

DMTAにおけるポリマーブレンド系の混和性の評価

著者

Philipp Beutler

Thermo Fisher Scientific, Karlsruhe, Germany

キーワード

HAAKE MARS iQ Air Rheometer, DMTA、ガラス転移、ポリマーブレンド

はじめに

ポリマーは多くの工業用品だけでなく、日用品にも広く使われており、その用途は急速に拡大しています。しかし、新しいポリマーの開発と商品化には時間とコストがかかります。特定の機械的特性、熱安定性、加工性、耐薬品性に対する要求を満たすために2種類以上のポリマーをブレンドすることは、家庭用プラスチック製品から自動車、航空宇宙部品に至るまで、用途に合わせた材料特性を実現するための簡単でコスト効率の良いアプローチであることが証明されています¹。

化学的に異なる成分の熱力学的特性により、ポリマーブレンドは分子レベルでの相構造に関して、混和性（均質、単一相）または完全非混和性（不均質、相分離）のいずれかの特徴を持ちます。一部のブレンド系は、限られた濃度、温度、圧力の範囲でのみ完全に混和し、これらの条件が満たされない場合、分離することがあります。その場合、均質成分だけでなく不均質成分も存在することになり、部分的に混和性があるとみなされます²。

ポリマーブレンドはその相構造によって分類されるため、このような特性評価技術のほとんどは、ガラス転移に関連しています。単相の混和性ブレンドは単一のガラス転移温度 T_g を示し、これは一般にブレンド成分のガラス転移温度の間になります³。非晶質ブレンドの場合、この関係はFox式で記述できます⁴ (1)。

$$\frac{1}{T_{g,blend}} = \frac{w_1}{T_{g,1}} + \frac{w_2}{T_{g,2}} \quad (1)$$

この式において、 w_1 と w_2 は重量分率に対応し、 $T_{g,1}$ と $T_{g,2}$ は各成分のガラス転移温度に関連します。ポリマーブレンド系に単一の T_g が存在するだけでは、混和性の熱力学的基準は満たされません。しかし、混和性ポリマーブレンドにおいて単一の T_g が観測されることは、多くの文献で報告されています¹⁻³。

例えばポリカーボネート (PC) は非晶性の熱可塑性ポリマーで、優れた耐衝撃性と耐熱性、透明性などの特性を持ちます。スクラッチに弱く、耐薬品性が低いことが、このポリマーの主な技術的欠点ですが、PCとポリメチルメタクリレート (PMMA) をブレンドすることで、これらの欠点が改善されると考えられています。しかし、市販されている透明PCとPMMAのグレードは、ほとんどのブレンド比率で不混和性であるため、通常、不透明性は望ましくない材料特性として観察されます。⁵

必要なサンプルの量や処理能力に応じて、Thermo Scientific™ HAAKE™ MiniLab 3マイクロコンパウンダーのようなラボ用機器や、Thermo Scientific™ Process 11卓上二軸スクリュウエクストルーダーのような小規模二軸押し出し機が、ブレンドシステムの開発に利用できます。

動的粘弾性測定 (DMTA) は、示差走査熱量測定 (DSC) や熱機械分析 (TMA) のような他の熱分析法と比較して、ポリマーのガラス転移の測定において非常に高い感度を提供します。なお、本アプリケーションノートでは、物理的混合物のみに焦点を当てており、コポリマーのようなポリマーの化学的混合物は対象外であることに注意してください。

材料と測定方法

この調査の対象は、3Dプリンティング用途に使用される市販のPCおよびPMMAのグレードです。これらの材料のさまざまなブレンド比を表1に従って調製しました。

表1. 本研究で使用したPC:PMMAブレンド系の比率

Blend #	PC (wt%)	PMMA (wt%)
1	60	40
2	50	50
3	40	60

以下、ニート成分PC (X重量%) とニート成分PMMA (Y重量%) の配合比をX:Yと略記します。

両成分の均質な混合を確実にするため、調製した系を2段階のプロセスで混合しました。まず、混合機を用いて機械的に混合しました。次に、各ポリマーブレンド10 gをHAAKE MiniLab 3 マイクロコンパウンダーのバルブに充填しました。熔融混合は、温度260 °C、スクリュウ回転数50 rpmで行いました。マイクロコンパウンダーには、2つの圧力センサーとバイパスバルブが装備されています。均質な熔融混合を確実にするため、ポリマーブレンド溶融物は、閉じたバイパスバルブを備えた逆流キャピラリーを用いて連続的に混合しました。各ブレンドシステムの滞留時間は、圧力差に応じて調整しました。

その差が一定になるか、滞留時間が5分に達した時点でバイパスバルブを開き、溶融物をThermo Scientific™ HAAKE™ MiniJet Proピストン式射出成形機の電気加熱式射出シリンダーに移しました。

その後、50 mm × 2 mm × 10 mm (長さ×幅×厚さ) の棒を成形しました。PCとPMMAの基準のサンプルは、押し出し工程を追加することなく射出成形されました。

表2. IPC、PMMAおよびPC:PMMAブレンドの射出成形パラメーター

PC:PMMA (wt%)	Cylinder temperature (°C)	Mold temperature (°C)	Injection pressure (bar)	Injection time (s)	Holding pressure (bar)	Holding time (s)
100:0	260	80	600	5	150	5
60:40	260	70	600	5	150	5
50:50	260	70	600	5	150	5
40:60	260	70	600	5	150	5
0:100	230	60	600	5	150	5

表2は、シリンダーと金型の両方の温度、射出圧力と保持圧力、およびそれぞれの時間を示しています。

動的機械熱分析は、TM-CR-O450温度モジュールを装備したThermo Scientific™ HAAKE™ MARS™ iQ Air回転式レオメーターを用いて実施しました。全ての熱機械測定は、固体クランプ治具を使用して実施されました。図1に、温度モジュールとクランプ治具の組み合わせを示します。



図1. 固体用治具

試験パラメーターとして、ブレンド系とそのニート成分の粘弾性線形範囲内である0.04%の振動変形振幅 γ_0 と1 Hzの周波数 f を選択しました。温度範囲は30 °Cから200 °Cまで、昇温速度は2 K/minで行いました。熱膨張を補正するため、レオメーターの縦方向制御を作動させ、一定値0 Nを維持するように設定しました。Thermo Scientific™ HAAKE™ RheoWin™ レオメーター制御ソフトウェアの測定ルーチンを図1に示します。

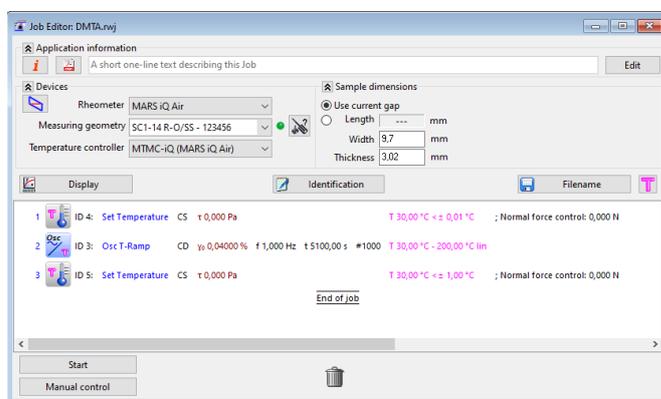


図2. HAAKE RheoWin ソフトウェアの測定プログラム

結果と考察

幅広い温度範囲での熱機械特性の評価

材料の熱機械特性は、固体試料に正弦波の力やたわみを加え、同時に実験温度を変化させることで評価できます。図3は、固体ねじりDMTAによって得られる、非晶質ポリマーが温度上昇に伴って示すさまざまな異なる物理的状態を示しています。

ポリマー鎖は、温度が上昇するにつれて自由体積が拡大し、ますます動きやすくなります。

ある温度を超えると、高分子材料は液体流動に入る前に、硬くて柔軟性がないガラス状態から、柔軟なゴム状態への相転移を示します。ポリマーが通過するさまざまな物理的状態を特徴付ける術として、貯蔵弾性率 G' を温度の関数としてモニターする方法があります。ガラス状態での貯蔵弾性率 10^9 Pa程の一定した値からスタートし、ポリマーはガラス転移に入るにつれて革のような状態になります。ガラス転移温度を超えると、 10^6 Pa程で、非晶質ポリマーはゴム状のプラトー領域に入り、エラストマーと匹敵する弾性挙動を示します。さらに高温になるとポリマーは依然としてゴム状の性質を示しますが、流動する傾向を示します。これはゴムのような流動領域となります。この物理状態を超えると、ポリマーは液体のように流動し始めます⁷。

試験材料に含まれる成分によって、異なる機械的特性が明らかになります。図4は、貯蔵弾性率のPC:PMMAブレンド比を変えた際の依存性を示しています。

測定したすべての材料は、80 °Cで 10^9 Pa付近の貯蔵弾性率を示し、ガラス領域にあることを示しています。

115 °C付近でPC単体は、ガラス転移に入ります。PC含有量が減少するブレンドでは、ガラス転移の開始は低温側に大きくシフトします。一般的にPC含有量を60 wt%以下にすると、得られるブレンドのガラス領域での強度が弱くなります。しかし、PCにPMMAを加えると、全てのブレンド系で転移範囲が広がります。ブレンドの最終用途によっては、この影響を考慮する必要があります。さらに、40:60および50:50のブレンド系では、部分的な混和性を示す安定性の低い遷移が示されており、損失弾性率 G'' または損失係数 $\tan(\delta)$ を使用するとより明確に分析できます。

これに加えて、130 °Cを超える温度では、両方のブレンド系が純PMMAと同様のゴム状のプラトー/フロー状態を示しますが、60:40の組成はゴムのような状態のPCの特性に近づきます。

ガラス転移によるポリマーブレンドの混和性の特徴付け

ポリマーのガラス転移は単一の温度で起こるのではなく、特定の温度範囲にわたって生じます。従って、 G'' の最大値や $\tan(\delta)$ などのいくつかの評価方法を使用することにより、ガラス転移の指標として単一の基準値 (T_g) が得られます。DMTA測定の評価に関する詳細は、参考文献7を参照してください。この研究では $\tan(\delta)$ の最大値によるガラス転移評価方法を選択しました。

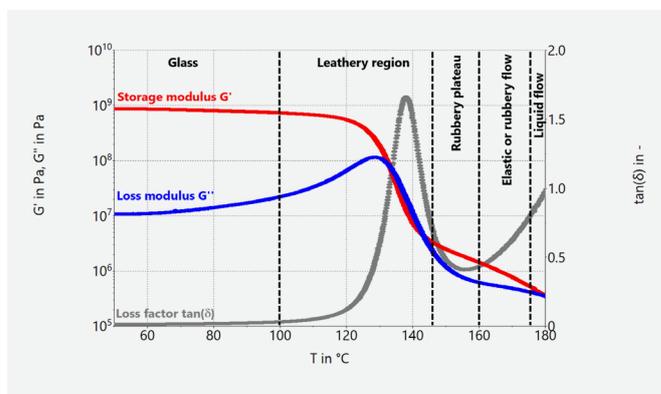


図3. 非晶質ポリマーのサーモグラムと、温度上昇に伴うさまざまな物理的状態?

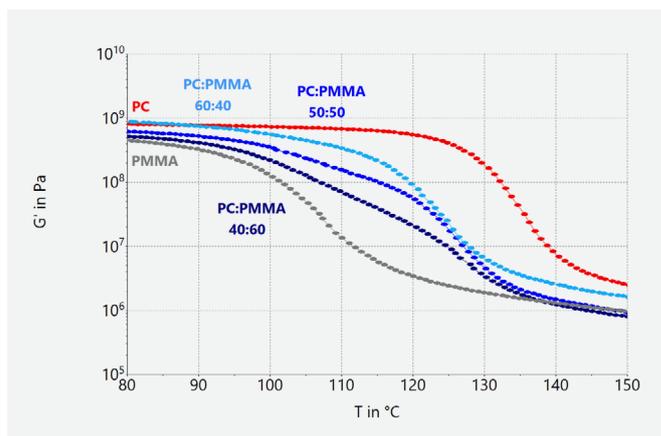


図4. ブレンド比率 60:40、50:50、および40:60のPC:PMMAブレンドシステムおよびその純粋な成分の貯蔵弾性率 G'

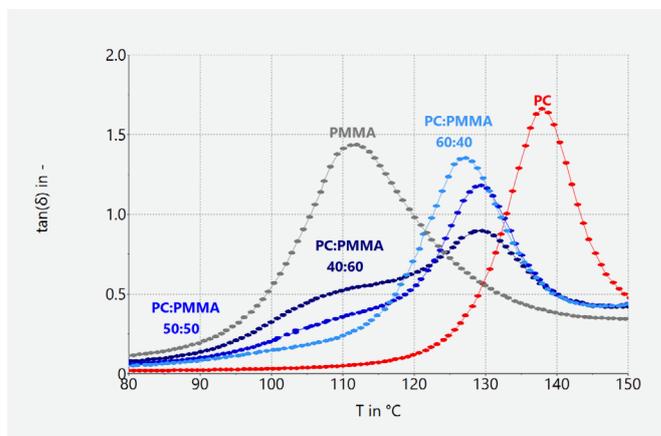


図5. ブレンド比率 60:40、50:50、および40:60のPC:PMMAブレンド系およびその二つ成分の損失係数 $\tan(\delta)$

40:60および50:50の比率におけるPMMA成分の $\tan(\delta)$ の最大値は十分に特定できないため、変曲点をこの最大値の近似値として使用しました。得られた T_g の値を表3に示します。

表3. ニートPCおよびニートPMMAコンポーネント、およびそれぞれのブレンド系について得られたガラス転移温度

PC:PMMA (wt%)	$T_{g,PC}$ (°C)	$T_{g,PMMA}$ (°C)
100:0	138	—
60:40		127
50:50	129	110
40:60	128	110
0:100	—	112

2つのポリマーを混合して二成分ブレンドを得る場合、混和性はマトリックス成分中の分散相の溶解度に依存します²。したがって、両方の成分の良好な溶解度、可能な混和性は、純粋な成分のガラス転移温度の間に位置する単一のガラス転移温度によって識別できます。二成分混合物が単一成分のガラス転移温度と同一の2つのガラス転移温度の出現を示す場合、それは非混和性であると考えられます。ガラス転移温度が互いにシフトしているが、完全に1つの温度に統合されていない場合、成分はある程度まで溶解しており、ブレンド系は部分的に混和性があるとみなせます。ここで説明するPC:PMMAブレンド系の場合、ブレンド比40:60および50:50のPMMA成分のガラス転移温度は明確な最大値として特定できませんが、 T_g の範囲内として特定されます。一方、PC:PMMAブレンド成分の T_g は全ての比率で特定できます。PMMA含有量が60 wt%から50 wt%に減少すると、このショルダーは目立たなくなりますが、 T_g の尺度としての変曲点は110 °C付近にとどまり、これは非混和性の特徴です。

それにもかかわらず、PC:PMMAブレンド比60:40では $\tan(\delta)$ の最大値が1つしか示されず、完全に混和しているように見えます。これについては、PC:PMMAブレンド系内のPMMAが特定の飽和濃度までしか混和しないということが考えられます。

すでに述べたように、混和性ポリマーブレンドは式 (1) で説明したFox式に従います。60:40ブレンド系の場合、理論上のガラス転移温度は126 °Cで、実験的に観察された127 °Cに非常に近いです。混和性の最終的な証明には、たとえば透過型電子顕微鏡 (TEM) による顕微鏡分析を利用できます。

混和性は、ポリマーブレンドの望ましい特性であるとは限りません。実際、非混和性の構造では、ブレンド成分の全ての特徴的な特性が残りますが、混和性ブレンドは、純粋な成分の中間的に特徴付けられます。ただし、不混和性の構造は、ポリマー成分間の界面境界で脆弱になる傾向があります。したがって、機械的強度などの特定の特性が大幅に制限される可能性があります。相溶化または反応性押し出しを使用して、ブレンドパートナー間に化学的または物理的な相間結合を作成することにより、ブレンドシステムの界面強度を向上できます²。

機械的特性の改善に加えて、特に光学的特性も改善することができます。PC:PMMAブレンド系の場合、ほとんどのブレンド比率で市販の透明PCおよびPMMAグレードに見られる不透明性は反応性押し出しを利用することで克服できます⁵。

まとめ

本アプリケーションノートでは、ポリマーブレンドシステムの混和性の概念を導入し、混和性を見るための熱機械技術としてのDMTAを紹介しました。業界標準に合わせるために、さまざまなブレンド比のPC:PMMAブレンドを溶融混合によって配合し、熱機械分析に必要な試験片が射出成形用として生成しました。貯蔵弾性率 G' は、ポリマーの温度上昇に伴う異なる物理的状態を識別するために議論されました。これに加えて、混和性を特徴付けるガラス転移温度の評価方法として、損失係数 $\tan(\delta)$ 曲線の最大値と挙動を示しました。最後に、PC:PMMAのブレンド比が60:40の場合の混和性を証明するために、Foxの式を用いました。

参考文献

1. Thomas, S., Grohens, Y., Jyotishkumar, P. – Characterization of Polymer Blends: Miscibility, Morphology, and Interfaces – 1st Edition (2015)
2. Utracki, L. A., Wilkie, C. A. – Polymer Blends Handbook – 2nd Edition (2014)
3. Robeson, L.M. – Polymer Blends – 1st Edition (2008)
4. Fox, T. G. – Influence of Diluent and of Copolymer Composition on the Glass Temperature of a Polymer System – Bull. Am. Phys. Soc. 1, 123 (1956)
5. Bubmann, T., et al. – Transparent PC/PMMA Blends with Enhanced Mechanical Properties via Reactive Compounding of Functionalized Polymers – Polymers, 14, 73 (2022)
6. Menard, K. – Dynamic Mechanical Analysis – A practical introduction – 2nd Edition (2008)
7. Menczel, J., D, Prime, R., B. – Thermal Analysis of Polymers - Fundamentals and Applications – 1st Edition (2009)
8. Beutler, P. – V301 - Impact of irradiation time on reaction kinetics and thermo-mechanical properties of an UV light sensitive adhesive (2022)

詳細はこちらをご覧ください thermofisher.com/rheometers

研究用のみ使用できます。診断用には使用いただけません。

© 2024 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved.

All trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific and its subsidiaries unless otherwise specified.

実際の価格は、弊社販売代理店までお問い合わせください。

価格、製品の仕様、外観、記載内容は予告なしに変更する場合がありますのであらかじめご了承ください。

標準販売条件はこちらをご覧ください。 thermofisher.com/jp-tc MC082-A2405OB

サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社

お問い合わせはこちら thermofisher.com/contact

thermo scientific