ポリカーボナートとポリエステルとの相溶化における モデル反応解析

倉持 智宏*・青木 伸二*・大川 春樹*・橋本 和彦*

Analysis of Model Reactions in the Compatibilization of the Polycarbonate/Polyester Mixture

Kuramochi, Tomohiro*/Aoki, Nobuhito*/Okawa, Haruki*/Hashimoto, Kazuhiko*

We have already reported that reactive extrusion of a mixture of the polycarbonate (PC) with the amorphous polyester, poly(ethylene terephthalate-co-cyclohexylene dimethylene terephthalate) (PETG), in the presence of multiglycidyl agents gave the corresponding higher performance polymer blends. In order to investigate the reactions during the reactive extrusion, the mixtures of several model compounds for repeating units, chain-end groups and the compatibilizer were allowed to react in an autoclave (N₂ 5 MPa) at 220°C for 8 hr. The products in the model reactions were analyzed by GC/MS, FT-IR and FT-NMR spectrometry. The oxirane group in the compatibilizer was found not to react with ester and carbonate groups under the above described condition. On the other hand the reactions of the oxirane group with carboxyl and hydroxyl groups proceeded frequently.

Key words : Polycarbonate/Polyester/Reactive Extrusion/Compatibilization/Model Reaction

1. 緒 言

近年、異種ポリマーどうしのポリマーアロイ、ポリマーブレンドによる手法が盛んに行われてきており、ポリカーボナート(PC)とポリエステルとのアロイも多数研究開発されてきている。たとえば、PC/ポリブチレンテレフタレート(PBT)については、PC由来の耐衝撃性、耐熱性、PBT由来の耐薬品性、剛性を活かしたポリマーアロイが得られ、とくに自動車用の内外装部品に使用されている。研究例としては、最近では M. Garcia ら¹⁾は PC とポリエチレンテレフタレート(PET)とのブレンドで溶融混合時間がブレンドの強度や相構造に与える影響について、Zhongping Zhang ら²⁾は PC/PET-co-ポリカプロラクトン(PCL)ブレンドで PET-co-PCL の組成によるエステル交換反応への影響についてそれぞれ報告している。S. S. Pesetskii ら³⁾は PC/PET と PC/PBT ブレンドで強度や熱的性質などについて比較検討している。また、L. P. Tan ら⁴⁾は PC/液晶ポリ

マーブレンドにおいて、相溶化剤を用い、その効果をモルフロジーや強度より検討している。

筆者らはこれまでに多官能性エポキシ化合物を反応性相溶化剤として用い、ポリエステル系とポリアミド系とのブレンドの高性能化について^{5),6)}報告してきた。PC とポリエステル系とのブレンドでは同様な反応性相溶化剤を用い、PC/ポリ(エチレンテレフタレート-co-1,4-シクロヘキシレンジメチレンテレフタレート)(PETG)(エチレングリコール/1,4-シクロヘキサジメタノール比=2/1)の反応押出しを行った。反応押出しには単軸押出機(スクリュー径 30 mm, L/D=24)を用い、押出条件としてバレル温度 190~250°C, スクリュー回転数 10 rpm で行ったところ、PETG の引張強さや衝撃強さを改善することができた⁷⁾。

反応性相溶化剤を用いるポリマーブレンドでは異種ポリマー界面でそれらのポリマーが相溶化剤を介してブロック共重合体を形成してその共重合体が相溶効果を発現していると考えられている。PC/ポリエステルブレンドに関する研究では、共重合体形成の反応機構は明確にされておらず、いまだ推測の域を出ていない。これまで共重合体形成の評価の方法としては、調製したポリマーブレンドを¹H NMR により解析し、共重合体由来のピークを確認する方法⁸⁾が報告されているが、相溶化剤の量が比較的多く添加されて

* 工学院大学工学部応用化学科
東京都八王子中野町 2665-1 (〒192-0015)
Faculty of Engineering, Kogakuin University
Nakano-machi, Hachioji, Tokyo 192-0015, Japan
2005. 11. 21 受理

おり、著者らの微量添加とは異なる。

M. S. Li^{9),10)}が、低分子化合物を用いてモデル反応を行うことにより PC とエポキシ樹脂のブレンドを調製する際の第 1 アミンおよび第 2 アミンの働きを解析した。これらの実験では、常温または 80℃ でかくはん後、その生成物を解析するという手法を行っている。このため、比較的高温でしか起こり得ない反応を確認することができない。最近では、M. Jayakannan¹¹⁾らは PC と脂環状ポリエステルブレンドにおけるエステル-カーボナート交換反応をモデル化合物を用い、dichlorobenzene 中 180℃ で行っているが成形条件とは異なるので、その結果から成形機中の真の反応挙動を推定することは難しいと思われる。したがって、筆者らは押出機内と類似した条件を再現するために反応容器としてオートクレーブを用いて、モデル反応を行った。反応温度より低い、同等の沸点をもつ低分子のモデル物質でもオートクレーブ中で反応させ、生成する物質を定性・定量することにより押出機内で起こっていると考えられる反応を解析することが期待できる。

すでに筆者らは上述の方法によってポリエステルとポリアミドとのブレンド系については押出機内で起こっていると考えられる反応解析を行い、共重合体形成の反応機構を解明することができた¹²⁾。

そこで、本研究では、いまだ解明されていない PC と PETG ブレンドにおける押出機内中の反応を PC と PETG および多官能性エポキシ化合物中のそれぞれの官能基を有した低分子の物質を用いて前報¹²⁾と同様な方法でモデル反応を行い、その生成物および反応性を解析することにより反応押出しにおける反応機構を解明することを目的とした。PC と PETG の分子構造を図 1 に、および用いたモデル化合物の分子構造を図 2、図 3 にそれぞれに示す。

2. 実 験

2.1 使用試薬および機器

試薬はすべて市販品を常法で精製して使用した。

モデル反応容器としては耐圧硝子工業(株)製のオートクレーブ(TVS-N2)を使用した。モデル反応生成物の解析には日本電子(株)製の FT-NMR (270 MHz JNM-EX-270) と FT-IR (JIR-Winspec 50) および Hewlett-Packard Co. Ltd. 製 GC-MS (GC: HP 6890, MS: HP 5973) を使用した。

2.2 モデル反応操作

押出機内中と類似した条件を再現するためにオートクレーブ中に多官能性エポキシ化合物のモデル物質である glycidyl phenyl ether (GPE) および PC または PETG のモデル物質を等モル量 (それぞれ 50 mmol) 仕込み、かくはん子を入れた後、窒素ガスを 5 MPa 封入し、220℃、8 時間かきまぜた。得られた生成物を回収し、シリカゲルクロマトグラフィーを用い単離精製し、¹H、¹³C NMR および FT-IR により構造解析を行った。その後、GC-MS を用いて検量線を作製し、生成物を定量した。

2.3 GPE の開環反応に対する水分子の影響

押出機内において多官能性エポキシ化合物中のエポキシ基がポリマーの官能基の影響ではなく高温高压下での水分子の作用により開環する割合を調査するために、所定量の水を添加した GPE をオートクレーブ中に入れ、2.2 節と

Fig. 1 Molecular structure of polycarbonate and poly (ethylene terephthalate-co-cyclohexylene dimethylene terephthalate)

Fig. 2 Models of polycarbonate

Fig. 3 Models of poly (ethylene terephthalate-co-cyclohexylene dimethylene terephthalate)

同条件でかきまぜた。その後、GC-MS により生成物を解析し、検量線により GPE のエポキシ基が開環することにより生じる 3-phenoxy-1,2-propanediol (PPD) の生成量を定量した。

2.4 PC に関するモデル反応

2.4.1 diphenyl carbonate の加水分解に対する水分子の影響

押出機内においてポリカーボナート骨格を形成するカーボナート結合が、熱や圧力などの作用により加水分解する割合を調査するために、所定量の水を添加した diphenyl carbonate (DPC) を 2.2 節と同様な方法でかきまぜた。その後、GC-MS により生成物を解析し、検量線により DPC が加水分解することにより生じる phenol の生成量を定量した。

2.4.2 GPE と PC のモデル物質との反応

多官能性エポキシ化合物のエポキシ基と PC の末端基 (芳香族ヒドロキシル基)、または、繰返し単位 (カーボナート基) との反応を調査するために、GPE と bisphenol A (BPA)、または、DPC を 2.2 節と同様な方法でかきまぜた。その後、GC-MS により生成物を解析した。

2.4.3 PPD と DPC との反応

PC の繰返し単位 (カーボナート基) と多官能性エポキシ化合物のエポキシ基が開環した時に生じる PPD との間で起こる反応を調査するために、PPD と DPC を 2.2 節と同様な方法でかきまぜた。その後、GC-MS により生成物を解析した。

2.5 PETG に関するモデル反応

2.5.1 GPE と PETG のモデル物質との反応

多官能性エポキシ化合物のエポキシ基と PETG の末端基 (カルボキシ基と脂肪酸ヒドロキシル基) および繰返し

単位（エステル基）との反応を調査するために、GPE と benzoic acid, 1,4-cyclohexanedimethanol (CHDM) または ethyl benzoate を 2.2 節と同様な方法でかきまぜた。その後、GC-MS により生成物を解析した。

2.6 GC-MS による生成物の定量

2.6.1 検量線の作製

モデル反応に用いた試薬およびその生成物の定量を行うために検量線を作製した。このとき、外部標準物質として mesitylene を用いた。たとえば GPE に関しては mesitylene に所定量の GPE を加え、その試料を acetone に溶解し mesitylene が 0.1 mol/L になるように溶液を調製し、GC-MS によって強度を測定した。その後、GPE と mesitylene との強度比と GPE の mol 量との関係をプロットし、検量線を作製した。

また、PPD, DPC, phenol, BPA, 4-phenoxyethyl-1,3-dioxolan-2-one (PMD), 1-benzoyloxy-3-phenoxypropan-2-ol (BPP), 1-(4-Hydroxymethylcyclohexyl) methoxy-3-phenoxypropan-2-ol (HPP) においても同様の操作を行い、検量線を作製した。

PMD, BPP および HPP においては、2.4.3 項および 2.5.1 項の操作によって得られた生成物をシリカゲルクロマトグラフィーによって単離したものをを用いて検量線を作製した。

2.6.2 検量線を用いての定量操作

モデル反応後、得られたそれぞれの生成物を mesitylene に加え、その試料を acetone に溶解させ mesitylene が 0.1 mol/L になるように溶液を調製し、GC-MS によって測定した。その後、2.6.1 項で作製した検量線により定量した。

3. 結果および考察

3.1 GPE の開環反応に対する水分子の影響

反応条件および結果を表 1 に示した。

この実験は、ポリマーブレンドを調製する際に添加した多官能性エポキシ化合物のエポキシ基がポリマーの官能基の影響ではなく、高温高圧下での水分子の作用により開環する割合を調査するために行った。

表 1 の結果から、水の添加量が増加するほど PPD の生成量が増加することがわかる。これは、GPE のエポキシ基が水により加水分解したと考えられ、PPD の生成量は 1% 以下という微量であることがわかった。

3.2 PC 関するモデル反応

3.2.1 DPC の加水分解に対する水分子の影響

反応条件および結果を表 2 に示した。

この実験は、PC 骨格を形成するカーボナート結合が高温高圧下での水分子の作用により加水分解する割合を求めるために行った。GC-MS による解析の結果から、水の添加量が増加するほど phenol の生成量が増加することがわかった。芳香族カーボナートの加水分解は、2 つの末端フェノール基と二酸化炭素になることが報告されている¹³⁾。

以上のモデル反応の結果より、押出機内において、PC 骨格を形成するカーボナート結合は、水の影響により加水分解すると考えられる。新たにエポキシ基との反応性が高い芳香族ヒドロキシル基が生成しているため多官能性エポキシ化合物を添加している PC/PETG ブレンドの場合、この加水分解により生じる芳香族ヒドロキシル基との反応

Table 1 Reaction of glycidyl phenyl ether (GPE) with water

Exp. No.	GPE g (mmol)	H ₂ O g (mmol)	Yield of PPD (%)
1	7.5 (50)	—	0.087
2	7.5 (50)	0.45 (25)	0.35
3	7.5 (50)	0.90 (50)	0.51

Reaction temp., 220°C

Pressure, 5 MPa

Reaction time, 8 h

Table 2 Hydrolysis of diphenyl carbonate (DPC)

Exp. No.	DPC g (mmol)	H ₂ O g (mmol)	Yield of phenol (%)
1	5.3 (25)	—	1.1
2	5.3 (25)	0.45 (25)	4.1
3	5.3 (25)	0.90 (50)	7.5
4	5.3 (25)	1.35 (75)	13.1

Reaction temp., 220°C

Pressure, 5 MPa

Reaction time, 8 h

Table 3 Reaction of bisphenol A (BPA) with glycidyl phenyl ether (GPE)

BPA g (mmol)	GPE g (mmol)	Conversion (%)
5.7 (25)	3.8 (25)	70~80

Reaction temp., 220°C

Pressure, 5 MPa

Reaction time, 8 h

も起こり、相溶化の因子の一つとなる可能性がある。

3.2.2 GPE と BPA (PC の芳香族ヒドロキシル基末端モデル) との反応

反応条件を表 3 に示した。

GPE と BPA との反応生成物は粘性が高い茶褐色の樹脂状物質であった。これは、BPA のもつ芳香族ヒドロキシル基が酸性を呈するため、エポキシ基の開環反応が著しく促進されと考えられる。

GC-MS によって解析した結果、出発物質以外は確認できなかった。これは、生成した樹脂状物質がガス化しないためと考えられる。そこで、BPA および GPE 両検量線から未反応出発物質の量を算出したところ樹脂状物質の 20~30% が BPA および GPE であった。したがって、70~80% が出発物質ではない生成物であると推定され、この芳香族ヒドロキシル基とエポキシ基との反応は高い確率で起こると考えられる。

また、モデル反応という低分子どうしの反応にも関わらず高い粘性をもつ樹脂状物質が得られたことから、この芳香族ヒドロキシル基とエポキシ基の反応は反応押出しにおいての引張強さの向上に関与していると考えられる。このことは PC/PETG への多官能性エポキシ化合物の微量添加によって溶融粘度の増加が見られ、一部、鎖伸張が起こっていることが考えられる。

3.2.3 GPE と DPC(PC の繰返し単位モデル)との反応 反応条件および結果を表4に示した。

GPE 添加 DPC の生成物を GC-MS により解析した結果, phenol が生成していることが確認できた。これは, 表2の結果と同様に DPC が加水分解して生じたと考えられる。ここで生成した phenol は GPE と反応して2次反応生成物を生じる可能性があるが, 生成した phenol が微量ということもあり, 確認はできなかった。また, GPE と DPC とが反応して生じるであろう新規生成物は確認できなかった。これまで, Ming-Shiu Li ら¹⁰⁾は, GPE および DPC の混合物を 80℃ でかきまぜたところ新規生成物は得られなかったと報告した。本研究において, 220℃ という高温でのかくはんにおいても新規生成物が確認できなかったことから, これらの反応条件ではエポキシ基とカーボナート基は反応しないと考えられる。

以上の結果から押出成形機内で起こっている反応を推測すると, 多官能性エポキシ化合物中のエポキシ基は PC の繰返し単位であるカーボナート基とは反応せず, カーボナート基が加水分解して生じた芳香族ヒドロキシル基および PC の末端芳香族ヒドロキシル基と反応すると考えられる。

3.2.4 PPD と DPC(PC の繰返し単位モデル)との反応 反応条件を表5に示した。

得られた生成物は, 黄色の粘性をもつ液体であった。PPD 添加 DPC の加熱前および加熱後の生成物を GC-MS により解析した結果を図4に示した。この結果から, 加熱後に, phenol (time : 8.45 min) およびそれ以外の生成物 (time : 15.52 min) が確認された。この生成物をシリカゲルクロマトグラフィー (hexane : ethyl acetate = 2 : 1) により単離した (R_f 値 : 0.23)。単離した生成物の FT-IR および¹³C NMR スペクトルを図5および図6に示した。

FT-IR において, 1804 cm⁻¹ に出発物質にないピークが出現している。これは, 新しい構造が形成していなければ出現しないピークである。五員環の環状カーボナート基は, 1800 cm⁻¹ 付近にカルボニル基のピークをもつことが知られている¹⁴⁾。また, ¹³C NMR スペクトルからは, 環状

Table 4 Reaction of diphenyl carbonate (DPC) with glycidyl phenyl ether (GPE)

DPC g (mmol)	GPE g (mmol)	Yield of phenol (%)
5.3 (25)	3.8 (25)	2.7

Reaction temp., 220℃

Pressure, 5 MPa

Reaction time, 8 h

Table 5 Reaction of diphenyl carbonate (DPC) with PPD^{a)}

DPC g (mmol)	PPD g (mmol)	Conversion (%) Phenol	(%) PMD ^{b)}
5.3 (25)	4.2 (25)	6.0	70

a) 3-phenoxy-1, 2-propanediol

b) 4-phenoxy-methyl-1, 3-dioxolan-2-one

Reaction temp., 220℃

Pressure, 5 MPa

Reaction time, 8 h

構造の炭素原子に属す δ 66.0, 66.6, 73.9 ppm で特性吸収を示していることがわかる。FT-IR および¹³C NMR スペクトルによって得られた情報にもとづいて, この生成物が 4-phenoxy-methyl-1, 3-dioxolan-2-one (PMD) (白色固体, m. p. 101℃) であると確認できた。検量線から求めた PMD の収率は 70% であり, PPD とカーボナート基は高い確率で反応し, PMD を生成すると考えられる。PC および PETG を押出機に供給する前段階での乾燥は PC の場合,

Fig. 4 GC-MS spectra of mixture of diphenyl carbonate with 3-phenoxy-1,2-propanediol, (A) before reaction, (B) after reaction

Fig. 5 FT-IR spectrum of a product isolated from the reaction mixture of diphenyl carbonate with 3-phenoxy-1,2-propanediol (4-phenoxy-methyl-1,3-dioxolan-2-one)

Fig. 6 ^{13}C NMR spectrum of a product isolated from the reaction mixture of diphenyl carbonate with 3-phenoxy-1,2-propanediol (4-phenoxy-methyl-1,3-dioxolan-2-one) (5%, CDCl_3 - d_1 , TMS, r.t., 67.8 MHz)

PETG に比較して高吸水なので 120°C 4 時間, PETG は 80°C 4 時間真空乾燥して用いたが, 所定の乾燥では除去しきれない微量の水分が押出機中で多官能性エポキシ化合物のエポキシ基と反応して PPD 類似のジオールを生じたとすると, これが PC のカーボナート基と反応して PMD 類似のケトンを生成すると考えられる。

Ming-Shiu Li ら¹⁰⁾によると, 第3アミン添加による GPE と DPC との反応では, 反応時間が長くなるにつれ, PMD の生成量は増加すると報告している。しかしながら, GPE のエポキシ基が開環した物質である PPD と DPC との反応から PMD が生成する報告はこれまでにない。

また, phenol の収率は, 反応後の phenol の強度比から 6.0% であることがわかった。phenol の収率が表 2, 4 の結果と比較して, 高い要因として, DPC が加水分解したものほかに, PPD のヒドロキシル基と DPC のカーボナート基が反応して, phenol が副生成物として生成したと考えられる。

この反応は, 多官能性エポキシ化合物が PC の繰返し単位であるカーボナート基と反応する可能性を示唆する興味深い反応である。非常に低い割合でもポリマー中に末端の 100 倍またはそれ以上存在する繰返し単位と反応することにより生成する物質は PC/PETG ブレンドにおける相溶性向上に寄与しており, 多官能性エポキシ化合物を相溶化剤として用いることにより PETG の強度の改善につながったと考えられる。

3.3 PETG に関するモデル反応

3.3.1 GPE または PPD と ethyl benzoate (PETG の繰返し単位モデル) との反応

反応条件を表 6 に示した。

GPE または PPD と ethyl benzoate との反応混合物を GC-MS および TLC により解析した結果, 生成物は確認できなかった。したがって, PETG の繰返し単位を形成するエステル部位と相溶化剤中のエポキシ基とは反応しないと考えられる。

Table 6 Reaction of ethyl benzoate with glycidyl phenyl ether (GPE) or PPD^{a)}

Exp. No.	Ethyl benzoate g (mmol)	GPE g (mmol)	PPD ^{a)} g (mmol)	Conversion (%)
1	7.5 (50)	7.5 (50)	—	0
2	7.5 (50)	—	8.4 (50)	0

a) 3-phenoxy-1,2-propanediol

Reaction temp., 220°C

Pressure, 5 MPa

Reaction time, 8 h

Table 7 Reaction of benzoic acid with glycidyl phenyl ether (GPE)

Benzoic acid g (mmol)	GPE g (mmol)	Yield of BPP ^{a)} (%)
6.1 (50)	7.5 (50)	50

a) 1-benzoyloxy-3-phenoxypropan-2-ol

Reaction temp., 220°C

Pressure, 5 MPa

Reaction time, 8 h

3.3.2 GPE と benzoic acid (PETG のカルボキシ基末端モデル) との反応

反応条件を表 7 に示した。

GPE 添加 benzoic acid の加熱前の混合物および加熱後の混合物を GC-MS により解析した結果を図 7 に示した。この結果から, 加熱後に, 新たな生成物 (time : 12.90 min) が確認できた。この生成物をシリカゲルクロマトグラフィー (hexane : ethyl acetate = 2 : 3) により単離した (R_f 値 : 0.38)。単離した生成物の ^1H および ^{13}C NMR スペクトルを図 8 および図 9 に示した。

^1H および ^{13}C NMR より, 生成物が 1-benzoyloxy-3-phenoxypropan-2-ol (BPP) (白色固体, m.p. 58°C) であると確認できた。

検量線から求めた BPP の収率は 50% と比較的高いものだった。これは, benzoic acid のカルボキシ基が酸触媒として働き, エポキシ基の開環反応を著しく促進させたためだと考えられる。

3.3.3 GPE と CHDM (PETG の脂肪族ヒドロキシル基末端モデル) との反応

反応条件を表 8 に示した。

GPE 添加 CHDM の加熱前の混合物および加熱後の生成物を GC-MS により解析した結果を図 10 に示した。図 10 から, 新たな生成物 (time : 13.78) が確認できる。この生成物をシリカゲルクロマトグラフィー (hexane : ethyl acetate = 1 : 1) により単離した (R_f 値 : 0.22)。単離した生成物の ^1H および ^{13}C NMR スペクトルを図 11 および図 12 に示した。しかし, CHDM が立体異性体 (cis-, trans-) をとることからスペクトルが複雑化し明確に帰属をすることができなかった。そこで, 特徴的なピークから構造式を推測し, 新たな生成物を 1-(4-hydroxymethylcyclohexyl) methoxy-3-phenoxypropan-2-ol (HPP) (透明液体) であると同定した。検量線から求めた HPP の収率は 6% と低いものであった。したがって, 脂肪族ヒドロキシル基とエポ

Fig. 7 GC-MS spectra of mixture of benzoic acid with glycidyl phenyl ether, (A) before reaction, (B) after reaction

Fig. 8 ^1H NMR spectrum of a product isolated from the reaction mixture of benzoic acid with glycidyl phenyl ether (1-benzoyloxy-3-phenoxypropan-2-ol) (5%, $\text{Me}_2\text{SO}-d_6$, TMS, r.t., 270 MHz)

キシ基との反応性は低いと考えられる。これは、酸性を呈する芳香族ヒドロキシル基および酸触媒として働くカルボキシ基などと異なり、脂肪族ヒドロキシル基が中性であり、触媒作用をもたないことからエポキシ基と容易に開環反応しないためだと考えられる。

以上の結果から押出成形機内で起こっている反応を推測すると、多官能性エポキシ化合物中のエポキシ基は PETG

Fig. 9 ^{13}C NMR spectrum of a product isolated from the reaction mixture of benzoic acid with glycidyl phenyl ether (1-benzoyloxy-3-phenoxypropan-2-ol) (5%, $\text{Me}_2\text{SO}-d_6$, TMS, r.t., 67.8 MHz)

Table 8 Reaction of 1,4-cyclohexanedimethanol (CHDM) with glycidyl phenyl ether (GPE)

CHDM g (mmol)	GPE g (mmol)	Yield of HPP ^{a)} (%)
7.2 (50)	7.5 (50)	6.0

a) 1-(4-Hydroxymethylcyclohexyl) methoxy-3-phenoxypropan-2-ol

Reaction temp., 220°C

Pressure, 5 MPa

Reaction time, 8 h

の繰返し単位であるエステル基とは反応せず、その末端であるカルボキシ基または脂肪族ヒドロキシル基と反応すると思われる。しかし、PC 由来の芳香族ヒドロキシル基との反応ほどは繁茂には起こらないといえる。

4. 結 論

反応性相溶化剤として多官能性エポキシ化合物を含む PC と PETG のブレンド系において、押出機内で起こっている反応を解明するため、PC, PETG および多官能性エポキシ化合物中のそれぞれの官能基を有した低分子化合物を用い、モデル反応を行った。

PC に関するモデル反応において、GPE のエポキシ基は PC 末端のフェノール性ヒドロキシル基 (bisphenol A) と 70~80% 反応した。また、PC の繰返し単位であるカーボナート基 (diphenyl carbonate) とエポキシ基は反応しなかった。しかしながら、GPE のエポキシ基が加水分解で生じた 3-phenoxy-1,2-propanediol とは反応して、4-phenoxyethyl-1,3-dioxolan-2-one が生成した。

一方、PETG に関するモデル反応においては、GPE のエポキシ基は PETG の繰返し単位であるエステル基 (ethyl benzoate) と反応せず、末端であるカルボキシ基 (benzoic acid) とは反応し、1-benzoyloxy-3-phenoxypropan-2-ol が収率 50% で得られた。また、もう一方の末端である脂肪族ヒドロキシル基 (1,4-cyclohexanedimethanol) とも反応し 1-(4-hydroxy methylcyclohexyl) methoxy-

Fig.10 GC-MS spectra of mixture of 1,4-cyclohexanedimethanol with glycidyl phenyl ether, (A) before reaction, (B) after reaction

3-phenoxypropan-2-ol が収率 6.0% で得られた。

このように押出機内と類似した条件を再現したオートクレーブ中でのモデル反応によって押出機内で PC および PETG にエポキシ基が反応していることが明らかになった。

しかしながら、このモデル反応は相溶化剤と単一ポリマーとの相互作用を調査したものであり、複数のポリマーが混在する状態ではモデル反応で考えた反応が阻害される可能性もあり、さらに解析法を検討する必要があると考えられる。

参 考 文 献

- 1) Garcia, M., Eguiazabal, J.I. and Nazabal, J. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 121 (2001)
- 2) Zhang, ZP., Xie, YG. and Ma, DZ. : *J. Polym. Sci., Part-A., Polym. Chem.*, **39**, 232 (2001)
- 3) Pesetskii, S.S., Jurkowski, B. and Koval, V.N. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 1277 (2002)
- 4) Tan, L.P., Yue, C.Y., Tam, K.C., Lam, Y.C. and Hu, X. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 568 (2002)
- 5) 渡邊康史, 稲葉智一, 菊池武彦, 倉持智宏, 伊保内賢 : 成形加工, **6**, 125 (1994)
- 6) 倉持智宏, 岩瀬裕美, 橋本和彦 : 日本ゴム協会誌, **72**, 418 (1999)
- 7) 倉持智宏, 細田哲哉 : 工学院大学研究報告, 98 号, 19 (2005)
- 8) Denchev, Z., Kricheldorf, H.R. and Fakirov, S. : *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 574 (2001)
- 9) Li, M., Ma, C.M., Lin, M., Lu, M., Chen, J. and Chang, F. : *Polymer*, **38**, 845 (1997)
- 10) Li, M., Ma, C.M., Chen, J., Lin, M. and Chang, F. : *Macromolecules*, **29**, 499 (1996)
- 11) Jayakannan, M. and Anilkumar, P. : *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, **42**, 3996 (2004)
- 12) 倉持智宏, 青木伸仁, 大川春樹, 橋本和彦 : 高分子論文集, **62**(3), 109 (2005)
- 13) Li, M., Ma, C.M., Lin, M. and Chang, F. : *Polymer*, **38**, 4903 (1997)
- 14) Miller, I. K. : *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **14**, 1403 (1976)

Fig. 11 ^1H NMR spectrum of a product isolated from the reaction mixture of 1,4-cyclohexanedimethanol with glycidyl phenyl ether (1-(4-hydroxymethylcyclohexyl) methoxy- 3 -phenoxypropan-2-ol) (5%, $\text{Me}_2\text{SO}-d_6$, TMS, r.t., 270MHz)

Fig. 12 ^{13}C NMR spectrum of a product isolated from the reaction mixture of 1,4-cyclohexanedimethanol with glycidyl phenyl ether (1-(4-hydroxymethylcyclohexyl) methoxy- 3 -phenoxypropan-2-ol) (5%, $\text{Me}_2\text{SO}-d_6$, TMS, r.t., 67.8 MHz)