

# 特集 ポリフェニレンサルファイド樹脂のトルエン膨潤性に影響する高次構造の解明\*

## Effect of Higher-Order Structure on Swelling Property in Toluene for Polyphenylene Sulfide

高倉 朗 Akira TAKAKURA	漆原 勝 Masaru URUSHIHARA	後藤伸哉 Shinya GOTO	小島和重 Kazushige KOJIMA
原田雅史 Masashi HARADA	福森健三 Kenzo FUKUMORI	岡本浩孝 Hirotaka OKAMOTO	

Polyphenylene sulfide (PPS) is a crystalline polymer with excellent properties such as high heat resistance, high strength, and high stability against solvent. PPS will not be degraded, even if it is exposed to gasoline fuel, diesel fuel, and alcohol fuel such as bio-ethanol. Because of these distinguishing properties, PPS is applied to many automobile parts around fuel system. In this paper, higher-order structure of PPS that influences the swelling property in toluene is elucidated by measuring the crystallinity. In the wide-angle X-ray scattering (WAXS) method, the negative relationship was observed in the wide range of the swelling amount (from 0.2 to 9 wt%). Before and after the swelling test of PPS in toluene for 700 hours at 60 degrees, the almost same scattering patterns were obtained in the WAXS method. The result shows the infiltration of toluene into the crystalline phase of PPS does not occur. In the small-angle X-ray scattering patterns, the peak position was unchanged even after the swelling test, although the half-width became larger. The result shows that the infiltration of toluene into the amorphous phase between the lamellar layers occurs.

Key words : PPS, Swelling, Higher-order structure, Wide-angle X-ray, Small-angle X-ray

### 1. 緒言

ポリフェニレンサルファイド (PPS) 樹脂は高耐熱、高強度、耐溶剤安定性等、非常に優れた特性を有する結晶性樹脂であり、自動車部品用途に広く使用されている。例えば、ガソリン、軽油、更には近年利用拡大されているバイオエタノール等のアルコール燃料中でも劣化せず、膨潤も非常に小さい特徴から燃料系部品用途に多く使用されている<sup>1)</sup>。しかしながら、より精密な寸法制御を可能とするために重要な因子として考えられるPPS樹脂の高次構造と燃料膨潤との関係は未だ十分に解明されていない<sup>2)</sup>。

一般的に結晶性ポリマーの溶媒による膨潤は結晶相と非晶相の割合で決まると考えられている<sup>3)</sup>。PPSの結晶相を解析する方法としては、熱分析やX線回折等が挙げられるがその分析方法で得られた結晶相のデータとPPSの燃料膨潤量との関連付けは十分になされていない<sup>2)</sup>。本報ではPPSの燃料膨潤量と高次構造との関係明確化及び高次構造評価技術を確立し、かつ膨潤

量差が発現するメカニズムを解明する事を目的とする。

### 2. 実験

#### 2.1 評価サンプル

強化材を含有していない重量平均分子量30000~70000の非強化PPS樹脂を用いて、金型温度50℃及び150℃にて射出成形により厚み1mmの短冊状試験片を作製した。その後、アニールを180℃、3時間で実施して評価サンプルを作製した。

#### 2.2 DSC法

TAインスツルメント社製DSC (Q1000) のModulated DSCを用いて結晶化度を測定した。測定は昇温速度2℃/minで行った。結晶化度は、280℃付近の結晶相の融解熱量から110℃付近の再結晶化の発熱量を除き、それを平衡結晶の融解熱量(112J/g)<sup>4)</sup>で除することで求めた。

\* (社) プラスチック成形加工学会の了解を得て、「2013年成形加工誌」vol.25 No.10-489より一部加筆して転載

2.3 広角X線及び小角X線散乱法

PPS樹脂の広角X線及び小角X線散乱の測定をSPring-8のビームライン (BL08B2) にて実施した。Fig. 1に評価方法を示す。X線の波長は0.1nmにて測定し、散乱プロファイルはイメージングプレートを用いて測定した。測定結果については円環平均した後にバックグランド補正を行い求めた。なお、広角X線及び小角X線散乱測定結果の横軸qは下記の式にて求めた。

$$q = 4 \pi \sin \theta / \lambda$$

2.4 膨潤評価

厚さ1mmのPPS短冊試験片を燃料中の代表成分であるトルエン中に60℃、700時間浸漬させ、浸漬前後での重量変化を測定し、下記の式により膨潤量を測定した。

$$\Delta W (\%) = \{(W 2 - W 1) / W 1\} \times 100$$

ΔW：PPSの膨潤量  
 W1：PPSの浸漬前重量  
 W2：PPSの浸漬後重量

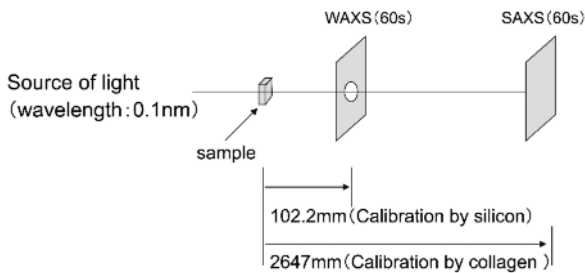


Fig. 1 System of measurement of BL08B2.

3. 結果と考察

3.1 DSC法による結晶化度と膨潤量の調査

溶剤による膨潤は主に溶剤が分子鎖間の相互作用の小さい非晶相に浸入して起きると考えられるため、結晶相と非晶相の割合を定量的かつ従来よりも正確に評価することが、PPSの構造と膨潤量との相関を求めるのに必要である。まず、初めにPPSの結晶化度をDSC法による融解熱量評価から導出し、膨潤量との相関を調査した。Fig. 2にDSC測定チャートを示す。110℃付近に再結晶化の発熱ピーク、280℃付近に結晶相の吸熱ピークが観察される。

Fig. 3にDSC法で得られた結晶化度とトルエン膨潤量との関係を示す。結晶化度25%以下（膨潤量9wt%以上）の領域では、結晶化度とトルエンの膨潤量は負

の相関が見られ、結晶化度の高いものほど膨潤量は小さかった。しかしながら、30%（膨潤量8wt%以下）よりも高結晶化度の領域では結晶化度と膨潤量の明確な相関は見られなかった。このようにDSC法の融解熱量から求めた結晶化度では、低膨潤量の領域の膨潤挙動との相関は見られなかった。

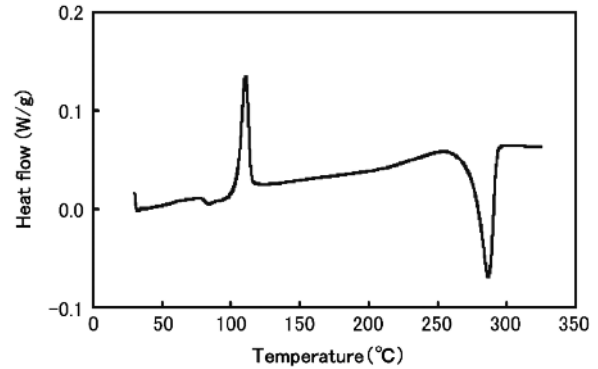


Fig. 2 DSC spectra of PPS before swelling in toluene.

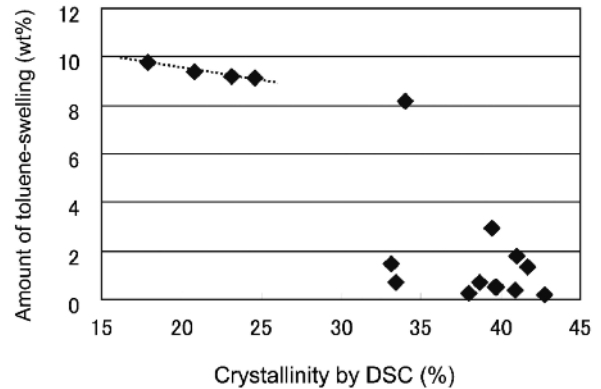


Fig. 3 Variations of amount of toluene in PPS after swelling in toluene at 60℃ for 700 hours against the crystallinity by DSC.

3.2 広角X線散乱法による結晶化度と膨潤量の調査

次に広角X線散乱法により結晶化度の導出を行った。広角X線では試料中にX線を照射し、散乱されたX線から結晶構造を解析することができる。今回の実験では高輝度放射光を持つSPring-8にて行った。SPring-8では直径700mの大型な加速器を用いることにより、通常の実験室（ $10^7$ 光子数/秒・ $\text{mm}^2$  (mrad)<sup>2</sup>）で用いる広角X線装置の約1億倍レベルの高輝度放射光（ $10^{15}$ 光子数/秒・ $\text{mm}^2$  (mrad)<sup>2</sup>）で測定できるため、通常の実験室で使用するX線評価装置よりS/N比の高い高精度な測定が可能であり且つ非常に短時間で測定する事もできる。

得られた測定スペクトルの一例をFig. 4に示す。全散乱強度には非晶相の散乱強度も含まれているため意

材料技術

図的に作成した非晶相からなるサンプルの散乱ピークを差し引いた部分を結晶相とし、全散乱強度との比率から結晶化度を算出した<sup>5)</sup>。

その結果、評価した全ての領域（膨潤量0.2~9wt%）で膨潤量と結晶化度の明確な相関が確認された（Fig. 5）。特にDSC法では膨潤量と結晶化度の相関が見られなかった、膨潤量が8wt%より小さい試料に関しても相関関係が得られた。以上の結果より、広角X線散乱法は低膨潤性試料の結晶化度の違いを評価する手法として有効である事が判明した。

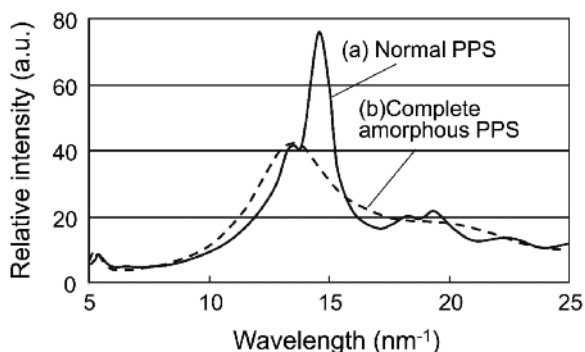


Fig. 4 Wide-angle X-ray scattering spectra of normal PPS (a) and complete amorphous PPS (b).

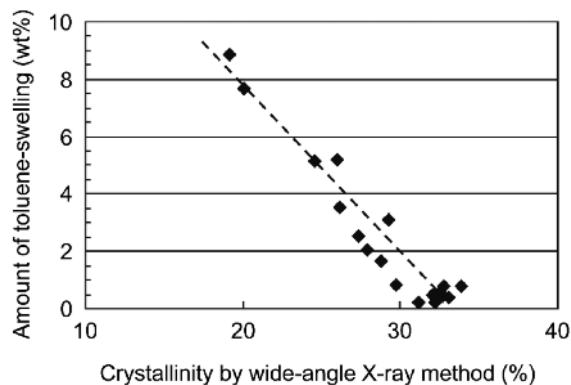


Fig. 5 Variations of amount of toluene in PPS after swelling in toluene at 60°C for 700 hours against the crystallinity by wide-angle X-ray method.

### 3.3 各結晶化度解析技術と膨潤量の相関関係の考察

広角X線散乱法が広い領域で膨潤量と結晶化度の明確な相関関係が観測された結果について考察する。PPSの相構造は大きく結晶相と非晶相の2相に分類でき、非晶相の分子間距離が徐々に小さくなることで、折り畳み結晶相が形成されていく<sup>5)</sup>。すなわち非晶相から結晶相への変化は連続的に変化していくと推定される（Fig. 6）。

それゆえ、どこまでの分子配列を結晶相・非晶相と定義するかを明確にし、それを反映させた結晶化度の

測定方法を確立することが必要である。広角X線散乱法では分子が規則正しく配列された相を結晶相として検出し<sup>6)</sup>、DSC法では分子間相互作用のより弱い相まで結晶相として検出し、それぞれ結晶化度が得られていると考えられる。

同じ試料の結晶化度を広角X線散乱法とDSC法で測定した結果、それぞれ26%と42%の結果が得られ、この結果からも広角X線散乱法の方がより分子配列の規則正しい構造を結晶相として解析している事を裏付けている。広角X線散乱法で得られる結晶化度と膨潤量とは相関関係のあることが確認されたため、膨潤量を低減するには広角X線散乱法で観測される分子配列のより規則正しい結晶構造を有する相の割合を増やす必要がある。

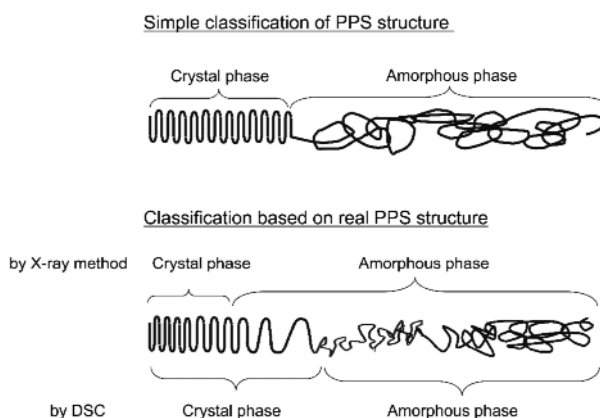


Fig. 6 Classification of PPS structure and crystallinity by X-ray method and DSC.

### 3.4 PPSの膨潤のメカニズム解明

広角X線散乱法で観測される結晶相が膨潤していないことを確認するため、膨潤前後の広角X線散乱を測定した。初期とトルエンに60°C、700時間膨潤させた後の広角X線プロファイルと比較した。Fig. 7に示すようにトルエン膨潤前後におけるX線プロファイルの変化は見られず結晶相へのトルエンの浸入は起こっていない事が判明した。このように広角X線散乱で観測された結晶相にトルエン分子が浸入しないのは、結晶相の分子鎖間力の方がトルエン分子による分子鎖間力を広げる力よりも大きいためである。さらに結晶相の繰り返しサイズが約0.3nmでありトルエンの分子の平均サイズの約0.5nmより小さいことも膨潤しにくい要因となっている（Fig. 8）。

次に小角X線散乱法を用いて、結晶ラメラ間の非晶相へのトルエンの浸入について解析を行った。広角X線散乱法はÅオーダーの領域を測定するのに対し、小

角X線散乱法はより大きな領域のラメラ間隔(約10nm)を測定する。試料中にX線を照射して求めた散乱角のピーク位置から平均のラメラ間隔を、ピークの半値幅からラメラ間隔の分布を検出することができる。

本手法を用いたトルエン膨潤前後におけるPPSの測定結果を示す (Fig. 9)。膨潤後では膨潤前に比べてピーク位置はほとんど変動していないが、半値幅は大きくなっている事が分かる。これはトルエン分子がラメラ間に浸入する事により、ラメラ間隔が広がる部分とその影響で狭まる部分が形成され、分布が増大したものと推定される。すなわち、トルエン分子が浸入しやすいものと浸入しにくいラメラ間が広く分布していることが分かる。このように、小角X線散乱法でもラメラ間の非晶相にトルエン分子が浸入していることが観測された。

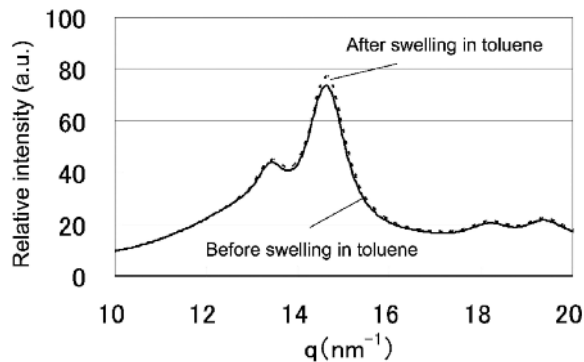


Fig. 7 Wide-angle X-ray scattering spectra of PPS before and after swelling in toluene at 60°C for 700 hours.

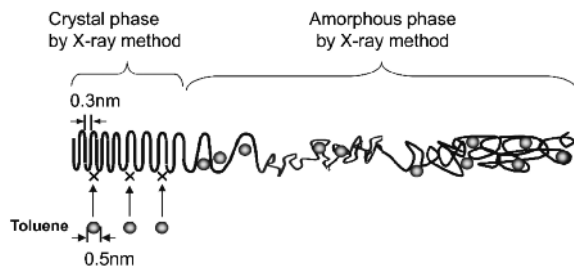


Fig. 8 Comparison of the repeat size of crystal phase by wide-angle X-ray and the size of toluene.

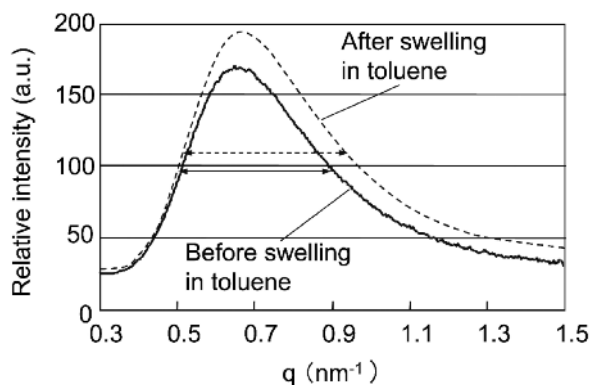


Fig. 9 Small-angle X-ray scattering spectra of PPS before and after swelling in toluene at 60°C for 700 hours.

#### 4. 結言

以上まとめると、各種高次構造解析技術を用いてPPSの膨潤性に影響する高次構造の解明を検討したところ、以下の結果を得ることができた。

1. PPSのトルエン膨潤量と広角X線散乱法で算出した結晶化度には負の相関が確認され、PPS膨潤量と良好な相関関係の取れる解析技術としては広角X線散乱法が有効であった。
2. 広角X線散乱法による検討の結果、トルエンのPPSの結晶相への浸入は起こっていない事が判明した。
3. 小角X線散乱法による検討の結果、トルエンはPPSのラメラ間の非晶相に浸入する事が判明した。

今回明らかとなったPPS膨潤メカニズムを活用し、材料配合及び成形技術により、より膨潤量を低減させる制御技術を検討し、PPSの低膨潤材料の開発を行う。

#### 5. 謝辞

放射光を用いた実験は、SPring-8のBL40B2において高輝度光科学研究センター (Proposal No. 2007A1490)、BL08B2においてひょうご科学技術協会 (地域結集型共同研究事業) の支援を受けて実施した。

#### <参考文献>

- 1) Lopez, L. C. and Wilkes, G. L. : *J. Macromol. Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C29, 83 (1989)
- 2) Fujii, Y. : *Polymer Preprints, Japan*, 57 (2), 1PD042, (2008)
- 3) Fujii, Y. : *Seikei-Kakou*, 21 (7), 413 (2009)
- 4) Sharon Xin Lu and Feggy Cebe : *Journal of Thermal Analysis*, 49, 525 (1997)
- 5) Balta-Caleja, F. J. and Vonk, C. G. : *Polymer Science Library* 8, 5, 175 (1989)
- 6) Hong, P. -D., Chuang, W. -T., Yeh, W. -J., and Lin, T. -L. : *Polymer*, 43, 6879 (2002)

<著 者>



高倉 朗  
(たかくら あきら)  
材料技術部 機能複合材料室  
接着材料に関する研究・開発に  
従事



漆原 勝  
(うるしはら まさる)  
材料技術部  
樹脂材料開発に従事



後藤 伸哉  
(ごとう しんや)  
材料技術部 有機構造材料室  
樹脂材料開発に従事



小島 和重  
(こじま かずしげ)  
材料技術部 有機構造材料室  
博士 (工学)  
樹脂材料開発に従事



原田 雅史  
(はらだ まさし)  
㈱豊田中央研究所 分析部  
量子ビーム解析研究室  
博士 (工学)  
小角散乱法と反射率法による  
材料解析に従事



福森 健三  
(ふくもり けんぞう)  
㈱豊田中央研究所 材料・プロ  
セス2部 有機材料研究室  
博士 (工学)  
ポリマーブレンド・アロイ、  
ゴム材料に関する研究業務に  
従事



岡本 浩孝  
(おかもと ひろたか)  
㈱豊田中央研究所 材料・プロ  
セス2部 有機材料研究室  
博士 (工学)  
樹脂-金属接合, 高分子複合  
材料研究に従事