論文

Influence of Heterogeneous Textures of
Polypropylene/Ethylene-Propylene-Rubber Blends
on Dynamic Viscoelastic Properties in Molten StateTakao NOMURA^{*1}, Takeyoshi NISHIO^{*1},
Shuichi MAEDA^{*2}, and Eiichi KAMEI^{*2+}^{*1}Material Research and Development Div. II, Toyota Motor
Corporation, 1, Toyota-cho, Toyota, 471 Japan.^{*2}Hirakata Laboratory, Ube Industries, Ltd., 3-10,
Nakamiyakita-machi, Hirakata, 573 Japan.

Heterogeneous textures due to phase separation in molten polypropylene (PP) / ethylene-propylene-rubber (EPR) blends were investigated in relation to their dynamic viscoelastic properties. As characteristic to heterogeneous liquids, slow relaxation mechanisms due to the existence of such phases were found for dynamic moduli of PP/EPR blends. These moduli were analyzed by using the linear viscoelastic constitutive equation for an emulsion model developed for the concentrated emulsion and the blending equation for dissimilar polymer system. The results show that the matrix of PP/EPR blends is not pure PP but the mixture of PP and EPR. For the same blend composition, the EPR concentration in the matrix PP phase was larger for EPR containing more propylene units. For the blends having the same EPR, the EPR concentration in the matrix was larger for higher EPR content.

Key words : PP/EPR blend/Heterogeneous texture/Viscoelastic properties/Emulsion model/Solubility

ポリプロピレン／エチレン・プロピレンラバー系ブレンドの
溶融物粘弾性特性に及ぼす組織構造の影響野村 孝夫^{*1}・西尾 武純^{*1}・前田 修一^{*2}・亀井 衛一^{*2+}

(原稿受理:1993年12月17日)

1. 緒 言

ポリプロピレン (PP) / エチレン・プロピレンラバー (EPR) 系ブレンド材料は、その優れた力学特性のために、自動車分野および家電分野の種々の用途に広く利用されている。従来、このよ

うな PP/EPR 系ブレンドの固体状態での組織構造は、PP がマトリックス相で EPR が分散相を形成した単純な海島構造であると考えられていたが、最近このようなブレンド系の PP 非晶相に EPR の一部が溶解しているようなこと、しかもその溶解量が用いる EPR のプロピレン含量に依存して異なるであろうこと、その溶解量が適切なブレンドは力学的物性バランスが極めて優れていることなどがわかりつつある^{1),2)}。

このような PP 非晶相中の EPR は、ブレンドの溶融状態からの冷却・固化過程で PP 非晶相に溶解したとするよりも、溶融状態においてすでに PP の中に溶解していたと考えるのが妥当であ

^{*1}トヨタ自動車(株)第2材料技術部 〒471 愛知県豊田市
トヨタ町1番地

^{*2}宇部興産(株)枚方研究所 〒573 大阪府枚方市中宮北町3番10号

⁺To whom all correspondence should be addressed.

る。このことはまた、ブレンドの固体中の PP 非晶相の状態が溶融状態の PP にどの程度 EPR が溶解していたかによって決定されることを意味する。それゆえ、溶融状態についての知見は、材料のデザインを考える上で重要であるだけでなく、冷却・固化過程のメカニズムを理解する上にも必要になる。本研究の目的の一つは、溶融状態の PP/EPR 系ブレンドの動的粘弾性挙動の解析から、PP 中の EPR 溶解量のブレンド組成および EPR のプロピレン含量依存性を評価することにある。

このような評価のためには、溶融状態のブレンドの粘弾性挙動に影響する分散相粒子の大きさおよびその分布、分散相の体積分率、マトリックス相と分散相の間の界面張力、成分ポリマーの粘弾性的性質といった因子をその中に含む粘弾性構成方程式と異種分子に対する粘弾性の混合則が必要である。本研究のもう一つの目的は、最近、上記因子を考慮に入れて Palierne³⁾ によって提案された粘弾性エマルジョンに対する粘弾性構成方程式および Wu⁴⁾ によって提案された異種分子混合則の PP/EPR 系ブレンド溶融物の動的粘弾性挙動への適用について検討することにある。

2. 実験

2・1 試料

本研究で成分ポリマーとして用いた PP およびプロピレン含量の異なる 3 種の EPR 試料について、それらのメルトフローレート、プロピレン含量および 200℃における密度を Table I に示した。

ブレンド試料として Table I の PP と 3 種の EPR の各組み合わせについて、それぞれ重量比で PP/EPR=90/10, 75/25 および 65/35 の 3 種の組成比を有する試料を、東洋精機社製のブラベンダー型小型二軸混練機を用いて、混練温度 200℃、混練時間 5 分および混練ローター回転数 90rpm の混練条件で溶融混練して調製した。なお、この混練機の容量 およびローター混練機内壁のクリアランスは、それぞれ 60cm³ および 0.025cm である。

PP, EPR の分子量とその分布は混練により低下し、そのため、両成分の粘弾性的性質は混練前後で変化する可能性がある。そのため、ブレンド中の各成分ポリマーの試料を次の方法で回収した。まず、各ブレンド試料 5g を還流により 500ml の *n*-キシレンに均一に溶解し、その溶液を室温まで徐冷して室温での *n*-キシレン不溶成分 (PP) および可溶成分 (EPR) を分離し、さらに溶

Table I. Melt flow ratio, propylene content and density at 200℃ for component polymers employed.

sample	MFR ¹⁾	C ₃ cont./wt%	$\rho^{3)}/g \cdot cm^{-3}$
PP	30	100	0.754
EPR-1	2.4	65.7 ²⁾	0.755
EPR-2	1.8	37.3 ²⁾	0.762
EPR-3	5.4	26.3 ²⁾	0.759

¹⁾g/10min.at 230℃

²⁾determined by ¹³C-NMR^{5),6)}

³⁾determined with dilatometer at 200℃

媒を完全に除去した。

粘弾性測定のための厚さ約 1mm、直径 27mm の円板状試験片は、成分ポリマーおよびブレンド試料を熱プレスを用いて 200℃で加圧溶融したのち、水冷して得た。

2・2 測定

成分ポリマーおよびブレンド試料の溶融物に対して、温度 200℃における貯蔵弾性率 G' および損失弾性率 G'' を直径 25mm、コーン角 0.1rad のコーン・プレートを装着したレオメトリックス社製のダイナミックスペクトロメータ RDS-II 型を用いて $4 \times 10^2 \sim 10^{-1} s^{-1}$ の周波数範囲で測定した。

溶融状態における成分ポリマー間の界面張力は、ペンダントドロップ法^{7),8)}によって 170, 200 および 230℃の 3 種の温度で測定した。

ブレンド試料の組織構造の観察は、RuO₄ で染色⁹⁾した厚さ約 100nm の超薄切片について日本電子社製の透過型電子顕微鏡 (TEM) JEM-200CX を用いて行った。

分散相粒子サイズは、ピアス社製の画像処理システム PIAS-II を用いて 1000 個以上の分散相粒子について TEM 像からの統計的处理によって評価した。

3. 結果および考察

3・1 PP/EPR 系ブレンドの分散相粒子サイズ

本研究で用いたすべてのブレンド試料の内部組織構造は、PP マトリックス中に EPR が分散相粒子として存在する海島構造であった。その典型的な例として、Fig. 1 に PP/EPR-3=90/10 ブレンド試料の TEM 写真を示す。図中の黒い分散相粒子が EPR-3 である。Fig. 2 は、Fig. 1 に示した TEM 写真の画像処理から評価した PP/EPR-3=90/10 ブレンド試料中の分散相粒子半径の累積分率を示す。図に見られるように、一般に溶融混練によって調製されたブレンド試料の分散相粒子の大きさは均一ではなく、広い分布を有する^{10),11)}。本研究では分散相粒子の大きさを、式(1)で定義される体積平均半径 R_v で表すことにする。

$$R_v = \sum (\phi_i R_i) / \phi \quad (1)$$

ここで、 ϕ_i は半径 R_i を有する分散相粒子の体積分率であり、 ϕ は全分散相粒子の体積分率である。

Table II は 3 種の PP/EPR 系ブレンドの各試料の R_v を示

Fig. 1 Transmission electron micrograph for PP/EPR-3=90/10 blend.

Fig. 2 Cumulative distribution curve of radii of dispersed phases for PP/EPR-3=90/10 blend.

Table II. Volume-average radii R_v of dispersed phases for PP/EPR-1, PP/EPR-2 and PP/EPR-3 blends.

Sample	$R_v / \mu\text{m}$
PP/EPR-1=90/10	0.49
75/25	0.82
65/35	0.95
PP/EPR-2=90/10	1.25
75/25	1.39
65/35	1.85
PP/EPR-3=90/10	0.63
75/25	1.02
65/35	1.29

す。いずれのブレンド系においても EPR 含量の増加につれて分散相粒子径は大きくなることがわかる。

3・2 PP/EPR 系ブレンド溶融物の動的粘弾性

前述のように本研究に用いた PP/EPR 系ブレンドは、海島の組織構造を有する。このような不均一組織構造を有する溶融物の粘弾性的性質の特徴は、分散相粒子の存在に起因する第 2 平坦部がマトリックスポリマーの絡み合い緩和よりも長時間領域に現れること¹²⁻¹⁹にある。

Fig. 3~8 は、200℃における 3 種の PP/EPR 系ブレンドの G' および G'' の周波数依存性を各成分ポリマーのそれらと比較する。ただし、成分ポリマーの G' および G'' は、溶融混練による熱およびせん断履歴を受けていない混練前の成分ポリマーについて得たものである。各々の図で、マトリックス成分の流動領域から分散相粒子の存在に起因する第 2 平坦部の初期部分までが観察されていると考えられる。特に Fig. 7 に示した PP/EPR-3 系の

G' では、PP/EPR=75/25 および 65/35 のブレンドの G' が低周波数領域で 2 種の成分ポリマーの G' より大きく、第 2 平坦部が明瞭に観察される。

いずれの PP/EPR 系ブレンドにおいても EPR 含量が増すほど、測定周波数領域内で G' および G'' の値は大きくなる。また、ブレンドと各成分ポリマーの G' および G'' を比較すれば、PP/

Fig. 3 Frequency dependence of G' at 200℃ for three PP/EPR-1 blends and their components (before melt-blending).

Fig. 4 Frequency dependence of G'' at 200℃ for three PP/EPR-1 blends and their components (before melt-blending).

EPR-2系ブレンドでは 90/10 および 75/25 の組成の, PP/EPR-3系ブレンドでは 90/10 の組成のブレンドの G' および G'' が広い周波数範囲にわたって, それぞれの成分ポリマーの G' および G'' より小さいことがわかる. 一方, PP/EPR-1系ブレンドにおいては, Fig. 3 および 4 から明らかなように, ブレンドの G' および G'' は成分ポリマーのそれらの間に位置する.

これらの結果は, 溶融混練でブレンドを調製する際の熱およびせん断によって, 成分ポリマーの分子量が低下し, しかもその低下の程度が用いる成分ポリマーの組み合わせによって異なる¹⁹⁾ことを示唆する. 換言すれば, PP/EPR系ブレンドの粘弾性的性質を適確に把握するためには, 混練前の各成分ポリマーの粘弾性的性質ではなく, むしろブレンド中の成分ポリマーのそれぞれを

Fig. 5 Frequency dependence of G' at 200°C for three PP/EPR-2 blends and their components (before melt-blending).

Fig. 7 Frequency dependence of G' at 200°C for three PP/EPR-3 blends and their components (before melt-blending).

Fig. 6 Frequency dependence of G'' at 200°C for three PP/EPR-2 blends and their components (before melt-blending).

Fig. 8 Frequency dependence of G'' at 200°C for three PP/EPR-3 blends and their components (before melt-blending).

個々に明確にしておく必要があることを意味する。

3・3 ブレンド中の各成分ポリマー溶融物の動的粘弾性

PP/EPR 系ブレンド溶融物の動的粘弾性挙動をより明らかにするために、各ブレンド系から抽出した PP および EPR 成分について 200°C で動的粘弾性を測定した。測定結果の典型的な例として、Fig. 9 に 3 種の組成の PP/EPR-2 系ブレンドから抽出した PP 成分および EPR-2 成分の G' を混練前の PP および EPR-2 の G' (点線) と比較して示す。抽出 PP, EPR-2 成分の G' は測定した全周波数にわたって混練前の PP および EPR-2 のそれよりも小さく、溶融混練による PP および EPR-2 の分子量の低下は明らかである。また、図に見られるように EPR-2 含量の多いブレンドから抽出した PP 成分および EPR-2 成分ほど大きな G' を示すことから、分子量低下の程度は同じブレンド系であっても EPR-2 含量が多くなるほど小さくなることがわかる。分子量低下に関するこのような傾向は、分子量低下の全く起こらない PP/EPR-1 系ブレンドの PP 成分のみをのぞいて他のブレンド系においても同様である。

Table III は、各ブレンドから抽出した PP および EPR 成分の 200°C におけるゼロせん断粘度 η_0 および最長緩和時間 τ を混練前の PP および 3 種の EPR のそれらと比較する。なお、 τ は、動的粘度 $\eta'(\omega) (=G''/\omega)$ が η_0 から低下しはじめる周波数 ω の逆数として求めた²⁰⁾。表から明らかなように、混練温度、混練時間および混練条件が同じであっても、成分ポリマーの組み合わせおよびブレンド組成の違いによって、溶融混練による成分ポリマーの分子量低下の程度は異なる。以下の PP/EPR 系ブレンドの動的粘弾性挙動の解析に用いる成分ポリマーの粘弾性データは、それぞれのブレンドから抽出した PP および EPR 成分についてのデータとする。

Fig. 9 Comparison of frequency dependence of G' curves at 200°C for PPs and EPR-2s extracted from PP/EPR-2 blends of different compositions with those for virgin PP and EPR-2 (before melt-blending).

Table III. η_0 and τ for virgin PP, virgin EPRs, and components extracted from PP/EPR blends at 200°C.

Sample	$\eta_0 / \text{Pa} \cdot \text{s}$	τ / s
PP	1.53×10^3	8.3
EPR-1	8.65×10^3	14.1
EPR-2	2.21×10^4	90.9
EPR-3	3.50×10^3	2.5
extracted-PP		
PP/EPR-1=90/10	1.53×10^3	8.3
75/25	1.53×10^3	8.3
65/35	1.53×10^3	8.3
PP/EPR-2=90/10	5.60×10^2	2.9
75/25	5.60×10^2	2.9
65/35	8.70×10^2	5.6
PP/EPR-3=90/10	1.00×10^3	5.0
75/25	1.48×10^3	7.7
65/35	1.50×10^3	8.3
extracted-EPR		
PP/EPR-1=90/10	2.80×10^3	4.5
75/25	5.95×10^3	9.1
65/35	5.95×10^3	9.1
PP/EPR-2=90/10	7.20×10^3	27.8
75/25	9.60×10^3	40.0
65/35	1.13×10^4	47.6
PP/EPR-3=90/10	2.40×10^3	1.7
75/25	2.92×10^3	2.0
65/35	3.10×10^3	2.2

3・4 PP/EPR 系ブレンド溶融物の動的粘弾性挙動に対するエマルジョンモデルの適用

3・4・1 PP に EPR が溶解しない場合

前述のように、その内部に海島の不均一構造を有するブレンド溶融物の動的粘弾性挙動とその成分ポリマーのそれとの相違は、前者にはマトリックスポリマーの絡み合い緩和と分散相粒子の存在に起因する緩和が異なる特性時間をもって存在しているのに対して、後者には絡み合い緩和しか存在しないことにある。このような分散系特有の分散相間および分散相とマトリックス相間の相互作用についての考察に基づき、最近 Palierne³⁾ はマトリックス相および分散相の粘弾性的特性、分散相の大きさおよびその分布、マトリックス相と分散相間の界面張力の関数として粘弾性エマルジョンに対する線形粘弾性構成方程式 (エマルジョンモデル) を提案した。また、Graebbling らは、このエマルジョンモデルがポリスチレン/ポリメチルメタアクリレートおよびポリジメチルシロキサン/ポリオキシエチレンジオール系ブレンドの粘弾性挙動を広い周波数範囲にわたって定量的によく表すことを明らかにしている¹⁸⁾。さらに、前田らも PP/スチレン・アクリロニトリル共重合体 (SAN)、PP/EPR およびナイロン 6/SAN 系ブレンド溶融物について同様の報告をしている¹⁹⁾。本研究における PP

／EPR 系ブレンドに対してもエマルジョンモデルが適用できるか否かは、興味深い問題である。このモデルでは、周波数 ω におけるエマルジョンの複素弾性率 $G^*_b(\omega)$ を次のように表す。

$$G^*_b(\omega) = G^*_M(\omega) \frac{1 + 3\phi_i(E_i(\omega)/D_i(\omega))}{1 - 2\phi_i(E_i(\omega)/D_i(\omega))} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} E_i(\omega) &= 4(\gamma_{12}/R_i)(2G^*_M(\omega) + 5G^*_D(\omega)) \\ &\quad + (G^*_D(\omega) - G^*_M(\omega)) \\ &\quad \times (16G^*_M(\omega) + 19G^*_D(\omega)) \\ D_i(\omega) &= 40(\gamma_{12}/R_i)(G^*_M(\omega) + G^*_D(\omega)) \\ &\quad + (2G^*_D(\omega) + 3G^*_M(\omega)) \\ &\quad \times (16G^*_M(\omega) + 19G^*_D(\omega)) \end{aligned}$$

ただし、 $G^*_M(\omega)$ および $G^*_D(\omega)$ は、それぞれ周波数 ω におけるマトリックス相および分散相の複素弾性率である。 γ_{12} はマトリックス相と分散相の間の界面張力であり、 ϕ_i は半径 R_i を有する分散相粒子の体積分率である。さらに、エマルジョンモデルによれば、分散相粒子の半径 R 、体積分率が ϕ の場合、第2平坦部の弾性率 G_d および第2平坦部特性緩和時間 τ_d はそれぞれ次式で表される¹⁸⁾。

$$G_d = 20(\gamma_{12}\phi/R)(2k + 3 - 2\phi(k - 1))^{-2} \quad (3)$$

$$\tau_d = (R\eta_{M0}/4\gamma_{12})(19k + 16)(2k + 3 - 2\phi(k - 1)) \times (10(k + 1) - 2\phi(5k + 2))^{-1} \quad (4)$$

ただし、 η_{M0} および η_{D0} は、それぞれマトリックス相および分散相のゼロせん断粘度、 k はそれらの比 (η_{D0}/η_{M0}) を表す。なお、このモデルの τ_d は、変形した分散相粒子が球形の平衡状態へ回復するのに要する時間に相当する。

式(2)を用いて、ブレンドの G' および G'' が、成分ポリマーの G' および G'' 、成分ポリマー間の界面張力、分散相の大きさおよびその分布から計算される。以下では式(2)の妥当性を検討する。

Table IV は、170、200 および 230°C で測定した3種のPPとEPRとの間の界面張力 γ_{12} を示す。PP/EPR系ブレンドの特徴は、これまで報告された種々の異種ポリマーの間の γ_{12} (数 $\sim$ 10数 mN/m ²¹⁾ に比較して著しく小さい γ_{12} を持つことにある。

Fig. 10 は、式(2)の予言と実験の比較の一例として、200°CにおけるPP/EPR-2系65/35組成のブレンドについての結果を示す。図中実線は式(2)の計算値を、白丸および黒丸はそれぞれ実測した G' および G'' を表す。なお、後述の理由で、分散相粒子は単分散で、その半径はTable IIの体積平均半径に等しいとして計算を行った。実測値と式(2)の予言はそれほどかけはなれていないが、両者の不一致は明白である。このような不一致は、PP/EPR-3系の90/10組成のブレンドをのぞいて、他のすべてのブレンド

Table IV. Interfacial tensions between components at three different temperature.

sample	$\gamma_{12}/\text{mNm}^{-1}$		
	170°C	200°C	230°C
PP/EPR-1	0.18	0.10	0.08
PP/EPR-2	1.24	1.08	0.92
PP/EPR-3	0.52	0.53	0.52

Fig. 10 Comparison of observed and calculated G' and G'' for PP/EPR-2=65/35 blend at 200°C.

の場合でも同様に観察された。また、その不一致の程度は同一組成のブレンドについて比較すれば、用いたEPR成分のプロピレン含量が増すほど大きくなる傾向にあった。この傾向およびPPとEPR間の γ_{12} が極めて小さいことから考えて、実験と式(2)の不一致は、PP相、EPR相へのEPR、PP成分の部分溶解によるものかもしれない。もし、このような部分溶解が生じておれば、式(2)のマトリックス相および分散相の弾性率および分散相の体積分率は全く部分溶解が起こらない場合のそれらと異なり、当然実測値と式(2)は一致しない。

3・4・2 PPにEPRが溶解する場合

本研究におけるPP/EPR系ブレンドのマトリックス相および分散相が、それぞれPPにEPRの一部が溶解したPPリッチ相およびEPRにPPの一部が溶解したEPRリッチ相と呼ぶべきものであるならば、それぞれの相におけるEPRおよびPPの溶解量がどの程度であるかは興味深い問題である。溶解量を式(2)と実験の比較から明らかにするためには、異種分子を溶解した相の $G^*_M(\omega)$ および $G^*_D(\omega)$ を適確に表す異種分子混合則が必要となる。

高取²²⁾は、完全相溶状態にあるポリスチレン/ポリビニルメチルエーテル系ブレンドの粘弾性を測定し、成分分子量が大きく異なるブレンドの複素弾性率には分子量差が同程度の同種分子ブレンドと同様の二次形式の混合則^{23)~25)}で表されるような2段のゴム状平坦部が現れること、成分分子量があまり異ならないブレンドについては分子量差が同程度の同種分子ブレンドのように一次形式の混合則で表されるような一つのゴム状平坦部のみが現れることを報告した。彼らはその結果に基づき、異種分子混合則の形は同種分子混合則のそれとほぼ同じであろうことを推測している。また、Wu⁴⁾は、完全相溶するA/Bブレンド系に対して3種の絡み合い、つまり、Aポリマー間の絡み合い、Bポリマー間の絡み合いおよびAポリマーとBポリマー間の絡み合いを考察し、

二次形式の混合則を下敷きにして次式で表される異種分子混合則を提案した。

$$G_b(\omega) = \phi_A G_A(\omega) + \phi_B G_B(\omega) + \phi_A \phi_B (\lambda_e - 1) [G_A(\omega) + G_B(\omega)]$$

$$\lambda_e = 1 / (1 - 7.53\chi)$$

ただし、 $G_b(\omega)$ 、 $G_A(\omega)$ および $G_B(\omega)$ はそれぞれ周波数 ω におけるブレンド、A成分およびB成分の弾性率を表す。また、 ϕ_A および ϕ_B はそれぞれA成分およびB成分の体積分率で $\phi_A + \phi_B = 1$ である。 χ は、Flory-Hugginsの相互作用パラメーターである。ブレンド系が $\chi = 0$ の θ 状態にあれば、式(5)は次の式で表せる単純な一次形式の形に書ける。

$$G_b(\omega) = \phi_A G_A(\omega) + \phi_B G_B(\omega) \quad (6)$$

この式は形式的には同種分子に対して土井・Edwards理論²⁶⁾から導かれた混合則と一致し、同種分子の混合系においては、A成分とB成分の分子量がそれほど異ならないブレンドの粘弾性挙動を良く表すとされている。また、渡辺ら²⁷⁾は、単分散ポリスチレンのブレンドについての実験結果から式(6)は、AおよびB成分の分子量比が1.8よりも小さい分子量範囲においてのみ成立することを報告している。渡辺らのこの一次形式の混合則に対する成分ポリマーの分子量範囲の制限は、分子量分布の狭い同種分子のブレンド系についてのものであるが、本研究におけるような分子量分布の広い、しかも、異種分子ブレンド系に対しては、成分ポリマーの分子量よりも、むしろ最長緩和時間 τ を指標として用いるのが妥当であると考えられる。 τ と重量平均分子量 M_w の間には次式で表される関係の成立が知られている。

$$\tau \propto M_w^{3.5} \quad (7)$$

したがって、渡辺らの分子量比が1.8よりも小さいという制限は、最長緩和時間に対しては次式のように書ける。

$$\tau_A / \tau_B < 7.8 \quad (8)$$

ただし、 τ_A および τ_B はそれぞれAおよびB成分の最長緩和時間である。Table Vは、Table IIIのPP/EPR系ブレンドから抽出した両成分の最長緩和時間 τ_1, τ_2 の比を示す($\tau_1 > \tau_2$ とした)。この τ_1 / τ_2 比は式(8)の制限を満たすかあるいは、はずれていたとしてもこの制限の上限に近いものであることがわかる。

Wuらに従えば、A成分中にB成分の一部が分子状に溶解している場合の混合則は式(5)で表されるものになる。また、Table IV

Table V. Ratios of longest relaxation times between PPs and EPRs extracted from PP/EPR blends at 200°C. τ_1 is longer than τ_2 .

sample	τ_1 / τ_2
PP/EPR-1=90/10	1.8
75/25	1.1
65/35	1.1
PP/EPR-2=90/10	9.6
75/25	13.8
65/35	8.5
PP/EPR-3=90/10	2.9
75/25	3.9
65/35	3.8

に見られるように、本研究で用いたPPとEPRとの間の界面張力は極めて小さいがゼロではないので、マトリックス相および分散相がそれぞれPPリッチ相およびEPRリッチ相になっているとしても、その状態は θ 状態に近いと考えてよい。このことおよびTable Vに示した τ_1 / τ_2 の値から、本研究のブレンドに混合則を適用するとすれば、式(6)で表される一次形式の混合則が妥当であろうことがわかる。

ここでは図示しないが、本研究のPP/EPR系ブレンドの固体の粘弾性挙動の測定結果では、ブレンド中のEPR成分のガラス転移温度がEPRへのPPの溶解の生じていないことを示してEPR単体のそれと完全に一致する。それゆえ、以下の解析では分散相粒子はEPR成分そのものであるとして扱い、式(2)および(6)から各ブレンドについて計算した G' および G'' の周波数依存性曲線と実測したそれらとが最もよく一致するマトリックス相のPP/EPR組成を求めた。もし式(2)および(6)が妥当であれば、 G' および G'' の予測と実測したそれらとの一致は良好なものになるであろうこと、また、両者に良好な一致を与えたPP/EPR組成がブレンド溶融物のPPリッチ相におけるPP/EPR組成に対応するであろうことが予想される。この計算では、成分ポリマーの G' および G'' として各ブレンドから抽出した成分についてのそれらを、また、各ブレンド系の分散相粒子サイズおよびPPとEPRとの間の界面張力として、それぞれTable IIおよびTable IVに示した値を用いた。なお、この計算で分散相粒子サイズの分布を考慮していないのは、次の理由による。

Fig. 2に示したように、分散相粒子サイズには広い分布があるが、Graebblingらも報告しているように分散相粒子サイズの平均値が同一であれば、分散相粒子サイズの分布はここで行った計算結果にはほとんど影響を及ぼさない。その一例として、PP/EPR-3系の65/35組成のブレンドについての例を示す。このブレンドの分散相粒子サイズの分布をFig. 11にこの分布を考慮した G' および G'' の計算結果(細線)、Table IIの体積平均半径を

Fig. 11 Distribution of radii of dispersed phases for pp/EPR-3=65/35 blend.

用いた計算結果（太線），および実測の G' （白丸）および G'' （黒丸）を Fig. 12 に示す。2種の計算値の良好一致は分散相粒子が単分散であり，その半径が体積平均半径に等しいとして G' および G'' を式(2)で計算してもよいことを意味する。

このようにして各 PP/EPR 系ブレンドについて計算した G' および G'' （実線）と実測の G' 、 G'' （丸印）を Fig. 13～15 に比較する。実測値と計算値は測定した全周波数領域にわたってよく一

致し，Palierne のエマルジョンモデルがブレンド系の粘弾性挙動を表すのに適確なモデルであること，Fig. 10 に示したエマルジョンモデルによる計算値と実測値の不一致は，PP 相への EPR の部分溶解に起因することかわかる。また，この計算から求めた PP マトリックス相の PP/EPR 組成を Table VI に示す。Fig. 16 には PP 相への EPR の溶解量をブレンドの EPR 含量に対してプロットした。表および図から EPR 溶解量は，EPR の種類だけで

Fig. 12 Comparison of G' and G'' data with prediction of the emulsion model with and without polydispersity of radii for dispersed phases.

Fig. 14 Comparison of observed and calculated G' and G'' for PP/EPR-2 blends at 200°C.

Fig. 13 Comparison of observed and calculated G' and G'' for PP/EPR-1 blends at 200°C.

Fig. 15 Comparison of observed and calculated G' and G'' for PP/EPR-3 blends at 200°C.

Table VI. PP/EPR compositions of matrix phases in PP/EPR blends.

sample	Matrix phase PP/EPR
PP/EPR-1	
90/10	94.9/5.1
75/25	86.7/13.3
65/35	86.6/13.4
PP/EPR-2	
90/10	98.1/1.9
75/25	97.3/2.7
65/35	94.9/5.1
PP/EPR-3	
90/10	100/0
75/25	98.8/1.2
65/35	96.2/3.8

Table VII. G_d and τ_d for PP/EPR blends at 200°C.

sample	G_d /Pa	τ_d /s
PP/EPR-1=90/10	5.1	23.5
75/25	5.0	72.5
65/35	8.8	89.5
PP/EPR-2=90/10	2.8	9.05
75/25	7.3	13.6
65/35	16.9	23.3
PP/EPR-3=90/10	29.6	4.4
75/25	59.9	10.3
65/35	66.0	14.6

Fig. 16 Concentration of EPR in PP phases plotted against EPR content for three PP/EPR blends.

なく、ブレンド組成にも依存することがわかる。すなわち、EPR溶解量は同じ組成のブレンドで比較すれば、用いるEPRのプロピレン含量が増すほど多く、プロピレン含量が約20%以下のEPRはPPに溶解しないかもしれない。また、同じEPRを用いたブレンドで比較すれば、PPへのEPRの溶解量はEPR含量が増すほど多い。さらに、この溶解量はPPとEPRの間の界面張力とも無関係であることもわかる。一般には、PPとの間の界面張力が小さいEPRほどPP中への溶解量が増してもよいはずであるが、PPとの界面張力が最も大きいEPR-2のPP中へ溶解量の方がEPR-3のそれに比べて多い。このことは、界面張力の値が分散相粒子が大きな変形を受ける溶融混練のような動的状態と通常

の界面張力測定手法における静的な状態とは異なることを示唆しているかもしれない。

以上の結果から、本研究に用いたPP/EPRブレンドの溶融状態での構造は、EPRが部分溶解したPPリッチマトリックス相にEPR粒子相が分散した海島構造であると結論づけることができる。

式(3)および(4)から、このような海島構造を有するブレンド溶融物の粘弾性の性質に特徴的な第2平坦部の弾性率 G_d および特性緩和時間 τ_d を求めることができる。ブレンドの流動性が、これらの値によって著しく影響されることはいうまでもない。Table VIIは、3種のPP/EPR系ブレンドの G_d および τ_d を示す。この表の G_d および τ_d 値から、PP/EPR-3系の G' のみ明瞭に第2平坦部の現れた理由がよくわかる。つまり、PP/EPR-3系がPP/EPR-1およびPP/EPR-2系に比較して、高い G_d 値と比較的に短い τ_d 値を有することによる。

4. 結 論

本研究では、PP/EPR系ブレンド溶融物の動的粘弾性を温度200°C、周波数 $4 \times 10^2 \sim 10^4 \text{ s}^{-1}$ の範囲で測定し、得られた結果に対してPalierneのエマルジョンモデルおよび混合則の適用について検討した。さらに、溶融状態のPPへのEPRの溶解および溶融状態のPP/EPR系ブレンドの構造についても検討を加えた。

得られた主な結果は、次のとおりである。

1. 溶融混練によって成分PPおよび成分EPRの分子量が低下する。分子量低下の程度は同じEPRを用いてもブレンド組成によって異なり、EPR含量が多くなるほど小さい。また、ブレンド組成が同じであっても用いるEPRに依存して分子量低下の程度は異なる。
2. PP/EPR系ブレンド溶融物の動的粘弾性挙動は、PPにEPRが溶解していない場合はエマルジョンモデルのみで、また、PPにEPRが溶解している場合は一次形式の混合則と組み合わせたエマルジョンモデルで定量的によく表せる。
3. PP中へのEPRの溶解量は、同じ組成のブレンドで比較すれば、用いるEPRのプロピレン含量が増すほど多く、同じEPRを用いたブレンドで比較すれば、EPR含量が増すほど多い。
4. PP/EPR系ブレンド溶融物は、PPにEPRの一部が溶解したPPリッチ相とでも呼ぶべきマトリックス相にEPRの

分散相粒子が分散した海島構造である。

文 献

- 1) 野村孝夫, 西尾武純, 佐藤寛樹, 佐野博成, 高分子論文集, **50**, 19 (1993).
- 2) 野村孝夫, 西尾武純, 佐藤寛樹, 佐野博成, 高分子論文集, **50**, 27 (1993).
- 3) Palierne JF, *Rheol Acta*, **29**, 204 (1990).
- 4) Wu S, *J Polym Sci, Polym Phys*, **25**, 2511 (1987).
- 5) Cheng HN, *Macromolecules*, **17**, 1950 (1984).
- 6) Kakugo M, Naito Y, Mizunuma K, Miyatake T, *Macromolecules*, **15**, 1150 (1982).
- 7) Wu S, "Polymer Interface and Adhesion", Marcel Dekker, New York (1982), chapter 8, p266.
- 8) 福永謙二, 亀井衛一, 第3回高分子加工技術討論会予稿集, 37 (1991).
- 9) Trent JS, Scheinbeim JI, Couchman PR, *Macromolecules*, **16**, 589 (1983).
- 10) Wu S, *Polymer*, **26**, 1855 (1985).
- 11) Favis BD, Chalifoux JP, *Polymer*, **29**, 1761 (1988).
- 12) Onogi S, Masuda T, Matsumoto T, *Trans Soc Rheol*, **14**, 275 (1970).
- 13) Onogi S, Matsumoto T, *Polym Eng Reviews*, **1**, 45 (1981).
- 14) Masuda T et al, *Pure Appl Chem*, **56**, 1457 (1987).
- 15) 升田利史郎, 李 林, 来田村実信, 青木雄二, 日本レオロジー学会誌, **15**, 158 (1987).
- 16) Scholz P, Froelich D, Muller R, *J Rheol*, **33**, 481 (1989).
- 17) Graebling D, Muller R, *J Rheol*, **34**, 193 (1990).
- 18) Graebling D, Muller R, Palierne JF, *Macromolecules*, **26**, 320 (1993).
- 19) 前田修一, 亀井衛一, 日本レオロジー学会誌, **22**, 145 (1994).
- 20) 高橋雅興, 小川健一郎, 升田利史郎, 日本レオロジー学会誌, **18**, 180 (1990).
- 21) Ref 7, p126.
- 22) 高取永一, 柴崎誠一, 尾崎邦宏, 倉田道夫, 日本レオロジー学会誌, **16**, 171 (1988).
- 23) Bougue DC, Masuda T, Einaga Y, Onogi S, *Polymer J*, **1**, 563 (1970).
- 24) Masuda T, Takahashi M, Onogi S, *Appl Polym Symp*, **20**, 49 (1973).
- 25) Grassley WW, *J Chem Phys*, **54**, 5143 (1971).
- 26) Doi M, Edwards SF, *J Chem Soc, Faraday Trans II*, **74**, 1789, 1802, 1818 (1978), **75**, 32 (1979).
- 27) Watanabe H, Sakamoto T, Kotaka T, *Macromolecules*, **18**, 1008 (1985).