ノ ー ト

Dispersion and Rheo-optical Properties of the Components in Mechanically Blended Films of Polyethylene and Polypropylene

by

The Late Takashi ODA, Matsuo MAEDA, Sadao HIBI,
Hiroshi MOTOGAMI and Kenji ANDO

(Nagoya Institute of Technology, Gokiso, Showa-ku, Nagoya)

The difference between the dispersion of the components in two mechanically blended films of polyethylene and polypropylene was investigated by means of optical microscopic and mechanical tests. The films were cast from melts at 230° and 270°C. The results show that a film cast at 270°C has better continuity than a film cast at 230°C, both having the same composition.

Furthermore, the results obtained by the simultaneous measurement of creep and birefringence show that the PE phase in the film of the blends deforms easier than the PP phase.

ポリエチレンーポリプロピレン混合物皮膜における
各成分の混合状態と流動光学的性質

故 小田 隆・前田松夫・日比貞雄・元神弘史・安藤健次*

(原稿受理：1974年1月18日)

I 緒 言

前報においてポリエチレンーポリプロピレン機械混合皮膜における各成分の混合状態を密度測定、光散乱、偏光顕微鏡、および複屈折等の手段により検討した¹⁾。本報告においては成膜条件を異にすることにより、各成分の分散状態の差異を明らかにする。また少なくとも光学顕微鏡下で明らかに混合状態の異なる皮膜を製作し、それらの力学的性質の差異から各成分の連続性を検討する。さらに各成分が比較的微視的に混合した系列について、クリープと複屈折を組合わせた、いわゆる流動光学的方法により、各成分の変形性を検討する。

2 実 験

2・1 試 料

低密度ポリエチレン（三菱油化製，PE），およびアイソタクチックポリプロピレン（三井東圧化学製，PP），を原試料とした。PE および PP を各混合分率に混合した後ヘンシルミキサで混合し，DSM を用いて溶融混合し，水中に吐出させ，切断機でチ

ップ状とした。混練部の温度は230°Cであった。また PE および PP についても同じ熱および機械履歴を与えた。

製膜は実験用熱プレスにより，PE，PP，および混合物を 230°C で10分間溶融し，さらに加圧状態で2分間放置した後20°Cの水中で急冷した。この系列を 230(i) (i=1, 2, 3, …… 9) と名付けた。また溶融温度が270°C で，その他の操作条件を全く同様に行なって作製した皮膜の系列を 270(i) (i=1, 2, …… 9) とした。試料番号 (i) と各混合分率の関係を Table 1 に示した。

Table 1. The Blending Ratio of the Samples.

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
PE(%)	100	87.5	75.0	62.5	50.0	37.5	25.0	12.5	0
PP(%)	0	12.5	25.0	37.5	50.0	62.5	75.0	87.5	100

2・2 測 定

2・2・1 光学顕微鏡 試料皮膜から薄片を切り出し，エチルベンゼンを浸せき液としてプレパラート上に置き，偏光顕微鏡の直交ニコル下で観察した。

2・2・2 密度 エチルアルコールー水系の密度勾配管を用いて25°Cで測定した。

* 名古屋工業大学 名古屋市昭和区御器所

Fig. 1 Polaraized micrographs showing the changes in dispersion and superstructure of films of PE, PP, and PE-PP mechanical blends cast at 230° and 270°C.

2・2・3 動的弾性率 バイロン DDV II 型 (東洋測器製) を用いて引張動的弾性率 E' , および動的損失 E'' , を測定した. 測定温度は $-120^{\circ}\sim 130^{\circ}\text{C}$ の範囲であった.

2・2・4 定速伸長テンシロンを用いて室温で 0.5%/min および 50%/min の定速で一軸伸長を行なった. 試料皮膜の厚さは約 0.3 mm であり, 巾 5 mm, 長さ 50 mm のリボン状に切断したものをを用いた.

2・2・5 クリープ-複屈折同時測定 通常のクリープ測定装置と複屈折測定装置と組合わせて同時測定を行なった. 複屈折はバビネコンペンヒータを用いて直読した.

3 結果および考察

Fig. 1 に 230°C および 270°C で溶融して製膜した混合分率の異なる皮膜の偏光顕微鏡写真の比較を示す. 230°C で溶融した系列については, いずれの混合分率の皮膜においても相分離は明確でない. 一方 270°C で溶融した系列については, 各混合物皮膜においていずれも PP 相と PE 相とに分離している. 230°C で溶融した系列については少なくとも PE/PP=50/50, 25/75, および 0/100 (5, 7 および 9) においては 100μ の直径の球晶が観察される. また PE 相についても Hv 光散乱像が明確な四葉クローバ状像を与えることから球晶を形成していることが確認され¹⁾, その直径は散乱強度極大から算出²⁾すると数 μ である. したがって PP 球晶中に PE 相が分散し, 球晶を形成しているものと考えられる. 270°C で溶融した系列では PE/PP=50/50, 25/75, および 0/100 において発達した PP 球晶が確認され, その直径は 500~600 μ である. また PE 相は完全に相分離しており, Hv 光散乱像より直径数 μ の球晶を形成していることが認められる.

密度測定の結果は, 230°C で溶融した系列において PE は 0.926 gr/cm^3 であり, PP は 0.912 gr/cm^3 であった. また混合物皮膜の密度は, 両成分の体積分率に依存してほぼ両成分の加算性が成立する. 一方 270°C で溶融した系列は, 230°C の系列に比べて若干高い密度を示す³⁾. これは相分離, 分子量分別および不純物分別等の結晶化において結晶性を増加させる作用のあることを暗示しているよう.

上記のように, 明らかに PE および PP の混合状態が異なる場合, それらの力学的性質がいかに異なるかを検討した. Fig. 2 に混合分率の異なる上記 2 系列の皮膜の動的弾性率 E' および動的損失 E'' の温度変化を示す. PE および PP の E' および E''

Fig. 2 Dynamic modulus E' and loss modulus E'' vs. temperature for films of PE, PP, and PE-PP mechanical blends cast at 230° and 270°C.

の温度変化に関しては従来の結果⁴⁾と差がないので詳述しない。
 また混合物皮膜の E' および E'' は、上記2系列ともに、PE および PP の混合分率に依存して系統的に変化している。すなわち E' の温度依存性は、PP の分率が大きいほど各温度で高い値を示す。また E'' の温度依存性および $E''_{\max}$ の位置は、それぞれ従来の報告とほぼ同じである。しかしながら上記二系列の同組成の皮膜の E' を比較すると、特に(5)および(7)について 270°C 熔融物の方が高い値を示し、かつより高温まで安定であることが明らかである。これは熔融後の固化過程において 270°C 熔融物の方がより相分離が起りやすく、かつ PP 相が連続相になりやすいことを暗示している。以上の結果は、混合状態の差異が微小変形領域では弾性率等の巨視的な性質には顕著な差として現われないことを示している。

つぎに混合状態の差異による皮膜の延伸性の差異を検討するため、定速一軸延伸を行なった。Fig. 3 に一例として 50%/min

Fig. 3 Stress-strain curves for films of PE, PP, and PE-PP mechanical blends stretched at a constant strain of 50%/min.

の定速で一軸延伸を行なったものを比較して示した。図から明らかのように、組成が同じである場合には、応力—歪曲線の形にはほとんど差がないが、破壊伸びに大きな差が現われている。特に PP 成分の多い(5)(7)および(9)において顕著である。270°C で熔融した系列では、相分離および分子量分別等により PP 相が完全度の高い球晶を形成し、しかも連続性が高くなり、PP 相のぜい性が顕著に現われた結果によるものと考えられる。また 230°C 熔融物においては(7)の破壊伸びが特に小さくなっており、PE が混入されたことによる相分離および PP 相のぜい性が合わさった結果によるものと考えられる。

混合物の延伸において PE および PP がどのように寄与するかを検討するため、230°C で熔融した系列についてクリープおよび

Fig. 4 Original curves of strain, birefringence, and strain-optical coefficient vs. logarithmic time.

機屈折を同時測定した。Fig. 4 に PE および PP に対する歪 γ 、複屈折 Δn 、および歪—光学係数 $\left(\frac{\Delta n}{\gamma}\right)$ の時間依存性の一例

を示す。複屈折の測定にはバビネコンペンセータを用いて直読式で行なったため、延伸速度が比較のおそい領域である。本実験範囲では複屈折値がクリープの荷重依存性を示さない。すなわち複屈折は歪にのみ依存する。したがって Fig. 4 に示された歪—光学係数 (S.O.C.) は物質の特性的な量として意味をもつ。Fig. 4 において PE の S.O.C. は歪 10% まではほぼ同値を示し、PP では歪 3% 付近に極小値を示すが、5~10% まではほぼ同値を示す。これらの特徴は PE および PP について室温以上融点付近まではほぼ同じである。また混合分率の異なる各皮膜についても同じ特徴の結果が得られたので、以下ではすべて歪—光学係数 (S.O.C.) で整理した。

Fig. 5 に PE, PP および PE/PP=50/50 の歪—光学係数の温

Fig. 5 Temperature dependence of strain-optical coefficients for films of PE, PP, and PE/PP=50/50.

度依存性を示す。歪—光学係数をより正確に比較するために、歪 6% における歪—光学係数で比較した。PE は比較的温度依存性が顕著であり、PE の結晶化度の温度依存性および結晶の軟化に依存しているものと考えられる。PP は絶対値の小さいこともあるが、結晶化度の低下および結晶の軟化が比較的高温にあるため、

Fig. 6 Changes in total birefringence with volume fraction of PP at 23°, 40°, 60°, and 80°C.

測定範囲では変化が少ないものと考えられる。また PE/PP=50/50 の皮膜は主として PE の影響を受け、温度上昇とともに歪一光学係数が低下すると考えられる。

Fig. 6 には種々の温度における歪一光学係数の混合分率依存性を示した。各測定温度で PE および PP の歪一光学係数を結んだ直線(細線)は PE および PP の歪一光学係数の各成分の加算性を示す。しかしながら各測定温度における実測値はすべて直線の上部にプロットされる。これは各混合物皮膜の延伸に際して PE 相が PP 相より大きく変形することを示している。これらの結果は、歪が大きくなるとさらに顕著になる⁵⁾。

4 文 献

- 1) 前田松夫, 小田隆, 日比貞雄, 牧野正三, 浅野雅克, 安藤健次, 高化, **30**, 282 (1973).
- 2) Samuels, R.J., *J. Polymer Sci., C*, **13**, 37 (1966).
- 3) 小田隆, 前田松夫, 日比貞雄, 元神弘史, 安藤健次, 第22回レオロジー討論会要旨集, pp 162 (1973).
- 4) 例えば浅田忠裕, 深尾年樹, 田中皓, 小野木重治, 材料, **17**, 59 (1968).
- 5) 小田隆, 日比貞雄, 前田松夫, 牧野正三, 安藤健次, 浅野雅克, 高化, **30**, 288 (1973).