「合成繊維の進化」特集

反応を伴う3成分ポリマーブレンドの多相構造と界面

堀 内 伸

1. はじめに

筆者らは、ナイロン6/ポリカーボネート(PA6/PC)ブレンドの相容化の観点から、この2つのポリマーに、さらにPA6との反応性を有するポリマーを加えた、3成分ブレンド系の多相構造の多様性と力学物性との相関に関して検討を行ってきた¹⁻⁶⁾。本稿では、これらの結果を概説し、ポリマーアロイ・ブレンドにおいて重要な技術的課題である、多相構造の制御、界面強化について考察する。

2. 3成分非相溶ポリマーブレンドの多相構造の多様性

2.1 非反応性3成分ブレンド系の多相構造と界面張力

反応を伴わない3成分ポリマーブレンドにおいて、溶融混練により得られる多相構造は、以下の3種類のパターンに分類される。

- (a) 1つの分散相がもう一方の分散相をカプセル化する、“カプセル型”多相構造。
- (b) 2つの分散相が互いに付着した状態でマトリックス中に分散する“付着型”多相構造。
- (c) 2つの分散相が別々に分散する“孤立型”多相構造。

Hobbsらは、Harkinにより定義された拡がり係数の概念を高分子3融体に当てはめ、多相構造の多様性を議論し、多相構造形成は、3成分間の界面張力のバランスに支配的であることを明らかにした⁷⁾。

拡がり係数 λ は、固体表面上におかれた液滴の界面張力の水平成分の釣合いを表すYoungの式において、 $\cos \theta = 1$ 、つまり、液滴が完全に固体表面をぬらした状態における値として、式(1)として定義される。

$$\lambda_{21} = \gamma_{31} - \gamma_{12} - \gamma_{23} \quad (1)$$

γ は各成分間の界面張力であり、Hobbsらはこの式を3成分ブレンド系に適用した。すなわち、式(1)において、3をマトリックス、1および2を分散相とする3成分ポリマーブレンドにおいて、一方の分散相を固体とみなし、その表面上でのもう一方の分散相のマトリックス雰囲気下での拡がり係数の正負によって多相構造の多様性について論じた。 λ_{21} が正の場合、相2は相1上に無限に広がる結果、相2が相1の周りを取り囲んだ“カプセル型”になり、 λ_{21} 、 λ_{12} がともに負の場合は個別に分散するか、もしくは、分散相同士が付着して存在するとしている。Hobbsらは数種類の高分子対の界面張力を算出し、拡がり係数を求め、その多相構造と対比し、この概念がおおむね正しいことを示した。

また、Guoらは、3成分ブレンド系に、界面張力を下げる作用の有するブロック共重合体を少量添加することにより、多相構造を、“分離型”⇔“カプセル型”の間で転換させることが可能であることを示した⁸⁾。高密度ポリエチレン/ポリスチレン/ポリプロピレン(HDPE/PS/PP)ブレンド系において、PS-PEブロック共重合体を添加すると、PS/PE間の界面張力が低下する。その結果、HDPEをマトリックスとする場合では、“カプセル型”から“分離型”へ、PPをマトリックスとする場合では、“分離型”から“カプセル型”へと多相構造が変化する。彼らは、取りうる多相構造パターン各々について界面自由エネルギーを計算し、ブレンド系の多相構造が、最小の自由エネルギーを与えるパターンにより決定されることを示した。

2.2 界面反応に誘起される多相構造変化

筆者らは、3成分ブレンド系において、成分ポリマー

Morphology and Interface of Reactive Ternary Polymer Blends

著者紹介 SHIN HORIUCHI

National Institute of Materials and Chemical Research

工業技術院 物質工学工業技術研究所 高分子材料部 主任研究官 工学博士

著者は、高分子多相系材料の構造と物性を専門とされている。

本稿では、3成分非相溶ポリマーブレンドの多相構造・界面を透過型電子顕微鏡により解析し、多相構造の形成機構、力学強度発現機構について考察した結果について、わかりやすく解説していただいた。

間の溶融混練時における界面反応によって、多相構造パターンが変化することを見いだした⁴⁾。図1に界面反応に伴う多相構造パターン変化を模式的に示す。図1 aはPA6/PC/SEBSブレンド系であり、図1 bはPA6/PC/ポリスチレン(PS)系である。SEBSは、ポリスチレン(PS)ーポリ(エチレン・ブチレン、PEB)ーポリスチレンの3つのブロックからなる共重合体であり、熱可塑性エラストマーとしての性質を有している。また、反応押出により中間PEBブロックに無水マレイン酸(MA)をグラフト化させることが可能である。

図1 PA6/PC/SEBSおよびPA6/PC/PSブレンドにおける界面反応に誘起される多相構造変化の傾向の違い。(a) PA6/PC/SEBS, (b) PA6/PC/PSブレンド系

260℃において、小型混練機を用いて10分間混練した後、成形した試料において、PA6リッチな組成の場合、非反応系ではPCドメインとSEBSまたはPSは付着した状態でPA6マトリックス中に分散する。一方、MAを約2wt%グラフト化させたSEBS(SEBSgMA)またはPS(PSgMA)を用いると、PA6末端のアミノ基との反応に伴い、これらのポリマーがPA6マトリックス中に単独で微分散化すると同時に、PCドメインを被覆する。非反応系ブレンドと異なり、反応性3成分ブレンドでは、MA変性ポリマーの

PA6マトリックス中への微分散化が伴うが、もう一方の分散相である、PCとの混成ドメインに着目すると、界面反応により、多相構造が“付着型”から“カプセル型”への変化が誘起されることになる。しかし、2つの系で異なる傾向がみられるのは、MA変性/未変性ポリマーを併用した場合であり、SEBSではPCドメインへのカプセルが開いた構造が得られるのに対し、PSgMAではそのような場合においても完全なカプセルである。また、このような傾向は、PCをマトリックスとする組成においてもみられる。

図2にPA6/PC/SEBS(68/22/10)ブレンドの多相構造を表す透過型電子顕微鏡(TEM)写真を示す。四酸化ルテニウムにより、SEBSのPSドメインが最も強く染色されている。図2 aは非反応系であり、PC/SEBSによる“付着型”多相構造を示している。図2 bはSEBSgMA/未変性SEBSを5/5の組成で添加したブレンドであり、PCへのSEBSによる被覆が不完全であることがわかる。図2 cはSEBSgMAのみを添加した場合であり、PCドメインへのSEBSによるカプセルが完全であることがわかる。

Hobbsらの拡がり係数による3成分ブレンド系の多相構造の多様性の取り扱いを、この界面反応に誘起される多相構造変化に当てはめて考察する。PA6をマトリックスとするPA6/PC/SEBSブレンド系では、反応に伴う“付着型”→“カプセル型”の多相構造変化は、PA6/SEBS間での界面反応による、“PA6雰囲気下でのSEBSのPC表面上へのぬれ性の向上”として解釈することが出来る。そして、SEBSのPCへのぬれ性を表す拡がり係数、 $\lambda(\text{SEBS on PC})$ は、3成分間の界面張力により、(2)式に示すように表される。

$$\lambda(\text{SEBS on PC}) = \gamma(\text{PA6/PC}) - \gamma(\text{PA6/SEBS}) - \gamma(\text{SEBS/PC}) \quad (2)$$

PA6/PCおよびPC/SEBSの2つの界面は界面反応に関与せず、よって、これらの界面は、界面反応に関係なく、一定の界面張力値であると考えられる。成分ポリマー間の混練時のin-situな化学反応により形成される各成分から

図2 PA6/PC/SEBS 68/22/10ブレンドの多相構造を示すTEM写真。SEBSのPSドメインが四酸化ルテニウムにより染色されている。a: 未変性SEBSのみ, b: SEBSgMA/SEBS 5/5, c: SEBSgMAのみ

構成されるブロックまたはグラフト共重合体は, premade ブロック共重合体と同様に, 界面張力を低下させる働きがあることが報告されており^{9,10)}, PA6/SEBSgMA間での界面反応が, PA6/SEBSの界面張力を低下させると考えることは妥当であろう. (2)式に基づく, PA6/SEBSgMA間での界面反応が, ブレンド系の界面張力のバランスを変化させ, 拡がり係数, $\lambda_{(\text{SEBS on PC})}$, を高める結果となる.

PA6/PC/PSブレンド系では, PA6/PC/SEBS系で得られた, PCドメインへのSEBSによるカプセルが開いた構造は得られない. この傾向の違いは, SEBSのPA6およびPCとの融着界面を詳細に観察することによって, 推測することができる. 図3 aは未変性SEBSのPA6およびPC相との界面付近を示すTEM写真である. SEBSのPSドメインが, どちらの相とも界面を形成していることがわかる.

図3 PA6/PC/SEBSブレンドにおけるSEBSのPA6およびPS相との界面付近でのマイクロドメイン構造.
a: 未変性SEBS, b: SEBSgMA

そのため, PA6/PC/PSブレンドにおいても, “付着型”多相構造が得られ, Hobbsらの考え方が正しいことを示している. 一方, SEBSgMAは, 図3 bに示すように, PA6/PC界面に侵入し, 薄くぬれ広がる. PCとの界面では, そのPSドメインが融着界面を形成し, 非反応系と同じであるが, PA6との界面は, 反応により大きく変化していることがわかる. つまり, MA基がSEBSのPEB中間ブロックにグラフト化しているため, 必然的に, 界面反応によりPEB相がPA6と接するようになる. 界面反応により形成されるPA6との界面が, SEBSとPSでは異なることが多相構造変化の違いに反映されていると推測される. PA6/PEBの界面張力はPA6/PSより高い^{10,11)}. よって, 反応に伴い, PA6/PEB界面が形成されることは, 少量のSEBSgMAの添加では, SEBSはPC表面を完全にぬらすまでに拡がり係数を上げることはできないと考えられる.

上述のように, 3成分ブレンド系の多相構造は非反応系のみならず, 反応系においても, 界面張力のバランスに支配的であると考えられる. 混練温度での高分子間の界面張力が, 精度よく求められれば, その多相

構造を予測し, 制御することが可能になると期待される.

3. 3成分非相溶ポリマーブレンドの力学物性と界面強化

次に, PA6/PCブレンドの相容化の観点から, 反応系ブレンドPA6/PC/SEBSをとらえていく. 通常の相容化の戦略として, それぞれのポリマーに対して相溶するブロックまたは, グラフト共重合体を添加するか, もしくは, 反応性ポリマーを利用し, 混練時に界面で共重合体を形成させ, 界面を強化し, 分散性を向上させることがおこなわれている. しかし, 必ずしも, この方法によりブレンドの高性能化がはかれるわけではなく, PA6/PCブレンドはその一例である¹²⁾.

PA6リッチな組成において, SEBSgMAがPCドメインをカプセル化することによって, PA6/PC間の界面接着性が改善され, 物性向上が期待されたが, 充分ではなかった. しかし, SEBSgMA/未変性SEBSを併用することにより, アイゾッド衝撃強度や引張破断伸びの急激な向上がもたらされた²⁾. 図4にPA6/PC/SEBS75/25/20ブレンド系のアイゾッド衝撃強度をSEBSgMA/未変性SEBS配合比に対してプロットした. SEBSgMA/未変性SEBS組成が19/1から5/15の場合に, 高い衝撃強度が得られることがわかる. この物性向上の原因を探るため, 衝撃および引張試験片の変形部をTEMにより観察した³⁾.

図5はそれぞれPA6/PC/SEBSgMA/未変性SEBS75/25/20/0, 75/25/5/15ブレンドの衝撃試験片の応力白化領域からのTEM写真である. エネルギーフィルターTEMによる非弾性散乱電子像であるため, ボイドは最も暗い領域となる. どちらの場合においても, 応力白化領域に

図4 PA6/PC/SEBS 75/25/20 3成分ブレンド系におけるアイゾッド衝撃強度のSEBSgMA/SEBS配合比に対するプロット

はPA6/PC界面からのボイドが含まれるが、SEBSgMA単独の場合は、図5 aに示すようなボイドを含む領域は破断面直下のごく狭い領域のみで観察された。一方、SEBSgMA/未変性SEBSを併用した場合は、図5 bに示すようなボイドを含む領域が応力白化として観察され、図は破断面から離れた応力白化境界領域からのTEM像である。PCドメインはゴム粒子のように、内部からのキャビテーションを発生させることはできない。その代わりに、界面にボイドを形成することが、マトリックスのせん断変形を促進させると考えられる。SEBSによるPCドメインへのカプセル化が完全である場合、PA6/PC界面の接着強度は高いが、“ボイドの発生→マトリックスのせん断変形→応力集中の緩和”という耐衝撃強度向上のためのプロセスに不利になると考えられる。

図5 PA6/PC/SEBS 75/25/20ブレンド系の応力白化領域のマイクロ変形をあらわすTEM写真。a: SEBSgMAのみ、b: SEBSgMA/SEBS 5/5

これらの解析から、界面接着性を改善させる努力が必ずしも材料の力学物性の向上をもたらさず、いかにボイドをつくり、ひずみの拘束を緩和し、本来母材が持つせん断変形能力を引き出すかが重要であることがわかる。PCドメインへのSEBSによるカプセル化が適度に不完全であると、PA6/PCが直接接する界面が欠陥となり、剥離が少量のエネルギーにより発生する。しかし、界面に存在するSEBSゴム相は、その剥離がPA6/PC界面に沿って広がるのを妨げ、ボイドの発生へと導くのであろう。つまり、界面の剥離発生に要するエネルギーは低くとも、その剥離が拡がりにくい界面のタフさが材料の靱性に結びついているといえる。

PCのような剛直なポリマーを分散相とするブレンドでは、簡単には強度の改善ははかられない。本研究で得られた結果が剛性の高いポリマーを分散させる多相系ポリマーアロイの相容化に参考になることを期待している。

4. おわりに

界面反応を伴う3成分ポリマーブレンドの多相構造の多様性と力学物性の発現に関してPA6/PCブレンドを中心に述べた。ポリマーアロイは、選択するポリマーの組み合わせ、数は無限であり、本稿で採り上げた例は、ごく一部の組み合わせで得られた結果にすぎない。しかし、これらの知見が広くポリマーアロイの開発に生かされれば幸いである。

文 献

- 1) S. Horiuchi, N. Mactharyakul, K. Yase, T. Kitano, H. K. Choi, Y. M. Lee, *Polymer*, **37**, 3065 (1996).
- 2) S. Horiuchi, N. Mactharyakul, K. Yase, T. Kitano, H. K. Choi, Y. M. Lee, *ibid.*, **38**, 58 (1997).
- 3) S. Horiuchi, N. Mactharyakul, K. Yase, T. Kitano, H. K. Choi, Y. M. Lee, *ibid.*, **38**, 6317 (1997).
- 4) S. Horiuchi, N. Mactharyakul, K. Yase, T. Kitano, *Macromolecules*, **30**, 3664 (1997).
- 5) 堀内 伸, 表面, **17**, 129 (1998).
- 6) 堀内 伸, 物質工学工業技術研究所報告, **6**, 47 (1998).
- 7) S. Y. Hobbs, M. E. J. Dekker, V. H. Watkins, *Polymer*, **29**, 1598 (1988).
- 8) H. F. Guo, S. Packirisamy, N. V. Gvozdi, D. J. Meier, *Polymer*, **38**, 785 (1997).
- 9) C. A. Fleischer, A. R. Morales, J. T. Koberstein, *Macromolecules*, **27**, 379 (1994).
- 10) K. Cho, H. K. Jeon, C. E. Park, J. Kim, K. U. Kim, *Polymer*, **37**, 1117 (1996).
- 11) P. J. Yoon, J. L. White, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 1515 (1994).
- 12) G. Montaudo, C. Puglisi, F. Samperi, F. P. Lamantia, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **34**, 1283 (1996).