

相容化させた2次元粒子/高分子複合材料の伸長レオロジー

山形大 ○蜂谷祥吾, Sathish K. Sukumaran, 杉本昌隆, 小山清人

Elongational rheology of compatibilized two-dimensional particle/polymer composites

○S. Hachiya, S. K. Sukumaran, M. Sugimoto and K. Koyama

ABSTRACT: A few examples of clay (2d particle) nanocomposites that exhibit strain hardening are available in the literature. While past work has suggested that exfoliation of the clay aggregates is crucial, we have observed instances of little strain hardening even with exfoliation. To elucidate this behaviour, the effect of the compatibilizer molecular weight was investigated. We found that the low molecular weight compatibilizer was less effective in imparting strain hardening even though it was more effective in exfoliating the clay platelets.

1. 緒言

2次元粒子を微分散した複合材料は、低ガス透過性と高い力学特性が期待される。しかし、一般的に粒子複合材料は熔融状態において伸長変形下で不均一変形・破断し自由表面を有する成形加工は困難である。クレイのような層状粒子を分散させた際に考えられる分散形態として、粒子が層構造を保ったまま分散した系、粒子間にポリマーが挿入された系、粒子が一枚一枚剥離して分散した系の3つの系が考えられる。Parkら^[1]と岡本ら^[2]は、ポリプロピレン(PP)/無水マレイン酸変成ポリプロピレン(MAPP)/有機修飾ナノクレイにおいて粒子が剥離した系において伸長粘度の立ち上がりが報告されている^[1-2]が、その理由については十分に分かっていない。本研究ではPP/MAPP/有機修飾ナノクレイを用いて、MAPPの分子量が動的粘弾性、伸長粘度に与える影響を調べた。

2. 実験

2.1 試料

サンプルとしてペレット状のPPとパウダー状のMAPP、有機修飾ナノクレイ(mC)を2軸コンカル混練機(Xplore MC15s, Xplore Instruments)で混練した。有機修飾ナノクレイがより剥離しやすくするため、MAPPとナノクレイを3分混練しマスターバッチを作製する。その後PPと約5分混練した。使用したPP(日本ポリプロ)

の分子量は $M_w=3.3 \times 10^5$ である。MAPP(東洋紡)はMAPP_3_3.2($M_w=3.0 \times 10^4$, 変成量3.2wt%), MAPP_9_3.6($M_w=9.0 \times 10^4$, 変成量3.6wt%),

MAPP_10_6.1($M_w=1.0 \times 10^5$, 変成量6.1wt%)の3つである。ナノクレイ(ホージュン)は有機修飾ナノクレイ(mC)を使用した。PP/MAPP/Clayの添加量はPP/MAPP/mCの重量分率で95/0/5, 65/30/5,とした。

2.2 一軸伸長粘度測定

回転型レオメータ(MCR702, Anton Paar社製)と伸長粘度フィクスチャー(SER)を用いて測定した。測定温度は200°Cである

2.3 動的粘弾性測定

回転型レオメータ(MCR702, Anton Paar社製)を用いて測定した。いずれの試料も線形ひずみの範囲内で測定した。測定周波数範囲は0.01-100 rad/s、測定温度は200°Cである。

2.4 モルファロジー観察

粒子の剥離状態の確認は小角X線散乱(SAXS)(NANO-Viewer, Rigaku)を用いた。カメラ距離は340mm、X線の波長は0.154nmである。

3. 実験結果および考察

図1にPP/MAPP/mC(65/30/5)の一軸伸長粘度測定の結果を示す。低分子量のMAPP_3_3.2を添加した系ではひずみ硬化性はほとんど確認できずひずみ1.0程度で下方向に低下するひずみ軟化が見られた。伸長時のストランドの観察ができていないが、これは伸長中の不均一変形であるネッキングによるものかと考えられる。一方、高分子量MAPPのMAPP_9_3.6, MAPP_10_6.1を添加した系では、ひずみ軟化は生じず、少しずつひずみ硬化性が確認できた。

クレイの粒子径を100~500nm、厚さを1nmの円盤として、粒子が完全に剥離し並んだとすると、粒子厚さ方向の距離は約10nm~50nm程度となる。一方、MAPP 熔融時の両末端間距

離^[3]は $\langle R^2 \rangle / M = 6.94 \times 10^{-3} \text{ nm}^2$ より $M_w = 1.0 \times 10^5$ で $R = \text{約 } 26.3 \text{ nm}$ となった。理想的にクレイ粒子が分散した場合と近い値となった。高分子量の MAPP において弱いひずみ硬化性が発現した一つの理由として MAPP が剥離したクレイ-クレイ間をつなぐような構造 (クレイが擬似的な架橋点の役割) をとっており、伸長変形時にクレイ-クレイ間をつないでいた MAPP が引き延ばされたと考えた。

Fig.1 Elongational viscosity of PP, PP/MAPP/

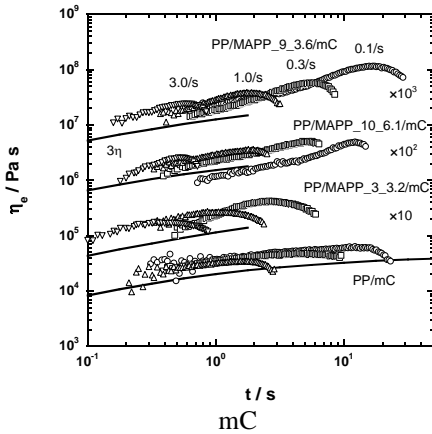


図2にPP/MAPP/mCの動的粘弾性の貯蔵弾性率G'に与える影響を示す。PP/MAPP/mCでは低周波数領域で、G'が平坦になる挙動を確認した。低周波数領域では高分子は緩和するためクレイの影響が支配的になる。そのためクレイに起因する長時間緩和機構を持つことを示しており、粒子が剥離したためではないかと考えられる。また、MAPP_3_3.2は他のMAPPと比べ、平坦部G'が高いため、より粒子が剥離したのではないかと考えられる。

図3にPP/MAPP/mCのSAXSの結果を示す。回折条件はX線の波長 λ (0.154nm)と入射角と原子網面なす角 θ から下記式が与えられ、

$$2d \sin \theta = n \lambda$$

mCの面間隔は1.8nm程度である。また、MAPP_3_3.2ではmCのピークがほとんど確認できていないのに対し、MAPP_9_3.6, MAPP_10_6.1では少しずつピークが残っていることが確認できた。このことから分子量が小さい方が粒子間に入りやすく、剥離につながりやすいのではないかと考えられる。

今後は、構造解析の観点からなぜひずみ硬化性が発現しているのか検討を行う。

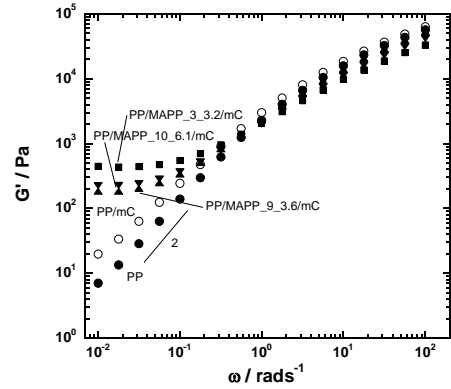


Fig.2 Frequency-dependent storage modulus of PP, PP/MAPP/mC

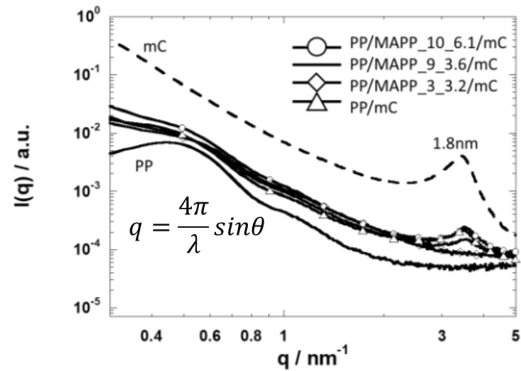


Fig.3 SAXS results for PP, PP/MAPP/mC

4. 結言

分子量が異なるMAPPを用い粘弾性測定を行った。MAPPの分子量が高いサンプルで一軸伸長時に伸長粘度の立ち上がりであるひずみ硬化性が確認できた。これは、MAPPがナノクレイを擬似的な架橋点としてつながっていることが考えられる。動的粘弾性の結果から、粒子が剥離し分散していると考えられる。SAXSより低分子量MAPPは高分子量MAPPより剥離しているのではないかと考えられる。

参考文献

- 1) J. U. Park, J. L. Kim, D. H. Kim, K. H. Ahn and S. J. Lee: *Macromolecular Research*, **14**, 3 (2006)
- 2) M. Okamoto, P. H. Nam, P. Maiti, T. Kotaka, N. Hasegawa and A. Usuki: *Nano Letters*, **1**, 6 (2001)
- 3) L. J. Fetters, D. J. Lohse, and R. H. Colby, in *Physical Properties of Polymers Handbook*, edited by James E. Mark (New York, 2007), Chapter 25, p. 449

〒992-8510 山形県米沢市城南4-3-16

山形大学有機材料システム専攻

杉本・Sathish研究室

TEL: 0238-26-3058

E-mail: sugimoto@yz.yamagata-u.ac.jp