均一および不均一混合系の機械的および誘電的性質*

田 畑 忠 行

Mechanical and Dielectric Properties of the Homogeneous
and Heterogeneous Polymer Blends

by
Tadayuki TABATA

Concerning the polyvinylchloride (PVC)-HyCar 1411 and PVC-polyethylene blent systems, the optical and electron microscopic studies and some studies on the temperature dependence of torsional rigidity, some mechanical data from stress-strain curves and the temperature dependence of dielectric losses were conducted.

From the optical and electron microscope studies, it was confirmed that PVC-HyCar system was mixed homogeneously, but that PVC-polyethylene system was left as a heterogeneous blocky state.

From the mechanical and dielectric studies of PVC-HyCar system, it was observed that, with the increase of the HyCar content, the system became more plastic and the flex-temperature decreased and that the ultimate elongation increased and dielectric loss curves shifted to low temperature side.

In the case of PVC-polyethylene system, on the contrary, flex-temperature decreased a little with increasing polyethylene content and the ultimate elongation increased by adding less than 5 parts of polyethylene per 100 parts of PVC (5PHR), and decreased by mixing more than 5 PHR.

Dielectric loss curves did not shift to low temperature side in the case of PVC-polyethylene system.
(Received Jan. 28, 1961)

1. 序 言

高分子混合系について従来から多くの報告がなされているが、今回われわれは塩化ビニル(PVC)と相溶性がないと考えられるポリエチレンと相溶性があると考えられるHyCar 1411^{*)}を選んでその混合比を変えて試料を作製した。各試料について、種々の物性の測定を行ない、両者の混合状態について検討した。

2. 試 料

試料としては Table 1 のような混合比の樹脂に熱安定剤 2PHR 添加し、加熱ロールで混練した後、加熱プレスで成形して厚さ 0.3 mm の板状として試料に供した。

3. 実験結果および考察⁴⁾

(I) 光学および電子顕微鏡的観察

PVC-polyethylene 系の試料からテトラヒドロフランにより PVC を溶出させた後、その断面を光学顕微鏡で観察した。これらから粒子状で混合している

Table 1 Details of samples

Sample	Plastics	
	PVC	Polyethylene
3 M	100 PHR	3 PHR
5 M	100	5
10 M	100	10
20 M	100	20
30 M	100	30
50 M	100	50
	PVC	Hycar
3 H	100 PHR	3 PHR
5 H	100	5
10 H	100	10
20 H	100	20
30 H	100	30
50 H	100	50

* HyCar 1411: アクリロニトリル 40%, ブタジエン 50%, その他 10%

* 原稿受付 昭和36年 1月28日

polyethylene の状態がよく観察され 50 PHR となると不透明の網目状ブロックとなっている polyethylene が見られた。PVC-HyCar 系についても光学顕微鏡でその破断面の観察を行なったが PVC のみの場合となんら変化なく、均一に混合されている図が見られた。しかしながら 50 PHR-HyCar (PVC: 100 部 HyCar: 50 部) となって初めて電子顕微鏡によって PVC 破断面とは異なる粒子の状態が認められた。

なお、PVC-polyethylene 系についてはテトラヒドロフランで PVC を溶出させて polyethylene のみのスポンジ状物質を造ったが 30 PHR までの polyethylene 混合比では原形をとどめず、30 PHR 以上となって初めてスポンジ状シートが得られた。

(II) 機械的および誘電的考察

Fig. 1 および Fig. 2 はクラッシュベルグ柔軟度試験による剛性率の温度依存性を示している。JIS によれば、剛性率が 3.17×10^9 dynes/cm² になる温度を柔軟温度と言っているが、この温度を求めて図の中に T_F として記載した。

PVC-HyCar 系では、温度分散の形は PVC の場合と非常によく似ており、HyCar の量が增大するにしたがって曲線の形は変化せずに低温側に急激に移行している。

PVC-polyethylene 系では、polyethylene の量を増していっても HyCar の場合のように曲線全体としては低温側に移行しなくて分散は polyethylene が増加するにしたがい広がる。このような現象は結晶性高分子によく見られることから推して、非混合時の

Fig. 1 Temperature dependence of the torsional rigidity of the PVC-HyCar system

polyethylene の結晶性に起因した現象と解釈した。

クラッシュベルグ柔軟度試験から得られた剛性率の温度依存性から求めた柔軟温度と HyCar および polyethylene の添加量の関係を図示すると Fig. 3 のとおりである。この結果からわかるように初期の 10 PHR 程度の添加は両者とも誤差範囲内で似ているが、更に添加量を増していくと、polyethylene の場合にはほとんど柔軟温度は下降しないが、HyCar の場合は対数曲線的に減少する。

Fig. 4 は応力-ひずみ曲線の初期こう(勾)配から求めた静的ヤング率の添加量依存性である。PVC-poly-

Fig. 2 Temperature dependence of the torsional rigidity of the PVC-polyethylene system

Fig. 3 Addition percent dependence of the flex-temperature

ethylene 系のほうが測定全域にわたり弾性率が高い。

Fig. 5 は引張強度と添加量の関係を図示したものであるが、10 PHR までは両者とも強度は同じように下降するが、HyCar の場合 20 PHR 以上添加しても強度にはほとんど影響しないのに対して、polyethylene の場合は図のようにほぼ直線的に下降している。不均一な混合をしていることを示す好例として伸度について見ると (Fig. 6), 5 PHR までは両者とも伸度は増加の傾向にあるが、5 PHR を過ぎるころから HyCar は増加して 50 PHR で飽和値に達するような曲線となるが、polyethylene の場合は 5 PHR で極大をもち以後下降に転ずる。

Fig. 7, 8 はそれぞれ PVC-HyCar 系, PVC-poly-

Fig. 4 Addition percent dependence of the static Young's modulus

Fig. 5 Addition percent dependence of the tensile-strength

ethylene 系の誘電体損の温度依存性である。

Fig. 7 で見られるように、HyCar の量を増加していくと、曲線は低温側に移行している。これは可塑化の現象と考えられる。

これらのことから HyCar はかなり微細な状態で混合していて、PVC-PVC の相互作用を少なくし、極性基の運動を自由に行っていることが考えらる。他方、PVC-polyethylene 系においては前者で見られたような可塑化の現象はみられず、むしろ polyethylene 自身の非極性のため、PVC 自身の曲線より高温側に移行している。

Fig. 6 Addition percent dependence of the elongation percent

Fig. 7 Temperature dependence of the dielectric losses of the PVC-HyCar system

なお、Fig. 7 の常温付近から HyCar の量が増加するにつれて高温側に移行する小さな極大は HyCar 中のアクリロニトリルに^{5,6)}関係する吸収と考えられるが、

Fig. 8 Temperature dependence of the dielectric losses of the PVC-polyethylene system

Table 2 Flex-temperature of samples

Sample	T_F (°C)	Sample	T_F (°C)
PVC	69	PVC	69
3-H	63	3-M	66
5	59	5	62
10	53	10	59
20	37	20	59
30	28	30	58
50	15	50	49

詳細は検討中である。

以上のように、実験結果から HyCar は polyethylene に比べてかなり微細な状態で混合していることが確認できた。更に 5~10 PHR までの少量添加による両者の挙動の似ていることは興味のある点で今後検討したいと考えている。

4. 結 語

(1) 顕微鏡的観察によって PVC-HyCar 系は均一に混合されており、50 PHR 混合されて初めて粒子が電子顕微鏡で観察された。PVC-polyethylene 系では 5 PHR から粒子が観察され、50 PHR では光学顕微鏡でも塊状粒子が観察される。

(2) 剛性率の温度依存性より、柔軟温度はそれぞれ次のように得られた。(Table 2)

(3) 静的弾性率の温度依存性は HyCar 混合系のほうが大きく polyethylene 混合系が小さい。

(4) 強度について(Fig. 5 参照)は 10 PHR までは両者とも同様に下降するが、10 PHR 以上になると HyCar 混合系はほとんど下降しない。polyethylene 混合系のほうは直線的に下降する。

伸度については(Fig. 6 参照)、5 PHR まで両者とも上昇するが、5 PHR 以上になると polyethylene 混合系は極大を有して以後下降に転ずる。それに反して HyCar は続いて漸増する。

(5) 誘電体損曲線から HyCar の可塑化作用が認められた。

御指導賜わった真弓完爾博士に謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 野原, 高分子化学, **12**, 47 (1955)
- 2) 藤, 化繊講演集, **16**, 1 (1959)
- 3) 小山, 井上, 小島, 高分子化学, **17**, 355 (1960)
- 4) Richard and Smith, J. Chem. Phys., **18**, 230 (1950)
- 5) R. Buchdahl and L. Nielsen, J. Polym. Sci., **15**, 1 (1955)
- 6) G.G. Winspear and D.B. Herrmann, Ind. Eng. Chem., **38**, 687 (1946)