

ポリプロピレン／エチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体の衝撃特性

田中雅夫*

Charpy Impact Properties of Alloys of Polypropylene/ Ethylene-Propylene-Diene Terpolymer

by Masao TANAKA

Reactive processing is an effective technique for the modification of polymers. Polymer alloys of polypropylene(PP)/ethylene-propylene-diene terpolymer(EPDM) were prepared by a twin screw extruder. PP/EPDM alloys were improved in impact strength by dynamic cross-linking. In order to compare the impact characteristics of the alloys, the instrumented Charpy impact test were carried out. Nominal crack initiation energy(E_i) and crack propagation energy (E_p) of alloys were obtained from load-deflection diagrams in instrumented Charpy impact test. It was found that the ratio of E_i/E and E_p/E were effective parameters to characterize impact resistance.

Key Words: polymer alloy, instrumented Charpy impact test, PP/EPDM alloys

1. はじめに

市場のニーズの多様化に伴い、高分子材料の性能、機能に対する要求はますます複雑化し、従来の単一ポリマーの改質による対応では困難な状況下にある。そこで、異なる性質を持ったポリマー同士を組み合わせる新しい性質を持つ材料を生み出す「ポリマーアロイ」の技術が単一ポリマーの改質の限界を破る有効な手段として今なお盛んに検討されている。工業的には、押出機を反応の場とし、反応性ポリマーを用いて相溶性の制御されたアロイ材料を一挙に生成するリアクティブプロセスが主流となっている。

ここでは、ポリプロピレンとエチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体を熔融混練し、押出機

中において連続的に架橋反応を進める動的架橋によりポリマーアロイ化を行った。得られたアロイについて計装化シャルピー衝撃試験を行い、荷重-変位曲線から衝撃特性を検討した。

2. 実験

2.1 動的架橋

有機過酸化物の加熱によって発生するラジカルにより、エチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体（以下 EPDM と略す）中にラジカルが発生し、EPDM の架橋反応が起こる。有機過酸化物は、1,3-bis(t-butyl-peroxyisopropyl)benzene（日本油脂製パーブチル P，以下 BIB と略す）を、架橋助剤¹⁾として、N,N'-m-Phenylenebismaleimide（以下 PBM と略す）を用いた。

BIB の添加量は、BIB の分子量が 338 で有効

* 材料技術グループ

官能基数が2であるので、1.69部(3.38/2)²⁾とし、PBMの添加量は1部とした。

2.2 PP/EPDMのアロイ化

押出機中において動的架橋を起こさせるためには、シリンダ内において熔融混練領域と架橋反応領域を分離させることが必要である。そこで、PP/EPDM=70/30の重量比とし、ホッパー部からPPと未架橋EPDMを投入し、シリンダの上流部分で熔融混練させ、シリンダの途中に設けられているサイドフィーダからBIBとPBMを添加し、シリンダの下流部分で架橋反応を行った。得られたストランドを冷却水槽に通し、ペレタイザでペレット化した。反応装置は、スクリュ径32mm、L/D=42の同方向回転型2軸スクリュ式押出機を使用し、シリンダ温度210℃、スクリュ回転数100rpmで行った。

2.3 試験片の作製

上記で作製したペレットを用い、射出成形によりJIS K 7139の多目的試験片を成形した。射出成形条件は、シリンダ温度220℃、金型温度50℃、スクリュ回転数60rpm、射出圧力63MPaとした。

2.4 衝撃試験

衝撃試験は、計装化シャルピー衝撃試験(ハンマー秤量7.5J)を用いて行った。試験片は、上記の多目的試験片の両端を切り落とし、中央の平行部分(80×10×4mm)を用いた。ノッチは、JIS K 7111に準じ、切欠き形状がA切欠き、切欠き先端半径0.25mm、切欠き深さ0.8mmとした。なお、試験室の温湿度は、23℃、50%RHとした。

衝撃荷重は、ハンマーの打撃部に貼り付けられた歪みゲージで検出し、変位はハンマーの速度変化から計算した。

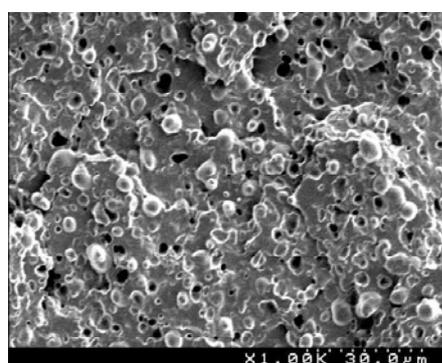
3. 結果と考察

シャルピー衝撃試験の結果を表1に示す。動的架橋したPP/EPDM/BIBとPP/EPDM/BIB/PBMは、PP単体に比べ衝撃強さが大幅に向上した。動的架橋の存在は、図1に示すPP/EPDM系アロイのSEMによる破断面の観察からも裏付けられる。単純に物理的ブレンドしたPP/EPDMはマトリックスポリマーであるPPの連続相とEPDM

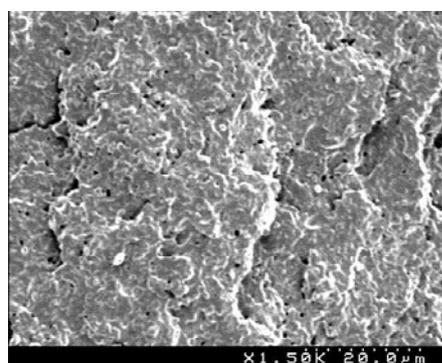
の分散相が分離したマクロ相分離構造となっているが、動的架橋したPP/EPDM/BIBは相分離構造が消失しPPとEPDMの界面が相溶している。

表1 PP/EPDM系アロイのシャルピー衝撃強さ
シャルピー衝撃値(kJ/m²)

	シャルピー衝撃値(kJ/m ²)
PP	1.62
PP/EPDM	8.23
PP/EPDM/BIB	15.8
PP/EPDM/BIB/PBM	24.7



(a) PP/EPDM



(b) PP/EPDM/BIB

図1 PP/EPDM系アロイの破断面

また、架橋助剤PBMを添加したPP/EPDM/BIB/PBMが最も衝撃値が大きくなり、その効果が認められた。有機過酸化化物から発生するラジカルはPP及びEPDM中の2級、3級炭素からも水素ラジカルを引き抜くため、PPのような崩壊型ポリマーはβ開裂(主鎖開裂)を優先的に引き起こす。しかし、PBMを添加することにより、β開裂を起こす前にこうしたラジカル同士を反応

させ、 β 開裂を抑えることができる。その結果、PPの分子量の低下が抑制され、PBMを添加しないPP/EPDM/BIBより衝撃強さが大きくなる。

次に、計装化シャルピー衝撃試験により得られた荷重-変位曲線を図2に、その模式図を図3に示す。全衝撃吸収エネルギー(E)は切欠き底のき裂発生までのエネルギー(E_i)とき裂発生後のき裂伝播に要するエネルギー(E_p)との和となる。

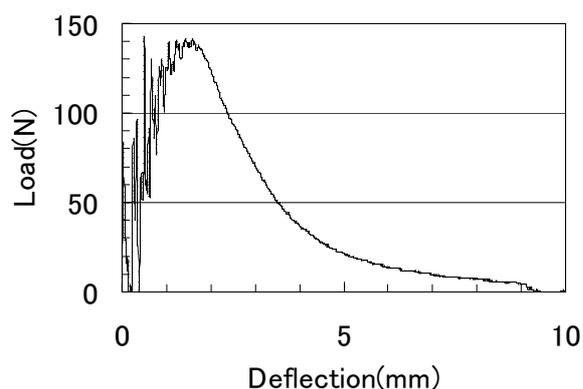


図2 PP/EPDM/BIB/PBMの荷重-変位曲線

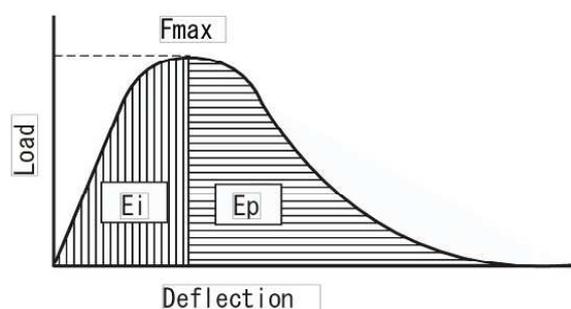
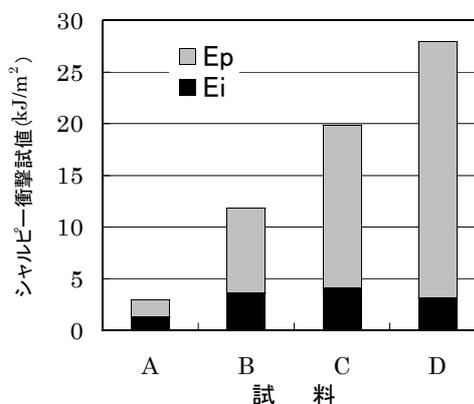


図3 荷重-変位曲線の模式図

PP/EPDM系アロイにおける E_i と E_p の大きさを図4に示す。図より切欠き底のき裂発生までのエネルギーはほぼ一定であるのに対し、き裂発生後のき裂伝播に要するエネルギーは大きく変化した。このことから、PP/EPDM系アロイのシャル

ピー衝撃強さは、き裂発生後のき裂伝播に要するエネルギーに大きく依存していることがわかった。



A:PP 単体 B:PP/EPDM
C:PP/EPDM/BIB D:PP/EPDM/BIB/PBM

図4 PP/EPDM系アロイの衝撃強さに占める各エネルギー

4. まとめ

ポリプロピレンとエチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体とのポリマーアロイ化を行い、計装化シャルピー衝撃試験より衝撃特性を調べた。その結果、ポリプロピレンはエチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体の動的架橋により耐衝撃性が向上した。

また、計装化による荷重-変位曲線より得られるき裂発生までのエネルギーとき裂伝播に要するエネルギーから、PP/EPDM系アロイの衝撃特性の特徴を表すことができる。

参考文献

- 1)井上敏夫：“動的架橋における架橋剤の効果”. 成形加工, 5 (10) ,p669-675(1993)
- 2)“有機過酸化物架橋技術資料”. 日本油脂株式会社, p6-13