

【論文】

大気圧プラズマ処理ポリオレフィン粉末と ポリエステルとのブレンド

下川 才介¹⁾, 上野 哲郎¹⁾, 古賀 啓子²⁾, 佐野 洋一³⁾, 永石 俊幸³⁾, 山田 憲二⁴⁾, 残華 幸仁⁵⁾, 藤田 祐二⁵⁾, 高柳 素夫⁶⁾

Blend of polyolefin powder treated by atmospheric pressure glow discharge and polyester

Saisuke Shimokawa¹⁾, Tetsuro Ueno¹⁾, Keiko Koga²⁾, Youichi Sano³⁾, Toshiyuki Nagaishi³⁾, Kenji Yamada⁴⁾, Yukihito Zanka⁵⁾, Yuji Fujita⁵⁾ and Motowo Takayanagi⁶⁾

Abstract: Amino polyolefin powder was prepared by atmospheric pressure glow discharge in the mixture gas of He and N₂. Blend of the plasma-treated polyolefin and polyester(PBT, liquid crystalline polymer) was obtained by reactive processing. The mechanical properties and morphology of the blends were reported.

Keywords: atmospheric pressure glow discharge, reactive processing, polyolefin, polyester, blend, dynamic modulus

1. 緒言

ポリオレフィン (PO) は、プラスチック市場で大きな割合を占めており、ポリエチレン (PE) とポリプロピレン (PP) を合わせた年間生産量が 600 万トン弱と、最も重要な汎用高分子である。しかし、この2つの PO は融点が低いため耐熱性に難があり(PE の融点 120°C、PP の融点 170°C)、自動車・建築用途では使用範囲が制限される。近年、この問題を解決するために耐熱性の高いポリアミド (PA) などとのアロイ化が試みられてきた¹⁾。しかし、両者は非相溶性のため、単に混ぜ合わせるだけでは基本的に溶け合わず、相分離を起こし微分散化できず著しい力学強度の低下を起こす。そこで、ポリマーの特性を生かし、力学特性の安定性を達成するために、相容化剤 (compatibilizer) を用いて、界面を安定化させ微分散化させる方法が試みられてきた。その一つに、PO に無水マレ

イン酸を導入し、PA と熔融混練させる方法が成果を上げている²⁾。しかし、この方法は容易ではなく、また、無水マレイン酸が人体に有毒であるという難点がある。

我々は、無水マレイン酸を使用した従来の方法の代わりに、PO 重合粉末を窒素プラズマ処理することにより PO 粉末表面の分子鎖へ直接窒素官能基(アミノ基、イミノ基)を導入する新規の方法を考案した。プラズマ処理とは、窒素中でプラズマ放電装置を用いてプラズマを発生させ、PO に N を置換させる処理法である。この処理を施された PO(PE、PP)と、耐熱性のある PA のナイロン 6(Ny6 の融点 215°C)とを熔融混練するリアクティブプロセッシング(熔融混練時に化学反応を伴う加工法)を行うことにより、PO のアミノ基、イミノ基と Ny6 末端のカルボキシル基との反応による PO-Ny6 グラフトポリマーが生成され力学特性、耐熱性が向上した³⁾⁵⁾。本研究では、PA の Ny6 の代わりに、ポリエステル系のポリマーをブレンドし PO の力学特性の向上を目的とする。今回ポリエステル系ポリマーとしてポリブチレンテレフタレート(PBT)、液晶高分子(LCP)を使用した。これらは Ny6 と同様末端にカルボキシル基を持ち、プラズマ処理が施された PO と PO-ポリエステルグラフトポリマーが形成され力学特性が向上すると期待される。

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) 日本ポリプロ株式会社

6) 九州大学 名誉教授

2 実験方法

2.1 原料

PE は、出光石油化学製の直鎖状低密度ポリエチレン (L-LDPE)、MFR=4g/10 分 (230°C/28.18N) の重合粉末を使用した。PP は、日本ポリプロ製の NOVATEC、MFR=10g/10 分(230°C/21.17N)の重合粉末を使用した。PBT は東レ(株)製を使用した。また、液晶高分子(LCP)として、ベクトラ(VA)はポリプラスチック製の VectraA-950 を使用し、ロッドラン(rodrun,RR)はユニチカ製を使用した。

今回、PE/PBT、PP/PBT、PE/VA、PP/RR の組み合わせのブレンドを行った。Fig.1 に PBT、VA、RR の構造式を示す。

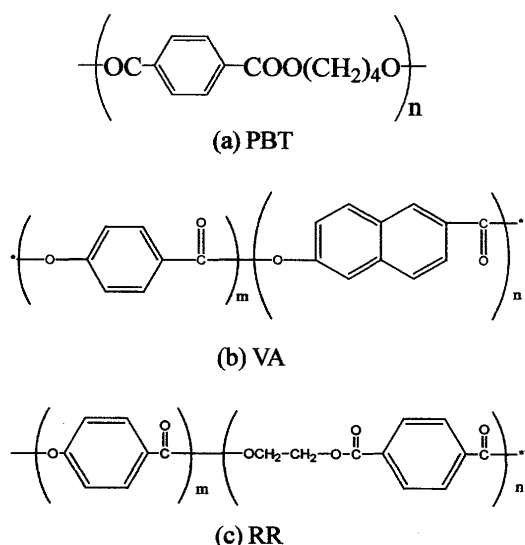


Fig1. Structural formulas of (a)PBT, (b)VA and (c)RR.

2.2 ポリオレフィン重合粉末の大気圧下窒素プラズマ処理

Fig.2 に、大気圧プラズマ照射装置の概略図を示す。平行平板型の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。He+N₂ 混合ガスは流したままでプラズマ放電処理を行った。電源は春日電機(株)製高周波電源 AGF-012 を使用し、200W、4 分間プラズマ処理を行った。

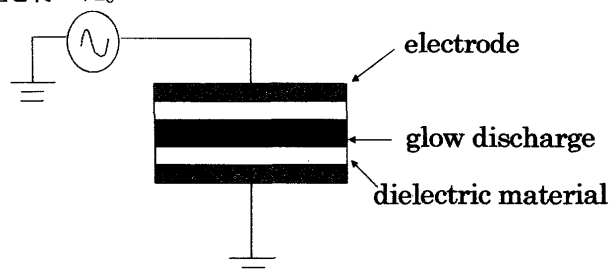


Fig.2 Apparatus for plasma treatment under atmospheric pressure.

2.3 ポリオレフィン重合粉末とポリエステル系のリアクティブプロセッシング

異種の高分子を混練りするために混練押出機(CSI Custom Science Instruments Inc. 製、Max Mixing Extruder CS-194A)を用いて熔融混練を行った。混練温度は PE/PBT ブレンドは 250°C、PP/PBT ブレンドは 245°C、PE/VA ブレンドは 290°C、PP/RR ブレンドは 210°Cで行った。試料量 2g で混練し、直径約 5mm、長さ約 30cm の棒状の押出物を得た。また、重量比は PO/ポリエステル=5/5 である。

2.4 引張試験

熔融混練物をチョッパー(ニチメン株式会社製)で切断してチップとし、これをヒーターの中に入れ、ローターで攪拌させながら熔融し金型に流し込む。その後金型ごと水に投入して急冷しドッグボーン型の厚さ 1mm、幅 2mm の試料片を得た。試料を乾燥機で 110°C、2 時間熱処理を行った。この試料を用いて引張試験を行った。

2.5 動的粘弾性測定

混合物の耐熱性を測定するために動的粘弾性測定を行った。引張試験用試料片と同様に成型し、長さ 32mm、幅 6mm、厚さ 3mm の試料片を得た。測定条件は測定周波数: 110Hz、測定温度範囲: 30°C~250°C、昇温速度: 3°C/min で行った。尚、自動動的粘弾性測定器は、(オリエンテック製 RHEOVIBRON DDV-III-EP) を使用した。

2.6 走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察

走査型電子顕微鏡用試料は、動的粘弾性測定用試料を室温でウルトラマイクロトーム (明和商事株式会社製 MT6000) で、ダイヤモンドナイフを使用し表面を平滑にする。その試料を PE、PP とポリエステルとの識別を容易にするために四酸化ルテニウム (千代田純薬製、0.5%水溶液) にて染色を行い、試料をカーボン両面テープで試料台に固定し、走査型電子顕微鏡 (日本電子製 JEM6060) にて観察した。

2.7 X 線回折

混合物の配向度を測定するため、X 線回折装置を用い広角 X 線回折写真を撮影した。X 線は Cu-K α 線を使用した。

2.8 X 線光電子分光分析(ESCA)

プラズマ処理による PO 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-クレイトス、AXIS-165) を用いた。

3 結果および考察

3.1 ポリオレフィン重合粉末のプラズマ処理による表面修飾

Table 1にプラズマ処理したPPのESCAによる解析結果を示す。プラズマ処理することによりPO粒子表面に窒素官能基が導入されているのが確認できた。また、同時に酸素も付加されていた。これは、プラズマ処理によりPOが活性状態のまま、プラズマ装置から取り出した際に空気に触れて酸素が付加してしまったと考えられる。

Table 1 ESCA results of plasma treated PP powders.

Sample	Discharge equipment	Discharge condition	N/C	O/C
PP	Parallel plate type	200W, 4min	0.088	0.140

3.2 ポリエチレン/ポリブチレンテレフタレートブレンド

3.2.1 応力-歪み曲線

Fig.3に(a)PE単体、(b)PBT単体、(c)未処理PE/PBT=5/5ブレンド、(d)プラズマ処理したPE/PBT=5/5ブレンドの応力-歪み曲線を示す。PBT単体では、PEに比べ強度は約50MPaと高いが伸びが10%と小さい力学特性を持ち、PE単体では、PBTに比べ強度は15MPaと低い伸びが520%と大きい力学特性をもつ。PE/PBTブレンドではプラズマ処理による強度、弾性率、伸びの向上があまり見られなかった。これは平行平板型のプラズマ装置で攪拌が十分でなく均一なプラズマ処理ができなかったため、PE-PBTグラフトポリマーが形成されにくかったと考えられる。

3.2.2 動的粘弾性率の温度特性

Fig.4に(a)PE単体、(b)PBT単体、(c)未処理PE/PBT=5/5ブレンド、(d)プラズマ処理したPE/PBT=5/5ブレンドの動的粘弾性測定の結果を示す。PBTの融点は227°Cであり、220°C以上ではPBTの融解のために弾性率は低下している。PBTの約60°Cにおける弾性率の低下はPBTのガラス転移によるものである。PEの融点は120°Cであり、110°C付近からPEの融解のために弾性率は急激に低下している。PE/PBTブレンドでは未処理に比べプラズマ処理した方が耐熱性が約10°C向上し、PEの融点である120°C以上の弾性率の低下も小さい。耐熱性に関してはプラズマ処理による効果が少し見られた。また、220°C付近まで急激な低下がなくPBTの性質を反映している。このことから未処理、プラズマ処理ともにPBTが海であると考えられる。

3.2.3 モルフォロジー

Fig.5に未処理PE/PBT=5/5ブレンドとプラズマ処理したPE/PBT=5/5ブレンドの四酸化ルテニウムにて染色したSEM写真を示す。POとポリエステルは非相溶性のため、単に混ぜ合わせるだけでは基本的に溶け合わず、2成分が相分離を生じる。このため、PE/PBTブレンドのモルフォロジーは、海島(二相)構造を示す。力学特性は、海島構造の海の中の島の分散粒子径が小さい方が良いとされている。例えば、粘性の違う2種類の非相溶性のポリマーを等体積で混ぜ合わせると粘性の低いものが海となり、粘性の高いものが島となる。今回使用したPEは粘性が高くPBTは粘性が低いのでPEが島、PBTが海であると考えられる。PE/PBTブレンドでは未処理とプラズマ処理で島の分散粒子径に違いが見られなかった。

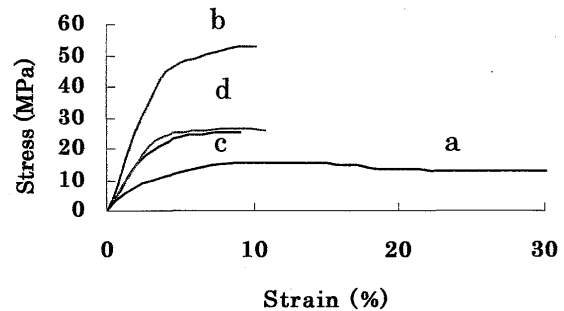


Fig.3 Stress-strain curves for PE/PBT=5/5 blends. (a) PE, (b) PBT, (c) untreated PE/PBT blends, (d) plasma treated PE/PBT blends.

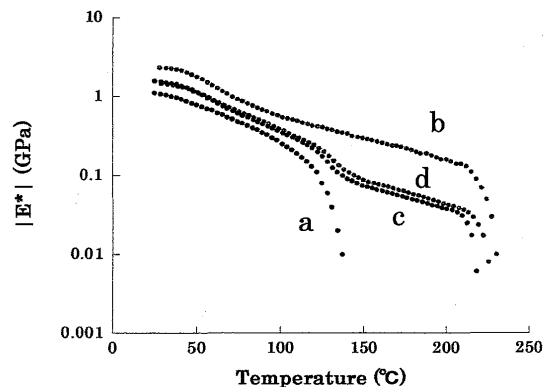


Fig.4 Dynamic moduli vs. temperature for (a) PE, (b) PBT (c) untreated PE/PBT blends and (d) plasma treated PE/PBT blends.

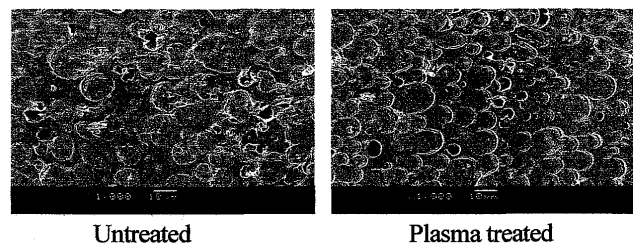


Fig.5 SEM micrographs of PE/PBT blends.

3.3 ポリプロピレン/ポリブチレンテレフタレートブレンド

3.3.1 応力-歪み曲線

Fig.6 に(a)PP 単体、(b)PBT 単体、(c)未処理 PP/PBT=5/5 ブレンド、(d)プラズマ処理した PP/PBT=5/5 ブレンドの応力-歪み曲線を示す。PP/PBT ブレンドでは未処理に比べプラズマ処理した方が強度が 20MPa から 30MPa、弾性率が 1.1GPa から 1.3GPa、伸びが 2.5%から 4%に向上した。力学特性が向上した理由は、プラズマ処理により PP に窒素官能基が導入され、溶融混練時に両相に親和性がある PP-PBT グラフトポリマーを形成し界面が安定化し力学特性が向上したと考えられる。

3.3.2 動的粘弾性率の温度特性

Fig.7 に(a)PP 単体、(b)PBT 単体、(c)未処理 PP/PBT=5/5 ブレンド、(d)プラズマ処理した PP/PBT=5/5 ブレンドの動的粘弾性測定の結果を示す。PP の融点は 170°Cであり、160°C付近から PP の融解のために弾性率は急激に低下している。未処理に比べプラズマ処理した方が耐熱性が約 20°C向上し、また、PP の融点である 160°C以上の弾性率の低下も小さい。耐熱性に関してはプラズマ処理による効果が見られた。

3.3.3 モルフォロジー

Fig.8 に未処理 PP/PBT=5/5 ブレンドとプラズマ処理した PP/PBT=5/5 ブレンドの四酸化ルテニウムにて染色した SEM 写真を示す。今回使用した PP は粘性が高く PBT は粘性が低いので PP が島、PBT が海であると考えられる。また、四酸化ルテニウムは選択的に PP を染色するため、SEM 写真では、明るく映る。すなわち明るい部分が PP で暗い部分が PBT である。PP/PBT ブレンドでは未処理では島の粒子径が平均して 20 ミクロンであるのに対し、プラズマ処理したものは数ミクロンであるのが確認できる。

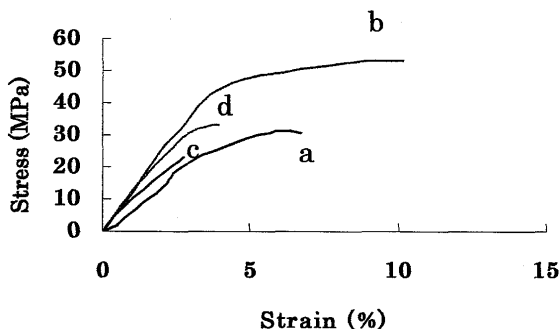


Fig.6 Stress-strain curves for PP/PBT=5/5 blends. (a) PP (b) PBT (c) untreated PP/PBT blends (d) plasma treated PP/PBT blends.

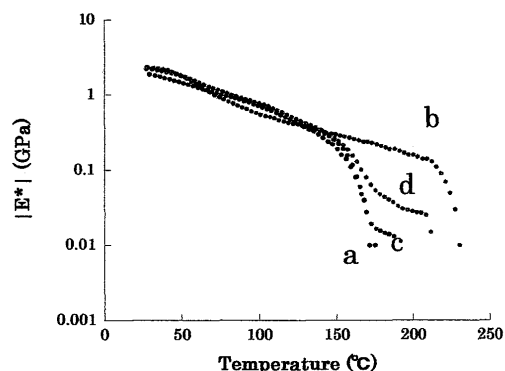
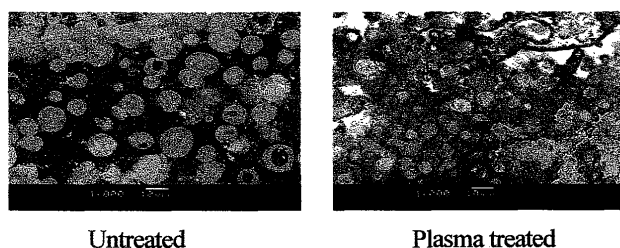


Fig.7 Dynamic moduli vs. temperature for (a) PP, (b) PBT (c) untreated PP/PBT blends and (d) plasma treated PP/PBT blends.



Untreated Plasma treated

Fig.8 SEM micrographs of PP/PBT blends.

3.4 ポリエチレン/バクトラブレンド

3.4.1 応力-歪み曲線

Fig.9 に(a)PE 単体、(b)VA 単体、(c)未処理 PE/VA=5/5 ブレンド、(d)プラズマ処理した PE/VA=5/5 ブレンドの応力-歪み曲線を示す。VA は液晶高分子であるため、高い強度と弾性率を持つ。VA の強度は約 200MPa、弾性率は 7.4GPa であり、PE の強度は 15MPa、弾性率は 0.4GPa で VA の力学特性ははかなり高いことが分かる。しかし、PE/VA ブレンドの力学特性は、プラズマ処理した方がやや弾性率が大きいほかは未処理と差がなかった。

3.4.2 動的粘弾性率の温度特性

Fig.10 に(a)PE 単体、(b)VA 単体、(c)未処理 PE/VA=5/5 ブレンド、(d)プラズマ処理した PE/VA=5/5 ブレンドの動的粘弾性測定の結果を示す。VA の融点 290°Cであり、260°C以上では VA の融解のために弾性率は低下している。PE/VA ブレンドの耐熱性に関しては、未処理、プラズマ処理ともに違いがなく、PE の融点である 130°C付近で急激に弾性率が低下している。耐熱性は海の性質を表すので未処理、プラズマ処理ともに PE が海であると考えられる。

3. 4. 3 モルフォロジー

Fig.11 に未処理PE/VA=5/5 ブレンドとプラズマ処理したPE/VA=5/5 ブレンドの四酸化ルテニウムにて染色したSEM 写真を示す。(a)、(b)が試料の流れ方向に対して平行に切断した表面のSEM写真で、(c)、(d)は試料の流れ方向に対して垂直に切断した表面のSEM写真である。先に示した動的粘弾性測定の結果より海がPE、島がVA であると考えられる。(a)、(b)のSEM写真より、層状構造しておりVA が配向しているのが確認できた。また未処理に比べるとプラズマ処理した方が配向している。(c)、(d)のSEM写真より、PE/VA ブレンドでは未処理とプラズマ処理で島の分散粒子径に違いが見られなかった。このため、力学特性の向上が見られなかったと考えられる。

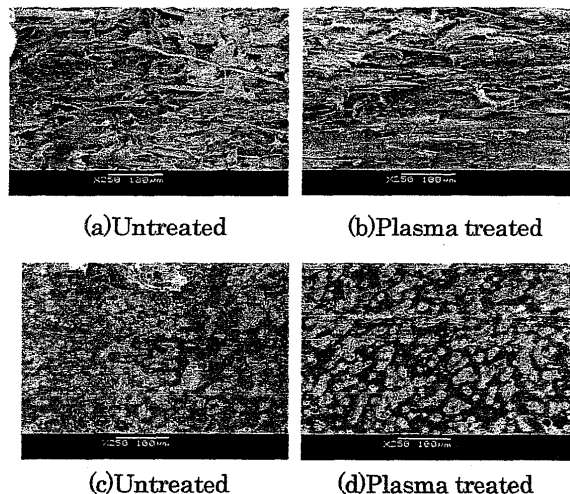


Fig.11 SEM micrographs of PE/VA blends.

3. 4. 4 X線回折

Fig.12 にVA 単体、未処理PE/VA=5/5 ブレンド、プラズマ処理したPE/VA=5/5ブレンドのX線回折の結果を示す。VA は液晶高分子であるため、結晶特有のシャープな回折線が見られ、赤道線に集中していることから、かなり配向しているのがわかる。また、未処理に比べてプラズマ処理した方が配向しているのがわかりSEM写真の結果と一致している。

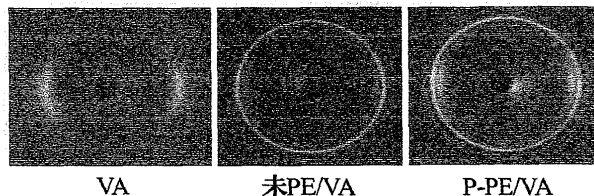


Fig.12 X-ray diffraction patterns of VA, PE/VA blends

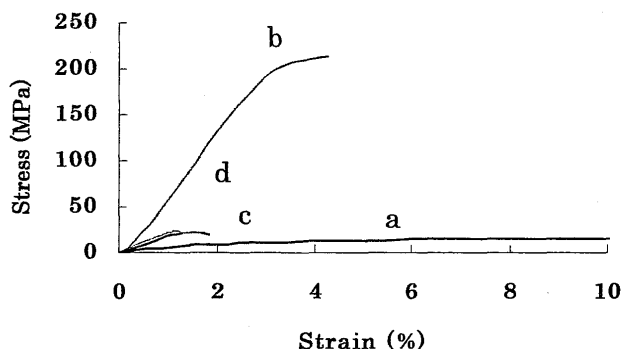


Fig.9 Stress-strain curves for PE/VA=5/5 blends.(a) PE (b) VA (c) untreated PE/VA blends (d) plasma treated PE/VA blends.

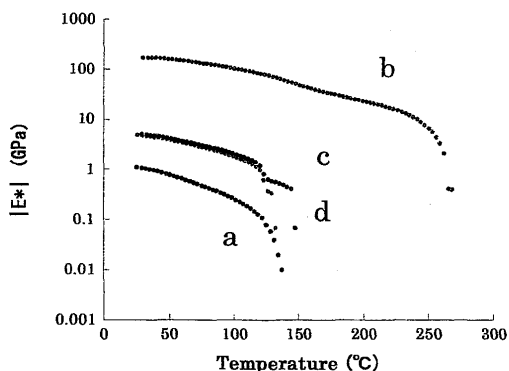


Fig.10 Dynamic moduli vs. temperature for (a) PE, (b) VA (c) untreated PE/VA blends and (d) plasma treated PE/VA blends .

3. 5 ポリプロピレン/ロッドランブレンド

3. 5. 1 応力-歪み曲線

PP と VA の組み合わせのブレンドは、PP の分解開始温度が 250°Cであり VA の融点が 290°Cであるので熔融混練時にPP が分解してしまうため不可能である。このため融点が 200°CであるRR をPP との組み合わせとした。Fig.13 に(a)PP 単体、(b)RR 単体、(c)未処理 PP/RR=5/5 ブレンド、(d)プラズマ処理した PP/RR=5/5 ブレンドの応力-歪み曲線を示す。RR も液晶高分子であるため、高い強度と弾性率を持つ。RR の強度は約 80MPa、弾性率は3.1GPaであり、PP の強度は 30MPa、弾性率は 1.0GPa でロッドランの力学特性はかなり高いことが分かる。しかし、PE/VA ブレンドと同様にPP とRR のブレンドでも未処理、プラズマ処理の力学特性の差は見られなかった。

3. 5. 2 動的粘弾性率の温度特性

Fig.14 に(a)PP 単体、(b)RR 単体、(c)未処理 PP/RR=5/5 ブレンド、(d)プラズマ処理した PP/RR=5/5 ブレンドの動的粘弾性測定の結果を示す。RR の融点 200°Cであり、170°C以上ではRR の融解のために弾性率は低下している。また、PP の融点は 170°Cであり、160°C付近からPP の融解のために弾性率は急激に低下している。PP/RR ブレンド

に関しては、PP と RR に融点の差がなくあまり耐熱性の向上は期待できないことがわかった。

3. 5. 3 モルフォロジー

Fig.15 に未処理 PP/RR=5/5 ブレンドとプラズマ処理した PP/RR=5/5 ブレンドの四酸化ルテニウムにて染色した SEM 写真を示す。(a)、(b)が試料の流れ方向に対して平行に切断した表面の SEM 写真で、(c)、(d)は試料の流れ方向に対して垂直に切断した表面の SEM 写真である。(a)、(b)より、層状構造しているが PE/VA ブレンドのようなフィブリル状の配向は見られない。未処理とプラズマ処理に配向の違いがあまり見られなかった。(c)、(d)より PP/RR ブレンドでは、はっきりした海島構造ではなく、互いに入り組んだ相反転時の構造と類似している。

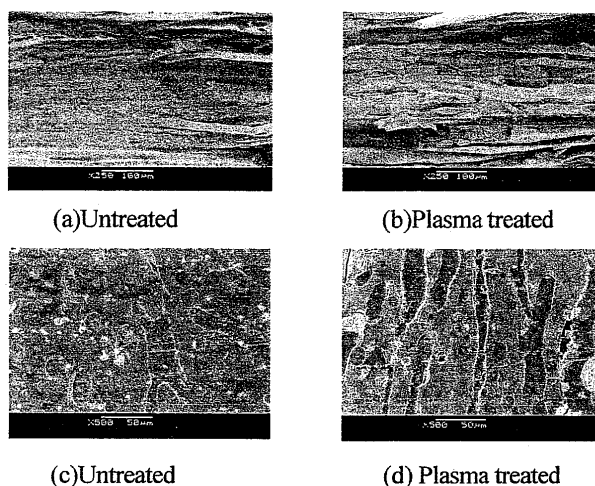


Fig.15 SEM micrographs of PP/RR blends.

3. 5. 4 X線回折

Fig.16 に RR 単体、未処理 PP/RR=5/5 ブレンド、プラズマ処理した PP/RR=5/5 ブレンドの X線回折の結果を示す。RR も回折線が赤道線に集中していることから、かなり配向しているのがわかる。PP/RR ブレンドでは RR の配向は見られず、SEM 写真の結果と一致している。

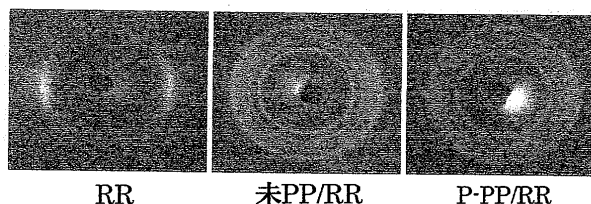


Fig.16 X-ray diffraction patterns of RR, PP/RR blends.

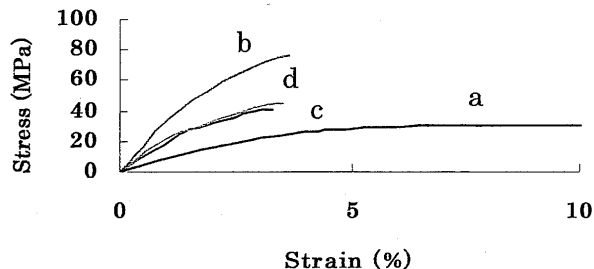


Fig.13 Stress-strain curves for PP/RR=5/5 blends.(a) PP (b) RR (c) untreated PP/RR blends (d) plasma treated PP/RR blends.

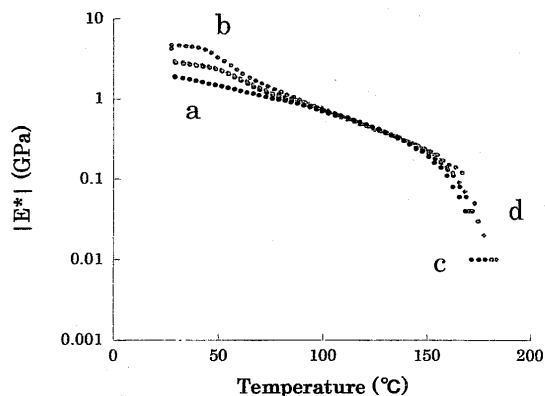


Fig.14 Dynamic moduli vs. temperature for (a) PP, (b) RR (c) untreated PP/RR blends and (d) plasma treated PP/RR blends.

4 結言

(1) 大気圧窒素プラズマ処理した PO(PE,PP)粉末と PBT、液晶高分子(VA、RR)とのリアクティブプロセッシングを行った。

(2) PE/PBT ブレンドに関しては、プラズマ処理することにより耐熱性が少し向上した。

(3) PP/PBT ブレンドに関しては、プラズマ処理することにより力学特性、耐熱性が向上した。

(4) PE/VA ブレンド、PP/RR ブレンドに関しては、プラズマ処理することにより力学特性、耐熱性の向上は見られなかったが、PE/VA ブレンドでは VA の配向が増しているのが確認できた。

(参考文献)

- 1) L.A.Utracki, Polymer Alloy and Blends (Hanser, New York), 1989.
- 2) H.Penot, 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) 片山 郁, 古賀 啓子, 佐野 洋一, 松本 勝, 山田 憲二, 高柳 素夫, 九州産業大学工学部研究報告書, 第42号, 157(2005)
- 5) 古賀 啓子, 下川 才介, 上野 哲郎, 佐野 洋一, 永石 俊幸, 山田 憲二, 高柳 素夫, 残華 幸仁, 藤田 祐二, 九州産業大学総合機器センター研究報告, 第10号, 27(2007).