

エチレン-プロピレンブロックコポリマー の構造と物性に関する研究

三 戸 浩
中 西 啓
渡 辺 修 三

Study on the Structure-Property Relationship in Ethylene-Propylene Block Copolymers

Hiroshi MITO
Akira NAKANISHI
Syuzo WATANABE

The relation between mechanical properties and structure has been investigated by using ethylene/propylene (E/P) block copolymers of different mechanical strengths. The E/P block copolymers with good balance in conflicting mechanical properties contain high-molecular-weight polymer of low ethylene content. Supposedly this structural feature leads to the increased crystallinity of PP portion. The differences of the balance in E/P block copolymers are influenced by the flexural properties.

1. 緒 言

プラスチック材料の衝撃特性の改良手段として、直径が数 μm のゴム粒子を分散させることが一般に行われている。この様なゴム強化プラスチックのゴム相の増加は、衝撃特性の向上をもたらすが、逆に剛性の低下を招くことになる。ゴム成分による改質では、材料として用いる場合の性能を考慮して、剛性をなるべく低下させずに衝撃特性を改良することが重要となる。

耐衝撃性を有するエチレン-プロピレンブロック共重合体 (E-P ブロック共重合体) は、立体規則性の高いプロピレンホモポリマー (PP) とエチレン-プロピレン共重合体 (E-P 共重合体) との混合物とする考え方が一般的なようである。この E-P ブロック共重合体の

高次構造は、Fig. 1 の透過型電子顕微鏡写真に示すように、PP をマトリックスとして、その中にゴムのような性質を持った E-P 共重合体がドメインを形成することが知られている。典型的なゴム強化プラスチックである E-P ブロック共重合体は、PP の最大の欠点である衝撃強度を改良したポリマーである。PP の剛性低下を最小限に抑えて衝撃特性をいかにして改良するかは、各企業の技術レベルに依存するところであろう。

そこで著者らは、各社の E-P ブロック共重合体の解析を行い、PP の衝撃特性を効果的に改良して、材料として優れた性能 (高剛性、高衝撃強度) を発現させるための因子を検討した。



Fig. 1 TEM photomicrograph of an E-P block copolymer

2. 実 験

(1) 試 料

解析に用いた試料を Table 1 に示す。分子量をそろえるために、メルトフローレート (MFR) が 2 g/10 min 前後で、かつ、核化剤の影響を無くすために、結晶化温度 (T_c) が 120°C 以下の市販品を選択した。E-P ブロック共重合体が 7 種類、プロピレンホモポリマーが 1 種類であった。

(2) 分 別

どのような化学構造を持った高分子の集合体であるのかを知るために、構造の似通った分子鎖ごとに分ける事が重要である。ここでは、エチレンとプロピレンとの共重合組成の違いによる分別を試みた。Ti 系触媒で重合した E-P 共重合体は、広い共重合組成分布のためにエチレン連鎖を持つことが知られていることから²⁾、E-P ブロック共重合体では、PP の結晶とポリエチレン (PE) の結晶とを有すると思われる。この様に異なる結晶を有するポリマーを組成で分別する場合には、結晶性の影響を避けるために液-液相平衡の条件下で行うことが必要である。そこで、ポリマーと担体 (ガラスビーズ) とを充填したカラム内で相分離を行わせ、担体によって濃厚相の流動を妨げて、希薄相のみを流出させて分取するカラム溶解分別法を採用した。溶媒組成と溶出温度は、Ogawa ら³⁾ の求めた Cloud Point を基にして、良溶媒としてキシレン、貧溶媒としてブチルセロソルブを用いた系で決定した。Fig. 2 に装置の概要を、Fig. 3 に分別フローをそれぞれ示す。

(3) エチレンの定量

共重合されたエチレンの定量は、Wei⁴⁾ の行った赤外吸収 (IR) 法を基に行った。メチル基の特性吸収 1150 cm^{-1} と連鎖メチレン基の特性吸収 720 cm^{-1} との比を求めて、予め作成した検量線からエチレン量を推定した。

(4) 分子量の測定

ウォーターズ社 150C 型の高温 GPC を用いて、温度 140°C、溶媒に O-ジクロロベンゼン、試料濃度 0.05 wt%、流速 1.0 ml/min、の条件によって分子量を求めた。

(5) 力学特性

材料の力学特性として、23°C での曲げ弾性率は JIS K 7203、-20°C におけるアイゾット衝撃強度は JIS K 7110 及び -20°C でのデュポン衝撃強度は東ソー法に

Table 1 Samples

	Sample No.	MFR g/10 min	T_c (°C)	Flexural modulus (GPa)	Du'Pont impact (J/m^2)	Izod impact (J/m^2)
E-P block copolymer	1	2.6	116	1.08	1.74×10^4	4.3×10^3
	2	2.6	116	1.02	1.76	5.4
	3	1.7	112	1.04	1.81	5.3
	4	2.7	113	1.02	1.52	3.8
	5	1.7	113	0.98	1.84	4.7
	6	1.7	114	1.00	1.39	3.2
	7	1.3	113	0.94	2.24	5.8
homopolymer	8	3.0	113	1.22		

T_c : Crystallization temperature (°C)

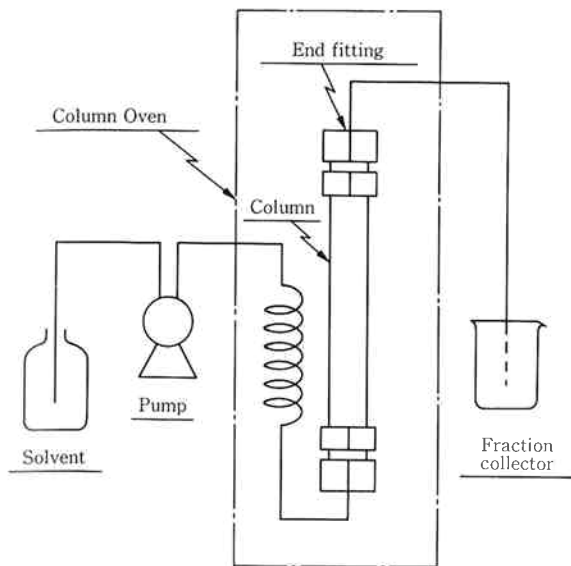


Fig. 2 Fractionation apparatus

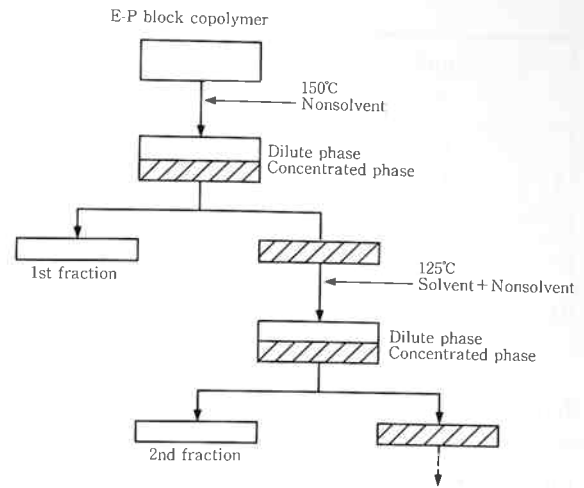


Fig. 3 Scheme of fractionation procedure

従ってそれぞれ求めた。

〔6〕 熱分析

結晶化温度 (T_c), 結晶融解熱量 (ΔH_m) は, セイコー電子社 DSC-200 型熱分析装置を用いて, 下記に示す測定温度パターンにより同一の熱履歴を与えて求めた。

	温度 °C	速度 °C/min
Step 1	30→230	80
Step 2 (T_c 測定)	50←230	10
Step 3 (ΔH_m 測定)	50→230	10

3. 結果と考察

〔1〕 E-P ブロック共重合体の力学特性

先に述べたように構造材料として用いる場合には高剛性で高衝撃強度であることが望まれる。そこで今回は, 23°C での曲げ弾性率と -20°C でのデュポン衝撃強度及び, アイゾット衝撃強度との関係を用いて材料としての性能を評価した。結果を Fig. 4(a), (b) に示す。図中の番号は, Table 1 に示した試料番号と対応する。白丸で示した試料 1, 2, 3 (Aグループ) は, 黒丸で示した試料 4, 5, 6, 7 (Bグループ) と比較して高弾性率で且つ高衝撃強度を示す傾向にあり, これらグループ間の差が, 材料としての性能の差であることがわかる。

〔2〕 E-P 共重合体の成分割合と力学特性

E-P ブロック共重合体を分別して成分割合と力学特性との関係を求めた。全重量の約80%を占める第一フラクションでは PP 成分が第2フラクション以後は, 低エチレン組成の成分から, 高エチレン組成の成分まで順

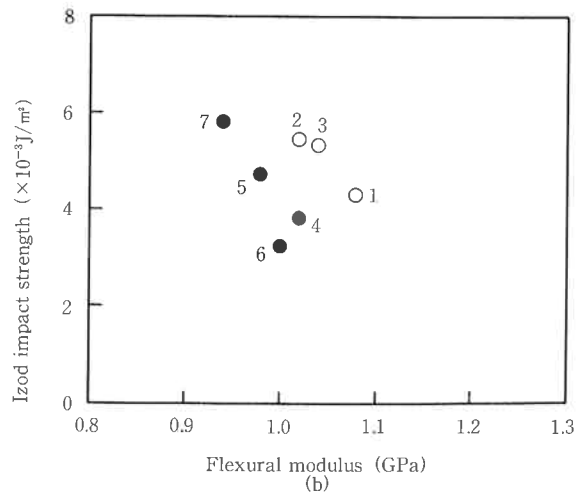
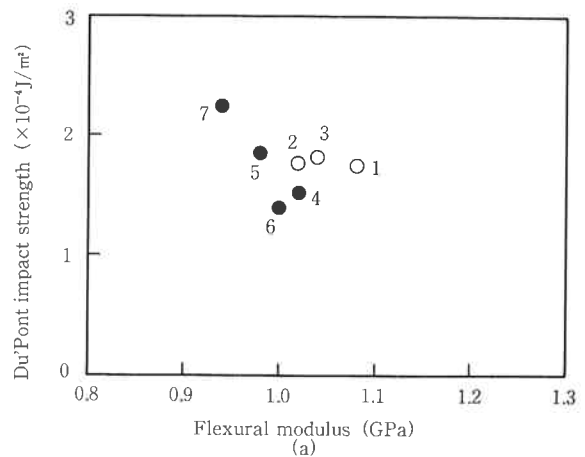


Fig. 4 Relation between flexural modulus and impact strength
(a) DuPont impact strength
(b) Izod impact strength

Table 2 Properties of E-P block copolymers

	Sample No.	ΔH_m EP-b (J/g)	PP				E-P (wt%)	Total (wt%)
			ΔH_m	$M_w \times 10^{-4}$	Mw/Mn	(wt%)		
A	1	92.4	112	32	6.0	86.7	13.1	99.8
	2	94.0	111	28	5.6	83.7	16.3	100.0
	3	93.6	111	27	7.8	80.9	18.8	99.7
B	4	91.6	112	29	4.8	85.7	13.9	99.6
	5	89.7	113	32	5.5	82.6	15.5	98.1
	6	90.3	111	39	7.8	84.9	14.7	99.6
	7	86.3	111	32	4.1	80.0	19.6	99.6
Homo polymer	8	106.4	—	—	—	—	—	—

PP : Fraction 1

E-P : Fraction 2~9

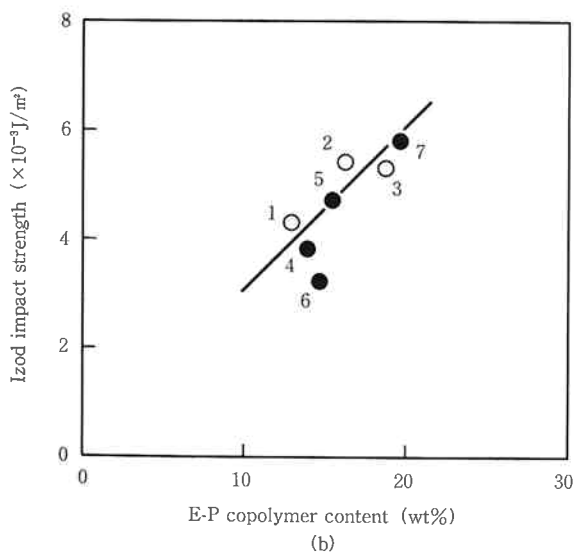
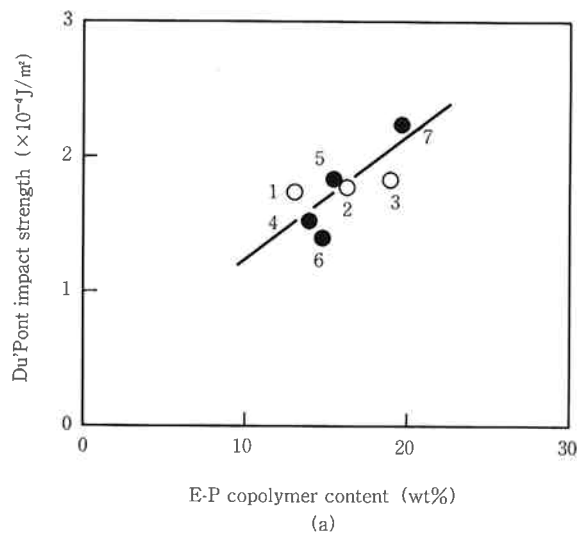


Fig. 5 Relation between E-P copolymer content and impact strength

(a) DuPont impact strength

(b) Izod impact strength

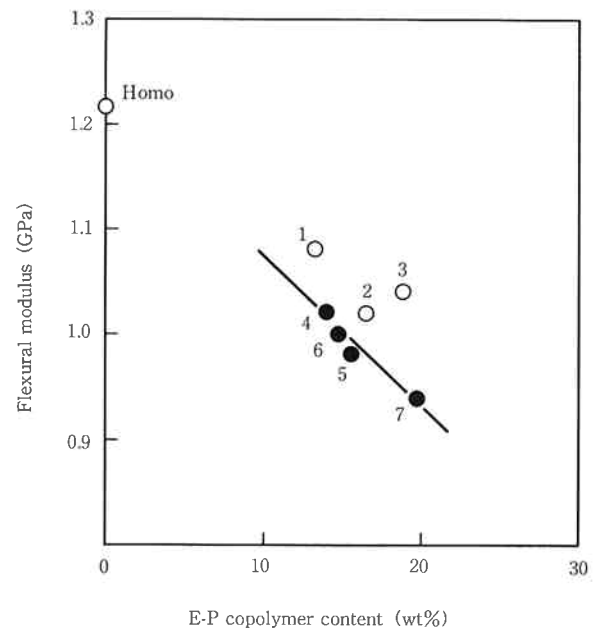


Fig. 6 Relation between E-P copolymer content and flexural modulus

次溶出した。このことから、星野ら¹¹が指摘するように、E-P ブロック共重合体は PP と E-P 共重合体との混合物とする考え方が妥当と思われる。Table 2 では第 1 フラクシオンを PP、第 2 フラクシオン以後を E-P 共重合体として示した。

分別によって求めた各グレードの E-P 共重合体の成分割合と衝撃強度との関係を Fig. 5(a), (b) に、曲げ弾性率との関係を Fig. 6 に示す。衝撃強度は、含まれる E-P 共重合体の成分割合が多いほど高く、これらの関係は一義的に決まる傾向にある。一方、曲げ弾性率は、含まれる E-P 共重合体が多いグレードほど低い値を示す傾向にあるが、材料として優れていると判断された A

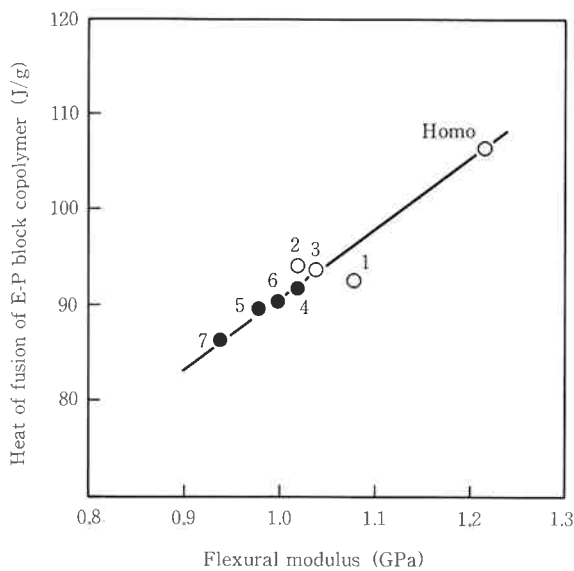


Fig. 7 Relation between flexural modulus and heat of fusion of E-P block copolymers

グループは、Bグループに比較して E-P 共重合体の成分の割に高弾性率側に位置していると考えられる。

〔3〕 E-P ブロック共重合体の結晶化度

結晶性ポリマーの弾性率は、結晶化度に大きく影響されることが知られている。そこで結晶化度に対応するパラメータとして、E-P ブロック共重合体の結晶融解熱量 ($\Delta H_m EP-b$) を求めて曲げ弾性率及び E-P 共重合体の成分割合との関係を調べた。尚、E-P ブロック共重合体には PP と PE の結晶が存在するが、 $\Delta H_m EP-b$ は、下記の理由により PE 結晶の融解熱量を差し引いた値を用いた。

黒田⁵⁾ によって報告された PP/EPR (Ethylene Propylene Rubber)/PE の3成分系ブレンドの高次構造から推定すると、E-P ブロック共重合体では、ドメインの中心に PE 結晶を有する高エチレン組成の共重合成分が存在し、ドメインの外周ではゴムのような低エチレン組成の共重合成分が存在するものと考えられる。この様な高次構造を有する場合、高柳⁶⁾ の相構造モデルでは、中心部の高弾性率成分が全体の弾性率にほとんど寄与しないことを示している。

Fig. 7 に示すように曲げ弾性率の低いグレードほど $\Delta H_m EP-b$ は小さく、これらの間には良い相関が認められる。一方 Fig. 8 では、Bグループに比べてAグループの方が E-P 共重合体の成分の割に高い $\Delta H_m EP-b$ を示し、Fig. 6 とよく似た傾向を示している。このことからBグループに比べてAグループは、E-P の共重合体の成分の割に高い $\Delta H_m EP-b$ を示しているため、

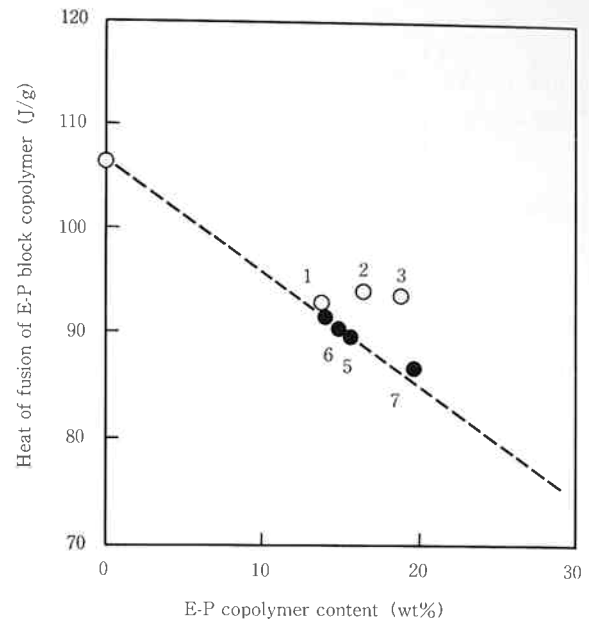


Fig. 8 Relation between E-P copolymer content and heat of fusion of E-P block copolymers

曲げ弾性率も高いことがわかる。

〔4〕 $\Delta H_m EP-b$ を左右する因子

E-P 共重合体の成分割合の他に $\Delta H_m EP-b$ を左右する因子を、マトリックスを形成する PP の一次構造、ドメインを形成する E-P 共重合体の一次構造、PP と E-P 共重合体との相互作用の面から考察した。

(1) PP の一次構造

ポリプロピレンは、代表的な立体規則性高分子でありその性質は分子量、分子量分布と同時に立体規則性の影響を受ける。規則正しい立体配置をとる場合は、結晶化は容易であるが、無秩序な立体配置をとる場合は結晶化しにくい。このため立体規則性の相違は、直接 $\Delta H_m EP-b$ に影響するものと考えられる。分別によって得られた PP 成分の結晶融解熱量 ($\Delta H_m PP$) を Table 2 に示すが、AグループとBグループとの間に有意な差は認められない。更に分別した PP 成分の分子量と分子量分布との結果も両者の間に有意な差は認められなかった。このことから、マトリックスを形成する PP 相の一次構造の相違が、 $\Delta H_m EP-b$ を左右しているとは考えられない。

(2) E-P 共重合体の一次構造

次に E-P 共重合体の結晶性に関与すると思われるブロック性について考察した。Aグループの分別された E-P 共重合体に PP の結晶成分が多く含まれると仮定すると、Fig. 6, 8 に示すように見かけ上、 $\Delta H_m EP-b$

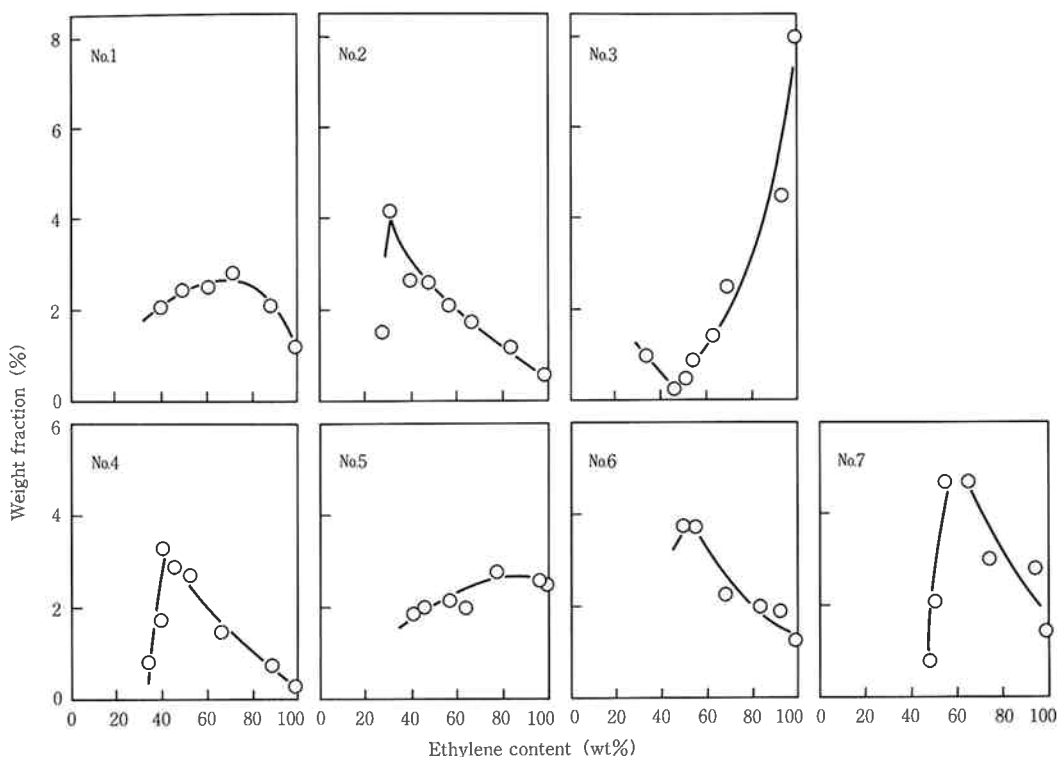


Fig. 9 Distribution curves of E-P block copolymers

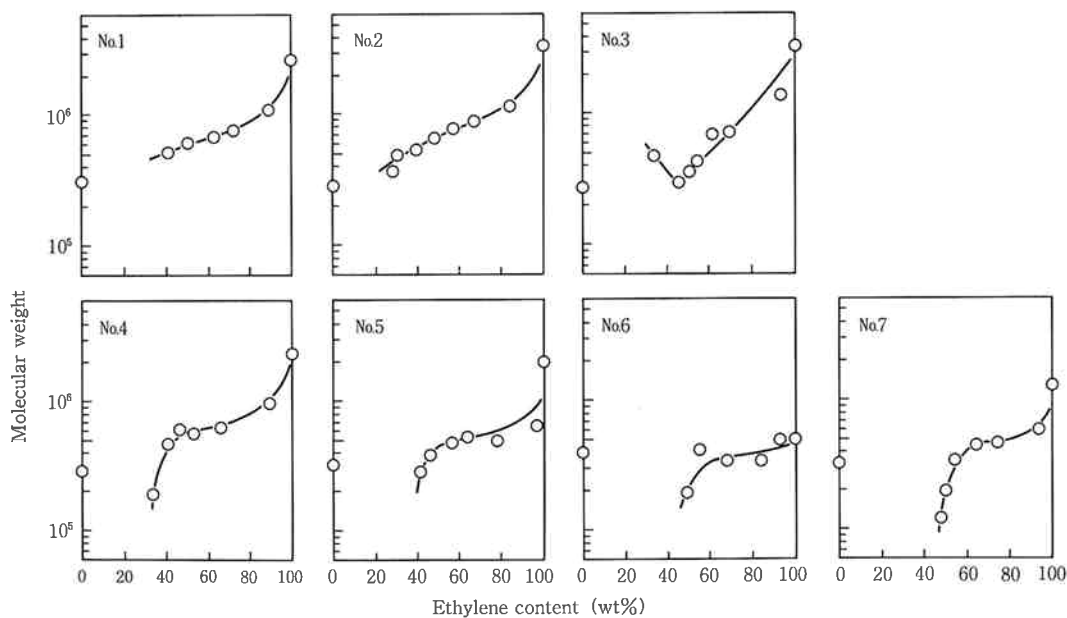


Fig. 10 Molecular weight and ethylene content of each fraction

が高くなるものと考えられる。しかし、分別された E-P 共重合体の赤外吸収スペクトルから、PP 結晶に起因する特性吸収は認められず、プロピレンのブロック構造は存在しないと考えられる。

(3) PP と E-P 共重合体との相互作用

最後に、PP と E-P 共重合体との相互作用の面から

考察した。Martuscelli ら⁷⁾ は、PP と EPR とのブレンド系を用いて PP 結晶の融解挙動を詳細に検討して、ブレンドした PP の結晶化度が、ブレンド前の結晶化度より高いことを報告している。彼らはこの現象を、結晶化に寄与しない低分子量成分や PP の主鎖中に存在する立体障害部分を EPR が選択的に取り込むために起

こるものと結論した。彼らの結論から考察すると、PP と EPR とのブレンド系では、EPR の成分割合とブレンドの結晶融解熱量との間に加成性が成立せず、ブレンドの結晶融解熱量は加成性より高い値を示すものと予想される。そこで、E-P ブロック共重合体を分別して求めた E-P 共重合体の成分割合と ΔH_m EP-b との関係に先の考察を適用してみた。Fig. 8 の点線は、分別された E-P 共重合体に PP 結晶が存在しないと仮定した場合の加成性のラインを示す。A グループは、このラインより高い ΔH_m EP-b を示す傾向にあるようだ。以上の考察から、 ΔH_m EP-b (結晶化度に相当) は、E-P 共重合体が PP 相の結晶化度を上昇させる能力によっても影響されていると考えられた。

〔5〕 A グループ試料及び B グループ試料の相違

E-P 共重合体が PP 相の結晶化度を上昇させる能力は、E-P 共重合体の分子量や共重合組成とそれらの分布などの一次構造に支配されるものと考えられる。そこで E-P 共重合体をエチレン/プロピレンの組成割合で詳細に分別した結果から、A グループと B グループとの相違を検討した。Fig. 9 は、E-P 共重合体がどのような共重合組成を持った分子鎖の集合体であるのかを示したものである。Fig. 10 は、各共重合組成物の分子量を示したものである。Fig. 9 に於いては、A グループと B グループとの間に明確な相違点は見あたらないが、Fig. 10 で A グループと B グループとの相違点を観察すると前者は何れも低エチレン組成の共重合成分の分子量が高い傾向にある。このことから、低エチレン組成で高分子量の成分を有する E-P 共重合体 (ドメイン) が、マトリックスを形成する PP 相の結晶化度を上昇させているものと推定される。

4. ま と め

E-P ブロック共重合体に含まれるドメイン (E-P 共重合体) 成分の割合は、衝撃強度と対応するが、ドメイン成分の一次構造は、曲げ弾性率に影響する。即ち、低エチレン組成で高分子量の共重合成分を有するドメインはマトリックス (PP 相) に存在する結晶化を阻害するような成分を吸蔵するため、マトリックスの結晶化度を上昇させるものと考えられた。このような構造のドメインを含む E-P ブロック共重合体は、ドメインの成分量の割に弾性率が高いために、材料として優れた性能 (高弾性率, 高衝撃強度) を発現しているものと結論された。

文 献

- 1) 星野貞夫, 鈴木嘉武; “工業材料”, 18, 51 (1970)
- 2) 高木 謙行, 佐々木平三; “ポリプロピレン樹脂” (1969)
- 3) T. Ogawa, S. Tanaka, T. Inaba; *J. Appl. Polym. Sci.*, 17, 319 (1973)
- 4) P. E. Wei; *Anal. Chem.*, 33, 215 (1961)
- 5) 黒田敏彦; “高分子”, 28, 714 (1979)
- 6) 高柳素夫; “プラスチック”, 13, No. 9, 1 (1962)
- 7) E. Martuscelli, C. Silvestre, G. Abate; *Polymer*, 23, 229 (1982)



著 者

氏名 三 戸 浩
Hiroshi MITO
入社 昭和55年3月16日
所属 研究本部
高分子研究所
第四研究室



著 者

氏名 中 西 啓
Akira NAKANISHI
入社 昭和62年3月2日
所属 研究本部
高分子研究所
第四研究室
副主任研究員



著 者

氏名 渡 辺 修 三
Shuzo WATANABE
入社 昭和30年3月10日
所属 四日市工場
技術開発部
PP R & D チーム
主任研究員