

報 告

ポリプロピレン系複合材料の相構造解析

三輪 靖^{*1}，伊藤 克志^{*1}，水谷 治靖^{*1}

Analysis of Phase Structure on Polypropylene Composites

Yasushi Miwa^{*1}, Katsushi Ito^{*1}, Haruyasu Mizutani^{*1}

要 旨

自動車用樹脂製品に多用されているポリプロピレン系複合材料（PP複合材）はモルフォロジーと材料特性との相関についてこれまで多くの研究がなされているが，コンパウンド条件・モルフォロジー・材料特性の3つの観点からの研究は少なく，大変興味深い領域である。

今回、PP/PE/ゴム/タルクという材料系について二軸押出機から単軸押出機への加工機変更とコンパウンド条件の相違がモルフォロジーと材料特性に及ぼす影響について検討を実施した。モルフォロジー解析にはSEM・TEM観察を用い，画像処理後の粒子解析からゴム・タルクの分散性を定量評価し，コンパウンド条件とモルフォロジーとの相関およびコンパウンド条件が材料特性に与える影響について考察した。

Abstract

Although there are many studies about correlation between morphology and material characteristics about the polypropylene system composites (PP composites) currently used abundantly to automotive components, there is little study done in three viewpoints of morphology, compounding condition and material characteristic, and it is very interesting.

In this paper, we studied the influence which a difference of changing a processing machine into single screw extruder from twin screw extruder and compounding conditions has on morphology and material characteristic about PP / PE / rubber / talc system. We observed morphology using SEM and TEM, and evaluated dispersibilities quantitatively about rubber and talc from particle analysis, and acquired the information about correlations between compounding conditions and morphology. We also described the influence which compounding conditions affect the material characteristics.

^{*1} 材料技術部 樹脂材料技術室

1. はじめに

自動車用樹脂製品に多用されているポリプロピレン系複合材料（以下PP複合材）は適用用途の拡大のため、様々な改質により高機能化が施され、モルフォロジーと材料物性に関する研究は数多く報告されている^{1)~9)}。モルフォロジーと材料物性との相関の一例として非相溶系材料におけるドメイン粒子径と衝撃強度の相関が挙げられる。

ところで、PP複合材は低コスト化競争が激しく、二軸押出機でのコンパウンドに対して様々な合理化が進められている。一方策として二軸押出機から単軸押出機への変更が考えられるが、一般的に二軸押出機に比べて単軸押出機はせん断力が小さく、材料の分散能力が低いためモルフォロジーが変化し満足する材料物性が得られないと推察される。しかし単軸押出機を用いて二軸コンパウンドの物性を追求するという研究は少なく、コンパウンド条件/モルフォロジー/材料物性の3つの観点からの解析は非常に興味深い領域である。

本稿では、PP複合材のコンパウンドを二軸押出機から単軸押出機へ変更した場合の変化点と、単軸押出機にて二軸コンパウンド物性の再現をするためのコンパウンド条件について検討し、このコンパウンド条件がモルフォロジーと材料物性に与える影響について述べる。

2. 実験

2-1. 試料

検討用の試料は表1に示す4元系を用いた。また、PEの存在によるモルフォロジーへの影響を評価するためPE非添加系をリファレンスとして準備した。また、単軸押出機でのコンパウンド条件の検討は、効果を明確にするため原材料を数通りの組合せで事前コンパウンドし、単軸でのコンパウンドを行った。

表1. 試料 単位；w t %

原材料	検討材	Ref.
PP(MFR45)	60	60
ゴム(エチレン系ゴム)	10	20
PE(MFR5)	10	-
タルク(粒子径2.7 μm)	20	20

2-2. 材料加工条件

検討用試料の押出加工条件を表2に示す。物性評

価用の試験片は型締圧80tの射出成形機（200℃）にて成形したISO多目的ダンベルを用いた。

表2 試料の押出加工条件

加工機	スクリュー径 mm	L/D	加工温度 ℃	吐出量 kg/hr
二軸	30	28	210	10
単軸	30	30	210	10

2-3. 材料特性評価

2-3-1. 機械物性評価

評価項目は、PP複合材においてゴム、タルクの分散性の影響を受けやすいアイゾット衝撃強度と曲げ弾性率を評価した。試験条件はISO規格に準拠した。

2-3-2. モルフォロジー観察

試料は物性評価に使用した試験片の破断面（TD方向）を用い、ヘキササンまたは過マンガン酸でのエッチング処理後、走査型電子顕微鏡（SEM）にてゴム、PEおよびタルクの分散状態の観察を行った。一部の試料についてはゴム/タルクの位置関係を詳細に把握するため、透過型電子顕微鏡（TEM）にて観察を行った。

2-3-3. 分散性評価

SEM観察像は各種溶剤でのエッチング処理によりマトリックスとドメインとの間にコントラストが得られる。ゴム、タルクの分散性は図1に示すように、観察像を二値化処理後、独立したドメイン500個前後に対して粒子解析を行い、平均粒子径として定量評価を行った。^{10) 11)} 粒子解析ソフトはWin Roof（三谷商事製）を使用した。

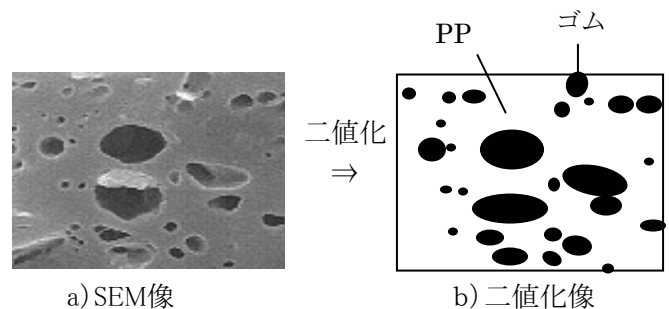


図1 SEM観察像と二値化処理像

3. 結果と考察

3-1. 二軸から単軸への変更

3-1-1. 機械物性

物性評価の結果を表3に示す。単軸押出機でのコンパウンドは曲げ弾性率が向上し、アイゾット衝撃強度が低下した。このことからモルフォロジー変化が起こっていることが推察される。

表3 物性評価結果

加工機	アイゾット衝撃強度 (kJ/m ²)	曲げ弾性率 (MPa)
目標値	30 ≦	2000 ≦
二軸押出機	39	2050
単軸押出機	22	2190

3-1-2. モルフォロジー観察

(1) タルクの分散性

物性評価において単軸押出機と二軸押出機との相違をモルフォロジー面から検証するため、SEM観察を行った。図2にタルク分散性の観察結果を示す。観察像から単軸、二軸共にタルクの凝集はないと判断されるが、タルク粒子の大きさに差が見られる。画像処理後の粒子解析結果から、その差が明らかになった。一般的に単軸に比べ二軸押出機はせん断能力が高いことが知られており、コンパウンドによるタルクの破壊度合いは二軸押出機の方が大きいと推察される。

今回の物性評価結果において二軸コンパウンドの曲げ弾性率が単軸コンパウンドより低く出ているのはせん断によるタルクの破壊が生じ、補強効果が低減したためと考えられる。

(2) ゴムの分散性

ゴム分散性のSEM観察結果を図3に示す。ヘキサエッチング後の観察像を見ると、黒く抜けた穴の部分がゴムの島相と考えられるが、島相が完全にエッチングされておらず単純な海島構造ではないことが分かる。

そこで、このPE添加PP複合材のモルフォロジーについて検証を実施した。

図4はPE添加系と非添加系のSEM観察結果である。PE非添加系ではヘキサによりゴムがエッチングされ、ゴムを島相とする海島構造をとっていることが分かる(図4右)。一方、PE添加系ではゴムがエッチングされた穴の中に樹脂の塊状のものが見られ(図4左)、我々はPE添加系ではPEがゴムに包まれたゴム/PEコアシェル構造を形成していると推定し、このコアシェルをドメインと定義し分散性評価を行った。コアシェル構造をドメインとして捉えると、PE添加系のドメインは図5の白抜き丸のようになる。この図中では一部の代表的なドメインを示しているが単軸押出機のドメインの方が大きく見え、画像処理後の粒子解析の結果からもドメイン粒子径は単軸押出機の方が大きいことが分かる。

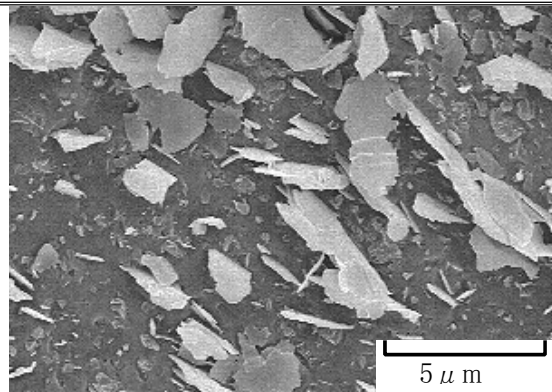
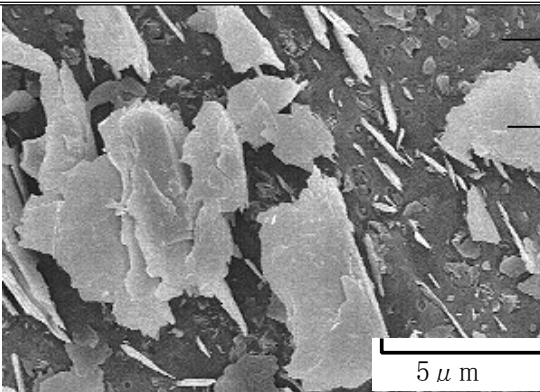
二軸押出機	単軸押出機
	
タルク平均粒子径: 1.3 μm (コンパウンド前: 2.7 μm)	1.7 μm
曲げ弾性率: 2050 MPa	2190 MPa

図2. タルク分散性比較 (過マンガン酸エッチング, SEM×3000倍)

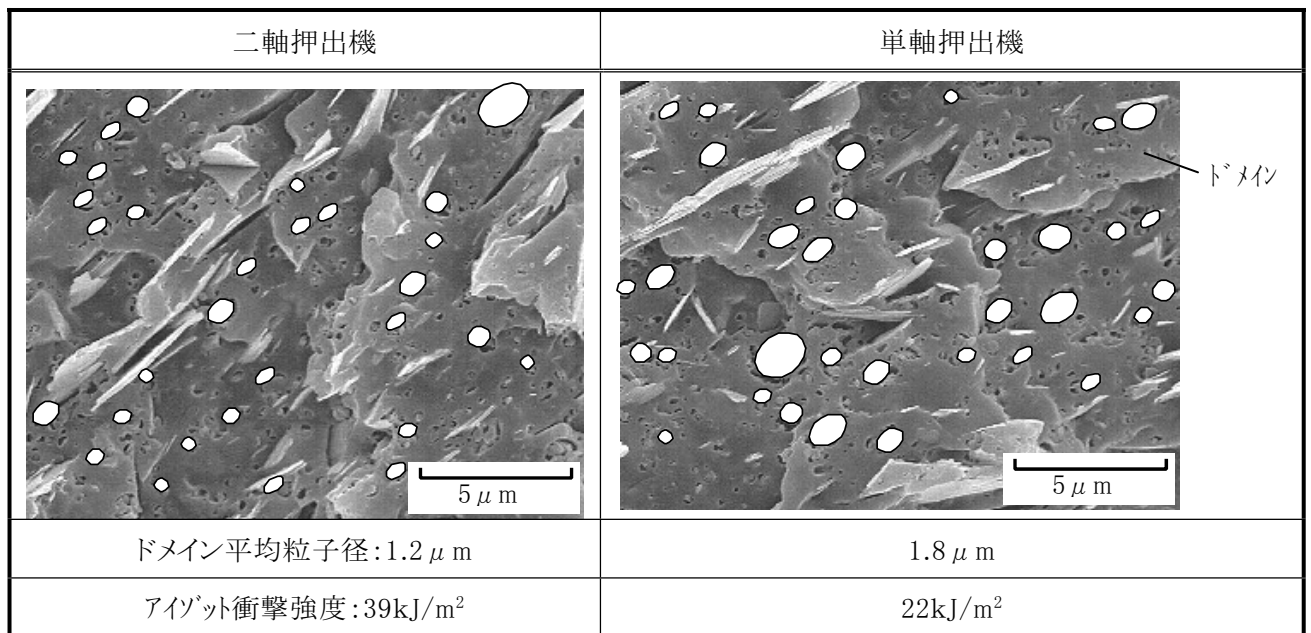
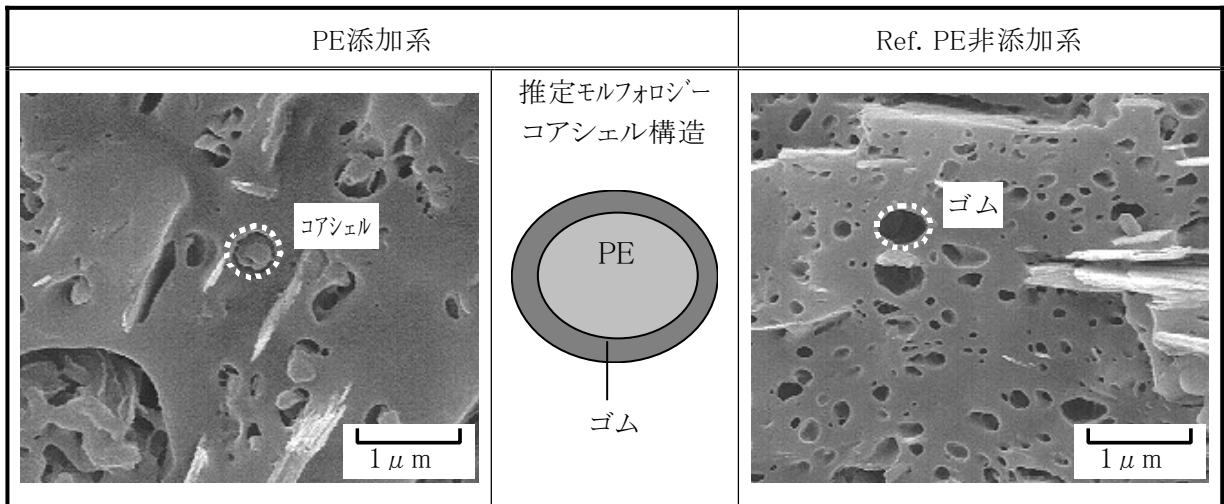
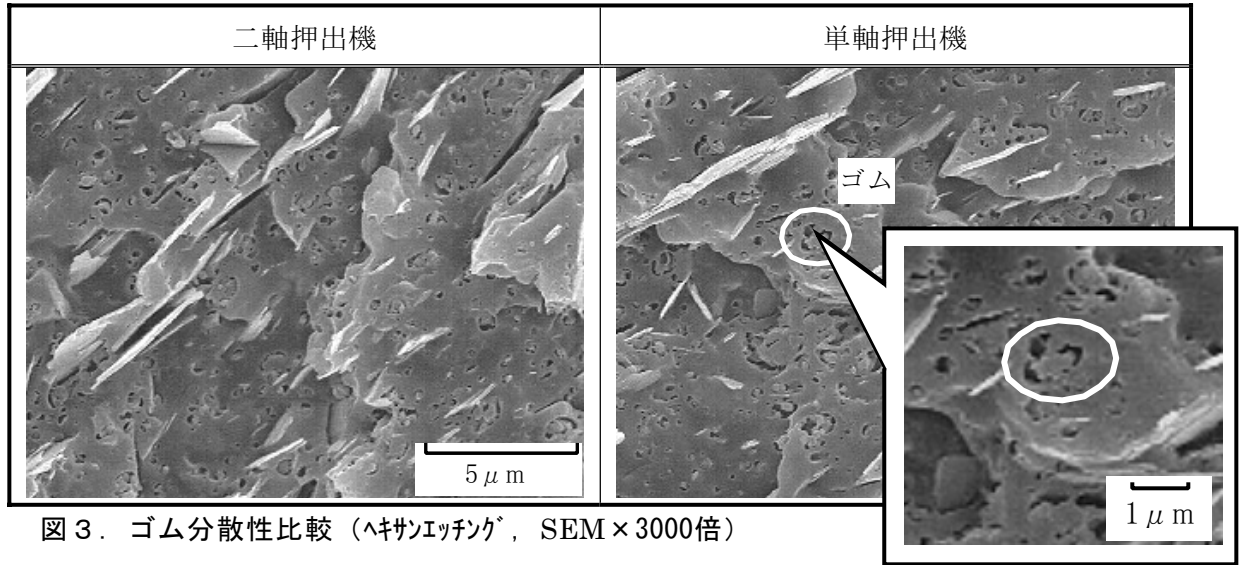


図5. ドメイン散性比較 (ハキサンエッチング, SEM×3000倍)

ドメイン: 図中の白い楕円状マーク

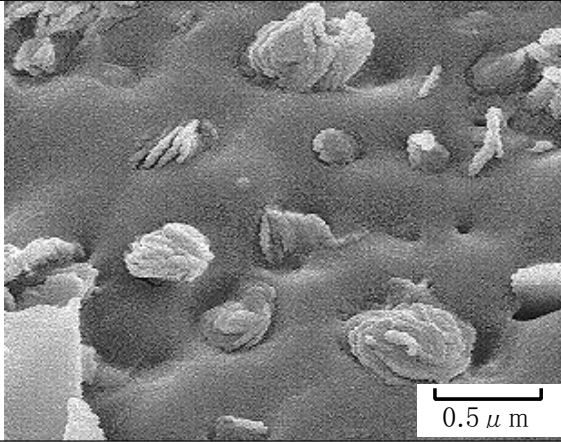
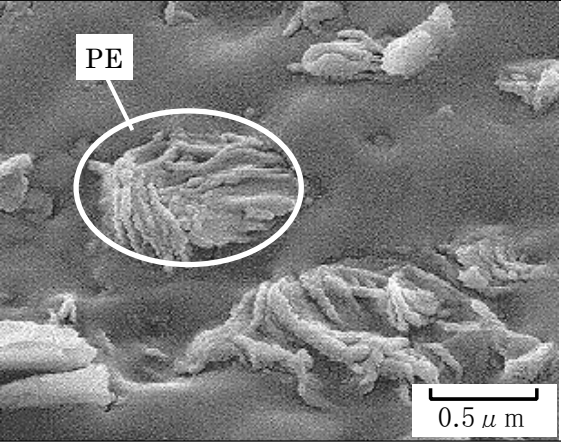
二軸押出機	単軸押出機
	
PE平均粒子径: $0.8 \mu\text{m}$	$1.3 \mu\text{m}$
ドメイン平均粒子径: $1.2 \mu\text{m}$	$1.8 \mu\text{m}$

図6. PE散性比較（過マンガン酸エッチング，SEM×20000倍）

単軸コンパウンドと二軸コンパウンドとのアイゾット衝撃強度の差はドメイン粒子径の差に起因していると考えられる。我々はこの差の生じる原因がコアシェル内のPE分散性の違いにあると考え、エッチング試薬をヘキサミンから過マンガン酸に変更してSEM観察を行った。図6はPE分散性の観察結果である。酸により材料中の非晶質成分がエッチングされPPにPEが浮いた像が確認できる。粒子解析の結果、二軸押出機に比べ単軸押出機の方がPEの粒子径がやや大きく、コアシェルのドメイン粒子径と同じ傾向である。この結果から、PE添加系のドメイン粒子径はPEの粒子径に依存すると思われる。表4に二軸押出機から単軸押出機に変更した際の変化をまとめた。

二軸押出機に比べ単軸押出機はせん断力が小さいため、PE分散不足によるドメインの粗大化とタルクの微細化不足によりアイゾット衝撃強度の低下を生じたものと考えられる。PP複合材の低コスト化のための合理化策として単軸コンパウンド化を検討する場合、アイゾット衝撃強度の向上が必要であることが分かる。

表4 二軸押出機から単軸押出機への変更まとめ

	タルク粒子径	ドメイン粒子径 (PE粒子径)
単軸押出機	大	大
二軸押出機	小	小

3-2. 単軸コンパウンドの物性向上検討

二軸押出機から単軸押出機へ変更するためにはアイゾット衝撃強度の向上が必要である。我々はサイドフィード式の単軸押出機において材料の投入順序を変えることにより、PEおよびタルクを事前に微分散化する方法について検討した。本検討では投入順序の効果を明確にするため、単軸押出機での事前コンパウンドを行い、表5に示す水準で材料を作製した。表中のカッコ内が事前コンパウンドを意味する。各材料の物性評価結果と観察・解析結果を図7および表6に示す。この結果、配合組成は同じであるが、事前コンパウンド条件の違いにより衝撃性と剛性が変化した。いずれの水準も曲げ弾性率は二軸コンパウンドより高く、アイゾット衝撃強度に差が現れている。これらの物性変化にはモルフォロジー変化が関係していると考え、コンパウンド条件とモルフォロジーおよび衝撃性の関係について検証を行った。

表5 検討材料

試料No.	単軸コンパウンド	ねらい
①	PP+PE+ゴム+タルク	—
②	[PP+PE]+ゴム+タルク	ドメインの微分散化
③	PP+ゴム+[PE+タルク]	タルクの微小化
④	PP+[PE+ゴム+タルク]	

注:表中の[]内が単軸押出機での事前コンパウンド

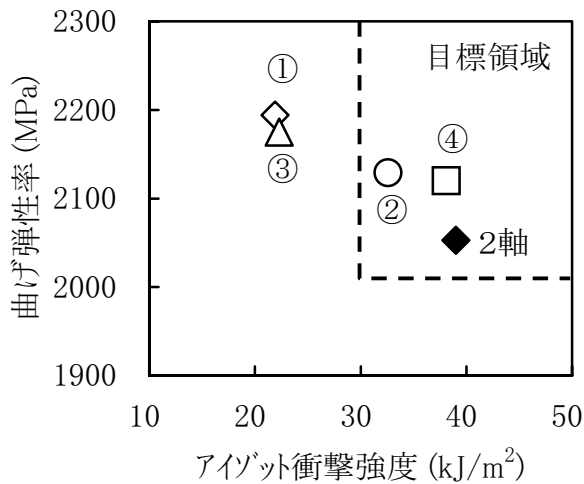


図7 事前コンパウンド条件による単軸コンパウンド物性の変化

試料②はPPとPEを事前コンパウンドすることによるドメインの微分散化を目的とした系であるが、試料①事前分散なしと比較して衝撃性が向上している。この系についてドメイン観察を行うと、二軸押出機から単軸押出機への変更検討と同様にコアシェル構造を形成していた。コアシェルをドメインとして粒子解析を行うと、二軸押出機のレベルには達していないが、試料①と比較してドメイン粒子径が小さくなっており、衝撃性が向上したと考えられる。従って、[PP+PE]の事前コンパウンドは衝撃性向上に効果があると判断する。

試料③、④はタルクを事前コンパウンドすることにより二度せん断を与え、微小化することを目的とした系である。両材料の物性を比較すると剛性はいずれも二軸コンパウンドより向上しているが、衝撃性は[PE +ゴム+タルク]を事前コンパウ

表6 事前コンパウンド条件による材料特性の変化

試料 No.	アイゾット衝撃強度 (kJ/m ²)	曲げ弾性率 (MPa)	タルク粒子径 (μm)	ドメイン粒子径 (μm)	判定
目標値	30 ≦	2000 ≦	—	—	—
①	22	2190	1.7	1.8	
②	33	2130	1.7	1.5	○
③	22	2180	1.6	1.8	
④	38	2120	1.6	1.7	○
二軸	39	2050	1.3	1.2	—

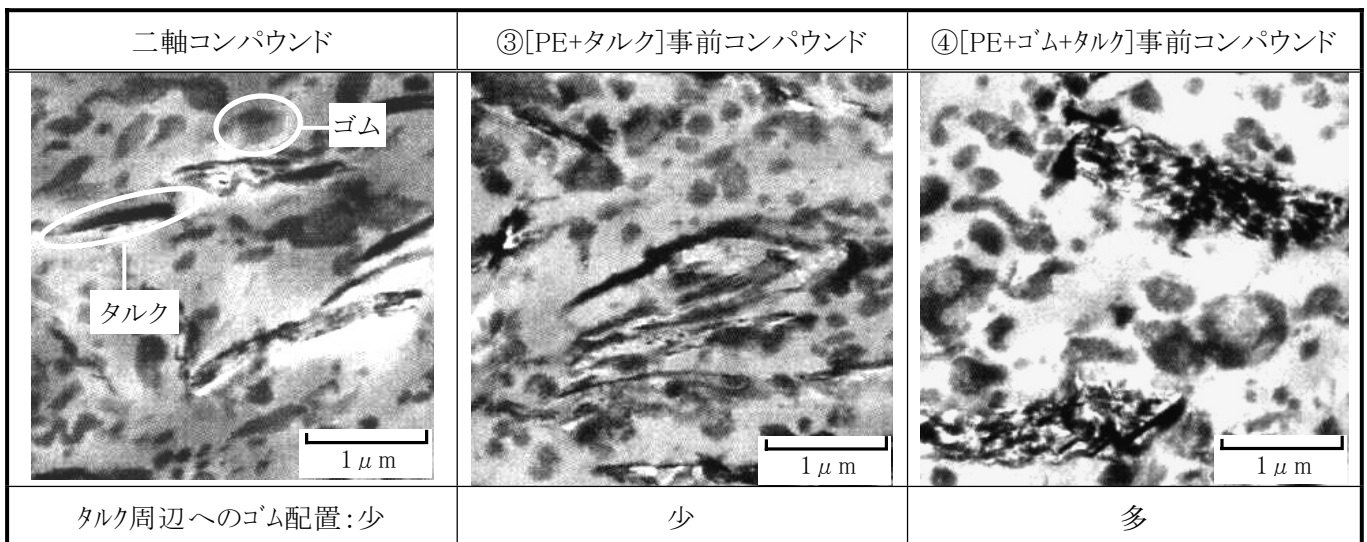


図8. タルク事前コンパウンド比較 (ルテニウム酸染色, TEM×5000倍)

ンドした試料④だけが向上した。これらの系についてタルク分散性の観察と粒子解析を行った結果、タルクに対して二度せん断を与えても、タルクの微小化はほとんど起こらず、タルク粒子径は事前コンパウンドなしの系とほぼ同等であることが分かった。剛性が二軸コンパウンドより向上したのはタルク粒子径が大きいためと考えられる。しかし事前コンパウンドによるタルク粒子径コントロールとアイゾット衝撃強度との関係は明確にならなかった。そこで試料③、④の違いについて原因究明するためTEM観察を行った。観察結果を図8に示す。黒く細長いものがタルク、黒く丸いものがゴムである。TEM像を比較すると[PE+ゴム+タルク]の事前コンパウンド系はタルク周辺にゴムが多く存在している様子が見られる。そのイメージを図9に示す。

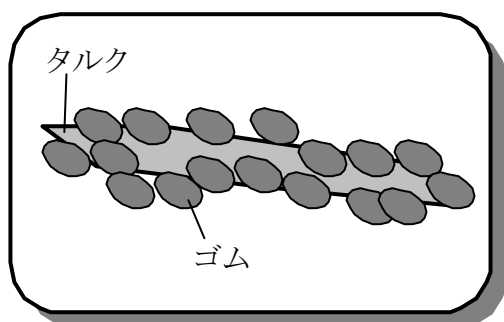


図9 タルク周辺へのゴム存在イメージ

試料④の系ではタルクを包み込むようにゴムが存在しているため、衝撃を受けた際に弾性率差のある樹脂/タルク界面への応力集中が緩和され、アイゾット衝撃強度が向上したと考えられる。

単軸押出機でのアイゾット衝撃強度向上検討の結果、目標物性を達成するためには、[PP+PE]の事前コンパウンドおよび[PE+ゴム+タルク]の事前コンパウンドによるモルフォロジーコントロールが有効であることが分かった。

4. まとめ

PP/PE/ゴム/タルクの4元系PP複合材について、二軸押出機から単軸押出機へ変更した場合の材料特性の変化点と単軸押出機での二軸コンパウンド物性の再現方法について次のような結論が得られた。

- 1) 加工機を単軸押出機に変更すると、アイゾット衝撃強度が低下した。原因はせん断不足によるドメイン (PE) とタルクの粗大分散であった。
- 2) 単軸押出機での二軸コンパウンド物性の再現についてはアイゾット衝撃強度の向上が必要であり、[PP+PE]の事前コンパウンドによるドメインの微分散化および[PE +ゴム+タルク]の事前コンパウンドによるタルク/ゴムのモルフォロジーコントロールが有効であることが分かった。

[PE+ゴム+タルク]の事前コンパウンドにおいてタルク周辺へのゴム配置が起こるメカニズムは、今回の検討では明確になっていないため、今後検討を実施する。

最後に、本研究にあたりご協力頂いた(株)豊田中央研究所の福森健三様に深く感謝の意を表します。

参考文献

- 1) S. Wu, *polymer*, 26, 1885(1985)
- 2) 林隆史, 高分子, 40, 458(1991)
- 3) 石川優, 高分子, 40, 680(1991)
- 4) 石川優, 高分子論文集, 53, 8(1996)
- 5) 成澤郁夫, 成型加工, 3, 6(1991)
- 6) 野村孝夫, 高分子論文集, 51, 569(1994)
- 7) 野村孝夫, 高分子論文集, 51, 577(1994)
- 8) 野村孝夫, 高分子論文集, 52, 83(1995)
- 9) 中田博通, 成型加工, 12, 781(2000)
- 10) 林隆史, 高分子論文集, 49, 373(1992)
- 11) 佐野博成, 成型加工, 6, 825(1994)
- 12) 光石一太, 成型加工, 8, 183(1996)