

ポリプロピレン材料の高次構造

ポリプロピレン樹脂はその優れた特性が時代のニーズともよくマッチし、幅広い分野で用いられている。ポリプロピレンの高性能化には分子設計技術・成形加工技術を駆使した高次構造の制御が不可欠である。その研究の事例と今後のさらなる高性能化の可能性を紹介する。

藤田 祐二

1. はじめに

ポリプロピレン（以下 PP と略）樹脂の昨年度の国内生産量は 250 万 t であり、国内生産樹脂中 20.1% を占め、20.9% のポリエチレン（高・中・低密度を含む）に次ぐ生産量である¹⁾。PP の生産量は年々増加しており、自動車・家電部品、各種フィルム・繊維類、食品・医療容器など広い用途に応用されている。その背景として、1 次構造に由来する優れた成形加工性と高次構造制御による性能の多様性が市場のニーズにマッチしたことが指摘される。加えて、低比重性、リサイクルの容易さ、LCA（ライフサイクルアセスメント）などの環境適合性も自動車用プラスチックをはじめとした最近の PP 化の動きを促進させる要因である²⁾。

本論文ではこのような優れた性能を有する PP の特徴を高次構造の観点から論じたい。また、可能な範囲でそれを材料特性とリンクさせ、材料としての開発の経緯、今後の方向性を説明したい。

2. PP の開発の歴史

工業的にも利用されているイソタクチック PP は射出成形用途にはその立体規則性を制御することにより、結晶性、さらには、剛性を制御し発展を遂げた。図 1 に年代ごとの PP の立体規則性 (*mmmm* = Isotactic Pentad Frac-

tion) の向上と剛性の関係を示す。Ziegler-Natta (ZN) 触媒技術の進展に伴い高規則性、高剛性化が達成されてきた。特筆すべきは、立体規則性の向上が達成された過程で触媒活性の向上もなされている点である。このように ZN-PP の開発の歴史は性能と生産性（コスト）を両立させるという命題を解決することにより、市場適合性を拡大させたといえる。

90 年代前半までの結晶化の解析は ZN-PP を用いながら進んできた³⁾。ZN-PP は構造的に不均一であるため結晶化機構の完全な解明は困難であったが、近年、均一な構造を有するメタロセン触媒系 PP が実用化され、分子構造との相関づけがより直接的に可能となった。これにより、従来、おもに論議されていた分子量や構造欠陥濃度以外に、分子鎖内での結晶化可能な連鎖長の重要性が明らかとなってきた⁴⁾。今後は分子内欠陥を自由に制御し、所望の結晶化特性を有する PP の開発に期待がもたれる。

3. 射出成形体の高次構造と物性

射出成形品の構造は光学的観察、X 線解析により広く解析されている。射出成形時のせん断・温度履歴を反映し、最表面の非晶部分と高剛性を示す結晶配向域からなるスキン層と PP の一般的な結晶形態である球晶より形成されるコア層からなる多層構造が一般的である。スキン層の厚さ・形態は剛性などの力学的性質を支配し、分子構造との体系的な理解が確立されている⁵⁾。射出成形体の結晶構造は無機充填剤による複合化やアロイ化により特殊なモルロジーを形成し、力学的性質に影響を及ぼす。自動車材料などの複合 PP の強化剤として広く用いられるタルクに關し、射出方向に垂直、厚み方向に PP 結晶の α 軸が配向する挙動が報告されている⁶⁾。SOP（スーパーオレフィンポリマー）を例にとり、その構造研究を紹介する。SOP は優



FUJITA, Yuji 日本ポリプロ株式会社 (510-0848 四日市市東邦町 1)・第 1 材料技術センター長。1980 年九州大学大学院工学研究科修士課程修了。専門はポリプロピレンの材料開発。

Higher-Order Structure of Polypropylene

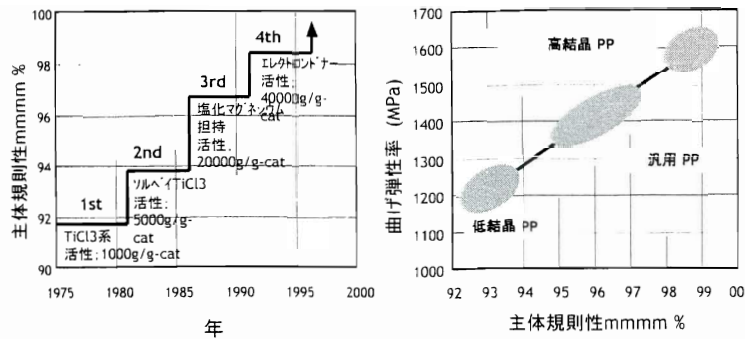


図1 PPの立体規則性向上の経緯と曲げ弾性率の関係

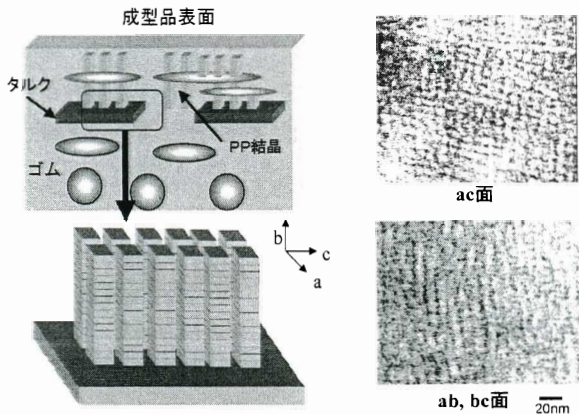


図2 スーパーオレフィンの電子顕微鏡写真と四角柱PP結晶構造の模式図

れた射出成形性と力学的性質を併せ持ち、自動車の内外装材として広く用いられているPP系複合材料である⁷⁾。この射出成形体において、厚み方向の**b**軸配向がより顕著であることが電子顕微鏡、X線解析などより明らかになっている⁸⁾。図2には射出試験片のTEM写真と構造模式図を示す。厚み方向に垂直に四角柱状の結晶が配向した形態が認められる。この構造は①ベースPPの立体規則性・流動性、②タルクの存在・種類、③追添加するエラストマーの存在・種類、④成形条件、などに依存しており、SOPではその発現がきわめて顕著であることが報告されている⁹⁾。四角柱構造の存在は剛性や表面硬度の向上に有効であることもシミュレーション¹⁰⁾、モデル実験¹¹⁾より検証されている。図2に示すように四角柱構造は射出方向に平行に配向した平板状タルクの表面から垂直に成長する。タルク表面から垂直に成長する四角柱結晶はタルクからの距離が離れるにつれその完全性が低下し、通常のラメラ構造に埋没する。タルク間の距離がその臨界距離以下であれば系全体で四角柱構造が形成され¹²⁾性能が向上する。驚くべきことに、最適な系を選択すれば、わずか数%のタルクによりその構造が達成される。

四角柱構造は形成後、PPの融点以上で熱処理をし、冷却再結晶化を行っても、熱処理前と同様な形態が得られることが明らかになっている。この過程である種の結晶前駆体が溶融時にも存在することが提案されている¹⁵⁾。この現象は後述するスピノーダル分解的な結晶化～ラメラクラス

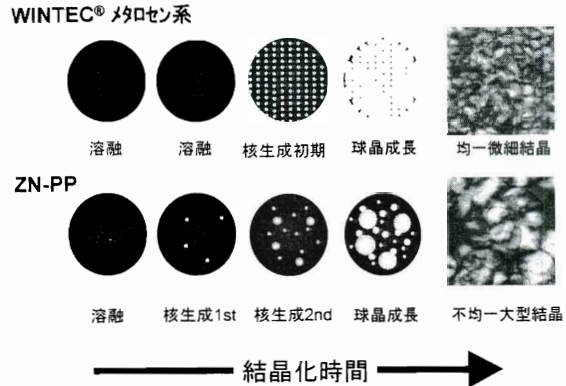


図3 ZN-PP, メタロセン-PPの球晶成長機構

ターといった最近の考えにもつながるとも考えられる。

4. メタロセン触媒による新しいPPの高次構造と特性

メタロセン触媒はポリエチレンなどでは広く実用化されているが、PPでも近年実用化がなされている。前述のように従来のZN系に比較し、分子構造の精密制御が可能であり、優れた物性や機能の発現が期待されている。

弊社は粘土鉱物を担体とする独自のメタロセン触媒により、イソタクチックなエチレンランダムPP(RCP)を“WINTEC”の商標名にて世界で初めて工業化した¹⁶⁾。WINTECはZN-PPに比較し、①組成分布が狭い、②低規則性成分が少ない、③分子量分布が狭い、といった均一な1次構造を有する特徴がある。

結晶化過程での球晶成長に関し、ZN系では結晶化初期で発生した少量の核より、徐々に球晶が成長し大きなものとなる。一方、メタロセン系では結晶化初期に多数の核が一斉に発生し、結果として結晶核間の距離が短く、図3に示すような均一・微細な球晶が形成される。これにより、高剛性・高透明性な成形体を得ることができる。

結晶ラメラサイズの観点からもメタロセン系PPはZN系とは異なる。図4に小角X散乱パターンと推定されるラメラ構造の模式図を示す。メタロセン系PPではZN系に比較し、散乱ピーク幅が狭く、ラメラ厚の分布が狭いことが示唆される。結晶化を阻害するアタクチック成分、ま

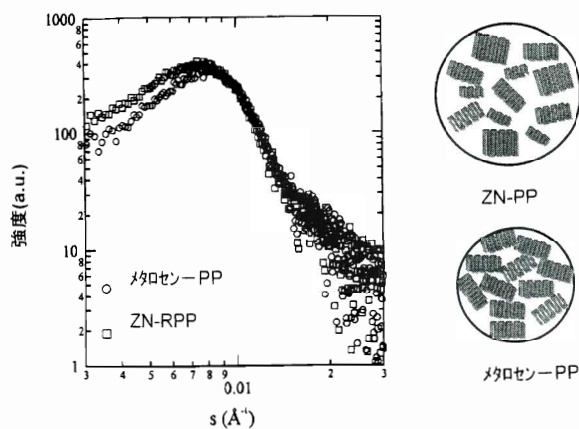


図4 メタロセン-RPP, ZN-RPP の小角 X 線散乱曲線と結晶模式図

たは、低分子量成分が少ないことに依存すると理解される。これを反映し、メタロセン系 PP は融点見合いの結晶化度が高いことが知られている。以上の特徴によりメタロセン系 RCP はヒートシールフィルムなどの高機能が要求される用途への展開がなされている¹⁷⁾。

5. PP 系アロイの高次構造と特性

インパクトコポリマー (ICP) はブロック PP とも呼ばれ、重合時にホモ PP 重合を行った後、エチレン・プロピレン (EP) 共重合を行うことにより、PP マトリックス中に EP ゴムをアロイ化し、PP を高衝撃化したものである。ICP の物性はゴム相のモルホロジーの観点より広く解析され¹⁸⁾、自動車をはじめとするさまざまな分野に応用されている。とくに、近年では触媒・重合技術の発達に伴い、コストパフォーマンスに優れた PP 系リアクター TPO としての進捗が著しい。

弊社の“NEWCON”は自社開発触媒と独自の気相法重合プロセスにより製造され、ハードセグメント (結晶性部) と多量のソフトセグメント (ゴム成分) よりなる。図5に示されるように、NEWCON では分子構造の違いによりゴム分散形態の制御が可能である。H タイプはソフトセグメントを球状に分散させ、剛性、耐衝撃性、加工流動性のバランスを向上させたものである。A タイプはソフトセグメント相をナノレベルで針状、または、連続相状に制御したアロイである。これにより、透明性、顔料発色性、寸法安定性、難白化、柔軟性が格段に向上し、射出製品からフィルムまで幅広い用途に実用化されている。

以上は相分離を利用した PP アロイの例であるが、分子レベルでの相溶化の研究も多くなされている。先に触れた SOP では PP 非晶成分がエラストマー成分と部分的に相溶化し、マトリックス連続相を形成するため延性の向上がなされることが報告されている¹⁹⁾。また、PP/エラストマーの相溶化はせん断により促進される。射出成形の最表

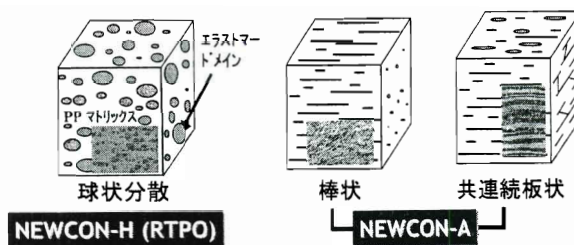


図5 ニューコンのエラストマー相分散形態

層はその影響と考えられるスピノーダル分解での共連続構造が観察されている²⁰⁾。PP とエチレン・プロピレン共重合体 (EPR) の相溶性は小角中性子散乱にて解析され、相溶化が発現する EPR 構造が明らかにされている²¹⁾。相溶化の応用例として、イソタクチック PP と共晶を形成する新たなエラストマーも開発され、衝撃特性の向上など新たな機能も報告されている²²⁾。

6. PP の結晶変形機構と構造

PP の一軸延伸機構は古くから研究がなされているが、分子～結晶レベルでの機構は必ずしも明確にはなされていないわけではない。これに対し、新田・高柳らは新たな考えとしてラメラクラスターモデルを提唱している²³⁾。タイ分子により束ねられたラメラの厚さ 40 nm 程度のクラスターを単位とし変形が生じること、強度発現にはクラスター間を結ぶタイ分子が強度発現に重要なことを明らかにしている。梶ら²⁴⁾によると結晶性高分子は溶融状態からの冷却過程で剛直セグメントの配向ゆらぎに基づくスピノーダル分解型のマイクロ相分離が生じ結晶化に至ると提案され、PP での解析²⁵⁾もなされている。新田・高柳らはその構造生成過程が、ラメラクラスター構造単位の発現に反映すると考察している。以上の考えは先に述べた SOP 中の四角柱構造の発現機構にも通じるものとも想像され興味深い。

7. 成形加工条件と高次構造

成形条件により高次構造をコントロールする新たな手法として齊藤らにより超臨界 CO₂ 存在下での結晶化が研究されている²⁶⁾。この条件で結晶化された PP は通常の球晶構造ではなく、1 方向にフィブリルが配向した 1 μm 程度の微結晶がモザイク状に分散した特異的なモルホロジーを形成すること、さらに、結晶化温度が上昇することが明らかにされている (図6)。このような特異的な構造を発生させる機構などは明らかにされていないが、その解明や工業的な応用に興味もたれる。

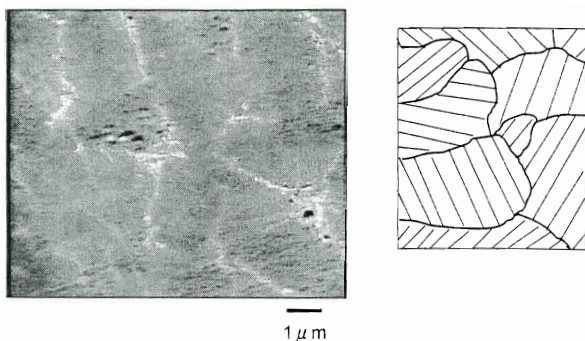


図6 超臨界CO₂ (14 MPa)下で結晶化したPPの電子顕微鏡写真と模式図

8. おわりに

以上, PPの高次構造の特徴, その制御の可能性, さらに, 最終製品の性能への影響に関し, 筆者の興味をもった事例を紹介した。PPは古典的なポリマー材料であり, 多くの研究がなされているにもかかわらず, 構造形成~機能発現に関し, 未解決の領域が多い。一方, 近年の新しい触媒・重合技術により従来なかった1次構造も得られつつある。加えて, 最近のアロイ・複合化技術, さらに, 新たな成形・加工技術の充実に伴い, より特異的な高次構造のコントロールが可能になり, その性能・機能はますます発展していくことが期待される。それらを可能とするためにさらなる構造・物性研究の発展が不可欠であり, この分野での成果に期待したい。

文 献

- 1) 経済産業省:「化学工業統計月報 平成17年2月確報版」
- 2) 藤田祐二:自動車技術協会2005春季大会 材料フォーラム

- 要旨集, p.36 (2005)
- 3) S. Z. D. Cheng, J. J. Janimak, A. Zhang, E. T. Hsieh: *Polymer*, **32**, 648 (1991)
- 4) R. G. Alamo, *Polimeros: Ciencia e Tecnologia*, **13**, 270 (2003)
- 5) 藤山光美: *プラスチックエージ*, Oct., 127 (2003)
- 6) 藤山光美: *成形加工*, **3**, 556 (1991)
- 7) N. Kawamura, T. Nomura, T. Nishio: SAE Technical Paper Series, 960296 (1996)
- 8) 野村孝夫, 西尾武純, 田中秀明: *高分子論文集*, **52**, 90 (1995)
- 9) 野村孝夫, 松田雅敏, 西尾武純, 林 晃誠, 若林秀哲, 藤田祐二, 土岐重之: *高分子論文集*, **55**, 483 (1998)
- 10) 藤田祐二, 朽木栄治, 土岐重之, 永井 匡, 野村孝夫, 西尾武純: *Polym. Prepr., Jpn.*, **43**, 3451 (1994)
- 11) 林 晃誠, 三川直浩, 藤田祐二, 土岐重之, 野村孝夫, 西尾武純: *Polym. Prepr., Jpn.*, **45**, 3049 (1996)
- 12) 三川直浩, 林晃誠, 佐野博成, 藤田祐二, 土岐重之, 野村孝夫, 松田雅敏: *Polym. Prepr., Jpn.*, **46**, 3577 (1997)
- 13) F. Rybnikar: *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 1479 (1989)
- 14) 藤田祐二, 三川直浩, 関基弘, 佐野博成, 山本 聡, 松田雅敏: *Polym. Prepr., Jpn.*, **49**, 2811 (2000)
- 15) Y. Suga, T. Suzuki, T. Sugano, T. Tayano, F. Simizu: *高分子論文集*, **59**, 178 (2002)
- 16) 金井 玄: *高分子*, **53**, 796 (2004)
- 17) H. Sano, T. Usami, H. Nakagawa: *Polymer*, **27**, 1497 (1986)
- 18) 野村孝夫, 西尾武純, 佐藤寛樹, 佐野博成: *高分子論文集*, **50**, 27 (1993)
- 19) 佐野博成, 松田雅敏, 佐藤寛樹, 野村孝夫: *高分子論文集*, **56**, 684 (1999)
- 20) M. Seki, H. Nakano, S. Yamauchi, J. Suzuki, Y. Matsushita: *Macromolecules*, **32**, 3227 (1999)
- 21) N. Dharmarajan, M. G. Williams, S. Datta: ACS Rubber Div., Paper No. 58 (2003)
- 22) 新田晃平, 高柳素夫: *高分子加工*, **53**, 86 (2004)
- 23) K. Kaji, K. Nishida, G. Matsuba, T. Kanaya, M. Imai: *J. Macromol. Sci., Part B*, **42**, 709 (2003)
- 24) A. J. Ryan, J. P. A. Fairclough, N. J. Terrill, P. D. Olmsted, W. C. K. Poon: *Faraday Dis.*, **112**, 13 (1999)
- 25) G. Teramoto, T. Okada, H. Saito, H. Sano, Y. Fujita: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **42**, 2738 (2004)