一般報文

(平成2年4月13日受理)

架橋したポリフェニレンスルフィドの融解挙動

福井大学工学部 小形 信男・吉村富巳雄・柳川 昭明・
荻原 隆・吉田 幸吉MELTING BEHAVIOR OF CROSS-LINKED POLY(*p*-PHENYLENE SULFIDE)By Nobuo Ogata, Fumio Yoshimura, Teruaki Yanagawa,
Takashi Ogihara, and Koukichi Yoshida

Department of Materials Chemistry, Fukui University, Fukui, 910 Japan

ABSTRACT: Crosslinks were introduced in poly(*p*-phenylene sulfide) (PPS) sample by curing at high temperatures above its melting point in air. The melting behavior of the annealed sample of the cured PPS has been investigated. The samples of the uncured PPS, poly(ether ether ketone) (PEEK) and poly(ethylene terephthalate) (PET) were crystallized isothermally after cooling from the melt. Differential scanning calorimetric measurements were made on these samples. Two types of ordered regions were formed in PPS sample during the annealing process. The recrystallization observed during the heating scan of PET sample did not take place in the case of linear PEEK and PPS.

(Received April 13, 1990)

1. 緒 言

ポリフェニレンスルフィド(PPS)樹脂は、熱可塑性樹脂でありながら比較的耐熱性があり、耐薬品性、熱安定性などに優れており、近年エンジニアリングプラスチックの一つとして注目されている。PPSの融液をガラス転移温度以下に急冷すると非晶性固体が得られ、これを昇温すると発熱ピークを示して結晶化する。また、この非晶性固体を熱処理した材料は、発熱ピークを示さず、部分結晶性高分子材料に特有な2つの吸熱ピークを示す[1-4]。このような現象はポリエーテルエーテルケトン(PEEK)[5-8]、ポリエチレンテレフタレート(PET)[9-11]においても見られる。

PPS樹脂は、酸素存在下で加熱し溶融させると、架橋反応を起こすことは良く知られている[12]。しかし、架橋反応による物性の変化は、明らかにされていない。

本稿では、架橋させた試料を用いPPSの2つの融点について詳細に検討を行う。また、PEEK、PETと対比しながら、それぞれの融解挙動についても検討を行い、PPSの熱的性質を明らかにする。

2. 実 験

2.1 試 料

架橋試料および未架橋試料を作製する原試料として、PPS粉末(Phillips Petroleum社製 Ryton GR-01)を用いた。これを320°Cの真空中で融解させ20分間保持した後、圧縮成形し、氷水中に入れ急冷試料(未架橋試料)を作製した。架橋試料は、真空中で原試料を320°Cまたは340°Cで融解し、20分間保持した後、空気に48時間さらし、その後、急冷して作製した。同時に、PEEK粉末(380G住友化学製)およびPETペレット(添加物が入っていないため、製造所は明記できない)を用い、それぞれの融点(T_m)+40°Cの真空中で脱泡しながら融解させ20分間保持した後、圧縮成形し、氷水中に入れ急冷試料を作製した。また、これらの試料を、オイルバス中所定の温度 T_a で所定時間 t_a 熱処理したものを測定試料とした。

DSC中でアルゴンガスを流しながら、PPS、PEEK、PETそれぞれの融点 T_m より40°C高い温度で融解させてから約100°C/minで急激に降温させ、熱処理温度 T_a (= $T_m - 60^\circ\text{C}$)で60分間保持して融液からの結晶化を行った。その後、約100°C/minで T_a から50°C下げ、それから10°C/minで昇温しそれぞれの試料のDSC測定を行った。

光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡観察用試料は、次の方法で得た。作製した架橋試料を260°Cの1-クロロナフタレン中に入れ、10分間放置し膨潤させ光学顕微鏡観察用試料とした。また、この膨潤した試料を真空中で5時間保持し、乾燥させて走査型電子顕微鏡観察用試料に供した。

2.2 光学顕微鏡および電子顕微鏡観察

光学顕微鏡(Nikon EFM B型)および走査型電子顕微鏡(日立製作所製 S-800)を用い、常法に基づいて観察を行った。ここで、空気に触れている表面は、示したすべての写真の上側である。

2.3 熱測定

示差走査熱量計(セイコー電子工業製 DSC200)を用い、昇温速度10°C/minで熱分析を行った。測定温度範囲は、0°Cから320°Cまでとした。

3. 結果および考察

3.1 架橋 PPS 試料の性質

Fig. 1. Micrographs of the cross-section of PPS sample cured at 340°C: (a) before swelling with 1-chloronaphthalene, (b) after swelling with 1-chloronaphthalene.

Fig. 2. SEM photographs of the cross-section of the cured PPS: (a) dark brown colored part which corresponds to the upper part of Fig. 1(b), (b) light brown part which corresponds to the lower part of Fig. 1(b).

図1は、架橋試料およびこれを1-クロロナフタレンで膨潤させた試料の断面写真を示す。架橋試料を膨潤させることにより、その上部(空気に触れた部分)と下部(空気に触れていない部分)で明確な層が出来て、色が異なる。すなわち、試料上部は濃い茶褐色で、下部は明るい茶褐色を示し、下部の方が大きく膨潤している。これらの事より、上部の架橋密度は、下部のそれより架橋密度が高いことが考えられる。

図2は、これらの2つの部分を走査型電子顕微鏡で観察した結果を示す。試料上部は凹凸のない断面が見られ、一方、下部は粒状の構造が見られる。この明確な2つの領域の存在は、試料の上部と下部では架橋の機構が異なることを示唆するものと考えられる。PPS試料の架橋反応に2つの機構が提案されている。1つは、酸化架橋機構であり、もう1つは、熱架橋反応機構である[12]。試料上部は、直接空気に触れているため酸化架橋機構が、試料下部は、直接空気にさらされていないため、熱架橋機構が作用していると思われる。しかし、これらの反応機構と表面の凹凸の関係は、本研究ではこれ以上検討しない。

3.2 熱測定

図3は、未架橋、架橋試料およびそれぞれを140°Cで1時間熱処理した試料のDSC曲線を示す。未架橋(急冷)試料(A)では、90°C付近でガラス転移がみられ、130°C付近で発熱ピークを示し結晶化が生じ、そして、280°C付近で吸熱ピークを示し融解している。これらの現象の出象は、急冷(非晶性)試料特有のものである[1-4]。架橋(急冷)試料(B)では、ガラス転移および発熱ピークは、未架橋試料と比較すると高温側に出現している。この原因は、架橋の影響により、分子が動きにくいためガラス転移および結晶化が遅れたためと思われる。吸熱ピークは、低温側に出現し、そのピーク熱量も

Fig. 3. DSC curves of cured and uncured PPS samples: (A) uncured sample, (B) cured sample, (C) annealed sample of A at 140°C for 1 h, (D) annealed sample of B at 140°C for 1 h.

Fig. 4. Effect of annealing time t_a on T_m' and T_m'' of cured and uncured PPS samples, where T_m' and T_m'' correspond to a minor melting peak and major melting peak, respectively.

小さい。この事は、架橋の影響により、昇温中にサイズの小さな結晶しか出現できなかったため低温から融解し、結晶可能領域も小さいため熱量も小さくなったと考えられる。未架橋及び架橋試料を熱処理した材料(C), (D)は、どちらも発熱ピークの出現はなく、2つの吸熱ピークを示し、低温側の吸熱ピークは、熱処理温度付近に出現している。ここで、熱処理温度付近に出現する低温側の吸熱ピークをピーク1、そのピーク温度を T_m' 、高温側の吸熱ピークをピーク2、そのピーク温度を T_m'' とそれぞれ定義する。架橋させた急冷試料および熱処理試料とも未架橋試料と比べると、ガラス転移は非常に明確に観察される。これは、架橋により分子鎖が拘束されたため、結晶化できない部分、つまり非晶領域がかなり多いためと思われる。

図4は、熱処理時間(t_a)が未架橋および架橋試料の2つの融点 T_m' 、 T_m'' に及ぼす効果を示す。ここで、熱処理温度(T_a)は140°Cである。未架橋および架橋試料とも、 T_m' は t_a に依存して増加している。しかし、未架橋試料の T_m' の方が、架橋試料のそれよりも2°Cまでの範囲で高温に出現している。未架橋試料の T_m'' は、 t_a に依存せずほぼ一定(278°C)である。架橋試料の T_m'' は、空気にさらした温度が高いほど低温に出現し、 t_a の増加に伴いやや減少傾向にある。この T_m'' の低温での出現は、架橋の影響により、サイズの小さな結晶しか出現できなかったためと思われる。これらの事から、 T_m' は架橋の影響をあまり受けず熱処理時間に依存し、 T_m'' は架橋の影響を著しく受けることが分かる。

図5は、熱処理温度(T_a)が架橋試料のDSC曲線に及ぼす効果を示す。測定試料は、空気にさらした温度が340°Cのものを用い、熱処理時間は1時間である。熱処理温度付近に出現する吸熱ピーク1は、 T_a の増加に伴って、高温側に移動している。ピーク2は、熱処理温度にあまり依存せずほぼ一定である。この結果を詳細に検

Fig. 5. Effect of annealing temperature T_a on DSC thermograms of cured PPS sample.

討する。

図6は、 T_a が架橋試料の2つの融点 T_m' 、 T_m'' に及ぼす効果を示す。 T_m' は T_a の増加に伴って、直線的に増加する。また、 T_m'' は若干の減少を示すが、ほぼ一定である。注目すべき事は、架橋(急冷)試料の融点 T_m (約240°C)以上の熱処理においても、 T_m' は T_a に比例して出現していることである。PPSが2つの融解ピークを持つ原因は、部分融解再結晶化によるものではなく、サイズの異なる結晶の存在にある事を前報[13]で示した。ピーク1は、熱処理時間が小さい場合、出現しない事を考慮すると、結晶化速度の遅い結晶の融解に起因すると思われる。これに対して、ピーク2は、結晶化速度の早い結晶の融解に起因すると思われる。この結晶化の違いが、 T_m' が T_m'' より大きくなる理由と考えられる。また、ピーク1はホールド構造を持つ結晶の融解に対応し、ピーク2は房状結晶の融解に対応するのかもしれない。

次に、PPS、PEEKおよびPETの3つの試料の融解挙動を比較検討した。図7は、融解から結晶化させたPPS、PEEKおよびPETのDSC曲線を示す。PPSおよ

Fig. 6. Effect of annealing temperature on T_m' and T_m'' of cured PPS samples.

Fig. 7. DSC curves of PPS, PEEK, and PET samples crystallized from the melt.

びPEEKは2つの吸熱ピークしか示さないが、PETは3つの吸熱ピークを示す。このことから、PPS樹脂の融解挙動はPEEKのそれと似ているが、PETのそれとは違いがある事が分かる。PETの3つの吸熱ピークの出現原因は、DSC走査中の部分融解再結晶化によると、Zhou, Clough[11]によって報告されている。この報告に従うと、部分融解再結晶化が、PPSおよびPEEKでは起こさないと考えられる。PPSおよびPEEKなどはPETより、分子が剛直であることを考慮すると、この事は、妥当であろう。

図8は、熱処理時間(t_a)がPPS、PEEKおよびPETの T_m' に及ぼす効果を示す。熱処理温度はすべて180°Cである。ここで、それぞれの試料の T_m'' は、熱処理時間

Fig. 8. Effect of annealing time on the values of T_m' of PPS, PEEK, and PET samples.

Fig. 9. Plots of T_m' of PPS, PEEK, and PET samples vs. $Tr (= T_m' - T_a)$. The annealing time varies as shown.

(t_a)に依存せずほぼ一定であった。それぞれの試料の T_m' は t_a に依存して増加している(PET において破線で示してある部分は、3つの吸熱ピークが出現しているためである)。各試料とも t_a に依存して T_m' は増加している。そして、長時間の熱処理において3試料の T_m' に差が現れ、PET, PPS, PEEK の順に、 T_m' は高く出現している。PPS および PEEK は長時間の熱処理にもかかわらず2つの吸熱ピークしか出現しないのに対し、PET は長時間の熱処理において3つの吸熱ピークを示す。そして、破線部以降の長時間側では3つの吸熱ピークの低温側と中間の吸熱ピークが重なって1つになって出現している。このような PET の異常な融解挙動は、PET が他の2試料よりも分子運動性が高く、熱処理過程で微結晶より成長した結晶が昇温中に融解再結晶化を起こし再形成されたためであると思われる。

この融解再結晶化は試料の分子運動性と密接な関係があると思われる。そこで、それぞれの試料の結晶化のための分子運動性は、試料の融点と熱処理温度差に依存すると仮定する。熱処理温度と融点の差 $Tr (=T_m' - T_a)$ とそれぞれの試料の T_m' の関係を、 t_a をパラメータとして求め、その結果を図9に示す。PEEK 試料の T_m' は、 Tr の増加に伴って、直線的に減少している。また、 t_a の増加に伴って、その直線の傾きは変わらず、切片が増加している事が分かる。PET 試料の T_m' は、 Tr が大きい場合でも t_a の増加に伴って、切片と傾きが増加する傾向が見られる。PPS の場合は、PEEK と PET の中間的な挙動を示す事が分かる。PPS および PET は Tr が小さいほど T_m' の熱処理時間効果があり、PET においては特に著しい。この結果より、試料の結晶化のための分子運動性は、PET, PPS, PEEK の順に低くなることが分かる。以上の結果から、PPS および PEEK は、PET と比べると結晶化のための分子運動性は低く、PET は分子運動性が高いため昇温中に融解と再結晶化を起こし易く、PPS, PEEK は起こしにくいと考えられる。

4. 結 論

PPS の架橋を作製しこの架橋試料を用いて PEEK および PET の融解挙動と比較しながら、PPS の2つの融点の出現原因について検討し、次の事項を明らかにした。

(1) 空気に直接さらされている部分と直接にはさらされ

ていない部分では架橋反応機構が異なる。

(2) 架橋(急冷)試料の融点は、樹脂を溶融状態で空気中に保持した温度が高いほど低い。架橋試料を融点以上の温度で熱処理すると、融点以上に熱処理温度に対応した温度で吸熱ピークを示し融解する。この架橋試料の融解挙動を検討した結果、PPS を熱処理すると2つのサイズの異なる結晶が出来る事を示した。

(3) PEEK, PPS および PET の3つの樹脂の結晶化のための分子運動性を比較検討した結果、PET, PPS, PEEK の順に良いことが分かった。PET は長時間の熱処理で3つの吸熱ピークが出現し、PET の融解機構は、PPS および PEEK のそれらと異なることが考えられる。PET は、分子運動性が良く、結晶は融解再結晶化を示すが、PPS は、その剛直な分子構造のため分子運動性があまり良くなく、融解再結晶化の機構は、出現しないと考えられた。

文 献

1. D. G. Brady, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 2541 (1976)
2. B. J. Tabor, E. P. Magre, and J. Boon, *Eur. Polym. J.*, **7**, 1127 (1971)
3. J. P. Jog and V. M. Nadkarni, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 997 (1985)
4. 小形信男, 吉村富巳雄, 柳川昭明, 吉田幸吉, 繊維学誌, **44**, 483 (1988)
5. D. J. Blundell and B. N. Osborn, *Polymer*, **24**, 953 (1983)
6. G. M. K. Ostberg and J. C. Seferis, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 29 (1987)
7. D. J. Blundell, *Polymer*, **28**, 2248 (1987)
8. L. H. Lee, J. J. Vanselow, and N. S. Schneider, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 181 (1988)
9. S. Fakirov, E. W. Fischer, R. Hoffman, and G. F. Schmidt, *Polymer*, **18**, 1121 (1977)
10. G. Groeninckx, H. Reynaers, H. Berghmans, and G. Smets, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **18**, 1311 (1980)
11. C. Zhou and S. B. Clough, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 65 (1988)
12. R. T. Hawkins, *Macromolecules*, **9**, 189 (1976)
13. 吉村富巳雄, 小形信男, 荻原 隆, 柳川昭明, 吉田幸吉, 繊維学誌, **1**, (1991)