ポリプロピレンの無水マレイン酸グラフト反応に 及ぼす混練装置および混練条件の影響について

井上 公雄*・山根 泰明*・山際 信之*

The Effect of Mixer Type and Operating Conditions on Graft Reaction of Maleic Anhydride on Polypropylene

Kimio INOUE*, Yasushi YAMANE*, Nobuyuki YAMAGIWA*

This study investigates effects of mixer type and operating conditions on the graft reaction of maleic anhydride (MAH) on polypropylene using a 2-stage type (NEX-T 50; combination of continuous mixer NCM 50 with single screw extruder, KE 65) and 1-stage type (corotating twin screw extruder KTX 44). The graft reaction by the NEX-T 50 achieved a higher reaction level than that achieved by the KTX 44. The high grafting efficiency of the NEX-T 50 is attributed to microscopic dispersive and distributive mixing of MAH and peroxide in polypropylene in the NCM at a relatively low resin temperature. The MAH grafted PP was then blended with PA 6, and the impact strength of the alloy was measured. The alloy of the PP grafted using the NEX-T 50 showed higher impact strength than that produced in the KTX 44.

Key words: Graft reaction/Polypropylene/Maleic anhydride/Continuous mixer/Twin screw extruder/Polymer alloy

1. 緒 言

ポリマーの重合・解重合・グラフト化などの反応に、ポリマー混練装置を利用するポリマーリアクティブプロセッシング技術が注目を集めている^{1),2)}。

ポリマーリアクティブプロセッシングには、ポリマーを熔融・可塑化し、反応成分・触媒などを均一に分散する、反応に必要な温度で一定の時間を保つ、反応副生成物あるいは余剰の反応剤を除去する、反応物のポリマーを押出加工するなどの多様な工程および操作が含まれ、パッチ式混練機、連続式混練機、二軸およ

び単軸押出機など各種のポリマー混練装置が利用されている^{2),3)}。

高粘度ポリマー中に反応剤を均一に混合するためには、高いトルクに耐えるポリマー混練装置が適している。特に二軸押出機はポリマーの熔融、反応剤の混合、反応副生成物の除去などの一連の操作を1台の機械で行えるため、リアクティブプロセッシングに適しているとされている¹⁾⁻⁵⁾。しかし、どのようなポリマー混練装置がリアクティブプロセッシング用として適しているか比較検討した例は少ない。

本研究では、二段型混練装置および一段型の二軸押出機の2機種について、ポリプロピレン (PP) への無水マレイン酸グラフト反応を行い、混練装置およびその操作条件が反応に及ぼす影響を明らかにすることを試みた。

* (株)神戸製鋼所 機械エンジニアリング事業本部
産業機械工場 テクニカルセンター
高砂市荒井町新浜 2-3-1 (〒676)
Technical Center, Industrial Machinery Plant,
Engineering Machinery Division,
Kobe Steel Ltd.
2-3-1 Niihama, Arai-cho, Takasago, Hyogo 676 Japan
1994. 8. 16 受理

Fig. 1 IR spectrum of MAH grafted PP

2. 試験材料および試験方法

2.1 試験材料

グラフト反応には、PP (ホモポリマー, MFR=8 (g/10 min), 住友化学工業製), 無水マレイン酸 (MAH, 試薬特級, 和光純薬製), 過酸化触媒 (以下 P.O., と略す, 2,5 dimethyl-2,5 di(*t*-butylperoxy) hexane, 日本油脂製) を使用した。

無水マレイン化 PP (以下 *m*-PP と略す) と, ナイロン 6 (PA 6, 1013 B, 宇部興産製) と混合し, ポリマーアロイを製造した。

2.2 試験方法

a. グラフト化率の測定

PP に MAH をグラフト化させた場合の反応率を, 次の通り赤外線分光法 (FT-IR) による測定方法で調べた。

グラフト化物を冷凍粉碎した後, 残留未反応の MAH を除去するため, 8 h ソックスレー抽出し, 乾燥する³⁾。乾燥物を加熱キシレンで溶解し, 加熱プレスで厚さ 0.1 mm 程度のフィルムを成形し, その FT-IR を測定した。

1785 cm⁻¹ の MAH の C=O 吸収と, 840 cm⁻¹ の PP の C-H の吸収によるもので行い, C-H 吸収に対する C=O 吸光度比で反応度を比較した⁶⁾。Fig. 1 に IR チャートを示す。

2.2 物性の確認

a. メルトフローレイト

PP の分子鎖切断を調べるため, メルトフローレイトを測定した。測定条件は, 230°C, 2.16 kg 荷重による。

Fig. 2 NEX-T50, cobination of continuous mixer (NCM 50) with single screw extruder (KE 65) (NCM 50; Chamber diameter : 50 mm, Rotor type : LD, Rotor L/D : 7, Maximum rotor speed; 1150 rpm. KE 65; Cylinder diameter : ϕ 65 mm, Maximum screw speed:150 rpm)

Fig. 3 KTX screw configurations for grafting maleic anhydride and *m*-PP+PA 6 polymer blending

Table 1 Results of grafting maleic anhydride on PP

Run No.	Mixer	Rotor	Production rate (kg/h)	Rotor speed (rpm)	Specific energy (E_{sp}) (kWh/kg)	Discharge resin temp. (°C)	MFR 2.16 kg 230°C	IR absorbance ratio C=O/C—H
PP natural							8	0.001
N-1	NCM	LD	20	600	0.291*	191**	81	0.168
N-2	NCM	LD	20	1150	0.253*	195**	82	0.193
N-3	NCM	LD	50	670	0.235*	191**	38	0.179
N-4	NCM	LD	50	1150	0.263*	200**	57	0.129
N-5	NCM	LD	80	1150	0.230*	197**	52	0.165
K-1	KTX	Screw 1	80	300	0.164	225	53	0.074
K-2	KTX	Screw 2	80	300	0.174	219	43	0.021
K-3	KTX	Screw 3	80	300	0.184	219	41	0.019
K-4	KTX	Screw 4	80	300	0.154	211	39	0.012

* Specific energy is total of NCM and KE

Recipe, MAH : 1.0 wt%, P.O.: 0.05 wt%

** Discharge resin temperature from KE

b. アイゾット衝撃強度の測定

射出成形にて成形した試験片にノッチを付け、 -30°C でアイゾット衝撃強度を測定した。試験条件は JIS K 7110 に準拠して行った。また、試験片の状態調節は、JIS K 7100 に準拠し、20 点測定の実値を採用した。

c. DuPont 式落錘衝撃試験の測定

アイゾット衝撃試験と同様に射出成形品について、 -30°C で測定した。測定の要領は JIS の落錘衝撃試験 JIS K 7211 に準拠した。測定は 50 点行い、50% 破壊高さにより、その強度を比較した。

2.3 混練試験装置

a. 二段型混練装置 (NEX-T)

神戸製鋼所製異方向回転二軸連続式混練機 (MIX-TRON NCM) は、ローターの両端をベアリングで支持し、ローターのチップとバレル内面の間のクリアランスを広くして、高速回転に耐える構造となっている。混練物の温度、混練度 (比エネルギー) は、混練機への材料供給量、ローター回転数、混練機出口の絞り (オリフィス)、混練機の加熱あるいは冷却によって制御できる。混練機単独では押出能力が無いため、単軸押出機と組み合わせて用いられる⁷⁾。Fig. 2 に試験に用いた二軸連続式混練機 (NCM 50) と単軸押出機 (KE 65) を組み合わせた二段型混練装置 (NEX-T 50) の主な仕様とローターの形状を示す。

b. 一段型混練装置 (KTX)

神戸製鋼所製同方向回転かみ合型二軸押出機 (KTX) は、セグメント化したスクリュおよびバレルで構成され、混練する材料および混練の目的に応じて自由に組み替えることができる。また、混練と押出の機能を兼

ね備えている。Fig. 3 に本試験に使用したスクリュ径 $\phi 44\text{ mm}$ の二軸押出機 (KTX 44) の主な仕様と、スクリュ構成を示す。

試験には、二軸押出機の混練では一般的なニーディングディスクと、混練機のローターに類似したローターセグメントを使用した。

3. 実験結果

3.1 グラフト反応に及ぼす混練装置および混練条件の影響

NEX-T (NCM) および KTX により、PP に MAH を 1 wt%, P.O. を 0.05 wt% 加えて混練し、グラフト化反応を行い、混練装置の操作条件と混合物に加えられた機械的エネルギー (比エネルギー)、混練物の温度、MFR および FT-IR の吸光度比を測定した。データの一部を Table 1 に表示した。

Fig. 4 には比エネルギーと FT-IR 吸光度比の関連を示す。KTX による混練物は NEX-T による混練物に比べて広い比エネルギーの範囲で FT-IR 吸光度比が低い値を示し、グラフト化率が低いレベルに留まっていることを示している。

Fig. 5 には MFR と FT-IR 吸光度比の関連を示す。NEX-T 混練物は MFR の広い範囲にわたって高いグラフト化率を示している。

a. NEX-T によるグラフト反応

NCM は、混練機に供給された樹脂に高速回転するローターにて強いせん断を加え、短時間に PP を溶融する。ローターの回転数は 1150 rpm まで可変であり、混練機内での滞留時間は、生産量によるが 10~40 s と短いにもかかわらず、一般に高度の混合・分散

Fig. 4 The effect of specific energy on grafting MAH on PP (IR absorbance ratio($\text{C}=\text{O}$ 1785cm^{-1})/($\text{C}-\text{H}$ 850cm^{-1}). ■: NEX-T, □: KTX screw 1, ◆: KTX screw 2, ◇: KTX screw 3, ▲: KTX screw 4

が行われる。

NEX-T による混練物については、Fig. 5 に示す通り、広い MFR の範囲にわたって高いグラフト化反応が進んだことがわかった。

ポリオレフィンのグラフト反応は P.O. による分子鎖へのラジカル生成および無水マレイン酸との反応によるが、PP の場合には、P.O. ラジカルによる分子鎖の切断による高流動化⁸⁾、ポリエチレンの場合には架橋反応によるゲルの生成⁹⁾が同時に進む。すなわち PP への MAH のグラフト反応は P.O. の濃度を高めると増加し、MFR も増加する傾向にある。ポリマーの分子切断あるいは架橋反応をできるだけ抑制し、グラフト反応を選択的に進めることができれば、ポリマーのもつ本来の機械的強度を保ちつつ改質が行えることになる。

Figs. 6, 7 には、NEX-T 混練物の MFR と FT-

Fig. 6 Relation between Q/N of NCM and grafting MAH on PP (IR absorbance ratio ($\text{C}=\text{O}$ 1750cm^{-1})/($\text{C}-\text{H}$ 850cm^{-1}))

Fig. 5 The relation between MFR and IR absorbance ratio of m -PP ■: NEX-T, □: KTX screw 1, ◆: KTX screw 2, ◇: KTX screw 3, ▲: KTX screw 4

IR 吸光度比に及ぼす Q/N (生産量 (Q) と NCM ローター回転数 (N) の比) の影響を示す。 Q/N の変化によって、MAH グラフト化物の MFR を広い範囲で制御できることを示している。Table 2 は NEX-T 混練物について、NCM の出口および単軸押出機 (ストランドダイ付き) の出口にて採取した試料について、FT-IR 吸光度比を求めた結果を示す。NCM の出口で採取したサンプルはまだ MAH のグラフト反応が進んでいないが、押出機およびダイスを通すことによってグラフト反応が進行し、FT-IR 吸光度比が増加することがわかる。

NEX-T による混練物が、KTX による混練物に比べて高いグラフト化率を示す原因は、NCM には出口にオリフィスが設けられており、混練物の温度制御が容易なこと、高速で回転するローターの混合・分散作用により PP に MAH および P.O. が微視的に均一に混合できるためと考えられる。すなわち P.O. の分解を抑えるため低い温度に混練物を保ちながら、かつポリマーにグラフト化剤を均一に混合し、さらに単軸

Fig. 7 Relation between Q/N of NCM and MFR of m -PP

Table 2 IR absorbance ratio of *m*-PP discharged from NCM and KE

Run No.	Mixer	Rotor	Production rate (kg/h)	Rotor speed (rpm)	Specific* energy (kWh/kg)		Resin temperature discharged from (°C)		IR absorbance ratio(C=O/C-H) discharged from	
					NCM	NEX-T	NCM	KE	NCM	KE
N-2	NCM	LD	20	1150	0.215	0.253	226	195	0.000	0.149
N-3	NCM	LD	50	670	0.195	0.235	181	191	0.013	0.138
N-4	NCM	LD	50	1150	0.218	0.263	226	200	0.001	0.100
N-5	NCM	LD	80	1150	0.191	0.230	205	197	0.000	0.127

* Specific energy in NCM and NEX-T (Total specific energy of NCM and KE)

Recipe, MAH : 1.0 wt%, P.O.: 0.05%

押出機中でグラフト反応を進めることができたものと考えられる。二段型混練装置は、二軸押出機など一段型に比べて駆動モーターが2台必要であるなどの欠点があるが、混練機には、混合・分散、押出機には押出と各々機能を分担させることによって最適な制御が可能であり、一般のコンパウンディングの他にリアクティブプロセッシング用としても特徴を発揮できるものとする。

b. KTX によるグラフト反応

二軸押出機はコンパウンディング用のほかにリアクティブプロセッシング用として多く利用されている。しかしこれまで述べたように PP への MAH グラフト反応については、スクリュ形状および操作条件を変えてみたが、NEX-T に比べて MAH のグラフト反応はいずれも低いレベルにしか到達しなかった。

また、それぞれのスクリュ構成において、一段のみの混練部をもつスクリュの場合と、二段の混練部を設けたスクリュの場合とで、FT-IR によるグラフト化率に、若干の差しか見られないことから、グラフト反応の反応率は、樹脂熔融部分（最初の混練部）での混練が支配的であり、二段目の混練部はローター、ニーディングの各構成ともあまり影響していないものと思われる。

いずれにしても、二軸押出機の場合は、混練部分を高速で回転させると、押出部分も同一回転となるため、押出部分での不要な発熱は避けられない。したがって、NEX-T で実現したような MFR の変化を制御しながら高いグラフト反応率を達成できる操作条件を見出すことは難しいと思われる。

今回の実験は、各セグメント構成とも最も基本的な構成に留まったため、ニーディングディスクとローターセグメントの顕著な差を見るには至らなかった。

一連の実験は、MAH および P.O. の濃度を各々 1.0 wt% および 0.05 wt% に固定して実施した。P.O. の濃度を高めるとグラフト化率は高められると思われるが、今回は混練装置によるグラフト化反応の差に重点をおいて実験を進めた。

3.2 ポリマーアロイ化による評価

NEX-T で製造した *m*-PP と、それと同程度のグラフト化率で、ニーディングディスクタイプのスクリュ (Screw 1) により KTX で製造した *m*-PP を、それぞれ同一条件で PA6 とポリマーアロイ化し、その衝撃強度を比較した。結果を Table 3 に示す。なお、NEX-T と KTX の混練物についてグラフト化率を合わせるために表に示した通り、KTX による混練の場合には MAH の混合比率を増加させた。NEX-T でグ

Table 3 Impact strength of polymer alloys produced from PA6 (70%) and *m*-PP (30%) Mixing conditions : KTX 46 (100kg/h 400rpm)

	Mixer used for grafting	Compositino* of feedstock (wt%)	Production rate (kg/h)	Rotating speed (rpm)	IR absorbance ratio of <i>m</i> -PP	Izod impact (kJ/m ²)	DuPont impact 50% (mm) Falling weight : 2.0 kg
a	NCM 50	MAH : 0.75 P.O.:0.05	50	1150	0.099	1.4	890
b	KTX 44	MAH : 1.00 P.O.:0.05	50	300	0.091	0.98	659
c	Non grafting PP	—	—	—	—	0.64	137**

* The composition of feedstock was fixed as in the table above, to keep grafting conversion at the same level.

** Falling weight : 1.0 kg.

Fig. 8 Morphology of alloy of *m*-PP (produced by NEX-T) and PA6 (Sample a in Table 3, $\times 6000$)

ラフト化したものの方が明らかに強度が高くなっており、Fig. 8 に示すように、均一なモルフォロジーを呈している。

4. 考 察

冒頭で述べたように、ポリマーリアクティブプロセスには、

- ① ポリマーを熔融・可塑化し、反応成分・触媒などを均一に分散する、
- ② 反応に必要な温度で一定に保つ、
- ③ 反応副生成物あるいは余剰の反応剤を除去する、
- ④ 反応物のポリマーを押出加工する

などの工程が含まれる。

NEX-T による混練は、①の工程と②以下の工程が完全に分離されており、反応を開始する前に、NCM 内部でポリマー、P. O., MAH を予備的に充分混合し、KE 内部で反応温度に保つことによってグラフト反応が進行している。いっぽう、KTX による混練は、①、②の工程が同時に進行しており、反応剤が充分に混合されないうちに反応が始まり、一部不均一な部分を形成しているものと思われる。したがって、今回のような反応系では、NEX-T のような二段型の混練機構がグラフト化反応率を高め、かつ MFR の変化を制御できる点で適しているものと思われる。

NEX-T で行ったような混練状態を KTX で実現するためには、短時間で熔融・可塑化・混合を行い、一方では、局所的な反応を避けるため、混練物の急激な温度上昇を抑える必要がある。短い滞留時間内に反応剤を充分に混合するためには、スクリュの高速回転を必要とするが、二軸押出機では、混練部を高速回転とすると押出部も高速回転するため混練物の発熱は避けられず、MFR の変化も大きくなりやすい。NEX-T

のような二段型混練装置で行った混練状態を一段型の KTX で再現するのは難しいと思われる。

5. 結 論

二段型混練装置 (NEX-T) および一段型の二軸押出機 (KTX) を用いて、PP への MAH のグラフト反応を行い、以下のことがわかった。

- ① NEX-T と KTX を比較すると、NEX-T による混練物の方が無水マレイン酸のグラフト反応率が高い。
- ② NEX-T における混練物のグラフト反応は主として単軸押出機 (KE) 中で起こる。NEX-T のグラフト化率が高い原因は連続混練機 (NCM) 中で、低い温度に保ちながら反応剤を微視的に均一に混合できるためであると考えられる。
- ③ PP は P. O. によって分子鎖が切断し、MFR が高くなるが、NCM における Q/N を変化させることによって MFR の変化を抑えながら、高いグラフト化率を達成できる。
- ④ *m*-PP と PA により製造したポリマーアロイの低温衝撃強度は、NEX-T による *m*-PP で製造したポリマーアロイが高い値を示した。KTX に比べて NEX-T によるグラフト反応の均一度が高いことが原因であると思われる。

参 考 文 献

- 1) Utracki, L. A.: *Intern. Polym. Proc.*, 2(1), 3 (1987)
- 2) 井上公雄: *Plastic Age Encyclopedia 進歩編*, 242, (1991), プラスチックス・エージ
- 3) Xanthos, M.: *Reactive Extrusion. Principle and Practice* (1992), Hanser
- 4) Frund, Z. N.: *Plastics Compounding*, 9(5), 24 (1986)
- 5) Tucker, C. S. and Nichols, R. J.: *Plast. Eng.*, 43(5), 29 (1987)
- 6) 井出文夫, 児玉恒雄, 長谷川章: *高分子化学*, 25, 167 (1968)
- 7) 井上公雄: *合成樹脂*, 34(1), 37 (1988)
- 8) Greci, J., Xanthos, M. and Todd, D. B.: *Twin screw reactive maleation of EPR*, Polymer Processing Society, 7th Annual Meeting, Hamilton, Canada April 21~24 (1991)
- 9) Greci, J., Biesenberger, J. A. and Todd, D. B.: *Reactive extrusion in a single screw extruder: Maleation of polyethylene*, International Polymer Processing 7th Annual Meeting, Hamilton, Canada, April 21~24 (1991)