ポリカーボネート/p-クオーターフェニル誘導体 ブレンドのレオロジー特性[†]

柏 原 久 彦* 安 藤 浩 然* 三 上 陽 一**

Rheological Properties of Polycarbonate/(p-Quarterphenyl Derivatives) Blends

by

Hisahiko KASHIHARA*, Hironori ANDO* and Yoichi MIKAMI*

A study has been made on the thermal and rheological properties of the blends of Polycarbonate (PC) and p-Quarterphenyl derivatives (QP). QP, known as a thermotropic liquid crystalline material, does not decompose thermally at the normal molding temperatures for engineering polymers. The aim of this study is to clarify how the phase structures of these blends affect their rheological properties. The results obtained are as follows:

- (1) PC/QP system is well represented by an UCST phase diagram. The phase containing an excess amount of QP consists of crystals.
- (2) In the incompatible region, the existing crystals cause long relaxation behavior. When the crystals melt at high temperature, the viscosity of the system decreases considerably.
- (3) The degree of decrease in viscosity of the system is dependent on the chain length of the substituent of QP.

Key words: Polycarbonate, p-Quarterphenyl, Blend, Phase structure, Phase diagram, Rheological properties

1 緒 言

一般にエンジニアリングプラスチック（以下、エンブラ）は熱的、力学的特性に優れている反面、成形温度が高いという欠点を合わせ持っている。一方、近年の成型品の形状の複雑化、薄肉化、大型化の傾向からエンブラの高流動化の要望がますます強くなってきている。

我々はエンブラの易成形化という観点からさまざまな材料の研究を進めており、エンブラと他材料とのブレンドも易成形化の一方法として注目してきた。本報告で述べる p-クオーターフェニル誘導体（以下、QP）は通常のエンブラの成形温度でも分解しない熱的に安定な化合物である。室温では白色の粉体であるが、ある温度範囲では液晶性を示す。ポリカーボネート（以下、PC）に液晶性高分子や ABS をブレンドした系の研究例は多くあるが、QP のような低分子液晶をブレンドした系の流動挙動はほとんど知られていない。また、PC/QP 系は、低温で非相溶、高温で相溶となるような相図を持つ系であり、そのレオロジー特性は非常に興味深い。本報は PC/QP 系のレオロジー特性に関して、系の相構造との関連で検討することを目的としたものである。

2 実 験 方 法

2・1 試料

PC はビスフェノール A 型（帝人(株)K-1300）を、120℃、4 時間、オープン中で乾燥させて使用した。

GPC によるクロロホルム中でのポリスチレン換算重量平均分子量は、39700 であった。

QP の構造式を Fig. 1 に示したが、置換基 R の炭素数の異なる 3 種類の QP を使用した。PC と QP との混練には(株)東洋精機製作所製ラボプラストミルを用い、310℃において比較的高せん断領域で 3 分間混練した。

Table I に使用した試料を示した。すべての試料は室温において不透明で、白～淡黄色を呈した。

2・2 測定

R : C₄H₉ (QP4)

C₈H₁₇ (QP8)

C₁₂H₂₅ (QP12)

Fig. 1. Chemical structures of QPs.

Table I. Characteristics of PC/QP blends.

Sample name	Kind of QP	Amount of QP (phr)
PC	—	—
PC/QP4-5	QP4	5
PC/QP8-2.5	QP8	2.5
PC/QP8-5	QP8	5
PC/QP8-7.5	QP8	7.5
PC/QP12-5	QP12	5

[†] 原稿受理 平成 6 年 5 月 31 日 Received May 31, 1994

* 積水化学工業(株)ケミカル研究所 〒618 大阪府三島郡島本町, Chemical Res. Inst., Sekisui Chemical Co. Ltd., Mishima-gun, Osaka, 618

** 正 会 員 積水化学工業(株)ケミカル研究所 〒618 大阪府三島郡島本町, Chemical Res. Inst., Sekisui Chemical Co. Ltd., Mishima-gun, Osaka, 618

試料の熱的特性はセイコー電子工業(株)製 DSC220C を使用して測定した。約 10 mg の試料を、いったん 300 °C 以上に保った後、20°C/分の速度で 0 °C まで降温し、再び 20°C/分の速度で昇温して測定した。

動的粘弾性の測定はレオメトリックス社の RDA-700 により、25 mmφ パラレルプレートを用いてひずみ振幅 20% で行った。試料をパラレルプレートに挿入し 280 °C で溶融させ、約 4 分で 200 °C まで降温、その後測定を開始した。動的粘弾性の温度依存性の測定は、10 sec⁻¹ の周波数で 2 °C/ 分の速度で昇温しながら行った。また、周波数依存性測定は 10 °C ごとの温度で行い、ある温度での測定には約 10 分間の時間を要した。

試料の流動特性は(株)島津製作所 CFT-500C と(株)東洋精機製作所製キャピログラフ 1B を用い、1 mmφ、長さ 10 mm のキャピラリーを使用して行った。

偏光顕微鏡を用いて系の相構造を観察したが、ミクロトームにて作成した厚さ 10 μm の薄片を試料として用いた。試料をスライドガラスに挿入し、ホットステージで 300 °C 以上に加熱してから 20 °C/ 分の速度で降温した

ものを、室温で、クロスニコル、530 nm の鋭敏検板を使用して観察した。

3 実験結果

3・1 QP の相構造と熱特性

Fig. 2. DSC thermograms for QP4, QP8 and QP12.

Fig. 3. Photographs of PC/QP4-5 (a), PC/QP8-2.5, -5, -7.5 (b), (c), (d) and PC/QP12-5 (e) by using polarized microscope.

Fig. 2に3種類のQPのDSCカーブを示す。それぞれのQPには吸熱ピークが観測されているが、これらのうちQP8の301°C、QP12の271°Cの吸熱ピークおよびQP12の301°Cのピークは、我々の以前の研究で、それぞれ液晶転移および等方性液体への転移であることがわかっている。QP4は、測定した温度範囲では液晶性を示さない。これは置換基Rの長さが短く結晶が安定であるためと考えられる。他の吸熱ピークは、結晶の転移やQPの置換基部分の結晶融解によるものと考えられる。

3・2 PC/QP系の相構造と熱特性

PC/QP系に対する偏光顕微鏡写真をFig. 3に示した。いずれの試料にもQPリッチ相の結晶が観察される。これらの系の相分離はQPリッチ相の結晶生成によって起こることがわかる。結晶相の形や大きさは添加したQPの種類や量で異なる。Fig. 3(a), (c), (e)を比較すると、置換基Rの長さの短いQPを添加した系の方が結晶がより大きく成長する傾向にあることがわかる。さらに、Fig. 3(b), (c), (d)の比較からは、QPの量を増やすと結晶の量が増えることがわかる。

Fig. 4には、PCおよび添加量を5重量部で一定とした3種類のQPをPCとブレンドした試料のDSCチャートを示した。PCには150°Cのガラス転移温度しか観測されていないが、QPをブレンドした系には他に数個の吸熱ピークが観測されている。以前の偏光顕微鏡観察から、200°C以上のブロードな吸熱ピークはQPリッチ相の結晶の融解に起因することがわかっている。これらの200°C以上のブロードな吸熱ピークとQP単体の液晶転移や結晶融解による吸熱ピークと比較すると、ブレンド系のQPリッチ相の結晶融解がQPの液晶転移や結晶融解より低い温度で、しかも50°C以上にわたる広い温度範囲で起こることがわかる。このことは、ブレンド系のQPリッチ相の結晶中にはかなりのPC分子を含有しており、しかもかなり不完全な結晶であることを示唆すると考えられる。また、Fig. 4からブレンド系のガラス転移温度はPCのそれと比較して、PC/QP4-5,

PC/QP8-5, PC/QP12-5でそれぞれ、11, 7, 6°C低下している。このことから、QPの一部がPCに相溶してPCを可塑化しており、置換基Rの長さの短いQPの方がよりその効果が大きいと考えられる。PC/QP8-5やPC/QP12-5で観測される比較的シャープな吸熱ピークは、Fig. 2に示したQP8やQP12の吸熱ピークと対応しているように思われる。

Fig. 5には、PCに対してQP8の添加量を種々に変化させたときのブレンド系についてDSCカーブを示した。Fig. 5から、ブレンド系のガラス転移温度はPCのそれと比較して7°C程度低く、QP8の添加量にほとんど依存しないことがわかる。また、180°C付近の吸熱ピーク温度もQP8の添加量に依存しないことがわかる。しかし、QPリッチ相の結晶融解に起因するブロードな吸熱ピークは、QP8の添加量が多いほど高温にシフトしている。QP8の添加量も結晶融解の温度との関係をFig. 6に示した。図中、縦の矢印の範囲はFig. 5での結晶融解

Fig. 5. DSC thermograms for PC, PC/QP8-2.5, -5, -7.5.

Fig. 4. DSC thermograms for PC, PC/QP4-5, PC/QP8-5, PC/QP12-5.

Fig. 6. Phase diagram for PC/QP8 system.

Fig. 7. Temperature dependence of $|\eta^*|$ for PC, PC/QP4-5, PC/QP8-5, PC/QP12-5 (a), and PC, PC/QP8-2.5, -5, -7.5 (b).

による吸熱ピークの温度範囲である。+ は吸熱が最大となる温度であり、この温度を相転移温度と定義した。Fig. 6 から、この系は UCST 型の相図を持つことが推測される。

3.3 PC/QP 系の動的粘弾性

PC および PC/QP 系の複素粘度 $|\eta^*|$ の温度依存性を Fig. 7 に示した。図中の矢印は、Fig. 6 に + で示した対応する系における相転移温度を表している。PC の複素粘度は温度とともに滑らかに低下するが、PC/QP 8-2.5 以外のブレンド系では、矢印で示した相転移温度

Fig. 8(A)

Fig. 8(B). Temperature dependences of G' and G'' at various temperatures for PC (a), PC/QP4-5 (b), PC/QP8-5 (c) and PC/QP12-5 (d).

付近に折れ曲がり点が存在することがわかる。この折れ曲がり点は、測定温度が相転移温度に近づくにつれてQPリッチ相の結晶が融解し、PCを可塑化するためと考えられる。PC/QP8-2.5では、融解する結晶量が少ないので折れ曲がり点が不明瞭になるであろう。Fig. 7(a)の相転移温度以上での $|\eta^*|$ の結果から、QPの置換基Rの長さが短いほどPCに対する可塑化効果は大きいことがわかる。

PCとQP添加量が5重量部の3種類のPC/QP系について、貯蔵剛性率 G' および損失剛性率 G'' の周波数依存性をFig. 8に示す。Fig. 7と同様に、それぞれの系の相転移温度に対応する温度を矢印で示した。いずれのPC/QP系においても、相転移温度以下での G' および G'' の温度依存性は相転移温度以上でのそれらに比べて大きい。また、Fig. 8(b)のPC/QP4-5で特に明瞭であるが、相転移温度以下の G' の実験曲線において $5 \times 10^{-1} \text{ sec}^{-1}$ 以下の領域でショルダーが観測されている。これはQPリッチ相の結晶が存在することによる

長時間緩和の存在を表していると考えられる。Fig. 8(b), (c), (d)の比較から、このショルダーは置換基Rの長さが短いQPをブレンドした系の方が明瞭であることがわかる。また、図には示さないが、QPの量が多い系の方がより明瞭である。 G' の実験曲線で観測されるこのショルダーは、QPリッチ相の結晶の大きさと量に関連していると考えられる。測定温度が相転移温度に近づくにつれて、結晶が融解するためショルダーは小さくなっていく。この時、系は構造変化を伴うため、非相溶領域では時間-温度重ね合わせが成立しない。一方、相溶域では通常の重ね合わせが可能である。このような現象はポリスチレン/ポリビニルメチルエーテル系でも観察されており⁷⁾、非相溶域は相分離の進行程度が温度によって異なるためであると説明されている。

3・4 PC/QP系の流動特性

結晶の融解により粘度が大きく低下する現象は、定常流粘度の測定でも観測される。Fig. 9は、PCとPC/QP12-5についてフロースターの昇温法で測定した見

Fig. 9. Temperature dependence of apparent viscosity for PC and PC/QP12-5.

Fig. 10. Shear rate dependence of apparent viscosity at 280°C for PC/QP12-5.

かけの粘度を比較したものである。圧力は 100 kg/cm^2 , 昇温速度は $6^\circ\text{C}/\text{分}$ で測定した。PC の粘度低下の度合いが温度が上昇するにつれて小さくなるのに対して, PC/QP12-5 では粘度がほぼ直線的に低下している。同

じ試料についてキャピログラフで測定した 280°C での見かけの粘度と見かけのせん断速度との関係を Fig. 10 に示した。この温度では PC と QP は相溶している。低せん断速度域において, PC/QP12-5 の粘度は PC のその $1/2 \sim 1/3$ に低下しているのがわかる。

4 結 言

PC に低分子液晶である QP をブレンドした系を実験的に検討し, 以下の結果を得た。

(1) PC/QP 系は低温で非相溶, 高温で相溶となり UCST 型の相図を有する。QP リッチ相は結晶となるが, 結晶内に PC 分子を含んだ不完全な結晶である。

(2) 非相溶域では QP リッチ相に結晶が存在することによる長時間緩和が存在する。温度の上昇に伴って結晶が融解すると, QP 分子は PC を可塑化し, 系の粘度が大きく低下する。

(3) PC を可塑化する程度は, QP の置換基の鎖長により異なる。

(平成 4 年 8 月 28 日 日本材料学会第 2 回高分子材料シンポジウム; 平成 4 年 11 月 13 日 日本レオロジー学会第 40 回レオロジー討論会にて講演)

参 考 文 献

- 1) N. Chapleau, P. J. Carreau, C. Peleteiro, P. Lavoie and T. M. Malik, *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 1876 (1992).
- 2) J. B. Hull, M. Hawsworth and A. A. Collyer, *Key Eng. Mater.*, **72/74**, 627 (1992).
- 3) A. Ajji and P. A. Gignac, *Polym. Eng. Soc.*, **32**, 903 (1992).
- 4) A. Valenza, F. P. Lamantia, M. Paci and P. L. Magagnini, *Int. Polym. Process.*, **6**, 247 (1991).
- 5) W. Chin and J. Hwang, *Soc. Plast. Eng. Annu. Tech. Conf.*, **45**, 1379 (1987).
- 6) K. G. Blizard and D. G. Baird, *Plast. Eng. Annu. Tech. Conf.*, **44**, 311 (1986).
- 7) 西 誠, 渡辺 宏, 小高忠男, *日本レオロジー学会誌*, **9**, 23 (1981).