ポリプロピレンと水添ポリスチレン-*block*- ポリブタジエン-*block*-ポリスチレン(SEBS) との相容性と物性の研究

豊田 暢之*・小玉 和寿*・西村友貴子*
島影 雅史*・竹内 資和*・服部 岩和*

Miscibility and Properties in the Blends of Polypropylene with Hydrogenated Polystyrene-*block*-polybutadiene-*block*-polystyrene (SEBS)

Nobuyuki TOYODA, Kazuhisa KODAMA, Yukiko NISHIMURA, Masashi SHIMAKAGE, Motokazu TAKEUCHI and Iwakazu HATTORI (Elastomer Laboratory, Polymer Research Laboratories JSR Corporation, 100 Kawajiri-cho, Yokkaichi, Mie, 510-8552, Japan)

The properties, morphology, and miscibility of isotactic polypropylene (PP) blended with a series of hydrogenated polystyrene-*block*-polybutadiene-*block*-polystyrene (SEBS) were investigated using tensile test, transmission electron microscope(TEM), dynamic mechanical analysis (DMA), differential scanning calorimetry (DSC), pulse NMR. These copolymers were prepared by hydrogenation of anionically polymerized same amounts of polystyrenes and polybutadienes with controlled amounts of 1,2 addition (vinyl content) from 41 to 85%. TEM images showed that the phase separated structures were independent of the vinyl content of the SEBS in the PP/SEBS=70/30 blends, and that the miscibility of the blend was increased with increasing the vinyl content of the SEBS. This structure improves the mechanical properties and transparency of the blends.

(Received on August 6, 2002)

(Accepted on October 18, 2002)

Key Word : SEBS, Hydrogenated SBS, Miscibility, PP/SEBS blend, Vinyl content, Transparency

1. 緒 言

ポリプロピレン(PP)は安価で、良好な物性のバランスを有し、成形加工性やリサイクル性に優れた材料として、自動車、家電、雑貨などの幅広い用途に用いられている。PPの欠点を改良するために、PPと他のポリマーをブレンドする試みは数多く行われてきた^{1), 2)}。結晶性のPPに異種ポリマーをブレンドすると、PPの結晶性が大きく影響を受け、結晶の成長速度や大きさ、高次構造等は異種ポリマーとPPとの相容性により大きく変化する。そのため、PPとブレンドするポリマーの相容性を研究することはPPアロイの性能を100%引き出すには重要なことである。

本報ではPPと、ポリスチレン-*block*-ポリブタジエン-*block*-ポリスチレン(SBS)を水素添加して得られる、ポリスチレン-*block*-ポリ(エチレン-*co*-ブチレン)-*block*-ポリスチレン(SEBS)との相容性を研究した。特許等には高ブチレンSEBSもしくは高ブチレン水添SBRとPPとをブレ

ンドすると、配合物の硬度が下がり、透明性が高くなることが報告されているが詳細は不明である³⁻⁵⁾。

SEBSの相容性に影響する因子として、分子量やブロック構造、スチレン含量、ブチレン含量等が挙げられる。PP/エチレン・ブチレン共重合体ブレンドでは、ブチレン含量がブレンドの相容性に影響を与えることが報告されている^{6), 7)}。また、高ブチレン含量のSEBSがPPと相容することが報告されている⁸⁻¹⁰⁾。本報ではSEBSの分子量やブロック構造、スチレン含量を統一し、ブチレン含量のみを変量したSEBSを作製した。これらのSEBSとPPとのブレンドの物性を評価し、ブチレン含量によって決定される相容性とブレンドの物性との関係について論じる。

2. 実 験

2.1 試料およびブレンド物の作製

本研究ではチッソ(株)製PPを(商品名K1016, MFR = 5g/10min)使用した。MFRはすべて温度230℃、荷重21.2Nで測定した。

一連のSEBSはリビングアニオン重合により合成した。

*JSR(株)高分子研究所(〒510-8552 四日市市川尻町100)

内容積50リットルのオートクレーブに、所定量の脱気・脱水したシクロヘキサン、テトラヒドロフラン、スチレンを仕込んだ後、n-ブチルリチウムを加え、50℃からの断熱重合を行った。反応液を30℃とした後、1,3-ブタジエンを加え断熱重合を行った。モノマー転化率がほぼ100%になった後、更にスチレンを加え重合を行った。重合が完結したのち、引き続いて反応溶液を90℃にし、チタノセン化合物を主体とした水添触媒を加え、水素圧1.0MPaで2時間水添反応を行った。得られた水添ブロック共重合体の水添率は98%以上、重量平均分子量は12万前後、水添前ポリマーの結合スチレン含量は15重量%、ブタジエンブロックのビニル結合含量は41~85%であった。ビニル結合含量はテトラヒドロフラン添加量と1,3-ブタジエンブロック重合時の反応開始温度を適宜変更してTable 1に示す一連のサンプルを得た。本報ではSEBSのエチレン・ブチレン共重合体ブロック成分におけるブチレン構造の重量分率を水添前の構造と対応してビニル含量と呼ぶことにする。

PP単体およびPP/SEBSブレンドの評価用試験片は、70%のPPと30%のSEBSを、スクリー径が40mmで、L/Dが26の単軸押出機を用いて200℃で熔融混練した。得られたペレットを型締力100トンの射出成形機を用いて、成形温度200℃、金型温度40℃、射出圧60MPa、背圧3MPaで試験片を作製した。また、ホットプレスを用い、200℃、15MPaで作製したシートも評価用試験片とした。

2.2 評価

2.2.1 力学物性 引張特性、曲げ特性をそれぞれ、JIS-K7113, JIS-K7203に準拠して、3.2mm厚の射出成形品を用いて測定した。

2.2.2 示差走査熱量(DSC)測定

融点(T_m)および融解熱(ΔH)を昇温速度10℃ min⁻¹で測定し、結晶化度(X_c)を $X_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_{PP}^0}$ により計算した。こ

こで ΔH_{PP}^0 は結晶化度100%のPPの融解熱を表し $\Delta H_{PP}^0 = 209 \text{ J g}^{-1}$ である。¹¹⁾

2.2.3 耐溶剤性 PP単体、SEBS単体、PP/SEBSブレンド試料の2mm厚プレス成形品を23℃のトルエンに浸せきして1ヵ月後の表面状態の変化を目視で観察した。

2.2.4 透明性(HAZE)

JIS-K7105に準拠して1mm厚のプレス成形品を用いて測定した。

2.2.5 透過型電子顕微鏡(TEM)観察

ブレンド物のモルフォロジーはTEMで観察した。射出成形した試料の中央部の、観察面が流動方向と平行となるよう凍結ミクロトームを用いて切り出し、四酸化ルテニウムを用いて染色して観察用超薄切片とした。それを、(株)日立製作所製H-7500型透過型電子顕微鏡を用いて観察し

Table 1 Characteristics of SEBS

Sample	Vinyl ^{*1} (%)	M _w ^{*2} (×10 ⁴)	Bound ST ^{*3} (%)	T _B ^{*4} (MPa)	E _B ^{*5} (%)	MFR ^{*6} (g/10min)	Hardness (SHORE A)
SEBS41	41	13	15	22	590	0.6	64
SEBS58	58	12	15	18	700	4	54
SEBS68	68	12	15	14	770	9	50
SEBS73	73	12	15	14	850	10	46
SEBS76	76	12	15	14	850	10	44
SEBS79	79	11	15	13	870	30	42
SEBS85	85	12	15	12	890	31	39

*1 IR measurement

*2 GPC measurement

*3 ¹H NMR measurement

*4 Tensile strength at break

*5 Elongation at break

*6 230℃, 21.2N

た。なお、本ブレンド系では、PPよりもSEBSの方が強く染色された。

2.2.6 動的粘弾性(DMA)測定 ブレンド物の動的粘弾性特性を知るために、1mm厚プレス成形品を用いて、振動周波数 1Hz、初期ひずみ 0.05%、昇温速度 3℃ min⁻¹の条件でDMA測定を行った。

2.2.7 パルスNMR測定 ブレンド物の相分離構造を核磁気共鳴緩和時間の差から知るために、ソリッドエコー法によって¹H核のスピン-スピン緩和時間 T_2 を測定した。測定条件はパルス系列90x-τ90y, RFパルス幅(Pw1)2.0μ秒, パルス間隔(Pi1)10.0μ秒, 積算回数32回, 測定温度26℃, パルス系列繰り返し時間3秒である。得られた T_2 緩和曲線を最も緩和時間が短い成分をガウス関数で、他の2成分はローレンツ関数を用いて非線形最小二乗法で最適化し、単位体積中の水素重量分率として求めた。 T_2 緩和時間の短い方から順にそれぞれ T_{2S} , T_{2M} , T_{2L} とした。

3. 結果と考察

3.1 力学特性

Table 1には試作した一連のSEBSの分子特性と単体の物性を示す。ビニル含量や重量平均分子量、スチレン含量はほぼ同じである。しかし、SEBS単体の引張強度はビニル含量が増加するに従い小さくなり、引張破断伸びは増加している。

Table 2にPP/SEBSブレンドの物性評価結果まとめて示した。Fig. 1にPP/SEBSブレンドの曲げ試験結果を示す。ブレンド物の曲げ弾性率はビニル含量に依存し、60%以下では一定で、60%以上ではビニル含量の増加と共に低下した。SEBS単体の硬度はビニル含量に対して単調に減少するため、ビニル含量が60%以上のSEBSのみがPPを軟質化する能力を有することを示唆した。

Fig. 2にPP/SEBSブレンドの引張試験結果を示す。引

Table 2 Properties of PP and PP/SEBS blends

Sample	F_M^{*1} (MPa)	T_B (MPa)	E_B (%)	T_m (°C)	ΔH (Jg ⁻¹)	X_C (%)	Haze (%)
PP	1350	21.6	40	163.5	104.9	50	85
PP/SEBS41 = 70/30	850	19.9	100	160.4	66.1	45 ^{*2}	93
PP/SEBS58 = 70/30	830	19.6	100	161.0	67.8	46 ^{*2}	97
PP/SEBS68 = 70/30	680	20.2	190	160.4	64.7	44 ^{*2}	82
PP/SEBS73 = 70/30	590	21.2	500	160.6	68.9	47 ^{*2}	69
PP/SEBS76 = 70/30	530	20.5	570	161.2	68.0	46 ^{*2}	57
PP/SEBS79 = 70/30	530	20.3	670	161.3	67.6	46 ^{*2}	41
PP/SEBS85 = 70/30	400	20.3	730	161.8	70.9	48 ^{*2}	39

*1 Flexural modulus

*2 per gram of PP

Fig.1 Plot of flexural modulus against the vinyl content of the SEBS in PP/SEBS = 70/30 blends.

Fig.2 Plot of elongation at break (left: filled circle) and Tensile strength (right: open triangle) against the vinyl content of the SEBS in PP/SEBS = 70/30 blends.

張破断伸びはビニル含量が70%以上で急激に向上した。しかし、SEBS単体の引張破断強度はビニル含量の増加とともに減少するのに対して、ブレンド物の引張破断強度はビニル含量にほとんど依存せず、PP単体と同等であった。引張破断伸びおよび引張破断強度の結果から、PP/高ビニルSEBSブレンドでは相分離構造の変化や補強効果が示唆され、詳細は後のモルフォロジー観察結果とともに述べる。

3.2 PPの結晶性

Fig. 3にPP/SEBSブレンドのDSC曲線を示す。いずれの系でも単体のPPと類似の曲線であることが分かる。Fig. 4には得られたDSC曲線を解析して、PPの融点とPP単位あたりの融解熱から求めた結晶化度、 X_C を示した。PPにSEBSを添加しても融点降下はほとんどなかった。また、高ビニルSEBSブレンドでは X_C はビニル含量が増

Fig.3 DSC curves of PP/SEBS = 70/30 blends.

Fig.4 Plot of melting point (left: filled circle) and crystallinity per gram PP (right: open triangle) against the vinyl content of the SEBS in PP/SEBS = 70/30 blends.

Fig.5 Plot of haze against the vinyl content of the SEBS in PP/SEBS = 70/30 blends.

加するにつれて増加する傾向があり、高ビニルSEBSの X_C はPP単体と同等であった。このことから高ビニルSEBSの構造がPPの結晶量には影響を与えないことが分かる。

3.3 透明性

Fig. 5にPP/SEBSブレンドのHAZE測定結果を示す。HAZEはビニル含量に依存し、ビニル含量が70%以下のPP/SEBSブレンドではPP単体よりも透明性が悪化した。これは、PP中にSEBSが可視光を散乱する大ききで分散したことを示す。それに対し、ビニル含量が70%以上のPP/SEBSブレンドではPP単体よりも透明性が向上した。PP単体のHAZEはPP結晶の高次構造、つまり球晶の成長に起因する。したがって、ビニル含量が70%以上の

Fig.6 TEM images of PP/SEBS = 70/30 blends stained with RuO₄.

The vinyl contents of the SEBS were (a) 41%, (b) 68%, (c) 73%, (d) 85%.

SEBSは、PPと部分相容して可視光の波長以下のオーダーでPP中に分散し、同時に結晶量は減らさずにPP結晶の成長を阻害して微細化する効果があると考えられる。

3.4 モルフォロジー

Fig. 6にPP/SEBSブレンドのTEM観察結果を示す。SEBSのビニル含量の増大とともにブレンド中のSEBSの分散状態が微細化しており、ブレンドの相容性はSEBSのビニル含量とともに大きくなると示唆された。

また、SEBSのビニル含量が50%以下の領域では明るく見えるPPが連続相を形成し、70%以上の領域ではSEBSが連続相を形成し、相分離構造が反転した。Fig. 7にビニル含量85%で観察される黒い連続相の拡大図を示す。DSC測定でPP結晶量とPP/SEBS = 70/30の重量比とを考慮すると、黒い連続相の中に見える未染色の明るい部分は微細化した(10nmオーダー)PP結晶がナノオーダーで分散していると示唆される。

3.5 耐溶剤性

SEBS単体はビニル含量によらずトルエンに溶解する。しかし、PP単体、いずれのビニル含量のPP/SEBSブレンドも表面状態の変化は目視で観察されなかった。これは高ビニル含量SEBSではSEBSが連続相になっているにもかかわらず、耐油性があるのはナノオーダー分散したPP結晶がSEBSの耐溶剤性を向上したと示唆される。

3.6 動的粘弾性

PP/SEBSの相容性についてはDMA測定で得られるtan δの温度依存性の変化から再検証した。Fig. 8にPP単体とPP/SEBS41, PP/SEBS79のDMA曲線を示した。PP単体では0℃付近にPPのガラス転移点($T_{g,PP}$)由来のtan δピークだけが現れた。PP/SEBS41ではSEBSのEB部のガラス転移点($T_{g,SEBS}$)由来のピークが-60℃付近に更にもう1本現れ、 $T_{g,PP}$ は変化なかった。PP/SEBS79ブレンドでは、 $T_{g,PP}$ のピーク位置が低温側にシフトするとともに、ビニル含量が増大するにつれて高くなる $T_{g,SEBS}$ が重なり、両者の T_g は台形状になっていた。tan δピークが広くなり重なることから、PPの非晶部とSEBSのEB部とが相容して、界面相を増大させると推定される。

Fig.7 TEM image of PP/SEBS85 = 70/30 blends stained with RuO₄.

Fig.8 Plots of loss tangent against temperature for PP, PP/SEBS41 = 70/30, and PP/SEBS79 = 70/30 blends.

Fig.9 Percentage of long, middle, and short T_2 versus the vinyl content of the SEBS in PP/SEBS blends.

なお、ピーク位置のシフトおよび部分的重なりはビニル含量が79%以上でのみ観察された。

*

*

✱

✱

✱