

# ポリサルホンの塩酸および硝酸による劣化過程の熱分析

中村 邦雄\*、小林 正隆\*\*

(昭和63年2月16日受理)

## Thermal Analysis of Polyarylsulfone Aged by Hydrochloric and Nitric Acids

Kunio Nakamura\* and Masataka Kobayashi\*\*

This paper investigated the thermal behavior of polyarylsulfone (PSF) films aged by hydrochloric (HCl) and nitric acids (HNO<sub>3</sub>). The thermal decomposition and glass transition of PSF films were evaluated using thermogravimetry (TG) and differential scanning calorimetry (DSC). The TG curve of untreated PSF film shows a two-stage process, while TG curves of aged films show a three-stage process. The weight loss which was found in the aged films at low temperature region, below 300°C, is considered to be due to the decomposition of PSF with low molecular weight. This suggests that a part of PSF is decomposed by HCl and HNO<sub>3</sub>. The glass transition temperature ( $T_g$ ) of PSF decreased as the period of treatment in the acids was increased. However,  $T_g$ s of the samples increased when the samples were immersed in 15% HCl, concentrated HCl and 15% HNO<sub>3</sub> for more than 120 days. The decrease of  $T_g$  showed a good linear relationship with the increase of weight loss near 230°C.

### 1. はじめに

芳香族ポリサルホン (P S F) は、機械的性質、熱的性質、寸法安定性、難燃性および衛生性などに優れた非晶性で熱可塑性のエンジニアリングプラスチックであり、1966年に、アメリカのユニオンカーバイド社(UCC)から初めて市販されるようになった<sup>1)</sup>、P S Fの合成<sup>2)-4)</sup>および物性<sup>5)-8)</sup>に関する報告は今日まで多数出されている。また、ポリオレフィンサルホンについても最近そ

\* 神奈川県工業試験所繊維部：横浜市金沢区昭和町 3173

〒 236

Industrial Research Institute of Kanagawa Prefecture. Textile Department: 3173, Showa-machi, Kanawawa-ku, Yokohama 236, Japan  
現住所：大妻女子大学家政学部被服学科：東京都千代田区三番町12 〒 102

OTSUMA WOMEN'S UNIVERSITY: 12, Sanbancho, Chiyoda-ku, Tokyo 102, Japan

\*\* 日本鋼管(株)新材料事業部：川崎市川崎区南渡田町 1-1 〒 210

NIPPON KOKAN K.K. New Materials Division: 1-1, Minamiwatarida-cho, Kawasaki-ku, Kawasaki 210, Japan

の合成と物性が研究されるようになってきた<sup>9)-11)</sup>、P S Fは、その物性の特徴を生かして、電気機械部品、自動車、航空機部品、精密機械部品、医療機器等に広く利用されている<sup>12), 13)</sup>。さらに耐熱性、耐薬品性に優れていることおよび溶媒可溶であることから、溶液キャストリングにより成型した薄膜を分離膜として応用することも現に行われている<sup>14)</sup>。しかしながら、P S Fフィルムは熱による劣化を、強伸度特性や分光分析により評価した報告はあるが<sup>7)</sup>、酸による長時間にわたった劣化過程を、熱分析により解析した例はみられない。

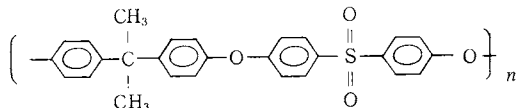
ゴミ焼却炉などのプラント建設に当たり、その寿命に影響を及ぼす重要な問題は塗料である。ゴミ焼却プラント内の燃焼雰囲気は、一般ゴミに混ざったポリ塩化ビニールなどが燃焼し高温、多湿の上に酸性を示し、内面の塗料膜に作用する。P S Fは、耐熱性、耐酸性に優れた高分子材料であるが、塗料ベースとしてP S Fを考慮した場合、長時間、高温の酸性雰囲気中に置かれた時に、P S Fの物性が変化せずに初期の状態を保っているとは考えられない。このような環境下での、P S Fの劣化過程が解明できるなら、P S Fの寿命の予測が可能となり、プラント設計に当たって重要な示唆が得られると考えられる。

ここでは、PSFをプラント用の塗料ベースとして利用することを前提とし、PSFフィルムを一定温度の塩酸および硝酸中に放置した場合の、酸劣化の過程を熱分析により評価した結果について報告する。

## 2. 実験

### 2.1 試料調製

試料のポリサルホン樹脂 (PSF) は日産化学工業製で分子構造は、



を持つ熱可塑性高分子である。PSFペレットをテトラヒドロフラン (THF) に溶解し、ガラス板上で厚さ約 0.1 ~ 0.2 mm の薄いフィルムとした。このPSFフィルムを、55 °C の濃塩酸 (c-HCl)、15 % 塩酸 (d-HCl) 濃硝酸 (c-HNO<sub>3</sub>)、および 15 % 硝酸 (d-HNO<sub>3</sub>) 中に一定時間放置し、取り出し数回良く水洗を繰り返し、真空乾燥して測定に供した。処理時間は Table 1 の通りである。なお、塩酸および硝酸は市販の特級試薬を用い、濃塩酸は 36 %、濃硝酸は 61 % 濃度であった。

Table 1 Aging conditions of polyarylsulfone films by hydrochloric and nitric acids.

Acid	Concentration	Symbol	Time (day)				
			20	40	60	120	250
HCl (55°C)	36%	c-HCl	20	40	60	120	250
	15%	d-HCl	30	60	90	120	280
HNO <sub>3</sub> (55°C)	61%	c-HNO <sub>3</sub>	20	40	60	120	—
	15%	d-HNO <sub>3</sub>	30	60	90	120	280

### 2.2 熱天秤 (TGA)

試料の熱分解に伴う重量変化はデュボン社製の熱天秤、951 TGA を用い、空気を 80 ml/min 流した雰囲気中で測定した。昇温速度は 10 °C/min で行なった。分解時の活性化エネルギー (ΔE) は小林ら<sup>15)</sup> が開発した方法により、大型計算機を用い計算した。

### 2.3 示差走査熱量計 (DSC)

各試料のガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) はデュボン社製の示差走査熱量計、910 DSC を用い、アルミニウム製の密閉パンおよびオープンパンを用いて測定した。昇温速度は 10 °C/min で、N<sub>2</sub> ガス 40 ml/min の雰囲気中で行なった。

## 3. 結果と考察

### 3.1 熱分解挙動

Fig. 1 に 60 日間酸処理した PSF の TG 曲線を示す。PSF の熱分解挙動が窒素雰囲気と空気中では異なるこ

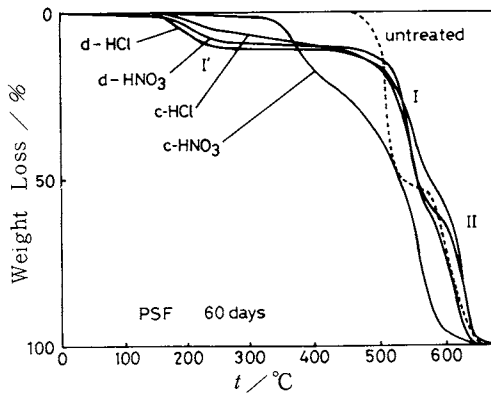


Fig. 1 TG curves of PSF films aged by d-HCl, d-HNO<sub>3</sub>, c-HCl and c-HNO<sub>3</sub> for 60 days. Dotted line shows TG curve of untreated PSF film. Heating and air flow rates are 10 °C/min and 80 ml/min, respectively.

Table 2 Activation energy of decomposition of polyarylsulfone films aged by hydrochloric and nitric acids for 60 days.

Aging condition	Decomposition stage		
	I' (~300°C)	I (~560°C)	II (560°C~)
untreated	—	87	108
c-HCl	28	79	90
d-HCl	31	81	103
c-HNO <sub>3</sub>	—	64	45
d-HNO <sub>3</sub>	22	76	96

unit = Kcal/mol

とは既に報告されている<sup>3),7)</sup>。ここではプラント設計というより現実的な雰囲気気を考慮する必要上、空気中での分解挙動を測定した。図から明らかのように、PSF 未処理試料の TG 曲線は約 450 °C まで変化は認められず、約 460 °C から減量を開始し (第 I 段階)、約 560 °C からさらに新たな分解により勾配を変化し (第 II 段階)、690 °C ではほぼ 100 % の分解を終了した。d-HCl、c-HCl および d-HNO<sub>3</sub> 処理試料の場合、未処理試料に見られない 130 °C ~ 300 °C にかけて約 10 % の減量 (第 I' 段階) が新たに観測され、I、II 段階の分解まで徐々に減量しながら続いていくのがわかる。第 I' 段階の減量は d-HCl > d-HNO<sub>3</sub> > c-HCl > c-HNO<sub>3</sub> の順であった。また、この第 I' 段階の減量は処理時間の増加とともに多少低温側に移動する傾向がみられた。400 °C 以上における減量曲線は未処理試料と類似して 2 段階の変化を示した。分解時の活性化エネルギー (ΔE) を Table

2に示す。未処理試料に比較して、処理試料はどの段階でも多少小さな値となり、分解しやすいことがわかった。

PSFは一般の酸には強いが、硝酸には酸化され分解することが知られている<sup>1)</sup>。本実験でもc-HNO<sub>3</sub>処理の場合、120日間処理したPSFフィルムは、わずかに形を止どめるだけで、それ以上処理すると完全に溶解消滅し、測定に供することはできなかった。c-HNO<sub>3</sub>処理の場合、Fig.1から明らかなように、未処理試料より低温側(約320℃)から分解が開始し、減量はほとんどなく、わずかにベースラインの低下が認められた。分解したPSFの低分子量分が濃硝酸中に溶解し、試料PSFフィルム中から除去され、TG曲線の第I'段階の減量を急減させたものと考えられる。第I'段階は約320℃から減量し始め、約420℃から第II段階の分解が起こり、660℃で100%分解が終了した。分解時の活性化エネルギー- $\Delta E_I = 64 \text{ kcal/mol}$ ,  $\Delta E_{II} = 45 \text{ kcal/mol}$ であり、最も小さな値を示した。

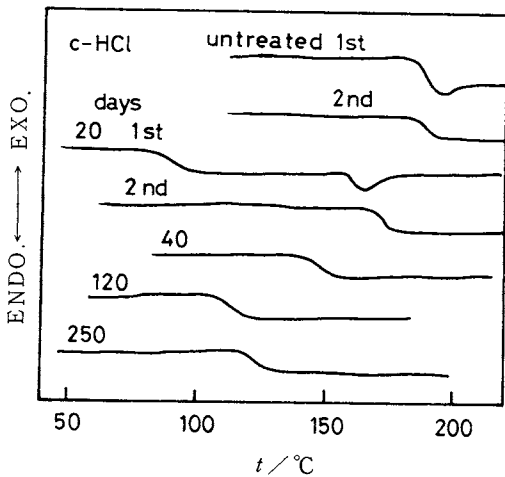


Fig. 2 DSC curves of PSF films aged by c-HCl for 20 days to 250 days. Scanning rate is 10°C/min.

### 3.2 ガラス転移温度 ( $T_g$ )

Fig. 2にPSFのc-HCl処理試料の $T_g$ 付近のDSC曲線を示す。PSF未処理試料の $T_g$ は、1回目の操作で184℃、2回目186℃と、2回目がわずかであるが高くなった。また、処理試料も同様の傾向で、代表的に20日間処理試料の1回目および2回目測定のDSC曲線を図に示した。一般的に1回目操作では明らかに低温側(約70℃~90℃)および高温側(140℃~160℃)の二つの $T_g$ によるベースラインの移動が観測された。2回目測定では、低温側のベースラインの移動は高温側に

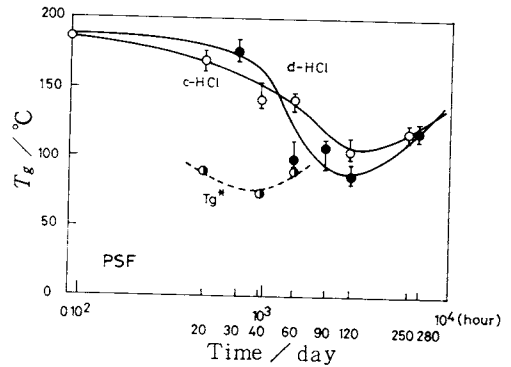


Fig. 3 The relationship between  $T_g$  of PSF films aged by c-HCl and d-HCl and immersed periods in the acids.

比較して消滅したように小さくなる。同一試料をDSCオープンパンを用いて測定した場合、1回目測定で約230℃まで昇温すると、ほぼ同様のDSC曲線を示すが、2回目測定では低温側のベースラインの移動は認められなかった。二つの $T_g$ が観測されたのは、c-HClにより分解し、低分子量化したPSFが可塑化効果を示すためと考えられる。TG分析の結果、c-HCl処理試料は130℃~250℃で約8%の減量が観測されたが、明らかにDSC測定の結果は、この低温域での減量が低分子量化したPSFによるものであることを示唆している。オープンパンを使用して測定した場合、1回目測定では低分子PSFの可塑化効果により低い $T_g$ を示すが、2回目測定では、可塑化効果が小さくなり、未処理試料の $T_g$ へ近づくものと考えられる。

PSFのc-HCl処理の2回目測定の $T_g$ は、処理時間の増加とともに減少するが、250日間処理した試料の $T_g$ は、多少上昇する傾向がみられた(Fig. 3)。これは低分子化したPSFが、さらに長時間塩酸中にさらされることにより、溶出して行き、可塑化効果を示す成分が減少するためと考えられる。

Fig. 3には、d-HCl処理試料の処理時間と $T_g$ の関係も示す。30日間処理試料の $T_g$ は176℃であるが、それ以上の処理時間になると100℃前後となり、c-HClと比較してかなり低い値を示した。これはTG分析の結果と合わせ考えた場合、明らかにd-HCl処理試料の方がc-HCl処理試料より、130℃~250℃の範囲での減量が大きかった。すなわち可塑化効果を示す低分子分解物の生成は、d-HCl処理の方が大きく、従って $T_g$ をより大きく低下させたものと考えられる。280日間処理試料の $T_g$ は、120日間処理試料より約35℃高くなっているが、長時間処理することにより、低分子量

生成物はさらに分解低分子化し、塩酸中に容易に溶出し、可塑化効果を示す成分が減少するためと考えられる。これはTG分析の結果、120日間処理で11.7%、280日間処理で8.7%の減量と小さくなっていることから明らかである。

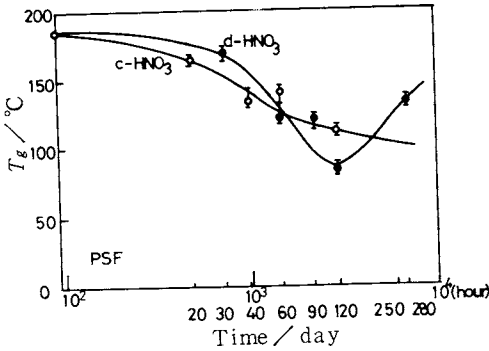


Fig. 4 The relationship between  $T_g$  of PSF films aged by c-HNO<sub>3</sub> and d-HNO<sub>3</sub> and immersed periods in the acids.

Fig. 4に、c-HNO<sub>3</sub>およびd-HNO<sub>3</sub>処理試料の $T_g$ と処理時間の関係を示す。c-HNO<sub>3</sub>処理の場合、 $T_g$ は処理時間の増加とともに単調に減少する。一方、d-HNO<sub>3</sub>処理の場合、 $T_g$ は120日間までは減少するが、120日間以上になると上昇することがわかった。PSFが硝酸により容易に酸化され分解することは既に述べたが、Fig. 1のTG曲線から明らかなように、c-HNO<sub>3</sub>によって可塑化効果を示す分解低分子物は硝酸中に溶出し、塩酸処理と比較して低温側での重量減少がほとんど認められないことがわかる。さらに、メインの分解開始温度が低温側に移動しており、c-HNO<sub>3</sub>処理の場合、 $T_g$ の低下は、単に可塑化効果によるだけでなく、PSFの主鎖の切断により、低温側へ移動することを示唆している。

Fig. 4から明らかなように、d-HNO<sub>3</sub>で30日間処理したPSFの $T_g$ は、178℃と未処理試料と大きな差は認められなかった。これはTG分析の結果、300℃以下での重量減少が非常に小さいこと、すなわち可塑化効果を示す低分子物質の生成が小さいことから明らかである。しかしながら、60日間以上処理すると、硝酸による酸化作用は次第に大きくなり、 $T_g$ は大きく低下する。また280日間処理したPSFの $T_g$ は133℃と高くなり、分解した低分子PSFが硝酸中に溶出移動するためと考えられる。

以上述べたように、PSFの $T_g$ は、塩酸および硝酸処理により分解生成した低分子物質の影響により低下

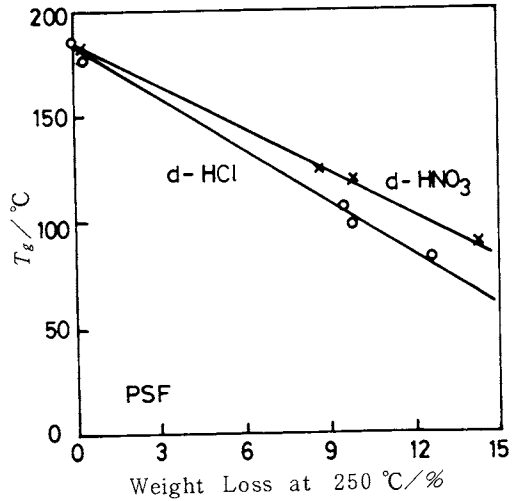


Fig. 5 The relationship between  $T_g$  of PSF films aged by d-HCl and d-HNO<sub>3</sub> and weight loss at about 250°C in TG curves.

する。もしこの低分子物質の可塑化効果により $T_g$ が減少すると考えるならば、その量が $T_g$ の変化量に比例して影響を及ぼさずである。そこでTG分析による約250℃までの減量率と $T_g$ の関係をプロットするとFig. 5のようになる。この図から明らかなように、PSFの $T_g$ は、重量減少が大きくなるとともに直線的に減少し、塩酸および硝酸処理により分解生成した低分子物質が可塑剤として働き、可塑化効果のため $T_g$ が低下することを明らかに裏付けている。

以上の結果をより明確に支持するデータとして分子量( $M_w$ )および分子量分布( $M_w/M_n$ )を測定したところ、酸化処理後のPSFの $M_w$ は、c-HNO<sub>3</sub>処理を除いてさほど大きな減少は認められなかったが、 $M_w/M_n$ は明らかに大きくなり、低分子物質の増加を示唆した<sup>16)</sup>。

#### 4. まとめ

酸処理によるPSFのTG測定の結果は、230℃付近に新たな減量が観測されることが特徴である。この減量成分は、 $T_g$ に可塑化効果として影響を及ぼし、見かけ上、塩酸処理の方が硝酸処理より大きくなった。

分解時の活性化エネルギーは第I段階が80 kcal/mol、第II段階が100 kcal/mol、第I'段階が30 kcal/molであり、Kiran<sup>11)</sup>らの報告を参照すると、第I段階はC-S結合の解離であり、第II段階はC-CおよびC-Hの解離であり、第I'段階は、酸処理により生じた低分子物質によるものと考えられる。

PSFの $T_g$ は、酸処理により低下するが、いずれの場合も120日処理に極小値を示し、120日間処理が最も可塑化効果を示す低分子量物質の主成が大きいことを示唆した。それ以上処理すると分解は進行するが、可塑化効果を示す物質が酸中に溶出し、減少するため、逆に $T_g$ が多少増加すると考えられる。この結果は、TG測定による230℃付近の減量が120日間処理で最大となり、それ以上では、逆に減少していることから明らかである。

文 献

- 1) 舊橋章, プラスチックス 33, 83 (1982).
- 2) R.N. Johnson, A.G. Clendinning, W.F. Hale and C.N. Merriam, *J. Polym. Sci. A-1*, 5, 2375 (1967).
- 3) H.A. Vogel, *J. Polym. Sci. A-1*, 8, 2035 (1970).
- 4) S.M. Cohen and R.H. Young, *J. Polym. Sci. A-1*, 4, 722 (1966).
- 5) W.F. Hale, A.G. Farnham, R.N. Johnson and R.A. Clendinning, *J. Polym. Sci. A-1*, 5, 2399 (1967).

- 6) R.N. Johnson and A.G. Farnham, *J. Polym. Sci. A-1*, 5, 2415 (1967).
- 7) W.M. Alvino, *J. Appl. Polym. Sci.* 15, 2521 (1971).
- 8) 呉忠文, 横田力男, 古知政勝, 神戸博太郎, 高分子論文集 38, 479 (1981).
- 9) T.N. Bowmer and J.H.O'donnell, *J. Macromol. Sci. A17* (2), 243 (1982).
- 10) M.J. Bowden, L.F. Thompson, W. Robinson and M. Biolsi, *Macromolecules* 15, 1417 (1982).
- 11) E. Kiran and J.K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.* 21, 1159 (1977).
- 12) 伊保内賢, プラスチックス 34, 53 (1983).
- 13) 木村博, 寺岡文雄, プラスチックスエージ 2, 93 (1983).
- 14) 宇治川秀雄, 山本正秀, 平佐興彦, 大西俊次, 加藤政雄, 楠本雅彦, 繊維高分子材料研究所研究報告 132, 29 (1982).
- 15) 小林直樹, 日吉勝則, 飯塚司, 神奈川県工業試験所研究報告 41, 33 (1974).
- 16) 中村邦雄, 未発表データ

日本熱測定学会編

# 熱分析の基礎と応用

——生物からセラミックスまで、その多彩な展開——

B 5 版 200 頁

定価 ¥3,500(送料共)

学会初めての試みとして、100余名におよぶ会員の協力を得て、本書“熱測定の基礎と応用”を編纂した。わかりやすい熱分析の入門書を求める初心者の希望にそったことと、あまりにも広がった熱分析を概観しようとする専門家の要望にこたえるためである。

特 長

1. 熱分析の原理、基礎技法、解析法、具体的応用例が一目でわかる構成
2. 一項目1頁、または2頁の短い、しかし要を得た記述
3. 107項目におよぶ具体的測定例
4. 全項目についている参照項目による相互関連性
5. 計算に必要な数値を網羅した付録
6. 目次、参照項目、索引を活用すれば、希望する情報をすぐ引きだせる大項目百科辞典方式

発  
行

科学技術社

〒113 東京都文京区湯島1-5-31 第一金森ビル  
電 話 03-815-8163 F A X. 03-815-8489