化したものと考えられる. 反応時間が40分の試料では, 30分の試料よりエステル交換反応が進行し相溶系となったことにより, T_c はさらに高温側にシフトし, また T_m の降下も観測された. さらに反応時間が長い50分の試料では, T_c や T_m がほとんど確認できないことから, 非晶性の試料となったと考えられる. 木村ら¹⁴⁾は, PET/ポリアリレートブレンドではエステル交換反応の進行によってブロック共重合体を経てランダム共重合体が形成されることを報告している. 本研究においても, PETとPENの間でエステル交換反応が進行しラン

ダム共重合体が形成されたため, 結晶化が起こらなくなったものと考えられる.

試料片を液体窒素下で破断した後, ジクロロ酢酸を用いてPET成分のみを溶出した破断面のSEM写真をFig.3に示す. 相分離系である反応時間が10分と20分の試料(Fig.3aと3b)では, 不均一な共連続構造が観察され, 同一相間の間隔は800~1600 nmであった. 同一の条件で成形したPETおよびPEN単体の外観が透明であるのに対して, これらの試料がFig.4a, 4bの外観写真で示されるように不透明で白濁しているのは, 相分離構造のサイズが可視光波長よりも大きいことが原因である. ある程度相溶性が向上した反応時間が30分の試料では, Fig.3cに示すように各相が緻密に入り組んだ均一な共連続構造が観測された. この構造における同一相間の間隔は可視光波長と同程度の400~800 nmであり, そのことを反映して, Fig.4cに示すように試料の透明性が増したと考えられる. さらに反応時間が長いFig.3d, 3eでは, 相分離系の試料と比較して平坦な表面が観察されており, また試料の外観はほぼ完全に透明となった(Fig.4d, 4e). 以上の結果からも, エステル交換反応の進行によってブレンド試料が相溶系に移行したことが示される.

Fig.5には, $^1\text{H-NMR}$ スペクトルより得られたエステル交換反応度 T を反応時間に対してプロットした. 反応時間の増加とともに T が増加し, エステル交換反応が進行していることが分かる. 反応時間30分における T は約5%であり, 既に説明した動的粘弾性, DSCおよびSEM観察の結果を踏まえると, $T < 5\%$ では相分離系, $T > 5\%$ では相溶系であると指摘することができる. この結果は, 青木ら⁹⁾が報告している $T < 6\%$ で相分離系であるという結果とほぼ一致した.

以上の熱プレス上での溶融時間の影響については, PET/PENの配合割合が50/50以外のブレンド試料に関しても測定を行ったところ, 同様の結果が得られた.

Fig.3 Scanning electron micrographs of fractured surfaces etched by dichloroacetic acid of the PET/PEN blend (50/50) reacted for (a) 10, (b) 20, (c) 30, (d) 40 and (e) 50 minutes.

Fig.4 Photographs of the PET/PEN blend (50/50) samples reacted for (a) 10, (b) 20, (c) 30, (d) 40 and (e) 50 minutes.

3.2 熔融混練温度の影響

前節では、2分間の熔融混練時の温度域を280°C～255°Cに固定して試料を作製した。本節では、エステル交換反応およびモルフォロジーに与える熔融温度の影響を検討するため、290°C～265°C、300°C～275°C、310°C～285°Cと10°Cずつ高く設定した条件で熔融混練を行い塊状試料を作製した。なお、その後の熱プレス機中での熔融温度は前節同様280°Cに固定した。熔融混練により機械的にPETとPENを混合させることで、エステル交換反応が効率よく進行することが期待される。

Fig.6a～cには動的粘弾性試験の結果を示す。混練温度290°C～265°Cで作製した試料 (Fig.6a) では、エステル交換反応時間10分では2種類の E' の低下と $\tan\delta$ ピークが観測され、相分離系であることが示唆される。反応時間が20分以上になると、 $\tan\delta$ ピークが単一化し相溶系に変化している。前節の結果を考慮すると、この状態ではPET相とPEN相が微分散していると推測される。混練温度300°C～275°Cの試料 (Fig.6b) では、反応時間10分ですでに $\tan\delta$ は単一のピークを示しており、相溶系になっていることが示唆される。混練温度をさらに310°C～285°Cに上げた試料 (Fig.6c) では、反応時間10分で $\tan\delta$ ピークはすでにシャープであった。

エステル交換反応度の測定結果をFig.7に示す。動的粘弾性の結果より、混練温度290°C～265°Cでは反応時間20分で、300°C～275°Cでは10分で相溶性の向上が示されることから、前節で指摘したように、エステル交換反応度5%を境として相分離系と相溶系に区別できることがわかる。一方、300°C以上の温度で混練した試料では、290°C～265°Cの試料と比べて反応度が低くなる傾向が見られる。これは恐らく、高温での混練により分子量の低下が起こるのに対し、反応度を求める(1)式が高分子鎖末端の影響を考慮に入れていないために、反応度が正確には求められていないことが原因であると推察される。

以上の結果から、わずか2分間の熔融混練時の温度を高温に設定することで、より短い熔融・熱プレス成形時間でエステル交換反応が進行し、相分離系から相溶系に移行することが明らかになった。

3.3 力学物性

PET/PENブレンドの熔融混練・熱プレス成形時のエステル交換反応の進行とモルフォロジーの変化が、試料の力学物性に与える影響を検討するために、三点曲げ試験を行った。Fig.8には、各混練温度で作製した試料の曲げ弾性率と曲げ強度をエステル交換反応時間に対してプロットした。両者とも、概ねPET単体 (2.6GPa, 80MPa) およびPEN単体 (2.3GPa, 100MPa) の中間程度の値となったが、詳細に調べると、エステル交換反応の進行に伴い変化が見られた。曲げ弾性率は、測定誤差を考慮すると、各温度とも反応時間の増加に伴わずかに低下する程度であったが、曲げ強度は、混練温度が280°C～255°Cでは反応時間30分で、290°C～265°Cでは20分で極大値を示した。また300°C～275°Cの試料では、反応時間10分で他の試料よりも高い値を示した。これらの反応時間は、各温度でエステル交換反応度が約5%になり、相溶性が向上して相分離系から相溶系へと移行する時間と一致する。すなわち、PET相とPEN相が微分散した状態で形成される緻密な相構造 (Fig.3c) が、試料の曲げ強度を向上させているものと推

Fig.5 Transesterification level as a function of reaction time for the PET/PEN blend (50/50).

Fig.6 Effects of melt-mixing temperature on the storage modulus E' and loss tangent $\tan\delta$ of the PET/PEN blend (50/50) reacted for 10 (●), 20 (▼), 30 (○), 40 (△) or 50 minutes (□), respectively. The melt-mixing temperature is (a) 290-265°C, (b) 300-275°C, and (c) 310-285°C.

察される。ブレンド試料の相溶性が増すことによる力学物性の向上は、Mondragon¹⁵⁾によるポリカーボネート/PETブレンド系の引っ張り強度測定においても報告されている。一方、混練温度300°C~275°Cで反応時間40分以上、あるいは混練温

度310°C~285°Cの試料では、曲げ強度の大幅な低下が観測された。これは、前節で指摘した、高温での混練により分子量低下が起こっていることが原因と考えられる。

以上の結果から、熔融混練・熱プレス成形したPET/PEN (50/50) ブレンド試料では、エステル交換反応度を5%になるように成形することで、試料の曲げ強度が極大を示すことが明らかとなった。

4. 結 論

PET/PEN (50/50) ブレンド試料の熔融混練・熱プレス成形を行い、熔融時のエステル交換反応の進行に伴うブレンド試料の相溶性や、モルフォロジー、力学物性の変化について検討した。混練温度を280°C~255°Cに固定した場合、エステル交換時間が30分の時に相分離系から相溶系に変化し始め、試料片は透明性を増し、PET相とPEN相が微分散した緻密な相構造が形成された。この時間でのエステル交換反応度は5%であり、これより反応時間が短く反応度が低い場合には相分離系、反応時間が長く反応度が高い場合には相溶系であった。2分間の熔融混練時の温度を高くすると、より短いエステル交換反応時間で相分離系から相溶系への移行が起こることがわかった。これらの試料の三点曲げ試験を行ったところ、エステル交換反応度が5%で緻密な相構造を形成している場合に、曲げ強度が極大値を示すことが明らかとなった。

REFERENCES

- 1) Ogawa K, *Purasuchikkusu*, **54**, 67 (2003).
- 2) Tamura H, *Purasuchikkusu*, **53**, 114 (2002).
- 3) Ihm DW, Park SY, Chang CG, Kim YS, Lee HK, *J Polym Sci Part A Polym Chem Ed*, **34**, 2841 (1996).
- 4) Okamoto M, Kotaka T, *Polymer*, **38**, 1357 (1997).
- 5) Bang HJ, Lee JK, Lee KH, *J Polym Sci Part A Polym Phys Ed*, **38**, 2625 (2000).
- 6) Aoki Y, Lee L, Amari T, Nishimura K, Arashiro Y, *Macromolecules*, **32**, 1923 (1999).
- 7) Denchev Z, Ezquerro TA, Nogales A, Sics I, Alvarez C, Broza G, Schulte K, *J Polym Sci Part B Polym Phys Ed*, **40**, 2570 (2002).
- 8) Becker O, Simon GP, Rieckmann T, Forsythe JS, Rosu RF, Völker S, *J Appl Polym Sci*, **83**, 1556 (2002).
- 9) Stewart ME, Cox AJ, Naylor DM, *Polymer*, **34**, 4060 (1993).
- 10) Shi Y, Jabarin SA, *J Appl Polym Sci*, **80**, 2422 (2001).
- 11) Ito M, Takahashi M, Kanamoto T, *Polymer*, **43**, 3675 (2002).
- 12) Kyotani M, Pudjiastuti W, Saeed A, *J Macromol Sci Phys*, **38**, 197 (1999).
- 13) Wu G, Cuculo JA, *Polymer*, **40**, 1011 (1999).
- 14) Kimura M, Porter RS, *J Polym Sci Polym Phys Ed*, **21**, 367 (1983).
- 15) Mondragon I, *J Appl Polym Sci*, **32**, 6191 (1986).

Fig. 7 Transesterification level vs. reaction time of the PET/PEN blend (50/50) samples extruded at 280–255°C (×), 290–265°C (○), 300–275°C (Δ), and 310–285°C (□), respectively.

Fig. 8 Flexural modulus and strength vs. reaction time of the PET/PEN blend (50/50) samples melt-mixed at 280–255°C (×), 290–265°C (○), 300–275°C (Δ), and 310–285°C (□), respectively.