

N-1

イソタクチックポリプロピレン/ポリメタクリル酸メチルのモレキュラーブレンドの調製と物性 Preparation and Physical Properties of Isotactic Polypropylene/Poly(methyl methacrylate) Molecular Blend

○中西悠輔¹, 西村佳晃², 佐々木大輔³, 星徹⁴, 萩原俊紀⁴, 澤口孝志⁴

*Yusuke Nakanishi¹, Yoshiaki Nishimura², Daisuke Sasaki³, Toru Hoshi⁴, Toshiki Hagiwara⁴, Takashi Sawaguchi⁴

Abstract: Recently, a new composite material with superior physical properties has been developed in blending two or more kinds of different polymers. But two or more kinds of different polymers which have different characteristics are incompatible. A new composite material with their properties is expected by dispersing at nanometer scale. We have studied on the preparation of single-chain collective particles without entanglement from dilute solution of commercial isotactic polypropylene and poly(methyl methacrylate). In this study, we tried the preparation of molecular blend using their single-chain collective particles, and examined their physical properties.

1. 緒言

性質の異なる 2 種類以上の高分子材料をブレンドすることで優れた性質を持った新規複合材料を調製する試みは以前から盛んに行われてきた。しかし、例えばイソタクチックポリプロピレン(iPP)とポリメタクリル酸メチル(PMMA)のように性質の異なる高分子同士は非相溶であるためマクロ相分離する。これらをナノレベルで分散させることにより、両者の特性を併せ持った新規複合材料の創製が期待できる。

高分子が孤立鎖で存在する希薄溶液から単分子鎖粒子集合体を調製する方法はいくつか研究されており、その物性としてガラス転移温度(Tg)が低下することが知られている¹⁾。我々は単分散非晶性 PMMA の単分子鎖粒子集合体を調製し、その諸物性を測定し、絡み合い形成過程と物性(Tg および力学的物性)の関係を明らかにした。また iPP の単分子鎖粒子集合体は希薄溶液からのスプレードライによって容易かつ大量に調製できることを報告した²⁾。そこで本研究では、iPP および PMMA が絡み合いを形成していない希薄溶液中でのブレンドにより、それぞれがナノレベルで分散したモレキュラーブレンドを調製し、その諸物性を検討した。

2. 実験操作

市販 iPP ペレットは数平均分子量 1.4×10^5 、分散度 7.9 であり、市販 PMMA ペレットは数平均分子量 5.3×10^4 、分散度 1.8 である。iPP/PMMA モレキュラーブレンド粉末は iPP ペレットおよび PMMA ペレットの混合比は重量で iPP:PMMA=75:25, 50:50, 25:75 とし、ポリマー濃度を 0.1wt%とした熱キシレン溶液をメタノールに滴下し、再沈殿粉末として得た。調製した粉末

は室温で 1 週間減圧乾燥して、デシケーター内で保存した。これらの粉末のフィルムは iPP の結晶融解温度以上でホットプレス機を用いて作製した。各フィルムは所定温度で 5~10 分間溶融して 30MPa で加圧・除圧を 10 回繰り返して成型し、室温で冷却して作製した。モレキュラーブレンドフィルムはモレキュラーブレンド粉末を 180°C、メルトブレンドフィルムは両ペレット混合物を 200°C で加熱してフィルム成形・折り畳みを 10 回繰り返し、また、ペレットフィルムは各ペレットを 200°C で加熱して作製した。調製した粉末およびフィルムの物性は広角 X 線回折(WAXD)測定、熱重量(TG)測定及び走査型電子顕微鏡(SEM)による各フィルム断面の観察により評価した。SEM による観察はクロロホルムに可溶性ドメイン(PMMA)を除去して行った。

3. 結果・考察

iPP/PMMA モレキュラーブレンド粉末、フィルム及びメルトブレンドフィルム及び各ペレットフィルムの TG 曲線を Fig.1 に示す。モレキュラーブレンド粉末及びメルトブレンドフィルムにおける iPP 成分の重量減少開始温度は iPP 単独と比較して著しく低下した。これらの結果は、熱分解温度の低い PMMA 鎖の熱分解により発生したマクロラジカルが iPP の 3 級水素を引き抜き、生成した iPP のマクロラジカルが iPP の分解を促進したため iPP 鎖は単独の重量減少開始温度よりも低温度側で分解が起こったことによる。本報には記載していないが、ペレット混合物の TG 曲線はモレキュラーブレンド粉末やそのフィルム、メルトブレンドフィルムと異なり、明瞭な 2 段階となった。ペレット混合物において iPP および PMMA ペレットは完全に相分

1 : 日大理工・院(前)・応化 Department of Materials and Applied Chemistry, Graduate School of Science and Technology, Nihon-U.

2 : 日大理工・学部・応化 Department of Materials and Applied Chemistry, CST, Nihon-U.

3 : 日大理工・客員研究員・応化 Department of Materials and Applied Chemistry, CST, Nihon-U.

4 : 日大理工・教員・応化 Department of Materials and Applied Chemistry, CST, Nihon-U.

離していると言える. このことからモレキュラーブレンド粉末およびフィルムとメルトブレンドフィルムはある程度相溶していると考えられる. また, iPP 組成が増加すると PMMA 成分の重量減少開始温度が徐々に上昇した. これは PMMA マクロラジカルから発生した揮発成分の拡散移動過程が iPP マトリックスに阻害された結果だと考えられる. これらの結果はブレンドにおける各成分のドメインサイズによると考えられる. 特に混合比 25:75 の場合, モレキュラーブレンド粉末は 100°C 付近に吸湿性の高い PMMA に吸着した水の蒸発に由来した重量減少が現れた. この現象は PMMA ペレットフィルムでは現れないことから, 比表面積が増大した PMMA の単分子鎖粒子集合体粉末によって誘起されたと考えられる.

iPP・PMMA ペレットフィルム, iPP/PMMA モレキ

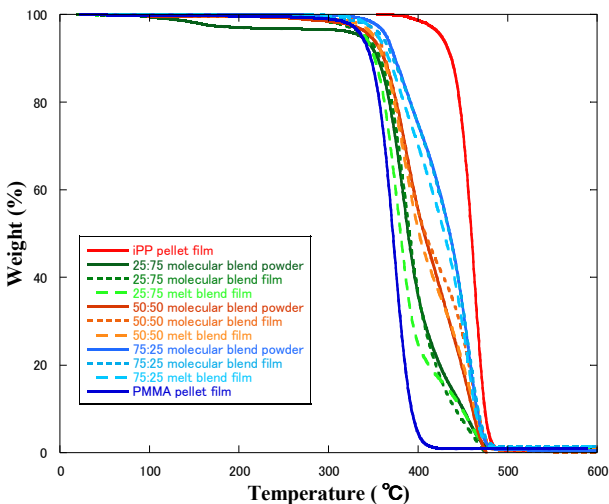


Fig.1 TG curves of the iPP and PMMA pellet film, melt blend film, molecular blend powder and film.

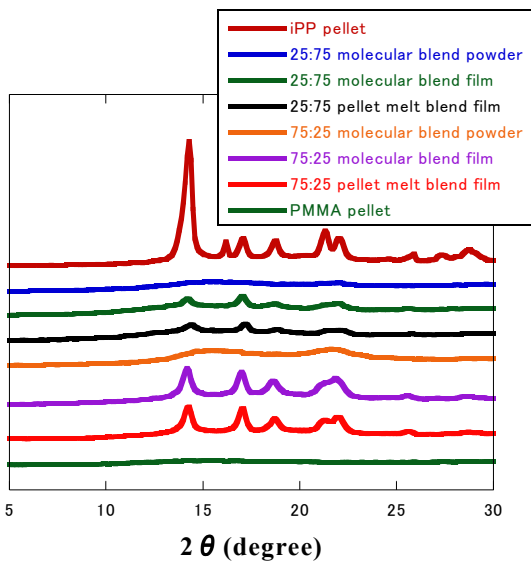


Fig.2 WAXD patterns of the iPP, PMMA pellet film and molecular blend powder, films and melt blend films.

ュラーブレンド粉末とそのフィルム及びメルトブレンドフィルムの WAXD パターンを Fig.2 に示す. iPP ペレットフィルムは α 晶のパターンが見られ, PMMA ペレットフィルムではブロードな非晶のパターンが見られた. どの組成においてもモレキュラーブレンド粉末はメソ相のピークが観測され, モレキュラーブレンドフィルムとメルトブレンドフィルムでは iPP ペレットフィルムと同様な α 晶のパターンが出現した.

Table Crystallinity of the melt blend films, molecular blend powder and films.

Sample	Crystal (%)	Amorphous (%)
25:75 molecular blend powder	59.7	40.3
25:75 molecular blend film	43.9	56.1
25:75 melt blend film	37.9	62.1
75:25 molecular blend powder	61.8	38.2
75:25 molecular blend film	68.5	31.6
75:25 melt blend film	52.4	47.7

Table に WAXD 測定結果をピーク分離して結晶(結晶化度)と非晶の割合を算出した値を示す. この Table の結晶化度は α 晶と γ 晶を合わせた値であり, γ 晶は 2~5%程度含まれている. モレキュラーブレンド粉末ではメソ相と非晶のピークから成り, モレキュラーブレンドフィルムおよびメルトブレンドフィルムでは α 晶と非晶のみであった. モレキュラーブレンドフィルムを作製する時, モレキュラーブレンド粉末を 180°C で加熱するので, 100°C 付近でメソ相から α 晶への転移が起こり, モレキュラーブレンドフィルムでは α 晶が出現した. また, 25:75 と 75:25 のモレキュラーブレンド粉末を加熱して得たモレキュラーブレンドフィルムとした際の結晶化度を比較すると, 加熱前は両者とも同程度の結晶化度であったが, 加熱後では 25:75 では結晶化度が減少し, 75:25 では結晶化度が増加した. 25:75 は 75:25 と比較して PMMA の組成が大きく, iPP の再結晶化温度と PMMA のガラス化の温度が共に 100°C 付近であり, iPP の α 晶の結晶化が PMMA のガラス化によって阻害され, 結晶化度が減少したと考えられる.

4. 結言

絡み合いの極めて少なく, マクロ相分離が進行していないモレキュラーブレンド粉末は絡み合いの十分進行しているメルトブレンドフィルムと比較して特異的な物性が現れた.

5. 参考文献

- 1) 扇澤ら, *Polym., Prep., Jpn.*, 62(1), 49-51(2013)
- 2) 中西ら, *Polym., Prep., Jpn.*, 61(2), 3038(2012)