

全芳香族ポリエステルのパリマー構造と性質に対する重縮合条件の影響

石 川 朋 宏
末 永 勇 作
山 田 悟

Effect of Polycondensation Conditions on the Sequence Distributions and Properties of the Wholly Aromatic Copolyesters

Tomohiro ISHIKAWA
Yusaku SUENAGA
Satoru YAMADA

Sequence distributions of the aromatic copolyesters based on *p*-hydroxybenzoic acid (PHB), *p*, *p'*-biphenol (BP) and terephthalic acid (TPA) have been investigated by ¹³C NMR spectra.

The copolyesters polymerized at around 210-240°C contained less PHB-PHB sequence than those obtained at about 270-300°C. This result is well consistent with the tendency observed in the transesterification based on model compounds. Addition of a polymerization catalyst such as potassium acetate similarly increased the amount of PHB-PHB sequence. The presence of these PHB block segments decreased the liquid crystallinity, thus leading to the lowering of fluidity as well as mechanical and thermal properties of the copolyesters.

1. 緒 言

サーモトロピック液晶ポリマー (LCP) は、優れた耐熱性、薄肉成形性、機械特性、耐薬品性、ガスバリアー性等を有することから次世代のエンジニアリングプラスチックとして注目されている。しかし、現状の LCP は、パラヒドロキシ安息香酸 (PHB)/ビフェノール (BP)/テレフタル酸 (TPA) 共重合体、PHB/2,6-ヒドロキシナフトエ酸 (HBN) 共重合体、及びポリエチレンテレフタレート (PET)/PHB 共重合体等に見られるように、PHB を主成分とする共重合体がほとんどである。これらの LCP の中では、PET/PHB 共重合体等の脂肪族鎖含有系 LCP において、マイクロ構造の分析、さらにそれが熱的、機械的性質、熔融挙動に及ぼす影響等について比較的多くの検討がなされている。その結果、これ

らのポリマーは、製造法に起因するブロック的なマイクロ構造を有しており、非液晶性成分、例えば結晶性の PHB ブロック成分等を含む部分液晶性ポリマーであると言われている。そして、これらのブロック的なマイクロ構造は、機械強度、耐熱性、及び流動性等において、LCP 本来の性能の発現に対する妨げとなっている¹⁻⁵⁾。一方、全芳香族ポリエステル系の LCP は、一般に溶媒に対する溶解性が悪く、キャラクタリゼーション等の検討は、PHB/HBN 系共重合体で若干報告されている以外はほとんど行われていない^{6,7)}。本報では、PHB/BP/TPA 系全芳香族コポリエステルマイクロ構造に与える重合条件の影響、さらにはマイクロ構造と機械的・熱的性質、及び流動挙動等の関係についての検討結果を示す。

2. 実 験

(1) 素反応速度の測定

本研究における素反応速度の測定には、以下のモデル化合物を使用し検討を行った。モデル化合物としては、PHB に対しては p-ヒドロキシ安息香酸メチル (PHM) を、BP に対しては p-フェニルフェノール (PPP) を、TPA に対してはテレフタル酸モノメチルエステル (TPM) を用いた。モデル反応式をスキーム 1 に示す。

PHB-PHB 系のモデル反応は、蒸留装置、攪拌機、窒素導入管を備えた 500 ml セパラブルフラスコに PHB 0.25 mol, アセトキシ化 PHM 0.25 mol, 及び溶媒としてネオ SK1400 (綜研化学製) 150 ml を仕込み、所定温度に昇温することにより行った。反応速度は、所定時間ごとに内容物をサンプリングし、液体クロマトグラフィーにより定量した各原料成分の消費量から算出した。その他のモデル反応も同様にして行った。

(2) 芳香族コポリエステルの重合

蒸留装置、攪拌機、窒素導入管を装備した 50 L 重合器に PHB 87.5 mol, BP 25 mol, TPA 25 mol, 及び無水酢酸 160 mol を仕込む。150°C で 3 時間アセトキシ化反応を行った後、所定の昇温パターンで 300°C まで昇温し、内容物が固化するまで重合を続けた。取り出したプレポリマーを微粉碎後、窒素気流中、300°C の温度条件下で固相重合することにより所定の分子量の液晶性全芳香族コポリエステルを得た。

(3) シーケンス分布の測定

溶媒としてペンタフロロフェノール (PFP) を用い、100°C で ¹³C-NMR スペクトルを測定し、各モノマーユニット間のカルボニル炭素量比を算出することにより、ダイアッドでのシーケンス分布を求めた。

(4) 流動挙動の測定

東洋精機製作所製キャピログラフを用いて、孔径 $D=1$ mm, 孔長 $L=40$ mm のダイスを用い、測定温度 320~360°C, 剪断速度 $10\sim 10^4$ sec⁻¹ の範囲で測定を行った。測定式を下記式に示した。

$$\text{見掛けの剪断応力 } \sigma = D \cdot \Delta P / 4L$$

$$\text{見掛けの剪断速度 } \dot{\gamma} = 32Q / \pi D^3$$

$$\text{見掛けの剪断粘度 } \eta = \sigma / \dot{\gamma}$$

ここで、 ΔP はダイス末端間の圧力差、 Q は体積流量 (cm³/sec) を示す。

(5) 機械的・熱的性質の測定

(1) 射出成形

異なる重合条件で製造した 4 種の液晶ポリマーの機械

特性を測定するため、樹脂温度 340°C, 金型温度 150°C, 射出圧力 1100 kg/cm² の条件で射出成形を行い、各種試験片を作成した。

(2) 引張強度の測定

島津オートグラフ IS-5000 型の引張試験機を用いて、ASTM D638 の規格に従い測定を行った。

(3) 曲げ強度、曲げ弾性率の測定

島津オートグラフ IS-5000 型の引張試験機(圧縮モード)を用いて、ASTM D790 の規格に従い測定を行った。

(4) アイゾット衝撃強度

ASTM D256 の規格に従い、ノッチ付アイゾット衝撃強度の測定を行った。

(5) 熱変形温度

ASTM D648 の規格に従い、18.6 kg/cm² 荷重での熱変形温度の測定を行った。

(6) スパイラル流動長

樹脂温度 330°C, 金型温度 150°C, 射出圧力 1100 kg/cm² の条件で射出成形を行い、0.5 mm 厚のスパイラルフロー金型における流動長を測定した。

3. 結果と考察

(1) コポリエステルのマイクロ構造

(1) 重合温度の影響

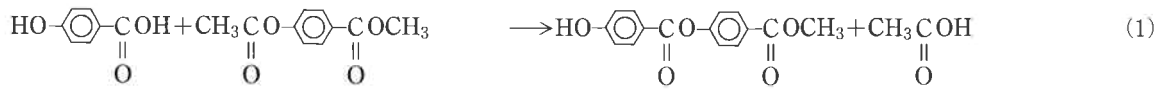
PHB/BP/TPA 系コポリエステルのマイクロ構造に対する重合温度の影響を検討するため、210~300°C の各温度において、Scheme 1. の式(1)~(4)に示したモデル反応を行った。各反応温度における反応時間と収率の関係を Fig. 1~4 に示す。また、これらの結果を基にして求めた各モノマー間の見掛けの反応速度定数 (k) の値を Table 1 に示す。重合温度の上昇に従い、反応速度の増大がみられるが、TPA-PHB, TPA-BP 間の反応は、PHB-PHB, PHB-BP 間の反応と比較して遅い。これは、TPA の重合溶媒への溶解性が低く、TPA 含有系における反応が不均一な状態で進行するため、その他の系と比較し遅くなるためと考えられる。

これらの結果をアレニウスの式に従いプロットを行ったのが Fig. 5 である。この結果より、PHB-PHB 系を除き、270°C 付近で変曲点が見られ、この温度で反応の状態が変化していることを示している。

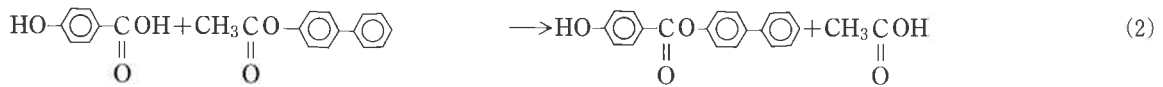
次に、これらの反応速度定数を用いてコンピューターによるシミュレーションを行った。その結果、PHB-BP の反応速度が PHB-PHB の反応速度を上回る温度範囲、すなわち約 240°C 以下では PHB 連鎖が

Scheme 1.

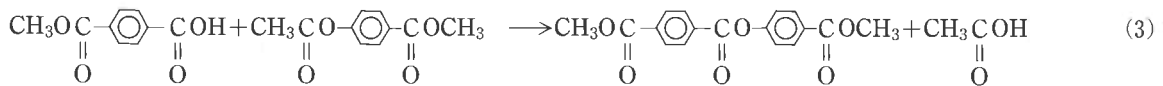
Model Reaction of PHB-PHB (P-P)



Model Reaction of PHB-BP (P-B)



Model Reaction of TPA-PHB (T-P)



Model Reaction of TPA-BP (T-B)

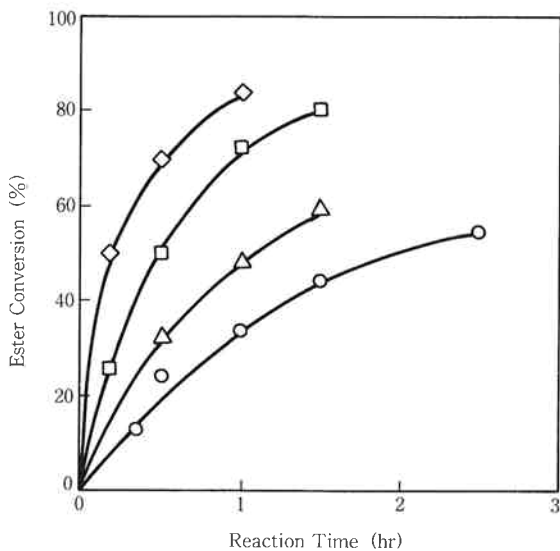
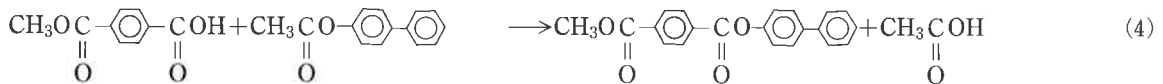


Fig. 1 Time conversion curves of the model reaction of PHB-PHB at various temperatures. Reaction temperature (○) 210°C, (△) 240°C, (□) 270°C, (◇) 300°C.

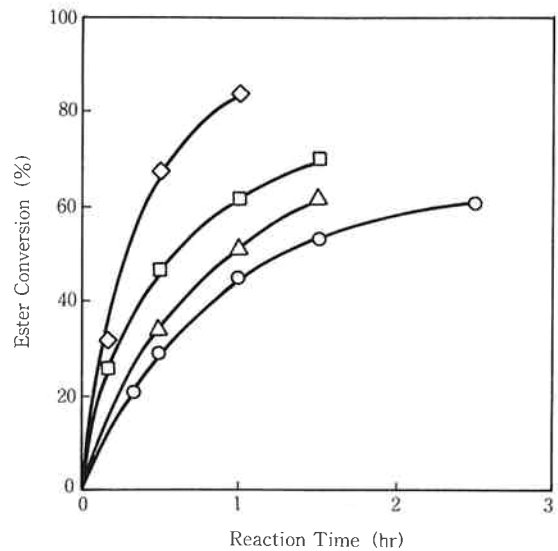


Fig. 2 Time conversion curves of the model reaction of PHB-BP at various temperatures. Reaction temperature (○) 210°C, (△) 240°C, (□) 270°C, (◇) 300°C.

短くなることが予測された。これらの結果に基づき、実際に PHB/BP/TPA 系のコポリエステルの重合を行うことにより、 ^{13}C -NMR スペクトルより求めたシーケンス分布と重合温度条件との関係について検討を行った。コポリエステル A の ^{13}C -NMR スペクトルの測定結果、及び PHB-PHB (P-P), PHB-BP (P-B), TPA-PHB (T-P), TPA-BP (T-B) の各シーケンスのカルボニル炭

素のシフト位置を Fig. 6 に示す。また、各シグナルの面積比より算出したダイアッドでのシーケンス分布の測定結果を Table 2 (コポリエステル A, B) に示した。低温で予備重合を行ったコポリエステル A の方が、P-P 連鎖の割合が少なくなる傾向が見られ、先のシュミレーション結果と同様の結果が得られている。

(2) 触媒添加の影響

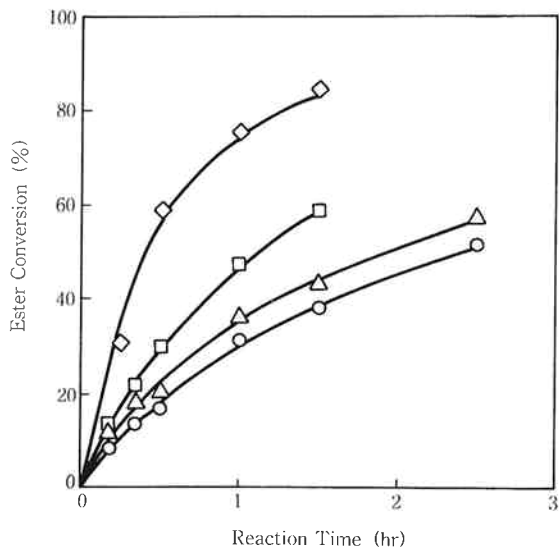


Fig. 3 Time conversion curves of the model reaction of TPA-PHB at various temperatures. Reaction temperature (○) 210°C, (△) 240°C, (□) 270°C, (◇) 300°C.

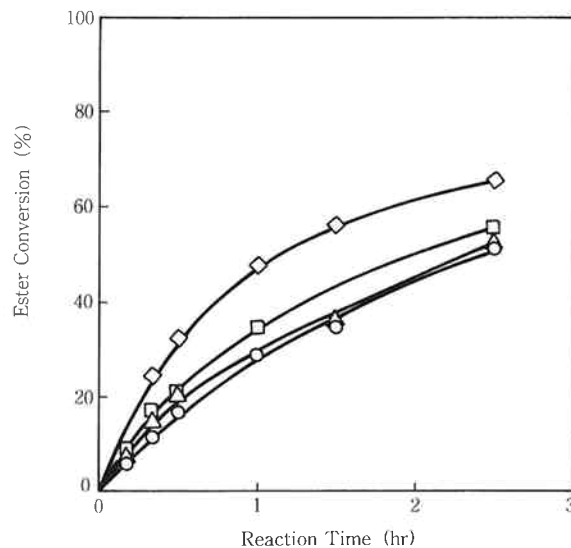


Fig. 4 Time conversion curves of the model reaction of TPA-BP at various temperatures. Reaction temperature (○) 210°C, (△) 240°C, (□) 270°C, (◇) 300°C.

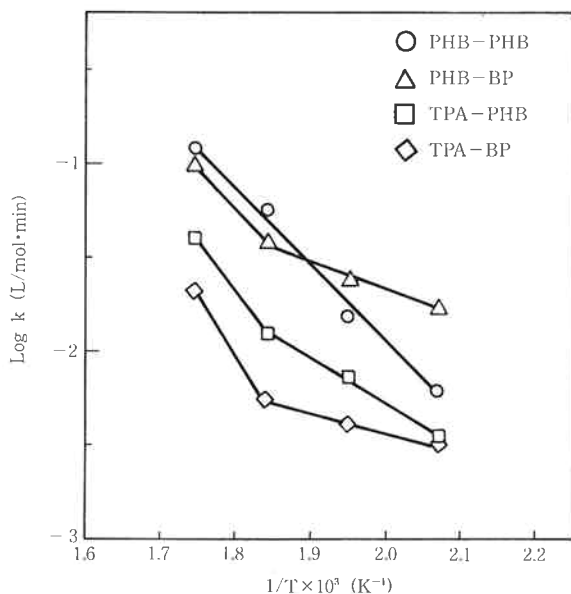


Fig. 5 Arrhenius plot of the model reactions.

Table 1 Rate constants of model reactions at various temperatures

Model Reaction	Rate Constants (L/mol·min)			
	Temperature (°C)			
	210	240	270	300
PHB-PHB	4.2×10^{-3}	1.6×10^{-2}	6.1×10^{-2}	1.3×10^{-1}
PHB-BP	1.8×10^{-2}	2.6×10^{-2}	4.1×10^{-2}	1.1×10^{-1}
TPA-PHB	3.8×10^{-3}	7.8×10^{-3}	1.3×10^{-2}	4.2×10^{-2}
TPA-BP	3.3×10^{-3}	4.2×10^{-3}	5.9×10^{-3}	2.3×10^{-2}

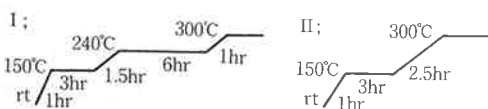
重合温度と同様に、重合速度、及びシーケンス分布に影響を与えると考えられる重合触媒の影響について検討を行った。

一般に、重合速度は触媒の添加により大幅に増大し、例えば、PET の重合触媒としては種々の金属酢酸塩、

Table 2 Effect of polycondensations condition on the diad sequence distribution of the copolyesters

Copolyester	Polymerization Condition		Diads (%)			
	Heating Profile*	Catalyst	P-P	P-B	T-P	T-B
A	I	—	40	24	24	12
B	II	—	44	21	21	14
C	II	CH ₃ CO ₂ K, 100 ppm	47	18	18	17
D	II	K ₂ SO ₄ , 100 ppm	44	21	21	14

* Heating Profile.



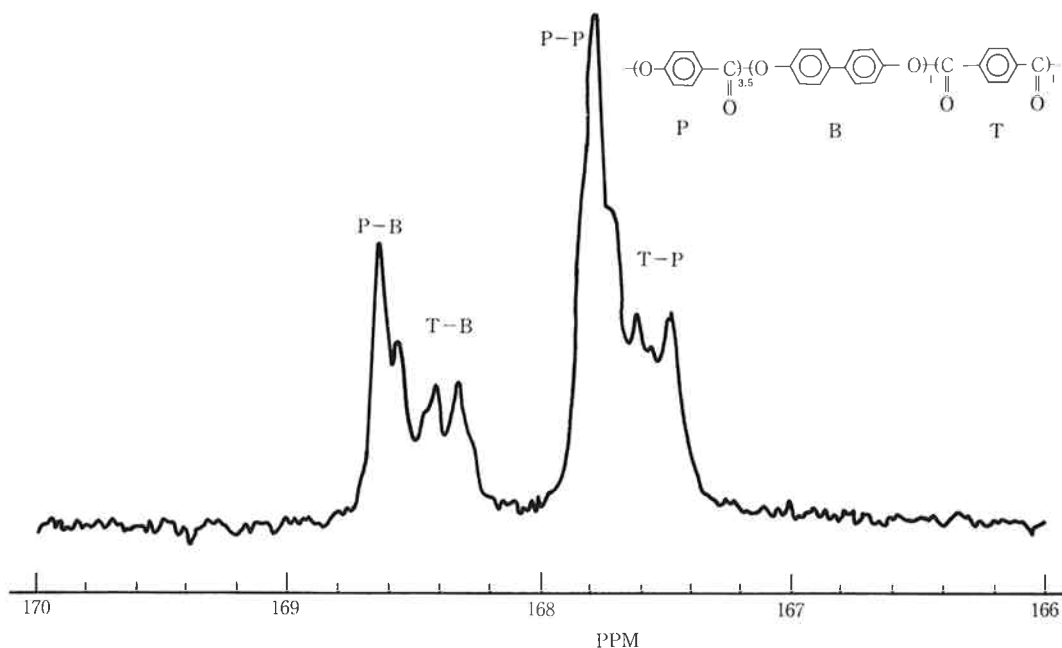


Fig. 6 ^{13}C -NMR spectra in the carbonyl carbon region of the copolyester A in PFP at 100°C .

金属アルコキシド、金属酸化物等が有効であることが知られている⁸⁾。PHB/BP/TPA 系コポリエステルの重合においても、同様にして各種金属化合物の添加効果を検討した。その結果、酢酸カリウム、酢酸マグネシウム、酢酸マンガン等で大幅な重合速度の増大が観察されたが、硫酸カリウム、テトラブトキシチタン、テトラブトキシ亜鉛等ではその効果はほとんど見られなかった。顕著な触媒効果の見られた酢酸カリウムと、効果の見られなかった硫酸カリウムの二種の金属塩の添加によるシーケンス分布への影響を検討した。その結果を Table 2(コポリエステルC, D)に示す。触媒効果の見られた酢酸カリウム添加系(コポリエステルC)では、P-P連鎖の量が多く、ブロック性が高くなる傾向が観察された。一方、触媒効果が見られなかった硫酸カリウム添加系(コポリエステルD)では、触媒無添加系(コポリエステルB)とほぼ同様のシーケンス分布を示した。

〔2〕 コポリエステルの性質

(1) 流動挙動

重合条件の異なるコポリエステルを用いて、シーケンス分布と熔融挙動の関係について検討を行った。コポリエステルA, Cにおける熔融粘度の剪断速度依存性をFig. 7, 8に示す。PHBのブロック性が低く、より均一な構造を有するコポリエステルAは、Fig. 7に示した様に 340°C 以上の温度領域で液晶性ポリマーに特徴的なプラトー領域を示す。すなわち、この温度領域ではPHB連鎖からなる液晶成分が熔融し、系全体が液晶状態を示すものと考えられる。一方、 340°C より低い温

度では低剪断速度領域でも粘度が一定にならず、低剪断速度になるほど熔融粘度が増加する現象が観察され、降伏応力の存在が示唆される。これは流動体中に存在する結晶成分の影響によるものと考えられる⁹⁾。これに対して、PHBのブロック性の高いコポリエステルCでは、 $320\sim 360^\circ\text{C}$ の全測定温度領域でほとんどプラトー領域が観察されず、これらの温度範囲で液晶/結晶の混在状

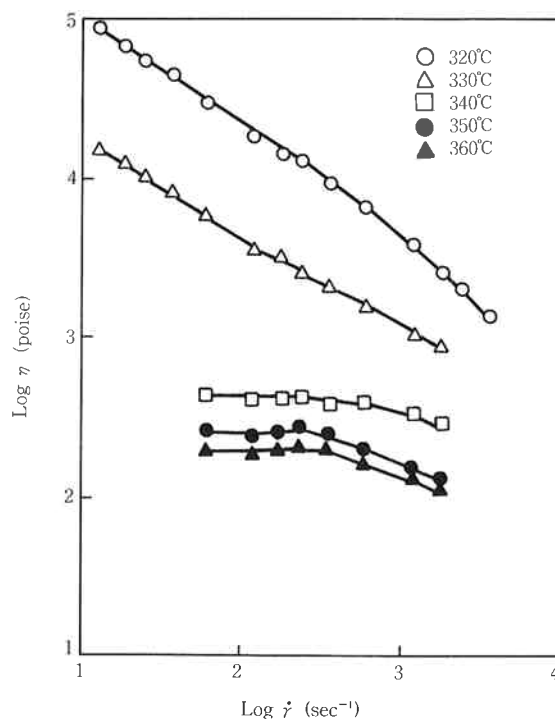


Fig. 7 Logarithmic apparent melt viscosity $\log \eta$ vs. logarithmic corrected shear rate $\log \dot{\gamma}$ curves for the copolyester A.

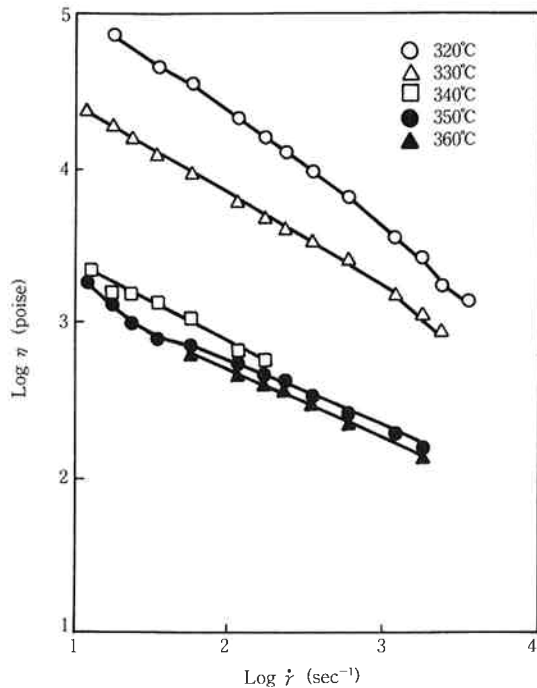


Fig. 8 Logarithmic apparent melt viscosity $\log \eta$ vs. logarithmic corrected shear rate $\log \dot{\gamma}$ curves for the copolyester C.

態にあることを示している。これは、コポリエステルCにおけるPHBの連鎖長がコポリエステルAより長く、その結果PHB連鎖の融点が高くなり、測定温度領域で溶融しないためと考えられる。PET/PHB系コポリエステルでの検討においても、このようなPHB連鎖からなる結晶の存在が流動性に大きく影響を与えることが報告されている¹⁰⁾。

次に、実際の流動性に対するシーケンス分布の影響をスパイラルフロー金型を用いて検討した。結果をTable 3に示す。この結果からもブロック性の高いコポリエステル程、流動性が低下しており、PET/PHB系コポリエステルと同様の傾向が見られる。

(2) 機械的・熱的性質

シーケンス分布の異なるコポリエステルA～Dを用いて、機械的・熱的性質に対するシーケンス分布の影響を

観察した。その結果をTable 3に示す。

PET/PHB系では、PHBの均一分散による液晶性の増加に伴い、分子の配向が促進され、それに伴う機械的強度の向上が報告されている。さらに、均一性の増加により融点が向上し、結晶あるいは非晶状態から液晶状態への相転移がシャープになるため、耐熱性の向上が見られること等が報告されている¹¹⁻¹³⁾。

PHB/BP/TPA系コポリエステルでも、P-P連鎖の量が少ない程、すなわち均一性が高い程アイゾット衝撃強度の著しい向上が認められる。また、その他の機械的性質においても同様の向上傾向が認められるが、PET/PHB系コポリエステルで報告されている程顕著なものではない。この理由としては、PHB/BP/TPA系コポリエステルは、PET/PHB系コポリエステルと比較し、その製造法から見て比較的低ブロック性が低く、今回使用したコポリエステルのシーケンス分布における差が少なかったこと等が考えられる。さらに、PET/PHB系コポリエステルの場合には、PHBブロック分量の増加は同時に非晶性のPETブロック分量の増加をもたらし、機械的・熱的性質の大幅な低下を生じる。これに対して、PHB/BP/TPA系コポリエステルでは、PHBブロック分量の増加と共に増加するBP/TPAブロック成分が剛直であるため、PETブロック成分の増加が与える程顕著な影響は観察されないと考えられる。

4. 結 論

- 1) PHB/BP/TPA系コポリエステルのシーケンス分布は重合条件により影響を受け、低重合温度(240°C以下)、触媒無添加の条件下での重合により均一性の高い液晶性コポリエステルが得られた。
- 2) 均一性の高いコポリエステルは、ブロック性の高いコポリエステルと比較し、機械的・熱的性質に優れる。
- 3) 均一性の高いコポリエステルには、液晶性ポリマーに特徴的なプラトー領域が顕著に現れ、流動性にも優

Table 3 Effect of polymerization condition on properties of the copolyesters

Copolyester	Tensile Strength (kg/cm ²)	Flexural Strength (kg/cm ²)	Flexural Modulus (10 ⁴ kg/cm ²)	Izod Impact Strength, Notched (kg·cm/cm)	HDT (°C)	Spiral Flow Length (mm)
A	1230	1140	7.7	37	245	137
B	1110	1060	7.0	26	237	126
C	1080	1040	6.4	29	230	108
D	1150	1070	7.2	28	238	118

れる。

文 献

- 1) J. Menczel, B. Wunderlich; *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **18**, 1433 (1980)
- 2) A. E. Zachariades, J. Economy, J. A. Logan; *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 2009 (1985)
- 3) L. Quach, E. Hornborgen, W. Volksen, J. Economy; *J. Polym. Sci., Part A*, **27**, 775 (1989)
- 4) E. Joseph, G. L. Wilkes, D. G. Baird; *Polymer*, **26**, 689 (1985)
- 5) E. G. Joseph, G. L. Wilkes, D. G. Baird; *Polym. Eng. Sci.*, **25**, 377 (1985)
- 6) A. Muhlebach, R. D. Johnson, J. Lyerla, J. Economy; *Macromolecules*, **21**, 3115 (1988)
- 7) A. Muhlebach, J. Economy, R. D. Johnson, T. Karis, J. Lyerla; *Macromolecules*, **23**, 1803 (1990)
- 8) 緒方直哉; “重縮合” 化学同人
- 9) K. F. Wissbrun; *Br. Polym. J.*, **12**, 163 (1980)
- 10) H. Muramatsu, W. R. Kringbaum; *J. Polym. Sci., Part B*, **25**, 803 (1987)
- 11) P. G. Martin, S. I. Stupp; *Macromolecules*, **21**, 1222 (1988)
- 12) S. I. Stupp, J. S. Moore, P. G. Martin; *Macromolecules*, **21**, 1228 (1988)
- 13) 末永純一; “高分子加工”, **37**, 112 (1988)



著 者

氏名 石川 朋 宏
Tomohiro ISHIKAWA
入社 昭和55年 4月 1日
所属 研究本部
新材料研究所
第三研究室
主任研究員



著 者

氏名 末 永 勇 作
Yusaku SUENAGA
入社 昭和55年 4月 1日
所属 研究本部
高分子研究所
第一研究室
主任研究員



著 者

氏名 山 田 悟
Satoru YAMADA
入社 昭和62年 4月 1日
所属 研究本部
高分子研究所
第一研究室