多相系ポリマーアロイの高次構造 評価と衝撃特性

成澤郁夫^{*1}・豊田昌志^{*1}・北村卓郎^{*2}・井上一成^{*2}

Characterization of High-Order Structure and Impact Strength of Multi-Phase Polymer Alloys

Ikuo NARISAWA, Syohi TOYODA, Takuro KITAMURA and Kazushige INOUE

A quantitative characterization of the degree of agglomeration of the particles in multi-phase polymer alloy systems has been carried out. A numerical agglomeration distribution function and its 4 moments were calculated from SEM photographs using computer image analysis. In a model alloy system of PC/MBS a good correlation between the degree of agglomeration of the MBS and of the impact strength has been obtained. In PBT/PC alloys, the effect of mixing conditions in the heating rolls on the distribution of particle diameter, ligament thickness between particles and degree of agglomeration have been examined. A similar analysis has been carried out on the PBT/PC alloys mixed with an extruder. The results showed that increasing agglomeration of the dispersed phase (PC) reduced the impact strength when the matrix was composed of high molecular weight PBT.

Key Words : Agglomeration/Impact Strength/Polymer Alloy/Mixing/Extrusion

1. 緒 言

近年、高分子の耐衝撃性を改良するために異種の高分子を混合する、いわゆるポリマーブレンドが盛んに行われている。耐衝撃性改良のためにはマトリックスと相溶性のないゴム等をブレンドすることがもともと多い。用いるマトリックスと分散高分子のそれぞれの種類で決まる相溶性そのものについては熱力学的な考察に基づいてかなりよく判断できるようになってい

る。しかし、マトリックス中に分散する粒子の形状および分散の状態は、ポリマー相互の界面化学的性質、レオロジー的性質および加工条件の影響が複雑に絡むために目的とする高次構造を制御するまでには至っておらず、実際にはほとんどが経験に基づいたいわゆるトライ・アンド・エラーによる開発が繰り返されている。しかし最近になってようやく二相系のポリマーアロイを対象に耐衝撃性発現機構と高次構造の関係が詳しく解析されるようになってきており、コンパウンディングにおける構造制御と並んで力学設計までもう一步の所まで迫りつつある¹⁾。その例として、ナイロン・ゴム系についての Wu の最近の一連の実験があげられる。それによるとアイゾット衝撃強度の粒子径依存性は、あくまでも見かけであり、粒子径と添加量で決まる隣接粒子間の界面間距離が唯一のパラメータであるとされている^{2)~4)}。しかし、実際のポリマーアロ

^{*1} 山形大学 工学部
米沢市城南 4-3-16 (〒 992)
Faculty of Engineering, Yamagata University
4-3-16 Jonan, Yonezawa, Yamagata, 992 Japan

^{*2} 日本ジーイープラスチックス(株)
真岡市鬼ヶ丘 2-2 (〒 321-43)
GE Plastics, Japan
2-2 Kinugaoka, Mooka, 321-43 Japan
1990. 7. 12 受理

イにおいてはマトリックス中に粒子が密に分散しており、粒子周りの応力分布も多数の粒子が互いに干渉しあってきわめて複雑であり、すべての多相系ポリマーアロイがこのような簡単なパラメータで耐衝撃性が決定されるのか、力学的根拠がはっきりしないだけに疑問が残る。いずれにしても多相系材料の高次構造の特徴を定量的に記述する方法がなければ力学的特性との関係もつけにくい。

この多相系の高次構造の特徴は最近のコンピュータを用いた画像解析技術を使えばかなり簡単に出来るようになってきている。たとえば、画像解析法のうち、主に実空間における処理を用いて試料の電子顕微鏡像を解析する手法は西らによってすでに行われており、その解析は大きく次の3種類に分類される。

- ① 粒状域分散系において粒子のマトリックス内での配置関係を調べるために、その形状を無視して重心のみに注目した解析。
- ② 分散粒子の形状や面積の分布等に注目した解析。
- ③ 分散粒子をその形状も含めてマトリックス内での配置の解析。

①および②は、主に分散相の情報を、③はマトリックス相についての情報を反映している。これらの解析手法を用いて、非相溶ポリマーアロイのモルフォロジーの空間的偏り、形状の分布等を定量化している⁵⁾。

一方、これとは別に Tovmasyan らにより粒子の分散状態を表わす構造パラメータを用いてその状態を定量的に評価する方法も提出されており、高分子-フィラー系について応用されている⁶⁾。この方法は粒子集合体のサイズと粒子の密集度をパラメータとする分布関数から、さらに凝集構造に敏感なパラメータを計算する方法である。

本研究は、PC/MBS および PBT/PC アロイを用いて粒子分散状態の定量解析を Tovmasyan らによる方法により検討し、混合条件の影響がアロイ中の粒子の分散状態に与える影響を調べ、またそのときの分散状態と力学的性質との関係についても明らかにしたものである。

2. 粒子分散状態の定量化

たとえば Fig. 1 に示すようにマトリックス中において粒子の数とその占める面積が同じであっても、(a)と(b)では粒子の分散状態がまったく異なる。従来から非相溶ポリマーアロイのパラメータとして用いられている平均粒子径や添加量では、この特徴は明らかにできないことがわかる。すなわち、(a)は規則的分散を示しており、(b)は一部に凝集が存在する偏りのある分散となっている。粒子の分散状態を定量的に

Fig. 1 Schematics of particle distribution

Fig. 2 Schematics of agglomeration of dispersed particles.

計算するために、粒子集合体のサイズと密集度をパラメータとする分布関数 $F(r_0, j)$ を導入する。すなわち Fig. 2 に示すように、 r_0 を臨界値としてある二つの粒子界面間の距離 r が $r \leq r_0$ の場合には、これらの粒子は同一の集団に属すると仮定する。またパラメータ j は一個の集合体中に含まれる粒子の数に対応している。ここで r_0 の値は任意に設定できるが、あまり小さくとればどれも孤立粒子となり、大きくとりすぎれば全ての粒子が同一集団に属してしまう。一般に粒子間応力集中の干渉は粒子の半径程度離れると急激に減少する。本研究では r_0 の値は平均粒子半径の大きさと固定した。この分布関数 $F(r_0, j)$ からつぎのよう

(a) SEM microphotograph

(b) analyzed contour of particles

Fig. 3 Image analysis of PBT/PC alloy.

に 1~4 次の 4 種のモーメント ($M_1 \sim M_4$) を計算する。

$$M_n = \frac{\sum_{j=1}^K F_j \cdot j^n}{\sum_{j=1}^K F_j \cdot j^{n-1}} \quad (1)$$

ここで n は、分布関数 $F(r_0, j)$ のモーメントの次数であって、 F_j は j 個の粒子からなる集合体の数である。 M_1 と M_2 は粒子集合体の平均サイズを表わしているが、 M_3 と M_4 のモーメントは大きなサイズの集合体の存在に敏感であり、その存在が少数であっても M_3, M_4 モーメントは大きくなる。したがって、偏った分散状態が少しでもあればこれらの値は急増する。

3. 実験方法

3.1 実験方法

a. 試料および混練方法

画像解析結果から粒子の分散状態をみるために、ポリカーボネート (PC) とメタクリレートブタジエンスチレン共重合体 (MBS) を押出機で混練した試料を作製した。また分散に与える混練の条件をみるためにロールによる PC とポリブチレンテレフタレート (PBT) の混練も行った。このときは PBT の分子量を $M_w = 19,200$ と固定し、PC 分子量を 2 種類 ($M_w = 22,500$ および $30,000$) とした。押出機による混練では、PBT ($M_w = 14,400$, および $19,200$), PC ($M_w = 20,300$ および $27,800$) を相互に組合わせて試料を得た。いずれも市販のペレットを用いている。混練条件についてはそれぞれの結果の項で述べる。

b. 走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察

鏡面処理および各種エッチングを加えた試料につい

て、常温で 24 時間以上デシケーター内で真空乾燥した後、金を蒸着して、日立 S-450 型走査電子顕微鏡により観察、写真撮影を行った。

c. 画像解析方法

Fig. 3 (a) に PBT/PC アロイの代表的な分散状態を示す。このように SEM により撮影された写真をオーバーヘッド用フィルムシート上に粒子の輪郭をトレース後、この輪郭をドラムスキャナーでコンピュータに取り込む。その後 256×256 画素に切り出し二値化処理および細線化処理を行った後ノイズ成分を排除し、Fig. 3 (b) に示す分散粒子のアウトラインを得た。この画像を画像解析用プログラムにより以下のように解析した。

- ① 256×256 画素内の粒子の位置を読み取りナンバリングを行う
- ② 粒子の中心座標および半径を計測する
- ③ 平均粒子半径および粒子含有率を計算する
- ④ 平均粒子半径の何倍かを r_0 とし、粒子の分布関数 $F(r_0, j)$ を求める

⑤ 分布関数より $M_1 \sim M_4$ モーメントを計算する
以上の①~⑤の解析を行った後、粒子の中心座標、および半径をもとに粒子界面間距離を計測した。本論文で用いる粒子界面間距離とは最短粒子界面間距離のことを指し、ある粒子に対して最も近い粒子との間の表面間距離のことである。したがって一つの粒子に対して一つの粒子界面間距離があると定義する。

d. 衝撃試験

シャルピー衝撃試験およびアイゾット衝撃試験を行ったが、試験方法はいずれも JIS K 7111 および K 7110 に準拠した方法により行った。

(a) PC/MBS=95/5 (b) 80/20
Fig. 4 SEM microphotographs of PC/MBS alloy.

4. 結果および考察

4.1 PC/MBS アロイの特性

PC/MBS をそれぞれ 95/5, 90/10, 85/15, 80/20 の割合 (重量部) で混練した試料について分散状態と力学特性の関係について調べた。なお、この混合物は水酸化ナトリウム水溶液によるエッチング試料を SEM 観察することにより、Fig. 4 に示すように球状に分散している MBS の分散状態がよく確認できる。

a. 粒子半径および粒子界面間距離

まず粒子半径についてであるが Fig. 5 に一例として MBS 粒子半径の分布状態を示す。平均粒子半径は MBS の含有率が変化しても約 $0.08 \mu\text{m}$ の一定値である。粒子界面間距離は Fig. 6 に示すように MBS 含有率が増加するにつれて当然ながら減少する。一般に、粒子径が均一でしかも正方形配列を仮定すれば粒子界面間距離は次式で表わされる。

$$l = d_0 [(\pi/6\phi)^{1/3} - 1] \quad (2)$$

ここで d_0 は粒子径、 ϕ は添加量 (体積) である。実験値はこの理論値とほぼ一致することも明らかである。

Fig. 5 Distribution of the particle radius of PC/MBS = 95/5 alloy.

Fig. 6 Change in ligament thickness between particles with increasing MBS content.

b. 粒子分散状態

Fig. 7 に PC/MBS=95/5 および 80/20 のときの MBS 含有率での分布関数 $F(r_0, j)$ 、またこれらの分布関数より求めた 1~4 次のモーメントを Fig. 8 に示してある。MBS の含有率が 5 重量部の場合では、最大でも 3 粒子からなる集合体しか存在しないのにくらべ、含有率が 20 重量部に増加すると 14 粒子からなる巨大な集合体が存在する。この結果は粒子集合体の平均サイズに対応する M_1, M_2 モーメントではあまり変化しないが、高次モーメントにはよく反映されている。 M_4 モーメントでは MBS 含有率が 10 重量部以上になると大きな集合体の存在確率が急速に増加することが明らかである。

c. 力学的特性

Fig. 9 はシャルピー衝撃試験結果である。シャルピー衝撃値 $a \text{ kc}$ は MBS を加えることにより上昇し、その値は MBS 含有率が 5 重量部付近で極大値をと

Fig. 7 Agglomeration distribution function of PC/MBS alloys.

Fig. 8 Change in four moments obtained from agglomeration distribution function with increasing MBS content.

り、その後は含有率の増加に伴い反転して減少していく。したがって、柔軟なゴム相を多く含むからといって必ずしも比例して耐衝撃性の増加は期待できない。一般に、シャルピー衝撃強度は、材料の降伏応力 σ_y と弾性率 E により影響を受ける。ノッチの形状を一定にした場合には、衝撃破壊エネルギーとたわみエネルギーとの関係から、試験片の三点曲げ形式による衝撃

Fig. 9 Change in Charpy impact strength with increasing MBS content.

Fig. 10 Charpy impact strength against M_4 moment of PC/MBS alloy.

エネルギーは σ_y^2/E に比例するといわれている⁷⁾。しかし Fig. 9 に示してあるようにこの値が PC 単体より MBS の添加量に比例して低下しているにもかかわらず、衝撃強度はいずれも増加している。したがってこの場合は単一材料とはまったく異なる衝撃破壊機構が予想され、多相系材料における衝撃強度発現機構である分散粒子周りのクレイズや塑性変形が問題になるわけであるが、それにしても分散粒子の数が増加するほど一般には有利であるはずであるのにそのような結果にはなっていない。これらの結果を M_4 モーメントについて考察してみる。Fig. 10 は M_4 モーメントとシャルピー衝撃値の関係である。 M_4 モーメントの値が増加し、粒子分散状態が悪くなるとシャルピー衝撃値は低下していることがわかる。この結果はさきに報告した剛体粒子分散系での Tovmasyan らの実験結果と一致しており、MBS の含有率が 5 重量部以上でみられる耐衝撃性の低下は分散状態の悪化のためであることが推定される。したがって、非相溶ポリマーアロイでは分散粒子の界面間距離が接近すると耐衝撃性

Fig. 11 A SEM microphotograph of PBT/PC alloy mixed with the heating rolls at shear rate of 68.9 s^{-1} (PBT/PC=70/30)

は向上するが、本実験結果のように MBS の添加量を増やし粒子界面間距離を接近させても不均一な凝集構造が現れ始めると衝撃値の増加は期待できなくなることが考えられる。

4.2 加熱ロールによる PBT/PC ブレンド

加熱ロールによる混練は、工業的にはあまり用いられていないが少量サンプルにより混練条件を様々に変化することができるので、試料に与える混練条件の影響を観察するには適している。ここでは PBT と PC を加熱ロールにより混練し、混練時の PC 含有率、せん断速度および PC の分子量を変化させた時の分散相の状態を粒子半径、粒子界面間距離について考察する。混練はペレット状の両ポリマーを PBT/PC = 90/10, 80/20, 70/30 の割合で配合し、 250°C で 5 分間混練したものを解析した。また、ロールの回転比および間隙を変えることにより試料に加えるせん断速度をそれぞれ 0, 68.9, 137.7, 459.1 [s^{-1}] と変化した。混練時にはエステル交換反応防止剤を添加した。

a. 粒子半径

Fig. 11 に分散粒子が低分子の PC の場合の分散の

ようすを示してある。また、Fig. 12 はせん断速度を固定し PC の含有率の変化による分散粒子半径のヒストグラムの変化の例を示したものである。また、Fig. 13 は PC の含有率を固定しせん断速度の変化によるヒストグラムの形状変化を示す。これらの結果をみると、どのせん断速度の場合においても PC の含有率が増加することにより、大きな粒子の方へヒストグラムの裾野が広がっていくのが観察される。しかし、せん断速度の変化による影響および依存性はみられない。

Fig. 14 は各混練条件での平均粒子半径を示したものであり、平均粒子半径は分散粒子含有率には依存しているが、せん断速度による影響はあまりみられないことが明らかである。しかし、PC が高分子量になると低分子量の場合とは異なり、せん断速度が増加することにより小さな粒子の存在割合が大きくなってくることが Fig. 15 の平均粒子径の変化より明らかである。すなわち、せん断速度の増加により平均粒子半径は小さくなる。Wu によれば非相溶ブレンドにおける分散粒子の粒子径 a は次式で表わされる⁹⁾。

$$a = \frac{4\gamma}{G\eta_m} (\eta_a/\eta_m)^{\pm 0.84} \quad (3)$$

ここで G はせん断速度、 γ は界面張力、 η_m はマトリックスの粘度、 η_a は分散粒子の粘度であり、指数の符号は $(\eta_a/\eta_m) > 1$ の時に (+)、 $(\eta_a/\eta_m) < 1$ の時に (-) である。この式は、他の要因が等しい場合には、マトリックスと分散粒子の粘度比が 1 にほぼ等しい時に分散粒子の粒子径は最小になり、粘度差が小さいときほど粒子径は小さくなることを示している。一般に熔融粘度は PBT よりも PC の方が高く、また分子量が高いほど粘度も高いことより本実験で用いた 2 種類の PC のうち、低分子量である PC と PBT の組

Fig. 12 Distribution of PC particle radius mixed at a shear rate of 68.9 s^{-1} .

Fig. 13 Effect of shear rate on the distribution of PC particle radius (PBT/PC=80/20)

Fig. 14 Change in the average PC radius with increasing low molecular weight PC content.

Fig. 16 Change in the ligament thickness between particles with increasing PC content.

Fig. 15 Change in the average PC radius with increasing high molecular weight PC content.

合わせの方が粘度差が小さく、得られた実験結果は定性的に Wu によって示された (3) 式と適合している。

b. 粒子界面間距離

Fig. 16 は粒子界面間距離を PC 含有率に対して示したものである。どのせん断速度の場合においても PC の含有率が 20 重量部のときに、粒子界面間距離がもっとも減少している。このことは高分子量 PC についても同様な結果が得られている。PC/MBS の場合のように粒子径が一定の場合には分散粒子の含有量を増加すると粒子界面間距離は減少するが、この場合は粒子径は PC の含有率に依存しており、本実験のせん断速度条件下では PC の含有率が増加すると粒子径も増加する。粒子界面間距離が PC の含有率 20 重量部のときに最小値をとるのは、PC 30 重量部になると粒子径増加に伴う粒子界面間距離増加の影響が含有率増加に伴う粒子界面間距離減少の影響よりも大きくなり、粒子界面間距離が増加するためである。

c. 粒子分散状態

Fig. 17 は分散粒子が低分子量 PC のときの M_4 モ

Fig. 17 Effect of PC content and shear rate on M_4 moment.

ーメントの値を示す。PC の含有率に着目してみると 10 重量部のときには低い値をとるが、PC の含有率が増加するにしたがい高い値をとるようになる。これは分散粒子の含有率を増加すると、大きな粒子集合体の存在確率が高くなり、粒子分散性が低下することを表わしている。しかし、せん断速度を増加するほど M_4 モーメントは低下しており、このことより高いせん断力を与えることによる粒子分散性は向上していることがわかる。

4.3 押出し機による PBT/PC ブレンド

押出し機を用いて、それぞれ分子量の異なる PBT、および PC を組合わせて混練して得られたアロイについて粒子半径、粒子界面間距離、 M_4 モーメントについて調べた後、力学的特性との関係について考察を行う。用いた押出し機は、単軸スクリュー ($L/D=48$, $D=50\text{mm}\phi$) であり、中央が浅溝になっている。押出し混練は温度 260°C 、回転数 108rpm 押出量 30 kg/hr の一定条件で行った。

a. 粒子半径

Fig. 18 に各種の組合わせによる平均粒子半径の変化を示す。平均粒子半径は、マトリックスと分散粒子の粘度差が最も小さい高分子量 PBT と低分子量 PC との組合わせが最も小さく、反対に粘度差の大きな低分子量 PBT と高分子量 PC との組合わせが最も大きくなっている。また、どの PBT, PC の組合わせにおいても平均粒子半径は PC 含有率の増加に伴い減少していく傾向がある。これは粒子径分布のヒストグラムをみると PC 含有率が高くなるほど粒子半径の分布が小さな割合が増加していくためである。このために平均粒子半径は低下する。この PC 含有率増加に伴う平均粒子半径の減少は加熱ロールによる混練結果とは異なる。

Fig. 18 Change in the average PC particle radius with increasing content for PBT/PC blends mixed with the extruder.

Fig. 19 Change in the average ligament thickness between particles with increasing PC content for PBT/PC blends mixed with the extruder.

b. 粒子界面距離

Fig. 19 に平均粒子界面間距離の変化を示す。どの PBT, PC の組合わせにおいても平均粒子界面間距離は PC 含有率の増加に伴い減少していく傾向がある。これは平均粒子半径の変化とほぼ対応しており、平均粒子半径が減少すると平均粒子界面間距離も減少する。

c. 粒子分散状態

Fig. 20 は PC の含有率に対する M_4 モーメント値

Fig. 20 Change in M_4 moment with increasing PC contents for various PBT/PC alloys.

Fig. 21 Izod impact strength against M_4 moment for high molecular weight PBT/high molecular weight PC.

の変化を示す。この結果は PC/MBS ブレンドおよび加熱ロールによる PBT/PC ブレンドの一連の結果と同様に PC の含有率が増加するに従い、 M_4 モーメントは高い値をとるようになり、凝集する分散粒子の割合が増える。凝集粒子が多いのは PC が 20 重量部までは平均粒子径の大きなアロイ系であるが、30 重量部になると必ずしも対応していないのは平均粒子だけではなく粒子径の分布の考慮も必要になってくることによるものであろう。

Fig. 22 Izod impact strength against the ligament thickness and M_4 moment for high molecular weight PBT/high molecular weight PC.

d. 衝撃特性

Fig. 21 はアイゾット衝撃値の変化を示したものである。マトリックスが低分子量 PBT の時には、分散粒子が低分子量 PC、高分子量 PC のどちらを添加してもアイゾット衝撃値はほぼ一定である。これはマトリックスである PBT 自体の衝撃強度の低さのために PC 10~30 重量部の範囲ではその特性も PBT 自身の特性に大きく影響されるからである。しかしマトリックスが高分子量 PBT の場合についてはまず分散粒子が低分子量 PC の場合、アイゾット衝撃値は PC の含有率増加に伴い増加傾向を示している。これを平均粒子界面間距離および M_4 モーメントについてプロットしたものが Fig. 22 である。PC の含有率が増加し粒子界面間距離が減少するとアイゾット衝撃値が減少するという一般の傾向とは異なる結果が得られているが、これを M_4 モーメントに対してみると、 M_4

モーメント値の増加に伴ってアイゾット衝撃値は減少しているとする。このことより分散粒子が高分子量 PC のときのように PC 含有率が増加して粒子界面間距離減少の影響よりも粒子分散性悪化の影響が大きくアイゾット衝撃値が低下する。したがって、粒子界面間距離のみでは耐衝撃改良は判断できず、粒子の分散状態も同時に考慮しておく必要があるといえる。

参 考 文 献

- 1) 成澤郁夫, 成形加工: **1**, 485 (1989)
- 2) Wu, S.: *Polymer*, **26**, 1855 (1985).
- 3) Wu, S.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 549 (1988)
- 4) Wu, S.: *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **21**, 699 (1983)
- 5) 林 隆史, 田中 肇, 西 敏夫, 渡辺昭彦: *Polym. Preprints, Japan* **37**, 2319 (1988)
- 6) トヴマシヤン Yu M., トボルカラエフ, V. A.: ペルリン, Al. Al.: 高分子論文集, **46**, 397 (1989)
- 7) 成澤郁夫: 高分子材料強度学, 226 (1982), オーム社
- 8) Wu, S.: *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 335 (1987)

プラスチック成形加工学会誌

「成形加工」への論文投稿のおすすめ

「成形加工」はプラスチック成形加工学会の機関誌です。成形材料、成形機械、成形技術、金型など成形加工に関する論文の総合的な掲載誌としてわが国で唯一のものです。1989 年 4 月に創刊、隔月刊として発行され来年度から毎月一回の発行を予定しております。

会員の皆様方の情報誌として、また技術論文、研究論文の発表の場として充実するためには会員の皆様方の積極的な投稿が不可欠です。成形加工が工学

的にその重要性を認識されるためにも技術、研究論文の活発なご投稿をおすすめ致します。

投稿規定、執筆要領等については巻末を参照下さい。

なお、解説、展望、技術報告、会員の声などにも投稿をご希望の方は編集委員会までご一報下さい。

連絡先: 「成形加工」編集委員会

TEL (03) 5565-3633