ポリカーボネート/直鎖低密度ポリエチレン系ポリマーブレンドのモルホロジー

酒井 伸^{*1}・西村 哲夫^{*1}・吉村 堅次^{*2}・十時 稔^{*2}
前原 昭広^{*3}・松永 孜^{*3}・中山 和郎^{*4}

(受付 1989 年 11 月 2 日・審査終了 1989 年 12 月 18 日)

要 旨 非相溶性二成分ブレンドポリマーのモルホロジーを走査型電子顕微鏡 (SEM) 及び透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察し、ブレンド系のモルホロジー測定法の問題点を明らかにした。試料は、ポリカーボネートと直鎖低密度ポリエチレンのブレンド物を押出成形したシートである。3 台の SEM 及び 2 台の TEM を使用して、ポリマーの流動方向とそれに垂直な方向の微細相構造を観察した。脆性破壊して作製した破断面の SEM 像は、明確な相分離構造を示した。相構造はシートの観察位置によって異なり、ポリマーの混合比、シートの厚さに依存して変化した。これらの結果は、同じ試料の TEM 像からも確かめられた。SEM 及び TEM とも測定者、測定機器による差異は認められなかった。とりわけ SEM は、試料調製及び操作が容易なこと、装置の普及率が高いことなどの利点から、ポリマーブレンドのモルホロジー測定に有効であり、標準化を進めることができる。

1 緒 言

ポリマーブレンドは材料開発の一手段として、ホモポリマーの欠点を補う目的で行われてきたが、最近では特徴的な性質の発現を期待してさまざまな研究がなされている。ポリマーブレンドはそのほとんどが分子的に混合しない非相溶性混合体であり、そのモルホロジーはブレンドの性質を支配する¹⁾。材料設計の上からもブレンドの各種特性とモルホロジーの関係を解明することは極めて重要であり、多くの努力がなされている^{2)~4)}。

一般に 2 種類のポリマーから成るブレンド系が相溶性であるか、非相溶性であるかは、熱力学的混合熱と混合のエントロピーによって決定される^{5)~6)}。したがって、形成されるブレンドの相構造はポリマーの分子構造や混合比に依存し、さらにポリマーの加工条件 (熱履歴やせん断履歴) に強く支配される。一般に広く行われている機械的な溶融混練におけるブレンドの相構造は、主として溶融時のポリマーの組成比、界面張力、粘弾性的性質に深く関係することが知られている。これらの変数と加工条件が相構造に与える影響を解明することは、ブレンドの相構造を制御し、材料の高性能化、高機能化をはかるために重要な課題になっており^{7)~11)}、同時にモルホロジー測定法の標準化の必要性がますます増大している。

新素材の試験評価方法の確立と標準化を目的として、1986 年より先進 8 か国で行われている VAMAS プロジェクト (Versailles Project on Advanced Materials and Standards) でも、14 テーマの中の一つにポリマーブレンドを取り上げている¹²⁾。このポリマーブレンドに関しては、(1) 溶融レオロジー、(2) 固体粘弾性、(3) 熱的性質、(4) 機械的性質、及び (5) モルホロジーの 5 項目について共同研究を行っている^{13)~14)}。本報は、VAMAS プロジェクトの一環として国内で実施したポリマーブレンドのモルホロジー研究に関する結果である。同プロジェクトでは共通試料によるラウンドロビンを行っており、国内では 3 機関がこれに参加している。

2 実験方法

2.1 試料

試料はポリカーボネート (Lexan RL 5230-111N, General Electric Co., 以下 PC と略す) と直鎖低密度ポリエチレン (Escorene LL, Esso Chemicals Canada, 以下 LLDPE) の混合系である。VAMAS プロジェクト TWP-PB から配布された試料は、押出成形された幅 1 m で、厚さ 2 mm 及び 6 mm の 2 種類のシートである。ブレンドの組成比は、重量比で PC/LLDPE=100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100 の 5 種類である。

2.2 装置

測定には 2 機種 3 機関の走査型電子顕微鏡と 2 機種 2 機関の透過型電子顕微鏡を用いた。測定機関名及び使用した機種と測定時の加速電圧を Table 1 に示す。

2.2.1 走査電子顕微鏡 (SEM) 押出成形シートから

^{*1} 長野県工業試験場 (〒380 長野市若里 188)

^{*2} (株)東レリサーチセンター (〒520 大津市園山 3-2-1)

^{*3} (株)ブリヂストン (〒187 東京都小平市小川東町 3-1-1)

^{*4} 工業技術院繊維高分子材料研究所 (〒305 つくば市東 1-1-4)

Table 1. Contributors, apparatus, and accelerating voltage

Authors	Affiliation	Scanning electron microscope	Transmission electron microscope
H. Sakai	Industrial Research	JEOL, JSM-T 300	
T. Nishimura	Inst. of Nagano	15~30 kV ^{a)}	
A. Maehara	Bridgestone Co.	JEOL, 733	Hitachi H-500
T. Matsunaga		10~13 kV ^{a)}	100 kV
S. Tomita			
K. Yoshimura	Toray Research	JEOL, JSM-T 300	Hitachi H-600
Y. Murata	Center, Inc.	10 kV ^{a)}	100 kV
M. Todoki		25 kV ^{b)}	

^{a)} Secondary electron image.

^{b)} Backscattered electron image.

Fig. 1. Scanning electron micrographs of cross sectional view for 2 mm thickness samples of PC/LLDPE blend.

小片を切り取り、押出方向（Longitudinal Direction, L 方向と表す）とその直角方向（Vertical Direction, V 方向と表す）についてシートの表面付近と中心付近の電子顕微鏡観察を行った。

切り取った小片を液体窒素中で十分冷却した後、機械的に破断し、試料の破断面にイオンスパッタリング装置で金または白金・パラジウム合金をコーティングした。それぞれの試料について、2 次電子像を利用して破断面の観察を行った。

2.2.2 透過型電子顕微鏡 (TEM) シートの表面及び中心付近から小片を切り出し、ミクロトームを使用して厚さ 0.1 μm または 0.2 μm の薄片を作製して観察試料とした。なお、観察像にコントラストをつけるため、室温下 RuO₄ 蒸気中に約 1 日間放置して選択的に LLDPE 相を染色する操作も行った。観察は厚さ 6 mm の試料についてのみ行った。

Fig. 2. Scanning electron micrographs of longitudinal view for 2 mm thickness samples of PC/LLDPE blend.

3 実験結果と考察

ポリマーブレンドのモルホロジー測定は顕微鏡を利用した直接観察による方法と散乱法、分光学的方法などの間接的な方法がある¹⁵⁾。後者は混合状態に関する有益な情報が得られる反面、測定法に関する予備知識を必要とすること、解析がむずかしいなどの難点がある。これに対し前者は試料の作製を注意すれば、比較的容易に混合状態を観察できるため、広く利用されている¹⁶⁾。VAMASプロジェクトにおいても、モルホロジー測定法の標準化の対象に顕微鏡観察を取り上げている。

3.1 SEMによる観察

厚さ2 mmのシートについて、シートの幅方向の中央から小片を切り出し、破断した。その破面の写真を、組成比別に、押出方向に垂直な断面(V面、図のcross sectional viewに対応する)のものをFig. 1に、押出方向に平行な断面(L面)のものをFig. 2に示した。測定場所は、シートの表面付近と中心付近である。PC 25% (PC/LLDPE=25/75を表す)では、LLDPEのマトリックス中にPCが分散し、海/島構造を形成している。Fig. 1(a)では、分散相のV面の断面形状は円あるいは楕円形である。また、破面から分散相の一部が細長く飛び出している。(b)試料の中心付近では分散相は小さくなり、大部

分が1 μm以下で、形状は厚さ方向(写真の上下方向)に押しつぶされたように不規則である。Fig. 2(a)のL面においても、分散相の多くは押出し方向へ繊維状に細長く伸び、フィブリル構造を形成している。またフィブリルの間に混じって、押出方向に伸びて楕円体となった小さい粒子も存在する。

PC 50%におけるモルホロジーは、Fig. 1(b)のV面のように両相は複雑に入り組んで、それぞれの成分が連続相を形成していると考えられる。両成分は上下方向に押しつぶされたように不規則な形状で、写真の左右方向に広がっている。Fig. 2(b)のL面からは、薄く広がった層状構造が幾重にも重なっているようすがわかる。PC/PP系においても、PC成分が50%前後の組成で両成分が連続相を形成することが確認されている¹¹⁾。

PC 75%においては、PCがマトリックスを形成し、LLDPEは分散相になる。Fig. 1(c)で見られるように、表面付近では分散相は写真の左右方向に広がって楕円形になっている。また、分散相は試料の表面よりも中心付近で小さい。さらに、Fig. 2のL面から、分散相は押出方向へ伸びて、リボン状や繊維状になっているようすがわかる。全体に、PC 25%の試料よりもPC 75%の試料の方が分散相は大きい。これには、押出機バレル内でのPCとLLDPEの粘度や弾性率が大きく関係していると

PC 25%/LLDPE 75%

PC 75%/LLDPE 25%

Fig. 3. Scanning electron micrographs for 6 mm thickness samples of PC/LLDPE blend at near center portion.

Fig. 4. Scanning electron micrograph of back scattered electron image for PC 75% blend of 6 mm thickness sample stained with RuO_4 .

思われるが、詳細は不明である。なお、PC 25%において、塩化メチレンでエッチング処理を行い、PCが分散相を形成することを確認した。

厚さ 6 mm のシートについても 2 mm と同様に観察した。相構造は 2 mm の試料と類似しているが、シートの厚さ方向の中心で多少の相違が観察される。Fig. 3(a) は PC 25% の V 面である。2 mm の場合と比較して、分散相の断面形状はきれいな円となっている。Fig. 3(b), (c) は PC 75% の結果であり、シートの中心付近を示す。LLDPE が分散相を形成するが、(b) V 面において分散相の断面形状は円である。また (c) L 面においても円形相の割合が比較的多く、2 mm のシートとは異なっている。一般的な傾向として、試料の中心部では厚いシートの方が相構造は粗くなっている。特に、一方の成分が 25% の組成においては、V 面の分散相は円形に近づくことがわかる。これは試料の加工履歴の違いを反映してい

ると考えられる。

Fig. 4 は、PC 75% の L 面の反射電子像である。厚さ 6 mm のシートの中心付近の観察結果を示す。試料は、まず押出成形シートから切り出した小片を液体窒素に浸漬して冷却後、ミクロトームで平滑な観察面を作製し、次に RuO_4 蒸気中に室温で約 5 時間放置して染色処理を行ったものである。この操作過程における分散相の消失は無視できると考えられる。Fig. 4 の写真は対応する 2 次電子像と良く一致する。

3.3 TEM による観察

Fig. 5 に、6 mm の試料の TEM による L 面の写真を示す。試料を冷却して約 $0.1 \mu\text{m}$ の薄片を作り、電子線のエッチングによりコントラストをつけて観察した結果である。白い相が LLDPE、黒い相が PC を示す。図はシートの表面付近を示すが、押出方向は写真の左右方向である。SEM の結果と同様に、PC または LLDPE が 25% の組成で海/島構造を形成するようすがわかる。さらに等量混合物である PC 50% において、PC 及び LLDPE の両成分が連続相を形成するようすは、SEM と比較して明確に観察される。

Fig. 6 は、同様に 6 mm の試料の L 面について、 RuO_4 で染色した結果である。図はシートの表面付近と中心付近を示すが、観察した薄片の厚さは約 $0.2 \mu\text{m}$ である。 RuO_4 で処理してコントラストをつけると、LLDPE 相は選択的に染色されて黒色になり、PC 相は灰白色で示される¹⁷⁾。Fig. 5 の結果と比較して、LLDPE 相と PC 相の界面がはっきり明瞭になっている。押出方向への配向はシートの中心よりも表面の方が強い。また、分散相は PC 25% よりも PC 75% の方が大きいことがわかる。特に、PC 75% において分散相は球状であり、対応する SEM 像と良く一致する。

3.4 モルロジー測定上の問題点と標準化

モルロジー測定の実行に当たっては、試料

Fig. 5. Transmission electron micrographs of longitudinal view for 6 mm thickness samples of PC/LLDPE blend at near surface portion.

Fig. 6. Transmission electron micrographs of longitudinal view for 6 mm thickness samples stained with RuO_4 .

の作製方法と測定条件について標準化する必要がある。観察用試料を作製する場合は、モルホロジーが変化しないように慎重に行わなければならない。

SEM の場合、ポリマーブレンドのモルホロジー測定を容易にするため、一般に試料を液体窒素で冷却して、

機械的に脆性破壊する方法が用いられる。測定は脆性破壊によって生じた破断面を観察して行われる。破壊に際しては、破面に機械加工の跡が残っていたり、破面が変形してモルホロジーが変化してはならない。また液体窒素で冷却する時間についても考慮する必要がある。試料

Fig. 7. Scanning electron micrographs for PC 50% blend. Longitudinal view of 6 mm thickness sample at near surface portion: (a), Sakai *et al.*; (b), Maehara *et al.*; (c), Yoshimura *et al.*

表面の金または白金・パラジウム合金被膜の厚さについては、最適な観察像を得るために測定者の判断によって行われている¹⁹⁾。測定条件については、電子銃の加速電圧、測定倍率などが考えられるが、測定装置の器差についての検討も重要である。Fig. 7は、一例としてPC 50%について3機関で行った結果を示した。測定条件の標準化は行っていないが、3機関の結果について装置も含めて差異は認められない。しかしながら、今後より詳細な検討を行うためには、測定方法の標準化が必要である。ポリマーブレンドのSEM測定では、エッチング処理も有効である。エッチング処理については、溶媒の種類、処理時間などの処理条件の標準化を検討しなければならない。

TEMにおいても試料調製は重要な要因である。特にミクロトームを用いた試料作製において、モルホロジーを変化させないように慎重に行う必要がある。まず、室温における試料の切断は、組成が異なることにより硬さが変化して、真の形態を保つことに支障をきたす可能性がある。したがって、切断温度、切断角度、切断速度などの最適条件を求めることはもちろん、試料作製の標準化が必要である。切り出した薄片はコントラストを強調するため、適当な試薬で染色する方法が有効である。この処理条件、例えば試薬の種類、処理時間、気相で処理するか液相で処理するか、薄片の作製前に処理するか作製後に処理するかなど、についての標準化も検討しなければならない。SEMの場合と同様に、測定機器、測定条件の影響についての検討も重要である。

4 結 論

PC/LLDPE系ブレンドのモルホロジーについて検討した結果、次の結論を得た。

(1) 相構造は明確な相分離構造を示し、ブレンド組成に強く依存する。等量混合物(50%/50%)を除いて典型的な海/島構造を示す。

(2) シートの表面と中心とでは相構造が異なり、また押出方向に垂直なV面と平行なL面とでも異なることから、物性あるいは構造の評価に注意が必要である。

(3) SEM及びTEMとも測定者、測定機種による差異は見られず、同様な結果が得られた。特にSEMは、試料調製、測定操作の容易さ、短時間で測定できるなどの利点から、ポリマーブレンドのモルホロジー測定に有効であり、標準化を進めることができる。

(4) 観察したモルホロジーは、他の研究項目(熱的測定、力学的性質、動的粘弾性など)での結果を考察するうえで重要である。また加工性とも深く関係することから、加工性能の評価のための大きな知見が得られた。

(5) モルホロジーを標準試験法として取り上げる際には、画像処理などの定量化の手法を導入していく必要がある。

付 記 本研究はVAMAS国際共同研究「高分子混合材料」の一環として行われたもので、研究推進、試料提供について、議長のDr. L. A. Utracki氏(カナダ, NRCC)に感謝します。また、本研究の一部は、科学技術振興調整費の支援で行われた。

本報告の一部は、第38回高分子学会年次大会(1989年5月、神奈川)において発表した。

文 献

- 岡田隆行, 細田 覚, 高分子, **37**, 154 (1988).
- C. D. Han, C. A. Villamizar and Y. W. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 353 (1977).
- 藤田裕二, K.-K. Koo, J. C. Angola, 井上 隆, 酒井哲也, 高分子論文集, **43**, 119 (1986).
- C. S. Ha and S. C. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 317 (1989).
- 高分子学会編, “ポリマーアロイ”, 東京化学同人, 東京 (1981).
- 秋山三郎, 井上 隆, 西 敏夫, “ポリマーブレンド”, CMC出版, 東京 (1979).
- H. Vanoene, *J. Colloid Interface Sci.*, **40**, 448 (1972).
- A. P. Plochocki, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 618 (1983).

- 9) K. Min, J. L. White, and J. F. Fellers, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 1327 (1984).
- 10) 西村哲夫, 酒井 伸, 日本接着協会誌, **22**, 400 (1986).
- 11) B. D. Favis and J. P. Chalifoux, *Polymer*, **29**, 1761 (1988).
- 12) 安永裕幸, 機械振興, **20**, No. 4, 46 (1987).
- 13) 中山和郎, 第31回プラスチック材料工学研究会講演要旨集 (1989年2月, 東京), p. 15.
- 14) 畠山立子, 中山和郎, 熱測定, **16**, 92 (1989).
- 15) A. Garton, *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 124 (1982).
- 16) 柴山充弘, 日本接着協会誌, **24**, 62 (1988).
- 17) J. S. Trent, J. I. Scheinbeim, and P. R. Couchman, *Macromolecules*, **16**, 589 (1983).
- 18) 日本電子顕微鏡学会関東支部編, “走査電子顕微鏡の基礎と応用”, 共立出版, 東京 (1983).

Morphological Investigation of Polycarbonate/Linear Low Density Polyethylene Binary Polymer Blends

Hiroshi SAKAI^{*1}, Tetsuo NISHIMURA^{*1}, Kenji YOSHIMURA^{*2}, Minoru TODOKI^{*2}, Akihiro MAEHARA^{*3}, Tsutomu MATSUNAGA^{*3}, and Kazuo NAKAYAMA^{*4}

^{*1}Industrial Research Institute of Nagano (188 Wakasato, Nagano, 380 Japan)

^{*2}Toray Research Center Inc. (2-1, Sonoyama 3-chome, Otsu, Shiga, 520 Japan)

^{*3}Bridgestone Corporation (1-1, Ogawahigashi 3-chome, Kodaira, Tokyo, 187 Japan)

^{*4}Research Institute for Polymers and Textiles (1-4, Higashi 1-chome, Tsukuba, Ibaraki, 305 Japan)

The morphology of incompatible binary polymer blends was investigated using scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The problem of morphological measurements for polymer blend system was solved. Samples consisting of polycarbonate and linear low density polyethylene were extruded into sheets. Micro-phase structures in two directions: parallel and perpendicular to the extrusion were observed with three SEM and two TEM measurements. SEM images of fractured surfaces exhibited clearly separated phases. Their morphologies varied with observing site of sheet, similarity of blending ratio and thickness. These results were confirmed by TEM images of the same samples. The morphologies observed by each operator and with three pieces of apparatus were very similar. In particular, SEM examination is easy for sample preparation and operation. Consequently, the SEM procedure can be easily standardized.

KEY WORDS Morphology / Incompatible Blend / Polymer Blend / Scanning Electron Microscopy / Transmission Electron Microscopy / Polycarbonate / Linear Low Density Polyethylene / Phase Separation / Standardization / (Received November 2, 1989; Accepted December 18, 1989) [Kobunshi Ronbunshu, **47**(4), 307—313 (1990)]