エラストマーブレンドPPの衝撃強度の フィラーによる改善とそのメカニズム

永 田 員 也*・日 笠 茂 樹

Improvement of Impact Strength of Elastomer-blended Polypropylene by Filling with Fine Filler Particles

Kazuya NAGATA^{1*} and Shigeki HIKASA² (¹ Asahi Kasei Chemicals Corporation 1-3-1 Yakoh, Kawasaki-ku, Kawasaki, 210-0863, Japan, ² Industrial Technology Center of Okayama Prefecture 5301, Haga, Okayama, 701-1296, Japan)

Many researchers reported that the impact strength and modulus of composites were depended markedly on the dispersion states of elastomer and filler particles in polypropylene (PP). The effects of dispersion states of blended elastomer (SEBS) particles and fine CaCO_3 particles on the impact strength of the composites are systematically reviewed in this paper. Furthermore, the mechanism of impact strength improvement of the composites is discussed based on the results of optical microscope observation of fractured specimens.

Key Words : Filler, Impact Strength, Elastomer, Polypropylene, Composite

1. は じ め に

フィラー充てんによるプラスチックの特性改善における技術開発は1980年代の自動車プラスチック部品への需要増加にともない著しく進展した。現在、自動車の重量の約8 wt%がポリマー材料で、その中の約半分がポリプロピレン(PP)で占められている¹⁾。このPPの使用拡大には、PPにエラストマーをブレンドすることによる衝撃強度の改善ならびにタルクやガラス短繊維充てんによるプラスチックの弾性率改善が大きな役割を果たしている。これらは、(1)エラストマーブレンドによるPP中でのエラストマーの分散相の制御、(2)タルク、ガラス繊維などのフィラーの活用によるPPの弾性率と耐熱性の改善、(3)マトリッ

クス/フィラーの界面制御、(4)混練や射出成形などの加工技術発達などを複合的に活用することにより実現することができた。自動車材料を中心に工業材料に用いられているポリマーには高性能化とコストの両立が求められており、エラストマーとフィラーの両者の活用技術がますます必要とされている。

PPにブレンドされるエラストマーとしては、エチレンプロピレングム(EPR)、エチレン-オクテン共重合体(PEO)、エチレン-プロピレン-ジエン-ターポリマー(EPDM)、スチレン-エチレンブチレン-スチレントリブロック共重合体(SEBS)などが主に用いられている。これらエラストマーが数 μm あるいはそれ以下の分離相としてPP中に存在すると、PPの衝撃強度は大きく改善される。一方、これらエラストマーをブレンドするとPPの弾性率が大きく低下する。そこで、PPの弾性率を大きく改善するタルクやガラス繊維などのアスペクト比の高いフィラーをエラストマーブレンドPPに充てんし、エラストマーと

永田 員也；旭化成ケミカルズ(株)樹脂総合研究所(〒210-0863 川崎市川崎区夜光1-3-1)1979年神戸大学工学部工業化学科卒，同大学院工学研究科修了，同大学院自然科学研究科博士課程修了(理学博士)。1981年から1990年まで昭和電工株式会社川崎樹脂研究所，1990年から2008年まで岡山県工業技術センター，現在旭化成ケミカルズ(株)樹脂総合研究所 主席研究員。主として「フィラー充填プラスチック・ゴム複合材料，ポリマーアロイに関する研究」に従事。文部科学大臣「科学技術賞技術部門」，日本接着学会論文賞，日本ゴム協会論文賞ほか6件を受賞。理学博士。趣味歴史関係の読書。

日笠 茂樹；岡山県工業技術センター(〒701-1296 岡山市芳賀5301)。平成元年，岡山大学大学院工学研究科(修士課程)終了。専門は，ポリマー/フィラー複合材料。現在，日本接着学会関西支部幹事。

図1 タルクの平均粒子径とタルク充てんPPの力学特性

フィラーの配合設計から使用部品の要求特性にあわせた特性制御が行われている。タルクやガラス繊維などの様なフィラーは弾性率を大きく改善するが、PPの衝撃強度を低下させることが欠点である。これを改善するためにタルクの微粒子化が有効であるが、図1に示すように微粒子化により衝撃強度は向上するが、サブミクロン以下でもフィラー未充てんのマトリックスPPとほぼ同等の衝撃強度であり、衝撃強度を大きく改善するには至っていない²⁾。一方、粒径が1 μm 以下の球状フィラーである炭酸カルシウムやシリカをPPに充てんした場合、マトリックスのPPの衝撃強度を大きく改善することが報告されている³⁻⁵⁾。また、エラストマーブレンドPPにフィラーを充てんした複合材料において、PPマトリックス中で形成されるエラストマー、フィラーの分散構造やこれらを添加することによる高次構造の変化により、複合材料の特性が大きく変化することが知られている³⁻¹⁹⁾。

ここでは、エラストマーブレンドPPの衝撃強度改善における微粒子フィラーの役割とそのメカニズムについて、最近の我々の研究を中心に紹介する。

2. フィラーの分散状態制御による力学特性の制御

フィラーの分散制御の技術としては、混練プロセスの違いを利用する方法および変性ポリマーとフィラー粒子表面の相互作用を利用する方法に大別される。混練プロセスの違いを利用する方法は、①エラストマーとフィラーを前もって二軸押出機で混練し、得られたコンパウンドをマトリックスポリマーとさらに二軸押出機で混練する分割混練法および②マトリックスポリマー、エラストマー、フィラーを同時に二軸押出機で混練する一括混練法などである。相互作用を活用する方法としては、無水マレイン酸(MAh)基などフィラー表面と強い相互作用を持つ有機官能基で変性したエラストマーによりフィラーを分散制御する方法である。この様な方法で得られた複合材料は①マトリックスポリマーにエラストマー相、フィラー粒子がそれぞれ均一に分散した三相系、②エラストマー中にフィラー粒子が内包されたコアシェルがマトリックスポリマーに均一分散したコアシェル系、③①と②の両者の中間構造としてフ

ィラー粒子がマトリックスポリマー、エラストマー粒子両相に分散した中間系などの分散モルホロジーを有している。中田らはSEBS、スチレン-エチレンプロピレン-スチレントリブロック共重合体ブレンドPPにタルクを一括混練法あるいは分割混練法により調製することにより、タルクをPP相かエラストマー相のいずれか、あるいは両相に分散状態を制御した結果、タルクの分散状態により複合材料の衝撃強度が異なることを報告している⁸⁾。分割混練により調製した複合材料ではタルクがエラストマー中に主に分散しており、このモルホロジーの時に最も衝撃強度が改善される⁸⁾。LongらはEPRおよびMAhグラフトEPRブレンドPPにタルクを充てんした複合材料において、混練方法とMAh基変性の効果により、PPに相分離したゴム相とフィラー粒子が分散している三相系とフィラーがゴム相に内包されているコアシェル系のモルホロジーが制御でき、コアシェル系が最も優れた衝撃強度を示すことを報告している⁹⁾。LiらはPEOブレンドPPに硫酸バリウム(BaSO_4 平均粒子径4.5 μm)の複合材料で、分割混練で調製した系やMAhグラフトPEOを用いた系において BaSO_4 が内包されたコアシェル系のモルホロジーを形成することを報告している¹⁰⁾。コアシェルのモルホロジーを形成した複合材料の衝撃強度はPEOブレンドPP(PP/PEO)と同様にエラストマー充てん量とともに増加し、その弾性率はエラストマー充てん量とともに低下している¹⁰⁾。

著者らは、PPや低密度ポリエチレン(PE)-ポリアクリレートジブロック共重合体(PP-diblockおよびPE-diblock)は、アクリレートのカルボキシ基と炭酸カルシウム(CaCO_3)粒子表面との強い相互作用により分散制御できることを報告している¹¹⁻¹³⁾。図2に、PP-diblock、PE-diblock、マレイン酸変性PP(MAh-PP)を添加した CaCO_3 (50 wt%)/PPの衝撃強度とこれらポリマーの添加量の関係を示す¹³⁾。PE-diblockの疎水ユニットは多分岐のポリエチレンでEPDMと同様の低い弾性率を有している。PE-diblock添加により複合材料の衝撃強度は添加量の増加に

図2 高分子添加剤を添加したEPDMブレンドPP/ CaCO_3 複合材料の衝撃強度と添加量の関係

伴い大きく増加し、5 wt%の添加量でマトリックスの3倍以上に改善される。一方、疎水ユニットがPPのPP-diblockおよびMAH-PPでは添加量増加とともに衝撃強度は徐々に低下する。PPの耐衝撃性改善に用いられるゴムの一つであるEPDMでは3 wt%以上の添加量でなければ大きな改善効果を示さない。図3に複合材料の弾性率とこれらポリマーの添加量の関係を示す¹³⁾。MAH-PP添加では複合材料の弾性率は添加量にほとんど依存せず、一定である。PP-diblock添加およびEPDM添加では添加量増加とともにわずかに弾性率は低下している。一方、PE-diblock添加では添加量増加にともない大きく低下している。以上の力学特性の結果はこれら高分子添加剤が極性基を持たないEPDMとは異なり、マトリックス/粒子界面に存在していることを示している。しかし、PE-diblock添加したCaCO₃の著しい衝撃強度改善効果はフィラーの均一分散とPE-diblockが界面に存在するコアシェル構造だけでは十分に説明できない。その理由はマトリックスのブロックPPのEPR部分とPE-diblockのPE部分とは親和性が高いことから、CaCO₃がブロックPPのEPR部分に優先的に分散配置するためであると考えられる。一方、MAH-PPやPP-diblockでは疎水鎖はPPと相溶性が高いため、CaCO₃はPP結晶近傍に存在すると考えられる。

また、著者らはエポキシ系シランカップリング剤(GPMS)処理タルクを充てんしたEPDMブレンドPPにPE-diblockを3 wt%以上添加することにより、複合材料

の弾性率をほぼ維持したまま、その衝撃強度を40%以上改善することができることを報告している(図4)^{14, 15)}。図5にEPDMブレンドPPに20 wt%のGPMS処理タルクを添加した試料、およびそれに5 wt%のPE-diblockを添加した試料の液体窒素下での破断面走査型電子顕微鏡(SEM)観察結果を示す。写真の点線の丸は充てんされたタルク粒子の厚み方向の端部(タルク端部)を示している。PP相中にEPDMとPPのEPR相からなるエラストマー相がネットワーク状に分散していることが観察された。また、PE-diblock未添加試料ではタルク端部はエラストマー相か、PP相かに関係なく存在していた。一方、PE-diblockを添加した場合、タルク端部のほとんどはエラストマー相に包埋されており、破断時に形成されるマトリックス/フィラー界面に形成されるボイドも小さい。GPMS処理されたタルク表面とPE-diblockの強い相互作用によりタルク端部近傍にPE-diblockが存在し、さらに、PE-diblockとエラストマーとの相溶性が高いため、このようなタルクの分散状態が形成されたと考えられる。タルクの端部のみがEPR相に包埋された分散構造を形成するため、複合材料の衝撃強度が向上し、かつ、弾性率も大きな低下をしなかったと考えられる。

以上の研究例からも示唆されるように、エラストマーブレンドPPの衝撃強度は、フィラー粒子をcoreとしてエラストマーが存在し、見かけ上エラストマーの体積分率が増加することにより、また、タルクのようなアスペクト比の

図3 高分子添加剤を添加したEPDMブレンドPP/CaCO₃複合材料の曲げ弾性率と添加量の関係

図4 EPDMブレンドPP/タルクの衝撃強度とPE-diblock添加量の関係

(a) PP/EPDM/ GPMS-treated talc

(b) PP/EPDM/GPMS-treated talc/PE-diblock

図5 PE-diblock 添加EPDMブレンドPP/タルクの破断面SEM観察

高いフィラーでは衝撃破壊で生じるクラックをエラストマーが抑制することにより、大きく改善される。

3. フィラーとエラストマーの相乗効果による力学特性の制御

図6にEPRブレンドPPに微粒子CaCO₃（一次粒子径0.15 μ m）を充てんした複合材料の衝撃強度の温度依存性を示している³⁾。この様に0.15 μ mの微粒子CaCO₃をエラストマーブレンドPPに充てんすると大きくPPの衝撃強度が改善できることは非常に興味深い現象である。この複合材料ではPPマトリックスにエラストマー粒子とCaCO₃粒子が分散した三相系の分散モルホロジーを形成している。その場合に衝撃強度が大きく改善されるのはどのような機構で発現しているのであろうか。前述の様にフィラー

図6 EPRブレンドPPの衝撃強度に及ぼすCaCO₃（平均粒子径0.15 μ m）添加効果

図7 SEBSブレンドPP/CaCO₃複合材料の衝撃強度とSEBS添加量の関係

粒子をcoreとしたエラストマーの体積増加効果やクラックの防止効果ではこの現象は説明できないと考えられる。これらの効果が発現しているのは1 μ m以上の粒子径の大きなフィラーやアスペクト比の高いフィラーであり、1 μ m以下の球形の微粒子では衝撃強度改善の機構がこれまで述べてきた複合材料の報告とは異なると考えられる。

図7にSEBSあるいはカルボキシ基変性SEBSブレンドPPに微粒子CaCO₃（一次粒子径200 nm）を充てんした複合材料の、衝撃強度とエラストマー充てん量の関係を示す¹⁶⁻¹⁹⁾。SEBSおよび変性SEBSを体積分率で0.2以上ブレンドしたPP/SEBSの衝撃強度（図7の実線）はCaCO₃の充てんにより大きく改善している。また、CaCO₃充てんによるSEBSブレンド系の衝撃強度改善は変性SEBSブレンド系に比べ優れている。図8にこれら複合材料のCaCO₃充てん量と衝撃強度の関係を示す¹⁶⁻¹⁹⁾。PPにSEBSならびに変性SEBSを体積分率で0.2以上ブレンドしたPPの衝撃強度はCaCO₃体積分率0.01付近で最大となる。

図9に変性SEBSおよびSEBSをブレンドしたPPにCaCO₃を充てんした試料の、酸化ルテニウム染色液体窒素破断面のSEM観察結果を示す¹⁶⁻¹⁹⁾。SEM写真において200 nm程度の白い粒子はCaCO₃、300 nm～2 μ mのグレーの領域はSEBSであり、CaCO₃の大きな凝集塊は認められず、変性SEBSでは変性されたカルボキシ基とCaCO₃の強い相互作用によりCaCO₃はエラストマー相内に一次粒子で分散している。変性SEBSブレンド系ではCaCO₃は

図8 SEBSブレンドPP/CaCO₃複合材料の衝撃強度とCaCO₃充てん量の関係

SEBSに内包しており、SEBSブレンド系では CaCO_3 は主にPP相に分散している。変性SEBSブレンド系で CaCO_3 の充てん量が0.1以上となると CaCO_3 はSEBS相内に存在しきれなくなり、一部PP相にも分散する。図10にアイゾット試料破壊後の試料側面および表面の光学顕微鏡観察結果を示す。ホモPPは脆性破壊、SEBSブレンドPPおよびそれに CaCO_3 を充てんした試料は延性破壊をしている。また、SEBSブレンドPPおよびそれに CaCO_3 を充てんした試料の側面観察においてクレーズ生成によると考えられる白化領域が観察される。さらに、試料の側面および表面観察の結果から CaCO_3 充てんした場合、エラストマーだけをブレンドしたPPに比べ、激しい凹凸と著しい延性破壊が認められる。この傾向は変性SEBSよりも三相分散構造を形成するSEBSの方が顕著である。これらの結果はSEBSおよび CaCO_3 粒子近傍にキャビテーションやボイド生成をともなった延性破壊を示しており、 CaCO_3 充てんにより分散したエラストマー粒子と相乗的に衝撃力を効率よく分散させる新たな機構が存在していることが示唆され

る。

このようなメカニズムで衝撃強度が改善される複合材料において充てんされるフィラーの粒径の最適値は存在するのであろうか。図11にSEBSを17 vol%ブレンドしたPPに各種粒子径の CaCO_3 を充てんした試料の衝撃強度および弾性率と CaCO_3 の一次粒子径の関係を示す¹⁹⁾。複合材料の弾性率は充てん粒子の粒子径にほとんど依存せずほぼ一定である。一方、衝撃強度は平均粒子径が小さくなるにつれ大きく向上するが、 $0.5\ \mu\text{m}$ 付近で最大となり、それ以下で徐々に衝撃強度が低下する。

4. お わ り に

これまでPPの衝撃強度を改善するのはエラストマーが主役のように考えられてきた。しかし、弾性率の高いフィラーを有効に利用することにより、複合材料の弾性率を大きく犠牲にせずにエラストマーブレンドより高い衝撃強度を得ることができる。この改善機構にはフィラーの粒子径、形状、分散モルホロジーが大きな役割を果たしている。し

図9 SEBSブレンドPP/ CaCO_3 複合材料の破断面(酸化ルテニウム染色)SEM観察

図10 SEBSブレンドPP/ CaCO_3 複合材料の衝撃破壊面の顕微鏡観察

図11 PP/SEBS/CaCO₃の衝撃強度および弾性率に及ぼすCaCO₃の平均粒子径の影響

かし、その詳細についてはまだ明らかにされておらず、今後の研究の進展が望まれる。このフィラーを活用した複合材料には材料設計を考える上で非常に重要な知見を多く含んでおり、複合材料の新たな展開を拓く礎となると確信している。

References

- 1) Matsumura, S.: *Kobunshi*, **54**, 763 (2005)
- 2) Obata, H.: Dai 5 Kai Filler Symposium Koen Youshisyu, 45 (1997)
- 3) Nomura, M.: *Plastics*, **46** (10), 45 (1995)
- 4) Nagata, K.; Hikasa, S.; Sakaki, D.; Kobayashi, K.; Mihashi, I.; Kawaguchi, R.; Fukutake, K.; Hrao, H.: *Nippon Secchaku Gakkaishi*, **37**, 309 (2001)
- 5) Nagata, K.; Nigo, H.; Hikasa, S.; Ito, R.: *ibid.*, **38**, 2 (2002)
- 6) Nomura, T.: *Kobunshi*, **47**, 676 (1998)
- 7) Yui, H.: *Shin Sozai*, 1 (1996)
- 8) Nakata, H.; Aduma, N.; Takamatsu, H.: *Seikei Kakou*, **12**, 781 (2000)
- 9) Long, Y.; Shanks, R.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1877 (1996)
- 10) Li, Z.; Guo, S.; Song, W.; Hou, B.: *J. Mater. Sci.*, **38**, 1793 (2003)

- 11) Nagata, K.; Hikasa, S.; Nigo, H.; Maekawa, K.; Yoshihara, I.; Komiya, Y.: *Nippon Secchaku Gakkaishi*, **38**, 39 (2002)
- 12) Nagata, K.; Hikasa, S.; Nigo, H.; Maekawa, K.; Yoshihara, I.; Komiya, Y.: *ibid.*, **38**, 237 (2002)
- 13) Hikasa, S.; Nagata, K.; Maekawa, K.; Yoshihara, I.; Komiya, Y.: *Kobunshi Ronbunshu*, **61**, 573 (2004)
- 14) Nagata, K.; Hikasa, S.: *Nippon Secchaku Gakkaishi*, **41**, 13 (2006)
- 15) Nagata, K.; Hikasa, S.; Nishi, K.; Iwabuki, H.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **79**, 267 (2006)
- 16) Nagata, K.; Hikasa, S.; Kato, K.; Yahiro, S.; Izumi, T.; Yamaura, Y.; Kato, A.: *Purasuchikku Seikei Kakou Gakkai Syuukitalkai Youshisyu*, 417 (2004)
- 17) Nagata, K.; Hikasa, S.; Kato, K.; Yahiro, S.; Izumi, T.; Yamaura, Y.; Kato, A.: *Nippon Gomu Kyokai Elastomer Touronkai*, 102 (2004)
- 18) Nagata, K.; Hikasa, S.; Nishi, K.; Iwabuki, H.; Kato, K.; Yahiro, S.; Izumi, T.; Yamaura, Y.; Kato, A.: Dai 12 Kai Filler Symposium Koen Youshisyu, 5 (2004)
- 19) Nagata, K.; Hikasa, S.: *Nippon Gomu Kyokai Elastomer Touronkai*, 90 (2007)

日本語表記参考文献

- 1) 村松 繁：高分子，**54**，763 (2005)
- 2) 小幡 寛：第5回フィラーシンポジウム講演要旨集，45 (1997)
- 3) 野村 学：プラスチック，**46**(10)，45 (1995)
- 4) 永田員也，日笠茂樹，酒木大助，小林 淳，三橋いずみ，川口亮，福武和正，平尾裕之：日本接着学会誌，**37**，309 (2001)
- 5) 永田員也，兄子英之，日笠茂樹，伊藤亮治，日本接着学会誌，**38**，2 (2002)
- 6) 野村孝夫，高分子，**47**，676 (1998)
- 7) 由井 浩，新素材，1 (1996)
- 8) 中田博通，東田 昇，高松秀雄：成形加工，**12**，781 (2000)
- 11) 永田員也，日笠茂樹，兄子英之，前川一彦，吉原資二，古宮行淳：日本接着学会誌，**38**，39 (2002)
- 12) 永田員也，日笠茂樹，兄子英之，前川一彦，吉原資二，古宮行淳：日本接着学会誌，**38**，237 (2002)
- 13) 日笠茂樹，永田員也，前川一彦，吉原資二，古宮行淳：高分子論文集，**61**，573 (2004)
- 14) 永田員也，日笠茂樹：日本接着学会誌，**41**，13 (2006)
- 15) 永田員也，日笠茂樹，西 勝志，岩路 仁：日本ゴム協会誌，**79**，267 (2006)
- 16) 永田員也，日笠茂樹，加藤清雄，八尋修二，和泉俊弘，山浦由紀，加藤 淳：プラスチック成形加工学会秋季大会要旨集，417 (2004)
- 17) 永田員也，日笠茂樹，西 勝志，岩路 仁，加藤清雄，八尋修二，和泉俊弘，山浦由紀，加藤 淳：第17回エラストマー討論会講演要旨集，102 (2004)
- 18) 永田員也，日笠茂樹，西 勝志，岩路 仁，加藤清雄，八尋修二，和泉俊弘，山浦由紀，加藤 淳：第12回フィラーシンポジウム講演要旨集，5 (2004)
- 19) 永田員也，日笠茂樹：第19回エラストマー討論会講演要旨集，90 (2007)

*

*

*

*

*