

エンジニアリングプラスチックの エンタルピー緩和過程の解析

吉田 博久*

(昭和63年2月9日受理)

Enthalpy Relaxation of Engineering Plastics

Hirohisa Yoshida

The enthalpy relaxation process was analyzed for the engineering plastics, such as poly (ether sulfone), poly (ether imide), polysulfone and poly (ethylene terephthalate). In order to compare the rate of enthalpy relaxation, the enthalpy relaxation time at half of initial excess enthalpy ($\tau_{1/2}$) was evaluated at each annealing temperature (T_a). From the relationship between $\log \tau_{1/2}$ and $T_g - T_a$, the rate of enthalpy relaxation was estimated. It was found that the rate of the engineering plastics was faster than that of polystyrene. The ether bond of the main chain of these engineering plastics seems to rotate easily in the glassy state.

1. 緒言

ポリエチレン (PE) やポリプロピレン (PP) 等の汎用高分子に対して、耐熱性と機械的性質を向上させたポリカーボネート (PC) やポリエチレンテレフタレート (PET) 等の高分子をエンジニアリングプラスチック (エンブラ) と呼び、OA機器のハウジング等の様にエレクトロニクスを始め広い分野で用いられている。最近では、連続使用温度が 423 K を越すポリスルフォン (PSF) やポリエーテルイミド (PEI) 等の高分子が利用され、PC や PET などの汎用エンブラと区別して特殊エンブラと呼ばれている^{1), 2)} これらエンブラの特徴はガラス転移温度 (T_g) が高いと、化学的熱安定性が高い点である¹⁾。エンブラの熱的性質はその極めて剛直な化学構造に由来しているが、一般にはこの様な構造の材料はガラス状態では分子の運動性は低下し、外部歪に対する応答は遅く脆性的になる。しかし、エンブラは T_g が高いにもかかわらず、ガラス状態での力学的性質は優れていて、室温

付近においても延性的で耐衝撃性も高い^{1), 2)} これはガラス状態における分子の運動性がエンブラと汎用高分子とでは異なるためと予想される。

ガラス状態での分子運動を評価する方法として、ガラスのエンタルピー緩和速度を測定する方法がある³⁾。ガラス状態は熱力学的に非平衡な状態であり、 T_g 以下の温度領域では過剰な熱力学量の緩和が起こる。この緩和過程は測定する熱力学量によって、体積緩和⁴⁾ あるいはエンタルピー緩和⁵⁾ と呼ばれ、高分子では主鎖の内部回転によって起こると考えられている^{3), 6)}。従って、エンタルピー緩和の速度を測定することによって、その高分子のガラス状態での分子の運動性を評価する事ができ、 T_g を基準温度にして異なる高分子間での分子運動性を評価することも可能となる。

本研究ではエンブラとして優れた特性を示す高分子材料のガラス状態における分子の運動性をエンタルピー緩和過程を解析して検討し、汎用高分子の運動性と比較する事を目的とする。

2. 実験

2.1 試料

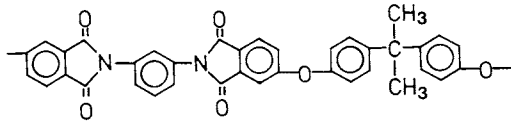
ポリエーテルイミド (PEI), ポリスルフォン (PSF), ポリエーテルスルフォン (PES) ならびにポリエチレンテレフタレート (PET) を測定に用いた。測定に用い

* 東京都立大学工学部工業化学科 : 東京都世田谷区深沢
2-1-1 〒158
Department of Industrial Chemistry, Tokyo
Metropolitan University, 2-1-1, Fukazawa,
Setagaya-ku, Tokyo 158, Japan

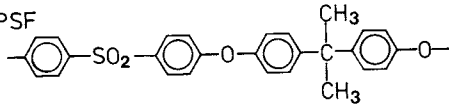
た各試料の化学構造をFig.1に示す。各試料は加圧プレスを用いて、厚さ約0.5mmのフィルムに成型した。

各試料はガラス転移温度以上の所定の温度まで昇温し、その温度で5分間保持した後、各熱処理温度まで急冷し窒素雰囲気下で所定時間熱処理した。所定の熱処理終了後、試料は直ちにDSC測定に供した。

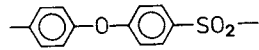
PEI



PSF



PES



PET

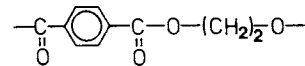


Fig. 1 Chemical structures of poly (ether imide) (PEI), polysulfone (PSF), poly (ether sulfone) (PES) and poly (ethylene terephthalate) (PET).

2.2 測定

示差走査熱量測定には、セイコー電子工業(株)製熱分析システムSSC 5000-DSC 200を用いた。緩和エンタルピー量の測定は既に報告した方法³⁾に準じて行い、熱処理試料と急冷試料の各DSC曲線の積分値の差から求めた。比熱容量測定は標準物質にサファイアを用い常法に従って行ない、計算にはセイコー電子(株)製熱分析データシステムDS 500を用いた。測定は乾燥窒素気流雰囲気下で、昇温速度10 K/minで行なった。測定に用いた試料重量は約15mgであった。ガラス転移温度(T_g)は補外開始温度⁷⁾とし、また T_g における比熱容量のジャンプ(ΔC_p)はガラス状態ならびに過冷却液体状態における比熱容量(C_p)の温度変化を直線外挿し、 T_g における両者の差とした。

3. 結果と考察

各試料の T_g と ΔC_p の値は、PES; 495.5 K, 0.222

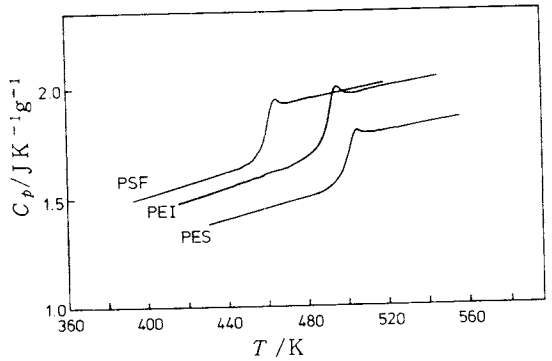


Fig. 2 Heat capacity changes of poly (ether imide) (PEI), polysulfone (PSF) and poly (ether sulfone) (PES).

J/K·g, PEI; 485.9 K, 0.259 J/K·g, PSF; 456.7 K, 0.230 J/K·g, PET; 347.7 K, 0.331 J/K·gであった。ちなみに代表的な非晶性高分子であるポリスチレン(PS)とポリメタクリル酸メチル(PMMA)は、PS; 365 K, 0.321 J/K·g³⁾, PMMA; 376 K, 0.286 J/K·g⁸⁾である。

PES, PEIおよびPESの転移温度付近における C_p の変化をFig. 2に示す。ガラス状態での C_p は、PES < PEI < PSFの順に大きくなり、この関係は過冷却液体状態でも同じであった。また T_g における ΔC_p は、PES < PSF < PEIの順に大きくなるが、これらの値はPETやPSよりも小さい。高分子の T_g における ΔC_p をその化学構造から推定する、いわゆるGroup Contributionの方法⁹⁾が提案されているが、エンブラへの適用はまだ問題がありそうである。一方、高分子の T_g と ΔC_p との関係についても、多くの議論がなされているが^{1), 10) - 12)}、高分子の ΔC_p の物理的な解釈は必ずしも明確ではない。

緩和エンタルピー量から各熱処理時間における過剰エンタルピー量(ΔH_t)を求め、エンタルピー緩和時間($\tau(t)$)を(1)式で定義する。

$$d\Delta H_t / dt = -\Delta H_t / \tau(t) \quad (1)$$

ただし、

$$\Delta H_t = \Delta H_0 (t = 0) \quad (2)$$

$$\Delta H_0 \approx \Delta C_p (T_g - T_a) \quad (3)$$

である。エンタルピー緩和時間は次式で求められる。

$$\tau(t)^{-1} = -d \ln(\Delta H_t / \Delta H_0) / dt \quad (4)$$

この様にして得られた緩和時間を、過剰エンタルピー量に対して示したのがFig. 3である。Fig. 3はPEIについて示しているが、他の試料の場合も同様な関係が得られた。図中の各温度は熱処理温度(T_a)を示す。緩和時間は ΔH_t の減少に伴って指数関数的に長くなる。これ

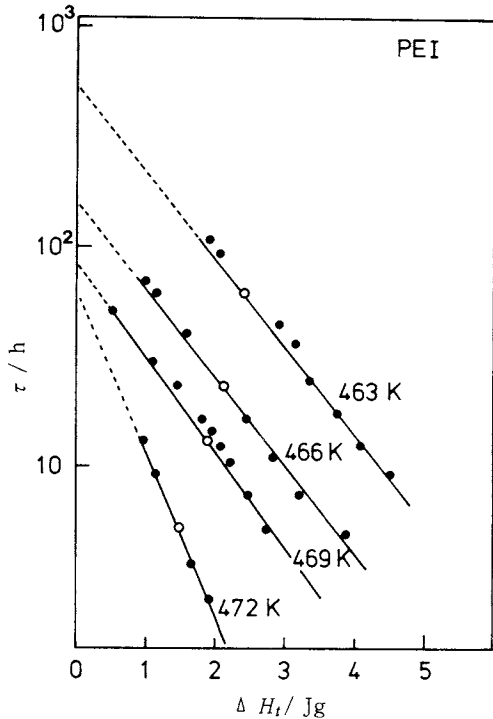


Fig. 3 Relationship between enthalpy relaxation time (τ) and excess enthalpy (ΔH_f) of poly (ether imide) at various annealing temperatures.

はエンタルピー緩和に伴って、分子運動が急激に起こりにくくなっていることを示唆する。各温度において、 $\Delta H_f = \Delta H_0$ の時ならびに $\Delta H_f = 0$ の時の緩和時間が外挿により求められるが、これらの値はそれぞれ急冷した直後のガラスと各熱処理温度での仮想的な平衡状態における分子運動の緩和時間と考えられる。Fig. 3において、各熱処理温度で ΔH_f が ΔH_0 の $1/2$ になる時の緩和時間 ($\tau_{1/2}$) を求め、この値を各熱処理温度における代表的な緩和時間とした。

T_g を規格化温度として各試料のエンタルピー緩和時間を比較するために、 $\tau_{1/2}$ を $T_g - T_a$ に対して示したのが Fig. 4 である。Fig. 4 には同様の方法で評価した PS と PET の緩和時間も示した。

エンタルピー緩和時間を一定の $T_g - T_a$ で比較した場合、測定温度範囲内ではエンブラの各試料は PS よりも緩和時間が短く、ガラス状態で分子運動が起こり易いことがわかる。特に、特殊エンブラである PES, PEI, PSF は測定した温度領域だけではなく、エンタルピー緩和が起こるかなり広い温度範囲で PS よりも緩和速度は速いと予想される。高分子のエンタルピー緩和は主鎖の内部

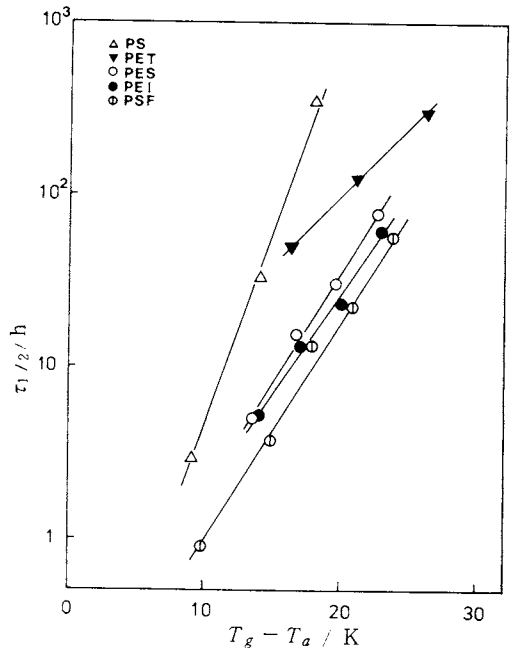


Fig. 4 Relationship between enthalpy relaxation time at half of initial excess enthalpy ($\tau_{1/2}$) and $T_g - T_a$ for poly (ether imide) (PEI), polysulfone (PSF), poly (ether sulfone) (PES), poly (ethylene terephthalate) (PET) and polystyrene (PS).

回転運動に起因していると考えられる³⁾。実際に、ベンゼン環やアルキルエステルの様に主鎖の回転運動を阻害する大きな置換基が側鎖に存在すると、緩和時間が長くなる^{6), 8), 13)}。一方、本研究で用いた特殊エンブラの PES, PEI, PSF では分子鎖自体は剛直であっても、主鎖に存在するエーテル結合のまわりでの分子内回転運動は起こり易いと予想される。

エーテル結合のまわりでの回転のし易さは、PET についても同様に考えられる。PET の緩和時間は $T_g - T_a$ が $15 \sim 30$ K の間では、PS よりも短く特殊エンブラよりも長い。しかし、Fig. 4 の関係から判断すると T_g の近傍では PET の緩和時間は PS よりも長くなり、 $T_a < T_g - 30$ になると特殊エンブラよりも短くなる。PET のガラス状態での構造は何人かの研究者によって検討されている^{14) - 17)}。細部の見解では相違があるが、ランダムコイルの相ではなく、ある程度の長距離秩序を考慮した準安定な構造の存在が指摘されている^{16), 17)}。この場合、欠陥部分はエチレン部分の不規則なおりたたみや主鎖のよじれによってもたらされると考えられている¹⁶⁾。もしこの様な不安定な構造がエーテル結合の周囲に偏在しているとすれば、エーテル結合のまわりでの主鎖の回

転運動は起こり易くなると考えられる。

Fig. 4 に示される様に、いずれの試料でも緩和時間の対数は $T_g - T_a$ に対して良好な直線関係を示す。この関係を T_g まで外挿して得られる緩和時間は、ガラス状態における主鎖の分子運動の緩和時間となる。この値はPSでは 9×10^{-2} h, 特殊エンブラでは 1×10^{-1} h 程度となり、他の方法で求められている汎用高分子の値^{18), 19)} とほぼ等しくなる。ところが、PETの T_g での値は2~3 h程度となり、他の高分子と比較して大きな値となる。この原因についてはあまり明かではないが、先に述べた様な長距離秩序がPETのガラス状態に存在しているため、 T_g における分子運動が影響を受け、他の高分子とは異なる値を示す可能性がある。実際に測定に用いたPETはX線回折では非晶であるが、密度は 1.342 g/cm^3 で完全非晶状態を想定した値 1.335 g/cm^3 よりも大きい。

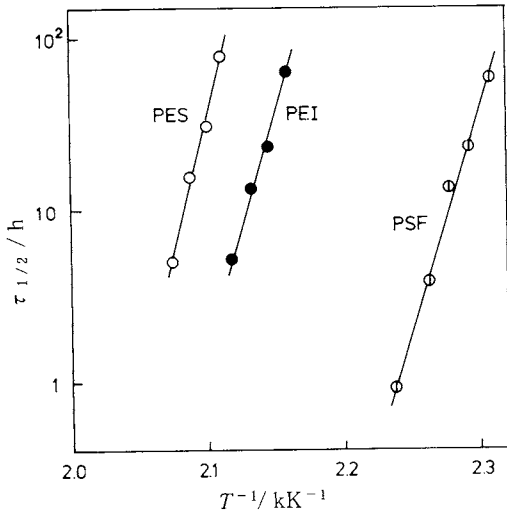


Fig. 5 Arrhenius plots of enthalpy relaxation times for poly (ether imide) (PEI), polysulfone (PSF) and poly (ether sulfone) (PES).

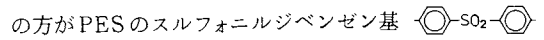
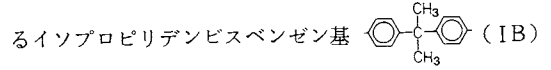
エンタルピー緩和時間の温度依存性を検討するために、 $\tau_{1/2}$ を熱処理温度の逆数に対して示したのがFig. 5である。緩和時間はアレニウス型の温度依存性を示し、次式で与えられる。

$$\tau^{-1} = A \exp(-E_a^*/RT) \quad (5)$$

ここで、 E_a^* は見かけの活性化エネルギーである。各試料の(5)式より得られる活性化エネルギーの値は、PES; 247 kJ/mol , PEI; 218 kJ/mol , PSF; 253 kJ/mol , PET; 150 kJ/mol であった。同様にして求めたPSの活性化エネルギーは 426 kJ/mol ³⁾である。

活性化エネルギーの値からも特殊エンブラは汎用高分子よりもガラス状態での分子運動が起こり易いことがわかる。

特殊エンブラを比較すると一定の $T_g - T_a$ では、PESが最も緩和時間が長い。これは、PEIとPSFの主鎖にあ



(SB)よりも内部回転が容易であるためと予想される。これはエンタルピー緩和時間の温度依存性から計算された活性化エネルギーの値からも支持される。この理由は明かではないが、IB基の方がSB基よりもその自由体積分率が大きく、そのためにエーテル結合の付近に偏在する自由体積がPEIやPSFではPESよりも大きいためではないかと考えられる。

エンタルピー緩和と同じ熱処理によって高分子の力学的性質が影響を受けることはPhysical Agingとして知られている²⁰⁾。長時間のクリープや応力緩和の測定結果がシフトファクターに熱処理時間依存性を考慮して解析されている²⁰⁾。また微小変形に対する応答のみでなく、破断や降伏などの大変形に対する応答もエンタルピー緩和の影響を受ける²¹⁾。一般には、エンタルピー緩和が進行すると強度や弾性率は増加し、伸度は減少する²²⁾。これは緩和によって主鎖の分子運動が長くなったことと対応している。高分子の応力-歪特性の様なマクロな物性と分子運動との関係を直接説明することは、まだ困難である。しかし、エンジニアリングプラスチックが T_g が高いにもかかわらず、室温付近で良好な力学特性を示すのは、主鎖に存在するエーテル結合のまわりでの内部回転がガラス状態でも比較的容易に起こり、外部歪に対する応答が速いためと考えられる。

4. 結論

エンジニアリングプラスチックのエンタルピー緩和過程を解析し、 T_g を規格化温度として得られたエンタルピー緩和時間を比較した。その結果、エンタルピー緩和速度はPET < PES < PEI < PSFの順に速くなり、また汎用高分子であるPSよりも速いことがわかった。このことはエンジニアリングプラスチックが T_g が高いにもかかわらず、ガラス状態での主鎖の分子運動が起こり易いことを示している。これは主鎖に存在するエーテル結合による寄与と考えられる。

5. 謝 辞

本研究を行なうにあたり有益な助言をいただいた三菱油化(株)中央研究所,市原祥次博士に感謝いたします。

文 献

- 1) 市原祥次, 熱測定^の進歩 **4**, 1 (1986).
- 2) たとえば, 伊保内賢, 高分子 (1985); 妻藤照夫, 鈴木靖朗, ベトロテック **8**, 943 (1985).
- 3) 吉田博久, 熱測定 **13**, 191 (1986).
- 4) A.J. Kovacs, *J. Polym. Sci.* **30**, 131 (1958).
- 5) H. Suga and S. Seki, *J. Non-Crystalline Solids* **16**, 171 (1974).
- 6) H. Yoshida, *J. Macromol. Sci.* **B21**, 565 (1982).
- 7) 有機・複合材料系新素材の試験・評価等補助事業報告書, 高分子の熱分析手順とデータ解析: 高分子素材センター編, p. 37 (1986).
- 8) H. Yoshida and Y. Kobayashi, *Polym. Eng. Sci.* **23**, 907 (1983).
- 9) V.B.F. Mathot, *Polymer* **25**, 579 (1984).
- 10) B. Wunderlich, *J. Phys. Chem.* **64**, 1052 (1960).

- 11) R. Simha and R.F. Boyer, *J. Chem. Phys.* **37**, 1003 (1962).
- 12) R.F. Boyer, *J. Macromol. Sci.* **B7**, 487 (1973).
- 13) H. Yoshida and Y. Kobayashi, *Sen-i Gakkai-shi* **37**, T-458 (1981).
- 14) G.S.Y. Yeh, *J. Macromol. Sci.* **B6**, 451 (1972).
- 15) P.H. Geli, *J. Macromol. Sci.* **B12**, 173 (1976).
- 16) 物延一男, 第8回高分子の構造コロキウム, 講演要旨 p. 20 (1978).
- 17) 梶山千里, 高分子 **29**, 627 (1980).
- 18) S. Saito, *Kollid-Z* **189**, 116 (1963).
- 19) A. Miyake, *J. Polym. Sci.* **28**, 476 (1958).
- 20) L.C.E. Struik, "Physical Aging in Amorphous Polymers and Other Materials" Elsevier. Amsterdam (1978).
- 21) H. Yoshida, K. Knbara, N. Takemura and Y. Kobayashi, *Sen-i Gakkai-shi* **39**, T-512 (1983).
- 22) H. Yoshida and Y. Kobayashi, *Polymer (comm)* **24**, 336 (1983).

J.J. Christensen 賞の新設

ご承知のように1987年9月5日,金属配位熱の測定その他の熱化学的研究で著名な米国科学者James J. Christensen 教授が,ユタ州プロボの自宅で仕事中に心臓発作で倒れられ,不帰の人となられた。同氏の熱測定に対する限りない愛着と多くの業績,米国カロリメトリー会議への貢献などを記念して,米国カロリメトリー会議はクリステンセン賞を本年より設けることを決定した。正式名はThe James J. Christensen Memorial Award for Innovations in Calorimetryである。Brigham Young 大学化学教室熱力学センターは既に各界からの寄附をもとに基金を設立している。既に設けられているH. Huffman 記念賞は化学熱力学の分野で長期にわたって達成された顕著な業績に対して与えられるのと対照的に,新しい賞は最近の卓越した業績が受賞対象になる由である。これ以外にS. Sunner 記念賞が40才以下の優秀な科学者に贈られ,いずれも米国カロリメトリー会議で受賞講演を行うことになっている。序でながら,今年度の第43回会議は8月7日~12日,オクラハマ州Bartlesville で行われる予定である。

(阪大理 菅 宏)

第43回 米国カロリメトリー会議

会 期 1988年8月8日~12日

場 所 Bartlesville, Oklahoma

General session 以外に次のシンポジウムが計画されています。

1. Fundamental Biochemical Processes
2. Accurate Thermodynamic Data form Commercial Equipment
3. Calorimetry in Industry
4. Thermal Hazard Evaluation
5. Applications of Calorimetry in polymer Science
6. In Honor of James Christensen - innovations in Calorimetry
7. Contributions to Calorimetry of William D. Good

連絡先(プログラム委員長)

Dr. J. E. Callanan
Chem. Eng. Sci. Div.
National Bureau of Standards
Boulder, CO80303
USA

(阪大理 菅 宏)