

2015A1948

BL19B2

アイソタクチックポリプロピレン (PP) / 熱可塑性エラストマー2成分
ブレンド系における熱膨張挙動と PP 格子定数及び長周期の温度変化
Study on Temperature Dependence of Crystalline Structure and Long
Period of Injection-molded Isotactic Polypropylene/Thermoplastic
Elastomer Binary Blends

小野 道雄^aMichio Ono^a^aダウ・ケミカル日本株式会社^aDow Chemical Japan, Ltd.

ポリプロピレン/熱可塑性エラストマーブレンドの長周期及び格子定数の温度変化を小角 X 線、広角 X 線散乱測定を用いて調べた。PP 長周期は温度と共に増大した。エラストマーブレンドにより PP 長周期は大きく増加し、高メルトインデックス (低粘度) のエラストマーブレンド系ほど長周期の温度変化が大きくなることがわかった。また PP 格子定数は a, c 軸はエラストマーブレンド系において大きく増加したが、 b 軸は若干小さくなることがわかった。各格子定数の温度変化はエラストマーのメルトインデックスと強い相関があることもわかった。

キーワード： 小角 X 線散乱、広角 X 線散乱、長周期、格子定数、熱膨張係数、射出成形、ポリプロピレン、熱可塑性エラストマー

背景と研究目的：

エラストマー強化ポリプロピレン (以下 TPO) とはアイソタクチックポリプロピレン (PP) にエチレン系熱可塑性エラストマー及び必要に応じてフィラーを熔融混練したポリマーアロイであり、自動車のバンパーやインストパネルなどの大型重要保安部品に大量に使用されている。エラストマーやフィラーで PP を強化することで材料の物性を自動車用保安部品としての物性値を満足するレベルまで高めることができる。近年ではこれら TPO 部品は意匠部品としての役割も担っており、見栄えや外観も重要視されるようになってきている。中でも熱変化に対する寸法変化 (線膨張係数: CLTE) の抑制が課題の一つである。TPO の CLTE は $5.0 \sim 10 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ 程度であり、鉄 ($1.0 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) と比較すると 5~10 倍も大きい。これにより熱変形による鉄部品との隙間及び干渉が発生することになり、意匠性の悪化を招くことになる。従って TPO 部品における面内方向の CLTE の低減が大きな技術課題となっている。

これまでの社内検討では PP/種々のエチレン系熱可塑性エラストマーのモデル TPO を熔融混練で作製、射出成型法で試験片を作製して CLTE を評価してきた。その結果、相対的に面内方向に低い CLTE を示す TPO では以下の三つの特徴があることがわかった。1) エラストマードメインがラメラ形状である (面内方向にシート状に分散し、それらが厚み方向に積層した構造)。2) PP 結晶格子の a, c 軸が面内、 b 軸が面直に選択的に配向、3) 熱機械分析データ (TMA) の温度/寸法プロファイルにおいて、PP のガラス転移温度域に明瞭な変局点が存在することを見出している [1-3]。1) はエラストマードメインと PP の界面張力が温度上昇により不安定になり、安定な球状に戻ろうとする力が PP マトリックスドメインの膨張を抑えようとするのが面内方向の CLTE の抑制に寄与していると考えている。しかしながら 2) については PP 結晶格子の a, b, c 各結晶軸の格子間隔の温度変化が影響していると思われるが、格子間隔と温度との関係が明らかになっていないため、推測の領域を出ない。また 3) については変局点が PP のガラス転移温度付近で見出されることから、PP 非晶部の温度変化に関係した変化が関係していると思われるが、温度変化と PP 長周期の関係が明らかになっていないため、推測の域を出ない。今回これらを明らかにするためにエラストマードメイン形状の異なる TPO 射出成型サンプル (ドメイン形状が球状及びラメラ形状) を準備した。球状ドメインの TPO 成型品では面内方向の CLTE は相対的に大きいことが分かっている。今回 SPring8 放射光を利用して、これらのサンプルの PP 結晶格子間隔の温度変化及

び PP 長周期の温度変化と CLTE の変化との関係性を調べた。

実験：

PP はメルトインデックス (MI) (230°C 測定) が 30 g/10 min のアイソタクチック PP (hPP) を使用した。熱可塑性エラストマーは MI (190°C 測定) の異なる 6 種類のエチレン-1-オクテン共重合体 (EO) を使用した。各原料の MI 値と密度を表 1 に示す。本研究では EO は、同程度の密度のものを使用しており、MI 値のみが異なる。原料名の EO の後の数値は MI を示す。従って本研究は EO の粘度 (MI 値) 変化と SAXS、WAXS データとの関係性を調べていると考えて良い。

Table I Raw material information

Designation	Major properties	
	Melt Index at 190°C/ dg/min	Density/ g/cm ³
hPP	30 ^{a)}	0.900
EO0.5	0.5	0.868
EO1.0	1.0	0.870
EO0.5	5.0	0.870
EO30	30	0.870
EO200	200	0.870
EO500	500	0.874

a) Measured at 230°C

各 hPP-EO (70/30 w/w%) ブレンドは同方向二軸押し機による熔融混練により作製した。試験片は射出成形により作製した。試験片は 100°C で 24 時間熱処理を施し、熱及び残留応力履歴を取り除いたものを使用した。

BL19B2 ビームラインの温度可変 SAXS、WAXS 測定を行った。使用した X 線のエネルギーは 24 keV、カメラ長は SAXS 測定が 3,076 mm、WAXS が 783 mm であり、試料で散乱した X 線を PILATUS-2M 検出器により計測した。カメラ長はベヘン酸銀の回折プロファイルを用いて校正した。測定温度は SAXS 測定では -20~120°C まで 10°C 刻みで変化させた。WAXS は -20、0、25、40、60、100°C の各温度で測定を行った。X 線露光時間は各温度 10 s とした。X 線は試験片の厚み方向に平行に照射した。図 1 に試験片への照射方向を示す。

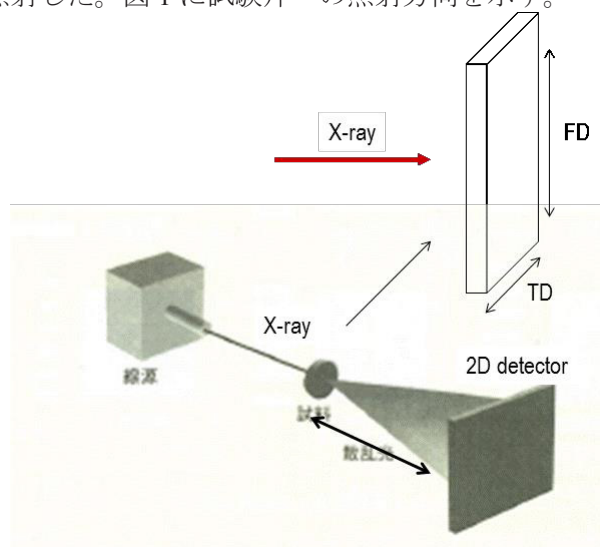


図 1. X 線照射方向

解析は 2 次元散乱プロファイルを 1 次元データ化したものを用いたが、本研究では流動方向の CLTE との関連を論ずるために、解析領域は SAXS では $85/95^\circ$ 、 $-85/-95^\circ$ 、WAXS では $80/100^\circ$ 、 $-80/-100^\circ$ で行った（流動方向）。図 2(a)、(b)に SAXS, WAXS の 2 次元散乱プロファイル上での解析領域を示す。

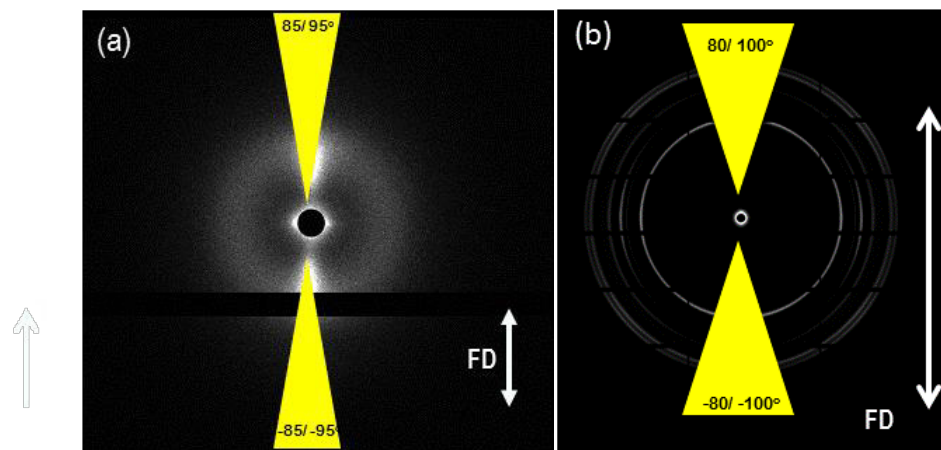


図 2. (a) SAXS 解析領域、(b)WAXS 解析領域

結果および考察：

まず試験片の電子顕微鏡で試験片の形態観察を行った。試験片の観察面を図 3 に、代表的なブレンド品試験片断面の観察結果を図 4 に示す。流動方向に平行な面のコア層の形態観察を行った。

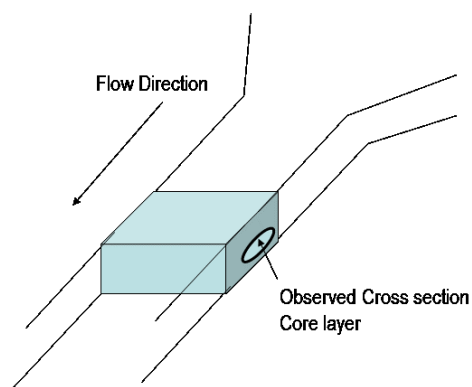


図 3. 電子顕微鏡観察面

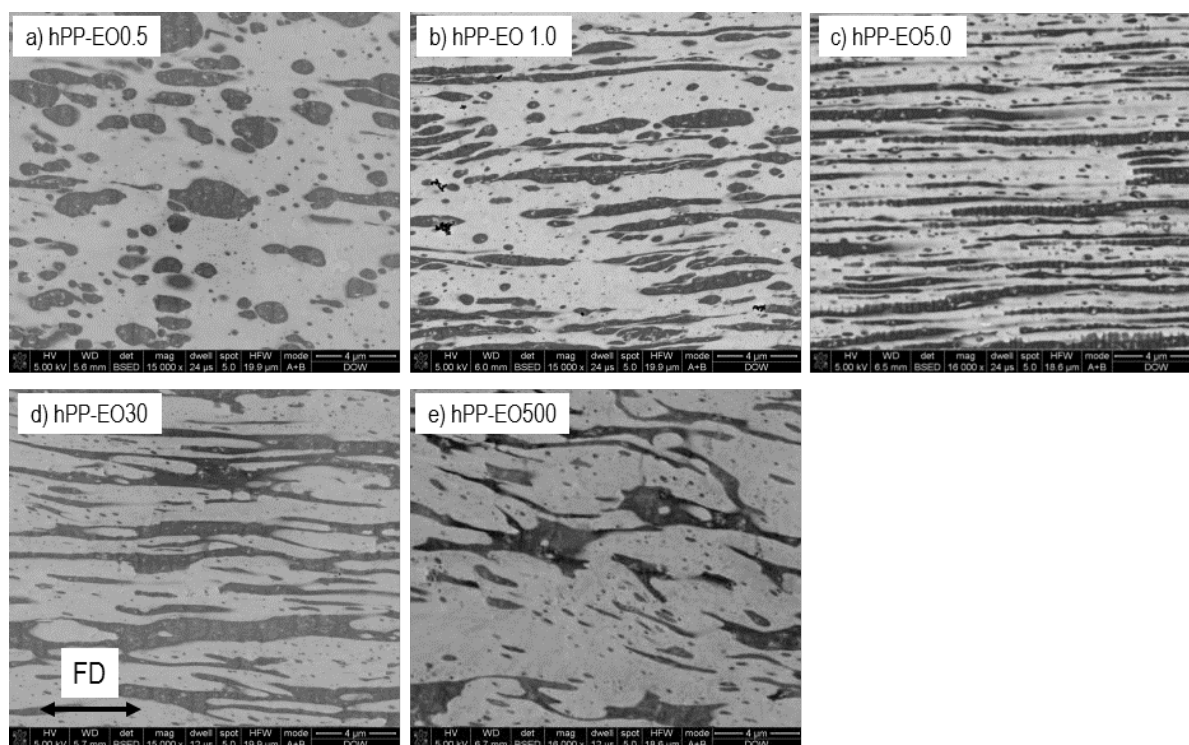


図 4. 射出成形品断面の電子顕微鏡観察結果：(a) hPP-EO0.5, (b) hPP-EO1.0, (c) hPP-EO5.0, (d) hPP-EO30 および (e) hPP-EO500

基本的には hPP と EO は非相溶もしくは部分相溶であり[4,5]、図 4 の明るい部分は PP マトリックス領域、暗い部分は EO ドメインであると思われる。EO の MI が上がる（EO が低粘度になる）ことで EO は流動方向に変形していく様子が観測された。

非相溶または部分相溶系のポリマーアロイの熔融状態でのマイナー成分の粒子径 R_n は、流動場中では基本的には Taylor の式(1)に従う[6]。

$$R_n = \frac{4\Gamma}{\dot{\gamma} \eta_m} \left(\frac{\eta_i}{\eta_m} \right)^{\pm 0.84} \quad \text{-----(1)}$$

ここで Γ , $\dot{\gamma}$, η_m , η_i は界面張力、せん断速度、マトリックスの粘度、マイナー成分の粘度を表す。本研究で用いたブレンド系は、(1) 同条件下での成形であること、(2) マトリックス PP は同一のものを使用していること、(3) EO の密度（またはモノマー量）は、ほぼ同一であることを考慮すると、せん断速度、マトリックス粘度及び界面張力は各アロイでほぼ同等と考えられる。従って EO 粒子径は粘度比に依存する。

本研究の系では MI が上がる（低粘度）につれて PP マトリックスとの粘度比が小さくなることで EO ドメインのせん断流動場での変形が容易になり高 MI の EO ドメインの変形が促されたものと思われる。

25°C での PP-EO0.5（数値は MI）の 2 次元 SAXS 散乱プロファイルを図 5 示す。子午線方向（流動方向）に大きく配向している様子が明瞭に観察される。温度可変時では強度（濃度）は変化するものの流動方向への配向は大きくは変化しなかった。またその他のアロイも同様に子午線方向（流動方向）への明瞭な配向が観測された。

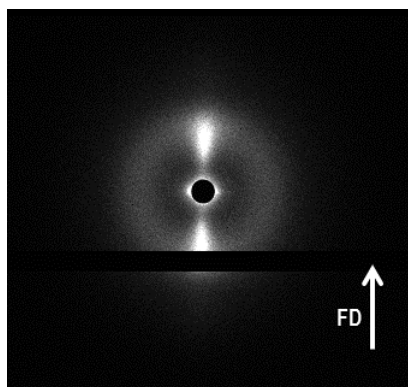


図 5. hPP-EO0.5 射出成形品の 2 次元 SAXS 散乱プロファイル

図 2(a)の解析領域で hPP-EO0.5 の各温度での 2 次元散乱プロファイルを 1 次元データ化して、散乱強度 (I) を散乱ベクトルの波数 (q 値) の関数としてプロットしたものを図 6 に示す。 $q=0.3 \sim 0.4 \text{ nm}^{-1}$ 近辺に明瞭なピークが観測される。これは d 値で $18 \sim 20 \text{ nm}$ に相当し、PP ラメラの長周期構造に由来するものと思われる。また強度は温度上昇と共に増加している。これは PP 非晶部が熔融し、結晶部との密度差が増加したことによると思われる。またピークトップは温度上昇と共に小角側に若干シフトしている。他のブレンド品も同様に、各温度における 1 次元データ解析を行った。

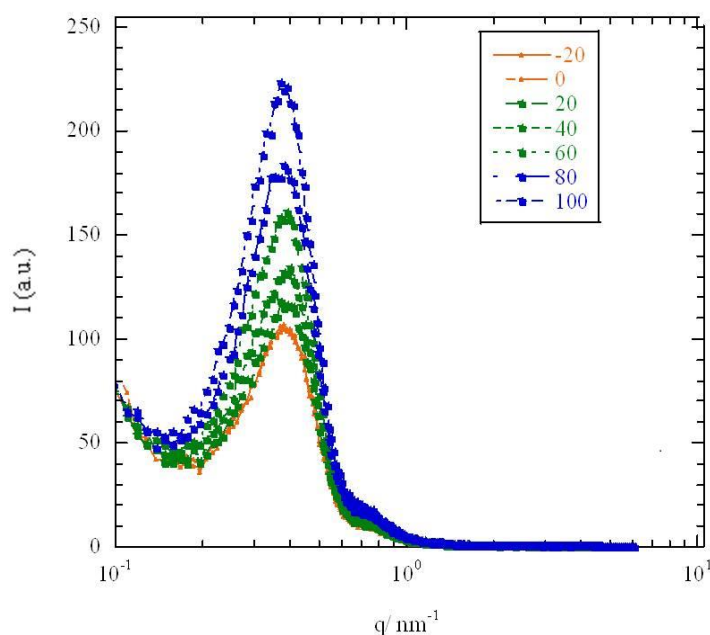


図 6. hPP-EO0.5 の各温度での 1 次元 SAXS プロファイル

図 7 に各ブレンド品の周期長と温度との関係をプロットした。各ブレンドの EO の後の数値は EO の MI 値である。数値が大きいほど低粘度である。また各ブレンド品の試験片の流動方向 (MD) の線膨張係数 (CLTE) も記載した。hPP 単身とブレンド品の周期長の絶対値を比較すると、ブレンド品の周期長が大きいことがわかる。PP 非晶領域に EO が存在し、非晶領域の厚みを厚くしているためと思われる。各ブレンド間では、高 MI (低粘度) の EO ほど周期長の温度変化が大きいことがわかる。これに関しての考察はまだ十分ではないが、PP 結晶/非晶界面に存在する EO が熔融することによって見かけ上、PP 非晶部の厚みが増すことと関係があると推測している。

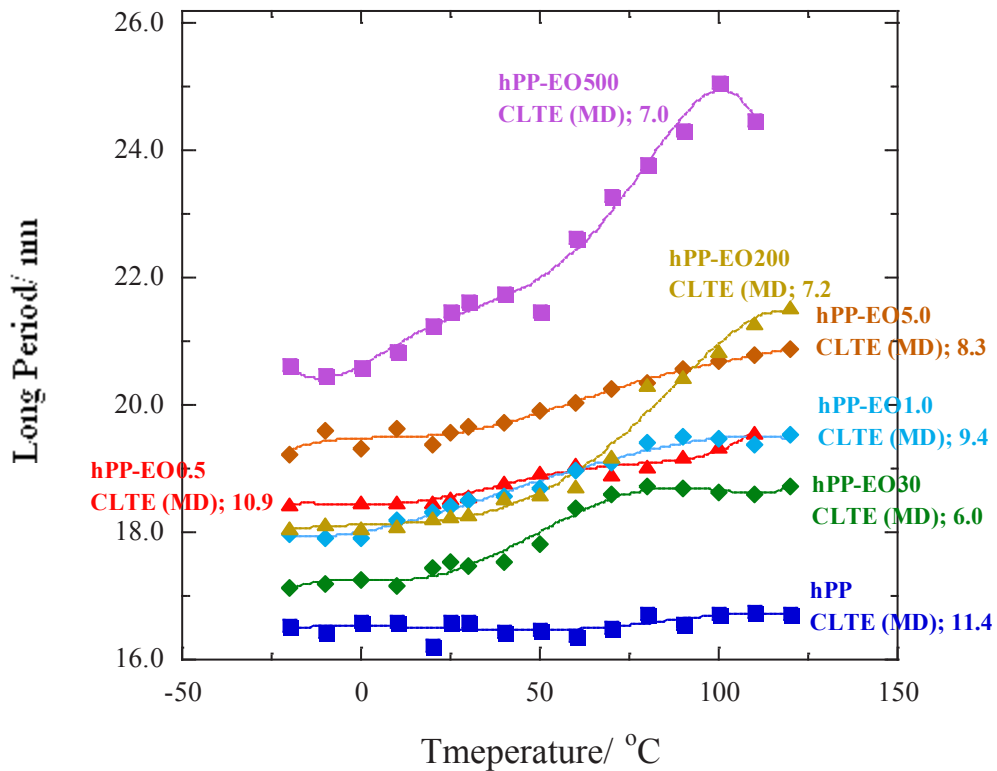


図 7. 各ブレンドの長周期と温度との関係

図 8 に 25°C での hPP-EO0.5 (数値は MI) の 2 次元 WAXS 散乱プロファイルを示す。SAXS ほど明瞭ではないものの、各格子面からの反射によるデバイリングの強度は方向によって異なり、配向している様子が観測される。特徴的なのは(040)面の回折が流動方向に対し垂直方向に配向している点である。これは SAXS 散乱プロファイルで確認されたラメラ面の c 軸方向が流動方向に配向していることと一致する。

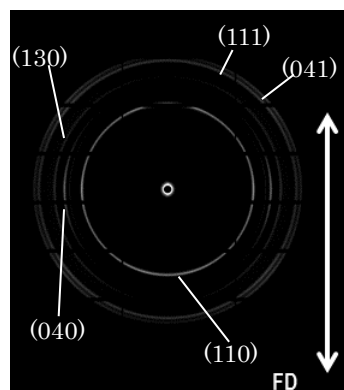


図 8. hPP-EO0.5 射出成形品の 2 次元 WAXS 散乱プロファイル

図 2(b)の解析領域で hPP-EO0.5 の各温度での 2 次元散乱プロファイルを 1 次元データ化して、散乱強度 (I) を散乱ベクトルの波数 (q 値) の関数としてプロットしたものを図 9 に示す。PP の α 晶由来の(110) (040) (130) (111)及び(041)面からの反射ピークが観測される。これに加えて β 晶の(300)面からのピークも観測された。

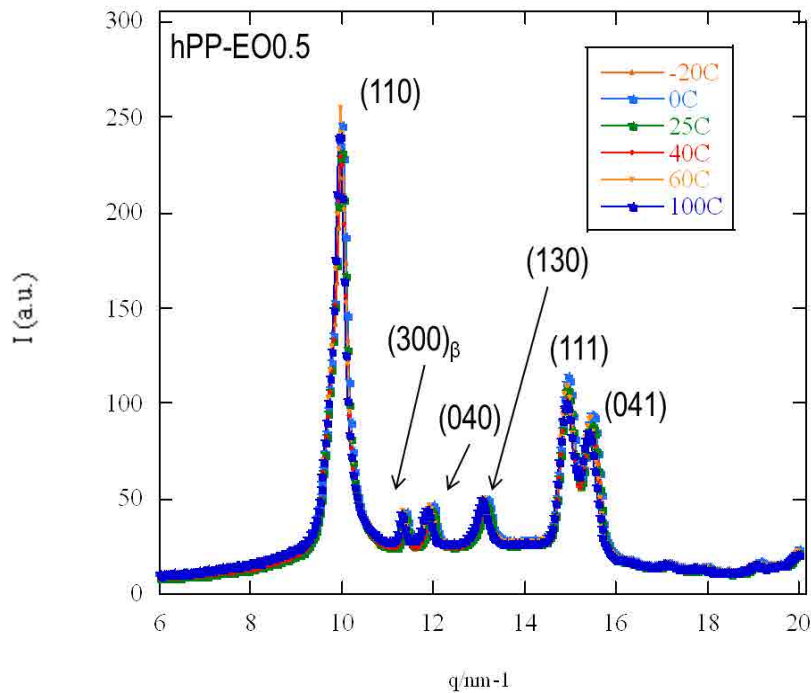


図 9. hPP-EO0.5 の WAXS プロファイル

他のブレンド品も同様に各温度に対して 1 次元プロットを行った。また各ブレンドの結晶（単斜晶）の各温度での格子定数 a 、 b 、 c は次式(2)、(3)から算出した[7]。

$$d = \frac{2\pi}{q} \text{-----(2)}$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} + \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta} \text{-----(3)}$$

ここで d_{hkl} は(hkl)面の面間隔、 β は a 、 c 軸のなす角でアイソタクチック PP の場合は $\beta=99^\circ$ である。本研究では β の温度変化は小さく一定とした。

結果を図 10(a)、(b)、(c) に示す。まず EO ブレンドにより各軸の絶対値が変化している点に注目したい。 a 、 c 各軸は長くなり、 b 軸は若干短くなっている。結晶軸の変化は基本的には格子振動の非調和性及び結晶弾性率の変化に依存する[8,9]。しかしながら PP と非相溶もしくは部分相溶[4,5]の EO 添加により、これらが変化したとは考え難く、図 2 の SAXS のデータを考慮して別の要因を考えるべきであろう。PP 非晶部は運動性が拘束された中間相と自由度の高い相からなることが報告されている[10,11]。この中間相は結晶と非晶の界面近傍に存在することから、結晶格子の運動性にも影響を与えていると思われる。ブレンド系では非晶部分に溶け込んだ EO が中間相の拘束を緩和する働きをすることは考えられる。これにより PP 結晶の運動性にも変化が生じたものと思われる。

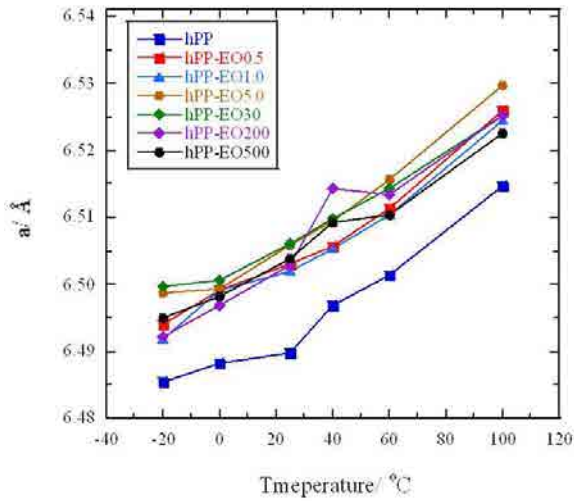


図 10(a). 各ブレンドの a 軸の温度変化

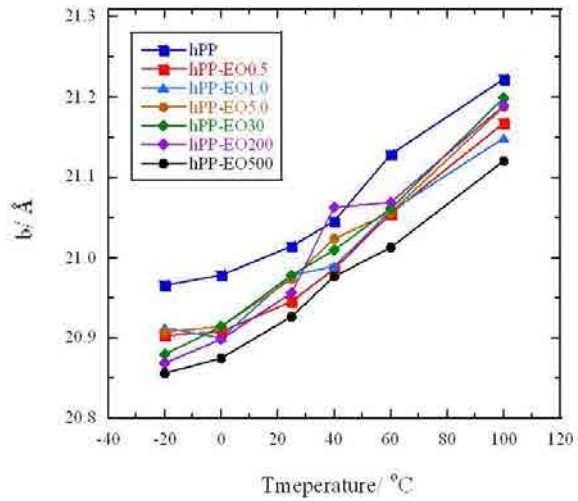


図 10(b). 各ブレンドの b 軸の温度変化

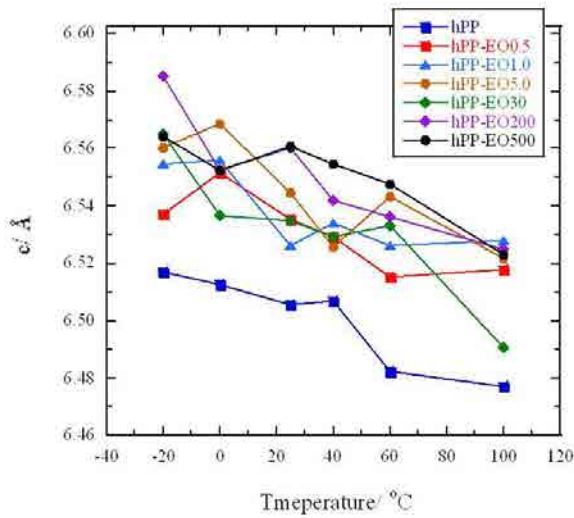


図 10(c). 各ブレンドの c 軸の温度変化

各格子定数の CLTE は、例えば a 軸の $CLTE(\alpha_a)$ は次式(4)から算出した。

$$\alpha_a = \frac{1}{a_{25}} \frac{\Delta a}{\Delta T} \text{-----(4)}$$

ここで a_{25} は 25°C における a 軸の格子定数、 Δa は -20°C と 100°C 間の a 軸の格子定数の温度変化、 ΔT は -20°C から 100°C の温度変化 (従って、この場合は 120°C) である。同様に b, c 軸の温度変化も求めた。図 11(a) に各格子定数の CLTE と EO の MI との相関を示した。図 11(b) に試験片 (バルク) の CLTE (MD: 流れ方向) と EO の MI との関係を示している。図 11(a) から a 軸は MI 依存性がなく、ほぼ一定であるのに対し、 b, c 軸は MI 依存性を示すところがある。特に c 軸は MI 依存性が大きく、MI=30 まではほぼ直線的に下がっていき、MI>30 からは逆に増加していく傾向を示す。この挙動は図 11(b) のバルクの線膨張と同じであり、 c 軸がバルクの線膨張と強い相関があることを示すものである。

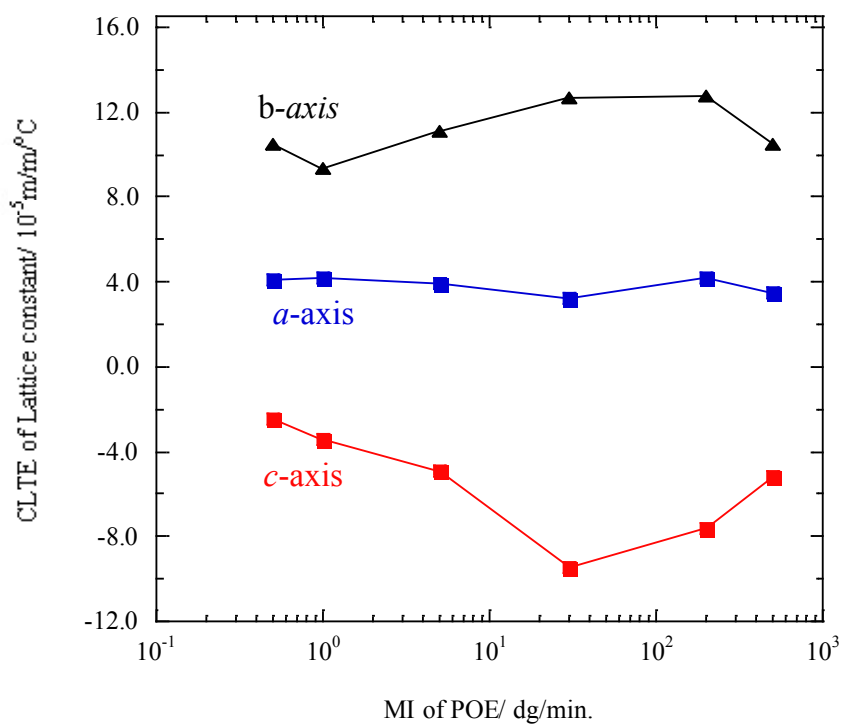


図 11(a). 各結晶軸の CLTE と EO の MI

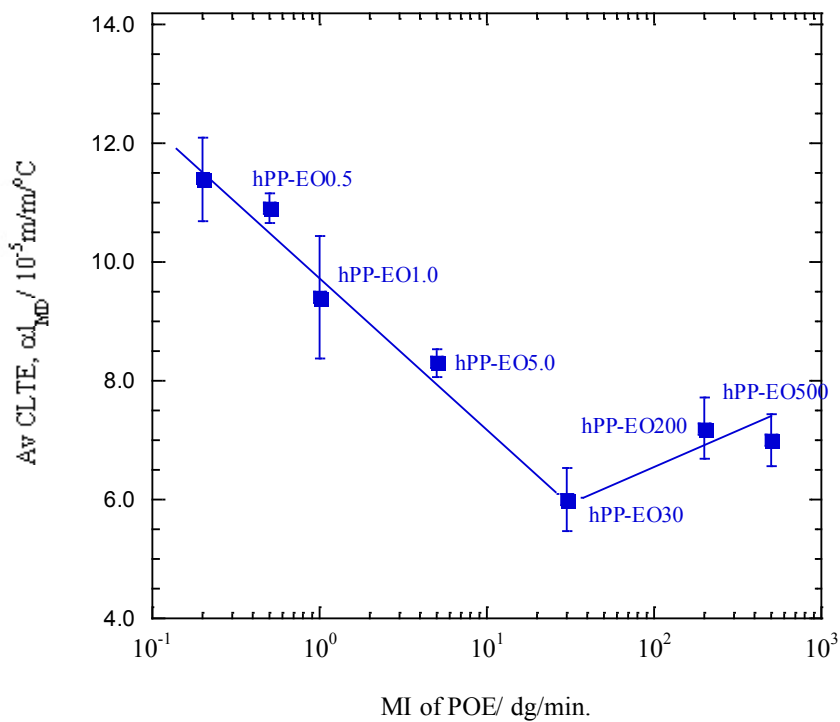


図 11(b). 各ブレンドのバルク CLTE と EO の MI

今後の課題：

本研究では PP とエチレン-オクテンエラストマーブレンドの粘度依存性を確認した。今後はコモノマー量、コモノマー種依存性も同様な実験ができればと考えている。また今回の実験で PP 非晶部の拘束相の緩和挙動の重要性が示唆されたので、NMR 等を用いてより詳細に調べる予定である。また今回の WAXS 測定で PP 結晶 *c* 軸とバルクの熱膨張に相関があることがわかったので、*c* 軸配向度を極点作図測定等で定量的に把握したいと考えている。

参考文献：

- [1] M. Ono *et al.*, *Polymer*, **46**, 4899 (2005).
- [2] M. Ono *et al.*, *Polym. J.*, **36**, 563 (2004).
- [3] M. Ono *et al.*, *J. Appl. Polym. Sci.*, **107**, 2930 (2008).
- [4] 佐野博成 他, 高分子論文集 **56**, 693 (1999).
- [5] C.J. Carriere *et al.*, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 1175 (1997).
- [6] G.I. Taylor, *Proc. Royal Soc.*, **A146**, 501 (1934).
- [7] 田所宏行, 「高分子の構造」, 化学同人, 京都(1976).
- [8] 中前勝彦 他, 高分子論文集 **42**, 241 (1985).
- [9] 中前勝彦 他, 高分子論文集 **42**, 361 (1985)
- [10] C. Hedesiu *et al.*, *Macromolecules* **40**, 3977 (2007)
- [11] Q. Zia *et al.*, *Macromolecules* **41**, 8095 (2008)

©JASRI

(Received: January 29, 2016; Early edition: September 22, 2017;
Accepted: December 18, 2017; Published: January 25, 2018)