

1. はじめに

ポリフェニレンエーテル (PPE と略) は、2,6-ジメチルフェノール(2,6-キシレノール)を原料として酸化重合法により製造されます。酸化重合は、触媒として塩化銅(I)をピリジンで酸素吸収させた塩基性銅(II)塩が用いられ、下式に示したようなフェノキシラジカルによる炭素-酸素カップリング反応で進行します (トルエン溶媒中)。オルト位にメチル基が存在するため、分岐や架橋または副生成物が生じにくく鎖状の高分子が得られます^{注1)}。

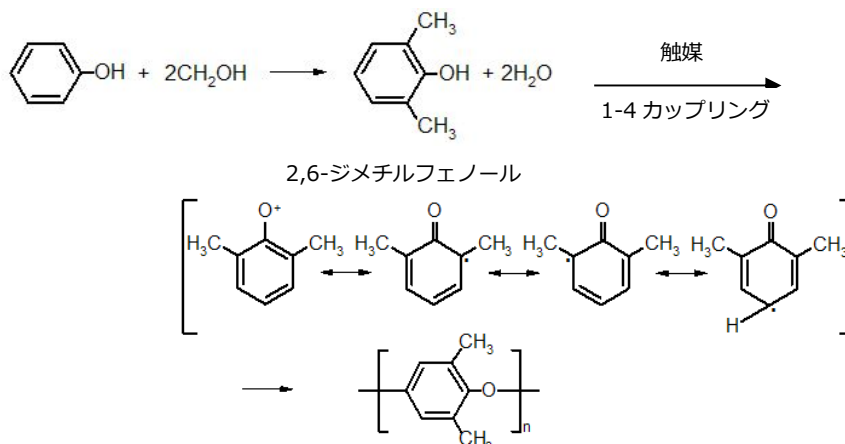


図1 PPE の合成スキーム^{注1)}

酸化重合の成長反応は少し複雑です。図2に示したように転位反応とキノン-ケタール再分配 (シャッフリング反応) の2つの素反応が提案されています。カップリングは頭部であるフェノール部位で起こり、フェニレンエーテル部位では起こらないこととなります^{注2)}。

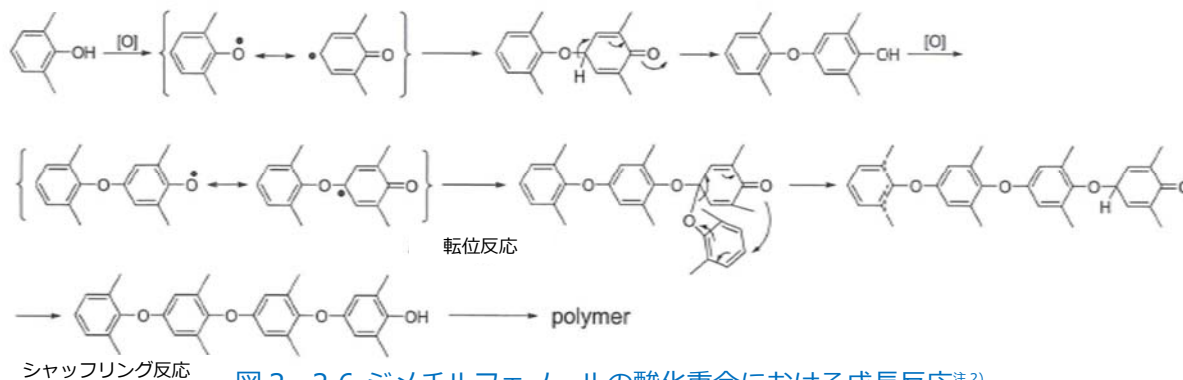


図2 2,6-ジメチルフェノールの酸化重合における成長反応^{注2)}

表1 PPE の特性^{注1)}

特性	代表値
比重	1.06
ガラス転移温度 (Tg) °C	214
線膨張係数 (CTE) ×10 ⁻⁵ /°C	5.2
誘電率 (1MHz)	2.45
誘電正接 (1MHz)	0.0007
酸素指数 (OI)	29

PPE は、表 1 に示したように耐熱性 (Tg=214℃) が高く、低誘電率、難燃性、寸法精度が高い (低線膨張係数)、エンブラとしては低比重といった多くの特長を有していますが、熔融粘度が高く、空気中では 250℃ 付近で酸化を受けて黄変脆化します。このため、PPE 単独での成形加工は難しく、アロイ化の手法を用いて PPE の特長が活かされるポリマーアロイの開発が進められてきました。これらは総称して「変性 PPE (m-PPE)」と呼ばれますが、特に完全相溶するポリスチレン (PS と略) とのアロイ (PPE/PS と略) は、5 大汎用エンジニアリングプラスチックに位置付けられるほど広く普及し一つのポリマーとして扱われています。なお、PPE/PS アロイには耐衝撃タイプの HIPS が多く用いられます^{注3)}。

2. 非相容系 PPE アロイ

代表的な相溶系アロイである変性 PPE (PPE/PS) は優れた材料ですが、非晶性ポリマー同士の組み合わせのため耐薬品性に課題があり、相溶系であることから耐熱性も加成性の範囲となります。こうした課題を解決するため、非相溶の樹脂との組み合わせによる新たなポリマーアロイが開発されました。所謂、第三世代のポリマーアロイです。

代表的な PPE 系アロイを表 2 に示しました。アロイ化の相手樹脂としては、PA、PP、PPS といった結晶性ポリマーが中心となり、非晶性の PPE との組み合わせることで、お互いの欠点を補完しています^{注4)}。

表 2 PPE 系ポリマーアロイの調製方法

対象ポリマー	アロイ化の狙い	調製方法の例
ポリプロピレン (PP と略)	自動車など広範に用いられている PP の耐熱性、剛性の向上を図る。PP と PPE の相溶性が悪いため混練条件の設定が重要。	相溶化剤として SEBS を用いる方法 ¹⁾ (配合比例…PP:PPE:SEBS=60:40:10) MAH とジアミンをアロイ化剤とした反応押出 ²⁾ 【配合比(例)】 PP:PPE=50:50 MAH=0.5、ジアミン=1.0
ポリアミド (PA と略)	PA の流動性-耐熱性、PPE の耐熱性-寸法精度-難燃性を活かす。両者にはない耐衝撃性を付与するためゴム成分を添加した 3 成系とする。	無水マレイン酸を反応性アロイ化として用いた反応押出。海(PA)-島(PPE)-湖(PPE と部分相溶するゴム成分)。海-島界面⇒ PA-PPE 共重合体 ³⁾ 【配合比(例)】 PA:PPE:ゴム=50:50:10 MAH=0.5
ポリフェニレンサルファイド (PPS と略)	PPS の寸法精度、密着性の悪さ、塗装性の付与を目的として PPE とアロイ化し、耐熱性の材料とする。	相溶化剤を用いず熔融混練によるアロイ化 ⁴⁾ オキサゾリン基含有 PS を相溶化剤とする方法 ⁵⁾

1)日本特許 2966526, 2)住友化学 2003-II, p.48-49 (2003), 3)住友化学 2003-II, p.47-48 (2003), 4)特開平 6-41430,

5)日本触媒社「エポクロス RPS-1005」技術資料

2.1 PP/PPE アロイ

1) SEBS を相溶化剤とする方法

PP と PPE の相溶化剤として、**水添ブロック共重合体** (ポリスチレン-水添ポリブタジエン構造の A-B ジブロック体、ポリスチレン-水添ポリブタジエン-ポリスチレン構造の A-B-A トリブロック体, SEBS と略) が用いられますが、混練条件 (相溶化剤の添加方法) の違いによって分散相 (ドメイン) の粒子径が異なることが報告されています^{注2)}。

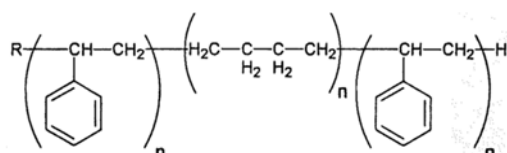


図 3 SEBS の構造

表3 PP/PPE アロイの例^{注2)}

フィード位置		実施例 1	比較例 1	比較例 2
トップ	PP (ホモ PP, T _m 168℃,MFR 0.5)	-		60
	PPE (還元粘度 0.31)	40	40	40
	SEBS (St 量 60%,Mn108,000, PDI1.08, 1,2-ビニル結合 35w t %)	5		10
サイド	PP	60	60	
	SEBS	5	10	
特性	分散粒子短軸径 (μm) ¹⁾	0.7	1.3	2.2
	分散粒子径 アスペクト比 ¹⁾	4.0	11.2	12.6
	耐熱クリープ (h) ²⁾	100<	6.5	3.7
	水蒸気透過性 (g/m ² -h) ³⁾	0.65	1.7	1.3
	引張強さ (MPa) ⁴⁾	50	49	46
	引張伸び率 (%) ⁴⁾	150	60	50
	曲げ弾性率 (MPa) ⁵⁾	1630	1630	1650
	アイゾット衝撃強さ (kg-cm/cm) ⁶⁾	28	37	35
	荷重たわみ温度 (℃) ⁷⁾	116	106	108

1) TEM 画像 (10000 倍) から算出 2) レオバイブロン DDV-01/25FP 型 (オリエンテック製) を用いて 1 mm×1 mm×30 mm の棒状サンプルを応力 150Kg・f/cm² 相当の荷重をかけ、温度 65℃の条件で耐熱クリープテストを行い、破断までの時間を測定。3) 透湿度測定装置:PERMATRAN W-200 (MOCON 社製) を用いて ASTM F1249 に準拠し、温度 38℃、相対湿度 90%の条件で透湿度 [WVTR (g/m²・24hr) :Water Vapor Transmission Rate] を測定し、厚み 1 mm 当たりの WVTR を求めた。4) ASTM D-638 5)ASTM D-790 6) ASTM D-256 7) ASTM D-648

2) MAH とジアミンをアロイ化剤とした反応押出

PPE がラジカルに活性である点を利用して、リアクティブプロセッシングによる PP/ PPE アロイを調製した例です。PPE を PP とともに二軸押出機にトップフィードし、第 1 の混練ゾーンで無水マレイン酸によるグラフト変性を行い、MAH-PPE と MAH-PP が生成します。続いて、第 2 の混練ゾーンではジアミン (架橋剤) により MAH-PPE と MAH-PP をカップリングさせて、相溶化剤となるグラフトポリマーを *in situ* で調製します。無水マレイン酸が反応性アロイ化剤として機能します^{注4), 注6)}。

2.2 PA/PPE アロイ

ポリアミド (PA と略) /PPE 系ポリマーアロイ (PA/ PPE と略) も非相溶 PPE 系アロイの一つで、PPE の耐熱性と PA の耐薬品性や流動性を活かした材料として 1980 年代半ばに上市されています。PP とのアロイ化と同様、無水マレイン酸などの不飽和有機酸を反応性アロイ化剤とするリアクティブプロセッシングで調製します。具体的には、二軸押出機の多点フィードが可能な点を活用し、PPE と有機酸を押出機の上流からフィードして前段部で有機酸変性 PPE を作り、PA は後段部からサイドフィーダーで供給しアロイ化させます^{注7)}。

PPE と PA の組み合わせの場合、耐熱性、耐薬品性、成形性などで高い性能が期待されますが、耐衝撃性は十分ではありません。耐衝撃性を改善する方法としてゴム成分の添加が考えられますが、耐熱性が犠牲になります。このトレードオフの関係を打破する手法としてアロイ化は有効な手段となります。さらに、PA/PPE の耐衝撃性を改良するため、PPE に部分相溶するスチレン系ゴムを添加し 3 成分系のアロイとすると PPE ドメイン (島) の中にゴム成分が存在 (湖) した構造 PA (海)-PPE (島)-ゴム成分 (湖) が構築され、耐熱性と耐衝撃性の両立が可能となります^{注4), 注6)}。

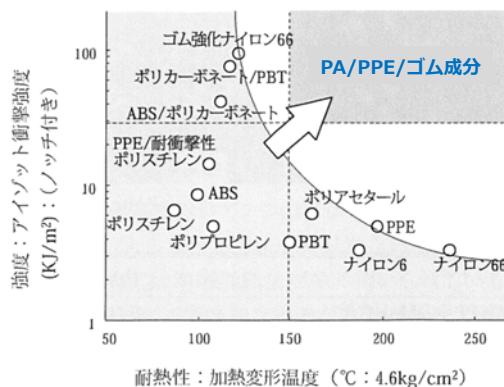


図2 PA/PPE/ゴム系アロイの位置付け^{注4)}

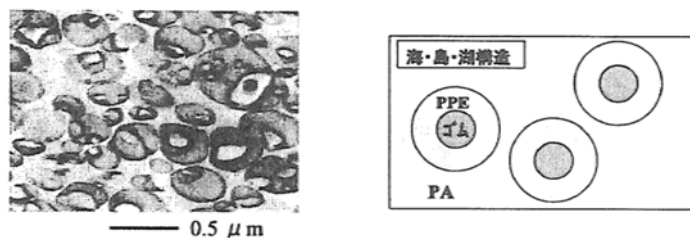


図3 PA/PPE/スチレン系ゴムアロイの構造^{注4)}

【非相溶系ポリマーアロイの調製方法】

重合段階で異種ポリマーとブレンドシ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溶融混合（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、非相溶系ポリマーアロイの製造は通常、二軸スクリュ押出機を用いた溶融混練が採用されています^{注7)}。

二軸スクリュ押出機は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、2本のスクリュが噛み合った状態で回転する噛み合い型、噛み合わずに回転する非噛み合い型の2種類があり、更に噛み合い型の押出機には、2本のスクリュが同方向に回転する同方向回転型、逆に回転する異方向回転型に分類されます。このように、各種の二軸押出機が開発されてきましたが、現在の主流は完全噛み合い型の同方向回転二軸スクリュ押出機です^{注8)}。

二軸押出機の特長は、高粘度流体に対応できること、反応副生物や残存溶媒、モノマー類の脱気が効率良く出来ること、気体、液体、粉体などを多点フィードできること、スクリュエレメントが自由に選択できること、セルフクリーニング作用があり機内へのポリマーの滞留を防げること等が挙げられます。図3にミキシングエレメントの一例を示しました。

最近では、二条ねじ（フライト数2）タイプで噛み合い比(Da/Di)=1.5~1.8、L/D=30~50の押出機が一般に使用されています^{注8)}。

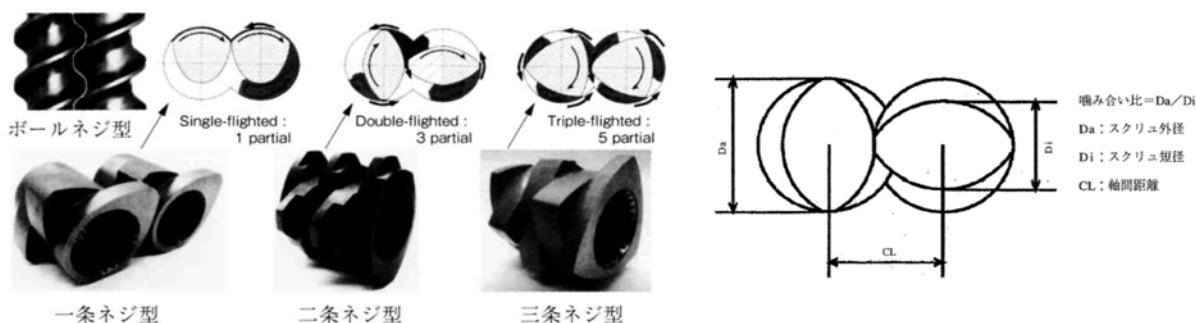


図3 二軸押出機のディスク型ミキシングエレメント例^{注8)}

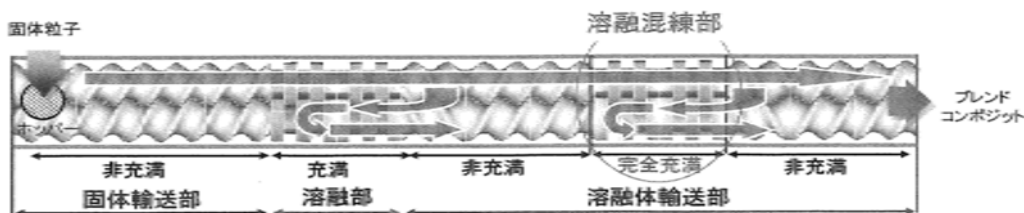


図4 二軸スクリュ押出機のスクリュ模式図^{注9)}

【参考文献】

- 注1) 旭化成「ザイロン」技術資料
- 注2) Price,C.C. and Nakaoka,K ; *Macromolecules*, 4, 363 (1971)
- 注3) 柴崎祐二 ; 成形加工, 23 (9), 539-541 (2011)
- 注4) 眞田隆, 森富悟, 内海晋也 ; 住友化学 2003- II , p.42-54(2003)
- 注5) 日本特許 2966526
- 注6) 森富悟 ; 日本ゴム協会アドバンテックセミナー講演要旨集,p.9-11(2010)
- 注7) 大田佳生, 藤井修 ; 成形加工, 23 (2), 91-92 (2011)
- 注8) 酒井忠基 ; プラスチックエージ, June 2012, 56-57 (2012)
- 注9) 梶原稔尚 ; 日本ゴム協会誌, 89(12), 357 (2016)