

Title	PP/PS系の動的粘弾性特性に及ぼすSEBSの添加効果
Author(s)	吉田, 和宏; 河村, 幸伸; 寺野, 稔; 新田, 晃平
Citation	日本レオロジー学会誌, 36(1): 29-34
Issue Date	2008
Type	Journal Article
Text version	publisher
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10119/8547">http://hdl.handle.net/10119/8547</a>
Rights	Copyright (C) 2008 日本レオロジー学会. 吉田 和宏, 河村 幸伸, 寺野 稔, 新田 晃平, 日本レオロジー学会誌, 36(1), 2008, 29-34. <a href="http://dx.doi.org/10.1678/rheology.36.29">http://dx.doi.org/10.1678/rheology.36.29</a>
Description	

## Additional Effect of SEBS on Dynamic Mechanical Properties in iPP/aPS Blends

Kazuhiro YOSHIDA\*, Takanobu KAWAMURA\*\*, Minoru TERANO\*\*\*, and Koh-hei NITTA\*\*\*

\*Tokyo Printing Ink Mfg, Yoshinohara, Kitaku, Saitama, 331-0811 Japan

\*\*Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University,  
Kakuma, Kanazawa, Ishikawa, 920-1192 Japan\*\*\*School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology,  
Nomi, Ishikawa, 923-1292, Japan

Dynamic mechanical properties of binary and ternary blends of isotactic polypropylene (PP), atactic polystyrene (PS) and poly(styrene-*b*-ethylene-co-butylene-*b*-styrene (SEBS)) were investigated. The glass transition temperature of PS domains in PP/PS and PP/PS/SEBS composites becomes higher with PP content owing to the low activation entropy of the glass transition of PS domains. The PS domain size and the relaxation strength of the PS glass transition decrease by the increase of SEBS for PP/PS/SEBS composites with less than 2.5 phr SEBS content, while the domain size and the relaxation strength become constant for the composites with over 2.5 phr SEBS content.

**Key Words:** Isotactic polypropylene / Atactic polystyrene / SEBS / Glass transition temperature

## PP/PS 系の動的粘弾性特性に及ぼす SEBS の添加効果

吉田 和宏\*, 河村 幸伸\*\*, 寺野 稔\*\*\*, 新田 晃平\*\*\*

(原稿受理: 2007年6月8日)

### 1. 緒 言

今日に至るまで、即在の複数の高分子材料を混ぜ合わせることで新規高分子材料への応用を目的としたポリマーブレンドの研究が数多く報告されている。ポリマーブレンドの研究において、大半の異種ポリマーは非相溶であるためにさまざまな相容化剤をブレンド系に添加し検討が行われてきた。このような相容化剤の中で、SEBS (poly(styrene-*b*-ethylene-co-butylene-*b*-styrene)) やマレイン酸変性を施したSEBS(SEBS-*g*-MA)はさまざまな組み合わせのポリマーブレンドの相容化剤として機能することが知られている。結晶性-結晶性と結晶性-非晶性のポリマーブレンドの組み合わせとして、LDPE/PA6<sup>1,2)</sup>, PA6/PP<sup>3-7)</sup>, HDPE/*s*-PS<sup>8)</sup>とPS/LDPE<sup>9,10)</sup>, PA6/PC<sup>11)</sup>などが適量のSEBSあるいはSEBS-*g*-MAを添加することで界面張力が低下し、分散状態が改善したと報告されている。さらに、PA6/PP系ではドメインであるPPの周りをSEBS-*g*-MAが覆いPA6とPP間の界面がSEBS-*g*-MAを介して癒着力が向上することで降伏応力が上昇したと報告されている。<sup>3)</sup>

このようなポリマーブレンドの中でイソタクチックポリプロピレン(*i*-PP)とアタクチックポリスチレン(*a*-PS)の組み合わせは興味深い。これらのポリマーは我々の日常に必要不可欠な高分子材料となっており、大量に生産された後に両者の材料が混ざり合って廃棄される場合が多い。したがって、ブレンド物の力学的特性を詳細に調べることは、新規材料への応用のみならず、PPとPSのリサイクルを考える上で重要であると言える。PP/PS系も他のポリマーブレンドと同様に非相溶であり、SEBSのような相容化剤を添加し分散性および力学特性の向上が検討されてきた。<sup>12-19)</sup>しかしながら、相容化剤を添加した系では相容化剤そのものがPPおよびPS単体の力学的性質に影響を及ぼすとも考えられ、単純にPP/PS系の力学的性質を決定するパラメータが分散状態のみとは考えることが出来ない。それゆえ、相容化剤の正確な添加効果を明らかにするためには、二成分PP/PS系の力学的性質の詳細な知見が必要となる。

以前、我々はPP-rich PP/PS系の延伸特性が分散相であるPSのサイズではなくマトリックスポリマーであるPPの力学特性に支配的な影響を受けることを明らかとした。<sup>20)</sup>PPとPSの界面の癒着力が低いために、弾性率が低いPP相が優先的に変形し、分散相であるPSに力が伝播せず、分散状態がブレンド物の力学特性に反映されなかったと考えられる。それゆえ、PP/PS系の延伸特性に及ぼすSEBSの添加効果は界面の癒着力の改善であるといえる。また、Muchaは二成分のPP-rich PP/PS

† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: nitta@t.kanazawa-u.ac.jp, Tel: +81-76-264-4818, FAX: +81-76-264-6221,  
Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Kakuma,  
Kanazawa, Ishikawa, 920-1192 Japan

\* 東京インキ株式会社 〒331-0811 埼玉県さいたま市北区吉野町

\*\* 金沢大学大学院 自然科学研究科 〒920-1192 石川県金沢市角間町

\*\*\* 北陸先端科学技術大学院大学 マテリアルサイエンス 〒923-1292 石川県能美市

系ブレンドにおいてPSのガラス転移温度が高温側へシフトすると報告しているが詳細な原因は分かっていない。<sup>21)</sup>

近年の、PP/PS/相容化剤系の研究はモルロジー制御と力学的特性の向上を分けて考察するようになったとはいえ、動的粘弾性特性に関する報告はわずかである。そこで、本研究ではPSのガラス転移付近に着目し、二成分PP/PS系のモルロジーが動的粘弾性特性およびPSのガラス転移温度に与える影響を明らかにした上で、SEBSがPP/PS系の動的粘弾性特性やPSのガラス転移温度に及ぼす影響についての調査を目的とした。

## 2. 実験

### 2.1 試料調製

本研究では、日本ポリプロ社より提供されたイソタクチックポリプロピレン( $M_n=8.0 \times 10^4$ ,  $M_w/M_n=4.7$ )とアタクチックポリスチレン( $M_n=9.0 \times 10^4$ ,  $M_w/M_n=2.4$ )を試料として用いた。また、相容化剤であるSEBS( $M_n=5.1 \times 10^4$ ,  $M_w/M_n=1.2$ , PS含有量: 53 wt%)はJSR社製を用いた。

各混合物は高速回転ミキサー(東京インキ社製)を用い、仕込み量40 g、回転数5100 rpmで混練することで得た。混練後、503 Kで加熱し、圧力10 MPaで5分間プレスした後、273 Kのウォーターバスに投入することにより厚さ200  $\mu\text{m}$ のサンプルシートを調製した。

## 3. 測定

### 3.1 モルロジー

サンプルシートを液体窒素中で脆性的に破断させた破断面を金で蒸着した後、SEM(HITACHI-4500)によりブレンド物のモルロジーの観察を行った。また、分散相サイズの観察時はPSおよびSEBSが溶解するキシレンを用いてエッチング処理を行った後にSEM観察を行った。

### 3.2 動的粘弾性特性

動的粘弾性特性は動的粘弾性測定機(Rheology Co., Ltd. DVE V-4)を用いて厚さ200  $\mu\text{m}$ 、幅3 mm、長さ30 mmの短冊形のサンプル片に、0.1-100 Hzで引張振動を加え、測定温度193-448 K、昇温速度2 K/minでひずみ振動に対する応力の応答を測定した。

### 3.3 結果と考察

Fig. 1に、二成分PP/PS系(10/90, 50/50, 90/10)および相容化剤であるSEBSを各混合比のサンプルに5 phr添加したPP/PS/SEBS系のSEM写真を示す。PP/PS系ブレンドでは典型的な海島構造を示し、10/90系はPPがドメイン、90/10系はPSがドメインを形成している。近年の我々の研究で、PS含有量が67.5 wt%前後でPPとPSの分散相と連続相の転移が生じることを明らかとしており<sup>20)</sup> 50/50系はPSがドメイン、PPがマトリックスを形成していることになる。一方、PP/PS/SEBS系ではSEBSの添加により劇的に分散相のサイズが低減するものの、PP/PS(50/50)系にSEBSを5 phr添加した系では分散相が凝集体を形成していることが分かった。*Hobbs*ら<sup>22)</sup>による界面張力を基にした現象論モデルに従えば、PP/PS/SEBS系ブレンドのモルロジーは、PPとPS、PSとSEBS、PPとSEBSの各二成分間

の界面張力とPP/PS/SEBS系の自由エネルギーから推測することが出来る。彼らは、PPとPS間の相容性がPPとSEBSあるいはPSとSEBSの相容性よりも低い場合、SEBSはPSドメインを覆い囲む形状の一次分散体を形成しPPマトリックスに分散するとしている。実際にこのような一次分散体が形成されると、SEBS同士の癒着により一次分散体が凝集し、二次分散体が形成されると考えられる。それゆえ、SEM写真で観察された分散相の凝集体は一次分散体であるSEBSに取り囲まれたPSドメイン(直径50 nm程度)がSEBSを介して繋がった二次分散体であると予想される。また、SEPS(poly(styrene-ethylene-co-propylene-*b*-styrene))をPP-rich PP/PS系ブレンドに添加した場合においても同様の分散状態を*Rhee*ら<sup>15)</sup>が報告している。

Fig. 2に二成分PP/PS系とSEBSを5 phr添加した三成分PP/PS/SEBS系の平均分散相直径の比較結果を示す。平均分散相サイズは、キシレンにより室温でエッチング処理を施した試料のSEM写真より読み取って決定した。キシレンへはPSとSEBSのみが溶解するため、PP/PS系ではPSドメイン、PP/PS/SEBS系ではSEBSに覆われたPSドメインである一次分散体もしくは一次分散体の凝集体である二次分散体のみを溶出させることができる。これら分散相の直径を測定して分散相サイズとした。PP/PS系、PP/PS/SEBS系ともに分散相サイズはPS含有量の増加に伴い直線的に増加するが、SEBSを5 phr添加することで分散相サイズおよびそのサイズ分布は劇的に低下した。これはSEBSがPPとPS間の界面を安定化させPSドメインの成長が抑制され、なおかつ二次分散体サイズが元のPP/PS系のPSドメインサイズほど成長しなかったためと考えられる。

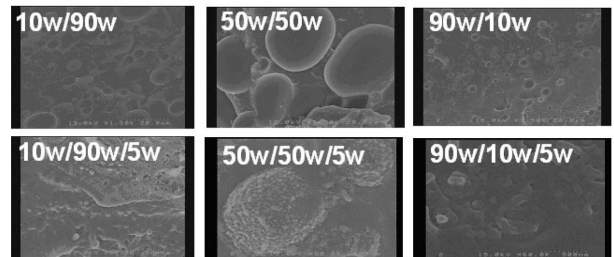


Fig. 1. SEM micrographs of PP/PS and PP/PS/SEBS blends.

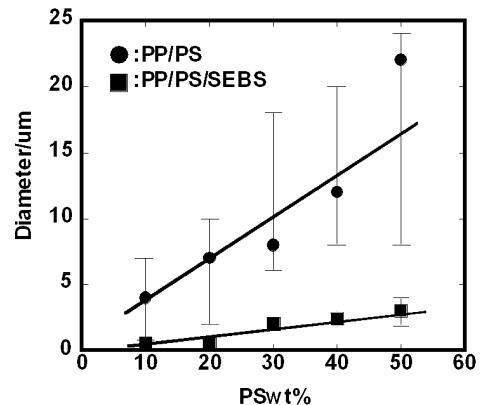


Fig. 2. Plot of diameter of PS domains with different content of PS for PP/PS and PP/PS with SEBS(5 wt%).

次に、SEBSの添加量がPP-rich PP/PS系の分散相サイズに与える影響について調査を行った。Fig. 3にSEBSの添加量に伴うPP/PS系の分散相サイズの変化を示す。PP/PS系にSEBSを2.5 phr添加することでPS含有量に関係なくPS分散相サイズは劇的に低下するものの、SEBSの添加量が2.5 phr以上では分散相サイズは一定の値を示した。ここで、Fig. 1の分散相の形状およびFig. 3のSEBS添加量と分散相サイズの関係より、SEBSの添加量増加に伴うPP/PS系のモルホロジーの変化を考察する。PP/PS/SEBS系において、SEBSがPSドメインに付着しPSドメインの界面張力を減少させる（6.3 mN/mから2.2 mN/m）ことが既に報告されている。<sup>12)</sup>本研究においてもSEBSの添加による一次分散体サイズの低下は、PSドメインの表面にSEBSが付着することでPP/PS界面の自由エネルギーを減少させたためと考えられる。また、過剰量のSEBSの添加では、PSドメイン表面においてSEBSが飽和し、SEBSの添加量によらずPSドメインの表面状態が変化しなくなるため、一次分散体の粒径は変化しなくなるであろう。SEBSが過剰に存在する系では、この一次分散体がSEBS同士の癒着により凝集し二次分散体を形成するが、その構成単位である一次分散体の大きさはSEBSの添加量に依存しない。さらに一次分散体表面は主としてSEBSによって構成されていると考えられ、一次分散体間の凝集力もSEBSの添加量に大きくは依存しないであろう。結果として、SEBSの添加量の増加に伴う二次分散体の大きさはSEBSの添加によって変化せず、分散相サイズに変化が観察されなかったと考えられる。

ブレンド物の動的粘弾性特性を評価する前に各ポリマー単体の特性を示す。Fig. 4にPP, PS, SEBS単体の動的粘弾性スペクトルを示す。各ポリマーの貯蔵弾性率( $E'$ )を比較するとすべての測定温度範囲においてSEBSが最も低い値を示し、最も変形しやすい材料であることが分かった。一方、SEBS, PP, PSの各損失弾性率( $E''$ )は235 K, 273 K, 373 Kにそれぞれピークを示した。このピークは各ポリマーのガラス転移に由来するものであり、ピーク温度は各ポリマーのガラス転移温度を示している。このことから、室温において、PSはガラス状態、PPは皮革状態、SEBSはゴム状態であることがわかる。

Fig. 5にPP/PS系におけるPSガラス転移温度付近の動的粘弾性スペクトルを示す。ここでは、日常の使用時の条件と考えられる、PPが皮革状態となる領域を扱い、特にPSのガラス転移温度付近に着目する。左側の図がSEBSを添加していない

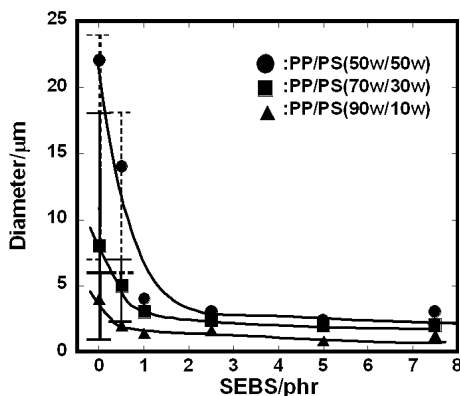


Fig. 3. Plot of diameter of PS domains with different content of SEBS addition for PP/PS.

系、右側の図がSEBSを5 phr添加した系の動的粘弾性曲線である。すべてのブレンド系の $E'$ はPSのガラス転移温度以上で急激に低下した。これはPSが緩和するためであると考えられる。また、PSのガラス転移温度以下の領域ではPS含有量が増加するに伴い $E'$ は高い値を示すのに対し、PSのガラス転移温度以上の領域ではPS含有量が増加するに伴い低い値を示した。PSのガラス転移温度近傍では、ガラス状態のPSドメインの $E'$ はPPの $E'$ よりほぼ1桁高い値を示しており、ガラス転移温度以下の領域ではPSはPPに対する有効な補強剤として機能していることがわかる。一方、PSのガラス転移温度以上の温度域ではPSの $E'$ はPPに対して無視できるほど小さく、PS含有量の増加に伴い $E'$ が減少したと考えられる。また、PSにPPを添加することでPSのガラス転移温度が高温側へシフトすることが報告されているが<sup>21)</sup>、本研究においてもPPの添加量の増加に伴いPSのガラス転移温度を示す $E''$ の373 K付近のピークはPPの含有量の増加に伴い高温側へ徐々にシフトした。さらに、SEBSを5 phr添加したPP/PS系についても、PP/PS系と同様に $E''$ のピークはPS添加量の増加に従い高温側にシフトした。これらのことから、SEBSの有無に関係なく、PP

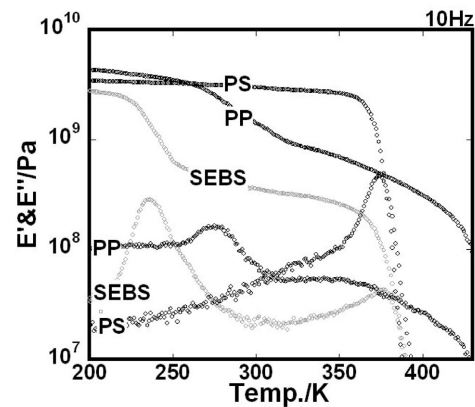


Fig. 4. Dynamic mechanical spectra of PP, PS and SEBS.

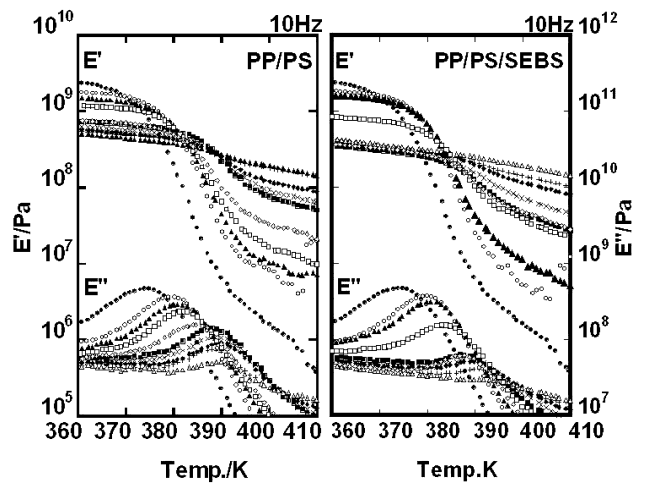


Fig. 5. Dynamic mechanical spectra around  $T_g$  of PS in PP/PS and PP/PS/SEBS blends.

●:PP 0 wt%, ○:PP 10 wt%, ▲:PP 20 wt%, □:PP 30 wt%, ◇:PP 40 wt%, ■:PP 50 wt%, ×:PP 60 wt% ◆:PP 70 wt%, +:PP 80 wt%, △:PP 90 wt%

含有量の増加に伴いPSのガラス転移温度は高温側へ徐々にシフトすることが分かった。

Fig. 5より得られるPSのガラス転移温度を、PP/PS系のPP含有量に対してプロットした結果をFig. 6に示す。PP含有量が0~60 wt%の領域ではPP含有量の増加に伴いPSのガラス転移温度は徐々に上昇するのに対し、60~90 wt%の領域ではPSのガラス転移温度の上昇はレベルオフして一定の値を示した。また、PP添加によるPP/PS系中でのPSガラス転移温度の上昇はSEBSの有無に関係無く、最大15 K程度であった。

このガラス転移温度の高温側へのシフトを理解するためにPS単体、PP/PS(50 w/50 w)系およびSEBSを5 phr添加したPP/PS/SEBS(50 w/50 w/5 w)系のPSのガラス転移温度の周波数依存性をアレニウス式に基づき解析した。アレニウス式は式(1)のように書ける。

$$\ln f = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} + \ln A \quad (1)$$

ここで、 $f$ は測定周波数、 $\Delta H$ は活性化エンタルピー、 $R$ は気体定数、 $T$ は絶対温度、 $\Delta S$ は活性化エントロピー、 $A$ は頻度因子である。Fig. 7にPS単体および各ブレンド系のアレニウスプロットを示す。すべての系において傾きは同程度であることから、PPとの混練やSEBSの添加によって活性化エンタルピーは変化せず、PSのガラス転移の活性化機構は同一であることが示唆される。一方、PPとの混練によりアレニウスプロットの切片の値は1/170に大きく減少したが、SEBSの添加によっては大きく変化しなかった。この切片の減少は、活性化機構の頻度因子か活性化エンタルピーに起因する。頻度因子はガラス転移において緩和しうる鎖数と密接に結びついており、緩和強度からその減少の程度を見積もることが出来る。詳細は後述するが、Fig. 8に示される緩和強度のPS含有量依存性より、該当するPP/PS(50 w/50 w)の緩和強度のPS単体に対する低下は1/100程度で有り、切片の減少量よりかなり小さい。このことは、アレニウスプロットの切片の減少には、頻度因子の寄与のみではなく、 $\Delta S$ の減少も大きく寄与していることを示唆する。この $\Delta S$ の減少は、PP/PS系ブレンドでは、PP相の大きな熱収縮によってPS相の熱収縮が抑えられることを意味しており、熔融前後でのPS相の体積変化(エントロピー)は、PSのみを冷却した場合よりも小さくなる。PSマトリックス中にPPドメインが均一に分散した系では、PPドメインの大

きな熱収縮により、PPドメイン周囲のPS相の熱収縮は抑制されるであろう。この抑制効果はPPとの界面積が広がるほど顕著に現れ、PS相がドメインを形成するPPマトリックス系へと転じると、すべてのPS相がPP相と界面を形成し開放端を有するPS相が存在しなくなるため、その抑制効果は飽和する。また、SEBS添加系では、主として界面に存在するゴム状態のSEBSがPP相とPS相の癒着性を高めることから、PPやPSより $E'$ が小さく変形しやすいSEBSが、PPとPSの熱収縮率の差によるPS相の変形を小さくする効果があるように思われる。しかし、ゴム状態であるSEBSは、PP相と同様にPS相よりも大きな熱収縮率であると考えられ、熱収縮率の抑制の点から見れば、PP相と同様の働きをするであろう。

つぎに、PS含有量が10-90 wt%のPP/PS系およびSEBSを5 phr添加したPP/PS/SEBS系のPSのガラス転移温度前後での緩和強度についての調査結果を示す。PSのガラス転移の緩和強度 $R$ は式(2)で与えられる。

$$R = \frac{E_{370} - E_{400}}{E_{400}} \quad (2)$$

ここで、 $E_{370}$ はPSがガラス状態である370 Kの $E'$ 、 $E_{400}$ はPSがゴム状態である400 Kの $E'$ をそれぞれ示している。Fig. 8にPS含有量に対して各サンプルのガラス転移の緩和強度をプロットした結果を示す。PS含有量の増加に伴いPP/PS系のPSのガラス転移に由来する緩和強度は増大した。この緩和強度の増大はブレンド物中のPS含有量の増加に伴いPSのガラス転移に由来する緩和要素が増加したことが原因と考えられる。また、緩和強度はすべての混合比においてSEBSを添加することで低下し、PS含有量が60 wt%付近で最も大きく緩和強度に及ぼすSEBSの有無の差が表れることが分かった。

PP/PS系の動的粘弾性特性に及ぼすSEBSの添加効果を評価する前に、PPおよびPS単体の動的粘弾性特性に及ぼすSEBSの添加効果について調べる必要がある。ここでも、PPが皮革状態の領域を対象とし、特にPSのガラス転移温度付近に着目する。Fig. 9にPPおよびPSにSEBSを0-7.5 phr添加したPSのガラス転移温度付近の動的粘弾性スペクトルを示す。PPにSEBSを添加すると弾性率の低いSEBSと複合効果により $E'$ が低下したが、 $E''$ はSEBSの添加量に関係なく一定の値を示した。一方、PSにSEBSを添加しても $E'$ および $E''$ のいずれもほとんど

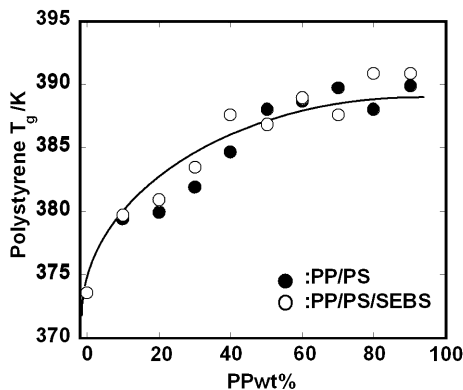


Fig. 6.  $T_g$  of PS plotted against PS content in PP/PS.

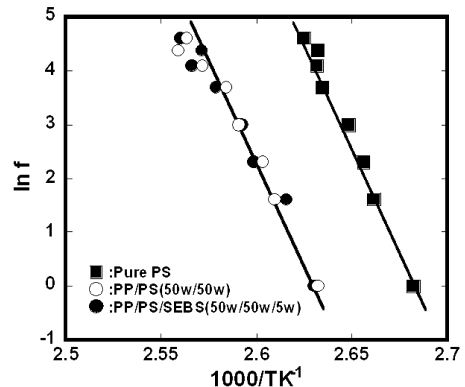


Fig. 7. Arrhenius plots of Pure PS and PP/PS blends.

変化せず、SEBSの添加効果は認められなかった。

Fig. 10にPP/PS系の動粘弾性特性に及ぼすSEBSの添加効果について示す。PPがマトリックスとなる50w/50w系、70w/30w系および90w/10w系にSEBSを0-7.5 phr添加したときのPSガラス転移付近の動的粘弾性スペクトルは、いずれのPS含有量においてもSEBSの添加量の増加に伴い $E'$ が徐々に低下した。SEBSは、PPが皮革状態となる領域において、ゴム状態もしくは流動状態であり、PPよりも1桁以上小さい $E'$ を示す(Fig. 4)。したがって、この弾性率の低下は、PPマトリックスに弾性率の低いSEBSが添加されたことが主たる要因であろう。しかし、390 K付近に見られるPSのブレンド試料の $E'$ の低下は、 $T_g$ 以下の温度よりも大きく、PSの $T_g$ 以下の温度において単純な弾性率の低い物質との複合効果以外の $E'$ を低下させる要因があることを暗示している。SEM観察でも述べたように、PP/PS/SEBS系の分散相は最も弾性率の低いSEBSがPSドメインを覆い囲みSEBSの層を形成している。このような分散相を有する系に外力を加えた場合、最も変形し易いSEBS層に応力が

集中し $E'$ が低下したと考えられる。PP/SEBS系、PS/SEBS系において $E'$ に顕著な添加効果が表れないのはこのようなSEBS層が形成されないためと思われる。

また、PS単体にSEBSを添加してもほとんどPSのガラス転移に由来する $E''$ のピーク強度が変化しないのに対し、PP/PS系の $E''$ のピーク強度はSEBSの添加量の増加に伴い顕著に低下することが分かった(Fig. 10)。これは、SEBSを添加することでPP/PS系中のPSのガラス転移に由来する373 K前後の緩和強度が低下したことを意味している。Fig. 11にFig. 10の各サンプルの緩和強度を式(2)より算出し、SEBSの添加量に対してプロットした結果を示す。いずれのPS含有量においてもSEBS添加量が2.5 phrまでは緩和強度は低下傾向を示すものの2.5 phr以上添加しても緩和強度は一定の値を示した。

この緩和強度のSEBS添加量依存性は分散相サイズのSEBS添加量依存性に酷似しており(Fig. 3)、このことは、PSのガラス転移に由来する緩和強度の低下が一次分散体の表面状態と関連していることを暗示する。すなわち、PSドメインの表

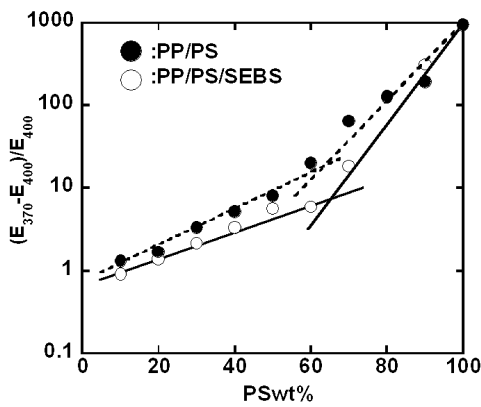


Fig. 8. Relaxation strengths plotted against PS content in PP/PS and PP/PS/SEBS.

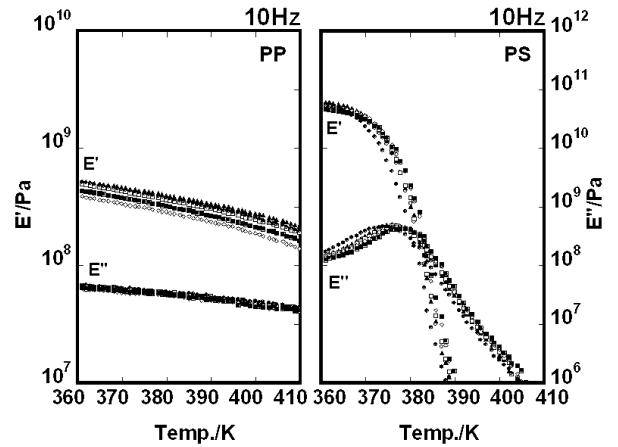


Fig. 9. Dynamic mechanical spectra of PP and PS with SEBS around  $T_g$  of PS. ●:SEBS 0 phr, ○:SEBS 0.5 phr, ▲:SEBS 1.0 phr, □:SEBS 2.5 phr, ◇:SEBS 5.0 phr, ■:SEBS 7.5 phr.

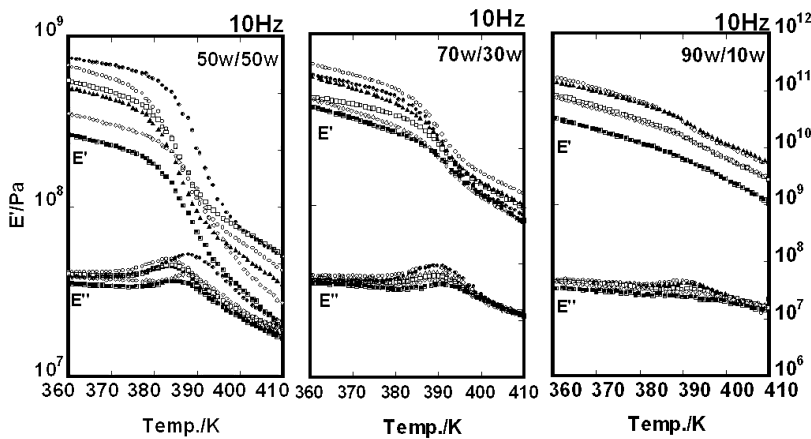


Fig. 10. Dynamic mechanical spectra of PP and PS with SEBS around  $T_g$  of PS. ●:SEBS 0 phr, ○:SEBS 0.5 phr, ▲:SEBS 1.0 phr, □:SEBS 2.5 phr, ◇:SEBS 5.0 phr, ■:SEBS 7.5 phr.

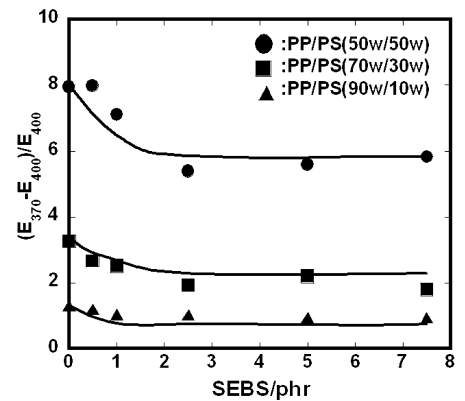


Fig. 11. Relaxation strengths plotted against SEBS content in PP/PS/SEBS.

面近傍のPSは、SEBSの緩和に誘発され実際の緩和温度よりも低温側で緩和してしまい、ドメイン内部の純粋なPSが示す緩和温度で緩和要素が減少したと解釈することができる。また、この解釈に従えば、PPとPSの相反転付近で、SEBS添加時にSEBSと接するPS表面積が最大となる40 w/60 w系<sup>23)</sup>で、最も大きくPSのガラス転移に由来する緩和強度へのSEBSの添加効果が表れたことも説明することができる(Fig. 8)。

#### 4. 結 言

本研究ではPP/PS系へのSEBS添加がモルホロジーと動的粘弾性特性に与える影響についての調査を行った。

PP-rich PP/PS系ブレンドにおいてSEBSを添加することで劇的にPSドメインサイズが低下した。しかしながら、2.5 phr以上SEBSを添加してもPSドメインが二次凝集体を形成してしまうために分散相のサイズは低下しないことが分かった。PP/PS系のPSのガラス転移温度はPP含有量の増加に伴い高温側へ徐々にシフトすることが知られているが、この現象はPSの活性化エントロピーがPP含有量の増加に伴い減少したことが原因である。PS含有量の減少に伴いPSのガラス転移温度付近の緩和強度は低下し、さらにSEBSをPP/PS系に添加することでE'とPSのガラス転移の緩和強度が低下した。一方、PPおよびPS単体にSEBSを添加してもほとんど添加効果が表れなかった。これらのことからPP/PS系ブレンドへSEBSを添加することでSEBSがPSドメインを覆い囲む一次分散体を形成し、このSEBS層の存在がPP/PS系の動的粘弾性特性に影響を及ぼすことが示唆される結果が得られた。

#### REFERENCES

- 1) Yordanov C, Minkova L, *European Polymer Journal* **41**, 527 (2005).
- 2) Minkovaa L, Yordanova H, Filippib S, Grizzutic N, *Polymer* **44**, 7925 (2003).
- 3) Wilkinson AN, Laugel L, Clemens ML, Harding VM, Marin M, *Polymer*, **40**, 4971 (1999).
- 4) Wilkinson AN, Clemens ML, Harding VM, *Polymer*, **45**, 5239 (2004).
- 5) Ohisson B, Hassander H, Tornell B, *Polymer*, **39**, 6705 (1998).
- 6) Kim G-M, Michler GH, *Polymer*, **39**, 5689 (1998).
- 7) Kim G-M, Michler GH, *Polymer*, **39**, 5699 (1998).
- 8) Chen B, Huang B, *Polymer*, **43**, 953 (2002).
- 9) Eklind H, Maurer FHJ, *Polymer*, **37**, 4465 (1996).
- 10) Taa Y, Lebovitza AH, Torkelson JM, *Polymer*, **46**, 4753 (2005).
- 11) Horiuchi S, Matchariyakult N, Yase K, Kitano T, *Polymer*, **37**, 3065 (1996).
- 12) Macaubas PHP, Demarquette NR, *Polymer*, **42**, 2543 (2001).
- 13) Halimatudahliana, Ismail H, Nasir M, *Polymer Testing*, **21**, 263 (2002).
- 14) Halimatudahliana, Ismail H, Nasir M, *Polymer Testing*, **21**, 163 (2002).
- 15) Lee S-G, Lee JH, Choi K-Y, Rhee JM, *Polymer Bulletin*, **40**, 765 (1998).
- 16) Albanoab C, Reyesb J, Ichazoc M, Gonzalezc J, Hernandezc M, Rodriguezb M, *Polymer Degradation and Stability*, **80**, 251 (2003).
- 17) Zhang Q, Yang H, Fu Q, *Polymer*, **45**, 1913 (2004).
- 18) Rek V, Grguric TH, Jelcic Z, Hace D, *e-Polymer*, **34** (2004).
- 19) Wang Y, Xiao Y, Zhang Q, Gao X-L, Fu Q, *Polymer*, **44**, 1469 (2003).
- 20) Yoshida K, Kawamura T, Terano M, Nitta K-H, *J. Applied Polymer Science.*, in press.
- 21) Mucha M, *Colloid and Polymer Science*, **264**, 859 (1986).
- 22) Hobbs SY, Dekkers MEJ, Watkins VH, *Polymer*, **29**, 1598 (1988).
- 23) Wang Y, Xiao Y, Zhang Q, Gao X-L, Fu Q, *Polymer*, **44**, 1469 (2003).