

【論文】

大気圧下窒素プラズマ処理したポリエチレン粉末と ナイロン6とのリアクティブプロセッシング

片山 郁¹⁾, 古賀 啓子²⁾, 佐野 洋一³⁾, 松本 勝³⁾
山田 憲二⁴⁾, 高柳 素夫⁵⁾

Reactive Processing of Polyethylene Powders Treated With Atmospheric Pressure Glow Plasma and Nylon 6

Kaoru KATAYAMA, Keiko KOGA, Youichi SANŌ,
Masaru MATSUMOTO, Kenji YAMADA, and Motowo TAKAYANAGI

Abstract: Polyethylene (PE) powders as polymerized were treated with atmospheric pressure glow plasma in He and N₂ mixture gas in order to attach amino groups or imino groups to their surfaces. Then the plasma treated PE and nylon6 (NY6) were blended by reactive extrusion. The blend contained 10% to 50% by weight of NY6. For obtained PE/NY6 blend, tensile test and measurement of the temperature dependence of dynamic modulus were carried out. Plasma treated PE/NY6 blend showed improved mechanical properties and heat resistance compared to the untreated PE/NY6 blend. From the results of SEM observation, we inferred that the improved properties resulted from the co-continuous structure formed by inter-sphere-links among PE spheres dispersed in NY6 matrix.

Keywords: reactive processing / atmospheric pressure glow plasma / polyethylene / nylon6 / polymer blend / tensile testing / dynamic modulus / co-continuous structure /

1. はじめに

ポリオレフィン (PO) は融点が低いため耐熱性に難があり自動車・建築用途では使用範囲が制限される。そこで、解決策として耐熱性のあるポリアミド(PA)等とのアロイ化が試みられてきた¹⁾。しかし、両成分は非相溶性であり単に混ぜるだけでは、相分離を起こし微細に分散させることはできず、界面に剥離が生じ、力学的にも著しい低下を起こす。そこで、これまでに両成分に親和性のある相容化剤を用いて界面を安定化させて微細に分散させる方法が試みられてきた。例えば、PO

に無水マレイン酸を導入しPAとの熔融混合によりPO-PAグラフトコポリマーを生成させる方法により、PO中のPAの分散性を向上させることが行われてきた²⁾が、手間がかかり容易ではない。そこで私たちは、窒素プラズマ処理によりPO粉末表面の分子に直接アミノ基 (-NH₂)、イミノ基 (=NH) を導入する新規な方法を考案した³⁾。窒素プラズマ処理の方法として、減圧プラズマ処理は、大がかりな設備と高周波 (13.56MHz) 電源を必要とする。それに対して、大気圧下プラズマ処理は、簡便で安価な方法であり、高周波電源も数十KHzの電源で良い。本報告では、大気圧下での窒素プラズマ処理を行い、処理したPOとPAを熔融混練することによりPA末端のカルボキシル基とアミノ基、またはイミノ基との反応によるPOへのグラフト化によりPO-PAグラフトコポリマーを生成させるリアクティブプロセッシングを

¹⁾ 九州産業大学大学院 工学研究科 工業化学専攻

²⁾ 九州産業大学 総合機器センター

³⁾ 九州産業大学 工学部 物質生命化学科

⁴⁾ 北九州工業高等専門学校 物質化学工学科

⁵⁾ 九州大学 名誉教授

試みた。本報告では、ポリオレフィンとしてポリエチレン(PE)を、ポリアミドとしてナイロン6(NY6)を用いたブレンド物の力学特性と分散状態について報告する。

2. 実験方法

2.1 原料

ポリエチレン(PE)は、出光石油化学製の直鎖状低密度ポリエチレン(L-LDPE)粉末、MI=4g/10分(230°C/28.18N)を使用した。ナイロン6は、カネボウナイロン樹脂MC102のペレットを使用した。

2.2 大気圧下窒素プラズマ処理

Fig.1に大気圧プラズマ照射装置の概略図を示す。(a)は平行平板型、(b)は同軸円筒型で誘電体バリア放電により大気圧グロープラズマを発生させるものである。放電部には、ヘリウムと窒素の混合ガスを流した。電源は、春日電機(株)製高周波電源AGF-012を使用し、約30~40kHzの交流電圧を印加した。グロー放電部に粉体試料を入れる。平行平板型の場合は、2分照射ごとに、中を開けて粉末を攪拌した。同軸円筒型は、60~70rpmで回転し、内筒に付けられた羽によって

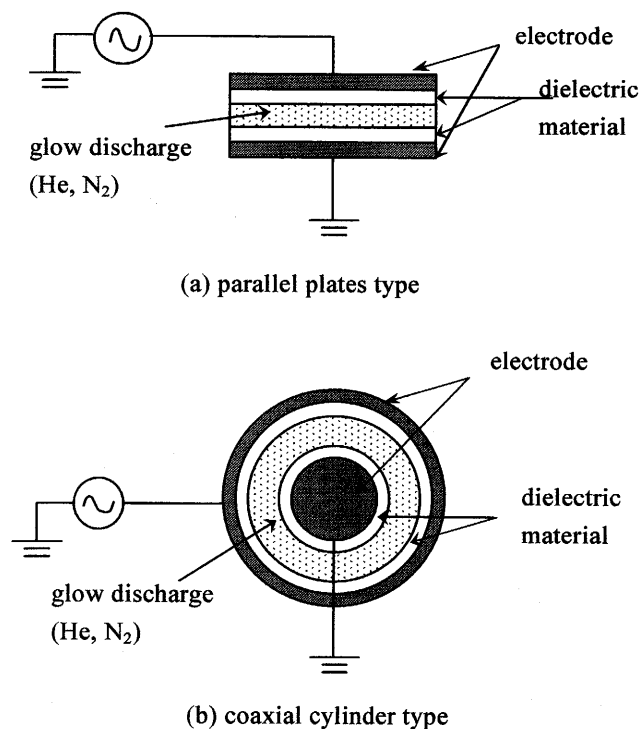


Fig.1 Apparatus for plasma treatment under atmospheric pressure.

粉体は攪拌され、均一にプラズマ処理することができる。一度に処理できる量は6~15gである。ポリエチレン粉末に対し、100Wで、30分のプラズマ照射を行った。

2.3 ポリオレフィンとナイロン6のリアクティブプロセッシング

プラズマ処理したPE微粉末とナイロン6ペレットを混練押し出し機(CSI Custom Science Instruments Inc. 製、Max Mixing Extruder CS-194A)を用いて混練りした。ローターとヘッダーの温度は245°Cに設定し、ローターの回転数220rpm、試料量2gで混練りし、直径約3mmのブレンド物を得た。ポリエチレンとナイロン6の混合重量比は5:5~9:1で行った。また、比較のためにプラズマ処理を行っていないポリエチレンとナイロン6のブレンド物も同様にして作製した。

2.4 ソックスレー逐次抽出

得られたブレンド物(1g)の未反応ポリエチレンをキシレンで溶解、未反応ナイロン6をギ酸にて溶解させ、最終的に残った残渣(共重合体)の確認を行った。キシレンは円筒ろ紙、ギ酸はガラスろ紙にて行った。

2.5 引張試験

引張試験用の試料は、長さ35mm、幅2mm、厚さ1mmのダンベル型の金型に、ブレンド物を適量入れ、ホットプレス機により上下プレス温度240°Cで成型し、金型ごと水中に投入し急冷して作製した。引張試験は、今田製作所製引張圧縮試験機、SV-100-Eを用いて、引張速度5mm/minで各試料5本ずつ行った。

2.6 動的粘弾性測定

動的粘弾性測定用の試料は、長さ35mm、幅10mm、厚さ2mmに切り抜いたテフロン板に、ブレンド物を適量入れ、さらに鉄板で上下をはさみアルミホイルで包み、ホットプレス機により上下プレス温度240°Cで成型し、圧力をかけたまま自然冷却して作製した。動的粘弾性測定は、オリエンテック製、自動動的粘弾性測定器DDV-III-EPを用いて周波数110Hz、昇温速度2°C/minで行った。

2.7 X線光電子分光分析(ESCA)

プラズマ処理によるポリエチレン微粉末の表面状態解析のため、X線光電子分光分析装置

((株) 島津製作所、ESCA750) を用いた。

2. 8 走査型電子顕微鏡(SEM)による観察

引張試験用試料を液体窒素中で切断し、表面に金をイオンコーティングして、走査型電子顕微鏡(日立製作所(株)製S-510, 日本電子製JSM6060)にて破断面を観察した。また、PO微粉末も同様に観察した。溶融混練物はポリエチレンとナイロン6を識別するために、四酸化ルテニウムにて染色を行った。

3 結果および考察

3. 1 ポリエチレン重合粉末のプラズマ処理による表面修飾

PE重合粉末の未処理と大気圧下窒素プラズマ処理のESCAスペクトルをFig.2に示す。

(a) は、未処理PE粉末、(b) は、同軸円筒型プラズマ照射装置で、100W、30分窒素プラズマ処理したPE粉末のESCAスペクトルである。(a) では、 C_{1s} ピークはシャープで対照的であり、C-C、C-H結合のみによると考えられる。 N_{1s} 、 O_{1s} のピークは現れていない。一方、(b) では、 C_{1s} のピークがブロードになっている。これは、C-C、C-H結合だけでなく、C=O、C(=O)-O、C-N結合等が形成されていると考えられる。 N_{1s} ピークも確認できPE粉末に窒素官能基(C-NH₂、C=NH)が形成されていると考えられる。他に、 O_{1s} ピークが出現している。プラズマ照射装置はヘリウムと窒素の混合ガスを流していることから、酸素が入る余地はなく、プラズマ処理中に付加したとは考えにくい。処理後に取り出したときに空気に触れて、残存していた活性点に酸素が反応したためと考えられる。

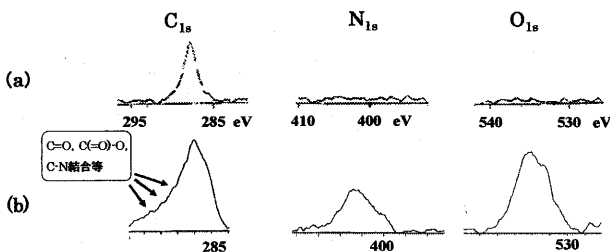


Fig. 2 ESCA spectra of PE powders. (a) untreated, (b) plasma-treated with coaxial cylinder type.

ポリエチレン重合粉末の形状は、Fig.3のSEM写真で示すように、粒径50~300 μmで、表面は薄片が積層しているように見える。一般的に行われているフィルム表面のプラズマ処理では、表面から

50~100nmの厚さの部分処理される。しかし、この重合粉末の場合は、表面は粗く、内部まで多くの孔隙を持ち、プラズマが接触して反応する界面の面積は一粉末あたり広大になると考えられる。もちろん、未反応の分子が多く存在する。混練の際に、PEが溶けて、プラズマ処理により付加された窒素官能基(NH₂、NH)が、混練りによって溶融したNY6の末端のカルボキシル基-COOHと接触し、反応してグラフトコポリマーを形成する。これがPE相とNY6相の相容化剤として作用すると考えられる。

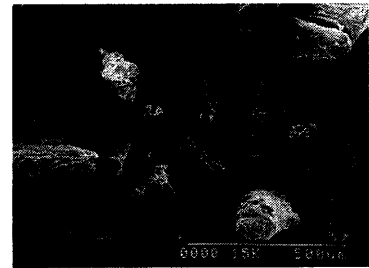


Fig.3 SEM micrographs of PE powders.

3. 2 ポリオレフィン/ナイロン6ブレンドのグラフト共重合体の確認

Table 1に同軸円筒型プラズマ処理装置にて100W、30分処理したPEとナイロン6溶融混練物PE/Ny6=5/5と8/2のソックスレー逐次抽出による残渣量を示す。キシレン、ギ酸の両方に溶けない残渣があることから、PEとナイロン6のグラフト共重合体が生成したと考えられる。1本のPE分子鎖に最低でも1本以上のナイロン6分子鎖がグラフトしていないと、キシレン、ギ酸に残渣として残らない。PE/ナイロン6=5/5では、ブレンド全体の8.6%であるのに対して、8/2のブレンドでは、15.3%と増大していた。これは、窒素官能基の付いたPEの量の増加に伴い、グラフト共重合体が多く生成したためと考えられる。

Table 1 Soxhlet extraction results.

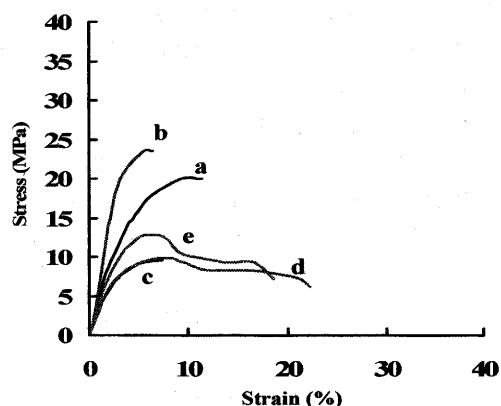
PE/NY6*	remaining residue (g)	Yield (%)
5/5	0.086	8.6
8/2	0.1572	15.7

*Sample weight is 1g.

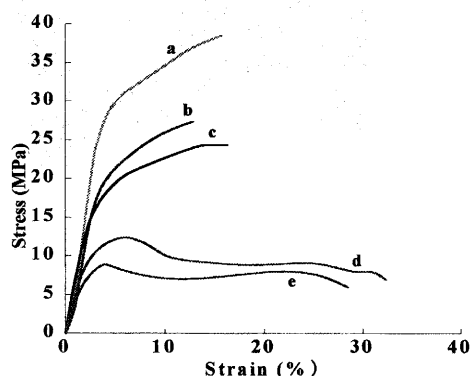
3. 3 応力-歪み曲線

単純ブレンドとプラズマ照射したPE/NY6ブレンドの応力-歪み曲線をFig.4に示す。PE/NY6の重量比は(a) 5/5、(b) 6/4、(c) 7/3、(d) 8/2、(e) 9/1である。(1)は、プラズマ処理をしていないPEと

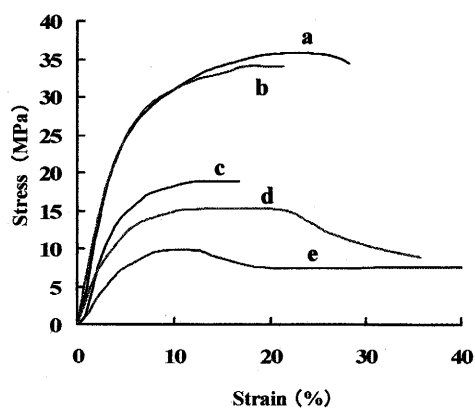
NY6のブレンドである。



(1) PE was untreated.



(2) PE was treated with atmospheric pressure glow plasma by parallel plates type apparatus.



(3) PE was treated with atmospheric pressure glow plasma by coaxial cylinder type apparatus.

Fig.4 Stress-Strain curves for PE/NY6 blends. The composition ratios of PE/NY6 were (a) 5/5, (b) 6/4, (c) 7/3, (d) 8/2 and (e) 9/1.

(2)は、平行平板型プラズマ装置にて処理したPEとNY6のブレンド、(3)は、同軸円筒型プラズマ装置にて処理したPEとNY6のブレンドである。全体的に見て、プラズマ照射した方が単純ブレンド

に比べ、強度、伸びが増加し、著しく力学特性が向上した。(2)の場合、単純ブレンドよりもプラズマ照射したPE/NY6=6/4、7/3のブレンドで、破壊強度と破壊伸びが2倍以上増加した。PE/NY6=8/2、9/1のブレンドでは、破壊伸びが1.5倍増加した。(3)の場合には、どの組成でも、さらに破壊伸びが増大した。9/1に関しては、17%から472%と28倍増加した。

これは、単純ブレンドでは、PEとNY6両相の界面接着力が小さく、その界面から破断が起きるために、強度、伸び共に小さい。他方、プラズマ処理したPEとNY6ブレンドでは、両相に親和性のあるPE-NY6グラフトポリマーが存在することにより、両相の界面が安定化され、接着性が増大したために、強度、伸びが増加したと考えられる。

応力-歪み曲線から得られた力学特性値(平均)をTable 2に示す。プラズマ処理により弾性率の向上も見られる。

Table 2 Mechanical properties of PE/NY6 blends.

(1) PE was untreated.

PE/NY6	Yield stress (MPa)	Ultimate strength (MPa)	Young's modulus (GPa)	Elongation at break (%)
5/5	13.3	11.7	0.394	8.91
6/4	13.2	13.0	0.402	7.09
7/3	9.19	8.89	0.428	5.45
8/2	9.52	7.18	0.396	15.5
9/1	9.95	7.46	0.337	14.4

(2) PE was treated with plasma. (parallel plates type)

PE/NY6	Yield stress (MPa)	Ultimate strength (MPa)	Young's modulus (GPa)	Elongation at break (%)
5/5	21.6	20.9	0.704	10.3
6/4	18.1	17.4	0.650	7.11
7/3	14.2	13.8	0.571	8.17
8/2	11.3	6.37	0.485	26.8
9/1	8.53	5.85	0.419	26.3

(3) PE was treated with plasma. (coaxial cylinder type)

PE/NY6	Yield stress (MPa)	Ultimate strength (MPa)	Young's modulus (GPa)	Elongation at break (%)
5/5	29.1	27.9	0.700	16.3
6/4	25.2	24.7	0.712	11.2
7/3	17.6	16.7	0.775	10.2
8/2	15.5	10.7	0.379	24.9
9/1	11.7	9.54	0.227	135.0

3. 4 動的粘弾性率の温度特性

平行平板型のプラズマ照射装置にて処理したPE/NY6=5/5、未処理PE/NY6=5/5ブレンドの弾性

率 $|E^*|$ の温度特性曲線(DMA曲線)を、NY6単体とPE単体のDMA曲線と共にFig.5に示す。プラズマ処理PE/NY6の方が未処理PE/NY6に比べて弾性率が高く、PEの融点以上での弾性率の低下も少なく高温まで高い弾性率を維持して、耐熱性が向上した。DSC測定の結果から、PEの融点は128°Cであるから、ブレンド物のDMA曲線130°C以上の温度域にある $|E^*|$ のプラトーは、PEの弾性率は無視してよく、ブレンド物中のNY6相による応力保持の結果である。

Fig.6に、同軸円筒型プラズマ照射装置にて処理したPE/NY6=5/5、未処理PE/NY6=5/5ブレンド

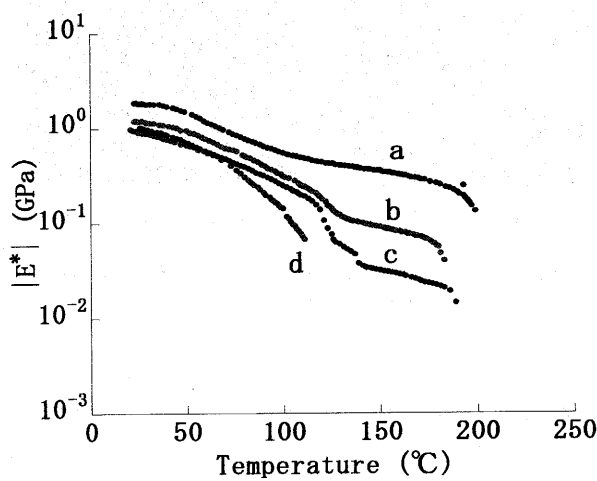


Fig.5 Dynamic modulus vs. temperature for (a) Nylon6, (b) plasma treated (using parallel plates) PE/NY6=5/5, (c) untreated PE/NY6=5/5 and (d) PE.

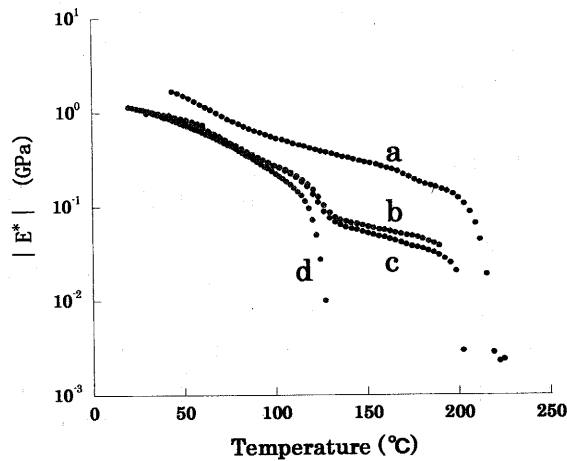


Fig.6 Dynamic modulus vs. temperature for (a) Nylon6, (b) plasma treated (using coaxial cylinder) PE/NY6=5/5, (c) untreated PE/NY6=5/5 and (d) PE.

の弾性率 $|E^*|$ のDMA曲線を示す。平行平板型のプラズマ装置で処理した場合より、顕著でないが、未処理に比べ、高温での弾性率が大きくなって、

プラズマ処理の効果が認められる。

同軸円筒型の装置では、粉体の攪拌が自動で行われ連続照射でき、容器の密閉も良いことから、空気の混入がなく、窒素-ヘリウムガスのみならず、他の反応性のガスを導入することも可能である。誘電体として、平行平板型ではガラスを、同軸円筒型ではテフロン(ポリテトラフルオロエチレン)を使用し、誘電体間のギャップも異なるために、同じ100W、30分の処理でも処理効果に差があり、ブレンドの物性にも影響があると考えられる。

3. 5 DMA曲線の高柳モデルによる解析

二相混合系のDMA曲線を混合状態と関連付けることが必要である。高柳モデル⁴⁾ではポリマー2相がポリマー1相のマトリックス中に分散している系の弾性率 E^* または E' をFig.7に示すモデルを用いて記述する。相1と相2の弾性率 E_1 と E_2 を用いて、実験的パラメーター λ (並列度の分率)と ϕ (直列度の分率)を用いて二相混合系の弾性率緩和曲線を記述できる。相2の容積分率を V_2 とすると $V_2 = \lambda \phi$ の関係にある。

式(1)は相2がマトリックス相1の中に分散した場合で、1要素と2要素とが並列結合した上で、1要素が直列結合したモデルの場合(Fig.7参照)である。混合系の弾性率を E とすると、

$$\frac{1}{E} = \frac{1-\lambda}{E_1} + \frac{\phi}{(1-\lambda)E_1 + \lambda E_2} \quad \text{式(1)}$$

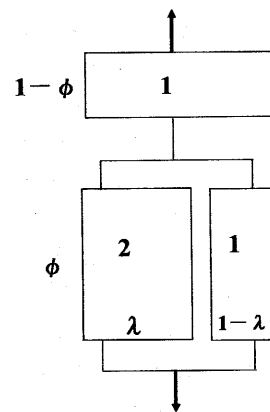


Fig.7 Takayanagi model.

このモデルは、特定の温度を指定して、成分1と2の弾性率と組成が与えられれば、二相構造の一点の弾性率からモデルのパラメーターを評価すれば全温度範囲の弾性率を計算できることを示す。

特に固体状態で1成分中の2相が融点以上の温度を選ぶと、弾性率のコントラストが強くなり式(1)から精度よく二相系のモデルパラメーター値が評価できる⁵⁾。

Fig.5のPE/NY6=5/5ブレンドについて式(1)を用いて λ 、 ϕ を計算した結果をFig.8に示す。二相の密度の違いから体積比では、54/46として計算した。単純ブレンドと、プラズマ処理PEのブレンドでは、130℃における ϕ の値は、それぞれ、0.58、0.65であり、プラズマ処理した方が、 ϕ が大きい。次節で述べるように、PE/NY6ブレンドでは、PEがNY6マトリクス中に球状分散していることがわかった。プラズマ処理PEのブレンドでは、PEの球が繋がっているところがあり、共連続構造になっていると考えられる。この様子を図中に模式的に示した。

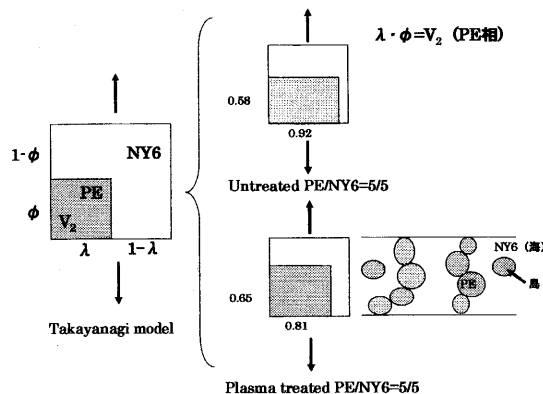


Fig.8 Two phase model of PE/Ny6 blends.

3.6 モルホロジー

PE/NY6混練押出物の液体窒素破断面のSEM写真をFig.9示す。ナイロン6の海の中にPEの島がある、球状分散構造を示す。球がPEであることはFig.10に示したルテニウム染色試料のSEM写真から分かる。ルテニウムは選択的にPEを染色するため、SEM写真では、明るく映る。すなわち明るい球状の部分がPEで暗い部分がNY6である。単純ブレンドは、柔らかいために切削時に試料が伸びて、球状分散の形態がくずれている。また、プラズマ照射した方は、NY6のマトリクス中に直径数ミクロンから十数ミクロンのPEが球状分散し、球が繋がっている様子が確認できる。これは、熔融混練の際に、PEにプラズマ処理で導入されたアミノ基あるいはイミノ基がNY6末端のカルボキシル基と反応して生成されたグラフトポリマーが、界面での両成分の親和力を増大させたため、PEとNY6の界面の接着性が向上させると共

にPEの球と球を繋ぐ役割を果たしていると考えられる。このことが優れた力学特性を発現した原因と推測される。

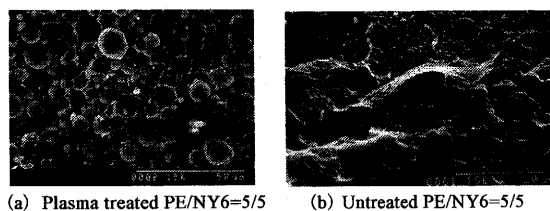


Fig.9 SEM micrographs of fractured surfaces of PE/NY6=5/5 blends.

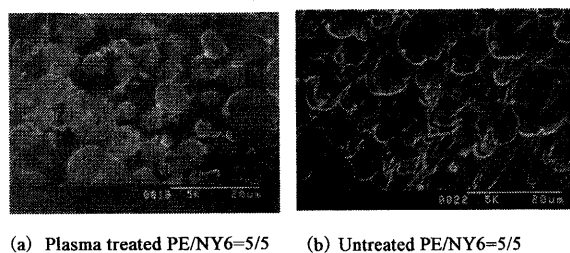


Fig.10 SEM micrographs of PE/NY6 blends. Samples were stained with Ru.

4 結言

PE微粉末を大気圧下窒素プラズマ処理することにより窒素官能基を導入できた。窒素プラズマ処理したPEとNY6の熔融混練物は優れた力学特性・耐熱性を示した。これは、熔融混練時に生成したPE-NY6グラフトポリマーによる2相界面の接着性向上とNY6マトリクス中に球状分散したPEの球が繋がってできた共連続構造によるものと考えられる。

5 参考文献

- 1) L.A.Utracki, Polymer Alloy and Blends (Hasner, New York), 1989.
- 2) H.Pernot, M.Baumart, F.Francois and L.Leibler, Nature Materials, 1, 54(2002).
- 3) 古賀啓子、岩瀬 剛、佐野洋一、松本 勝、山崎勝徳、山田憲二、名郷訓也、高柳素夫、九州産業大学総合機器センター研究報告、第8号、25(2005).
- 4) M.Takayanagi, H.Harima, Y.Iwata, Mem.Fac.Eng. Kyusyu University, 23, 1(1963).
- 5) M.Takayanagi, S.Uemura, S.Minami, J. Polymer. Sci. :Part C, No.5, 113(1964).