

分散系高分子混合体のモルホロジーと溶融 : 固化過程の関係

TAKAHASI, Atsushi / KASAJIMA, Masayuki / ARAI, Kazuyoshi
/ 新井, 和吉 / 笠島, 正行 / 高橋, 淳

(出版者 / Publisher)

法政大学工学部

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

Bulletin of the Faculty of Engineering, Hosei University / 法政大学工学部
研究集報

(巻 / Volume)

20

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

12

(発行年 / Year)

1984-03

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00004082>

分散系高分子混合体のモルホロジーと 溶融—固化過程の関係

高 橋 淳*・新 井 和 吉*・笠 島 正 行*

Relationships between Morphology and Melt-Solidification Process of Dispersed Polymer Blends

Atsushi TAKAHASHI*, Kazuyoshi ARAI and Masayuki KASAJIMA*

Abstract

Relationships between morphology and method of cooling from molten state to solid state in dispersed polymer blends have been investigated. Two cooling methods are employed. One is the fast cooling method, immersing the sample in liquid nitrogen. The other is the slow cooling method, leaving the sample at room temperature. Morphologies of the polymer blends have been observed by a scanning electron microscope. The combinations of polymers in our blends are: polypropylene (PP)·polymethyl methacrylate (PMMA), high-density polyethylene (HDPE)·PMMA, and PP·polystyrene (PS). At weight fraction (c)=0.25, remarkable changes of the morphology were found. The higher the kneading temperature and the slower the cooling rate, the larger was the size of the dispersed phases in PP·PS and HDPE·PMMA blends of c =0.50.

§ 1. 緒 言

材料をうまく組み合わせることによって素材の持つ固有の性質とは異なった性質のものを生み出さう可能性がある。異種高分子の混合においても品質改良，資源の有効利用，廃棄物処理などの観点より関心が持たれており，その物性についてもかなり研究がなされている^{1)~3)}。しかし均質樹脂と比べ，複雑な挙動を示す場合が多く見られる。例えば機械的に混合した分散系高分子混合体においては，機械的性質^{4), 5)}や，流動物性^{6)~17)}について加成性が成り立たない場合が多い。しかも加成性からのずれは，組み合わせる樹脂の種類や外的操作条件によって変化する。また溶融状態においては，特異流動挙動^{10), 17)}，特異混練挙動^{18), 19)}，特異流れ指数挙動^{14), 16)}のような非常に複雑な現象が生ずる場合があることが知られている。しかし外的操作条件とモルホロジー²⁰⁾との関係²¹⁾や，それらと上述の複雑な挙動及び物性との関係については，まだ明らかでないこと

* 機械工学科

2 (昭59. 3) 分散系高分子混合体のモルホロジーと溶融—固化過程の関係

が多い。本報では、溶融—固化過程での冷却方法の違いが及ぼすモルホロジーへの影響について検討した。このような溶融—固化過程での冷却方法とモルホロジーとの関係についての知見は、前述の複雑な流動機構の解明のみならず、積極的なモルホロジー制御という観点からも有意義であると考えられる。

§ 2. 実 験

2.1 試 料

試料は次のような樹脂を用いた。ポリプロピレン樹脂 (PP, 三井東圧化学㈱製 NOBLEN・JH-G, MI=4g/10min), 高密度ポリエチレン樹脂 (HDPE, 旭化成工業㈱製 SUNTEC・J241, MI=5g/10min), メタクリル樹脂 (PMMA, 協和ガス㈱製 PARAPET・G1000, MI=8.5g/10min) そしてポリスチレン樹脂 (PS, 新日本製鉄化学㈱製 ESTYLENE・G20, MI=11.5g/10min) の4種類である。混合の組合せとして、PPとPS, HDPEとPMMA, そしてPPとPMMAの3種類を選んだ。組合せ試料の表示の仕方は前報^{8)~17), 21)}に用いた方法によりメルトインデックス(MI)値の小さい方の試料を先に表示した。混合割合は前報^{8), 10)}で定義した混合率(c)で表した。これは組合せ試料名の先に表示した成分の重量分率で表すものである。

2.2 実験方法

混練装置としてラボプラストミル ((株)東洋精機製作所製 10-200-T形, ミキサー容量 60cc) を用い試料の混練を行った。Fig. 1 にこのプラストミルを用いて測定した, それぞれの成分試料の混練抵抗 (M)-混練温度 (T_M) 線図を示す。それぞれの成分試料の線図は互いに交差している。つまり上述の3対の組合せにおいては T_M が変化すると両成分の M の値の大小関係も変化する。このように両成分の粘性の大小関係が変化する場合, これに伴い相構造に大きな変化が起こることがある^{22)~24)}。このことから各混合試料の作製時の T_M は, 交点付近の T_M を基準にそれと上下各 20°C 離れた三つの温度とした。ただし PP と PS の組合せでは, 装置の制約上から交点以上の T_M においてのみ混練を実施した。

混合試料の作製手順は次のようにした。それぞれの成分試料をペレット状態で計量し, 混合した後, あらかじめ決めた T_M よりも 30°C 低く設定したラボプラストミルのミキサーに投入する。10 分間の予熱後, T_M になるよう温度制御しながら, ローター回転数 100rpm で 10 分間混練を行った。混練温度より低い温度で予熱を行う理由は, 混練開始時のせん断摩擦を見越して温度制御を行うためである^{18), 19)}。

このように混練を行った溶融状態の試料は2通りの冷却方法で冷却し固化させる。一つの方法は混練終了後, 直ちに試料をラボプラストミルのミキサーより取り出し, 液体窒素 (沸点: -195.8°C) 中に浸し冷却を行うもので, これを本報では“急冷”と称する。また, もう一つの方法は混練終了後, 直ちにヒーター電源を切り, 試料をミキサー中に入れたまま, 試料を取り出し

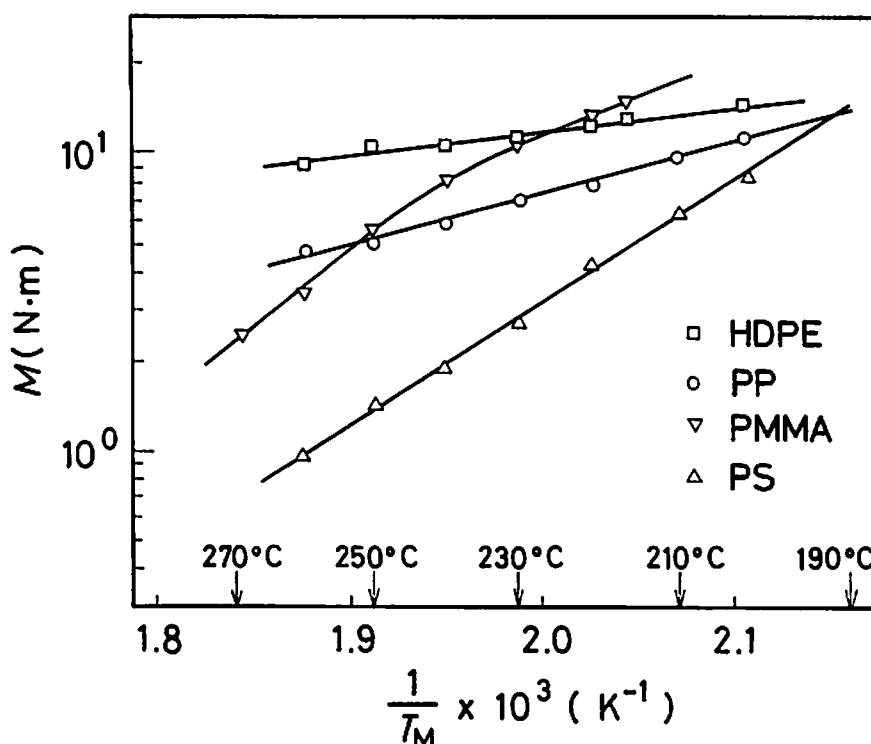


Fig. 1 Relationship between kneading torque (M) and kneading temperature (T_M) at kneading time (t_M)=10min for HDPE, PP, PMMA, and PS.

可能な限界まで冷却した後、取り出す。その後これを室温中に放置し冷却する。この方法を“徐冷”と称する。“急冷”、“徐冷”における冷却速度は、試料の種類や、その量などによりいくぶん異なるが、急冷の場合 $40 \sim 10^\circ\text{C/s}$ の範囲に、徐冷の場合ミキサー中で $0.2 \sim 0.07^\circ\text{C/s}$ 、ミキサーより取り出し後 $1 \sim 0.5^\circ\text{C/s}$ である。

このようにして作製した混合試料を走査型電子顕微鏡（日本電子(株)製 JSM-35）で観察するが、そのための観察試料とするために次の処理を施した。各混合試料を切断し、その切断面を鏡面仕上げし溶剤処理を行った後、イオンスパッタリング装置で Au 蒸着を施す。この溶剤処理では混合試料中の片方の成分だけを溶出する溶剤を使用する。このため溶出しない成分から成る相の形態が現れるので、ある相がどの成分でできているかを判断することができる。溶剤処理方法は種々検討した結果、次のような超音波照射下における段階的な溶剤処理方法が最も良好であることを見だし用いた。各組合せ試料共 $c=0.25$ の混合試料には溶剤にベンジルアルコールとエチルアルコールを使用し、前者による処理を30秒行った後、後者による処理を1分を行い、これを4回繰り返した。また他の混合率の試料には、溶剤にキシレンとベンゼンを使用し、前者により6分、後者により1分の処理を行った。いずれの処理法でも前者の溶剤は可溶成分の溶出のため、後者の溶剤は、その溶出した成分の試料表面からの除去、洗浄のため使用した。このため後者の溶剤は溶出能力が前者よりも劣るものを使用した。また超音波照射により、溶出の促進とともに溶出物の試料表面からの除去を積極的に行うことができる。このような二重の処理により溶

出物は、ほぼ完全に試料表面から除去できる。

当研究で使用した溶剤処理法は Han⁶⁾らも行っている方法であるが、切断面を表面処理することによる表面構造の変質の可能性は、試料を割り、その破断面を観察する方法に比べるといくぶん大きい場合もあるかと思われる。それはミクロトームのような鋭利な刃物で切断した場合でも試料の切削性によってはバリやササクレが出る場合があり、このままでは観察できないことがある。しかしそのような時でもエメリペーパーを使用し研磨面が過熱しないように注意深く鏡面仕上げすることにより観察可能な状態にできる。また溶剤による溶出は、溶出能力と処理時間を適切に組合せないと、表面構造を変質させることがある。溶出する成分の方が多く含まれる混合試料では溶出能力の強い溶剤を使うと浸食が強過ぎ溶剤中で試料が壊れることがある。このような試料には、溶出能力の弱い溶剤を使用し洗浄を繰り返す必要がある。 $c=0.25$ のみ他と異なる処理を施したのは、この理由による。なお、Fig. 2 に溶剤処理法と破断法の比較を示した。左側の写真が溶剤処理法によったもので、右側の写真が破断面をそのまま観察したものである。破断法では連続相部分に微小な球状の分散相が認められる。この部分は溶剤処理法ではスポンジ状の形態を呈しており、やはり連続相部分に微小な球状の分散相があったことを示している。つまりこの微小分散相が溶剤によって溶出したためにこのような様相になるのであり、この分散相が溶剤に溶出する成分である PMMA からできていることを示している。このように溶剤処理法では、ある構造がどの成分からできているかという判断をすることができる。

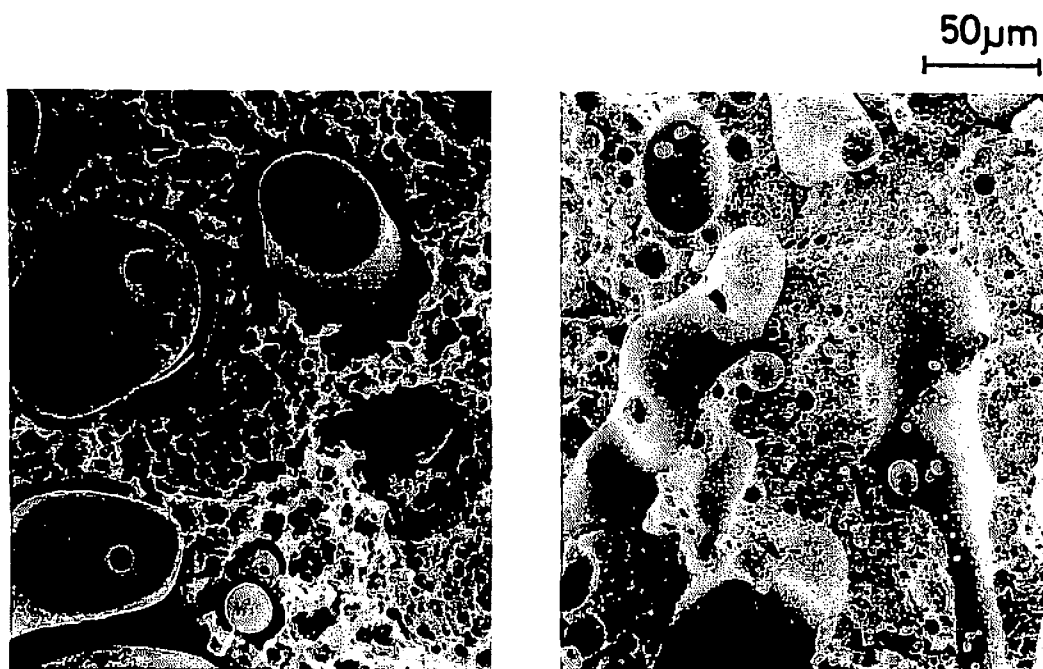


Fig. 2 Scanning electron micrographs of PP-PMMA blends of $(c)=0.25$ kneaded at $(T_M)=230^\circ\text{C}$, fast cooling : left, cutting surface that was eluted by solvent ; right, fracture surface.

§ 3. 結果と考察

3.1 PP・PS 試料

Fig. 3 は PP・PS 試料の混合率 (c)=0.25 における電子顕微鏡写真である。写真の左端が混練温度 (T_M)=190°C で混練したものであり、中央が T_M =210°C、そして右端が T_M =230°C である。いずれも上段が液体窒素中で急冷したもの、下段が室温中で徐冷したものである。以後出てくる顕微鏡写真も、縦列ごとの T_M は異なっても上段が急冷したもの、下段が徐冷したものとして表示する。

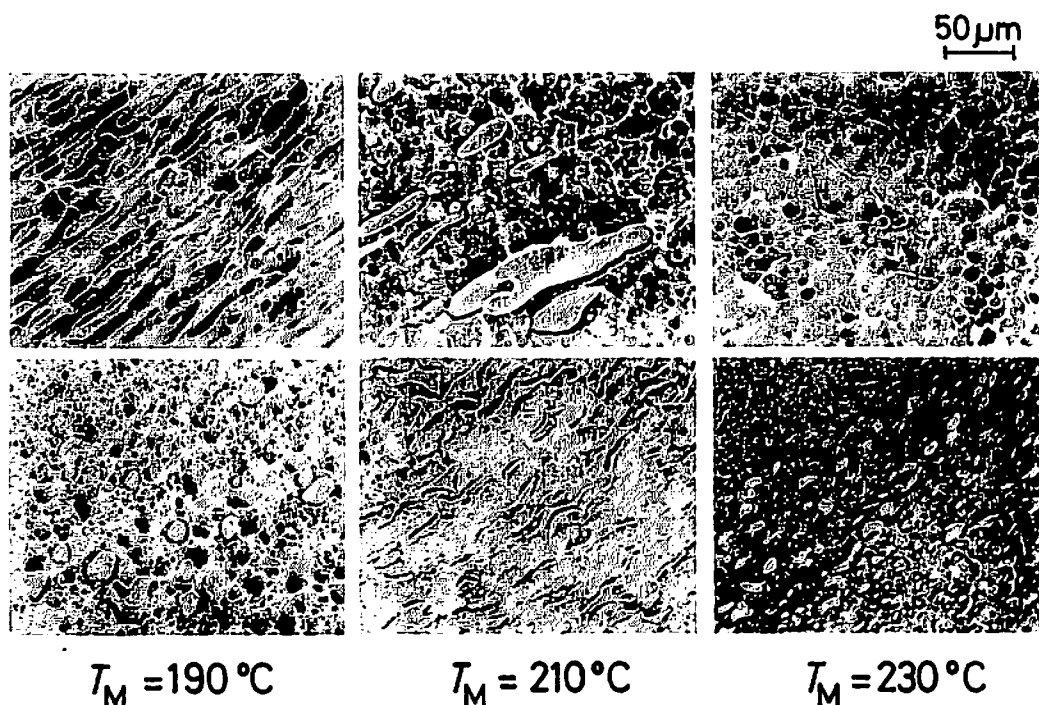


Fig. 3 Scanning electron micrographs of PP-PS blends of (c)=0.25 kneaded at various temperatures (T_M): upper, fast cooling; lower, slow cooling.

急冷での T_M =190°C では両成分が連続相となり、互いにかみあった網状の構造をしている。 T_M =210°C、230°C では溶出しない PP が分散相、溶出する PS が連続相であると考えられる。

徐冷した場合にも T_M によって球形、円柱状、または不規則な形状と異なっているが、基本的には塊の部分は溶出しない PP であり、分散相を成しており、溶出する PS が連続相となっていると考えられる。急冷と徐冷を比べるとその構造は著しく異なる。これはそれぞれの冷却法における冷却時間の差の影響を受けているものであり、また T_M の変化によってもモルホロジーは変化している。つまり c =0.25 での混練中の分散構造は非常に不安定なものと予想される。機械的混合操作によるブレンドは、エネルギーを与えて無理やり分散混合させており、その状態は、必ずしも安定であるとは言えない。そのために混合を停止すると、安定な平衡状態に戻ろうとして分散構造の変化を起こすと考えられる。特に T_M の高い場合ほど、固化するまでの流動可能な時間が長く与えられ、分散相の会合の機会も増える。その結果、凝集が起こるなどモルホロジー

変化はより大きなものとなる。このことから、これらの挙動は徐冷時の冷却に要する時間を長くするほど顕著になると言える。

$c=0.50$ の場合を Fig. 4 に示す。いずれにおいても、PS は分散相であり溶出して穴となり、PP が連続相となっていると考えられる。急冷の場合 T_M が高くなるほど、分散相寸法は大きく、 $T_M=230^\circ\text{C}$ では隣り合う分散相が接触しあっているものもある。分散相寸法が大きくなるのは、 T_M が高くなると流動性が良くなり、混練過程での分散相の会合の機会が増えるためと考えられる。 $T_M=210^\circ\text{C}$, 230°C では、大きな分散相の他に小さな分散相があるが、これらの小さな分散相は混練過程において会合するに至らなかったものがそのまま残ったものと考えられる。

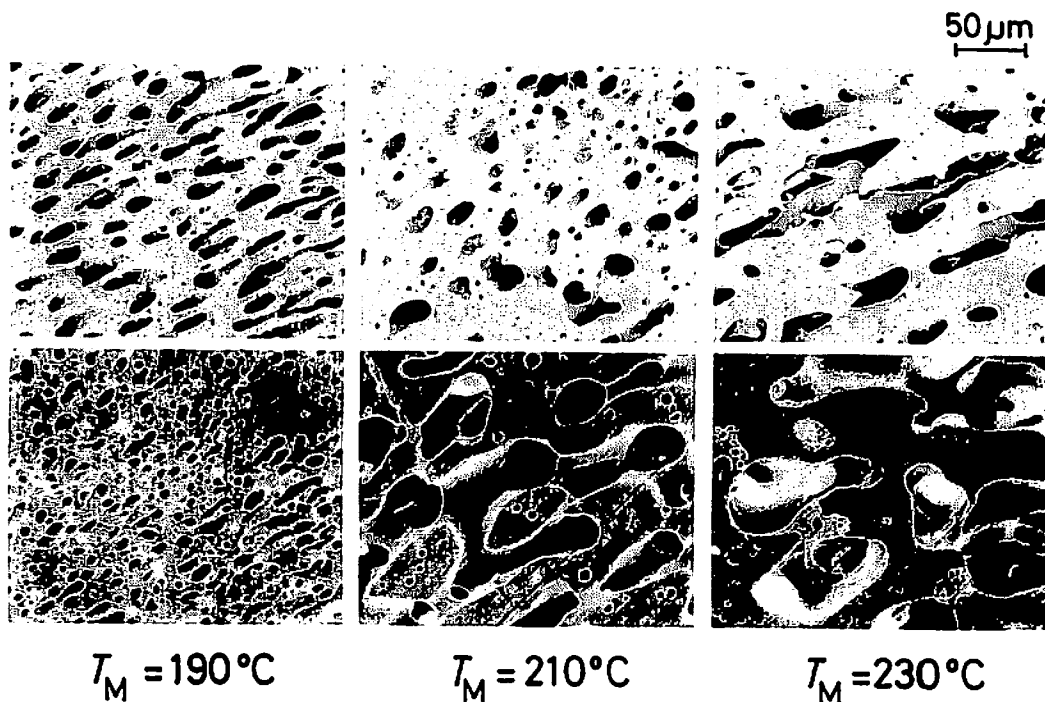


Fig. 4 Scanning electron micrographs of PP-PS blends of $(c)=0.50$ kneaded at various temperatures (T_M): upper, fast cooling; lower, slow cooling.

徐冷した場合でも T_M の上昇に伴い分散相の寸法が大きくなり、隣り合うものと接するようになっている。急冷と比べると、徐冷の方が T_M が高くなるほど、分散相寸法の大きくなる割合が大きくなる。これらのことは T_M が高い状態で、しかも流動可能な時間が長いほど、分散相の凝集する程度が大きくなるためと考えられる。このように $c=0.50$ では分散相の形状や大きさの変化はあるが相反転のような大規模な構造の変化は起こらない。

$c=0.75$ の場合を Fig. 5 に示す。ここでも溶剤に溶出し穴となる部分は PS で分散相、そして PP が連続相となっていると考えられる。急冷の $T_M=190^\circ\text{C}$ では不規則な形であるが、他のものはすべて分散相は球形に近い形状となっている。

3.2 HDPE-PMMA 試料

Fig. 6 に HDPE-PMMA 試料の $c=0.25$ における電子顕微鏡写真を示す。急冷した場合の $T_M=$

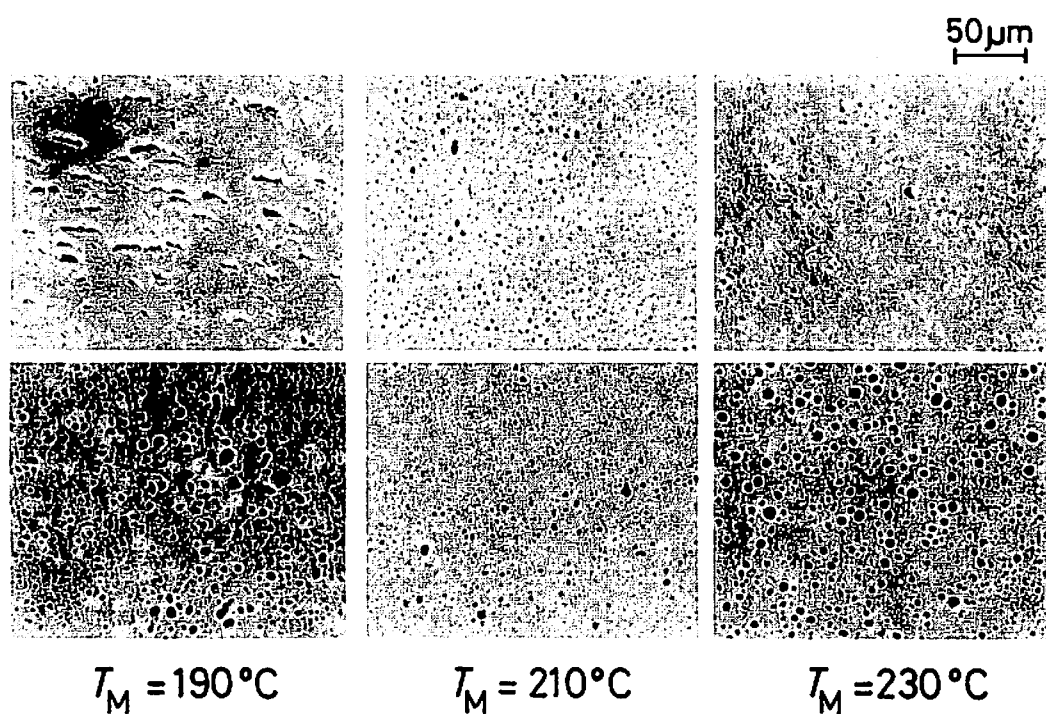


Fig. 5 Scanning electron micrographs of PP-PS blends of (c)=0.75 kneaded at various temperatures (T_M): upper, fast cooling; lower, slow cooling.

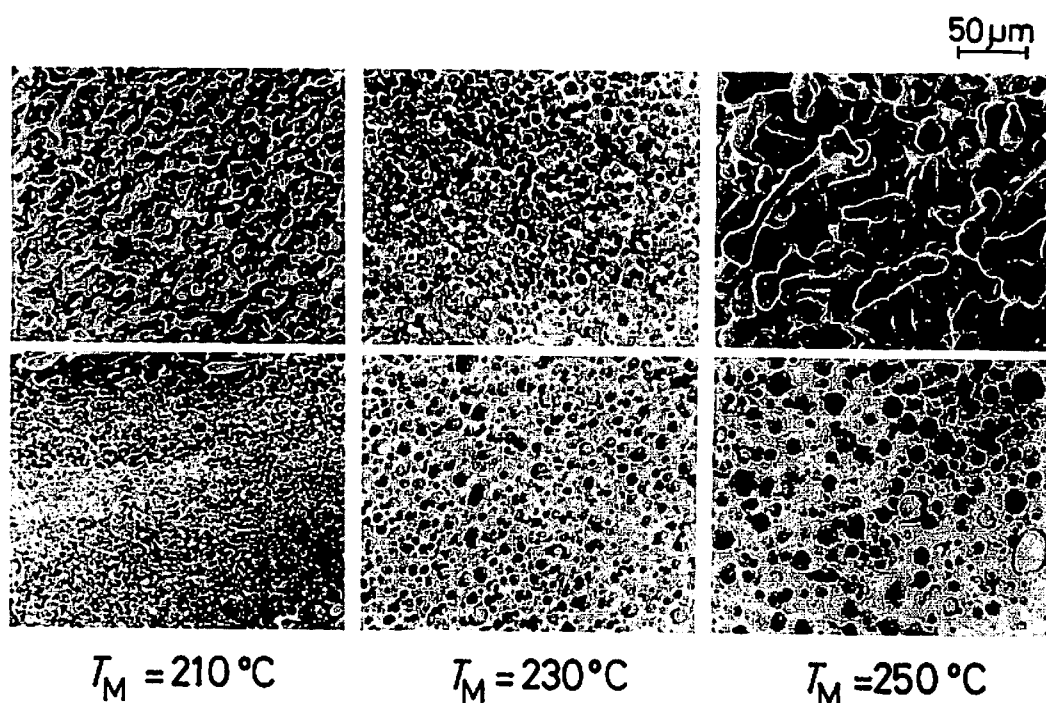


Fig. 6 Scanning electron micrographs of HDPE-PMMA blends of (c)=0.25 kneaded at various temperatures (T_M): upper, fast cooling; lower, slow cooling.

230℃ではHDPEが分散相、PMMAが連続相となっている。つまり連続相のPMMAが溶出することによってHDPE分散相の脱落した跡が浅いくぼみ状に残っていると考えられる。 $T_M=210^{\circ}\text{C}$ 、 250°C では両成分とも一見連続相のようにも見えるが、溶出するPMMAの溶出体積分を考

慮すれば HDPE が分散相となっていると判断される。 $T_M=230^\circ\text{C}$ では HDPE の形状は完全に独立した分散相を形成している。また $T_M=250^\circ\text{C}$ よりも分散相が細化していることから混練が進んだ状態にあることが分かる。練りブレンドは熔融状態の高分子材料を機械的混合により分散操作を行い、練り応力を介して分散混合形態が形成されると考えられている。このため、ブレンドする成分試料同士が似たレオロジー的性質を持っていないと、練り応力が均一に伝わらず不均質なブレンド物となる場合がある²⁵⁾。またゴムブレンドにおいて、ブレンドされる成分同士の粘度比が1に近いほど、分散単位が小さく、粘度比の違いによって分散相、連続相が反転するようになる²⁶⁾との報告もある。HDPE・PMMA 試料における成分試料では $T_M=230^\circ\text{C}$ で両成分の M の値がほぼ同じであり (Fig. 1), 混練応力が最も効率的に伝えられると考えられる。 $T_M=250^\circ\text{C}$ になると両成分の M の差が大きくなり混練が効率的になされないため分散相の寸法が大きくなるのであろう。また T_M が高くなると流動性が良くなるため分散相同士が会合しやすくなる。このことから $T_M=210^\circ\text{C}$ と 250°C では流動性の良い $T_M=250^\circ\text{C}$ の方が分散相が大きくなることが説明される。

徐冷した場合の写真の穴は HDPE が脱落したものであり、HDPE が分散相、PMMA が連続相の形態をなしていると考えられる。 $T_M=210^\circ\text{C}$ と 250°C を比較するとモルホロジー的に大きく異なっていることが分かる。両者には冷却時間の差の他に冷却開始時に持っている流動性の差がある。そのために徐冷時のモルホロジー的変化挙動が異なってくるものと考えられる。

$c=0.50$ の場合を Fig. 7 に示す。いずれの場合も PMMA が分散相であり、溶出せずに残ってい

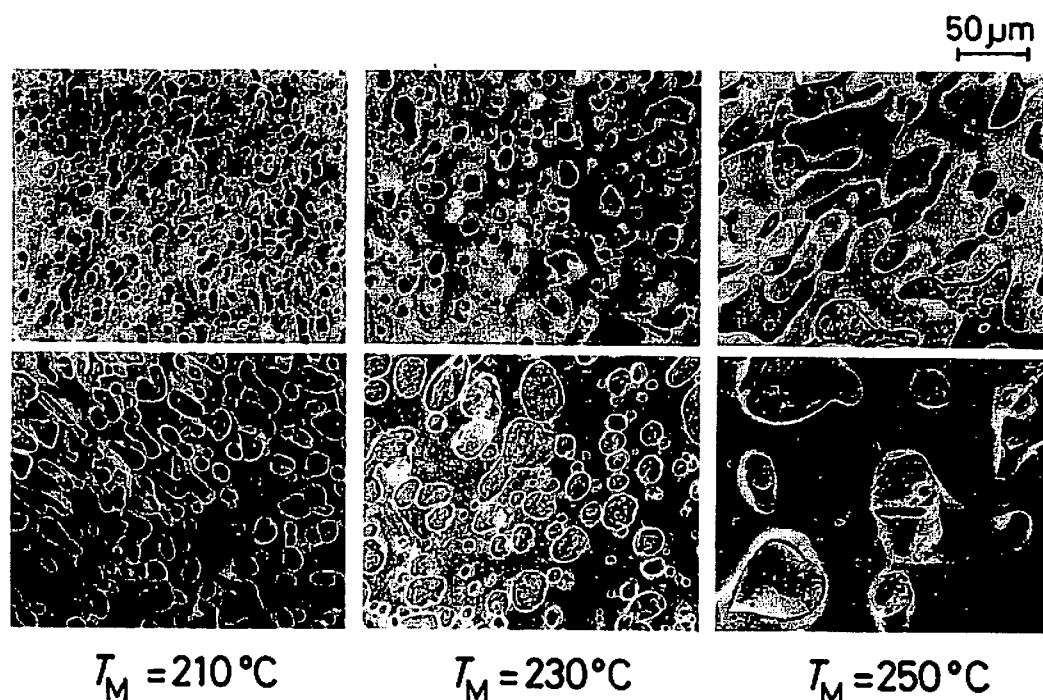


Fig. 7 Scanning electron micrographs of HDPE-PMMA blends of (c)=0.50 kneaded at various temperatures (T_M): upper, fast cooling; lower, slow cooling.

る部分は HDPE であり、連続相を成していると考えられる。急冷，徐冷共に T_M が高くなるほど，分散相寸法は大きくなる。また，徐冷した方が急冷したものよりも分散相寸法は大きい。つまり T_M が上昇し流動性が良くなるほど，また冷却時間が長く与えられるほど，分散相同士の会合する機会が増えるために分散相の寸法が大きくなるものと思われる。

Fig. 8 に $c=0.75$ における場合を示す。いずれも溶出する PMMA が分散相，HDPE が連続相となっていると考えられる。分散相の寸法は T_M や冷却速度にほとんど影響されない。

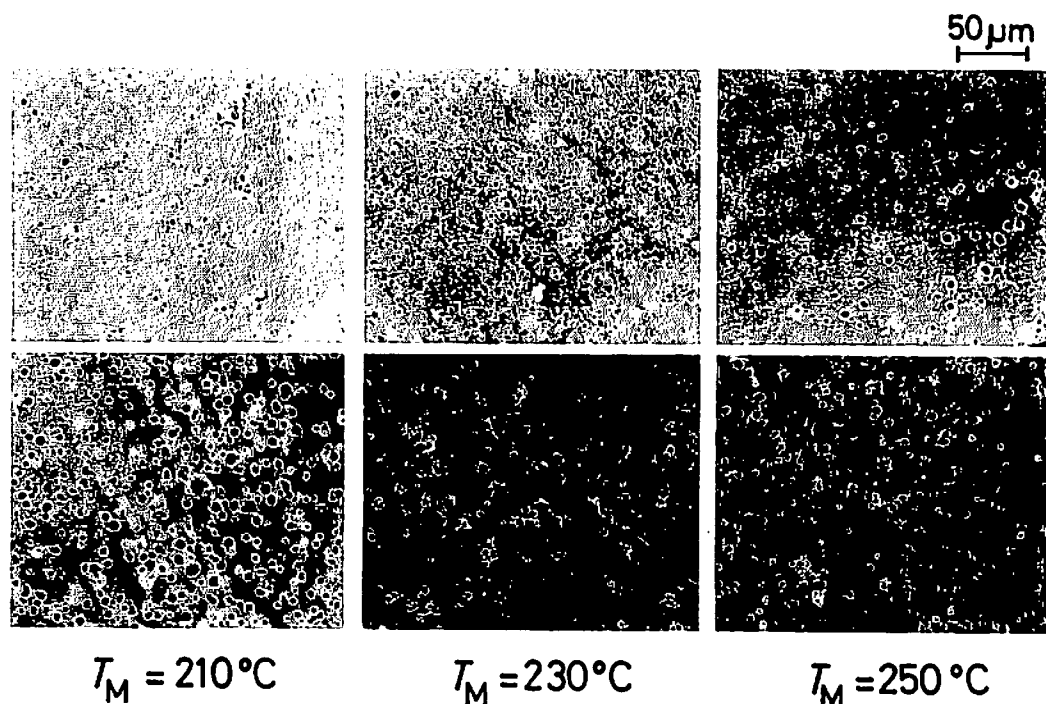


Fig. 8 Scanning electron micrographs of HDPE-PMMA blends of (c)=0.75 kneaded at various temperatures (T_M): upper, fast cooling; lower, slow cooling.

3.3 PP-PMMA 試料

Fig. 9 に PP-PMMA 試料の $c=0.25$ における電子顕微鏡写真を示す。Fig. 9 において急冷の 3 枚を比べると $T_M=230^\circ\text{C}$ において見られるような塊は T_M が高くなるほど細化しているのが分かる。 T_M が高くなるほど混練抵抗 (M) が減少し流動性が良くなる結果，混練されやすくなるため塊が細化するのであろう。これは前述した HDPE-PMMA 試料の $c=0.25$ とは異なった形の挙動である。これらの図において溶出しない大きな塊は PP から成る分散相と考えられる。

徐冷した場合は，上段の急冷と比べると全く様相が異なっている。これは冷却過程に大きなモルホロジー変化が起きていることを示している。特に $T_M=270^\circ\text{C}$ では両成分共，連続相であり，両連続相間の界面は複雑に入り組んでいる。両成分共連続相になるのは溶融-固化過程での流動可能な時間が他の T_M のものや急冷した場合と比べ長いため，初めに分散相が存在していても，分散相同士がその間に凝集する結果と考えられる。 $T_M=230^\circ\text{C}$ では穴は分散相の PP の脱落により生じたものと考えられる。 $T_M=250^\circ\text{C}$ になるとこの PP 分散相の寸法は大きくなる。

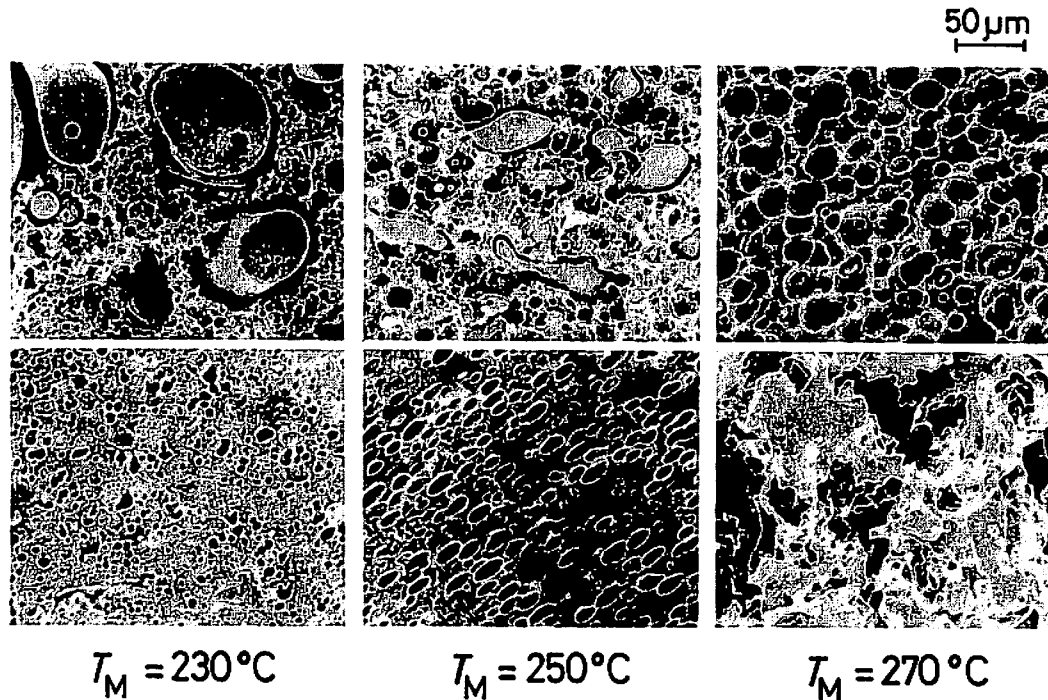


Fig. 9 Scanning electron micrographs of PP-PMMA blends of $(c)=0.25$ kneaded at various temperatures (T_M): upper, fast cooling; lower, slow cooling.

冷却方法の違いによって起こる分散構造変化を伴う大規模なモルホロジー変化は前項でも述べたように、当実験ではどの組合せ試料も $c=0.25$ で生じる。Nielsen の相反転が起きる場合の混合則²⁷⁾における相反転領域が、本報の組合せ試料の場合 $c=0.25$ において存在するため、この c における分散構造は、構造変化を起こしやすい状態となっている。そして T_M や冷却条件により、冷却時間が長く与えられるような場合ほど、エネルギー的により安定な状態になろうとするため、分散構造が大きく変化すると予想される。

次に $c=0.50$ の場合を Fig. 10 に示す。試料表面に見える穴はすべて浅いくぼみ状で、その縁はなだらかで、溶剤で浸食された跡のようである。また穴となっていない円形状の部分があり、その表面にはエメリペーパーの跡と思われる傷が残っている。このことからこの部分は溶出しない方の成分からできていることが分かる。くぼみ状の穴はこの不溶な分散相が脱落した跡であり、連続相部分は溶出する成分からなるものと考えられる。以上より、溶剤に不溶な PP が分散相、可溶な PMMA が連続相になっていると判断される。急冷の場合 T_M が低いと、分散相の形はあたかも餅を引き延ばし円形状に引きちぎられる前のようないびつなものであり、混合があまり進んでいないことを示している。徐冷した場合でも分散相の形が球に近づく他は大きな変化はない。 $c=0.25$ に比べ $c=0.50$ では、分散形態が冷却速度にさほど依存しない。

$c=0.75$ の場合を Fig. 11 に示すが、ここでは PMMA が分散相で溶出して穴となり PP が連続相になっていると考えられる。 $c=0.75$ では $c=0.25$ に比べて T_M や冷却方法の変化による分散相の形や大きさの変化は小さい。

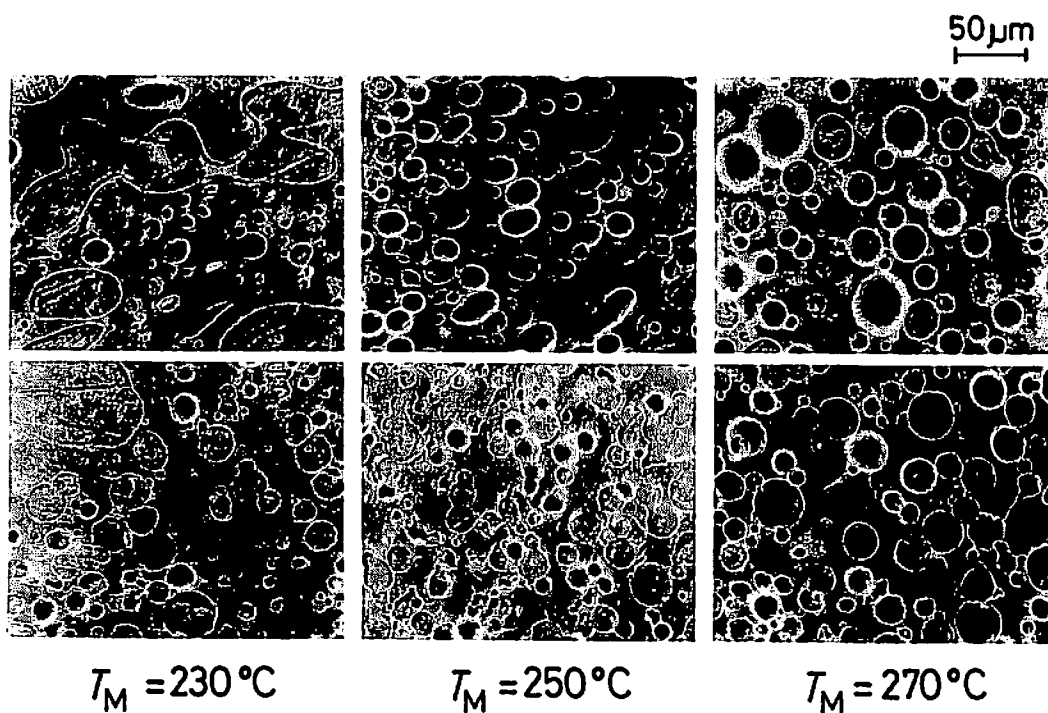


Fig. 10 Scanning electron micrographs of PP-PMMA blends of $(c)=0.50$ kneaded at various temperatures (T_M): upper, fast cooling; lower, slow cooling.

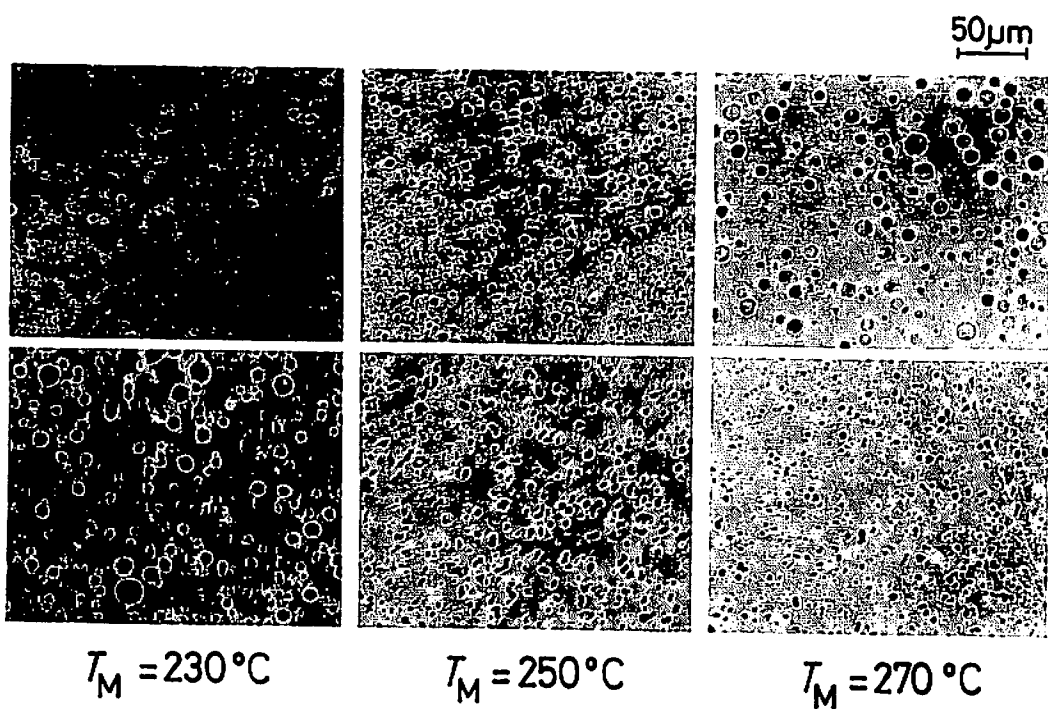


Fig. 11 Scanning electron micrographs of PP-PMMA blends of $(c)=0.75$ kneaded at various temperatures (T_M): upper, fast cooling; lower, slow cooling.

§ 4. 結 論

分散系高分子混合体のモルホロジーを、溶融—固化過程における冷却方法を変えて観察し検討した結果、以下のことが明らかになった。

- (1) PP・PS, HDPE・PMMA, PP・PMMA 試料のいずれも $c=0.25$ では T_M や冷却方法の変化によって、モルホロジーが大きく変化する。これはこの混合率において溶融時の分散混合状態が不安定な状態にあるためであろう。
- (2) PP・PS, HDPE・PMMA 試料の $c=0.50$ では T_M が高くなり流動しやすい状態になると、また、徐冷のように冷却に要する時間を長く取り冷却過程での流動できる状態を長い間保つと、分散相が会合して凝集して行く傾向が見られ、分散相の寸法は大きくなって行く。
- (3) いずれの組合せ試料も $c=0.75$ では T_M や冷却方法を変化させてもモルホロジーに大きな変化は無く、この混合率での分散混合状態がかなり安定的なものであることを示している。

文 献

- 1) 日本化学会編, “複合材料”, 学会出版センター, 東京 (1975).
- 2) 西 敏夫, 秋山三郎, 井上 隆, “ポリマーブレンド”, シーエムシー, 東京 (1979).
- 3) 高分子学会編, “ポリマーアロイ”, 東京化学同人, 東京 (1981).
- 4) 笠島正行, 福島邦博, 伊藤勝彦, 日本塑性加工学会誌・塑性と加工, **21**, 239 (1980).
- 5) 笠島正行, 福島邦博, 伊藤勝彦, 高分子論文集, **38**, 95 (1981).
- 6) C. D. Han, “Rheology in Polymer Processing”, Academic Press, New York (1976), p.165.
- 7) 小野木重治, 日本化学雑誌, **87**, 1245 (1966).
- 8) 笠島正行, 森 芳郎, 化学工学, **37**, 915 (1973).
- 9) 笠島正行, 菅沼 彰, 国井大蔵, 伊藤勝彦, 日本レオロジー学会誌, **7**, 27 (1979).
- 10) 笠島正行, 菅沼 彰, 国井大蔵, 伊藤勝彦, 高分子論文集, **36**, 481 (1979).
- 11) M. Kasajima, *Bull. College Eng., Hosei Univ.*, **14**, 13 (1978).
- 12) M. Kasajima, *Bull. College Eng., Hosei Univ.*, **14**, 25 (1978).
- 13) M. Kasajima and K. Ito, *Bull. College Eng., Hosei Univ.*, **16**, 85 (1980).
- 14) M. Kasajima and K. Ito, *Bull. College Eng., Hosei Univ.*, **17**, 11 (1981).
- 15) 笠島正行, 伊藤勝彦, 菅沼 彰, 国井大蔵, 高分子論文集, **38**, 239 (1981).
- 16) 笠島正行, 伊藤勝彦, 菅沼 彰, 国井大蔵, 高分子論文集, **38**, 245 (1981).
- 17) 笠島正行, 伊藤勝彦, 菅沼 彰, 国井大蔵, 高分子論文集, **38**, 253 (1981).
- 18) 笠島正行, 伊藤勝彦, 菅沼 彰, 国井大蔵, 高分子論文集, **37**, 41 (1980).
- 19) 笠島正行, 伊藤勝彦, 菅沼 彰, 国井大蔵, 高分子論文集, **37**, 419 (1980).
- 20) 小高忠男, 高分子, **32**, 180 (1983).
- 21) 笠島正行, 高橋 淳, 高分子論文集, **40**, 667 (1983).
- 22) 清水二郎, 奥居徳昌, 山本 学, 石井昌樹, 高久 明, 繊維学会誌, **38**, T1 (1982).
- 23) R. G. Cox, *J. Fluid Mech.*, **37**, 601 (1969).
- 24) H. Vanoene, *J. Colloid Int. Sci.*, **40**, 448 (1972).
- 25) 高分子学会編, “ポリマーアロイ”, 東京化学同人, 東京 (1981), p. 8.
- 26) G. N. Avgeropoulos, F. C. Weissert, P. H. Biddison, and G. G. A. Böhm, *Rubber Chem. Technol.*, **49**, 93 (1976).
- 27) L. E. Nielsen, *Rheol. Acta*, **13**, 86 (1974).