

ポリフェニレンサルファイドの毛細管流動

吉 田 孝 司
長 田 賢 信
今 濱 敏 信

Capillary Flow of Polyphenylene Sulfide

Takashi YOSHIDA
Yoshinobu NAGATA
Toshinobu IMAHAMA

Recently polyphenylene sulfide (PPS) has drawn attention as the sixth engineering plastic of wide use and the development research for practical uses of PPS has been pursued actively. However, the fundamental research into physical properties of PPS appears to have been made only slightly. In this work, the melt flow properties of PPS have been investigated, which provide valuable informations for the development of uses as well as for the selection of manufacturing conditions of PPS. The heat-treated polyphenylene sulfide (B-PPS) and linear polyphenylene sulfide (L-PPS) were samples for investigation and a capillary rheometer was our instrument. The results are summarized as follows:

- 1) The non-Newtonian behavior, activation energy and melt elasticity of B-PPS are greater than those of L-PPS of similar molecular weight. This finding suggests the presence of some long side-chain branchings in B-PPS.
- 2) The zero shear viscosity η_0 of L-PPS is dependent on 3.1th power of weight average molecular weight \bar{M}_w . This dependence is different from that reported by Kraus et al. as 4.86th power of \bar{M}_w .

1. はじめに

ポリフェニレンサルファイド (PPS) は、1973年にフィリップ石油により上市された結晶性の熱可塑性樹脂である。PPS にガラス繊維等の無機フィラーを充填したコンパウンドは、主に射出成形に用いられ、高耐熱性、耐薬品性、電気特性を兼ね備えたエンジニアリングプラスチックであり、今や第六の汎用エンブレとしての地位を築きつつある。

さて、PPS コンパウンドのベースとなるポリマーは、合成された線状ポリマーを酸素存在下で加熱処理してより高分子量化したものである。この加熱処理による高分子量化は、主鎖の延長反応とか、酸素を介した分岐、又は架橋が生成するためと考えられているが、PPS が 200°C 以上の高温でしか溶媒に溶解しないという理由から、その分子構造については明白になっていない。加

熱処理した PPS の分子構造は、コンパウンドの成形加工性や製品物性に強く依存するため、分子構造についての知見を得ることが必要である。それには、まず、ベースポリマーの流動特性の研究が有用である。また、その流動特性はコンパウンドの成形加工性を知る上にも重要である。PPS の流動特性を取り扱った報告は、Kraus¹⁾の報告を含め極めて少ない。彼らは熔融粘度と分子量の関係について検討している。

本稿では、キャピラリーレオメーターを使用して、加熱処理した PPS の流動特性を、せん断粘度の非ニュートン性、流動の活性化エネルギー、熔融弾性の点から線状 PPS と比較し、加熱処理した PPS の分子構造に関する考察をおこなう。

2. 実 験

(1) 試料

Table 1 に、当実験に使用した試料名と GPC 法²⁾により求めた重量平均分子量 \bar{M}_w 、及び \bar{M}_w と数平均分子量 \bar{M}_n の比 \bar{M}_w/\bar{M}_n を示した。試料はすべてパウダー状である。L1, L2, L3 は Edmonds ら³⁾ 及び Campbell⁴⁾ の方法により、実験室で合成した線状ポリマーである。B1, B2 は L2 を空気中で加熱処理した試料で、B1 は 235°C で3時間、B2 は 250°C で3時間加熱処理した。Fig. 1 に試料の分子量分布を示した。すべての試料に低分子量成分の存在が認められる。そのため、線状ポリマーの \bar{M}_w/\bar{M}_n の値は Stacy が報告している値⁵⁾ より大きい。加熱処理により、低分子量成分の位置、大きさは変わらないが、高分子量成分が高分子量側へずれ、結果として \bar{M}_w , \bar{M}_w/\bar{M}_n が大きくなっている。

Table 1 Molecular characteristics of samples

sample code	$\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n
L1	1.60	3.2
L2	2.39	5.1
L3	4.33	8.2
B1	2.70	4.0
B2	3.27	6.5

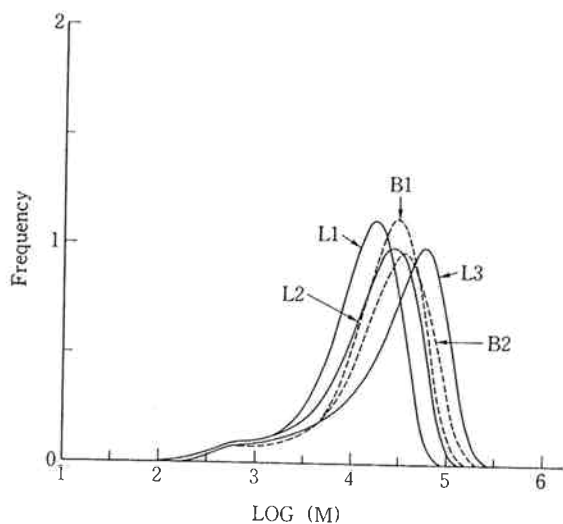


Fig. 1 Molecular weight distribution curves for laboratory samples

(2) 流動特性の測定とデータの解析法

(1) 装置及び測定法

装置は東洋精機製作所製キャピログラフを使用した。粘度曲線は、内径 (D) 1 mm, 長さ (L) と D の比が40のダイを使用して、290°C, 300°C, 320°C, 340°C で測

定した。流入圧損失は、 D 1 mm, L/D 10, 20, 40, 60の4種のダイを使用して 300°C で測定した。試料はパウダー状であるため、キャピログラフのシリンダーの中へ試料を入れやすいように、圧縮機で長さ 1.5 cm 程度の円筒状に固めて使用した。

尚、ここで使用した試料では、測定中に試料の高分子量が認められるような現象は起こっていない。また、300°C 及び 340°C で測定終了した押出試料を、再度、300°C で測定しても、その粘度曲線はその試料の300°C での粘度曲線とほとんど一致し、測定操作上の問題は無い。

(2) データの解析法

粘度曲線

円管流動における管壁での見かけせん断応力 τ_w 及び見かけせん断速度 $\dot{\gamma}_w$ はそれぞれ(1)式, (2)式で表わされる。

$$\tau_w = \frac{\Delta P \cdot L}{4D} \quad (1)$$

$$\dot{\gamma}_w = \frac{32Q}{\pi D^3} \quad (2)$$

ここで、 ΔP はダイ末端間の圧力差、 Q は体積流量 (cm^3/sec) である。見かけせん断粘度 η_w は(3)式で与えられる。

$$\eta_w = \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}_w} \quad (3)$$

零せん断粘度 η_0 は粘度曲線 ($\log \eta_w$ vs. $\log \dot{\gamma}_w$) で測定されない場合、Ferry の式⁶⁾, (4)式を用いて推定した。

$$\frac{1}{\eta_w} = \frac{1}{\eta_0} + B\tau_w \quad (4)$$

ここで、 B は定数である。

流動の活性化エネルギー

290°C, 300°C, 320°C, 340°C で測定した粘度曲線より、 η_0 を測定、又は推定して、Andrade の粘度式(5)式により流動の活性化エネルギー ΔE を算出した。

$$\log \eta_0 = \log A + \frac{\Delta E}{RT} \quad (5)$$

ここで、 A は定数、 R は気体定数、 T は絶対温度である。

流入圧損失

流入圧損失 ΔP_E は、4種のダイを用いて Bagley plot (ΔP vs. L/D) によりその直線関係から L/D を零に外挿することにより求められる。真のせん断応力 τ_{tw} は(6)式で与えられる。

$$\tau_{tw} = \frac{(\Delta P - \Delta P_E) \cdot L}{4D} \quad (6)$$

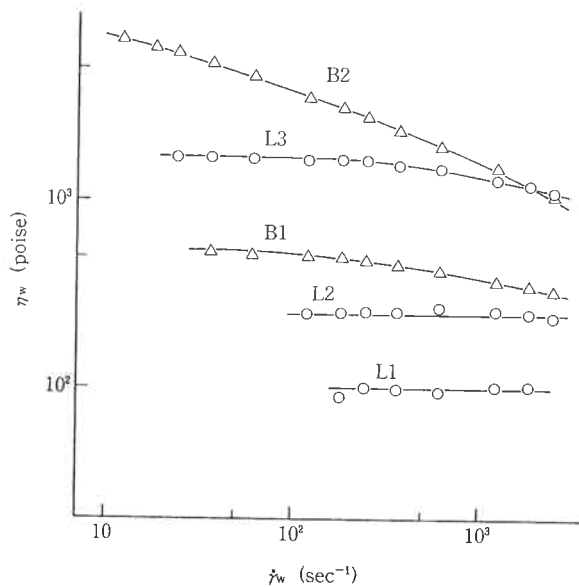


Fig. 2 Plots of shear viscosity η_w versus shear rate $\dot{\gamma}_w$ for PPS at 300°C. L/D 40.

3. 実験結果と考察

(1) 粘度曲線

高密度ポリエチレン (HDPE) のような線状ポリマーの場合、粘度曲線 ($\log \eta_w$ vs. $\log \dot{\gamma}_w$) と分子量及び分子量分布との関係において次のことが知られている⁷⁾。すなわち、分子量が大きくなると η_w が増大し、 $\dot{\gamma}_w$ の増加につれ、 η_w が減少する、いわゆる非ニュートン性が大きくなる。また、分子量分布が広がると非ニュートン性が大きくなる。

Fig. 2 に 300°C, L/D 40 で測定した粘度曲線を示した。L1, L2 は測定条件下でニュートン流動を示した。より高分子量の L3 は高せん断速度で非ニュートン性を示す。L2 を加熱処理した B1, B2 は L2 に比べ粘度が大きく、非ニュートン性が大きい。この現象は加熱条件に依存して B2 の方が B1 よりも粘度が大きく、非ニュートン性が大きい。今、B1 及び B2 を線状ポリマーと仮定し、L3 と比較すると、B1 は L3 よりも η_w が小さく、非ニュートン性が大きいことから、L3 よりも分子量が小さく、分子量分布が広いと予想される。また、B2 は L3 よりも低せん断速度で η_w が大きく、また非ニュートン性がかなり大きいことから、B2 は L3 よりも分子量が大きく、分子量分布が広いと予想される。しかし、Table 1 から B1 は L3 よりも \bar{M}_w は小さいが、 \bar{M}_w/\bar{M}_n は小さい。B2 は L3 よりも \bar{M}_w が小さく、 \bar{M}_w/\bar{M}_n も小さい。加熱処理した B1, B2 を線状ポリマーと仮定すると、その粘度挙動は \bar{M}_w や \bar{M}_w/\bar{M}_n からでは説明されない。Fig. 2 から加熱処理した PPS の特徴

は非ニュートン性が大きいことがあげられる。一般に、長鎖分岐をもつポリマーは長鎖分岐をもたないポリマーに比べ非ニュートン性が大きいことが知られている。Berstedt ら⁸⁾ はほぼ同一の分子量、分子量分布をもった、少量の長鎖分岐をもつ HDPE と長鎖分岐をもたない HDPE の粘度曲線を比較し、長鎖分岐をもった HDPE の方が非ニュートン性が大きいことを報告している。また、Acierno ら⁹⁾ はほぼ同一の MFI、分子量分布をもった高圧法低密度ポリエチレン (LDPE) と HDPE の粘度曲線を比較し、長鎖分岐をもつ LDPE の方が非ニュートン性が大きいことを報告している。従って、加熱処理した PPS の非ニュートン性の特徴は、それに長鎖分岐が存在するためと予想される。

Fig. 2 で、 η_w が一定値となるせん断粘度を零せん断粘度 η_0 とした。B2 は η_0 が測定されないため、Ferry の式(4)を用いて η_0 を推定した。Fig. 3 に B2 の $1/\eta_w$ と τ_w の関係を示した。低せん断応力側の直線関係より τ_w を零に外挿し η_0 を求めた。Fig. 4 に 300°C での $\log \eta_0$ と $\log \bar{M}_w$ の関係を示した。線状 PPS ではほぼ直線関係を示し、その傾きは3.1である。すなわち、 η_0 は \bar{M}_w の3.1乗に比例する。フレキシブルな線状ポリマーの場合、 η_0 は重量平均分子量 \bar{M}_w の3.4乗に比例することが知られている (3.4乗則)。Kraus ら¹⁾ は線状 PPS の η_0 が \bar{M}_w の4.86乗に比例することを報告しているが、この値はフレキシブルな線状ポリマーとしては大きすぎる。我々の結果では η_0 はほぼ3.4乗則に従う。

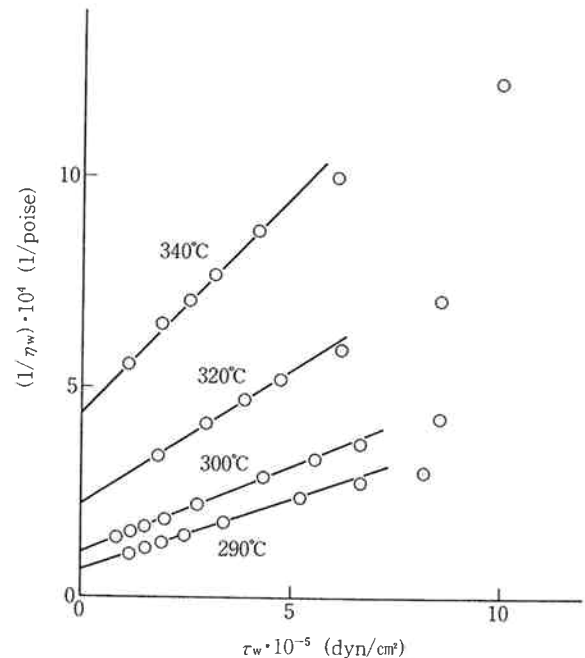


Fig. 3 Plots of $1/\eta_w$ against shear stress τ_w for B2 at 290°C, 300°C, 320°C and 340°C.

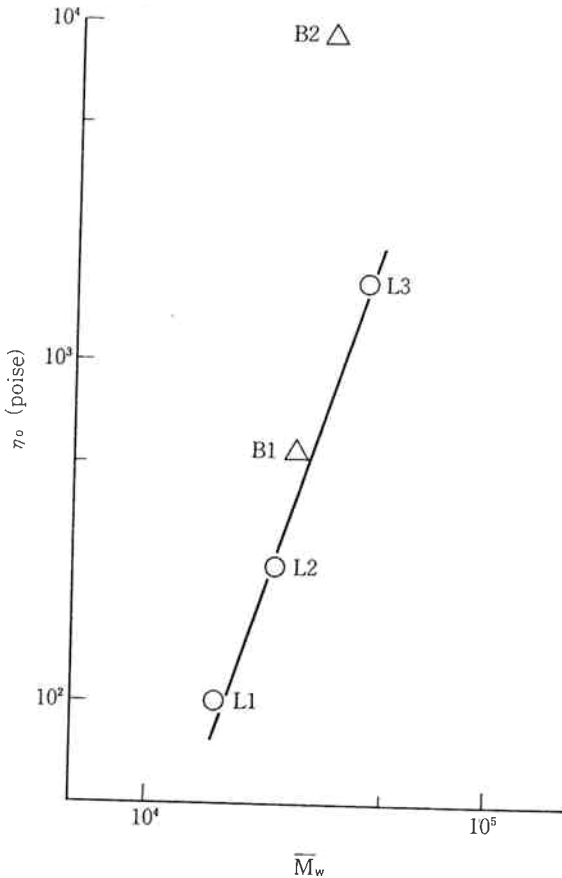


Fig. 4 Dependence of zero shear viscosity η_0 at 300°C on weight average molecular weight \bar{M}_w for PPS.

Fig. 4 で、加熱処理した B1, B2 は線状 PPS の \bar{M}_w との関係に比べ上にずれている。B2 ではそのずれは大きい。Gruver ら¹⁰⁾ は1つ、または2つの長鎖分岐をもつポリブタジエン (PB) について、 η_0 と \bar{M}_w の関係を検討し、高分子量側で、線状 PB との関係よりも η_0 の \bar{M}_w 依存性が大きくなることを報告している。B1, B2 に長鎖分岐が存在するならば、GPC 法から求まる \bar{M}_w は光散乱法から求まる \bar{M}_w に比べ小さくなり、このことからこのずれは説明される。

(2) 流動の活性化エネルギー

長鎖分岐をもった LDPE は長鎖分岐をもたない HDPE に比べ、流動の活性化エネルギー ΔE が大きいことが知られている¹¹⁾。また、Hughes¹²⁾ は HDPE と過氧化物を反応させて HDPE に長鎖分岐を導入し、その ΔE が HDPE に比べ大きくなることを報告している。Whitte ら¹³⁾ は HDPE を γ 線照射して HDPE に長鎖分岐を導入し、その ΔE が HDPE に比べ大きくなることを報告している。このように、長鎖分岐の存在は ΔE を増大させることが知られているので、加熱処理した PPS に長鎖分岐が存在するならば、 ΔE が大きくなる

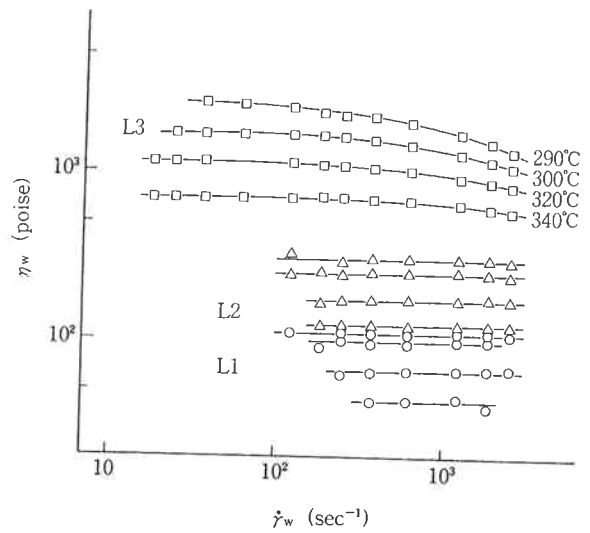


Fig. 5 Plots of shear viscosity η_w versus shear rate $\dot{\gamma}_w$ for linear PPS at 290°C, 300°C, 320°C and 340°C. L/D 40.

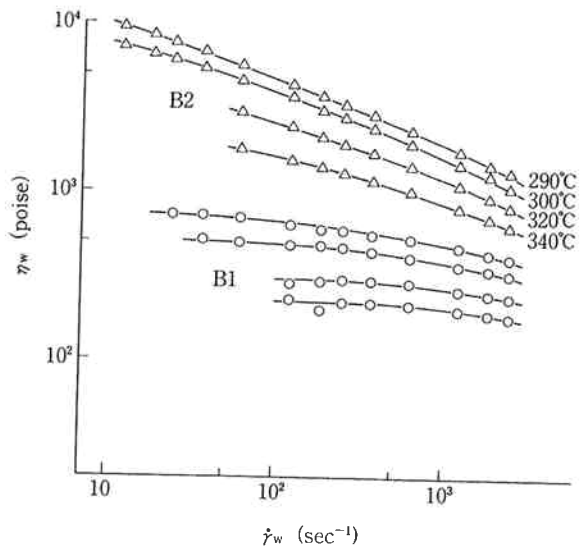


Fig. 6 Plots of shear viscosity η_w versus shear rate $\dot{\gamma}_w$ for heat-treated PPS at 290°C, 300°C, 320°C and 340°C. L/D 40.

ことが考えられる。そこで、以下に ΔE の測定をおこなった。Fig. 5 と Fig. 6 に 290°C, 300°C, 320°C, 340°C, ダイ L/D 40 で測定した、線状 PPS 及び加熱処理した PPS の粘度曲線を示す。L1, L2, L3 及び B1 では、各測定温度において η_0 が測定されるが B2 は測定されない。B2 の η_0 は先と同様に、Ferry の式(4)を用いて Fig. 3 で推定した。Andrade の式(5)を用いて、求めた η_0 の対数と絶対温度の逆数 $1/T$ との関係を示した。Fig. 7 で各試料とも比較的良好な直線関係を示している。直線の傾きより ΔE を算出すると、

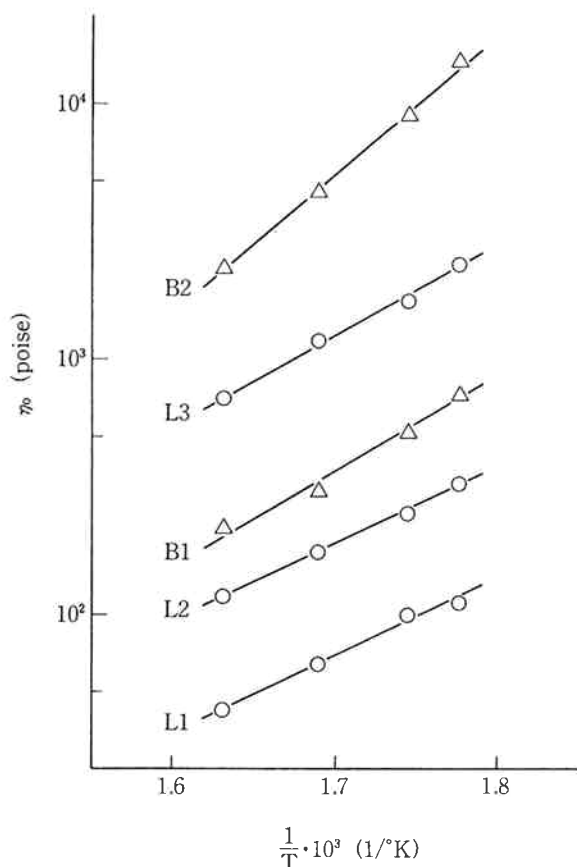


Fig. 7 Temperature dependence of zero shear viscosity η_0 for PPS.

L1, L2 がともに 13 kcal/mol, L3, B1 がともに 17 kcal/mol, そして B2 が 25 kcal/mol であった。線状 PPS では, ΔE は分子量 \bar{M}_w に依存して大きくなる傾向を示す。加熱処理した PPS, B1, B2 は L3 に比べ \bar{M}_w が小さいが, B1 では L3 と同等の ΔE をもち, B2 は L3 よりも大きい ΔE をもつ。同一 \bar{M}_w で比較した場合, 加熱処理した PPS は線状 PPS に比べ大きい ΔE をもつ。また, \bar{M}_w の代わりに 300°C での η_0 で比較しても, Fig. 8 のように B1, B2 は線状 PPS よりも大きい ΔE をもつ。この結果より, 加熱処理した PPS には長鎖分岐が存在することが推定される。

(3) 流入圧損失

長鎖分岐をもつ LDPE は線状の HDPE に比べ溶融弾性が大きいことが知られている⁷⁾¹¹⁾。また, Hanら¹⁴⁾は HDPE と過酸化物を反応させた試料が, HDPE よりも非ニュートン性が大きく, 溶融弾性として第一法線応力差 N_1 が大きくなることから, 反応試料が長鎖分岐をもつと推定している。従って, 加熱処理した PPS に長鎖分岐が存在するならば, 溶融弾性が線状 PPS よりも大きくなることが考えられる。ここでは, 溶融弾性としてキャピラリーレオメーターから求められ

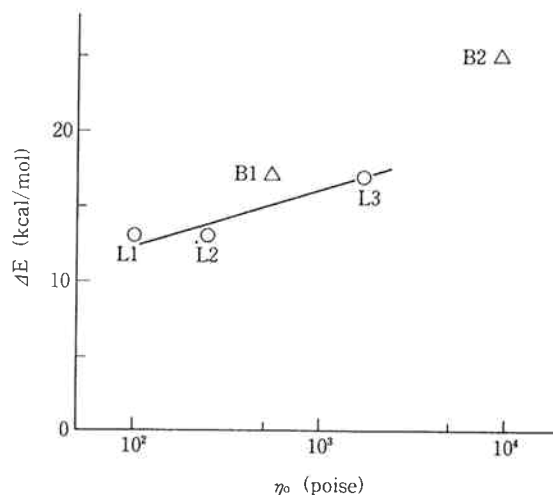


Fig. 8 Dependence of activation energy for viscous flow ΔE on zero shear viscosity η_0 at 300°C for PPS.

る流入圧損失 ΔP_E を取り上げる。 ΔP_E は弾性ばかりでなく他の要因も含むと考えられているが, ΔP_E と N_1 とが密接な関係を示すことが知られているので¹⁵⁾, 定性的に弾性に反映すると思われる。 ΔP_E は粘度と同様に, 分子量, 分子量分布, 長鎖分岐に強く依存するので, 評価としては ΔP_E をせん断応力で割った流入圧損失率 $\Delta P_E/\tau_{tw}$ の方が適当だろう。六代らの報告で¹⁶⁾, 長鎖分岐をもつ LDPE は線状低密度ポリエチレン (L-LDPE) に比べ, 同一 MFI で比較した場合, $\Delta P_E/\tau_{tw}$ が大きいことが示されている。

ΔP_E は, D が一定で L/D が異なる数種のダイを用いた測定から求めることができる (Bagley 法)。Fig. 9 にその一例として B2 の Bagley plot を示した。各 $\dot{\gamma}_w$ で直線関係を示すが, L/D を零に外挿した時の ΔP の値が ΔP_E である。また, 直線の傾きから真のせん断応力 τ_{tw} を算出することができる。今回の測定条件では, L1, L2 は Bagley plot で零に外挿された。Fig. 10 に $\log(\Delta P_E/\tau_{tw})$ と $\log \dot{\gamma}_w$ の関係を示した。B1 は L3 に比べ \bar{M}_w 及び η_w が小さいが L3 と同じ $\Delta P_E/\tau_{tw}$ をもつ。また, B2 は L3 に比べ \bar{M}_w が小さいが $\Delta P_E/\tau_{tw}$ は大きい。すなわち, 加熱処理した PPS は線状 PPS に比べ, 同一分子量で比較した場合, $\Delta P_E/\tau_{tw}$ が大きく溶融弾性が大きい。この結果は加熱処理した PPS に長鎖分岐が存在することを示唆する。

4. ま と め

キャピラリーレオメーターを使用して PPS の流動特性を検討し次の知見を得た。

- 1) 加熱処理した PPS は線状 PPS に比べ, 同一分子

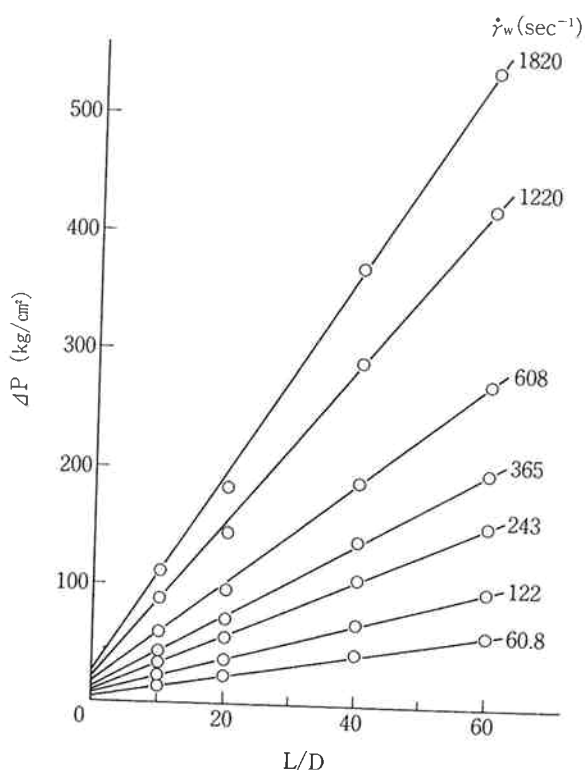


Fig. 9 Typical Bagley plots for B2 at 300°C.

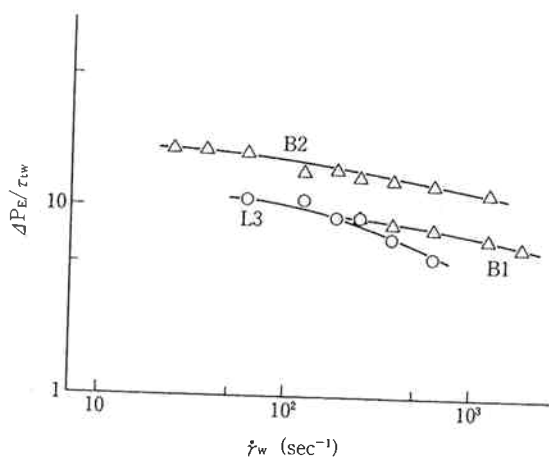


Fig. 10 Values of $\Delta P_E/\tau_w$ versus shear rate $\dot{\gamma}_w$ for L3, B1 and B2 at 300°C.

量で比較した場合、非ニュートン性、流動の活性化エネルギー及び溶融弾性が大きい。従って、加熱処理した PPS には長鎖分岐が存在することが示唆される。

2) 線状 PPS の η_0 は \bar{M}_w の 3.1 乗に比例し、3.4 乗則にほぼ従う。その流動の活性化エネルギーは 13~17 kcal/mol を得、分子量に依存する。

文 献

- 1) G. Kraus and W. M. Whitte; *Pro. IUPAC, I. C. P. A. C., Macromol. Sym.*, 28th, 558 (1982).
- 2) 絹川; “高分子論文集”, 44, 139 (1987).
- 3) J. T. Edmonds, Jr. and H. M. Hill, Jr. to Phillips Petroleum Company; U. S. P. 3, 354, 129 (Nov. 21, 1967).
- 4) R. W. Campbell to Phillips Petroleum Company; U. S. P. 3, 919, 177 (Nov. 11, 1975).
- 5) C. J. Stacy; *J. Appl. Polym. Sci.*, 32, 3959 (1986).
- 6) J. D. Ferry; *J. Am. Chem. Soc.*, 6, 1330 (1942).
- 7) C. D. Han; “Rheology in Polymer Processing” Academic Press (1976).
- 8) B. H. Bersted, J. D. Slee and C. A. Richter; *J. Appl. Polym. Sci.*, 26, 1001 (1981).
- 9) D. Aciero, F. A. LaMantia, D. Romanini and A. Savadori; *Rheol. Acta*, 24, 566 (1985).
- 10) G. Kraus, and J. T. Gruver; *J. Polym. Sci.*, 3, 105(1965).
- 11) A. Santamaria; *Mater. Chem. and Phys.*, 12, 1 (1985).
- 12) J. K. Hughes; SPE ANTEC presentation, Chicago, May 2-5, 306 (1983).
- 13) W. M. Whitte, J. C. Randall, and C. H. Leigh; *Chem. Eng. Commun.*, 24, 139 (1983).
- 14) Kwok-Wai Lem and C. D. Han; SPE Journal Annual Conference 40th., 193 (1982).
- 15) H. L. La Nieve, III, and D. C. Bogue; *J. Appl. Polym. Sci.*, 12, 353 (1968).
- 16) 六代, 藤本, 安田, 兼重; “東洋曹達研究報告” 28, 83 (1984).