Article

Dynamic Viscoelastic Properties of Crystalline Polymer Blends — Effect of the Viscosity of Domain Phase —

Hisahiko KASHIHARA^{*1,2}, Masaoki TAKAHASHI^{*3}, Kenji URAYAMA^{*1}, and Toshikazu TAKIGAWA^{*1}

^{*1} Department of Material Chemistry, Kyoto University, Nishikyo-ku, Kyoto 615-8510, Japan

^{*2} Minase Research Laboratories, Sekisui Chemical Co., Ltd., Mishima-gun, Osaka 618-8589, Japan

^{*3} Department of Polymer Science and Engineering, Kyoto Institute of Technology, Sakyo-ku, Kyoto 606-8585, Japan

We investigated the influence of viscoelasticity of the domain phase on that of the polymer blend. The polyethylene (PE, matrix phase)/polypropylene (PP, domain phase) blend was used and the viscoelastic change was measured on condition that PP alone crystallizes. The modulus of domain phase was lower than that of matrix phase at first, but was much higher when PP was completely crystallized. The average domain size was almost the same before and after the test. The storage modulus at low frequencies increased more rapidly than that at high frequencies, and then the former decreased and the latter increased continuously. These changes are almost understood by Palierne's emulsion model. Recovery from deformation of domain phase effectively makes long-time viscoelastic relaxation when the modulus of domain phase is close to or lower than that of matrix phase.

Key Words: Crystallization / Polymer blend / Dynamic viscoelasticity / Emulsion model / Relaxation time

分散相粘度が結晶化によって変化するポリマーブレンドの動的粘弾性

柏原 久彦^{*1,2}, 高橋 雅興^{*3}, 浦山 健治^{*1}, 瀧川 敏算^{*1}

(原稿受理: 2004年5月27日)

1. 緒 言

ポリマーブレンド溶融物の粘弾性挙動については、数多くの実験的および理論的考察がなされてきた。^{1,2)} 一つの相が他の相に分散した系を考える場合、(i)分散相の存在が連続相にどんな効果をもたらすか、(ii)応力と変形速度がどのように分散相の分布、形態、配向に影響するか、(iii)界面効果とは何か、(iv)測定される応答に対する(i)~(iii)の影響は何か、これらを説明できれば、測定量の意味が理解できるとUtrackiは述べている。¹⁾ 分散相が球形で分散しているポリマーブレンド溶融物の線形粘弾性については、Palierneのエマルションモデルでうまく記述されることが示されてきた。^{3,4)} このモデルでは、連続相や分散相単独では存在しない長時間緩和を、分散相の変形とその回復を考慮することで説明している。また、剛体粒子分散系で発現する長時間緩和は、粒子の並進拡散の位置回復によって表されることを四方らが示している。^{5,6)} これらのことから推しはかると、分散相の粘度が連続相のそれよりも低いか同程度のときには分散相の変形が、逆に分散相の粘度が連続相のそれよりも高い時には分散相の並進拡散がブレンドの長時間緩和を支配することになる。分散相の大

きさや分散状態を一定に保ったままで分散相の硬さだけを大きく変化させるような実験が可能であれば、ブレンド系特有の長時間緩和について、これまでよりも詳細な情報が得られる。しかし、通常のポリマーブレンドでは、分散相と連続相との粘度比が分散径や分散状態を大きく変化させる⁷⁾ため、このような実験系を実現することは難しかった。本研究では、ポリエチレン(連続相)/ポリプロピレン(分散相)ブレンドを試料として用いて、分散相であるポリプロピレンのみが結晶化するような温度下におくことで、分散状態を保ったまま分散相の粘弾性だけを変化させた。この間の動的粘弾性関数を測定することで、分散相の粘弾性がブレンド全体の粘弾性に与える影響について検討した結果について報告する。工業的にも、成形時などの冷却過程における結晶性ポリマーブレンドの流動性をとらえる上で有用な知見となりうる。

2. 実 験

試料として、低密度ポリエチレン(PE, メルトインデックス: 55g/10分)とポリプロピレン(PP, ホモポリマー, メルトフローレート: 330g/10分)を用いた。東洋精機製作所製ラボプラストミルを用いて、190°C, 40回転で、7分間、熔融混練し、熱プレスにより円板状試料に成形することでブレンド試料を得た。ブレンド比は重量比でPE/PPが3/1である。

動的粘弾性の測定には、レオメトリック・サイエンティ

*1 京都大学大学院工学研究科

*2 積水化学工業株式会社無機研究所 〒618-8589 大阪府三島郡島本町百山
Tel: 075-962-8813, Fax: 075-961-5353, E-mail: kashihara@sekisui.jp

*3 京都工芸繊維大学繊維学部

フィック・エフ・イー製RMS800を使用した。直径25mmの平行円板型の治具を用い、試料の厚さを約0.9mm、外周部のひずみ振幅を0.2～0.25として測定した。まず試料を180°Cで5分間保持することにより、熱および結晶の履歴を消去した。その後、約15分かけて130°Cまで冷却し、同温度で保持しながら粘弾性測定を行うことで、分散相粘度が結晶化によって変化するポリマーブレンドの動的粘弾性を評価した。試料の変化をできる限り抑えるため、窒素気流下にて測定を実施している。なお、130°Cという温度は、今回用いたPEの融点以上であり、分散相であるPPのみが結晶化できる温度である。

測定方法の説明のために、一連の粘弾性測定における温度と貯蔵剛性率 (G')、損失剛性率 (G'') の変化を、Fig.1に示した。分散相であるPPを結晶化させる時間 (t) の基準として、温度が130°Cになった時間を $t=0$ と決めた。180°Cでの保持中および130°Cへの冷却中である $t=0$ 以前も、周波数 (ω) が 1s^{-1} で粘弾性測定を実施している。この時の G' および G'' の上昇は、温度低下によるものであり、PP相の結晶化によるものではない。温度が130°Cとなった $t=0$ 以降では、 ω を 100s^{-1} から 0.0631s^{-1} まで掃引させながら、17の ω で G' と G'' を測定している。低い ω ほど測定に時間を要するので、測定ごとの間隔は広がっている。

PE, PP単独の試料についても、熔融混練、熱プレスを経た試料とし、180°Cで5分の熱処理後に熔融状態での粘弾性を評価した。PPの結晶化完了後の粘弾性については、同様の試料をプレス機中で180°Cで一旦熔融させ、その後130°Cで結晶化させた固体試料を用いて、レオメトリック・サイエンティフィック・エフ・イー製RSA IIにて、引っ張りモード、ひずみ振幅0.1%で測定を行った。

PE/PPブレンドの相構造観察には日立製作所製の電界放射型走査電子顕微鏡S-4500を用いて、試料断面のPPの分散状態を評価した。PPの分散径の統計的評価には、画像処理装置を用いて、断面を円と見なした際の半径を度数解析することで行った。

3. 結果と考察

粘弾性変化を論じる前に、相構造について述べる。Fig.2に、粘弾性測定前後での試料中央付近断面の電子顕微鏡写真の例を示す。ここで、測定前とは180°Cでの熱処理までを経験した試料のことである。測定後とは、130°Cで保持してPP相を結晶化させながら粘弾性測定を実施した試料のことである。暗い部分がPP相を、明るい部分がPE相を表しており、PP相がほぼ球形で分散していることがわかる。PP相の分散径を統計的に解釈するために、断面写真に現れる円の半径の出現頻度を評価した結果をFig.3に示す。半径が $0.25\mu\text{m}$ 以上の約2000個のPP相についての処理結果であり、横軸は断面の円の半径、縦軸は出現割合を表す。大きさの分布に若干の差があるが、測定前後ではほぼ同じと見なせると考える。断面の円が球の一部であるとして、 $\bar{r}_s = (9\pi/32) \bar{R}_v$ に従って球であるPP相の体積平均半径を求めた。⁹⁾ ここで、 $\bar{r}_s$ は断面写真での面積平均半径、 $\bar{R}_v$ は実際に分散している球の体積平均半径を表す。Fig.3の中にも示したが、PP相の体積平均半径が、粘弾性測定前の試料で $3.7\mu\text{m}$ 、粘弾性測定後の試料で $3.8\mu\text{m}$ とほとんど変化なかった。このことから、粘弾性測定中による分散構造の変化は小さく、分散構造を保ったままで分散相の粘度だけを

変化させることを実現できていると考えられる。

Fig.4に、連続相を構成するPEと分散相を構成するPPの130°Cにおける貯蔵剛性率 G' と損失剛性率 G'' を示す。PEおよび結晶化前のPPの G' , G'' は、180, 160, 140, 130および120°C (120°CはPEのみ) の G' , G'' から時間-温度換算則を用いて求めたものである。結晶化後のPPの G' と G'' については、一軸伸長変形を与えて測定した引っ張りの動的弾性率 E' , E'' から、 $G = E / \{2(1+\mu)\}$ ($G: G', G''$, $E: E', E''$) として計算したものである。⁹⁾ ここでは、ポアソン比 μ を一般的な値としての0.4とした。Fig.4からわかるように、PPが結晶化する前は分散相の粘

Fig.1 The change of temperature and viscoelastic function from annealing at 180°C to measurement at 130°C.

Fig.2 Scanning electron micrographs (a) before and (b) after the dynamic viscoelastic measurement at 130°C.

Fig.3 Distribution of the droplet radius before and after the dynamic viscoelastic measurement. The ordinate indicates the number fraction of the droplets.

度が連続相のそれよりも低いが、結晶化が進行することで分散相の粘度が連続相のそれよりもはるかに高くなる。例えば、 1s^{-1} の周波数で見ると、結晶化前の分散相の G' は連続相の約 $1/3$ であるが、結晶化完了後には連続相の 3×10^6 倍にもなる。結晶化前の分散相は、連続相と同様に、低周波数側で $\log \omega$ と $\log G''$ とが傾き1の直線関係で表されており、典型的な高分子液体の曲線である。一方、結晶化後の分散相は G' 、 G'' の周波数依存性がほとんどなく、典型的な固体の粘弾性曲線といえる。分散相は、連続相よりも軟らかい液体から連続相よりはるかに硬い固体へと、時間の経過で変化することになる。

Fig.5に、それぞれの周波数における、 G' と G'' の時間変化を示した。 G'' は、周波数によらず時間の経過によってほぼ単調に増加し続ける。一方、 G' は、 1s^{-1} 以上の周波数では G'' と同様に単調に増加するが、 0.3981s^{-1} 以下の低周波数領域では、一旦上昇した後、低下に転じた。この挙動をより詳細に解析するために、ある時間 t での周波数依存性曲線を作成した。時間 t に対応する G' 、 G'' は、それぞれの周波数で、その時間の前後で測定した G' 、 G'' から内挿して求めた。Fig.6に、 t が420s、1800s、4800sおよび18000sの時の G' 、 G'' の周波数依存性を示す。それぞれのグラフは、見やすいように縦軸方向に図中に記載したAだけ動かして表示している。また、連続相であるPEの曲線もついても比較のために書き入れた。ここで、 $t=420\text{s}$ は、PPがほとんど結晶化していない状態であり、 $t=18000\text{s}$ は、PPの結晶化が完了している状態と推測される。まず、 $t=420\text{s}$ の時の曲線に注目する。この時、分散相は連続相より柔らかいはずであり、このことを反映して 1s^{-1} 以上の高周波数側では、系の剛性率は連続相のそれより低くなっている。 1s^{-1} より低い周波数領域では、連続相を構成するPE単体では見られない長時間緩和が低周波数側のショルダーとして現れているため、PEの剛性率よりも大きくなっている。詳細は後述するが、この緩和は、分散相の変形回復によるものである。このような長時間緩和はよく見ると G'' の曲線にも存在しているが、 G' のほうが緩和の存在に敏感であるためでより明確である。時間が経過し、 $t=1800\text{s}$ では、高周波数側の G' および G'' が連続相のそれらと同等程度にあることから、分散相と連続相の剛性率はほぼ等しくなっていると思われる。この時も、分散相の変形回復にともなう緩和は G' の曲線に明確に現れている。以後、時間が経過するにつれてPPの剛性率は高くなり、高周波数側の弾性率はPE単体よりも高くなる。また、それと共に、先に見られた長時間緩和については消失していくことがわかる。このような長時間緩和の変化と消失が、Fig.5で見られたような G' 、 G'' の時間変化を引き起こすといえる。

ここで、エマルションモデルを用いて、上述した長時間緩和について詳細に考える^{3,4)}こととする。変形回復の緩和時間(τ_d)と緩和強度(G_d)は、

$$\tau_d = \frac{R\eta_m}{4\alpha} \frac{(19K+16)(2K+3-2\phi(K-1))}{10(K+1)-2\phi(5K+2)} \quad (1)$$

$$G_d = \frac{20\alpha\phi}{R} \frac{1}{(2K+3-2\phi(K-1))^2} \quad (2)$$

で表される。ここで、 R は分散相の半径、 η_m は連続相の粘度、 α は界面張力、 K は分散相の粘度と連続相の粘度の比(η_d/η_m)、 ϕ は分散相の体積分率である。 R は体積平均半径で代表させる

Fig.4 Dynamic viscoelastic functions of PE (matrix phase) and PP (domain phase, before and after crystallization) at 130°C .

Fig.5 Time dependence of (a) storage and (b) loss modulus at various frequencies during crystallization of PP phase.

Fig.6 Frequency dependence of (a) storage and (b) loss modulus at various times during crystallization of PP phase.

ことができる。今回の実験系では、連続相、分散相ともにニュートン液体ではないので η_m および η_d を直接求めることはできないが、連続相のPEや結晶化前のPPでは $1s^{-1}$ 以下の周波数で $G' < G''$ でありかつ G' が周波数の一乗にほぼ比例していることから、 G'' の低周波数領域の値を用いてこれらに相当する値を決めることができる。 α は類似した実験系でのデータから $1.1N/m$ とし¹⁰⁾、 ϕ はPP、PEの熔融状態での比重が等しいとして、重量分率と同じ0.25とした。したがって、 τ_d と G_d が計算可能である。

PPが結晶化する前の $t=0$ では、 τ_d は $8.83 \times 10^0 s$ 、 G_d は $8.49 \times 10^1 Pa$ となる。Fig.6の G' の曲線において、周波数が τ_d^{-1} 、すなわち $1.13 \times 10^{-1} s^{-1}$ と、 G' が G_d の $8.49 \times 10^1 Pa$ は、ちょうどショルダーにあたる部分であり、 $t=0$ で系に発現する長時間緩和は変形回復によるものといえる。ここで、式(1)、式(2)に従って、 K が変化する場合の τ_d^{-1} と G_d の変化の計算結果を、Fig.7に示す。PPが結晶化していない $t=0$ では、連続相より分散相の粘度が小さく、 K は0.4557である。時間の経過につれて、 K は大きくなる方向であり、Fig.7から読み取れるように、 τ_d^{-1} と G_d は共に小さくなっていくことになる。実際の実験系では分散相の粘度が単純に増加するだけでなく弾性成分も大きくなっていくので、 K が単純に大きくなるとはいえない。しかし、変形回復に関する長時間緩和の変化については、この計算結果と同じ挙動と考えて良い。実際、Fig.6での G' および G'' の周波数依存性曲線の変化は、この考え方に合うものであり、曲線に現れるショルダーの位置は、時間の経過と共に低周波数側へかつ低剛性率へ移動している。なお、Fig.6で結晶化が完了した $t=18000s$ においても、 $1.5 \times 10^{-1} rad/s$ 以下の周波数域に G' にショルダーがあるように見えるが、これは測定中の熱による連続相のPEの変化によるものと考えられる。PE単独で同様の粘弾性測定を実施した場合も、低周波数域での G' の上昇が観察される。熱による分子量増加や架橋の影響であろう。 G'' も同様に上昇するが、 G' ほど顕著ではない。

エマルションモデルから(3)式に従って、 $t=420s$ と $t=18000s$ の場合の系の粘弾性関数を計算した結果をFig.8に示す。

$$G^*(\omega) = \frac{1 + 3\phi H(\omega)}{1 - 2\phi H(\omega)} G^*M(\omega)$$

$$H(\omega) = \frac{4(\alpha/R)(2G^*M(\omega) + 5G^*D(\omega)) + (G^*D(\omega) - G^*M(\omega))(16G^*M(\omega) + 19G^*D(\omega))}{40(\alpha/R)(G^*M(\omega) + G^*D(\omega)) + (2G^*D(\omega) + 3G^*M(\omega))(16G^*M(\omega) + 19G^*D(\omega))}$$

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad (3)$$

ここで、 G^*_M 、 G^*_D は、それぞれ、連続相、分散相単独での複素剛性率を表す。各周波数における G' と G'' の値は、前後の周波数の値から内挿して求めた。Fig.4のマスターカーブの範囲を超えた周波数での値については外挿して求めたが、外挿値を使用して計算した部分は、Fig.8では破線で表示してある。また、 $t=18000s$ における連続相であるPEの G' 、 G'' の値は、Fig.4の値ではなく、 $t=18000s$ と同じ熱履歴を経験した別の実験での値を用いた。先に述べたように、熱によるPEの変化を考慮するためである。分散相の変形回復による緩和が存在する $t=420s$ の場合、測定範囲内にはこのような特別な緩和が存在しない $t=18000s$ の場合の両方ともうまく記述できているといえる。

この系における並進拡散の位置回復に基づく長時間緩和の緩和時間を計算した^{5,9)}ところ、 $10^5s \sim 10^6s$ のオーダーであるとされた。今回の実験で測定した周波数の範囲では観測されないものと思われる。

4. 結 論

ポリマーブレンド中における分散相の粘弾性が系の粘弾性および影響について調べることを目的として、分散相(PP)だけが結晶化し、連続相(PE)より柔らかい状態からそれより硬い状態へと変化する状態での粘弾性挙動について検討した。結果をまとめると次のようになる。

- 1) 低周波数側の G' は一旦上昇して低下したが、 G'' と高周波数側の G' は単調に増加した。
- 2) このような挙動は分散相の変形回復に伴う長時間緩和がどのようにふるまうかで説明でき、エマルションモデルがこれをうまく記述する。この長時間緩和は、分散相が連続相よりも柔らかいか同程度であるときに最も顕著に観察される。

Fig.7 The change of relaxation time and relaxation strength at various domain-matrix viscosity ratio predicted by emulsion model. The ratio increases by the crystallization of PP phase.

Fig.8 Frequency dependence of viscoelastic functions at 420s and 18000s. The Lines represent the prediction by emulsion model.

REFERENCES

- 1) Utracki LA, “*Polymer Alloys and Blends Thermodynamics and Rheology*”, (1989), Carl Hanser Verlag, New York, Chap.3.
Utracki LA, “*Porima Aroi to Porima Burendo*”, trans. Nishi T, (1991), Tokyo Kagaku Dojin, Tokyo, Chap.3.
- 2) Masuda T, “*Porima Aroi - Kiso to Oyou, 2nd Ed*”, ed. Kobunshi Gakkai, (1993), Tokyo Kagaku Dojin, Tokyo, Chap.7.
- 3) Paliarne JF, *Rheol Acta*, **29**, 204 (1990).
- 4) Graebing D, Muller R, Paliarne JF, *Macromolecules*, **26**, 320 (1993).
- 5) Shikata T, Pearson DS, *J Rheol*, **38**, 601 (1994).
- 6) Masuda T, Takigawa T, Ohta Y, *Annual Report of Research Institute for Chemical Fibers*, **45**, 17 (1988).
- 7) Mans-Zloczower I, Tadmor Z, “*Mixing and Compounding of Polymers*”, (1994), Carl Hanser Verlag, New York, Chap.4.
- 8) Okamoto K, Takahashi M, Yamane Y, Kashiara H, Watanabe H, Masuda T, *J Rheol*, **43**, 951 (1999).
- 9) Masuda T, “*Kouza Reorogi*”, ed. Nihon Reorogi Gakkai, (1992), Kobunshi Kankokai, Kyoto, Chap.1.
- 10) Wu S, “*Polymer Handbook, 3rd Ed*” (1989), John Wiley & Sons, New York, Chap.4.