

# ポリアミド6/カーボンブラックにおける フタロシアニンブルー添加がレオロジー特性に与える影響

Effect of the addition to phthalocyanine blue the rheology of polyamide 6/carbon black suspensions

(山形大院) ○(学) 佐々木 柁哉, (正) Sathish K. Sukumaran, (正) 杉本昌隆,  
(DIC) (正) 木村敏樹

Abstract: We investigated the effect of adding phthalocyanine (Cy) on the rheology (dynamic viscoelasticity and the step-shear stress relaxation) of polyamide 6 (PA6)/carbon black (CB) suspensions. In particular, we investigated suspensions with CB weight fractions (wt) up to 30% and Cy up to 1 wt%. Upon increasing the CB wt% in PA6/CB, the storage modulus at low frequencies progressively increases indicating the formation of carbon black aggregates. Addition of even a small quantity of Cy (1%) to PA6/CB leads to a discernible increase in the low-frequency storage modulus. The increment in the low-frequency storage modulus progressively increases with the CB content – the low-frequency storage modulus of the 30 wt% CB sample increases by more than two orders of magnitude upon adding 1 wt% of Cy. Further, at sufficiently high CB contents but only in the presence of Cy, the storage modulus displays clear gel-like behavior suggesting network formation, plausibly induced by the added Cy. The stress relaxation behavior also dramatically changes upon adding Cy: the relaxation curves display stronger strain softening and the curves are no longer time-strain separable strongly suggesting deformation-induced breakdown of the network structure.

Key words: Rheology, Polyamide 6, Carbon Black, Phthalocyanine, Network Formation

## 1. 諸言

プラスチックの着色の方法の一つに、顔料濃度の高い「カラーマスターバッチ」と呼ばれる色付き材料を、色を付けたい材料に混ぜ合わせて使用する方法があり、取扱いが楽で、またマスターバッチの量を調整することで、手軽に色の濃淡を変える事が出来る。黒色繊維用カラーマスターバッチとして、ポリアミド6 (PA6) / カーボンブラック (CB) が用いられており、現在、黒色域での色調制御のため、青色顔料であるフタロシアニンブルー (Cy) を添加する新たな試みが行われている。PA6 / CB に Cy を少量添加すると、成形加工性が極端に悪化する現象が観られた。PA6 / CB に Cy を添加した時のレオロジーに関する報告は著者らの知る限りなく、不明な点が多い。本研究では、PA6 / CB / Cy の粘弾性挙動を調べ、Cy 添加がレオロジー特

性に与える影響について検討した。

## 2. 試料及び実験方法

### 1) 試料

本研究にはPA6に異なる重量分率のCB を添加した条件のサンプルを3 種類用意した。また、それらに対して、Cy を少量添加した条件のサンプルを用いて実験を行った。サンプルの重量分率はTable. 1 に示す。

Table. 1 particle concentration of sample

PA6 [wt%]	100	90	89	80	79	78	70	69.9	69
CB [wt%]	0	10	10	20	20	20	30	30	30
Cy [wt%]	0	0	1	0	1	2	0	0.1	1

サンプルを熔融混練後、熱プレスにより試験片の作製を行った。

### 2-1) 動的粘弾性測定

動的粘弾性測定には、回転型レオメータ (Anton Paar 社製 MCR)を用いた。治具は直径25 mmの平行プレートを用いた。測定周波数範囲は、0.0215-100 rad/s とした。いずれの試料も、線形ひずみの範囲で測定を行った。

Masaya SASAKI\*, Sathish K. SUKUMARAN,  
Masataka SUGIMOTO, Toshiki KIMURA  
Graduate School of Organic Materials Science,  
Yamagata University,  
\*Yonezawa, Yamagata, 992-8510, Japan  
Tel:+81-238-26-3058,Fax:+81-238-26-3411  
Email: [sugimoto@ckpss.yz.yamagata-u.ac.jp](mailto:sugimoto@ckpss.yz.yamagata-u.ac.jp)

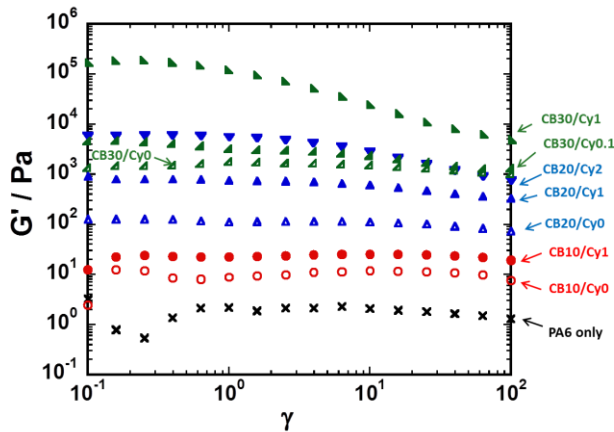


Fig. 1 Strain dependence of the storage modulus  $G'$  of the PA6/CB/Cy having various CB/Cy concentration (wt%) at 240°C.

## 2-2) 階段状せん断応力緩和測定

動的粘弾性測定と同じ(Anton Paar 社製 MCR)を用いてひずみ $\gamma$ を各試料の線形ひずみ $\sim 5$ の範囲で応力緩和測定を行い、緩和弾性率 $G(t, \gamma)$ を求めた。

## 3. 結果及び考察

### 3-1) 動的粘弾性測定

動的粘弾性測定より得られた貯蔵弾性率 $G'$ のひずみ依存性をFig. 1に示す。CBが20 wt%以上でCyが1 wt%以上の条件では、強いひずみ依存性を示し、ひずみの増加とともに、 $G'$ が減少した。

$G'$ の周波数依存性をFig. 2に示す。CBの添加量が増加すると $G'$ の値も上昇し、周波数依存性が小さくなった。CB20/Cy1 wt%で $G'$ が一桁、CB20/Cy2 wt%で二桁 $G'$ が増加した。CB30/Cy1 wt%では、周波数依存性がほぼなくなり、化学ゲルのような挙動を示した。これらのことから、CBが高濃度(CB > 20, 30 wt%)ではCyが添加されると凝集体を形成し、それが数珠状に連結し、粒子自体が系内に三次元網目構造を形成している可能性が示唆された。

### 3-2) 階段状せん断応力緩和測定

CB30 wt%で(a) Cy0, (b) Cy1 wt%の緩和弾性率 $G(t, \gamma)$ の時間依存性をそれぞれFig. 3に示す。Cy0では、 $\gamma$ によらず緩和挙動自体は一致するため、緩和弾性率の時間-ひずみ分離系が成立した。Cy1では $G(t, \gamma)$ のひずみ依存性が大きくなり、また、緩和曲線の形が $\gamma$ によって変化している。この系では前の $G'$ の周波数依存性からゲル状の挙動を示しており、粒子の網目構造が変形によって崩壊していくことを示している可能性がある。

## 4. 結言

CBが高濃度条件(CB20, 30 wt%)になりCyが1 wt%添加されていくことで凝集体を形成し、それ

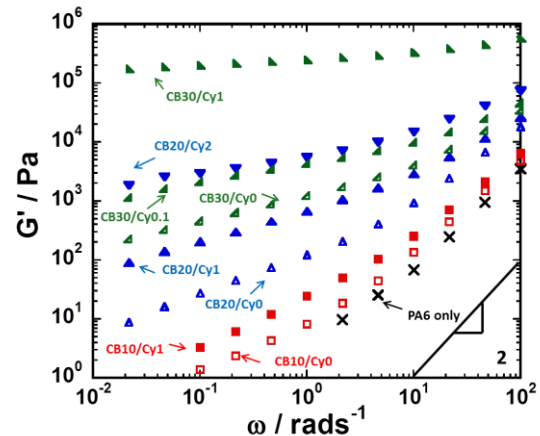


Fig. 2 Frequency dependence of the storage modulus  $G'$  of the PA6/CB/Cy having various CB/Cy concentration (wt%) at 240°C.

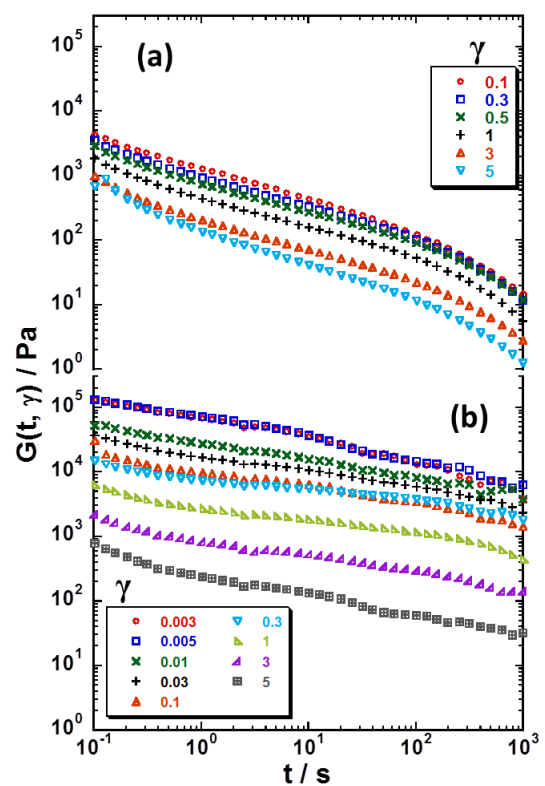


Fig. 3 Shear relaxation modulus for PA6/CB/Cy under different step shear strain  $\gamma$  at 240°C (a): CB30/Cy0 wt%, (b): CB30/Cy1 wt%.

が数珠状に連結し、粒子自体が系内に三次元網目構造を形成されていることが示唆された。

また、この構造は変形により崩壊する弱い相互作用で形成されたものと考えられる。

## 5. 参考文献

[1] Y. Aoki, *Advances in Chemistry Research*, Vol.21, 29-96 (2014)