

# ポリアミド／エチレン－プロピレン共重合体の 衝撃特性

田中雅夫\*

## Charpy Impact Property of Polyamide/Ethylene-Propylene Copolymer Alloys

by Masao TANAKA

Reactive processing is an effective technique for the modification of polymers. Polymer alloys of polyamido 6/maleic anhydride grafted ethylene-propylene copolymer were prepared by a twin screw extruder. The strength of Charpy impact were as follows, PA6/MAH-g-EPR(70/30)>PA6/EPR/MAH-g-EPR(70/30/5)>PA6/EPR. The instrumented Charpy impact test were carried out to compare the impact property of the alloys. 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 impact resistance was depended on the energy ratio( $E_p/E$ ) and improved by crosslinking between polyamide6 and maleic anhydride grafted ethylene-propylene copolymer.

Key Words:polymer alloy,instumented Charpy impact test,PA6/EPR alloy

### 1. はじめに

近年の急速な技術の高度化に伴い、高分子材料の性能・機能に対する要求は、ますます多様化・複雑化し、従来の単一の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、単一ポリマーの改質の限界を破る有効な手段として異なる性質を持つポリマー同士を組み合わせる新たな性質を創出するポリマーアロイ化技術が改めて注目されている。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ッシングが主流となっている。

ポリアミドの反応性は、主鎖に酸アミド、末端にアミノ基やカルボン酸基などの官能基を有しているため、他のポリマーとの間に水素結合などの形成が

可能となる。特に、酸無水物基やカルボキシル基を有するポリマーとグラフトポリマーを生成することから、これまでにいろいろと試みられている<sup>1)2)3)4)</sup>。

ここでは、リアクティブプロセッシングによりポリアミドをマトリックスとし、オレフィン系ゴムであるエチレン－プロピレン共重合体とのアロイ化を行った。得られたアロイ系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 無水マレイン化エチレン－プロピレン共重合体の調製

エチレン－プロピレン共重合体 (JSR-EP02P, 以下EPRと略す) への無水マレイン酸 (以下MAHと略す) グラフト反応は、グラフト反応の開始剤として過酸化触媒 1,3-bis(t-butyl-peroxyisopropyl)benzene (日本油脂パーブチルP, 以下BIBと略す) をEPR/MAH/BIB=100/1.0/0.1の重量

\* 材料技術グループ

比で、オムニミキサーを用いて混合した後、同方向回転型2軸スクリュ式押出機（スクリュ径32mm, L/D=42）により熔融混練し、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。反応押出は、シリンダー温度 220℃、スクリュ回転数 100rpm、吐出量 10kg/hの条件で行った。なお、グラフト反応により変性したEPRを以下MAH-g-EPRと略す。

## 2. 2 ポリアミドとのアロイ化

マトリックスのPA6は、東レアミランCM1017を用い、表1に示す組成比にて上記の2軸スクリュ式押出機を使用しペレット化した。反応押出は、シリンダー温度 225℃、スクリュ回転数100rpm、吐出量 10kg/hの条件で行った。

表1 PA6/EPR系アロイの配合比 (wt%)

No.	PA6	EPR	MAH-g-EPR
1	100		
2	70	30	
3	70		30
4	70	30	5

## 2. 3 試験片の作製

上記で作製したペレットを表2に示す射出成形条件により、JIS K 7139の多目的試験片を成形した。この試験片は、中央の平行部分の長さが80mmあり、引張り、曲げ、衝撃など各種試験が同一の試験片でできるという特徴を持っている。

表2 主な射出成形条件

シリンダー温度 (°C)	220
金型温度 (°C)	60
スクリュ回転数 (rpm)	60
射出圧力 (MPa)	63
射出時間 (sec)	10
冷却時間 (sec)	30

## 2. 4 衝撃試験

衝撃試験は、計装化シャルピー衝撃試験を用いて行った<sup>50)</sup>。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 A切欠き、

切欠き先端半径 0.25mm, 切欠き深さ 0.8mmとした。

衝撃荷重の検出は、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、変位は試験片を直接測定するのではなく、ハンマーの速度変化より変位が計算される。

## 3. 結果と考察

シャルピー衝撃試験の結果を表3に示す。シャルピー衝撃強さは、PA6/MAH-g-EPR (70/30) > PA6/EPR/MAH-g-EPR (70/30/5) > PA6 > PA6/EPR (70/30) の順となり、PA6/MAH-g-EPRアロイがPA6単体の約10倍、PA6/EPR/MAH-g-EPRアロイが約7倍となった。これに反し、PA6/EPRアロイはPA6単体より小さくなった。

表3 PA6/EPR系アロイのシャルピー衝撃強さ

	シャルピー衝撃値 (kJ/m <sup>2</sup> )
PA6	12.0
PA6/EPR	9.61
PA6/MAH-g-EPR	114
PA6/EPR/MAH-g-EPR	85.7

次に、計装化シャルピー衝撃試験により得られた荷重-変位曲線の一例を図1に、この模式図を図2に示す。図より、全衝撃吸収エネルギー (E) は切欠き底のクラック発生 (最大荷重) までのエネルギー (E<sub>i</sub>) とクラック発生後のクラックの成長に要するエネルギー (E<sub>p</sub>) との和となり、E<sub>p</sub>が大きいほど破壊靱性 (耐衝撃性) があり、逆に小さいほど脆性といえる。そこで、エネルギー比E<sub>p</sub>/Eを靱性度 (Fr) と定義し、耐衝撃性のパラメータとした。各アロイ系におけるそれぞれのエネルギーの値を表4に示す。Frも衝撃強さと同様、PA6/MAH-g-EPR > PA6/EPR/MAH-g-EPR > PA6 > PA6/EPRの順となり、Frが耐衝撃性のパラメータとして有効であるといえる。

PA6とEPRは、その分子構造から明らかなように極性が大きく異なるので、相溶性に欠ける典型的な非相溶性ポリマーアロイである。従って、PA6/EPRアロイのように単なる物理的ブレンドではマクロ相分離構造となり、界面は十分に接着されない。従って、

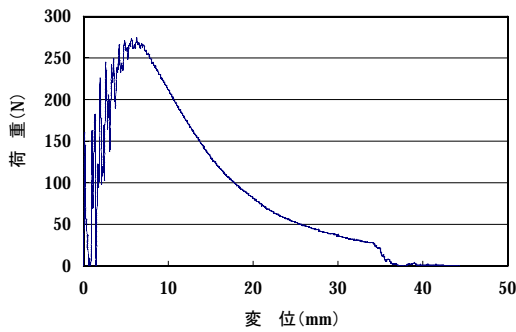


図1 PA6/MAH-g-EPR (70/30) の荷重-変位曲線

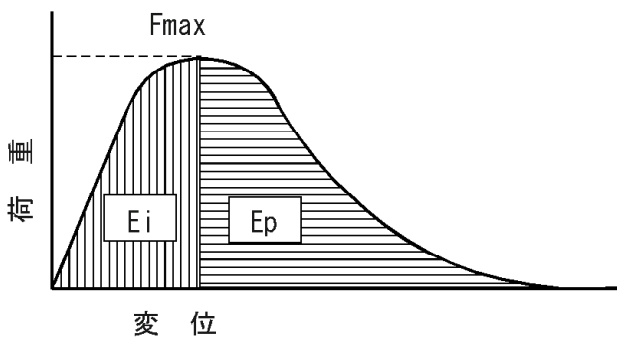


図2 荷重-変位曲線の模式図

表4 PA6/EPR系アロイにおける吸収エネルギー

	Ei (J)	Ep (J)	E (J)	Fr (Ep/E)
PA6	0.31	0.13	0.44	0.30
PA6/EPR	0.28	0.07	0.35	0.20
PA6/MAH-g-EPR	1.12	2.99	4.11	0.73
PA6/EPR/MAH-g-EPR	0.97	2.13	3.10	0.69

E : 全衝撃吸収エネルギー

Ei : 切欠き底のクラック発生までのエネルギー

Ep : クラック発生後のクラック成長に要するエネルギー

界面はく離を生じ易く、クラックが発生後、一気にクラックが成長し破壊に至る。PA6/MAH-g-EPRアロイ

は、マトリックスのPA6の末端のアミノ基と分散相であるMAH-g-EPRの酸無水物基が直接グラフト反応するため、マトリックス相と分散相との界面の親和性が強くなる。PA6/EPR/MAH-g-EPRアロイは第3成分としてMAH-g-EPRを配合したもので、第3成分であるMAH-g-EPRの一方が分散相のEPRと同一構造であるため完全相溶し、片方のグラフト結合している酸無水物基がPA6の末端アミノ基とグラフト反応するため、界面の親和性が強くなる。このように、化学的変性による親和性の向上は、界面との接着性が増し、クラックの成長を抑えるためEpが大きくなり、耐衝撃性が向上するといえる。

#### 4. まとめ

ポリアミドとエチレン-プロピレン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検討した。その結果、シャルピー衝撃強さは、PA6/MAH-g-EPR (70/30) > PA6/EPR/MAH-g-EPR (70/30/5) > PA6/EPR(70/30)の順となり、PA6は無水マレイン酸で変性したEPRとのアロイ化により、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クラック発生までのエネルギー (Ei)とクラックの成長に要するエネルギー (Ep) の検討により、新たに導入した靱性度 (Fr=Ep/E)は、耐衝撃性のパラメータとして有効であることがわかった。

#### 参考文献

- 1) 井手文雄：“実用ポリマーアロイ設計”. p253-269(1996)
- 2) 伊野卓幸ほか：成形加工，第3巻，第9号，p624-631 (1991)
- 3) 佐野博成ほか：Seikai - Kakou, Vol. 6, No. 11, p825-832(1994)
- 4) 堀内徹ほか：高分子論文集, Vol. 53, No. 7, p423-433(1996)
- 5) 田中雅夫：H12三重県科振工研報, No. 25, p81-83(2001)
- 6) 村井正光：材料, Vol. 43, No. 487, p482-488(1999)