

ポリカーボネート成型品の熱処理効果の解析

前田幸治¹⁾・永守弘和²⁾・山田弘樹³⁾

Analysis of thermal annealing effect on polycarbonate products

Kouji MAEDA, Hirokazu NAGAMORI, Hiroki YAMADA

Abstract

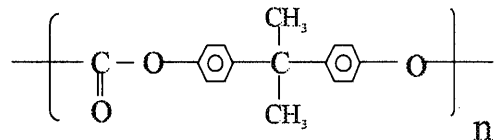
Polycarbonate products become better proof against chemicals by the thermal annealing. We measured thermal surface the outside and inside parts of the product separately by Differential Scanning Calorimeter (DSC). We detected the small change of DSC curve caused by relaxation from the surface part of unannealing sample. We suggested that the weakness of chemical proof arrised from the relation state difference. The improvement of chemical proof makes better to keep the homogeneity of the relaxation state in the product.

Key Words:

Polycarbonate, DSC, relaxation, glass transition, annealing

1. 背景

本研究は平成15年度に工学部が企業から募集した卒論テーマの1つとして旭有機材工業(株)から提案のあったテーマである。ここでは、エンジニアリングプラスチックの1つであるポリカーボネート(PC)成型品の物性評価の結果について述べる。ポリカーボネートは、右のような分子式の無色透明の非晶質の高分子で、エンジニアリングプラスチックとして広く使用されている。吸湿性が小さくて耐熱性とみ、耐衝撃性が優れており、熔融状態からの成型加工に適し、繊維、フィルム、射出成型、加工成型品など広く用いられている。水及びアルカリ性に対して安定であり、対候性も高い。



提案されたテーマより次のような研究目的を立てた。ポリカーボネート製品はポンプ(バルブ)の部品に実際に商品として使用されているが成型したままでは耐薬品性がよくなく四塩化炭素などが触れると表面が白濁し剥離したり、あるいは割れが発生する問題があった。その製品をアニール処理することにより耐薬品性を向上させて利用されていた。しかし、アニールによってどのようなメカニズムで、薬品に対して表面の剥離等がなくなるのかよくわかっていなかったため、その解明を目的として研究を行った。

電気電子工学科助教授

電気電子工学科 学部生

旭有機材工業(株) 技術部

2. 実験

未アニール品とアニールした 2 種類のポリカーボネート製品のサンプルを提供してもらい比較を行った。まず本研究室で半導体の光学的評価に用いているフォトルミネッセンス法およびラマン分光法によりスペクトルをとって比較して見たが、両サンプルに差は見られなかった。

そこで次に示差走査熱量計(DSC)により熱解析を行った。提供されたシリンダ型のサンプルを内表面、外表面および内部の 3 つに切り分けた。アニール品と未処理品があるので計 6 種のサンプルを測定した。それぞれの試験片は、約 5×5mm、質量約 10mg で、DSC 用アルミパンに封入して N2 ガス雰囲気中で測定を行った。測定結果の再現性があまりよくなかったため、サンドペーパーなどで表面を滑らかにするなど工夫して測定を行った。

3. 結果・考察

まず、未処理のサンプルの DSC 曲線の場所依存性

を図 1 に示す。どの部分にも 145℃付近に明瞭なガラス転移が見られた。内外表面部の試験片からは 120~135℃付近に高分子の緩和によると思われる DSC カーブの傾きの変化が見られた。^{(*)、(2)} サンプルの内部ではその量が小さく明瞭な緩和による変化は認められなかった。これらのことから、内部では緩和が進んでいるのに対し、表面部ではより大きな歪などが残っている状態であることがわかる。

次に各部位でのアニール前後の DSC 曲線の変化を示す。外表面と内表面は同じ傾向を示したので、外表面のサンプルを図 2 に代表して示し、サンプル内

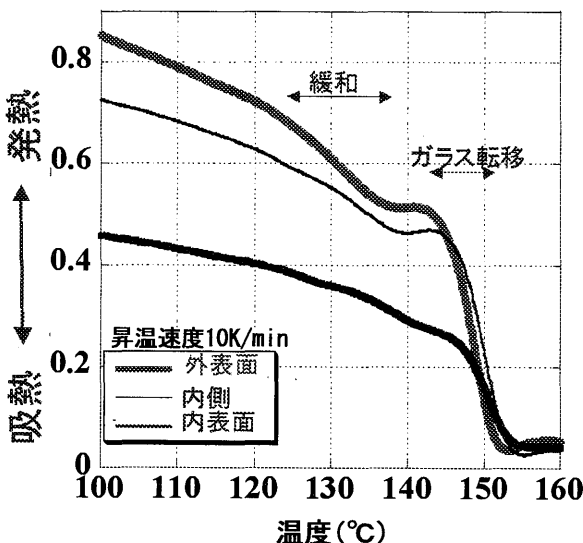


図 1 未処理のサンプルの DSC カーブ

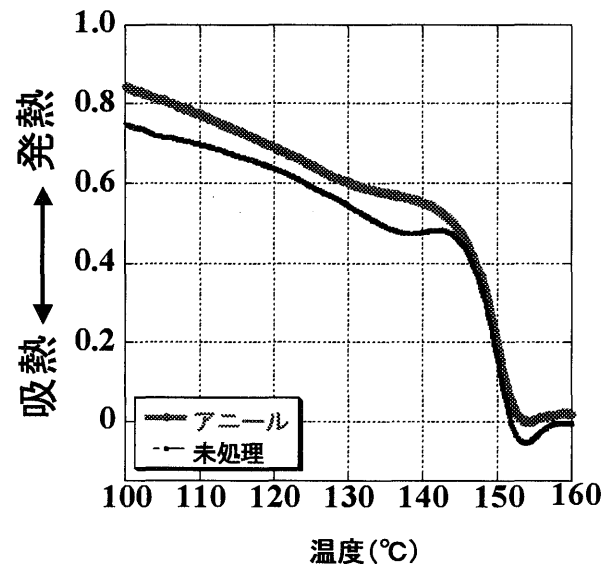


図 2 外表面部のサンプルの DSC カーブ

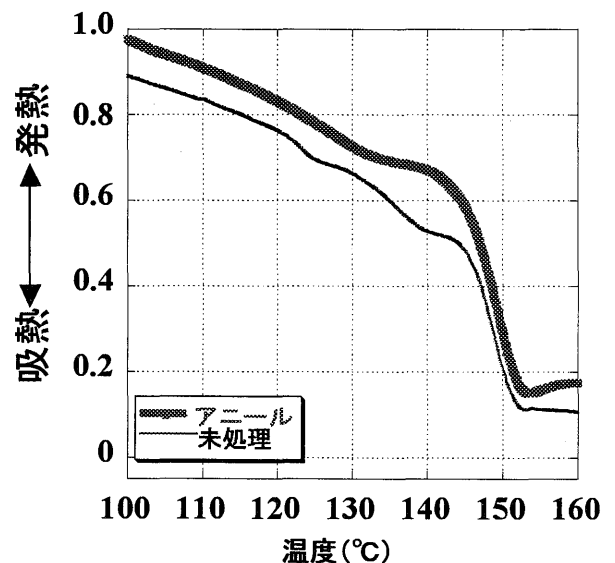


図 3 内部のサンプルの DSCカーブ

部の結果を図3に示した。表面側ではアニールにより、ガラス転移直前の小さな吸熱現象がなくなり、全体に変化が少なくなっている。内部のサンプルでも、未処理のものは、ガラス転移以前になんらかの緩和によると思われる傾きの変化が見られたが、アニール後では、それらの変化が小さくなった。

これらの結果について考察すると内表面と外表面では製品を成型する際に金型により融液が急冷されたのに対して内部は金型中で徐冷されたためだと考えられる。熱伝導率の小さなポリマーでは、表面に比べて内側は成型する時に熱が逃げにくいためにこのような熱履歴になったと思われる。このような熱履歴の不均一が、表面側と内部の間に生じたため応力や密度の分布などを発生させ、それによって、薬品に対する溶解性や膨潤度などが異なり、表面の剥離をひきおこしていると考えられる。この研究により DSC カーブからアニール後のポリマーの緩和の程度の差を吸熱量の差として半定量的に評価できることがわかった。これを用いることで、これまで経験的に決めていたアニール条件を最適化できる可能性がある。

参考文献

1. 松重和美、高分子の熱物性、共立出版 (1995)
2. R.W.Cahn, P.Haasen and E.J.Kramer, *Materials Science and Technology* 9, Weinheim, NewYoke (1999)