

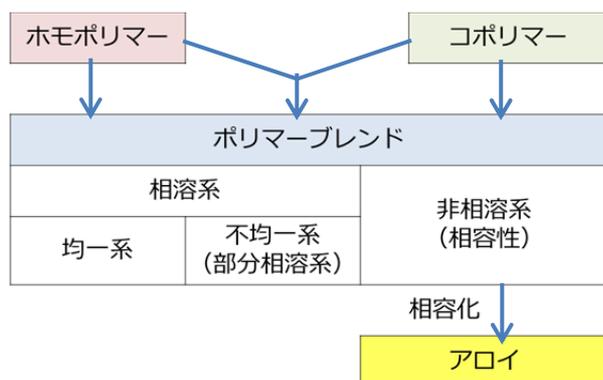
## 1. はじめに

高分子材料は、その用途の広がりに伴い要求性能が多様化、高度化し、単一のポリマーで様々な要求を満たすことが難しくなっています。耐衝撃性と剛性、耐熱性と成形性など相反する特性を求められることも多く、この解決手段として合金作りを参考に特長が異なる複数のポリマーを混ぜ合わせて、長所を活かしながら短所の改善を図るポリマーアロイが注目されています。

## 2. ポリマーアロイとは？

高分子多成分系として定義されるポリマーアロイは、2種類以上のホモポリマーやコポリマーを何らかの手段で混合（ブレンド）し、熱力学的に単一相を形成するもの（相溶性,Miscibility）、単一相ではなく多相となるが安定なもの（相容性,Compatibility）に分けられます。後者は、各成分物質が界面結合をする能力があり、ある用途に対して力学的に十分な性能を発揮するかどうかのポイントになります。

一般に、相溶性（Miscibility）を示すポリマーの組み合わせは少なく、本来、混ざり合わない組み合わせのポリマーを上手く相容化させることがアロイ化のポイントとなります。相容化には分散粒子径を制御（出来るだけ小さく）する必要があり、その手段として機械的混合操作（せん断応力を加える）だけで相容化することもあります。多くの場合、界面張力を制御しながら「せん断応力」を加える方法が採られます。



【参考文献】 弘中克彦;日本ゴム協会関東支部アドバンテックセミナー2014 講演要旨,p.2 (2014)

## 3. ポリマーアロイによる改質の目的

- ・物性の改良（耐衝撃性、柔軟性、耐熱性、制振性、燃焼性、寸法安定性）
- ・加工性の改良（熔融流動性、結晶性、低反り性、印刷性）
- ・耐久性（耐薬品性、耐熱性、耐摩耗性、

## 4. ポリマーアロイの構造

非相溶のポリマーは、お互いが異なる性質を持つことが多く、互いの長所を併せ持ち、欠点を補完した優れた材料とすることが可能です。ポリマーアロイの構造による分類とアロイ化のポイント下表に纏めました。

分類		状態	アロイ化のポイント
相溶系	均一系 <sup>1)</sup>	完全相溶	<b>相溶化</b> （熱力学的） ・ポリマー選択 ・ランダム共重合体の利用 ・加工条件（不均一系）
	不均一系 <sup>2)</sup>	相図に基づく相分離（部分相溶）	
非相溶系 <sup>3)</sup>		分散	<b>相容化</b> （物理・化学的） ・分散制御（せん断, 相容化剤） ・界面制御（相容化剤, 分子鎖変性, 反応押出）

【参考文献】 弘中克彦;日本ゴム協会関東支部アドバンテックセミナー2014 講演要旨,p.2 (2014)

- 1) 高分子は低分子化合物と異なり構造が近似していても分子レベルで溶け合う例は少ない。  
例) PS/PPE, PC/PCL
- 2) 濃度、組成、分子量、圧力等により相溶性を示す領域が存在。⇒相図  
例) PC/ABS, PC/PBT  
一般に、相溶系の物性は加成性が成立。
- 3) 非相溶のポリマーは、お互いが異なる性質を持つことが多く、互いの長所を併せ持ち、欠点を補完した優れた材料とすることが可能。  
例) PA/PP, PA/PPE, PA/EPR, PA/ABS, PBT/ABS, PLA/PP, PP/PC

## 5. ポリマーアロイの調製

### 5.1 部分相溶系アロイ

部分相溶系（前記表の相溶系-不均一系）のアロイは、熱力学的に単一相を形成（相溶性, Miscibility）するポリマーの組み合わせにおいて、ポリマーを相溶後、相分離（スピノーダル分解）させることにより両相連続構造（共連続構造）を有するポリマーアロイが得られます。

相分離（スピノーダル分解）の条件、例えば、温度、せん断速度、ポリマー組成（体積比）などをコントロールすることで、特定の構造周期の両相連続構造を有するポリマーアロイが作られています。

### 5.2 非相溶系アロイ

多くのポリマーは非相溶ですので、分散制御（せん断応力、相容化剤）や界面制御（相容化剤、分子鎖変性、反応押出）といった物理・化学的アプローチで相容化（Compatibility）させることによりポリマーアロイとします。

通常、ポリマーアロイはバッチ式混練機や二軸スクリュ押出機等を用いた熔融混練法で作られます。これらの装置内での混合・混練作用は、分配混合と分散混合に分類して考えることができます。非相溶の液-液系では、マトリックスの流動によるひずみが増えると、分散液滴に引き伸ばし変形が生じて液-液界面の面積は増大し分配が促進されます。分散液滴は変形が進行すると分裂にいたりますが、このとき表面張力で球状に戻ろうとします。これに打ち勝つ応力を作用させて、分散液滴を細分化することが分散混合です。非相溶のポリマー 2 成分を熔融混練させた場合の分散粒子径については下記のような経験式（Wu の式）が提案されています。

#### 【Wu の経験式】

$$R=4(\sigma/\gamma \cdot \eta_m)(\eta_d/\eta_m)^{\pm 0.84}$$

ここで、R:分散粒子径、 $\sigma$ :界面張力、 $\gamma$ :せん断速度、 $\eta_m$ :連続相成分の熔融粘度、 $\eta_d$ :分散相成分の熔融粘度

この式から、分散粒子径(R)を小さくする 3 つの手段が導かれます。

- ①液体/液体界面張力を小さくする ⇒化学的アプローチ
- ②ブレンド時のせん断応力 ( $\gamma \cdot \eta_m$ ; せん断速度とマトリックス熔融粘度の積) を大きくする ⇒物理的アプローチ
- ③2 成分の熔融粘度を近づける。

非相溶のポリマーを相容化させる具体的な手法を以下に示します。

#### a) 化学的アプローチ

- ・相容化剤（非反応型）によりポリマー間の表面張力を下げる。
- ・反応押出（エステル交換、末端基・側鎖の利用、反応型相容化剤の利用、分子鎖変性（官能基導入）等）

#### b) 物理的アプローチ

- ・熔融混練時に強いせん断を加える（混練条件の最適化）。⇒熔融混練プロセス（装置）の選択

### 5.3 相容化剤について

化学的アプローチでは、いわゆる界面活性剤としての相容化剤の役割が重要です。

相容化剤は大きく分けて非反応型と反応型があります。非相溶のポリマー A と B の 2 成分系において、ポリマー A に相溶もしくは親和性が非常に高い部分と、ポリマー B に相溶もしくは親和性が非常に高い部分の両方を併せ持つポリマーが非反応型相容化剤の構造で、A-B 型ブロックポリマーや B ポリマーがグラフトした A ポリマーが典型例となります。

反応型相溶化剤は以下の2つのタイプがあります。官能基の例としては、カルボキシル基、酸無水物基、水酸基、エポキシ基、オキサゾリン基などが挙げられます。

- ①ポリマーAとは相溶もしくは親和性が非常に高い部分と、ポリマーBと反応する官能基を併せ持つポリマー
- ②ポリマーAとポリマーBの両方に反応する官能基を併せ持つポリマーまたは化合物

### 相溶化剤の例

ポリマー構造	非反応型	反応型
ランダム	水添 SBR, EPR, EVA	PP-MAH, PE-MAH, PS-Ox PE-GMA
ブロック	SEBS, SIPS	SEBS-MAH
グラフト	PE-g-PS, PE-g-AS, PP-g-AS, EEA-g-AS	PC-g-P(GMA/AS)

### 市販相容化剤の例

#### 非反応型

樹脂種・構造	メーカー・グレード名
水添 SBR	JSR 製 「ダイナロン」
SEBS	旭化成製 「タフテック」
SIPS	クラレ製 「セプトン」
PE-g-PS (グラフトポリマー/幹 PE, 枝 PS)	日油製 「モディパーA1100」
PE-g-AS (グラフトポリマー/幹 PE, 枝 AS)	〃 「モディパーA1401」
PP-g-AS (グラフトポリマー/幹 PP, 枝 AS)	〃 「モディパーA3400」
EEA-g-AS (グラフトポリマー/幹 PEEA, 枝 AS)	〃 「モディパーA5400」

#### 反応型

樹脂種・構造	メーカー・グレード名
PP-MAH (無水マレイン酸変性 PP, PE)	三井化学製 「アドマーQ シリーズ」
低分子量 PP-MAH (無水マレイン酸変性低分子量 PP)	三洋化成製 「ユーメックス」
PE-MAH (無水マレイン酸変性エチレン・ブテン共重合体)	三井化学製 「タフマーM シリーズ」
PE-GMA (エチレン・GMA 共重合体)	住友化学製 「ボンドファースト」
SEBS-MAH (無水マレイン酸変性 SEBS)	旭化成製 「タフテック M シリーズ」
PC-g-P(GMA/AS) (グラフトポリマー/幹 PC, 枝 P(GMA/AS))	日油製 「モディパーC1430G」、
PS-Ox (オキサゾリン基含有 PS)	日本触媒製 「エポクロス® RPS-1005」

### 5.4 混練装置について

重合段階で異種ポリマーとブレンドしアロイ化されるケースもありますが、多種多様なアロイを効率よく生産するには混練装置の中で異種ポリマーと熔融混合(混練)させる方法が多く用いられます。混練装置にはバッチ式と連続式があり、バッチ式は少量サンプルの評価には有効ですが、生産性の点では課題があります。このため、ポリマーアロイの製造には2軸押出機を中心とした連続式が採用されています。

各種の2軸押出機が開発されてきましたが、現在の主流は完全噛合い型の同方向回転2軸押出機です。1980年台以降、エンブラ開発とともに普及した比較的新しい押出機で、スクリュはエレメント、バレルはブロックを組み立てる方式が採用され、バレル長の延長や原材料・配合成分の添加位置の自由度が大きい点が特長です。材料は経時的に連続して一定量ずつ押出機に供給する必要があり、変動幅の少ないフィーダが要求されます。押出機を通過してノズルから押し出された混練物は冷却後にペレタイズ、もしくは水中でペレタイズ後に水と分離して取出します。ペレタイザーは材料・用途に応じて使い分けられます。

## 5.5 混練（運転）条件の設定

混練（運転）条件として以下のファクターが挙げられます。

- ・材料供給プロセス … フィード位置（トップ・サイド・ベント部）、フィード方法、吐出量の設定
- ・押出混練 “ … スクリュエレメントの設計、ベントの有無と位置、バレル温度、スクリュ回転数
- ・造粒プロセス “ … ストランド本数・冷却方法、ペレタイズの方法

## 6. ポリマーアロイの例

実用化されているポリマーアロイの代表例に挙げると、

- ・相溶系（均一系）… PS/PPE
- ・相溶系（不均一系）… ABS、PC/ABS（相容化剤不要）
- ・非相溶系 … PC/PBT（相容化剤不要、エステル交換）
  - PA/PPE（相容化剤が必要／候補⇒MAH, PS-Ox）
  - PA/PP（同上／候補⇒PP-MAH）
  - PP/PPE（同上／候補⇒MAH+アミン架橋剤）

## 7. DJK 受託研究・試験業務について

ポリマーアロイに関連した評価試験・試作・処方検討を受託しています。

- 非相溶なポリマー同士の相容化検討（相容化剤、作製条件等）
- 二軸押出機を用いた相溶系・非相溶系ポリマーアロイの試作・反応押出
- ポリマーアロイの物性評価・組成分析
- 既存ポリマーアロイの改良

## 当社保有装置



二軸押出機の外観（φ25，L/D=41 or 61）

当社保有装置



↑スクリュ外観

↑ベント部



↑ノズルから吐出されたストランド (例)

↑水槽で冷却されるストランド (例)



↑各種フィーダ

↑重量式ツインフィーダ(粉末状材料例)



↑回転刃式ストランドカッター(カッター内部)

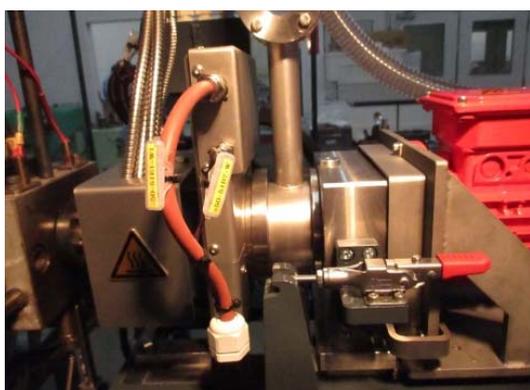
↑ペレタイザー(ファンカッタータイプ)



↑サイドフィーダ



↑アンダーウォーターカッター(UWC)外観



↑UWC カッター部



↑UWC 遠心分離