

ポリアミド6/カーボンブラック/フタロシアニンブルーのレオロジーと構造の検討

Study of the rheology and structure of polyamide 6/carbon black/phthalocyanine blue 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 and structure of polyamide 6 (PA6)/carbon black (CB) suspensions. In particular, we investigated suspensions with CB weight fractions (wt) up to 30 wt% and Cy up to 1 wt%. Upon increasing the ϕ_{Cy} in PA6/CB(c =30 wt%), the storage modulus at low frequencies increases indicating the formation of percolation-like behavior suggesting aggregates. 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.

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、高濃度の顔料が分散された「カラーマスターバッチ」と呼ばれる樹脂を、同質のナチュラル樹脂に溶解混練していく過程で希釈し着色する方法がある。カラーマスターバッチ法は顔料の飛散がなく取扱いが楽であり、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。成形時の混練着色過程において、成形加工性や最終製品の発色性をふまえるとカラーマスターバッチには常に高分散性が求められる。しかし、MFR 測定より PA6 / CB に Cy を少量添加すると、低荷重条件で流動性を示さなくなる現象が観られた。

この現象はレオロジー測定より、CB が高濃

度条件 ($c > 30$ wt%) になり Cy が添加されていくと、顔料粒子が凝集体を形成し、系内に粒子が連結した擬似的なネットワークが存在することで成形加工性を悪化させている可能性がある。と前回の成形加工学会で報告した。

本研究では、Cy 添加が PA6/ CB/ Cy 系におけるレオロジー特性や構造に与える影響を明らかにするため、顔料粒子濃度を変えたときの粘弾性挙動や導電性を検討した。

2. 試料及び実験方法

1) 試料

本研究には PA6/CB(c =30 wt%) に異なる重量分率の Cy を添加した条件のサンプルを数種類用意した。

サンプルを溶解混練後、熱プレスにより試験片の作製を行った。

2) 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。温度は 240°C、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。

3. 結果及び考察

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。Cy が 0.1, 0.25 wt% 以上の条件で、Cy なしの条件より貯

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: sasaki@ckpss.yz.yamagata-u.ac.jp

蔵弾性率 G' の値の上昇が観られた。0.5 wt% 以上では強いひずみ依存性を示し、添加量の増加とともに、線形ひずみ領域が減少した。

G' 、 G'' の周波数依存性をFig. 2に示す。Cy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。Cyが1 wt%以上では、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。

長時間側の G' のCy濃度依存性をFig. 3に示す。この系において、Cyが低添加量でも急激な G' の上昇するパーコレーション挙動が確認された。式(1)の凝集分散系における G' の濃度依存性のパーコレーション理論式を用いてフィッティングを行った。

$$G' \propto (\varphi - \varphi_c)^n \quad (1)$$

ここで、 φ_c は臨界濃度、 n は臨界濃度である。得られた n は1.97を示し、 n が2付近の値を示した為、パーコレーション現象が起きたと推測できる。また、得られた φ_c は0.08 wt%ととても小さい値を示した。

これらのことから、PA6/CB($c = 30$ wt%)の条件において、Cyが低添加量でも大きく G' の値が上昇するパーコレーション構造を有することが示唆された。

また、PA6/CB/Cyの構造評価は導電率測定を行い、レオロジー特性との関係を比較した。結果は当日発表する予定である。

4. 結言

PA6/CB($\varphi_{CB} = 30$ wt%)の条件におけるCyの添加は、低添加量でも大きく G' の値が上昇するパーコレーション構造を有するようになり、1 wt%以上の添加では系内に粒子同士が連結した擬似的なネットワーク構造を作ることが示唆された。

5. 参考文献

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

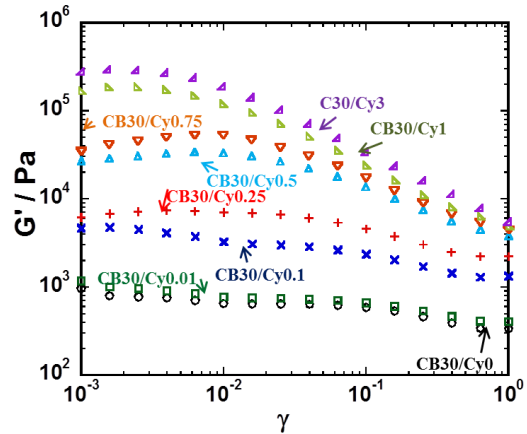


Fig. 1 Strain dependence of the storage modulus G' of the PA6/CB($c = 30$ wt%) having various Cy concentration (wt%) at 240°C.

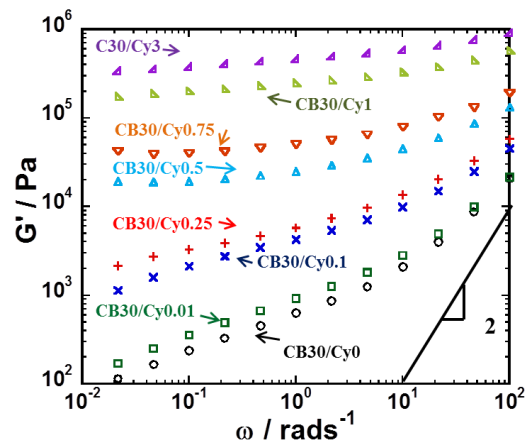


Fig. 2 Frequency dependence of the storage modulus G' of the PA6/CB($c = 30$ wt%) having various Cy concentration (wt%) at 240°C.

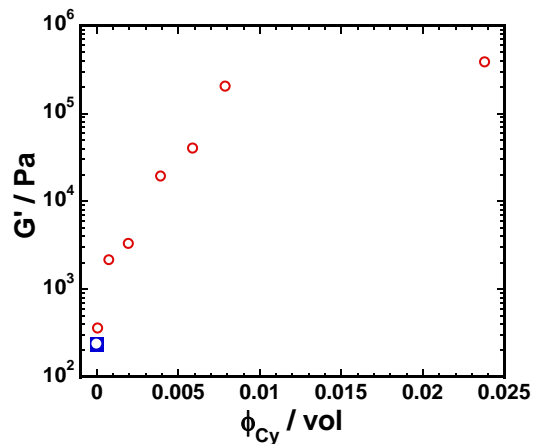


Fig. 3 Volume fraction concentration of Cy; φ_{Cy} dependence of the storage modulus G' ($\omega = 0.1$ rad/s) of the PA6/CB($c = 30$ wt%) at 240°C.