

ポリフェニレンスルフィド実用材料の表面結晶凝集構造におよぼす 熱処理の影響

Influence of Annealing Treatment on Crystal Aggregation Structure of Polyphenylene Sulfide

岡本 泰志^a, 青木 孝司^a, 加藤 和生^a, 高原 淳^b
Yasushi Okamoto^a, Takashi Aoki^a, Kazuo Kato^a, Atsushi Takahara^b

^a(株)デンソー, ^b九州大学
^aDENSO CORP., ^bKYUSHU UNIVERSITY

ナノインプリント装置を用いて調製したポリフェニレンスルフィド(PPS)実用材料の表面結晶凝集構造におよぼす熱処理(アニーリング)の影響を微小角入射 X 線回折(GIXD)測定により検討した結果、ナノインプリント装置によるホットプレス法が PPS 実用樹脂材料の GIXD 測定のサンプル調製に有効であることが確認でき、PPS 実用材料ではアニーリングにより表面の結晶凝集構造が変化するがその変化は添加材に影響されることが示唆された。

キーワード： 微小角入射 X 線回折(GIXD)測定、ポリフェニレンスルフィド(PPS)実用材料、アニーリング、表面結晶凝集構造、ナノインプリント装置

背景と研究目的：

ポリフェニレンスルフィド(PPS)樹脂は成形性に優れ、かつバランスのとれた機械的性質、電気的性質、耐熱性、耐薬品性、耐磨耗性等を有し、代表的なエンジニアリング樹脂として自動車分野をはじめとする広汎な分野において利用されている。一方、自動車用途に使用される材料は高度の信頼性が要求される。従来、材料バルクの構造や機能の解析および制御により信頼性を向上してきたが、近年樹脂材料の表面とバルクの性質が異なることが明らかになり[1]、樹脂表面の解析および制御が重要になってきた[2]。今回の実験の目的は GIXD 測定により PPS 表面の結晶性におよぼすアニーリングの影響を検討することにある。PPS 実用材料は PPS を溶解する溶媒がないことと種々の添加材が配合されていることから通常 GIXD 測定用のサンプル調製に用いられるスピンキャスト法が適用できない。そこで近年普及してきたナノインプリント装置を利用してホットプレス法を用いてサンプルを調製し、実用樹脂材料の GIXD 測定の可能性を検討した。

実験：

PPS 実用材料(PPS/エラストマ(ER)または PPS/ER/ガラスファイバ(GF))のペレット 25mg をナノインプリント装置を用いて 25mm 径の Si ウェハ上窒素中 280°C で加熱プレスして PPS サンプルを調製した。アニーリングは空气中 120°C および 180°C でおこなった。GIXD 測定は SPring-8 の BL46XU ビームラインで行った。薄膜構造評価用 X 線回折装置(リガク製 ATX-G)に試料をセットし、He 雰囲気中、X 線の波長 0.1nm、入射角 0.08 度(表面)および 0.16 度(バルク)、走査角(2θ)5-20 度の条件で in-plane 測定を行った。

結果および考察：

図 1 は PPS の in-plane GIXD プロファイルである。図中には Gauss-Lorentz 混合関数を用いて最小二乗法により波形分離した結果を示している。得られたプロファイルから見かけの結晶化度を求めて図 2a)、図 3a)に示した。また得られた回折ピークを PPS の各格子面に帰属し、単一の格子面である(110)面および(112)面由来の回折ピークより面間隔を求めて図 2b)、2c)、図 3b)、3c)に示した。図 2 が PPS/ER 材料、図 3 が PPS/ER/GF 材料の結果である。

図 2、図 3 よりアニーリング温度および表面/バルクで各材料の結晶性が変化していることが明らかであり、今回用いたインプリント装置によるホットプレス法が PPS 実用材料の GIXD 測定のサンプル調製に有効であることが確認できた。PPS 純品を測定した場合には見かけの結晶化度は

表面の方がバルクよりも低い傾向を示す[3]が、今回は図 2a)、図 3a)に示すようにそのような傾向は見られず PPS/ER 材料と PPS/ER/GF 材料でアニーリング温度の変化に対する見かけの結晶化度の変化が異なることから、添加材として加えられたエラストマあるいはガラスファイバーが見かけの結晶化度に影響を与える可能性が示唆された。またアニーリング温度による面間隔の変化を比較した場合も PPS/ER 材料では図 2b)、c)に示すようにアニーリング温度が高い方が、面間隔が小さくなるのに対して、PPS/ER/GF 材料では図 3b)、c)に示すようにアニーリング温度に対して面間隔はほぼ一定であり、ガラスファイバーが PPS のアニーリングによる結晶性変化に影響していることが示唆された。

今後の課題：

以上の結果より、インプリント装置によるホットプレス法が PPS 実用材料の GIXD 測定用サンプル調製に有効であること、および PPS 実用材料では添加剤として配合されたエラストマやガラスファイバーがアニーリングによる PPS の結晶性変化に影響を与えることが示唆された。今後は表面およびバルクの結晶性の変化におよぼす添加材の影響を、小角散乱測定等を用いてさらに詳細に検討することが必要である。

参考文献：

- [1] a) T. Kajiyama, K. Tanaka, A. Takahara, *Macromolecules*, 30, 280(1997).
b) T. Kajiyama, K. Tanaka, A. Takahara, *Polymer*, 39, 4665(1998).
c) T. Kajiyama, K. Tanaka, N. Satomi, A. Takahara, *Macromolecules*, 31, 5150(1998).
d) T. Kajiyama, K. Tanaka, N. Satomi, A. Takahara, *Sci. Tech. Adv. Mater.*, 1, 31(2000).
e) K. Tanaka, A. Takahara, T. Kajiyama, *Macromolecules*, 33,7588(2000).
- [2] 岡本泰志、泉隆夫、青木孝司、加藤和生、田中敬二、佐々木園、高原淳、梶山千里、日本接着学会誌、43、279-284(2007)
- [3] 岡本泰志、青木孝司、加藤和生、高原淳、2008A1907 利用報告書(2008)

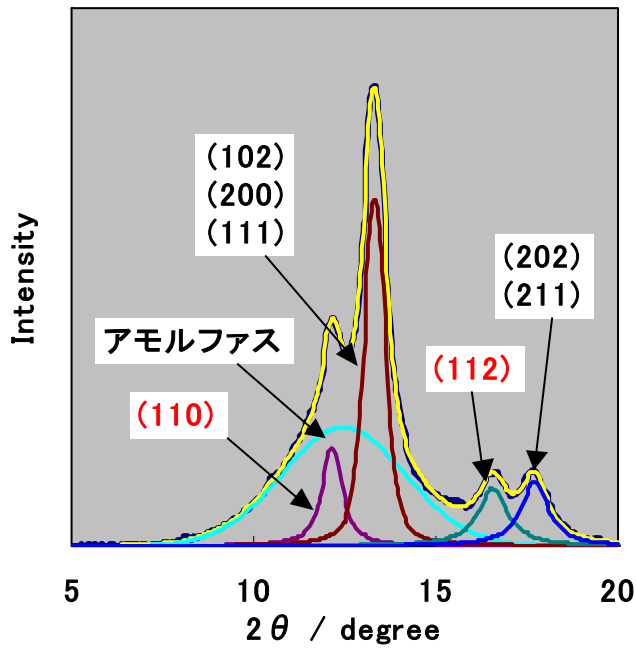


図1 PPSの in-plane GIXD プロファイル

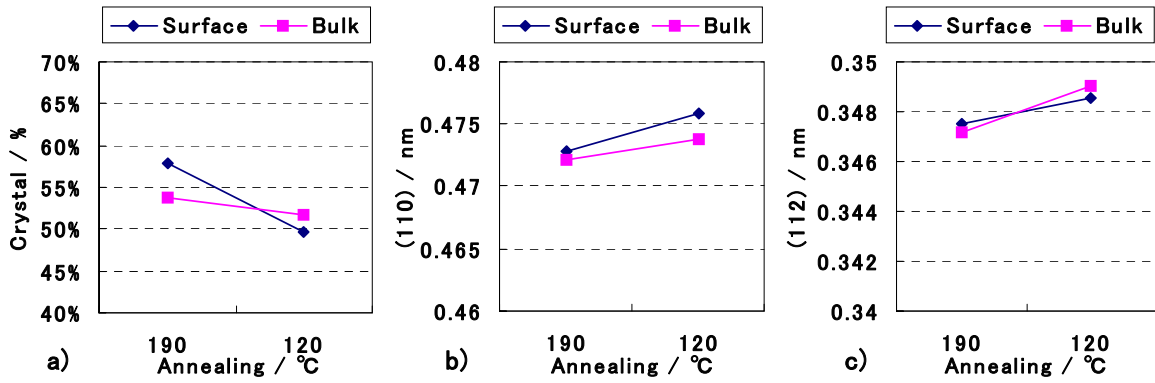


図2 アニーリングによるPPS/ER材料の結晶性変化
a)見かけの結晶化度、b) (110)面間隔、c)(112)面間隔

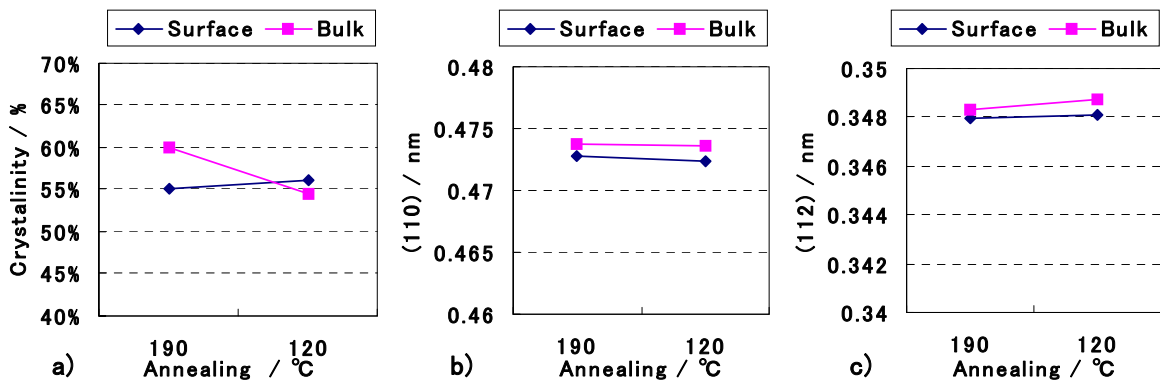


図3 アニーリングによるPPS/ER/GF材料の結晶性変化
a)見かけの結晶化度、b) (110)面間隔、c)(112)面間隔