

報 告

オレフィン系3成分ポリマーアロイのモルフォロジー観察とシミュレーション計算

松浦元司*¹

Morphology observation and simulation calculation for ternary olefin polymer blend

Motoshi Matsuura*¹

要 旨

3成分系ポリマーアロイ（ポリプロピレン（PP）／エチレンプロピレングム（EPR）／ポリエチレン（PE）混合系）において、TEM（透過型電子顕微鏡）により実験的に得られるモルフォロジーと自己無撞着場計算によって得られた結果を比較した。結果としてシミュレーション計算である程度形態の特徴を再現できるような構造を計算することができ、シミュレーションの有用性を確認した。またシミュレーション計算でTEM観察において見落とされそうになっていた複雑な構造が現れたため、AFM（原子間力顕微鏡）観察も交え詳細に検討した。さらに本混合系においてEPRはPP/PEに対して相溶化剂的に作用をしているとも言えるが、EPRをブロックポリマーに入れ替え同様な手法で計算した結果についても言及する。

Abstract

As a ternary polymer blend that is consisted of PP(poly-propylene), EPR(ethylene-propylene random co-polymer), and PE(poly-ethylene), we compared the morphology observed by transmission electron microscope (TEM) with the result of calculation based on the self-consistent-field theory.

The morphology calculated by the self-consistent-field theory was consistent with the result of the examination to some extent, so we recognized the availability of this simulation method.

In the morphology calculated by the self-consistent-field theory, we paid attention to the complicated structure, which was almost overlooked in the morphology observed by TEM, and we investigated in detail with the observation by atomistic force microscope.

EPR is considered as the compatibilizer for the PP/PE blend in this ternary polymer blend. We refer to the result calculated for the ternary blend in which the EPR is substituted to ethylene-propylene block-co-polymer.

*¹ 材料技術部 材料開発室

1. はじめに

近年コンピューターの性能向上にともない様々な分野で計算機シミュレーションが活発に行われている。高分子分野においてもソフトが開発されており、いろいろな場面で適用の検討がなされている。現象の時間・空間スケールに応じて、原子分子レベルの事象を扱うものからマクロな領域を対象とするものまである。本稿ではその中間的な部分、いわゆるメソ領域を対象としている。

計算機シミュレーションのメリットとして

- 1) 現象の予測
- 2) 実験の傍証としての活用
- 3) 現実的に実験困難な内容の計算機実験

などが考えられる。以下、ポリマーアロイのモノフォロジーのシミュレーションに対応させて述べる。

1) 多成分系においていろいろな配置パターンが考えられ、例えば3成分混合系では図1(1)のようなコア-シェル型構造、図1(2)のカプセル型構造、あるいは図1(3)のように分散した構造などのパターンがあり得る。実験しようとしている系がどのような高次構造をとるか予測できれば、所望の物性を発現させるのに都合のよい構造を狙って配合設計ができると期待される。

2) あるいは、観察された構造についての解釈を計算によって傍証し、バックアップさせる使い方もできる。

3) さらに現実的に合成が難しいような分子構造のポリマーも計算機上で自在に作り出すことができ、モノフォロジーを予測できる手軽さもある。

このような利点をもつシミュレーション計算であるが、実用化されて間もないことなどもあり、実験結果と対比したデータはそれほど多く公開されていない。今後シミュレーションを活用してこうとする技術者にとって、どの程度実験結果と合致するかは非常に関心が深いところであると思われる。

オレフィン系3成分ポリマーアロイであるポリプロピレン (PP) / エチレンプロピレンゴム (EPR) / ポリエチレン (PE) 混合系の各組成全般にわたるモノフォロジー観察とシミュレーション計算結果の対比について、小林らにより報告されている。¹⁾ 本研究はその中で特定の組成にスポットを当て、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察結果や原子間力顕微鏡 (AFM) 観察結果と具体的な比

較を行い、精度を確認すると同時に、観察像の解釈が難しい部分に関してシミュレーション計算で傍証を得ることを目的として実施した。

また、本混合系はPP/PEにEPRという相容化剤を加えた系であるという見方もできる。さらに分散粒径を細かくしたいというニーズを睨んで相容化剤の分子構造を変化させた場合のシミュレーションを試行した。共重合体の分子構造と相容化剤としての性能についても議論する。

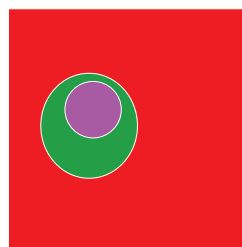


図1(1)
コア-シェル型

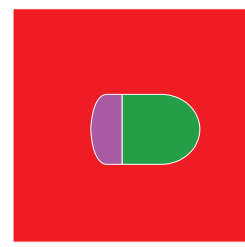


図1(2)
カプセル型

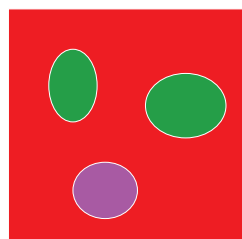


図1(3) 分散型

2. 実験および計算

2-1. 試料

多成分系としてのモデル材料として、PP/EPR/PE混合系 (組成PP/EPR/PE=70/20/10) を2軸スクリー押出機にて220°Cで混練りし、射出成形したテストピースをモノフォロジー観察に供した。

2-2. 観察

上述の試料断面からウルトラマイクロームにより超薄切片を作製し、四酸化ルテニウムによりガス染色した。これを透過型電子顕微鏡 JEM-200CXにより加速電圧200KVにてモノフォロジー観察を行った。またAFM (原子間力顕微鏡) について、島津製作所製SPM-9600を用い、観察を行った。

2-3. 計算

モルフォロジー計算ソフトとして、NEDO技術開発機構の「高機能材料設計プラットフォーム」プロジェクト（通称：土井プロジェクト）で開発されたソフトマテリアル統合シミュレーター「OCTA」のシミュレーションエンジン「SUSHI」を用いた。

2-3-1. 計算理論

系にはインデックス K で指定される複数の高分子セグメントが存在するとし、高分子鎖をある格子定数のFlory-Huggins格子上的ランダムウォークとしてモデル化する。位置 \mathbf{r} での K 種セグメントのある濃度分布 $\Phi_K(\mathbf{r})$ を仮定する。仮定した濃度分布に対して位置 \mathbf{r} における平均場 $V(\mathbf{r})$ はセグメント間の相互作用パラメータ χ と $\Phi(\mathbf{r})$ に依存しており式(1)のように表される。

$$V(\mathbf{r}) = k_B T \sum \chi_{KK'} \Phi_{K'}(\mathbf{r}) + \gamma(\mathbf{r}) \quad (1)$$

ここで k_B はボルツマン定数、 T は温度、 $\gamma(\mathbf{r})$ は非圧縮条件などによる拘束力である。このような平均場の中におかれた1本の鎖（両端は位置 \mathbf{r} に s 番目のセグメント、位置 \mathbf{r}' に s' 番目のセグメントが存在する）の統計重率 Q は式(2)のような偏微分方程式を解くことにより得られる。

$$\frac{\partial}{\partial s} Q(s, \mathbf{r}; s', \mathbf{r}') = \left[\frac{b^2}{6} \nabla^2 - \frac{1}{k_B T} V(\mathbf{r}) \right] Q(s, \mathbf{r}; s', \mathbf{r}') \quad (2)$$

ここで b はセグメント間の有効結合長である。これより得られた統計重率 Q を使って位置 \mathbf{r} における新しいセグメント濃度は、式(3)で表される。

$$\Phi_K(\mathbf{r}) = \int ds \int d\mathbf{r}_0 \int d\mathbf{r}_N \frac{Q(0, \mathbf{r}_0; s, \mathbf{r}) Q(s, \mathbf{r}; N, \mathbf{r}_N)}{\int d\mathbf{r}_0 \int d\mathbf{r}_N Q(0, \mathbf{r}_0; N, \mathbf{r}_N)} \quad (3)$$

ここで、 N は鎖長、 n は系全体の鎖の総数、 \mathbf{r}_0 、 \mathbf{r}_N はそれぞれ0番目、 N 番目のセグメントの位置を表している。

式(1)~(3)の手続きを繰り返し行くと、安定な解と近づいていくことが期待される。

このような関係から平均場 $V(\mathbf{r})$ はセグメント濃度場 $\Phi(\mathbf{r})$ に依存し、 $\Phi(\mathbf{r})$ は統計重率 Q から求められる。この図式は互いに矛盾することがないように解かれる必要があり、平均場 $V(\mathbf{r})$ は自己無撞着場と呼ばれる。

詳細は「OCTA」マニュアル²⁾や成書³⁾、総説⁴⁾等を参照されたい。

2-3-2. 「OCTA」計算

EPRの取り扱いとしてエチレンセグメントとプロピレンセグメントがランダムに繰り返される構造を仮定してモデル化した。エチレン/プロピレンセグメント間の相互作用パラメータについて小林らの報告と同様 $\chi = 1.0$ を採用した。

本来EPRはPPともPEとも異なるポリマーとして定義し、3成分間の相互作用パラメータを3つ仮定するのが普通であるが、パラメータの数が多くそれぞれのパラメータを変化させた時の影響が複雑で見えにくい。EPRをエチレンセグメントとプロピレンセグメントがランダムに繰り返される構造とすることはかなり粗い仮定であるがパラメータは1つに絞られ、わかりやすさにおいて優れていると考えた。

3. 結果および考察

3-1. モルフォロジー観察とシミュレーション

3-1-1. TEM観察

図2(1)はPP/EPR/PE混合系（組成PP/EPR/PE=70/20/10）をTEMによりモルフォロジー観察した結果である。粒子まわりがルテニウム酸により黒く染色されておりEPRであると考えられる。

図2(2)はさらに拡大した像である。中央部にPEらしいラメラ構造が見られる。これらの結果より本混合系は不明確であるが図1(1)のようなコア-シェル構造、つまりマトリックスがPPで島相コアがPE、そのまわりをEPRが取り囲んでいる構造ではないかと判断するに至った。

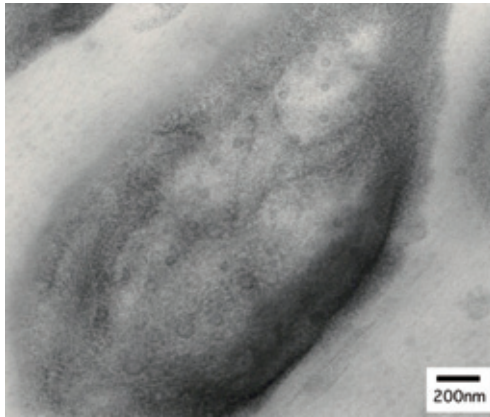


図 2 (1) PP/EPR/PE=70/20/10
混合系のTEM観察結果

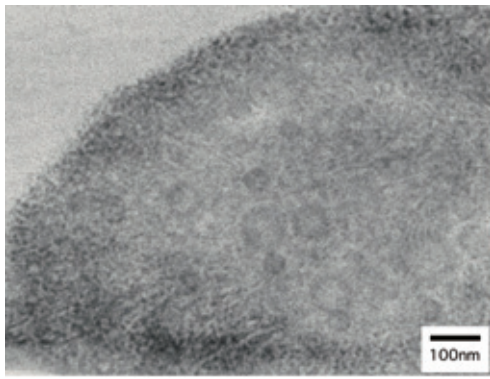


図 2 (2) PP/EPR/PE=70/20/10
混合系のTEM観察結果

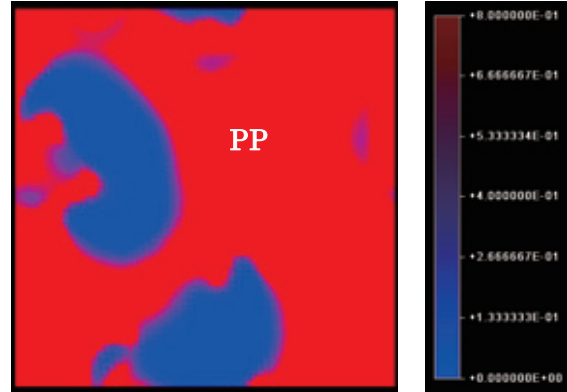


図 3 (1) PP/EPR/PE=70/20/10
混合系におけるPPの濃度分布

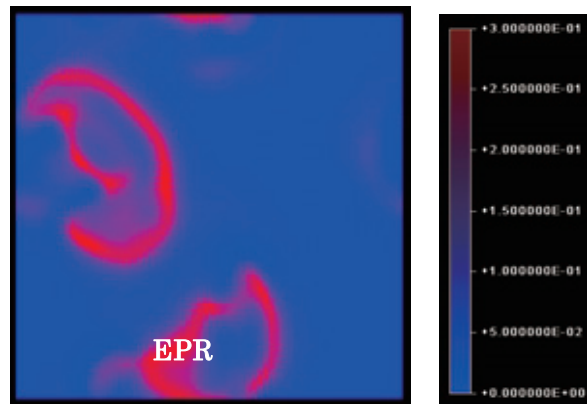


図 3 (2) PP/EPR/PE=70/20/10
混合系におけるEPRの濃度分布

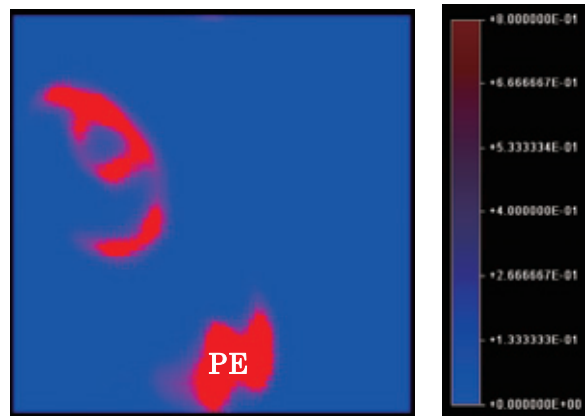


図 3 (3) PP/EPR/PE=70/20/10
混合系におけるPEの濃度分布

3-1-2. シミュレーション計算

次に「OCTA」により同様の組成でモノフォロジをシミュレーション計算した。出力を図3(1)~(3)に、これらをまとめた成分分布の概略図を図3(4)に示す。

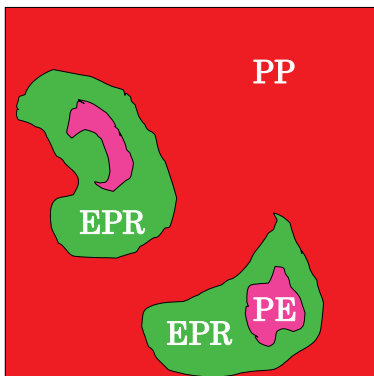


図 3 (4) 各成分分布の概略図

図3で(1)はPP, (2)はEPR, (3)はPEの濃度分布をそれぞれ表しており、濃度が高いところは赤く表されている。計算結果においても、PEのまわりをEPRが取り囲みそのまわりにPPが存在している構造となっており、形状の特徴としてTEM観察の結果とおおまかに一致していると考えられる。

しかしながら、**図3(2)**で見られるように本計算で得られたEPR形状はすんなりしたシェル形ではなく、内部でPEと入れ代わった複雑な形状となっている。この情報に基づき再度**図2(2)**を見てみると、不明瞭だが島相内部に複雑な構造があるようにも見える。

3-1-3. AFM観察

島相内部の複雑な構造について確認するため、AFMにて観察を行った。AFMではカンチレバーという薄い板バネの先端についた針で試料表面を走査し、探針/試料間に働く力を検出することにより試料表面の微細構造を観察する装置である。その中で位相モードでは、カンチレバーを共振周波数近傍で加振させた状態で試料に近づけ、表面の硬さ/やわらかさ等によるカンチレバー共振の位相遅れを検出し、試料表面の物性の分布をマッピングするものである。これによって、硬い樹脂成分と比較して位相遅れの出るEPR相が明確に観察できることを期待した。**図4**はそのAFM位相モード観察結果である。黒い部分が位相遅れを発している部分であり、EPRであると判断される。果たして、島相内部でPEとEPRが入り乱れた複雑な構造が明確に観察され、計算から示唆された内容を裏付けるようなデータが得られた。

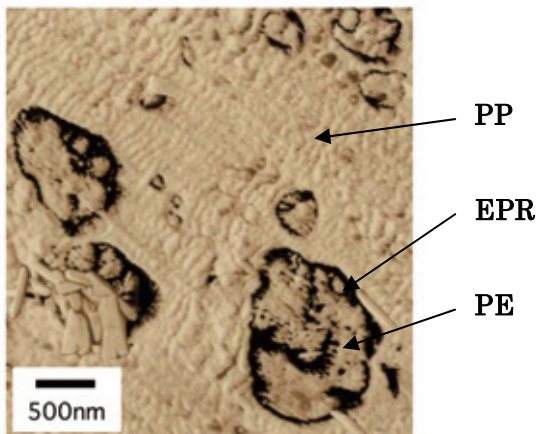


図4 PP/EPR/PE=70/20/10混合系のAFM位相モード観察結果

3-1-4. EPRの共重合組成

本混合系でのEPR共重合組成はエチレン/プロピレン比として60/40であり、**図3**はそれに基づき計算を行っている。参考としてEPR共重合組成を推定値のまわりで変化させ、計算を実施した。

図5(1)にEPRの共重合組成をエチレン/プロピ

レン比として50/50としたもの、**図5(2)**にエチレン/プロピレン比として70/30としたもの、それぞれ代表としてEPRの濃度分布結果のみを示す。(エチレン/プロピレン比として60/40の結果は**図3(2)**に表している。濃度スケールはすべて同様) EPRの共重合組成エチレン/プロピレン比で60/40付近において前述の複雑な形状が現れているのがわかる。

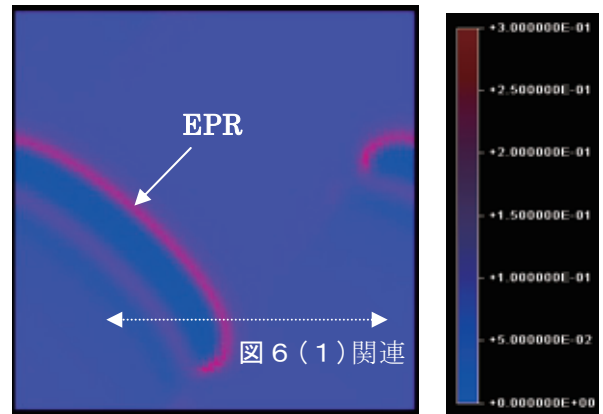


図5(1) PP/EPR/PE=70/20/10混合系, EPRの共重合組成としてエチレン/プロピレン=50/50 計算結果 EPRの濃度分布

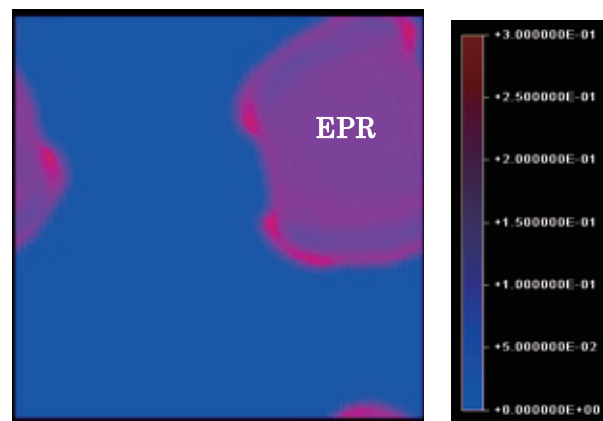


図5(2) PP/EPR/PE=70/20/10混合系, EPRの共重合組成としてエチレン/プロピレン=70/30 計算結果 EPRの濃度分布

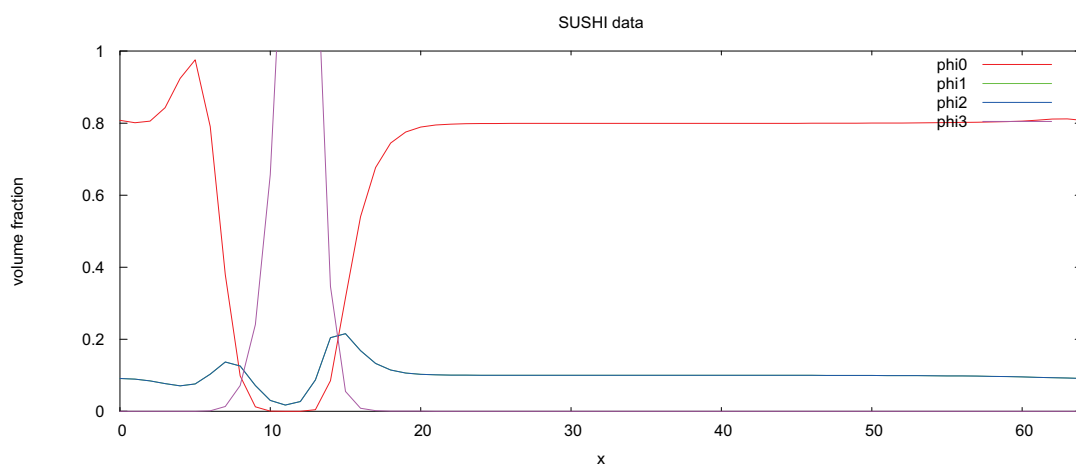


図 6 (1) PP/EPR/PE=70/20/10混合系 EPRの共重合組成としてエチレン/プロピレン比が50/50の1次元濃度プロファイル計算結果

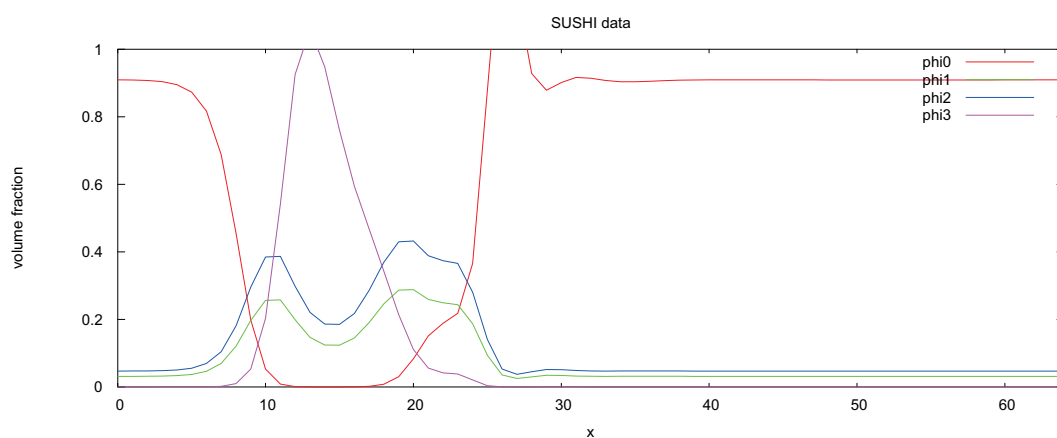


図 6 (2) PP/EPR/PE=70/20/10混合系 EPRの共重合組成としてエチレン/プロピレン比が60/40の1次元濃度プロファイル計算結果

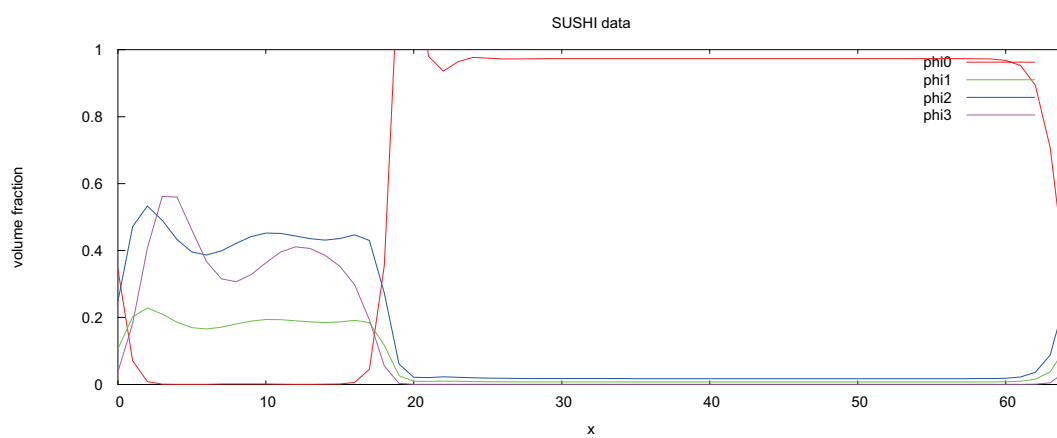


図 6 (3) PP/EPR/PE=70/20/10混合系 EPRの共重合組成としてエチレン/プロピレン比が70/30の1次元濃度プロファイル計算結果

また1次元での計算を行った。図6(1)~(3)に結果を示す。1次元の計算結果とは、例えば図6(1)なら図5(1)における両矢印線上の濃度プロファイルを出力したようなものである。濃度プロファイルの中で赤いラインはPP, ピンクがPE, 青はEPR中に含まれるエチレン, 緑はEPR中に含まれるプロピレンの全体に対する組成をそれぞれ表している。(図6(1)でEPR中のエチレンとプロピレンが同じ組成であるため、青のラインと緑のラインが重なり、緑のラインがかくれ青のラインのみが現れている。)図6(1)や図6(2)でEPRがPPとPEの界面に多く存在していることが確認できる。界面以外に存在していたEPRに着目すると、EPRの共重合組成がエチレン/プロピレン比50/50にはじまり、エチレンリッチへ偏っていくに従い、PPマトリックス相に存在また1次元での計算を行った。図6(1)~(3)に結果を示す。1次元の計算結果とは、例えば図6(1)なら図5(1)における両矢印線上の濃度プロファイルを出力したようなものである。濃度プロファイルの中で赤いラインはPP, ピンクがPE, 青はEPR中に含まれるエチレン, 緑はEPR中に含まれるプロピレンの全体に対する組成をそれぞれ表している。

(図6(1)でEPR中のしていたものがPE島相へ入り込んでいる傾向がわかる。AFMで顕著に見られたEPR/PEの複雑な形態は、その過程にあたる領域で現れるようである。このような内容は材料技術者の知識や経験をもってしても予測は難しく、シミュレーション計算の強みと言えるのではないだろうか。振り返って図2のTEM観察の結果しかなかったならば、おそらくモルフォロジーはコアシェル型だろうというところで議論が打ち切れ、島相内部の詳細な構造に関して考察を加えることはなかったと思われる。

また、図3(2)においてPPマトリックス中にところどころEPR単独の小さな島も見ることができ。TEMやAFMの観察結果にもPPマトリックス中に主だったEPR/PEのコアシェルの他にEPRが単独の小さな島が現れている。このような細かいところは偶然の一致かも知れないが興味深い。

3-2. 相容化剂的な共重合体のはたらき

観点を変えてみれば本混合系はPP/PEの混合系に相容化剂的なはたらきのあるEPRを加えた系

であると解釈することができる。相容化剤を改善し、さらに粒子を細かく分散させたいというニーズが発生してくることは容易に予測される。蛇足ながらEPRのトポロジーを変えたらどのようなことが起こるであろうか。

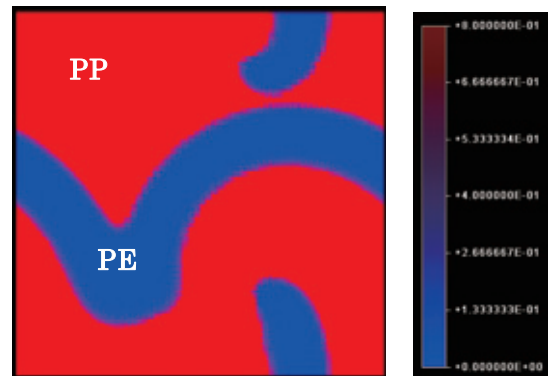


図7(1) PP/PE=70/30混合系 PPの濃度分布計算結果

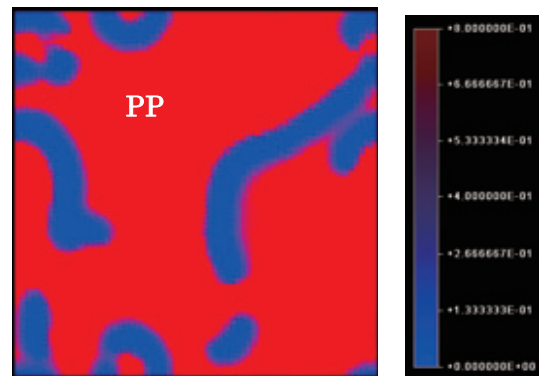


図7(2) PP/エチレン-プロピレンブロック共重合体/PE=70/20/10混合系 PPの濃度分布計算結果

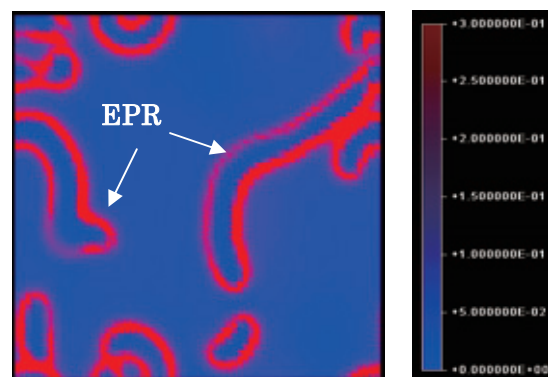


図7(3) PP/エチレン-プロピレンブロック共重合体/PE=70/20/10混合系 エチレン-プロピレンブロック共重合体の濃度分布計算結果

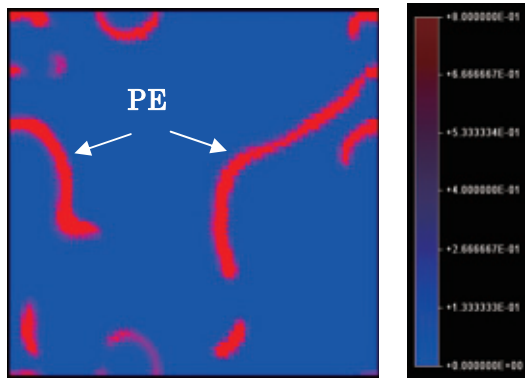


図7(4) PP/エチレン-プロピレンブロック共重合体/PE=70/20/10混合系 PEの濃度分布計算結果

図7(1)にPP/PE=70/30のブレンドのモルフォロジーを計算した結果、また図7(2)~(4)に本題のPP/EPR/PE=70/20/10混合系においてEPRをエチレン-プロピレンの2元ブロック共重合体に置換して計算した結果を示す。図7(1)と図7(2)を比較するとブロック共重合体の添加により粒子をより細かく分散させていることがわかる。図7(3), (4)も併せて参照すると、エチレン-プロピレンブロック共重合体はPP/PEの界面に強く局在しており、図3(2)のEPRの場合と比較して粒子を分散させる威力は、ブロック共重合体の方が大きいように感じられる。このようなブロック共重合体の重合は、合成に通じていない者にとって容易でないと思われるが、シミュレーションでは、分子構造を計算機上で簡単に作り出し、混合してモルフォロジーを観ることができ、これは最初に述べたメリット3)の好例であろう。

4. まとめ

PP/EPR/PE混合系(組成: PP/EPR/PE=70/20/10)のTEM観察結果とモルフォロジーのシミュレーション計算を比較し、ある程度的一致が確認された。さらにTEM観察では見落としそうになるようなEPR/PEの複雑な構造がシミュレーション計算で現れた。この構造はAFM観察でも明確に確認された。

推定されるEPR共重合組成の周りで共重合組成を変化させて計算してみると、共重合組成としてエチレン/プロピレン比が50/50ではかなりマト

リックスにも入り込んでいたEPRが、ポリエチレンリッチの共重合組成へと変化するに従い島相へ移ってくる。EPR/PEの複雑な構造は、その過程の組成で現れるようである。

EPRをエチレン-プロピレン2元ブロック共重合体に置換して計算試行した。ブロック共重合体を用いた系において分散が細かく相容化剤として性能が優れていると考えられる。

5. 参考文献

- 1) 小林直樹: 日本ゴム協会誌77, 30 (2004)
- 2) 森田裕史, 樹神弘也, 本田隆, 川勝利洋, 横溝勝行, 浦下真治: 「SUSHIユーザーズマニュアル」(<http://octa.jp>プログラムのダウンロードモジュールに同梱)
- 3) de Gennes: “高分子の物理学”, 吉岡書店 247 (1984)
- 4) 株式会社日本総研ソリューションズ サイエンス事業部: Polyfile43, 74 (2006)

謝辞

本稿における計算では経済産業省産学連携プロジェクトで開発されたソフトマテリアルに対する統合的なシミュレーター「OCTA」(<http://octa.jp>)を使用しました。