

---

# ポリプロピレンと水添ポリスチレン *block* ポリブタジエン *block* ポリスチレン (SEBS) との相容性と物性、 および相容化剤への応用

## Compatibility and Properties in the Blends of Polypropylene with Hydrogenated Polystyrene-*block*-polybutadiene-*block*-polystyrene (SEBS) , and Application for Compatibilizer

豊田暢之  
Nobuyuki Toyoda

小玉和寿  
Kazuhiisa Kodama

西村友貴子  
Yukiko Nishimura

島影雅史  
Masashi Shimakage

竹内資和  
Motokazu Takeuchi

服部岩和  
Iwakazu Hattori

Compatibility of a series of hydrogenated polystyrene-*block*-polybutadiene-*block*-polystyrene (SEBS) with isotactic polypropylene (PP), and properties and morphology of the blends were investigated using tensile test, transmission electron microscope (TEM), dynamic mechanical analysis (DMA), differential scanning calorimetry (DSC) and pulse NMR. These SEBS copolymers were prepared by hydrogenation of anionically polymerized polystyrene-*block*-polybutadiene-*block*-polystyrene (SBS) with the same amounts of polystyrene and polybutadiene blocks. Only content of 1, 2-structure (vinyl content) in polybutadiene block was varied from 41 to 85% in order to examine effects of vinyl content. TEM images showed that the morphology of those blends, PP/SEBS=70/30, varied with vinyl content of SEBS, which indicated that compatibility of SEBS with PP increased with increase in vinyl content of SEBS. This higher compatibility of SEBS with high vinyl content improved the mechanical properties and transparency of the blends. The novel-developed high vinyl content SEBS compatibilized the polystyrene/PP blend and improved the balance between impact strength and elongation in the blend.

### 1 緒言

ポリプロピレン (PP) は安価で、良好な物性のバランスを有し、成形加工性やリサイクル性に優れた材料として、自動車、家電、雑貨などの幅広い用途に用いられている。PPの欠点を改良するために、PPと他のポリマーをブレンドする試みは数多く行われてきた<sup>1,2)</sup>。結晶性のPPに異種ポリマーをブレンドすると、PPの結晶性が大きく影響を受け、結晶の成長速度や大きさ、高次構造等は異種ポリマーとPPとの相容性により大きく変化する。そのため、PPとブレンドするポリマーの相容性を研究することはPPアロイの性能

を100%引き出すには重要なことである。

本報ではPPと、ポリスチレン *block* ポリブタジエン *block* ポリスチレン (SBS を水素添加 (水添) して得られる、ポリスチレン *block* ポリエチレン *co* ブチレン) *block* ポリスチレン (SEBS) との相容性を研究した。特許等には高ブチレンSEBSもしくは高ブチレン水添SBRとPPとをブレンドすると、配合物の硬度が下がり、透明性が高くなることが報告されているが詳細は不明である<sup>3,5)</sup>。

SEBSの相容性に影響する因子として、分子量やブロック構造、スチレン含量、ブチレン含量等が挙げられる。

PP/エチレン・ブチレン共重合体ブレンドでは、ブチレン含量がブレンドの相容性に影響を与えることが報告されている<sup>5,7)</sup>。また、高ブチレン含量のSEBSがPPと相容することが報告されている<sup>8-10)</sup>。本報ではSEBSの分子量やブロック構造、スチレン含量を統一し、ブチレン含量のみを変量したSEBSを作製した。(1)これらのSEBSとPPとのブレンドの物性を評価し、ブチレン含量によって決定される相容性とブレンドの物性との関係、さらに(2)ポリスチレン(PS)/PP用相容化剤への応用について論じる。

## 2 実験

### 2.1 試料およびブレンド物の作製

本研究ではチック(株)製PP(商品名K1016、MFR=5g/10-min)を使用した。MFRはすべて温度230、荷重21.2Nで測定した。

一連のSEBSはリビングアニオン重合により合成した。内容積50リットルのオートクレーブに、所定量の脱気・脱水したシクロヘキサン、テトラヒドロフラン、スチレンを仕込んだ後、n-ブチルリチウムを加え、50℃からの断熱重合を行った。反応液を30分とした後、1,3-ブタジエンを加え断熱重合を行った。モノマー転化率がほぼ100%になった後、さらにスチレンを加え重合を行った。重合が完結したのち、引き続き反応溶液を90℃にし、チタノセン化合物を主体とした水添触媒を加え、水素圧1.0MPaで2時間水添反応を行った。得られた水添ブロック共重合体の水添率は98%以上、重量平均分子量は12万前後、水添前ポリマーの結合スチレン含量は15重量%、ブタジエンブロックのビニル結合含量は41~85%であった。ビニル結合含量はテトラヒドロフラン添加量と1,3-ブタジエンブロック重合時

の反応開始温度を適宜変更して表1に示す一連のサンプルを得た。本報ではSEBSのエチレン・ブチレン共重合体ブロック成分におけるブチレン構造の重量分率を水添前の構造と対応してビニル含量と呼ぶことにする。

PP単体およびPP/SEBSブレンドの評価用試験片は、70%のPPと30%のSEBSを、スクリー径が40mmで、L/Dが26の単軸押出機を用いて200℃で溶融混練した。得られたペレットを型締力100tの射出成形機を用いて、成形温度200℃、金型温度40℃、射出圧60MPa、背圧3MPaで試験片を作製した。また、ホットプレスを用い、200℃、15MPaで作製したシートも評価用試験片とした。

### 2.2 評価

#### 2.2.1 力学物性

引張特性、曲げ特性をそれぞれ、JIS K7113、JIS K7203に準拠して、3.2mm厚の射出成形品を用いて測定した。

#### 2.2.2 示差走査熱量(DSC)測定

融点( $T_m$ )および融解熱( $\Delta H$ )を昇温速度10℃/min<sup>1)</sup>で測定し、結晶化度( $X_c$ )を $X_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_{pp}^0}$ により計算した。ここで $\Delta H_{pp}^0$ は結晶化度100%のPPの融解熱を表し $\Delta H_{pp}^0 = 209$  Jg<sup>-1</sup>である<sup>11)</sup>。

#### 2.2.3 耐溶剤性

PP単体、SEBS単体、PP/SEBSブレンド試料の2mm厚プレス成形品を23℃のトルエンに浸漬して1ヵ月後の表面状態の変化を目視で観察した。

#### 2.2.4 透明性(HAZE)

JIS K7105に準拠して1mm厚のプレス成形品を用いて測定した。

Table 1 Characteristics of SEBS

Sample	Vinyl <sup>*1</sup> (%)	M <sub>w</sub> <sup>*2</sup> (×10 <sup>4</sup> )	Bound ST <sup>*3</sup> (%)	T <sub>B</sub> <sup>*4</sup> (MPa)	E <sub>B</sub> <sup>*5</sup> (%)	MFR <sup>*6</sup> (g/10min)	Hardness (SHORE A)
SEBS41	41	13	15	22	590	0.6	64
SEBS58	58	12	15	18	700	4	54
SEBS68	68	12	15	14	770	9	50
SEBS73	73	12	15	14	850	10	46
SEBS76	76	12	15	14	850	10	44
SEBS79	79	11	15	13	870	30	42
SEBS85	85	12	15	12	890	31	39

\*1 IR measurement

\*2 GPC measurement

\*3 <sup>1</sup>H NMR measurement

\*4 Tensile strength at Break

\*5 Elongation at Break

\*6 230℃, 21.2N

### 2.2.5 透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察

ブレンド物のモルフォロジーはTEMで観察した。射出成形した試料の中央部から、観察面が流動方向と平行となるよう凍結マイクロームを用いて切り出し、四酸化ルテニウムを用いて染色して観察用超薄切片とした。それを、(株)日立製作所製H 7500型透過型電子顕微鏡を用いて観察した。なお、本ブレンド系では、PPよりSEBSの方が強く染色された。

### 2.2.6 動的粘弾性 (DMA) 測定

ブレンド物の動的粘弾性特性を知るために、1mm厚プレス成形品を用いて、振動周波数1Hz、初期歪み0.05%、昇温速度  $3 \text{ min}^{-1}$  の条件でDMA測定を行った。

### 2.2.7 パルスNMR測定

ブレンド物の相分離構造を核磁気共鳴緩和時間の差から知るために、ソリッドエコー法によって<sup>1</sup>H核のスピンスピン緩和時間 $T_2$ を測定した。測定条件はパルス系列 $90^\circ - \tau - 90^\circ$ 、RFパルス幅 (Pw1)  $2.0 \mu\text{s}$ 、パルス間隔 (Pi1)  $10.0 \mu\text{s}$ 、積算回数32回、測定温度26℃、パルス系列繰り返し時間3秒である。得られた $T_2$ 緩和曲線を最も緩和時間が短い成分をガウス関数で、他の2成分はローレンツ関数を用いて非線形最小二乗法で最適化し、 $T_2$ 緩和時間の短い方から順にそれぞれ $T_{2S}$ 、 $T_{2M}$ 、 $T_{2L}$ とし、単位体積中の水素重量分率として求めた。

## 3 PP/SEBSブレンドの相容性と物性

### 3.1 力学特性

表1には試作した一連のSEBSの分子特性と単体の物性を示す。ビニル含量や重量平均分子量、スチレン含量はほぼ同じである。しかし、SEBS単体の引張強度はビニル含量が増加するに従い小さくなり、引張破断伸びは増加している。

表2にPP/SEBSブレンドの物性評価結果をまとめて示し

Table 2 Properties of PP and PP/SEBS blends

Sample	$F_M^{*1}$ (MPa)	$T_B$ (MPa)	$E_B$ (%)	$T_m$ (°C)	$\Delta H$ (Jg <sup>-1</sup> )	$X_c$ (%)	Haze (%)
PP	1350	21.6	40	163.5	104.9	50	85
PP/SEBS41=70/30	850	19.9	100	160.4	66.1	45 <sup>*2</sup>	93
PP/SEBS58=70/30	830	19.6	100	161.0	67.8	46 <sup>*2</sup>	97
PP/SEBS68=70/30	680	20.2	190	160.4	64.7	44 <sup>*2</sup>	82
PP/SEBS73=70/30	590	21.2	500	160.6	68.9	47 <sup>*2</sup>	69
PP/SEBS76=70/30	530	20.5	570	161.2	68.0	46 <sup>*2</sup>	57
PP/SEBS79=70/30	530	20.3	670	161.3	67.6	46 <sup>*2</sup>	41
PP/SEBS85=70/30	400	20.3	730	161.8	70.9	48 <sup>*2</sup>	39

\*1 Flexural Modulus

\*2 per gram of PP

た。図1にPP/SEBSブレンドの曲げ試験結果を示す。ブレンド物の曲げ弾性率はビニル含量に依存し、60%以下では一定で、60%以上ではビニル含量の増加と共に低下した。SEBS単体の硬度はビニル含量に対して単調に減少するため、ビニル含量が60%以上のSEBSのみがPPを軟質化する能力を有することを示唆した。

図2にPP/SEBSブレンドの引張試験結果を示す。引張

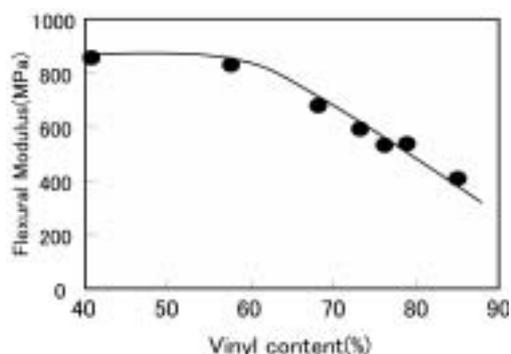


Fig.1 Plot of Flexural Modulus against the Vinyl content of the SEBS in PP/SEBS=70/30 blends.

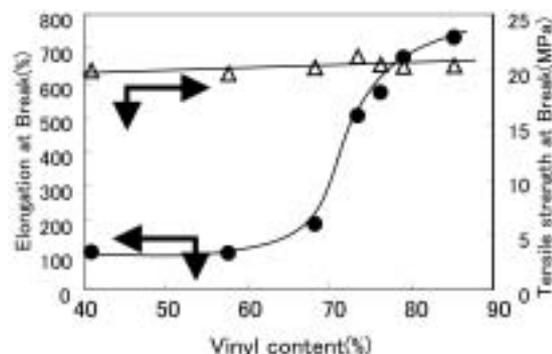


Fig.2 Plot of Elongation at Break (left : filled circle) and Tensile Strength (right : open triangle) against the Vinyl content of the SEBS in PP/SEBS=70/30 blends.

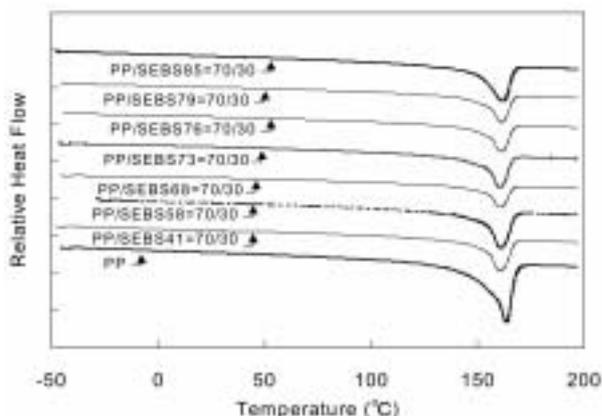


Fig.3 DSC curves of PP/SEBS=70/30 blends.

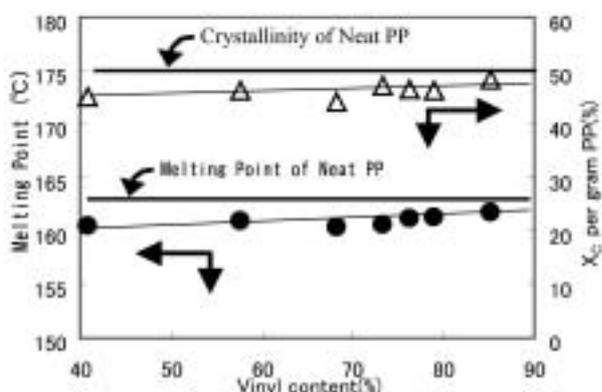


Fig.4 Plot of melting point (left : filled circle) and crystallinity per gram PP (right : open triangle) against the Vinyl content of the SEBS in PP/SEBS=70/30 blends.

破断伸びはビニル含量が70%以上で急激に向上した。しかし、SEBS単体の引張破断強度はビニル含量の増加と共に減少するのに対して、ブレンド物の引張破断強度はビニル含量にほとんど依存せず、PP単体と同等であった。引張破断伸び及び引張破断強度の結果から、PP/高ビニルSEBSブレンドでは相分離構造の変化や補強効果が示唆され、詳細は後のモルフォロジー観察結果とともに述べる。

### 3.2 PPの結晶性

図3にPP/SEBSブレンドのDSC曲線を示す。いずれの系でも単体のPPと類似の曲線であることが分かる。図4には得られたDSC曲線を解析して、PPの融点とPP単位当たりの融解熱から求めた結晶化度、 $X_c$ を示した。PPにSEBSを添加しても融点降下はほとんどなかった。また、高ビニルSEBSブレンドでは $X_c$ はビニル含量が増加するにつれて増加する傾向があり、高ビニルSEBSの $X_c$ はPP単

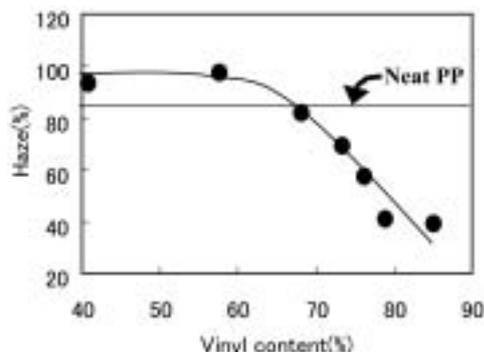


Fig.5 Plot of Haze against the Vinyl content of the SEBS in PP/SEBS=70/30 blends.

体と同等であった。このことから高ビニルSEBSの構造がPPの結晶量には影響を与えないことが分かる。

### 3.3 透明性

図5にPP/SEBSブレンドのHAZE測定結果を示す。HAZEはビニル含量に依存し、ビニル含量が70%以下のPP/SEBSブレンドではPP単体より透明性が悪化した。これは、PP中にSEBSが可視光を散乱する大きさで分散したことを示す。それに対し、ビニル含量が70%以上のPP/SEBSブレンドではPP単体より透明性が向上した。PP単体のHAZEはPP結晶の高次構造、つまり球晶の成長に起因する。したがって、ビニル含量が70%以上のSEBSは、PPと相容して可視光の波長以下のオーダーでPP中に分散し、同時に結晶量は減らさずにPP結晶の成長を阻害して微細化する効果があると考えられる。

### 3.4 モルフォロジー

図6にPP/SEBSブレンドのTEM観察結果を示す。SEBSのビニル含量の増大とともにブレンド中のSEBSの分散状態が微細化しており、ブレンドの相容性はSEBSのビニル含量とともに高くなると示唆された。

また、SEBSのビニル含量が50%以下の領域では明るく見えるPPが連続相を形成し、70%以上の領域ではSEBSが連続相を形成し、相分離構造が反転した。図7にビニル含量85%で観察される黒い連続相の拡大図を示す。DSC測定のPP結晶量とPP/SEBS=70/30の重量比とを考慮すると、黒い連続相の中に見える未染色の明るい部分は微細化した(10nmオーダー)PP結晶がナノオーダーで分散していると示唆される。

### 3.5 耐溶剤性

SEBS単体はビニル含量によらずトルエンに溶解する。しかし、PP単体、いずれのビニル含量のPP/SEBSブレンドも表面状態の変化は目視で観察されなかった。これは高

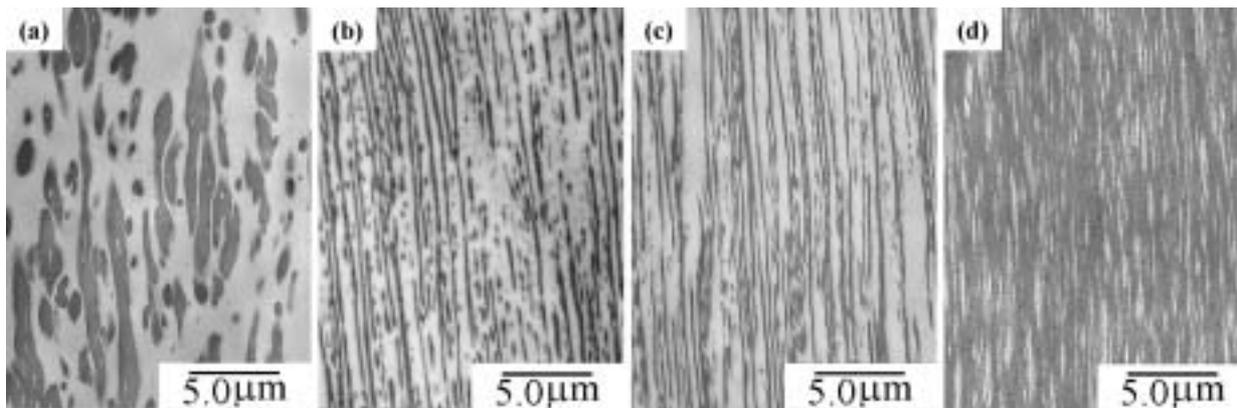


Fig.6 TEM images of PP/SEBS=70/30 blends stained with RuO<sub>4</sub>. The vinyl contents of the SEBS were (a)41%, (b)68%, (c)73% and (d)85%.

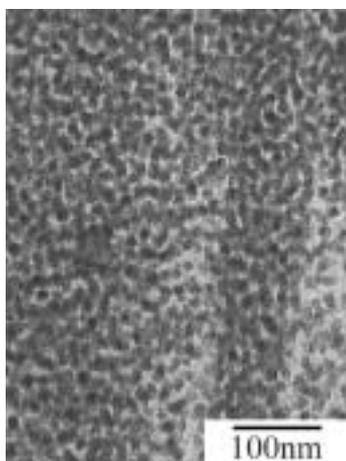


Fig.7 TEM image of PP/SEBS 85 = 70 / 30 blends stained with RuO<sub>4</sub>.

ビニル含量SEBSではSEBSが連続相になっているにもかかわらず、耐油性があるのはナノオーダー分散したPP結晶がSEBSの耐溶剤性を向上したと示唆される。

### 3.6 動的粘弾性

PP/SEBSの相容性についてはDMA測定で得られるtanδの温度依存性の変化から再検証した。図8にPP単体とPP/SEBS41、PP/SEBS79のDMA曲線を示した。PP単体では0 付近にPPのガラス転移点(T<sub>g,PP</sub>)由来のtanδピークだけが現れた。PP/SEBS41ではSEBSのEB部のガラス転移点(T<sub>g,SEBS</sub>)由来のピークが-60 付近にさらにもう1本現れ、T<sub>g,PP</sub>は変化無かった。PP/SEBS79ブレンドでは、T<sub>g,PP</sub>のピーク位置が低温側にシフトするとともに、ビニル含量が増大するにつれて高くなるT<sub>g,SEBS</sub>が重なり、両者のT<sub>g</sub>は台形状になっていた。tanδピークが広くなり重なることから、PPの非晶部とSEBSのEB部とが相容し

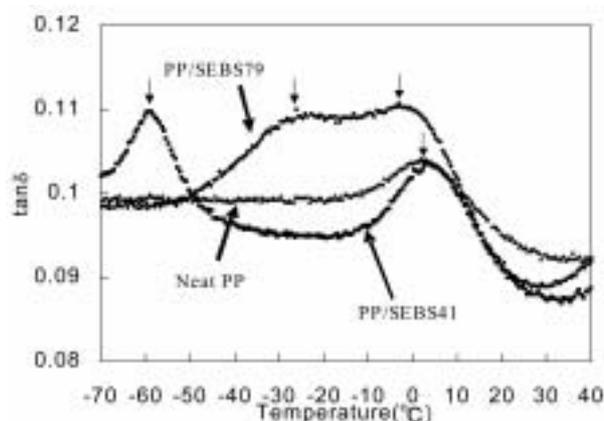


Fig.8 Plots of dynamic loss against temperature for PP, PP/SEBS41=70/30, and PP/SEBS79=70/30 blends.

て、界面相を増大させると推定される。

なお、ピーク位置のシフトおよび部分的重なりはビニル含量が79%以上でのみ観察された。

### 3.7 パルスNMR測定結果

界面相の割合を測定するために、パルスNMRでの<sup>1</sup>H核の緩和挙動を求め図9に示した。本ブレンド系では、いずれの試料も緩和時間が3種の成分から構成されており、T<sub>2S</sub>、T<sub>2M</sub>、T<sub>2L</sub>はそれぞれ、PP結晶相、PP結晶相とPP非晶相との界面相またはPP非晶相とSEBSとの界面相、PP非晶相に対応する<sup>12)</sup>と考えられる。ビニル含量が70%以下では3つの緩和時間成分はいずれもビニル含量には依存せずほぼ一定であった。ビニル含量が79%以上のPP/SEBSブレンドではPP非晶相に対応するT<sub>2L</sub>の分率が減少し、PP非晶相とSEBSとの界面相等に対応するT<sub>2M</sub>の割合が増大した。これは、ビニル含量が79%以上の

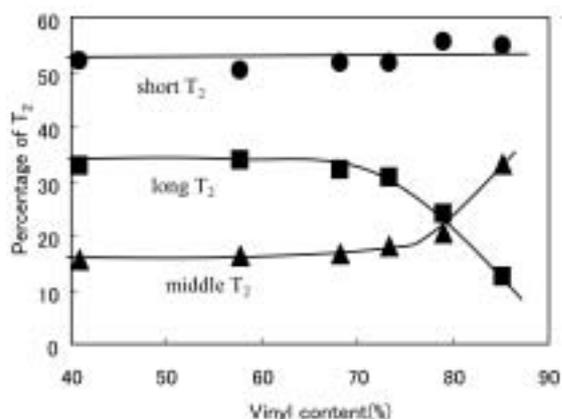


Fig.9 Percentage of long, middle, and short  $T_2$  versus the Vinyl content of the SEBS in PP/SEBS blends.

SEBSはPPとの相溶性が増加していることを示唆しており、DMA測定結果とも一致した。

#### 4 PS/PP相容化剤への応用

高ビニルSEBSをPP改質剤に応用した結果は既に報告済み<sup>13)</sup>、軟質塩化ビニルの代替として、自動車の内装材や医療用バッグとして使用されている。ここでは、PSとPPの相容化剤としての応用を紹介する。高ビニルSEBSはPSと相容するPSブロックと、PPと相容するエチレン・ブチレンブロックを持つ構造であり、PS/PPブレンドの相容化剤となる。一般に、相容化剤の分子量と相容するポリマーの分子量との大小が相容化に大きな影響を及ぼす。相容化剤の分子量が相容するポリマーの分子量より小さすぎると、相容化剤がミセルを形成して相容化性能が低下す

Table 3 Properties of PS/PP blend (extruded sheet)

Sample	Energy Absorption of Falling Weight Impact <sup>*1</sup>	$E_B$		$T_B$		Salad oil Resistance <sup>*2</sup>
	kgf-cm/mm	(MPa) TD <sup>*3</sup>	(MPa) MD <sup>*4</sup>	(MPa) TD	(MPa) MD	Appearance
PS <sup>*5</sup> /PP <sup>*6</sup> =70/30	1.6	3	8	22	28	No Change
PS/PP/Novel-Developed Compatibilizer <sup>*7</sup> =66.5/28.5/5	26	170	320	28	29	No Change

<sup>\*1</sup> JSR method

<sup>\*2</sup> JSR method (110 °C, 10min)

<sup>\*3</sup> Transverse Direction

<sup>\*4</sup> Machine Direction

<sup>\*5</sup> HIPS,  $F_M=2200\text{MPa}$ ,  $MFR=4\text{ g/10min}$  (200 °C, 49N)

<sup>\*6</sup> homoPP,  $F_M=1600\text{MPa}$ ,  $MFR=4\text{ g/10min}$  (230 °C, 21.2N)

<sup>\*7</sup> high vinyl SEBS, Styrene content=48%,  $MFR=2.5\text{g/10min}$  (230 °C, 21.2N)

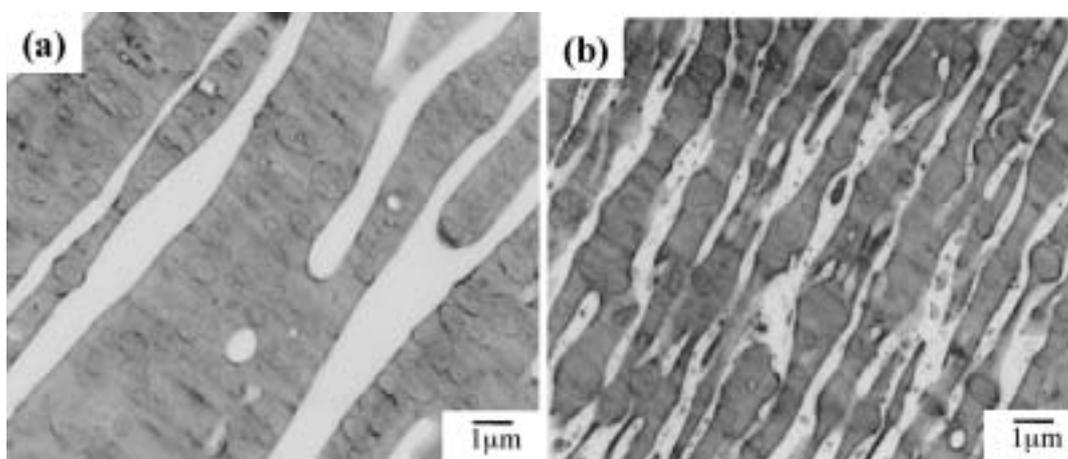


Fig.10 TEM images of (a)PS/PP=70/30, (b)PS/PP/Novel-Developed Compatibilizer=66.5/28.5/5 blends stained with  $\text{RuO}_4$ .

る<sup>14,15)</sup>。しかし、相容化剤を溶融混合する際には相容化剤の分散性も重要であり、相容化剤の分子量が高すぎると分散不良となり、相容化性能が発揮できない。相容化性能と分散性能とのバランスを取るためには最適な相容化剤の分子量が必要である。そこで、SEBSの(1)PSブロックの分子量、(2)PSブロックの含有量、(3)ビニル含量、(4)流動性を最適化することでPS/PPブレンド用新規相容化剤を開発した<sup>10)</sup>。その新規相容化剤を使用してPSとPPを相容化した場合の物性測定結果を表3に示した。当該新規相容化剤を使用することで、引張破断伸びは40倍以上、耐衝撃性は10倍以上向上した。これは図10に示すTEM写真から、PSとPPの分散状態が新規相容化剤添加によって微細化され、相容化剤が界面を補強しているためであると考えられる。

## 5 結論

- 1) PP/SEBSブレンドの相容性はSEBSのビニル含量に依存し、相分離構造の分散状態はビニル含量が高いほど微細化した。
- 2) 相分離構造はビニル含量で2つの領域に分けられ、ビニル含量が70%以下のSEBSはPP中に分散相を形成した。ビニル含量が79%以上の高ビニルSEBSでは、PP非晶相と部分的に相容して界面相を形成した。
- 3) PP/SEBSブレンドの融点および結晶化度はビニル含量に依らずPP単体と同等で、高ビニルSEBSは主にPP結晶の高次構造を変化させると示唆された。
- 4) PPに高ビニルSEBSをブレンドするとPP結晶を微細化してPP微結晶に補強された連続相を形成するために、引張特性、透明性を向上させるが、耐溶剤性を低下させないと解釈できた。
- 5) 高ビニル含量のSEBSを基本構造として分子構造を最適化することにより開発した新規相容化剤は、PS/PPブレンドの引張特性および耐衝撃性を大きく向上させた。

発表先： 日本ゴム協会誌, 75(12), 530(2002)

## 引用文献

- 1) A. Y. Coran: *Handbook of Elastomers New Development and Technology*, Merce Decker, New York (1988)
- 2) H. L. Morris: *Handbook of Thermoplastic Elastomers*, Van Nostrand Reinhold, New York (1979)
- 3) Y. Hashiguchi, K. Goshima, T. Shibata, T. Teramoto and M. Mawatari: *Japanese Patent*, JP-A-372512
- 4) S. Yanagisawa: *Polyfile*, **29** (8), 67 (1992)
- 5) K. Ishikawa, K. Goto, Y. Hashiguchi and Y. Takemura: *Polymer Prepr. Jpn.*, **42**, 1163 (1993)
- 6) F. S. Bates, A. Kumar and M. F. Schulz: *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **33**, 1423 (1995)
- 7) P. A. Weimann, T. D. Jones, M. A. Hillmyer, F. S. Bates, J. D. Londono, Y. Melnichenko, G. D. Wignall and K. Almdal: *Macromolecules*, **30**, 3650 (1997)
- 8) N. Otuka, Y. Yang, H. Saito, T. Inoue and Y. Takemura: *Polymer*, **39**, 1533 (1998)
- 9) H. Nakafutami, J. Yonezawa, K. Kato and Y. Suda: *Polym. Prepr. Jpn.*, **47**, 2928 (1998)
- 10) K. Kodama, N. Toyoda, C. Isobe, A. Morikawa, M. Takeuchi and I. Hattori: *Nippon Gomu Kyo-kai Prepr.*, 59 (2001)
- 11) J. Brandup and E. M. Immergut: *Polymer Handbook*, Interscience New York (1965)
- 12) T. Nishi: *Kobunshi*, **31**, 993 (1982)
- 13) K. Ishikawa, K. Goto, Y. Hashiguchi and Y. Takemura: *JSR TECHNICAL REVIEW*, **105**, 37 (1998)
- 14) L. Leibler: *Makromol. Chem. Makromol. Symp.*, **16**, 1 (1988)
- 15) L. Leibler: *Physica A*, **172**, 258 (1991)