

博士学位論文

相容化剤および電子線照射による
ポリプロピレン系ブレンド材の
力学物性と熱的特性改質技術に関する研究

A doctoral thesis

The Study on the Improvement of the Mechanical and
Thermal Properties of PP blends with Compatibilizer and
Electron beam Irradiation.

中村 重哉

Shigeya Nakamura

目次

第 1 章 序論 ポリプロピレン系ブレンド材料の研究動向

1.1	ポリプロピレンの現状と課題	1
1.2	ポリマーアロイとポリマーブレンドについて	2
1.2.1	ポリマーアロイとは	2
1.2.2	ポリマーアロイの相構造と物性	2
1.2.3	相溶性について—熱力学的解釈—	3
1.2.4	分散粒子径の制御技術	5
1.2.5	相容化剤	7
1.3	PP/PE ブレンド材料の研究動向について	9
1.4	PP/PA ブレンド材料の研究動向について	10
1.5	電子線照射技術について	12
1.5.1	放射線の種類と特徴	12
1.5.2	電子線の電離・励起作用	12
1.5.3	電離放射線の工業利用	13
1.5.4	電子線発生原理と装置の構造	14
1.5.5	電子線によるポリマー材料の劣化・改質技術の研究	14
1.6	本論文のテーマと概要	16
	参考文献	18

第 2 章 リサイクル-PP/PE ペレットへの相容化剤添加による力学的特性の向上に関する研究

2.1	要旨	23
2.2	緒言	23
2.3	実験	25
2.3.1	試料	25
2.3.2	ブレンド化条件とフィルム調整方法	26
2.3.3	FT-IR 測定	26
2.3.4	引張り試験	27
2.3.5	曲げ試験	27
2.3.6	シャルピー衝撃試験	27
2.4	結果及び考察	28
2.4.1	IR スペクトルによる r-PP/PE 中の PE 割合の定量化	28
2.4.2	相容化剤添加 r-PP/PE 材料の力学物性測定	30
2.4.3	相容化剤の添加量効果	34
2.5	結言	37
	参考文献	38

第 3 章 PP/PE/相容化剤系材料のモルフォロジーと力学的特性に関する研究

3.1	要旨	39
3.2	緒言	39
3.3	実験	41
3.3.1	試料	41
3.3.2	ブレンド化条件とフィルム調整方法	41
3.3.3	定速引張り試験	41
3.3.4	示差走査熱量測定	41
3.3.5	シャルピー衝撃試験	42
3.3.6	走査型電子顕微鏡	42
3.3.7	動的粘弾性測定	43
3.4	結果及び考察	44
3.4.1	相容化剤 EEBE 添加 PP/PE 材料の引張試験結果	44
3.4.2	相容化剤 EEBE 添加 PP/PE 材料の DSC 結果	46
3.4.3	相容化剤 EEBE 添加 PP/PE 材料の耐衝撃試験結果	47
3.4.4	相容化剤 EEBE 添加 PP/PE 材料のモルフォロジー観察結果	50
3.4.5	相容化剤 EEBE 添加 PP/PE 材料の動的粘弾性結果	54
3.5	結言	58
	参考文献	60

第 4 章 RP 法を用いた PP/PA6/マレイン酸変性 PP ブレンド材料の力学物性改質技術

4.1	要旨	61
4.2	緒言	61
4.3	実験	63
4.3.1	試料	63
4.3.2	リアクティブプロセッシング条件	63
4.3.3	フィルム調製条件	64
4.3.4	引張り試験	64
4.3.5	シャルピー衝撃試験	65
4.3.6	走査型電子顕微鏡	65
4.3.7	示差走査熱量測定	65
4.4	結果及び考察	66
4.4.1	RP 条件の違いが機械的特性に与える影響	66
4.4.2	相容化剤添加量による力学的特性への影響把握	71
4.5	結言	75
	参考文献	76

第 5 章 PP/PA6 ブレンド材料の電子線照射による力学的・熱的特性改善技術に関する研究	
5.1 要旨	79
5.2 緒言	79
5.3 実験	81
5.3.1 試料	81
5.3.2 ブレンド化条件	81
5.3.3 フィルム調製条件	82
5.3.4 電子線照射条件	82
5.3.5 引張り試験	82
5.3.6 曲げ試験	82
5.3.7 シャルピー衝撃強度	83
5.3.8 荷重たわみ温度測定	83
5.3.9 DSC 測定	83
5.3.10 動的粘弾性解析	83
5.3.11 SEM 観察	83
5.4 結果及び考察	84
5.5 結言	95
参考文献	96
第 6 章 結言	98
業績リスト	100

第1章 序論 ポリプロピレン系ブレンド材料の研究動向

1.1 ポリプロピレンの現状と課題

ポリプロピレン (PP) は、熱可塑性樹脂の中で低価格、低比重、易成形性、耐水性や耐薬品性などが優れ、樹脂全体においても非常に特性バランスのとれた材料であるため、日用品や自動車部品はじめ多くの製品に利用されている。熱可塑性樹脂原材料の年間生産量における PP の割合 (2012年統計) は、ポリエチレン (PE; 全体の約 28%) に次ぎ第 2 位 (全体の約 26%) であり、需要規模が大きい材料である。特に、自動車用樹脂材料における PP の使用量は、用いられているプラスチック材料の重量比で約 40.5% を占めており、2007 年全世界 PP 消費量約 4550 万 t の 8 % (約 375 万 t)、国内の PP 消費量 294 万 t の 23 % (約 69 万 t) が自動車用途として使用されている¹⁾。自動車用途としての PP は、バンパー、ドアトリムをはじめ様々な部品に利用されており、各部品の要求性能に応じてゴムやタルク等のフィラーを複合化することにより、「高衝撃」「高剛性」等の力学物性を有する高性能 PP も開発されている。また、環境適合性に関しては、LCA (Life Cycle Assessment; 環境影響評価) の観点から、各種プラスチック材料の比重に対する二酸化炭素放出量の割合を比較すると、PP は PE と同程度であり、環境付加の少ない材料の一つである²⁾。これらの特徴を有することから、その使用量は今後も維持されると考えられる。

自動車用途における PP のこれまでの発展は、触媒の改良、重合プロセスの改良による一次構造や高次構造の制御化技術と、エラストマーの分子構造や分子量の制御による分散技術、あるいは、無機フィラーの粒子径制御、分散性制御と界面制御等による複合化技術の進歩に支えられてきた。現在、工業的に多く用いられている PP の重合触媒は、1953 年、1954 年に発見された Ziegler-Natta 触媒であり、PP の活性 (固体触媒当たりの生産量) と立体規則性の制御を中心にその触媒改良が行われてきている。現在の触媒では、1950 年代に工業化された初期の触媒と比較すると、活性は 50 倍以上に向上し、また立体規則性の指標である“Isotactic Pentad 分率”は、90% から 97~99% にまで向上していると報告されている²⁾。現在では、分子量 (分布) や共重合性の制御などを目指した触媒研究開発が行われており、その結果、不要な低分子量・低結晶性成分の大幅な除去による成形時の発煙やロールの汚れ、製品のべたつきや臭いの少ない材料や、低融点の材料開発が行われている³⁾。重合プロセスに関しては、触媒残渣を除去する工程や副生する非晶性ポリマー (アタクチックポリマー) の除去工程を有するスラリー重合法から溶媒をヘキサンやヘプタンなどではなく液化プロピレンとして用いるバルク重合法や非晶性ポリマーおよび触媒残渣除去設備を有しない気相重合法へと移り変わり、プロセスの合理化、省エネルギー化が進展している。現在では、分子量分布や組成分布を多様化させるために重合反応の状態や条件を大きく変化させる一方で、それに伴う生成ポリマー粒子構造の不均一化を最小限にとどめる試みがなされている⁴⁾。エラストマーの分子構造や分子量の制御による分散技術、あるいは、無機フィラーの粒子径制御、分散性制御と界面制御等による複合化技術に関しては、例えば、自動車のバンパーに使用されている PP は、従来の耐衝撃性や寸法安定性を保持しつつ、流動性、剛性及び表面硬度の特性を大幅に向上した材料である⁵⁻⁹⁾。これは、EPR と相溶した PP 非晶相の海に PP 結晶相が島として浮かぶエラストマーマトリックス構造⁵⁾、射出成形品表層付近における EPR 相中のエチレン結晶による擬似架橋構造⁶⁾や PP 結晶として b 軸方向に選択的に成長した四角柱構造⁸⁾などの特異な高次構造の発現によるものと報告されている。このような材料は、PP 単一成分系では達成困難な様々な

特性を“異なる性能を有する他材料とブレンドすることにより達成した典型的な例の一つ”として位置付けされる。

また、消費者の環境意識の高まりに伴うリサイクル技術の確立については、最近プラスチック系材料の5R (Reduce, Reuse, Recycle, Refine, Retrieve energy) が声高に言われてはいるものの、プラスチック系廃棄物の殆どは、焼却と埋め立て処理されているのが現状である。環境負荷の高い材料を環境負荷の低いプラスチック材料に置換することによる最適化や廃棄物を他用途に水平展開することが可能となるポリマーブレンド技術の確立は、重要な位置付けにある。

以上のように、環境負荷が少なく、低コスト、易成形加工などの特徴を有するPP系ブレンド材料の各種物性向上化技術は、幅広い産業分野で必要とされる重要な技術の一つと考えられる。

1.2 ポリマーアロイとポリマーブレンドについて

本項では、ポリマーアロイとポリマーブレンドに関する事項に関して、“高分子の混ざる・まざらない”という「相溶化」に関する熱力学的視点から、各種ブレンド材料の調製技術に関する各論と高分子物性と分散粒子径との相関等に関する事項について概括した。

1.2.1 ポリマーアロイとは

ポリマーアロイとは2種類以上のポリマーからなり、構成ポリマーの優れた性質の保持を図りながら、性能の向上、機能付与を目的とした“高分子多成分系材料”のことであり、構造的には多相構造を有するものである^{10,11)}。よって、一般にポリマーアロイは、ポリマーブレンドやブロック共重合体、グラフト共重合体の多相系共重合体を含み“広義の”高分子多成分系材料を意味する (Fig.1-1 参照)。一方、ポリマーブレンドは2種類またはそれ以上の異種材料の混合系を意味する。一般的な、ポリマーブレンドの特徴としては、以下の項目が挙げられる。

- ① 高分子ブレンド材料は、異種材料の領域が“可視光の波長の数倍以上のスケールで分散”した構造を有している。
- ② 原則として、ブレンドの各成分は物理的な方法により分離可能である。
- ③ 構成成分の巨大分子同士の相溶性または非相溶性については考慮しない。つまり、ブレンド中に存在する相ドメインの数について問題としない。

1.2.2 ポリマーアロイの相構造と物性

ポリマーアロイの相構造は、マトリクスポリマーの海相構造中に少量成分の添加系ポリマーが島状に分散した“海島構造 (sea-island structure)”を形成する場合が多い。ポリマーアロイの特性は、この島相の粒子径 (d_n)、形状や粒子間距離 (ℓ) 等に大きく支配される。例えば、SilberbergらはPSのゴム粒子が1~2.5 μm のとき、PS複合材料の衝撃値が最大になると報告している¹²⁾。また、WuらはPA66/変性EPR (エチレン・プロピレン共重合体) ブレンド系において衝撃強度はゴム粒子壁間距離が臨界値以下になると急激に増大することを示した。その後、加藤らはPA6/変性SEBブレンド系の衝撃強度を調べ、ゴム分散粒子径が0.5 μm で急激に上昇し、粒子径が小さくなると低下すること、すなわち壁間距離の大小両方に臨界値が存在することと報告している¹³⁾。これらゴムブレンド系の衝撃強度発現機構は、ゴム粒子中に発生するボイドが誘発するマトリクス樹脂の塑性変形によるエネルギー吸収によると考えられている¹⁴⁾。

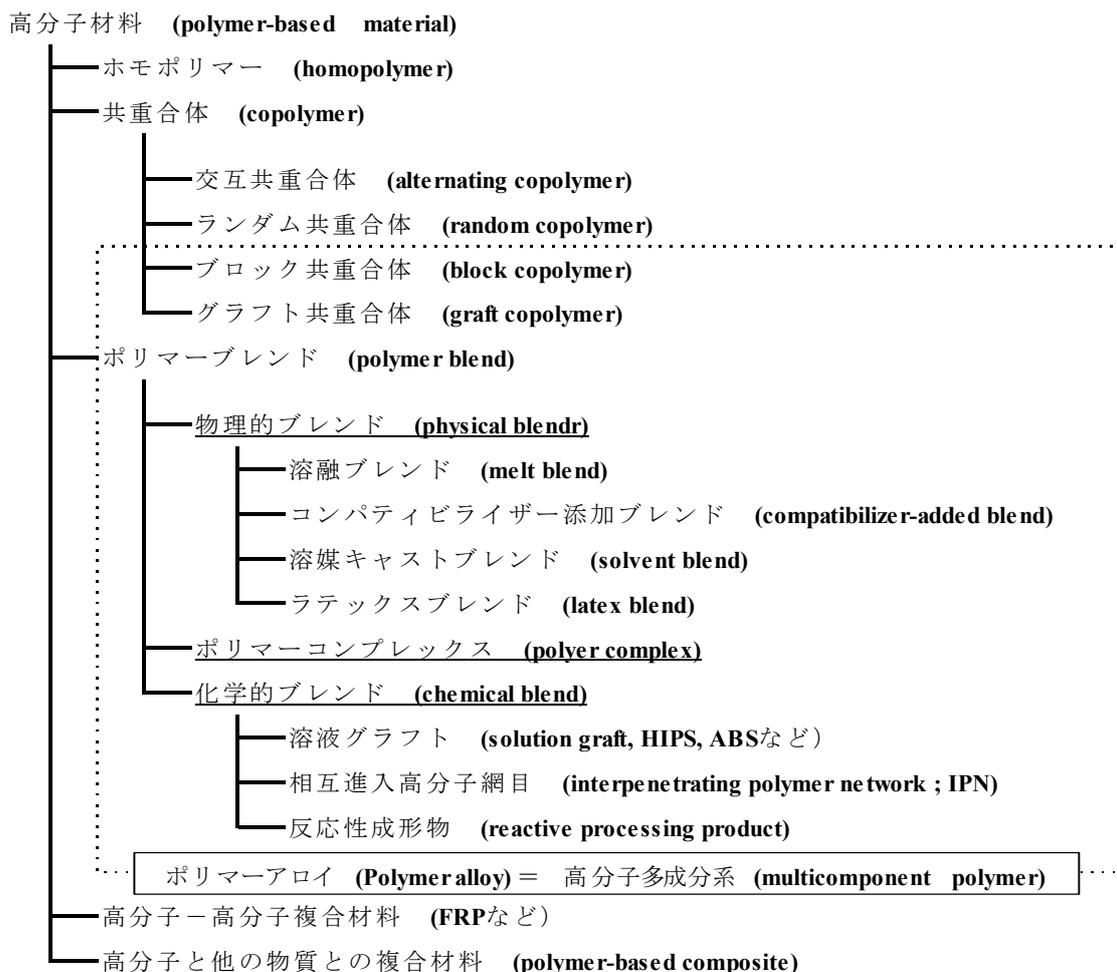


Fig.1-1 Position of the polymer alloy in polymer materials.

1.2.3 相溶性について—熱力学的解釈—

一般的に“相溶性”とは、混合系が単一相を形成する能力があることを意味する。

ただし、

- ① 単一相は、ある特定の圧力、温度の範囲で形成し得る。
- ② 単一相を形成するための熱力学的必要条件は、混合のギブス自由エネルギー (ΔG) が $G < 0$ の場合である。
- ③ 2成分混合系で、熱力学的な相溶性を判断するには、混合のギブス自由エネルギーの組成に関する二階微分の係数により議論される。2成分混合系の相分離に対する安定性に関して組成中の均一相は、 $(\partial^2 G / \partial^2) > 0$ のとき、準安定状態となる。一方、 $(\partial^2 G / \partial^2) < 0$ のときは不安定状態であり、“濃度揺らぎ”による相分離構造を誘起する。準不安定と不安定状態の境界を示すスピノーダル曲線は、 $(\partial^2 G / \partial^2) = 0$ で示され、臨界点は、 $(\partial^3 G / \partial^3) = 0$ で示され、この点で不安定領域は消失する。混合系が単一相であるかどうかは、光散乱、X線散乱、中性子散乱などから確認できる。
- ④ 混合系が熱力学的に準安定状態に存在するときは、核発生により相分離を生じる。混合

系が熱力学的に不安定状態に存在するときは、スピノーダル分解によって相分離を生じる。

また、混合前後の自由エネルギーの変化 ΔG_M は、混合に伴うエンタルピー変化 ΔH_M と混合に伴うエントロピー変化 ΔS_M の和として、以下の式で表される。

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M \quad (1-1)$$

混合の自由エネルギー ΔG_M の値が負値であるとき、混合系は“熱力学的”には混合した方が安定になる。

一方、高分子1と高分子2からなる混合系に関して、単純な格子模型を用いた Flory-Huggins の理論式は次式で与えられる。

$$\frac{\Delta G_M}{RT(V/V_r)} = \frac{\phi}{r_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi}{r_2} \ln \phi_2 + \phi_1 \phi_2 \chi_{12} \quad (1-2)$$

ここで、

r_i : 各構成ポリマーにおけるセグメント数

V_r : 格子 (セグメント) のモル体積

V : 混合系の体積

ϕ_i : 各構成ポリマーの容積分率

R : 気体定数

T : 絶対温度

(1-2) 式の右辺第1,2項は、理想鎖を格子の上に配置する、いわゆるコンビナトリアルエントロピー項 ($-\Delta S_c$) である。 χ_{12} は相互作用パラメータ (通常“カイ”パラメータ) と呼ばれる。 χ_{12} は混合エンタルピー (ΔH_M) とともに、 $-\Delta S_c$ 以外のエントロピー変化の寄与を含むパラメータである。

χ_{12} は van Larr 流のセグメント間接触エネルギーのみを考えると、次式で与えられる。

$$\chi_{12} = \frac{z\Delta\varepsilon}{kT} = \frac{z}{kT} \left(\frac{\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}}{2} - \varepsilon_{12} \right) \quad (1-3)$$

ここで、 ε は各構成ポリマーのセグメント間ポテンシャル曲線の極小値を表す。

式 (1-3) において、混同系ではポリマー成分1同士とポリマー成分2同士以外に、ポリマー成分1と2間の相互作用を考慮しており、再隣接セグメント数 (配位数) z のうち同種接触となる確率と異種接触となる確率が平均的には組成 ϕ_i と ϕ_j を用いて近似できるものとされている。式

(1-3) における $\Delta\varepsilon$ は、

$\Delta\varepsilon > 0$ の場合 : 吸熱系 (あるいは斥力系)

$\Delta\varepsilon < 0$ の場合 : 発熱系 (あるいは引力系)

として分類される。

$\Delta\varepsilon$, z 等のパラメータは温度変化に対して敏感であり、特に χ_{12} の温度依存性は (1-4) 式で表される。

$$\chi_{12} = B/T \quad (\text{あるいは, } \chi_{12} = A + B/T) \quad (1-4)$$

また、異分子間に水素結合などの特異的相互作用がない非極性高分子同士の混合では、 $\varepsilon_{12} = \sqrt{\varepsilon_{11} \times \varepsilon_{22}}$ と近似できるので、式(1-4)から χ_{12} は

$$\chi_{12} = \left(\frac{V_r}{RT} \right) (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (1-5)$$

となり、各構成ポリマーの溶解度パラメータ δ の差の 2 乗の形で表すことができる。

ここで、成分ポリマーがいずれも高分子量 (r_1, r_2 : 大) である状態を考えると、式(1-2)の中の combinatorial エントロピー得はきわめて小さい値となる ($\cong 0$)。

したがって、各構成ポリマーの溶解度パラメータに少しの差があれば、 ΔG_M は正となり相互溶解は生じ難いことになる。ここで、溶解度パラメータ δ は簡易的な分子団寄与法で算出することができるが、詳細な議論をするためには、PVT 測定等により実験的に求める必要がある¹⁵⁾。

一方、相溶性のパラメータとして界面張力 γ_{12} を利用することもできる。Broseta らは、 γ_{12} と χ_{12} の関係式として式 (1-6) を導いた。

$$\gamma_{12} = \frac{kT}{b^2} \left[\frac{\chi_{12}}{6} \right]^{1/2} \left[1 - \frac{\pi^2}{12\chi_{12}} \left[\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right] \right] \quad (1-6)$$

ここで、 k はボルツマン定数、 b は kuhn のセグメント長で 0.6~1nm 程度の値をとる。

本式より混合系の相溶性を上げるためには、 χ_{12} を下げる必要があることが分かる。そして、 χ_{12} の値を低下するためには

- ① 凝集力が近いポリマー同士を選択するか、もしくは共重合や変性等によって成分ポリマー同士の凝集力を近づける。
- ② ポリマー間の特異的な相互作用（水素結合、双極子—双極子、イオン結合）の利用
- ③ 相容化剤を添加する方法

等が考えられる。これらの方法において、最も効果的であるのは相容化剤を添加する方法とされており、Retsos らは pendant drop 法で polystyrene/polyisoprene ブレンド系に polystyrene-block-polyisoprene を少量添加すると界面張力が大きく低下することを報告している¹⁶⁾。

1.2.4 分散粒子径の制御技術

ポリマーアロイの相構造が物性に大きく影響を及ぼすことを 1.2.2 項で述べたが、最適な性能・機能が発現するためにはモルフォロジー制御が重要となる。そのための重要なパラメータである各成分の組成比や粘度比は、混練工程における海・島構造の形成、ドメインの分散形態等に多大な影響を与える。Taylor は、分散粒子径を制御する因子については理論 (1-7) 式を提唱している¹⁷⁾。

$$d = \left(\frac{C \gamma}{\eta_0 \dot{\gamma}} \right) f \left(\frac{\eta_0}{\eta} \right) \quad (1-7)$$

ここで,

d : 分散粒子径

η_0 : マトリックスの粘度

η : ドメインの粘度

γ : 構成ポリマー間の界面張力

$\dot{\gamma}$: せん断速度

C : 定数

である.

式 (1-7) より, 以下の事項が示唆される.

① 界面張力 γ が小さいと, 分散粒子径 d は小さくなる.

② マトリックス粘度が大きいと, 分散粒子径 d は小さくなる.

③ せん断速度 $\dot{\gamma}$ が大きいと, 分散粒子径 d は小さくなる.

④ マトリックスとドメインの粘度の比 $\frac{\eta_0}{\eta}$ は, 分散粒子径 d の大きさに関係する.

ここで, ①は相容化技術に関係し, ②と④は各成分の熔融粘度比の最適化に関係し, ③は押出機のスクリュースegment設計と押出条件等に関係する.

Wu は, 上記 Taylor の式をポリマー系に拡張し, 2種のポリマーを混練したときの数平均分散直径 d_n は次式で表されることを示した¹⁸⁾.

$$d_n = \frac{4\gamma_{12}}{\dot{\gamma}\eta_o} \left[\frac{\eta_d}{\eta_o} \right]^{\pm 0.84} \quad (1-8)$$

ここで, べき乗数 0.84 の符号は $\frac{\eta_d}{\eta_o} \geq 1$ のとき正, $\frac{\eta_d}{\eta_o} < 1$ のとき負となる.

(1-8) 式は, 以下の事項を示している.

① 混合系の界面張力が小さいと, d_n は小さくなる.

② 熔融粘度差が小さいと, d_n は小さくなる.

③ 混練時のせん断速度が大きいと, d_n は小さくなる.

一方, Serpe らは Wu の実験式では混合系のブレンド比が異なると適用できないとして, (1-9) 式を提案している.¹⁹⁾

$$d_n = \frac{4\gamma_{12}}{\dot{\gamma}\eta_b} \left[\frac{\eta_d}{\eta_b} \right]^{\pm 0.84} \left[(1 - 4(\phi_d\phi_m)^{0.8}) \right] \quad (1-9)$$

ここで.

η_b : 混合系の熔融粘度

ϕ_d : 分散相の体積分率

ϕ_m : マトリックスの体積分率

1.2.5 相容化剤

ポリマー間に強い相互作用を形成するための手法の一つに，“compatibilizer”（相容化剤）の添加がある。相容化剤は一般にブロックまたはグラフト共重合体からなる構造体であり，異種ポリマーブレンドに添加することにより耐熱性，強度，耐衝撃性，透明性等の性質を変化させることができる。現在の「compatibilizer」の意味は，本来の熱力学的定義とは異なり，工学の分野では「ブレンドにおける2種の高分子の性質の違いを緩和させ，相分離構造（組織）を安定化させる能力を有する高分子物質」という意味で広く用いられている^{26,27)}。

ブロック，グラフトコポリマーの相容化剤としての機能としては下記項目が挙げられる^{26~28)}。

- 1) ブロック，グラフトコポリマーの各ポリマーセグメントが両界面に局在する。
- 2) A相とB相の界面張力を減少させ，接触面積を増加させる。

実用的なポリマーブレンドを得るには微細化と微分散化することが重要であり，分散粒子径は $1\ \mu\text{m}$ 以下が好ましいと報告されている^{26~28)}。また，通常の高分子/高分子界面の界面張力は平均値が $10\ \text{erg}/\text{m}^2$ 程度であるのに対し，相容化剤を添加すると界面張力は $1/10$ になることが，実験的にも理論的にも立証されている^{26~28)}。

- 3) 高分子界面の厚みを増大させる。

界面の厚みとは，一方のポリマー粒子間の距離であるが，典型的な非相溶系では $10\ \text{\AA}$ 程度であるが，相容化剤が界面に存在するといわれる壁間距離（ligament thickness）が $2\sim 3$ 倍に厚化すると報告されている²⁹⁾。

- 4) 粒子間のエントロピー的反発が起こる。

粒子間に伸びるポリマー鎖が粒子の接近に伴って窮屈になるエントロピー的反発によってマイクロ分散が起こると報告されている^{30,31)}。

相容化剤を大別すると，分子構造内に反応性極性基を有さない「非反応型相容化剤」と反応型極性基を有する「反応型相容化剤」に分類できる。その相容化剤の基本骨格とその特徴をTable 1-1に示した。反応型のcompatibilizerの反応性極性基としては，主に，無水マレイン酸を中心とするカルボン酸，メタクリル酸グリシジルに代表されるエポキシ基，水酸基，オキサゾリン基等が知られている。一方，非反応型相容化剤としては，相容させるベースポリマーと同一ポリマーのセグメントを有するグラフト，ブロックポリマー等がある。非反応型相容化剤と反応型相容化剤を用いた研究報告一覧をTable 1-2とTable 1-3にそれぞれまとめて示した。

Table 1-1 Molecular structure and characteristics of compatibilizer.

Item	Non reactive-compatibilizer	Reactive-compatibilizer
Structure	ホモポリマー ³²⁾ ランダムポリマー ³⁰⁾ ブロック・グラフトポリマー ^{29,33)}	ランダムポリマー ブロック・グラフトポリマー
Example	PC エチレン-プロピレンゴム (EPR) PE-g-PS, SEBS	EGMA, SMA マレイン酸変性 SEBS EGMA-g-PMMA
Advantage	副反応等による物性低下が少ない 混練, 成形が容易	少量添加で効果が大きい 相溶困難なポリマーのミクロ分散可能
Disadvantage	効果が小さいため, 添加量が多く必要	副反応等による物性低下の可能性あり 反応に伴うため流動性が低下しやすい 混練, 成形条件制御が必要

Table 1-2 Studies of polymer blend with non-reactive compatibilizer.

Polymer A	Polymer B	Compatibilizer	Reference
PE	PP	PP-g-PE ³⁴⁾	J. Appl. Polym. Sci., 30, 1473 (1985)
PP	EPDM	PP-g-EPDM ³⁵⁾	MOL., 5, 94 (1986)
PS	PE	SEBS ³⁶⁾	J. Appl. Polym. Sci., 35, 653 (1988)
PBT	PS	PBT-b-PS ³⁷⁾	Polymer. Eng. Sci., 30, 30 (1990)
PA	PET	PA66-g-PET ³⁸⁾	Polymer. Eng. Sci., 24, 1330 (1984)
PDMS	PEO	PDMS-b-PEO ³⁹⁾	J. Polym. Sci., C. 34, 31 (1971)

Table 1-3 Studies of polymer blend with reactive compatibilizer.

Polymer A	Polymer B	Compatibilizer	Reference
PE	PA66	PE-g-MAH ⁴⁰⁾	J. mater. Sci., 24, 2025 (1989)
PP	PET	PP-g-AA ⁴¹⁾	Polymer. Eng. Sci., 30, 355 (1990)
PET	PE	EGMA ⁴²⁾	Preprints of the ACS Div. of Polym. Matls, Sci. & Eng., 67, 317 (1992)
PBT	EP	EP-g-EMGA ⁴³⁾	Polymer. Eng. Sci., 32, 1 (1992)
PBT	EP	EP-g-MAH ⁴⁴⁾	Polymer., 31, 1239 (1990)
PPE	PA66	P(St/AA) ⁴⁵⁾	Polym. Bull., 27, 465 (1992)

1.3 PP/PE ブレンド材料の研究動向について

PP と PE は似た分子構造を有するが、互いに非相容であり⁴⁶⁾、これらブレンド材料は脆性的であることを Robertson らが PP/LDPE と PP/HDPE ブレンド材料において報告を行っている⁴⁷⁾。また、PP/PE ブレンド材料含むポリオレフィン系ポリマーアロイのモルフォロジーも、海島構造をとるものが多く、分散相のサイズ、形状、粒子壁間距離などが物性に大きく寄与していると報告されている⁴⁸⁾。これら非相容な PP/PE ブレンド材料に相溶性を高める（界面張力を低下させる、海島構造の島相の分散を微分散化する等）手法として各種相容化剤を添加し、力学的物性やモルフォロジーの改質に関する研究例が多数報告されている。例えば PP と HDPE と或いは LDPE とのブレンドに関する研究において、Fig.1-2 に示す構造を有する EPR⁴⁹⁾、無水マレイン酸をグラフトした EPR（エチレン-プロピレンゴム；エチレンとプロピレンとの共重合体）や Fig.1-3 に示す構造を有する EPDM（エチレン-プロピレン-ジエンゴム；エチレンとプロピレンとの共重合体である EPR に少量の第 3 成分を導入し主鎖中に 2 重結合をもたせたもの）を用いて PP/LDPE ブレンドの相容化を試みた研究が報告されている^{50~52)}。EPDM は衝撃強度を著しく向上させる効果を有することも報告されている。これらは、分子内に PP と PE に類似する構造を有することで互いの分子と親和性が高められるために相容化剤としての効果が発現するものと考えられる。

PP/PE ブレンド材料のモルフォロジー観察は、PE と PP の物理化学的特性が似ているため非常に困難であるが、多数の論文で様々なモルフォロジー観察法が報告されている。例えば①蛍光染色でラベル化した試料をレーザー走査型共焦点蛍光顕微鏡（Laser Scanning Confocal Fluorescence microscopy）を用いて観察する方法⁵³⁾、②イオンプラズマによるポリマー間をエッチングし相構造を観察する方法⁵⁴⁾、③トルエン/キシレンによる非晶部をエッチングして球晶中のラメラ構造を観察する方法⁵⁵⁾、④凍結切断法によるフィルム破断面の観察、そして四酸化ルテニウム（RuO₄）を電子染色剤として染色成分高分子の反応性の差を利用した方法^{56~62)}等がある。一般的なモルフォロジー観察に用いられる凍結切断法について、Ha らは PP/PE ブレンド材料の PP 相の網目状構造の大きさは相容化剤としての EPDM-g-MAH の添加量増加とともに微分散化していくことを報告している⁵²⁾。また、Lin らは、蛍光染色でラベル化した PE をレーザー走査型共焦点蛍光顕微鏡で PE の分散相を観察することにより、相容化剤添加による PE 島相の微分散化を確認している⁵³⁾。

これら EPR、EPDM や SEBS 等を用いた相容化剤添加による PP/PE ブレンド系材料の力学的特性やモルフォロジー特性の改質技術に関する研究は数多く検討されており、ポリオレフィン系材料のリサイクルといった観点においても、PP/PE ブレンド材料の相容化技術の検討は重要な位置付けにある。特に組成比が常に一定でないリサイクル PP/PE ブレンド材料への適用を視野に入れると、いかなる組成比においても PP と PE を相容することができる相容化剤の構造、分子量や添加量等の検討や PP 及び PE の種類・分子量の検討は非常に重要な位置付けにあると考えられる。

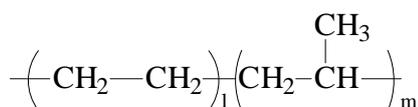


Fig.1-2 EPR

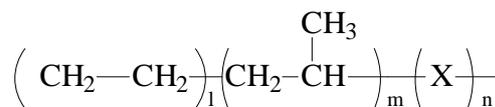


Fig.1-3 EPDM

1.4 PP/PA ブレンド材料の研究動向について

PP/PA ブレンド材料も単一成分では成し遂げられない材料特性を異なる性能を有する材料とブレンド化したポリマーブレンドやポリマーアロイの一つである。前述したように熱可塑性樹脂であるポリプロピレン (PP) は、低価格で耐水性、耐薬品性、成形加工性が優れており、自動車部品や一般消費材として多用されているものの、弾性率が低く、耐熱性が劣るといった欠点を有する。

一方、ポリアミド (PA) は、靱性に優れ、高い耐熱性を有する材料であるが、吸水性が高く、耐酸性が劣るため、両者を複合化することにより特性改善ができるものと期待される。

これまで、PP を含むポリオレフィンと PA の 2 成分ブレンド材料について研究された論文が多数報告されている^{63~69}。例えば、PP/PA ブレンド材料の力学的特性とモルフォロジーの改善策の一つとして反応性極性基を有する相容化剤を添加する方法があり、相容化剤として PP-g-MAH (無水マレイン酸変性 PP)^{70,72,74,75}, SEBS-g-MAH (無水マレイン酸変性 SEBS)^{76~79}, PP-g-AA (アクリル酸変性 PP)^{80,81}, アクリル酸/ブチルアクリレート/スチレン^{82~84} やアイオノマー^{85,86}, エポキシ含有共重合体^{87,88}等が用いられている。

1968年に井出らは、相容化剤として PP-g-MAH を添加した PP/PA6 (80/20 wt/wt%) ブレンド材料のモルフォロジーと力学的特性について報告している⁷⁴。本報告では、押出機内で PP のラジカル開始剤として過酸化剤 (peroxide; PO) を用いており、PP 主鎖部に発生したラジカルが、無水マレイン酸と反応することで無水マレイン酸変性 PP (PP-g-MAH) を生成する (Fig.1-4)。この PP-g-MAH を PP と PA の相容化剤として押出機で再度溶融混練すると、PP-g-MAH の酸無水物と PA6 分子の末端アミノ基との反応により系内に PP-g-PA6 が生成するとされている (Fig.1-5)。このグラフトポリマーは両者の界面に存在し、PA6 ドメインの分散性が向上すると同時に、PP/PA6 ブレンド材料の力学的特性が改善されると報告している。そして、彼らはマレイン酸と PA6 末端のアミノ基が反応していることを裏付けるため、形成物であるグラフトコポリマーの存在を確認している。

一方、J. Duvall らは、PP-g-MAH 添加した PP/PA66 ブレンド材料の力学的特性やモルフォロジーの改質効果の関係について報告している⁷²。その中で彼らは、酸変性度が異なる 2 種類の PP-g-MAH を PP マトリックスの PP/PA66 ブレンド材料に用いた結果、高酸変性度 PP-g-MAH を用いた系においては PA66 粒子がサブミクロンオーダーのドメインへと微分散化するが、引張最大破断伸びが得られるのは、低酸変性度 PP-g-MAH を用いた方が効果的であると結論付けている。

また、R. Holsti らは、PA6 と iPP ブレンド材料においてフマル酸をグラフト化したエチレン-アクリル酸ブチル (E-BA-g-FA), PP-g-MAH, マレイン酸変性スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体 (SEBS-g-MA) やエポキシ基を有するグリシジルメタクリレートを含んだエチレン-エチルアクリレート-グリシジルメタクリレート (E-EA-GMA) を相容化剤として用いた系について報告している⁷⁶。そして、各ブレンド材料の力学的特性、モルフォロジー観察、熱的特性やレオロジー特性について行った結果、SEBS-g-MAH が力学的特性に与える影響が最も大きいと結論付けている。

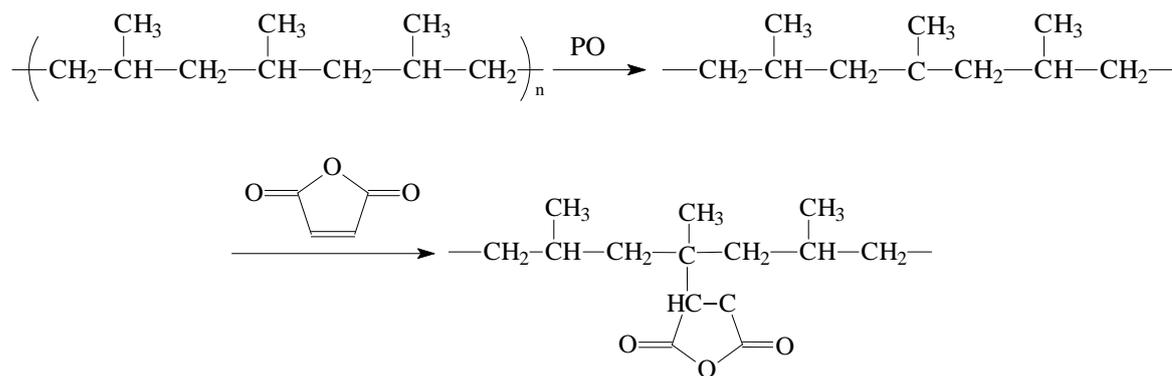


Fig.1-4 Ideal reactions of PP with MAH via PO.

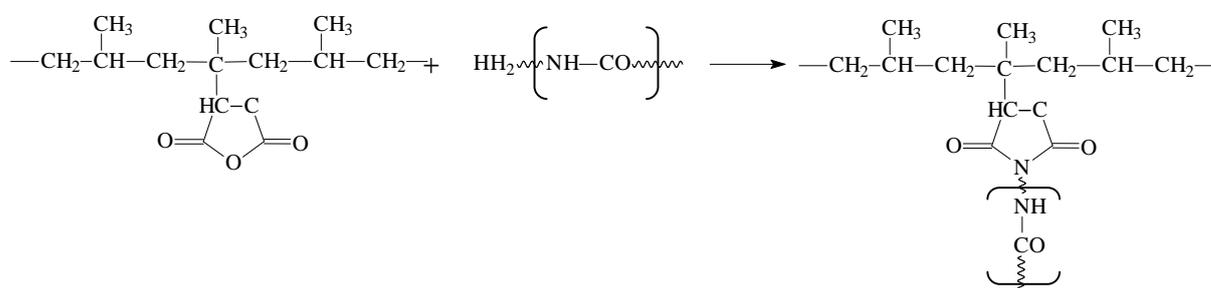


Fig.1-5 Reaction scheme for chemical compatibilization of PP with PA.

上記のように PP/PA ブレンド材料において各種相容化剤添加による力学的特性やモルフォロジー改質効果に関する研究報告例は多数あるものの、その試料調製条件が各種物性やモルフォロジーに与える影響について研究された例は少ない。例えば、Pal らは PP-g-MAH 添加 PP/PA6 ブレンド材料の混練条件と各種特性の効果について報告しているが、その結果は 2 軸押出機を用いて異なるスクリー回転数で材料を熔融ブレンドした結果、高せん断ブレンド材料は低せん断ブレンド材料より良い特性が得られることのみを示唆しているに過ぎない⁷⁵⁾。また、PP は、PA6 融点付近の高温の熱負荷とスクリーの高せん断により劣化が進行しやすくなることを来田村らが報告しているが、その中で PP の劣化抑制には押出し速度よりも押出し成形温度を下げるのが重要とのみ報告されている⁸⁹⁾。

1.5 電子線照射技術について

PP系ブレンド材料の耐熱性を向上させるための手法として、ガラス繊維や炭素繊維などの繊維複合化技術が工業的に広く用いられているものの、環境負荷低減の観点から部品の軽量化や高意匠性が求められる部位には適用が非常に困難な状況である。そのため、PPの分子構造において架橋構造形成に伴う原子間の結合エネルギーの向上化に着目した。架橋構造形成には、熔融した樹脂の中に反応開始剤としての過酸化剤と架橋剤を投入することで、連続的に架橋反応を促進させる動的架橋方法や成形品の中に含まれる架橋剤を電子線や γ 線などの電離放射線照射により架橋する方法がある。成形工程が別途必要な動的架橋方法は、架橋構造形成による流動性の著しい低下に伴い、成形性に支障をきたす可能性が高いと考えられる。一方、後者は上記のような懸念事項は殆どないと考えられる。そのため、本報において、PP系ブレンド材料の耐熱改質技術として電子線照射技術を用いた。次節では当該技術の特徴についてまとめた。

1.5.1 放射線の種類と特徴⁹⁰⁾

放射線の種類を Table 1-4 に示す。放射線は、X線や γ 線などの電磁放射線と高速の電子・陽電子、高速の水素イオン・ヘリウムイオン、更に重い原子のイオンなどの粒子放射線に大別される。また、電荷を持たない高速の中性子も分子を励起したりイオン化する粒子放射線である。電子線は放射線の一種であり、エネルギーを持った電子の流れを意味する。

Table 1-4 放射線の種類

区分	項目	生成方法
電子放射線	X線	制御X線, 特性X線など, 核外電子の減少に伴って生成
	γ 線	原子核のエネルギー状態の変化に伴って生成
電荷を持った 粒子放射線	β^+ 線, β^- 線	原子核から放出される電子
	電子線 (EB)	加速器で生成
	陽子線	加速器で生成
	重陽子線	加速器で生成
	α 線	原子核から放出される He 原子核
電荷を持たない 粒子放射線	種々の重イオン や中間子	加速器で生成
	中性子	電子路, 加速器, ラジオアイソトープ等を利用して生成

1.5.2 電子線の電離・励起作用⁹⁰⁻⁹²⁾

電子線を物質に衝突させると電子と物質との相互作用により、物質は電離作用（イオン化）や励起状態となる。高エネルギーを有する電子が物質、特に有機化合物を通過するときのエネルギーの損失は、媒体分子の核外電子とのクーロン相互作用を介した非弾性散乱によるものが殆どである。この相互作用によりエネルギーの高い二次電子を発生させ、この二次電子が媒体分子をイオン化または、電子励起させる。このようにエネルギーを有する電子線等を「電離放射線」とい

い、そのエネルギーで物質を電離（イオン化）させる能力を持つ放射線を意味する。

現在、放射線化学工業に用いられている放射線のほとんどが電子線照射装置による電子線である。一方、放射性同位元素である ^{60}Co が崩壊する際に放出される γ 線も、その透過性が強い特長を活かし、工業用として利用されている。電子線照と γ 線の特徴を Table 1-5 に示す。

Table 1-5 Characteristics of EB and γ .

方法	電子線	線
装置	電子加速器	放射線源の露出装置
主要因子	線量 (電流・電圧・搬送速度)	線量 (線源強度・線源配置・時間)
透過性	大；200 mm の水を通過すると半減	小；1 MeV 電子の飛程は水中で約 4 mm
線量率	10 kGy/s も可能	最大 10 kGy/hr
処理方法	連続式	連続式
処理時間	数秒～分	数時間
後処理	不要	不要
環境問題	なし (電源 OFF で放射線ストップ)	大量の放射性元素使用 廃棄物処理が問題 線量率の管理が必要

1.5.3 電離放射線の工業利用

電離放射線を用いた技術は、高分子の架橋、硬化、殺菌・滅菌、グラフト重合など様々な分野で材料改質技術として使用されている。

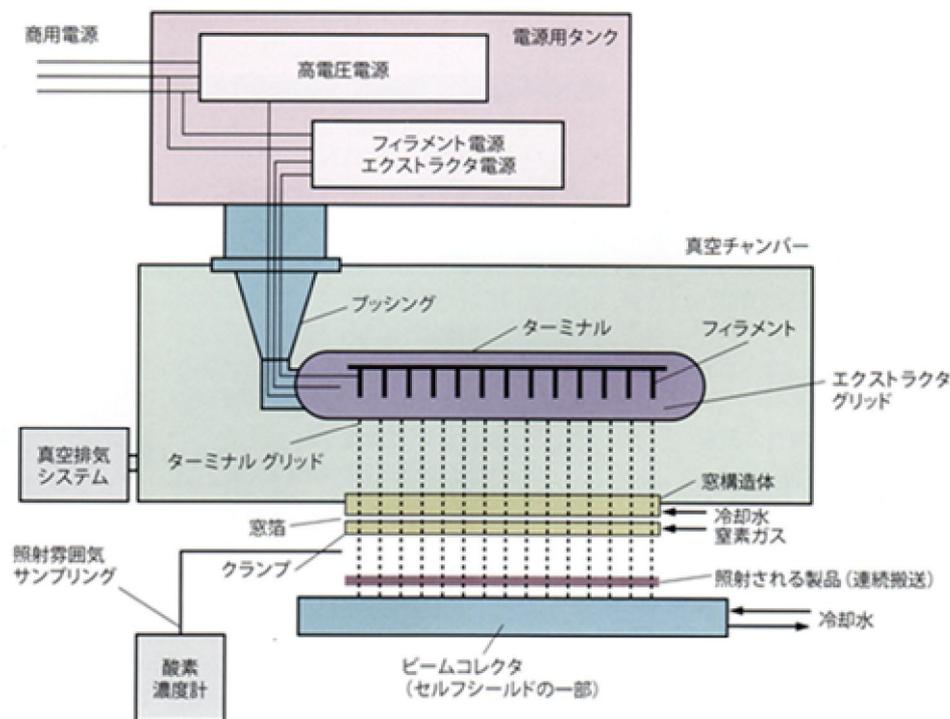
高分子の架橋に関しては、電線材料の架橋、タイヤ製造、熱融着型 ABS センサーケーブルや鉛フリーはんだ対応射出成形部品に使用されている。電線材料被覆には、一般的にポリ塩化ビニル (PVC) やポリエチレン (PE) が用いられているが、PVC を燃焼した際に発生するダイオキシンの生成問題や、PE のハロゲンフリー難燃化対策として添加する添加剤による強度低下問題の対応として、反応性シランカップリング剤を金属水酸化物とポリエチレン系ポリマーに添加したものを電子線照射により結合させることにより、強度や耐熱性を向上させている⁹³⁾。

硬化技術については、高機性能フィルム⁹⁴⁾、構造部材⁹⁵⁾や塗料・印刷分野⁹⁶⁾に使用されている。特に、構造部材については、航空機の軽量化として使用されている“炭素繊維強化プラスチック”の熱硬化樹脂の硬化促進技術として検討されている^{97,98)}。殺菌・滅菌については、医療用具（カテーテルや点眼液のキャップ）の滅菌⁹⁹⁾や食料品（ペットボトル）の殺菌¹⁰⁰⁾等に使用されている。

放射線を用いた重合は、常温あるいは低温下で重合開始剤を使用せず行うことができる利点はあるが、工業的に成功例は非常に少なく、PE にアクリル酸をグラフトし、ボタン電池の隔膜に応用した例が存在するのみである¹⁰¹⁾。

1.5.4 電子線発生原理と装置の構造¹⁰²⁾

電子線は、真空チャンバー内のフィラメントで生じた熱電子をグリッドによって引き出し、さらにウインドウとの間にかけてられた高電圧（80～300 kV）によって、電子を一気に加速させる。加速された電子は電子流となり、窓箔（薄い金属箔）を通過して大気側に飛び出す（Fig.1-6 参照）。



((株)アイ・エレクトロンビーム HP より引用)

Fig.1-6 Electron beam device.

1.5.5 電子線照射によるポリマー材料の劣化・改質技術の研究

電子線や γ 線を用いたポリマー材料の劣化・改質技術に関する論文は数多報告されている^{103~110)}。

ポリエチレンは、電子線照射により架橋するタイプの典型的な架橋型高分子であり、分子量や分子構造の違いによる架橋度合いの影響について研究されており、分子量が同じであれば、密度が小さいほど（結晶化度が低いほど）ゲル化しやすいと報告されている^{103,104)}。これは結晶領域では分子鎖の運動が束縛されているため、架橋反応が進行しにくいと考えられる。更に、照射温度が高くなると架橋効率が高くなることも報告されている。例えば Guozhong らは、照射温度の上昇に伴いゲル化に必要な線量は低下し、架橋度は大きくなると報告している^{105,106)}。但し、照射温度が高いほど分子鎖切断も促進されることを確認している。

一方、PP は、 α 位の炭素に1個のメチル基を有するため電子線照射により架橋反応と分子鎖切断がともに進行するといわれている。吉井は γ 線と電子線によるPPの照射損傷について酸化量と力学的性質を定量化した結果、PPは γ 線よりも電子線の方が照射損傷を受けにくいことを明らかにした^{107~109)}。また、彼らは1,6-ヘキサジオール-ジアクリレートなどの2官能のアクリレートモノマーが架橋効率に優れているため低い線量でPPの改質が可能であると報告している¹¹⁰⁾。ま

た、宿島らはブロック PP とランダム PP それぞれにトリメチロールプロパントリメタアクリレート (TMPTMA) を添加した材料に電子線照射し架橋度合を評価した結果、120 kGy の照射で架橋してゲル分率が共に 40~60 %に達することを見出した。また、ランダム PP は 240 kGy でも破断伸びが 500 %と高く保持され、放射線架橋にはランダム PP が適していると報告している¹¹¹⁾。Steller らはスチレン-エチレン/ブチレン-スチレン (SEBS) をブレンドした PP は、スチレン-ブタジエン-スチレン (SBS) をブレンドしたものよりも高い耐放射性を有することを明らかにした¹¹²⁾。本論文では、PP/SBS ブレンド材料への電子線照射は、結晶及び非晶の PP 相や弾性体である SBS 相の構造変化を誘起させると述べている。

PA の電子線照射に関する研究も多数報告されている¹¹³⁻¹¹⁶⁾。Aytac らは、 γ 線と電子線が PA6 と PA66 の織物の力学的特性に与える影響について研究した¹¹³⁾。彼らは γ 線照射による両材料の力学的特性の低下は電子線照射よりも大きいということを見出した。Pramanik らは、PA66 の電子線照射すると弾性率を向上させ、熱分解速度を減少させることを確認した。この結果は電子線照射により PA が 3 次元構造を形成したためと推定している¹¹⁴⁾。

最近では、ポリオレフィンの他に生分解性ポリマーへの電子線照射技術も注目されている。長澤はポリ乳酸に各種多官能モノマーを添加して電子線照射し、生成したゲル分率を測定した結果、トリメタアクリルイソシアヌレート (TMAIC)、トリメチルプロパンメタクリレート (TMPTMA) やジエチレングリコールジメタクリレート (EG) を添加した系においては、ゲルが生成されず分解のみが起きているのに対し、1,6-ヘキサンジオールアクリレート (HDDA)、トリメチルプロパントリアクリレート (TMPTA) やトリアリルイソシアヌレート (TAIC) を添加した系ではゲルが生成し架橋構造が形成していることを報告している¹¹⁷⁻¹¹⁹⁾。神らは、ポリ乳酸 (ポリ-L-ラクチド) の放射線架橋を検討した。ポリ乳酸に多官能モノマーであるトリアリルイソシアヌレート (TAIC) を添加した材料を真空中で γ 照射するとゲル化率は、TAIC 濃度、照射線量の増加に伴い増加することを DSC や動的粘弾性の測定により確認している¹²⁰⁾。これら PLA と TAIC の架橋反応は、放射線照射により PLA 主鎖の炭素から水素が引き抜かれて生成したアルキルラジカルに、架橋剤としての多官能モノマーのアクリル基が結合していると考えられる¹²¹⁾。また、中野らも PLA に TAIC を添加すると、耐熱性が向上することを TMA 測定により確認している¹²²⁾。

その他各種ブレンド材料の電子線照射による架橋や分子鎖切断に関する研究として、PP/PE¹²³⁾、PE/エチレン酢酸ビニル (EVA)¹²⁴⁾、ポリ乳酸 (PLA) /ポリブチレンテレフタレート (PBT)¹²⁵⁾ 等が報告されているが、PP/PA6 ブレンド材料について取組まれた研究はこれまでされていない。

以上のように、電子線を用いた高分子の材料改質技術は、架橋、硬化、殺菌・滅菌、グラフト重合などの幅広い分野に利用されつつあるが、現在の検討は、特定の高分子材料に限定的である。今後、様々な高分子材料に電子線照射技術により改質した材料の基礎的な知見を習得し、新規材料設計及び製品設計技術を構築する必要性が増すと考える。

1.6 本論文のテーマと概要

本論文は、PP/PE ブレンド材料や PP/PA ブレンド材料について、相容化剤や電子線照射技術が力学的・熱的特性及びモルフォロジーに与える改質効果を把握することを目的とし行った研究について、以下の4章に成果としてまとめた。

第2章

『リサイクル・PP/PE ペレットへの相容化剤添加による力学的特性の向上に関する研究』

第2章では、PP/PE ブレンド材料に対する EPR, EPDM や SEBS 等の一般的な相容化剤ではなく、その他分子構造が異なる各種相容化剤をリサイクル PP/PE (r-PP/PE) ブレンド材料に添加することにより、各種力学物性（降伏応力、弾性率、破断伸び等）や耐衝撃性等の機械的特性に与える影響について検討を行った。

本章では、r-PP/PE ペレット中に含まれる各 PP, PE 成分の配合量を同定し、EEBE（ポリオレフィン結晶 δ b- ポリエチレンブチレン δ b- ポリオレフィン結晶）が r-PP/PE ブレンド材料で最も力学的物性の向上効果が認められることを明らかにした。

第3章

『PP/PE/相容化剤系材料のモルフォロジーと力学的特性に関する研究』

第3章では、ヴァージン試料の PP と PE を用いて、組成比の異なる一連の PP/PE ブレンド材料を調製し、そのモルフォロジーと力学的特性に関して検討した結果をまとめた。第2章において r-PP/PE ブレンド材料に相容化効果が最も発現した EEBE を相容化剤として用い、各組成比の PP/PE ブレンド材料への添加効果について検討を行った。

その結果、EEBE を 3 wt% 添加すると全組成比において引張破断伸びが 1000 %を超えるような延性的な特性に変化することを見出した。また、PP/PE=30/70 ブレンド材料では耐衝撃性の顕著な温度依存性が認められ、これが EEBE の α 分散 (T_g) 領域における粘弾性的な分子運動緩和機構に起因することを明らかにした。次に、EEBE はモルフォロジーの改質効果を有することを明らかにし、更には、各分散ピークの活性化エネルギーは PP/PE 組成に係わらず一定であることを明らかにした。これらの結果により EEBE を PP/PE ブレンド材料に添加することによる力学的特性の向上効果は、各ブレンド成分の分子運動性の向上に起因するものではなく、各相の界面張力等の物理化学的性質の改質効果や巨視的なモルフォロジー改質効果に起因することを提唱した。

第4章

『RP法を用いた PP/PA6/マレイン酸変性 PP ブレンド材料の力学物性改質技術』

第4章では、PP と PA6, 更には反応性相容化剤である PP-g-MAH を添加する際の混練条件と当該ブレンド材料の力学的特性とモルフォロジーの改質効果について検討した結果についてまとめた。

RP法を用いた PP/PA6/マレイン酸変性 PP ブレンド材料では、反応性相容化剤 PP-g-MAH の添加条件としては、「PA6 と相容化剤をサイドフィードより供給する方法が PP/PA6 ブレンド材料の延性賦与効果が最も高く、また PA6 分散相の微細化効果も高い」ことを明らかにした。また、PP

分子量とマレイン酸変性量の異なる2種類のPP-g-MAHを用いた結果、マトリクスPP相との相容化効果を発現するためには、ある程度の相容化剤PP分子量が必要であることを明らかにした。次に、PP/PA6ブレンド材料への相容化剤の添加量効果について検討した結果、PP/PA6ブレンド試料は相容化剤量の増加に伴い引張破断伸びと弾性率が向上する効果を発現すること、またPA相の分散粒子径は相容化剤の添加量と共に顕著に減少する効果を発現することを見出した。最後に、弾性率の向上と破断伸びの向上効果は、PP相とPA6相の界面状態の改善による効果であり、弾性率の向上効果はマトリクスPPの結晶化度の増加が支配的である可能性を提唱した。

第5章

『PP/PA6ブレンド材料の電子線照射による力学的・熱的特性改善技術に関する研究』

第5章では、電子線照射がフィラーとしてのタルク、相容化剤としてのマレイン酸変性スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体(SEBS-g-MA)と架橋剤としてのトリアリルイソシアヌレート(TAIC)を添加したPP/PA6ブレンド材料の力学的及び熱的特性と分子運動性に与える効果について検討した結果についてまとめた。

電子線照射したPP/PA6ブレンド材料では、SEBS-g-MAH及びTAICをタルク含有PP/PA6ブレンド材料に添加すると、力学的及び熱的特性は電子線照射量の増加に伴い向上することを見出した。また、電子線照射量の増加によりPP相とPA6相の融点が低下し、結晶化度が減少することを明らかにした。この現象は電子線照射により各結晶の構造的な欠陥が増加したことやPPとPA6の界面相互作用がSEBS-g-MAH添加により増大した結果であると提唱した。次に、PA6のβ緩和強度と電子線照射量には相関関係が存在し、電子線照射量の増加に伴い緩和強度の温度ピークが高温側にシフトすること、更には貯蔵弾性率に平坦領域が発現し、またその弾性率は電子線照射量の増加に伴い増大することを見出した。これは3次元網目構造がPPやPA6内のアモルファス領域で形成された結果であることを提唱した。

尚、各章での力学的特性を統一していない理由は、以下の通りである。

章	曲げ試験 実施有無	理由
2	あり	リサイクルPE/PPペレット材料を、肉厚用材料(擬木等)から薄肉用材料(プランター等)として利用するためには、曲げ試験による実成形試料の剛性評価が必要であったために曲げ試験を行った。
3	なし	相容化剤添加による相溶性評価については、通常引張り試験における破断伸びで評価されているため、曲げ試験は行わなかった。
4	なし	同上
5	あり	電子線によるPP/PA6ブレンド材料の熱的特性や力学的特性に与える影響を明確にする必要があったこと、また熱的特性評価としての荷重たわみ温度測定方法は、曲げによる変形モードと同じであることから曲げ試験を行った。

参考文献

- 1) Townsend Polypropylene Report 2008ö, Townsend,Chapter 2, (2008).
- 2) 触媒工業協会, http://www.cmaj.jp/catalyst_info/column/view/20
- 3) 日本ポリプロ株式会社 HP, <http://www.pochem.co.jp/jpp/product/wintec/wintec.html>
- 4) 佐藤秀樹, 自動車用ポリプロピレン複合材料, 住友化学テクニカルレポート (2009).
- 5) 野村孝夫, 西尾武純, 佐藤寛樹, 佐野博成, 高分子論文集, Vo1.50, No.19 (1993).
- 6) 野村孝夫, 西尾武純, 佐藤寛樹, 佐野博成, 高分子論文集, Vo1.50, No.27 (1993).
- 7) 野村孝夫, 西尾武純, 田中秀明, 森謙次, 高分子論文集, Vo1.52, No.2 (1995).
- 8) 野村孝夫, 西尾武純, 秋山雅也, 杉原栄一, 田中耕三, 高分子論文集, Vo1.52, No.90 (1995).
- 9) 野村孝夫, 松田雅敏, 西尾武純, 林晃誠, 若林秀, 藤田祐二, 岐重之, 高分子論文集, Vo1.55, No.8 (1998).
- 10) 高分子学会編, ポリマーアロイ基礎と応用 (東京化学同人), pp.1-5 (1993).
- 11) 藤堂昭, 包装技術便覧 (第4版), 第3編 3-20, ポリマーアロイ, 日本包装技術協会編 (1994).
- 12) Silberberg, J. and C. D. Han, J. Appl. Polym.Sci.,22,599(1987).
- 13) Wu, S., Polymer, 26, p1855-1863(1985).
- 14) 加藤清雄, 高分子討論会予稿集, 43, p3206-3207(1994).
- 15) Polymer Handbook 4th edition,VII /675, (John Willy& Sons, Inc.) (1990).
- 16) Retsoos. H., Macromolecules, 34 (15), p529565305 (2001).
- 17) Taylor, G.I., Proc. Royal Soc.(A), 146, p501 (1934).
- 18) Wu, S. Polymer Eng.& Sci.,27,335-343 (1987).
- 19) Serpe, G.,J. Jarrin and F. Dawans, Polymer Eng. & Sci., 30, 3553-3565 (1990).
- 20) L. H. Krings, G. H. W. Buning, E. Nies: J.Appl. Polym. Sci., 44 (2), 225, (1992).
- 21) P. M. Cham, T. H. Lee, H. Marand: Macromol., 27, (5), 4263 (1994).
- 22) T. Nose: Prog. Pac. Polym. Sci., 3, 1, (1994).
- 23) T. Ouhadi, R. Fayt, R. Jerome, P. H. Teyssie: J.Appl. Polym. Sci., 32 (6), 5647, (1986).
- 24) B. Boutevin, Y. Pietranta, T. Sarraf: Angew Makromol. Chem., 148, 195, (1987).
- 25) P. Knaub, Y. Camberlin, J-F. Gerard: Polymer, 29, (8), 1365, (1988).
- 26) L.N.Vaalsamis, M. R. Kearney, S. S. Dagli, D.D. Merhta, A. P. Polchocki: Adv. Polym. Technol., 8 (2), 115, (1988).
- 27) E. Gattiglia, F. P. La Mantia, A. Turturro, A. Valenza: Plym. Bull., 21, (1), 47, (1989).
- 28) C, H, choi, S. M. Lee, B. K. Kim: Polym Adv. Technol., 5, (6), 327, (1994).
- 29) K. Kato: Polym. Eng. Sci., 7, 38, (1967).
- 30) J. S. Trent: Macromol., 17, 2930,(1984).
- 31) D.Montezions, B. G. Wells, J. L. Burns: J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 23, 421, (1985).
- 32) D.Montezions, B. G. Wells, J. L. Burns: J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 23, 421, (1985).
- 33) J. S. Trent, J. I. Socheinbeim, P. R. Couchman: Macromol., 16, 589,(1983).
- 34) J. Appl. Polym. Sci., 30, 1473 (1985).
- 35) MOL., 5, 94 (1986).

- 36) J. Appl. Polym. Sci., 35, 653 (1988).
- 37) Polymer. Eng. Sci., 30, 30 (1990).
- 38) Polymer. Eng. Sci., 24, 1330 (1984).
- 39) J. Polym. Sci., C. 34, 31 (1971).
- 40) J. mater. Sci., 24, 2025 (1989).
- 41) Polymer. Eng. Sci., 30, 355 (1990).
- 42) Preprints of the ACS Div. of Polym. Matls, Sci. & Eng., 67, 317 (1992).
- 43) Polymer. Eng. Sci., 32, 1 (1992).
- 44) Polymer., 31, 1239 (1990).
- 45) Polym. Bull., 27, 465 (1992).
- 46) W. Y. Chiu and S. J. Fang, J. Appl. Polym. Sci., vol.30, 1473-1489 (1985).
- 47) R. E. Robertson and D. R. Paul, J. Appl. Polym. Sci., 17, 2579 (1973).
- 48) Taylor, G.I., J. Appl. Polym. Sci., 16, 461 (1972).
- 49) Wen-Yen Chiu, Shwu-Jen Fang, J. Appl. Polym. Sci., Vol.30, 4, p 1473-1489, (1985).
- 50) Fortelny I, Krulis Z, Michalkova D. Die Angew Markromol. Chem., 238, 97-104 (1996).
- 51) Si Chunley, Chen Wei. Shenyang Huagong Xueyuan Xuebao, 10 (1), 65-66 (1996).
- 52) Chang-Sik Ha, Hae-Dong Park, Youngkyoo Kim, Soo-Ki Kwon, Polymers for Advanced Technologies, Vol.7, 483-492, (1996).
- 53) Lin Li, L, Chenm P, Bruin, M. A. Winnik, Polym. Ad. Tech., pp.979-991, (1997).
- 54) H. Sano, Preprints of Annual Meeting of Union of Chemistry-Related Societies in Chubu Area, Japan, 198, (1975).
- 55) L. J. Mao, Z. P. Zhang, S. K. Ying: Polym. Commun., 32 (8), 242, (1991).
- 56) H. Sano, T. Usami, and H. Nakagawa, Polymer, Vol.27, Oct. 1497-1504, (1986).
- 57) D. Montezinos, B. G. Wells, and J. L. Burns, Journal of Polymer. Science: Polymer Letters Edition, Vol.23, 421-425 (1985).
- 58) S. Wolfe, S. K. Hasan, and J. R. Campbell, Chem. Commun, 1979, 1420, (1970).
- 59) J. S. Trent, J. I. Scheinbeim, and P.R. Couchman, J. Polym. Sci. Polym. Letters Ed., 19, 315, (1981).
- 60) J. S. Trent, J. I. Scheinbeim, and P.R. Couchman, Macromolecules, 16, 589, (1983).
- 61) J. S. Trent, J. I. Scheinbeim, and P.R. Couchman, Polym. Sci. Technol., 22, 205 (1983).
- 62) Chang-Sik Ha, Hae-Dong Park, Youngkyoo Kim, Soo-Ki Kwon, Polymers for Advanced Technologies, Vol.7, pp.483-492, (1996).
- 63) B. R. Liang, J. L. White, J. E. Spruiell, and B. C. Goswami, Polypropylene/nylon 6 blends: phase distribution morphology, rheological measurement, and structure development in melt spinning, Journal of Applied Polymer Science, Vol.28, pp. 2011-2032 (1983).
- 64) B. D. Favis, The effect of processing parameters on the morphology of an immiscible binary blend, Journal of Applied Polymer Science, Vol.29, pp.285-300 (1990).
- 65) P. M. Subramanian, and V. Mehra, Lamellar morphology in polymer blends: Structure and properties, Polymer Engineering and Science, Vol.27, pp.663-668, (1987).

- 66) L. A. Utracki, M. M. Dumoulin, and P. Toma, "Melt rheology of high density polyethylene/polyamide-6 blends", *Polymer Engineering and Science*, Vol.26, pp.34-44, (1986).
- 67) D. Braun, U. Eisenlohr, "Zweiphasige Mischungen aus Polyamid 6 und Polythylen", *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, Vol.58, No.1, pp.227-241 (1977).
- 68) Bo-Run Liang, James L. White, Joseph E. Spruiell, and Bhuvnesh C. Goswami, "Polypropylene/nylon 6 blends: Phase distribution morphology, rheological measurements, and structure development in melt spinning", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.28, pp.2011 -2032(1983).
- 69) I. Gróf, O. Turóvá, and A. Marcin, "Structure of fibres prepared from polypropylene-polycapramide mixture. 1. Undrawn fibres", *Acta Polymerica*, Vol.40, pp.344-349 (1989).
- 70) S. C. TJONG, "The falling weight impact properties of maleic anhydride compatibilized polypropylene/polyamide blends", *Journal of Materials Science*, Vol.32, pp.4613-4617 (1997).
- 71) Patrick Van Gheluwe, Basil D. Favis, and Jean -Pierre Chalifoux, "Morphological and mechanical properties of extruded polypropylene/nylon-6 blends", *Journal of Materials Science*, Vol.23, pp.3910-3920 (1988).
- 72) J. Duvall, C. Sellitti, C. Myers, A. Hiltner, and E. Baer, "Effect of compatibilization on the properties of polypropylene/polyamide-66 (75/25 wt/wt) blends", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.52, Issue2 pp.195-206 (1994).
- 73) Patrick Van Gheluwe, Basil D. Favis, and Jean -Pierre Chalifoux, "Morphological and mechanical properties of extruded polypropylene/nylon-6 blends", *Journal of Materials Science*, Vol.23, pp.3910-3920 (1988).
- 74) Ide F, Hasegawa A, "Studies on polymer blends of nylon 6 and polypropylene or nylon 6 and polystyrene using the reaction of polymer", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.18, Issue 4, pp.963-974 (1974).
- 75) Subodh Kumar Pal, and D. D. Kale, "Effect of processing conditions and properties of PP/Nylon 6 blends", *Journal of Polymer Research*, Vol.7, Issue 2, pp.107-113 (2000).
- 76) R. Holsti-miettinen and J. Seppala, "Effects of compatibilizers on the properties of polyamide/polypropylene blends", *Polymer Engineering and science*, MIN-JULY, Vol.32, No.13, pp.868-875, (1992).
- 77) C. C. Chen, E. Fontan, K. Min, and J. White, "An investigation of instability of phase morphology of blends of nylons with polyethylenes and polystyrenes and effects of compatibilizing agents", *Polymer Engineering and science*, MIN-JULY, Vol.28, pp.69-80, (1988).
- 78) Shing-Chung Wong and Yiu-Wing Mai, "Effect of rubber functionality on microstructures and fractures toughness of impact-modified nylon 6,6 / polypropylene blends Part II. Toughening mechanisms", *Polymer* 41 p5471-54823, (2000).
- 79) Shing-Chung Wong and Yiu-Wing Mai, "Effect of rubber functionality on microstructures and toughness of impact-modified nylon 6,6 / polypropylene blends Part I. Structure-Property relationships", *Polymer* 40 p1553-1566, (1999).

- 80) Zhizhong Liang, and H. Leverne Williams, "Dynamic mechanical properties of polypropylene/polyamide blends: Effect of compatibilization" *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.44, Issue 4 pp.699-717 (1992).
- 81) S. S. Dagli, M. Xanthos, and J. A. Biesenberger, "Kinetic studies and process analysis of the reactive compatibilization of nylon6/polypropylene blends" *Polymer Engineering and Science*, Vol.34, No.23, pp.1720-1730, (1994).
- 82) Utracki L, *Commercial Polymer blends*. Chapman & Hall, London, pp 230-282 (1998).
- 83) Akkapeddi M, *Commercial Polymer blends*. IN: Utracki LA (ed) *Polymer Blends handbook*, vol 2. Klumer, Dordrecht pp.1023-1115 (2002).
- 84) K.A.H. Lindberg, M. Johansson, and H.E. Bertilsson, "Effects from the addition of a multiblock copolymer to an incompatible blend" *Plastic Rubber and Composites Processing and Applications*, vol.14, pp.195 (1990).
- 85) J.M. Willis, V. Caldas and B.D. Favis, "Processing-morphology relationships of compatibilized polyolefin/polyamide blends .1. The effect of an ionomer compatibilizer on blend morphology" *Polymer Engineering and Science*, Vol.28, No.21, pp.1416-1426, (1988).
- 86) L. A. Utracki, M. M. Dumoulin, and P. Toma, "Melt rheology of high density polyethylene/polyamide-6 blends" *Polymer Engineering and Science*, Vol.26, Issue 1, pp.34-44, (1986).
- 87) 特許公報,昭 61-62542
- 88) 特許公報,昭 61-64741
- 89) M. Kitamura, T. Tanaka, T. Kuriyama, E. Miyagawa, A. Tanaka, and N. Kawabata, "Heat degradation of poly(propylene) in extruding cycles" *Resources Processing*, 51, pp. 77-82 (2004).
- 90) 岩崎電気 HP, <http://www.iwasaki.co.jp/chishiki/eb/01.html>
- 91) 中井康二, 貴家恒男, 坂本修, *日新電機技術* Vol.54. No.2, 10 (2009)
- 92) 柏木正之, 星康久, "電線照射技術の工業利用" *SEI テクニカルレビュー*, (2012)
- 93) 宿島 : *放射線と産業*, No.100, 14 (2003)
- 94) 柘田, 高柳 : *放射線と産業*, No.109, 15 (2006)
- 95) 赤土, 横江, 相島, 椎崎, 伊牟田, *第12回放射線プロセスシンポジウム*, 41, (2007)
- 96) 武井, *放射線と産業*, No.120, 400 (2008)
- 97) 赤土, 横江, 相島, 椎崎, 伊牟田, *第12回放射線プロセスシンポジウム*, 41, (2007)
- 98) Brent Strong, Steven R.Black, G.Rex Bryce and Dennis D.Icott *Brigham Young University sampe Quaterly*, 22, No.4 (July), 45 (1991)
- 99) 山瀬, *第12回放射線プロセスシンポジウム*, 33, (2007)
- 100) 等々力, *第12回放射線プロセスシンポジウム*, 24, (2007)
- 101) 山瀬, *第12回放射線プロセスシンポジウム*, 33, (2007)
- 102) (株)アイ・エレクトロンビーム HP http://www.elebeam.com/kanosei_detail.php?eid=00006
- 103) 貴家, 工藤, 瀬口, *第34回放射線化学討論会要旨集*(1992)
- 104) 貴家, *放射線と産業*, No107, 29, (2005).

- 105) Gouozhong WU, Y. Katsumura, H. Kodoh, Y. Morita & T. Seguchi, *J. Polym.Sci.,Part A. Polym. Chem.*, 37.1451(1999).
- 106) 中井康二, 日新電機技報 Vol.54, No.2 (1999).
- 107) Yoshii, F.; Sasaki, T.; Makuuchi, K.; Tamura, N.; *JJMI*, 55, p251-256, (1985).
- 108) Yoshii, F.; Sunaga, H.; Makuuchi, K.; Ishigaki, I.; Bahari, K.; *JJMI*, 61, p387-392. (1985).
- 109) Yoshii, F.; Sasaki, T.; Makuuchi, K.; Tamura, N.; *JJMI*, 55, p153-155. (1985).
- 110) Yoshii, F., Makuuchi, K. Kikukawa, S. Tanaka, T., Saitoh, J., Koyama, K., *High-Melt-Strength Polypropylene with Electron Beam Irradiation in the Presence of Polyfunctional Monomers*, *J. Apply.Polym. Sci.*, Vol.60., p617-623(1996)
- 111) Shukushima, S., Hayami, H., Ito, T., Nishimoto, S., *Modification of radiation cross-linked polypropylene*, *Radiation Physics Chemistry* 60, p489-493 (2001).
- 112) Steller, R.; Zuchowska, D.; Meissner, W.; Paukszta, D.; Garbarczyk,; *Rad. Phys. Chem.*, 75, p259-267. (2006).
- 113) Aytac, A.; Deniz, V.; Sen, M.; Hegazy, E.; Guven, O.; *Rad. Phys. Chem.*, 2010, 79, 297-300.
- 114) Pramanik, N. K.; Haldar, R.S.; Bhardwaj, Y. K.; Sabharwal, S.; Niyogi, U. K. Khandal, R. K.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 2011. 122, 193-202.
- 115) Sengupta, R.; Tikku, V. T.; Somani, A.; Chaki, T. K.; Bhowmick, A. K.; *Rad. Phys. Chem.*, 2005, 72, 751-757.
- 116) Van Dyke, J. D.; Gnatowski, M.; Koutsandres, A.; Burczyk, A.; Duncan, S.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 2003, 89, 980-991.
- 117) Nagasawa, *Modification of Bioplastic by Radiation Processing* p25-31 Vol.85, (2008).
- 118) H. Mitomo, A. Kaneda, T. M. Suynh, N. Nagasawa, and F. Yoshii, *polymer*, 46, 4695 (2005).
- 119) N. Nagasawa, A. kaneda, S. kanazawa, H. Mitomo, T. Yagi, F. Yoshii, and M. Tamada, *Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res. B*, 236(1-4), 611 (2005).
- 120) F. Jin, S. H. Hyon, H. Iwata, S. Tsutsumi, *Cross-linking of poly(L-lactide) by γ -irradiation*, *Macromol. Rapid Commun.*, vol.23, 909-912 (2002).
- 121) P. Nugroho, H. Mitomo, F. Yoshii, and T. Kume, *Polym. Degrad. Stab.*, 72, 337 (2001).
- 122) 中野, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, Vo/5(2007)
- 123) Ali, Z. I.; Said, H. M.; Youssef, H. A.; Saleh, H. H.; *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2005, 44, 1025-1047.
- 124) Sethi, M.; Gupta, N. K.; Srivastava, A. K.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 2002, 86, 2429-2434.
- 125) Kumara, P. H. S.; Nagasawa, N.; Yagi, T.; Tamada, M.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 2008, 109, 3321-3328.)

第2章 リサイクル・PP/PEペレットへの相容化剤添加による力学的特性の向上に関する研究

2.1 要旨

In order to improve the mechanical properties of recycle PE and PP blending material (hereafter, r-PP/PE), the method for adding several kinds of compatibilizers into r-PP/PE was investigated. The content of PE in the r-PP/PE was characterized by the FT-IR measurement using a master curve consisted of specific absorption ratios (A^{PE}/A^{PP}) with a series of PE content in PP/PE blends, resulting that PP/PE ratio was 51 / 49 (wt/wt%) in r-PP/PE.

The neat r-PP/PE showed brittle property, and the elongation at break was 67.5%. When adding some kinds of compatibilizers into the r-PP/PE, the property became ductile and the elongation at break was over 800%. In particular, the compatibilizers having chemical structure SEBE and EEBE enabled the r-PP/PE to improve the impact strength more than 6 times in comparison with that of the neat r-PP/PE. This result indicated that the compatibilizer should have chemical structure containing rubber-like segments. Furthermore, the variation of mechanical property of the r-PP/PE blended SEBE or EEBE with adding amount of them was investigated, and it can be found that for adding 0.5 wt% EEBE the elongation at break was still over 1000 % and the impact strength was also more than that of the neat r-PP/PE, suggesting that the chemical structure of EEBE was one of the most promising candidates for improving the mechanical properties of the r-PP/PE materials.

2.2 緒言

包装容器系一般廃棄物の内、プラスチック系材料が占める割合は約 40 vol%となっており¹⁾、一般廃棄物処分場の残余年数及び残余容量等の問題と相まって、それらプラスチック系材料のリサイクルシステムの構築が重要な課題となっている^{2,3)}。特に、「エネルギーと環境保全」の観点から、今後はプラスチック系材料の原料の多様化とリサイクルを含めた再利用技術及びリサイクル材料の機能付与技術が重要な課題となる。汎用プラスチック系廃棄物のリサイクルを効果的に推進する上で、難しいとされている技術の一つにポリオレフィン系材料の分別技術と混合・複合化技術がある。ポリオレフィン系材料として生産量が多いのはポリプロピレン (PP) とポリエチレン (PE) であり、この二種類の材料だけで年間の熱可塑性樹脂生産量のほぼ半分を占めており (PP の割合は全体の約 23 % , PE の割合は全体の約 25%)⁴⁾、PP と PE 系材料の混合リサイクル技術は重要な位置付けにある。その理由は、PP と PE は同じポリオレフィン系材料に分類される材料でありながら非相容な材料であり、相分離を誘起せずに混合及び複合化することは技術的に困難なためである。それにも係わらず、廃棄物として PP と PE の分別回収は実施されていないのが現状であり、一旦混合されたそれらの材料を容易に分別・分離しそれぞれを独立にリサイクルすることは非常に困難な状況にある。このような状況の下、家庭用一般廃棄物から回収したプラスチック類から浮上選別法等によりポリオレフィン類として PP と PE の混合物を回収し、それらを熱溶解することによりペレット化し、再びリサイクルプラスチック材料として再利用が行われている⁵⁾。しかしながら、前述した通り PP と PE は非相容な材料であり、また PE においては高密度ポリエチレン (HDPE) や低密度ポリエチレン (LDPE)、更には線状低密度ポリエチレン (LLDPE) のような分岐構造や側鎖長の異なる材料が存在し、それらの材料同士も互いに相容

しにくいという特徴がある。そのため、多種多様なPPやPEが混在する廃棄物系リサイクルPP/PEペレットは更に複雑な相分離構造を呈し、その結果としてリサイクルPP/PEペレットから調製された各種材料は一般に力学的強度が劣ることになり、その用途としても主に肉厚の製品—例えば、擬木や土留めの杭等—として利用されているのが現状である。今後、更なる用途の水平展開を図り、汎用リサイクル材料としてその利用量の増加と商品価値の向上を達成するためには、リサイクルPP/PEペレットから調製される各種部材の機械的特性の向上が重要な課題となっている。

本章では、リサイクルPP/PEペレットに種々の相容化剤 (compatibilizer) を添加することにより、各種力学物性 (降伏応力, 弾性率, 破断伸び等) や耐衝撃性等の機械的特性に与える影響について検討を行い、PP/PEブレンド材料に最適な相容化剤の構造設計指針を明かにすると同時に、その添加効果について検討を行った結果について報告する。

2.3 実験

2.3.1 試料

リサイクル PP/PE ブレンド試料としてリサイクル PP/PE 材料（以下、r-PP/PE と略。 ㈱広島リサイクルセンター社製⁵⁾、Melt Flow rate (MFR) = 2.67 g/10min at 220 °C—荷重 2.16 kg, 4.24 g/10min at 240 °C—荷重 2.16 kg) を使用した。また、r-PP/PE 試料中に含まれる PE 成分と PP 成分の混合割合を決定するために、ヴァージン PE 材料として HDPE（出光石油化学㈱社製、 $M_w=13.6 \times 10^4$, 溶融密度 = 0.746 g/cm³ at 220 °C, 0.738 g/cm³ at 240 °C) を、ヴァージン PP には iPP（グランドポリマー㈱社製、 $M_w=24.0 \times 10^4$, 溶融密度 = 0.7515 g/cm³ at 220 °C, 0.584 g/cm³ at 240 °C) を用いた。

r-PP/PE 材料に添加する材料として、一般的なポリオレフィンの耐衝撃性向上やポリマーアロイ用の相容化剤として利用されている以下の 12 種類 (Table 2-1 参照) の材料を相容化剤として使用した。

- ① 低密度ポリエチレン-g-ポリメタクリル酸メチル
(組成比 : 70/30 wt%)
- ② エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体-g-ポリメタクリル酸メチル
(組成比 : 70/30 wt%, グリシジルメタクリレート含有量 = 15 wt%)
- ③ エチレン-エチレンアクリレート共重合体-g-ポリメタクリル酸メチル
(組成比 : 70/30 wt%, エチレンアクリレート含有量 = 20 wt%)
- ④ エチレン-酢酸ビニル共重合体-g-ポリメタクリル酸メチル
(組成比 : 70/30 wt%, 酢酸ビニル含有量 = 20 wt%)
- ⑤ エチレン-エチレンアクリレート-無水マレイン酸共重合体-g-ポリメタクリル酸メチル (組成比 : 70/30 wt%, 無水マレイン酸含有量 = 3 wt%) のグラフトコポリマー
(以上, ①~⑤は全て(株)日本油脂社製)
- ⑥ エチレンビニルアルコール ((株) 東ソー社製)
- ⑦ ポリスチレン-b-ポリエチレンブチレン-b-ポリオレフィン結晶
(スチレン含有量 = 20 %, 比重 = 0.91, MFR = 5.6 g/10min at 230 °C—2.12 N)
- ⑧ 末端変性ポリスチレン-b-ポリエチレンブチレン-b-ポリオレフィン結晶
(スチレン含有量 = 5 %, 比重 = 0.88, MFR = 3.0 g/10min at 230 °C—2.12 N)
- ⑨ ポリオレフィン結晶-b-ポリエチレンブチレン-b-ポリオレフィン結晶
(スチレン含有量 = 0 %, 比重 = 0.88, MFR = 2.5 g/10min at 230 °C—2.12 N) のトリブロックコポリマー
(以上, ⑦~⑨は全て(株)JSR 社製)
- ⑩ ポリカプロラクタン
- ⑪ ポリプロピレン/スチレン系エラストマー化合物
(以上, ⑩と⑪は(株)鈴裕化学社製)
- ⑫ 無水マレイン酸変性ポリエチレン ((株)三洋化成社製)

Table 2-1 Summary of the compatibilizers with different kinds of chemical structure.

Sample No.	Trade code	Chemical structure	Provider
①	M1200	LDPE-g-PMMA	
②	M4200	EGMA-g-PMMA	
③	M5200	EEA-g-PMMA	NOF Co. LTD
④	M6200	EVA-g-PMMA	
⑤	M8200	E/EA/MAH-g-PMMA	
⑥	EVA	EVA	TOSOH Co. LTD
⑦	DY4600	SEBE	
⑧	DY4630	end-group modified SEBE	JSR Co. LTD
⑨	DY6200	EEBE	
⑩	SF235	polycaprolactone	Suzuhiko Co. LTD
⑪	BC7A	PP/PS-elastmer	
⑫	modified PE	maleic anhydride-grafted PE(MA-g-PE)	Sanyo Chemical Industries, LTD

2.3.2 ブレンド化条件とフィルム調製方法

r-PP/PE と各種相容化剤とのブレンド試料の調製, 更にはヴァージン HDPE と iPP を任意の割合で混合した試料の調製には二軸混練機 (TOYOSEIKI 社製 LABO PLASTOMILL 100 MR) を用い, 混練温度 220 °C, 攪拌速度 10 rpm, 混練時間 10min で実施した. 各種相容化剤の添加量は 5 wt% とし, 熔融混練後の試料は粉碎機を用いて約 5mm 角程度の破碎状試料とした. 次に, その破碎状試料をアルミ製型枠内 (200×200×0.3mm~4.0mm) に充填し, 卓上用テストプレス (榊藤金属工業所製ホットプレス機) を用いてフィルム調製を行った. フィルム調製は, 温度 220 °C で 7.5 MPa ~10 MPa の圧力下, 3min 熔融加圧することにより成形を行い, その後直ちに氷水中で急冷することによりフィルム状試験片を調製した.

2.3.3 FT-IR 測定

PE と PP は非相容な系であることより, それぞれの成分の混合割合により相分離の状態 (二相構造) が異なるため, その力学的特性も大きく影響を受ける. よって, 実験に用いる r-PP/PE ペレット中に含まれる PE の混合割合を知ることは力学物性を解析する上でも非常に重要な知見を与える. そこでまず初めに PP/PE ブレンド材料中に含まれる PE 量について赤外吸収 (IR) 測定を用いて決定する方法について検討を行った. 前記 2.3.2 の条件でヴァージン HDPE と iPP を任意の割合で混合した試料を調製し, FT-IR 装置 (島津製作所社製 FT-IR8400) により波長範囲 650~4000 cm^{-1} でそれぞれの材料に特徴的なピーク強度 (PE に特徴的なピークの吸光度を A^{PE} とし, PP のそれを A^{PP} とする) の測定を行い, Lambert-Beer の関係式を用いて PE 含有量に対するピーク強度の比 ($A^{\text{PE}}/A^{\text{PP}}$) を求めた. 混合割合未知の r-PP/PE についても同じ条件で FT-IR 測定を行い, 混合割合既知の材料から作成した上記校正曲線に当てはめることにより r-PP/PE 中の PE 割合を算出した. なお, PE に特徴的な吸収ピークとしては $-(\text{CH}_2)_n$ -基の ν_{c-c} 振動に帰属される 719.5 cm^{-1} のピークを用い, PP の特徴的なピークには $-(\text{CHR}-\text{CH}_2)$ -基 ($R = \text{CH}_3$) の ν_{c-c} 振

動に対応する 997.3 cm^{-1} の吸収ピークを用いた。

2.3.4 引張り試験

r-PP/PE に各種相容化剤を添加した各種ブレンド試料の引張り試験には KATO TECH 社製 KES-G1 を用い、引張り条件下での応力-ひずみ曲線を得た。なお、試験温度は室温、チャック間距離は 10 mm とし、引張り速度は一定 (30 mm/min) の条件で行った。試験片には 2.3.2 で調製したフィルム試料を厚さ 0.3 mm、幅 3 mm、長さ 20mm の短冊試験片を切り出して試験に用いた。

2.3.5 曲げ試験

曲げ試験は、INSTRON 社製 Instron model 8511 を用い、cross-head speed を 30 mm/min とし、室温で行った。試験片には 2.3.2 で調製したフィルム試料を厚さ 4 mm、幅 10 mm、長さ 80mm に切出して試験に用いた。曲げ強度は最大荷重における応力を降伏応力として、下記 (2-1) 式を用いて算出した。

$$\sigma = 3FL / (2BH^2) \quad (2-1)$$

ここで、F は最大荷重、L は支持点間距離 (64 mm)、B は試料の幅 (10 mm) であり、H は試料高さ (4 mm) である。弾性率 E は下記 (2-2) 式を用いて決定した。

$$E = FL^3 / 4BH^3d \quad (2-2)$$

ここで d は荷重を負荷させたときのたわみ量である。

2.3.6 シャルピー衝撃試験

シャルピー衝撃試験は、シャルピー衝撃試験機 ((株)安田精機製作所製, No.141-IS) を用いて測定した⁷⁾。試験片には試験片には 2.3.2 で調製したフィルム試料を厚さ 4 mm、幅 10 mm、長さ 80mm に切出し、ノッチ加工機 ((株)東洋精機製 A-4E) を用いて幅方向に 2 mm のノッチ (タイプ A: ノッチ半径 0.25 mm) を作成した。

尚、力学的特性の数値は、異なるフィルム試料も含めた試験サンプル数 (n) を 5 以上 10 とし、各測定での最大値と最小値を除いた平均値を記載した。

2.4 結果及び考察

2.4.1 IR スペクトルによる r-PP/PE 中の PE 割合の定量化

混合割合既知のヴァージン試料ブレンド材料の IR スペクトルを Fig. 2-1 と Fig. 2-2 に示す。前者は PE の特徴的な吸収波長領域 (719.5 cm^{-1}) を、後者は PP の特徴的な吸収波長領域 (997.3 cm^{-1}) の吸収スペクトルを示している。これらの図より、PE と PP それぞれに特徴的な吸収ピークは PE と PP の混合割合に対応して変化していることが分かる。そこで、それぞれのピーク強度の比 (A^{PE}/A^{PP}) を縦軸に、PE の混合割合を横軸として校正曲線を作成すると Fig. 2-3 のようになった。Fig. 2-1 と Fig. 2-2 に示したそれぞれのピーク強度の値は PE および PP の混合割合に対応して複合則 (加成性) が成立し、ほぼ直線的に変化するのに対し、“ピーク強度の比の値 (A_{PE}/A_{PP})” はそれぞれのピーク強度の増減量 (直線の傾き) が異なるため二次関数近似が最も良好な結果となることが分かった (相関係数 $R^2=0.9794$)。なお、校正曲線においてピーク強度の比の値を用いる利点は校正曲線を得るために調製した PP/PE ブレンド試料フィルム thickness の影響を極力減らすようにするためである。なぜなら、Lambert-Beer 則において PE 及び PP に特徴的なピークの吸光度を $A_{719.5}^{PE}$, $A_{997.3}^{PP}$ とすると、それぞれの値は以下の式(2-3)と式(2-4)で与えられる。

$$A_{719.5}^{PE} = \log\left(\frac{I_{719.5}^0}{I_{719.5}}\right) = \varepsilon_{719.5}^{PE} \cdot c^{PE} \cdot l \quad (2-3)$$

$$A_{997.3}^{PP} = \log\left(\frac{I_{997.3}^0}{I_{997.3}}\right) = \varepsilon_{997.3}^{PP} \cdot c^{PP} \cdot l \quad (2-4)$$

ここで I^0 , I はそれぞれの吸収波長ピークでのバックグラウンド強度と吸収ピーク強度を示し、 ε はそれぞれの吸収ピークのもル吸光係数、 c は PE 或いは PP のもル濃度、 l は光路長 (本実験では測定したフィルムの厚み) である。よって、その比の値は

$$\frac{A_{719.5}^{PE}}{A_{997.3}^{PP}} = \frac{\varepsilon_{719.5}^{PE}}{\varepsilon_{997.3}^{PP}} \cdot \frac{c^{PE}}{c^{PP}} = k \cdot \frac{c^{PE}}{c^{PP}} \quad (2-5)$$

となり (k は定数)、試験片の厚みの影響が無視できる無次元量となる。よって、いかなる形状のブレンド試料においても PE の混合割合を算出することができるようになる。そこで、r-PP/PE 材料についても同様に IR 測定を行い A_{PE}/A_{PP} の値を算出すると 2.73 となった。そして、この値と先の校正曲線の近似式を用いて r-PP/PE 中の PP/PE の混合比を算出すると、おおよそ 51/49 (wt/wt%) 程度であることが分かった。

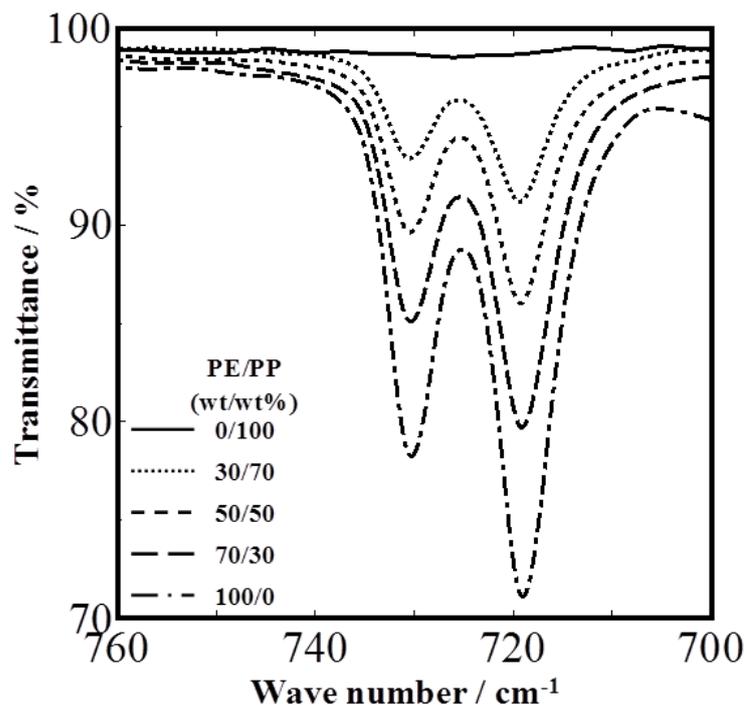


Fig. 2-1 FT-IR spectra in the range of 700 to 760 cm^{-1} for several kinds of PP/PE blends; 0/100, 30/70, 50/50, 70/30, and 100/0.

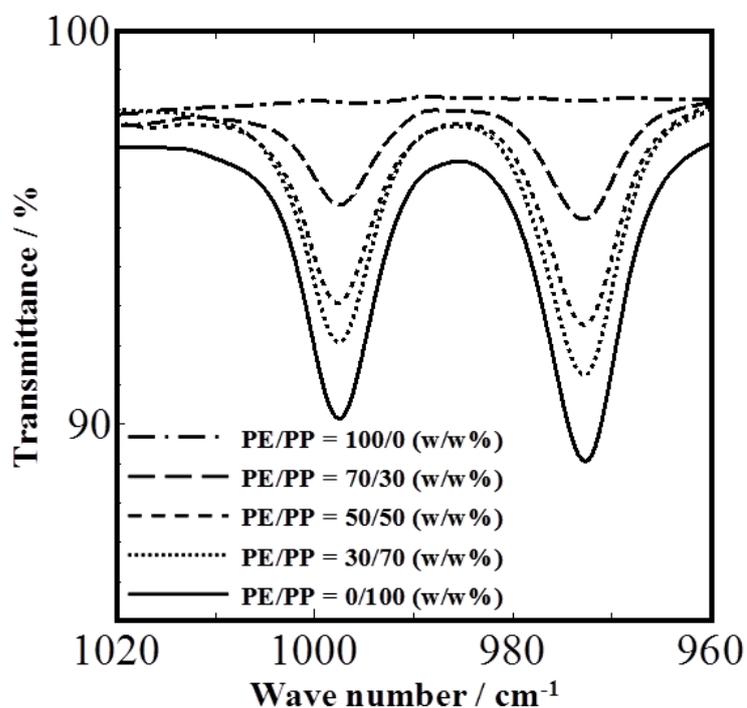


Fig. 2-2 FT-IR spectra in the range of 960 to 1020 cm^{-1} for several kinds of PP/PE blends; 0/100, 30/70, 50/50, 70/30, and 100/0.

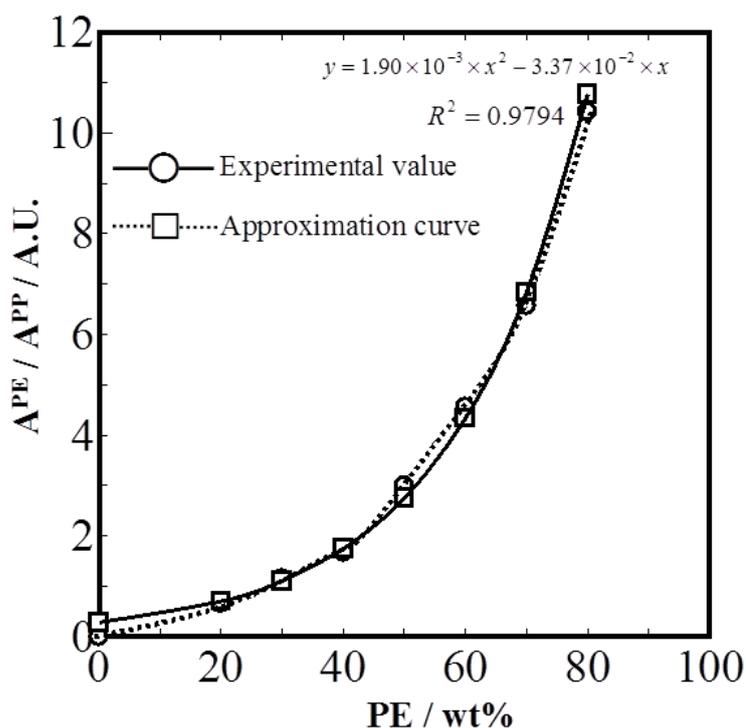


Fig. 2-3 Relationship between the absorption ratio ($A^{\text{PE}}/A^{\text{PP}}$) and PE content in the PP/PE blends.

2.4.2 相容化剤添加 r-PP/PE 材料の力学物性測定

Fig. 2-4 には相容化剤未添加試料及び12種類の相容化剤を5 wt%添加した r-PP/PE ブレンド試料を用いて引張り試験を行った結果をまとめて示した。相容化剤未添加試料（中央図中, Non additives）では破断伸びが 67.5 %程度であり, r-PP/PE 材料単独では脆性的な特性であることが分かった。これは PP と PE が非相溶な材料であるためであり⁸⁾, Robertson らが報告している PP/LDPE と PP/HDPE ブレンド材料の引張り特性⁹⁾と一致している。このような r-PP/PE 材料に相容化剤を添加した結果, 数種類の相容化剤では破断伸びの向上が認められるようになり, その中でも特に顕著な破断伸びの改善効果が認められたのは, ⑤エチレン-エチレンアクリレート-無水マレイン酸共重合体-g-ポリメタクリル酸メチル (E/EA/MAH-g-PMMA と記載) 系材料 (破断伸び: 約 840%), ⑧末端変性ポリスチレン-b-ポリエチレンブチレン-b-ポリオレフィン結晶 (末端変性 SEBE と記載) 構造と, ⑨ポリオレフィン結晶-b-ポリエチレンブチレン-b-ポリオレフィン結晶 (EEBE と記載) 構造を有する三種類の相容化剤であった。特に, ⑧と⑨の相容化剤については破断伸びが 1000 %以上にも達し, 当研究室で有する引張り試験装置の測定限界値以上の性能を発揮することが分かった。Fig. 2-5 には引張り試験で用いた各種材料の三点曲げ試験の結果を示した。相容化剤未添加試料 (図中, Non additives) の曲げ強度は 5 MPa, 曲げ弾性率は 0.184 GPa であったのに対し, いずれの相容化剤を添加した材料においても曲げ強度と曲げ弾性率の向上が認められた。また, 相容化剤の影響が引張り荷重と曲げ荷重において, 特に延性効果の発現が異なる原因は, 試験方法の差異であることが考えられる。つまり, 試験片は引張り試験では両端固定に対し, 曲げ試験では両端は自由であり, 試験片のたわみに伴い治具接点で試験片にすべりが発生したために延性効果の確認ができず, 明確な差異が生じなかったものと考えられる。

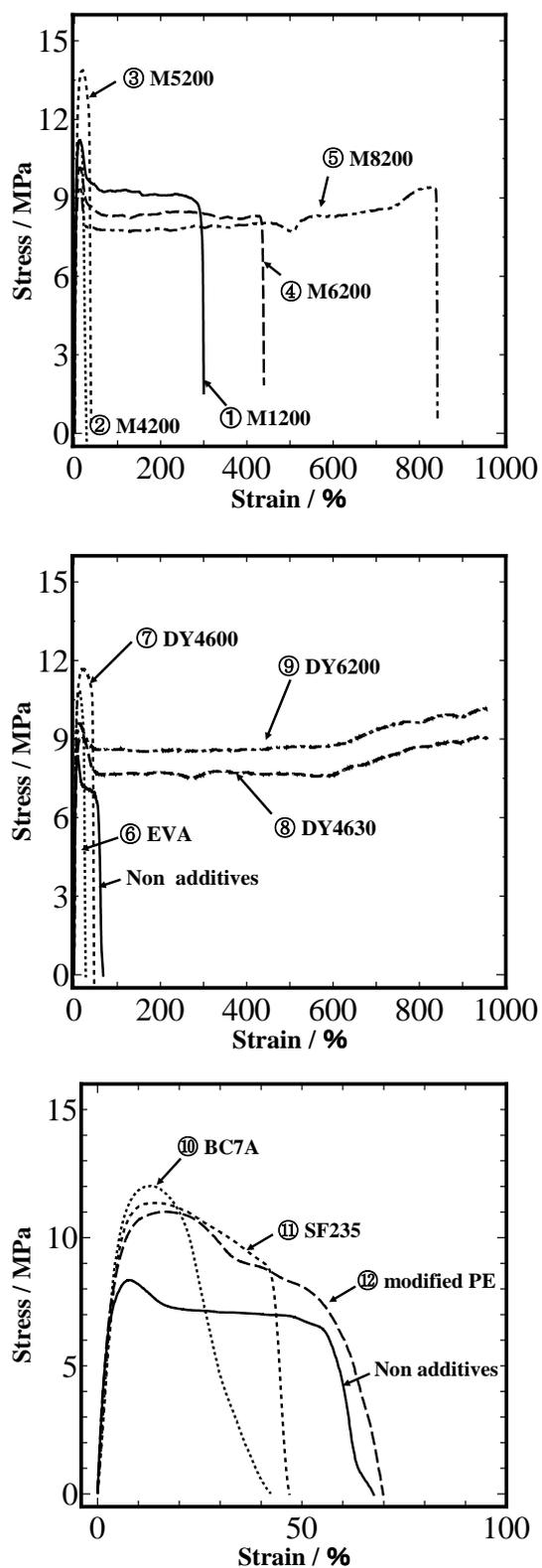


Fig. 2-4 Tensile stress-strain curves for the r-PP/PE and r-PP/PE added 5 wt% compatibilizers; the kinds of compatibilizers were designated by arrows in each figure.

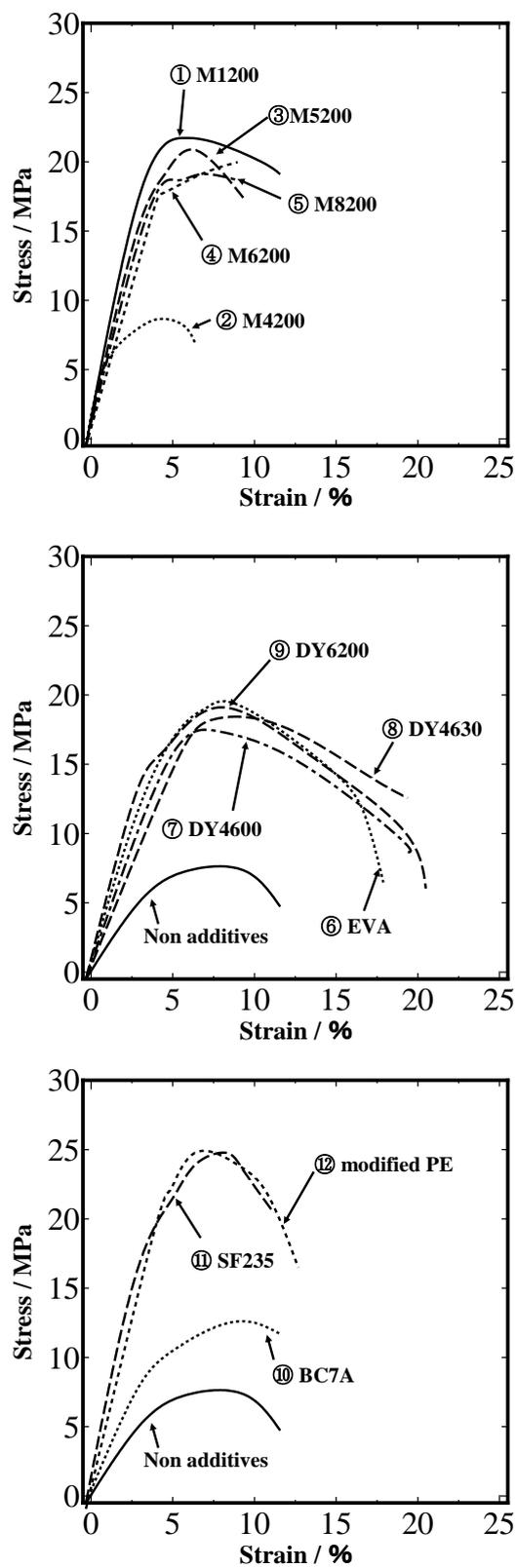


Fig. 2-5 Three-point bending stress-strain curves for the r-PP/PE and r-PP/PE added 5 wt% compatibilizers; the kinds of compatibilizers were designated by arrows in each figure.

Table 2-2 には上記測定結果より求めた各種相容化剤添加試料の力学的物性値（降伏応力，引張り弾性率，破断伸び，及び曲げ弾性率）をまとめて示した．また，Table 2-2 中にはシャルピー衝撃試験結果より算出した各種材料の衝撃強度についても併記してあるが，相容化剤未添加試料の衝撃強度(4.36 kJ/m²)に対し，特に⑧末端変性 SEBE 構造を有する相容化剤添加試料では 26.0 kJ/m²，⑨EEBE 構造を有する相容化剤では 42.47kJ/m² と，相容化剤未添加試料より約 6 倍以上の耐衝撃性付与効果が認められた．一方，引張り試験で相容化剤の添加による延性化効果が認められた⑤ (E/EA/MAH-g-PMMA) については，相容化剤未添加試料と殆ど変わらない結果となった．これらの結果より，耐衝撃強度の著しい向上には rubber-like な成分（相容化剤⑧と⑨におけるエチレン-ブチレン構造に該当）を有することが必要条件であることが示唆された．この結果は PP と HDPE と或いは LDPE とのブレンド材料に関する研究において^{8~18)}，無水マレイン酸をグラフトした EPM と EPDM を用いて PP/LDPE ブレンド材料の相溶化を試みた結果が報告されている内容や^{15,16,18)}，EPDM を 5 wt% 添加すると耐衝撃強度は著しく向上する効果が認められることが報告されていることとも合致する．本研究で用いた相容化剤⑧と⑨は無水マレイン酸変性を行っていないものの EPM-like な構造を有するものと考えられることより，この rubber-like な成分により耐衝撃性が向上したものと考えられる．また，マレイン酸変性を行っている⑤の相容化剤では PE と PP の相容性は向上（破断伸びは向上）できるものの，rubber-like な成分が少なく耐衝撃性の向上は殆ど認められなかったものと考えられる．また，Lin ら¹⁷⁾が報告しているような相容化剤添加による PE 分散相（島構造）の粒径の低下効果についても検討を行ってみたが，実験に用いた r-PP/PE 中の PE 組成が約 50 % 程度であること，また電子顕微鏡（SEM 及び TEM）観察において PE 相と PP 相のコントラストが付けにくいこと等より，現時点では各種相容化剤を添加することによるブレンド材料のモルフォロジー改質効果については言及できておらず，今後の検討課題である．

Table 2-2 Summary of the mechanical properties of r-PP/PE and r-PP/PE added 5 wt% compatibilizers.

No.	Materials	Tensile			Flexural modulus (GPa)	Charpy impact at 20 °C (kJ/m ²)
		Yield stress (MPa)	Modulus (GPa)	Elongation at break (%)		
0	r-PP/PE	8.4	0.273	67.5	0.184	4.36
1	r-PP/PE+M1200	11.3	0.286	300.6	0.583	4.07
2	r-PP/PE+M4200	11.2	0.270	28.2	0.279	5.21
3	r-PP/PE+M5200	13.9	0.203	39.9	0.495	5.52
4	r-PP/PE+M6200	10.2	0.295	439.9	0.614	4.43
5	r-PP/PE+M8200	9.4	0.248	842.2	0.588	5.63
6	r-PP/PE+EVA	10.8	0.108	27.1	0.452	3.88
7	r-PP/PE+DY4600	11.7	0.117	46.3	0.361	12.70
8	r-PP/PE+DY4630	9.1	0.091	≥1000	0.506	26.00
9	r-PP/PE+DY6200	10.2	0.102	≥1000	0.436	42.47
10	r-PP/PE+SF235	11.0	0.281	69.8	0.255	3.85
11	r-PP/PE+BC7A	11.4	0.206	46.9	0.729	4.27
12	r-PP/PE+modified PE	12.0	0.230	42.4	0.643	7.16

2.4.3 相容化剤の添加量効果

前項 2.4.2 で著しい力学物性の向上が認められた⑧末端変性 SEBE と⑨EEBE の2種類の相容化剤について、添加量を低下した時の力学物性に与える影響—添加量依存性—について検討を行った。一般に非反応性相容化剤では、drastic にブレンド材料の粘弾性特性を改質できる反応部位が分子中に存在しないため、添加効果発現のためにはある程度の量（相容化剤の構造や分子量等によっても異なる）以上でないと物性改質効果が認められないことが多い。その反面、r-PP/PE 等のリサイクル材料を汎用材料として再利用するには、コストの面から高価な相容化剤の添加量は極力抑制しなければならないとの要請がある。よって、相容化剤添加量と物性向上効果とのバランスを図り、それぞれの用途に応じた要求特性に合わせた材料調製技術が必要となる。そこで、それぞれの相容化剤の添加量依存性を検討すべく、相容化剤⑧と⑨を種々の割合で添加した r-PP/PE ブレンド材料を調製し、それぞれの力学的特性を測定した。その結果を Fig. 2-6 と Fig. 2-7 に示し、引張り試験結果より算出した降伏応力、弾性率等のデータ等を Table 2-3 にまとめて示した。また、Fig. 2-8 にはそれぞれの相容化剤の添加量に対する衝撃強度の変化を図示した。これらの結果より、相容化剤⑧SEBE 添加試料では、添加量の減少に伴い破断伸びは急激に減少するが、弾性率、降伏応力は増加する傾向を示した。相容化剤⑨EEBE を添加した試料においても、破断伸びは減少し、弾性率は増加する傾向を示すが、破断伸びに関しては 0.5 wt% 添加試料でも 1000 % 以上の伸びが観測された。この結果より、相容化剤⑨EEBE では添加量 0.5 wt% という極少量の添加ブレンド材料においても延性付与効果が発現することが分かった。

また、相容化剤⑧SEBE 添加試料を用いたシャルピー衝撃試験では、添加量を 3 wt% とすると衝撃強度は 19.7 kJ/m^2 となり、5 wt% 添加時の値 (26.0 kJ/m^2) の約 76 % 程度維持できるのに対し、1 wt% では 5.09 kJ/m^2 となり相容化剤未添加試料 (4.36 kJ/m^2) とほぼ同等と結果であった。一方、相容化剤⑨EEBE 添加試料においても、添加量 3 wt% 時の衝撃強度は 32.2 kJ/m^2 となり、5 wt% 添加時の値 (42.5 kJ/m^2) の約 76 % 程度と⑧の SEBE とほぼ同程度維持でき、また 1 wt% 添加時にも相容化剤未添加試料の約 1.8 倍の衝撃強度 (7.8 kJ/m^2) を示すことが分かった。しかしながら、0.5 wt% 以下の添加量では耐衝撃性の付与効果は認められなかった。

以上の結果より、r-PP/PE 材料に⑨EEBE 系材料（ポリオレフィン結晶-b-ポリエチレンブチレン-b-ポリオレフィン結晶構造）に分類される相容化剤を添加することより、当該リサイクル材料の機械的強度を著しく向上させる効果が発現することが分かった。

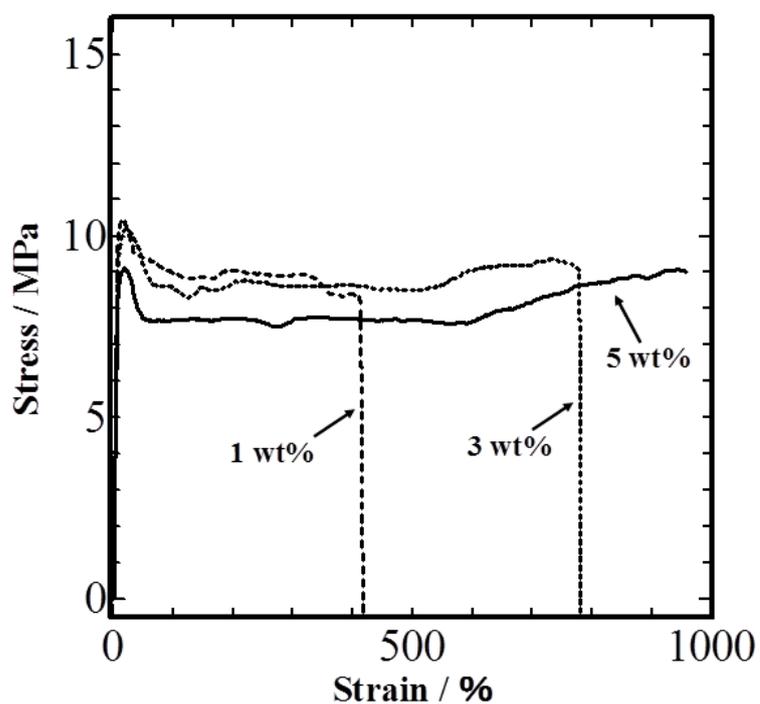


Fig. 2-6 Tensile stress-strain curves for the r-PP/PE added several amount of SEBE compatibilizer; 1 wt%, 3 wt% and 5 wt% as designated in the figure.

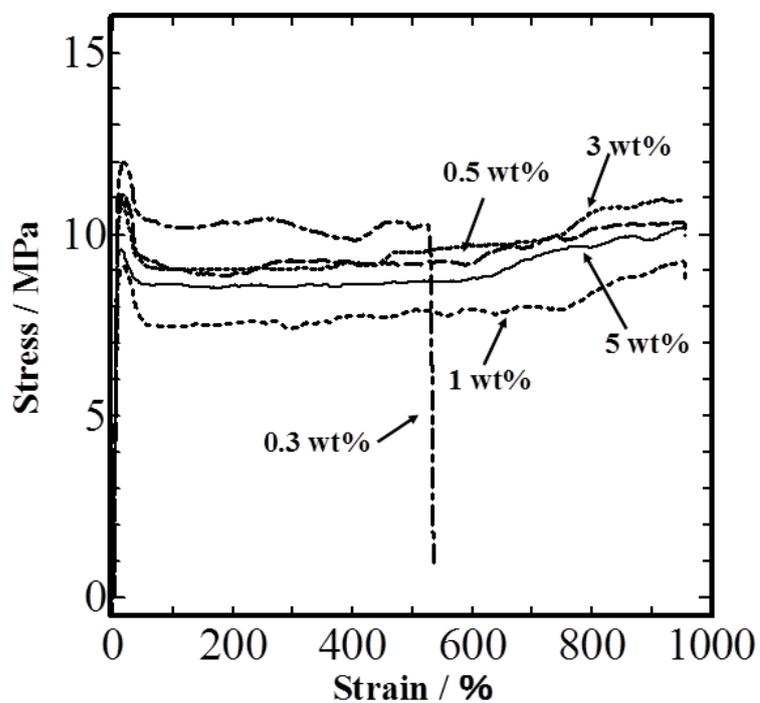


Fig. 2-7 Tensile stress-strain curves for the r-PP/PE added several amount of EEBE compatibilizer; 0.3 wt%, 0.5 wt%, 1 wt%, 3 wt% and 5 wt% as designated in the figure.

Table 2-3 Summary of the mechanical properties of r-PP/PE and r-PP/PE added several amount of compatibilizer; SEBE and EEBE.

Materials	Tensile			Charpy impact at 20 °C	
	Yield stress	Modulus	Elongation at break		
	(MPa)	(GPa)	(%)	(kJ/m ²)	
r-PP/PE	8.4	0.273	67.5	4.36	
SEBE	5 wt%	9.1	0.218	≥1000	26.00
	3 wt%	10.2	0.253	780.8	19.70
	1wt%	10.5	0.260	416.0	5.09
EEBE	5 wt%	10.2	0.247	≥1000	42.47
	3 wt%	10.8	0.257	≥1000	32.18
	1 wt%	9.2	0.275	≥1000	7.82
	0.5 wt%	11.3	0.287	≥1000	5.87
	0.3 wt%	12.0	0.284	534.0	4.85

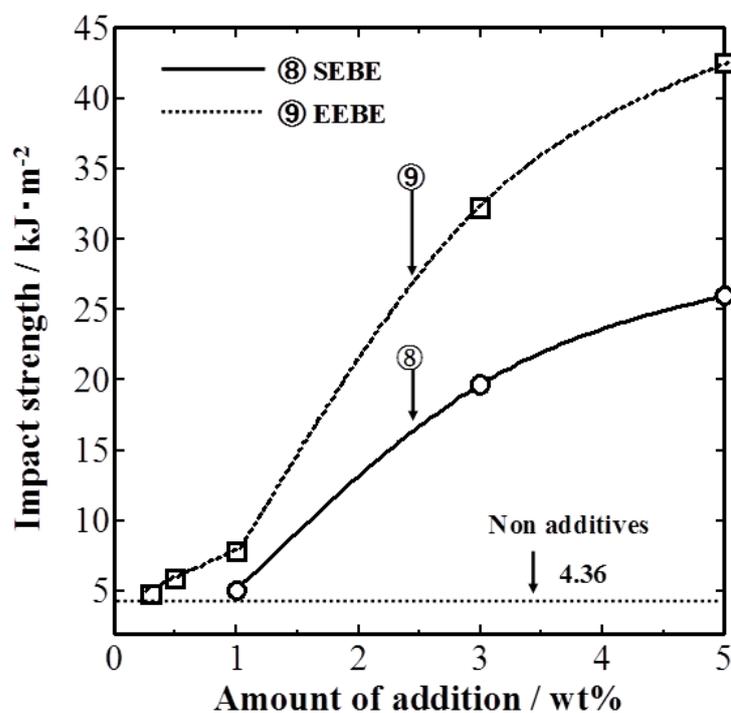


Fig. 2-8 The variation of Charpy impact strength with the amount of adding compatibilizers; SEBE and EEBE as designated in the figure.

2.5 結論

本章では、リサイクル・PP/PE材料 (r-PP/PE) の力学的物性の改質技術に関する検討を実施し、特に分子構造の異なる相容化剤を用いた際の物性に与える影響について検討を行った。

FT-IR測定では、混合量既知のPP/PEブレンド材料を調製し、それぞれの材料に特徴的な吸収ピークを用いてヴァージンブレンド材料中のPE混合割合を光学的手法により短時間で簡便に算出できる校正曲線を作成した。そして、この校正曲線を用いてr-PP/PEペレット中のPP量を測定した結果約51wt%程度であることが分かった。

種々の構造を有する相容化剤において、エチレン-エチレンアクリレート-無水マレイン酸共重合体-g-ポリメタクリル酸メチル (E/EA/MAH-g-PMMA) 系材料、末端変性ポリスチレン-b-ポリエチレンブチレン-b-ポリオレフィン結晶 (末端変性 SEBE) 構造、及びポリオレフィン結晶-b-ポリエチレンブチレン-b-ポリオレフィン結晶 (EEBE) 構造の相容化剤を添加したr-PP/PE材料では引張り破断伸びが1000%以上となり、脆性的な特性が延性的に変化する効果を確認した。シャルピー衝撃試験においては、SEBE系相容化剤とEEBE系相容化剤において約6倍もの衝撃強度の増加が認められたことより耐衝撃性の向上効果が確認できたが、延性化効果の発現したもう一つの相容化剤E/EA/MAH-g-PMMAでは耐衝撃性の向上効果は認められなかった。これは、当該相容化剤がポリオレフィン類同士の相容性を向上させ得るマレイン酸変性基を有しておりPEとPPの相容性は向上 (破断伸びは向上) できるものの、rubber-likeな成分が少なく耐衝撃性の向上は殆どないためであると考えられる。

次に相容化剤の添加量依存性について検討した結果、SEBE系相容化剤では3wt%以下の添加量において延性の付与効果は著しく低下するのに対し、EEBE系相容化剤では0.5wt%でも延性付与効果は認められ、0.3wt%になるとその効果は発現しないことが確認できた。耐衝撃性の付与効果については、SEBE系、EEBE系とともに添加量を5wt%から3wt%に低下すると衝撃強度は約76%程度となることが確認されたが、3wt%添加時においても未添加r-PP/PEの約5倍程度の衝撃強度があることが分かった。また、SEBE系相容化剤では1wt%添加、EEBE系材料では0.3wt%添加時ではほぼ未添加r-PP/PEと同じ衝撃強度となることが確認された。上記のような非常に少ない添加量でも延性の付与効果や耐衝撃性の向上効果が認められたことは、通常非反応系相容化剤の場合とは若干異なる現象であり、ブレンド材料のモルフォロジー変化等に与える影響について更なる検討が必要であることが示唆された。また、r-PP/PEペレットに含まれるPE量はリサイクル原料として回収された廃棄物の組成に依存し、定常的にPE量が一定であるという保証はないことから、PP/PEの組成比を変えた系においても上記相容化剤の添加効果が顕著に発現するという事象についても検討する必要があるものと考えられる。

参考文献

- 1) Annual Report on the Environment in Japan (2005)
- 2) M. Tanaka: *Chikyuu o Sukuu Risaikuru*, Seibunsha (Osaka), (1997)
- 3) Purasuchiku Syori Sokushin Kyoukai Ed.: *Purasuchiku Toumorou*, 11, pp.1-7(2001)
- 4) The Japan Plastics Industry Federation, Production of Plastics Materials in Japan, http://www.jpif.gr.jp/english/statistics/monthly/2006/2006_production_materials_e.htm (2006)
- 5) For example, Hiroshima Recycle Center, <http://www.h-recyclecenter.co.jp/kojin/index.html>
- 6) Koubunshi Gakkai: *Koubunshi no Bussei (1)*, Kyouritsu Shuppan (Tokyo), vol.8, 465 (1997)
- 7) Plastics-Determination of Charpy impact strength-JIS K 7111(ISO 179)
- 8) W. Y. Chiu and S. J. Fang, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol.30, 1473-1489 (1985).
- 9) R. E. Robertson and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, 17, 2579 (1973).
- 10) L. A. Utracki, *Polym. Eng. Sci.*, 22(17), 1166-1175 (1982).
- 11) D. M. Brewis and D. Briggs, *Polymer*, 22,7-16 (1981).
- 12) O. F. Noel and M. L. Williams, *J. Appl. Polym. Sci.*, 17, 2579 (1973).
- 13) H. W. Starkweather, F. A. Van-Catledge, and R. N. MacDonald, *Macromol*, 15, 1600-1604 (1982).
- 14) Barlow JW, Nolley E, Paul DR. *Polym Eng, Sci*, 20, 364, (1980).
- 15) Fortelny I, Krulis Z, Michalkova D. *Die Angew Markromol. Chem.*, 238, 97-104 (1996).
- 16) Si Chunley, Chen Wei. *Shenyang Huagong Xueyuan Xuebao*, 10 (1), 65-66 (1996).
- 17) Lin Li, L, Chenm P, Bruin, M. A. Winnik, *Polym. Ad. Tech.*, 979-991, (1997).
- 18) Chang-Sik Ha, Hae-Dong Park, Youngkyoo Kim, Soo-Ki Kwon, *Polymers for Advanced Technologies*, Vol.7, 483-492, (1996).

第3章 PP/PE/相容化剤系材料のモルフォロジーと力学的特性に関する研究

3.1 要旨

In this study, effect of adding EEBE(ethylene-b-ethylene·buthylene-b-ethylene triblock copolymer) compatibilizer into a series of polypropylene (PP) / polyethylene (PE) blends was investigated in terms of their morphological, mechanical, and viscoelastic properties. Although the neat PP/PE blends showed brittle property, when adding EEBE as a compatibilizer into them, their tensile properties became ductile and, as a result, the elongation at break was over 1000 %. From the results of the Charpy impact test, the strength of the PP/PE blends, particularly, in which PE content was more than 30 wt%, increased with increasing the amount of the EEBE compatibilizer. The impact strength drastically increased around at -40 °C, and the temperature corresponds to the glass-transition temperature (T_g) of EEBE, which is referred to the α dispersion on viscoelastic measurement. The morphology of PP/PE blends stained by ruthenium oxide was observed using scanning electron microscope (SEM). It shows that the size of PP domain, 4.24 μm , decreased to 1.62 μm by adding EEBE. Furthermore, the activation energies of the γ dispersion of PE, the β dispersion of PP, and the α dispersion of EEBE were not changed with PP contents and with/without EEBE, indicating that EEBE mainly influenced the free energy of the surface of PP/PE phase, not the molecular motions of PE and PP phases.

3.2 緒言

現在、一般廃棄物に占めるプラスチック系製包装容器の割合は約 40 vol%にも達しており¹⁾、一般廃棄物最終処分場の残余容量及び残余年数の問題の深刻化に伴い、高分子材料の廃棄物の削減と循環型社会の実現に向けたリサイクルシステムの構築が重要な社会問題となっている^{2,3)}。特に、熱可塑性材料の年間生産量のほぼ半分を占めるポリエチレン (PE) とポリプロピレン (PP) のリサイクル技術の確立はプラスチックのリサイクルを進める上で重要な課題となっている^{4~6)}。そこで、これまでポリオレフィン系材料の力学的特性の向上を目指した相容化剤の開発や複合化技術に関する研究が数多くなされている^{7~17)}。しかしながら、その研究の多くは各ポリオレフィン相の相容性を高めるための相容化剤の研究が主であり、ある特定の相容化剤に特化して PE と PP のブレンド比を変えた系での機械的特性の向上に関する詳細な研究例は少ない。

第2章では、一般家庭から廃棄・回収されたプラスチック系材料を浮上選別し、遠心分離技術等により分別した後、熱溶融法によりペレット化されたリサイクル PP/PE 材料 (以下、r-PP/PE と略) の物性向上に関する研究を行った結果、ポリオレフィン結晶-b-ポリエチレンブチレン-b-ポリオレフィン結晶のトリブロック共重合体 (以下 EEBE と記載) を r-PP/PE に添加することにより引張り破断伸びや衝撃強度等の力学物性が著しく向上することを報告した¹⁸⁾。この現象は通常、非反応型相容化剤の場合とは異なり、ごく少量の EEBE 添加においても顕著な相容性改質効果が認められ、0.5 wt%の EEBE 添加時においてさえ破断伸長が 1000 %以上となる効果を発現するが分かった。その際に用いた r-PP/PE 材料の PE 含有割合は約 50 wt%であったが、r-PP/PE ペレットに含まれる PE 量はリサイクル原料として回収される廃棄物の組成に依存し、いかなる r-PP/PE 製造ロットにおいても恒常的に PE 量が一定であるという保証はない。従って、今後 r-PP/PE 系材料を安定した物性で汎用商品として再利用するためには、PP/PE の組成比を変えた系においても、

上記相容化剤の添加効果を明確にする必要がある。

本章では r-PP/PE の模擬試料としてヴァージン試料の PE と PP を用い、組成比の異なる一連の PP/PE ブレンド材料を調製した。ブレンド時の相容化剤としては r-PP/PE ブレンド材料で最も力学物性の向上効果が認められた EEBE 構造を有する相容化剤を用い、各組成比の PP/PE ブレンド材料への添加効果について検討を行った。力学的特性の改質効果については、定速引張試験や耐衝撃性試験を行い、各ブレンド材料の分子運動性に与える影響については、動的粘弾性測定を実施し、ブレンド材料の電子顕微鏡によるモルフォロジー観察には電子染色法等を併用して行った。これらの結果より、EEBE 構造を有する相容化剤が配合比の異なる r-PP/PE 材料に対してどのような影響を及ぼしているかを詳細に検討するとともに、r-PP/PE の機械的特性を向上させ得る最適な条件を明らかにした。

3.3 実験

3.3.1 試料

組成比の異なる PP/PE ブレンド材料を調製するために、ヴァージン PE 材料として高密度ポリエチレン（以下、PE と略。出光石油化学㈱社製、 $M_w=13.6 \times 10^4$ ， $MFR=1.4 \text{ g/10min at } 220^\circ\text{C}$ —荷重 2.16 kg， $\text{溶解密度}=0.746 \text{ g/cm}^3 \text{ at } 220^\circ\text{C}$ ， $0.738 \text{ g/cm}^3 \text{ at } 240^\circ\text{C}$ —荷重 2.16kg）を，ヴァージン PP 材料としてアイソタクチックポリプロピレン（以下、PP と略す。グラントポリマー㈱社製、 $M_w=24.0 \times 10^4$ ， $\text{溶解密度}=0.7515 \text{ g/cm}^3 \text{ at } 220^\circ\text{C}$ ， $0.584 \text{ g/cm}^3 \text{ at } 240^\circ\text{C}$ —荷重 2.16 kg）を用いた。

PP/PE 系相容化剤として第 2 章で用いて最も力学物性の向上効果が発現した EEBE 系相容化剤（ポリオレフィン結晶-block-ポリエチレンブチレン-block-ポリオレフィン結晶構造、 $M_w \approx 3.0 \times 10^5$ ，スチレン含有量=0%，比重=0.88， $MFR=2.5 \text{ g/10min at } 230^\circ\text{C}$ —2.12 N のトリブロック共重合体、(株)JSR 社製，DYNARONO6200P）を用いた。

3.3.2 ブレンド化条件とフィルム調製条件

PP/PE ブレンド材料の調製には二軸混練機（東洋精機㈱社製 LABO PLASTOMILL 100MR）を用い，混練温度 220°C ，攪拌速度 10 rpm，混練時間 10 min，空気雰囲気下で行った。PE と PP の混合割合は重量比で 100/0，70/30，50/50，30/70，0/100 wt/wt% とし，それぞれのブレンド材料に EEBE を 1 wt%，3 wt%，5 wt% を添加した。溶解混練後の試料は粉砕機を用いて約 5 mm 角程度の破砕状の試料にした。次に，その破砕状の試料をアルミ製型枠内（ $200 \text{ mm} \times 200 \text{ mm} \times 0.3 \text{ mm} \sim 4.0 \text{ mm}$ ）に充填し，卓上用テストプレス（(株)神藤金属工業所製ホットプレス機）を用いてフィルム調製を行った。フィルム調製は，温度 220°C で 7.5～10 MPa の圧力下，3 分間溶解加圧することにより成形を行い，その後直ちに氷水中に急冷することによりフィルム状試料片を調製した。

3.3.3 引張り試験

力学的特性評価として第 2 章で相容化剤の延性効果の発現が確認できた引張り試験のみを行った。3.3.2 項で調製した各ブレンド試料の引張り試験は KATO TECH 社製 KES-G1 を用いて行い，引張試験条件下での応力-ひずみ曲線を得た。なお，測定温度は室温，チャック間距離は 10 mm，引張速度は一定（30 mm/min）の条件で実施した。試験片には 3.3.2 で調製したフィルム試料を厚さ 0.3 mm，幅 3 mm，長さ 20mm の短冊試験片を切り出して試験に用いた。引張り特性の数値は，異なるフィルム試料も含めた試験サンプル数（n）を 5 以上 10 とし，最大値と最小値を除いた平均値を記載した。

3.3.4 示差走査熱量測定

各ブレンド試料の結晶度の算出には示差走査型熱分析計（Perkin-Elmer 社製 DSC7）を用い，窒素雰囲気中，温度範囲 $10^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ ，昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で行った。各ブレンド試料中に含まれる PE 成分の結晶度（ X_c^{PE} ）および PP 成分の結晶（ X_c^{PP} ）度は式(3-1)および式(3-2)により算出した。

$$X_c^{PE} (\%) = \frac{\Delta H_m^{PE}}{\Delta H_0^{PE}} \times 100 \quad (3-1)$$

$$X_c^{PP} (\%) = \frac{\Delta H_m^{PP}}{\Delta H_0^{PP}} \times 100 \quad (3-2)$$

ここで、 ΔH_0^{PE} および ΔH_0^{PP} はそれぞれ PE 完全結晶の融解エンタルピー 286.9 J/g と PP 完全結晶の融解エンタルピー 209 J/g であり、 ΔH_m^{PE} および ΔH_m^{PP} は DSC 測定より得られたそれぞれの結晶成分の融解エンタルピーである。

3.3.5 シャルピー衝撃試験

シャルピー衝撃試験は、シャルピー衝撃試験機 ((株)安田精機製作所製, No.141-IS) を用いて測定した。試験片には試験片には 3.3.2 で調製したフィルム試料を厚さ 4 mm, 幅 10 mm, 長さ 80mm に切出し、ノッチ加工機 ((株)東洋精機製 A-4E) を用いて幅方向に 2 mm のノッチ (タイプ A : ノッチ半径 0.25 mm) を作成した。衝撃強度は、異なるフィルム試料も含めた試験サンプル数 (n) を 5 以上 10 とし、最大値と最小値を除いた平均値を採用した。測定温度範囲は -150°C ~ 0°C までの 5 点 (-150°C, -100°C, -50°C, 0°C, 20°C) で行った。なお、0°C 以下での測定では試験片を液体窒素中に十分に浸漬した後、室温に取り出しその後の試験片中の温度変化を計測し、目的の温度に対して $\pm 3^\circ\text{C}$ の温度範囲となるように時間設定を行った。

3.3.6 走査型電子顕微鏡観察

PP/PE ブレンド材料のモルフォロジーは、走査型電子顕微鏡 (日立製作所社製 S-3200N) を用いて観察した。PP/PE ブレンド材料のモルフォロジー観察は PE と PP の物理化学的特性が似ているために非常に難しく、多くの論文により様々なモルフォロジー観察法が報告されている。例えば、蛍光染色でラベル化した試料をレーザー走査型共焦点蛍光顕微鏡 (Laser Scanning Confocal Fluorescence microscopy) を用いて観察する方法¹⁶⁾や、イオンプラズマによるポリマー間をエッチングし相構造を観察する方法¹⁷⁾、トルエン/キシレンによる非晶部をエッチングし球晶中のラメラ構造を観察する方法¹⁸⁾、凍結破断したフィルムの破断面の観察、そして四酸化ルテニウム (RuO_4) を電子染色剤として染色成分高分子の反応性の差を利用した方法^{20~25)}等がある。本研究で用いた混合割合の異なる PP/PE ブレンド材料に適したモルフォロジー観察法について検討した結果、凍結切断法による観察と電子染色 (RuO_4 染色) 法による観察法を採用した。前者は、PP/PE ブレンド試料を液体窒素中で凍結破壊し、その切断面の観察を行うという方法であり、後者は三塩化ルテニウム塩 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.2 g) と次亜塩素酸ナトリウム水溶液 NaClO (10 ml) (濃赤色) の混合溶液の蒸気中に試料を暗室所で 4 日間曝すことによりアモルファス部を染色し、PE と PP のコントラストを明確にすることにより観察し易くする方法である。Ru 染色法では観察対象ポリマーの非晶部が Ru と反応し相対的な電子密度差が生じた結果、各相にコントラストを付けることができるという方法である。この Ru と反応する割合 (電子的な染色度合い) は、材料によって異なり、ポリオレフィンの場合 PE 相の方が PP 相よりも反応性が高いため PE 相と PP 相を分離して観察することができる。なお、分離した各分散相の写真を画像解析技術により二値化し、それぞれの分散相を球形と仮定することにより各相の大きさの変化についても解析を行った。

3.3.7 動的粘弾性測定

各種粘弾性パラメータ（貯蔵弾性率 E' ，損失弾性率 E'' ，損失正接 $\tan\delta$ ）の測定には動的粘弾性測定装置（株式会社 UBM 社製 Rheogel-E4000）を用いて実施した。測定温度範囲は -150°C から $T_m+30^{\circ}\text{C}$ とし，昇温速度 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，周波数範囲は $3\text{ Hz}\sim 100\text{ Hz}$ とした。また，周波数依存性の測定結果より，局所的な分子運動に帰属される緩和ピークの活性化エネルギー（ ΔH^* ）を式(3-3)により算出した。

$$\Delta H^* = -R \frac{d \ln f}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \quad (3-3)$$

ここで， T は損失正接のピーク温度， f は測定周波数， R は気体定数である。本報告では，PP の β 分散 (T_g) と EEBE 相容化剤の α 分散 (T_g)，更には PE の γ 分散ピークの各粘弾性的転移における活性化エネルギーを算出した。

3.4 結果及び考察

3.4.1 相容化剤 EEBE 添加 PP/PE 材料の引張試験結果

Fig. 3-1には相容化剤未添加の各種配合比を有するPP/PEブレンド試料の引張試験結果を示した。この図より、ブレンドしていないPE単独（PP/PE=0/100）とPP単独試料（100/0）の場合にのみ破断伸びが約600%程度発現するが、その他のブレンド材料では著しい破断伸びの低下現象が認められる。これはPEとPPが非相溶な材料であるためであり⁸⁾、Robertsonらが報告しているPP/LDPEとPP/HDPEブレンド材料の引張特性⁹⁾と一致している。Fig. 3-2にはEEBEを3wt%添加した時の各混合割合のPP/PEブレンド試料の引張試験結果を示した。この図から明らかなように、相容化剤EEBEを3wt%添加したいずれのブレンド試料においても、その破断伸びは1000%（測定装置の限界値）以上となり、高い延性の付与効果を発揮することが分かった。また、PE単独あるいはPP単独成分に相容化剤EEBEを添加した試料においても、同様の効果が発現することから、EEBE系相容化剤はPP、PEともに相容性が高い材料であることが示唆される。実際、相容化剤EEBEの末端部はエチレン部（E）構造を有しており、中央のエチレン・ブチレン部（EB）はPPと構造上類似していることから高い親和性が発現したものと考えられる。同様の効果を発現する相容化剤としては、PS/PP系ブレンド材料の相容化剤としてSEBS（スチレン-b-エチレン・ブチレン-b-スチレン）系相容化剤を使用した研究^{26~28)}や、PET/PP系ブレンド試料に無水マレイン酸変性やグリシジルメタクリレート変性を行ったSEBS系相容化剤を使用した研究²⁹⁾等がある。

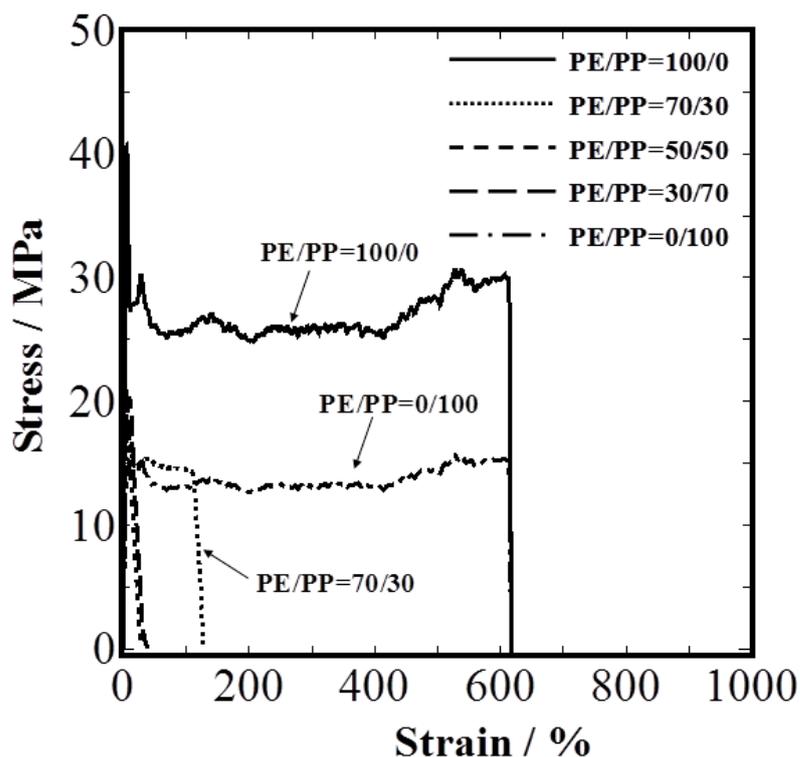


Fig. 3-1 Tensile Stress-Strain Curves for a series of PP/PE blends; 100/0, 70/30, 50/50, 30/70, and 0/100.

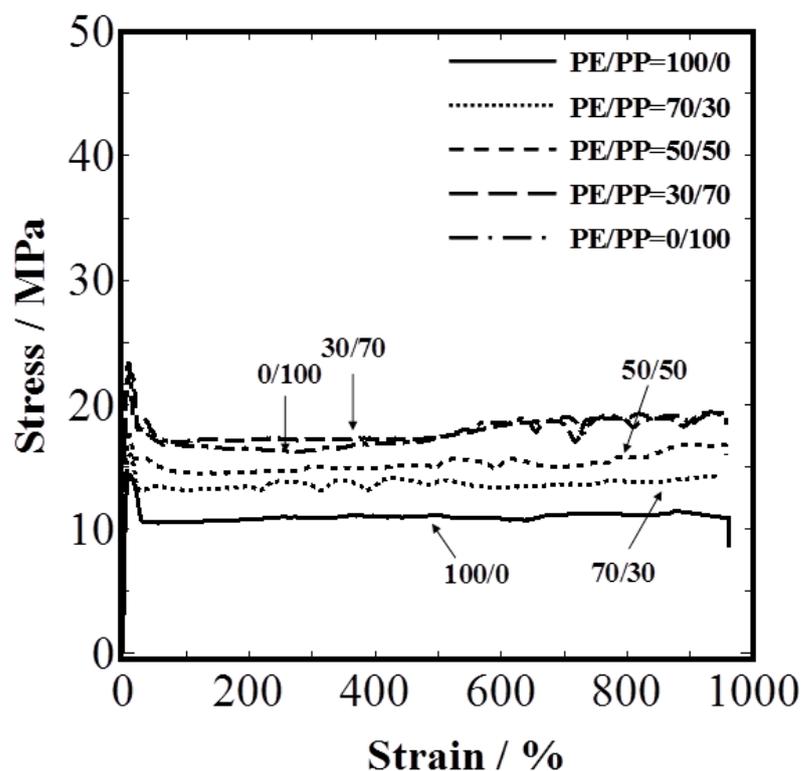


Fig. 3-2 Tensile Stress-Strain Curves for a series of PP/PE blends with EEBE (3 wt%); 100/0, 70/30, 50/50, 30/70, and 0/100.

Table 3-1 Summary of the mechanical properties of PP/PE blends with/without EEBE (3wt%).

Materials	PP/PE ratio (wt/wt%)	Tensile		
		Elongation at break (%)	Yield stress (MPa)	Modulus (MPa)
PP/PE blends	100/0	616.6	20.7	731
	70/30	38.1	20.2	732
	50/50	25.4	15.2	484
	30/70	127.4	17.6	477
	0/100	616.8	40.6	546
PP/PE blends with EEBE (3wt%)	100/0	≥1000	22.3	548
	70/30	≥1000	22.5	462
	50/50	≥1000	17.6	402
	30/70	≥1000	16.0	387
	0/100	≥1000	14.3	356

また、Table 3-1 には上記測定結果より求めた各ブレンド試料の力学的物性値(降伏応力, 引張弾性率等)をまとめて示したが, 相容化剤 EEBE を添加することにより弾性率は低下する傾向にあることが分かった. これは, 相容化剤 EEBE のゴム状成分が著しく弾性率に影響を及ぼしたものと考えられる. しかしながら, 降伏応力については PE 単独系以外, 相容化剤 EEBE 添加による顕著な影響は認められないことが分かった. なお, 相容化剤 EEBE の添加量を 1 wt%とした際も, 著しい破断伸びの向上が認められたが, 弾性率の低下は 3 wt%添加した時よりも若干少ない傾向という結果であった.

3.4.2 相容化剤 EEBE 添加 PP/PE 材料の DSC 結果

Table 3-2 に DSC 測定より求めた PP 成分および PE 成分の融解ピーク温度と融解エンタルピー, 及びそれぞれの相中の結晶度を示した. 相容化剤 EEBE を含むブレンド試料および含まない試料いずれにおいても PE 相の結晶の融解温度は約 126 °C でほぼ一定であり, また PP 相の融点も約 164 °C 付近と単一成分系と殆ど変化はなかった. 次に結晶の融解熱よりそれぞれの相に存在する PP 結晶および PE 結晶の占める結晶度を算出した. なお, 結晶度はその定義の通り, 各相の質量を 1 とした時の結晶相の占める質量分率を示している. 例えば PP/PE=30/70 のブレンド試料において, PE 成分は全質量の 70 %を占めることより, 先の式 (3-1) において分母の ΔH_0^{PE} に 0.7 を乗じた値が PE 相中の完全結晶の融解熱となる. 同様の手法を用いて PP 相中の結晶度の算出を行い, それぞれの結果をまとめて Fig. 3-3 に示した. その結果, 全混合割合において PE 相および PP 相の結晶度はほぼ一定であり, それはまた相容化剤 EEBE を添加したブレンド材料でもほぼ同じ傾向を示すことが分かった. 以上の結果を総合すると, 相容化剤 EEBE は PE 相および PP 相の相溶化には寄与する効果を発現するが, それぞれの相における結晶化のプロセス (結晶化速度や球晶構造の完全性等) においては殆ど影響を与えないものと考えられる.

Table 3-2 Summary of the DSC results of PP/PE blends with/without EEBE (3wt %).

Materials	PP/PE ratio (wt/wt%)	Melting Point		Heat of Fusion		Degree of Crystallinity	
		(°C)		(J/g)		(%)	
		PE Phase	PP phase	PE Phase	PP phase	PE Phase	PP phase
PP/PE blends	100/0	-	165.0	-	73.0	-	38.8
	70/30	125.8	164.7	37.1	56.0	42.0	38.3
	50/50	127.2	165.3	68.1	42.6	47.1	35.1
	30/70	126.3	164.6	106.2	35.5	52.9	56.7
	0/100	126.6	-	146.9	-	51.2	-
PP/PE blends with EEBE (3wt%)	100/0	-	165.4	-	82.0	-	39.6
	70/30	125.8	164.8	37.1	53.0	43.0	36.2
	50/50	127.7	164.6	71.1	41.1	49.5	39.3
	30/70	126.2	164.6	110.0	21.9	49.8	34.8
	0/100	126.7	-	155.0	-	54.0	-

3.4.3 相容化剤 EEBE 添加 PP/PE 材料の耐衝撃試験結果

Fig.3-4 には相容化剤を添加していない PP/PE ブレンド試料における衝撃強度の温度依存性の結果を示した。PE 単独試料 (PP/PE=0/100) では温度の上昇とともに耐衝撃性は向上する傾向にあるが、PP 単独あるいは PP をブレンドした試料では全温度 (-150 °C, -100 °C, -50 °C, 0 °C, 20 °C) において衝撃強度は約 5 kJ/m² 程度と低い値であった。

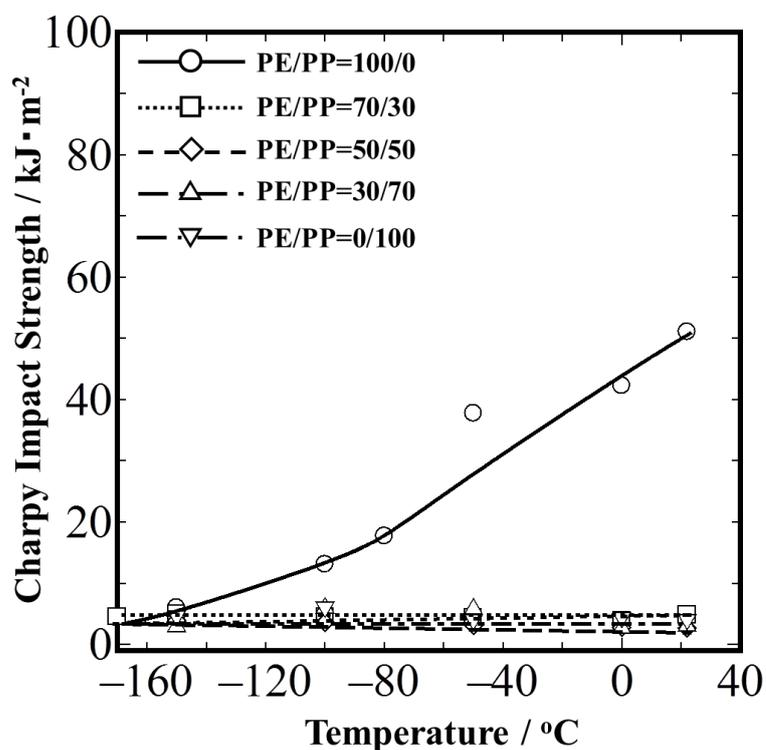


Fig. 3-4 The variation of Charpy Impact strength with temperature for a series of PP/PE blends without EEBE; 100/0, 70/30, 50/50, 30/70, and 0/100.

一方、相容化剤 EEBE を 3 wt% 添加したブレンド試料では (Fig. 3-5)、温度の上昇とともに耐衝撃性の向上効果がより顕著に認められるようになり、その影響は PE の含有量が増加するに従ってより明確になることが分かった。つまり、相容化剤 EEBE 未添加のブレンド試料においては PE 単独系しか温度依存性が認められなかったのに対し、相容化剤 EEBE 添加試料では PP/PE=30/70 のブレンド試料においても耐衝撃性の向上効果が認められ、その効果は 20 °C (室温) において約 60 kJ/m² もの衝撃強度を有し、相容化剤を添加していない PE 材料(100/0)の衝撃強度の値 (約 52 kJ/m²) とほぼ同程度であり、更には同じ配合比を有する相容化剤未添加 PP/PE=30/70 材料の値 (約 5 kJ/m²) の 12 倍以上もの耐衝撃性を有することが分かった。一方、PE 成分の配合比が 50 wt% 以下のブレンド試料においては、PE 成分量の増加に伴う若干の耐衝撃性の向上効果が認められるものの、顕著な改善効果は認められないという結果であった。これは、耐衝撃性に劣る PP 成分が、相容化剤 EEBE の添加により耐衝撃性に優れた PE 相と相互作用するようになった結果であり、30 wt% 程度の PP をブレンドした試料であればマトリクス相を形成する PE 相により急激な耐衝撃性の低下が引き起こされないことを示唆しているものと考えられる。なお、相容化剤を添加した PE 単独系および PP/PE=30/70 ブレンド試料において、衝撃強度が -40 °C 以上で急激に増加する傾向を示すが、その原因については動的粘弾性の項で詳述する。

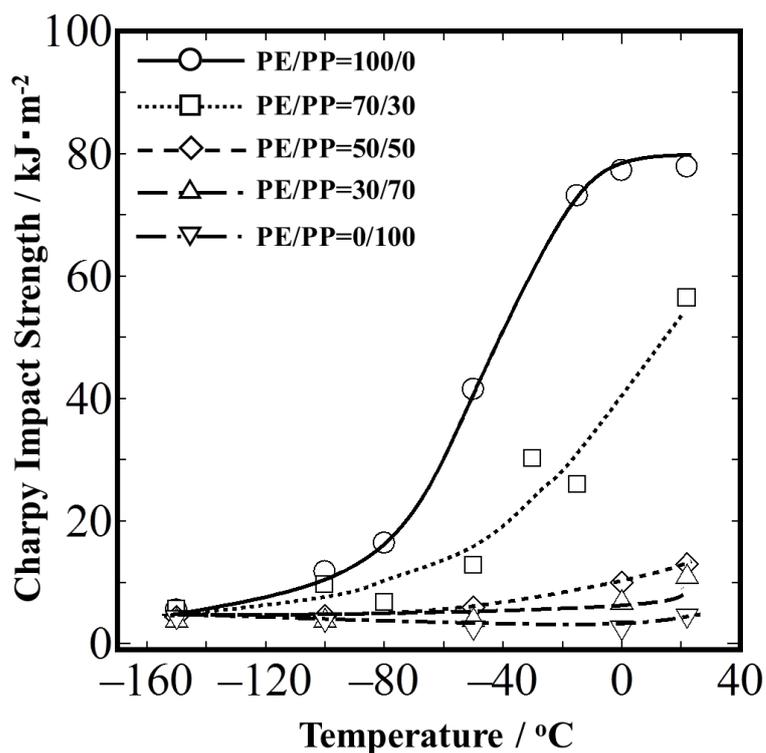


Fig. 3-5 The variation of Charpy Impact strength with temperature for a series of PP/PE blends with EEBE (3 wt%); 100/0, 70/30, 50/50, 30/70, and 0/100.

Fig. 3-6 に各配合比の PP/PE ブレンド試料を用いて 20°C でシャルピー衝撃試験を行った結果を示す。本図より衝撃強度は、PE 含有量とともに直線的に変化する（換言すると、複合則（加成性）が成立する）のではなく、混合比 PP/PE=40/60 を境にして、この割合より PE 成分が多いブレンド試料では衝撃強度が顕著に増大する効果を発現し、特に相容化剤 EEBE の添加量が 1 wt% から 5 wt% に増えるとその効果はより顕著になることが分かった。この PP/PE=40/60 の点で耐衝撃性の特異性を示す理由として、PE 相と PP 相の相転換（phase inversion）がこの領域で生じたことが考えられる。つまり、この配合比を境にして PE 成分が増えるに従い PE 相がマトリクス（海成分）となり、PP 相が分散相（島成分）となったためであると考えられる。なお、相転換が PP/PE=50/50 で生じないのは、ブレンド試料の調製温度 220°C において PP の熔融粘度が PE より低いため、PP がマトリクス相となりやすいためであると考えられる。

尚、相容化剤 EEBE を 5wt% 添加した PP/PE=50/50 ブレンド試料の衝撃強度が 13kJ/m² 程度であるのに対し、第 2 章で検討した相容化剤 EEBE を 5wt% 添加したリサイクル PP/PE≒51/49 ブレンド材料の衝撃強度が 43 kJ/m² 程度と差異があるのは、リサイクル PP/PE 材料中には様々な分子量や立体規則性などを有した PE や PP の他に、EPR や EPDM といった PE 骨格や PE 骨格を有するゴム成分も含有されていると考えられ、これらの成分による衝撃強度向上効果が相容化剤 EEBE 添加による PE 成分と PP 成分の相容性の向上により、発現したものと考えられる。また、相容化剤 EEBE 添加を添加した PP/PE=100/0 ブレンド試料の衝撃強度向上効果が小さい理由としては、相容化剤 EEBE と PP 成分の相互作用が小さいためと考えられる。また、モルフォロジーの観察まで評価できていないが、相容化剤が島相として微分散化していないためと考えられる。

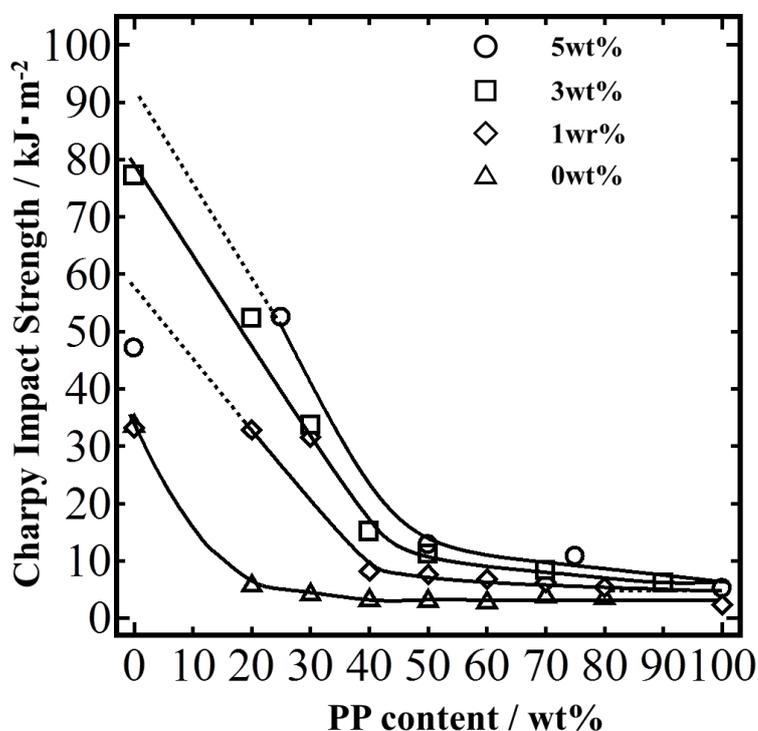


Fig. 3-6 Relationship between PP content for a series of PP/PE blends and Charpy Impact strength with/without EEBE; 0 wt%, 1 wt%, 3 wt%, and 5 wt%.

3.4.4 相容化剤 EEBE 添加 PP/PE 材料のモルフォロジー観察結果

各配合比の PP/PE ブレンド材料に、相容化剤 EEBE を 1 wt%, 3 wt%, 5 wt% 添加した時の電子顕微鏡観察結果について、凍結切断法により観察した結果を Fig. 3-7~3-9 に、Ru 染色法を用いて観察した結果を Fig. 3-10~3-11 に示した。PP/PE=30/70 の凍結切断法による観察結果より (Fig. 3-7), PP 相は蜂の巣様の網目状構造を呈し、そして相容化剤 EEBE の添加量が増加するに従ってその網目状構造の大きさが小さくなっていく傾向が認められた。Ha¹⁴らが同様の手法を用いて行った研究では、EPDM-g-MAH を相容化剤として用いているものの、相容化剤未添加 PP/PE ブレンド試料で観察された網目状模様が、相容化剤の添加量の増加とともに微細化していくことを報告しており、本研究の観察結果と一致していることが分かった。

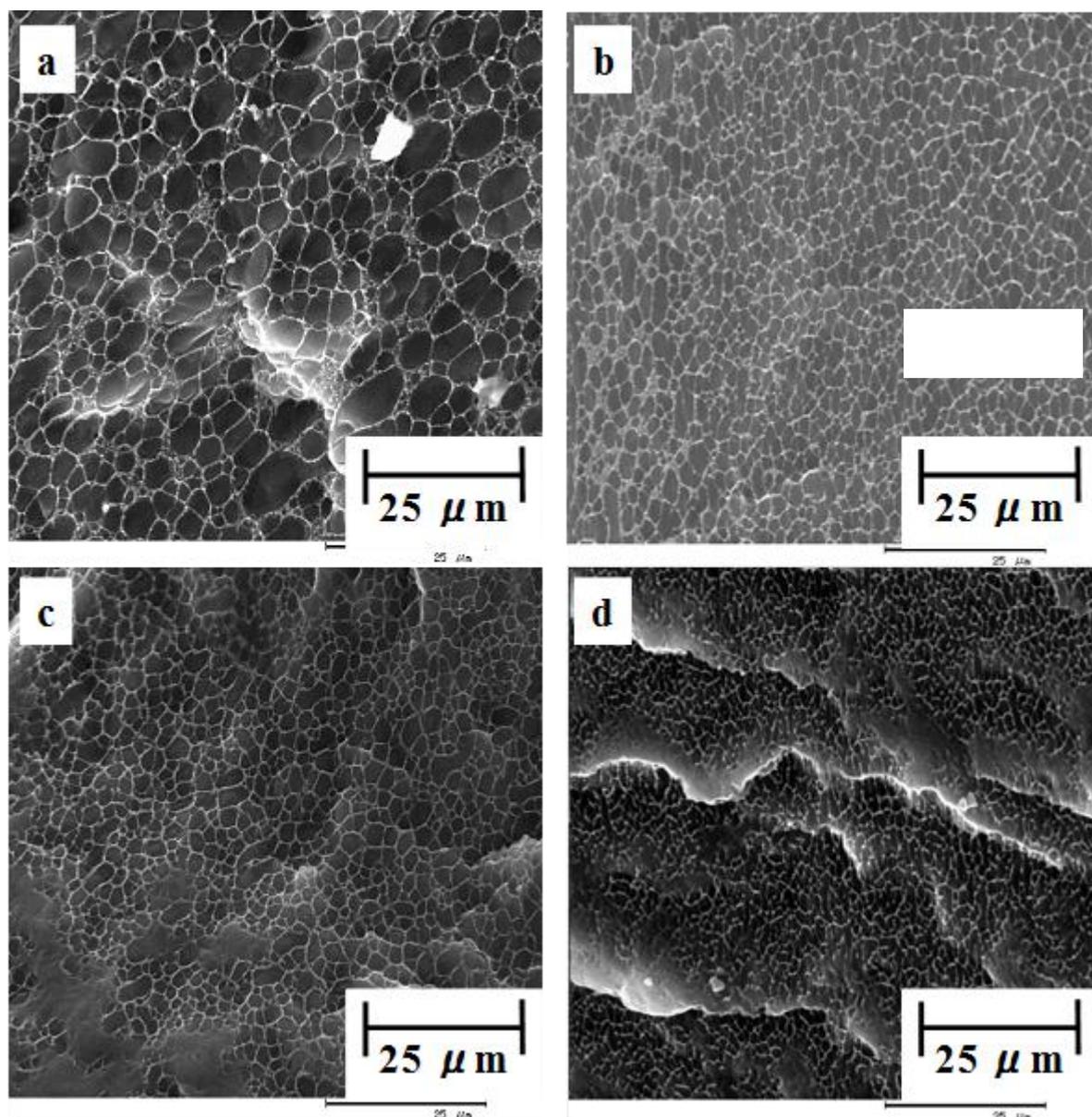


Fig. 3-7 SEM images of PP/PE=30/70 blend with/without EEBE; a) 0wt%, b) 1wt%, c) 3wt%, and d) 5wt%.

次に、Fig. 3-8 および Fig. 3-9 は、混合比 PP/PE=50/50, 70/30 の各ブレンド試料のモルフォロジー観察結果を示している。この混合比では PP 相がマトリクス相を形成しているものと考えられ、そのため PE 相がマトリクスを構成する際に見られた網目状構造は観察されず、全体的に複雑なモルフォロジーとなることが分かった。特に、PP/PE=70/30 の試料では、PP 相中に球晶-like な球状体が観察されており、その球状体の大きさが相容化剤の添加量の増加とともに小さくなっていく傾向が認められる。この球状体は PE 成分で構成されるものなのか、あるいは PP 成分によるものであるのかは現時点では不明であるが、いずれにしても相容化剤 EEBE 添加にともないマトリクス中に分散している構造体のサイズが小さくなる傾向にあることが分かった。

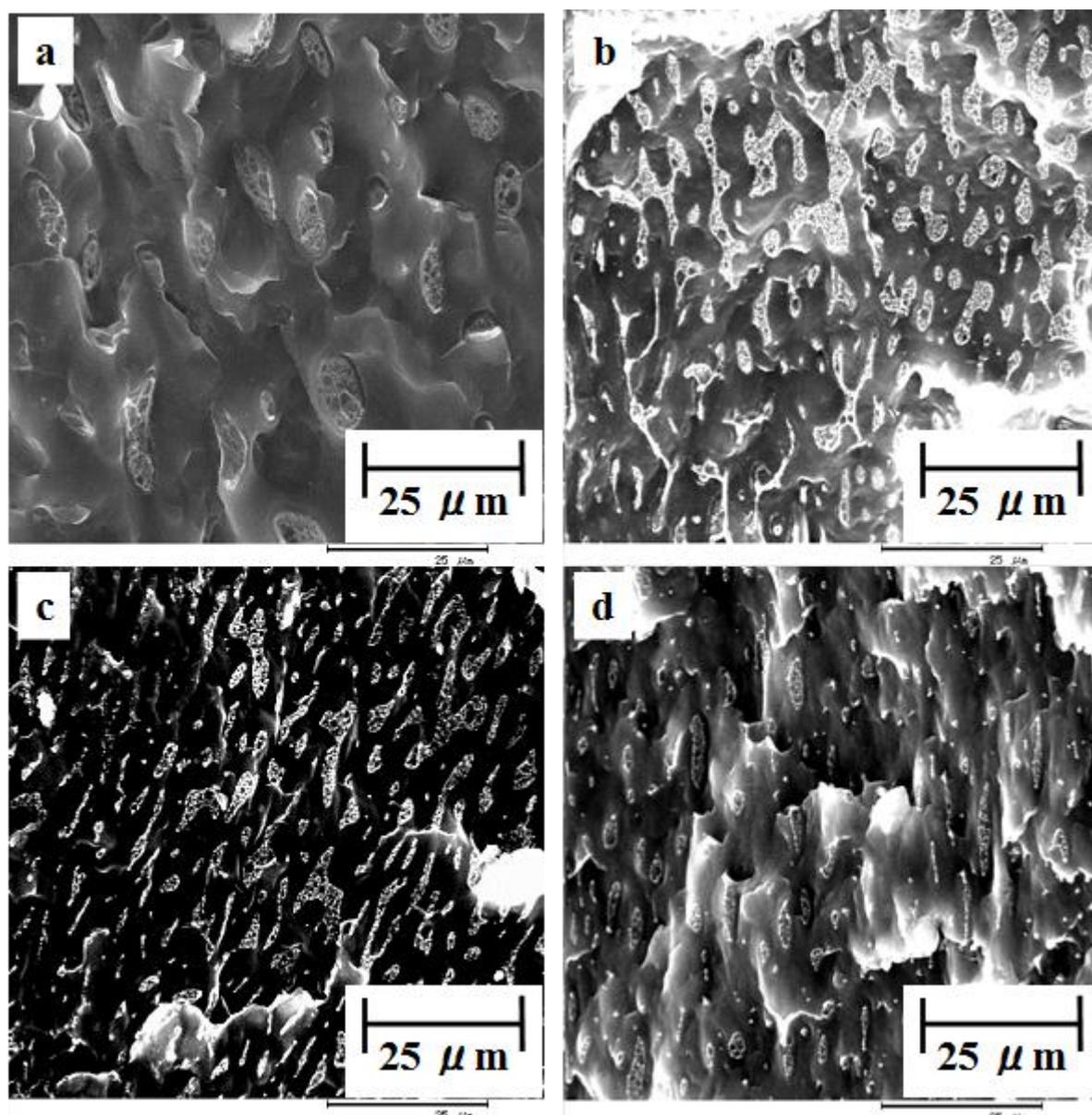


Fig. 3-8 SEM images of PP/PE=50/50 blend with/without EEBE; a) 0 wt%, b) 1 wt%, c) 3 wt%, and d) 5 wt%.

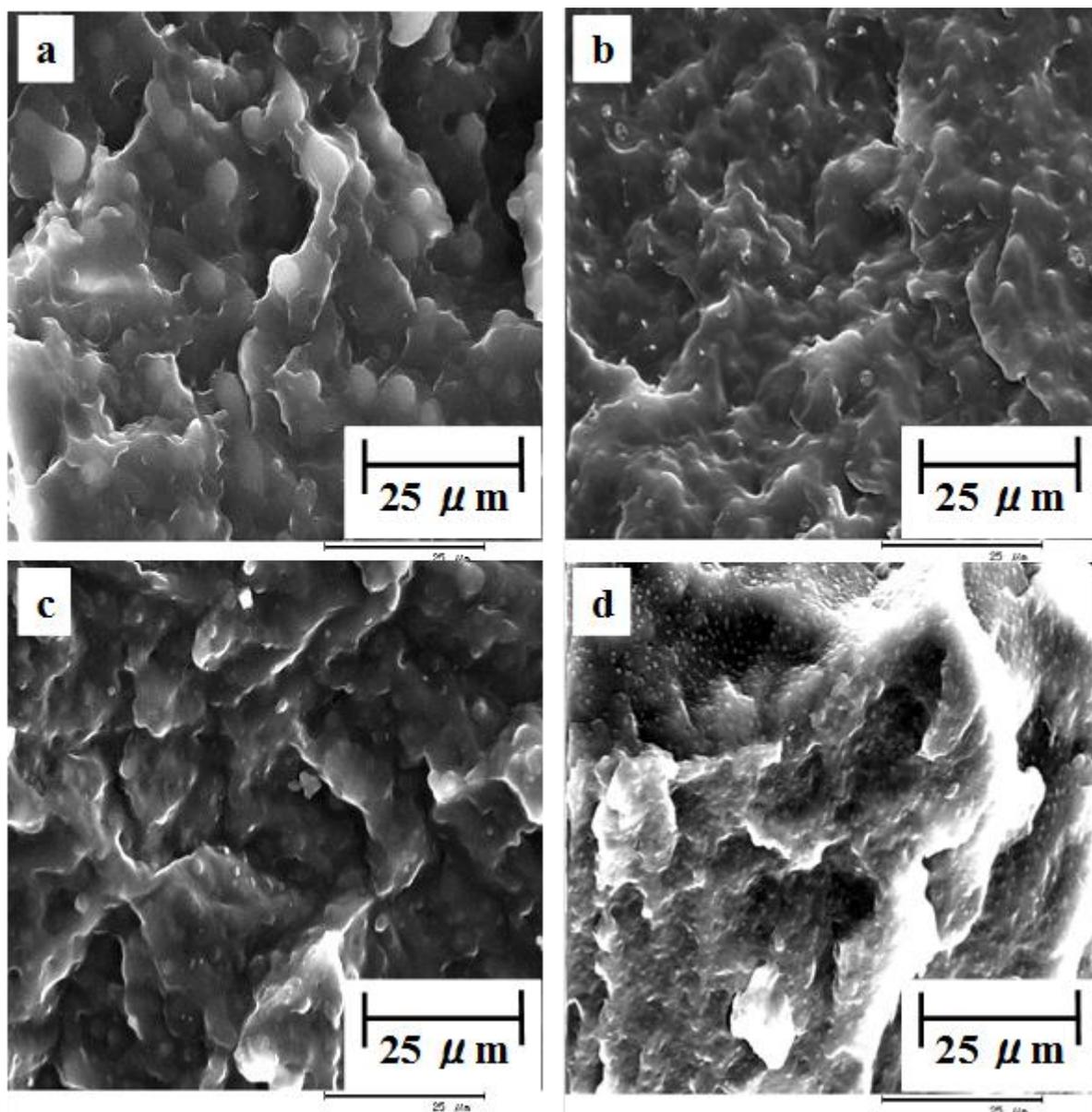


Fig. 3-9 SEM images of PP/PE=70/30 blend with/without EEBE; a) 0 wt%, b) 1 wt%, c) 3 wt%, and d) 5 wt%.

凍結切断法では PE 相と PP 相の明確な分離が困難であったので、電子染色 (Ru 染色) により各相にコントラストをつけた PP/PE=30/70 および PP/PE=70/30 ブレンド試料を用いて、それぞれのモルフォロジー観察を行った。Fig. 3-10 に PP/PE=30/70 ブレンド材料の電子顕微鏡写真を示したが、Ru により強く染色される PE 相が海構造 (写真中、白く写っている部分)、PP 相が島構造 (写真中、黒く写っている部分) の海島構造となっていることが分かる。その時の分散している PP 相のドメインサイズは、相容化剤未添加試料で約 $4.24\ \mu\text{m}$ 、相容化剤 EEBE (3 wt%) 添加試料では $1.62\ \mu\text{m}$ であり、相容化剤 EEBE 添加により PP 相の分散粒子径が半分以下になっていることが確認された。

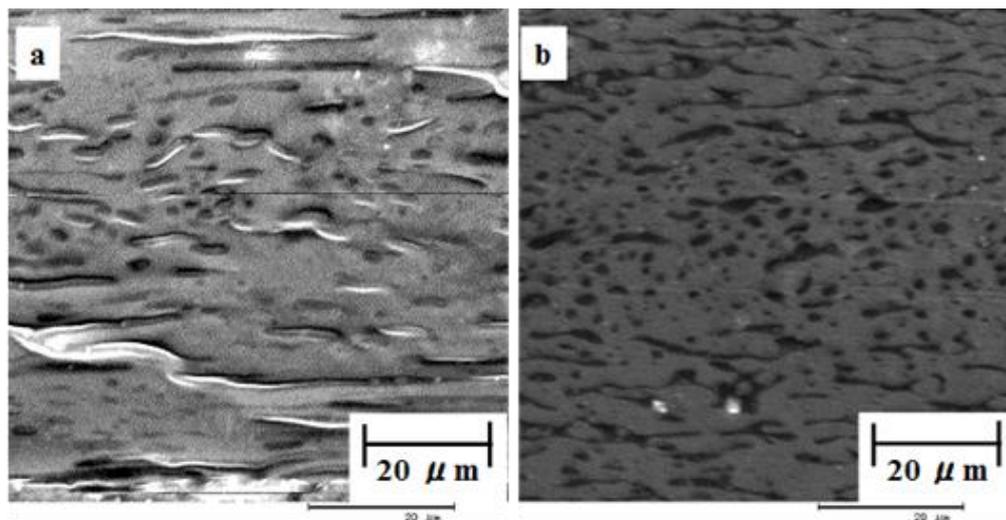


Fig.3-10 SEM images of PP/PE=30/70 blend with/without EEBE (3 wt%), stained by RuO_4 vapors; a) without EEBE, b) with EEBE (3 wt%).

Fig. 3-11 には、PP/PE=70/30 ブレンド試料のモルフォロジー変化を示した。相容化剤未添加試料では PE 相が分散している海島構造を呈し、そのドメインサイズは $2.63\ \mu\text{m}$ 程度であったのに対し、相容化剤 EEBE を 3 wt% 添加した材料では PE 相が共連続構造-like なモルフォロジーを呈し、通常の相分離形態である海島構造とは異なる内部構造となることが分かった。

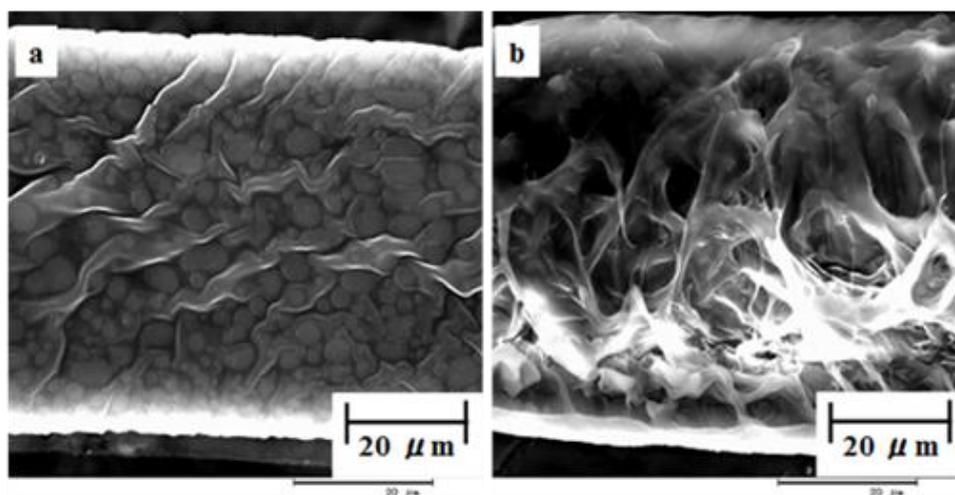


Fig.3-11 SEM images of PP/PE=70/30 blend with/without EEBE (3 wt%), stained by RuO_4 vapors; a) without EEBE, b) with EEBE (3 wt%).

3.4.5 相容化剤 EEBE 添加 PP/PE 材料の動的粘弾性結果

Fig. 3-12 に PP/PE=50/50 のブレンド材料を用いて、相容化剤 EEBE (添加量 1, 3, 10 wt%) を添加した時の損失弾性率 (E'') の温度依存性測定結果を示す. 相容化剤未添加の PP/PE ブレンド試料では、約 -120°C 付近に PE の γ 分散に帰属される微小な運動機構 (例えば、 $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ のクランクシャフト運動等) と、約 10°C 付近で現れる PP の β 分散機構 (PP 中の非晶領域の分子運動:PP のガラス転移) の二つの運動緩和ピークが認められる. 一方、相容化剤 EEBE 添加した PP/PE ブレンド試料では、上記二つの分散ピーク以外にもう一つ大きなピークが出現し、そのピーク温度位置は約 -40°C 付近であった. また、そのピーク強度は相容化剤 EEBE の添加を 1 wt% から 10 wt% に増やすに従って増大しており、本ピークは、相溶化として用いた相容化剤 EEBE の分散ピークに起因することが示唆された. そこで、相容化剤 EEBE のフィルム成形を行い、その粘弾性特性を測定した結果、先の -40°C 付近のピークは相容化剤 EEBE のガラス転移温度 T_g であることが分かった (Fig. 3-13). Table 3 には、全てのブレンド試料における PE の γ 分散、PP の β 分散、そして相容化剤 EEBE の α 分散のピーク温度位置をまとめた. 各配合比での PP/PE ブレンド試料において、測定周波数が高くなるに従い各分散ピークの温度位置は高温側にシフトしているが、相容化剤 EEBE 添加の有無による温度位置の変化や周波数に対するシフト量の変化等は殆ど認められなかった.

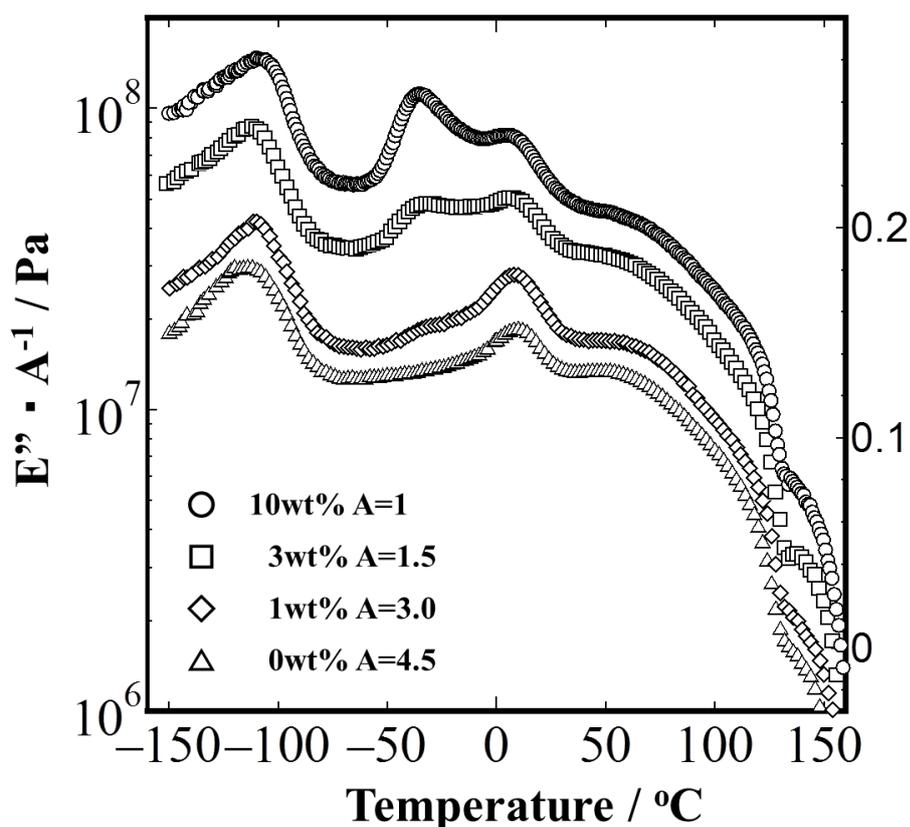


Fig.3-12 The variation of E'' with temperature for PP/PE=50/50 blend with/without EEBE; 0 wt%, 1 wt%, 3 wt%, and 10 wt%.

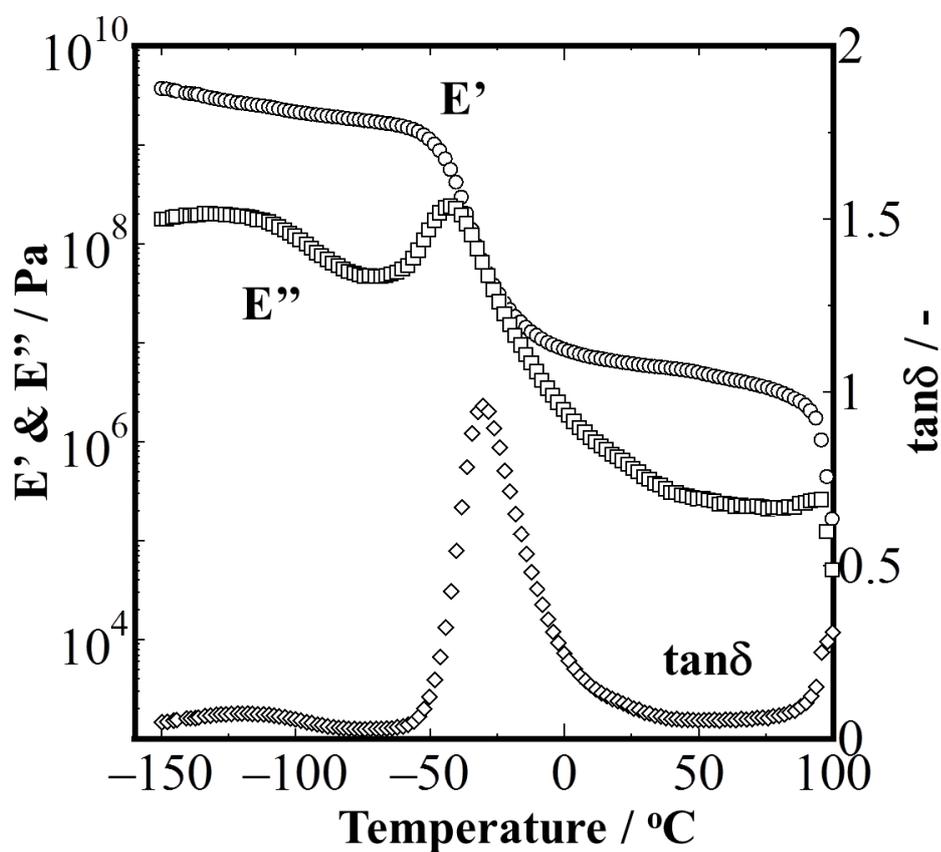


Fig.3-13 The variation of E', E'', and tanδ with temperature for EEBE.

Table 3-3 Summary of the peak temperature of the γ dispersion (PE), the β dispersion (PP), and the α dispersion (EEBE) of PP/PE blends with/without EEBE (3 wt%) at different frequency.

Materials	Frequency (Hz)	T _{max} (γ _{PE}) (°C)	T _{max} (β _{PP}) (°C)	Materials	Frequency (Hz)	T _{max} (γ _{PE}) (°C)	T _{max} (β _{PP}) (°C)	T _{max} (α _{EEBE}) (°C)
PE/PP (100/0) blends	3	-112.79	-	PE/PP (100/0) blends with EEBE (3wt%)	3	-111.39	-	-46.99
	10	-112.89	-		10	-111.71	-	-45.33
	30	-108.45	-		30	-106.36	-	-40.08
	50	-107.91	-		50	-106.01	-	-41.85
	100	-102.96	-		100	-105.47	-	-39.18
PE/PP (70/30) blends	3	-114.06	6.55	HDPE/PP (70/30) blends with EEBE (3wt%)	3	-116.15	5.10	-38.42
	10	-113.87	7.35		10	-112.07	9.78	-36.40
	30	-106.53	13.01		30	-109.80	10.97	-31.87
	50	-108.28	14.42		50	-108.40	12.18	-29.30
	100	-99.79	14.73		100	-101.24	17.06	-27.13
PE/PP (50/50) blends	3	-116.55	7.13	HDPE/PP (50/50) blends with EEBE (3wt%)	3	-116.37	5.78	-40.04
	10	-114.18	8.70		10	-114.06	8.89	-38.72
	30	-108.71	12.40		30	-109.62	11.39	-37.85
	50	-107.94	14.08		50	-108.28	13.93	-33.85
	100	-105.03	14.62		100	-104.12	15.23	-32.87
PE/PP (30/70) blends	3	-116.35	7.05	HDPE/PP (30/70) blends with EEBE (3wt%)	3	-116.89	4.42	-39.81
	10	-113.91	12.97		10	-114.93	12.14	-37.44
	30	-113.28	13.62		30	-109.86	14.16	-36.46
	50	-110.51	15.66		50	-109.63	16.20	-29.99
	100	-106.06	17.02		100	-103.44	15.70	-27.38
PE/PP (0/100) blends	3	-	9.00	HDPE/PP (0/100) blends with EEBE (3wt%)	3	-	10.97	-46.83
	10	-	11.12		10	-	11.57	-45.15
	30	-	13.32		30	-	14.62	-43.06
	50	-	14.96		50	-	17.33	-40.04
	100	-	18.95		100	-	17.96	-39.61

次に、上記周波数依存性結果より、各分散ピークに帰属される分子運動の活性化エネルギーを算出し、その結果を Fig. 3-14 に示した。PE の γ 分散の活性化エネルギーは 60 kJ/mol 程度であり、その値は各ブレンド材料中の組成比、あるいは相容化剤 EEBE 添加の有無によっても殆ど変化しないことが分かった。約 10 °C に現れる PP の β 分散 (T_g) の活性化エネルギーは 250 kJ/mol 程度であり、ブレンド材料の組成比、相容化剤の有無による差は殆どなかった。-40 °C 付近に現れる相容化剤 EEBE の α 分散 (T_g) の活性化エネルギーにおいても、組成比に対する依存性は認められず、その値は相容化剤 EEBE 単独試料で測定した活性化エネルギーの値 (172 kJ/mol) とほぼ同じであることが分かった。以上の結果より、相容化剤 EEBE を添加すると PP/PE ブレンド材料の巨視的なモルフォロジーは大きく影響を受けるものの、微視的な分子の運動性に与える影響は殆ど無いことが分かった。この結果を Raul らの報告している結果^{30,31)}—EPDM は PP/LDPE 界面に存在し、その影響により力学物性が向上している—と併せて考えると、巨視的なモルフォロジーはブレンドする各成分の界面張力等の物理化学的影響を顕著に受けるが、各相内には相容化剤は殆ど存在せず、各成分の分子運動性は殆ど影響を受けないものと考えられる。

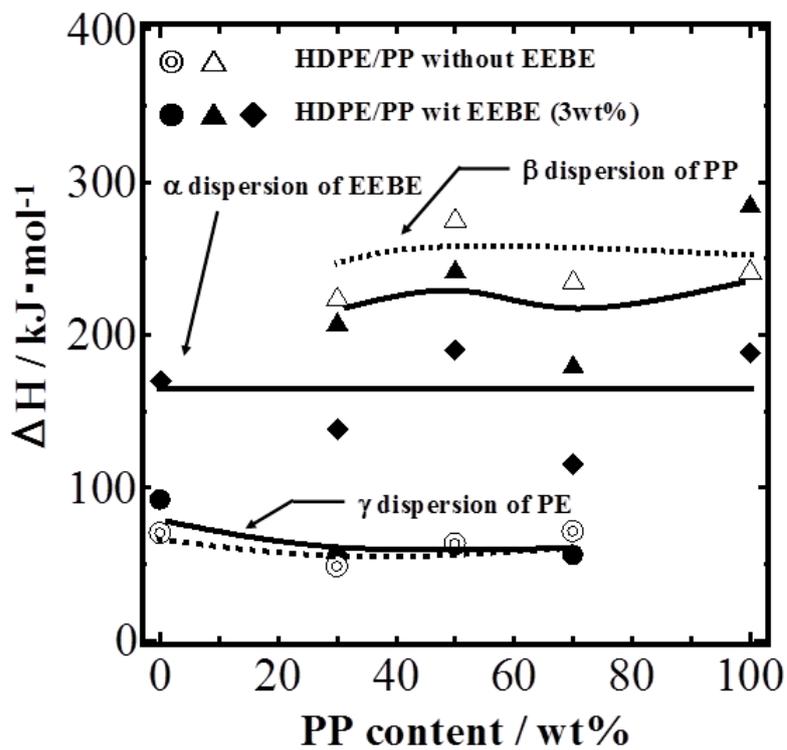


Fig.3-14 Relationship between PP content for a series of PP/PE blends with/without EEBE (3 wt%) and the activation energies of the γ dispersion (PE), the β dispersion (PP), and the α dispersion (EEBE).

3.5 結論

本章では、組成比の異なる PP/PE ブレンド材料に相容化剤として EEBE (ポリオレフィン結晶-b-ポリエチレンブチレン-b-ポリオレフィン結晶) を添加することによる力学的物性に与える影響、モルフォロジーの改質効果、更には各成分の分子運動に与える影響等について検討を行い、以下のことが明らかとなった。

① 力学的特性について

- PP/PE ブレンド材料の脆性的な物性が、EEBE を 3 wt% 添加することにより破断伸びが 1000 % を超えるような延性的な特性へと変化するが、弾性率は相容化剤 EEBE の添加により減少する。
- シャルピー衝撃試験において、相容化剤未添加の PP/PE ブレンド試料の衝撃強度は 5 kJ/m^2 程度であり、それは全測定温度範囲においてほぼ同じであったが、相容化剤 EEBE を 3 wt% 添加した PP/PE=30/70 ブレンド材料では耐衝撃性の顕著な温度依存性が認められた。特に、 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ (室温近傍) の温度域においては、PP/PE=30/70 ブレンド材料の衝撃強度は相容化剤未添加 PE 材料とほぼ同程度 (約 60 kJ/m^2) であり、同じ配合比を有する相容化剤未添加 PP/PE=30/70 材料の値 (5 kJ/m^2) の 12 倍以上となることが分かった。
- 更に、衝撃強度の顕著な向上が認められた温度域は $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ 付近以上であり、この温度は相容化剤 EEBE の α 分散 (T_g) 領域と一致することが分かった。従って、PP/PE=30/70 ブレンド材料の耐衝撃性の向上は、相容化剤 EEBE の α 分散 (T_g) 領域における粘弾性的な分子運動緩和機構に起因するもの考えられる。

② 相容化剤添加によるモルフォロジーの変化について

- 凍結切断法と電子染色法 (Ru 染色) による方法により検討した結果、PP/PE=30/70 ブレンド試料では PP 相は蜂の巣様の網目状構造を呈し、そしてその網目状構造の大きさは相容化剤 EEBE の添加量の増加にともなって小さくなる傾向が認められた。
- しかしながら、凍結切断法では PE 相と PP 相の明確な区別ができなかったため、Ru 染色法による電子染色法について検討を行った。その結果、PP/PE=30/70 ブレンド試料では海島構造を呈しており、分散相である PP のドメインサイズは約 $4.24 \mu\text{m}$ であったが、相容化剤 EEBE (3 wt%) 添加によりその大きさは $1.62 \mu\text{m}$ と半分以下まで小さくなることが分かった。
- また、相容化剤未添加 PP/PE=70/30 ブレンド試料でも非相溶な系における典型的な海島構造が観察されたが、相容化剤 EEBE (3 wt%) を添加することにより PE 相の共連続構造に似たモルフォロジー組織へと改質されることが分かった。

③ 動的粘弾性測定について

- 各 PP/PE ブレンド試料において各分散ピークの温度依存性を測定した結果、相容化剤添加の有無による各分散ピークの温度位置、更にはシフト量の周波数依存性等は殆ど認められなかった。
- 更に各分散ピークの活性化エネルギーを測定した結果、各分散の活性化エネルギーは PP/PE 組成に係わらず殆ど一定であり、また相容化剤の添加によってもその値は殆ど変化しないこ

とが明らかとなった。

- これらの結果より，相容化剤 EEBE を PP/PE ブレンド材料に添加することによる力学的物性の向上効果（換言すると，相容性の改善効果）は，各ブレンド成分の分子運動性の向上に起因するものではなく，各相の界面張力等の物理化学的性質の改質効果であり，ひいては巨視的なモルフォロジーの改質効果に起因するものと考えられる。

参考文献

- 1) Annual Report on the Environment in Japan (2005)
- 2) M. Tanaka: *Chikyuu o Sukuu Risaikuru*, Seibunsha (Osaka), (1997)
- 3) Purasuchiku Syori Sokushin Kyoukai Ed.: *Purasuchiku Toumorou*, 11, pp.1-7(2001)
- 4) Sylvie Bertin et al, *European Polymer Journal*, 38, 2255-2264, (2002)
- 5) Buchert M, Jenseit W, Wollny V. *Kunststoffe* 83, 451, (1993)
- 6) De Groote P, Godard. Technical Report from APME, (1995)
- 7) L Li, L Chen, P Bruin, M. A Winnik, *J. Polym. Sci. Part B Polymer Physics*, 979-991, (1997)
- 8) J. W. The, A. Rudin, and J.C. Keung, in *Advances in Polymer Techonogy*, 13, 1, (1994)
- 9) J. W. The, *J. appl. Polym. Sci.*, 28, 605, (1983)
- 10) V. Falaris and Z. H. Stachurski, *J. Appl. Polym. Sci.*, 15, 117, (1975)
- 11) Barlow JW, Nolley E, Paul DR. *Polym Eng, Sci*, 20, 364, (1980)
- 12) Fortelny I, Krulis Z, Michalkova D. *Die Angew Macromol Chem*.238, 97-104, (1996)
- 13) Si Chunley, Chen Wei. *Shenyang Huagong Xueyian Xucbao*, 10 (1), (1996)
- 14) Chang-Sik Ha, Hae-Dong Park, Youngkyoo Kim, Soo-Ki Kwon, *Polymers for Advanced Technologies*, Vol.7, pp.483-492, (1996)
- 15) J. O. Lee, C. S. Ha, K. W. Song, J. K. Lee and W. J. Cho, *Polymer (Korea)*, 18(1), 68(1994)
- 16) Lin Li, L, Chenm P, Bruin, M. A. Winnik, *Polym. Ad. Tech.*, pp.979-991, (1997)
- 17) H. Sano, Preprints of Annual Meeting of Union of Chemistry-Related Societies in Chubu Area, Japan, 198, (1975)
- 18) L. J. Mao, Z. P. Zhang, S. K. Ying: *Polym. Cummun.*, 32 (8), 242, (1991)
- 19) S. Nakamura, K. Tokumitsu, M. Kitamura, E. Miyagawa, A. Tanaka, this journal, in press.
- 20) H. Sano, T. Usami, and H. Nakagawa, *Polymer*, Vol.27, Oct. 1497-1504, (1986)
- 21) D. Montezinos, B. G. Wells, and J. L. Burns, *Journal of Polymer. Science: Polymer Leters Edition*, Vol.23, 421-425 (1985)
- 22) S. Wolfe, S. K. Hasan, and J. R. Campbell, *Chem. Commun*, 1979, 1420, (1970)
- 23) J. S. Trent, J. I. Scheinbeim, and P.R. Couchman, *J. Polym. Sci. Polym. Letters Ed.*, 19, 315, (1981)
- 24) J. S. Trent, J. I. Scheinbeim, and P.R. Couchman, *Macromolecules*, 16, 589, (1983)
- 25) J. S. Trent, J. I. Scheinbeim, and P.R. Couchman, *Polym. Sci. Technol.*, 22, 205 (1983)
- 26) Heino, M.; Kirjava, J.; Hietaoja, P., Seppala, *J.Appl. Polym. Sci.*, 65 241, (1997)
- 27) Papadopoulou, C. P., Kalfoglou, N. K. *Polymer* 41, 2543, (2000)
- 28) Kayano, Y., Kesskula, H., Paul, D. R. *Polymer*, 38, 1885, (1997)
- 29) M. Pracella, D. Chionna, A. Pawlak, A. Galeski, *J.Appl. Polym. Sci.*, 98 2201-2211, (2005)
- 30) D. R. Raul, C. E. Vinson and C. E. Locke: *Polym, Eng. Sci.*, 12, 157 (1972)
- 31) D. R. Raul: in *Polymer Blends*, vol.2, pp.35-62, Acadmic Press, New York, San Francisco, London (1978)

第4章 RP法を用いたPP/PA6/マレイン酸変性PPブレンド材料の力学物性改質技術

4.1 要旨

In this study, mechanical properties and morphological change of polypropylene (PP) and polyamide 6 (PA6) blend prepared by reactive processing (RP) with addition of PP-grafted maleic anhydride (PP-g-MAH) as a compatibilizer was investigated. As RP methods, three different procedures for feeding PA6 and/or PP-g-MAH through side feeder were employed and two different types of PP-g-MAH were used. The PP/PA6 blends obtained by feeding PA6 and PP-g-MAH through side feeder (Tp.Sn.c) showed high mechanical properties: the elongation at break increased up to 700 % and the domain size of PA6 phase decreased dramatically from 29 μm to 1.6 μm . Although the modulus and the elongation at break of PP/PA6 blend with PP-g-MAH increased with the amount of PP-g-MAH, they reached constant values up to 3 or 5 phr in both cases of KY-H and KY-L. Furthermore, it was found that the degree of crystallinity of PP decreased and PA6 in the PP/PA6 blend can be changed with the amount of PP-g MAH.

4.2 緒言

近年、高分子材料の用途の多様化や複雑化に伴い、単一成分ではその要求特性を満たすことが難しくなっており、異なる性質を持つ高分子を複合させることで両材料の特徴を活かす材料開発が取組まれている。熱可塑性樹脂であるポリプロピレン (PP) は、低価格で耐水性、耐薬品性、成形加工性が優れていることから自動車部品や一般消費材として多用されているが、弾性率が低く、耐熱性が劣るといった欠点を有する。一方、ポリアミド (PA) は靱性に優れ耐熱性が高い材料であるが、吸水性が高く、耐酸性が劣るといった材料であるため、両者を複合化することにより特性改善ができるものと期待される。これまでPPを含むポリオレフィンとPAの2成分ブレンド材料について研究された論文が多数報告されている¹⁻⁷⁾。しかしながら、一般的に構造の異なるポリマー同士は非相容であり、PP/PAブレンド材料もほぼ完全に非相容であり相分離を誘起して顕著な力学的特性の改善効果は期待できないことも報告されている⁸⁻¹⁰⁾。

ブレンド材料の力学的特性を決定する重要な要因は、分散相の大きさと形状であり、そのブレンドモルフォロジーは組成、粘度比、界面張力や混練条件等に大きく影響を受けることが報告されている⁹⁾。

PP/PAブレンド材料の力学的特性とモルフォロジーの改善策の一つとして反応性極性基を有する相容化剤を添加する方法があり、PP-g-MAH (無水マレイン酸変性PP)^{8,10,11-19)}、SEBS-g-MAH (無水マレイン酸変性SEBS)^{20,21)}、PP-g-AA (アクリル酸変性PP)^{22,23)}、アクリル酸/ブチルアクリレート/スチレン²⁴⁻²⁶⁾やアイオノマー^{27,28)}等を多く用いた研究が行われてきた。

井出や長谷川ら¹¹⁾は、相容化剤としてPP-g-MAHを添加したPP/PA6 (80/20wt/wt%)ブレンド材料のモルフォロジーと力学的特性について報告している。その試料調製条件はPP、PAとPP-g-MAH全材料を押出機に同時供給する方法を用いており、PP-g-MAHを添加することでPP/PA6ブレンド材料の力学的特性の改善とPA6の分散性向上を確認している。また、彼らはマレイン酸とPA6末端のアミノ基が反応していることを裏付けるため、形成物であるグラフトコポリマーを確認した。J. Duvallら¹⁰⁾は、PP-g-MAH添加PP/PA66ブレンド材料に関して、相容化剤の

PP-g-MAH とブレンド材料の力学的特性やモルフォロジーの改質効果の関係について報告している。その中で彼らは、酸変性度が異なる2種類のPP-g-MAHをPPリッチのPP/PA66ブレンド材料に用いた結果、PA66粒子がサブミクロンオーダーのドメインサイズへと微分散化するのは高酸変性度PP-g-MAHの方が効果的であるが、引張最大破断伸びが得られるのは、低酸変性度PP-g-MAHの方が効果的であると結論付けている。R. Holstiら²⁰⁾は、PA6とiPPブレンド材料の相容化剤としてフマル酸がグラフト化したエチレン-アクリル酸ブチル(E-BA-g-FA)、PP-g-MAH、マレイン酸変性スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体(SEBS-g-MA)やエポキシ基を有するグリシジルメタクリレートを含んだエチレン-エチルアクリレート-グリシジルメタクリレート(E-EA-GMA)を使用し、ブレンド材料の力学的特性、モルフォロジー観察、熱的特性やレオロジー特性の観点から報告している。その結果、全ての相容化剤の中でSEBS-g-MAHが力学的特性に最も効果的であると結論付けている。

一方、PP/PA6ブレンド材料の力学的特性とモルフォロジーについて試料調製条件の観点から研究された例は少なく、例えばPalらはPP-g-MAH添加PP/PA6ブレンド材料の混練条件と各種特性の効果について報告している。これは、2軸押出機を用いて異なるスクリー回転数で材料を熔融ブレンドした結果、高せん断ブレンド材料は低せん断ブレンド材料より良い特性が得られることのみを示唆しているに過ぎない。また、PPはPA6融点付近の高温の熱負荷とスクリーの高せん断により劣化が進行しやすくなることを来田村らが報告しているが²⁹⁾、その中でPPの劣化抑制には押し出し速度よりも押し出し成形温度を下げるのが重要とのみ報告されている。

本研究では、2軸押出機内で化学反応を誘起し、ブレンド樹脂に機能性を付加できるリアクティブプロセッシング(RP)技術を用い、各原料系を添加する際のRP処理条件と得られるブレンド材料の力学的特性やモルフォロジーに与える影響について検討した結果について報告する。また、ブレンド時の相容化剤としては酸変性度の異なる2種類の無水マレイン酸変性PPを用い、2軸押出機内におけるPPの熱劣化、無水マレイン酸とPAとの有機反応、更にはPPとの相溶性を考慮したRP条件の最適化を図った。更に、その最適化されたRP条件を用いて当該相容化剤の添加量による力学的特性の変化とモルフォロジーに与える影響等についても検討を行った。

4.3 実験

4.3.1 試料

PP材料にはアイソタクチックPP（プライムポリマ(株)社製F113G）を使用した。PA6材料には（東洋紡(株)社製T800）を使用した。Table 4-1に各材料物性値を示した。

PP材料とPA6材料の相容化剤として用いた無水マレイン酸変性PP（PP-g-MAH）材料は、他の相容化剤に対して実績があり、更には他グレードに対してPP-g-MAHのPPの分子量が大きく、酸変性度が大きいものを選定した。そのPP-g-MAHは、分子量とマレイン酸変性度が異なる2種類（化薬アクゾ(株)社製カヤブリット005PP（Mw=22,000，酸変性度4%）、006PP（Mw=60,000，酸変性度2%））を使用し、以下それぞれの試料をKY-HとKY-Lと略記する。

Table 4-1 Characteristics of neat PP and PA6.

Material	Density (g/cm ³)	MFR (g/10min)	Modulus (MPa)	Yield Stress (MPa)	Elongation at break (%)
PP	0.91	3	393	22	1290
PA6	1.14	55	675	26	433

4.3.2 リアクティブプロセッシング条件

リアクティブプロセッシング（RP）によるPPとPA6の熔融ブレンドは、二軸押出機（KZW15-75HG，L/D=75，Φ=25，(株)テクノベル社製）を用いて行った。本機はシリンダが10ブロックから構成され、ブロック毎に温調制御が可能である。材料供給口はメインフィーダとサイドフィーダがあり、そのサイドフィーダはブロックC5に接続されている。また、PP/PA6/相容化剤の各系を添加する方法として、以下の条件でRP処理を行った（Fig.4-1参照）。

- ①PP，PA6及びPP-g-MAHをドライブブレンドした後，メインフィーダよりバレル内に供給する方法（以下Tp.n.cと略記する）
- ②PPとPP-g-MAHをメインフィーダより供給し，PA6はサイドフィーダより供給する方法（以下Tp.c.Snと略）
- ③PPをメインフィーダより供給し，PA6とPP-g-MAHをサイドフィーダより供給する方法（以下Tp.Sn.cと略）
- ④比較材料として，相容化剤（PP-g-MAH）を添加せず，PPとPA6をメインフィーダより供給（以下Tp.nと略）

Table.4-2にRP処理における温度プロファイルとして押出機内の各ブロックの設定温度を示した。PA6をトップフィーダより供給する場合，ブロックの設定温度は，PA6の融点以上に設定し，PA6をサイドフィーダより投入する場合，サイドフィーダ近傍までのブロックの設定温度は，PPの熱劣化が生じにくいとされる温度領域とした。スクリー回転数はいずれの混練方法も250rpmとした。また，PPとPA6の混合比率は60/40（wt/wt%）とし，PP-g-MAH添加量は0～10phrとした。なお，PA6は熔融ブレンド前に80℃雰囲気下で5hr以上真空乾燥させ，水分を十分に除去した試料を用いた。

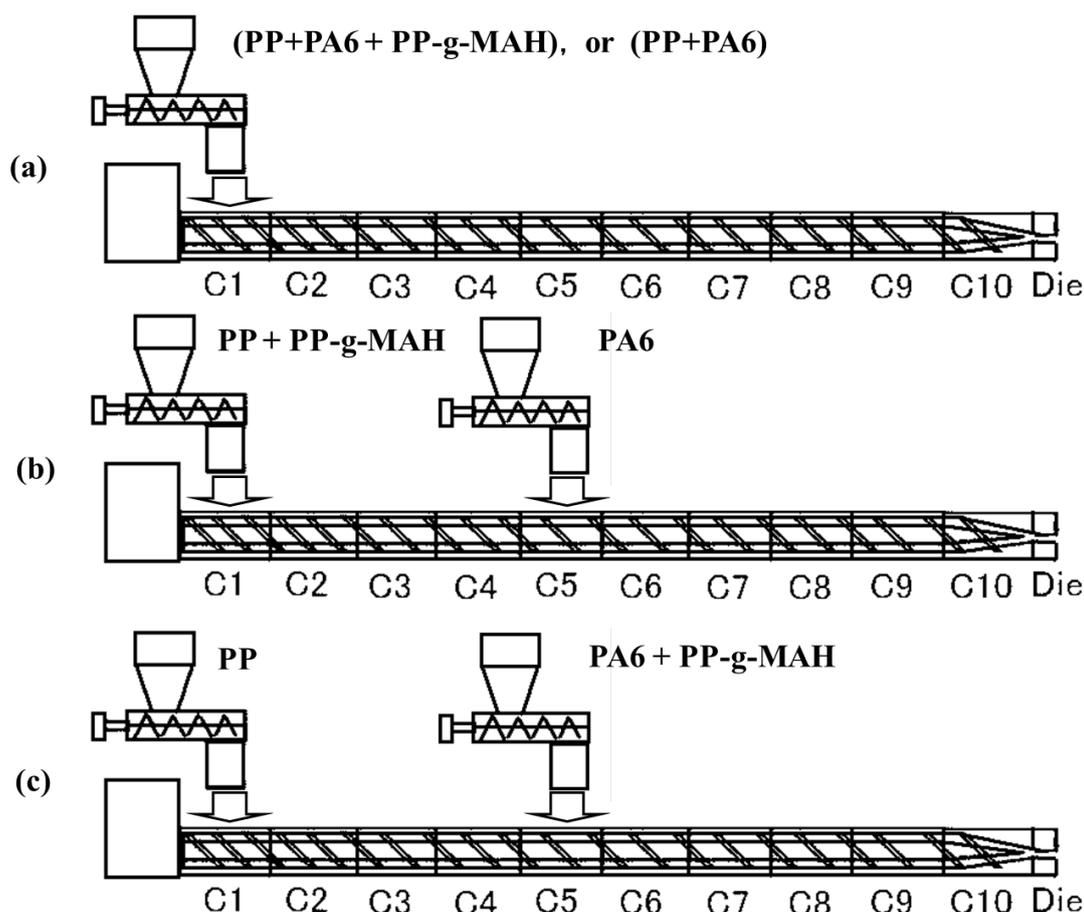


Fig.4-1 RP processes with twin-screw extruder.

Table 4-2 Temperature condition of RP processes.

RP process	Unit	C1	C2	C3-C4	C5	C6-10
Tp.n.c	°C	100	240	250	250	250
Tp.c.Sn	°C	100	180	180	220	250
Tp.Sn.c	°C	100	180	180	220	250
Tp.n	°C	100	240	250	250	250

4.3.3 フィルム調製条件

フィルム試料は卓上用テストプレス ((株)神藤金属工業所製) を用いて、厚さ 0.3 mm のフィルム状に成形した。プレス条件は温度 260 °C で 2 分間熔融させた後、9 MPa で 2 分間熔融プレスを行い、氷水中にて急冷した。また、シャルピー衝撃試験用の試験片は、射出成形機 (日精樹脂工業(株)社製 NS10-1A) を用いてシリンダ温度は 260 °C で調製した。尚、ブレンド試料は射出成形前に 80 °C で 3 hr 以上乾燥させたものを使用した。

4.3.4 引張り試験

力学的特性評価として引張り試験 ((株)島津製作所製 EZ-TEST) のみを行った。試験片には 4.3.3 で調製したフィルム試料を厚さ 0.3 mm、幅 3 mm、長さ 30mm の短冊試験片を切り出して試験に用いた。引張り速度は 20mm/min、初期チャック間距離は 20 mm で行った。引張り特性の数値は、異なるフィルム試料も含めた試験サンプル数 (n) を 5 以上 10 として、最大値と最小値を除いた平均値を記載した。

4.3.5 シャルピー衝撃試験

シャルピー衝撃試験機（(株)安田精機製作所製）を用いて各種試験片の衝撃強度を測定した。打撃アームには秤量 2 J (WR= N・m) のハンマーを用いた。試験片には JIS7117 に則り 10 mm×80 mm×4 mm (=幅×長さ×厚さ) の形状とし、更にノッチ加工機（(株)東洋精機製 A-4E）を用いて幅方向に 2 mm のノッチ（タイプ A：ノッチ半径 0.25 mm）を作成した。試験は異なるフィルム試料も含めた試験サンプル数 (n) を 5 以上 10 とし、最大値と最小値を除いた平均値と標準偏差を採用した。

4.3.6 走査型電子顕微鏡観察

走査型電子顕微鏡（(株)日立製作所製 S-3000N）を用いて各種試料のシャルピー衝撃試験後の破断面の観察を行った。加速電圧は 15 kV、高真空雰囲気下で測定を行った。表面のモルフォロジーを明確にするためにヘキサフルオロイソプロパノール（HFIP）に 24 時間浸漬して溶媒除去した後、その表面の PA6 相を抽出した。分散相の粒子径測定には、画像解析ソフトとして NIH 製 Image J を用い、約 200 点のサンプル数の数平均分散粒子径を算出した。

4.3.7 示差走査熱量測定

示差走査熱量計（(株)島津製作所製 DSC-60-A）を用いて各種試料の結晶の融解エンタルピーを測定した。測定温度範囲は 40～260 °C、昇温速度は 10 °C /min とし、また試料の酸化劣化を防ぐために窒素雰囲気中で測定を行った。試料に含まれる PP 成分の結晶化度 (X_c^{PP}) 及び PA6 成分の結晶化度 (X_c^{PA6}) は、PP 成分の重量分率 (M_{PP}) と PA6 成分の重量分率 (M_{PA6}) を考慮して式(4-1)と(4-2)より算出した。なお、各式中 ΔH_{PP}^{Cry} は PP の完全結晶の融解エンタルピー (209.1 J/g) を、 ΔH_{PA6}^{Cry} は PA6 の完全結晶の融解エンタルピー (184.1 J/g) を示している。

$$X_C^{PP} (\%) = \frac{\Delta H_{PP}^{Sample}}{\Delta H_{PP}^{Cry} \times M_{PP}} \times 100 \quad (4-1)$$

$$X_C^{PA6} (\%) = \frac{\Delta H_{PA6}^{Sample}}{\Delta H_{PA6}^{Cry} \times M_{PA6}} \times 100 \quad (4-2)$$

4.4 結果及び考察

4.4.1 RP条件の違いが機械的特性に与える影響

Fig.4-2にPP-g-MAHを5 phr添加したPP/PA6ブレンド試料の定速引張り試験結果を示した。PP-g-MAH未添加のブレンド試料(Tp.n)の破断伸びは約15%と脆性的であり、これはB.Laingらが報告しているPP/PA6ブレンド試料の引張特性と一致している⁶⁾。一方、PP-g-MAH添加PP/PA6ブレンド試料における破断伸びは500%以上と著しく向上する効果を確認した。これは、PP-g-MAHのマレイン酸極性基とポリアミドのアミド基の化学反応によりPPとPA6のセグメントを有するグラフト共重合体が形成され、両材料の界面に存在することで系が安定化した結果と考えられる。また、PP-g-MAHの分子量と変性度の大きさにより破断伸びの向上効果に差異が認められ、分子量が大きくマレイン酸変性度が小さいKY-L添加ブレンド試料では、全てのRP条件において破断伸びが500%以上発現するという結果となった。これは、RP処理中に相容化剤中のPPも熱劣化を受けるため、分子量の低いPP鎖を有するKY-Hを添加した系では、ブレンド試料中のPPマトリクスと相容化し難くなったためではないかと考えられる。換言すると、相容化剤として用いるPP-g-MAH中のPP分子量には、マトリクスPPと絡み合い等の高次構造が形成するための最適点が存在するものと考えられる。

一方、原料系を添加するタイミングの異なるRP条件の違いにより、KY-H添加PP/PA6ブレンド試料の延性効果は下記の順に顕著に影響を受けることが分かった。

$$Tp.n.c < Tp.c.Sn < Tp.Sn.c$$

Tp.n.cで調製したKY-H添加ブレンド試料の延性効果が発現しなかった原因としては、相容化剤が250℃の押出機内で最も長い間熱処理を受けたことにより、相容化剤中のPP分子量が顕著に低下し、その結果、マトリクスPPとより相溶化できなかつたためと考えられる。

上記の結果より全材料をメインフィーダより供給する場合、PP/PA6ブレンド材料が延性効果を発現するために必要なPP-g-MAHの条件は、マレイン酸変性量よりも分子量の影響が顕著であると考えられる。

また、Table.4-3に引張り測定結果より求めた各ブレンド試料の力学的特性値(引張弾性率、降伏応力等)をまとめて示したが、PP-g-MAHの添加より降伏応力は増加する傾向にあることが分かった。これは、J. Duvallらが報告しているPP/PA6ブレンド材料の引張特性と一致している¹⁶⁾。弾性率についてもPP-g-MAH添加による顕著な増加がみられたことより、力学的特性値の向上効果は、マトリクスPPと分散相PA6の界面接着力の向上によるものと考えられる。

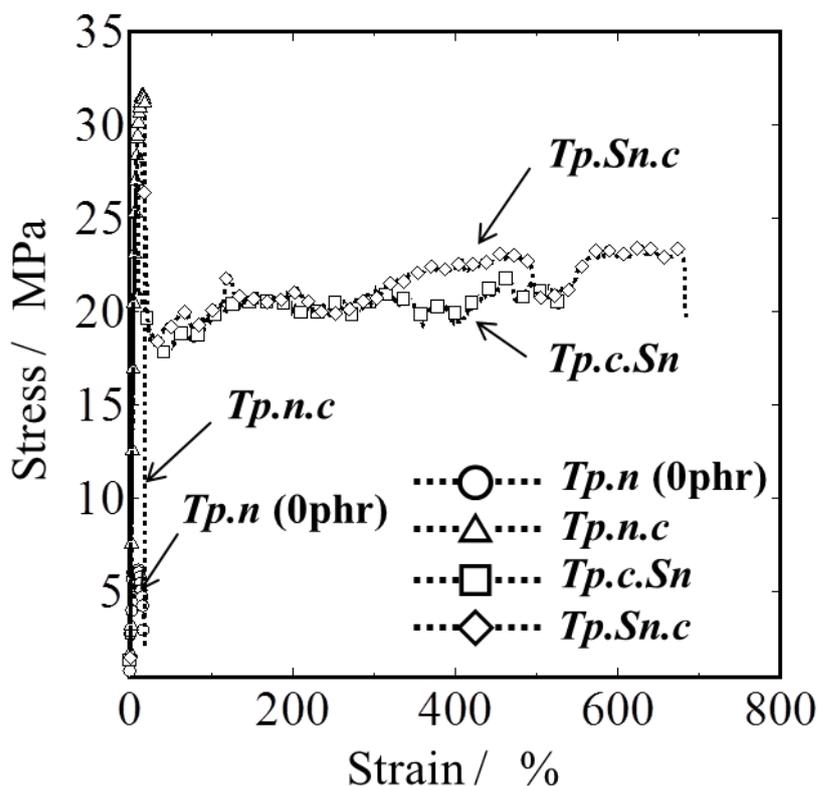


Fig.4-2 Stress-Strain curves of PP/PA6 blends with PP-g-MAH (KY-H) by different RP processes.

Table 4-3 Summary of mechanical properties of PP/PA6 blends with different RP processes.

Material		Modulus (MPa)	Yield stress (MPa)	Elongation at break (MPa)
PP/PA6 blend	Tp.n	168	6.8	17
PP/PA6 blends	Tp.n.c	568	29.7	726
with PP-g-MAH (KY-L)	Tp.c.Sn	508	29.2	509
	Tp.Sn.c	540	28.9	758
PP/PA6 blends	Tp.n.c	580	29.4	18
with PP-g-MAH (KY-H)	Tp.c.Sn	466	28.8	517
	Tp.Sn.c	553	27.1	683

Fig.4-3にPP-g-MAHを5 phr添加したPP/PA6ブレンド試料の衝撃強度の変化として平均値と標準偏差で示した。ここでは図示はしていないがPP, PA6単独の衝撃強さはそれぞれ約 2 kJ/m^2 , 約 5.5 kJ/m^2 であった。まず, 相容化剤の構造の違いによる影響を検討した結果, 相容化剤中のPP分子量が高いKY-Lを添加したブレンド材料の方がPP分子量の小さいKY-H添加材料よりも高い衝撃強度を示す傾向が認められた。しかしながら, いずれのRP条件で調製したPP-g-MAH添加PP/PA6ブレンド試料の衝撃強度は, 相容化剤未添加PP/PA6ブレンド試料(Tp.n)の衝撃強度(約 4.1 kJ/m^2)と大差無いという結果となった。これは, 本実験に用いたブレンド試料はマトリクス連続相がPPであるPP/PA6=60/40 (wt/wt%)であるため, PP-g-MAH添加による衝撃強度の改善効果は殆ど認められなかったものと考えられる。このような結果はJ. DuvallらやS.C. Tjongが報告しているPP-g-MAH添加PP/PA6ブレンド試料におけるPPリッチ系ブレンド材料の衝撃特性とも一致する結果である^{8,10}。

次に, 相容化剤KY-Lを添加した系におけるRP条件の違いによる衝撃強さは $\text{Tp.n.c} > \text{Tp.c.Sn} > \text{Tp.Sn.c}$ の順に低下し, 最終的にはいずれの相容化剤を添加した系においてもPP単独の衝撃強度に近づく傾向を示すことが分かった。標準偏差についてもTp.Sn.cが最も小さい値を示すことが分かった。これは, ブレンド試料の相溶性の判断指標である引張破断伸びが $\text{Tp.n.c} < \text{Tp.c.Sn} < \text{Tp.Sn.c}$ の順に改善している効果とは逆の結果となった。この原因としては, 後述するモルフォジ一観察結果においてPP-g-MAH添加によりPP/PA6界面の相溶性が改善したため, PPとPA6界面での衝撃破壊は生じにくくなり, 逆にマトリクス内部での衝撃破壊が生じやすくなったためではないかと推察している。

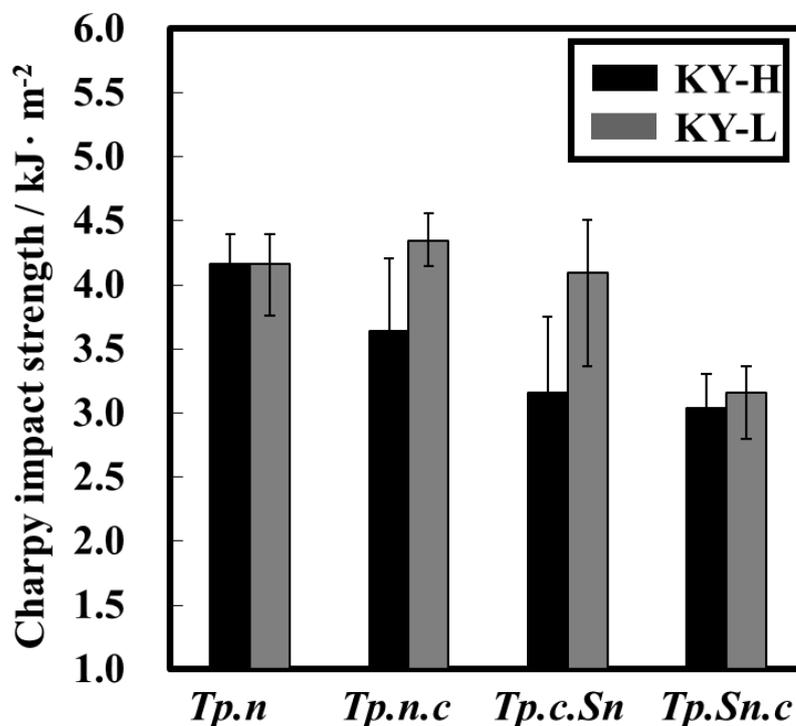


Fig.4-3 Charpy impact strength PP/PA6=60/40 (wt/wt%) with different RP conditions.

Fig.4-4 に各試験片のシャルピー衝撃試験後の破断面を HFIP により PA6 相のみを溶媒抽出した試料の SEM 観察結果を示した。本実験に用いたブレンド試料では、PP と PA6 の配合比が 60/40 (wt/wt%) であり、PP が連続相、PA6 が分散相となる海島構造を呈していることが分かる。また Fig.4 中には PA6 の分散粒子径を測定し、ヒストグラムも合わせて示した。その結果、PP-g-MAH 未添加 PP/PA6 ブレンド試料における PA6 の平均分散粒子径は 29 μm と粗く、広い粒子径分布であるのに対し、KY-H を添加した PP/PA6 ブレンド試料における PA6 の分散粒子径は 12 μm 以下へと著しく低下し、尚かつ狭い粒子径分布を示す傾向にあることが分かった。

次に、RP 条件の違いにおける PA6 分散相の平均分散粒子径の影響を検討した結果、当該平均分散粒子径は、Tp.n.c では 4.0 μm 、Tp.c.Sn では 6.2 μm に対して、Tp.Sn.c では 1.6 μm と最も小さい分散粒子径を示し、また最も狭い粒子径分布であることが分かった。以上の結果より、PA6 分散相を最も微分散化するには、PA6 原料と相容化剤 PP-g-MAH をサイドフィーダより供給する方法が最適であることが示唆された。また、PP 分子量の異なる相容化剤 KY-L を用いた各種ブレンド材料でも同様の結果が得られた。以上の結果から PP と PA6 をブレンドする最適な RP 条件としては、PA6 原料をサイドフィーダより相容化剤 PP-g-MAH と同時供給する方法 (Tp.Sn.c) であることが分かった。また、当該条件では相容化剤中の PP の熱劣化が抑制され、その結果として相容剤の PP 分子量の影響は殆ど認められなくなることが分かった。そして、反応性相容化剤 PP-g-MAH は PP/PA6 ブレンド試料の界面での相溶性向上に顕著な影響を及ぼし、当該ブレンド材料の延性的付与効果が顕著に発現することが分かった。

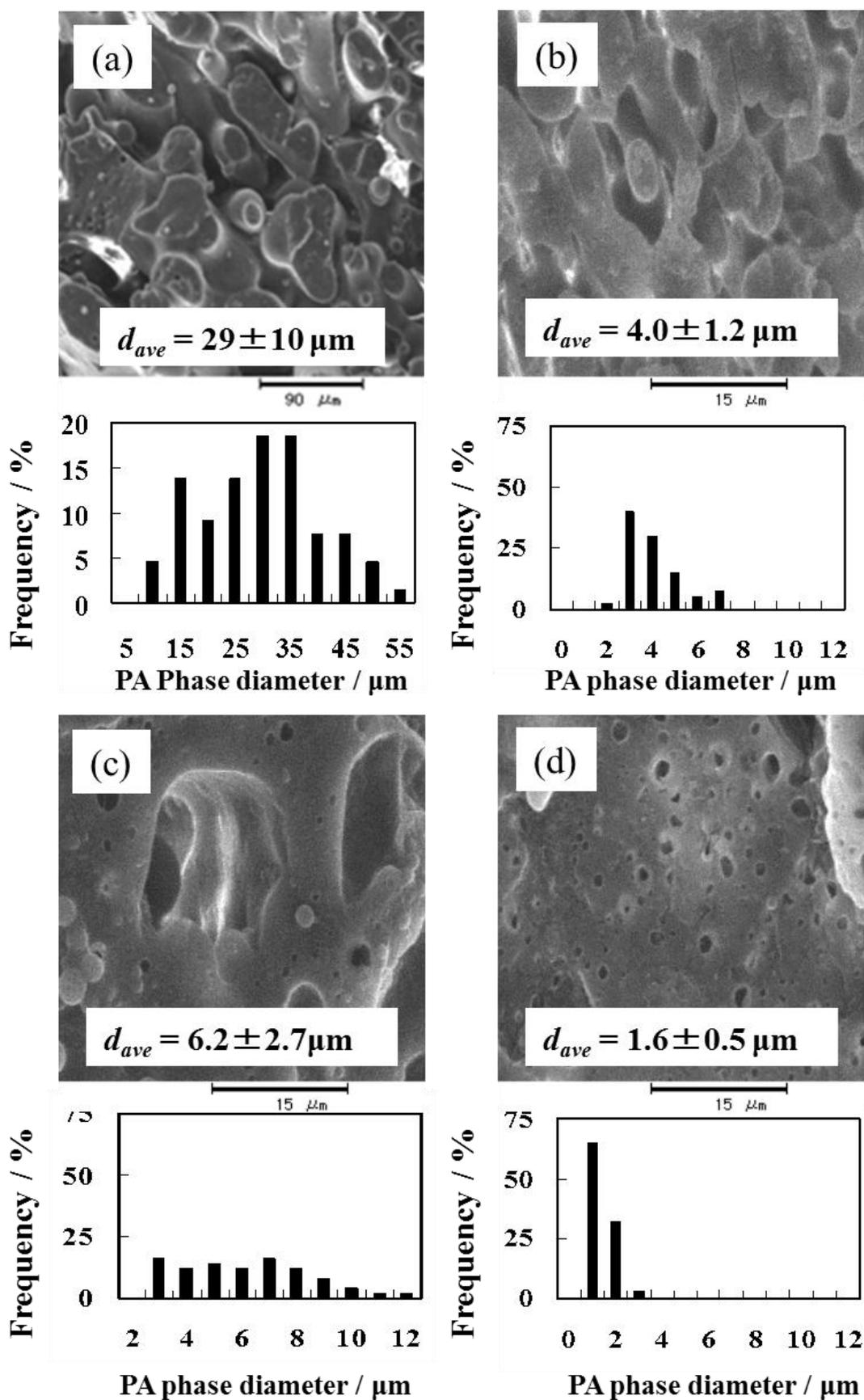


Fig.4-4 SEM micrographs at fractured surface of PP/PA6-60/40 (wt/wt%) with/without KY-H 5 phr;(a) Tp.n, (b) Tp.n.c, (c) Tp.c.Sn, and (d) Tp.Sn.c.

4.4.2 相容化剤添加量による力学的特性への影響把握

Fig.4-5 と Fig.4-6 には, Tp.Sn.c 条件における PP-g-MAH 量を 3, 5, 10 phr と変えて調製した PP/PA6 ブレンド試料の弾性率と破断伸びの変化を示した. PP-g-MAH を 3 phr 添加した PP/PA6 ブレンド試料の弾性率は, PP-g-MAH 未添加試料の値 (約 150 MPa) から約 500 MPa へと顕著に増加する結果となった. しかしながら, 相容化剤の添加量を 3 phr より増加したブレンド材料では弾性率の顕著な増加効果は認められなかった. また, 破断伸びへの影響では, 相容化剤の添加量が 5 phr 程度まで増加傾向を示すことが分かった. また, マレイン酸変性量の高い KY-H では 10 phr 添加すると破断伸びは減少傾向にあることが認められたのに対し, マレイン酸変性量の少ない KY-L 添加 PP/PA6 ブレンド試料では, 添加量が 10 phr でも高い延性効果を発現する結果となった. これは, マレイン酸変性量が少ない KY-L では分子量が大きいためマトリクス PP と絡み合い等の高次構造により高延性化が発現したものと考えられる. またマレイン酸変性量が高い KY-H では反応に寄与しない無水マレイン酸量が多く存在し, これが PP/PA6 の力学物性を阻害したものと考えられる.

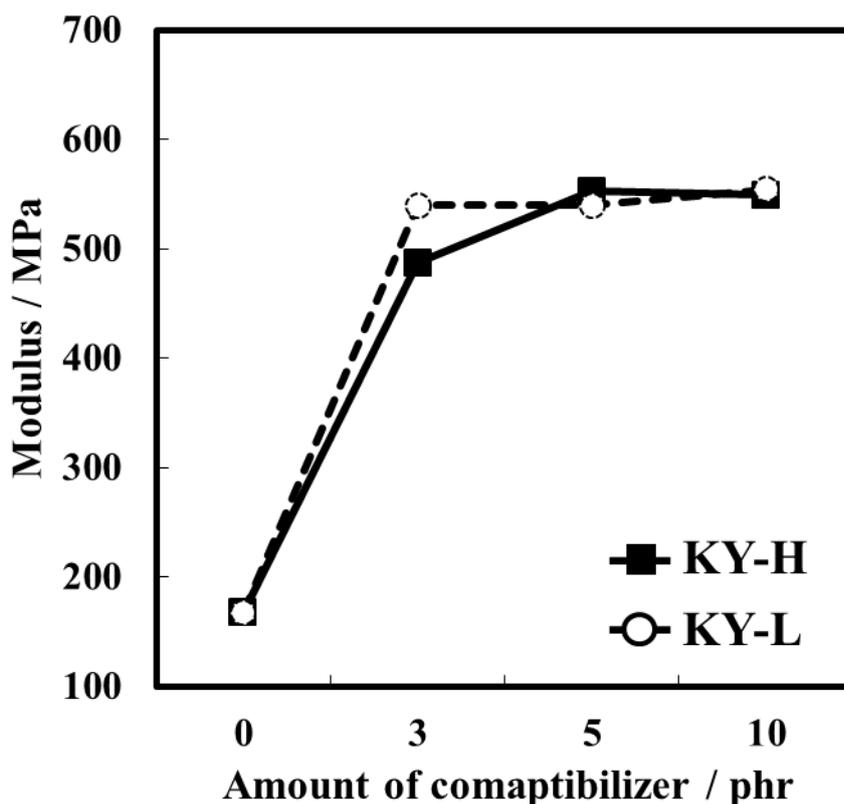


Fig.4-5 Tensile modulus of PP/PA6 blend with different amount of the compatibilizer.

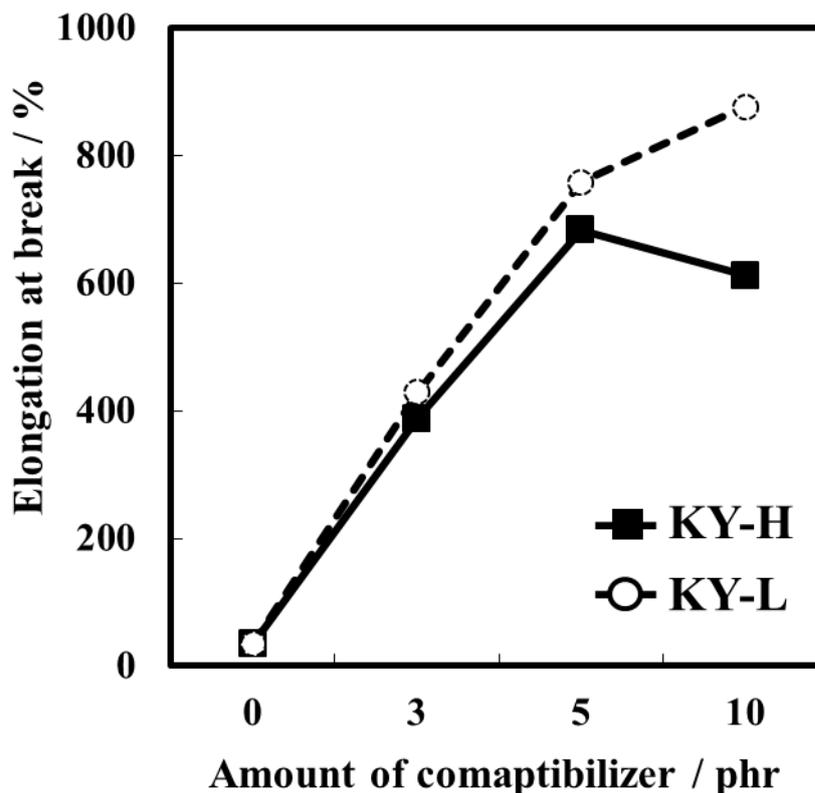


Fig.4-6 Tensile elongation at break of PP/PA6 blend with different amount of the compatibilizer.

Fig.4-7にPP-g-MAHの添加量を変えたPP/PA6ブレンド試料のシャルピー衝撃強度の変化を示した。KY-HとKY-L共に添加量が5 phrまでは衝撃強度は減少し、10 phrでは変化が認められないという結果になった。本結果は、前述した「相容化剤添加によりPP/PA6界面の相溶性が改善したため、PPとPA6界面での衝撃破壊は生じにくくなり、逆にマトリクスPP内部での衝撃破壊が生じやすくなった」ためではないかと考えられる。また、Fig.4-8に相容化剤KY-Hの添加量を変えて調製した各試験片のSEM観察結果を示した。SEM観察結果より、分散相であるPA6の平均分散粒子径を求めたところ、相容化剤を3 phr添加すると未添加品と比べてPA6の分散粒子径は著しく減少し、その後添加量を増やしても若干の粒子径の減少効果は認められものの、顕著な減少効果は発現しないことが分かった。この傾向は、相容化剤KY-L添加時もほぼ同様であった。Fig.4-9には、相容化剤の添加量とPP/PA6ブレンド試料の各成分の結晶化度の変化を示した。相容化剤を3 phr添加するとPP相の結晶化度は増加しその後は一定となるが、PA6相の結晶化度は順次減少傾向にあることが分かった。このPP相の結晶化度の増加は、反応に寄与しなかった一部の相容化剤が結晶核剤として機能したためではないかと考えられる。本図におけるPP相の結晶化度の変化と、Fig.3-5で示したPP/PA6ブレンド試料の弾性率の変化が非常に良く似た傾向を示すことより、マトリクスPP相の結晶化度がブレンド試料全体の弾性率に強く影響を与えているものと推察される。

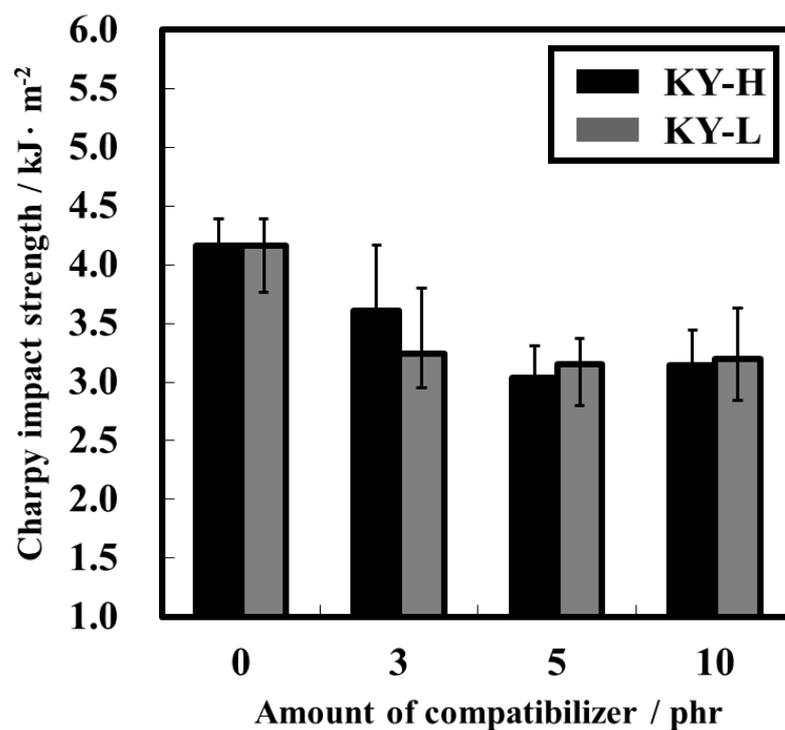


Fig.4-7 Charpy impact strength of PP/PA6 blend with different amount of compatibilizers: KY-H and KY-L.

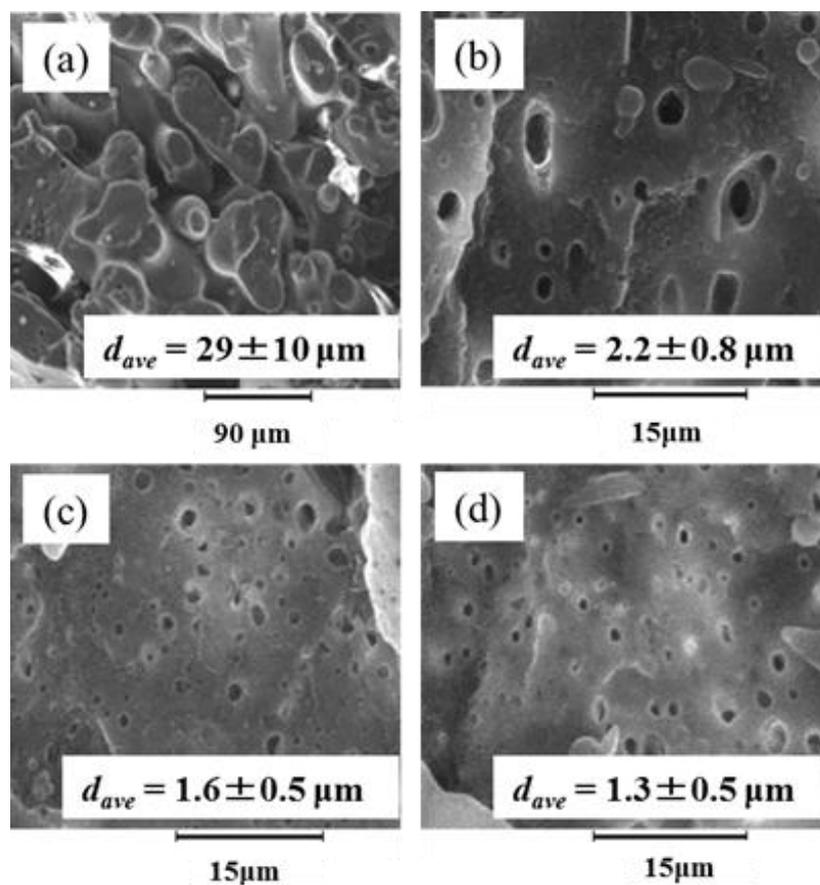


Fig.4-8 SEM micrographs on the fractured surface of PP/PA6 blends with different amount of KY-H: (a) 0 phr, (b) 3 phr, (c) 5 phr, and (d) 10 phr.

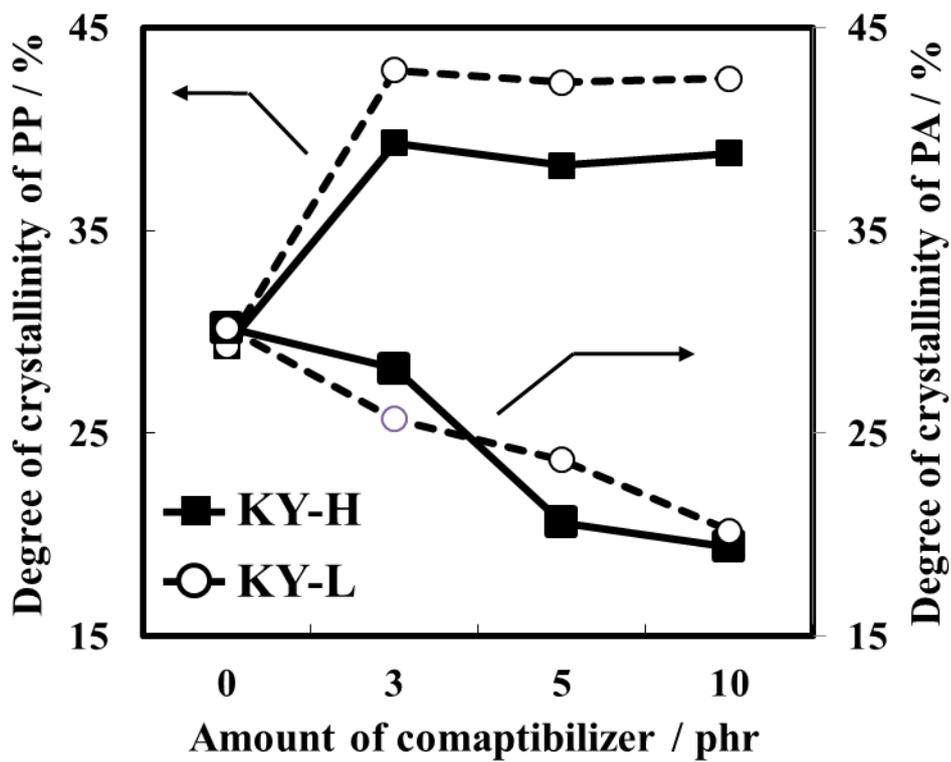


Fig.4-9 Variation of the degree of crystallinity of PP and PA in PP/PA blends with different amount of compatibilizer.

4.5 結言

ポリプロピレン (PP) とポリアミド6 (PA6), 更には反応性相容化剤 PP-g-MAH を添加する際の処理条件と当該ブレンド材料の力学的特性とモルフォロジーについて検討を行った. その結果, 次のことが明らかとなった.

- (1)反応性相容化剤 PP-g-MAH を添加条件としては, 「PA6 と相容化剤をサイドフィードより供給する方法 (Tp.Sn.c) が PP/PA6 ブレンド試料の延性付与効果が最も高く, また PA6 分散相の微細化効果も高い」ことが分かった.
- (2)PP 分子量とマレイン酸変性度の異なる 2 種類の PP-g-MAH を用いた結果, マトリクス PP 相との相容化効果を発現するためには, ある程度の相容化剤 PP 分子量が必要であることが分かった. 分子量が小さすぎる PP-g-MAH ではマトリクス PP と絡み合い等の高次構造を形成できないためと考えられる.
- (3)PP/PA6 ブレンド材料への相容化剤の添加量効果について検討した結果, PP/PA6 ブレンド試料は, 相容化剤量の増加に伴い引張破断伸びと弾性率が向上する効果を発現することが分かった. また, PA 相の分散粒子径は, 相容化剤の添加量と共に顕著に減少する効果を発現することが分かった.
- (4)弾性率の向上と破断伸びの向上効果は, PP 相と PA6 相の界面状態の改善による効果であり, 弾性率の向上効果は, マトリックス PP の結晶化度の増加が支配的である可能性が示唆された.
- (5)しかしながら, 衝撃強度に関しては相容化剤添加効果が認められないという結果になった. この原因としては, PP-g-MAH 添加により PP/PA6 界面の相溶性が改善したため, PP と PA6 界面での衝撃破壊は生じにくくなり, 逆にマトリクス PP 内部での衝撃破壊が生じやすくなったのではないかと推察している.

参考文献

- 1) B. R. Liang, J. L. White, J. E. Spruiell, and B. C. Goswami, "Polypropylene/nylon 6 blends: phase distribution morphology, rheological measurement, and structure development in melt spinning", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.28, pp. 2011–2032 (1983).
- 2) B. D. Favis, "The effect of processing parameters on the morphology of an immiscible binary blend", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.29, pp.285-300 (1990).
- 3) P. M. Subramanian, and V. Mehra, "Laminar morphology in polymer blends: Structure and properties", *Polymer Engineering and Science*, Vol.27, pp.663-668, (1987).
- 4) L. A. Utracki, M. M. Dumoulin, and P. Toma, "Melt rheology of high density polyethylene/polyamide-6 blends", *Polymer Engineering and Science*, Vol.26, pp.34-44, (1986).
- 5) D. Braun, U. Eisenlohr, "Zweiphasige Mischungen aus Polyamid 6 und Polythylen", *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, Vol.58, No.1, pp.227-241 (1977).
- 6) Bo-Run Liang, James L. White, Joseph E. Spruiell, and Bhuvanesh C. Goswami, "Polypropylene/nylon 6 blends: Phase distribution morphology, rheological measurements, and structure development in melt spinning", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.28, pp.2011-2032(1983).
- 7) I. Gróf, O. Ďurčová, and A. Marcinčin, "Structure of fibres prepared from polypropylene-polycapromide mixture. 1. Undrawn fibres", *Acta Polymerica*, Vol.40, pp.344-349 (1989).
- 8) S. C. TJONG, "The falling weight impact properties of maleic anhydride compatibilized polypropylene-polyamide blends", *Journal of Materials Science*, Vol.32, pp.4613-4617 (1997).
- 9) Patrick Van Gheluwe, Basil D. Favis, and Jean -Pierre Chalifoux, "Morphological and mechanical properties of extruded polypropylene/nylon-6 blends", *Journal of Materials Science*, Vol.23, pp.3910-3920 (1988).
- 10) J. Duvall, C. Sellitti, C. Myers, A. Hiltner, and E. Baer, "Effect of compatibilization on the properties of polypropylene/polyamide-66 (75/25 wt/wt) blends", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.52, Issue2 pp.195-206 (1994).
- 11) Ide F, Hasegawa A, "Studies on polymer blends of nylon 6 and polypropylene or nylon 6 and polystyrene using the reaction of polymer", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.18, Issue 4, pp.963-974 (1974).
- 12) Subodh Kumar Pal, and D. D. Kale, "Effect of processing conditions and properties of PP/Nylon 6 blends", *Journal of Polymer Research*, Vol.7, Issue 2, pp.107-113 (2000).
- 13) Pankaj Agrawal, Silvia I. Oliveira, and E. M. Araújo, Tomas J. A. Melo "Effect of different polypropylenes and compatibilizers on the rheological, mechanical and morphological properties of nylon 6/PP blends", *Journal of Materials Science*, Vol.42 Issue 13, pp.5007-5012 (2007).
- 14) G. M. Shashidhara, Devaraj Biswas, B. Shubhalaksmi Pai, Ajay Kumar Kadiyala, G. S. Wasim Feroze, and M. Ganesh, "Effect of PP-g-MAH compatibilizer content in polypropylene/nylon-6 blends", *Polymer Bulletin*, Vol.63, Issue 1, pp.147-157 (2009).

- 15) F. P. La Mantia, "Blends of Polypropylene and Nylon 6: Influence of Compatibilizer, Molecular Weight and Processing Conditions" *Advances in Polymer Technology*, Vol.12, Issue 1 pp.47-59 (1993).
- 16) Duvall J, Sellitti C, Topolkaraev V, Hiltner A, Baer E, and Myers C, "Effect of Compatibilization on the Properties of Polyamide-66 Polypropylene (75/25 Wt/Wt) Blends", *Polymer*, Vol.35, No.18, pp.3948-3957 (1994).
- 17) SangJin Park, Byung Kyu Kim, and Han Mo Jeong, "Morphological, thermal and rheological properties of the blends polypropylene/nylon-6, polypropylene/nylon-6/ (maleic anhydride-g-polypropylene) and (maleic anhydride-g-polypropylene)/nylon-6", *European Polymer Journal*, Vol.26, Issue 2, pp.131-136 (1990).
- 18) S. Hosoda, K. Kojima, Y. Kanda and M. Aoyagi, "Morphological study on the interface of maleated-polypropylene/nylon6 reactive blend", *Polymer Networks Blends*, Vol.1, pp.51-59 (1991).
- 19) P. Scholz, D. Froelich, and R. Muller, "Viscoelastic Properties and Morphology of Two - Phase Polypropylene/Polyamide 6 Blends in the Melt. Interpretation of Results with an Emulsion Model", *Journal of Rheology*, Vol.33, Issue 3, pp.481-499 (1989).
- 20) R. Holsti-miettinen and J. Seppala, "Effects of compatibilizers on the properties of polyamide/polypropylene blends", *Polymer Engineering and science*, MIN-JULY, Vol.32, No.13, pp.868-875, (1992).
- 21) C. C. Chen, E. Fontan, K. Min, and J. White, "An investigation of instability of phase morphology of blends of nylons with polyethylenes and polystyrenes and effects of compatibilizing agents", *Polymer Engineering and science*, MIN-JULY, Vol.28, pp.69-80, (1988).
- 22) Zhizhong Liang, and H. Leverne Williams, "Dynamic mechanical properties of polypropylene-polyamide blends: Effect of compatibilization" *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.44, Issue 4 pp.699-717 (1992).
- 23) S. S. Dagli, M. Xanthos, and J. A. Biesenberger, "Kinetic studies and process analysis of the reactive compatibilization of nylon6/polypropylene blends", *Polymer Engineering and Science*, Vol.34, No.23, pp.1720-1730, (1994).
- 24) Utracki L, *Commercial Polymer blends*. Chapman & Hall, London, pp 230-282 (1998).
- 25) Akkapeddi M, *Commercial Polymer blends*. IN: Utracki LA (ed) *Polymer Blends handbook*, vol 2. Klumer, Dordrecht pp.1023-1115 (2002).
- 26) K.A.H. Lindberg, M. Johansson, and H.E. Bertilsson, "Effects from the addition of a multiblock copolymer to an incompatible blend", *Plastic Rubber and Composites Processing and Applications*, vol.14, pp.195 (1990).
- 27) J.M. Willis, V. Caldas and B.D. Favis, "Processing-morphology relationships of compatibilized polyolefin polyamide blends .1. The effect of an ionomer compatibilizer on blend morphology", *Polymer Engineering and Science*, Vol.28, No.21, pp.1416-1426, (1988).
- 28) L. A. Utracki, M. M. Dumoulin, and P. Toma, "Melt rheology of high density polyethylene/polyamide-6 blends", *Polymer Engineering and Science*, Vol.26, Issue 1, pp.34-44,

(1986).

- 29) M. Kitamura, T. Tanaka, T. Kuriyama, E. Miyagawa, A. Tanaka, and N. Kawabata, "Heat degradation of poly(propylene) in extruding cycles", Resources Processing, 51, pp. 77-82 (2004).

第5章 PP/PA6 ブレンド材料の電子線照射による 力学的・熱的特性改善技術に関する研究

5.1 要旨

This paper investigates the effects of electron beam irradiation on the mechanical and thermal properties of polypropylene/polyamide6 blends (45/55) with talc 20 %w/w as filler, SEBS-g-MAH 5 %w/w as compatibilizer, and 10 phr triallyl isocyanurate (TAIC). TAIC is a polyfunctional monomer and acts as a crosslinking agent. Although the tensile and flexural moduli and strengths of the PP/PA6 blends with talc, SEBS-g-MAH, and TAIC were increased by the application of electron beam irradiation, the impact strength was decreased. Differential scanning calorimetry measurements showed that the melting temperatures and the degree of crystallinity decreased for all PP/PA6 blends as the electron beam irradiation dose increased, because of the number of structural defects in each crystalline phase. From dynamic mechanical analyzer results, a storage modulus curve in the plateau region was observed only in the PP/PA6 blends with talc, SEBS-g-MAH, and TAIC. The modulus increased with increasing electron beam irradiation dose, indicating that the three-dimensional network developed gradually in the more amorphous PA6. Consequently, the most significant improvement to heat distortion under high load (1.8 MPa) was observed at 200 kGy.

5.2 緒言

ポリプロピレン (PP) は高い成形性また耐水性や耐薬品性が優れていることから自動車部品や一般消費材として幅広く利用されている。一方、製品の多様化や複雑化に伴い、PP 単一成分では材料の要求特性を満たすことが非常に難しい現状である。それゆえ、PP の物理的、機械的特性向上に向けた解決策の一つに、シリカ²⁻³⁾、炭酸カルシウム³⁴⁻³⁵⁾、タルク⁶⁻⁹⁾、クレイ¹⁰⁾、珪石¹¹⁻¹²⁾等の無機フィラーを混練する方法がある。PP 複合材料に与える無機フィラーの効果は、無機フィラーの形状、大きさ、アスペクト比や界面接着力と分散度合に強く依存することが報告されている^{5,13-14)}。無機フィラーの中でもタルクはPP 複合材料の硬さや耐熱性を上げるための有効的な手段の一つとして知られている。

ポリマーブレンドやポリマーアロイの機械的特性向上に関する研究が数多くなされている。例えば、PP とポリエチレンテレフタレート (PET)¹⁵⁾、ポリカボネート (PC)¹⁶⁾、ポリエチレン (PE)¹⁷⁾、エチレンプロピレンラバー (EPR)¹⁸⁾やポリアミド (PA)¹⁹⁻²¹⁾等の高分子材料をブレンドすることで引張特性や衝撃特性の向上が発現することが報告されている。特に井出や長谷川¹⁹⁾、J. Duvall や Pal ら²⁰⁾の注目すべき研究では、PP-g-MAH を相容化剤として添加した PP/PA6 ブレンド材料のモルフォロジーと力学的特性の改質効果について着目されている。

一方、電子線やガンマ (γ) 線照射による高分子架橋は、高分子材料の硬さ、ヤング率、耐熱性や溶解特性等の物理化学的特性を改善することができ、ケーブルの絶縁、ラジアルタイヤ及び熱収縮チューブやシート等の発砲製品などに利用されている。¹⁾ PP の γ 線や電子線照射に関する研究が多数報告されているが^{22,23)}、例えば吉井は γ 線と電子線による PP の照射損傷について酸化量と力学的性質を定量化した結果、 γ 線よりも電子線の方が照射損傷を受けにくいことを明らかにした²⁵⁻²⁷⁾。一般的に PP は電子線照射により架橋構造の形成よりも分子鎖切断が支配的である。

PP の架橋には、架橋剤²⁴⁻²⁹⁾やエラストマー³⁰⁻³¹⁾を通して成し遂げられると報告されている。例

例えば T. Sawasaki らは、架橋剤として様々な官能基数を有する他官能モノマー (Polyfunctional monomer ; PFM) を用い、電子線照射量を適正化して PP のゲル分率を測定した。その結果、PP の架橋に最適な PFM の構造は、3 つ以上のアクリロイルオキシ (acryloyloxy) 基を有する必要があると報告している。また、PP の架橋には電子線照射で生じる PP の劣化反応を抑制するための最適な酸化防止剤の選定と僅かな電子線照射量が重要なポイントであることも報告している²⁸⁾。更に架橋された PP は、高温時で高い弾性率と高い衝撃強度を示し、また熔融時でゴム状態が発現することも確認している。Do Hung Han らはトリアリルシアヌレート (TAC) を添加したホモ PP は、トリメチルプロパントリアシリレート (TMPTA) よりも高い耐放射性を有し、TMPTA を添加したランダム PP は、TAC よりも高い耐放射性を有することを報告している²⁹⁾。また、PP の架橋は、結晶と非晶領域の境界面で発生していると示唆している。Steller らはスチレン-エチレン/ブチレン-スチレン (SEBS) をブレンドした PP は、スチレン-ブタジエン-スチレン (SBS) をブレンドしたものよりも高い耐放射性を有することを明らかにし、また PP/SBS ブレンド材料への電子線照射は、結晶及び非晶の PP 相や弾性体である SBS 相の構造変化を誘起させると述べている³⁰⁾。

一方、PA の電子線照射に関する研究も多数報告されている³²⁻³⁵⁾。例えば、Aytac らは γ 線と電子線が PA6 と PA66 の織物の力学的特性に与える影響について研究している³²⁾。その中で彼らは γ 線照射による両材料の力学的特性の低下は、電子線照射よりも大きいということを明らかにした。また、Pramanik らは、PA66 の電子線照射品は未照射品に対して弾性率が高く、熱分解速度の減少度が小さいことを確認している。この結果は電子線照射により PA66 が 3 次元構造を形成したためと推定している。

上記のように PP, PA 等の単一材料や PP/PE³⁶⁾, PE/エチレン酢酸ビニル (EVA)³⁷⁾, ポリ乳酸 (PLA) /ポリブチレンテレフタレート (PBT)³⁸⁾等のブレンド材料における電子線照射を用いた架橋構造や分子鎖切断に関する研究がなされてきたが、PP/PA6 ブレンド材料について取組んだ研究は、これまでなされていないのが現状である。

本章では、電子線照射を用いてベース材料としてタルクを添加した PP/PA6 ブレンド材料の熱的及び機械的特性の向上することを目的とし、PP/PA6 ブレンド材料の相容化剤としての SEBS-g-MAH や架橋剤としての TAIC をベース材料に添加することによる熱的及び力学的特性に与える影響について検討した。架橋構造形成の確認には動的粘弾性を用いた。

5.3 実験

5.3.1 試料

本研究に使用した材料は、PPには住友化学（株）社製 W101、PA6には東洋紡（株）社製 T803を使用した。PPとPA6の相容化剤には、PPとPA6の界面改質効果を発現し、更に電子線照射によるPPの劣化抑制効果が期待できるマレイン酸変性SEBS（SEBS-g-MAH）材料を採用した。SEBS-g-MAHにはクレイトンポリマ社製 FG1901（比重：0.91 g/cm³，MFR：22 g/min（230 °C，5 kgf），マレイン酸変性量：2.1 g/w，スチレン/ゴム配合比：30/70）を使用した。PP/PA6ブレンド材料の補強材として自動車バンパーPPの剛性や熱収縮性を保持するために配合されているタルクを採用し、日本タルク（株）社製 MS-P（粒子径は 12.4 μm）を使用した。架橋剤には架橋剤の中でも耐熱性の高い分類にあり、高混練温度に耐えうるものとして日本化成（株）社製トリアリルイソシアヌレート（TAIC）を使用した。Table5-1にはPPとPA6の材料特性を示す。

Table 5-1 Characteristics of neat PP and PA6.

samples	Density (g/cm ³)	MFR (g/10min)	Modulus (MPa)	Yield Stress (MPa)
PP	0.9	3	1,585	33
PA6	1.14	55	1,729	51.3

5.3.2 ブレンド化条件

材料混練方法は2段階に分けて実施した。第1段階では、SEBS-g-MAH添加（5 %/w/w）有無PP/PA6（45/55）ブレンド材料を同軸方向回転2軸押出機（KTW-15TW-45HG-NH-700-SG, L/D=45, Φ=25, テクノベル（株））を用いて混練した。Fig.5-1に本機の構成を示すが、本機は6つのシリンダブロック（C1-C6）とダイスから構成されており、その温度設定はC1部で60 °C，C2部からC6部及びダイス部で240 °Cとした。原材料の押出機への供給方法は、予めドライブレンドしたPP, PA6及びSEBS-g-MAHをメインフィーダより供給した。スクリー回転数は250 rpmとした。

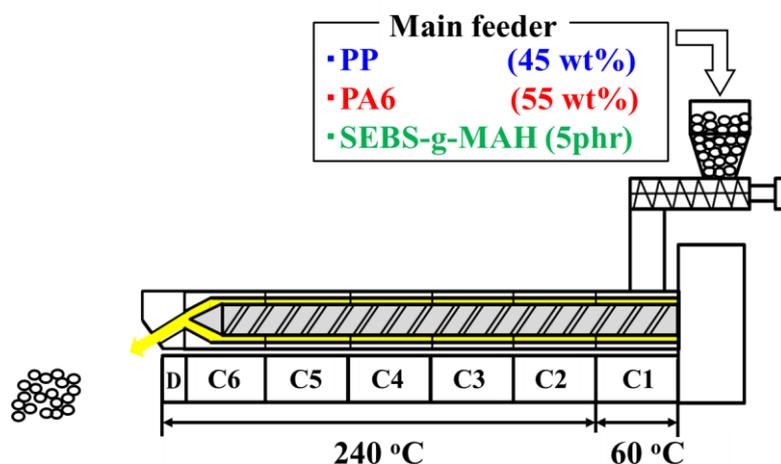


Fig.5-1 Blending conditions with twin-screw extruder in first step.

第2段階でのタルク (20 %/w/w) 添加した SEBS-g-MAH 添加有無 PP/PA6 ブレンド材料混練やタルク (20 %/w/w) と TAIC (10 phr) 添加した SEBS-g-MAH 添加 PP/PA6 ブレンド材料混練は、同軸方向回転2軸押出機 (HK25D, L/D=40, $\Phi=25$, (株)Parker 社製) を用いて行った。温度は 240 °C に設定した。Fig.5.2 に材料の供給方法を示したが、SEBS-g-MAH 添加有無 PP/PA6 ブレンド材料はメインフィーダより供給し、架橋剤は C1 部より、またタルクは C4 部よりサイドフィーダを用いて供給した。スクリュウ回転数は 250 rpm とした。熔融混練前、PA6 と SEBS-g-MAH 添加有無 PP/PA6 ブレンド材料は 80 °C 雰囲気下で 5 時間以上真空乾燥し水分を十分に除去した。

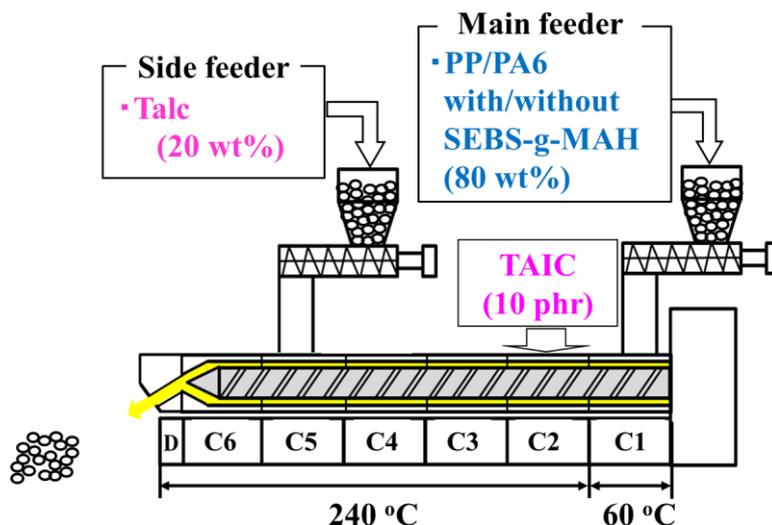


Fig. 5-2 Blending conditions with twin-screw extruder in second step.

5.3.3 フィルム調製条件

タルク、SEBS-g-MAH と TAIC を添加した各種 PP/PA6 ブレンド材料の試験片は射出成形機 (ファナック社製 ROBOSHOT α -S100iA) を用いて調製した。シリンダ温度は 240 °C で試験片に成形した。ブレンド試料は射出成形前に 80 °C で 3 hr 以上乾燥させたものを使用した。

5.3.4 電子線照射条件

タルク、SEBS-g-MAH や TAIC を添加した各種 PP/PA6 ブレンド材料の試験片は、日本電子線照射サービス社製 2 MeV の電子線加速器 (RDI 社製ダイナミトン型電子加速器) を用いて常温で照射させた。電子線の照射量は 50, 100 と 200 kGy とし、加速電圧とビーム電流はそれぞれ 4.8 MV と 20 mA である。尚、吉井らは、電子線照射量 100kGy で PP の劣化抑制効果を確認していることから、電子線照射量の最大を 200kGy とした^{22,23)}。

5.3.5 引張り試験

引張り試験は ISO527 に準拠し引張り試験機 ((株)島津製作所製 AG-1) を用いてダンベル形状の試験片で常温にて実施した。引張り速度は 50 mm/min, 試験片の寸法は初期チャック間距離 115 mm, 幅 10 mm, 厚み 4 mm である。引張り特性の数値は、異なるフィルム試料も含めた試験サンプル数 (n) を 5 以上 10 とし、最大値と最小値を除いた平均値を記載した。

5.3.6 曲げ試験

曲げ試験は、ISO 718 に準拠し曲げ試験機 ((株)島津製作所製 EZ-1) を用いて常温にて実施し

た。クロスヘッドスピードは2 mm/minとした。曲げ強さは最大荷重における応力を降伏応力として、下記(5-1)式を用いて算出した。

$$\sigma = 3FL / (2BH^2) \quad (5-1)$$

ここで、Fは最大荷重、Lは支持点間距離(64 mm)、Bは試料の幅(10 mm)であり、Hは試料高さ(4 mm)である。弾性率Eは下記(5-2)式を用いて決定した。

$$E = FL^3 / 4BH^3d \quad (5-2)$$

ここでdは荷重を負荷させたときのたわみ量である。

5.3.7 シャルピー衝撃試験

シャルピー衝撃試験はISO179に則り、シャルピー衝撃試験機((株)安田精機製作所製、No.141-IS)を用いて測定した。試験片にはJIS7117に則り10 mm×80 mm×4 mm(=幅×長さ×厚さ)の形状とし、更にノッチ加工機(=(株)東洋精機製 A-4E)を用いて幅方向に2 mmのノッチ(タイプA:ノッチ半径0.25 mm)を作成した。試験は5回測定し、その平均値を採用した。

5.3.8 荷重たわみ温度測定

荷重たわみ温度測定はISO75に則り、荷重たわみ温度試験機(東洋精機 S3-MH)を用いて実施した。試験片形状は10 mm×80 mm×4 mm(=幅×長さ×厚さ)とした。試験はフラットワイズで行い、初期温度30 °C、昇温速度120 °C/minとした。支点間距離は64 mmとし、応力は0.45 MPa及び1.8 MPaとした。0.34mm たわんだ際の温度を計測した。

5.3.9 DSC 測定

熱解析は示差走査熱量計((株)島津製作所 DSC-60-A)を用いて実施した。測定温度範囲は40 °Cから250 °C、昇温速度は10 °C/minとした。また試料の酸化劣化を防ぐために窒素雰囲気下で測定を行った。PP/PA6ブレンド中のPP相とPA6相の結晶化度(X_c^{PP} and X_c^{PA6})は各相の重量分率を考慮し下記(5-3)、(5-4)式より算出した。

$$X_c^{PP}(\%) = \frac{\Delta H_{PP}^{Sample}}{\Delta H_{PP}^{Cry} \times M_{PP}} \times 100 \quad (5-3)$$

$$X_c^{PA6}(\%) = \frac{\Delta H_{PA6}^{Sample}}{\Delta H_{PA6}^{Cry} \times M_{PA6}} \times 100 \quad (5-4)$$

なお、式中の M_{PP} と M_{PA6} はPP相とPA6相の重量分率であり、PPの完全結晶の融解エンタルピー(ΔH_{PP}^{Cry})とPA6の完全結晶の融解エンタルピー(ΔH_{PA6}^{Cry})はそれぞれ209.1 J/gと184.1 J/gを用いた。

5.3.10 動的粘弾性解析

動的粘弾性解析(DMA)は動的粘弾性測定装置((株)UBM社製 Rheogel-E4000)を用いて引張モードで実施した。初期チャック間距離20 mm、周波数8Hz、昇温速度3 °C/min、測定温度範囲-150 °Cから250 °Cと設定した。試験片は厚み1.0 mm、幅3.0 mm、長さ30mmとした。

5.3.11 SEM 観察

走査型電子顕微鏡(SEM)による観察は、VE7800(キーエンス社製)を用いて衝撃試験後の破断面のモルフォロジー変化を評価した。

5.4 結果及び考察

Fig. 5-3 に SEBS-g-MAH (相容化剤として機能) や TAIC (架橋剤として機能) を添加したタルク含有 PP/PA6 ブレンド試料において電子線照射量に対する引張弾性率の変化を示す。SEBS-g-MAH 添加有無タルク含有 PP/PA6 ブレンド試料の 200 kGy での引張弾性率は未照射試料と比較して 120 %程度増加することが分かった。SEBS-g-MAH 及び TAIC を添加したタルク含有 PP/PA6 ブレンド試料の引張弾性率は電子線照射前で 25 %程度低い値を示したが 100 kGy で最も高い値を示した。

Fig. 5-4 は SEBS-g-MAH や TAIC を添加したタルク含有 PP/PA6 ブレンド試料の電子線照射量に対する引張強度の変化を示す。電子線照射量による引張強度の変化は、引張り弾性率で得た結果と似た傾向を示すことが分かった。タルク含有 PP/PA6 ブレンド試料の引張強度は、電子線照射前で 39 MPa であったのに対し、200 kGy の照射量で 44 MPa まで向上する効果が認められた。SEBS-g-MAH 添加したタルク含有 PP/PA6 ブレンド試料においては、電子線照射前の引張強度は 47 MPa と SEBS-g-MAH 未添加材料に対して高い値を示したが、これは SEBS-g-MAH が相容化剤として PP と PA6 間の界面接着力を向上したためと考えられる²¹⁾。また、当該試料に 200 kGy の電子線を照射すると、引張強度は 53 MPa へと向上した。この電子線照射による引張強度の増加量は、SEBS-g-MAH 未添加試料の増加量とほぼ同じであった。一方、SEBS-g-MAH と TAIC がタルク含有 PP/PA6 ブレンド試料に付与されると、引張強度は 64 MPa へと顕著に増加することが分かった。

Fig.5-5 と Fig. 5-6 に SEBS-g-MAH や TAIC を添加したタルク含有 PP/PA6 ブレンド試料の電子線照射量に対する曲げ弾性率と曲げ強度の変化をそれぞれ示す。SEBS-g-MAH 添加有無タルク含有 PP/PA6 ブレンド試料の曲げ弾性率は、電子線照射量の増加に伴い徐々に増加する傾向を示した。特に SEBS-g-MAH 及び TAIC を添加したタルク含有 PP/PA6 ブレンド試料においては、100 kGy 照射すると曲げ弾性率がタルク含有 PP/PA6 ブレンド試料の未照射品に対して 150 %向上する効果が確認できた。また、電子線照射量が曲げ強度に与える影響は、曲げ弾性率での結果と同様の傾向を示した。SEBS-g-MAH 及び TAIC を添加したタルク含有 PP/PA6 ブレンド試料においては、100 kGy 照射すると曲げ強度がタルク含有 PP/PA6 ブレンド試料の未照射品に対して 225 %向上する効果を確認できた。これは SEBS-g-MAH 及び TAIC が電子線照射中において PA6 の架橋構造の形成に寄与したためではないかと推察している。更に、これらの結果より、最適な電子線照射量は力学的特性が最も向上した 100 kGy であることを示唆している。電子線照射のもとで分子鎖切断と架橋構造形成は同時に進行していると考えられるが、どちらに支配的に働くかは高分子の化学構造に依存するといわれている。一般的に、PP に関しては電子線照射により分子鎖切断が支配的であり、その結果として弾性率と降伏応力が低下すると過去に報告されている。本研究では SEBS-g-MAH 及びタルクを添加した PP/PA6 ブレンド試料は、電子線照射による力学的特性低下が認められなかった。200 kGy で照射した PA66 フィルムの最大強度及び 10 %弾性率は、未照射品に対して著しく改善したと報告した Rajatendu らの研究内容³⁴⁾を考慮すると、電子線照射により PA6 内で形成された架橋構造が PP/PA6 ブレンド試料の力学的特性向上への重要な役割を果たしたと考えられる。また、EPDM³⁹⁾、SBS⁴⁰⁾や SEBS³⁶⁾は電子線により架橋構造が誘起されるとの過去の研究内容を鑑みると、本研究にて使用した SEBS-g-MAH は、PP と PA6 の相容化剤として機能

ただだけでなく、電子線により架橋構造が誘起されたため PP 相と PA6 相間の架橋剤としても機能したのではないかと推察している。

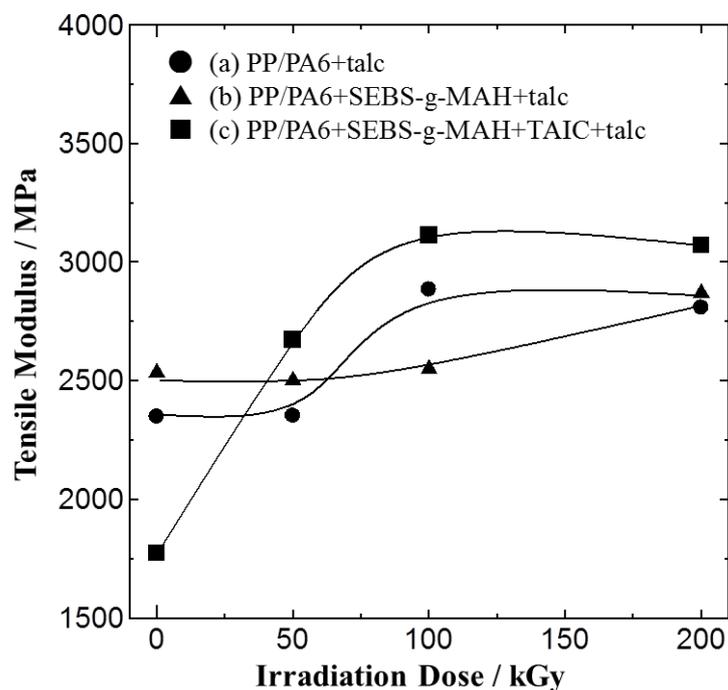


Fig.5-3 Variation of the tensile modulus with irradiation dose: (a) PP/PA6+talc, (b) PP/PA6+SEBS-g-MAH+talc, and (c) PP/PA6+SEBS-g-MAH+TAIC+talc.

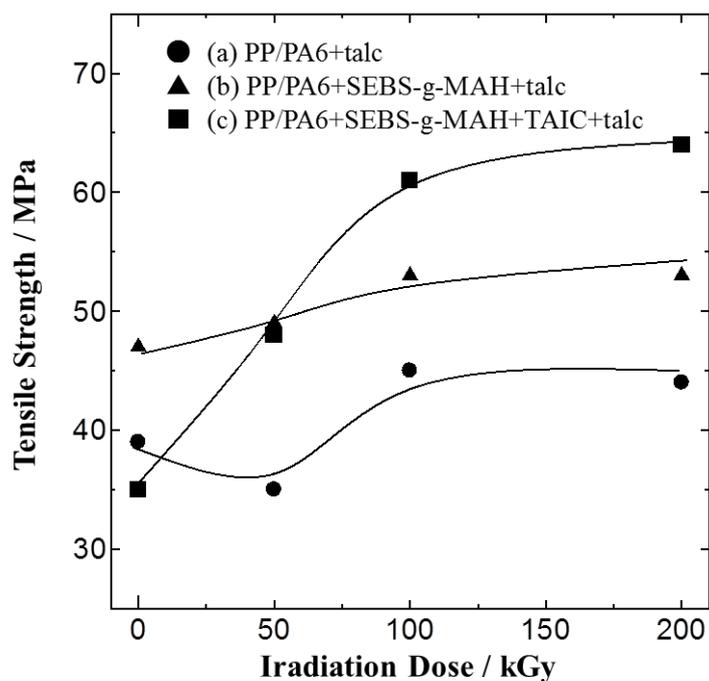


Fig. 5-4 Variation of the tensile strength with irradiation dose: (a) PP/PA6+talc, (b) PP/PA6+SEBS-g-MAH+talc, and (c) PP/PA6+SEBS-g-MAH+TAIC+talc.

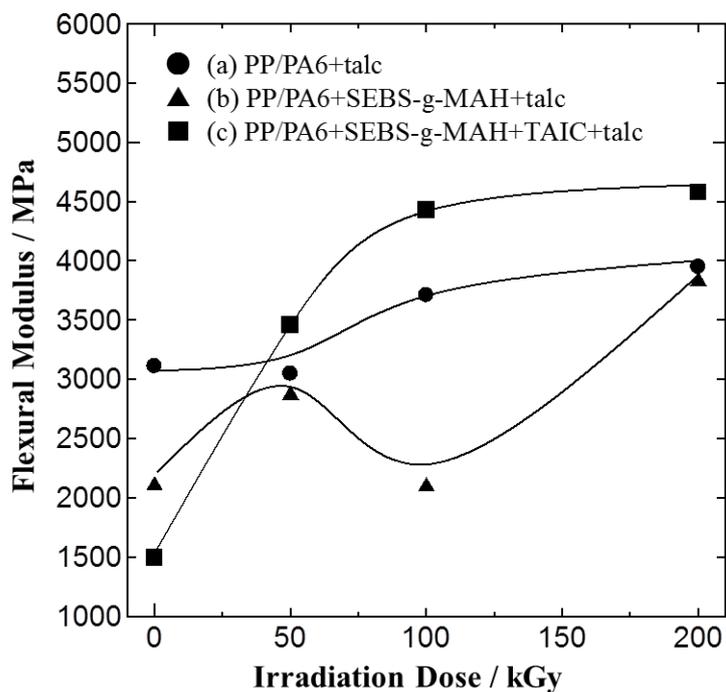


Fig. 5-5 Variation of the flexural modulus with irradiation dose: (a) PP/PA6+talc, (b) PP/PA6+SEBS-g-MAH+talc, and (c) PP/PA6+SEBS-g-MAH+TAIC+talc.

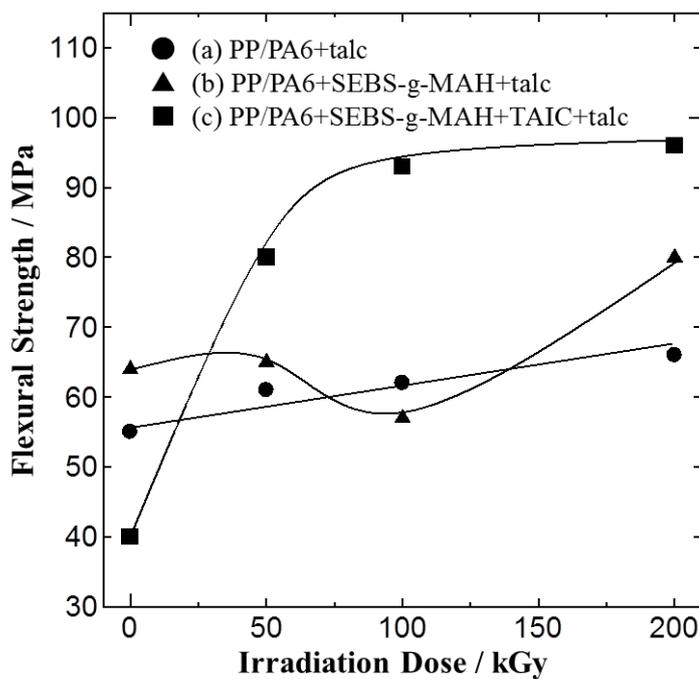


Fig. 5-6 Variation of the flexural strength with irradiation dose: (a) PP/PA6+talc, (b) PP/PA6+SEBS-g-MAH+talc, and (c) PP/PA6+SEBS-g-MAH+TAIC+talc.

Table 5-2 Charpy impact strength with irradiation dose;(a) PP/PA6+talc, (b) PP/PA6+SEBS-g-MAH+talc, and (c) PP/PA6+SEBS-g-MAH+TAIC+talc.

Irradiation Dose (kGy)	(a) PP/PA6+talc	(b) PP/PA6+SEBS-g-MAH +talc	(c) PP/PA6+SEBS-g-MAH +TAIC+talc
	(kJ/m ²)	(kJ/m ²)	(kJ/m ²)
0	2.7	4.6	5.7
50	2.8	4.0	4.1
100	2.5	3.5	3.1
200	2.3	3.3	2.8

Table 5-3 HDT with irradiation dose; (a) PP/PA6+talc, (b) PP/PA6+SEBS-g-MAH+talc, and (c) PP/PA6+SEBS-g-MAH+TAIC+talc.

Irradiation Dose (kGy)	(a) PP/PA6+talc		(b) PP/PA6+SEBS-g-MAH +talc		(c) PP/PA6+SEBS-g-MAH +TAIC+talc	
	0.45MPa	1.8MPa	0.45MPa	1.8MPa	0.45MPa	1.8MPa
	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)
0	155	63	142	56	96	55
50	140	68	124	58	139	64
100	134	71	141	60	141	73
200	145	73	144	60	150	84

Table 5-2に各種照射量で電子線照射した SEBS-g-MAH 及び TAIC を添加したタルク含有 PP/PA6 ブレンド試料におけるシャルピー衝撃強度を示す。全試料において衝撃強度は、電子線照射量の増加に伴い減少傾向を示したが、どの照射量においても材料間で衝撃強度に顕著な差異を確認することができなかった。

Table 5-3に各種電子線照射量で照射した SEBS-g-MAH 及び TAIC を添加したタルク含有 PP/PA6 ブレンド試料における荷重たわみ温度測定結果を示す。応力が 0.45 MPa の場合、200 kGy 照射した全材料の荷重たわみ温度は 145 °C 程度とほぼ同程度であり、SEBS-g-MAH 及び TAIC のタルク含有 PP/PA6 ブレンド試料への添加効果や電子線照射の適用による架橋効果は確認できなかった。これは、タルク 20 wt% がフィラーとして機能したためだと考えられる。しかしながら、高い応力 (1.8 MPa) ではタルクによる補強効果が保持できなくなり、相容化剤や架橋剤の耐熱性向上効果を明確に把握することができた。

Fig. 5-7 に応力を 1.8 MPa に大きくした場合での電子線照射量に対する荷重たわみ温度の変化を示す。電子線照射前において、タルク含有 PP/PA6 ブレンド試料の荷重たわみ温度は 63 °C であり、ゴム状成分含有の SEBS-g-MAH は、当該ブレンド試料の堅さを低減させた結果、荷重たわみ温度は 55 °C まで低下する結果となった。電子線照射による耐熱性向上度合いは、SEBS-g-MAH 添加有無に関係なく同程度であった。この結果は架橋構造が PA6 内で形成されたと上述したことを支持している。

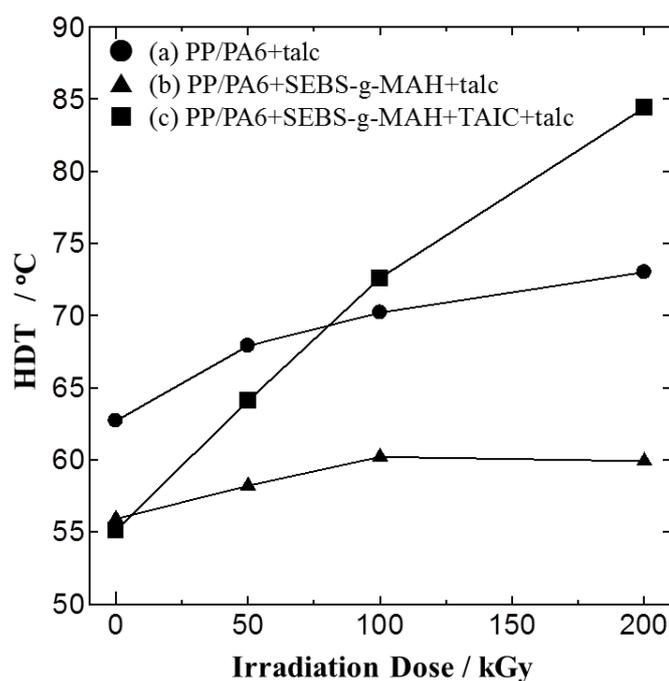


Fig. 5-7 Variation of the HDT with irradiation dose: (a) PP/PA6+talc, (b) PP/PA6+SEBS-g-MAH+talc, and (c) PP/PA6+SEBS-g-MAH+TAIC+talc.

Table 5-4 Melting temperature, heat of fusion, and degree of crystallinity of PP and PA6 in PP/PA6 blends, with changing irradiation dose from 0 to 200 kGy.

Materials	Irradiation Dose (kGy)	Melting temperature (°C)		Heat of Fusion (J/g)		Degree of Crystallinity (%)	
		PP phase	PA6 phase	PP phase	PA6 phase	PP phase	PA6 phase
(a) PP/PA6+talc	0	168.5	223.0	23.6	22.9	31.3	27.3
	50	163.1	221.8	21.6	20.1	28.7	23.9
	100	159.9	221.3	22.9	21.9	30.4	26.1
	200	157.7	221.4	25.0	20.2	33.2	24.1
(b) PP/PA6+SEBS-g-MAH+talc	0	168.5	223.0	23.6	22.9	31.3	27.3
	50	163.9	221.9	24.8	22.3	32.9	26.5
	100	162.4	221.3	19.5	18.6	25.9	22.1
	200	160.7	221.7	14.2	10.4	18.8	12.4
(c) PP/PA6+SEBS-g-MAH+TAIC+talc	0	164.3	221.4	22.0	20.7	29.2	24.7
	50	157.4	211.8	19.8	13.4	26.3	15.9
	100	151.1	200.4	20.2	12.6	26.9	15.0
	200	149.5	206.4	20.2	10.4	26.8	12.4

一方, SEBS-g-MAH 及び TAIC を添加したタルク含有 PP/PA6 ブレンド試料の荷重たわみ温度は, 200 kGy において 84 °C と最も高い値を示した. この結果は, 電子線照射により PA6 分子鎖内で架橋構造が形成したために 3 次元網目構造が発達したと考えられる.

DSC 測定はブレンド試料中の各相 (分散相とマトリックス相) の融点と融解熱をそれぞれ求めることができる. Table 5-4 に各種 PP/PA6 ブレンド試料において PP 相と PA6 相の融点及び融解熱また結晶化度の結果を示す. 全 PP/PA6 ブレンド試料における各相の融点は, 電子線照射量の増加に伴い低下した. 200 kGy で電子線照射した SEBS-g-MAH 及び TAIC を添加したタルク含有 PP/PA6 ブレンド試料においては, PP 相と PA6 相の融点はそれぞれ 164.3 °C から 149.5 °C と 221.4 °C から 206.4 °C へと著しく低下することを確認した. この現象は電子線照射によって分子鎖切断が起きた結果, 融解エントロピーが大きく変化したためと考えられる. また PP や PA6 の架橋構造が各分子鎖中の構造的な欠陥として機能したためではないかと考えられる. これは分子鎖中の欠陥は結晶領域から非結晶領域に移動し, 非結晶中に存在する構造的な欠陥の数が多くなればなるほど, 結晶化できる有効な分子鎖長が短くなるため薄い結晶ラメラの形成が増えることを示唆している. Fig. 5-8 に電子線照射量に対する各相の結晶化度の変化を示す. タルク含有 PP/PA6 ブレンド試料においては, 電子線照射量の増加に伴い PP 相のみ結晶化度が増加する傾向にあることが分かった. この PP 相の結晶化度の増加は, 電子線で劣化した PP 分子鎖が結晶核剤として機能したためではないかと推察している. SEBS-g-MAH を添加したタルク含有 PP/PA6 ブレンド試料においては, 照射量に対して両相の結晶化度は減少する傾向にあることが分かった. この傾向は, 電子線照射により両結晶相中に構造的な欠陥が増大したためか, もしくは PP マトリックスと PA6 マトリックス間で SEBS-g-MAH による相互作用が電子線照射で更に強化されたためではないかと考えられる³⁰⁾. SEBS-g-MAH 及び TAIC を添加したタルク含有 PP/PA6 ブレンド試料においては, PP 相の結晶化度は 200 kGy で約 27 % と僅かに減少する一方, PA6 相の結晶化度は 50 kGy で 12 % 程度に著しく減少することを確認した. これは電子線照射中に PA6 分子鎖内で 3 次元網目構造が発達したためと考えられる. その結果, 引張強度や曲げ強度の向上を引き起こしたためと考えられる. また, 力学的特性が向上したその他要因の一つに電子線照射によって結晶ドメインサイズが増大した結果, そこが応力集中として寄与したのではないかと考えられる²³⁾.

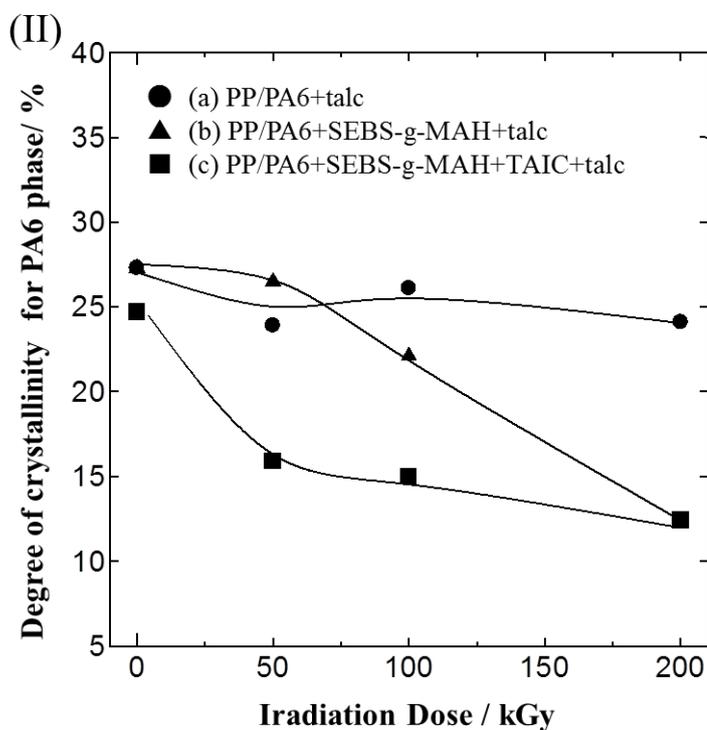
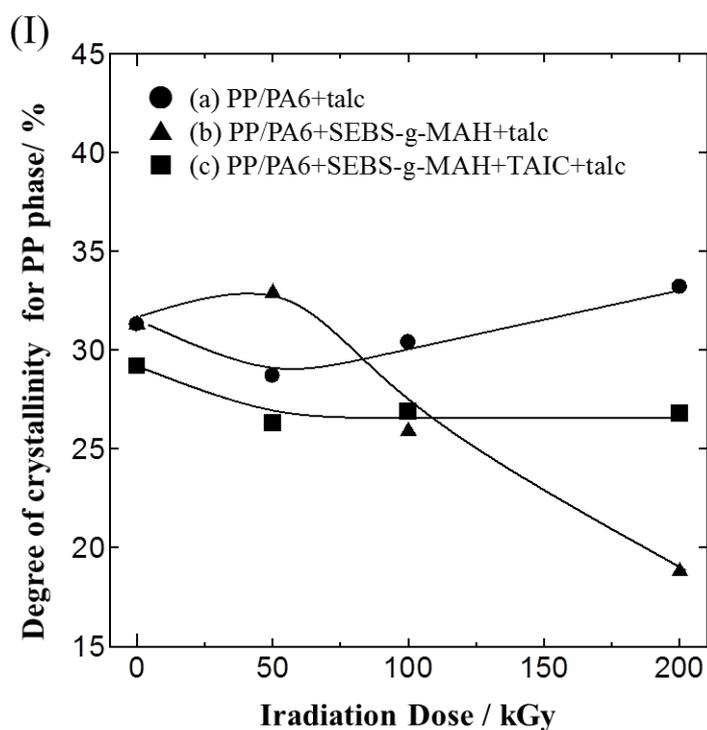


Fig. 5-8 Variation of the degree of crystallinity with irradiation dose: (a) PP/PA6+talc, (b) PP/PA6+SEBS-g-MAH+talc, and (c) PP/PA6+SEBS-g-MAH+TAIC+talc.

DMA測定は分子運動性を評価するために用いられる。Fig. 5-9に各種PP/PA6ブレンド試料において温度に対する貯蔵弾性率 (E') と $\tan\delta$ の変化を示す。PPには -125°C 付近に側鎖緩和である γ 分散と -10°C 付近にアモルファス領域の局所的な主鎖緩和である β 分散を有する。一方、PA6には -55°C 付近に主鎖緩和である β 分散と 60°C 付近にアモルファス領域の局所的主鎖緩和である α 分散を有する。タルク添加PP/PA6ブレンド試料においては、電子線照射量の増加に伴い E' の強度は減少傾向にあることを確認した。タルク添加PP/PA6ブレンド試料におけるPPの -120°C 付近の β 緩和は電子線照射量の増加に伴い低温側にシフトし、そのピーク強度は増大する傾向にあることが分かった。PA6の β 緩和は低温側にシフトし、そのピーク強度は増大することが分かった (Fig. 5-9(a))。この結果は、PPとPA6の劣化が電子線照射下で進行したと考えられる。SEBS-g-MAHを添加したタルク含有PP/PA6ブレンド試料においては、常温付近から E' 曲線の電子線照射による減少が確認できなかった。この結果は、相容化剤としてのSEBS-g-MAHがPPとPA6の界面接着力を向上したと考えられる。電子線照射量に対する $\tan\delta$ の変化は、タルク含有PP/PA6ブレンド試料と同様の結果であった。SEBS-g-MAH添加有無ブレンド試料におけるこれら結果から、電子線照射により劣化反応は架橋反応より支配的であることを示唆している (Fig. 5-9(b))。特に興味深いことに、SEBS-g-MAH及びTAICが添加されたタルク含有PP/PA6ブレンド試料においては、電子線照射フィルムの E' 曲線は 200°C 付近から平坦領域を発現することを確認した。この平坦領域発現温度はPA6の融点付近であることと、またその弾性率は電子線照射量が大きくなるに伴い増大傾向にあることを確認することができた。更に、 $\tan\delta$ 曲線よりPA6の β 分散ピーク温度は電子線照射量の増加に伴い高温側にシフトし、またその強度は減少することを確認することができた。この結果は、PA6の架橋構造が電子線照射より形成されていること、また、その架橋構造形成度合いは電子線照射量の増加に伴い増大することを裏付けている ((Fig. 5-9(c))。)

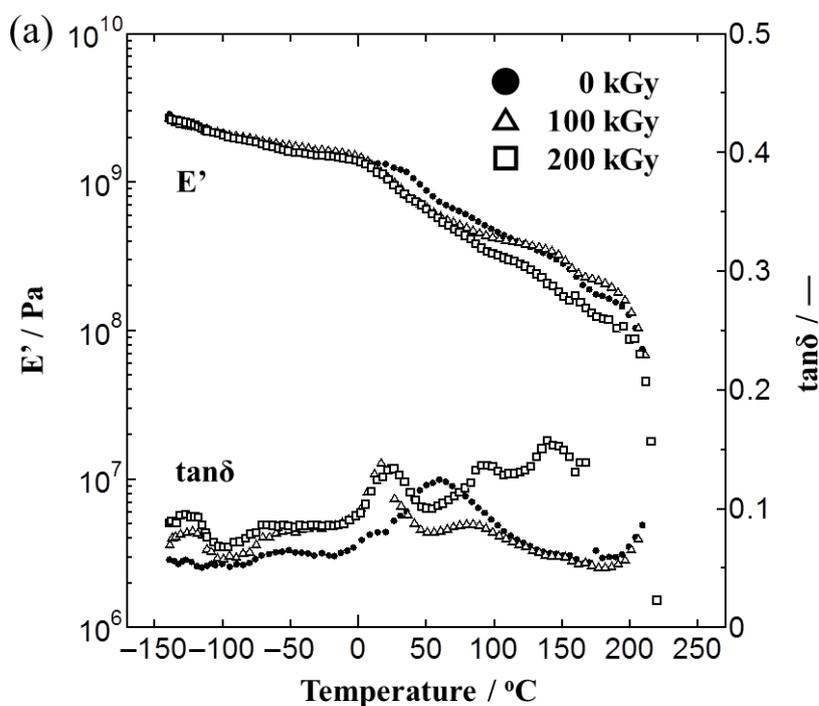


Fig. 5-9(a) Storage modulus (E') and $\tan\delta$ curves with/without EB irradiation for PP/PA6+talc.

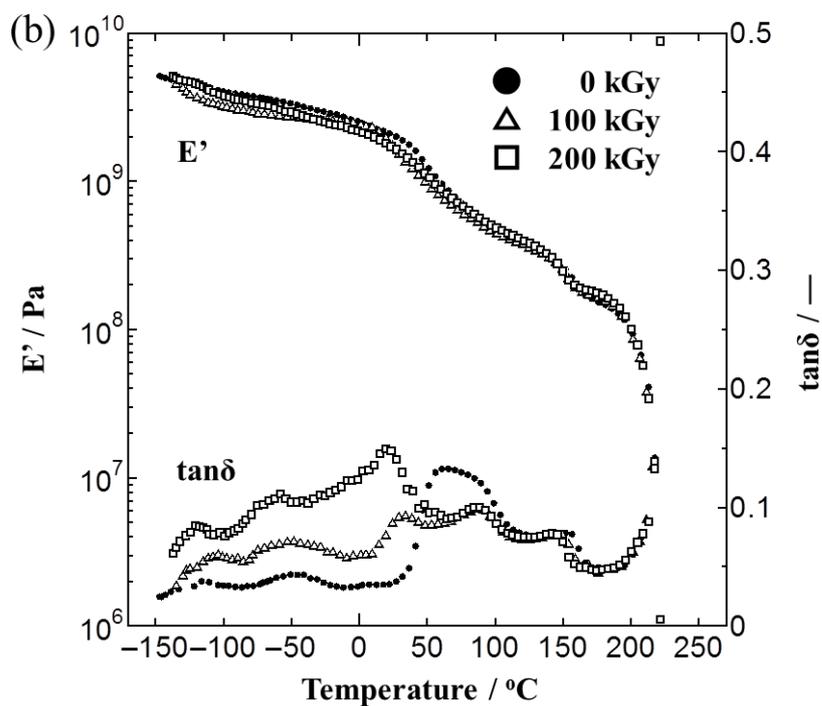


Fig. 5-9(b) Storage modulus (E') and $\tan\delta$ curves with/without EB irradiation for PP/PA6+SEBS-g-MAH+tal.

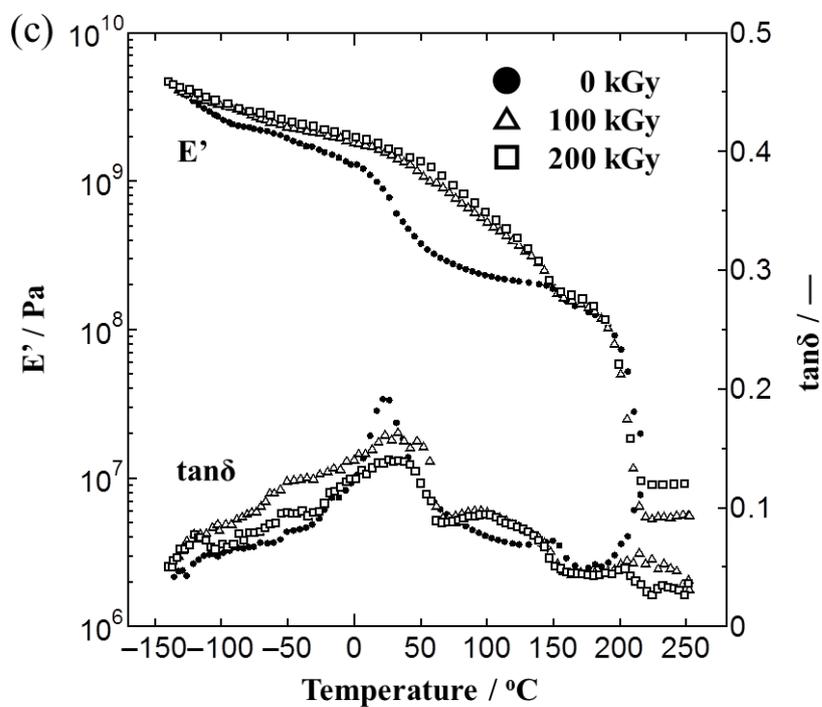


Fig. 5-9(c) Storage modulus (E') and $\tan\delta$ curves with/without EB irradiation for PP/PA6+SEBS-g-MAH+TAIC+tal.

Fig.5-10 に電子線照射前の各種 PP/PA6 ブレンド試料におけるモルフォロジー観察結果を示す。タルク含有 PP/PA6 ブレンド試料のモルフォロジー観察結果を Fig. 5-10(a)に示したが、PP 相はマトリックスを形成し、PA6 相は球晶ドメインを呈しており、PP と PA6 間の界面で良好な接着性を示すモルフォロジーではないものと考えられる。一方、相容化剤としての SEBS-g-MAH を添加すると、連続相と分散相を区別することは困難であり、モルフォロジーが改質されたものと考えられる ((Fig. 5-10(b)). 架橋剤としての TAIC を更に添加してもモルフォロジーの変化を確認することができなかった ((Fig. 5-10(c)).

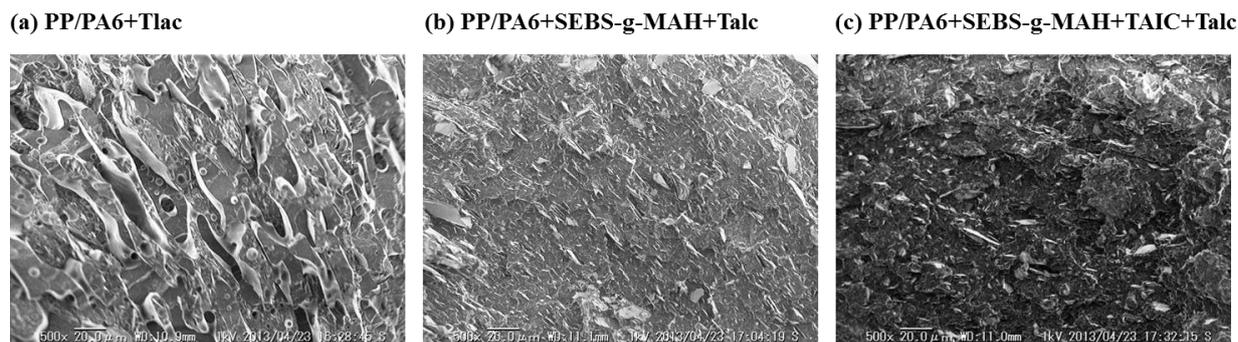


Fig. 5-10 SEM micrographs of PP/PA6 blends irradiated with 0 kGy:

(a) PP/PA6+Talc, (b) PP/PA6+SEBS-g-MAH+Talc, and (c) PP/PA6+SEBS-g-MAH+TAIC+Talc.

Fig.5-11 から Fig.5-13 に照射量 50, 100 及び 200 kGy にて電子線照射した各種 PP/PA6 ブレンド試料のモルフォロジーを示す。タルク添加した PP/PA6 ブレンド試料においては、電子線照射量の増加に伴いドメインサイズが粗大化することを確認した (Fig. 5-11(a), Fig. 5-12(a), Fig. 5-13(c)). この傾向は SEBS-g-MAH を添加したタルク含有 PP/PA6 ブレンド試料や SEBS-g-MAH 及び TAIC 添加したタルク含有 PP/PA6 ブレンド試料でも確認した。このモルフォロジーの変化は、電子線照射による PP 及び PA6 の劣化、もしくは PA6 ドメインでの架橋構造その両方の結果によるものだと考えられる。

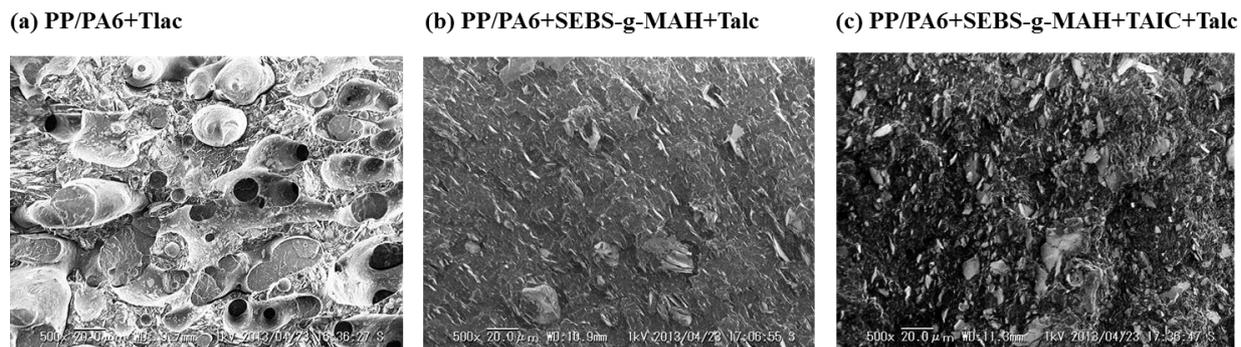


Fig. 5-11 SEM micrographs of PP/PA6 blends irradiated with 50 kGy:

(a)PP/PA6+Talc, (b) PP/PA6+SEBS-g-MAH+Talc, and (c) PP/PA6+SEBS-g-MAH+TAIC+Talc.

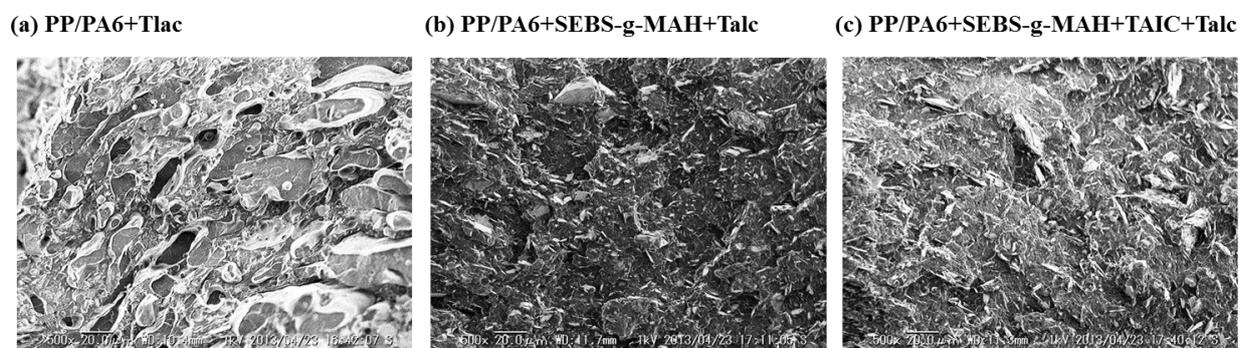


Fig. 5-12 SEM micrographs of PP/PA6 blends irradiated with 50 kGy:

(a) PP/PA6+Talc, (b) PP/PA6+SEBS-g-MAH+Talc, and (c) PP/PA6+SEBS-g-MAH+TAIC+Talc.

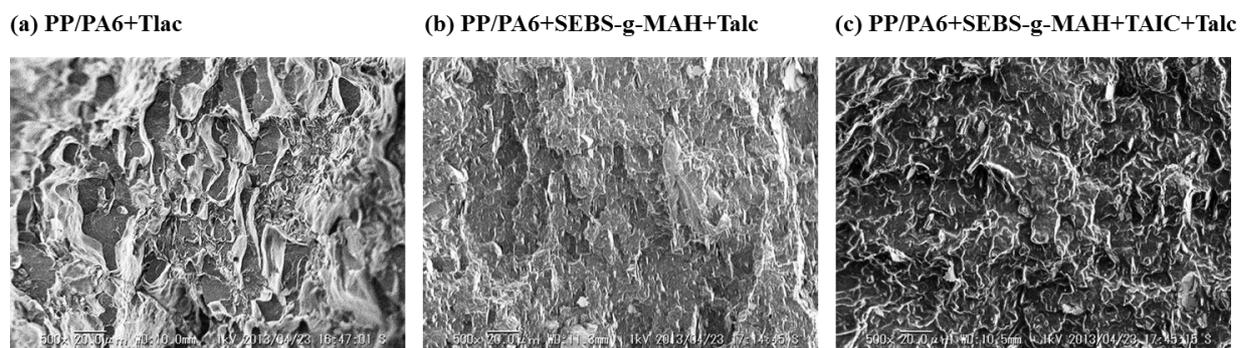


Fig. 5-13 SEM micrographs of PP/PA6 blends irradiated with 200 kGy:

(a) PP/PA6+Talc, (b) PP/PA6+SEBS-g-MAH+Talc, and (c) PP/PA6+SEBS-g-MAH+TAIC+Talc.

5.5 結論

本章では、電子線照射がタルク、SEBS-g-MAH（相容化剤としての機能）とTAIC（架橋剤として機能）を添加したPP/PA6ブレンド試料の力学的及び熱的特性と分子運動性に与える効果について検討した結果、以下のことが分かった。

- (1) SEBS-g-MAH 及び TAIC を添加したタルク含有 PP/PA6 ブレンド試料において、力学的及び熱的特性は電子線照射により向上する結果となった。引張強度及び曲げ強度は電子線照射量の増加に伴い向上することが分かった。また、耐熱特性としての HDT（応力 1.8MPa）においても電子線照射に伴い向上する結果となった。
- (2) DSC 解析結果から、SEBS-g-MAH 及び TAIC を添加したタルク含有 PP/PA6 ブレンド材料は、電子線照射量の増加により PP 相と PA6 相の融点は低下し、結晶化度は減少することを確認した。この現象は電子線照射による各結晶の構造的な欠陥数の増加もしくは SEBS-g-MAH 添加による PP と PA6 の界面相互作用の増大によるものだと考えられる。
- (3) DMA 解析結果から、電子線照射により PA6 の架橋構造形成を確認することができた。PA6 の β 緩和の強度は電子線照射量と何らかの関係があり、温度の上昇に伴い PA6 の β 緩和強度が減少することを確認した。更に、SEBS-g-MAH 及び TAIC を添加した PP/PA6 ブレンド材料においてのみ貯蔵弾性率に平坦領域が発現し、またその弾性率は電子線照射量の増加に伴い増大することを確認した。これは 3次元網目構造が PA6 の多くのアモルファス領域で徐々に形成されたことを示している。その結果、1.8 MPa での荷重たわみ温度において照射量 200 kGy で最も顕著に向上することがわかった。

参考文献

- 1) Fouassier, J. P.; Rabek, J. F.; *Radiation Curing in Polymer Science and Technology*, 1993, 193-222.
- 2) Petrovicova, R.; Knight, R.; Schadler, L. S.; Twadowshi, T. E.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 2000, 78, 2272-2289.
- 3) Petrovics, Z. S.; Javni, I.; Waddon, A.; Banhegi, G.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 2000, 76, 133-151.
- 4) Gonzalez, J.; Albano, C.; Ichazo, M.; Diaz, B.; *Eur. Polym. J.*, 2002, 38, 2465-2475.
- 5) Mae, H.; Omiya, M.; Kishimoto, K.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 2008, 37, 1561-1573.
- 6) Ferrage, E.; Martin, F.; Boudet, A.; Petit, S.; Fourty, G.; Jouffret, F.; Micoud, P.; De Parseval, P.; Salvi, S.; Bourgerette, C.; Ferret, J.; Saint-Gerard, Y.; Buratto, S.; Fortune, P. J.; *J. Mat. Sci.*, 2002, 37, 1561-1573.
- 7) Zihlif, A. M.; Ragosta, G.; *Mat. Lett.*, 1991, 11, 368-372.
- 8) Zhou, Y.; K. Mallick, P.; *Polym. Eng. Sci.*, 2002, 42, 2449-2460.
- 9) Zhou, Y.; Rangari, V.; Mahfuz, H. V.; Jeelani, S.; Mallick, P. K.; *Mat. Sci. Eng. A*, 2005, 402, 109-117.
- 10) Hambir, S.; Bulakh, N.; Jog, J. P.; *Polym. Eng. Sci.*, 2002, 42, 1800-1807.
- 11) Hadal, R. S.; Dasari, A.; Rohrmnn, J.; Misra, R. D. K.; *Mat. Sci. Eng. A*, 2004, 372, 296-315.
- 12) Hadal, R. S.; Misra, R. D. K.; *Mat. Sci. Eng. A*, 2004, 374, 374-389.
- 13) Liang, J. Z.; Li, R. K. Y.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 2000, 77, 409-417.
- 14) Wei, X. G.; Sue, J. H.; Chu, J.; Huang, C.; Gong, K.; *J. Mat. Sci.*, 1996, 35, 125-132.
- 15) Champagne1, M. F.; Huneault1, M. A.; Roux1, C.; Peyrel, W.; *Polym. Eng. Sci.*, 1999, 39, 976-984.
- 16) Srinivasan, K. R.; Gupta, A. K.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 1994, 53, 1-17.
- 17) Nakmaura, S.; Tokumitsu, K.; Kitamura, M.; Miyagawa, E.; Kanzawa, T.; Tanaka, A.; *Resources Processing*, 2008, 55, 56-65.
- 18) Yazdani-Pedram, M.; Quijada, R.; López-Manchado, M. A.; *Macromol. Mat. Eng.*, 2003, 288, 875-885.
- 19) Duvall, J.; Sellitti, C.; Myers, C.; Hiltner, A.; Baer, E.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 1994, 52, 195-206.
- 20) Ide F.; Hasegawa, A.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 1974, 18(4), 963-974.
- 21) Holsti-miettinen, R.; Seppala.; *J. Polym. Eng. Sci.*, 1992, 32(13), 868-875.
- 22) Yoshii, F.; Sasaki, T.; Makuuchi, K.; Tamura, N.; *JJMI*, 1985, 55, 251-256.
- 23) Yoshii, F.; Sunaga, H.; Makuuchi, K.; Ishigaki, I.; Bahari, K.; *JJMI*, 1985, 61, 387-392.
- 24) Charlesby, A. *Atomic Radiation and Polymers*, Pergamon Press.; Oxford, 1960, 123-125.
- 25) Black, R. M.; Lyons, B.; *J. Proc. Roy. Soc. Lond.*, 1959, A253, 322-330.
- 26) Mathakari, N.L.; Bhoraskar, V. N.; Dhole, S. D.; *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2008, 266, 3075-3080.
- 27) Aymes-Chodur, C.; Betz, N.; Legendre, B.; Yagoubi, N.; *Polym. Deg. Stab.* 2006, 91, 649-662.
- 28) Sawasaki, T.; Nojiri, A.; *Rad. Phys. Chem.*, 1988, 31, 877-886.
- 29) Han, D. H.; Shin, S. H.; Petrov, S.; *Rad. Phys. Chem.*, 2004, 69, 239-244.
- 30) Steller, R.; Zuchowska, D.; Meissner, W.; Paukszta, D.; Garbarczyk.; *Rad. Phys. Chem.*, 2006, 75, 259-267.
- 31) Van Gisbergen, J. G. M.; Meijer, H. E. H.; Lemstra, P. J.; *Polymer*, 1989, 30, 2153-2157.
- 32) Aytac, A.; Deniz, V.; Sen, M.; Hegazy, E.; Guven, O.; *Rad. Phys. Chem.*, 2010, 79, 297-300.
- 33) Pramanik, N. K.; Halder, R.S.; Bhardwaj, Y. K.; Sabharwal, S.; Niyogi, U. K. Khandal, R. K.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 2011, 122, 193-202.
- 34) Sengupta, R.; Tikku, V. T.; Somani, A.; Chaki, T. K.; Bhowmick, A. K.; *Rad. Phys. Chem.*, 2005, 72, 751-757.
- 35) Van Dyke, J. D.; Gnatowski, M.; Koutsandres, A.; Burczyk, A.; Duncan, S.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 2003, 89, 980-991.
- 36) Ali, Z. I.; Said, H. M.; Youssef, H. A.; Saleh, H. H.; *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2005, 44, 1025-1047.

- 37) Sethi, M.; Gupta, N. K.; Srivastava, A. K.; J. Appl. Polym. Sci., 2002, 86, 2429-2434.
- 38) Kumara, P. H. S.; Nagasawa, N.; Yagi, T.; Tamada, M.; J. Appl. Polym. Sci., 2008, 109, 3321-3328.
- 39) Branik, I.; Bhowmick, A. K.; Rad. Phys. Chem., 2000, 58, 293-298.
- 40) Drobny, J. G.; Radiation Technology for Polymers, CRC Press LCC, Boca Raton, Florida, 2003, 97.
- 41) Datta, S.; Singha, N. K.; Naskar, K.; Bhardwaj, Y. K.; Sabharwal, S.; J. Appl. Polym. Sci., 2010, 115, 2573-2581.
- 42) Bersted, B. H.; J. Appl. Polym. Sci., 1979, 24, 37-50.

第6章 結言

本論文は、PP/PE ブレンド材料や PP/PA ブレンド材料について、相容化剤や電子線照射技術が力学的・熱的特性及びモルフォロジーに与える改質効果を把握することを目的とし、以下の5章に成果としてまとめた。

第1章

序論

第1章では、ポリプロピレン (PP) の現状と課題について纏め、PP系材料の各種物性向上化技術の重要性を導いた。また、その手法の一つであるポリマーブレンドやポリマーアロイに関する事項に関して、「相容化」に関する熱力学的視点から各種ブレンド材料の調製技術に関する各論と高分子物性と分散粒子径との相関等に関する事項について総括した。続いて、PP/PE ブレンド材料や PP/PA ブレンド材料に各種相容化剤添加による樹脂改質技術に関する研究事例について纏めた上で、本研究で取り組むべき課題を明確にした。

更にはポリマーブレンド材料の樹脂改質技術として、材料側ではなく工法側を着目した電子線照射技術について研究事例を纏めることにより本研究で取り組むべき課題を明確にした。

第2章

『リサイクル・PP/PE ペレットへの相容化剤添加による力学的特性の向上に関する研究』

第2章では、PP/PE ブレンド材料に対する EPR, EPDM や SEBS 等の一般的な相容化剤ではなく、その他分子構造が異なる各種相容化剤をリサイクル PP/PE (r-PP/PE) ブレンド材料に添加することにより、各種力学物性 (降伏応力, 弾性率, 破断伸び等) や耐衝撃性等の機械的特性に与える影響について検討を行った。

本章では、r-PP/PE ペレット中に含まれる各 PE, PP 成分の配合量を同定し、EEBE (ポリオレフィン結晶 -b- ポリエチレンブチレン -b- ポリオレフィン結晶) が r-PP/PE ブレンド材料で最も力学的物性の向上効果が認められることを明らかにした。

第3章

『PP/PE/相容化剤系材料のモルフォロジーと力学的特性に関する研究』

第3章では、ヴァージン試料の PE と PP を用いて、組成比の異なる一連の PP/PE ブレンド材料を調製し、そのモルフォロジーと力学的特性に関して検討した結果をまとめた。第2章において r-PP/PE ブレンド材料に相容化効果が最も発現した EEBE を相容化剤として用い、各組成比の PP/PE ブレンド材料への添加効果について検討を行った。

その結果、EEBE を 3 wt% 添加すると全組成比において引張破断伸びが 1000 % を超えるような延性的な特性に変化することを見出した。また、PP/PE=30/70 ブレンド材料では耐衝撃性の顕著な温度依存性が認められ、これが EEBE の α 分散 (T_g) 領域における粘弾性的な分子運動緩和機構に起因することを明らかにした。次に、EEBE はモルフォロジーの改質効果を有することが明らかにし、更には、各分散ピークの活性化エネルギーは PP/PE 組成に係わらず一定であることを明らかにした。これら結果により EEBE を PP/PE ブレンド材料に添加することによる力学的特

性の向上効果は、各ブレンド成分の分子運動性の向上に起因するものではなく、各相の界面張力等の物理化学的性質の改質効果や巨視的なモルフォロジー改質効果に起因することを提唱した。

第4章

『RP法を用いたPP/PA6/マレイン酸変性PPブレンド材料の力学物性改質技術』

第4章では、PPとPA6、更には反応性相容化剤であるPP-g-MAHを添加する際の混練条件と当該ブレンド材料の力学的特性とモルフォロジーの改質効果について検討した結果についてまとめた。

RP法を用いたPP/PA6/マレイン酸変性PPブレンド材料では、反応性相容化剤PP-g-MAHの添加条件としては、「PA6と相容化剤をサイドフィードより供給する方法がPP/PA6ブレンド材料の延性賦与効果が最も高く、またPA6分散相の微細化効果も高い」ことを明らかにした。また、PP分子量とマレイン酸変性量の異なる2種類のPP-g-MAHを用いた結果、マトリクスPP相との相容化効果を発現するためには、ある程度の相容化剤PP分子量が必要であることを明らかにした。次に、PP/PA6ブレンド材料への相容化剤の添加量効果について検討した結果、PP/PA6ブレンド試料は相容化剤量の増加に伴い引張破断伸びと弾性率が向上する効果を発現すること、またPA相の分散粒子径は相容化剤の添加量と共に顕著に減少する効果を発現することを見出した。最後に、弾性率の向上と破断伸びの向上効果は、PP相とPA6相の界面状態の改善による効果であり、弾性率の向上効果はマトリクスPPの結晶化度の増加が支配的である可能性を提唱した。

第5章

『PP/PA6ブレンド材料の電子線照射による力学的・熱的特性改善技術に関する研究』

第5章では、電子線照射がフィラーとしてのタルク、相容化剤としてのマレイン酸変性スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体(SEBS-g-MA)と架橋剤としてのトリアリルイソシアヌレート(TAIC)を添加したPP/PA6ブレンド材料の力学的及び熱的特性と分子運動性に与える効果について検討した結果についてまとめた。

電子線照射したPP/PA6ブレンド材料では、SEBS-g-MAH及びTAICをタルク含有PP/PA6ブレンド材料に添加すると、力学的及び熱的特性は電子線照射量の増加に伴い向上することを見出した。また、電子線照射量の増加によりPP相とPA6相の融点が低下し、結晶化度が減少することを明らかにした。この現象は電子線照射により各結晶の構造的な欠陥が増加したことやPPとPA6の界面相互作用がSEBS-g-MAH添加により増大した結果であると提唱した。次に、PA6の β 緩和強度と電子線照射量には相関関係が存在し、電子線照射量の増加に伴い緩和強度の温度ピークが高温側にシフトすること、更には貯蔵弾性率に平坦領域が発現し、またその弾性率は電子線照射量の増加に伴い増大することを見出した。これは3次元網目構造がPPやPA6内のアモルファス領域で形成された結果であることを提唱した。

業績リスト

第2章

学会発表

- 1) 中村重哉, 徳満勝久, 田中皓, 宮川栄一
PE/PP/相容化剤系材料のモルフォロジーと力学的特性に関する研究
第54回高分子討論会, 3685 (2005)
山形, 平成17年, 9月

論文投稿 (査読あり)

- 1) 中村重哉, 徳満勝久, 来田村寛信, 宮川栄一, 神澤岳史, 田中皓
リサイクル・PE/PPペレットへの相溶化剤系材料による力学的特性の向上に関する研究
環境資源工学, 54, p167-174 (2007)

受賞

- 1) 中村重哉
「第1回まるエコ発見! たたえあう交流会」“まるエコ奨励賞”受賞
平成19年, 3月

第3章

学会発表

- 1) 中村重哉, 徳満勝久, 田中皓, 宮川栄一
PE/PP/相容化剤系材料のモルフォロジーと力学的特性に関する研究
第55回高分子年次大会, 745 (2006)
愛知, 平成18年, 5月
- 2) 中村重哉, 徳満勝久, 田中皓, 宮川栄一, 久富隆司, 吾郷均
PE/PP/相容化剤系材料のモルフォロジーと力学的特性に関する研究
第55回高分子討論会, 3548 (2006)
富山, 平成18年, 9月
- 3) 中村重哉, 徳満勝久, 田中皓, 宮川栄一, 久富隆司, 吾郷均
PE/PP/相容化剤系材料のモルフォロジーと力学的特性に関する研究
第15回ポリマー材料フォーラム, 112 (2006)
大阪, 平成18年, 11月

論文投稿（査読あり）

- 1) 中村重哉, 徳満勝久, 来田村寛信, 宮川栄一, 神澤岳史, 田中皓
PE/PP/相容化剤系材料のモルフォロジーと力学的特性に関する研究
環境資源工学,55,p56-65 (2008)

第4章

学会発表

- 1) 中村重哉, 岡一喜, 徳満勝久
RP法によるPP/PA6/PP-g-MAHブレンド材料の力学的特性改質技術の研究
第2回ポリオレフィン研究会若手会
石川, 2012年, 1月
- 2) S. Nakamura, Kazuki Oka, K. Tokumitsu, and Takeshi Kanzawa
“A study of the technology for improving mechanical properties of Polypropylene / Polyamide 6 /
PP-g-MAH with RP method”
Proceedings of the Asian Workshop on Polymer Processing 2012, P283-284(2012)
Kyoto, Japan

論文投稿（査読あり）

- 1) 中村重哉, 岡一喜, 徳満勝久, 山下義裕, 菊地憲次, 神澤岳史
RP法を用いたPP/PA6/マレイン酸変性PPブレンド材料の力学物性改質技術
材料, 62, 1 (2013)

第5章

学会発表

- 1) S. Nakamura and K. Tokumitsu
“Influence of Electron Beam Irradiation on the Mechanical and Thermal Properties of
Polypropylene/Polyamide6 Blends”
Proceedings of the Polymer Processing Society 28th Annual Meeting, P-06-239
Pattaya, Thailand, Dec, 2012
- 2) S. Nakamura and K. Tokumitsu
“Influence of Electron Beam Irradiation on the Mechanical and Thermal Properties of
Polypropylene/Polyamide6 Blends”

Proceedings of 9th International Symposium on Weatherability (ISW) &
3rd International Workshop on Polymer Degradation and Stability, 110 (2012)
Tokyo, Japan, Mar, 2012

- 3) S. Nakamura and K. Tokumitsu
“Influence of Electron Beam Irradiation on the Mechanical and Thermal Properties of Polypropylene/Polyamide6 Blends”
Proceedings of the Polymer Processing Society 29th Annual Meeting, S13-738.
Nuremberg, Germany, July, 2013

- 4) 中村重哉, 徳満勝久
PP/PA6 材料の電子線照射による力学的・熱的特性改善技術
第 8 回次世代ポリオレフィン総合研究
東京, 2013 年, 8 月

論文投稿 (査読あり)

- 1) S. Nakamura and K. Tokumitsu
“Influence of Electron Beam Irradiation on the Mechanical and Thermal Properties of Polypropylene/Polyamide6 Blends“, J. Appl. Polym. Sci. in press.

特許

- 1) 中村重哉, 徳満勝久
熱可塑性樹脂組成物及びその製造方法
特願 2013-118996 (2013)

関連研究

論文投稿 (査読あり)

- 1) 中村重哉, 徳満勝久
熱処理回数に伴う PET/MDPE/相容化剤系材料の相構造変化と力学的特性に関する研究
環境資源工学, 55, 178 (2008)