融解状態で混合されたポリエチレン-ポリプロピレン系の 赤外二色性と粘弾性*

浅田 忠裕** 深尾 年樹**
田 中 皓** 小野 木重治***

Infrared Dichroic and Viscoelastic Behaviors of Polyethylene- Polypropylene Systems Blended in Molten State

by

Tadahiro ASADA, Toshiki FUKAO, Akira TANAKA and Shigeharu ONOGI

(Department of Polymer Chemistry, Kyoto University, Kyoto)

In the previous papers report was presented of simultaneous measurement that was made of the films of low and high density polyethylene and polypropylene with respect to their change in infrared dichroism and the stress and strain during stress relaxation at constant length and stretching at constant rate of strain. This new rheo-optical method was found very effective in interpreting the stress-strain curves of these materials. Because this technique enables us to determine the molecular orientation of each component in a blend subjected to deformation from the dichroic ratio of some absorption bands characteristic to each component, it can be powerful means to study the true deformation mechanism of polymer blends which have been hitherto discussed only hypothetically. In the present paper report is made of measurement that has been made by this technique of the contribution of each component in polyethylene-polypropylene blends to the total deformation and its deformation mechanisms have been discussed. At the same time, the temperature dependences of the tensile storage modulus E' and loss modulus E'' have been measured for the same samples.

The sample blends of high density polyethylene (PE) and isotactic polypropylene (PP) having different compositions were obtained by mixing the components in the molten state. The variation of the dichroism of 998, 730, and 720 cm^{-1} bands with elongation has been observed during the stretching at a constant rate of strain, and the change in orientation functions for crystallographic c axis of each component has been determined. The result shows that when $\phi_p > 0.7$ (ϕ_p is the weight fraction of PP in the blend), PP becomes the continuous phase or matrix and PE becomes the dispersed phase, while when $\phi_p < 0.3$, PE becomes the continuous phase and PP becomes the dispersed one. It has also been observed that the dispersed phase can not be elongated so much as the continuous phase. This is much more remarkable when the phase separation occurs. With the aid of such information, the results of temperature dependences of E' and E'' for the blends have been interpreted consistently.

(Received June 28, 1967)

1 緒 言

結晶性高分子固体の構造と力学的性質との関係を解明するための流動光学的方法の一つとして、変形、応力および赤外吸収を同時に測定する新しい方法を開発し、¹⁾低密度ポリエチレン、^{2,3)}高密度ポリエチレンおよび⁴⁾ポリプロピレンのフィルムについて、応力緩和あるいは定速伸長の実験中に、変形および応力と同時に赤外二色性の時間的变化を観測し、これら諸物質の変形機

構について研究した結果を前報において報告した。二色比または結晶主軸の配向のひずみによる変化は、応力-ひずみ曲線とよく対応し、この新しい流動光学的方法は、結晶性高分子の応力-ひずみ曲線を解釈する上にきわめて有用であることがわかった。この方法は、また、高分子ブレンドの変形機構を解明する上にたいへん有用な方法であろうことが考えられた。それは、ブレンド中の各成分に特有な赤外吸収バンドの二色性の変化を観測することによって、各成分の結晶相あるいは非晶相の配向を、それぞれ独立に知ることができる可能性があるからである。たとえば、ポリエチレン

* 原稿受理 昭和42年6月28日

** 京都大学工学部 京都市左京区吉田本町

*** 正 会 員 京都大学工学部 京都市左京区吉田本町

とポリプロピレンのブレンド,あるいはエチレンとプロピレンのブロック共重合体においては,それぞれの成分に特有な結晶性バンドが他の成分の吸収に妨害されずに独立に現われるから,各成分の結晶性バンドの二色比を測定することによって,それぞれの結晶軸の配向関数を独立に決定することができ,変形に対する各成分の寄与を分離することができる.このようにして,この新しい方法は,これまで仮説的にしか論ぜられなかった高分子ブレンドの変形機構を,各成分の寄与を知った上で,実際に即して解釈することを可能にする有力な手段となりうると考えられる.

本報告においては,この方法を利用して,融解状態で混合されたポリエチレン-ポリプロピレンのブレンドについて,変形に対する各成分の寄与を測定し,ブレンドの変形機構について考察した結果を報告するとともに,同時に測定した動的粘弾性の温度依存性のデータを比較検討した結果についても報告する.

2 実 験

高密度ポリエチレン Hizex-3000 S とアイソタクチック・ポリプロピレン FLCWPO-18 とをブレンドの成分とした. これらをノンベント型エクストルーダーを用いて,重量比で 9 : 1, 7 : 3, 5 : 5, 3 : 7, 1 : 9 の割合で融解混合した. この際,不純物の除去と混合の均一化をより充分にするために,エクストルーダーのプレイカー・プレートの前に 60 および 100 メッシュのステンレス製金網を用いた. このような方法によって得られた板状のブレンドを加熱圧搾し,ただちに氷水中に投入して得られたフィルムを急冷試料(Q)とした. このようにして得られた急冷試料をさらに 175°C に 5 分間保ち,室温まで徐冷したものを徐冷試料(A)とした. また,徐冷試料を 65°C の温水中で,約 4.5 倍および約 6.5 倍にまで伸長し,伸長された状態で 130°C に 3 時間保った後,放冷して得られたフィルムを伸長熱処理試料(SA)とした.

このようにして得られた各種試料の 30°C における密度を,エタノール-水混合液を用いた密度こう配管法によって測定した. また,これらの試料の引張動的弾性率 E' および動的損失 E'' は, Vibron DDV II 型を用いて測定した. 測定の温度は -55°C から約 150°C までであった.

さらに,前報⁴⁾で報告した応力-ひずみ-赤外吸収同時測定装置を用いて,伸長熱処理試料(約 4.5 倍伸長)を室温(25°C)において定速伸長しつつ各成分のキーバンドの二色性の変化を測定した. 着目したキーバンドは, 998, 730, および 720 cm⁻¹ バンドである. このうち, 730 および 720 cm⁻¹ バンドの二色比は,ポリエチレン成分の配向に関する知見を与える. すなわち,前報にも記したように,ポリエチレンの結晶の a 軸および b

軸の伸長方向に対する配向度を表わす配向関数 F_a および F_b は, 730 および 720 cm⁻¹ バンドの二色比 D_{730} ($\perp//$) および D_{720} ($\perp//$) とそれぞれ次式で示されるような関係にある.

$$F_a = \frac{3}{2} \left(\frac{1}{1 + 2D_{730}} \right) - \frac{1}{2} \quad (1)$$

$$F_b = \frac{3}{2} \left(\frac{1}{1 + 2D_{720}} \right) - \frac{1}{2} \quad (2)$$

そして,ポリエチレンの結晶系を斜方晶系とすると,結晶 c 軸の伸長方向に関する配向関数 F_c は, F_a および F_b と

$$F_a + F_b + F_c = 0 \quad (3)$$

なる関係にあるから, F_a および F_b が上式によって決定されれば,ただちに求めることができる. ポリエチレンの結晶 c 軸の伸長方向に関する配向関数を F_c^a で表わすことにする. また,ポリプロピレンの結晶 c 軸の伸長方向に関する配向関数 F_c^p は, 998 cm⁻¹ バンドの二色比 $D_{998}(\perp//)$ と次のような関係にあるので, D_{998} の測定値からただちに求めることができる.

$$F_c^p = \frac{D_{998} - 1}{D_{998} + 2} \quad (4)$$

ただし, (4) 式の関係は 998 cm⁻¹ バンドの吸収の原因となる遷移モーメントの方向が,分子軸と平行であると仮定して導かれたものである.

3 結 果

3・1 各種ブレンド試料の密度

徐冷試料 A, 急冷試料 Q および伸長熱処理試料 SA (約 6.5 倍伸長) の密度をポリプロピレンの重量分率 ϕ_p に対してプロットしたのが Fig. 1 である. この図の実線は,ブレンドにおいて各成分の体積の加成性が成立

Fig. 1. The variation of the density at 30°C with the weight fraction of polypropylene, ϕ_p , for polyethylene-polypropylene blends. The curves show values calculated by assuming the additivity of volume.

するものと仮定して算出した計算値を示している。実験値は計算曲線とほぼ一致している。このことは、混合中にボイドが生じたり、あるいは、ある特定の混合比において結晶化が特に促進されるといった複雑な現象は起こっていないことを示している。

3・2 各種ブレンド試料の動的粘弾性

ポリエチレンおよびポリプロピレンの徐冷試料A、急冷試料Qおよび伸長熱処理試料SA（約6.5倍伸長）の動的弾性率 E' および動的損失 E'' の温度依存性をそれぞれ Fig. 2 および 3 に示した。ポリエチレンの E'' の温度分散曲線は、一般に、結晶領域に起因するといわれているいわゆる α_c 吸収を70~100°C付近に持っている。急冷試料の E'' の温度分散曲線は、75°C

Fig. 2. Temperature dependences of the storage and loss moduli, E' and E'' , at 110 cycles per second for the quenched (Q), annealed (A) and heat-treated (SA) samples of polyethylene.

Fig. 3. Temperature dependences of the storage and loss moduli, E' and E'' , at 110 cycles per second for the quenched (Q), annealed (A) and heat-treated (SA) samples of polypropylene.

付近に極大を示すが、徐冷試料および伸長熱処理試料の E'' の温度分散曲線は、90°C付近に極大を示している。また、伸長熱処理試料の吸収の極大値は、他の二者のそれに比べてきわだって大きい。これに対して、ポリプロピレンの E'' の温度分散曲線は、非晶領域に起因するといわれているいわゆる α_a 吸収を10°C付近に示す。また、結晶領域に起因するといわれている α_c 吸収は、伸長熱処理試料では120°C付近に明確に認められるが、他の2種の試料ではあまり明瞭でない。ポリプロピレンの場合も、ポリエチレンの場合と同様に、伸長熱処理試料の E'' の強度が他の二者に比べてはるかに大きいことがわかる。

ブレンドの測定結果の一例として、混合比の異なる各種ブレンドの徐冷試料の動的弾性率 E' および動的損失 E'' の温度依存性を、Fig. 4 に示した。 E'' の10°C付近における極大および90°C付近における極大は、

Fig. 4. Temperature dependences of the storage and loss moduli, E' and E'' , at 110 cycles per second for the annealed blends.

それぞれポリプロピレンおよびポリエチレンによるものであるが、これらの極大値が混合比に対して系統的に変化していることがわかる。ここには図示していないが、急冷試料についてもこれと同様の結果が得られた。このような結果をより明確にするために、ポリエチレンの α_c 吸収およびポリプロピレンの α_a 吸収の極大値 $E''_{\max}$ をポリプロピレンの重量分率 ϕ_p に対してプロットしたのがFig. 5 である。徐冷試料および急冷試料については、ポリプロピレンの α_a 吸収およびポリエチレンの α_c 吸収の強度が各成分の重量分率に対して直線的に変化していることがわかる。これに対して、伸長熱処理試料の E' および E'' の温度分散曲線は、Fig. 6 に示されているようになりに複雑である。この図からわかるように、伸長熱処理試料の場合には、ポリプロピレンの重量分率 ϕ_p が0.3以下であ

Fig. 5. $E''_{\max}$ for α_c (Polyethylene) and α_a (Polypropylene) absorption peaks plotted against ϕ_p for the quenched, annealed and heat-treated blends.

Fig. 6. Temperature dependences of the storage and loss moduli, E' and E'' , at 110 cycles per second for the heat-treated blends.

る限り、ブレンドは純粋なポリエチレンに近い挙動をする。ただし、 $\phi_p=0.3$ の場合に、曲線の形は純粋なポリエチレンのそれに似ているが、 E' および E'' の値が全体として他の混合率のブレンドのそれに比べて異常に低いことは注目に値する。その原因については、後に考察する。また、 ϕ_p が0.7より大きいブレンドは、純粋なポリプロピレンに近い挙動を示している。 $\phi_p=0.5$ のブレンドの結果は、どちらかといえば、純粋なポリプロピレンのそれに近いようである。伸長熱処理試料についてもポリエチレンの α_c 吸収およびポリプロピレンの α_a 吸収の極大値 $E''_{\max}$ を、ポリプロピレンの重量分率 ϕ_p に対してプロットし、Fig. 5 に示した。この場合には、徐冷試料および急冷試料の場合と

異なり、 $E''_{\max}$ は各成分の重量分率に対して必ずしも直線的に変化しておらず、特に $\phi_p=0.3$ における値が異常に低いことがわかる。また、ポリエチレンの α_c 吸収の $E''_{\max}$ は、 ϕ_p が0.5より大きくなれば、分率を変えてもほとんど変化しないことがわかる。

Fig. 4 および 6 に示されている E' の温度分散曲線は、温度が高くなるにつれてブレンド組成の相違に基づく差異が明りようになり、90°C以上の温度において特にそうである。Fig. 7 には、120°Cにおける E' (E'_{120} と記す) をポリプロピレンの重量分率 ϕ_p に対してプ

Fig. 7. The storage modulus E' at 120°C plotted against ϕ_p for the quenched, annealed and heat-treated blends.

ロットした。この図から明らかなように、 ϕ_p が0.7より大きいブレンドの E'_{120} は、純粋なポリプロピレンのそれに近い。

これらの結果は、次に述べる赤外二色性測定の結果から得られた知見によって、合理的に説明することができる。

3・3 定速伸長に伴う各成分の配向挙動

各種混合比のブレンドを、定速伸長するとき起こる各成分の配向挙動を明らかにするために、ポリエチレンおよびポリプロピレンの分子軸の伸長方向に関する配向関数 $F_{\parallel}^E$ および $F_{\parallel}^P$ を伸長率に対してプロットし、Fig. 8 に示した。図の各曲線に付記した数値はポリプロピレン対ポリエチレンの混合比である。図から明らかなように、 ϕ_p が0.7以上においては、ブレンド中のポリプロピレンの配向挙動が純粋なポリプロピレンを伸長するときの挙動に似ている。一方、 ϕ_p が0.3以下すなわちポリエチレンを70%以上含んでいるブレンドでは、ポリエチレンの配向挙動が純粋なポリエチレンを伸長するときの挙動と似ている。

4 考 察

3・3で述べた結果は、次のように解釈することがで

Fig. 8. The orientation function for c-crystallographic axis of polyethylene (F_e^E) and polypropylene (F_e^P) components plotted against strain. The figures on the curves show the blending ratio of polypropylene to polyethylene in weight.

きる。すなわち、 ϕ_p が約0.7以上のブレンドではポリプロピレンが連続相を、 ϕ_p が約0.3以下のブレンドではポリエチレンが連続相をなして、ブレンドが伸長されるときには、連続相である成分が優先的に伸長されて配向すると考えられる。

このように、 ϕ_p が約0.7以上ではポリプロピレンが連続相であり、 ϕ_p が約0.3以下ではポリエチレンが連続相であると考え、3・2で述べた動的粘弾性の結果、特に伸長熱処理試料の複雑な結果をほぼ満足に説明できる。すなわち、 ϕ_p が0.7以上では、ブレンドの動的粘弾性挙動が純粋なポリプロピレンのそれに近いのは、その場合ポリプロピレンが連続相をなして、連続相の粘弾性挙動が強く反映されるからであろうと考えられる。また、 ϕ_p が0.3より小さい場合にはブレンドの動的粘弾性挙動は、連続相であるポリエチレンに近い挙動を示すのであろうと考えられる。

また、Fig. 8 に示されている赤外二色性の結果から、ブレンドが変形するときの各成分の変形挙動を知ることができる。ある成分が連続相をなしている場合には、その成分が単独で存在するときと同じように挙動し、分散相になっている場合には、連続相である場合と異なった挙動をする。すなわち、同じ図から明かなように、分散相になっている場合の配向関数の変化は、その成分が連続相である場合の変化よりもゆるやかである。このことは、当然予想されることではあるが、その成分が分散相になっている場合には、連続相である場合よりも変形されにくいということを物語っている。ポリエチレンが分散相をなす（ポリエチレン含有

量50%以下の) ときの配向関数 F_e^E は、純粋なポリエチレンの曲線と非常に違った形を示し、ひずみ約600%付近からほとんど一定値をとり、ブレンド試料全体は伸長され続けても、ポリエチレン成分はもはやそれ以上配向しなくなる。ポリエチレンの弾性率はポリプロピレンのそれより低いから、このような現象は、連続相であるポリプロピレンと分散相であるポリエチレンとの境界面で相のはく離が起こり、応力の伝達が充分行われなくなる結果と考えざるをえない。このように考えると、3・2で述べた伸長熱処理試料におけるポリエチレンの α_c 吸収の $E''_{\max}$ が $\phi_p > 0.5$ の領域でほとんど変化しなかったという結果もよく理解できる。また、ブレンドの構成成分のいずれもが連続相となりえない場合に、このような二相間のはく離が生ずると、ブレンドは異常に低い E' を示すはずで、3・2で述べた $\phi_p = 0.3$ のブレンドの伸長熱処理試料が異常に低い E' , E'' を示したのは、ちょうどこのような場合に相当しているのかもしれない。このような SA 試料

Fig. 9. The orientation functions F_e^E and F_e^P at 450 and 650% elongation plotted against ϕ_p .

の複雑な挙動は、あらかじめ延伸されることなく、相のはく離が起こっていない Q および A 試料において $E''_{\max}$ が ϕ_p とともに単調に変化している (Fig. 5) のと対照的である。

次に、一定ひずみ (450%, 600%) における各成分の配向関数 F_e^E , F_e^P を ϕ_p に対してプロットすると、Fig. 9 のようになる。この図に示されている配向関数と混合率との関係を、Fig. 10 に示されているような力学モデルによって考察してみよう。Fig. 10 は弾性率がそれぞれ E_A , E_B である二成分 A, B の混合系の結合様式をモデル的に示したものである。混合系にひずみ γ が加えられたときの各成分の変形挙動をこれらの模型によって検討すると、次のようである。(i) は応力の加成性を仮定した単純な並列型力学模型で、混合系全体のひずみ γ は、A 成分のひずみ γ_A および B 成分

Fig. 10. Mechanical models for polymer blends.

のひずみ γ_B と等しく, A および B 成分の体積分率 φ_A および φ_B と無関係に一定である.

$$\gamma = \gamma_A = \gamma_B \quad (5)$$

(ii) はひずみの加成性を仮定した直列模型で, A , B 両成分のひずみはそれぞれ次式で与えられる.

$$\gamma_A = \gamma / [k + (1-k)\varphi_A] \quad (6)$$

$$\gamma_B = k\gamma / [k + (1-k)\varphi_A] \quad (7)$$

ただし, $k = E_A/E_B$ である.

いま, ポリプロピレンを A , ポリエチレンを B 成分とすると, $\gamma = 650\%$ における両者の弾性率の比 k の値は明らかでないが, 650% 延伸された SA 試料の E' (Fig. 6) の 20°C における比が約 2 であるので, この値を一応のめやすとして用い, (6), (7) 式から γ_A および γ_B を計算すると, 両者は A の体積分率 φ_A とともに単調に増大する. 弾性率の比 k の値が 1.5 または 2.5 であるときにも, γ_A および γ_B の φ_A による変化の様子は同じである. 一方, Fig. 8 において純粋成分の配向関数 F_e^P および F_e^E はひずみ 650% 前後の領域では, ひずみに対してほぼ直線的に変化しているから, Fig. 9 の F_e^P および F_e^E の φ_p による変化はひずみ γ_A , γ_B の φ_A による変化と同じ傾向を示すはずである (φ は体積分率, Φ は重量分率を表わしているが, 両成分の密度には大きい差がないから, φ と Φ とはほぼ比例すると考える). しかし, F_e^P および F_e^E の φ_p による変化は γ_A および γ_B の φ_A による変化と著しく異なるから, 模型(ii)は模型(i)と同様に実験結果を表わすために不適当であることがわかる.

Fig. 10 の模型(iii)は, 連続相と分散相とを一体近似した表現である. (iv) と (v) は高柳⁶⁾によって提出され, (iii) とほぼ等価な, 計算に便利な模型である. これらの模型においては, A 成分(連続相)は B 成分(分散相)と密に結合した成分 A_2 (そのひずみ γ_{A_2}) とそうでない成分 A_1 (そのひずみ γ_{A_1}) とに分けられる. そこでいま, A 成分全体の平均的なひずみ $\bar{\gamma}_A$ が, A_1 , A_2 成分のひずみとそれぞれの体積分率の積の和として与えられると考えると, A , B 両成分の平均的なひずみ $\bar{\gamma}_A$ および $\bar{\gamma}_B$ を求めることができる. すなわち, 模型 (iv) の場合には,

$$\bar{\gamma}_A = \frac{\gamma}{1 - \varphi_B} \left(1 - \frac{\varphi_B}{k'(1 - \varphi_B^{1/2}) + \varphi_B^{1/2}} \right) \quad (8)$$

$$\bar{\gamma}_B = \gamma_B = \frac{\gamma}{\varphi_B^{1/2}(1 - k') + k'} \quad (9)$$

ただし, $k' = E_B/E_A$, $\varphi_B^{1/2} = \lambda = \mu$ で, λ および μ は Fig. 10 に示したような成分 B の形状係数である.

同様にして模型(v)の場合には, 次のようになる.

$$\bar{\gamma}_A = \frac{\gamma}{1 - \varphi_B} \left(1 - \frac{\varphi_B}{(k' - 1)\varphi_B^{1/2}(1 - \varphi_B^{1/2}) + 1} \right) \quad (10)$$

$$\bar{\gamma}_B = \frac{\gamma}{(k' - 1)\varphi_B^{1/2}(1 - \varphi_B^{1/2}) + 1} \quad (11)$$

ここで前と同様に $E_{PP}/E_{PE} = 2$, $\gamma = 650\%$ という値を用い, ポリエチレンが連続相である場合 (P in E) とポリプロピレンが連続相である場合 (E in P) について上の $\bar{\gamma}_A$, $\bar{\gamma}_B$ に相当する各成分の平均ひずみ $\bar{\gamma}_E$ および $\bar{\gamma}_P$ を算出し, φ_p に対してプロットしたのが Fig. 11 および 12 である. 弾性率の比として 2 以外の値を用いても, これらの図の曲線の形は変わらない. 当然のことであるが, $\varphi_p = 0$ の場合はポリエチレンが, $\varphi_p = 1$ の場合はポリプロピレンが連続相であることを考慮して, Fig. 11 および 12 と Fig. 9 とを比較すると, Fig. 12 すなわち模型(v)のほうがどちらかといえば実際の挙動をよく表わしているといえる.

$\varphi_p = 0.3$ で P in E から E in P に相が反転すると考えると, Fig. 12 の $\bar{\gamma}_E$ は $\varphi_p \approx 0.3$ までは急激な, それ以後はゆるやかな増加を続け, $\varphi_p \approx 0.7$ で極大値をとり, それ以後は逆に低下する. 一方, $\bar{\gamma}_P$ は $\varphi_p = 1$ から $\varphi_p \approx 0.3$ までじだいに低下し, $\varphi_p < 0.3$ で低下は止まる. これを, Fig. 9 の F_e^E および F_e^P の変化と比較すると, 傾向としてはある程度似てはいるが, 明らかな差異がある. すなわち, φ_p の小さいところでの F_e^P の, φ_p の大きいところでの F_e^E の急激な低下は, $\bar{\gamma}_P$ および $\bar{\gamma}_E$ の挙動と非常に異なる. 言い替えば, 比較的良好と考えられる模型(v)によっても, 実験結果を忠実に表わすことは不可能であると結論される. 上述の λ および μ の値を種々に変化させて計算を行なったが, この結論には変わりがない. Kratky の理想的な配向過程(いわゆる Kratky の第一機構)を

考えると、 F_E は約 0.3~0.6 の範囲において近似的にひずみ γ に比例しているとみなせるから、 $\phi_p < 0.3$ の領域で $F_E P$ は比較的急激に減少するのに反し、 $\bar{r}_p$ がほぼ一定になることは注目すべき対立点である。また、 ϕ_p が大きいところで $F_E P$ がかなり低い値をとっていることにも注目すべきである。このように、模型(V)に基づく計算値と実験結果との相違点は、われわれの用いた混合系においては連続相と分散相の接着が完全ではなく、分散相の配向が連続相の変形に完全には追従しえないからであると考えるのが妥当なように思われる。つまり、この混合系においては連続相と分散相との接着が多少とも不完全であって、450%まで伸長される過程ですでに分散相の伸びは連続相の伸びと同一でなく、さらに、それ以上伸長される過程で連続相と分散相とは離れが進み、伸長率が大きくなるに従って、その傾向はますます顕著になるものと考えられる。

以上のように、変形と同時に赤外二色性を測定して得られた結果は、粘弾性の測定結果とよく対応しているばかりでなく、ブレンド中の二成分の配向についての知見をも与えることができ、この新しい方法がブレンドの変形機構を解明するための有力な手段であることを示している。

本研究で得られた結果をまとめると、次のようである。すなわち典型的な結晶性高分子であり、弾性率の値の近い高密度ポリエチレンとポリプロピレンとのブレンドの赤外二色性および粘弾性は、どちらの成分が連続相であるか分散相であるかによって大きく左右される。また、ブレンドが伸長されるとき、連続相はそれが単独で存在するときと同様に充分伸長され、配向を増加するが、分散相は連続相ほどには伸長されず、配向もしない。この傾向は相のはく離が起こるときにはいっそう顕著である。ポリプロピレンの重量分率 ϕ_p が約 0.7 以上では、ポリプロピレンが連続相、ポリエチレンが分散相となる。 ϕ_p が約 0.3 より小さければ、ポリエチレンが連続相、ポリプロピレンが分散相となる。 ϕ_p が 0.3 から 0.7 の範囲においては、二成分は明確でない不安定な混合状態をつくり、 ϕ_p が約 0.7 に達すると、相の反転が明りようになる。

以上の結果は、ポリエチレンとポリプロピレンとを融解状態で混合したブレンドについて得られた結果であるが、これがポリエチレンとポリプロピレンとの混合系について常に一般的に成立するとは即断できない。

それは、混合方法によってブレンドの性質が変わる可能性が考えられるからである。そこで著者らは、別の混合方法によって得られたブレンドについても同様の研究を行なった。すなわちポリエチレンおよびポリプロピレンのキシレン溶液をつくり、それらの溶液を充分かくはん混合し、メタノール中へ再沈殿させて得られたブレンドをフィルム状に加熱圧搾し、上記の融解状態で混合したブレンドについて行なったと同様の実験を行ない、結果を比較した。^{*1} それらの結果は別の報文に発表するが、混合方法が異なっても結果に本質的な相違が認められなかった。したがって著者らは、本報で得られた知見が高密度ポリエチレンとポリプロピレンとのブレンドについてかなり一般的に成立するものであろうと考えている。

それは、混合方法によってブレンドの性質が変わる可能性が考えられるからである。そこで著者らは、別の混合方法によって得られたブレンドについても同様の研究を行なった。すなわちポリエチレンおよびポリプロピレンのキシレン溶液をつくり、それらの溶液を充分かくはん混合し、メタノール中へ再沈殿させて得られたブレンドをフィルム状に加熱圧搾し、上記の融解状態で混合したブレンドについて行なったと同様の実験を行ない、結果を比較した。^{*1} それらの結果は別の報文に発表するが、混合方法が異なっても結果に本質的な相違が認められなかった。したがって著者らは、本報で得られた知見が高密度ポリエチレンとポリプロピレンとのブレンドについてかなり一般的に成立するものであろうと考えている。

(昭和41年4月1日 日本化学会第19年講演会にて講演)

参考文献

- 1) 小野木重治, 河合弘逸, 浅田忠裕, 高分子化学, **21**, 746(1964).
- 2) 小野木重治, 浅田忠裕, 平井実, 亀山功二, 材料, **14**, 322(1965).
- 3) Onogi, S., and T. Asada, J. Polymer Sci., **C16**, 1445 (1967).
- 4) 小野木重治, 浅田忠裕, 高木武司, 材料, **16**, 746(1967).
- 5) 高柳素夫, 芳野正継, 帆足興次, 材料試験, **10**, 418(1961).
- 6) 高柳素夫, 針間浩, 岩田安弘, 材料, **12**, 389 (1963).
- 7) Kratky, O., Kolloid-Z, **64**, 213 (1933).

*1 小野木重治, 浅田忠裕, 田中 皓, 「高分子フレントの力学的性質」, 1967年3月京都大学大学院修士論文講演会にて発表。