

親水性を制御した金属基材とポリフェニレンスルフィド (PPS)  
が接する界面における微小角入射 X 線回折測定を用いた

PPS の結晶構造解析

Interfacial

Evaluation of Crystalline Structure of Poly(phenylene sulfide)  
at the Interface between the PPS and Hydrophilic Metal Substrate  
by Grazing-Incidence X-ray Diffraction

古賀智之, 光岡拓哉, 原田雅史, 福森健三, 片桐好秀, 山口 聡, 野中敬正, 妹尾与志木  
Tomoyuki Koga, Takuya Mitsuoka, Masashi Harada, Kenzo Fukumori, Yoshihide Katagiri,  
Satoshi Yamaguchi, Takamasa Nonaka, Yoshiki Seno

株式会社 豊田中央研究所  
TOYOTA CENTRAL R&D LABS., INC.

nm オーダーで鏡面研磨した鉄基材上に調製したポリフェニレンスルフィド (PPS) 膜の鉄基材からの離面、すなわち (鉄基材/PPS) 界面における結晶構造を微小角入射 X 線回折 (GIXD) 測定により評価した。その結果、GIXD プロファイルで観測された鉄基材はく離面の PPS の結晶構造は、鉄基材が未処理と親水化処理した場合には異なることが明らかとなった。

キーワード： 微小角入射 X 線回折、ポリフェニレンスルフィド、界面、結晶

【背景と研究目的】

自動車部材の軽量化は、燃費の低減に伴う CO<sub>2</sub> 排出量削減が期待されるため、環境問題対策として重要な課題の一つである。このため、樹脂材料単独に加えて、金属と樹脂の組み合わせ (接着・接合) による自動車部材への採用が進められている。しかしながら、樹脂と金属が接する界面の構造と接着特性との相関についての研究は未だ十分な検討がなされていない。ポリフェニレンスルフィド (PPS) (図 1) は熱的、化学的に安定であり、かつ成形加工性に優れた自動車用部材として広く用いられている。本研究では、PPS と金属基材が接する界面における PPS の結晶構造と接着特性との相関を微小角入射 X 線回折 (GIXD) 法により解明することを目的とする。本研究は、金属基材表面の物理化学的性質に着目し、PPS 分子と金属表面の間に働く分子間相互作用が PPS の結晶構造に及ぼす影響について検討した。今回は、表面親水性を定性的に制御した金属基材と PPS が接する界面における PPS の結晶構造解析を GIXD 法に基づき行った。

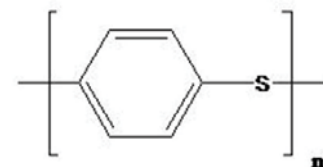


図 1 ポリフェニレンスルフィド (PPS) の化学構造

【実験】

樹脂として、添加物フリーの PPS ( $T_g=423\text{K}$ 、 $T_m=553\text{K}$ )、および金属基材として表面粗さを  $Ra < 10\text{nm}$  に研磨した鉄基材を用いた (研磨加工：(株)サートンワークス)。鉄基材は、空気プラズマを 10 分間表面に照射することにより、表面の有機物を分解することで表面を親水化した。PPS は、加熱プレス機を用いて窒素雰囲気下、PPS の  $T_m$  以上の温度  $573\text{K}$  で溶融した。PPS は鉄基材上で円筒型に成形した後、鉄基材をはく離して露出した面を測定に用いた。

X 線の波長は  $\lambda=0.1\text{nm}$  とした。X 線反射法により見積もられた PPS 成形試料表面の X 線臨界角は、 $\alpha_c=0.11$  度であった。界面層数 nm (鉄基材と PPS が接していた界面から数 nm の深さ)、および界面層数  $\mu\text{m}$  (鉄基材と PPS が接していた界面から数  $\mu\text{m}$  の深さ) はそれぞれ界面数 nm の深さでは  $\alpha_i=0.05$ 、 $0.07$ 、 $0.08$ 、 $0.10$  度、および界面数  $\mu\text{m}$  の深さでは  $\alpha_i=0.12$ 、 $0.20$  度とした。理想的

な鏡面の試料面では、X線入射角とX線が試料表面へ侵入する深さ、すなわちX線回折法で得られる深さ情報には定量的な関係がある。しかしながら、今回用いたPPS試料の表面は理想的な鏡面ではないため、X線入射角とX線回折法で得られる情報の深さの関係は定性的な議論に留めた。結晶面間隔はBraggの式 $n\lambda=2d \sin\theta(n=1)$ を用いて見積もった。放射光照射によって発生するオゾンによる試料劣化を低減するため、不活性なヘリウムガス雰囲気下の条件で測定した。

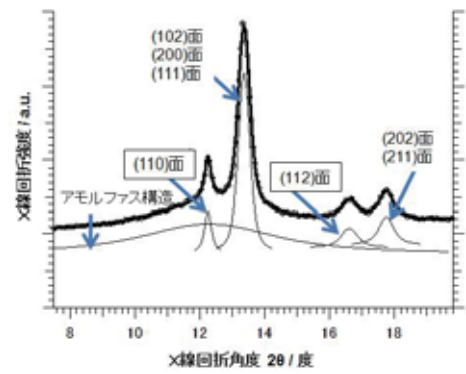


図2 観測されたPPS試料のGIXDプロファイルの回折ピークの帰属

【結果および考察】

図2は観測されたGIXDプロファイルの回折ピークの帰属である。図2に示すように、結晶性PPSの(110)面と(112)面単一の結晶面間隔に帰属できる回折ピークが観測された。<sup>1)</sup>ここで、これら2つのピークについて結晶構造を評価した。

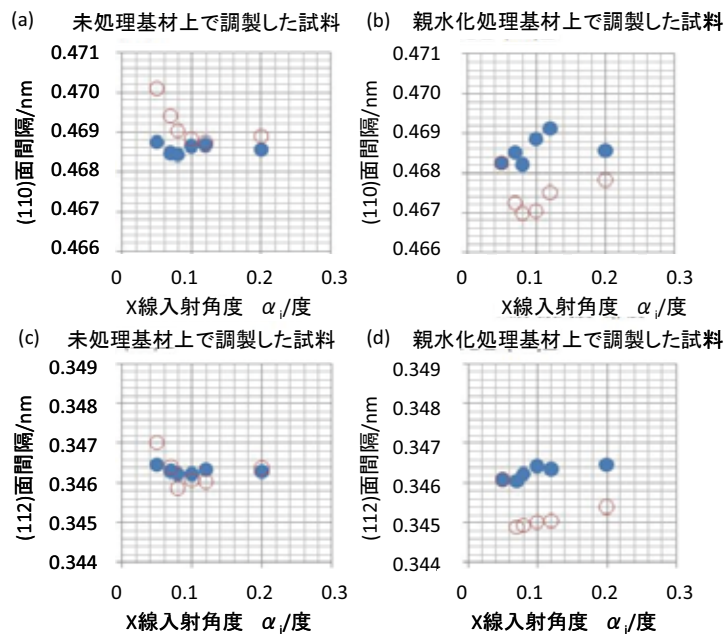


図3 種々のX線入射角度 $\alpha_i$ におけるGIXD法により見積もられた(110)および(112)面の結晶面間隔 (●in plane GIXD法、○out of plane GIXD法)

図3は種々のX線入射角度 $\alpha_i$ でGIXD法により見積もられたPPSの(110)及び(112)結晶面間隔である。図3より、out of plane GIXD法で観測されたこれら2つの面間隔の大きさは、鉄基材を親水化した場合に減少する傾向が見られた。さらに、これらの面間隔はX線入射角度 $\alpha_i$ が小さいほど増大する傾向が見られた。すなわち、1) 界面におけるPPSの結晶構造が鉄表面の親水化処理によって変化すること、及び2) PPSの結晶構造が界面からの深さによって異なる可能性が示唆された。

【今後の課題】

基材の親水性と界面におけるPPSの結晶構造の関係を詳細に議論するためには、基材とPPSの界面をはく離させない状態で真の界面を評価する必要がある。現在、試料作製法と実験手法について検討を進めている。

【参考文献】

1) R. Napolitano, B. Pirozzi, and P. Lannelli, Macromol. Theory Simul., 10, 827 (2001).