

ナノ構造制御によるポリオレフィンの高性能化研究

材料技術課 大永 崇、横山 義之*

1. 緒言

PP や PE などのポリオレフィン、価格面からだけでなく物性的にもバランスが良いため、またリサイクル性にも優れるため様々な用途への適用が進んでいる。しかし透明性については、PP や PE が結晶性ポリマーであり結晶高次構造に由来する白濁があるために、未だ改良の要求は多い。改良は加工方法、材料の両面から行われており、フィルム成形やブロー成形のように延伸による結晶高次構造制御が可能な加工方法では、透明性の改良が進んでいる。

一方、PP のように射出成形用途での使用が多い場合は、材料面からの改良も盛んである。共重合や添加剤等による材料改質が行われ、ランダム PP (rPP) や種々の PP コンパウンドが生み出されている。しかし現状では、PP の耐熱性や剛性を低下させずに透明性改良に成功しているとは言い難い。そこで本研究ではさらなる改良を目指し、これまでにナノ構造制御による新たな手法により PP の透明性改良を試みきた。その結果、このような手法により優れた PP 材料が得られることが分ってきたので、本報ではこの材料の物性について検討した結果を報告する。

2. 実験

[サンプル]

ポリプロピレン (PP) : MFR が 16 のアイソタクティックポリプロピレンを使用した。

ブロック共重合体 (BCP) : スチレン系ブロック共重合体で、スチレン含有量が約 10% のポリマーを用いた。

[混練] 河辺製作所製セグメント式 2 軸押出機 (スクリュ径 16mm、L/D=40) により、温度 200°C、スクリュ回転

数 300rpm で熔融混練した。

[成形] 川口鉄工社製 KM180 によりシリンダー温度 220°C で引張り試験片、光学物性測定片等を射出成形した。

[DSC 測定] パーキンエルマー製 DSC7 により、窒素雰囲気下、昇温速度 10° /min の条件で測定した。

[引張り試験] TOYO BALDWIN 社製 TENSILON/UTM-III-500 を用いて、JIS K7113 に従い温度 20°C、試験速度 50mm/min の条件で測定した。

[動的粘弾性測定] メトラートレド製 DMA861 にて、引張りモード、昇温速度 3° /min で測定した。

[光学物性] スガ試験機社製、直読ヘーズコンピュータを用い温度 20°C でヘーズを測定した。

[比容] アルファーミラーージュ製、電子比重計 MD-200S を用い温度 20°C で比重を測定し、その値から計算した。

3. 結果と考察

PP/BCP ブレンドのヘーズおよび弾性率の測定結果を図 1 に示す。BCP の増加に伴いブレンドのヘーズは低下し、10%BCP 程度のブレンドにおいて既に rPP よりも優れた透明性となることが分かった。また同図に示したヤング率の変化からは、BCP の添加により急激に剛性が低下することが分かった。しかし rPP のヤング率が 940MPa 程度であるから、BCP の添加量が 20% 程度まではランダム PP の剛性を上回ると言える。

PP/BCP ブレンドの DSC 測定結果を図 2 に示す。融点についてはさらに広い組成範囲で前報の結果と同様に、BCP 量に依らず 160°C を超えほぼ一定であることが分かった。rPP の融点は通常 150°C 以下であるから、本ブレンドは高い融点を保持していると言える。また融解熱については BCP を添加するに従い単調に減少したが、PP あたりに

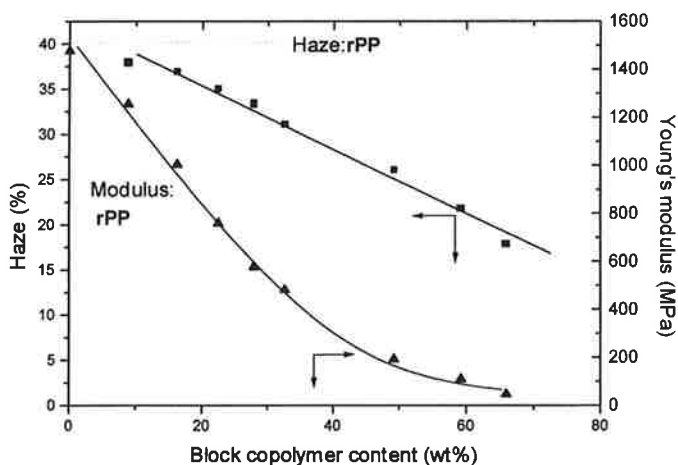


図 1 PP/BCP ブレンドのヘーズおよび弾性率

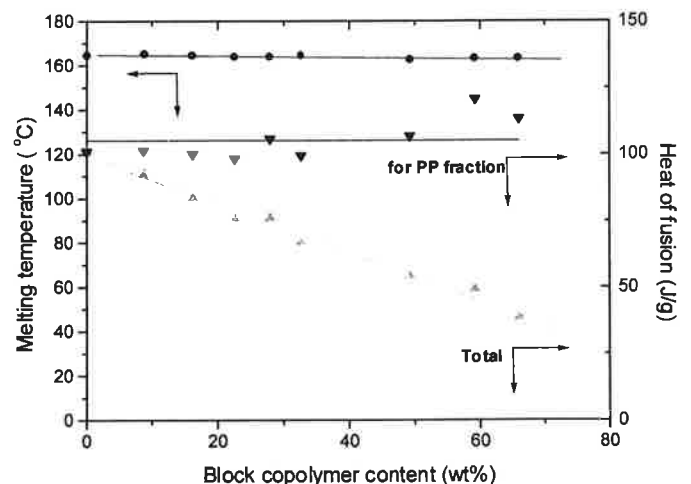


図 2 PP/BCP の熱的性質

* 現 機械電子研究所

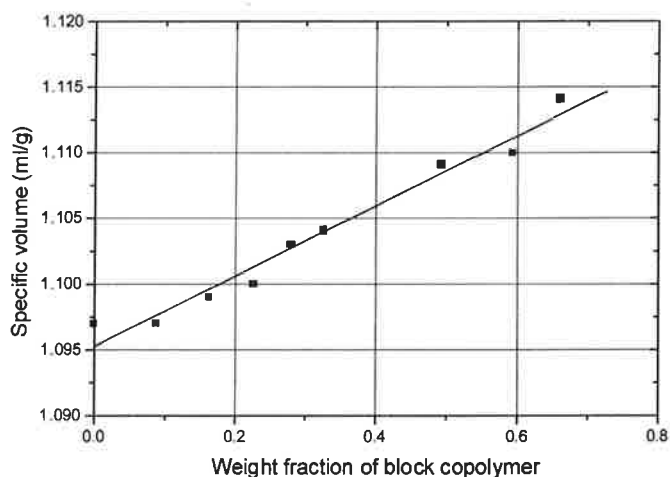


図3 PP/BCP ブレンドの比容

換算すると融解熱はブレンド率に依らずほぼ一定となった。このような融点や融解熱の組成依存性は、本系がマクロな海島構造を形成しない（前報参照）にも関わらず、PPが単独で結晶化している時と同等な状態であることを示している。

これをさらに確認するために、PP/BCPブレンドの比容を測定した。結果を図3に示す。これよりPP/BCPの比容には加成性が成り立っていることが分る。このことはPPとBCPが混合した状態においても各成分の比容が変化せず、両成分とも単体の時と同じであることを示す。従ってPP/BCP系においては、PP部分の密度変化、例えば結晶化度の低下等が無いことが分る。

以上の結果から、本ブレンドにおいてPP部分は熱的には単体で結晶している時と同等な状態であると言え、このことから結晶ラメラ厚や結晶量がブレンドにより変化していないことが予想される。このような挙動をとる理由としては、前報で考察した透過型電子顕微鏡観察結果や相溶性から、PPに相溶したBCP鎖の局在化が挙げられる。すなわち本ブレンドにおいては、BCPは選択溶媒中でミセルを形成し分散する構造と同等な構造をとっており、PP非晶に相溶したBCP鎖はPstドメインの周囲にのみ

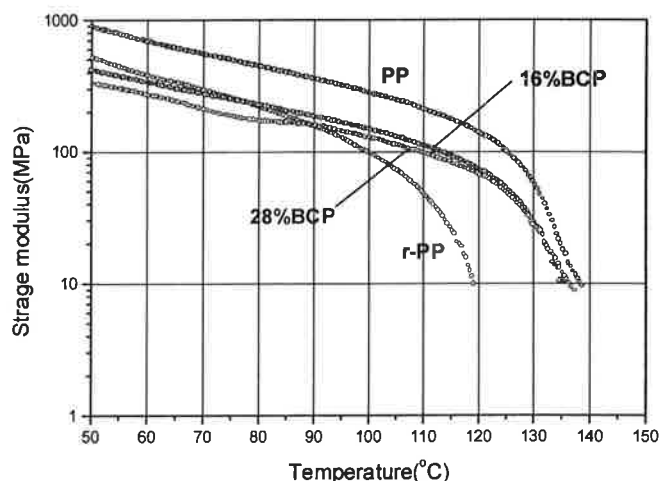


図4 PP/BCP ブレンドの貯蔵弾性率温度依存性

みコロナ状に存在する。これによりPPの結晶化が相溶した分子に影響される領域が極めて狭くなった結果、このような結晶状態になったと考えられる。

以上のDSC測定では結晶融点と結晶量を別々に測定したが、熱変形温度のような耐熱性は分らない。そこで動的粘弾性測定により、貯蔵弾性率の温度依存性を測定した。結果を図4に示す。rPPと比較しPPは高温まで弾性率が保持され耐熱性に優れることが分る。これに対しPP/BCPでは弾性率の値自身は低いものの、急激に低下する温度はPPとあまり変わらず、PPに近い耐熱性を有することが分った。BCP添加により結晶量は減っているものの、融点が変わらないことで耐熱性が保持された結果と考えられる。

4. まとめ

本検討よりPP/BCPブレンドは配合により幅広い物性を付与でき、組成によっては透明性、剛性、耐熱性の何れにおいてもrPPより優れる材料となることが分った。また実用試験から、本ブレンドは耐衝撃性、衝撃白化等の面でも優れる材料であることが分っている。

キーワード： ポリプロピレン、ブロック共重合体、透明性、耐熱性、結晶

High-Performance Polypropylene Alloys Obtained with Structure Control on a Nanoscale

Takashi OHNAGA and Yoshiyuki YOKOYAMA

In the previous report, we have developed high-performance PP alloys of PP and a block copolymer(BCP) having higher transparency without a decrease of melting temperature and discussed the crystalline morphologies and microphase separated structures of the alloys. In this report, we measured changes in transparency, melting temperature, heat of fusion, Young's modulus, and specific volume of the alloys with BCP contents, and their temperature dependence of storage modulus. From the results of these measurements, we concluded that PP alloys with a variety of properties could be designed by a change of BCP contents, and PP materials which were superior to PP random copolymer were obtained.