

ポリ塩化ビニル-塩素化ポリエチレンブレンドの力学特性に及ぼす炭酸カルシウムの添加効果

永田員也・藤原和子・日笠茂樹・児子英之・伊藤亮治*

Kazuya NAGATA, Kazuko FUJIWARA, Shigeki HIKASA, Hideyuki NIGO, and Ryoji ITHO*

キーワード ポリ塩化ビニル/塩素化ポリエチレン/炭酸カルシウム/衝撃強度/複合材料

Key word Poly (Vinyl Chloride)/Chlorinated Polyethylene/Calcium carbonate/Impact Strength /Composite

要 旨

ポリ塩化ビニル(PVC)に10phrまでの塩素化ポリエチレン(CPE)および平均粒子径が0.6, 0.9, 2.0 μm のステアリン酸改質炭酸カルシウム(CaCO_3)をロールにより混練した。PVC/CPE/ CaCO_3 ブレンドに0.9 μm 以下の CaCO_3 を添加することによりその衝撃強度はある特定のそれぞれのブレンド量において60 $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ 以上へ急激に増加した。一方, 2.0 μm の CaCO_3 ではCPEを体積分率0.1まで添加してもほとんど衝撃強度は改善されなかった。透過電子顕微鏡観察の結果, PVC中でCPE粒子は0.3 μm 程度の粒径で CaCO_3 粒子とともにそれぞれ単独で分散していた。PVC/CPE/ CaCO_3 の動的粘弾性測定の結果, CPEのガラス転移温度に帰属される $\tan\delta$ ピーク温度はCPEおよび CaCO_3 粒子の添加量増加にともない高温側にシフトし, CPEと CaCO_3 粒子表面の強い相互作用が存在していた。 CaCO_3 添加によるPVC/CPEブレンドの衝撃強度改善効果について力学特性解析から考察した。

1 はじめに

ポリ塩化ビニル(PVC)は衝撃強度が低いため、窓枠、パイプ、雨どい、バルブ、継手などの耐衝撃性が必要な用途にはMBS, NBRやその変性ポリマー、塩素化ポリエチレン(CPE), EVAなどのエラストマーを添加することが広く行われている。PVC中におけるエラストマーのミクロ分散構造や界面とPVC-エラストマーブレンドの耐衝撃性の関係について多くの報告がなされている¹⁻⁵⁾。PVC中のエラストマー分散粒子の粒径と分散状態がブレンドの耐衝撃性に大きく影響されることから、エラストマーとPVCの相溶性、混練温度や時間などの加工条件、エラストマーの添加量などの影響を中心に研究されている。PVC/CPEブレンドは180 $^{\circ}\text{C}$ 、5分までの十分なせん断力を与えない状態で混練において高い耐衝撃性を発現し、これはCPE粒子が均一に分散しているのではなく、マトリックス中でCPE粒子がネットワーク状に分散している場合に高い衝撃強度が得られることが経験的に知られている。エラストマーブレンドによりポリマーの耐衝撃性を改善する効果は分散エラストマー粒子近傍での多数のクレイズ変形やせん断降伏などの局所的な変形、ゴム粒子のボイド化などが衝撃時のエネルギーを吸収することにより発現し、さらに、これらの因子はマトリックスやエラストマー粒子の種類、与えられた応力により複雑に絡み合っている作用していることが

報告されている⁶⁾。

一方、炭酸カルシウム(CaCO_3)充填したPEやPPにおいてエラストマー粒子添加と同様に充填粒子の粒径が小さくなると複合材料の衝撃強度は大きく向上することが報告されている^{7,8)}。今西らはPVC/NBRブレンドにおいて合成 CaCO_3 添加によりブレンドの衝撃強度改善効果を報告しているが⁹⁾、ブレンドの衝撃強度に及ぼす CaCO_3 添加量依存性については詳細な検討がなされていない。また、VentrescaらはPVC/CPEブレンドに20phrまでの炭酸カルシウム(CaCO_3)粒子を添加した複合材料においてCPEの分子量と衝撃強度の関係について検討し、衝撃強度がCPE分子量依存性があることを報告している¹⁰⁾。しかし、PVC/CPEブレンドに CaCO_3 を添加することによる CaCO_3 充填量や粒径の影響およびマトリックス中でのCPEならびに CaCO_3 粒子の分散構造と耐衝撃性改善関係などの詳細な検討がなされていない。

本論文では、PVC/CPE(0から10phr)ブレンドに平均粒径0.6, 0.9, 2.0 μm の CaCO_3 を40phrまで添加することにより、 CaCO_3 の添加がPVC/CPEブレンドの力学特性に及ぼす影響について検討した。その結果、0.9 μm 以下の CaCO_3 微粒子を添加することによりPVC/CPEブレンドの衝撃強度がアイゾット試験片が破壊しない60 $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ 以上へ急激に増加する臨界現象を示し、急激に衝撃強度が増加するCPE添加量は CaCO_3 添加量増加にとも

*(株)ファイマテック 岡山工場

ない低添加量側にシフトすることを見いだした。
CaCO₃ 添加による PVC/CPE ブレンドの衝撃強度の著しい改善効果とマトリックス中での CPE および CaCO₃ 粒子の分散状態の関係について力学特性解析、透過電子顕微鏡観察、動的粘弾性測定から得られた結果に基づき考察した。

2 実験方法

2.1 試料調製

複合材料は PVC(新第一塩ビ(株)製, ZEST 1000Z) 100phr, 三塩基性硫酸鉛(界化学工業(株)製), 三塩基性ステアリン酸鉛(界化学工業(株)製) 0.5phr, ステアリン酸鉛(界化学工業(株)製) 0.5phr, エポキシ化大豆油(アデカ・アガス(株)製) 0.5phr, CPE(昭和電工(株)製エラスレン 351A) 10phr まで, ステアリン酸改質 CaCO₃ (平均粒子径 0.9 μm: (株) ファイマテック AFF95, 2.0 μm: 三共精粉(株) 製 エスカロン #2000, 0.6 μm: 白石カルシウム(株) VIGOT #15) 40phr までそれぞれ配合し, 6インチロールを用い 190℃, 6分間混練することにより調製した。圧縮成形(200℃)することにより調製した。特性評価用試料はロール混練シートを 200℃でシートに圧縮成形し, 20℃で, 1分間冷却プレスすることにより調製した。複合材料中での CPE 粒子の分散状態はウルトラマイクロトームにより得た切片を透過電子顕微鏡(TEM, 日本電子(株)製 JEM-2010)観察により評価した。

2.2 力学特性測定

引張試験: JIS K7113に従い, 2号形試料片を用いて試験速度 50mm・min⁻¹, チャック間距離 80mm で温度 23℃, 湿度 50% の恒温恒湿条件下でテンシロン(インストロン社 5583型)を用い測定した。

引張弾性率測定: JIS K7113に従い, 5号形短冊状の試験片試験速度 2mm・min⁻¹, チャック間距離 80mm で温度 23℃, 湿度 50% の恒温恒湿条件下でテンシロンを用い測定した。

アイゾット衝撃試験: JIS K7110に従い, 短冊状の2号A試験片を加工機を用い作製し, 温度 23℃, 湿度 50% の恒温恒湿条件下でアイゾット試験機を用い測定した。

2.3 動的粘弾性測定

動的粘弾性測定はレオメーター(セイコー電子(株) DSM110)を用い, 周波数 5Hz, 昇温速度 2℃/min, 測定温度範囲 -80℃から 120℃の範囲で行った。

3 結果及び考察

3.1 TEM 観察

PVC に CPE を 7phr 添加した TEM 観察の結果を図 1 に示している。本研究の混練条件では CPE 粒子は PVC/CPE ブレンドが耐衝撃性発現すると

いわれているネットワーク状ではなく, 0.1 から 0.3μm サイズの単一粒子としてロール列理方向に分散していた。また, PVC/CPE に CaCO₃ を添加した系複合材料は PVC マトリックスに CPE 粒子, CaCO₃ 粒子がそれぞれ分散した 3 相構造であった。

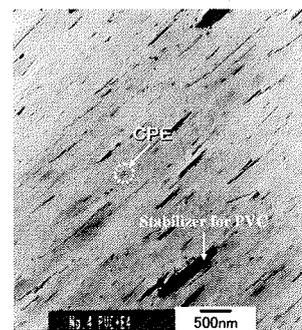


図1 PVC/CPE(7phr)複合材料のTEM写真

3.2 PVC/CPE/CaCO₃ の衝撃強度

図 2 に PVC/CPE ブレンドに 0.9μm の CaCO₃ 粒子を 40phr まで添加した試料のアイゾット衝撃強度と CPE (図 2(a)) および CaCO₃ (図 2(b)) 添加量の関係を示している。CaCO₃ を添加していない PVC/CPE ブレンドの衝撃強度は CPE 体積分率で 0.1 (10phr) までのブレンドにより 4 から 14.6kJ・m⁻² まで徐々に増加した。また, CPE をブレンドしていない PVC の衝撃強度は 0.9μm の微粒子 CaCO₃ を添加することにより増加した。一方, PVC/CPE ブレンドに 0.9μm の CaCO₃ を 10phr 以上添加することによりその衝撃強度はアイゾット試験片が破壊しない 60kJ・m⁻² 以上へ急激に増加する臨界現象を示し, 急激に衝撃強度が増加する CPE ブレンド量は CaCO₃ 添加量増加にともない低充てん量側にシフトした(図 2(a))。CPE ブレンド量が体積分率で 0.06 (6phr) 以上では衝撃強度は CaCO₃ 体積分率 0.95 (20phr) 付近から急激に増加した(図 2(b))。なお, CPE 体積分率で 0.1 (10phr) ではいずれの CaCO₃ 添加量においても試料の衝撃強度は 60kJ・m⁻² 以上であった。CaCO₃ 添加による PVC/CPE ブレンドの衝撃強度の改善効果に対する CaCO₃ の粒径の影響について検討した。図 3 は PVC/CPE ブレンドに 40phr の CaCO₃ を添加した試料の衝撃強度と CPE 添加量の関係を示している。2.0μm CaCO₃ では CPE を体積分率 0.1 (10phr) までブレンドしてもほとんど衝撃強度は改善されなかった。一方, 0.9μm 以下の微粒子 CaCO₃ の場合は PVC/CaCO₃ の衝撃強度は臨界現象を示す急激な増加が認められ, CaCO₃ の粒径が小さい方がより少ない CPE ブレンド量で急激に衝撃強度が増加した。

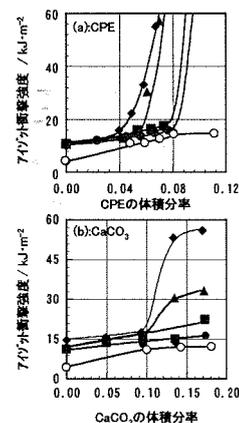


図2 CPE(a) or CaCO₃(b)の充てん量と衝撃強度の関係
(a): ○: 0phr CaCO₃, ●: 10phr CaCO₃, ▲: 20phr CaCO₃, ◆: 30phr CaCO₃, ■: 40phr CaCO₃
(b): ○: 0phr CPE, ●: 4phr CPE, ▲: 5phr CPE, ◆: 6phr CPE, ■: 7phr CPE

エラストマーによる PVC の衝撃強度改善は分散エラストマー粒子近傍での多数のクレイズ変形やせん断降伏などの局部的な変形、ゴム粒子のボイド化などが衝撃時のエネルギーを吸収することにより発

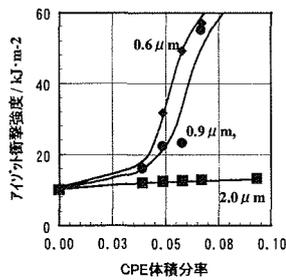


図3 40 phr CaCO₃、40phr充填したPVC/CPEブレンドの衝撃強度とCPE体積分率の関係

現すると考えられている^{1), 6)}。本研究の混練条件では PVC に CPE を 10phr までブレンドしても急激な衝撃強度改善効果は認められず、TEM 観察で示したように 0.3μm 程度の CPE 粒子が均一分散した状態では著しい衝撃強度改善はなされないと考えられる。また、0.9μm の CaCO₃ の体積分率 0.18 (40phr) を PVC 添加した試料の衝撃強度は CPE を体積分率 0.11 (10phr) ブレンドした場合と同程度の衝撃強度となった。この CaCO₃ 添加による PVC の衝撃強度改善は PP に微粒子 CaCO₃ を添加した系でも報告されており⁸⁾、PP 複合材料と同様、均一分散した CaCO₃ 粒子近傍でのクレイズの生成ならびに塑性変形による応力分散効果であると考えられる。しかし、PVC/CPE ブレンドに CaCO₃ を添加することにより臨界現象を示すような急激な衝撃強度改善効果が認められ、CPE および CaCO₃ のそれぞれの粒子単独での機構ではこの現象を十分に説明することはできない。PVC に MBS, NBR, ABS などのエラストマーを添加したブレンドではマトリックスとの界面接着性、加工温度などの因子が急激な衝撃強度の改善効果に影響を与えることが報告されている^{4), 5), 10)}。これは衝撃強度の改善効果が衝撃時の応力を分散させる粒子近傍の効果だけではなく、その後の破壊進展を抑制するマトリックス中での添加粒子の粒子間の距離や分散状態などが影響しているためであると考えられている。そこで、図4および図5に添加した CPE や CaCO₃ 粒子が球と

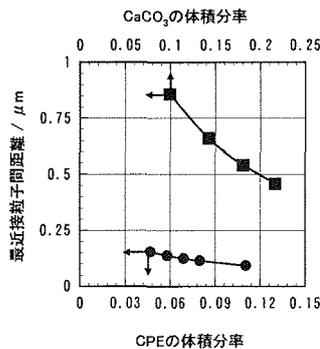


図4 CPEおよびCaCO₃の充填量と最近接粒子間距離の関係

仮定した場合の粒子間の最近接距離を(1)により算出し、粒子添加量と最近接距離および CPE/CPE 間 (○) および CPE/CaCO₃ 間 (●) のそれぞれの粒子の最近接距離と衝撃強度関係を検討し、その結果を示している。

$$d = \{(4\pi\sqrt{2/3V})^{1/3} - 2\} \times r \quad (1)$$

ここでdは粒子間距離、Vは粒子の体積分率、rは粒子半径である。0.9μmCaCO₃ を体積分率 0.1 (20phr)

から 0.18 (40phr) へと増加すると最近接粒子間距離は 0.85 から 0.54μm へと接近する。TEM 観察から判断した CPE 分散粒子径 0.3μm では体積分率 0.05 (4phr) から 0.1 (10phr) へ増加すると 0.45 から 0.26μm へと

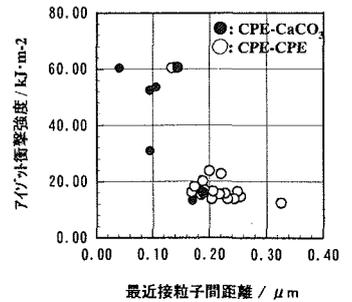


図5 最近接粒子間距離と衝撃強度の関係

接近する。PVC/CPE/CaCO₃ の衝撃強度は CPE/CPE 間の最近接粒子間距離よりも CPE/CaCO₃ 間の粒子間距離が 0.2μm 以下になると急激に衝撃強度が向上する。したがって、マトリックス中で CPE 粒子と CaCO₃ 粒子が接近した分散形態が形成されることにより急激な衝撃強度改善効果が発現すると考えられる。

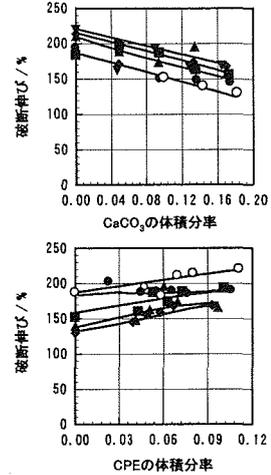


図6 PVC/CPE/CaCO₃の破断伸びとCaCO₃およびCPEの体積分率の関係。
○: 0phr CPE, ●: 4phr CPE, ◐: 5phr CPE, ▲: 6phr CPE, ◆: 7phr CPE, ▼: 10phr CPE

3.3 PVC/CPE/CaCO₃ の弾性率、降伏強度

マトリックス中で CPE 粒子と CaCO₃ 粒子の分散形態をさらに検討するため PVC/CPE/CaCO₃ の破断伸び、弾性率、降伏強度を測定した。図6に PVC/CPE/CaCO₃ の破断伸びと CPE および CaCO₃ 粒子添加量の関係を示している。CPE 粒子を変量した場合はいずれの CaCO₃ 添加量においても伸びは CPE ブレンド量の増加とともに増加した。一方、CaCO₃ 粒子を変量した場合はいずれの CPE ブレンド量においても伸びは CaCO₃ 添加量の増加とともに低下した。これは歪みが増加するにともない、エラストマーである CPE 粒子では変形することにより破壊進展を抑制しているが、堅い粒子の CaCO₃ では変形しないため破壊進展しやすくなっているためであると考えられる。

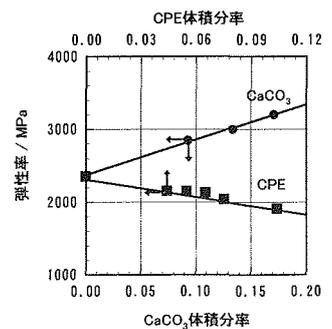


図7 複合材料の弾性率とCaCO₃またはCPEの体積分率の関係。

図7に PVC/CPE ブレンドおよび PVC/CaCO₃ の 2 相系における弾性率と粒子添加量の関係を示し

ている。StrickerらはマトリックスのPPにエラストマーとガラス粒子が分散した3相系に対して提案されている拡張 Lewis-Nielsen 式(Three phase: (2)-1 式)およびエラストマーが粒子を被覆してPPに分散しているとした式(Core shell: (2)-2 式)を提案し、実測値はこの両式の間にくることを報告している¹¹⁾。Strickerらの報告で用いられた式はマトリックスの弾性率より低いエラストマーを充填した系で成立する式である。

Three Phase

$$E_c = E_m \times (1 - \psi \cdot B_c \cdot \phi_c) / (1 + A_c \cdot B_c \cdot \phi_c) \times (1 + A_c \cdot B_c \cdot \phi_c) / (1 - \psi \cdot B_c \cdot \phi_c) \quad (2)-1 \text{ 式}$$

Core-Shell

$$E_c = E_m \times (1 - \psi \cdot B_c \cdot (\phi_c + \phi_i)) / (1 + A_c \cdot B_c \cdot (\phi_c + \phi_i)) \quad (2)-2 \text{ 式}$$

$$\phi_c = \phi_c / (1 - \phi_i) \quad A_c = (8 - 10 \nu) / (7 - 5 \nu) \\ A_i = (7 - 5 \nu) / (8 - 10 \nu)$$

$B_c = (E_m - E_c) / (E_m + A_c E_c)$, $B_i = (E_i - E_m) / (E_i + A_i E_m)$, $\psi = 1 + \phi_i (1 - \phi_i^m) / \phi_i^m$, $\psi_c = 1 + \phi_c (1 - \phi_c^m) / \phi_c^m$ ここで E_c , E_m , E_i および E_c は、それぞれ、複合材料、PVC, CaCO_3 および CPE の弾性率、 ϕ_i および ϕ_c は CaCO_3 および CPE の体積分率、 ϕ^m は粒子最大充てん量、 ν はマトリックスのポアソン比、である。 CaCO_3 粒子および CPE 粒子がそれぞれ単独で PVC に分散している系では Three Phase の (2)-1 式においてそれぞれの粒子の一方の体積分率がゼロとすることにより試料のそれぞれの粒子充てん量での理論弾性率が算出できる。図7の実線がそれぞれの理論曲線である。PVC/ CaCO_3 の弾性率は粒子添加にともない 2350MPa から 3190MPa まで増加し、2相系に適用した (2)-1 式の理論値と一致していた。また、PVC/CPE ブレンドの弾性率も粒子添加にともない 2350MPa から 1990MPa へと粒子添加にともない低下し、2相系に適用した (2)-1 式の理論値と一致していた。

PVC/CPE/ CaCO_3 試料に (2)-1 式および (2)-2 式を適用し、その結果を図8に示している。いずれの系においても弾性率は Stricker らの報告と同様 Core-Shell 理論曲線より大きな値を示した。Core-Shell 式は弾性率の非常に大きい CaCO_3 表面に CPE が十分に被覆し、粒子の弾性率に強く影響されないとの仮定で提案されたものである。しかし、本研究の系では TEM 観察の結果明らかなように PVC に CPE および CaCO_3 粒子がそれぞれに単独に分散した Three Phase の分散形態を取っているため Core-Shell 式 ((2)-2 式)には一致しなかったと考えられる。一方、試料の弾性率は Three Phase 式 ((2)-1 式) とほぼ一致していたが、 CaCO_3 添加量が 10phr 以上において CPE が体積分率 0.4 (5phr) 以上で理論曲線より低い値となった。理論より低い弾性率となる CPE ブレンド量と PVC の

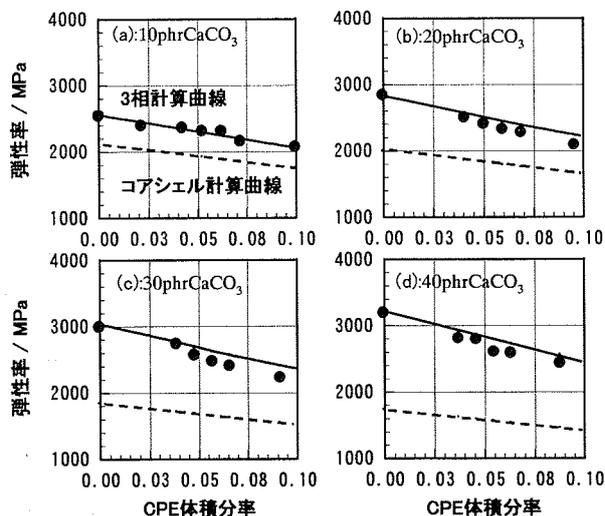


図8 PVC/CPE/ CaCO_3 の弾性率とCPEの体積分率の関係。

衝撃強度が著しく改善される量とが一致していた。したがって、理論値よりも低い弾性率領域では CPE と CaCO_3 の各粒子は均一分散よりも CPE/ CaCO_3 間距離が接近して PVC 中に分散していると推察される。

図9に PVC/CPE ブレンドおよび PVC/ CaCO_3 の2相系における複合材料/マトリックスの降伏強度の比、 $\sigma_{yc} / \sigma_{ym}$ と粒子添加量の関係を示している。Nicolaisらはマトリックス/粒子間でポイド形成により降伏する複合材料(粒子径が 12.7 から 38.1 μm のガラスビーズを充てんしたスチレン-アクリロニトリル共重合体)に対して (3)式で示した Nicolais-Narkis モデルを提案している¹²⁾。

$$\sigma_{yc} / \sigma_{ym} = 1 - 1.21 \phi_i^{2/3} \quad (3) \text{ 式}$$

ここで σ_{yc} : 複合材料の降伏強度, σ_{ym} : マトリックスの降伏強度, ϕ_i : 粒子の体積分率である。 CaCO_3 および CPE 粒子いずれの粒子を添加した試料においても $\sigma_{yc} / \sigma_{ym}$ は粒子添加にともない理論値よりも大きな値であるが同様の傾向で低下した。この理論値とのずれは Nicolais らが用いた充てん粒子より小さな粒子を添加したためであると考えられ、PP/オレイン酸改質 CaCO_3 複合材料や PVC/ガラスビーズ複合材料で報告されている結果⁸⁾¹³⁻¹⁵⁾ と一致していた。いずれの粒子も PVC マトリックスと強固な界面接着をしておらず、試料に歪みが加えられるとそれぞれの粒子近傍でクレーズやポイド形成されやすいと考えられる。また、この結果は粒子添加による PVC の衝撃強度改善の一因である近傍でのクレーズの生成を示唆している。

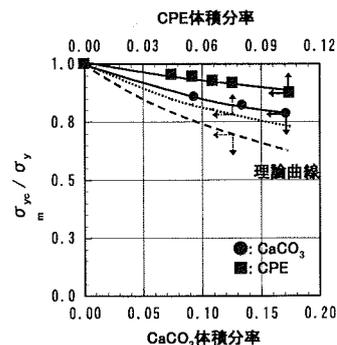


図9 複合材料の降伏強度比 ($\sigma_{yc} / \sigma_{ym}$) と CPE または CaCO_3 の体積分率の関係。

図 10 に PVC/CPE/CaCO₃/マトリックスの降伏強度の比, σ_{yc}/σ_{ya} , と CPE および CaCO₃ 粒子の添加量の関係を示している。図中の点線は (3) 式より算出した理論曲線である。CPE を変量した場合 CPE のブレンド量増加にともない理論曲線と同様の傾向で σ_{yc}/σ_{ya} は低下し、CaCO₃ の添加量が多い方が低い値となった。また、CaCO₃ を変量させた場合も CaCO₃ の添加量の増加にともない理論曲線と同様の傾向で σ_{yc}/σ_{ya} は低下した。このそれぞれの粒子の添加量の増加にともなう σ_{yc}/σ_{ya} の低下は粒子の添加に伴うマトリックス中での界面増加を示しており、各粒子はマトリックス中で単独に分散し、応力を分散していることを示している。

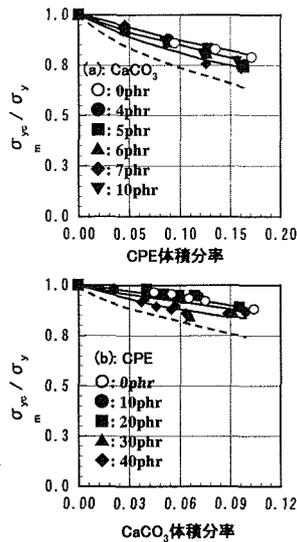


図 10 複合材料の降伏強度比(σ_{yc}/σ_{ya})と CPE または CaCO₃ の体積分率の関係。

3.4 PVC/CPE/CaCO₃ の動的粘弾性挙動
PVC/CPE/CaCO₃ の力学特性の解析からマトリックス中に CaCO₃ および CPE 粒子はそれぞれ単独で分散しているが CaCO₃ 粒子と CPE 粒子間には非常に近接した分散形態をとっていることが推察される。この様な分散形態を形成する理由を検討するために PVC/CPE/CaCO₃ の動的粘弾性特性を測定した。図 11 には PVC の貯蔵弾性率(E'), 損失弾性率(E''), 損失正接(tanδ)の温度分散を示している。85℃付近の E''および tanδ のピークは PVC の非晶質分子鎖の緩和であり、PVC のガラス転移に帰属される。図 12 には PVC/CPE(7phr)ブレンドの E', E'', tanδ の温度分散を示している。なお、85℃付近の E''および tanδ のピークは PVC のガラス転移であり、-20℃付近の E''および tanδ のピークは PVC には認められないことから、CPE の非晶質ポリエチレン鎖の緩和であり、CPE のガラス転移に帰属される。この様にそれぞれのポリマーのガラス転移温度が明確に認められることから、PVC 中に相分離して CPE 粒子が分散した構造となっている。図 13 には PVC/CPE(10phr)ブレンドに CaCO₃ を添加した試料の PVC および CPE の tanδ のピーク温度およびピーク値と CaCO₃ を添加量の関係を示している。PVC のピーク温度およびピーク値は CaCO₃ の添加量の依存性は認められず一定であるが、CPE のピーク温度は粒子充てんにともない高温側にシフトした。図 14 には

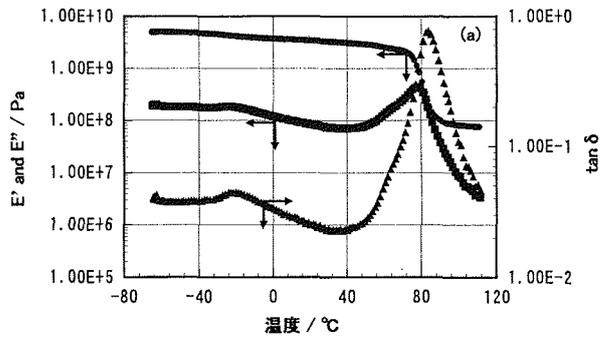


図 12 PVC/CPEの動的粘弾性特性

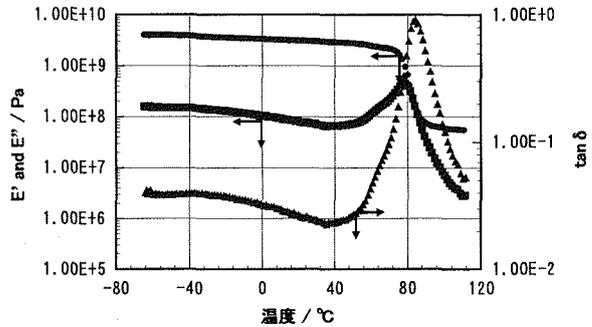


図 11 PVCの動的粘弾性特性

PVC/CaCO₃ (40phr) に CPE を添加した試料の tanδ のピーク温度およびピーク値と CPE 添加量の関係を示している。PVC のピーク温度およびピーク値は CPE のブレンド量の依存性は認められず一定であるが、CPE のピーク温度は CPE 充てんにともない高温側にシフトした。このような粒子充てんにともなう tanδ ピーク温度の高温側へのシフトは酸化チタン、ガラスビーズ、チタン酸バリウム、酸化スズなどの親水性フィラーをポリ塩化ビニル、エポキシ樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体などの極性ポリマーに充てんした系で認められることが報告されている¹⁶⁻²⁰⁾。この現象はマトリックスポリマーの官能基とフィラー表面の界面層にポリマーが相互作用で束縛されているためであると考えられている。したがって、CaCO₃ 粒子表面と PVC 分子鎖の間には相互作用がほとんど認められないが、CPE 分子鎖とは強い相互作用を有していると考えられる。この様な CaCO₃ 粒子

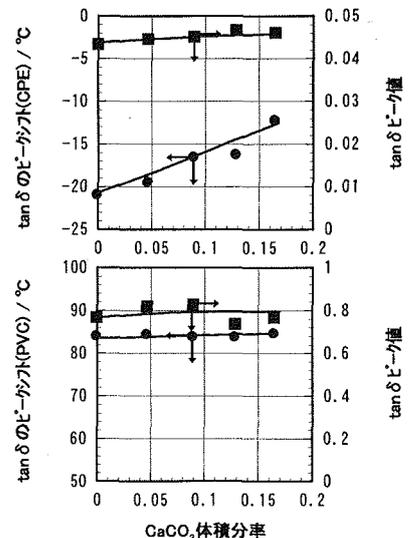


図 13 CaCO₃ の体積分率と tanδ のピーク温度およびピーク値の関係

表面と CPE 分子鎖との強い相互作用は均一分散状態に比べ CPE/CaCO₃ 間粒子間距離がより接近した分散構造を形成させるための因子の一つであると考えられる。

4 まとめ

CaCO₃ 添加による PVC/CPE ブレンドの衝撃強度改善効果とマトリックス中

でのそれぞれの粒子分散状態の関係について透過電子顕微鏡観察、動的粘弾性測定、複合材料の力学特性により得られた結果に基づき考察した。PVC 中それぞれの粒子は単独で分散しているが CPE と CaCO₃ 粒子表面の強い相互作用により CPE 粒子と CaCO₃ 粒子が接近した分散形態が形成されることにより急激な衝撃強度改善効果が発現することが明らかとなった。

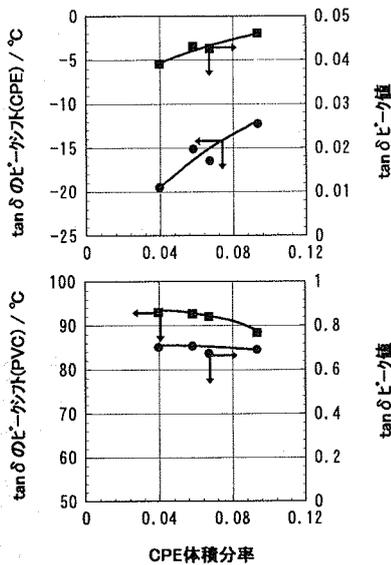


図14 CPEの体積分率とtan δのピーク温度およびピーク値の関係

参考文献

- 1) A. Takenaka, T. Hasegawa, M. Isogawa, and I. Narisawa, *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 680 (1994)
- 2) E. R. Ludwigshafen, *Kunststoffe German Plastics*, **76**, 1901 (1986)
- 3) A. Pavan, T. Riccò and M. Rink, *Mat. Sci. Eng.*, **45**, 201 (1980)
- 4) M. T. Berard and S. M. Willians, *J. Vinyl & Additive Tech.*, **2**, 117 (1996)
- 5) 河原哲世, *プラスチックエージ*, **24**(8), 71 (1978)
- 6) 成澤郁夫, 栗山 卓, *日本ゴム協会誌*, **68**, 875 (1995)
- 7) 野村 学, *プラスチック*, **46**, No.10, 45 (1995)
- 8) 永田員也, 兒子英之, 日笠茂樹, 伊藤亮治, *日本接着学会誌*, **38**, No.1. 2 (2002)
- 9) 今西秀明, 梅原和夫, *愛知県工業技術センター研究報告*, **33**, 7 (1997)
- 10) D.A. Ventresca and M.T. Berard, *J. Vinyl & Additive Tech.*, **3**, 274 (1997)
- 11) F. Stricker and R. Mülhaupt, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 1799 (1996)
- 12) L. Nicolais and M. Narkis, *Polym. Eng. Sci.*, **11**(3), 194 (1971)
- 13) Y. Nakamura, Seiji Okabe, T. Iida, K. Nagata, and

- H. Nigo, *Polym. & Polym. Composites*, **7**, 33 (1999)
- 14) 中村吉伸, 岡部誠司, 塩田勝基, 森 誠治, 飯田健郎, 永田員也, 兒子英之, *日本接着学会誌*, **35**, 426 (1999)
- 15) K. Nagata, H. Nigo, Y. Nakamura, H. Okumura, A. Nisimura, Y. Tobita, T. Iida, H. Yoshitani, T. Nishino, and K. Nakamae, *Composite Interfaces*, **9**, No.3, 273-287 (2002)
- 16) 永田員也, 兒子英之, 岩落 仁, *日本接着学会誌*, **34**, 290 (1998)
- 17) 飯坂捷義, *日本ゴム協会誌*, **60**, 117 (1987)
- 18) G.J. Howard and R.J. Shanks, *J. Polym. Sci.*, **26**, 3099 (1981)
- 19) Y.S. Lipatov and F.T. Fabulyak, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 2131 (1972)
- 20) D.H. Droste and A.T. Diberenetto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 2149 (1969)

本報告は日本接着学会誌, 39, No.1, 4 (2003) に掲載されたものです。