

リアクティブプロセッシング 技術による高性能高分子材料の 構造制御と構造解析

住友化学工業(株) 石油化学品研究所
真田 隆
森 富 悟
内海 晋也

Morphology Control of Polymer Alloy by Reactive Processing and Morphology Evolution.

Sumitomo Chemical Co., Ltd.
Petrochemicals Research Laboratory
Takashi SANADA
Satoru MORITOMI
Shinya UTSUMI

It outlines the history of polymer alloys and reactive processing is explained in detail as the method for getting compatibilized polymer alloy of immiscible system. The polymer alloy of finely distributed structure is obtained by mixing, making block co-polymer in melt kneading process using a reactive compatibilizer. The PP/PA alloy system and the PPE/PA alloy system are explained in detail. Furthermore, the application of PP/PPE alloy system is also shown. The method of evaluating the morphology of polymer alloy is summarized. About the structural analysis technique of interface, the examples are shown focusing on the recent works.

はじめに

ポリマーアロイの歴史

近年、多くのポリマーアロイが開発され、それぞれの特性を活かして、幅広い分野で使われている。市販されているだけでも、さまざまな組み合わせのポリマーアロイが存在する(第1表)。ポリマーアロイの定義を高分子多成分系とすると、初期に開発されたポリマーアロイは、既に個々の樹脂の1グレードとして幅広く実用化されている。

ポリマーアロイの歴史を紐解いてみると、大きく三つの世代に大別される(第1図)¹⁾。2種類のポリマーの単純なブレンドやHIPS、ABSに代表されるブロック共重合体やグラフト共重合体及びこれらの共重合体とブレンドの併用系の第一世代は、1950年頃から1960年代の前半に技術的に確立された。上記以外の代表的な例としては、リアクターの中で、ポリプロピレンとエチレン-プロピレンのランダム共重合体を重合し、さらに熔融混練によってブレンドされたいわゆるブロックポリプロピレンが挙げられる。1つの材料の欠点を補うために、ブロックもしくはグラフト重合した

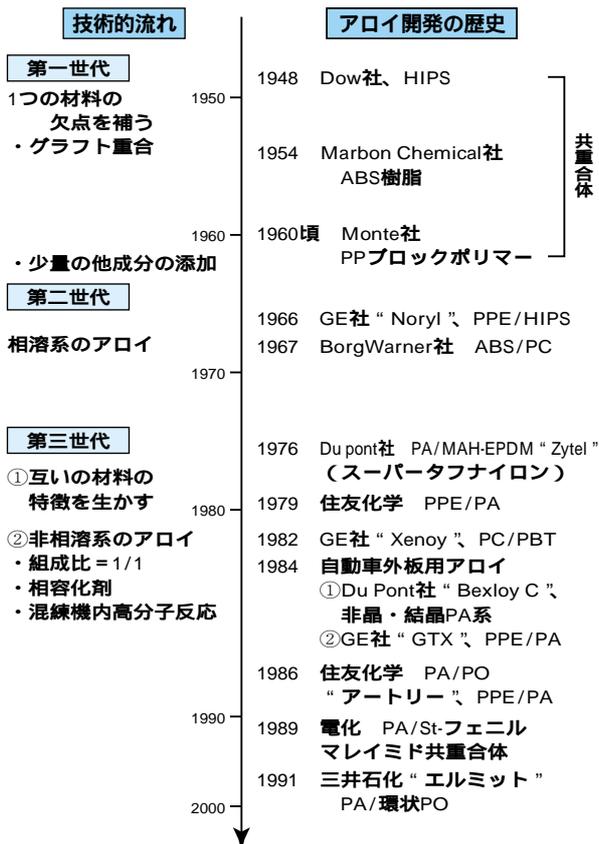
り、少量の他のポリマー成分を添加したものである。第二世代のポリマーアロイは、ポリフェニレンエーテル/ポリスチレンやポリカーボネート/ABSに代表される相溶系アロイであり、1960年代の後半に見出された。これらの相溶系ポリマーアロイは、今日非常に多く使われている。1970年代の後半には、Du Pontのスーパータフナイロン(ポリアミド/無水マレイン酸グラフトEPDM)を皮切りに、第三世代のポリマーアロイが、登場してくる。第三世代のポリマーアロイの特徴は、本来混ざり合わない、すなわち非相溶の組み合わせのポリマーを、化学反応(リアクティブプロセッシング)によってうまく混ぜ合わせ(相容し)たものである。種々の組み合わせのポリマーアロイが開発されており、従来は全く親和性がなく実用的でないと思われていた組み合わせにまで及んでいる。性質の大きく異なるポリマー(一般的に全く親和性のない場合が多い)の組み合わせを選び、双方の優れた性質を発揮しやすい、ほぼ1対1の比率でアロイ化することで、多様な性能のポリマーアロイが実現可能である。この第三世代のポリマーアロイの先駆的な試みは、1971年に日本で、井手ら²⁾によってなされ

第1表 現在上市されているポリマーアロイ

PE	PP	PS	ABS	PVC	PA	PBT	PET	PC	POM	PPE	PPS	PAr	PSF	SMI	TPU	PEI	PEEK
		PE			PE						PP						
					PP												
					環状PO												
PIB	EPR			NBR	エラストマー	エラストマー	エラストマー										
			PMMA	アクリル樹脂		アクリルゴム		PMMA									
				MBS	Br化PS		SMA	PS, SMA		PS							
		ABS		ABS	ABS	ABS	ABS	ABS		ABS			ABS	ABS	ABS		
			SMA			AAS		AAS									
			SMI														
PA	PA		PA		PA		PA	PA		PA	PA	PA	PA	PA			
		PC	PC		PC		PC					PC					PC
	PPE	PPE	PPE		PPE						PPE						
					PAr						PPS						
	PET					PET		PET		PET		PET	PET	PET			
			PBT					PBT	PBT	PBT							
			PSF														PES
											LCP					LCP	LCP
				TPU				TPU	TPU								

注) PE: ポリエチレン PP: ポリプロピレン PS: ポリスチレン PIB: ポリイソブチレン EPR: エチレンプロピレンラバー
 NBR: ニトリルラバー ABS: アクリルニトリル - ブタジエン - スチレン共重合体 SMA: スチレン - 無水マレイン酸共重合体
 SMI: スチレン - Nフェニルマレイミド共重合体 PA: ポリアミド PC: ポリカーボネート PPE: ポリフェニレンエーテル
 PBT: ポリブチレンテレフタレート PSF: ポリスルホン LCP: 液晶ポリマー PET: ポリエチレンテレフタレート
 MBS: メタクリレート - ブタジエン - スチレン共重合体 POM: ポリオキシメチレン Br化PS: 臭素化ポリスチレン
 AAS: アクリルニトリル - アクリレート - スチレン共重合体 PAr: ポリアリレート PPS: ポリフェニレンスルフィド
 TPU: 熱可塑性ポリウレタン PAr: ポリアリレート PSF: ポリスルホン SMI: スチレン - Nフェニルマレイミド共重合体
 PEI: ポリエーテルイミド PEEK: ポリエーテルエーテルケトン PES: ポリエーテルスルホン

第1図 ポリマーアロイの歴史¹⁾



た。無水マレイン酸変性したポリプロピレンとポリアミドの溶融混合によるアロイ化であるが、これはポリプロピレンにグラフトした無水マレイン酸とポリアミドの末端NH₂とが反応してグラフトポリマーが生成し、ポリプロピレン中のポリアミドの分散性が向上することを見出している。

非相溶系アロイ(第三世代のポリマーアロイ)の開発

1. 非相溶系ポリマーアロイのアロイ化の考え方

A, Bの二つのポリマーを混ぜた場合、相溶する組み合わせと相溶しない(非相溶)組み合わせの二通りに大別される。相溶する組み合わせは少なく、ほとんどが相溶しない組み合わせである。

相溶系ポリマーアロイは構成する二成分が分子単位で相溶するため単純に溶融混練するだけで均質に混ぜ合わせることができ、広い組成範囲でアロイ化が可能である。ポリマーアロイの性能はその組成比に応じて加成性を示す。

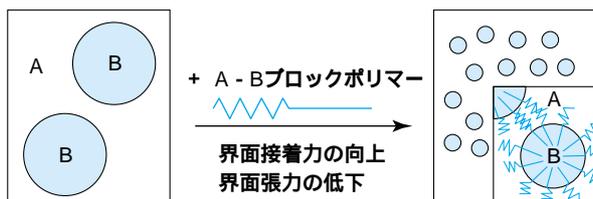
一方、相溶系ポリマーアロイにこだわらなければ、異なった特徴を持つ種々のポリマーの組み合わせを選ぶことができる。このような非相溶系の場合は、二つのポリマーが基本的に溶け合わず独立して存在する

ため、お互いの特性を併せ持つことが期待できる。しかし、このような組み合わせのものは物理的に混ぜ合わせても微分散化できず、期待した性能を発揮できないどころか、成形時に層状剥離を生じたり、著しい力学強度の低下を生じたりすることが多い。実用的なポリマーアロイの開発においては、いかにして異なるポリマーの間の界面を安定化して、均一微細で安定した分散構造を達成し、組み合わせた各々のポリマーの特徴を生かし、耐衝撃強度や製品外観、製品としての安定性を達成するかが課題である。すなわち、相容 (compatibility : “お互いに相容れあって” 一体化した材料を作る) 化させる技術の開発にかかっている。

2. 相容化剤

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 (compatibilizer) 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 (第2図)。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ポリマーもしくは、Aポリマーに相溶するか、非常に親和性の高い部分と、Bポリマーもしくは、Bポリマーに相溶するか、非常に親和性の高い部分を併せ持つポリマー、②Aポリマーもしくは、Aポリマーに相溶するか、非常に親和性の高い部分と、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。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。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、大きく長さが異なるほうが、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、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、

第2図 非相溶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



第2表 市販相容化材

(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 : グリシジルメタクリレート

③の相容化剤は、酸、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、二重結合と酸のように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、一例を第2表に示す。

3. 混練による構造制御

ポリマーアロイを製造する際、熔融混練が最も多く用いられる。ブレンド系の熔融混練時の分散挙動は、G.I.Taylor³⁾の液滴の変形のし易さを粘度比 (η_0/η_1) の関数として記述したものが最初である。

$$D = [C / \eta_0^*] \cdot f(\eta_0/\eta_1)$$

D : 分散粒径 σ : 界面張力 η_0 : マトリックス粘度
 η_1 : 分散相の粘度 C : 定数 $\dot{\gamma}$: せん断速度

N.Tokita⁴⁾は破碎と合体の考え方を導入することで、平衡状態に達した時の分散粒子径を記述した。

$$D = (12/\dot{\gamma}) \cdot P \cdot d \cdot \eta_0 / (\eta_1^* - 4P \cdot dEdK/\dot{\gamma})$$

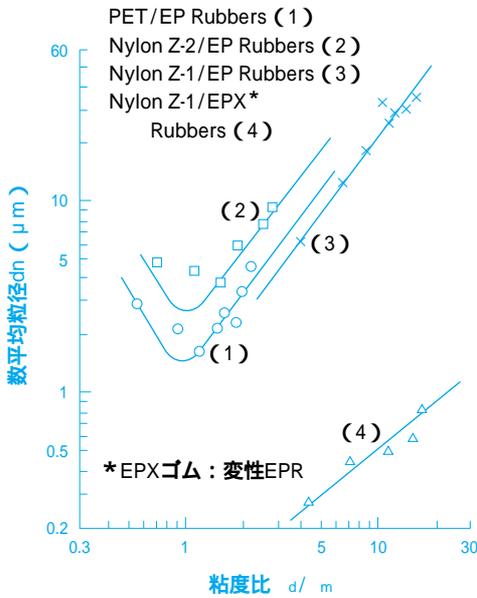
P : 分散粒子同士の衝突合体確率

d : 分散相の体積分率 η_0 : 系の粘度

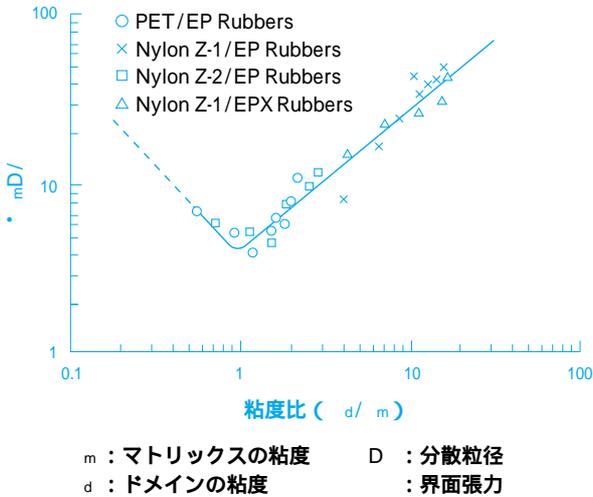
EdK : 分散相の巨視的破壊エネルギー

S.Wu⁵⁾は第3図に示すように分散粒子径が粘度比と明確な関係があり、粘度比が1のとき、分散粒子径が最小となることを見出した。さらにウエーバー指数

第3図 分散相とマトリックスの粘度比と分散相の数平均粒径 d_n (μm)



第4図 $\cdot mD/$ と d/ m との関係の無次元マスターカーブ⁵⁾(同方向二軸押出機使用)



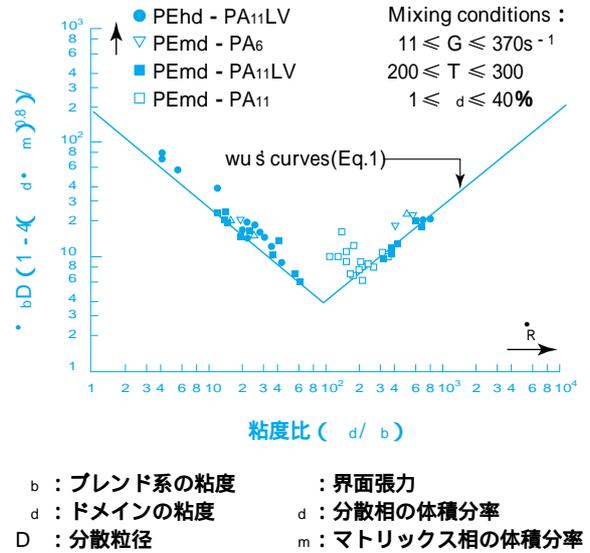
($We = \cdot D m/$) を用いて、

$$\cdot D m/ = 4 \left(\frac{d}{m} \right)^{0.84} \quad d/m > 1$$

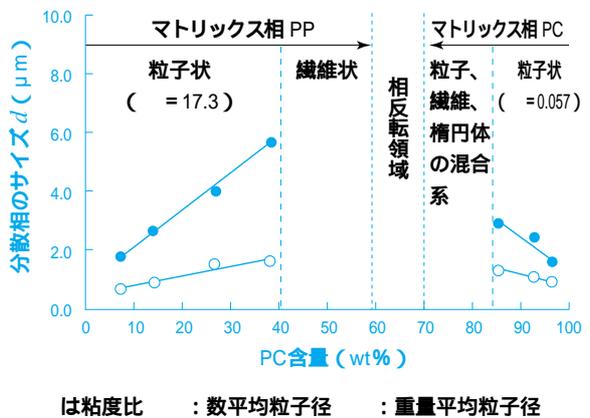
$$\cdot D m/ = 4 \left(\frac{d}{m} \right)^{-0.84} \quad d/m < 1$$

界面張力を考慮するとひとつの関係式で記述できることを見出した(第4図)。ここでは界面張力を下げするためにポリアミドと反応する官能基を持ったゴムを用いて検討している。N.Tokita やS.Wu の検討は分散相の体積分率が約20%の系での検討であるが、分散粒子径は、組成比によっても変化し、第5図に示すように共連続 (Co-continuous) や複雑な海島構造をとり相反転していく⁶⁾。Paul とBarlow は相反転の条件は $1/2 = 1/2$ で記述できるとした。このように組成分率が重要な因子であるため、共連

第5図 変形ウエーバー数 ($\cdot bD(1-4(d/m)^{0.8})/$) と d/ b との関係の無次元マスターカーブ⁶⁾



第6図 PP/PCブレンドの分散相のサイズとブレンドの組成比の関係⁷⁾



続領域を除き、Serpe ら⁷⁾ によってウエーバー指数の組成比をいれた変形ウエーバー指数が定義され、第6図のように整理されている。S.Wu やSerpe らの見出した関係からも明らかのように、ポリマーアロイの分散粒子径は、混ぜ合わせる2つのポリマーの界面張力の影響を最も大きく受ける。

4. リアクティブプロセッシングによる構造制御

非相溶系のポリマーアロイの構造を制御するには、前述の相容化剤を用いて2つのポリマーの界面張力を下げながらブレンドする方法が微分散化の面から適している。これには溶融混練法が多く用いられている。既存の相容化剤では最適なものがなかったり、単純な物理的な溶融混練では分散がうまくいかない場合が多いからである。化学反応を用いて溶融混練中に新

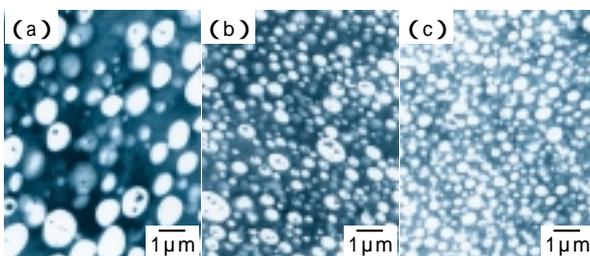
第3表 ポリマーAとポリマーBを化学反応を用いてアロイ化する方法

ポリマーBに反応する官能基Xを持つポリマーAを用いる方法	ex. PP + MAH - g - PP + PA
お互いに反応する官能基X, Yをそれぞれ持つポリマーA, Bを用いる方法	ex. PS + オキサゾリン基 - PS + MAH - g - PE + PE
ポリマーBと反応する官能基XとポリマーAと相溶(もしくは親和)するブロックA'を持つA' - Xを用いる方法	ex. PPE + PA + SMA)
ポリマーAと反応する官能基XとポリマーBと反応する官能基Yを併せ持つ化合物X' - Yを用いる方法	ex. PPE + PA + MAH
ポリマーA, Bがお互い反応し易い系で反応を触媒や反応抑制剤等を添加する方法	ex. ポリエステル + PC, PA

たな相容化剤を作り出しながら、微細な分散構造を形成できれば非常に効率的である。種々の系で反応系ポリマーアロイが検討されており、代表的な例を第3表に示す。

ここでは、化学反応性を持った相容化剤を用い、溶融混練法を用いたアロイ化すなわち、リアクティブプロセッシングの例として、PP/PAアロイについて述べる。リアクティブプロセッシングに用いた無水マレイン酸グラフトポリプロピレン(PP)のグラフト量が増加するに従い、このアロイにおける分散粒子径が小さくなる(第7図)。そのアロイから各々のポリマーの溶媒を用いて、PP, PAを抽出することにより、どちらの溶媒にも不溶な成分すなわち、混練機内で生成したPP - PAのコポリマーを単離することができる。MAH - g - PP中のMAHが多くなるに従い、コポリマー量の生成量が多くなり、これとともに分散粒子径が小さくなる(第8図)⁸。電子顕微鏡観

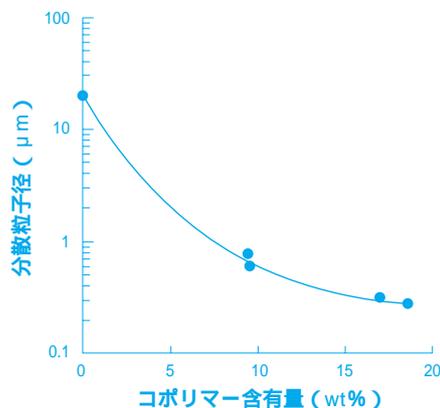
第7図 MAHグラフト量を変えた時の、MAH-PP/PAアロイのモルフォロジーと生成コポリマー量



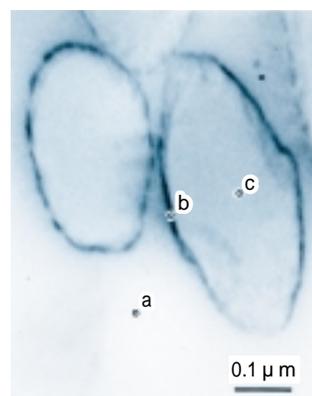
(PA相: 黒く染色)

	(a)	(b)	(c)
MAH-PP中のMAH含量 (wt%)	0.03	0.11	0.14
共重合体含量 (wt%)	9.6	17.1	18.7
PPの数平均粒子径 (μm)	0.61	0.32	0.28

第8図 コポリマー量と分散粒子径

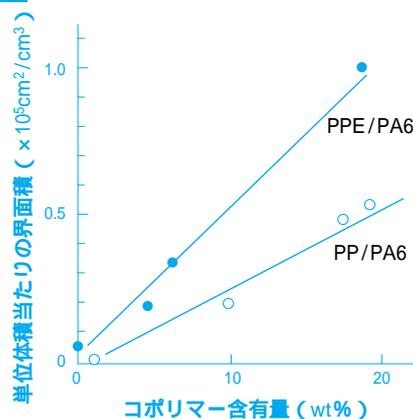


第9図 PP分散相表面にPA-PPコポリマーを観察



MAH-PP/PA = 30/70wt%系で、未反応PAを溶媒除去後、リンタングステン酸でPAを染色 (b : PA-PPコポリマー、c : PP)

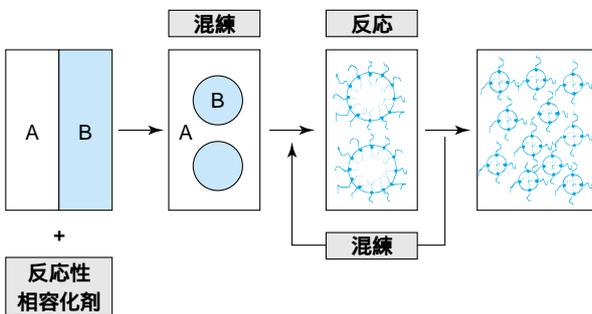
第10図 コポリマー含有量と単位体積当たりの界面積



察で、この生成したコポリマーがPPの粒子の周りに存在することが突き止められている(第9図)。さらに、粒子径が小さくなるに従い、PPとPAの界面積は増加するが、この界面積と上述の生成コポリマー量とは直線関係を示す。(第10図)。以上の結果は、リアクティブプロセッシングによって生成したプロッ

クコポリマーは、アロイ化する2つのポリマーの界面に存在し、一本のブロックコポリマー分子はある一定面積の界面を安定化する作用があることを示している。途中サンプリングできる混練機を用いた解析では、混練が進むに従い、生成するコポリマー量が増加することがわかっている。リアクティブプロセッシングによって微細構造が形成されていくメカニズムは、①せん断によって界面更新がocこり、②その界面で異種ポリマー間の反応がocこってブロックコポリマーが生成、③生成したブロックコポリマーが界面を安定化する(第11図)と考えられる。界面更新-反応生成-安定化を繰り返して微細構造が達成され、このプロセスで生成したブロックコポリマーは効率よく界面の安定化に寄与している。

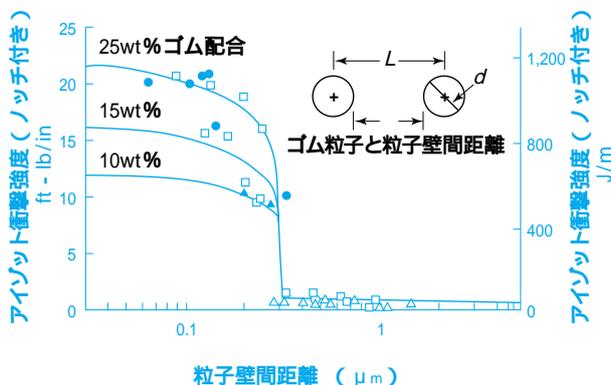
第11図 非相溶系ポリマーアロイのリアクティブプロセッシングによる相容化の機構



5. 衝撃強度の発現

衝撃強度を向上するために、ゴム(インパクトモディファイヤー)を添加するが、ポリマーによって最適なゴム粒子径があるとされている¹⁰⁾。PAで検討された例であるが、添加するゴム量によって衝撃強度が急激に高くなるゴム粒子径が異なる¹¹⁾。ゴム量が多いほど、より大きなゴム粒子径で衝撃強度が急激に高くなるポイントが見られる。この結果を、ゴム粒子間

第12図 ゴムの粒子壁間距離と衝撃強度



の距離に着目して整理すると、ある一定の粒子間距離(臨界粒子壁間距離)以下になると衝撃強度が急激に高くなることがわかる(第12図)。この臨界粒子壁間距離はポリマーの種類によって異なる¹²⁾。

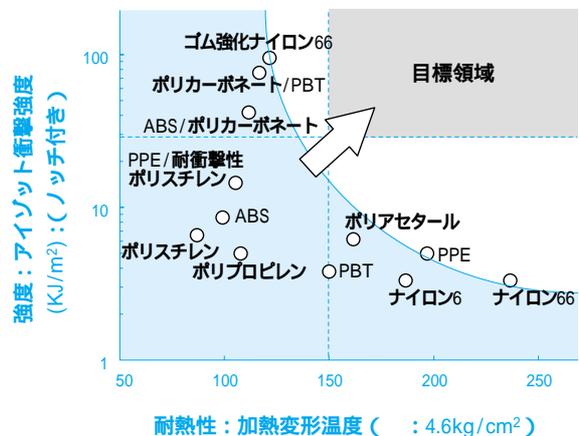
衝撃強度の発現機構としては、クレージングとせん断変形があり、せん断変形を誘発する機構としてキャビテーションが知られている。

6. PPE/PA ポリマーアロイの開発¹³⁾

(1) 非相溶な組み合わせ

開発当時、新規な自動車外板用材料として、①軽量化(樹脂化と薄肉化)②表面性能(易塗装性)③高生産性(射出成形)④経済性(汎用エンジニアリングプラスチックなみの値段)といった要求があった。このような市場要求を満足するために、これまで達成し得なかった高耐熱性、耐衝撃性、易加工性、耐薬品性を併せ持ち金属をも代替え可能な熱可塑性樹脂構造材料の開発を目標(第13図の領域)に掲げて検討を行った。既存の材料は耐熱性の優れるものは耐衝撃性が劣り、耐衝撃性を改良したものは耐熱性の低下が避けられず、高衝撃性と高耐熱性の両立は実現していなかった。当時、代表的な相溶系アロイであるポリフェンレンエーテル(PPE)/ポリスチレン(PS)系ポリマーアロイはその優れた性能からその市場が拡大していた。しかし、非晶性樹脂の組み合わせであることから、耐薬品性が悪く、耐熱性についても相溶系アロイであるがゆえに加成性のライン上にあった。PPEとPAの組み合わせは、非相溶であることから、PPEの耐熱性とポリアミド(PA)の耐薬品性や流動性を生かしたポリマーアロイとなることが期待できた。しかし、PPE/PA系ポリマーアロイは従来の相溶系アロイのように単純に溶融ブレンドしただけではうまく混ざり合わず、例えば物性面では衝撃強度や引張伸びが著しく悪化し期待した性能を発現し得なかった。

第13図 耐熱性と耐衝撃性のTrade-off打破¹³⁾



(2) 反応性アロイ化剤とリアクティブプロセッシング

単純な熔融ブレンドでは、微分散化しない非相溶なポリマーの組み合わせをアロイ化して実用化するには、両ポリマー間の界面張力を小さくし、両者を微細に分散させ、優れた性能を引き出す必要がある。このためには、両者に相溶するセグメントを持つ界面活性剤的なブロックコポリマーが必要である。既存のポリマーの中には両者に相溶するA - B型ブロックコポリマーは見いだされなかった。また、PPE、PAの両方に反応性を有する多官能低分子化合物や一方と相溶し他方とは反応性を有するポリマータイプの化合物では反応の制御がうまくできなかった。

PPE がラジカル反応に活性であることから、Xとしては炭素 - 炭素不飽和結合を選び、YとしてはPAの末端基（アミノ基）と反応するカルボン酸を選び、このX、Yの両方を持つ化合物を反応性アロイ化剤として用いた¹⁴⁾。炭素 - 炭素不飽和結合がPPEと反応し、カルボン酸はPAと反応する。この二つの反応は反応機構が異なるためお互いの反応に干渉せず、反応の制御が容易である。PPEとPAを熔融混練すると熔融粘度の低いPAがマトリックスを、熔融粘度が高いPPEがドメインを形成する。この反応性アロイ化剤を用いることにより、PPEの分散相は0.5 μm以下となった。分子内に二重結合のない無水コハク酸ではPPEを微細分散させる効果がないことから、この反応性アロイ化剤は分子内に炭素 - 炭素不飽和結合を持つが、反応中に炭素 - 炭素不飽和結合を生じることが必須である。具体的な化合物としては、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、無水シトラコン酸、シトラコン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、アコニット酸などが挙げられる。PPEと無水マレイン酸を熔融状態で混練することにより、PPEに無水マレイン酸がグラフトすることを見いだした。PPEと無水マレイン酸が結

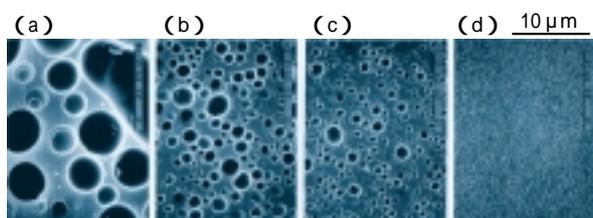
合した構造は、岡田らが二次元nmrをもちいて2種類の構造があることを明らかにしている¹⁵⁾。PAと酸無水物との反応については、熔融混練のような高温下では、PAの末端のアミノ基と酸無水物が反応してイミド結合を形成することが知られている。PPE - 無水マレイン酸 - PAの結合構造まで明らかになっている。添加量が0.6%程度までは、無水マレイン酸の添加量が増すに従い、PPEの分散粒子径が顕著に小さくなる¹⁶⁾(第14図)。PPE/PAアロイにおいても、PP/PAアロイと同様に各ポリマーの溶媒で抽出することによって、リアクティブプロセッシングで生成したPPE - PAブロックコポリマーを単離することができ、この場合もPPE/PAの界面積と生成したコポリマー量は、直線関係を示した(第10図)。

(3) 耐衝撃性の発現

衝撃強度の発現機構としては、クレージングとせん断変形があり、せん断変形を誘発する機構としてキャビテーションが知られている。PAにゴムを微細に分散させた系で、キャビテーションが観察されることが報告されている。マトリックスのPA中にゴムを存在させれば、従来のタフナイロンのように衝撃強度を改良することは可能であるが、流動性や耐熱性が低下することになる。耐熱性を損なわないで衝撃強度を改良するには、ゴムがTgの高いPPE相に囲まれた海(PA) - 島(PPE) - 湖(ゴム)構造が有利であると考えられる。この系では、海(PA) - 島(PPE) - 湖(ゴム)構造でも、高い衝撃強度を発現する。これは塑性変形時の応力分布を有限要素法で解析すると、PPEとPAの弾性率が近いために、ゴムの赤道からPPE相、PA相へと一様に減衰しながら広がっていくという結果が得られることで説明できる¹⁷⁾。PPE中に分散したゴムの弾性率が十分低く、PPEとの弾性率差が十分大きい時には、キャビテーションを生じ、顕著に大きな衝撃エネルギーの吸収を示す。一方、PPEとゴムに十分な弾性率差がなくキャビテーションを生じず、主にクレージングでエネルギー吸収した時は、あまり大きな衝撃エネルギーの吸収を示さない¹⁸⁾。耐熱性の高い島相にキャビテーションを生じさせうるゴムを入れる設計ができれば、衝撃強度を向上しつつ、耐熱性の低下を少なくすることが可能である。以上のようなリアクティブプロセッシング、ゴムの分散制御により、当初目標とした高衝撃・高耐熱の材料を開発することができた。

第14図 アイロイ化剤量によるモルフォロジー変化

PPE/PA/反応性相容化剤(48/52/Xphr)
[混練機中: 300、60kg/cm²、90sec]



	(a)	(b)	(c)	(d)
反応性相容化剤	0	0.05	0.10	0.5phr
数平均粒径	3.8	0.98	0.56	0.18μm

(SEM: クロロホルムエッチング、連続相: PA)

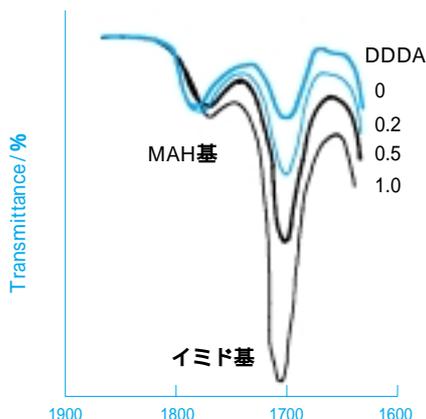
7. リアクティブプロセッシングのポリオレフィン/PPEアロイへの応用

PPは、機械的物性とコストパフォーマンスに優れた樹脂であり、自動車分野、電気分野等で広く使用

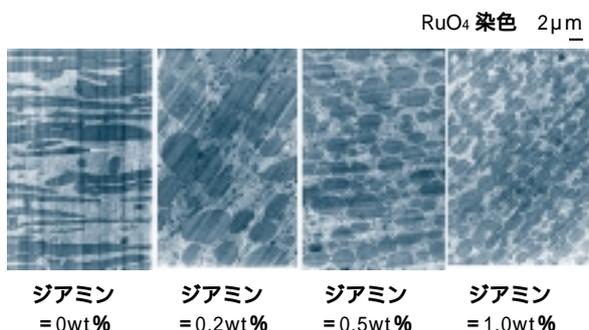
されている。しかしながら、耐熱性、高強度を求められる分野への応用は困難である。ガラス転移温度が高く、弾性率が高いPPEとポリプロピレン（PP）とをアロイ化することにより耐熱性、剛性の向上が期待される。PPとPPEをアロイ化する方法としては、PPEと相溶するPSt部とPPと親和性の高いエチレン・ブテンのコポリマー部分を持ったブロックコポリマーのSEBSが用いられる。St部の含量が多いSEBSのほうが相容化効果は大きい。しかし、SEBSによる相容化だけでは、射出成形でせん断がかかると層剥離したり、ウエルド部で強度低下が起こり、相容化は不十分なレベルである。

前述のリアクティブプロセッシング技術は、PP/PPEアロイにも適用が可能である。PPとPPE共に反応する官能基を持たないこと、お互い反応する官能基を持った化合物をPPとPPEに別々に導入することは困難かつ経済的にも不利である。そこでPPとPPE共に溶液混練で無水マレイン酸をグラフト変性し、ジアミン化合物でPPとPPEにグラフトした無水マレイン酸を結合する方法でアロイ化を行った。第15図に示すように反応して、イミド結合が生成していることがわか

第15図 PP/PPEアロイのIR¹⁹⁾ ジアミン化合物の添加量とイミド結合の生成



第16図 PP/PPEのモルフォロジー¹⁹⁾ ジアミン添加量の増大に伴い、PPEドメインが小粒径化



る。この系においても前述と同様にPP - PPEブロックコポリマーが生成しており、生成量が増加するに従い、PPEの分散粒径が小さくなっている。リアクティブプロセッシングによって、PP - PPEブロックコポリマーを生成させることで、PPEの分散粒径が微細化し（第16図）、ウエルド強度等の物性が著しく向上する¹⁹⁾。

高性能高分子材料のモルフォロジー評価

要求物性を実現するために、高分子材料の構造を設計し、種々の方法で構造を制御してより優れた性能の高分子材料の開発が試みられている。より優れた高分子材料を実現するためには、どのような構造が形成されているのか、正確に把握することが不可欠である。モルフォロジーを観察する方法は数多くあり、何を評価するのかの観点から大別すると、①形状・形態学的直接観察、②系の秩序性の観察、③分子レベルの混合状態の観察、と第4表のようにまとめられる²⁰⁾。

(1) 形状・形態の観察

・光学的手法での観察：光の透過や屈折率、光学異方性の違いによって観察するが、通常観察では光の波長により分解能の制約を受ける。共焦点レーザー顕微鏡では、0.2 ~ 0.5 μm程度の分解能で3次元での観察がなされている²²⁾。

・透過型電子顕微鏡（TEM）での観察：モルフォロジーを観察するのに最も多く用いられる方法である。一方の高分子成分を染色することで、分散状態を観察できる。染色方法は、いろいろ工夫されており、OsO₄：二重結合、アミノ基、水酸基、RuO₄：ポリオレフィンを含む種々の高分子（高分子種で染色濃度が異なる）、リンタングステン酸：PA、などが使い分けられたり、複合させたりして用いられている（第17図）²⁵⁾。最近では、サンプルを異なる角度から観察しコンピュータ上で再構成することにより、3次元的なモルフォロジーをレーザー顕微鏡より高いnmオーダーの分解能で観察する試みがなされている（第18図）²⁷⁾。一方、高分子種による透過電子のエネルギー損失差を画像化することで（電子分光結像法）無染色でのモルフォロジー観察の試みがなされている（第19図）²⁰⁾。この方法は、界面の厚み方向の組成分布も観察可能である。また、走査透過法（STEM）でも、電子ビームを30kV程度の低加速電圧で照射することで、例えば、PMMA/PSを密度の違いにより無染色で明瞭に見分けることができるようになってきている（低加速電圧STEM法）³⁰⁾。電子分光結像法や低加速電圧STEM法は、高輝度で鋭い

エネルギー分布を持つビームが得られる電界放射型電子銃と組み合わせることで、画像の明るさや分解能の向上が図られている。

さらに、電子線を用いた観察では、電子線によって高分子から得られる特性X線や発光スペクトル³⁵⁾

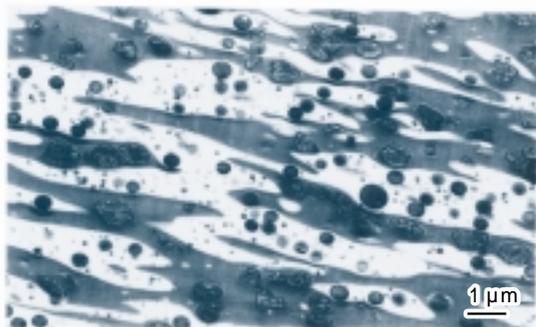
を利用した成分高分子の同定もなされている。

・走査型プローブ顕微鏡 (SPM) の観察：微小な探針と高分子表面との相互作用から、表面の凹凸や粘弾性特性などの分布を2次元的に観察する手法であり、原子間力顕微鏡 (AFM)³²⁾ や走査型粘弾性顕微鏡

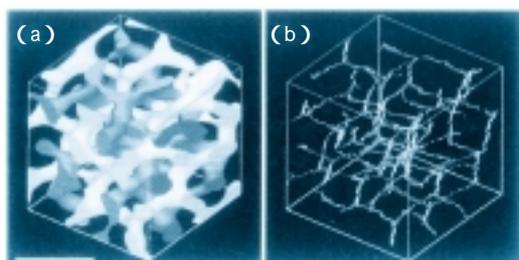
第4表 モルフォロジーの評価法²⁰⁾

	測定方法	空間分解能	原理と特徴	備考 (最近のトピックス)	文献		
形 状	光学顕微鏡	透過	0.4~1μm	透過率と厚みの差、相構造(不透明・半透明物質)			
		位相差(透過)	0.4~1μm	屈折率と厚みの差、相構造(透明物質)			
		偏光(透過)	0.4~1μm	入射光の偏光面の透過による回転、光学的異方性			
		顕微IR	15μm	分子の振動(官能基)、組成の分析	・イメージングも可能に		
		顕微ラマン	1μm	分子の振動(骨格)、組成の分析	・微小開口からの入射光で空間分解能100nmまで向上(走査型近接場光学顕微鏡;SNOM)	21	
		レーザー顕微鏡	0.2~0.5μm	焦点からの反射光強度(走査型)、3次元形状	・青色レーザーにより分解能0.15mm実現	22	
	収束光顕微鏡	10μm	散乱光のフィルタリング、散乱光原因構造		23		
	電子顕微鏡	二次電子	50~100nm	表面からの2次電子放出量の差(走査型)、表面形状	・電界放射型電子銃、インレンスタイプでは空間分解能0.5nmまで実現	24	
			100~200nm	表面からの反射電子放出量の差(走査型)、表面の相構造(染色)	・低加速電圧、低真空により導電性コーティングなしでの観察も可能になってきた。	25	
		透過電子	通常法	5~10nm	透過電子強度差、内部の相構造(染色)	・染色とエッチングを組み合わせた手法の提案(Deeply etched section法;DES法)。	25,26
			電子分光結像法	5~10nm	透過電子エネルギーの差、密度・厚み・元素の違い	・3次元形態の観察も可能に	27
			走査透過法	5~10nm	透過電子強度差(走査型)、内部の相構造(染色)	・界面厚さを測定	28
	走査型プローブ顕微鏡	5~10nm	先鋭な探針と表面との相互作用(走査型)、表面の形状、粘弾性特性、粘着性等の分布、分子形状	・電界放射型電子銃により輝度、エネルギー分解能向上	29		
		5~10nm	透過電子強度差(走査型)、内部の相構造(染色)	・無染色で界面厚さを測定	30		
秩 序 性	EPMA	特性X線	1μm	電子線照射による特性X線の発生、表面の元素分布	・電界放射型電子銃により輝度、空間分解能向上	31	
		カソードルミネッセンス	10μm	電子線照射による発光、高分子種の分析	・電子ビームの加速電圧を低くすることで無染色で観察	32	
	化学発光		化学反応(酸化)による発光、ラジカルの分布	・高角度環状暗視野(HAADF)検出器により重元素の分布を明瞭に観察	33		
	SIMS	0.1μm	一次イオン照射による二次イオンの発生、表面の化学種分布	・電子ビームの加速電圧を低くすることで無染色で観察	34		
	X線CT	10μm	透過X線強度、内部の3次元形状	・高角度環状暗視野(HAADF)検出器により重元素の分布を明瞭に観察	35		
	画像解析	-	光顕像、電顕像の定量化	・0.1nm以下の電子ビームが実現	36		
	光散乱	100nm	散乱光強度、透明性	・界面厚さを測定	37,38		
	X線小角散乱	数nm	散乱X線強度、ミクロ相分離構造	・最近電界放射型電子銃装備のもの開発	34		
	中性子散乱	5~10nm	中性子の散乱強度、相構造・分子形状(重水素化)	・カソードルミネッセンスを利用した分析蛍光電子顕微鏡の開発	35,36		
	X線反射率	0.1nmオーダー	X線の反射強度、薄膜の厚さ		37		
中性子反射率	数nm	中性子の反射強度、薄膜の厚さ(重水素化)		38			
エリブノメリー	数nm	入射光の偏光状態の反射による変化、薄膜の厚さ・屈折率		39			
分 子 レ ベ ル で の 混 合 状 態	nmr	-	スピン・格子緩和、スピン・スピン緩和、スピン拡散、分子振動	・飛行時間型(TOF)により感度、空間分解能向上	40		
	分光法(IR)	-	分子振動	・Au-gunでは空間分解能50nmとの報告も	41		
	熱分析法(DSC)	5~15nm	Tg、Tmの変化	・最近電界放射型電子銃装備のもの開発	42		
	蛍光法	-	ドナー・アクセプター間のエネルギー移動	・微小プローブを用いることにより、mmオーダーの熱分析	45,46,47		
	力学緩和	5~10nm	主分散、副分散		48		
	シミュレーション	-	理論的に構築した形状の解析		49		

第17図 ABS/HIPS系ポリマーアロイのTEM像
(OsO₄ - RuO₄二重染色法)

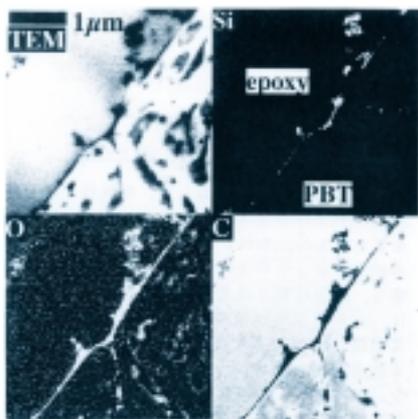


第18図 SISトリブロック共重合体のジャイロイド構造のTEMによる3次元像 (OsO₄染色法)



- a) 図中のバーは格子定数 (= 74nm) を表す。明暗のチャンネルはスチレン相に対応し、イソブレン相は透明に表示されている。
b) スチレンのネットワークを細線化処理したもの。

第19図 PBT/エポキシ接着界面におけるEF-TEMによるTEM像およびSi、O、Cの元素分布像



(SVM)³³⁾などが知られている。最近、粘弾性測定を広い周波数範囲で実施した例も報告された⁵¹⁾。

(2) 秩序性の観察

系全体の構造の特性値(平均コード長、粒径、界面厚み)を定量化するには、散乱を用いる方法が優れている。散乱強度分布は、空間での濃度ゆらぎの相関をフーリエ変換したものあり、光、X線、中性子

散乱のいずれにおいても、散乱ベクトル q の関数として表される。光散乱は屈折率のゆらぎにより、散乱が生じ、観察できる構造の大きさは、100nm ~ 1 μm である。相分離速度や変調構造の大きさなどがとらえられている³⁹⁾。小角X線散乱は電子密度のゆらぎにより、散乱が生じ、観察できる構造の大きさは、数 ~ 約1000 である。ブロック共重合体の界面厚みX線源が弱いため、測定に時間がかかっていたが、非常に強度の強いシンクロトロン放射光を用いることでリアルタイムでの観察が可能になってきている¹⁷⁾。中性子散乱は、中性子と原子核の核力ポテンシャルとの相互作用による散乱である。観察できる範囲は、小角X線散乱とほぼ同じである。一方の高分子成分を重水素化する必要がある。

(3) 分子のレベルの混合状態の観察

熱分析(DSC)によって結晶の共晶状態⁴⁶⁾や高分子はその分子の周りの環境を反映は存在する環境によって運動性が異なることから、ガラス転移温度(T_g)の変化によって分子の混合状態を観察している⁴⁷⁾。細かい領域の構造の場合には、力学緩和のほうが感度が良い。

異種高分子が、強い相互作用が起きるほど近づけば、分子振動の変化はIR⁴⁴⁾で、エネルギー移動は蛍光法といった分光法で観察できる⁴⁸⁾。

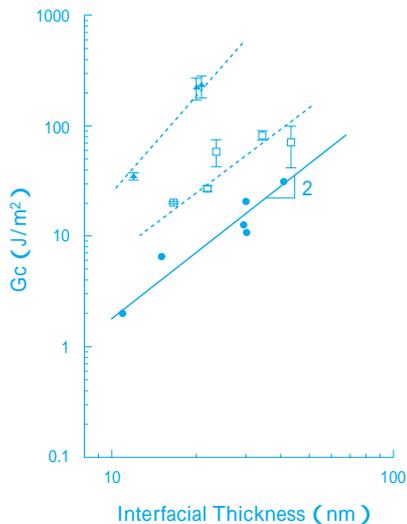
nmrのスピンの格子緩和によって、高分子の分子の運動性を評価することが一般的になされているが、例えばこれを異種高分子間で一方の高分子を重水素化して、¹Hスピン系と¹³Cスピン系の間で生じるCross Polarizationによるスピン-格子緩和の状態を測定することで、2つの高分子の距離が測定できる⁴³⁾。

界面の構造解析

リアクティブプロセッシングでは、界面に化学反応を用いてブロックコポリマーを作り出すことで界面張力を下げ、微分散化すると共に、界面接着強度の向上も図っている。界面接着強度はブレンドの力学特性と密接に関連する。また界面接着強度と界面厚みは一定の関係を持つことが報告されており(第20図)⁵²⁾、その評価は重要である。界面構造評価法として小角X線、中性子反射、エリプソメトリー、透過型電子顕微鏡(TEM)などが用いられている。このうち小角X線、中性子反射、エリプソメトリーは平均的な界面構造が得られるのに対しTEMは局所的な界面構造を評価するのに適した方法である。以下、我々の経験を中心に他の報告および最近の方法として走査型プローブ顕微鏡(SPM)による結果についてもあわせて述べる。

第 20 図 界面接着強度 G_c と界面厚みとの関係⁵²⁾

: ポリカーボネート/スチレン-アクリロニトリル共重合体ブレンド系
 : マレイン酸主鎖変性ポリスルホン/ポリアミドブレンド系
 : マレイン酸末端変性ポリスルホン/ポリアミドブレンド系



透過型電子顕微鏡による界面構造解析

(a) 界面の選択染色

界面に存在する高分子成分のみを選択的に染色できれば生成した共重合体の存在を確かめることができる。相容化剤を選択染色によって可視化した例が報告されている⁵³⁾。しかしリアクティブプロセッシングによって生成した共重合体の場合、生成した共重合体に特有の化学結合部分を選択的に染色する染色剤を探索する必要がある。

(b) マトリックス置換法

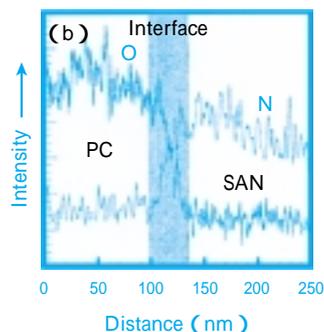
上記 (a) の方法の困難を解消する方法である。A/B ブレンドからリアクティブプロセッシングで生成した共重合体 A-B が A/B 界面に存在した場合、A、B 成分いずれを染色しても共重合体 A - B を A、B 相と区別することはできない。しかし A、B いずれかの相を C 成分で置換し、置換された A または B 成分を染色することにより A - B 共重合体を観察できる。たとえば PA6/ マレイン酸変性 PP ブレンドにおいて PA6 相を溶媒で除去後、エポキシ樹脂で置換し、残存した PA6 をリンタングステン酸で染色することにより界面に存在する PA6-マレイン酸変性 PP 共重合体を観察することができる⁹⁾。置換の際、共重合体中のマレイン酸変性部分がマレイン酸変性 PP 相中に存在し置換されないことを利用している。

(c) 界面における濃度プロファイル評価

A - B 共重合体を A、B 相から区別しなくても染色法によって A 相と B 相を区別できれば染色濃度プロファ

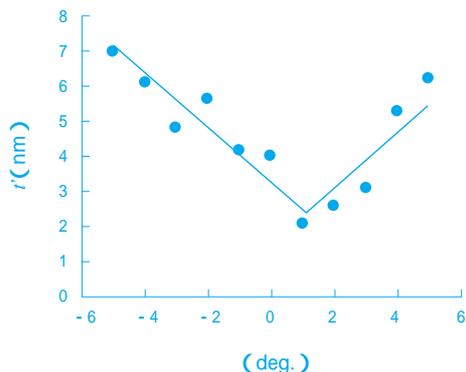
イルによる界面厚みの評価が可能である。さらにエネルギーフィルター TEM (EF-TEM) を用いることにより、無染色で評価できる場合がある。ポリカーボネート/スチレン-アクリロニトリル共重合体ブレンド系において窒素の濃度プロファイルから界面厚みを評価した例が報告されている (第 21 図)⁵⁴⁾。リアクティブプロセッシングによる材料への応用も期待される。

第 21 図 ポリカーボネート/スチレン-アクリロニトリル共重合体ブレンド系の EF-TEM 像から得られた透過電子線強度プロファイル⁵⁴⁾



本法において、TEM の場合観察される像は投影像であるため、観察方向を界面に対し正確に平行にしないと界面厚みを実際より厚めに評価してしまう恐れがある。しかし、観察方向が界面に対して傾いている場合であっても、試料傾斜角度を変えた複数の画像を観察し、試料傾斜角度と見かけの界面厚みとの関係から最小値として真の界面厚みを求めることができる (第 22 図)⁸⁾。

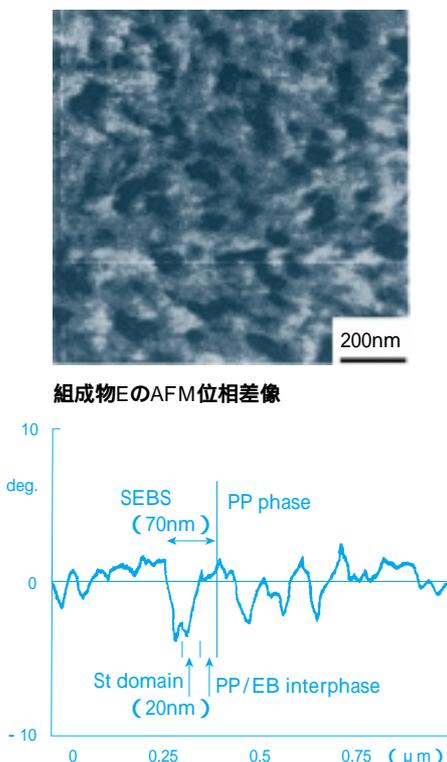
第 22 図 スチレン-イソプレンジブロック共重合体の見かけの界面厚み t' の試料傾斜角度 による変化²⁸⁾



走査型プローブ顕微鏡による界面構造解析

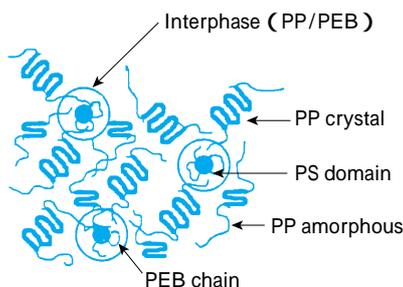
仲二見らの SEBS/PP ブレンドの報告がある⁵⁵⁾。RuO₄ では染色されない中間相を観察した (第 23 図、第 24 図)。TEM で観察されたのは St 相であることを

第23図 PP/SEBSブレンドのSPM位相差像と位相差プロファイル⁵⁵⁾



組成物EのAFM位相差像

第24図 PP/SEBSブレンド系の固体構造模式図⁵⁵⁾



明らかにした。リアクティブプロセッシングにおいても生成共重合体と元の成分との間の結晶化度等の微妙な差異が識別できれば興味深い。また今後SPMを用いて上記(c)の方法による評価も行われていくものと期待される。

おわりに

以上述べてきたように市場ニーズに合わせて、既存の複数のポリマーを選択し、性能を発揮しうるような構造(モルフォロジー)を設計する試みが継続されている。特にリアクティブプロセッシング技術によって、これまでは単純にはアロイ化できなかったものが、数多く高性能なポリマーアロイとして実現できている。更に、これらのポリマーアロイの構造を解

析する技術も、近年目覚ましい進歩を遂げており、今後の材料開発を一層促進するものと期待される。

引用文献

- 1) 今井 昭夫, 成形加工, 11 (4), 267 (1999)
- 2) 井手 文男, 児玉 恒雄, 長谷川 章, 高分子化学, 29, 259 - 265 (1972)
- 3) Taylor, G. I., Proc. Royal soc. London A138, 41 (1932)
- 4) N. Tokita, J. Appl. Polym. Sci., 16, 461 (1972)
- 5) S. Wu, Polym. Eng. Sci., 27, 335 (1987)
- 6) B. D. Favis, D. Therrien, Polymer, 32, 1474 (1991)
- 7) G. Serpe, J. Jarrin, F. Dawans, Polym. Eng. Sci., 30, 553 (1990)
- 8) 西尾 太一, 鈴木 靖朗, 小島 啓太郎, 角五 正弘, 高分子論文集, 47, 331 (1990)
- 9) S. Hosoda, K. Kojima, Y. Kanda, M. Aoyagi, Polym. Networks & Blends. 1, 51 (1991)
- 10) C. B. Bucknall, "Polymer Blend" Academic Press, N. Y., (1978)
- 11) S. Wu, Polymer, 26, 1855 (1985)
- 12) S. Wu, Polym. Eng. Sci., 30 (13) 753 - 761 (1990)
- 13) 角五 正弘, 丸山 剛, 西尾 太一, 鈴木 靖朗, 眞田 隆, 日化, 1998, 10.
- 14) 上野 捷二, 丸山 剛, 特許 1344351, 特許 1468718, 特許 1587765.
- 15) 岡田 明彦, 横田 絵美子, 大橋 一俊, 高分子学会予稿集, 46, 878 (1997)
- 16) Y. Suzuki, International Plastics & Rubber Planning Conference, 1989, 469.
- 17) 伊地知 靖人, 佐賀 裕司, 藤井 丈志, 山本 圭作, 住友化学, 1995-II, 30 (1995)
- 18) Y. Ijichi, K. Kojima, Y. Suzuki, T. Nishio, M. Kakugo, Macromolecules, 26, 829 (1993)
- 19) 森富 悟, 眞田 隆, 高分子学会予稿集, 50, 2301 (2001)
- 20) プラスチックス機能性高分子材料事典 (印刷中)
- 21) S. L. Quintana, P. Schmidt, J. Dybal, J. Kratochvil, J. M. Pastor, and J. C. Merino, Polymer, 43, 5187 (2002)
- 22) 陣内 浩司, 高分子論文集, 56, 496 (1999).
- 23) 美濃部 正夫, 内海 晋也, ぶんせき, 487 (2002).
- 24) 井上 隆, 日本ゴム協会誌, 72, 514 (1999).
- 25) 小島 啓太郎, 細田 覚, 電子顕微鏡, 28, 150 (1994).
- 26) 佐野 博成, 高山 森, 高分子論文集, 56, 684

- (1999).
- 27) H. Jinnai, Y. Nishikawa, H. Hasegawa, H. Furukawa, M. Shimizu, and T. Nishi, *Polymer Preprints, Japan*, 51, 2405 (2002).
- 28) 内海 晋也, 笠原 達也, 水沼 考二, 藤井 丈志, **プラスチック成型加工学会第13回年次大会**, p.299 (2002)
- 29) 堀内 伸, **日本電子顕微鏡学会第44回シンポジウム**, 15 (1999)
- 30) 白神 昇, 田中 浩三, 美濃部 正夫, **高分子論文集**, 49, 353 (1992).
- 31) P. E. Batson, N. Dellby, and O. L. Krivanek, *Nature*, 418, 617 (2002).
- 32) A. V. Chang, L. Tau, A. Hiltner, and E. Bear, *Polymer*, 43, 4923 (2002).
- 33) 梶山 千里, 高原 淳, **高分子**, 46, 249 (1997).
- 34) 木村 隆, 西田 憲二, 田沼 繁夫, 山田 浩之, **日本金属学会2002年秋季(第131回)大会**, (2002).
- 35) 篠山 哲明, **材料科学**, 35, 122 (1998).
- 36) 小池 紘民, 広瀬 治子, 山崎 静夫, 三木 哲郎, **化学と工業**, 52, 880 (1999).
- 37) 細田 覚, 木原 勇人, 関吉伯, **住友化学1993-II**, 86 (1993).
- 38) 奥平 秀和, **第8回材料解析セミナー予稿集**, 73 (2003).
- 39) T. Inoue, T. Ougizawa, O. Yasuda, K. Miyasaka, *Macromolecules*, 18, 57 (1985)
- 40) 籠 恵太郎, 松岡 秀樹, 山岡 仁史, **理学電気ジャーナル**, 30, 14 (1999).
- 41) D. J. Walsh and B. Sauer, *Polym. Eng. Sci.*, 30, 1085 (1990)
- 42) N. Higashida, J. Kressler, S. Yukioka, and T. Inoue, *Macromolecules*, 25, 5259 (1992)
- 43) J. Schaefer, M. D. Sefcik, E. O. Stejskal, R. A. Mckey, *Macromolecules*, 14, 188 (1981)
- 44) M. M. Coleman, E. J. Moskala, P. C. Painter, D. J. Walsh, S. Postami, *Polymer*, 24, 1410 (1983)
- 45) M. Song, D. J. Hourston, D. B. Grandy, M. Reading, *J. Appl. Polym. Sci.*, 81, 2136 (2001)
- 46) T. K. Kwei, G. D. Patterson, T. T. Wang, *Macromolecules*, 9, 780 (1976)
- 47) T. Kyu, J. M. Saldanha, *Macromolecules*, 21, 1021 (1988)
- 48) H. Morawetz, F. Amrani, *Macromolecules*, 11, 281 (1978)
- 49) M. Murat, G. S. Grest, and K. Kremer, *Macromolecules*, 32, 595 (1999)
- 50) 堀内 伸, 浜中 忠, 青木 孝司, **第11回ポリマー材料フォーラム**, 129 (2002)
- 51) M. Zielke, S. Magonov, C. Su and D. Ivanov, **The 3rd. Conference on Scanning Probe Microscopy of Polymers**, (2003)
- 52) H. Kuriyama, H. T. Oyama, T. Ougizawa, T. Inoue, M. Weber, E. Koch, *Polymer*, 40, 6381 (1999)
- 53) 岡田 隆行, 細田 覚, **高分子**, 37, 154 (1989).
- 54) S. Horiuchi, T. Hanada, K. Yase, T. Ougizawa, *Macromolecules*, 32, 1312 (1999)
- 55) H. Nakafutami, J. Yonezawa, K. Kato, Y. Suda, *Polymer Preprints, Japan*, 47, 2928 (1998)

PROFILE



眞田 隆
Takashi SANADA
住友化学工業株式会社
石油化学品研究所
主席研究員



内海 晋也
Shinya UTSUMI
住友化学工業株式会社
石油化学品研究所
主任研究員



森富 悟
Satoru MORITOMI
住友化学工業株式会社
石油化学品研究所
主任研究員