論 文

Relationships between Morphology and Brittle Temperatures of
Polypropylene/Ethylene-Propylene Rubber Blends.

Kenji KAWABATA and Ei-ichi KAMEI

Polymer Laboratory, Corporate Research Development, Ube Industries, Ltd.,
1-12-32 Nishihonmachi, Ube, Yamaguchi, 755 Japan

Morphology and brittle temperatures of seven Polypropylene(PP)/Ethylene-Propylene rubber(EPR) blends were investigated. Sizes and interparticle distances for dispersed EPR particles were measured. EPR concentrations in PP matrix phases were also evaluated. Based on these results and brittle temperatures for the blends, molecular mechanism of brittle-ductile transition for PP/EPR blend was discussed.

Key Words : Polypropylene/Ethylene-Propylene rubber/Blend/Interparticle distance/Brittle temperature/Glass transition temperature

ポリプロピレン/エチレン・プロピレンラバーブレンドの
組織構造と脆化温度の関係

川端 健嗣*・亀井 衛一*

(原稿受理: 1997年6月25日)

1. 緒 言

ポリプロピレン(PP)/エチレン・プロピレンラバーブレンド(EPR)ブレンドは、工業的に最も大量に使用されている材料の一つである。しかし、その物性は組成比が同じであっても一様でなく、使用するEPRに依存して大きく異なる。本研究ではこの理由を明確にするために、ブレンドの組織構造と脆化温度の関係について検討した。

2. 試 料

Table I に、成分ポリマーとして用いたPPおよびEPRの重量分率で表したエチレン含量 C_E 、230°CにおけるメルトフローインデックスMFIおよびガラス転移温度 T_g を示した。ブレンド試料は、東洋精機社製ブラベンダー型小型二軸混練機により、PPと7

Table I Ethylene contents, melt flow indexes and glass-transition temperatures for the component polymers employed.

	PP	EPR-1	EPR-2	EPR-3	EPR-4	EPR-5	EPR-6	EPR-7
C_E	—	45.1	36.2	29	25.1	25	22.1	17.7
MFI	250	1.9	3.8	5.9	1.6	2.2	4.3	7.6
$T_g(°C)$	5.8	-39.7	-29.7	-26.6	-19.9	-19.7	-18.5	-15.3

種のEPRの各組合せについてそれぞれPP/EPR = 75/25の重量比で180°Cで熔融混練して調製された。

3. 結果と考察

3.1 ブレンドの組織構造

ブレンド試料は、ほとんど分散粒子が観察されないPP/EPR-7の系を除いて、いずれもEPRが島状に分散した典型的な海島構

Fig. 1 Plots of radii of dispersed particles and interparticle distances for seven blend samples against ethylene content for their component EPRs.

*宇部興産株式会社 研究開発本部 高分子研究所
〒755 山口県宇部市西本町1丁目12番32号

造を有する。ブレンド試料のこのような組織構造を定量的に表すために、Fig. 1にはTEM像の画像解析より得た分散粒子の数平均半径 $\bar{r}_n$ および分散粒子壁間距離 I_0 を、成分EPRのエチレン含量に対してプロットした。ただし、 I_0 は向かい合う分散粒子の平均最短界面間距離である。分散粒子の大きさはEPRのエチレン含量の減少とともに単調に減少するのに対して、 I_0 はエチレン含量約27%で極小値を有することが分る。この低エチレン含量領域での I_0 の増大は、PPへのEPRの溶解量の増加に伴う分散粒子数の減少によるものと考えることができる。この結果は、ブレンドの物性の理解のためにはPPへのEPRの溶解量を知る必要があることを示唆している。

本研究では、PPへのEPRの溶解量を動的損失弾性率 E'' の温度分散曲線から求めたPPマトリックス相の T_g に相溶系ブレンドの T_g の組成依存性を表すFoxの経験式¹⁾を適用して評価した。なお、EPR分散相の T_g はブレンド前のEPRのそれと同じであった。

Fig. 2 EPR concentrations in amorphous region of PP matrix phase for seven blend samples plotted against ethylene content for their component EPRs.

Fig. 2にこのようにして求めたPPマトリックス相におけるEPRの濃度 C_{PP} を、成分EPRのエチレン含量に対してプロットした。 C_{PP} はPP非晶相におけるEPRの重量分率で表されており、PPの結晶度を50%と仮定すればEPRの全てがPPに溶解した際に $C_{PP} = 0.4$ となる。図から明らかなように、PPへの溶解量は成分EPRのエチレン含量が20~30%の領域で急激に増加し、20%以下の領域ではほぼ添加EPRの全量となる。すなわち、本研究のブレンド系は成分EPRのエチレン含量が20~30%の領域で非相溶系から相溶系へ転移することが分る。

3. 2 ブレンドの脆化温度

応力-ひずみ特性の温度依存性から評価したブレンド試料の脆化温度 T_B を成分EPRのエチレン含量に対してFig. 3にプロットした。比較のため、同じ図にEPR分散相の T_g および添加したEPRの全量がPPに溶解した場合のPPマトリックス相の T_g と成分EPRのエチレン含量との関係をそれぞれEPRおよびPP/EPRと添字した破線で示した。図の左右の縦軸は、その値は異なるがスケールの大きさは同じにしてある。図からプロットは、成分EPRのエチレン含量が20~40%の領域で添字EPRの破線上に、また20%以下の領域で添字PP/EPRの破線上にあることが分る。この結果はブレンドの T_B を決定する上での支配因子が成分EPR

Fig. 3 Brittle temperatures for seven blend samples plotted against ethylene content for their component EPRs. Two broken lines suffixed by EPR and PP/EPR denote dependence of glass transition temperatures for EPR and PP matrix phase which contains total amount of added EPR on ethylene content, respectively.

のエチレン含量が20~40%の領域ではEPR分散相の、それ以外の領域ではPPマトリックス相の T_g であることを示唆する。Wu^{2,3)}らは非相溶系ブレンドの脆性-延性転移がゴム分散相の I_0 によって特徴づけられ、 I_0 が臨界値より小さければ、試料片は延性的に破壊することを報告している。このWuらの結果およびFig. 3から、脆化温度の発現機構として次の機構を考えることができる。

成分EPRのエチレン含量が40%以上の領域では、ブレンドはほぼ非相溶系であり、 I_0 が臨界距離より大きいために分散粒子は応力集中体として有効に作用しない。その結果、 T_B はPPマトリックス相のガラス転移温度に支配されることになる。一方、成分EPRのエチレン含量が20~40%の領域では、ブレンドは部分溶解系であり、 I_0 が臨界距離より十分小さくなり、分散相のほぼ全てが応力集中体として有効に働く。すなわち、臨界壁間距離を満足するこの領域での T_B は、EPR分散相とPPマトリックス相との間に弾性率差がなくなりEPR分散相が応力集中体として作用しなくなる温度、つまり成分EPRの T_B に支配されることになる。それゆえに、この領域での T_B は成分EPRの I_0 の低下とともに低下する。さらに、成分EPRのエチレン含量が20%以下と低い領域では、ブレンドが相溶系へと転移するために応力集中に有効な分散粒子が消失し、 T_B はPP/EPR混合相の I_0 によって支配されるようになる。

このように、PP/EPRブレンドに発現する物性の多様性は、成分EPRの共重合組成に基づくブレンドの多様な組織構造に起因すると結論づけることができる。

文 献

- 1) Fox T. G., *Bull. Am. Phys. Soc.*, **1**, 123(1956).
- 2) Wu S., *Polymer*, **26**, 1855(1985).
- 3) Wu S., *Polymer*, **29**, 2170(1988).