相容化剤

藤田 晴 教*

1. 相容化剤の機能

低分子化合物同士の系と同様に、高分子物質の系においても、複数の高分子が分子レベルで混合即ち相互に溶解する場合 (miscible) と、非相溶の場合 (immiscible) とが想定される¹⁾。しかしながら、高分子/高分子混合系では、ポリエチレンとポリプロピレンほど構造式の上で似ていても全く溶け合わない。異種高分子は相互溶解しない、つまり非相溶であるのが一般的である²⁾。非相溶系の高分子混合物は、それぞれのもととなる高分子に比べ、著しい力学強度の低下を生じたり成形時に層状剥離を生じたりすることがある。しかし一方で両者の界面を安定化したり、混合条件を最適化することなどにより、均一微細で安定した分散構造とし、組み合わせた各々のポリマーの特徴を生かした耐衝撃強度や加工性などを持つ実用上有用なポリマーアロイを得ることができる。この非相溶系ポリマーアロイの形成において、異種ポリマーの混合時の分散性を向上させるために、両ポリマーにそれぞれ親和性を示す構造を有する第三の成分を介在させる手法がしばしば用いられてきた。当初、両成分を溶解させるという意味で相溶化剤 (Solubilizer) と呼称されてきたが、非相溶性ポリマーアロイにおける上述の混和の概念から、相容化剤 (Compatibilizer) という「相容れる」の文字を使用するのが正式な呼称となっている。

2. ポリマーアロイの歴史

ポリマーアロイの歴史を振り返ると、1950年代から1960年代の前半にかけて、HIPS樹脂やABS樹脂に代表されるグラフト共重合体(第一世代ポリマーアロイ：非相溶系)の製造技術が確立され、続いて1960年代後半から、ポリフェニレンエーテル/ポリスチレンやポリカーボネート/ABSなどの相溶系の第二世代ポリマーアロイの実用化に引き継がれた³⁾⁴⁾。1970年代後半から、ポリアミド/無水マレイン酸変性EPDM、ポリフェニレンエーテル/ポリアミドなど非相溶系ポリマーアロイの実用化が進められた。この第三世代ポリマーアロイは、相互に非相溶な二種以上の

ポリマーを、化学反応の活用によって混ぜ合わせたものであり、多くは、各ポリマー成分を概ね等量に近い混合比率で用いることによって、各種の性能・機能を発現させている。これらは混練装置の中での混合時に、同時に化学反応を伴う操作を経るリアクティブプロセッシングの手法で製造されている。この手法の先駆的な検討は、日本で井出らによって無水マレイン酸変性ポリプロピレン/ポリアミドの溶融混練によるアロイ化として実施された⁵⁾⁶⁾。このようなポリマーアロイの開発の歴史を表1にまとめた。

2000年代の初期までは、異種ポリマーの機械的混合では、リアクティブプロセッシングや相容化剤の適用によっても、 μm オーダーの分散粒径制御に留まり、より微細なモルフォロジーの形成には限界があると考えられてきた。最近、井上らはポリフェニレンエーテル (PPE) とエチレン・グリシジルメタクリレート共重合体 (EGMA) とを特殊な二軸押出機を用いて高せん断条件下で溶融混合することにより、分散EGMA粒子内にPull-inされたナノサイズのPPE粒子が存在するようなモルフォロジーのアロイを形成させ、耐熱性と耐衝撃強度の双方に優れたPPEアロイの創出に成功したと報告している⁷⁾。この場合、

表1 ポリマーアロイの開発の歴史

年代	技術の推移	開発事例
1950~1960	「第一世代ポリマーアロイ」 ◇ 材料の欠点を補うため 少量の他成分の添加・共重合	HIPS ABS PPブロックポリマー
1965~1970	「第二世代ポリマーアロイ」 ◇ 相溶性のアロイ	PPE/HIPS ABS/PC
1975~1995	「第三世代ポリマーアロイ」 ◇ 複数の材料の特徴を活かす ◇ 非相溶系のアロイ ・ 組成比 $\approx 1/1$ ・ 相容化剤 ・ リアクティブプロセッシング	PA/MAH-EPDM PPE/PA PC/PBT PA/PO PA/St-フェニルマレイミド PA/環状PO
2000~	「高度化された第三世代ポリマーアロイ」 ◇ 非相溶系のアロイ ・ モルフォロジー、微分散制御 ・ 高せん断、特定の相容化剤	PP/PLA ABS/PLA PPE/EGMA PC/PBT(ナノ分散制御) PC/ABS(ナノ分散制御) PVDF/PA11(ナノ分散制御)

* Fujita, Harunori
住友化学(株) 石油化学品研究所
袖ヶ浦市北袖 2-1 (〒299-0295)
fujitah7@sc.sumitomo-chem.co.jp
2011.5.13 受理

EGMA の混合比が 5 % 程度と少量であっても、リアクティブブレンドにより特性が発現し、スーパーエンジニアリングプラスチック並みの機械特性や誘電性能を示すとしている。

3. 相容化剤の種類

これまで、いろいろなポリマーの組み合わせに対して、相容化するために種々の相容化剤が開発検討されてきた。相容化剤とはポリマーにおける界面活性剤である。大別すると、以下に示すように 3 つのタイプの相容化剤を挙げることができる。A ポリマーと B ポリマーの混合において、①A ポリマーとの親和性が非常に高い部分と、B ポリマーとの親和性が非常に高い部分を併せ持つポリマー、②A ポリマーとの親和性が非常に高い部分と、B ポリマーと反応する官能基を併せ持つポリマー、③A ポリマーと B ポリマーの両方に反応する官能基を併せ持つポリマーもしくは化合物の 3 つである⁸⁾。①の典型的な例は、A-B ブロックコポリマーあるいは、A ポリマーに B ポリマーがグラフトした共重合体である (図 1)。各々のブロックは、十分な絡み合いが生じる程度の長さが必要であり、大きく長さが異ならないほうが、界面の安定化の効率が良いとされている。ブロックコポリマーの場合、A-B 型が最も界面安定化に適するとされているが、その反面、界面からの引き抜きが起こりやすかったり、引張伸びが向上しにくかったりする場合もある。このような場合には、マルチブロックやグラフトタイプによって改善される場合がある。②、③の相容化剤は、カルボキシ基、エポキシ基、水酸基、オキサゾリン基といった官能基を持つポリマーや、無水マレイン酸のように二重結合と酸というような 2 つの反応する部位を持つ化合物である。多くの相容化剤が上市されているので、一例を表 2 に示す。

4. リアクティブプロセッシング (反応型相容化剤)

ブレンド系の溶融混練時の分散挙動は、G. I. Taylor⁹⁾の式で表わされる。

$$D = [C\sigma/\eta \dot{\gamma}] \cdot f(\eta_0/\eta) \quad (1)$$

D : 分散粒径 σ : 界面張力 η_0 : マトリックス粘度
 η : 分散相の粘度 C : 定数 $\dot{\gamma}$: セン断速度

すなわち、ブレンド系の相容性を示す実用的な目安である分散粒子の径は、式(1)から明らかなように、①界面張力、②せん断速度、③ポリマーの溶融粘度比に支配される。したがって分散粒子の径を小さくするには、界面張力を下げ、高いせん断を印加し、溶融粘度比をコントロールする

図1 非相容系ポリマーアロイの構造形成におけるブロックもしくはグラフトポリマー添加の効果

ことが重要である¹⁰⁾。

リアクティブプロセッシング法は、ポリマーを溶融混練りする加工機を反応の場に利用する方法の総称であり、次のような特徴が挙げられる。

- ①コンパクトで連続プロセスである。
- ②溶融混練が効率的に行われ、短時間 (数秒から 10 分) で反応が起き、製品はペレット形態で得られる。
- ③バルク状態での反応なので、低公害である。
- ④投資効率がよく、経済性に富む。

また非反応型相容化剤と反応型相容化剤を比較すると、次に示すように、反応型相容化剤が一般に優れている。

- ①相容化剤の生成がアロイの形成と同時に進行するので経済的である。
- ②相容化能が大きい。

両相容化剤の機能性を直接に比較した研究はきわめて少ないが、Kirsch は反応型相容化剤では 0.1 部の添加レベルで十分だが、非反応型タイプは 2~15 部と、かなりの差があると指摘している¹¹⁾。

一方、井上¹²⁾はリビング重合により、末端カルボキシ化 PS と末端エポキシ化 PMMA を合成し、各種の方策でアロイを形成してその効果を分散粒子の径で比較している。図 2 にその結果を示したが、反応型系>非反応系>ブレンド系と順序づけられ、反応型タイプの相容化力が大きい。このことは反応系では、押出機中での溶融混練過程で相容化剤が生成されることから、界面への配位がスムーズに行われるが、非反応系では相容化剤がブレンド系に添加されるので、界面への拡散が必ずしも十分に行われず、理想的な配位を取り得ないためであると思われる。

表2 代表的な市販相容化剤

(1) 非反応型相容化剤

相容化剤	対象樹脂
SEBS	PP, PE, PS, PPE
水添 SBR	PP, PE, PS
PP-g-PMMA	PP, PMMA, AS
PE-g-PMMA	PE, PMMA, AS
PE-g-PS	PE, PS, PPE
PP-g-PS	PP, PS, PPE
PC-g-AS	PC, AS
PC-g-PS	PC, PS
PE-g-AS	ABS, AS, PC, PE
PP-g-AS	ABS, AS, PC, PP
PC-g-AS	PC, AS
PC-g-P	PC, PS

(2) 反応型相容化剤

相容化剤	対象樹脂
MAH-PP, MAH-PE	PP, PE, PA, PET, PBT, PC
MAH-SEBS	PP, PE, PA, PET, PBT, PC
OH-PP	PP
GMA-PE	PP, PE, PA, PET, PBT, PC
Ox-AS	AS, PET, PBT, PPS, PC
Ox-PS	PS, PET, PBT, PPS, PC, PPE
MAH-PS	PS, PPE, PA

MAH: 無水マレイン酸 Ox: オキサゾリン
GMA: グルシジルメタクリレート

5. 実用例

相容化技術を用いた高機能材料の開発においては、複数の高分子から新規の性能を新たに発現させる場合もあるが、現実的には、ある特定の高分子材料を別の高分子で改質したいというニーズが多いと考えられる。エンジニアリングプラスチックにエラストマーを分散させて、もとの樹脂の特性を保ちつつ、耐衝撃性や割れを改善するといったケースが代表例であり、この際にエラストマーがうまく分散するように相容化剤を使用するのである。個別のケースにおいて、この相容化技術を用いて改良する物性は多岐にわたっている。もともと添加剤の名称としての「相容化」剤は、熱安定剤、帯電防止剤などと異なり、改良したい性能ではなく改良する手段に過ぎない。これは、とりもなおさず相容化により、改良が期待される高分子の性能が多様であるためである。実際、特許情報や各社カタログなどでも公開されているとおり、相容化剤は上記の耐衝撃性改良はもとより、磨耗性や熱安定性、耐冷熱性など様々な物性の改良に使用される。

さらに反応型の相容化剤の場合、相容化機能とは別にその反応性からポリマーの末端官能基封止剤としての役割を有したり、材料中に分散されるフィラーとの界面の接着の改良に効くこともある。また様々な物性に同時に影響を及ぼすため、逆に好ましくない変化を生じることもある。特に成形加工における注意すべき影響としては、流動性の低下が挙げられる。この場合の対策としては、非反応型の相容化剤の使用が考えられるが、先述のとおり一般的には必要添加量が増加する傾向となる。

6. 相容化剤の選定

先述のように、分散粒径を小さくするためには界面張力を下げることが重要であるが、この際、改質対象樹脂に応じて、適切な官能基を持つ相容化剤の選定が重要となる。

図2 ポリスチレン(PS)/ポリメチルメタクリレート(PMMA) (70/30)系の分散粒子径と混練時間の関係

反応型相容化剤に用いられる代表的な官能基を表3に示す¹³⁾.

一例として、相容化剤としてのエポキシ基の反応について図3に示すが、この反応性は、COOH基>OH基>NH₂基の順である。したがって当該相容化剤はCOOH基を主として有するPBT樹脂やPET樹脂などを中心に展開されている。

改質対象樹脂の官能基については、主に末端基の構造を把握することが重要である。たとえばポリアミドと酸無水物の反応では、図4の様にポリアミド鎖の末端のNH₂基が反応しているとされている。ただし、ポリアミド鎖中との反応も報告されており¹⁴⁾、混練温度などの反応条件を勘案して適切に選定する必要がある。

この高分子の末端基に関しては，一般的な高分子の構造式として知られているものと異なることがある。

これは高分子の重合触媒や溶媒の影響であったり、性能改良のため敢えて末端を修飾しているケースがあるためである。これについては、樹脂メーカー各社のノウハウとして開示されていない場合が多いため、実際に期待した相容化効果が得られない場合は相容化剤の官能基を変更する必要がある。

相容化剤の反応性は、官能基の種類だけでなく、相容化剤が含有する官能基の量やその導入様式（主鎖中，末端，グラフト），また相容化剤自身の分子量などの影響を大きく受ける．図5はポリ乳酸にEGMAを同一条件で混合したサンプルの電子顕微鏡写真である．通常のグレード（左）

表3 改質対象樹脂の官能基と組み合わせるべき相容化剤の官能基

井出文雄：実用ポリマーアロイ設計，29(1996)，工業調査会　に筆者が加筆	
相容化剤の官能基	改質対象樹脂の官能基
酸無水物基	アミノ基，水酸基
カルボキシシル基	エポキシ基
エポキシ基	カルボキシシル基，水酸基，アミノ基
オキサゾリン基	カルボキシシル基

図3 エポキシ基の反応

図4 ポリアミドと酸無水物基含有相容化剤との反応

図5 ポリ乳酸・EGMA コンパウンドの電子顕微鏡写真

でも EGMA がサブミクロンサイズで分散しているが、相容化剤の分子構造を最適化することにより同一官能基種、同じ添加量であってもナノサイズの分散となっていることがわかる (右)。

反応型相容化剤は各社から市販されており、基本的にはこれまで述べたように改質対象樹脂と改質材の仲立ちをして両者がよく混ざるように設計された添加剤の位置づけとなるものであるが、一方で相容化技術を用いてそれ自身がうまく混ざる改質材として設計したものもあり、これも相容化剤として市販されている。ポリエステルを改質する際、添加するオレフィン系エラストマーの分散性を改善するために、EGMA を混合するケースが前者であり、グリシジル基を共重合したエラストマーをポリエステルに直接添加するケースが後者である。後者の場合は、それ自身に改質材としての効果を発現させるために添加量は多くなる。

7. おわりに

以上のように、相容化技術を用いた高分子素材の開発は、様々な因子が複雑に絡み合っていることから、すべてを把握した上での設計は未だ困難であり、現実的には試行錯誤的に開発されている状況があるのは否めない。

今後、ベース樹脂、改質樹脂、相容化剤、のそれぞれの

製造・開発に携わる部門・メーカーが連携し、混練装置も含めたトータルの開発により、材料開発のスピードアップがはかれることに期待したい。

参考文献

- 1) 今井昭夫：Polyfile, **11**, 12(2010)
- 2) 井上隆：ナノポリマーアロイの相溶化と混練条件の最適化, 4 (2010), 技術情報協会
- 3) 今井昭夫：成形加工, **11**(4), 267(1999)
- 4) 今井昭夫：ナノポリマーアロイの相溶化と混練条件の最適化, 3章4節, 4章1節, 6章3節(2010), 技術情報協会
- 5) 井出文雄, 児玉恒雄, 長谷川章：高分子化学, **29**, 259(1972)
- 6) 井出文雄：実用ポリマーアロイ設計, 工業調査会, 1(1996)
- 7) Furuta, M., Koyama, Y., and Inoue, T.: *e-Journal of SoftMaterials*, **3**, 49(2007)
- 8) 眞田隆, 森富悟, 内海晋也：住友化学 2003-II, 42(2003)
- 9) Taylor, G. I.: *Proc Royal Soc (A)*, 146, 501(1934)
- 10) 井出文雄：実用ポリマーアロイ設計, 29(1996), 工業調査会
- 11) Kirsch, M. A.: *Repr Chem Mark Ecen* 198th, 33(1990)
- 12) 中山明成, Guegan, P., Macosko, C., 井上隆：Polym Prepr Jpn, **42**, 3860(1993)
- 13) 井出文雄：実用ポリマーアロイ設計, 29(1996), 工業調査会
- 14) 秋山三郎：プラスチックの相溶化剤と開発技術 (秋山三郎編), 9(1992), シーエムシー