

# 博士論文概要

## 論文題目

Blends of Maleated Elastomer and Nylon  
and Their Mechanical Properties

マレイン酸変性エラストマー/ナイロンブレンドと  
その力学的特性

### 申請者

氏名

岡田	治
Osamu	Okada

専攻・研究指導  
(課程内のみ)

--

2003年 2月

耐衝撃性樹脂や熱可塑性エラストマーなどの高分子多成分系材料において、相分離構造の制御により耐衝撃性やゴム状弾性等の優れた力学的性質が発現することが知られている。モノマーの選定や組合せによる合成的な材料開発に限界がみられるなかで、このような相構造の制御法は効率的なポリマー材料の開発手法として重要性を増している。代表的な制御法として、各種のブロック共重合体（相容化剤）の適用があげられる。相容化剤は高分子相の界面に局在し、相間の界面張力を低下し再凝集を抑制するため、島相が微細に分散した相分離構造を形成するとされている。しかし、既存の相容化剤では、高分子の種類や分子量に対して適用範囲が限定されるため汎用性に乏しい。一方、反応成形において溶融混合時に生成するグラフトまたはブロック共重合体は、相容化剤として効果が大きく適用範囲が広いため多用されている。また、樹脂/エラストマー混合物においては、組成の変量により塑性から弾性まで幅広い特性の材料が生成すると考えられている。今後、反応成形物における耐衝撃性や力学的特性と相分離構造との関係を明確にし、新規な高分子材料を提案することが強く望まれている。そのための課題として、塑性領域においては破壊力学的な耐衝撃性の評価手法の確立が必要となる。従来の耐衝撃性の評価ではアイゾットやシャルピー衝撃試験による破壊エネルギー値が一般に用いられ、厳密な試験片寸法が要求されるため破壊力学的な手法は適用が難しかった。弾性領域では、成形条件による相分離構造の変化、高温での塑性変形および耐熱性の改良等が課題である。動的架橋法は有効な改良手段であるが、樹脂成分とゴム成分の選択範囲に制限がある。反応成形法の適用で、より幅広いポリマーの組合せが可能と考えられる。相反転領域においては、相分離構造と力学的特性の関係が未解明であり、構造と特性の関係を明確にする必要がある。

このような背景のもと本論文では、高分子多成分系材料における反応成形物の力学的特性を解明することを目的とする。具体的には、マレイン酸変性エラストマーとナイロン6のブレンドを対象として、全組成範囲において反応成形物を生成し、塑性領域における破壊挙動、弾性領域における力学的特性、および中間組成領域における相反転挙動をはじめ明らかにしたものである。本論文は7章から構成されており、1章は序論、2、3章では耐衝撃性ナイロンの破壊挙動解析について述べた。4章ではゴム状組成物の生成および熱可塑性エラストマー(TPE)としての力学的挙動に関して考察した。5、6章では相反転領域を含む全組成範囲における力学的特性を記述した。7章では界面領域の性質と相分離構造の制御について化学的に考察し、高分子多成分系材料の将来展望をまとめた。次に各章の概要について述べる。

第1章では、上記の高分子多成分系材料の開発研究につき方法論と考え方をとりまとめ、反応成形、耐衝撃性樹脂とその破壊挙動の解析、およびTPEについて概説した。

第2章では、マレイン酸変性エチレンプロピレンゴム(EPR-g-MA)および非変性エチレンプロピレンゴム(EPR)の混合物からなるゴム相を20%含有するブ

ブレンドを作成し、アイゾット試験および片側切欠き3点曲げ (SEN3PB) ダイナミック衝撃試験を用いて破壊挙動を観測した。EPR-g-MA 含量、リガメント長さ、破壊面測定方法、サンプル厚さおよびサンプル内の破壊位置等の因子が破壊挙動におよぼす影響を検討したところ、ゴム粒子径が  $0.7 \mu\text{m}$  以下ではリガメント長さ全範囲で延性破壊が観測された。しかし、 $0.7 \mu\text{m}$  以上においては、リガメント長さが短い場合では延性破壊が生じたが、リガメントが長い場合はマトリックスのせん断降伏が起こらず、脆性破壊が発生した。このように、リガメント長さに対して動的破壊における延性脆性転移がはじめて観測され、転移点のリガメント長さはゴム粒子径の増大に伴い減少することがわかった。破壊挙動のリガメント長さ依存性を各種モデルにより解析した。延性破壊挙動に対しては、新しい解析手法である Essential Work of Fracture (EWF) モデル、および延性降伏応力モデルを適用し、脆性破壊領域では臨界応力拡大係数  $K_{IC}$  モデルにより解析した。延性脆性領域ともに実測値と計算値は良くあてはまり、モデルの適用の妥当性が示された。衝撃強度の粒径依存性は散逸エネルギー密度  $u_d$  と相関があることから、クラック先端における塑性変形の影響によるものと推定された。以上、延性材料の動的破壊挙動において延性脆性転移現象を見出し、破壊力学的手法により解析し、説明した。

第3章では、マレイン酸変性スチレン - (エチレン - コ - ブチレン) - スチレンブロック共重合体 (SEBS-g-MA) と非変性 SEBS との混合物を 20% 含有するナイロン / SEBS-g-MA ブレンドの動的破壊挙動を、ナイロン / EPR-g-MA ブレンドと比較した。SEBS 系ブレンドにおいても、リガメント長さに対して延性脆性転移を観測し、一定のゴム粒子径では、両者のブレンドの転移リガメント長さはほぼ同等であった。脆性破壊挙動を  $K_{IC}$  および臨界歪みエネルギー開放率  $G_{IC}$  モデルにより解析し、両者のブレンドにおいて、ゴム粒子径の減少にとともに、 $K_{IC}$  および  $G_{IC}$  は増大し、靱性が増大することを明らかにした。 $K_{IC}$  から計算される平面歪み条件値は転移リガメント長さの実測値に近いことから、リガメントに対する転移現象は平面歪み条件に基づくものであることが示唆された。延性破壊においては、SEBS 系ブレンドの衝撃強度は EPR 系より大きかった。EWF モデルによる解析から、前者は後者に比べて限界比破壊エネルギー  $u_0$  は小さいが  $u_d$  が大きいことから、前者の耐衝撃性が良好であるのは、クラック先端における塑性変形が大きいためであると考えられる。以上、反応成形物の動的破壊挙動におけるゴム粒子径依存性を破壊力学的パラメータによりはじめて定量的に観測し、延性脆性転移が平面歪み条件に基づくものであることを明らかにした。

第4章では、EPR-g-MA をマトリックスとしナイロンを分散相とするゴム状組成物を生成し、この混合物の流動性、相分離構造および力学的性質に対するナイロン含量の影響について述べた。ナイロン含量が 30% 以下の範囲では、ナイロン組成の増大にとともに、ナイロン粒子径、硬度、弾性率および引張り強さが増大した。硬度は市販の TPE と同程度であったが、引張り強さはむしろ

る低く、応力軟化を起こし、ナイロンによる EPR-g-MA マトリックスの補強性は低いことがわかった。ナイロンの加水分解物を用いたブレンドではナイロン粒子径が減少したものの強度の増加はわずかであった。一方、酸化マグネシウムを添加した系では非添加系に比べてナイロン粒子径が減少し強度が約3倍に向上した。ブレンドの流動性を評価したところ、酸化マグネシウムによる補強効果は、ブレンドと酸化マグネシウムの相互作用によるものであることが示唆された。以上、反応成形によるゴム状組成物の力学的特性を評価し、破断強度の改良に関する知見を得た。

第5章では全組成範囲において結晶性マレイン酸変性 EPR とナイロンとのブレンドを生成し、熱的性質、力学的性質および相分離構造に対するポリマー組成依存性とゴムの結晶性の影響について述べた。エチレン結晶性のマレイン酸変性 EPR (H-EPR-g-MA) を含有するブレンドと非結晶性の EPR-g-MA に基づくブレンドを比較すると、前者の引張強さは後者より大きかった。破断伸度と引張強さの組成依存性は両者のブレンドで同様の傾向を示した。すなわち、ナイロン含量が50%未満において破断伸度と引張強さが加成値より低かったが、50%以上では加成値とほぼ同等で、しかも市販 TPE 材料と同程度の破断特性が得られた。また、ナイロン含量が50%以上では歪み硬化および冷延伸が観測されたが、H-EPR-g-MA 系ブレンドは EPR-g-MA 系に比べて歪み硬化が大きかった。示差走査型熱分析測定から、前者は後者よりもエチレン結晶性が高かったため、破断強度が大きかったことが示唆された。応力-歪み測定および動的機械熱分析(DMTA)測定から得た弾性率のポリマー組成依存性と、複合材料の弾性率モデル(Hill)により算出した理論値を比較した。エチレン結晶性の高いゴムをブレンドした場合、非結晶性ゴムをブレンドした場合よりも実験値と理論値がよく一致した。相反転組成を透過電子顕微鏡による相分離構造観察および弾性率測定から算出し、Avgeropoulos モデルによる計算値と比較、考察した。以上、反応成形物の相反転領域における相分離構造と力学的特性の関係をはじめて明らかにした。

第6章では、DMTA 測定による貯蔵弾性率  $E'$  および損失弾性率  $E''$  のポリマー組成依存性を、Dickie モデルによる理論値と比較した。ナイロン含量が約30%以下および約80%以上の両端組成範囲において理論値と測定値は一致する傾向を示した。本モデルは Hill モデルとは異なり、相反転挙動の記述は困難であった。

第7章では、以上の成果をとりまとめ高分子混合物の界面領域における理論と性質について考察し、相容化手法と相分離構造の制御に関する化学的な知見をまとめ、高分子多成分系材料の将来展望について述べた。