

ポリフェニレンスルフィド/ポリフェニレンエーテルアロイ系におけるポリフェニレンエーテルの微分散

正 本 順 三*・久 保 公 弘**

Dispersion of Polyphenylene Ether in Polyphenylene Sulfide/Polyphenylene Ether Alloy

Junzo Masamoto and Kimihiro Kubo

The polyphenylene sulfide/polyphenylene ether (PPS/PPE) alloy is desired for use as an engineering plastic. In this case, the micro-dispersion of PPE in the PPS matrix is preferred. We invented and developed a new method for the preparation of the PPS/PPE alloy, which has micro-dispersed PPE in the PPS matrix. PPS was chemically treated to activate the reactivity of the PPS end-group by extrusion in the presence of diphenylmethanediisocyanate (MDI) in its molten state at 300 °C. The reactive processing of the MDI-treated PPS with maleic anhydride-modified PPE gave a PPS/PPE alloy with a micro-dispersed PPE in the PPS matrix. Viscoelastic properties of this alloy showed interesting phenomena. Though the E' value began to decrease with increased temperature over the glass transition temperature of PPS (88 °C), E' became constant from 130 °C to the glass transition temperature of PPE (207 °C). This phenomenon is quite similar to the temperature dependence of the rubbery plateau of E' of the styrene-butadiene-styrene triblock copolymer (SBS). The PPS/PPE alloy showed mechanical properties superior to PPS at elevated temperature (150 °C) and also showed a precision molding ability superior to PPS.

1. 結 言

ポリフェニレンスルフィド(PPS)はフェニレン基が1, 4の位置でスルフィドで結合された直鎖状の重合体である。また、ガラス転移点が88℃、融点285℃の結晶性のポリマーであり¹⁾、そのガラス繊維強化物は特殊エンジニアリングプラスチックの代表としてあげられている。PPSは耐熱性、機械的

* 経営工学科 ** 旭化成工業株式会社

物性、耐薬品性、難燃性などに優れた点から工業用部品、精密成形部品として多く使用されている。PPSはその流動性の良さを生かして、小型の精密成形部品に多く用いられているが、その成形物にバリが発生しやすいことが欠点とされている。

一方、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル) (以下簡単にポリフェニレンエーテルPPEと呼ぶ)は2, 6-ジメチルフェニレン基が1, 4の位置でオキシドで結合された直鎖状の重合体であり、単独体ではそのガラス転移点は207℃、融点が262℃の耐熱性ポリマーであるが²⁾、熔融物は通常結晶化しないことから、非結晶性の樹脂として扱われている。一方、置換基の無いポリ(*p*-フェニレンエーテル)では融点は262℃であり、PPEと同等であるが、ガラス転移点は90℃であり、ジメチル置換基を有するPPEに比して低く³⁾、PPSと同程度である。PPEはガラス転移が207℃と非常に高いために、単独では加工性が難しいことから通常はポリスチレンとのポリマーアロイである変成PPEにされ、汎用エンジニアリングプラスチックとして市販されている。

PPSとPPEはその化学構造の類似性から、PPS/PPEアロイはポリマーアロイとして、期待される材料である。PPE単独物は優れた熱的、機械的特性を有していることから、PPS/PPEアロイの特性はPPS単独体に比して遜色ないことが期待される。特にPPEはガラス転移点が高いことから、PPS/PPEアロイでは高温時の物性がPPS単独のものより、高いことが想定される。

一方、PPEのコストは汎用エンブラの位置づけにあることから、PPS/PPEのアロイ化が達成できれば、コスト的に有利展開することが可能となり、PPSの用途拡大が期待される。

一般に、非相溶系ポリマーアロイにおいては、分散相をマトリックス相中に微分散させる必要がある。したがって、PPSをマトリックスとするPPS/PPEアロイでのポイントはPPEの微分散を達成することにあると考えられる。

PPSとPPEとのアロイ化に関する試みの報告は特許等で見られるが⁴⁾、その学術報告は著者らの知る限りほとんどない。唯一、PPSと水素添加スチレン-ブタジエン-スチレントリブロック共重合体(SEBS)とのポリマーアロイから耐衝撃性PPSを得る際に、PPS/SEEBS系にPPEを添加することが報告されているにすぎない⁵⁾。

本研究は上記の観点に立ち、PPSマトリックス中でPPEの微分散を達成することによる、PPS/PPEアロイ化の達成を目的とする。また、あわせて、アロイ化の達成により、高温時の物性、成形加工時の問題点等が改良しうるかどうかとも検討の対象とした。

本研究者はジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)で化学変成処理したPPSと官能基含有エラストマーとのリアクティブプロセッシングにより、耐衝撃性PPSが得られることを報告した⁶⁾。そこで得られた知見を本研究ではPPS/PPEアロイに拡張することとした。

2. 実験

2.1 試料

本研究のPPSとしてトーブレン(株)より、購入したセミア型PPSニートポリマーを使用した(商品名:T-4、重量平均分子量: 21,000)。PPEとして、旭化成工業株式会社から提供を受けた還元粘

度 0.53 のPPEパウダー⁷⁻⁹⁾を使用した。また、無水マレイン酸修飾PPEとして、旭化成工業株式会社から提供を受けたマレイン化度 0.7 wt%の無水マレイン酸修飾PPE⁷⁾を使用した。ガラス繊維は日本板ガラス製商品名 RES03X-TP10151F (径13 μ m、長3mm)を使用した。

2. 2 PPSの化学変性

PPSに対して2重量%のジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)をヘンシェルミキサーでドライブレンドし、PPSを2軸押出機を用いて熔融状態(300℃)にて混練し、化学変性を行った³⁾。2軸押出機として、プラスチック工学研究所製BT-40(径40mm)を使用した。

2. 3 反応押出

PPS、またはMDI化学変性PPSペレットとPPEパウダー、もしくは無水マレイン酸修飾PPEペレット、(PPS成分とPPE成分の比率は重量比で7:3)をドライブレンドし、ついで重量式フィーダーで2軸押出機に供給し、熔融混練し(300℃)、反応押出を行った。その際に、ガラス繊維(全体に対して40wt%)を重量式フィーダーを用い、サイドフィーダー方式で2軸押出機に供給し、ガラス繊維強化ペレットを得た。

2. 4 成形物の物性測定

ガラス繊維強化ペレットを熔融温度320℃で、厚さ3mmの1号ダンベル、たんざく、2個取り金型(金型温度130℃)を使用し、充填圧力100-110(Mpa)の条件下で射出成形し、物性測定用試料を得、物性測定を行った。

2. 5 電子顕微鏡観察

反応押出物の成形片の断面の電子顕微鏡観察をSEM(走査型電子顕微鏡)観察を行った。SEMについては、日本電子製JSM-5300を使用した。

2. 6 PPEの平均粒子径の測定

試料を流動方向に直角に切り取り、切片をクロロホルムにてPPEの抽出を行い、切片のSEM観察を行った。SEM写真を画像解析に掛け、数平均粒子径を測定した。画像解析装置として、旭化成製のIP-1000を使用した。

2. 7 粘弾性測定

レオメトリクス社製ダイナミックアナライザー RDA2を用いて、振動数 10 Hz/秒で 30 から 240℃の範囲で2℃/分の昇温速度で粘弾性測定を行った。

2. 8 バリ測定

PPSの射出成形では一般にバリが発生しやすい。バリは金型のガス抜け部(クリアランス30 μ m)から発生するバリを顕微鏡観察により、バリ長を測定した。

3. 結果および考察

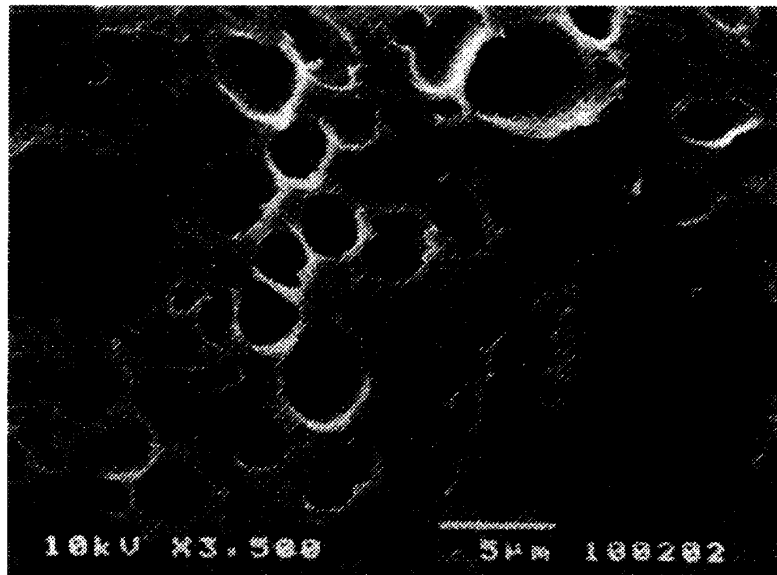
3. 1 PPSとPPEとのブレンド

Fig. 1にPPSとPPEブレンド物の走査型電子顕微鏡写真を示す。PPSとPPEのブレンド物は

きな相剥離現象を起こすことなく、PPSマトリックス中でPPEが均一に混合されていた。粒子径は大きなもので $5\mu\text{m}$ 、 $2\mu\text{m}$ 程度のものも多く見られ、中には $1\mu\text{m}$ 以下のものも見られ、数平均粒子径は $1.25\mu\text{m}$ であった。PPSとPPEとが、相剥離現象を起こすことなく混合したのは両者の化学構造の類似性と推定される。

Fig. 1 SEM photograph of the PPS/ PPE blend.

40 wt% glass fiber reinforced.
Weight ratio of PPS component
and PPE componet is 70: 30.



しかしながら、以前に研究を行ったPPS/エラストマー系での耐衝撃性PPSの場合において、耐衝撃性が発現される場合のエラストマーの粒子径は $0.4\mu\text{m}$ 以下であったことを考慮すると、PPSマトリックス中でPPEがより細かく分散された系が望まれると考えられる。

3. 2 MDI化学変成PPSと無水マレイン酸修飾PPEとのアロイ

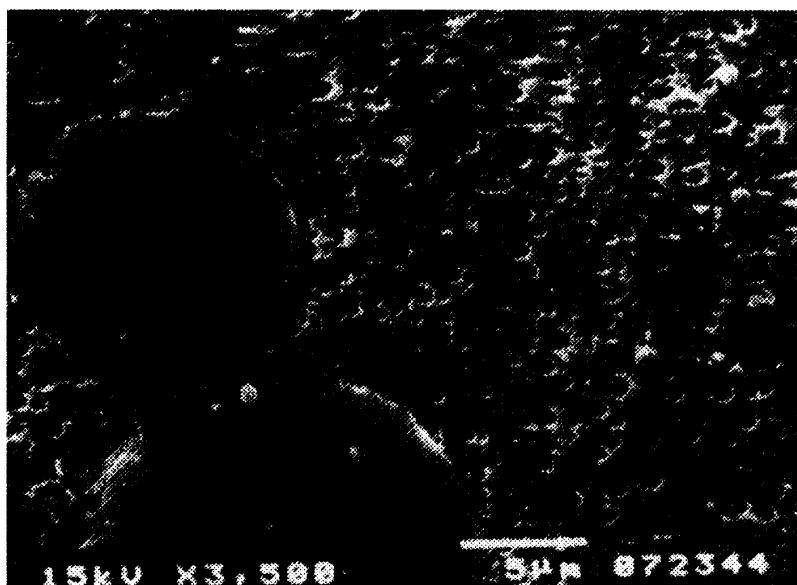
PPS/エラストマー系で耐衝撃性PPSを得るために、MDI化学変成PPSと官能基含有エラストマーとの系について以前に検討した。この際に、エラストマーの官能基として、酸無水物、エポキシド、カルボン酸などが、PPSマトリックス中でエラストマーを微分散させるのに効果的であった。そこで、PPSマトリックス中でPPEを微分散させるために、MDI化学変成PPSと無水マレイン酸修飾PPEとのアロイ系を選択した。

Fig. 2にMDI化学変性PPSと無水マレイン酸修飾PPE系アロイの走査型電子顕微鏡写真を示す。PPSマトリックス中でPPEが均一に微分散していることがわかる。PPEの数平均粒子系は $0.25\mu\text{m}$ であった。

MDI化学変性PPSとカルボン酸無水物基含有エラストマーとのアロイ系では、最初にMDIとPPS末端の-SH基が反応し、ついでMDIからカルボジイミドが生成することを報告した。ついで エラストマーの酸無水物基とMDI化学変性PPSで生じたポリカルボジイミドとの化学反応について報告した。MDI化学変性PPSと無水マレイン酸修飾PPEとのアロイ系についても、MDI化学変性PPSで生成したポリカルボジイミドと、無水マレイン酸で修飾されたPPEの酸無水物基との化学反応が生じていると推定される。すなわち、PPS高分子鎖末端に結合したポリカルボジイミドとPPEに結合した酸無水物基とが反応する結果、PPSとPPEとに結合が生じていることが推定される。この化学反応はPPS相とPPE相との界面の界面張力を下げる結果、PPSマトリックス中でPPEの微分散が生じていると推定される。

Fig. 2 SEM photograph of the MDI treated PPS/maleic anhydride modified PPE alloy.

40 wt% glass fiber reinforced. Weight ratio of PPS component and PPE componet is 70: 30.



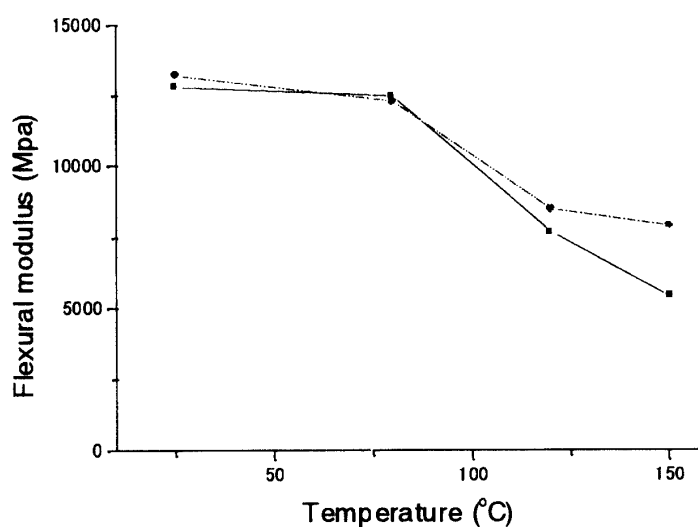
3. 3 PPS/PPEアロイの特性

PPSとPPEとのアロイでMDI化学変性したPPSと無水マレイン酸修飾したPPEとのブレンド系が、PPSマトリックス中でもっとも細かく分散したPPE粒子を与えることがわかった。

PPEのガラス転移点は207℃であり、PPSの88℃に比してかなり高温であることより、PPS/PP EアロイではPPS単独のものより、高温時の物性が優れていることが期待できる。ガラス繊維配合物においても、このことが成り立つかどうかを見るために、PPS、およびMDI化学変成PPS/無水マレイン酸修飾PPEのアロイ系との曲げ弾性率の温度依存性を調べてみた。結果をFig. 3に示す。

Fig. 3 Effects on temperature on flexural modulus.

40 wt% glass fiber reinforced.
 ■ PPS, ● MDI treated PPS/maleic anhydride modified PPE. Weight ratio of PPS component and PPE componet is 70: 30.



室温からPPSの80℃まではではPPS単独物とMDI化学変成PPS/無水マレイン酸修飾PPEとでは差が見られず、両者とも、曲弾性率は温度に依存しない。しかしながら、PPSのガラス転移点(88℃)を越えるとPPS単独物は急激に弾性率の低下が見られたがMDI化学変成PPS/無水マレ

イン酸修飾PPE系アロイでは弾性率の低下がゆるやかであった。特に120℃から150℃ではその変化はゆるやかであった。150℃ではMDI化学変成PPS／無水マレイン酸修飾PPE系アロイの弾性率はPPS単独物の1.5倍であった。

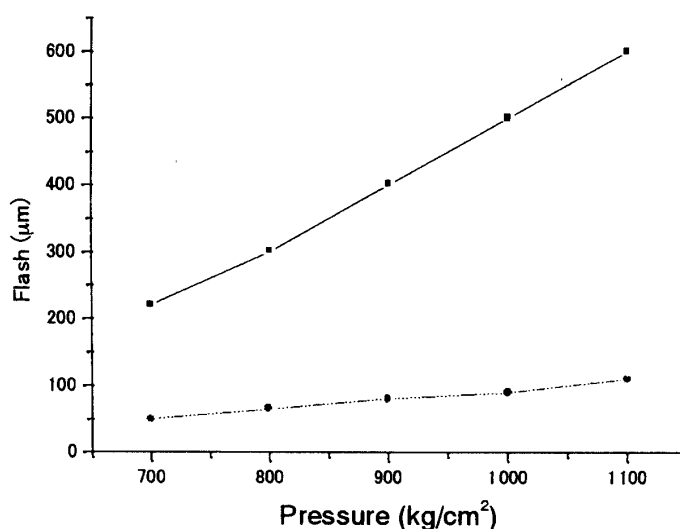
さらに、このことを確認するためにMDI化学変成PPS／無水マレイン酸修飾PPE系アロイ(ガラス繊維強化物)の粘弾性測定を行った。結果を Fig. 4 に示す。E'はPPSのガラス転移点(88℃)付近から130℃まで緩やかに下降し、130℃からPPEのガラス転移点(207℃)近くまで、平坦な値を示し、PPEのガラス転移点をすぎると急激に低下している。すなわち、ポリブタジエンをソフトセグメントとし凍結相がポリスチレンであるスチレンーブタジエーンスチレントリブロックコポリマー(SBS)のE'のゴム状平坦領域の温度依存性¹⁰⁾とよく似た挙動している。

一方、Tan δ のピーク値について注目してみると、PPSの分子運動に相当する部分は113.5℃に見られた。この値はPPS単独物(ガラス繊維非強化)の103.2℃に比べて約10℃ほど高く、また、ピークを過ぎた位置からの下降もPPS単独物(ガラス繊維非強化)にくらべてきわめて緩やかであった。おそらく、PPS分子鎖末端がPPEに結合している結果と思われる。PPEの分子運動に基づくものと解されるTan δ のピーク値は210.6℃に観測された。以上のことより、MDI化学変成PPSと無水マレイン酸修飾PPE系アロイ(ガラス繊維強化物)では、PPSのガラス転移点を越えた130℃から、PPEがPPSの非晶領域の分子運動を束縛していると考えらる。事実、曲弾性率の温度依存性は、120℃から150℃での変化がゆるやかであることは、粘弾性の測定結果とも一致していた。その結果、高温時(150℃)の曲弾性率がPPS単独(ガラス繊維強化物)よりも約1.5倍高いという事実とよく粘弾性測定結果は相一致していた。

PPSの精密射出成形において、PPSはバリが発生しやすいことが問題とされている。そこで、本アロイ配合物のバリ特性をPPS単独と比較した。結果を Fig. 5 に示す。

Fig. 5 Flash properties of PPS and the PPS/PPE alloy.

40 wt% glass fiber reinforced. ■ PPS, ● MDI treated PPS/maleic anhydride modified PPE. Weight ratio of PPS component and PPE component is 70:30.



MDI化学変成PPS／無水マレイン酸修飾PPE系アロイではバリ発生がPPS単独のものより、射出圧力への依存性も低く、また、バリの発生も少なかった。おそらく、粘弾性のE'の温度依存性の結

果を考慮すると、PPEのガラス転移点が207℃と高いために、金型からの隙間での冷却過程で、MDI化学変性PPS／無水マレイン酸修飾PPE系アロイでは、PPEが溶融したPPSの分子鎖の凍結点として作用し、その結果、PPSの滲みだしを防ぐためと推測される。

以上の結果をまとめてみると、MDI化学変性PPSと無水マレイン酸修飾PPEとの組み合わせよりなるポリマーアロイは当初の目的であったPPSのコスト面での有利さを導き、また、高温時の物性にも優れ、精密成形の領域にも改良された特性が見いだされることがわかった。粘弾性の結果もこれらの見解を支持していた。

4. 結 論

PPSをマトリックス相とし、PPEを分散相とするPPS／PPE系ブレンドのPPE粒子の分散について検討し、以下の結論を得た。

- (1) MDI化学変性PPSと無水マレイン酸修飾PPEとのポリマーアロイにより、PPSマトリックス中で微分散したPPEを得ることができた。
- (2) MDI化学変性PPS／無水マレイン酸修飾PPE系アロイはPPS単独物に比べて、高温時の物性に優れていることがわかった。
- (3) MDI化学変性PPS／無水マレイン酸修飾PPE系アロイはPPS単独物に比べて、バリの発生が少なかった。ガラス転移点の高いPPEが金型隙間内での冷却過程でPPS分子鎖の凍結点として作用するためにPPSの滲みだしを防ぐためと推測される。

文 献

1. J. Masamoto, "Poly(*p*-phenylene sulfide)" in *Polymer Data Handbook*, Ed., by James E. Mark, Oxford University Press, pp. 714-721 (1999).
2. A. S. Hay and Y. Ding, "Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)" in *Polymer Data Handbook*, Ed., by James E. Mark, Oxford University Press, pp. 406-410 (1999).
3. A. S. Hay and Y. Ding, "Poly(*p*-phenylene oxide)" in *Polymer Data Handbook*, Ed., by James E. Mark, Oxford University Press, pp. 711-713 (1999).
4. たとえば、特公昭56-34032、USP 4,021,596、特公昭60-11063、特開平2-36261、特開平2-252761、特開平3-79661、特開平3-70771、特開平5-78577、特開平5-78577、特開平5-78578、特開平5-86289、特開平5-86290、特開平5-86291、特開平5-339500。
5. 久松徳郎、石川優、*Polymer preprint Jpn.*, 47, 2765 (1998).
6. 久保公弘、正本順三、*高分子論文集*, 56, 426-433 (1999).
7. 高山茂樹、武田邦彦、*高分子論文集*, 50, 919 (1993).

8. 三井昭、金山明弘、高山茂樹、武田邦彦、高分子論文集, 51, 157 (1994).
9. 三井昭、高山茂樹、武田邦彦、高分子論文集, 51, 479 (1994).
10. 竹村泰彦、子鹿晶子、日本ゴム協会誌、69, 589 (1996).

(平成12年11月22日受理)