



6-ナイロンとポリプロピレンとのブレンド物の粘弾性挙動

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-07-14 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 小松, 藤男, 帰山, 明俊 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/3548

6-ナイロンとポリプロピレンとの ブレンド物の粘弾性挙動

小松 藤男・帰山 明俊

Viscoelastic Behavior of Blends of Polypropylene and 6-Nylon

Fujio Komatsu and Akitoshi Kaeriyama

Abstract

The authors have researched viscoelastic behavior for blends of polypropylene (P.P) and 6-Nylon(6N) on account of reproduction and utilization of the disposals of polar and nonpolar polymeric materials by blending.

Polypropylene-maleate (MAH-P.P) has been synthesized from polypropylene and maleic acid anhydride for blending with these materials.

The investigation of rheological properties for blends of P.P, 6-N and MAH-P.P was carried out, using the compression creep method of the parallel plate plastometer.

The results have shown that blends in case of (1:1:1) weight ratio of three components were near homogeneous dispersion state, and not so brittle as each component, in comparison with brittle blends of two components, 6-N and P.P without MAH-P.P, and that MAH-P.P and 6-N were reacted, and MAH-P.P and P.P were mutually dissolved.

Secondly, they have been able to make the synthesized master curves of various blends and each component about modulus of elasticity-temperature-time (sec), and it was very effective to use these curves for melts reproduction of the disposals for polymers.

1. 緒 言

最近の著しい石油化学の進歩から、高分子材料もポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアミド、ポリ塩化ビニール、ポリカーボネート等、種々の非極性並びに極性材料として多量に生産され、現今では、装置材料、機械材料並びに一般家庭用品にまで普及されている状況にある。又、それと平行して、その廃棄物としての処理に困難を来たしている現況でもある。

さて、著者等が特に注目したのは、一般に廃棄物として放棄されるプラスチック又は生産過程で投棄される工業製品(規格外)のプラスチックの中、非極性物質と極性物質との混合系のものについての再生利用化にあった。一般に非極性同志のブレンド化は、溶解度パラメーターが類似する点から容易であり、又極性同志のブレンド化では、化学反応を伴い、少々、容易と考えられ、之等については、多数の論文が報告されている。併しながら、非極性材料と極

性材料とのブレンド化は、甚だ容易ではなく、色々と試みはなされているが、現実に沿った方法は甚だ少ない。本研究の目的は、非極性材料の代表的なものとしてポリプロピレンを、又、極性材料として6-ナイロンを選び、ポリプロピレンよりは極性的であり、且、6-ナイロンとは若干、化学反応を生ずる様な物質としてポリプロピレン-マレート(変性ポリプロピレンと云う)を新たに合成して、両者の間に介在させることによりブレンド化を試み、両者の持っている物性と比較し、余り低下させることなく、且、剝離されず、構造材料として再生利用化することである。そのために、本実験では、ブレンド化並びに圧縮クリープ試験が行なわれた。

既にこの研究に関連して、ポリプロピレンの改質研究すなわち、 ZnF_2 (5%)を用いて6-ナイロン(10%)とブレンド化し、引張強度、伸び、耐アーク性、染色性を向上させる研究¹⁾或いは、耐摩耗性材料として用いられるためのナイロンとポリエチレンの成形時のブレンド化²⁾が最近行なわれつつある。又、本研究に直接関連して、井手等³⁾が変性ポリプロピレン(変性P.P)(1.15モル%マレート)を6-ナイロンとポリプロピレンに用い、その分散状態をM.I(メルトインデックス)の値から追究されているのみである。

従って、本研究では、著者等は変性ポリプロピレンを混入しない場合の単なる機械的混合物の分散状態と、変性ポリプロピレン(0.1モル%マレート)を混入した際の相溶化並びに化学反応を伴う様な分散状態並びにそれらの力学的挙動特に圧縮クリープの点からの粘弾性挙動を究明した。

2. 変性ポリプロピレンの合成

2-1 試料

ポリプロピレンは住友化学K.K.製のペレット状のもの(S101)で分子量 16×10^4 であり、これを著者等は、こまかく粉碎し30メッシュ程度のものを実験に使用した。又、無水マレイン酸、過酸化ベンゾイル、アセトン、キシレンは特級品のものが使用された。

2-2 ポリプロピレン(P.P)への無水マレイン酸(MAH)導入実験方法

窒素流通下で、セパラブル三口フラスコ中にキシレン250ml及び前記の粉碎したP.Pを10gと無水マレイン酸10gを投入し、常温で30分程度攪拌を行ない、試料の分散を均一にした後に、マントルヒーターにより $120^\circ C$ までフラスコ内を昇温せしめ、P.Pが完全に透明になって、キシレン中に溶解した後、開始剤として過酸化ベンゾイル0.1gを入れ、反応を続ける。約3時間~4時間の後に反応を完了せしめ、反応溶液中の温度が $80^\circ C$ 程度に下がるまで放置し、その後反応物中の未反応無水マレイン酸を除去するため、これらアセトン中にかきまぜながら流し込む。それを吸引濾過し、固状の反応物を分離させる。又、さらにこれをアセトンでよく洗い、濾過を繰り返す。この反応物を室温乃至 $40^\circ C$ 程度で乾燥し、2,3日経過したものを変性P.Pとして使用した。

2-3 合成装置

実際に使用した反応装置は、図1の通りである。使用される窒素ガスの不純物を取り除くためにピロガロール、濃硫酸、塩化カルシウムが用いられ、温度の調整はスライダックによった。

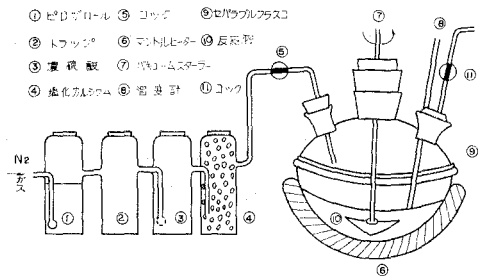


図1 合成装置

2-4 合成実験の結果と考察

(A) P.P と MAH との反応の確認

前述の合成実験によって、P.PにMAHが導入されているかを確認するため、反応物を成型機を用いたり、又は熔融させて、厚さ0.3~0.5 mm程度の膜を作り、赤外スペクトルの測定結果は、図2に示される。これを未変性P.Pの赤外吸収スペクトルの図3と比較すると、変性P.Pの特徴ピークとして、1770 cm^{-1} 、1785 cm^{-1} 、1860 cm^{-1} に酸無水物によるMAH特性ピークが認められた。もし、未反応のMAHモノマーが存在するならば、C=Cの吸収である1660 cm^{-1} にピークが現われる筈であるが、図2から分かるように、1660 cm^{-1} 附近での吸収は認められない。つまり、未反応物のMAHはアセトン洗滌で十分に除去されていると考えてよい。

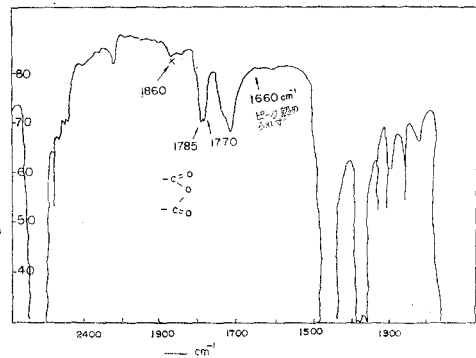


図2 変性P.Pの赤外吸収スペクトル

従って、どの程度のMAH量が導入されているかは、図4の如き赤外吸収スペクトルの、1785 cm^{-1} と840 cm^{-1} ピークとの吸光比と反応MAH(mol%)との関係が直線上に乗るといふ検量線図から、MAH量を算出し、ここでは0.1 mol%の含有量が示された。

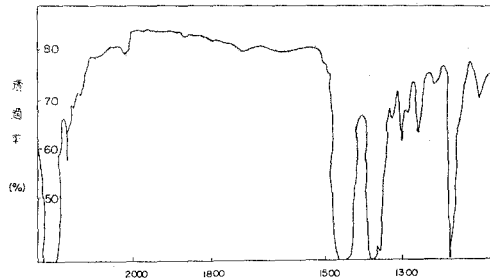


図3 P.Pの赤外吸収スペクトル

以上の測定からP.PにMAHを導入することが明らかになった。

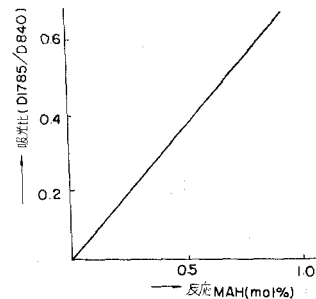
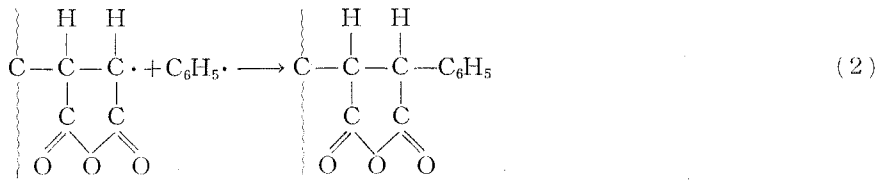


図4 反応MAHと吸光比との検量線 (D 1785/D 840)

(B) 変性ポリプロピレンへの反応機構

変性P.Pに至る反応過程は開始剤が用い



彼等は、この構造体を確認するため、反応ポリマーの赤外吸収スペクトルから、 700 cm^{-1} 、 720 cm^{-1} 附近にその吸収を認め、フェニル基に基くものとして、吸光比と MAH 反応量との関係をプロットし、MAH 反応量に比例して吸光比が増加するのを認めている。すなわち、P.P-MAH ラジカルは過酸化ベンゾイルの分解によって生ずる一次ラジカルと反応して停止すると考えられる。

著者等も反応物の赤外吸収スペクトルを調べた結果、 700 cm^{-1} 、 720 cm^{-1} 附近にピークを認め、又、反応条件からして、(2)の反応が大部分を占めるものと考察した。

3. 変性 P.P を媒介としない P.P と 6-N とのブレンド化

3-1 ポリマーブレンドと機械的分裂

ポリマーブレンドを有効に行なう方法の一つとして、ブレンドする素材ポリマーと共通なセグメントを有するポリマーの添加があげられるが、ブレンド素材は各種各様で、それぞれに適合するコポリマーを用意することは不可能である。ブレンドプロセスは多くの機械的な処理を含むので、プロセス中において相互結合体の生成も十分に期待される。これをメカノケミカル反応⁴⁾といわれ、この反応の方法として、固体ポリマーの場合、ロール、スクリー、パンバリーミキサー、ニーダーによる練り上げ、パイロミル、ボールミルなどでの擦りつぶし、細口押し又は射出、摩擦、膨潤などがある。

ここでは、粉砕機による擦りつぶしを行なった。著者等は媒介物を入れない 6-N と P.P とのブレンドを行ない、1 回目は粒状のまま混合し成型機にかけ、熔融状態での混合を図ったが、これは不成功に終わった。次いで、粉砕を行なった P.P がポリ容器の側壁に着き易く、活性化され易いことに着目し、6-N と P.P の粉末を同量とって成形を行なった。前回に比較し、使用出来るものが出来たので、次に、粉砕機中で混合、粉砕を同時に行なって成形し、更にこの操作を繰り返し行ない、6-N:P.P の配分比を 2:1、1:2 にして成形を行なった。これら 4 種類のブレンド物はいずれも縞模様を有し、不均一分散は肉眼的にも観察され、試料の作製のため切断の際、切片を中心に白濁を生じ、ホモポリマーの如く、平滑な面を得ることが出来なかった。

3-2 密度

表 1 の試料の成形条件の下で、得られた試料片の密度を表 2 に示す。記号 p は重量をマイクロメーターの測定により得た体積で割った見掛け密度で、記号 Q は p に示した 6-N, P.P,

表1 試料の成形条件

名 称	配 合 比		射出圧 (kg/cm ²)	射出温度 (°C)	金型温度 (°C)	圧滞留時間 (sec)	冷却時間 (sec)
	6-N	P.P					
H	50	50	800	220	55~60	5	30
I	50	50	800	220	55~60	5	30
J	33	67	800	214	55~60	5	30
K	67	33	800	220	55~60	5	30
6-N	100	0	800	220	55~60	5	30
P.P	0	100	800	166	45~50	5	30

表2 密 度

名 称	P	Q	R	S	X	Y	Z
	見掛け密度	見掛け値 計 算	浮沈法密度	浮沈法値 計 算	R/P	S/R	Q/P
6-N	1.097	—	1.132	—	1.032	—	—
P.P	0.875	—	0.905	—	1.034	—	—
変性 P.P	0.884	—	0.917	—	1.037	—	—
H	0.954	0.987	0.980	1.019	1.027	1.040	1.038
I	0.949	0.987	0.974	1.019	1.025	1.045	1.040
J	0.940	0.935	0.971	0.981	1.033	1.010	1.014
K	0.971	1.025	0.991	1.056	1.021	1.066	1.055

変性 P.P の値を用い、配合比から計算によって求めた値である。記号 R は浮沈法から得た値で、記号 S は R に示した 6-N, P.P, 変性 P.P の値を用い、配分比から計算によって求めた値である。記号 X は、浮沈法による密度と見掛け密度との比で、記号 Y は浮沈法による密度をもとにした計算値と浮沈法による密度との比である。又、 Z は見掛け密度をもとにした計算値と見掛け密度との比である。なお実測値はいずれも平均密度である。

表2から、ブレンド H, I, K における Y, Z の値が大きく、理想的分散状態からのずれが大きいことがわかる。J は不均一分散 H, I, K と理想分散状態の中間にあり、僅か乍ら期待が持たれる値といえよう。この表に示された値は、すべて圧縮クリープ試験後の試料から得たものである。

ブレンドポリマーの密度はブレンドによる容積変化がない場合、混合の容積分率に比例する。このことは表2の結果から判断される。すなわち、混和性に欠けるブレンド系の比容積は単純な平均値以上に増大するので、密度とブレンド組成との関係図は、単独ポリ

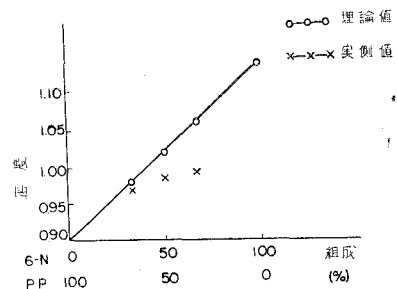


図5 6-N, P.P ブレンドポリマーの密度と組成との関係

マーの値を結ぶ直線よりも下方に弯曲する。Kuleznev⁵⁾はポリスチレンとポリメタアクリル酸メチルとをロールブレンドしたフィルムについてこの関係を求めている。著者等は、6-N, P.Pブレンド H, J, K の密度と組成との関係を図5に示した。

図5から、6-Nの組成割合が増加するにつれて理論値からのずれが大きくなっていることがわかる。この事は、6-NとP.Pとの成型時点で温度における流動性の差から、ブレンド物に占める6-Nの割合が低下したことによるとと思われる。

3-3 変性P.Pを媒介としないブレンドポリマーの弾性率について

著者等は、変性P.Pを媒介としないブレンドポリマー4種を作成し、試験試料とした。この中で、HとIとは共に6-N:P.P=1:1(重量比)であるが、Iは粉碎機に三度かけた後、粉末を成型機にかけたものである(約1時間半)。Jは6-N:P.P=1:2, Kは2:1の組成である。これらの試料を三連式パラレルプレートプラストメータにかけて弾性率を測定した結果を図6に示すと、理想的には、弾性率は、K, H, I, Jと順次低下する筈であるが、予想に反し、40°C以下では、H, J, Kの弾性率はほぼ同じ値を示し、Iは可なり小さくなっている。50°C~90°CではJ, K, H, Iの順に、弾性率は減少し、90°C以上では何れも6-N, P.Pの持つ弾性率以下となり、よくブレンドしていない結果が明瞭に示されている。この点は密度の点で触れた様に、実測値と期待値(密度)との差がKでは5~6%, H, Iでは4%である点と相関関係があり、混和性は余り良くないことがわかった。

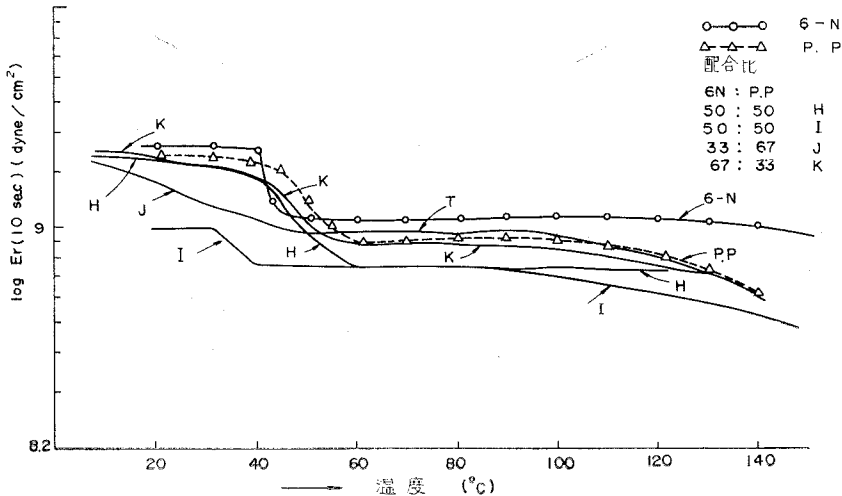


図6 6-N, P.P各ブレンドの弾性率と温度

4. 変性 P.P を媒介とした P.P と 6-N のブレンド化

4-1 ブレンド方法

著者等は合成された変性 P.P, 6-N 及び P.P 粉碎機により粉碎し, 同じ粒度 (30 メッシュ以上) に揃えた後, 各種重量配合比に合わせて混合する。混合したものを射出成型機中に投入し円柱状に成形した。成形温度は 180~210°C の間であり, 種々の配合比のものはすべて, この温度で成形された。その成形条件と密度は表 3 に示される。

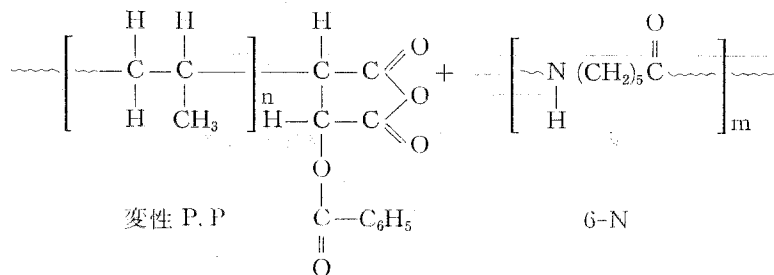
表 3 成形条件と密度との関係

試料	成形温度 (°C)	密度 (実測値)	密度 (計算値)	条件
6-N	230	1.097	—	成形圧 40 kg/cm 圧滞留時間 5 sec 金型温度 55~60°C 冷却時間 30 sec
P.P	165	0.874	—	
変性 P.P	155	0.884	—	
6-N:P.P:変性 P.P				
1 : 1 : 1	190~200	0.946	0.941	
2 : 2 : 1	190~200	0.951	0.965	
4 : 4 : 1	190~200	0.954	0.974	
8 : 8 : 1	190~200	0.962	0.980	
1 : 0 : 1	190~200	0.971	0.991	
8 : 1 : 1	215~220	1.039	1.053	
1 : 8 : 1	180	0.887	0.897	

ブレンド物におけるそれぞれのホモポリマーの重量比に合わせてブレンド物の密度を間接的に計算したものと, 直接測定によって得られたものとを比較して, 計算値と実測値とは, 総じて一致していると云えよう。これは, とりもなおさず, ほぼよく混合が行なわれているという結果と考察される。特に 1:1:1 重量比の場合が特に効果的ブレンド比として観察される。

4-2 ブレンド状態

前述した如く, ブレンド物を得ることに成功したが, このブレンド物が, どのような内部状態であるのかを考察すると, まず成型機中で熔融反応が起っていると考えられ, 変性 P.P 中の MAH 側鎖と 6-N 分子の末端アミノ基との間に起る反応である。すなわち



5-1 実 験

実験方法および装置は、章3.で行なわれたものと同様である。又、試料は表3の条件で成形したものが使用された。圧縮クリープの実験での測定範囲は、25 kg 荷重下、30~150°Cの温度範囲及び測定時間は $10^4 \sim 10^5$ secの範囲である。

5-2 結果と考察

(A) 粘弾性の挙動の領域について

著者等は、ブレンド物を検討する前に、6-N, P.P, 変性 P.P に対する単独成分の挙動を究明した。図7は $\log Er(10 \text{ sec})$ と $\log Er(10^4 \text{ sec})$ を温度に対してプロットしたものである。P.P 及び変性 P.P はほぼ同じ挙動を示し、6-N はガラス状領域、転移領域、ゴム平坦領域、及びゴム流動領域の初期の各領域を示している。図7から解かる様に、変性 P.P と P.P は溶融点に近接するにつれて、多少の相違を示し、変性 P.P の Er (弾性率) は、P.P よりも小さくなる傾向にあり、この点は融点の測定の場合に、変性 P.P が P.P よりも数度低いことから一致している。又低温側では、変性 P.P と P.P とはほとんどその挙動は変わらない。又、この両者は6-Nと比較すると、低温側では、かなり大きな相違を示し、6-N に比し、変性 P.P 及

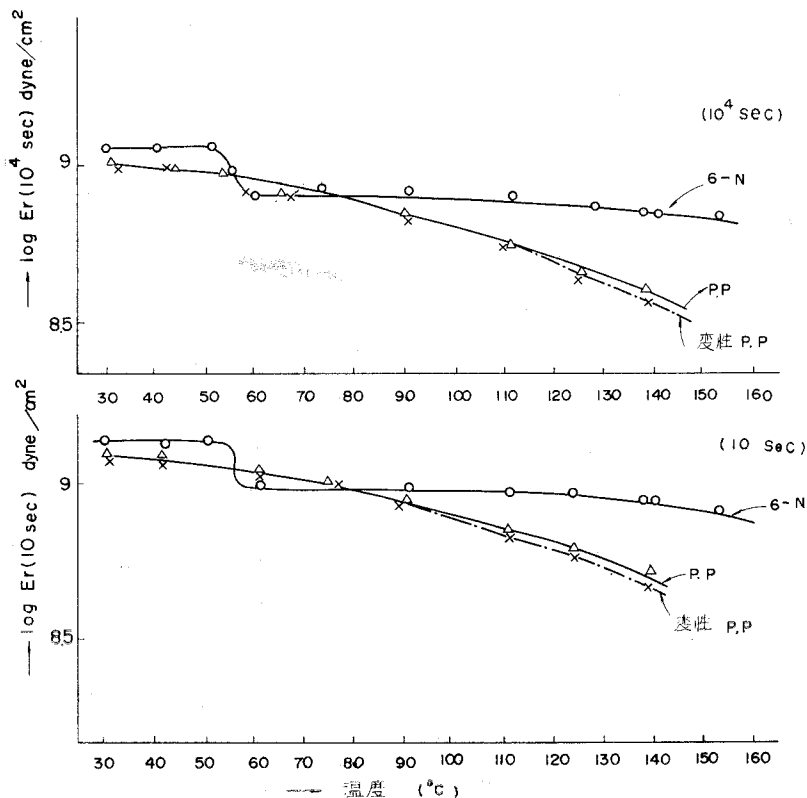


図7 6-N, P.P 変性 P.P の $\log Er(10, 10^4 \text{ sec})$ と温度との関係

び P.P の弾性率は小さい。高温側では一層明確に、弾性率の相違がみられる。即ち、6-N は、 $100^{\circ}\sim 150^{\circ}\text{C}$ ではゴム状流動領域の初期であり、変性 P.P.、及び P.P はゴム状流動領域の後半にあたるため、明確な差がみられると考察されうる。従って配合比による明確なる違いは低温側よりは高温側に一層よく認められる点に注目し、又、変性 P.P と P.P とは同じ挙動を示すので之を一群の物質と見做し、之に添加する 6-N の含有量 (重量) の増加に注目し乍ら、二つの物質のブレンド物として考え、検討を行なった。

(B) 6-N の含有量 (重量) 増加について

供試した 6-N の含有量 (重量) % は 5 種類である。

まず 130°C における 10^4 sec の弾性率を各々のポリマーについて表 4 に示し、6-N の含有量 % に応じて弾性率の変化を観察すれば、6-N の影響は大であることがわかる。又、6-N の弾性率を 7.6×10^8 dyne/cm² とし、P.P の弾性率を 4.0×10^8 dyne/cm² として配合比に応じて弾性率を計算した時の値と実測値とを比較したが、僅少のずれがあることがわかった。

(C) 変性 P.P と 6-N とのブレンド物 (1:1) について

著者等は図 8 に 6-N と変性 P.P との配合比 (重量) が 1:1 のものの温度と $\log Er (10^4 \text{sec})$ との関係を示した。図 8 から解かるように、この配合比でのブレンド物は 55°C のガラス転移温度を持ち、ゴム状平坦領域と考えられる部分は、6-N、及び変性 P.P のそれよりも低い弾性率を有している事実は、新に化学的結合をしたものと考えられる。 $110^{\circ}\text{C}\sim 115^{\circ}\text{C}$ 程度まで、この領域が続き、 $120^{\circ}\text{C}\sim 130^{\circ}\text{C}$ に至って急に弾性率の低下が見られ、変性 P.P の弾性率へと近づく。又、図 8 に、この配合比に応じた弾性率を算出し、プロットしたものを点線で示す。

表 4 種々の 6-N 含有量ブレンド物の 130°C , 10^4 sec での Er

6-N 含有量 %	130°C , 10^4 sec の Er	計算値 Er
100	7.6×10^8 dyne/cm ²	—
40	6.7×10^8 dyne/cm ²	5.4×10^8
33	6.5×10^8 dyne/cm ²	5.2×10^8
10	3.8×10^8 dyne/cm ²	4.4×10^8
0	4.0×10^8 dyne/cm ²	—

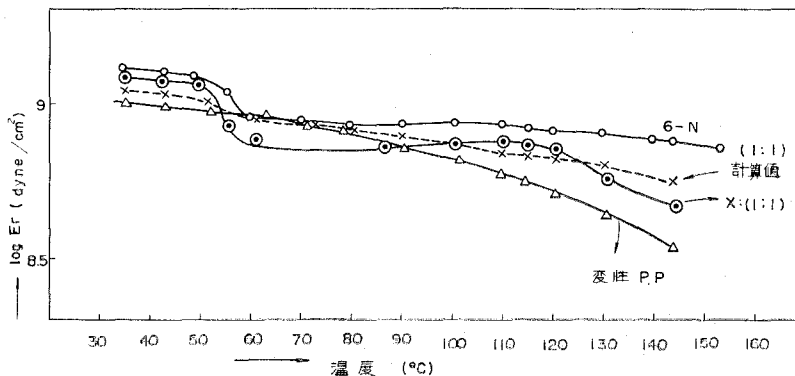


図 8 変性 P.P と 6-N ブレンド物 (1:1) の $\log Er (10^4 \text{sec})$ と温度との関係

この計算値と比較すると、非常に異なった挙動が低温側で示され、高温側では、計算値に近接するが、より変性 P.P に近い値が示される。また、低温側では、ブレンド内の 6-N 挙動に大きく影響を受ける傾向があり、明らかに転移領域を有し、又、50°C 以下ポリプロピレンのガラス転移点 (約 -18°C) 以上でナイロンの挙動に一致する傾向が示される。

(D) 変性 P.P:P.P:6-N (1:1:1) のブレンド物について

図 9 に、1:1:1 のブレンド物の温度に対する $\log Er(10^4 \text{ sec})$ との関係を示した弾性率—温度曲線が示される。この配合比における弾性率曲線は 6-N、P.P 及び変性 P.P の一群の弾性率曲線の間を通過している。図 9 から、60°C 以上 100°C 付近までは弾性率が単独成分よりも多少低く、一定値を持つ。併し、100°C 以上の温度に対しては、変性 P.P、P.P の影響が現われ、図 8 と同様な挙動を示す。この配合比のブレンド物の算術平均により求めた弾性率を点線で示すと、この計算値は 100°C 以上 150°C までの範囲では実測値に近いことが示された。

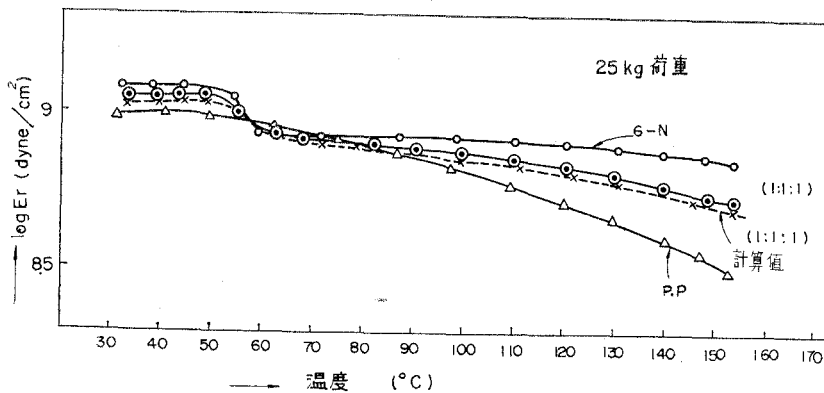


図 9 P.P, 変性 P.P, 6-N のブレンド物 (1:1:1) の $\log Er(10^4 \text{ sec})$ と温度との関係

(E) 変性 P.P と 6-N との比を一定にした場合の P.P 含有量増加に対する挙動について

P.P のブレンド物に対する割合を 0%, 33.3%, 80%, 100% と増加させた時の $\log Er(10^4 \text{ sec})$ —温度曲線が図 10 に示される。図 10 から明らかなように、配合比の差が力学的挙動に影響を及ぼしていることがわかった。6-N:P.P:変性 P.P が 1:1:1 の場合はガラス転移領域を有しているが、1:8:1 のブレンド比の場合には、変性 P.P や、P.P と同じ力学的挙動を示すと考えることが出来、ガラス転移領域は非常に緩やかな曲線として現われて来る。即ち、この場合は、6-N の含有量は 10% であって、この割合では 6-N の特徴ある力学的挙動を示さぬようになり、ブレンド化の理論—海—島理論⁹⁾における海に相当する部分が一群の P.P に当てはまり、6-N が島の領域に相当することとなり、従って、当然、力学的挙動の主体は海領域である P.P 領域に代表されることとなる。6-N 含有量 % が 33.3% では、 Er は計算値に近いブレ

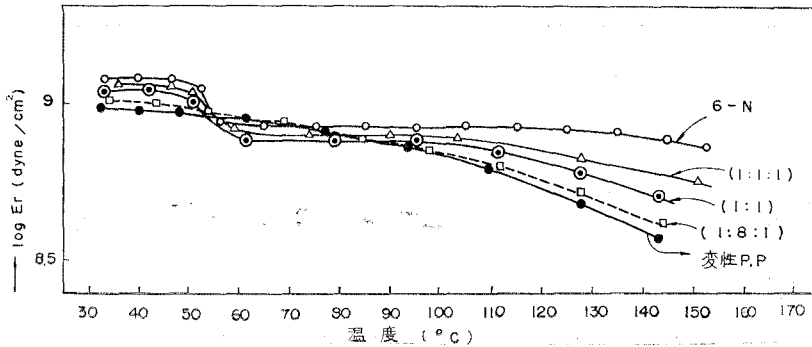


図 10 P.P. の含有量増加に対する $\log Er(10^4 \text{ sec})$ —温度曲線

下化が起き、且、低温部では 6-N の影響の方が大きい結果を示し含有量 6-N が化学結合体として P.P. に対し島より海の領域に入った挙動と考察される。

(F) 6-N の含有量増加に対する挙動について

6-N のブレンド物に対する割合を増加させた場合の $\log Er(10^4 \text{ sec})$ —温度曲線は図 11 に示される。図 11 から 6-N:P.P.:変性 P.P. が 8:1:1 の配合比を持つブレンド物についての弾性率—温度曲線では、 T_g (ガラス転移点) 以下の温度で、6-N とほとんど同じ挙動であり、約 60°C 以上では、多少低い弾性率を示し、1:1:1 のブレンド物よりも大きい弾性率を示し、ここでも 6-N の影響が大きいことがわかる。すなわち、6-N と変性 P.P. との結合体並びに P.P. は島領域となり、6-N が全く海領域を示すに外ならない。従って 6-N 単独体に近い力学的挙動を示すことは明らかである。

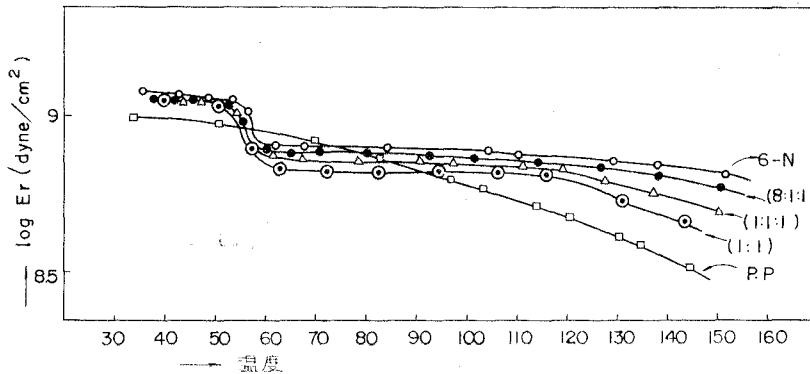


図 11 6-N 含有量増加に対する $\log Er(10^4 \text{ sec})$ —温度曲線

(G) ブレンド物における変性ポリプロピレンの含有量の増加に対する挙動について

著者等は 6-N と P.P. を一定にしておき、変性 P.P. の含有量を増大させたとき、ブレンド物の挙動を究明した。図 12 は Er —温度曲線であり、変性 P.P. % の変化による 4 本の曲線で

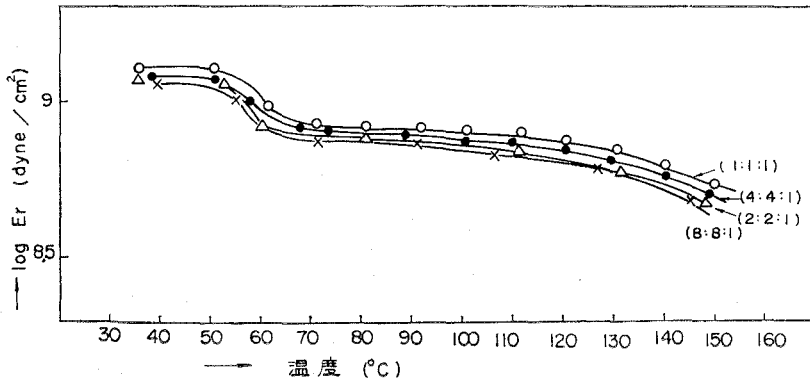


図 12 変性 P.P. の増加における $\log Er(10^4 \text{sec})$ —温度曲線

は、いずれも同じ様相を呈するが、変性 P.P. の含有 % がそれぞれ、比較的近い混合比のため物性的に余り変らない。6-N と P.P. との同じ割合のものに対する変性 P.P. の 32~5% 含有の場合は、変性 P.P. の影響は顕著に現われない。この関係は、6-N と P.P. との間に接着剤としての変性 P.P. の役割と見るのが妥当と考えられ、その接着層は薄い方が工学的意味において有効ではあるが、ある層までは同一効果を持ち、その層の厚さに相当する限界が変性 P.P. 含有 % が 33% 程度であり、層の厚さの増大は、接着層の力学的効果が現出し、工学的経済的には適当ではなくなるし、又変性 P.P. の効果よりも、P.P. としての効果に移動する事となる。更に含有量の増大は P.P. を海領域とする力学的挙動となり、意味がなくなると考察される。

(H) 6-N, 変性 P.P., P.P. ブレンド物 (1:1:1); 変性 P.P.; P.P.; 6-N; 並びに種々のブレンド体の温度—時間に関する弾性率のマスター曲線 (合成曲線) について

種々の温度における一定荷重の圧縮クリープの結果から、著者等は、変性 P.P., P.P., 6-N, ブレンド物 (1:1:1) 及び種々の配合ブレンド物に対するマスター曲線の作成を試みた。総じて重なり合いは良い。図 13, 図 14, 図 15 に、 $\log Er - \log t(\text{sec})$ 曲線群が示されているが、これらの曲線群は、基準温度での $\log t - \log Er$ 曲線を中心にして、それぞれの曲線を平行移動することにより、マスター曲線を作成出来た。図 16, 図 17, 図 18 に示される。又、6-N 及び種々のブレンド体のマスター曲線についても得られ、図 19, 図 20 にまとめて示した。平行移

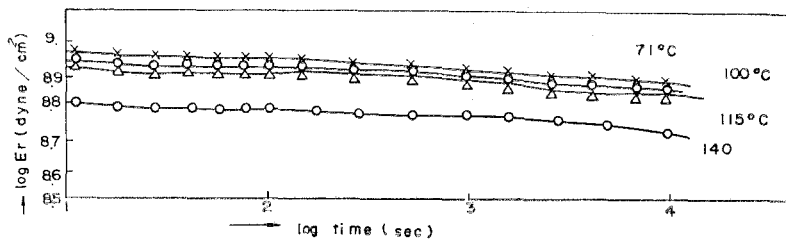


図 13 6-N, P.P., 変性 P.P. ブレンド物 (1:1:1) の $\log Er - \log \text{time}(\text{sec})$

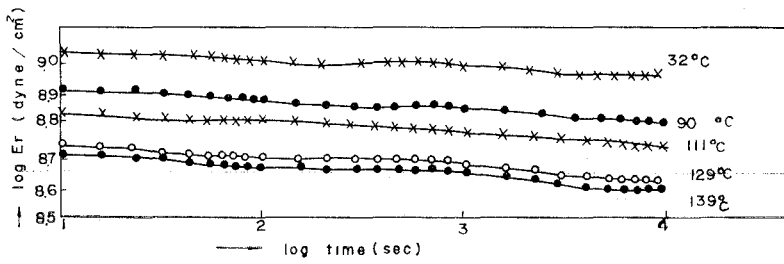


図 14 P.P の $\log E_r$ — \log time (sec)

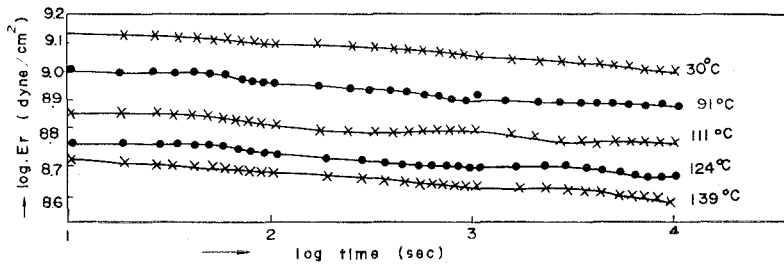


図 15 変性 P.P の $\log E_r$ — \log time (sec)

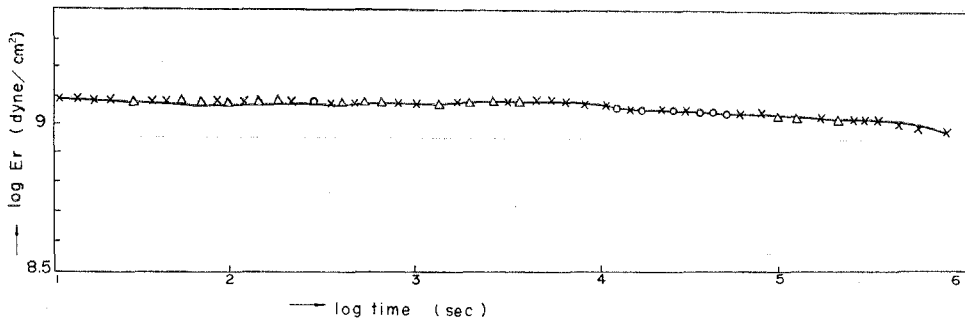


図 16 ブレンド物 (1:1:1) の 71°C 基準, 25 kg 荷重下の E_r 合成曲線

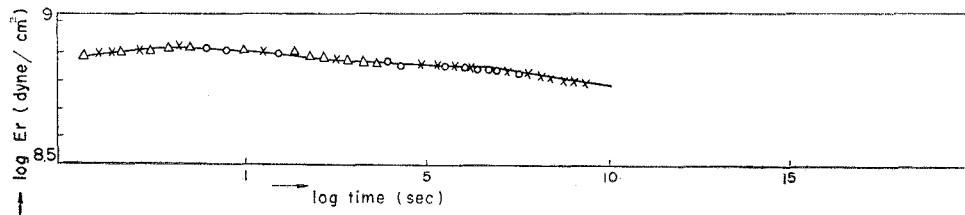


図 17 P.P の 90°C 基準 25 kg 荷重下の E_r 合成曲線

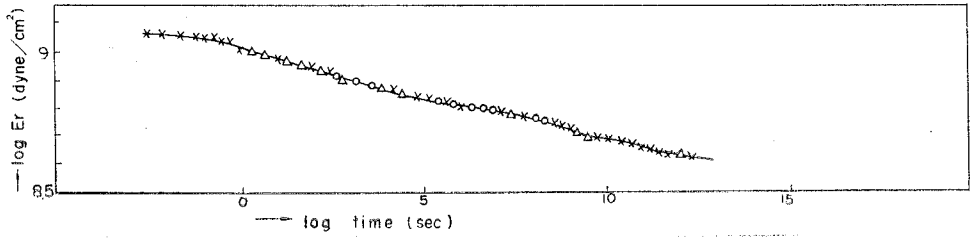


図 18 変性 P.P の 91°C 基準 25 kg 荷重下の E_r の合成曲線

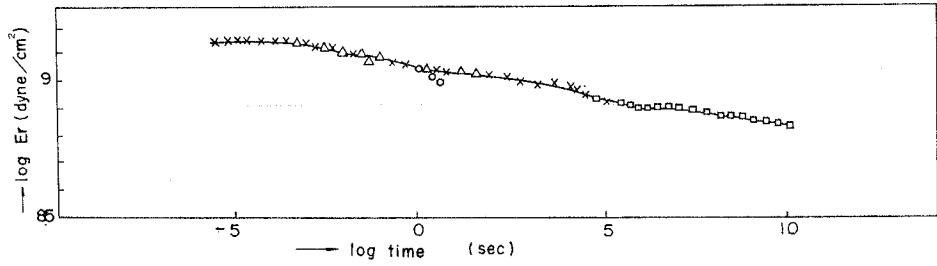


図 19 6-N の 80°C 基準, 30 kg 荷重下の E_r の合成曲線

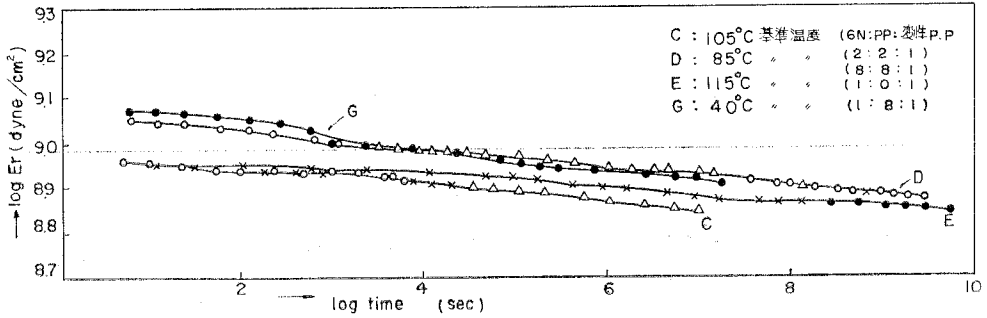


図 20 三組成ブレンド体の各基準温度, 25 kg 荷重下の E_r の合成曲線

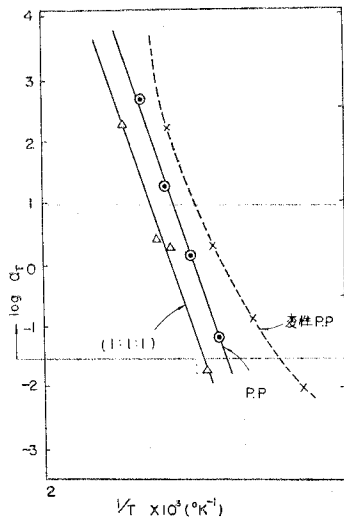


図 21 変性 P.P., P.P., 1:1:1 ブレンド体のソフトファクタ a_r と $1/T$ との関係

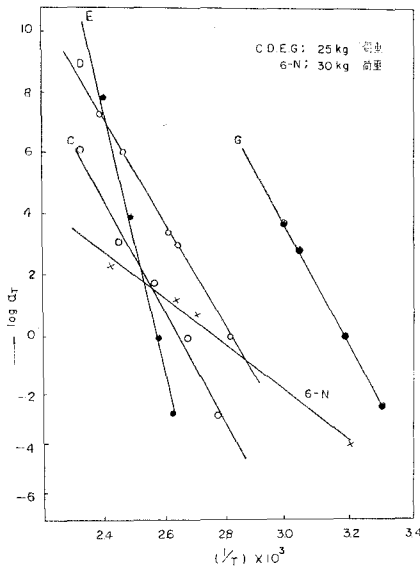


図 22 ブレンド体並びに6-Nのシフトファクタと $1/T$ との関係

動するシフトファクタを絶対温度に対してプロットして直線的関係が得られるが、図 21, 図 22 に示され、又これから、活性化エネルギーが求められた。表 5 に示される。

表 5 見かけの活性化エネルギー

種 類	荷 重 (W・kg)	活性化エネルギー (ΔH_a) (kcal)
6-N	10	5.8
	30	10.4
	60	12.0
P. P	25	70
6-N:P. P:変性 P. P		
(1 : 1 : 1)	25	70
(2 : 2 : 1)	25	83.2
(8 : 8 : 1)	25	78.2
(1 : 0 : 1)	25	290.8
(1 : 8 : 1)	25	82.4

5-3 ま と め

6-N がブレンド物内に存在する場合、特に、約 30% 以上の含有率を示すとき、そのブレンド物は、6-N 単独の挙動と同じ転移領域を示す。このことは、ブレンド物に存在している 6-N が、充分 6-N の特徴的挙動を示すのに十分な大きさで存在しているといえる。又、6-N を P. P 及び変性 P. P に混合ブレンドすることにより、ゴム流動の出現する温度を P. P や変性 P. P の単独組成よりも 20~30°C 高温側に移動させることが出来た。又、ブレンド物がそれぞれの単独成分よりも弾性率がゴム平坦領域において低く、且つその領域が広く、又、その領域の左右では、その中間値を示しているという事実は、6-N と変性 P. P の化学的結合によるものと言えよう。さらに、これらのブレンド物及び単独成分の力学的挙動を究明する上に、これらの結果を一纏めにするために行なった温度に関するマスターカーブは有効に利用されうると考える。

6. ブレンド物の粘度測定

6-1 装置及び試料

装置は粘弾性の挙動の測定の場合と同様平行板可塑度計が用いられた。試料は射出成型機により、高さ 1 cm の円柱を、0.1 cm の高さに切断して使用された。

6-2 測定原理

平行板プラストメーターによって求める粘度の一般的理論の取扱いは⁷⁾ Herschel-Balkley

の式に従って行なわれる。すなわち

$$D = \frac{1}{\eta^*} (\tau - f)^n$$

D : ずれ速度, τ : ずれ応力, f : 降伏値, η^* : 粘性抵抗に関する定数, n : 構造粘度指数

上式においてニュートン流動と仮定し $n=1$ とすることにより,

$$D = \frac{1}{\eta} (\tau - f)$$

測定にあたって次のような仮定をした。

(イ) 試料は非圧縮性, (ロ) 圧力は円板の軸において最も大きく, 半径の増加と共に減少し, 平行板の半径 R の端において圧力は 0 となる。(ハ) R は h (h : Sample の高さ) より遙かに大きい (約 10 倍以上)。(ニ) 垂直方向のすべての位置において圧力は一定, (ホ) 平行板に接する面で試料は常に静止してずれない。

以上の条件を満足するとき, Dienes⁸⁾により, 高さ h と粘度 η との関係は次式で示される。

$$F = -(3\eta V^2/2\pi h^5) \cdot dh/dt \quad (1)$$

W : kg (荷重), h : (高さ) 試料, η : 粘性

$$1/h^4 = (8\pi F/3\eta V^2) t + C \quad (2)$$

V : 試料の体積, F : $W \cdot \text{kg}$ 荷重を dyne に換算

$$\begin{aligned} m &= (8\pi F/3V^2) \cdot 1/\eta \\ &= (8.21W \times 10^6/V^2) \cdot 1/\eta \end{aligned} \quad (3)$$

上述のごとく, 時間に対して $1/h^4$ (cm^{-4}) をプロットし, その傾き m から粘度を求める。この方法は, 無縁型の方法であり, 有縁型の方法は別の解析によらねばならない。

6-3 結果及び考察

この実験での荷重はすべて 4 kg である。

上述の方法により, 縦軸を $1/h^4$ (cm^{-4}), 横軸に時間をとって, 時間- $1/h^4$ 曲線を求め, その直線の傾きから, 粘度を算出し, 粘度を温度の逆数に対してプロットしたのが図 23, 図 24, 図 25 である。図 23 は, 6-N の重量を増加させたブレンド物に関する粘度- $1/T$ の曲線である。

図 23 からわかるように, 6-N の量が増加すると, 同温度に対して, より一層高い粘度を得る。このことは, かなりよく特徴を示していることがわかる。又, 6-N の含有量の異なる場合は, η の T (温度) に対する変化は含有量の異なる場合に比較して小さくなる。

図 24 は変性 P.P の含有量を増大させた時の粘度- $1/T$ の曲線である。

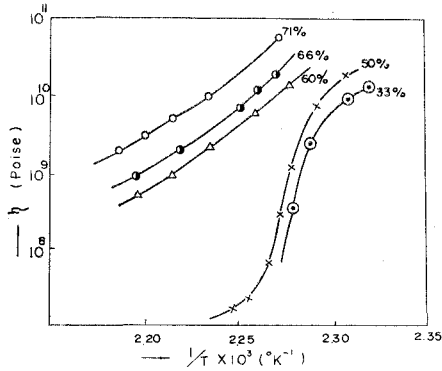


図 23 変性 P.P., P.P の重量一定における 6-N の増加の影響 (η と $1/T$ との関係)

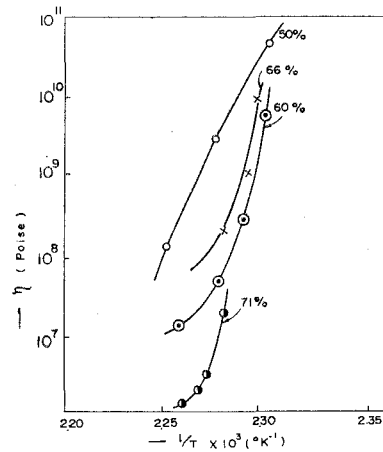


図 24 P.P., 6-N の重量一定における変性 P.P. の増加の影響 (η と $1/T$ との関係)

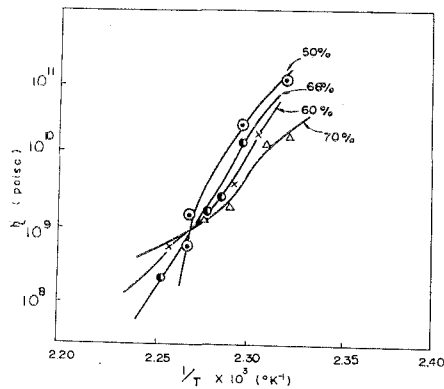


図 25 MAH 変性 P.P., 6-N の重量一定における P.P. の増加の影響 (η と $1/T$ との関係)

図 24 から、同温度に対して、変性 P.P. の含有量が増加するにつれて逆に粘度は低くなる傾向にある。化学的結合による影響が、この混合体では流動領域にあらわれていると考えられる。図 25 は P.P. を増加させたブレンド物に関する粘度- $1/T$ の曲線である。

図 25 から、P.P. の含有量がブレンド物内で 50~70% 程度であれば、多少低下する傾向にあるだけで、差程大きな相違は見られない。これらのことから、6-N の増加がブレンド物の粘度への影響が非常に大きいことがわかった。

7. 結 語

6-N と P.P. との混合において、無水マレイン酸による変性 P.P. を媒介物とすることにより、媒介されない場合に起きる剝離の現象を防止し、一方は変性 P.P. と 6-N との化学的結合

を、他方は P.P と変性 P.P の相溶化により、均一なブレンド物を得ることが出来た。そのブレンド物の粘弾性及び粘性の測定から、ブレンド物の挙動を知り、6-N の含有量が大きな影響を持ち、低温側 ($-15\sim 50^{\circ}\text{C}$) において高弾性率を維持し、又高温 ($100\sim 150^{\circ}\text{C}$) では、弾性率低下を防止すること並びに更に高温の流動領域では変性 P.P の含有量が大きな影響を持ち、粘性率を低下させ、流動性を増すことにより、ポリプロピレンの改質に一役を行なうことが出来た。又、種々のブレンド体並びに単独成分についての弾性率の温度時間換算則の成立により合成曲線をつくる事が出来、今後非極性高分子並びに極性高分子材料のブレンドによる熔融再生利用化に大いに利用されると考える。

最後に、この実験に助力された伊藤潤、今村仁詩、村山昭夫工学士に感謝の意を表す。

昭和 46 年 8 月 7 日、日本化学会北海道支部、日本分析化学会北海道支部共催講演発表

(昭和 47 年 5 月 17 日受理)

文 献

- 1) イタリア・スニア・ビスコサ: Brit. p. 1,153,937 (1969).
- 2) 井手・釜田・長谷川: 高分子化, **25**, 107 (1968).
- 3) 井手: 第 44 年次大会, 日本化学会講演予稿集, 2341 頁 (1970).
- 4) 後藤邦夫: ポリマーブレンド, p. 63, 日刊工業新聞社 (1971).
- 5) 後藤邦夫: ポリマーブレンド, p. 30, 日刊工業新聞社 (1971).
- 6) 後藤邦夫: ポリマーブレンド, p. 25, 日刊工業新聞社 (1971).
- 7) G. J. Dienes and H. F. Klemm: J. Applied phys. **17**, 458 (1946).
- 8) G. J. Dienes and H. F. Klemm: J. Applied phys. **17**, 458 (1946).