

## ＜熱測定応用研究の頁＞

# ナイロン/ナイロンおよび ナイロン/液晶高分子 高分子ブレンド物の熱特性

## Thermal Properties of Nylon/Nylon and Thermotropic Liquid Crystalline Polymer/Nylon Blends

小形信男

Nobuo Ogata

### 1. はじめに

新規ポリマーによる新材料の開発には、新しいモノマー合成や新しい重合法の開発が必要である。このため、現状ではリスクを伴う新規ポリマーによる新材料の開発に対して多くを望めない。これに対し、ポリマーの溶融ブレンドによる新材料の開発は容易であるため、溶融ブレンドに関する検討が多くなされている。ポリマーブレンドは、分子レベルで相溶する場合から、相溶しない場合まで各種知られている。二種類の高分子ブレンドにより、それぞれのポリマーの欠点を補う複合材料を開発するとすれば、それらの分子構造は異なる物を選ぶ必要があり、このことは、必然的にブレンド物は非相溶系となる。非相溶の場合においても、成分間の相互作用に関する検討は、材料特性を向上させるために必要である。

近年、液晶高分子(LCP)が開発され、これを汎用性樹脂にブレンドし高分子複合材料が開発されている。LCPは配向により容易に繊維状になるため、ガラス繊維などのような強化繊維の代替えとして注目されている。LCPと母材の相互作用は、ブレンド物の特性を大きく支配するため重要である。本研究は、ナイロン66とLCP間の相互作用を熱測定的手法を用いて、ナイロン66とナイロン610のそれと対比する事により明らかにする。

福井大学工学部材料化学科：福井市文京3丁目9-1  
〒910

Dept. of Materials Science and Engineering, Fukui  
University, Bunkyo 3-9-1, Fukui 910, Japan

## 2. 実験方法

### 2.1 原資料およびブレンド方法

汎用樹脂として、東レ製ナイロン66、ナイロン610を選び、液晶高分子として芳香族コポリエステル(VectraA950, B950)を選んだ。これらのチップを280℃でSIKRC二軸混練機(栗本鐵工)を用いてブレンドした。この装置の詳細は前報<sup>1)2)</sup>に記述した。

### 2.2 ブレンド物の粘度測定および延伸繊維の作製

混練機からストランド状に吐出されたブレンド物をベレタイズし、70℃で24時間以上真空乾燥後、高津製フローテスター(CFT500)を用いて、ブレンド物の粘度を280℃で測定した。ダイの直径は0.5mmであり、ダイのL/Dは40である。また、この装置を用いて、ブレンド物の押出物(Ex)を275℃、せん断速度=1500/sec、無荷重下での作製した。また、この押出物をゾーン延伸・熱処理装置を用いて延伸し、延伸繊維(ZD)を得た。試料作製の詳細は次報で報告される<sup>3)</sup>。

### 2.3 ブレンド物の熱測定

セイコー電子工業(株)社製示差走査熱量計(DSC200)を用い、昇温速度10℃/minで熱分析を行った。測定温度範囲は、室温から300℃までとし、試料重量は、約5mgとした。ただし、ZD試料は、試料の制約のため約1mgである。結晶化の実験は、アルゴン雰囲気下で融点から約30℃まで昇温し、この状態で10分放置後に、1℃/minの降温下で発熱ピークを観測した。

### 2.4 動的力学特性

Rheograph Solid(東洋精機)により、ZDの貯蔵弾性率 $E'$ を温度の関数として測定した。その際、加振周波数は10Hzで、室温から昇温速度3℃/minでゲージ長は20mmであった。

## 3. 結果および考察

### 3.1 ナイロン/ナイロンブレンド物

ナイロン66/ナイロン610ブレンド物のナイロン66組成比 $\phi_{N66}$ (重量分率)が結晶化に及ぼす影響を検討した。このブレンド物の結晶化発熱曲線は、二成分の融点異なるにも関わらず一つのみのピークを示した。Fig.1は、このピーク温度 $T_c$ と $\phi_{N66}$ の関係を示す。 $T_c$ は、 $\phi_{N66}$ の増加に伴って、 $\phi_{N66}=20\%$ までは変化無く、その後対数的に増加している。この様に一つの発熱ピークを示す理由を考察する。降温過程に於いて、基本的にはナイロン66が高温から結晶化が始まるが、その際、ナイロン610分子は融解しており、そのため、ナイロン66の結晶化のための核生成、または、核成長のためのナイロン66分子の拡散をナイロン610分子が阻害しているためであると

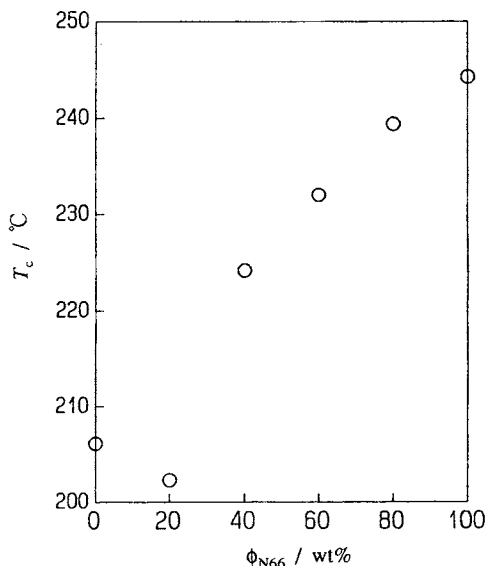


Fig.1 Relationship between  $T_c$  and  $\phi_{N66}$  of Nylon66/610 blends.

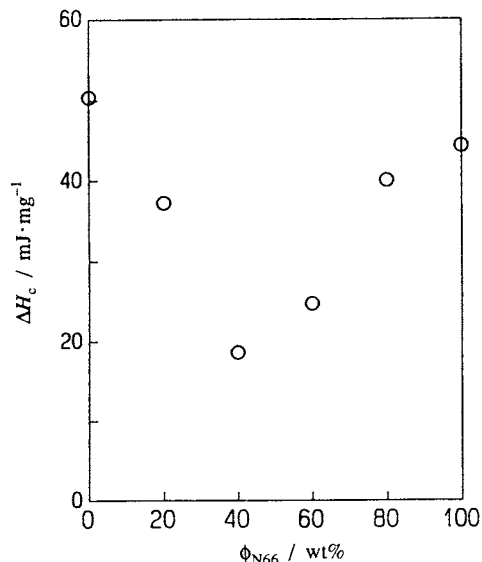


Fig.2 Relationship between  $\Delta H_c$  and  $\phi_{N66}$  of Nylon66/610 blends.

考えられる。ナイロン66が結晶化を始めると、それが核となりナイロン610も同時に結晶化を開始すると思われる。これが結晶化のための発熱ピークを一つしか生じない理由と考えられる。しかし、ナイロン66分子とナイロン610分子が混ざりあって新しい結晶を作る事はない。

Fig.2は、結晶化ピークの発熱量 $\Delta H_c$ と $\phi_{N66}$ の関係を示す。 $\Delta H_c$ は $\phi_{N66}$ の増加に伴って減少し、 $\phi_{N66}=50\%$ から再び増加している。 $\phi_{N66}=50\%$ で $\Delta H_c$ が最小を示す理由は、ブレンド物のそれぞれの成分が干渉して、それぞれの結晶化をお互の成分が阻止し、結晶を十分発達させないためであろう。以上の結果は、ナイロン66とナイロン610の融点と比較的類似し、また、ナイロン66とナイロン610の分子間に相互作用があるために生じたのであろう。

ナイロン66/ナイロン610ブレンド物の融解挙動を検討した。結晶化とは異なり、ナイロン610とナイロン66それぞれの結晶に対応した二つの融解が観測された。この結果は、昇温過程に於いて、それぞれの結晶の融解が他成分の結晶の融解にあまり影響を与えない事を意味する。

Fig.3は、ナイロン610の融解ピーク温度( $T_m'$ )とナイロン66の融解ピーク温度( $T_m''$ )を $\phi_{N66}$ を関数としてプロットした結果である。押出物(Ex)の融点がゾーン延伸物(ZD)のそれより高い値をしめている。これは、Exに存在するそれぞれの成分の結晶がZD内のそれらより大きく、結晶のケミカルポテンシャルが低い為である。

う。Exの $T_m'$ および $T_m''$ は $\phi_{N66}$ の増加に伴って $\phi_{N66}=50\%$ までは減少し、その後、増加の傾向がみられる。また、ZDも同様の傾向を示し、その変化はExに比較して大きい。 $\phi_{N66}=50\%$ で $T_m'$ および $T_m''$ が最小を示す理由は、ナイロン66とナイロン610の相互作用により、いずれの成分の結晶も $\phi_{N66}$ の増加に伴いサイズが小さくなるためであろう。また、ZDが低い値を示す理由は、ゾーン延伸によりサイズのより小さい結晶ができるためであろうと推測される。以上議論したように、比較的分子構造の類似したナイロン同士のブレンドに関する熱的特性について明らかにした。

### 3.2 ナイロン/LCPブレンド物

ナイロン66/LCP及びナイロン610/LCPブレンド物の融解及び結晶化について検討した。Fig.4は、押出物ExのLCP含有率 $\phi_L$ がナイロン66、 $T_m$ および $T_c$ に及ぼす影響を示す。 $\phi_L$ の増加に伴って、 $T_m$ および $T_c$ とも減少している。特に、この減少は $\phi_L$ が大きい場合が著しい。この原因について考察する。一般に、固体状の繊維がブレンド物中に存在すると、固体繊維が結晶核として作用するため母材の結晶化が促進される事が知られている<sup>4)</sup>。本実験で $T_c$ が $\phi_L$ が大きい場合著しく減少する原因は、ナイロン66の分子がLCPフィブリルの存在のため拡散しにくくなり、また、結晶成長もフィブリルの存在のため、阻害されたためであろう。すなわち、結晶の成長がLCPフィブリルの幾何学的制約のため阻止され、この結果、 $T_c$ が $\phi_L$ の増加に対して減少したと考えられる。また、

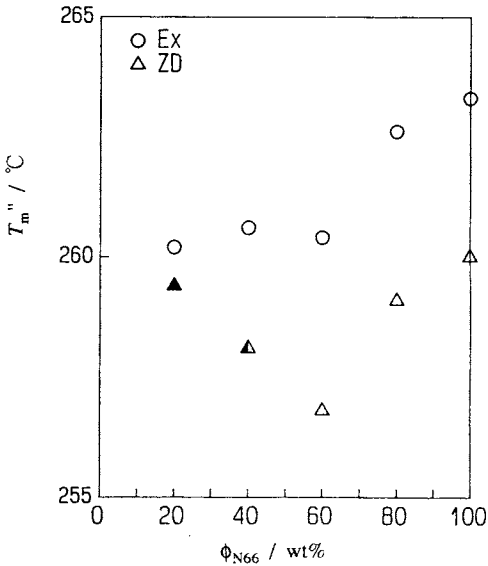
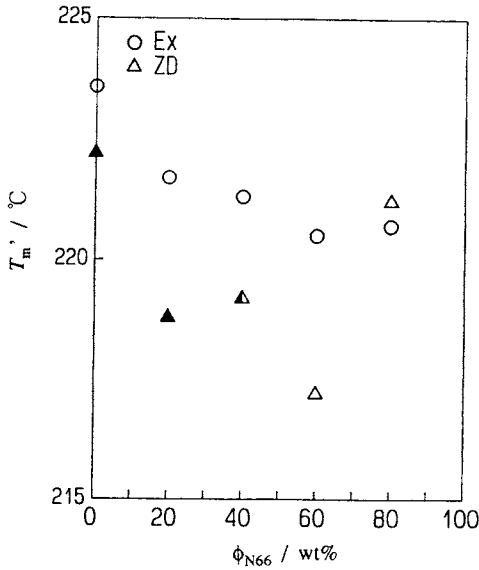


Fig.3 Effect of  $\phi_{N66}$  on  $T_m'$  and  $T_m''$ .

- $\triangle\triangle$  ; Zone-drawn fiber
- $\circ$  ; extruded fiber
- $\circ\triangle$  ; annealed at 210°C
- $\triangle$  ; at 220°C
- $\blacktriangle$  ; at 240°C

$T_m$ も $\phi_L$ の増加に伴って小さくなっており、このような制約下で生成した結晶のサイズは小さい事が考えられる。いずれにしても、LCPとナイロン66間に化学的相互作用を示す直接的な証拠は得られなかった。

Fig.5は、 $\phi_L$ が試料の融解曲線に及ぼす影響を示す。

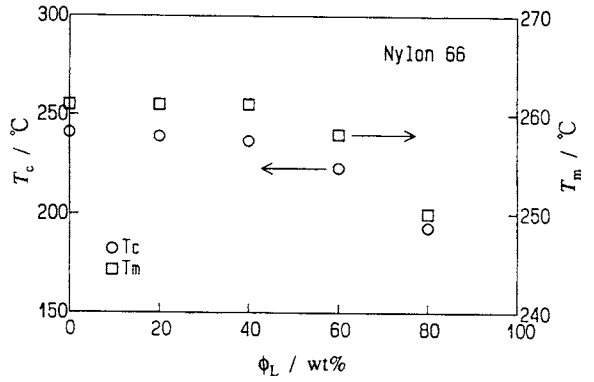


Fig.4 Effect of  $\phi_L$  on  $T_m$  and  $T_c$  of Nylon66.

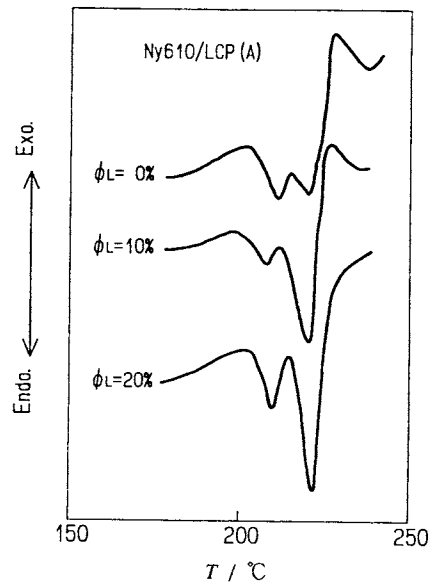


Fig.5 Effect of  $\phi_L$  on DSC curves of zone-drawn fibers; LCP(A) was used.

$\phi_L$ に依存せず二重ピークが観測された。この二重ピークの出現の原因は、功刀等<sup>5)</sup>によると低温の融解ピークは房状結晶に起因し、高温のピークはラメラ結晶に起因するとしている。本実験から、LCPの存在が二重ピークの出現に対して影響を与えない事が分かる。換言すると、ナイロン66ブレンド物のゾーン延伸過程に於いて、LCPの存在はナイロン66の結晶化に影響を与えない事が分かる。この様に、ZD試料の熱測定に於いては、ナイロン66とLCP間の相互作用を示す直接的な証拠は得られなかった。

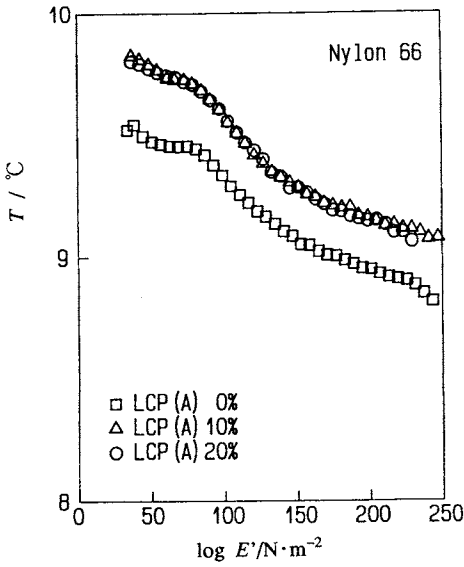


Fig.6 Effect of  $\phi_L$  on  $E'$  of the zone-drawn fiber consisting of LCP(A) and Nylon 66.

Fig.6は、ZD試料の $E'$ を温度の関数として示す。 $E'$ はLCPの存在により大きな値を示した。この事はLCPとナイロン66間に何らかの相互作用がある事を意味する。これらの事実から、ナイロン66とLCP間には弱い相互作用があると思われる。しかし、この相互作用は比較的弱

く、高延伸によりその相互作用は無くなるようである<sup>3)</sup>。

4. おわりに

ナイロン66/ナイロン610の間には、相互作用があり、その特徴が示された。また、ナイロン66/LCPでは、DSC測定からは明確な相互作用が見られなかった。しかし、動的力学特性の測定より相互作用がある事が示唆され、これらの結果より、ナイロン66とLCP間には、弱い相互作用があると思われた。

文 献

- 1) N. Ogata, T. Tanaka, T. Ogihara, K. Yoshida, Y. Kondou, K. Hayashi, and N. Yoshida, *J. Appl. Polym. Sci.*, 印刷中
- 2) N. Ogata, H. Yu, T. Ogihara, K. Yoshida, Y. Kondou, K. Hayashi, and N. Yoshida, *J. Mater. Sci.*, 印刷中
- 3) N. Ogata, H. Yu, T. Ogihara, K. Yoshida, and Y. Kondou, 論文準備中
- 4) J. K. Tan, T. Kitano, and T. Hatakeyama, *J. Mater. Sci.* **25**, 3380 (1990).
- 5) 功刀利夫, 鈴木章泰, 久保田詠美, 高分子論文集, **49**, 161 (1992).