ナイロン 6/ポリアミドエラストマーアロイに おける相容化剤の添加効果

詹 茂盛^{*1}・栗 山 卓^{*2}
成澤 郁夫^{*2}・藤本 元弘^{*3}

The Effect of Compatibilizers in Nylon 6/Thermoplastic Polyamide Elastomer Alloy Systems

M.-S. ZHAN^{*1}, Takashi KURIYAMA^{*2}
Ikuro NARISAWA^{*2}, Motohiro FUJIMOTO^{*3}

The effects of three kinds of compatibilizers on the structure and mechanical properties of the blends of nylon 6/thermoplastic polyamide elastomer have been studied. The torque curves of melt blending showed that effective compatibilizers reacted with nylon 6 matrix with increasing blending time and they generated a uniform crystalline texture composed of fine spherulites and fine rubber particles. As a result, the impact strength of the alloys with effective compatibilizers was increased to 10.5 times of the nylon 6 matrix in the temperature range from -45 to 45°C. This is about double the impact strength of alloys without any compatibilizer. The effects of the addition of compatibilizers can be attributed to the generation of the fine uniform elastomer distribution rather than to the enhancement in the interfacial strength between the matrix and elastomer.

Key words: Nylon 6/Thermoplastic polyamide elastomer/Compatibilizer/Impact/Alloy

1. はじめに

熱可塑性ダイマー酸系/重合脂肪酸系ポリアミドエ

ラストマー (TPAE) を配合したナイロン 6 (Nylon 6) のポリマーアロイの高次構造、力学特性、および耐衝撃強さの発現メカニズムについてはすでに報告しており^{1)~4)}、ナイロン 6 とポリアミドエラストマーの間には分子構造の類似性から低いレベルの相溶性が存在し、エラストマーの添加量の増加につれて耐衝撃強が向上し、この効果は環境温度が上昇するほど著しくなることを明らかにしている。

また、ナイロン 6 の耐衝撃性を向上させるためには、切欠先端に発生するクレイズあるいはせん断降伏変形帯から、局部的に集中したクレイズの発生あるいはクラックへの変化を緩和しなければならない。すなわちナイロン 6/TPAE のポリマーアロイの変形機構はエラストマー粒子のキャビテーションとその周囲でのマトリックスのせん断降伏であるので、広い範囲の条件

^{*1} 山形大学 大学院
米沢市城南 4-3-16 (〒992)
Graduate Student, Yamagata University
4-3-16 Jonan, Yonezawa, Yamagata 992 Japan

^{*2} 同 工学部
同上
Materials Engineering and Science
Yamagata University
do.

^{*3} 富士化成工業(株)
埼玉県入間郡三芳町竹間沢 253-2 (〒354)
Fuji Kasei Kogyo Co., Ltd.
253-2 Chikumazawa, Miyoshi-machi, Iruma-gun,
Saitama 354 Japan
1995. 7. 1 受理

下でこのようなキャビテーションとマトリックスのせん断降伏が生じることはナイロン6のポリマーアロイの耐衝撃性の向上に非常に有利である。

一般に、ポリマーアロイにおいて相容化剤を用いる理由は、

① 分散エラストマー粒子とマトリックスに部分的なグラフト鎖を形成させるなどの反応によって、両者の接着性を増加させて、マトリックスからの応力を粒子に充分に伝達させることにより、その結果、エラストマー粒子のキャビテーションを容易に生じさせること、

あるいは、

② 両者の界面張力差を低下させることで分散粒子径を減少させるとともに均一分散を進めることや、あるいはまた、

③ マトリックスの力学的性質を変成して、せん断降伏などを容易に生じさせること、などが考えられている。

本研究では、いくつかの異なる相容化剤を添加したナイロン6/ポリアミドエラストマーアロイについて熱分析、力学特性および変形機構などについてそれぞれ検討を行った結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 試料

本研究で用いたマトリックスは東レ製の結晶性ナイロン6 (CM 1017) である。基礎的な物性としては、

Table 1 Composition of Nylon 6 alloys blended with a Brabender mixer (wt%)

No.	Nylon 6	TPAE-10	A 8400*1	SMA 8*2	PC*3
1	100				
2	100		5		
3	100			5	
4	100				1
5		100			
6		100	5		
7		100		5	
8		100			1
9	80	20			
10	80	20	5		
11	80	20		5	
12	80	20			1

*1 Modiper A 8400 : Modiper (E/EA/MAH-g-AS : ethylene-ethyl acrylate anhydride maleic acid copolymer-g-acrylonitrile styrene copolymer)

*2 SMA 8 : Dylark-232 S (92%)/MAH(8%) Copolymer

*3 PC : Polycarbonate (IUPILON S-3000)

比重が 1.14, 20°C 65% RH 平衡時の吸水率が 4.2%, 250°C 時の粘度が 127.7 Pa・s, 融点が 225°C, ガラス転移温度が 50°C, 数平均分子量は 25000 である。

配合したエラストマーは富士化成工業製のダイマー酸系/重合脂肪酸系ポリアミドエラストマー TP AE-10 である。このエラストマーは化学構造的にハードセグメントとして2種類の直鎖状ポリアミドとソフトセグメントとしてポリエーテルからなり、融点が 161.5°C で、ガラス転移温度が約 -54°C, 数平均分子量が 21000 である。

相容化剤は市販の日本油脂製のモディパー A 8400 とダイラーク 232 S/MAH コポリマー SAM 8 および三菱ガス化学製のポリカーボネート (ユーピロン S-3000) である。

これらの相容化剤は無水マレイン酸基を含有するため高い反応性、または低いガラス転移温度 ($T_g < -25^\circ\text{C}$), さらにまたはポリアミド基と反応できるエステル基と反応できるエステル結合をもっているのが特徴である^{1),6)}。実験を行った組成比をそれぞれ Table 1, 2 に示した。

2.2 試験片

各種のペレット試料を 60°C の真空乾燥器中で十分に減圧乾燥を行った。ブレンドは東洋精機製作所製のラボプラストミル R-60 型ブラベンダーミキサー (混合条件 : 245°C, 80 rpm および 10 min, せん断速率比 = 182.4/121.6) と笠松化工研究所製の $\phi 35$ mm のニーダールーダー (混合条件 : 245°C, 40 rpm および 50 min) を用い、酸化防止のために窒素を注入しながら混練して得たものである。

試験片の成形には、ブラベンダーミキサーから得たブレンド物を新興セルビック製の手動式小型射出成形機を用い、樹脂温度 275°C, 金型温度 80°C で 80×10×4 mm と 60×10×4 mm の寸法の試験片に成形した。ニーダールーダーから得たブレンド物はホットプレス (電気加熱, 水道水での冷却) により 250°C で 15 MPa に加圧して 180×120×7 mm の寸法の板に成

Table 2 Composition of Nylon 6 alloys blended with a kneader-twin-screw extruder (wt%)

No.	Nylon 6	TPAE-10	A 8400	SMA 8	PC
1	100				
2	80	20			
3	80	20	10		
4	80	20		1.3	0.7
5	80	20	8.5		0.7
6	80	20	5	1.5	0.7

形して、これより $60 \times 10 \times 6$ mm サイズの3点曲げ実験用試験片および $90 \times 10 \times 6$ mm サイズのシャルピー衝撃実験用試験片に機械加工した。また、Uノッチサイズを深さ $\times$ 先端半径 $= 2 \times 0.5$ mm とした。

2.3 実験方法

a. レオロジー

混練における反応性を調べるためにラボプラストミル R-60 型ブラベンダーミキサーで混練しながら混練時間とともにそのときのトルク変化曲線を測定した。

セイコー電子工業製熱分析システムの DSC-220 型装置を用い、試料 3.0~5.0 mg を精密秤量後 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で 30°C から 270°C の範囲における加熱と放熱時の熱的特性を測定した。

b. DSC の測定

セイコー電子工業製熱分析システム DSC-220 型装置を用い、試料 3.0~5.0 mg を精密秤量後 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で 30°C から 270°C の範囲における加熱と放熱時の熱的特性を測定した。

c. 球晶構造の観察

手動式小型射出成形機による成形試験片をマイクロームにより薄く切り出し、偏光顕微鏡を用い、結晶構造の観察を行った。

d. 分散形態の観察

試験片を液体窒素 (-160°C) 中に 10 min 以上浸し、冷却した後には衝撃切断して、その後トルエン/メタノールの混合液体内に 23 時間浸して、エラストマー粒子を溶解、剝離させた。また、試験片をデシケータ内で一週間以上真空乾燥させた後、金蒸着して、日立 S-450 型走査電子顕微鏡 (SEM) を用い観察・写真撮影を行った。また、試料を四酸化ルテニウム (RuO_4)

Fig. 2 Variation of mixing torque response with time for TPAE-10 and TPAE-10/compatibilizer alloys blended in the Brabender

Fig. 1 Variation of mixing torque response with time for Nylon 6 and Nylon 6/compatibilizer alloys blended in the Brabender

により3時間蒸着染色し、日本電子 JSM-5300 LV 低真空反射電子顕微鏡 (LSEM) により観察した。さらに日本アビオニクス製の EXCEL-II 型 TV イメージプロセッサ TVIP-4100 (II) 画像装置により、これらの写真の画像解析を行った。

e. 力学試験

3点曲げ試験は島津製作所製万能引張試験機 (DSS-5000) を用い、スパン間距離を 40 mm、変形速度を $10 \text{ mm}/\text{min}$ とした。耐衝撃実試はテスター産業製シャルピー衝撃試験機 (スパン間距離: 60 mm) を用いた。試験片はすべて 23°C と $56 \sim 60\%$ RH の恒温室内で2週間放置してから供試した。

Fig. 3 Variation of mixing torque response with time for Nylon 6/TPAE-10 and Nylon 6/compatibilizer alloys blended in the Brabender

Fig. 4 The effect of compatibilizer on relative crystallinity of Nylon 6, elastomer TPAE-10 and Nylon 6/TPAE-10 alloys blended in the Brabender

f. 破壊面の観察

衝撃破壊した試験片の破壊面と縦方向の切断面をそれぞれ電子顕微鏡を用い観察した。縦方向切断面は液体窒素中に 20 min 浸した後の衝撃切断から得たものである。また、観察するサンプルをデシケータ内で十分に真空乾燥した後観察した。さらに縦方向切断面を RuO_4 により 3 時間蒸着染色し、LSEM により相分離構造などを観察した。

3. 結果と考察

3.1 混合トルク特性

混練温度とローターの回転速度などのブレンド条件を一定にした場合について、マトリックスナイロン 6 単体、ナイロン 6/相容化剤、エラストマー TPAE-10/相容化剤およびナイロン 6/TPAE-10/相容化剤のブレンド時のトルク変動曲線測定結果をそれぞれ Figs. 1~3 に示した。

10 min 間の混練範囲内で混練時間の増加につれてナイロン 6 単体についてはトルクは溶融時に高い値を示すが、次第に低下して一定値に落ち着く。ナイロン 6/相容化剤 A 8400 と SMA 8 および PC のブレンドについては混練時間の増加とともにいったん低下したトルクは再増加して、相容化剤 A 8400→PC→SMA 8 の順序にそれぞれの高い値で一定になる傾向がある (Fig. 1)。これはナイロン 6 と用いた相容化剤との間に反応が起こったためで、しかも相容化剤の種類によって反応のレベルが異なるからであると考えられる^{7)~10),12)}。

また、TPAE-10/相容化剤のトルクは単純なエラストマーのトルクに比べてあまり変わらず、反応は生じていないと考えられる (Fig. 2)。さらにまた、ナイロン 6/TPAE-10/相容化剤 A 8400, PC のトルクはいったん上昇した後に安定になることが見られ、混練中

(a) By SEM

(b) By LSEM

Fig. 5 The SEM and LSEM photographs of fracture surfaces of Nylon 6/TPAE-10/A 84/PC alloys blended in the kneader-twin-screw extruder

にやはりなんらかの反応が進行し、粘度が高くなったものと考えられる (Fig. 3)。ナイロン 6/TPAE-10/相容化剤の SMA 8 の組み合わせにおいてはトルク曲線はいったん急上昇を示してすぐに低下したが、この理由はよくわからない。

3.2 高次構造

ブラベンダーミキサーを用いて相容化剤のみをそれぞれ添加したマトリックスナイロン 6 とエラストマー TPAE-10、さらにナイロン 6/TPAE-10=80/20 のブレンド物に対して相容化剤を添加した場合と添加しない場合について DSC 試験を行った。データは示していないが、吸熱・放熱の測定結果から相容化剤を添加していない割合に比べて相容化剤を添加したナイロン 6 とナイロン 6/TPAE-10 のブレンド物の吸熱ピークはやや低温側にシフトし、放熱ピークが高温側にシフトすることがわかった。

この結果は混練トルク曲線から示された粘度値の大きさと一致するものであり、ナイロン 6 と相容化剤との間に部分的な化学反応があることを示唆している。また、TPAE-10 に対してはあまり反応しないことも

Table 3 Mechanical properties of Nylon 6/TPAE-10/compatibilizer alloys blended with the Brabender mixer

No.	Composition	T_m^{*1} (°C)	T_c^{*2} (°C)	E^{*3} (GPa)	σ_Y^{*4} (MPa)	a_{ch}^{*5} (kJ/m ²)
1	Nylon 6	221.4	174.3	2.00	148	3.5
2	Nylon 6/A 8400	221.1	187.0	1.80	130	6.3
3	Nylon 6/SMA 8	219.5	186.5	1.80	135	5.2
4	Nylon 6/PC	219.8	187.3	1.84	135	5.3
5	TPAE-10	154.3	136.5			
6	TPAE-10/A 8400		148.3			
7	TPAE-10/SMA 8		144.4			
8	TPAE-10/PC		146.5			
9	Nylon 6/TPAE-10	220.5	187.6	1.23	97	11.7
10	Nylon 6/TPAE-10/A 8400	220.5	186.8	1.07	88	12.8
11	Nylon 6/TPAE-10/SMA 8	219.2	185.0	1.34	104	10.2
12	Nylon 6/TPAE-10/PC	219.8	185.2	1.40	99	17.6

*1 T_m : Endothermic peak temperature

*2 T_c : Exothermic peak temperature

*3 E : Elastomer modulus

*4 σ_Y : Yield stress

*5 a_{ch} : Charpy impact strength

確かめられた。

結晶化に関連する放熱ピークは相容化剤の添加により変わり、マトリックスのナイロン6にもエラストマーTPAE-10の結晶化温度にも影響を与えることが示された。したがって、同じ成形条件の場合、相容化剤の添加された場合と無添加の場合では球晶の寸法や結晶化度などが異なることが予想される。DSC測定から相容化剤を添加していない場合と比べて、相容化剤を添加したものでは相対結晶化度 X_c (アロイの結晶化度のマトリックスナイロン6の結晶化度に対する比) が低下していることが観察された。

Fig. 4 は DSC 曲線からの相対結晶化度を示したものである。この図から相容化剤 PC→SMA 8→A 8400 の順序に従って、ナイロン6、TPAE-10 およびナイロン6/TPAE-10 の結晶化度を低下させることがわかる。また、これらのブレンド物の射出成形試験片の超薄切片の偏光顕微鏡写真から、ナイロン6の球晶で

は大きさが不均一であり、TPAE-10 のブレンドにより球晶の径は全体的に小さくなるものの球晶の寸法はやはり不揃いである。これに対して相容化剤を添加したポリマーアロイでは相容化剤の種類 PC→SMA 8→A 8400 の順序にしたがって非常に微細で、しかも均一サイズの球晶構造が形成されていることがわかる。

また、SEM と LSEM の観察により、相容化剤を添加したポリマーアロイでは、多数のエラストマー粒子が均一に分散し、しかも平均分散粒子直径もかなり低下していることがわかった³⁾。

また、Fig. 5 はナイロン6/TPAE-10/A 8400/PC のポリマーアロイ内に分散されたエラストマー粒子中にさらに微細化したマトリックスナイロン粒子が含まれていることを示している。したがって、この場合には一種のコア-シェル構造のエラストマーが分散していることになる。エラストマー分散相粒子径はナイロンの球晶径の 1/100 の大きさであるので、エラストマ

Table 4 Mechanical properties of Nylon 6/TPAE-10/compatibilizer alloys blended with a kneader-twin-screw extruder

No.	Composition	E (GPa)	σ_Y (MPa)	a_{ch} (kJ/m ²)				
				-45°C	0°C	9°C	23°C	45°C
1	Nylon 6	2.28	177	2.6	3.2	6.1	7.2	14.5
2	Nylon 6/TPAE	1.27	109	8.1	10.1	21.4	22.7	41.4
3	Nylon 6/TPAE/A 8400	1.00	92	7.3	15.0	30.1	30.7	78.9
4	Nylon 6/TPAE/SMA 8/PC	1.22	105	8.1	12.9	19.5	24.8	75.5
5	Nylon 6/TPAE/A 8400/PC	1.06	94	12.5	19.8	20.6	39.1	77.4
6	Nylon 6/TPAE//A 8400/SMA 8/PC	1.08	97	8.9	13.7	17.7	20.5	73.1

Fig. 6 Temperature dependence of Charpy impact strength for Nylon 6/TPAE-10/compatibilizer alloys (No. 1 : Nylon 6, No. 2 : Nylon 6/TPAE, No. 3 : Nylon 6/TPAE/A 84, No. 4 : Nylon 6/TPAE/SMA 8/PC, No. 5 : Nylon 6/TPAE/A 8400/PC, No. 6 : Nylon 6/TPAE/A 84/SMA 8/PC)

ーは球晶間の球晶相にも存在すると考えられるが、同時にナイロン 6 球晶内のラメラ間隙に島状に取り残されることも考えられる。

3.3 力学特性

曲げ弾性率とせん断降伏応力および耐衝撃強さを検討して、その結果を Table 3, 4 に示した。23°C の場合には相容化剤 A 8400 と PC を添加したポリマーアロイの衝撃強さはナイロン 6 の 4~5 倍およびナイロン 6/TPAE-10 のポリマーアロイの 1.1~1.5 倍に増加した。このときは耐衝撃は相容化剤の添加効果は予想のように大きくない^{8),9),11)~13)}が、相容化剤の添加していないナイロン 6/TPAE-10 のポリマーアロイより PC を添加したナイロン 6/TPAE-10 のポリマーアロイは曲げ弾性率、降伏応力、耐衝撃強さのいずれも増加した。

さらに、Table 4 から 23°C の場合には相容化剤の添加していないナイロン 6/TPAE-10 のポリマーアロイより、A 8400 と PC の相容化剤およびこれらの両者を同時に添加したポリマーアロイの衝撃強さは約 1.4~2 倍に増加している。-45~+45°C の範囲では、

Fig. 7 The SEM photographs of a longitudinal section of Nylon 6/TPAE-10/A8400/PC alloy specimens fractured by Charpy impact tester at 23°C

① ナイロン 6 の衝撃強さは 2.6 kJ/m^2 から 14.5 kJ/m^2 およびナイロン 6/TPAE-10 の衝撃強さは 8.1 kJ/m^2 から 41.4 kJ/m^2 といずれも 5 倍程度に向上しているが、相容化剤を添加することにより、ポリマーアロイの衝撃強さ 6~10 倍に増加しており、② ナイロン 6 の延脆性転移温度が約 0°C となることに対して、エラストマーあるいはこれに相容化剤を添加したポリマーアロイでは -45°C の場合でも比較的高い衝撃強さを保っており、③ 23°C 以下で相容化剤を添加していないものと比べて相容化剤 SMA 8 を添加した効果はあまり見られないことも明らかである。

Fig. 6 は衝撃強さの温度依存性を示し、同一の温度の場合ナイロン 6 とナイロン 6/TPAE-10 およびナイロン 6/TPAE-10/相容化剤のポリマーアロイの衝撃強さの比較を示したものである。この図から 45°C では相容化剤を添加したものの衝撃強さが相容化剤を添加していないナイロン 6/TPAE-10 よりさらに大きく増加できることがわかる。

3.4 破壊機構

a. ナイロン 6 の破壊機構

23°C でのナイロン 6 の衝撃破壊後の破壊面の SEM

写真によれば、Uノッチの先端から試験片の内部に向かって約 1 mm ぐらいの所には破壊核のようなものが生じている。この様子はナイロン 6 マトリックスの脆性破壊は衝撃においても塑性拘束によって生じるものであることを示している¹⁴⁾。すなわち、ノッチの先端で、まずクレイズが形成され、このクレイズの成長・発達に伴い、この一部よりクラックが発生し、成長して最終破壊に至る。 45°C の場合でも Uノッチ先端での破壊様子はあまり変化せず、やはりノッチ先端のクレイズ変形帯からクラックに変化した様子がはっきり観察される⁴⁾。

b. ナイロン 6 のアロイの破壊機構

ナイロン 6/TPAE-10 とナイロン 6/TPAE-10/相容化剤のポリマーアロイの破壊形態はいずれもエラストマーのキャビテーションによるボイドを伴ったせん断降伏によるものであり、延性破壊を示す。このとき、SEM の観察によれば 23°C での衝撃負荷を受けた前者のブレンド物より後者のブレンド物では Uノッチ先端の応力白化領域が広がっている。また、ノッチ先端のクレイズ領域も大きく、破壊核の発生距離もノッチ先端より離れる。

Fig. 8 The SEM photographs of fracture surface of Nylon 6/TPAE-10/A 8400/PC alloy specimens fractured by Charpy impact tester at 45°C

ナイロン 6/TPAE-10/A 8400/PC ポリマーアロイの破壊機構を調べるために、まず 23°C でハンマーを低い持ち上げ位置で試験片を打撃負荷し、縦方向の切断面を SEM により観察した。この結果によれば、破壊はノッチ先端から試験片内部に向かって微細なクレイズ変形断帯の発生から集中したクレイズ変形帯へ発達して、さらにこれより最終クラックへ変化することによるものである。

Fig. 7 はクラックの先端部分の集中クレイズ変形帯で低倍率と高倍率で撮影した SEM 写真を示した。この図からせん断変形帯の構造がやはりエラストマー粒子のボイドと変形およびボイド間のマトリックスの引き伸ばされた構造からなっていることがわかる。ボイドの発生は主にエラストマー自身の引き裂きによるキャビテーションによるものであり、マトリックスからの剝離によるものはあまり見えなかった。したがって、この場合の破壊過程は衝撃負荷による U ノッチ先端でエラストマー粒子のボイド化は応力を十分に緩和せず、やはりクレイズ変形帯の集中を生じている。すなわち、U ノッチ先端のごく近くでは、ボイド間のマトリックスが引き伸ばされてボイドとともに大きく変

形するけれども、塑性拘束による膨張応力の最大点から成長する多数のクレイズ変形帯のひとつからクラックへ発生して破壊に至る。衝撃エネルギーはクラックが発生するまでの白化領域のボイドとマトリックスの引き伸ばしによって吸収されるものと考えられる。

また、45°C でノッチ切欠き付きのナイロン 6/TPAE-10 とナイロン 6/TPAE-10/相容化剤のポリマーアロイの衝撃破壊試験片の破壊面の SEM 観察では、破壊形態はほとんど同じであり、破壊核はまったく発生しなくなり、延性破壊の様子を示すが、前者が衝撃によって破壊するのに対し、後者はまったく破壊しないで試験片の断面の全領域でせん断降伏が生じている。

Figs. 8, 9 はそれぞれナイロン 6/TPAE/相容化剤のポリマーアロイの衝撃破壊面と、これと垂直な切断面の SEM 写真を示した。Fig. 8 (a) はノッチ先端にもっとも近く、ここではエラストマーのボイド化、ボイドの変形、およびマトリックスナイロン 6 が大きく引き伸ばされている様子が示され、Fig. 8 (b) と (c) ではエラストマーのボイド、ボイドの変形、およびマトリックスナイロン 6 がわずかに引き伸ばされている。

Fig. 9 The SEM photographs of a longitudinal section of Nylon TPAE-10/A 8400/PC alloy specimens tested by Charpy impact tester at 45°C

(a) A portion (a) of Fig.9

(c) A portion (c) of Fig.9

(b) A portion (b) of Fig.9

(d) A portion near the crack tip of Fig.9

Fig. 10 The LSEM photographs of fracture surface of Nylon 6/TPAE-10/A 8400/PC alloy fractured by Charpy impact tester at 45°C (RuO₄ stained)

また、Fig. 9 でも引き裂きによるクラック先端領域のエラストマーのボイド化、続いてボイドの変形とマトリックスの引き伸ばし（ネッキング）、さらに最終的にはクラック先端から引き伸ばし部分の切断とボイドの連結によってクラックが進行し、破壊に至る様子が観察され、したがって典型的な延性破壊と見なすことができる。このようなネッキングが生じるようになるのは、エラストマーがキャビテーションによりボイド化することおよびせん断降伏により平面ひずみ状態の拘束が緩和され、平面応力状態に変化するからであり、したがって、エラストマーがボイドになることが延性化の鍵を握ることになる。また、この破壊プロセスをまとめる模式図は既報⁴⁾と同じである。

なお、キャビテーションあるいはボイドの発生と変形、およびナイロン6のネッキングのメカニズムをRuO₄の染色とLSEM写真により調べた。その結果をFig. 10に示した。この図では、45°Cで周囲のナイロン6から伝達される三軸応力（膨張応力）が界面の結合強度が充分であるので剥離が起きず、エラストマー粒子の変形を伴い、その内部を中央から破壊し始めることが明らかである。

4. ま と め

本研究の結果は次のようにまとめられる。

- ① 混合トルク曲線によってナイロン6/ポリアミドエラストマーに相容化剤を添加した効果が確認できた。また、DSC曲線によって相容性の向上および相対結晶化度の低下を明らかにした。
- ② 偏光顕微鏡とSEM観察によって相容化剤の添加されたナイロン6/ポリアミドエラストマーのアロイでは微細に均一的な球晶構造および小さい平均分散粒子が観察された。
- ③ 温度の上昇につれて衝撃強さは大きく増加した。-45~45°Cの温度範囲ではナイロン6とナイロン6/TPAE-10アロイの衝撃強さはいずれも約5倍に向上できたが、相容化剤の添加されたナイロン6/エラストマーのアロイは10.5倍に向上できた。
- ④ 23°Cにおいては相容化剤を添加したアロイでも相容化剤を添加しないアロイ衝撃負荷挙動は同じであり、塑性拘束による集中せん断帯からクラックに変化して最終破壊が生じるプロセスを経るが、ノッチ先端の降伏領域がもっとも大きく、破

壊核の距離もUノッチから離れている。

- ⑤ 45℃ においては相容化剤を添加していないアロイの衝撃強さは急激に増加するが、Uノッチの先端ではエラストマーのボイド化とボイド間のマトリックスの引き伸ばし（ネッキング）が大きく生じている。すでに平面ひずみの塑性拘束は大きく軽減されており、最終破壊はクレイズからではなく、ボイド間のマトリックスの引き伸ばし後の切断により生じ、延性的な破壊となって衝撃強さを大きく増加させる。相容化剤を添加した場合にも耐衝撃強さは2倍に向上できるが、完全に延性的な破壊となった。

参 考 文 献

- 1) 詹 茂盛, 栗山 卓, 成澤郁夫, 藤本元弘: 成形加工 '93, 61, 東京 (1993)
- 2) 詹 茂盛, 栗山 卓, 成澤郁夫, 藤本元弘: 成形加工 '94, 265, 東京 (1994)
- 3) 詹 茂盛, 栗山 卓, 成澤郁夫, 藤本元弘: 高分子論文集, 52 (5), 272 (1995)
- 4) 詹 茂盛, 栗山 卓, 成澤郁夫, 藤本元弘: 高分子論文集, 52 (8), 484 (1995)
- 5) 秋山三郎: 繊維学会誌 (繊維と工業), 48, 605 (1992)
- 6) Pillon, L. Z. and Utracki, L. A.: *Polym. Eng. Sci.*, 24, 1300 (1984)
- 7) Park, I., Barlow, J. W. and Paul, D. R.: *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 30, 1021 (1992)
- 8) Lu, M., Keskkula, H. and Paul, D. R.: *Polym. Eng. Sci.*, 34, 33 (1994)
- 9) Oshinski, A. J., Keskkula, H. and Paul, D. R.: *Polymer*, 33, 268 (1992)
- 10) Oshinski, A. J., Keskkula, H. and Paul, D. R.: *Polymer*, 33, 284 (1992)
- 11) Majumdar, B., Keskkula, D. and Paul, D. R.: *Polymer*, 35, 5453 (1994)
- 12) Lu, M., Keskkula, H. and Paul, D. R.: *Polymer*, 34, 1874 (1993)
- 13) Li, D., Yee, A. F., Powers, K. W. and Yu, T. C.: *Polymer*, 34, 4471 (1993)
- 14) Narisawa, I. and Ishikawa, M.: *Adv. Polym. Sci.*, 92/93, 353 (1990)