
ポリプロピレンと水添ポリスチレン-*block*- ポリ(スチレン-*co*-ブタジエン)-*block*-ポリスチレン との相容性と物性

Properties of Hydrogenated Polystyrene-*block*- poly(styrene-*co*-butadiene)-*block*-polystyrene (SSEBS) and its Miscibility in the Blends with Polypropylene

豊泉貴司
Takashi Toyozumi

豊田暢之
Nobuyuki Toyoda

小玉和寿
Kazuhiisa Kodama

島影雅史
Masashi Shimakage

服部岩和
Iwakazu Hattori

Physical properties and morphology of a series of hydrogenated polystyrene-*block*-poly(styrene-*co*-butadiene)-*block*-polystyrene (SSEBS) were investigated using tensile test, transmission electron microscope (TEM) and pulse NMR. Physical properties and miscibility of the blends of SSEBS with isotactic polypropylene (PP) also were investigated using the same methods. These SSEBS were prepared by hydrogenation of anionically polymerized polystyrene-*block*-poly(styrene-*co*-butadiene)-*block*-polystyrene (S-SB-S). The content of styrene in the SB block was varied from 0 to 25 % in order to examine effects of styrene content. The total styrene contents of two end polystyrene blocks were about 15 %. Tensile strengths and scratch hunting resistance of the blends of those S-SEB-Ss with PP increased with increase in styrene content of SEB block. However, the miscibility of the blends slightly decreased with increase in the styrene content.

1 緒言

ポリプロピレン(以下PPと略す)は安価であり、優れた耐熱性や機械的物性を有し、かつ軽量化やリサイクル性に優れた材料としてポリ塩化ビニル代替や熱可塑性ポリオレフィンとして自動車や家電、雑貨などの各種用途に使用されている。しかしながら、耐衝撃性や柔軟性、透明性に欠けるため、各種エラストマーによるPPの改質方法が数多く検討されている¹⁾²⁾。飽和型ポリスチレン系TPEであるポリスチレン-*block*-ポリ(エチレン-*co*-ブチレン)-*block*-ポリスチレン(以下SEBSと略す)は強靱性や耐熱老化性、耐候性にすぐれ、ガラス転移温度が常温以下のためPPの耐衝撃性改良などのためによく使用されている。これらのSEBS

はEB部の水添前の対応するポリブタジエンブロックのビニル結合含量(以下ビニル含量と略す)が40%前後で融点の低いポリエチレンの結晶を有するため、機械的強度が優れるものの、PPに対する相容性は乏しい。

筆者らはビニル含量を变量したSEBSとPPとのブレンド物の引張特性やTEM写真等の評価を行い、ビニル含量が79%を超えると引張強度はやや低めであるが、PPと良好な相容性を示し、柔軟性や透明性などが大きく改良されたことを報告している³⁾。

そこで本報では流動性や柔軟性を維持したまま、引張強度やポリオレフィンの大きな欠点である耐傷付き性を改良するために、高ビニルSEBSの中間ポリ(エチレン-*co*-ブチ

レン)ブロックに、スチレンをランダム共重合させたポリスチレン-co-エチレン-co-ブチレン)ブロックを持つSSEBSを合成し、SSEBS単体およびPPとSSEBSブレンド物の物性評価を行った。その結果、当初目的の改良効果が得られたので報告する。

2 実験

2.1 試料およびブレンド物の作製

トリブロックポリマーであるSSEBSの合成は、*n*-ブチルリチウムを開始剤とするリビングアニオン重合法で行った。所定量の脱気、乾燥したシクロヘキサノールとTHFの混合溶媒中、まずスチレンを重合し、次にスチレンとブタジエン、最後にスチレンを三段階に分けて重合した。重合が完了した後、引き続き反応溶液を90℃に調整し、チタノセン化合物を主体とする触媒を加え、水素圧が1 MPaで水添反応を行った。得られた水添ブロック共重合体の水添率は98%以上、重量平均分子量が13万前後、ブタジエンユニットのビニル含量は74~79%であった。サンプルの結合スチレン含量は両端スチレンブロック(表1ではBlock-STと表示し、以下両端Sブロックと略す)を約15 wt%に統一し、中間SEBブロックのランダムスチレン含量(以下Ran-STと略す)を0~25 wt%で変量し表1に示すサンプルを得た。サンプルのSEBSの後の数字はビニル含量を示し、SSEBSの後の数字はRan-ST含量を示す。また、THFを用いてビニル含量が高い重合処方のためブタジエンとスチレンとの共重合性も高く、¹H-NMR分析ではスチレン成分のベンゼン環に基づく水素原子のシグナルはポリスチレンの長連鎖のピークと、スチレン成分がブタジエン成分で挟まれた単鎖のピークにわずかな2、3連鎖のピークが裾となるピークとに分かれた。

得られたSSEBS単体を170℃、15 MPaの条件でプレス成形機を用いてシートを作成後、試験片に型抜きした。

SSEBSとPPとのブレンド物はPP/SSEBS=30/70の重量比率で配合し、物性を評価した。なお、ブレンド物の評価ではサンアロマー(株)製PP(商品名: PM940, MFR=30(g/10 min))を使用した。ブレンド物の評価試験片は、単軸押出機を用いて200℃で熔融混練した後、プレス成形機を用いて、190℃、15 MPaでシートを作製した。

2.2 評価

2.2.1 力学物性

引張特性はJIS-K6251に準拠して、2.0 mmの厚さの試験片を用いて測定した。

2.2.2 熱分析

熱分析によるガラス転移温度(T_g)は示差走査熱量計(DSC)を用いて、昇温速度が10℃/minで測定し、求めた。

2.2.3 透過型電子顕微鏡(TEM)観察

単体およびブレンド物のモルフォロジーはTEMで観察した。プレス成形した試料の中央部を、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、単体ではスチレン含量の高い方が、ブレンド系では、PPよりもSSEBSの方が強く染色された。

2.2.4 パルスNMR測定

各サンプルの相分離構造を核磁気共鳴緩和時間の差から推定するために、ソリッドエコー法によって¹H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90x-τ90y, RFパルス幅(Pw1) 2.0 μs, パルス間隔(Pi1) 10.0秒, 積算回数32回, 測定温度26℃, パルス系列繰返し時間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、単位体積中の水素重量分率として求めた。 T_2 緩和時間の長い方から順にそれぞれ T_{2L} , T_{2M} , T_{2S} とした。

2.2.5 傷付き性試験

ブレンド物のプレスシートに所定の荷重をかけた金属刃でサンプル表面を引っかく、テーバー型スクラッチテスターを用い、表面のはく離状態と傷が付き始めた加重を目視で比較判定することで傷付き性の評価を行った。

耐傷付き性は鏡面状のサンプル表面が磨りガラス状に変化する「艶消し傷: Glossless Scratch」と材料表面をはく離させるためによく目立つ「ハンチング傷: Hunting Scratch」を評価した。これらの値は大きいほど良好である。

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、1 mmの厚さで、プレス成形した試験片を用いて、振動周波数1 Hz, 初期ひずみ0.05%, 昇温速度3℃/minの条件でDMA(Dynamic Mechanical Analysis)測定を行った。

3 結果と考察

3.1 SSEBS単体の評価

3.1.1 力学特性

試作した一連のSSEBSの分子特性と単体の物性を表1

Table 1 Characteristics of SSEBS

Sample	M_w^{*1}	Block-ST ^{*2}	Random-ST ^{*2}	Vinyl ^{*3}	T_g^{*4}	T_B^{*5}	E_B^{*6}	MFR ^{*7}	Hardness
	10 k	%	%	%		MPa	%	g/10 min	JIS-A
SEBS41	13	15	0	41	-58	22	590	0.6	64
SEBS79	12	15	0	79	-46	11	870	30	49
SSEBS10	13	14	10	78	-39	18	700	22	52
SSEBS15	12	14	15	76	-36	19	630	20	54
SSEBS20	13	14	20	74	-28	20	670	26	53
SSEBS25	13	16	25	77	-21	19	630	59	56
SSEBS20-64	12	15	20	64	-35	24	570	28	59

*1 GPC measurement

*2 ¹H NMR measurement

*3 IR measurement

*4 DSC measurement

*5 Tensile strength at break

*6 Elongation at break

*7 Melt Flow Rate 230 , 21 2 N

に示す．重量平均分子量や両端Sブロックの重量分率はほぼ同じであった．

高ビニル(S)EBSのRan-ST含量を0から25 wt%に増加したところ，(S)EBブロックのDSCによるガラス転移温度はRan-ST含量に比例して，-46 から-21 まで上昇した．

引張破断強度は高流動で低硬度なSEBS79と比較すると，Ran-ST含量を10 wt%(SSEBS10)導入するだけで約1.6倍も高くなった．Ran-ST含量が20 wt%までは，さらに引張破断強度は2 MPa程度高くなるが，Ran-ST含量が25 wt%(SSEBS25)では減少傾向に転じた．

SSEBSの引張破断伸びはRan-St含量の増加とともに徐々に減少するが，SEBS41より高い600 %以上の伸びを保持した．

流動性の指標であるMFRは高ビニルSEBSの特徴を維持し，高い値を示した．

図1に応力ひずみ曲線を示す．高ビニルのSEBSとSSEBSは低ひずみではともに応力は低いが，SSEBSは破断前に分子配向に基づく大きな応力の立ち上がりが見られた．SSEBS20ではSEBS41と類似の応力ひずみ曲線を示した．中ビニルのSEBS41は低融点のポリエチレン結晶を含む中間EBブロックを有するため破断前に高い応力の上昇を示すと考えられている⁽⁴⁾⁽⁵⁾．しかし，SSEBSでは中間SEBブロック中には低融点のポリエチレン結晶が無いため，ポリブタジエンゴム(BR)とスチレンブタジエンゴム(SBR)との関係のようにスチレンのベンゼン環どうしの相互作用で応力が上昇したと考えられる．

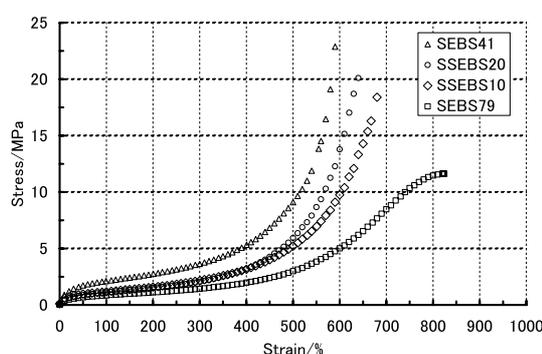


Fig. 1 Stress strain curves for SSEBS copolymers with various random styrene contents.

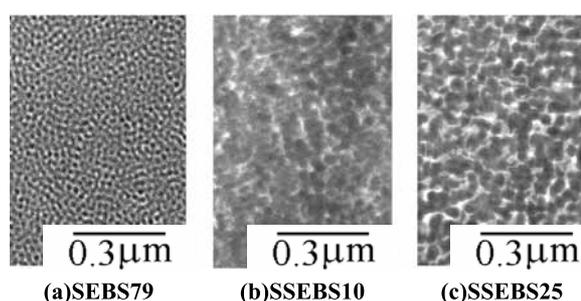


Fig. 2 TEM images of SSEBS stained with RuO₄. Random styrene contents of SSEBS:

(a) 0% , (b) 10% , (c) 25% .

3.1.2 SSEBSのモルフォロジー

図2にSSEBSのTEM観測結果を示す．両端Sブロック含量が15 wt% ，Ran-ST含量がゼロのSEBS79では，それぞれのブロック間の溶解度パラメータ差によ⁽³⁾ ，中間EBブロックのマトリックスにSブロックの島が浮かぶ球状ドメ

イン構造を形成している。

一方、Ran-STを導入したSSEBS10やSSEBS25では、中間SEBブロックのスチレンが染色されてコントラストが不明瞭となり、ポリスチレンドメインの間隔の拡がりや肥大化が見られた。この結果から、両端Sブロックと中間SEBブロックの界面相の増加が考えられるため、次にパルスNMRで(S)EBブロック相、両端Sブロック相および界面相の割合を測定した。

3.1.3 SSEBSのパルスNMR

引張試験とTEM観察から推定したRan-STの効果を調べるためソリッドエコー法によるパルスNMR測定を行った。測定の結果は3種類の緩和時間成分から構成されており、それぞれ緩和時間の長い順に T_{2L} 、 T_{2M} 、 T_{2S} とした³⁾⁶⁾。Ran-ST含量とそれぞれの成分分率の関係を図3に示す。SEBS79では① T_{2L} : 中間EBブロックに対応するゴム相と② T_{2M} : 両端Sブロックと中間EBブロックに対応する界面相、③ T_{2S} : 両端Sブロックに対応するスチレン相と一般的に考えられる。ゴム相に基づく T_{2L} は90%ほどで、スチレン相に基づく T_{2S} が9%ほどであった。両ブロックの界面相と考えられる T_{2M} は1%ほどで、ほとんど無かった。これら T_{2L} と T_{2M} の割合はSEBS単体の両端Sブロックに基づく水素

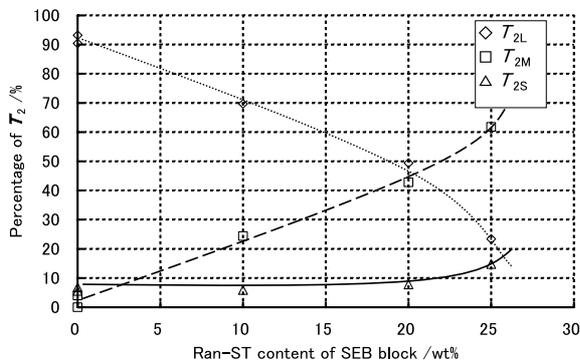


Fig. 3 Percentage of long, middle and short T_2 vs. the random styrene content of the SSEBS.

原子と中間EBブロックに基づく水素原子の割合にはほぼ対応している値である。

Ran-STを導入したSSEBSでは、 T_{2S} はRan-ST含量が20%まではほぼ一定であり、両端Sブロック量にはほぼ対応する値であった。このことはTEM観察で見られたドメインの肥大化は、両端Sブロックと中間EBブロックの相容化による可能性が低いことを示唆している。

他方 T_{2L} は、Ran-ST含量が増加するにつれて大きく減少し、逆に T_{2M} が増加した。 T_{2M} がRan-ST含量以上に増加することから、中間SEBブロックはスチレンを導入することによってスチレン分子の隣接するエチレンやブテン分子の運動性を抑えていると考えられる。

これよりRan-STの効果は中間SEBブロックの分子間相互作用を発現させると考えられる。

3.2 PP/SSEBSブレンド物の評価

3.2.1 PP/SSEBSブレンド物の力学物性

SSEBSを軟質樹脂材料として検討するためにPP/SSEBS(=30/70)ブレンド物の力学物性を評価した。その結果を表2に示す。引張特性は、Ran-ST含量の増加に伴い、引張破断強度が増加していく傾向を示した。破断伸びはSSEBS単体と同様にRan-ST増加とともに減少したが、600%ほどの高い伸びを保持した。

またテーバー型スクラッチテスターによる耐傷付き性の評価結果で、鏡面状のサンプル表面が磨りガラス状に変化する「艶消し傷」は、何れのサンプルも低い値であった。艶消し傷は成形体の表面に細かい凹凸をつける「シボ加工」である程度解決できるため、実用上は成形体表面の一部が細かく剥離する「ハンチング傷」の改良が重要である。ハンチング傷は、SSEBS単体の引張破断強度が高いほど、良好な傾向であった。SEBS79と比較すると、ほぼ同じ硬度にも関わらずSSEBS10とSSEBS15では2倍、SSEBS20では5倍以上と大きな耐傷付き性の向上を示し

Table 2 Physical Properties of PP / SSEBS blends

Sample	T_b *1 MPa	E_b *2 %	Hardness JIS-A	Glossless scratch *3 gf	Hunting scratch *3 gf
PP/SEBS79	11.6	790	77	20	90
PP/SSEBS10	18.3	700	76	10	200
PP/SSEBS15	24.5	660	77	20	200
PP/SSEBS20	23.1	620	74	20	> 500
PP/SSEBS25	26.0	580	82	20	310

*1 Tensile strength at break

*2 Elongation at break

*3 Scratch tester: Taber type

た。

図4にブレンド物の応力ひずみ曲線を示す。SEBSをPPとブレンドした場合 (PP/SSEBS79), 単体の場合と同様に降伏点を示した。Ran-STを導入したSSEBSは何れも, SSEBS単体と同様に分子配向による破断前に応力が急激に高くなる現象が見られた。これはブレンドしてもPPとSSEBSとが両者連続相を形成し, SSEBSの分子間相互作用による引張特性が保持されていると考えられる。

3 2 2 PP/SSEBSブレンド物のモルフォロジー

図5にPP/SSEBSブレンド物のTEM観察結果を示す。Ran-ST含量が増えるに従い, ブレンド物中のPPドメイン粒子は大きくなるが, 0.5 μm以下で相容性はまだ十分に高いと考えられる。

しかし, SSEBS20のビニル含量を10%ほど下げる (SSEBS20-64) と同じ, Ran-ST含量でも, PPドメインは1 μmほどの大きさになり, 相容性は大きく低下した。

3 2 3 PP/SSEBSブレンド物の動的粘弾性

PP/SSEBSの相溶性をDMA測定で温度を変えて得られるtanδピークの温度 (DMAより求めたガラス転移温度; T_g で示す) から検証した。測定された粘弾性曲線を図6に

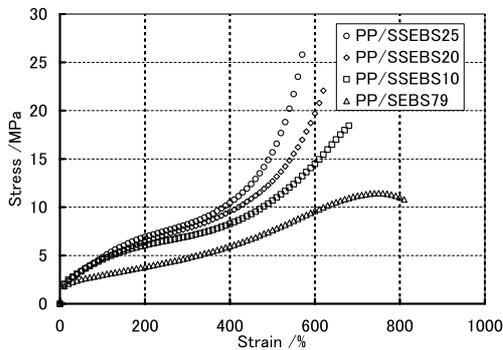


Fig. 4 Stress-strain curves for the blends (PP/SSEBS = 30/70) of SSEBS with PP.

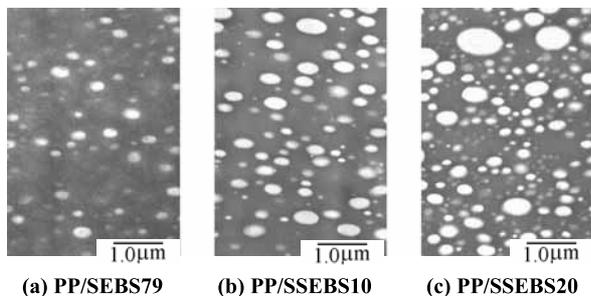


Fig. 5 TEM images of PP/SSEBS = 30/70 blends stained with RuO₄.

Random styrene contents of SSEBS:
(a) 0%, (b) 10%, (c) 20%

示した。各SSEBS単体とPP/SSEBSブレンド物の T_g を表3に示す。PP単体では T_g が-4 付近にあり, SSEBS単体の T_g はRan-STの増加とともに高温側へ移動した。SSEBS 25とPPの両者の T_g は10 ほどのわずかな差となった。なお, SSEBSのtanδの値は1.0前後であるが, PP単体のtanδの値は0.12と小さいため, PP/SSEBS=30/70のブレンド物のPP由来のtanδピークはSSEBS由来のピークと重なり確認できなかった。そこで, ブレンド物のSSEBS由来の T_g の移動で相溶性を推定した。

PP/SSEBS79では, SEBSの中間EBブロックの T_g が-36 (単体) から-29 (ブレンド物)の高温側に移動した。これは両者が相容化³⁾したためである。PP/SSEBS10およびPP/SSEBS15では中間SEBブロック由来の T_g がわずかに高温側に移動した。PP/SSEBS20とPP/SSEBS25ではPPとSSEBSの T_g 差が小さいこともあるが, T_g の移動は明確ではなかった。

これらTEMとDMAの結果より, SSEBSはRan-ST含量の増加とともにPPとの相溶性が低下していることは確かであるが, 高ビニルSSEBSの系ではまだ両者連続相を形成していると考えられた。

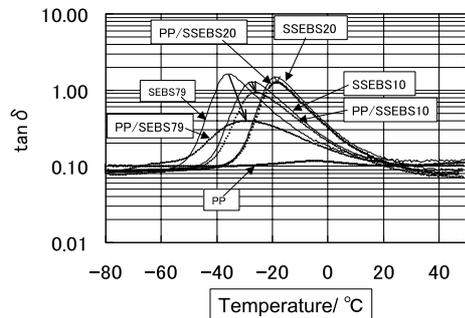


Fig. 6 tanδ curves of PP/SSEBS (=30/70) blend and SSEBS.

Table 3 T_g obtained by DMA of PP/SSEBS (=30/70) blend and SSEBS

Sample	T_g / °C *1	T_g / °C *1
	SSEBS or PP	PP/SSEBS
PP	-4.2	-
SEBS79	-36.4	-29.3
SSEBS10	-26.8	-25.7
SSEBS15	-25.4	-24.3
SSEBS20	-18.2	-18.7
SSEBS25	-14.2	-14.3

*1 T_g was obtained from the peak temperature of tanδ by the measurement of DMA.

4 結論

SEBSの中間EBブロックにスチレンをランダムに導入した新規SSEBSを合成し、Ran-ST含量の影響による力学物性とPPへの相容性を調べた結果、次のことが分かった。

1) SEBSの中間EBブロックにRan-STを導入した高ビニルSSEBSは、中間SEBブロックのスチレンの相互作用により、SSEBS単体の引張破断強度が向上した。

2) 高ビニルSSEBSの中間SEBブロックは、スチレンがランダムに共重合されているため、スチレン含量が増加しても硬度は大きく上がらなかった。

3) SSEBSのPPに対する相容性は、Ran-ST含量増加で、低下したが、まだ両者連続相を形成し、ブレンド物の引張破断強度は高くなり、しかも柔軟性を維持した。

4) 傷付き性のハンチング傷はSSEBSの引張破断強度に相関し、高い耐傷付き性(ハンチング傷)を示した。

発表先

本報は日本ゴム協会誌、78、171(2004)に発表され、2007年に日本ゴム協会誌の第54回優秀論文賞を受賞した。

また、2004年に日本ゴム協会誌³⁾の第51回優秀論文賞

を受賞し、追加データを加えてJSR TECHNICAL REVIEW、No.110、18(2003)に掲載した“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”の続報である。

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 N. Reinhold, New York (1979)
- 3) 豊田暢之、小玉和寿、西村友貴子、島影雅史、竹内資和、服部岩和: 日本ゴム協会誌、75、530 (2002)
- 4) N. R. Legge, G. Holden, H. E. Schroeder: “Thermoplastic Elastomers”, Hanser, New York (1987)
- 5) C. A. Sierra, C. Galan, J. G. Fatou, M. D. Pallada, J. A. Barrio: Polymer, 38, 4325 (1997)
- 6) H. Tanaka, T. Nishi: J. Chem. Phys., 82, 4326 (1985)