

# ポリマーアロイ技術を用いた耐熱性高分子の開発

早 味 宏

Development of Heat-Resistant Polymer Based on Polymer Alloy Technology — by Hiroshi Hayami — The polymer alloy technology is a polymer blend technology in which immiscible polymers are melt blended together to create a new material with the characteristics of each polymer. Sumitomo Electric utilizes the polymer alloy technology to develop covering materials for wires and cables and adhesives for heat-shrinkable tubings.

In this report, an application of the polymer alloy technology to engineering plastics is discussed. The author focused on the micelles of a compatibilizer in situ produced in the reactive blending of polyamide and functionalized polyethylene to create heat-resistant polyamide resin in combination with radiation cross-linking technology.

Keywords: polymer, polymer alloy, heat resistance, electron beam irradiation

## 1. 緒 言

ポリマーアロイ技術は、本来は混ざり合わないポリマー同士を互いに微分散することによって、両者の長を併せ持った材料を作り出す技術である。当社においても、電線・ケーブルの被覆材、熱収縮チューブ、接着剤等の材料開発において不可欠なコア技術として活用している。本報告では、ポリマーアロイ技術において、重要な役割を果たす相溶化剤から形成されるミセルに着目し、電子線照射による架橋技術を組み合わせることによって、高耐熱性ポリアミド樹脂の開発に適用した事例を紹介する<sup>(1)</sup>。

## 2. ポリマーアロイ技術

パソコンや薄型TVなどの電子機器の筐体に使用されるABS樹脂は、高強度のAS樹脂（アクリロニトリルとスチレンの共重合樹脂）のマトリックスにポリブタジエンゴム

をドメインとして微分散したポリマーアロイで、強度と耐衝撃性を兼ね備えた素材である。

ポリマー同士を互いに微分散して海島の構造とするにはポリマー同士の界面張力を低下させる「相溶化剤」が不可欠である。水と油は混ざり合わないが、石けんを添加すると乳化し（水中に油滴が微分散した状態）、水と油に分離した状態に再び戻ることはない。これは石けんの分子が親水性の分子鎖と親油性の分子鎖を併せ持ち、水と油の界面に存在することによって両者の界面張力を低下させるからである（図1）。

ポリマーアロイにおいて、石けんの役割を果たす分子が「相溶化剤」である。ポリアミドのマトリックスにポリエチレンをドメインとして微分散した耐衝撃性ポリアミドは相溶化剤にポリアミドの分子鎖とポリエチレンの分子鎖を併せもった構造の分子を用いている<sup>(2)</sup>（図2）。

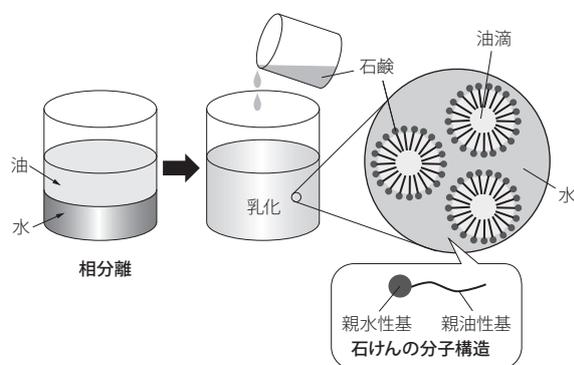


図1 石けんによる水と油の乳化

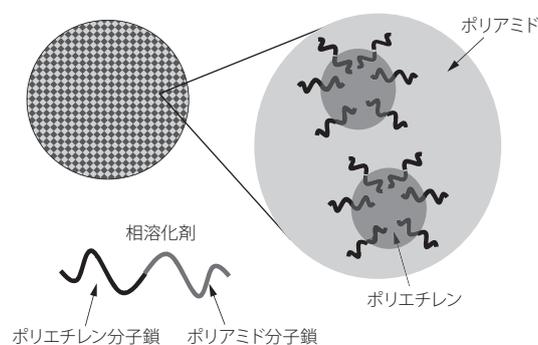


図2 ポリアミドとポリエチレンのポリマーアロイ

ポリアミドとポリエチレンをポリマーアロイ化する場合、予め合成しておいた相溶化剤をポリアミドとポリエチレンを熔融混合する際に添加する方法もあるが、ポリアミドとポリエチレンの熔融混合時に相溶化剤を合成しつつ混合する、いわゆるリアクティブ混合法がポリマー同士をより効率的に微分散するために好ましいとされている。

ポリアミドとポリエチレンのポリマーアロイでは、相溶化剤の原料として、無水マレイン酸変性ポリエチレンを用いる。無水マレイン酸変性ポリエチレンは、ポリアミドとポリエチレンの熔融混合中に、ポリアミドのアミノ基と反応してポリアミドとポリエチレンのグラフトポリマーが生成し、このグラフトポリマーがポリアミドとポリエチレンの微分散を促進する。

### 3. 相溶化剤ミセルの形成

従来、相溶化剤は異種ポリマーの界面に存在するとされてきたが、近年の研究で、界面のみに存在するのではなく、熔融混合時の高い剪断力によって界面から引き抜かれ、マトリックス中で集合し、ミセルを形成する場合があることが明らかにされた<sup>(3),(4)</sup>。

相溶化剤の分子構造の形態には図3の4つのパターンが考えられる。a) リニア型ブロックポリマー、b) 逆Y字型ブロックポリマー、c) Y字型ブロックポリマー、d) 逆Y字型マルチブロックポリマーである。リアクティブ混合によって生成する相溶化剤の構造は、相溶化剤の原料ポリマーの官能基のシーケンスで決まり、界面からの引き抜かれやすさは、相溶化剤の分子構造の形態と、混合の剪断力の大きさに依存することが明らかにされている<sup>(5)</sup>。

界面から引き抜かれた相溶化剤がマトリックス中で集合しミセルを形成する様子を模式的に示したものが図4(a)である。大きなサイズのドメインがポリエチレンで、ポリエチレンのドメインの間に細かく分散したサブドメインが、界面から引き抜かれた相溶化剤のミセルを示す。

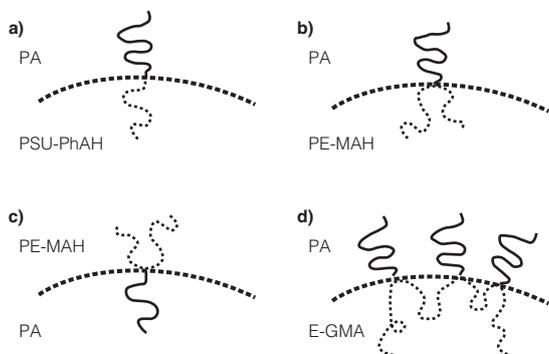


図3 リアクティブ混合で生成する相溶化剤の分子構造の形態  
a) 直線型 b) 逆Y型 c) Y型 d) マルチグラフト逆Y型

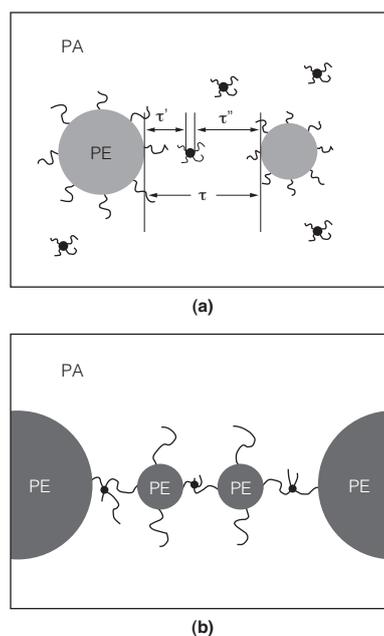


図4 a) ミセルの存在によるPEドメイン間距離 $\tau$ の減少( $\tau \rightarrow \tau', \tau''$ )  
b) ポリアミド分子鎖によるPEドメインの局所ネットワークの形成

相溶化剤のミセルは、同図(b)のように、中央部にポリエチレン部が集合し、そこからポリアミドの分子鎖が伸びた構造となる。

### 4. 耐熱性材料開発への応用

ポリアミド6は電子部品の耐熱性プラスチック部材として活用されているが、融点(220℃)を超える温度に晒されると、変形、熔融するので、鉛フリーはんだのプロセスに適用するのは難しい。しかし、ポリアミド6に電子線やγ線等の電離放射線を照射して架橋すれば耐熱性が向上し、鉛フリーはんだのプロセスに適用できる高い耐熱性を付与することが可能である<sup>(6)</sup>。

電離放射線の照射によるポリアミド6の架橋効率はポリエチレンと比較すると劣るため、高線量の電子線を照射する必要があり、工業的には不利となるが、この問題は相溶化剤のミセルを活用することにより解決できると考えられる。

すなわち、図4(b)において、PEドメイン間の距離を $\tau$ 、PEドメインと相溶化剤ミセルの距離を $\tau'$ 、相溶化剤ミセル間の距離を $\tau''$ とすると、 $\tau'$ や $\tau''$ は相溶化剤ミセルの数が増加するにつれて短くなり、その結果、相溶化剤ミセルから伸びたポリアミド分子鎖が互いに接近する距離まで近づいて行くことになる。

ここに電離放射線が照射されると、相溶化剤ミセルから伸びたポリアミド分子鎖間に架橋点を形成し、架橋効率の高い架橋ポリエチレンのドメインを介して、系全体に三次元の架橋ネットワークが形成されることになり、ポリアミ

ド単体に照射するよりも低線量で高い架橋度が得られるようになることが期待できる。

ドメインの間に30-50nmサイズのサブドメインが存在することがわかる。このサブドメインが混合時の高剪断力によ

## 5. 実 験

### 5-1 原材料

- ・低分子量ポリアミド6 (l-PA : Mn (数平均分子量) = 15,300  
Mw (重量平均分子量) = 29,100)
- ・高分子量ポリアミド6 (h-PA : Mn = 22,500, Mw = 47,250)
- ・無水マレイン酸基を投入したポリエチレン (M-PE : Mn = 21,400, Mw = 69,800, 無水マレイン酸基の濃度0.1wt%, MFR (メルトフローレート) = 0.8)
- ・エポキシ基を導入したポリエチレン (E-GMA-3 : エポキシ基濃度3wt%, MFR = 3.0)
- ・エポキシ基を導入したポリエチレン (E-GMA-6 : エポキシ基濃度6wt%, MFR = 3.0)
- ・エポキシ基を導入したポリエチレン (E-GMA-12 : エポキシ基濃度12wt%, MFR = 3.0)

**5-2 試験試料の作製方法と相構造の評価** ポリアミド6のペレットを80℃、10<sup>-4</sup>mmHgで24時間乾燥、無水マレイン酸変性ポリエチレンのペレットを70℃10<sup>-4</sup>mmHgで24時間乾燥させた後、小型ニーダーを用いて熔融混合を行った。熔融混合は表1のh-PA/E-GMA = 70/30の組成比のものは混合温度240℃、ローター回転速度50rpm (剪断速度7s<sup>-1</sup>) または100rpm (剪断速度14s<sup>-1</sup>)で15分間行い、h-PA/M-PE = 65/35の組成比のものは、1段目の混合をh-PA/M-PE = 40/60で行った後、得られた混合物を2段目の混合でポリアミドと50/50で混合する2段混合法で作製した。これは、M-PEの無水マレイン酸基の濃度が0.1wt%と低いため、1段目の混合をポリエチレンリッチの条件で行うことによって相溶化剤の収量を高めるためである。

混合した材料は240℃の熱プレスで厚み1.0mmのシートとし、ポリエチレンドメインの平均粒子径Dの測定は光分散法、粒子間距離τは試料の薄膜切片をRuO<sub>4</sub>で染色し、透過電顕 (TEM) で観察する方法で行った。

**5-3 電子線照射、架橋度の測定** 上記のシート状試料に加速電圧1.2MVの電子線 (線量率5kGy/s) を30, 60, 120, 180, 240, 360kGy照射して照射試料とし、動的粘弾性 (昇温速度2℃/分、振動周波数10Hz) の測定を行い245℃における貯蔵弾性率を架橋度の指標として用いた。

## 6. 結果と考察

図5にh-PA/E-GMA = 70/30系のTEM像を示す。aがE-GMAのエポキシ基導入量3wt%、bが6wt%、cが12wt%である。暗部がポリエチレンドメインであり、ポリエチレン

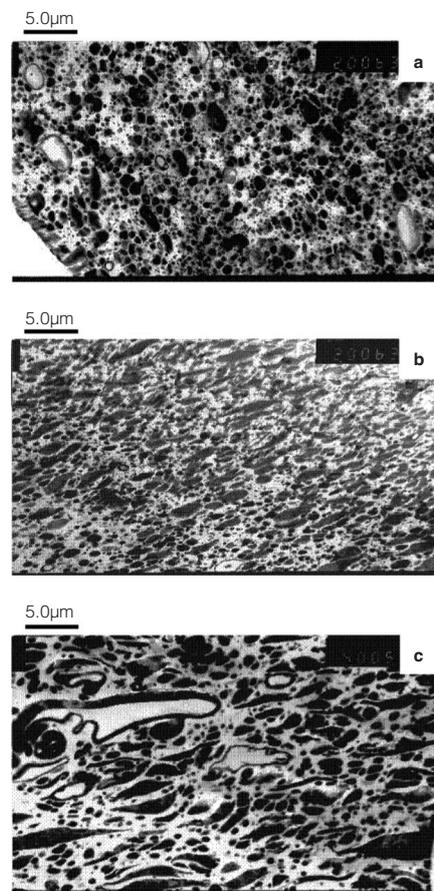


図5 15分間熔融混合したh-PA/E-GMA = 70/30系のTEM像  
エポキシ導入量: a) 3wt% b) 6wt% c) 12wt%

表1 配合比 (wt%)、混合条件とモルフォロジー

サンプル名	G-1	G-2	G-3	M-1	M-2	M-3	M-4
hPA	70	70	70	65	65	50	65
IPA						15	
E-GMA-12	30						
E-GMA-6		30					
E-GMA-3			30				
PE-MAH				35	35	35	35
Mixing	1-step a)	1-step a)	1-step a)	2-step b)	2-step c)	2-step c)	1-step a)
D (µm) d)	0.3	0.4	0.7	0.4	0.5	0.7	0.6
τ (µm) e)	0.23	0.30	0.33	0.57	0.65	0.80	0.50

- a) 1-step : PEとPAを240℃で15分間混合した (ローター速度: 100rpm)  
b) 2-step : hPA (又はIPA) とPE-MAHをまずPA/PE=30/70wt比の条件で5分間混合し (ローター速度: 100rpm)、その後、混合物とhPAとを50/50wt比の条件で10分間混合した  
c) 2-step : まず10分間混合し、その後、5分間混合した  
d) 光散乱によって測定された粒子径  
e) TEMによって測定された粒子間距離

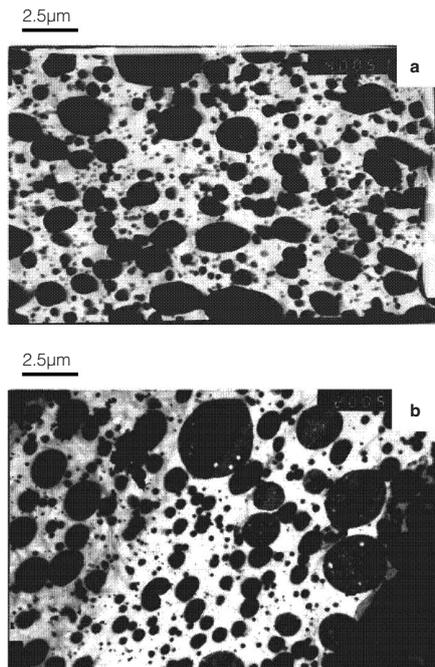


図6 15分間溶融混合した a) hPA/PE-MAH = 65/35系  
b) hPA/IPA/PE-MAH = 50/15/35系のTEM像

りポリアミドとポリエチレンの界面より相溶化剤が引き抜かれることによって生成した相溶化剤のミセルである。

ポリエチレンドメインの平均粒径D、粒子の表面—表面間の距離 $\tau$ を表1にまとめた。E-GMA系ではエポキシ基の導入率が高いほど、平均粒径Dと表面—表面間距離 $\tau$ が短くなり、ポリエチレンドメインが微細化して、相溶化剤ミセルの数が増加したと考えられる。

図6 (a) はh-PA/M-PE = 65/35系 (表1のM-4) の1段目の混合物のTEM像である。図5と同様に、PEドメインと相溶化剤ミセルが共存しているが、表1に示したように、PEドメインの平均粒径D、粒子間距離 $\tau$ はh-PA/E-GMA系よりやや大きい。

図6 (b) はh-PA/I-PA/M-PE = 50/15/35ブレンド (表1のM-3) の2段混合品のTEM像である。2段目の混合は1段目で低粘度のI-PAとMAH-PEを30/70で10分間混合しておき、2段目でh-PAと50/50で5分間混合する方法で作製した。

しかし、2段混合のM-3の $\tau$ は $0.8\mu\text{m}$ と、1段混合のM-4の $\tau$  ( $0.5\mu\text{m}$ ) より大きく、2段混合により期待した $\tau$ の低減は見られなかった。これはポリアミド成分をh-PAのみとして2段混合を使ったM-2や混合時間のプログラムを変更したM-1でも同様であり、1段目の混合物の溶融粘度が高いために、2段目のポリアミドとの混合において分散が十分に進まないことが原因であると推測される。

2段混合でのDや $\tau$ は予想とは異なったが、上記の方法で得られたDと $\tau$ を変えたポリアミド/ポリエチレンアロ

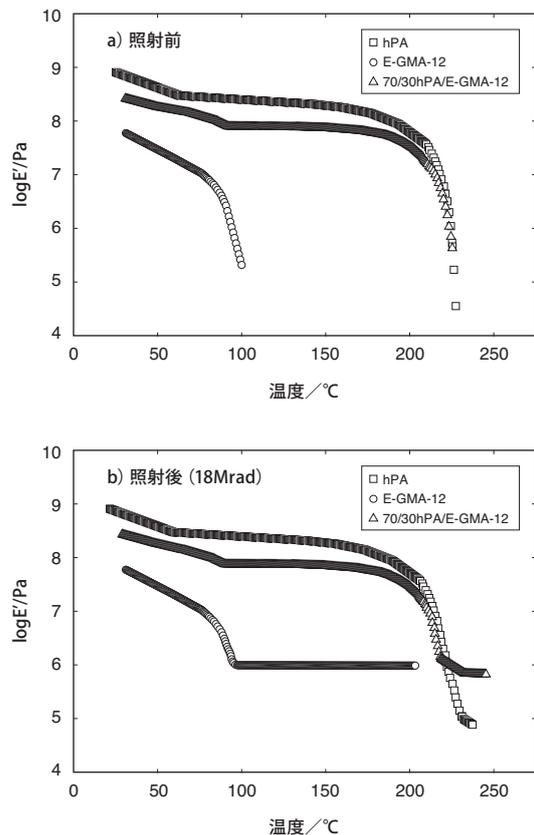


図7 動的貯蔵弾性率の温度依存性  
a) 18Mradでの電子線照射前 b) 照射後

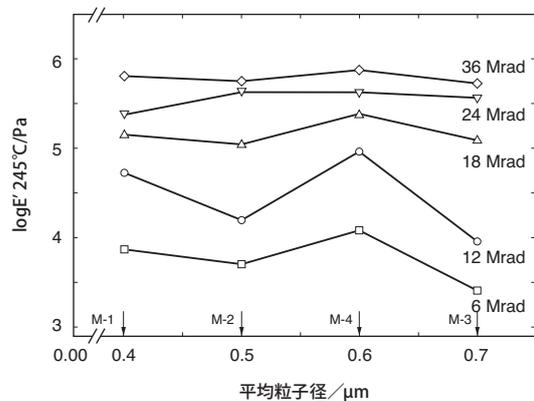


図8 245°Cでの動的貯蔵弾性率( $\infty$ 架橋密度)と平均粒子径の関係

イの試料に電子線を照射して、架橋度とD、 $\tau$ の関係を調べることにした。

図7はh-PA/E-GMA-12 = 70/30、h-PA単体、E-GMA単体について、それぞれ照射前後の動的粘弾性を測定したものである。h-PA単体は照射後も融点の $222^\circ\text{C}$ 以上で貯蔵弾性率が低下するのに対して、E-GMA単体は照射により融点の $100^\circ\text{C}$ を超えても一定の貯蔵弾性率を示すことか

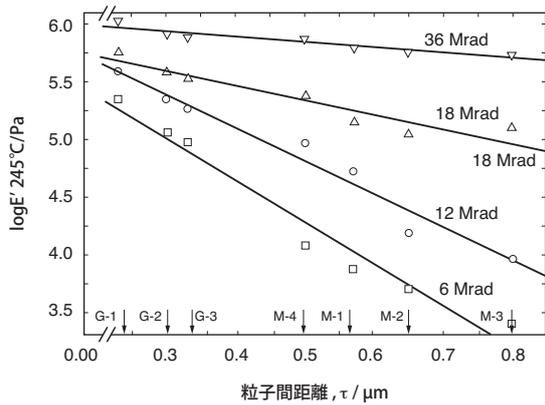


図9 245℃での動的貯蔵弾性率(∞架橋密度)と粒子表面間距離の関係

ら、ポリアミドはポリエチレンよりも架橋効率が低いことがわかる。

これに対し、h-PA/E-GMA-12 = 70/30の照射試料はポリアミドの融点以上の温度で貯蔵弾性率の大きな低下がなく、架橋のネットワークが形成されていることがわかる。

図8は、架橋度の指標である245℃での貯蔵弾性率をドメインの平均粒径に対して照射線量ごとにプロットしたものである。貯蔵弾性率は高線量域ではドメインの平均粒径Dに対する依存性は少ないが、低線量域ではドメインの平均粒径Dとの相関関係が認められる。

一方、図9のように、表面—表面間距離 $\tau$ と貯蔵弾性率は明らかな相関関係が認められ、 $\tau$ が小さいほど低い照射線量で高い架橋度が得られている。この結果は図2で議論したように、ポリアミドのマトリックス中で、相溶化剤のミセルから伸びたポリアミド分子鎖同士が架橋点を形成し、高架橋度のポリエチレンドメインを介して、系全体に三次元の架橋ネットワークが形成されるメカニズムを裏付けるものであると考えられる。

## 7. 結 言

ポリマーアロイにおいて重要な役割を果たす相溶化剤は、近年の研究で、異種ポリマーの界面に存在するだけでなく、混合時の高い剪断力によって、マトリックスポリマー中に引き抜かれ、相溶化剤のミセルを形成して存在していることが明らかにされた。本研究はこの相溶化剤ミセルから伸びた分子鎖を電離放射線照射における架橋点として活用することによって、高耐熱性のポリアミド樹脂の開発に役立てた事例を紹介した。ポリマーアロイ技術は高分子材料から、より高度な特性を引き出すためのコア技術としての重要性がますます増加すると考えられ、基幹の材料技術の1つとしてさらに深化発展させていく所存である。

## 8. 謝 辞

本研究を進めるにあたり、山形大学工学部井上隆教授に丁寧かつ熱心なご指導を賜りました。ここに深く感謝の意を表します。

## 用語集

### ポリマーアロイ

本来は混ざり合わないポリマー同士を互いに微分散することによって、両者の長を併せ持った材料を作り出す技術。

### 熱収縮チューブ

加熱することにより、所定の径に収縮する性質を有するチューブ。

### 電子線照射技術

高分子材料に加速電子を照射することにより、ポリマー分子の間に橋かけ(架橋)構造を形成して、耐熱性等の物性を向上する技術。

## 参 考 文 献

- (1) Lihua Pan, Takashi Inoue, Hiroshi Hayami, Shinya Nishikawa, Polymer, Volume 43, Issue 2, January 2002, Pages 337-343
- (2) Keskkuha H, Paul DR. In: Kohan M, editor. Nylon plastics handbook, Munich: Carl Hanser, 1994, chapter 11.
- (3) Nakayama A, Guegan P, Hirano A, Inoue T, Macosco CW. ACS Polym Prepr 1993; 34 (2) : 840
- (4) Charoensirisomboon P, Chiba T, Solomko SI, Inoue T, Webber M. Polymer 1999; 40 : 6803
- (5) Charoensirisomboon P, Inoue T, Webber M. Polymer, 2000; 41 : 6907
- (6) SEI Technical Review September 2004 No.165, p.64

## 執 筆 者

早味 宏 : シニアスペシャリスト  
エレクトロニクス・材料研究所 高分子  
材料技術研究部 部長  
電線、ケーブル被覆材をはじめとする  
高分子材料の研究開発に従事

