ポリエチレンテレフタレートの 反応押出による改質

粕谷 祐司*・渡辺 康史*・菊池 武彦*
倉持 智宏*・寺町 信哉*・伊保 内賢*

Modification of Poly (ethylene terephthalate) by Reactive Processing

Yuji KASUYA*, Yasushi WATANABE*, Takehiko KIKUCHI*
Tomohiro KURAMOUCHI*, Shinya TERAMACHI*, Masaru IBONAI*

Reactive processing is an effective technique for the modification of polymers.

In this paper we describe the modification of the mechanical properties, the thermal stability and the chemical resistance of poly (ethylene terephthalate) (PETP) by crosslinking in the extruder. This modification can also be performed by crosslinking between PETP and polyamide 6 or polyamide 66 in the extruder. The crosslinking agents, acid dianhydride and diglycidyl terephthalate, were compounded with potassium carbonate anhydride used as a catalyst.

It was found that the extruded resins were improved in tensile strength, heat resistance and chemical resistance.

Key words : Reactive processing/Poly (ethylene terephthalate)/Crosslinking reaction/
Thermal stability/Chemical resistance

1. 緒 言

プラスチック材料に求められる性能は近年高まる一方であり、最近では2種以上のポリマーを組み合わせるポリマーアロイに対する期待も大きくなっている。こうした背景の中で、エンジニアリングプラスチックなどの研究では高付加価値ポリマーを作り出すために射出成形機や押出成形機を化学反応装置として用いる reactive processing 技術が注目を集めている¹⁾。

最近ではこの技術分野の中で押出機を使用する反応押出 (reactive extrusion) 技術が注目されており、種々の研究機関において活発に研究が進められている。reactive extrusion には、付加重合反応^{2)~5)}、重縮合反応^{6)~8)}、グラフト共重合^{9),10)}といったポリマーの合成技術と、ポリマーの改質反応^{11)~14)}、さらにポリマーの分子量、分子量分布の制御^{15),16)}、ポリマーの低分子分解反応^{17),18)}などがある。

当研究室では以前に reactive processing のポリマー改質反応への適用の一つとして、単軸スクリュー押出機を用いた反応押出により、ナイロン 11 とナイロン 12 の改質を行い、ナイロンの引張強度、耐熱性、耐薬品性および吸水性を改善することができた¹⁹⁾。

本報では、同様に単軸スクリュー押出機を用いた反応

* 工学院大学 工業化学科
八王子市中野町 2665-1 (〒 192)
Department of Industrial Chemistry, Kogakuin
University
Nakano-machi, Hachioji, Tokyo 192 Japan
1992.9.26 受理

押出により、ポリエチレンテレフタレート (PETP) の機械的強度および耐熱性における改質を行った。また PETP/ナイロン系アロイの研究として橋かけ剤を含んだ PETP/ナイロン 6, PETP/ナイロン 66 の共押出についても行い、これまで欠点とされてきた物性上の改良を試みた。改質方法は、四塩基酸二無水物、二官能性エポキシ化合物を橋かけ剤とし、押出機中での橋かけ反応により行い、押出後の試料の諸特性について検討した。

2. 実 験

2.1 試 料

ポリエチレンテレフタレート (PETP) は、帝人製 TR 8580, ナイロン 6 (PA 6), ナイロン 66 (PA 66) はそれぞれ東レ製の アミラン CM 1021, CM 3001-N のベレット状サンプルをそのまま使用した。橋かけ剤のうち四塩基酸二無水物として関東化学製の試薬一級品ピロメリット酸二無水物 (PMDA), 東京化成製試薬一級品の 1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物 (NTDA) および同社製の 3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (BTDA) をそのまま使用した。エポキシ化合物として日本油脂製のテレフタル酸ジグリシジル (DGT) をそのまま使用した。触媒は和光純薬工業製試薬一級品の無水炭酸カリウム (K_2CO_3) をそのまま使用した。

2.2 押出試料の作成

130°C で 5 時間乾燥した PETP に、真空乾燥器中 100°C (DGT のみは 70°C) で乾燥した 0.3~0.7 phr の橋かけ剤と 0.2 phr の K_2CO_3 を配合してかき混ぜた後、単軸スクリュ押出機 (大栄エンジニアリング製 EX-2024 AF-4 P) のホッパーに投入、熔融混合させ、フィルム状成形物を作成した。使用した押出機は、スクリュ長さ と直径の比 24/1, スクリュ長さ 73 cm で、設定温度はホッパー側から 260°C, 270°C, 270°C, 260°C, 260°C とし、スクリュ回転数は 10 rpm で行った。また同様に乾燥した PETP に、真空乾燥器中 100°C で 5 時間乾燥した PA 6, PA 66 を 80/20 の割合で配合した後、橋かけ剤の PMDA と DGT の 0.3~0.7 phr と 0.2 phr の K_2CO_3 を加え、共押出成形を行った。その時の設定温度はホッパー側から 245°C, 255°C, 255°C, 245°C, 245°C とし、スクリュ回転数は 10 rpm で行った。それぞれ押出成形時に滞留時間 (s), 樹脂温度 (°C), 樹脂圧力 (MPa) を測定した。

2.3 材料試験

a. 引張試験

フィルム状押出成形物を谷藤機械工業製 (現マクロ

ス) の卓上式ホットプレス TP-101 を用いて板状に成形した後、油圧プレスで打抜刃でダンベル型試験片を作製した。熱プレスによる成形は、加熱盤荷重 3 tf, 冷却盤荷重 3 tf とし、加熱温度はすべての系において 210°C とした。作製した試験片は 100°C で 1 時間乾燥後、島津製作所製オートグラフ S-100 型を用いて引張試験を行った。測定は 20°C, 引張速度 50 mm・min⁻¹ で行った。測定値は 5 サンプルの平均値とした。

b. 引張衝撃試験

a と同様にプレス成形した後、油圧プレスで打抜刃でダンベル型試験片を作製した。衝撃試験片は 100°C で 1 時間乾燥後、東洋精機製作所製の万能衝撃試験機を用いて引張衝撃試験を行った。測定は 20°C で、測定値は 5 サンプルの平均値とした。

2.4 成形物の化学的性質

a. 耐薬品性試験

JIS K 7114-1980 プラスチックの耐薬品性試験方法に基づき、プレス成形後の板状サンプル (2.3) を 2×2 cm (厚み 0.2~0.6 mm) に切り抜いた試験片について、30 wt% 硫酸, 90 wt% ギ酸を試験液として行った。試験温度は 20°C, 試験期間は 10 日間とした。測定値は、3 サンプルの平均値とした。

b. 沸騰水吸水率試験

JIS K 7209-1984 プラスチックの吸水率および沸騰水吸水率試験方法に基づき、a と同様の試験片について沸騰水吸水率試験を行った。試験時間は 30 min とし、測定結果は a と同様に試験片の重量増加率 M (%) と厚み増加率 T (%) とした。測定値は、3 サンプルの平均値とした。

2.5 成形物の熱的性質

a. DSC 測定

島津製作所製 DSC-50 型示差型走査熱量計を用いて、フィルム状押出成形物のガラス転移温度 T_g , 結晶化温度 T_c , 融解温度 T_m および結晶化熱量 ΔH_c , 融解熱量 ΔH_f を測定した。測定に用いた試料は 5±0.5 mg とし、窒素ガス雰囲気中、昇温速度 10°C・min⁻¹ で室温から 300°C まで加熱して行った。

b. TGA 測定

島津製作所製 TGA-50 型熱重量測定装置を用いてフィルム状押出成形物の減量開始温度 T_0 , 10% 減量温度 T_{10} , 50% 減量温度 T_{50} を測定した。測定に用いた試料は 5±0.5 mg とし、乾燥空気中、昇温速度 10°C・min⁻¹ で室温から 700°C まで加熱し行った。

**Table 1 Extrusion conditions for PETP
PETP/PA 6, PA66^a with additives**

Sample ^b (phr)	t^c (s)	T^d (°C)	P^e (MPa)
PETP	106	266	2.84
PETP/PMDA			
0.3	110	266	5.10
0.5	115	266	5.59
0.7	119	266	7.16
PETP/DGT			
0.3	110	267	3.04
0.5	114	267	4.61
0.7	126	267	4.81
PETP/PA 6	107	255	3.04
PETP/PA 6/DGT			
0.3	114	255	3.24
0.5	124	255	4.02
0.7	129	255	5.69
PETP/PA 66	110	255	1.86
PETP/PA 66/DGT			
0.3	144	255	2.35
0.5	124	255	3.43
0.7	129	255	5.49

a : PETP/PA 6(80/20), PETP/PA 66(80/20)

b : Loaded with 0.2 phr K_2CO_3 as catalyst except PETP and PETP/PA 6, PA 66 alone

c : Residence time

d : Maximum of resin temp.

e : Maximum of extrusion pressure

3. 結果と考察

3.1 押出成形時の滞留時間, 樹脂温度, 樹脂圧力

Table 1 に PETP, PETP/PA 6 (80/20), PETP/PA 66 (80/20) 被添加系における押出成形時の滞留時間, 樹脂温度, 樹脂圧力を示す。PETP, PETP/PA 6, PETP/PA 66 すべてに橋かけ剤を添加することによって滞留時間が長くなり, 反応によると考えられる粘度の増加から樹脂圧力が高くなることがわかった。また樹脂温度が上昇したものもみられ, これらのことはすべての添加系において押出機のパレル内で熔融混練されたポリマーと添加剤との橋かけ反応の進行を示唆している。

3.2 成形物の機械的性質

a. 成形物の引張強度と伸び

Fig.1 に PETP の PMDA 添加系, Fig.2 に PETP/PA 6, PETP/PA 66 の DGT 添加系の引張強度と伸びの関係を示す。Fig.1 から引張強度は PMDA を添加するに従って高くなる傾向を示し, 0.5 phr 添加の時最大になった。しかし 0.5 phr を越

Fig. 1 Tensile strength and elongation of PETP with PMDA (Measuring temperature : 20°C, Tensile speed : 50 mm·min⁻¹)

Fig. 2 Tensile strength and elongation of PETP/PA 6, PA 66 with DGT (Measuring temperature : 20 °C, Tensile speed : 50 mm·min⁻¹)

える添加では逆に強度の低下を引き起こし, また伸びについても橋かけ反応が過剰に起こると脆性への寄与が大きくなることがわかった。Fig.2 の PETP/PA 6, PETP/PA 66 被添加系の引張強度は単純ブレンドで大きく低下するが, DGT 添加量が多くなるに従って高くなり, それぞれ PA 6, PA 66 に近い強度にまで

Fig. 3 Tensile impact strength of PETP with PMDA (Measuring temperature : 20°C)

達するという結果が得られた。また伸びについてはほとんどなくなり、橋かけ反応により成形物の剛性が増すためであると考えられる。

なお、PA 66 のみの伸びはほとんど観察されなかったのここでは省略した。

b. 引張衝撃試験

Fig. 3 に PETP の PMDA 添加系, Fig. 4 に

Fig. 4 Tensile impact strength of PETP/PA 6, PA 66 with DGT (Measuring temperature : 20°C)

PETP/PA 6, PETP/PA 66 の DGT 添加系の引張衝撃強さを示す。Fig. 3 から PETP に対して PMDA の添加量が多くなるに従い、衝撃強度は大きく低下した。それに対し、Fig. 4 から PETP/PA 6, PETP/PA 66 の両添加時において DGT の添加量が多くなる

Sample ^b (phr)	30 wt% H ₂ SO ₄ 20°C, 10 days		10 wt% NaOH 20°C, 10 days		Boiling water 30 min.	
	M(%) ^c	T(%) ^d	M(%) ^c	T(%) ^d	M(%) ^c	T(%) ^d
PETP	1.80	1.54	3.65	-7.65	1.96	6.15
PETP/PMDA 0.7	0.25	1.14	1.21	-2.96	1.59	4.95
PETP/NTDA 0.7	0.08	1.25	1.36	-6.11	0.14	2.32
PETP/BTDA 0.7	1.51	0.43	0.83	-5.76	0.26	3.01
PETP/DGT 0.7	0.87	0.51	0.85	-6.75	-1.83	-0.96
PETP/PA 6	1.39	-2.44	3.29	-13.44	0.23	4.94
PETP/PA 6/DGT 0.7	1.13	-0.52	3.48	-17.33	0.51	1.70
PETP/PA 66	1.39	1.32	2.37	-6.41	0.35	4.94
PETP/PA 66/DGT 0.7	1.12	0.31	2.32	-1.17	0.02	0.20

a : PETP/PA 6(80/20), PETP/PA 66(80/20)

b : Loaded with 0.2 phr K₂CO₃ as catalyst except PETP and PETP/PA 6, PA 66

c : Rate of weight increase

d : Rate of thickness increase

Table 2 Chemical resistance and boiling water adsorption of PETP and PETP/PA 6, PA 66^a with additives

Table 3 DSC data of PETP with additives.
measured in N₂, heating rate :
10°C·min⁻¹.

Sample ^a (phr)	T _g ^b (°C)	T _c ^c (°C)	T _m ^d (°C)	ΔH _c ^e (10 ³ J· kg ⁻¹)	ΔH _m ^f (10 ³ J· kg ⁻¹)
PETP	76.4	133.7	256.8	24.83	41.94
PETP/PMDA					
0.3	77.7	145.3	252.5	22.65	37.20
0.5	79.2	145.3	251.8	21.97	36.19
0.7	77.3		250.7	5.65	35.78
PETP/BTDA					
0.3	77.9	145.0	251.9	20.48	39.63
0.5	78.4		251.6	18.67	38.45
0.7	79.4		251.3	18.44	38.14

a : Loaded with 0.2 phr K₂CO₃ as catalyst except PETP alone

b : Glass transition temp.

c : Crystallization temp.

d : Melting temp.

e : Heat of crystallization

f : Heat of fusion

に従い、両者とも単純ブレンドより高くなり、ある程度の衝撃強度を保持していることがわかった。

3.3 成形物の化学的性質

Table 2 に PETP, PETP/PA 6, PETP/PA 66 被添加系における耐薬品性と沸騰水吸水率を示す。表からすべての添加系において添加剤を加えない場合よりも耐性に優れた性質のものが得られた。

3.4 成形物の熱的性質

a. 融解温度および融解熱

Table 5 TGA data of PETP with additives
measured in dry air, heating rate:
10°C·min⁻¹

Sample ^a (phr)	T ₀ ^b (°C)	T ₁₀ ^c (°C)	T ₅₀ ^d (°C)
PETP	298	403	443
PETP/PMDA			
0.3	319	406	443
0.5	328	409	446
0.7	308	408	445
PETP/NTDA			
0.3	322	411	444
0.5	325	413	445
0.7	325	414	446

a : Loaded with 0.2 phr K₂CO₃ as catalyst except PETP alone

b : Initial decomposition temp.

c : 10% decomposition temp.

d : 50% decomposition temp.

Table 4 DSC data of PETP/PA 6, PA 66^a
with additives. measured in N₂,
heating rate : 10°C·min⁻¹

Sample ^b (phr)	T _g ^c (°C)	T _c ^d (°C)	T _{m1} ^e (°C)	T _{m2} ^f (°C)
PETP/PA 6	76.7	127.9	223.8	256.2
PETP/PA 6/DGT				
0.3	77.5	129.6	221.9	255.2
0.5	77.8	129.1	221.2	255.0
0.7	78.2	129.4	220.2	254.1
PETP/PA 66	77.7	128.1		256.0
PETP/PA 66/DGT				
0.3	78.1	128.8		255.6
0.5	79.0	129.6		255.5
0.7	78.3	129.4		254.8

a : PETP/PA 6(80/20), PETP/PA 66(80/20)

b : Loaded with 0.2 phr K₂CO₃ as catalyst except PETP/PA 6, PA 66 alone

c : Glass transition temp.

d : Crystallization temp.

e : Melting temp. of PA 6

f : Melting temp. of PETP

Table 3 に PETP に PMDA および BTDA を添加した系の DSC 測定により得られた DSC 測定結果を、また Table 4 に PETP/PA 6, PETP/PA 66 に DGT を添加した系の DSC 測定結果を示す。Table 3 より PETP に橋かけ剤を添加することによってガラス転移温度が高くなり、また結晶化ピークが高温側へシフトおよび消失することから、橋かけの導入によ

Table 6 TGA data of PETP/PA 6, PA 66^a
with additives. measured in dry
air, heating rate : 10°C·min⁻¹

Sample ^b (phr)	T ₀ ^c (°C)	T ₁₀ ^d (°C)	T ₅₀ ^e (°C)
PETP/PA 6	325	397	437
PETP/PA 6/DGT			
0.3	331	394	432
0.5	335	395	434
0.7	338	395	434
PETP/PA 66	345	402	434
PETP/PA 66/DGT			
0.3	351	602	434
0.5	366	402	433
0.7	361	401	433

a : PETP/PA 6(80/20), PETP/PA 66(80/20)

b : Loaded with 0.2 phr K₂CO₃ as catalyst except PETP/PA 6, PA 66 alone

c : Initial decomposition temp.

d : 10% decomposition temp.

e : 50% decomposition temp.

Fig. 5 Scanning electron microscope photographs of ruptured crosssection for blends of PETP/PMDA

Fig. 6 Scanning electron microscope photographs of ruptured crosssection for PETP/PA 6 (80/20) and PETP/PA 66 (80/20) with DGT

って PETP の分子運動が抑制され結晶化しにくくなっていることがわかる。また結晶化熱量、融解熱量が PETP のみのものより少なくなり、結晶領域が減少していることから、PETP の融点の下がる傾向がみられ

た。同様に PETP/PA 6, PETP/PA 66 の DGT 添加系において、添加量が増加するに従ってガラス転移温度の上昇、結晶化ピークの高温側へのシフトおよび結晶領域の減少による PETP, PA の融点の低下がみ

られた。

b. 分解温度

Table 5 に PETP 被添加系の TGA 測定結果を、また Table 6 に PETP/PA 6, PETP/PA 66 の DGT 添加系の TGA 測定結果を示す。表より 50% 減量温度は下がっているものもみられるが、どの添加系においても減量開始温度が上昇していることから橋かけによる成形物の耐熱性が向上していることがわかる。

3.5 成形物のモルフォロジー

Fig. 5 に PETP に PMDA を添加した系、また Fig. 6 に PETP/PA 6, PETP/PA 66 に DGT を添加した系の引張試験後の破断面の電子顕微鏡写真を示す。Fig. 5 の (a) の PETP のみのものには 10 μm 程度の PETP 粒子がみられるのに対し、0.3 phr, 0.5 phr 添加のものにはその粒子の大きさが小さくなり、また均一に分散しているのがわかる。これは橋かけによる分子の絡み合いの増加が PETP 粒子の不均一分散を妨げるためであると考えられる。また、Fig. 6 から (a), (b) の PA 6, PA 66 との単純ブレンドのものには 5 μm 程度のナイロン粒子の存在が確認でき、PETP 相とナイロン相が完全に相分離しているのがわかるが、(c), (d) の DGT 添加系においてナイロン相が PETP 相に取り込まれ、互いの相が入り組んだ形態に変化しているのがわかる。

3.6 反応機構

以上の結果より PETP と橋かけとの反応押出、橋かけ剤を含んだ PA 6, PA 66 との共押出について、押出機中で進行していると考えられる橋かけ反応機構について以下に考察する。まず最初に PETP, PA のエステルおよびアミド結合が、 K_2CO_3 のアルカリ加水分解と加熱せん断により OH 末端、アミノ末端になったところへ酸無水物基が反応する機構が考えられる²⁰⁾。そしてその PETP のエステル結合の加水分解により生じた OH 末端が酸無水物基と反応するエステル化反応が推察される。またエポキシ化合物との反応で、PETP のエステル結合およびナイロンのアミド結合加水分解により生じたカルボキシル基末端、アミノ末端との反応あるいはアミド結合とエポキシ化合物との反応が考えられ^{21), 22)}、これらのいずれかの反応が起こっているものと推察される。

4. 結 言

本研究においてわれわれは押出成形機中 PETP に四塩基酸無水物およびエポキシ化合物を橋かけ剤として反応させることにより PETP の機械的強度および

耐熱性、耐薬品性を向上することができた。橋かけ剤を含んだ PETP/PA 6, PA 66 系の共押出についても同様な向上がみられたが、特に機械的物性について橋かけによる脆性を増すことなく、成形物の剛性を高めることができた。このことは電子顕微鏡写真の観察からもわかるように橋かけ反応が両者の相分離を妨げ、互いの相の絡み合いを増加させる働きをするためと考えられる。

なお、本研究成果は第 22 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会（三重、1991 年 6 月）およびプラスチック成形加工学会第 4 回年次大会（東京、1992 年 6 月）において一部発表した。

参 考 文 献

- 1) 酒井忠基：プラスチック エージ，36，137 (1990)
- 2) Stuber, N. P., Tirrell, M.: *Polym. Process Eng.*, 3, 71 (1985)
- 3) Todd, D. B.: SPE ANTEC 87, Los Angeles, p. 128 (1987)
- 4) U. S. Patent 3060802
- 5) Hyun, M. E., Kim, S. C.: *Polym. Eng. Sci.*, 28, 743 (1988)
- 6) Menges, G., Bartilla, T.: *Polym. Eng. Sci.*, 27, 1216 (1987)
- 7) Gouinlock, E. V., Marciniak, H. W., Shatz, M. H., Quinn, E. J., Hindersinn, R. R.: *J. Appl. Polym. Sci.*, 12, 2403 (1968)
- 8) U. S. Patent 3933546
- 9) 井出文雄，児玉恒雄，長谷川章：高分子化学，29，259 (1972)
- 10) 酒井忠基：成形加工，1，431 (1989)
- 11) Baker, W. E., Saleem, M.: *Polym. Eng. Sci.*, 27, 1634 (1987)
- 12) Mondragon, I., Gaztelumendi, M., Nazabal, J.: *Polym. Eng. Sci.*, 28, 1126 (1988)
- 13) U. S. Patent 4174358
- 14) Siadat, B., Lundberg, R. D., Lenz, R. W.: *Polym. Eng. Sci.*, 20, 530 (1980)
- 15) 酒井忠基，土屋 健，荒木田豊：高分子化学，28，868 (1971)
- 16) Sakai, T., Hashimoto, N.: SPE ANTEC 86, Boston, p. 860 (1986)
- 17) 酒井忠基：高分子加工，22，12 (1973)
- 18) U. S. Patent 4316747
- 19) 伊野卓幸，粕谷祐司，菊池武彦，倉持智宏，寺町信哉，伊保内賢：成形加工，3，624 (1991)
- 20) 佐藤三喜，秋山三郎，本田 進：高分子論文集，47，287 (1990)
- 21) 大河原信：高分子の化学反応（講座重合反応論）10（上），化学同人（1972）p. 124
- 22) 橋本邦之：エポキシ樹脂（プラスチック材料講座）1，日刊工業新聞社（1962）p. 55