ポリマーアロイのコンパティバイザー

秋 山 三 郎

1. はじめに

多種のポリマーをうまく組合わせて単一素材にはない新しい性質、性能を発現しようとするアロイ化技術は高分子改質の重要な手段として益々その多様性を具現し、現実新しい諸機能を生み出しつつある。成形材料分野に於いてはこれまで混和性が期待できないとされていたポリマー系であってもその相容化を達成できる手法が考えられ、中でも図1に示すポリマー相容化手法¹⁾のうち、相容化剤 (Compatibilizer) の果たす役割は実用的に極めて大きいとされている。コンパティバイザーの使用は非相容性ポリマーどうしの界面を首尾よく制御、接合させて目的に応じた素材を表発しようとするもので、その働きは界面活性剤を同様に一種の乳化作用を果たすものと考えられている。従って異種のポリマーどうしを完全に相容させようとするわけではない。それゆえ「相容化

剤」とかくか、「コンパティバイザー」と呼んだ方が妥当であるという考え²⁾がある。ここでは、その表現法に従い、以下に記述する。コンパティバイザーの特徴は①A相とB相の界面に局在する。②界面張力を低下させる。③界面の厚みを増大させる。④粒子間に反発力を生み、安定化させる。などであり、大別すると反応を伴わないものと伴うものがある。前者は通常のプロックやグラフト共重合体などであり、後者は官能基をポリマーの末端や側鎖に持つタイプや末端に重合性基を有する高分子、マクロマーなどが考えられている。本報では初めにそれらコンパティバイザーの分類を幾つかの構造に基づくタイプに分類して示し、さらに反応、非反応性を区別して代表的な構造と共に示す。次に最近のポリマーアロイ開発への新しい実例を取り上げオレフィン系及び縮合系ポリマーのアロイ化に焦点を絞り紹介する。既に提唱³⁾し、注目を集めている「リサイクル剤」としての

図1 ポリマーアロイの相容化法

Various Compatibilizers for Polymer Alloys

筆者紹介 SABURO AKIYAMA

Laboratory of Chemistry, Faculty of General Education, Tokyo University of Agriculture and Technology
東京農工大学一般教育部化学教室 教授(工学部), 工学博士

筆者は、高分子物理化学、特にポリマーアロイの相容化や粘着剤の研究が専門で、ポリマーブレンド(CMC出版)やポリマーアロイ(東京化学同人社)等多数の著書がある。趣味は卓球、スキーおよび読書。

本稿では、新しい相容化剤とその考え方および今後の方向について詳しく総括して頂いた。

表1 Compatibilizer を用いたポリマーの相容化の実例

Polymer (A)	Polymer (B)	Compatibilizer (A)-(B)
PS	PMMA	PS-PMMA GP
PS	LDPE	PS-PE GP
PS	PB	PS-PB GP
PS	PE	PS-PE GP
PS	PIP	SI GP
PA	PA	PS-PA BP
PS	PEA	PS-PEA GP
PS	PE	PS-PF GP
PS	PI	PS-PI BP
PE	PP	EPR RAM
PE	PA	PEO-PA GP
PE	PDMS	PDMS-PMMA GP, BP
PP	PA	PP-PA GP
PP	EPDM	PP-EPDM GP
Ac-cell	PAN	Ac-cell-PAN GP
PMMA	EPDM	PMMA-EPDM GP
PMMA	PF	PMMA-PF GP
PEO	PDMS	PEO-PDMS BP
PVC	LDPE	CPE RAM
Polymer (A)	Polymer (B)	Compatibilizer (A)-(C)
PS-MAA	PC	PS-PBA BP
PP	PA	MAH 化 PP
PP	PET	COOH 化 PP
PP	NBR	MAH 化 PP or 末端アミノ NBR
PS	PP	SBS
PE	PA	COOH 化 PE or p(E-MAA)
PE	PA	Ionomer or COOH 化 PE
PE	PET	COOH 化 PE
PE	PUDF	水添 PB-PMMA GP
PVC	LDPE	CPE
PVC	PS	CPE
PVC	BR	CPE
PVC	PP	CPE
LDPE	PVC	EPDM RAM
PS	PE	SB GP or SIS or S-I-HBD or SBS or CPE
PS	PA	p(St-MAA)
PS	PA	MAH-St GP
EPR	PA	MAH 化 EPR
PPE/PS	スルホン 化 EPDM	スルホン 化 PS
PS	LDPE	SBS
PS	PVC	PS-PCL BP
PS	PE	S-EP GP
Polymer (A)	Polymer (B)	Compatibilizer (C)-(D)
PMMA	PP	SEBS
PVC	LDPE	水添 PB-PCL
PVC	BR	EVA
PPB	PVDF	PS-PMMA BP
PPE	SAN	同上
PET	HDPE	SEBS
PET	PE	水添 SIS or SEBS
PA	PC	p(MAH-アリレート) RAM
PA	PPE	p(St-MAH) or p(St-MI)
Polymer (A)	Polymer (B)	Compatibilizer (E)
PP	LDPE	EPDM RAM
PP	PE	EPDM RAM
PS	PE	SEBS
PS	PP	SEBS
PS	LDPE	水添 SB
PS	HDPE	SEBS
PS	PE	水添 SB
PS	PVC	塩素化 SB
PS	EPDM	SEBS
PS	PPE	SEBS
PA	PP	MAH 化 EPR
PA	ABS	p(St-AA) or p(St-AA-MAH)
PA	ABS	p(St-AN-MAH)
PA	PE	Ionomer
PA	PP	Ionomer
PA	OH 化 アクリルゴム	p(St-MAH) RAM
AS	SBR	BR-PMMA BP
PC	ABS	p(St-MMA-MAH) RAM

GP...graft copolymer, BP...block copolymer, RAM...random copolymer

表2 非反応型相容化剤⁸⁾

樹脂 A	樹脂 B	相 容 化 剤	文 献
PS	PI	PS-PI ブロック	Macromolecules, 3 , 87 ('70)
PS	PMMA	PS-PMMA ブロック	Macromol. Chem., 101 , 58 ('67)
PS	PE	PS-PE ブロック	Polymer, 18 , 69 ('77)
PS	PE	CPE	Polymer Eng. Sci., 13 , 308 ('73)
PS	PEA	PS-PEA グラフト	J. Appl. Polymer Sci., 7 , 59 ('63)
PS	PB	PS-PB グラフト	MOL., 5 , 94 ('86)
PVC	PE, PS	CPE	Polymer Eng. Sci., 13 , 308 ('73)
PE	PP	EPR	MOL., 5 , 94 ('86)
PP	EPDM	PP-EPDM グラフト	MOL., 5 , 94 ('86)
PP	PA	PP-PA グラフト	J. Appl. Polymer Sci., 18 , 963 ('74)
PEO	PA	PEO-PA グラフト	MOL., 5 , 94 ('86)
PDMS	PEO	PDMS-PEO ブロック	J. Polymer Sci., C, 34 , 31 ('71)
エンブラ	エンブラ	各種ブロック, グラフトポリマー	工業材料 38 , No. 6, 17 (1990)

表3 反応型相容化剤⁸⁾

樹脂 A	樹脂 B	相 溶 化 剤	文 献
PA	PE	COOH 化 PE or p(E-MAA)	USP3, 373, 222 3, 373, 223
PA	PE	Ionomer or COOH 化 PE	Polym. Eng. Sci., 25 , 1124 ('85) Polym. Eng. Sci., 27 , 663 ('87) Polym. Eng. Sci., 27 , 1495 ('87)
PA	PP	MAH 化 PP	J. Appl. Polym. Sci., 18 , 963 ('74)
PA	PP	Ionomer	特開昭56-167740
PA	PP	MAH 化 EPR	特開昭59-149940 S. P. E. ANTEC Tech. Papers., 31 , 537 ('85)
PA	PS	p(St-MAA)	J. Appl. Polym. Sci., 18 , 963 ('74)
PA	PS	MAH-St GP	特開昭60-92344
PA	PPO	p(St-MAH) or p(St-MI)	特開昭57-36150, 57-65750
PA	ABS	p(St-AA) or p(St-AA-MAH)	DE3, 120, 803
PA	ABS	p(St-An-MAH)	EP202, 214
PA	OH 化アクリルゴム or EPR	p(St-MAH) or MAH 化 EPR	Polym. Eng. Sci., 27 , 663 ('87) Polym. Eng. Sci., 24 , 48 ('84) USP 4, 320, 213
PA	PC	p(MAH-アリレート)	Polym. Prepr. Jpn. 37 , 1235 ('88), USP4, 946, 918 ('90)
PET	PP or PE	COOH 化 PP or COOH 化 PE	Polym. Eng. Sci., 27 , 663 ('87) Polym. Eng. Sci., 27 , 622 ('87)
PC	ABS	p(St-MAA-MAH)	EP 062, 838, USP 4, 569, 969
PPO/PS	スルホン化 EPDM	スルホン化 PS	Plast. Eng., 43 (3), 57 ('87) Am. Chem. Soc. Polym. Prepr., 27 , 331, 333 ('86)
PP	NBR	MAH 化 PP/末端アミノ NBR	Rubber Chem. Technol., 56 , 1045 ('83)
エンブラ	エンブラ	MAH 化 SBS or MAH 化 SEBS	USP 4, 628, 072 4, 657, 970 4, 657, 971
エンブラ	エンブラ	エポキシ含有グラフト	工業材料 38 , No. 6, 17 (1990)

表4 市販されている主な相容化剤¹⁴⁾

商 品 名	組 成	メ ー カ ー
ベネット	EVA/EPDA/ポリオレフィン系グラフトコポリマー	High Tech Plastics (長瀬産業)
モディパー A	ポリオレフィン系グラフトコポリマー, および反応性 (GMA, MAH 含有) ポリオレフィン系グラフトコポリマー	日 本 油 脂
ブレンマー CP	P(St-co-GMA)	住 友 化 学
ボンドファースト	EGMA	
ボンダイン	P(Et-co-EA-co-MAH)	
レクスパール	EGMA	日 本 石 油 化 学
VMX	オレフィン系グラフトコポリマー	三 菱 油 化
レゼダ	反応性, 非反応性各種グラフトコポリマー	東 亜 合 成
アドマー	マレイン化ポリオレフィン	三 井 石 油 化 学
タフテック	SEBS および, そのマレイン化物	旭 化 成

EVA : エチレン酢酸ビニル共重合体

EPDM : エチレンプロピレンージエン共重合体

EGMA : エチレンーメタクリル酸グリシジル共重合体

SEBS : スチレンーエチレンーブタジエンスチレン共重合体

GMA : メタクリル酸グリシジル

MAH : 無水マレイン酸

EA : アクリル酸エチル

可能性についても触れたい。

2. 相容化剤の分類と構造

最近, 相容化剤についてこれを整理分類しようとする報告^{2,4,9)}が増加しつつあるが, 著者は初期の頃から分類の必要性を論じ¹⁰⁾, ポリマー 2 成分ブレンド (ポリマー A/ポリマー B) に対してそのモノマー単位の構造から単純に形成的分類を行い, (1) A-B 型 (2) A-C 型 (片方のみ同種) (3) D 型 (ポリマー A, B とは全く異なるタイプ) に区分^{1,11)}した。その後, これをさらに発展させ, 表 1 に示すような分類を試みた。主な特徴はブレンドポリマーとは構成しているモノマーが全く異なる 2 種類から作られる相容化剤のタイプを C-D 型として加えたことおよびランダム共重合体 (RAM) を構成モノマーの類似性から区分して前報の D 型中には分類せずに各区分の中に入れ, RAM の表示を付したことである。近年では三種以上のモノマーによる共重合体^{12,13)}も用いられている。それらは構成するモノマー種により例えば A-B-C 型などとして分類されるべきかもしれないが, 正確に区別するとなると複雑になるので, 上記 3 つの区分に入れ難いタイプを全て E 型として一括した。次に表 1 の中味について特に非反応性と反応性に分けて大別した小林⁸⁾の表を表 2 と表 3 に示す。それら非反応性及び反応相容化剤の市販品の例¹⁴⁾及び代表的化学構造につ

いて明示した例⁹⁾を表 4 及び表 5 に示す。反応性の特徴は官能基として反応性の高い無水アレイン酸やエポキシ基, カルボン酸基を持つ相容化剤が増えていることだろう。表 6 に特にオレフィン系の相容化剤を取り上げて分類した例¹⁵⁾をあげておく。このようにオレフィン系だけで現在 25 種以上の 2 成分ブレンドに対する相容化剤が報告されている。ここに示した相容化剤の例でもよく判るように相容化剤の種類が実に多種に恒り, その適切な選択がアロイ化の重要な key となる。相容化剤の働きは図 2 に示すように両成分間の界面に局在し, 鎖のモつエントロピー的反発力によってドメイン間の安定化を図る²⁾と考えられている。

図2 ブロックコポリマーの界面局在モデル
(鎖のエントロピー的反発力で安定する)

表5 相容化剤の具体例⁹⁾

	名 称	化学構造
非反応型相容化剤	スチレン/エチレン/ブタジエンブロック共重合物	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right]_n \left(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right)_m \left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}=\text{CH}_2}{\text{CH}} \right]_l$
	ポリエチレン/ポリメチルメタクリレート (PMMA) ブロック共重合体	$\left(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right)_n \left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CO}_2\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right]_m$
	ポリエチレン/ポリスチレン (または PMMA) グラフト共重合体	$\left(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right)_n \left(\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} - \text{CH}_2 \right)_m$ $-X : -\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} - \text{または}- \text{CH}_2 - \underset{\text{CO}_2\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} -$
反応型相容化剤	無水マレイン酸グラフトポリプロピレン	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_n \left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right]_m$ $X : \begin{array}{c} \text{C} - \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} = \text{C} \quad \text{C} = \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$
	スチレン/無水マレイン酸共重合物	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right]_n \left[\text{CH} - \underset{\text{O}=\text{C}}{\text{CH}} - \underset{\text{C}=\text{O}}{\text{CH}} - \text{CH} \right]_m$
	エチレン/グリシジルメタクリレート共重合物	$\left(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right)_n \left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CO}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2}{\overset{\text{CH}_2}{\text{C}}} \right]_m$
	エチレン/グリシジルメタクリレート共重合物へのスチレン (または MMA) グラフト共重合物	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right]_n \left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CO}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right]_m$ $X : -\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} - \text{または}- \text{CH}_2 - \underset{\text{CO}_2\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} -$

表6 ポリオレフィン系の相容化例¹⁵⁾

ポリオレフィン	相手のポリマー	相 容 化 剤	相容機構
LLDPE	ABS	クミルフェノール	A
PE	EVOH	無水マレイン酸グラフト PE	A
PE	ポリエステル	〃	A
PE	PET	カルボン酸変性 PE	A
PE	PET	SEBS	C
PE	PVC	CPE	C
PE	PVC	公官能モノマー+過酸化物	A
PE	PS	PS グラフト PE, PS-PE ブロック共重合体	B
PE	PA	アノオノマー	A
PE	PA	カルボン酸、無水酸変成 PE	A
PE	PA	エチレン-メタクリル酸共重合体	A
PP	EVOH	無水マレイン酸グラフト PP	A
PP	PET	アクリル酸グラフト PP	A
PP	PVC	塩素化パラフィン	A
PP	PS	SEBS	C
PP	PMMA	SEBS	C
PP	PA	無水マレイン酸グラフト SEBS	A
無水マレイン酸グラフト PP	PA	—	A
PP	PA	エチレン-アクリル酸エチル共重合体	A
PP	PA	無水マレイン酸グラフト EPR	A
PP	PPO	〃 SEBS	A
ポリオレフィン	PVC	CPE	C
〃	スチレン系	反応性 PS	A
〃	スチレン系	塩素化 PE	C
〃	PA	ポリアクリル酸イミド	A
〃	PC	〃	A

〈相容機能〉 A：反応相容

B：アロイ化するポリマーと同一構造をもつブロックまたはグラフトポリマーによる相容

C：アロイ化するポリマーと同一構造はもたないが、相容化剤中に成分ポリマーと相容する構造を有することによる相容

3. コンパティバイザー (相容化剤) の実例と効果

表4に示した通り、現在各社より多種類の相容化剤が新しく開発、上市され、表7⁹⁾に示された目的に応じ、その効果を発現すべく努力が成されつつあるが、本報では特に最近話題とされているプラスチックの再利用、リサイクル化や後処理が容易に可能であるアロイに注目し、ポリオレフィンを含むアロイと、重縮合系アロイの二例に着眼し、以下に各々での最近の実例について紹介する。なお周知のPPE (ポリ2,6ジメチルエーテル) を含むアロイの例は既に以前に紹介し¹⁾、他でもよく取り上げられているので省略する。

3.1 ポリオレフィンを含むアロイ化の実例

初めにポリプロピレン (PP) と高密度ポリエチレン (HDPE) との混合物にエチレン-プロピレン (EPR) 相容化剤を用いた小林^{8,16)}の報告をその代表例として図3に示す。単なるブレンドではその引張強度 (伸び率) は約 HDPE25% を最小に極端に低下してしまいが、EPR を10%と20%添加した場合は大幅な向上がみられ、特に20%では極小値を示さなくなっている。又極く最近商品名 VMX なる相容化剤が開発された¹⁷⁾。表8のそのポリマー/モノマー組合せの構成物質名を示した。オレフィン系樹脂Aと他の樹脂Bに対するこの相容化剤の効果は表9に○と△で示されている。表中の一例を PP/HIPS

表7 ポリマーアロイに期待される性質⁹⁾

NO.	性 質	実 質
1	耐衝撃性	HIPS, ABS, PVC/MBS、 ポリアミド/EPR
2	耐薬品性	PPO/ポリアミド、PBT/PC
3	耐熱性(軟化温度)	PVC/PS-MAH系
4	成形性	PPO/HIPS
5	コストダウン	PPO/HIPS, PC/ABS
6	特殊機能性	
	1) ガスバリアー性	PE/特殊ナイロン
	2) 難燃性	PVC/ABS
	3) 帯電防止性	ABS/親水性樹脂
	4) 微生物分解性	PE/特殊デンプン
7	リサイクル性	オレフィン系アロイ, エステル系アロイ

図3 PP/HDPE 混合物に対する EPR (Epcar) の添加効果¹⁶⁾ (小林)

アロイ系でみると図4に示すように単純ブレンド (60/40) と比べ、10phr 添加した場合には HIPS の分散相の平均粒径が3~5 μm から実に1~2 μm 以下になり、均一な多成分ポリマーアロイを形成している。参考のた

めこの系の物性表を表10に挙げた。VMX を10phr 加えたときの効果が引張り強度や衝撃値に現われているが、それ程大きな効果はない。しかし92'新素材展でみた外観はきわめてなめらかで感触がよく将来汎用ポリマーの再利用化を目指す方向でこれらの相容化剤を捉えることが肝要であろう。表11に将来に対する応用例を引用しておいた。次に PP/PMMA アロイの実例⁷⁾で PP-block-MMA を相容化剤に用いた例を図5に示す。この場合も単純ブレンドでは約10 μm もある分散相が0.5 μm 以下に9部のブロック共重合体を加えることによって細く分散し、しかも層間の密着性も非常によい。表12に示すように耐衝撃値は1)と2)で約2.8倍も向上している。ポリオレフィン系の最後に HDPE/PET 系に無水マレイン酸 (MAH) 化SEBS を相容化剤として用いた例¹⁸⁾を図6に示す。10wt% 以上このエラストマーを添加すると衝撃値が7~8倍近く上昇している。又廃棄ボトルの PET を使用しても6倍程度改良されることが図中の◎印で判る。しかるに何故か MAH 化 EPR では殆んど改良がみられない。EPR では HDPE と全く相溶しないことも考えられる。

3.2 重縮合ポリマー間のアロイ化の実例

筆者ら¹⁹⁻²¹⁾の研究からビフフェノール A ポリカーボネート (PC) /ナイロン系アロイの例を紹介する。本系はエステル-アミド交換反応が高温で進行し易いため、メルトブレンドで容易にガス発生を生じ、従来そのアロイ化は難しいとされていた。そこでこの交換反応を適度に制御しうる相容化剤として無水マレイン酸-アリレートランダム共重合体を合成し、PC/ナイロンアロイの成形化に成功した。図7に用いた2種の化学構造を示す。図中(1)は末端にアルキル基を付けたもの (2)はビスフェ

表8 VMX (ポリマー／モノマーの組合せ) の可能性¹⁷⁾

モノマー ポリマー		硬質タイプ		軟質タイプ	
		スチレン	(メタ)アクリル酸エステル	酢酸ビニル	
硬質樹脂	PP	◎	○		
	PE	◎			
軟質樹脂	EVA	◎		○	
	EMA	○	○		
	VLDPE		○		
	EPR		○		
特殊樹脂	フッ素系	○			

〔備考〕 ◎：上市品，○：開発品

表9 VMX の相容化剤分野での可能性¹⁷⁾

樹脂A／樹脂B／相容化剤 VMX

樹脂	A			B														備考
	P E	E V A	P P	G P P S	H I P S	A B S	A S	M B S	P V C	P V D C	P V D F	P M M A	P A	P E T	P B T	P C	P P E	
相溶化剤 VMX																		
スチレン改質 PE	○			○	○	○	○	○										○ 上市品
スチレン改質 EVA		○		○	○												○	○ 上市品
スチレン改質 PP			○	○	○													○ 上市品
(メタ)アクリル酸エステル改質 PE	○					○	○	○	○	○	○	○						開発品
(メタ)アクリル酸エステル改質 PP			○			○	○	○	○	○	○	○						開発品
酢酸ビニル改質 EVA		○				○	○	○	○	○	○	○					○	○ 開発品
官能基含有 VMX	△	△	△										△	△	△	△	△	開発中

表10 HIPS/PP ブレンドの物性例¹⁷⁾ (阪本，片山，佐藤)

項 目	試 験 法	単 位	HIPS 100	HIPS 75 PP 25		HIPS 50 PP 50		HIPS 25 PP 75		PP 100
				VMX 0phr	VMX 10phr	VMX 0phr	VMX 10phr	VMX 0phr	VMX 10phr	
				不良	良	不良	良	不良	良	
外 観	—	—								
引張破断点強度	JIS K6760	Kg/cm ²	310	160	310	140	300	210	300	350
引張破断点伸び	JIS K6760	%	60	10	20	8	12	12	12	640
オルゼン曲げ剛性	ASTMD747	Kg/cm ²	25000	12000	20000	16000	16000	11700	14500	12000
シャルピー衝撃	JIS K7110	Kgcm/cm ²	11.5	2.5	2.9	2.5	3.1	2.8	3.0	3

- 〔備考〕 1. VMX：DN65 (PP／PS＝50／50)
2. HIPS：デンカ HI-G-2-301
3. PP：三菱油化 MA3
4. 条件：プラベンダー混練後，プレスシート成形 23℃測定

図4 ポリマーアロイ相容化剤¹⁷⁾ (阪本, 片山, 佐藤)

グラフトポリマーの乳化作用により, 非相容なポリマー同志のブレンド相容性を改善することができ, 物性改良効果を発現することが可能。

図5 PP/PMMA ブレンド破断面のSEM 写真⁷⁾

A PP/PMMA=70/30, **B** PP/PMMA/Block=64/27/9 (細田ら)

表11 ■VMX技術の応用例¹⁷⁾

モノマー		硬質タイプ		軟質タイプ
ポリマー		スチレン	アクリル酸エステル	酢酸ビニル
硬質樹脂	PP	PS/PO ●相容化剤 ●接着層樹脂	PVC, PVDC, PVDF/PO, ABS, AS/PO ●相容化剤 ●接着層樹脂	PVC, PVDC, PVDF, PO, ABS, AS/PO ●相容化剤 ●接着層樹脂
	PE	PS, PO ●各種添加剤 M/B ●接着性制御		
軟質樹脂	EVA	PO, PS ●接着性制御	PVC, PVDC, PVDF ●相容化剤 ●接着層樹脂 ●改質剤	ポリマー改質剤 (成形性改良他) ●各種添加剤 M/B ●接着層樹脂
	EMA VLPE EPR	●物性改良剤 エンブラ ●各種添加剤 M/B		
特殊樹脂	フッ素系		特殊機能アロイ	

表12 PP/PMMA ブレンドの力学物性⁷⁾ (細田ら)

試料	引張り試験			引張り衝撃試験
	Y.S.	U.S.	U.E.	衝撃力
	kgcm ⁻²	kgcm ⁻²	%	kgcm cm ⁻¹
1) PP/PMMA	165	149	150	5.7
2) PP/PMMA/block	152	165	530	16.9
3) PP/PMMA/h-PP ^{b)}	155	161	117	6.4

ブレンド組成：試料 1) 70/30；試料 2) 3) 64/27/9.

^{a)}Y.S., 降伏値；U.S., 極限破壊力；U.E., 破断伸び

^{b)}h-PP；homo-polypropylene.

ノール A 形の基を付けた構造²¹⁾である。この相容化剤 (1)と(2)を 5 wt% 添加して PC とナイロン 6 を共通溶剤 HFIP (ヘキサフルオロイソプロパノール) に溶解し、各組成のキャストブレンドを作製し、さらに減圧乾燥器中 150℃ で 1 h 熱処理した試料の DSC による T_g の変化を図 8 に示した。図で明らかのように 2 成分の単一ブレンドの T_g に比べ、相容化剤を加えた場合は PC の T_g が組成によって 10° から 30℃ 近くも低下がみられ、しかも (2) の方が (1) より低下している。これは相容化剤 (2) の方は末端にビスフェノール A 形の官能基をつけたことにより PC とよりなじみ易くなり可塑化効果が向上したためであろう。しかるにナイロン 6 の T_g は無添加、添加共殆んど変化はみられなかった。原因は比較的界面近傍のナイロン鎖と相容化剤との反応が生じていて、相容化剤自体はナイロンの結晶性の影響を受け内部へ容易に入りこめず、無定形のナイロン主鎖全体の熱運動に与える効果は極めて小さいからではないかと考えている。

図6 エラストマー添加量と PET/HDPE
ポリマーアロイの耐衝撃性¹⁸⁾ (Chen ら)
(PET/HDPE=3.5/16 wt)
○：MAH 化 SEBS
●：MAH 化 SEBS
(PET ボトルの廃棄物を使用)
●：MAH 化 EPR

また相容化剤 (1), (2) 共に PC の組成が増加するに従い PC に対するその相対量が減ずるため、 T_g は上昇し可塑化効果は小さくなっている。これらの傾向はナイロン 66 とのブレンドに対しても同様に認められた。図 9 に界面近傍における相容化剤とナイロン鎖の化学反応式を示した。周知の末端基と無水マレイン酸基との反応式 (1) の他にここで著者らは式 (2), (3) に示すナイロン主鎖との反応性を新しく指摘¹⁹⁾する。この反応は現在まで報告のないもので、もしナイロンの主鎖アミドが式 (2), 及び (3) の

Com. 1: $-\text{C}_{18}\text{H}_{27}$
($n=20$, $K=15$)

図7 無水マレイン酸-アリル共重合体の相容化剤2種の構造式^{19, 21)}

図8 相容化剤(1)および(2)を5 wt%添加した場合のナイロン6/PCブレンドの T_g の変化²¹⁾

図9 ナイロンのアミド基と無水マレイン酸の相互作用の反応式

(1)はナイロンの末端での反応式

(2), (3)は主鎖における筆者らの推定反応式²¹⁾

図10 無定形ナイロン/PC (5/5) におけるFT-IRの吸収強度比の変化²¹⁾ (熱処理温度150℃, 1 h)

反応を起すと仮定するとFT-IRで2級アミドの吸収が減少し、3級アミドが増加する筈である。同時にアミドのC=Oも増加するであろう。それらの反応が最も進むと予想された無定形ナイロン/PCブレンドにおける結果を図10に示すが予測どおり150℃で1 h熱処理した試料で第三級アミドの量が相容化剤(1), (2)の添加で共に増加することが認められた。またPCのC=O基は余り変化を示さなかったが、相容化剤(2)では多少増加し、エステルアミド交換反応が押えられている結果が示された。なお試料の厚みの違いによる誤差を除くため、それぞれの吸収強度は反応によって影響を受けない吸収強度との比で示している。反応式(3)は第二級アミドが減ることから確率的には低い反応と考えるが、PCのC=Oの吸収が相容化剤(1)で単純ブレンドに比べ余り変化していない理由を考えると式(3)のような $-CO-O-CO-$ の反応が生じていて互いに打消し合う場合もありうる。従って反応式(3)も否定できないと考える。図11にPC/ナイロン6/相容化剤(1)における電顕写真を示した。ナイロンrichのaの場合、PCは分散層を形成しPCの中にナイロン層が入ることはない。然るに5/5では相反転を示し、ナイロンが島状の分散相となりその中にPCが混在するいわゆるブラッシュサラミ構造を形成した。これはナイロン6の界面に反応した相容化剤がPCを取り込むために生ずる現象ではないかと考える。ナイロンに対し無水マレイン酸は反応するが、PCに相容化剤は反応し難

(b)

図11 PA6/PC, アロイ+相容化剤 (5 wt%) PTA染色超薄切片電顕写真¹⁹⁾ a)8/2, b)5/5

いため、PCの島相中にナイロンは入れず2重構造にならないと考えた。PCと強く反応する相容化剤を用いれば逆相の2重構造形成も可能であろう。最後にPC/PETおよびPC/PBTアロイの相容化剤による改質例²²⁾を挙げておく。この相容化剤はポリエチレン-グリシジルメタクリル酸メチル共重合体(EGMA)にグラフトポリマー; PS, PMMA, P(AN-St)を導入した構造で、表13, 14に示すとおり各々A, B, Cの記号で表示されている。表13に明らかのようにPET/PC/相容化剤, 60/20/20とPCが少い組成でもCのP(AN-St)をグラフトした相容化剤では室温でPCをうまわる衝撃値の改良が認められる。これはEGMAのエポキシ基がPETと反応し、AN-StセグメントがPCと相溶するためと解釈されている。表14にPC/PBT系に対する同様の効果が示されている。PBTアロイではA, B, C間で

表13 PET/PCの相容化剤添加効果²²⁾ (山本)

		ノッチ付 Izod 衝撃値 (kgfcm/cm)				
		PET/PC/相容化剤 ^{a)} (60/20/20wt)				
		PET	PC	相容化剤 A B C		
成形直後	Rt	8.2	93	16	4.9	109
	-40℃	6.0	14	7.1	4.4	15
アニーリング後 ^{b)}	Rt	5.4	—	9.8	2.7	23
	-40℃	5.4	—	6.0	4.4	9.2

^{a)} A : P (C₂^N, GMA) -g-PS, 60/10/30wt

B : P (C₂^N, GMA) -g-PMMA

C : P (C₂^N, GMA) -g-P (AN, St), 60/10/10/20

^{b)} 150℃, 2hr

表14 PBT/PC アロイの機械物性²²⁾ (山本)

		PBT/PC/相容化剤 ^{a)} (60/20/20wt)				
		相容化剤 A	B	C	PBT	PC
ノッチ付衝撃値	Rt	93	87	87	7.1	93
(kgf・cm/cm)	-40℃	13	14	13	5.4	14
引張り強度		501	464	482	541	—
(kgf・cm ²)						
曲げ弾性		20,500	16,700	20,000	23,200	—
(kgf(C)cm ²)						

^{a)} 表13に示した。

(a) ABS中のゴム粒子分散²⁴⁾

(b) スチレン-イソプレンブロックコポリマー中のゴム粒子分散(高衝撃性HI-PS)

(c) ポリプロピレン/エラストマー(85/15)ブレンド

図12 サラミ構造を形成するポリマーアロイの透過電子顕微鏡写真

((a)松尾達也, (b)荒井利男, (c)は中本秀之撮影)¹¹⁾

大きな材料物性の差は生じていない。PET に比べ PBT の方が主鎖の運動性が高いことから GMA との反応性は A, B, C 間で差がないものと考えられるが, C が PET 系のように PC を越す衝撃値を与えてない理由はよく判らない。以上ここに示した重縮合系のアロイ化は使用後の廃棄の際, 比較的低い温度 (250℃ 程度) で分解し易く, 一旦低分子量化ないしモノマー化して, リサイクル化を図る上には将来都合のよい材料となり得るのではないかと考える。

4. おわりに

相容化剤は性質の違う異種高分子どうしをうまく接合し, 両成分の有する性能を併せ持つ素材設計の手段として主に扱われてきたが, 今後は反応性の相容化剤にその例をみるようにそれ自身がポリマーの改質材として使われ, 相構造制御に一層役立つことであろう。また将来もし廃棄された多種のプラスチックを選別しなくとも均一化できるような万能相容化剤を発現するようなことが出来れば, まさにプラスチックの再利用化を容易にする, 換言すれば「リサイクル化剤」として新しくその役割やの価値を再認識されることであろう。むしろそのような目的を持ってさらに新しい相容化剤を開発する必要があると考える。とりわけ, ここで取り上げたオレフィン系アロイや重縮合系アロイ用の改質材は「リサイクル化」し易いプラスチックなので, 今後の発展とその実用化が期待されよう。注意すべきことは図12に代表的なサラム構造の写真を示したがこのような構造制御を目的とすると同時に単に性能の向上のみに焦点をあてるのではなく, 使用後の後処理を首尾よくできることを考慮に入れた相容化剤を設計せねばならないことである。最近アイオノマーを利用して作る相容化剤の報告²³⁾がされているのは興味深い。

本報告の例が新しいコンセプトを形成する相容化剤の方向づけの端緒として役立てば誠に幸いである。

謝辞

貴重な資料を賜った阪本氏をはじめ, 文献等を引用させて載きまして各位に対しここに深謝致します。

文 献

- 1) 秋山三郎, 表面, **29**, 35 (1991)
- 2) 井上 隆, 市原祥次, 「ポリマーアロイ」共立出版 (1988)
- 3) 秋山三郎ほか, 「高分子の相溶化と評価技術」技術情報協会 (1992)
- 4) 笹木 勲, プラスチックエージ, **33**, 117 (1987)
- 5) 中條 澄, プラスチックエージ, **35**, 146 (1989)
- 6) 東貫四郎, プラスチックス, **41**, 91 (1990)
- 7) S.Hosoda, H.Kihara, K. Kojima, et al., *Polym. J.*, **23**, 277 (1991)
- 8) 小林康男, 「高分子添加剤の開発と最新技術」CMC, 274 (1992)
- 9) 高井好嗣, 三洋化成ニュース, No.351 (1992)
- 10) 秋山三郎, ポリファイル, **25**, No.11, 14 (1988)
- 11) 秋山三郎, 高分子加工, **38**, No.1, 5 (1989)
- 12) 大前忠行, 高分子可能性講座要旨集, 89/1, P60, (1989)
- 13) EP202.214; EP062.838, USP4.569.969
- 14) 杉浦基之, 「プラスチックリサイクリング」P181, CMC, (1992)
- 15) 高分子学会編, 反応工学研究レポート, 「リアクティブプロセッシング; part I」P471, (1991)
- 16) 小林康男, プラスチック, **40**, (12) 98 (1989)
- 17) 阪本改明, 片山徹郎, 佐藤泰志, 「三菱油化 VMX ポリマー」新素材展'92 (2月) より
- 18) I.M.Chen, et al., *Plast. Eng.*, **33**, oct. (1989)
- 19) 佐藤三喜, 秋山三郎, 本多 進, 高分子論文集, **47**, 282 (1990); 特開平, 1-236208; EP0.315.167; USP4.946.918
- 20) 秋山三郎, 橋元喜秀, 秋本新一, 古川一光, 高分子学会予稿集, **37**, No.4, 1235 (1988)
- 21) 佐藤三喜, 秋山三郎, 本多 進, 高分子学会予稿集, **39**, 3617 (1990)
- 22) 山本 隆, 文献15), P576
- 23) A.Y.Corn, R.Patel, D.W.Headd, *Rubber Chem. Technol.*, **58**, 1014 (1985)

(平成4年8月13日受理)