



Application Information TP-A 2

ガラス繊維強化ポリプロピレンおよび ポリアミド用改質剤

基本原理

ポリプロピレンは大量に使用されている重要なプラスチックの一つです。その理由の一つは多種多様な用途に使用可能であること、二つ目は製造コストが非常に低いことです。これまで、ポリプロピレンは主に、厳しい要求事項のない安価な製品に使用されてきました。

しかし、最近では、ポリアミドやABSなどの工業用熱可塑性樹脂が使用されていた用途にポリプロピレンが使用されるようになってきました。これは、タルクやガラス繊維などの機能性フィラーの使用などのファクターによるものです。現在、ガラス繊維が使用される際には、より多くのカップリング剤（密着性促進剤）もまた使用されており、所定の大きさのガラス繊維がポリマーマトリックスに化学的に結合できるようになりました。（図1）その結果、コンパウンドの機械特性が大幅に向上し、継続的に性能レベルが向上したことで多種多様な用途で工業用熱可塑性樹脂に代用されるようになりました。

ガラス繊維強化ポリプロピレンの主な用途は自動車です。図2に、従来は金属で製造されていた内燃エンジンの吸い込みマニホールドの代表例を示します。これまで工業用熱可塑性樹脂（ポリアミド/GF）で製造されていた製品が、現在は非常に低コストで、同様に重要な、軽量化されたPP/GF溶液から製造されます。

ポリプロピレン中のガラス繊維



SCONAカップリング剤によるPPマトリックスへの良好な組込み

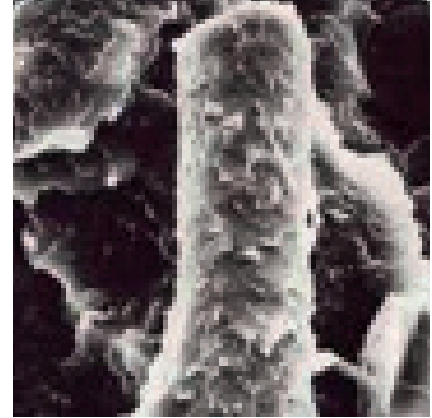


図 1

ガラス繊維強化PPで製造された部品の代表例 内燃エンジンの吸い込みマニホールド



図 2

ガラス繊維強化PPおよびPA用SCONA改質剤

カップリング剤による機械特性の向上

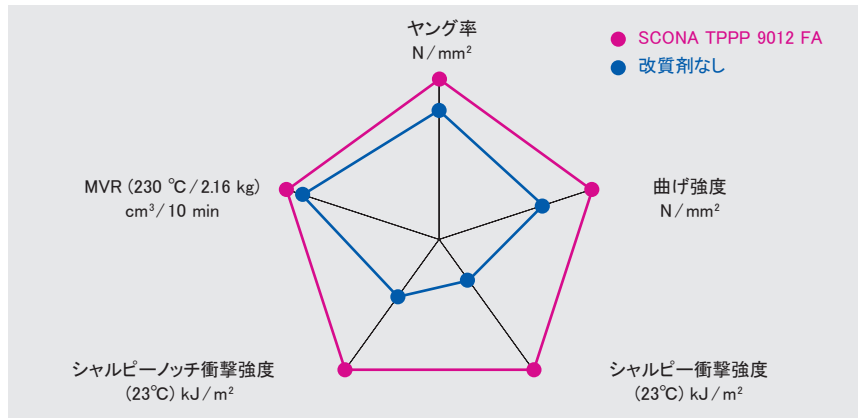


図 3

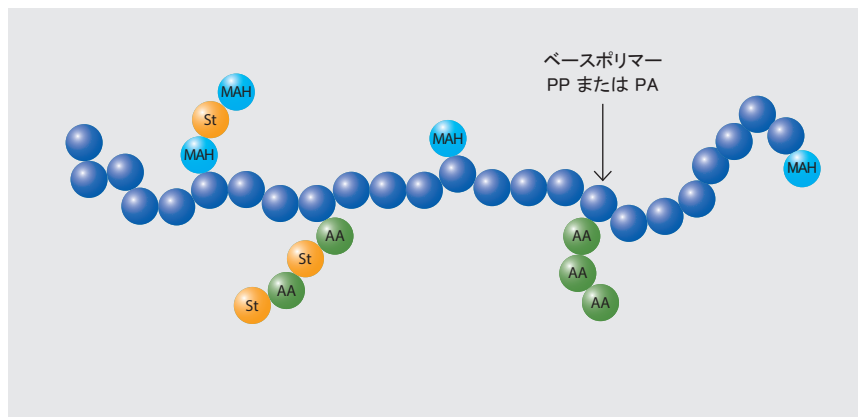
カップリング剤をガラス繊維強化コンパウンドに使用すると、繊維がポリマーマトリックスに取り込まれるのでコンパウンドの機械特性が大幅に向上します。これを特定の特性を用いて、図3に示します。

カップリング剤により、耐熱安定性が70°Cから150°C以上(DIN EN ISO 75-1, -2, method Aに準拠)に向上することもまた重要で、その結果、コンパウンドの適用範囲が大幅に広がります。

改質剤の化学構造

SCONA改質剤は低極性ベースモノマーに、グラフト化により各種モノマーで機能性を付与させた製品です。(図4) ガラス繊維強化ポリプロピレンとポリアミドの結合剤として使用される改質剤は、主に無水マレイン酸(MAH)で機能性を付与したベースポリマーPPです。

ガラス繊維強化PPおよびPA用SCONAカップリング剤の化学構造



MAH = 無水マレイン酸 AA = アクリル酸 St = スチレン

図 4 figure 4

SCONA製品はすべて、特許を取得した方法に基づいて、固相グラフト化されますが、通常、モノマーはポリマーに溶融グラフト化されます。固相グラフト化では高機能性が得られるので、コンパウンドに使用する改質剤の添加量を減らすことができます。この方法で製造した製品中の揮発性有機化合物(VOC)の濃度は非常に低いです。さらに、加工温度が低いので、ベースポリマーの損傷が小さくなります。その結果、高分子量が保持され、機械特性が向上します。

SCONA改質剤の詳細については、TP-TI 2 “Technology of the SCONA plastic modifiers”を参照して下さい。

また、本添加剤により2工程でのグラフト化が可能になります。第一段階で、通常の固相グラフト化が実行され、第二段階で溶融グラフト化が続きます。(図5)
この組み合わせにより、高レベルのグラフト化が得られます。

固相プロセスのみで製造されたSCONA改質剤が„SCONA TP...”シリーズになります。2工程の組み合わせにより製造される製品が„SCONA TS...”シリーズになります。

作用機構

既に説明し、図1に示したように、カップリング剤により、ガラス繊維がポリマーマトリックスへ強力に取り込まれるのは、ガラス繊維と相互作用をするためです。実際、この相互作用は直接、ガラス表面では生じませんが、ガラス繊維が強化目的で表面コーティング(サイズ)として使用されるときに、相互作用がこのサイズと生じます。この場合、具体的にはサイズ中のカップリング剤のMAH基とシランのアミノ基とが反応します。この反応の結果、安定度の高いイミド構造が生成します。

SCONA改質剤の特長

PP/GFの重要な適用分野の一つに自動車があります。ここ数年、VOC(揮発性有機化合物)の低減がますます重要になっています。揮発性の低減に非常に大きく寄与するのがPP/GFコンパウンドで、なかでもカップリング剤を配合したPP/GFコンパウンドは大きく寄与します。溶融グラフト化カップリング剤はグラフト化反応に必要なベースポリマーと過酸化物を分解産物として大量に含有しています。SCONA製品の製造技術は特殊で、大幅にVOCを低減することができます。それは、化学反応後に揮発性成分(VOCs)を流し出す洗浄工程が続くためです。(図7)

図8に、SCONA TPPP 9012 FA(固相グラフト化)と溶融グラフト化で製造された各種競合品との比較を示します。全製品がカップリング剤として、PP/GFコンパウンドの製造に使用されています。SCONA製品の有効性が高いのは、MAHの濃度が高いからです。

固相/溶融グラフト化の組み合わせ

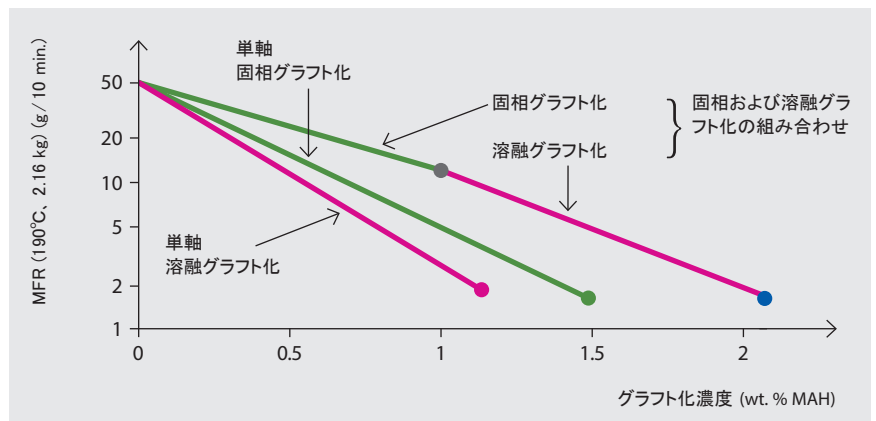


図 5

カップリング剤とガラス繊維からなるサイズの反応

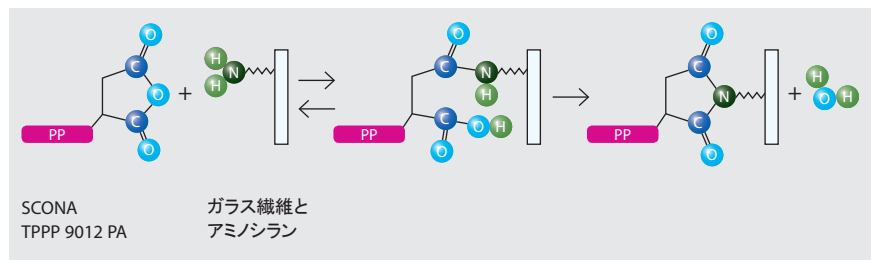


図 6

カップリング剤のVOC濃度の比較

ポリマー	VOC (平均値) $\mu\text{g/g}^*$
SCONA TPPP 9012 GA	88
SCONA TPPP 8112 GA	127
PP-g-MAH (Melt Grafting)	158
PP (non-grafted)	34

*based on VDA 277

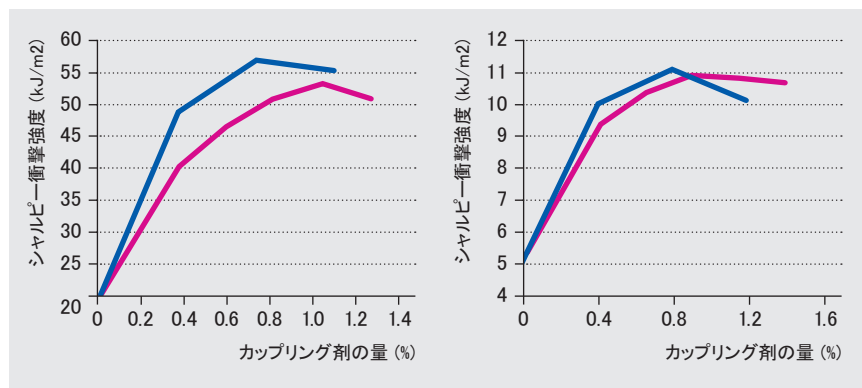
図 7

ガラス繊維強化ポリプロピレン用各種カップリング剤の比較

改質剤	グラフト化	MFR g/10分 (190 °C / 2.16 kg)	MAH 濃度 %			黄変インデックス
			total	free	bound	
Sample 1	溶融	260	0.95	0.24	0.71	32
Sample 2	溶融	280	0.9	0.3	0.6	22
Sample 3	溶融	380	0.80	0.2	0.69	28.1
SCONA TPPP 9012 FA	固相	123	0.98	0.02	0.96	6.8

図 8

高濃度MAHを有するカップリング剤による良好な衝撃強度



■ SCONA TPPP 9012 FA ■ Sample 2

図 9

カップリング剤の添加量の増加によるPP/GFコンパウンドの性質への影響

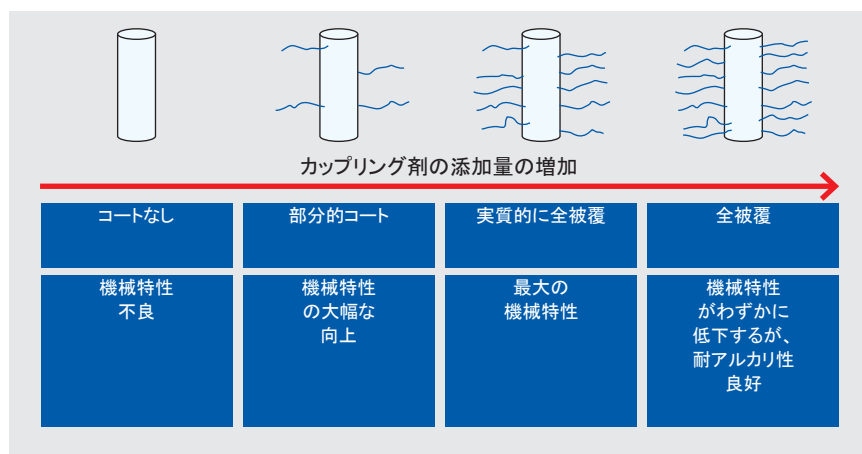


図 10

図9に衝撃強度とノッチ衝撃強度の例を再度示します。競合品中のフリーMAHの濃度が高くなるほど、製品中のVOC濃度が高くなります。さらに、フリーMAHはガラスサイズと自然に反応するので、ガラスとポリマーマトリックスの結合への実質的な寄与がなくても表面がコートされます。

また、黄変インデックスが低いことも固相グラフト化が寄与しています。これは、この製造法において必要とされる温度が非常に低いからです。溶融グラフト化は高温で滞留時間が短いので、一般的に最終的なMAH濃度と分子量が変動します。固相グラフト技術では反応条件が適切に管理されるので、品質の安定したカップリング剤が製造できます。

また、図9に機械特性への最適条件を示します。カップリング剤の添加量が多すぎると、機械特性の向上が見られないだけでなく、わずかですが低下しました。それでも、洗濯機(白物家電、石けん水の排出)の洗剤液用石けん容器などの特殊な用途において、部分的に多量のカップリング剤が使用されることがあります。これは必要な耐アルカリ性が得られるためです。(図10)

ガラス繊維強化PAおよびPP用推奨製品

ポリアミド用カップリング剤

	ベースポリマー	グラフト化	MFR (190°C/2.16 kg)	MAH 濃度
SCONA TSEB 2113 GB	エチレンアクリル酸ブチルコポリマー	固相 + 溶融	3-8 cm ³ /10 分	0.6%

ポリエチレン用カップリング剤

	ベースポリマー	グラフト化	MFR (190 °C/2.16 kg)	MAH 濃度
SCONA TPPP 9012 FA SCONA TPPP 9012 GA	PP	固相	50-110 g/10 分	> 0.9%
SCONA TPPP 9112 FA SCONA TPPP 9112 GA	PP	固相	70-120 g/10 分	> 1%
SCONA TPPP 9212	PP	固相	80-140 g/10 分	≥ 1.8%

FA = 粉体 GA = 顆粒

ビュッケミー・ジャパン株式会社
本社:東京都新宿区市谷本村町3-29
大阪:大阪市北区堂島浜1-4-4

<http://www.byk.com/jp>

For more information about our
additives and instruments, as well
as our additive sample orders
please visit:

www.byk.com

Additives:

BYK-Chemie GmbH
P.O. Box 100245
46462 Wesel
Germany
Tel +49 281 670-0
Fax +49 281 65735

info@byk.com

Instruments:

BYK-Gardner GmbH
P.O. Box 970
82534 Geretsried
Germany
Tel +49 8171 3493-0
+49 800 427-3637
Fax +49 8171 3493-140

info.byk.gardner@altana.com



ACTAL®, ADD-MAX®, ADD-VANCE®, ADJUST®, ADVITROL®, ANTI-TERRA®, AQUACER®, AQUAMAT®, AQUATIX®, BENTOLITE®, BYK®, BYK-DYNWET®, BYK-SILCLEAN®, BYKANOL®, BYKETOL®, BYKJET®, BYKO2BLOCK®, BYKOPLAST®, BYKUMEN®, CARBOBYK®, CERACOL®, CERAFAK®, CERAFLOUR®, CERAMAT®, CERATIX®, CLAYTONE®, CLOISITE®, DISPERBYK®, DISPERPLAST®, FULACOLOR®, FULCAT®, GARAMITE®, GELWHITE®, HORDAMER®, LACTIMON®, LAPONITE®, MINERAL COLLOID®, MINERPOL®, NANOBYK®, OPTIBENT®, OPTIFLO®, OPTIGEL®, PAPERBYK®, PERMONT®, PRIEX®, PURE THIX®, RHEOCIN®, RHEOTIX®, SCONA®, SILBYK®, TIXOGEL®, VISCOBYK® and Y 25® are registered trademarks of the BYK group.

The information herein is based on our present knowledge and experience. The information merely describes the properties of our products but no guarantee of properties in the legal sense shall be implied. We recommend testing our products as to their suitability for your envisaged purpose prior to use. No warranties of any kind, either express or implied, including warranties of merchantability or fitness for a particular purpose, are made regarding any products mentioned herein and data or information set forth, or that such products, data or information may be used without infringing intellectual property rights of third parties. We reserve the right to make any changes according to technological progress or further developments.

This issue replaces all previous versions – Printed in Germany