

≡≡≡ 報 告 ≡≡≡

ブロックポリプロピレンの構造解析と材料特性の関係

渡辺 健市 *¹, 三輪 靖 *², 伊藤 克志 *³, 水谷 治 靖 *⁴

Relation between Structural Analysis and Material Characteristic of Block Polypropylene

Kenichi Watanabe*¹, Yasushi Miwa*², Katsushi Ito*³, Haruyasu Mizutani*⁴

要 旨

28種類のブロックPPについてNMR法および高温GPC法による分子構造分析, パルスNMR法およびFT-IR法によるマクロな組成分析を実施し, 材料特性との関係について考察した。

その結果, 材料構造と材料特性には密接な相関があることを確認した。また, 材料構造と材料特性について重回帰分析を行い, 材料構造から材料特性を予測する予測式を提案した。

Abstract

We analyzed a molecular structure of block PP of 28 grades by NMR and GPC, and analyzed the macro structure by pulse NMR and FTIR. And, the relation between a material structure and the physical properties was considered.

As a result, the material structure and the material physical properties confirmed there was a strong correlation. Moreover, the multiple linear regression of the relation between a material structure and a physical properties was analyzed. And, we proposed the equation that forecast the physical description from a molecular structure.

*1 材料技術部

*2 Toyoda Gosei North America Corporation

*3 材料技術部 第2技術室

*4 材料技術部 第2技術室

1. はじめに

ポリプロピレン (PP) は軽量, 低コストで, 成形加工性, リサイクル性に優れたポリマーであり, エチレンとの共重合によって耐衝撃性を改良したブロックPPは, 剛性と耐衝撃性のバランスに優れ, バンパーやインストルメントパネルなど多くの自動車部品に適用されている.

ブロックPPはプロピレンの単独重合とプロピレンとエチレンの共重合の2段階で製造され, 立体構造, 共重合組成, 分子量に分布を有するプロピレン-エチレン共重合体の混合物とすることができる.

その一次構造 (平均分子構造) は, 立体規則性, 連鎖分布, 分子量分布, 組成分布を解析することによって決定される. また, 一次構造と成型加工条件を反映した高次構造は材料物性と密接な関係にある. これらの構造と材料特性の関係を解析することにより, 材料設計や材料選定についての重要な情報を得ることができる.

著者らは28点のブロックPPについて一次構造分析とパルスNMRによるマクロな組成分析を実施し, 材料特性との関係について考察した. また, 組成分析結果から材料特性の予測を試みたので報告する.

2. 実験

2-1 核磁気共鳴法 (NMR法)

試料0.3~0.4gを120℃のo-ジクロロベンゼン/ベンゼンd₆ (約5/1) 混合溶媒約2.5mlに溶解し, 日本電子製GSX-270型FT-NMR装置を用い, ¹³C-NMRスペクトルを測定した. 図1に¹³C-NMRスペクトル (例) および帰属を示す. a~jのピーク面積比からプロピレン (P) とエチレン (E) モノマーが3個つながったTriadの連鎖分布を算出した¹⁾.

2-2 サイズ排除クロマト法 (高温GPC法)

試料5mgをo-ジクロロベンゼン約5mlに溶解し, 東ソー製GPCカラム TSKgel GMH HR-H(S)HT×2本を接続したWaters製150C型高温GPC装置に導入してクロマトグラムを測定した. 試料注入量300μl, 移動相溶媒o-ジクロロベンゼン, 流速1ml/min, カラム温度140℃, 示差屈折検出器(RI)で検出した. 同じ条件で単分散ポリスチレン混合

標準液のクロマトグラムを測定し, ポリスチレン換算の平均分子量(Mw, Mn)を算出した.

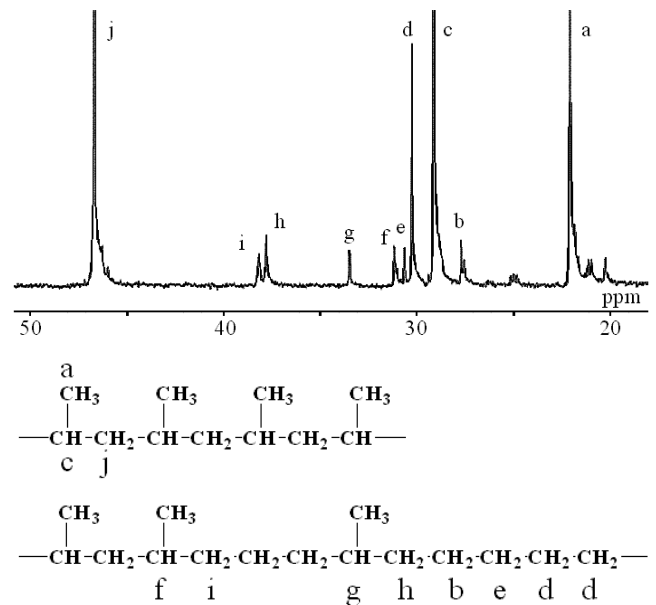


図1. ¹³C-NMRスペクトル (例) と帰属

2-3 広幅核磁気共鳴法 (パルスNMR法)

日本電子製MU25型パルスNMR装置を用い, Solid Echo法で自由誘導減衰信号(FID)を測定した. 得られたFIDを非線形の最小自乗法で3成分に分離し, スピン-スピン緩和時間 (横緩和, T₂) の長い成分から(1)ゴム状成分, (2)中間成分, (3)樹脂状成分に帰属し, 各々の成分の緩和時間(T₂)と分子運動性から見たマクロな組成を求めた. 図2にFIDの例を示す.

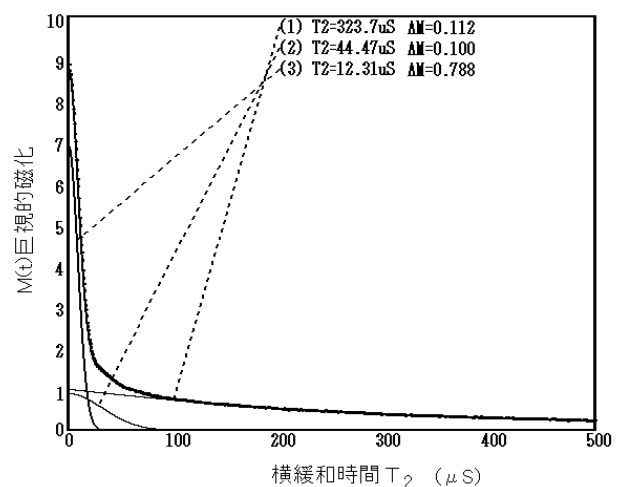
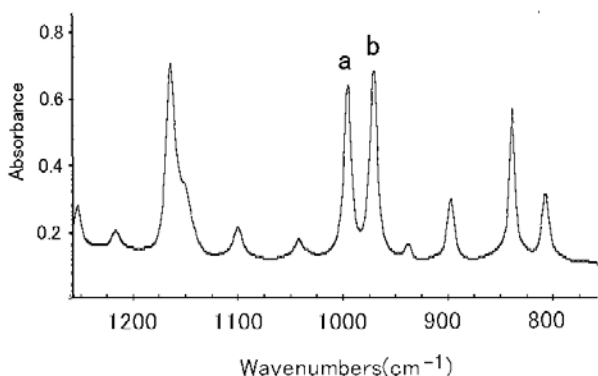


図2. 自由誘導減衰信号の例

2-4 赤外分光法 (FT-IR法)

180°Cで熱プレスフィルムを作成し、透過法でFT-IRスペクトルを測定した。図3にFT-IRスペクトルの例を示す。999cm⁻¹のヘリックス構造C-CH₃結晶に基づく吸光度 (A₉₉₉) と973cm⁻¹のC-CH₃横ゆれ非晶・結晶平行吸収の吸光度 (A₉₇₃) を求めた。以降、吸光度比 (A₉₉₉/A₉₇₃) を結晶化指数と呼ぶことにする。



a: ヘリックス構造C-CH₃(結晶)
b: C-CH₃横ゆれ平行吸収(非晶・結晶)

図3. FT-IRスペクトル(例)と帰属

3. 結果および考察

3-1 一次の相関分析による概要把握

材料構造と材料物性の関係を大まかに把握するため、一次の相関分析を実施した。表1から材料構造と引っ張り降伏強度、引っ張り破断強度、曲げ強度、曲げ弾性率は相関係数0.8以上と強い相関があることが分かる。しかし、相関係数だけでは分からないこともあるため、グラフにプロットしながら詳しく見ていくことにする。

表1. 材料構造と材料物性の関係 (一次の相関分析結果)

材料特性	連鎖分布						平均分子量		マクロな組成			結晶化指数
	PPP	PPE	EPE	PEP	EEP	EEE	Mw	Mn	ゴム状	中間	樹脂状	
引張降伏強度	0.938	-0.947	-0.904	-0.942	-0.941	-0.697	0.119	-0.145	-0.861	0.504	0.865	0.813
引張破断強度	0.951	-0.933	-0.936	-0.922	-0.962	-0.770	-0.313	-0.410	-0.861	0.438	0.872	0.823
引張破断伸度	-0.483	0.563	0.461	0.538	0.405	0.359	0.307	0.238	0.330	0.171	-0.370	-0.670
曲げ強度	0.926	-0.951	-0.909	-0.956	-0.929	-0.702	-0.014	-0.260	-0.870	0.424	0.879	0.827
曲げ弾性率	0.875	-0.934	-0.869	-0.942	-0.880	-0.621	-0.048	-0.247	-0.824	0.371	0.836	0.824
Izod衝撃強度	-0.571	0.681	0.560	0.677	0.606	0.316	-0.082	0.105	0.686	-0.502	-0.675	-0.552
MFR	0.776	-0.688	-0.700	-0.659	-0.740	-0.761	-0.326	-0.466	-0.694	0.078	0.731	0.616
スパイラルフロー	0.784	-0.706	-0.735	-0.676	-0.774	-0.732	-0.278	-0.571	-0.707	0.135	0.738	0.657

相関係数0.8以上

3-2 ¹³C-NMR法から求めた連鎖分布と材料特性の関係

1) 連鎖構造と材料強度との関係

図4(1)~(3)から、PPP連鎖が多いほど引張り降伏強度、引張り破断強度、曲げ強度が強くなり、逆に言うと、EP共重合のゴム状成分(PPE連鎖、PEP連鎖、EEP連鎖、EPE連鎖)が多くなると材料強度が低下する傾向が見られる。つまり、材料強度はマトリクスであるPPホモポリマーの量に依存するといえることができる。

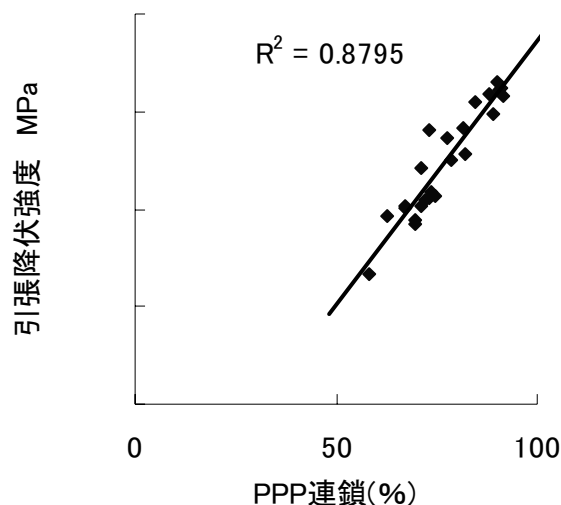


図4(1) PPP連鎖と引張り降伏強度の関係

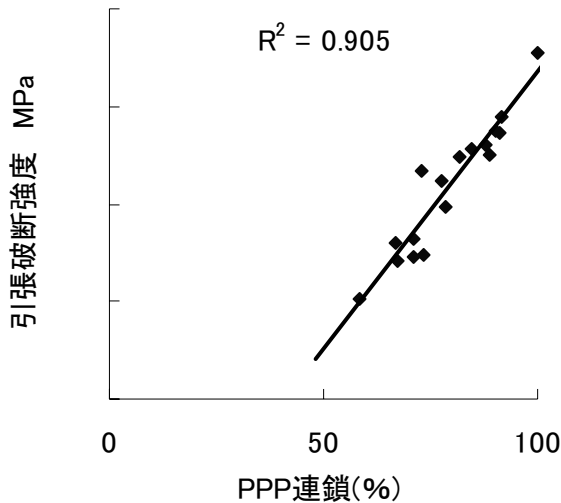


図 4 (2) PPP連鎖と引張り破断強度の関係

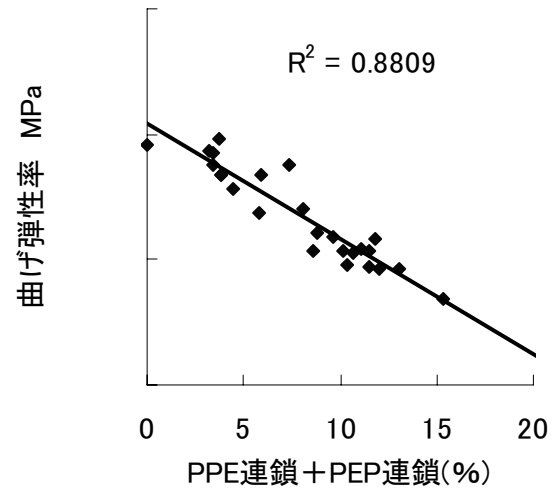


図 5 (1) PPE連鎖+PEP連鎖と曲げ弾性率の関係

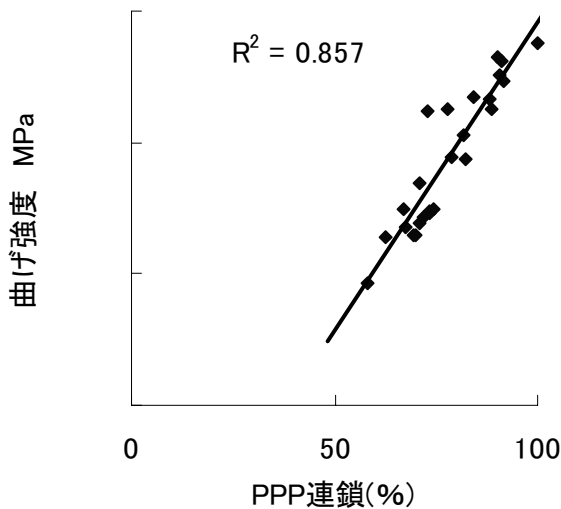


図 4 (3) PPP連鎖と曲げ強度の関係

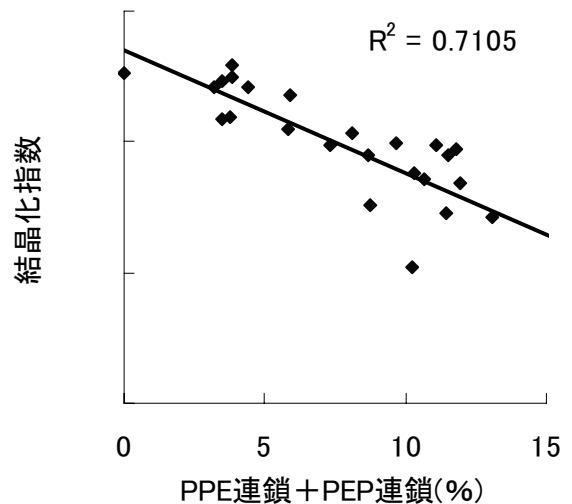


図 5 (2) PPE連鎖+PEP連鎖と結晶化指数の関係

2) 連鎖構造と剛性の関係

表 1 から、EP共重合構造(PPE, EPE, PEP, EEP)が増加すると曲げ弾性率が低下する傾向が見られるが、図 5 (1) から、その中でも PPE連鎖、PEP連鎖の曲げ弾性率低下への影響が大きいことが分かる。図 5 (2) から PPE連鎖と PEP連鎖の和と FT-IR から求めた結晶化指数の関係を見ると、PPE連鎖と PEP連鎖の和が多いほど、結晶化指数が低下する傾向が見られる。そして、図 5 (3) から結晶化指数と曲げ弾性率に相関があることを確認できる。これらのことから、プロピレン成分リッチな EP共重合体は PPホモポリマーと相溶化し易く、PPホモポリマーの結晶化を阻害して、剛性を低下させることが考えられる。

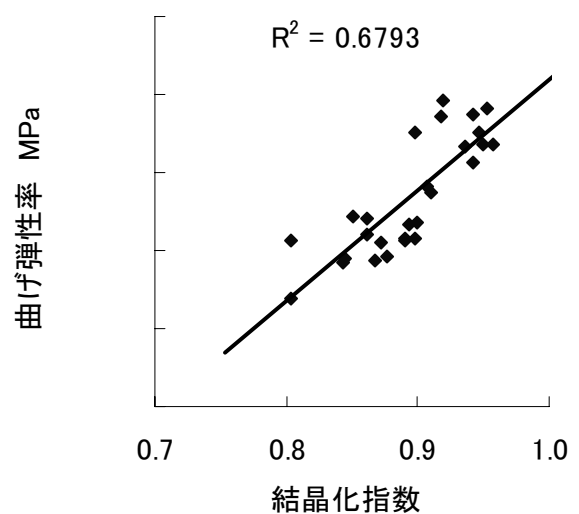


図 5 (3) 結晶化指数と曲げ弾性率の関係

3) 連鎖構造と耐衝撃性の関係

図6から組成と耐衝撃性は直線的な関係ではなく、PPP連鎖が75%付近でクリティカルに変化していることが分かる。つまり、マトリックスのPPホモポリマー(PPP連鎖)が多いほどIzod衝撃強度が低く、ゴム状成分のEP共重合体が多いほどIzod衝撃強度が高くなる傾向が見られる。また、図7から結晶化指数が低いほど耐衝撃性は高くなる傾向があり、PPホモポリマーと相溶化し易いPPE連鎖、PEP連鎖が多いほど結晶化を阻害してIzod衝撃強度が高くなること分かる。

Wuは、せん断降伏が起こり易い系でゴム状成分の粒子間表面距離(リガメント幅)が臨界距離 l_c より短いときはせん断降伏が起こり易く、臨界距離よりも長いときはクレーズが起こり易い²⁾と説明している。クレーズかせん断降伏かはゴム状成分量とゴムの分散粒子径に依存し、ゴム状分が多いほど、ゴム粒子径が細かいほどリガメント幅が短くなり、クレーズは起こり難くなることが考えられる。(図8)

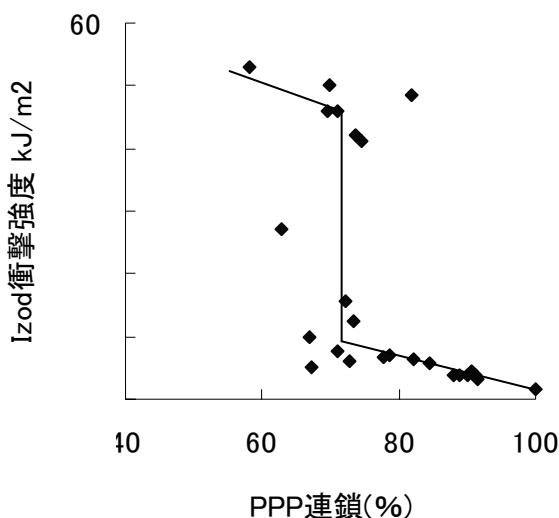


図6. PPP連鎖と耐衝撃性の関係

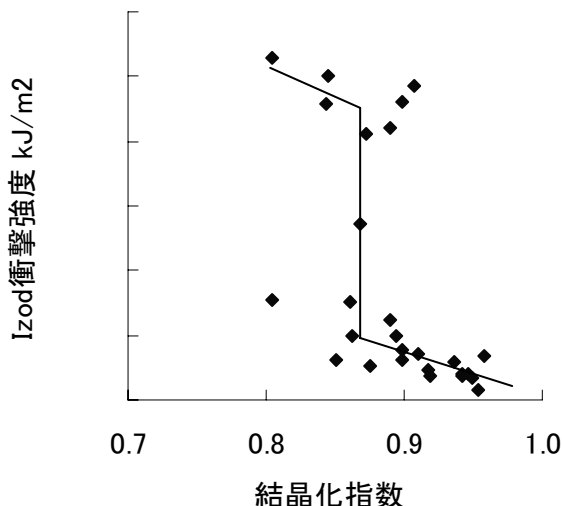


図7. 結晶化指数と耐衝撃性の関係

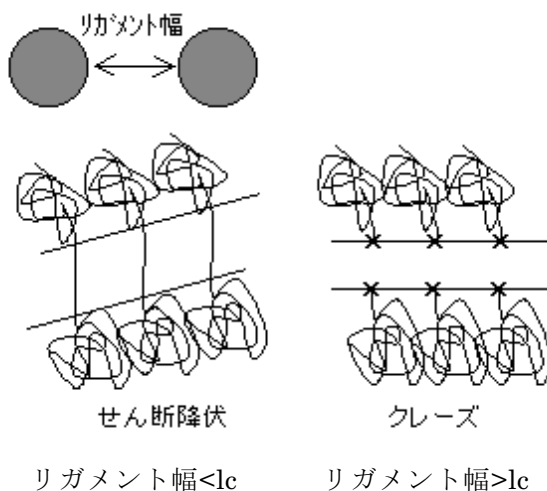


図8. リガメント幅と破壊モード

3-2 平均分子量と流動性の関係

一般に、ポリマーの熔融粘度は平均分子量の影響を受けると考えられるが、図9(1)から、平均分子量の対数と樹脂の流動性(MFR)にほとんど相関が見られない。しかし、図9(2), (3)から、PPP連鎖が多いほど流動性(MFR, スパイラルフロー)は高く、逆に言うと、PE共重合体が多いほど流動性は低くなる傾向が見られる。これらのことから、成形加工時の樹脂の流動性は平均分子量よりも熔融粘度の高いゴム状成分の影響が支配的であると言える。

平均分子量と流動性の関係を議論するためには、組成分布(分子量と共重合組成の関係)の情報が必要と考える。

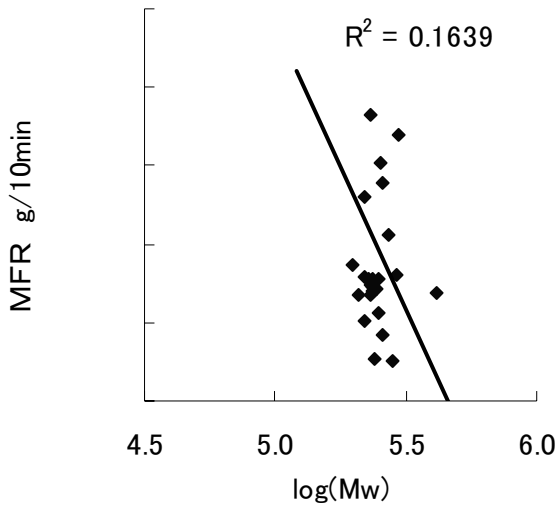


図9(1) 平均分子量とMFRの関係

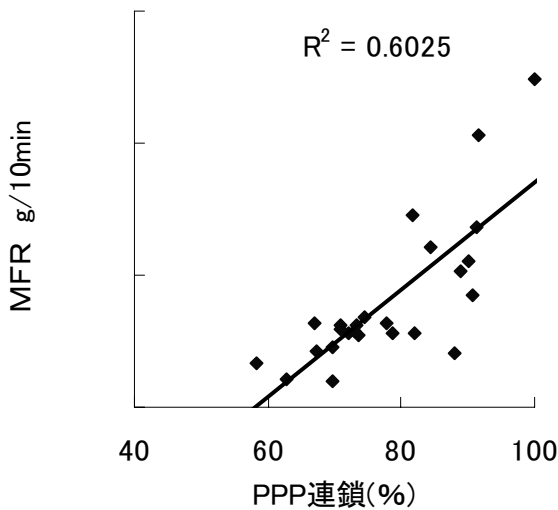


図9(2) PPP連鎖とMFRの関係

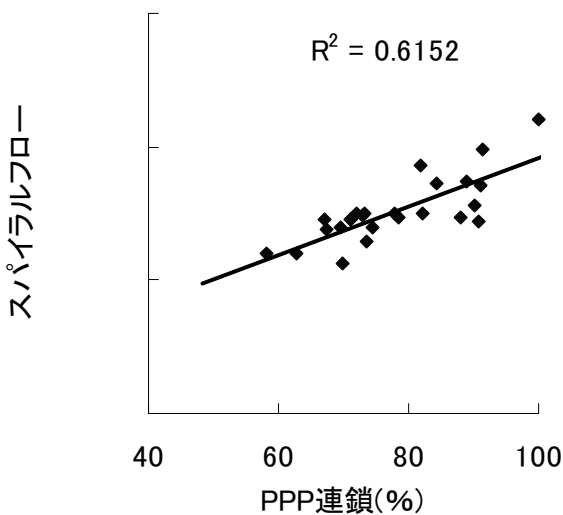


図9(3) PPP連鎖とスパイラルフローの関係

3-3 パルスNMRによるマクロな組成と材料物性の関係

1) マクロな組成と材料強度の関係

図10(1)~(3)から樹脂状成分量と引張り降伏強度, 引張り破断強度, 曲げ強度に正の相関が見られ, マトリックスである樹脂状成分が多いほど材料強度は高くなる事が分かる。

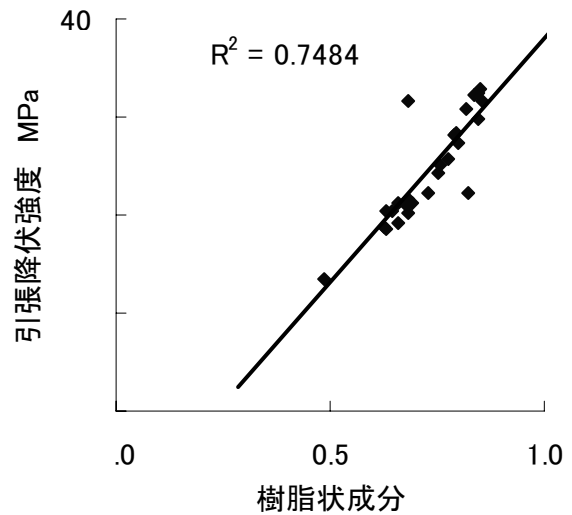


図10(1) 樹脂状成分と引張降伏強度の関係

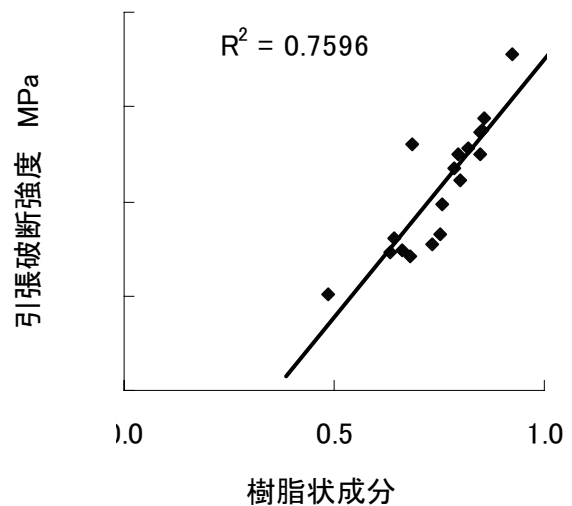


図10(2) 樹脂状成分と引張破断強度の関係

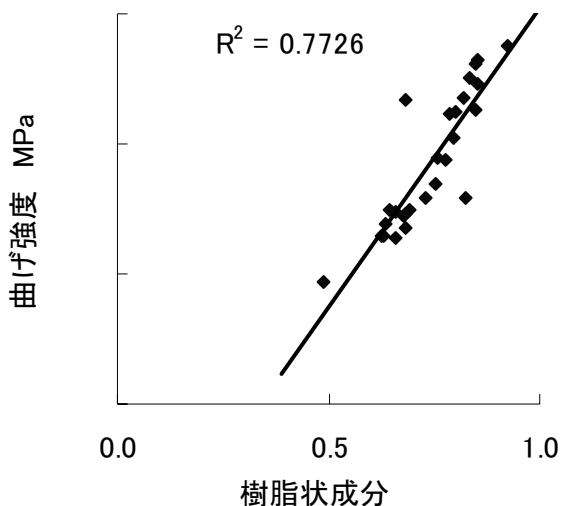


図 9 (3) 樹脂状成分と曲げ強度の関係

2) マクロな組成と剛性との関係

図 1 1 から樹脂状成分量が多いほど曲げ弾性率が高くなる傾向が見られる。3-1. 2)項で¹³C-NMR法から求めた、PPE連鎖とPEP連鎖がマトリックスのPPホモポリマーの結晶性に影響することが示唆されたことから、樹脂状成分の緩和時間との関係を解析したが、曲げ弾性率との関係は見られなかった。つまり、パルスNMR法では樹脂状成分の結晶化度に関する情報は得られなかった。

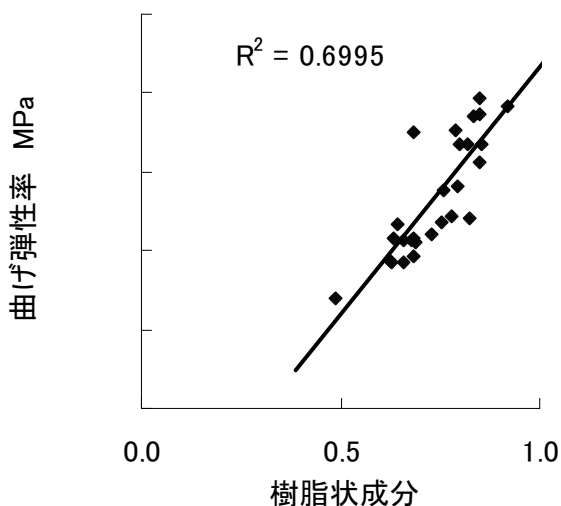


図 1 1. 樹脂状成分と曲げ弾性率の関係

3) マクロな組成と耐衝撃性の関係

図 1 2 から樹脂状成分量が増加するほどIzod衝撃強度が低くなる傾向が見られる。その関係は直線的ではなく、樹脂状成分75%付近で耐衝撃性がクリティカルに変化している。ゴム状成分の分散

粒子径がリガメント幅に影響することが考えられることから、緩和時間と衝撃強度の関係を解析したが、ゴム状成分の分散状態を示唆するような情報は得られなかった。

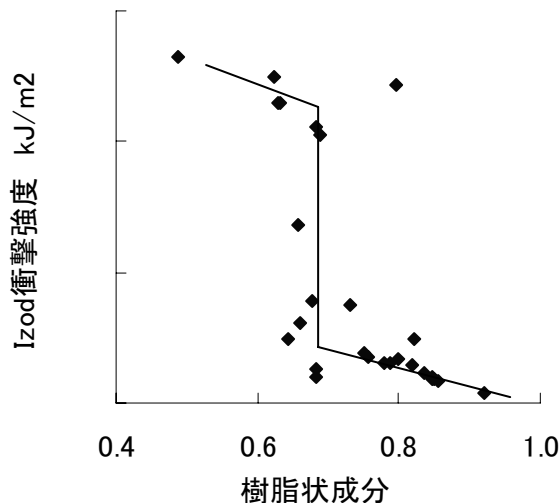


図 1 2. 樹脂状成分と耐衝撃性の関係

4) マクロな組成と流動性の関係

図 1 3 (1), (2)から樹脂状成分量が多いほど樹脂の流動性 (MFR, スパイラルフロー) が高い傾向が見られる。

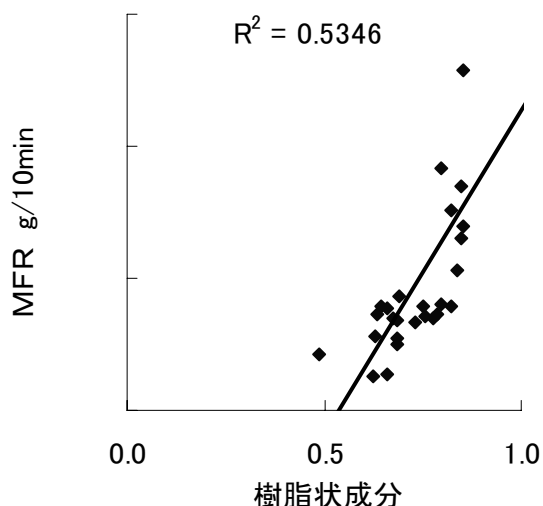


図 1 3 (1) 樹脂状成分とMFRの関係

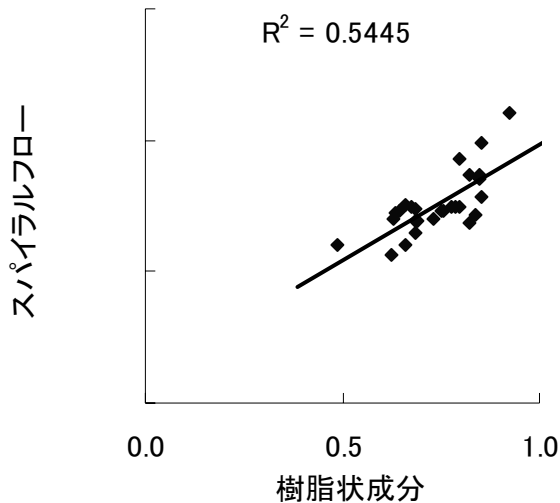


図 1 3 (2) 樹脂状成分とスパイラルフローの関係

3-4 材料物性の予測

統計JSTAT 6.8 for Windowsによって一次構造と材料物性、マクロ構造と材料物性について重回帰分析を行った。説明変数の選択結果と重相関係数を表 2 示す。

表 2 から引張り降伏強度、引張り破断強度、曲げ強度、曲げ弾性率は重相関係数が高く、分析結果から材料物性の予測が可能と考えられる。物性との相関はマクロ構造よりも一次構造の方が高いことが分かった。

引張り破断伸び、耐衝撃性、流動性の予測は困難であり、相分離状態や組成分布などの追加情報が必要と考える。

4. まとめ

- 1) 材料強度（引張り降伏強度，引張り破断強度，曲げ強度）はマトリックスであるPPホモポリマー量に依存し，PPホモポリマー量が多いほど材料強度は強くなる。
- 2) 曲げ弾性率はPPP連鎖が多いと高く，PPE連鎖，PEP連鎖が多くなると低下する。PPホモポリマーと相溶化し易いPPE連鎖，PEP連鎖はPPホモポリマーの結晶化を阻害して剛性を低下させる。
- 3) 耐衝撃性はゴム状成分量25%付近でクリティカルに変化する。ゴム状成分が少ない領域での破壊モードはクレーズが支配的で衝撃強度が低い。ゴム状成分が多い領域での破壊モードはせん断降伏が支配的で耐衝撃性は高くなる。
- 4) 成形時の流動性は平均分子量よりもゴム状成分量の影響が大きい。
- 5) 材料構造から材料特性を予測することができ、一次構造の方がマクロな組成より予測精度が高い。

参考資料

- 1)日本分析化学会高分子分析研究懇談会編：“高分子分析ハンドブック”，p.606(1995)，(紀伊国屋書店)。
- 2)高分子学会編：“高性能ポリマーアロイ”，p.163 (1991)，(丸善)。

表 2. 重回帰分析による材料特性の予測

材料構造 材料特性	連鎖構造と物性の関係				マクロ構造と物性の関係					
	PPP	PPE+ PEP	EEP+ EPE	重相関 R	ゴム状 成分量	中間 成分量	樹脂状 成分量	ゴム成 分のT2	結晶化 指数	重相関 R
引張降伏強度	○	○		0.966			○	○	○	0.951
引張破断強度		○		0.959	○			○		0.906
破断伸び		○		0.558	○	○			○	0.857
曲げ強度		○	○	0.963			○	○	○	0.943
曲げ弾性率		○		0.939			○		○	0.894
Izod衝撃強度		○		0.682	○					0.672
MFR	○			0.782			○			0.757
スパイラルフロー	○			0.792			○			0.778

○説明変数として選択

■重相関係数0.9以上