

ナノフィラーによるポリオレフィン系樹脂の耐熱・高強度化（第1報）

植村 哲、安田 則彦、木村豊恒、足立茂寛^{*1)}

Development of Heat resistance and high-strength of the polyolefin resin by loading nanofiller (The First Report)

UEMURA Satoshi, YASUDA Norihiko, KIMURA Toyotsune and ADACHI Shigehiro^{*1)}

We organized nanofiller (layered silicates: Synthetic Mica) by the reaction between the interlayer hydroxy groups and various silane coupling agents. And We mixed those with polyolefin-based resin. Besides, We mixed polarity resin with polyolefin-based resin and did mixing with organic synthetic mica. As a result, resinous strength developed because of improving the dispersibility of the filler for the resin. The strength of polyethylene in particular became about 2 times as before. In addition, heat resistance of the polyethylene improved by using thermoplastic elastomer.

1. 緒言

ポリオレフィン系樹脂は安価で成形し易いなどの長所を持つが、強度や耐熱性がやや劣るといった短所もある。樹脂の高強度化の手法としてナノコンポジットによる方法は様々な樹脂に対して行われ、ナイロン等については有機変成したクレー等によるナノコンポジットにより実用化されている。¹⁾²⁾ ポリオレフィン系樹脂のナノコンポジット化についてもいくつかの研究機関で検討が行われているが、実用化に至った例はほとんど無い。^{1)~3)} 当センターではポリオレフィン系樹脂の耐熱・高強度化をナノコンポジットの手法で解決すべく平成18年度から研究を開始した。本研究ではフィラーにシラン処理を行い、さらに樹脂の改質を極性樹脂で行う等ナノフィラーが樹脂に分散し易いような様々な検討を行った。

2. 実験方法

実験方法のフローを Fig.1 に示す。

2.1 フィラーのシラン処理方法

市販の合成雲母（コープケミカル社製ソマシフ ME-100）に100倍量（重量比）の水を加えホモミキサーで十分攪拌した後、市販のシランカップリング剤（メチルビニルジクロロシラン、トリメトキシビニルシラン、オクタデシルトリメトキシシリプロピルアンモニウムクロライド等）及び奈良高専が合成したシランカップリング剤（メチルナフチルジアリルエトキシシラン等）を雲母の1/5量を加え加熱した。約5時間加熱後、ろ過又は遠心分離で水分を除いた後、真空乾燥機で約12時間乾燥した後、乳鉢で粉砕した。

2.2 樹脂との混練及び成形方法

2.1 で処理したフィラーをポリエチレン及びポリプロピレンに5%添加し、㈱東洋精機製作所製微量混練分散装置

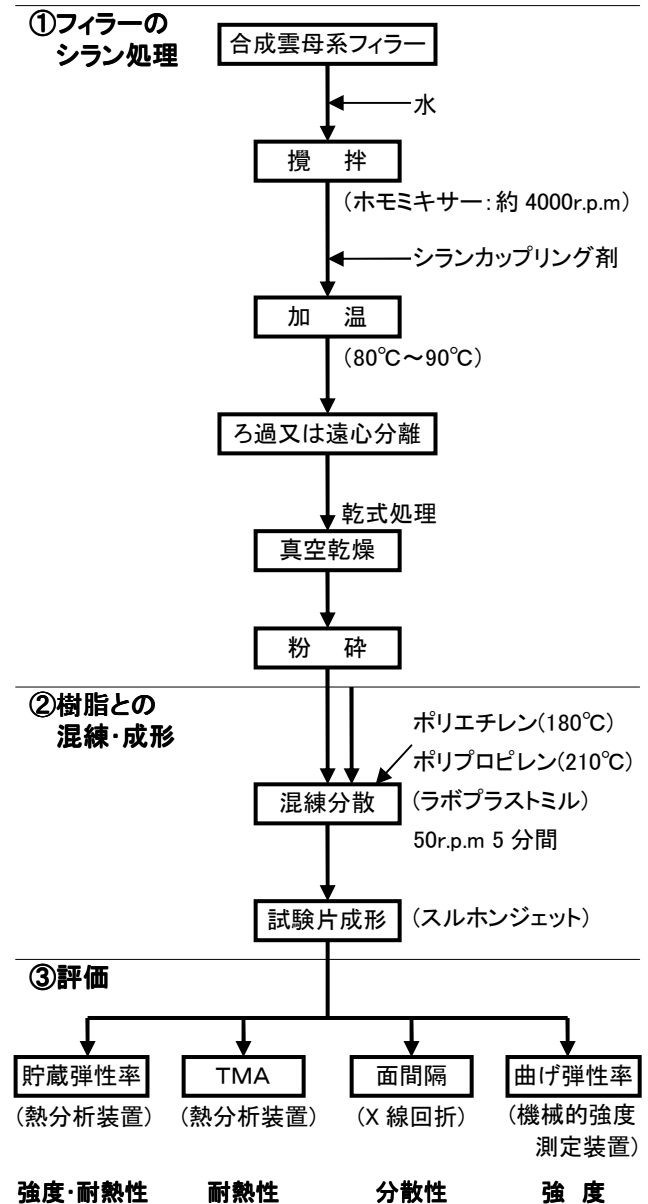


Fig.1 Experiment method

^{*1)} 繊維・高分子技術チーム

(ラボプラストミル 15-150 型)により混練分散した。次にハイデンタルジャパン社製エアーストランスファー成形機(スルホンジェット 2500)を用いて試験片を成形した。

2.3 評価

試験片をエスアイアイ・ナノテクノロジー社製粘弾性測定装置(DMS110)により貯蔵弾性率を、同社製熱機械測定装置(TMA/SS6200)により軟化点を、マックスサイエンス社製X線回折(M18XCE/M03XHF22 型)によりフィラー面間隔を、インストロン社製(インストロン 5582)により曲げ弾性率等の測定を行い、強度や耐熱性の評価を行った。また雲母へのシラン処理状態の評価は、フィラーに結合してないシランをTHFで洗浄して除いた後、日本分光(株)製表面状態評価装置(FT/IR-6100)で行った。

2.4 樹脂の改質方法

2.4.1 極性樹脂の検討

フィラーとオレフィン系樹脂の相溶化を促進するために樹脂改質剤として無水カルボン酸基を有する変成低分子量樹脂(三洋化成ユーメックス)を用いた。変成樹脂としてプロピレン用樹脂は酸価 26 のユーメックス 1001 又は酸価 52 のユーメックス 1010 の 2 種類を、ポリエチレン用樹脂はユーメックス 2000 を用いた。オレフィン系樹脂に変成樹脂の添加割合を変化させフィラー(有機化合成雲母ソマシフMAE)を混練して物性等の影響を調べた。

2.4.2 オレフィン系熱可塑性エラストマーの検討

ポリエチレンの耐熱性を向上させるため、温度変化による弾性率の変化が少ない熱可塑性エラストマー(TPE)を用いることにした。TPEは常温では柔らかいので、常温で低密度ポリエチレンとほぼ同じ弾性率となるようにTPEの弾性率を高めるためナノフィラー混練やポリプロピ

レン等によるポリマーブレンドを行った。硬度の異なるTPE(住友化学製)を数種類用い、ナノフィラー(有機化合成雲母:ソマシフMAE)と混練を行ったり、あるいは低硬度TPEはPP等をポリマーブレンドを行った。

なお混練・成形は上記 2.2、評価は 2.3 と同様に行った。

3. 結果及び考察

3.1 フィラーのシラン処理の検討

シランの置換基の差による影響を調べるため、次の 4 種類のシランカップリング剤を利用した。極性基のついたものとして負極性のメチルビニルジクロロシラン(No.3)、陽極性のオクタデシルトリメトキシプロピルアンモニウムクロライド(No.5)、極性の低いトリメトキシビニルシラン(No.4)及び、平板構造をもつメチルナフチルジアリルエトキシシラン(No.6)である。

フィラー(合成雲母)を上記シランカップリング剤で処理したもの及び、比較のために無処理フィラー(No.1)、市販の有機化雲母(ソマシフMAE No.7)をそれぞれポリエチレン(PE)及びポリプロピレン(PP)に5%混練して樹脂混和物をつくり、それらの貯蔵弾性率及びフィラーの面間隔(層間隔)をTable 1に示した。

3.1.1 樹脂混和物中のフィラーの面間隔(層間隔)

合成雲母の層間に低分子(シラン等)が挿入され、層間が広がることにより分散がよくなる事が期待される。

極性基をもったメチルビニルジクロロシラン(No.3)、オクタデシルトリメトキシプロピルアンモニウムクロライド(No.5)では面間隔がそれぞれ 1.44~1.51nm, 2.11~2.24nm と広がり、層間にシラン等が挿入されている可能性が高い。一方、極性基の無いトリメトキシビニルシラン(No.4)、メチルナフチルジアリルエトキシシラン(No.6)では面間隔は広がっておらず、層間に挿入されていないと推定される。

Table 1 Effect of Silane coupling agent for filler

No.	Silane coupling agent	Filler	Storage modulus MPa		Lattice spacing nm	
			PP	PE	PP	PE
1	—	—	1370	206	—	—
2	—	Synthetic mica	1580	194	1.27	1.26
3	Methylvinylchlorosilane	Synthetic mica	1760	262	1.44	1.51
4	Trimethoxyvinylsilane	Synthetic mica	2010	226	1.22	1.22
5	Dimethyloctadecyl-3-trimethoxysilylpropylammonium chloride	Synthetic mica	1680	220	2.11	2.24
6	Methylnaphthylallyletoxy silane	Synthetic mica	1600	263	1.24	1.27
7	—	Organic synthetic mica	1850	276	2.89	3.22

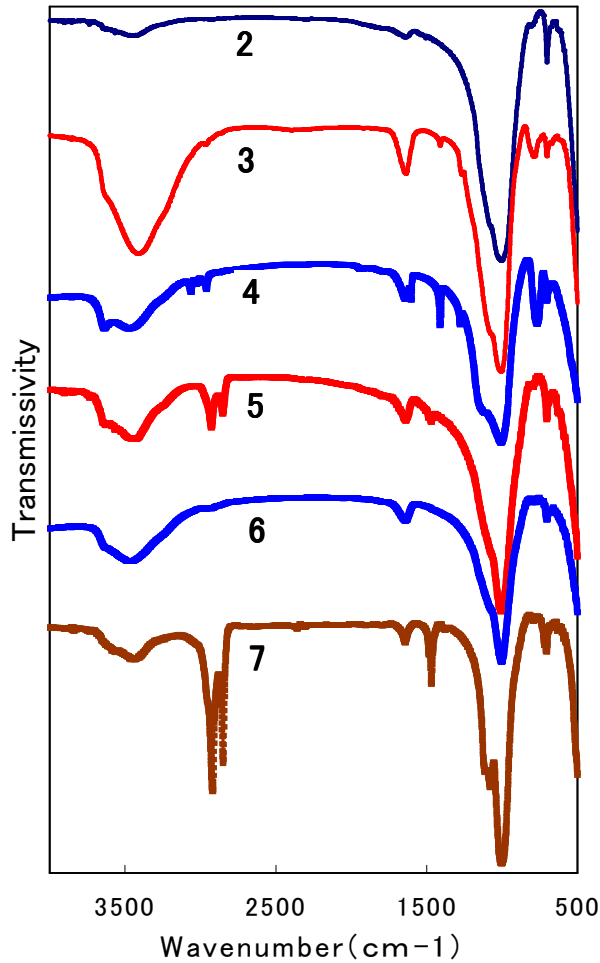


Fig.2 IR-Spectrum

さらに処理済のフィラーをTHFで洗浄し、付着シランを除去した後、赤外吸収スペクトルを測定した。結果をFig.2に示す。

面間隔の広がったオクタデシルトリメトキシシランプロピルアンモニウムクロライド(No.5)については2900cm⁻¹付近のアルキル基に起因する吸収が見られ、アルキル基がフィラーに結合していることが分かった。しかし市販の有機化雲母(No.7)に比べると不十分であると推定される。

一方、面間隔の拡大のなかったトリメトキシビニルシラン(No.4)では若干同じ吸収が得られていることから、フィラーと層間以外(端面)で結合していると考えられる。

メチルナフチルジアリルエトキシシラン(No.6)では、全く吸収は観測されず、フィラーとの結合が起こっていない事がわかった。

3.1.2 樹脂混和物の弾性率

貯蔵弾性率は、フィラーの端面とシランが結合していると思われるトリメトキシビニルシラン(No.4)がフィラーを入れていないポリプロピレンに比べて1.5倍程度高くなるが、無処理のフィラー混和物の場合1.3倍程度となり、大きく向上することはなかった。市販の有機化雲母についても同じレベルであり、この方法で、層間拡大による分散はし易くなるものの、樹脂との相互作用を高くし、PP、PEの弾性率の向上には十分な結果が得られなかった。

3.2 極性樹脂の検討

ポリエチレンと極性樹脂(三洋化成ユーメックス2000)の混合樹脂に有機化合成雲母(ソマシフMAE)を5%混練した。添加割合と曲げ弾性率の結果をFig.3に示した。極性基含有樹脂のブレンドにより強度(弾性率)向上効果が見られた。極性樹脂の添加率30%で曲げ弾性率は約2倍、

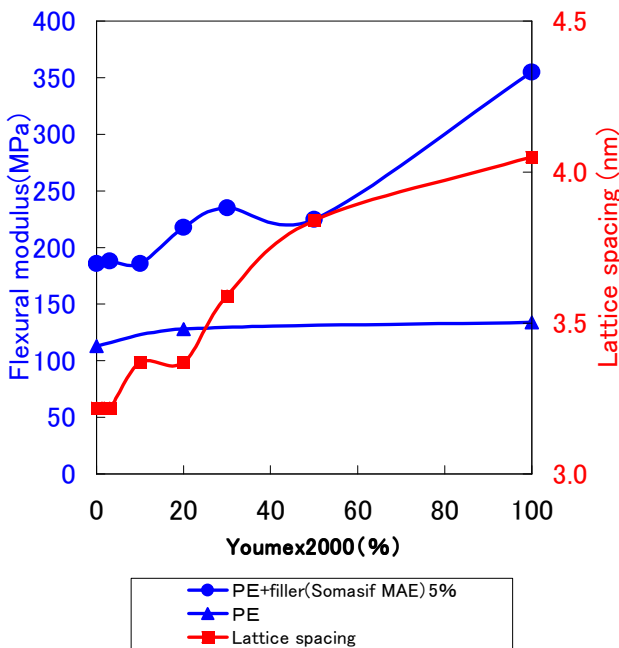


Fig.3 Effect of carboxylic anhydride(PE)

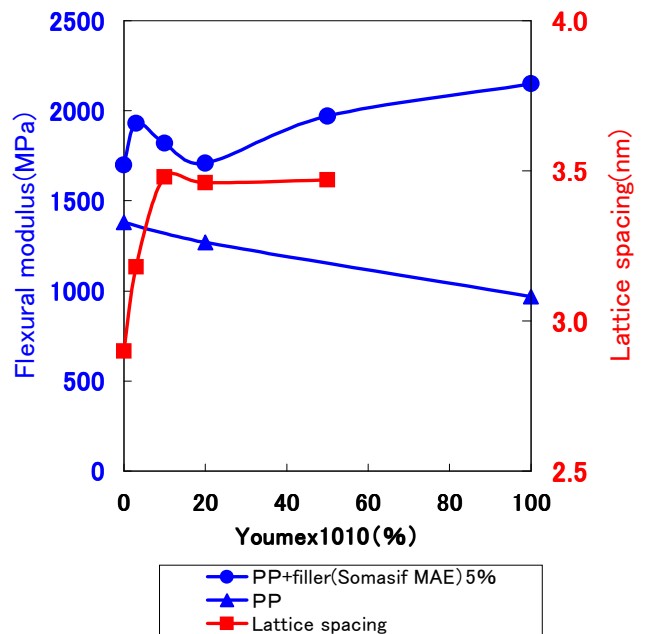


Fig.4 Effect of carboxylic anhydride(PP)

100%では約3倍となった。ただし100%のユーメックスを使用した場合「硬く、脆く」なるため容易に割れ実用には向かない。

また極性樹脂添加率の増加に伴い、有機化雲母の面間隔も増大していることから、雲母のナノレベルの層剥離がし易く、分散が良くなっていると推定される。

同様にポリプロピレンにおける極性樹脂（三洋化成ユーメックス 1010）の添加割合と曲げ弾性率の結果を Fig.4 に示した。ポリエチレンと異なってあまり弾性率の向上は見られず、約1.6倍程度であった。これは使用したユーメックス 1010 自体の弾性率が低いため、ユーメックスの添加率を高くするに従いベース樹脂そのものの弾性率は低くなってしまふと考えられる。雲母の面間隔は広がってゆき、100%で結晶ピークは消滅しており、十分に分散が行われていると考えられるが、ユーメックス自体が柔らかいため、大きな弾性率の向上には至らなかった。

3.3 オレフィン系エラストマーの検討

上記のように極性樹脂有機化フィラーによる弾性率の向上はある程度達成できたが、耐熱性の向上までには至らなかった。

耐熱性を向上させるため弾性率の温度変化が少ない熱可塑性エラストマー（TPE）を用いることにした。Fig.5 にTPEと樹脂のブレンド、及びTPEにフィラーを混合した場合の貯蔵弾性率の温度変化を示す。TPEとして住

友化学製 3675（低硬度品）と 3885（中硬度品）を用いた。ポリエチレン単体では 80℃を過ぎたあたりから粘弾性の低下が著しくなり、100℃過ぎで融解してしまう。しかしTPEを用いることにより 90℃以上でも粘弾性の低下は少なく、特に 100℃以上の領域における粘弾性は大きく改善された。

4. 結言

本研究ではナノフィラーを用いてオレフィン系プラスチックの耐熱・高強度化の検討を行った。その手法は①フィラーのシランカップリング剤処理、②極性樹脂や③可塑性エラストマーの適用による樹脂の改質である。

その結果、①層状珪酸塩である合成雲母に様々なシラン処理を行い、樹脂への分散性向上を狙ったが、層状珪酸塩の層間の拡大は可能なものの、樹脂の弾性率を十分に向上させるには至らなかった。

②極性基である無水カルボン酸含有樹脂をポレオレフィン系樹脂に混ぜ有機化雲母の分散性の向上を検討した。その結果ポリエチレンに関しては2倍以上の強度の向上となったが、ポリプロピレンについては無水カルボン酸含有樹脂そのものが柔らかいため、十分な結果が得られなかった。

③弾性率の温度変化の少ない熱可塑性エラストマーを用い、これにフィラーや樹脂を混練すること常温でポリエチレンの硬さを持ち、100℃以上でも硬さの低下の少ないポレオレフィン系樹脂組成物を得た。

なお、本研究において使用した表面状態評価装置は、競輪収益の一部を財源とした、財団法人 JKA（旧 日本自転車振興会）「機械工業振興補助事業」の補助金助成により設置したものである。

KEIRIN 

参考文献

- 1) 中條 澄 「ポリマー系ナノコンポジット」 工業調査会(2003)
- 2) 岡本 正巳 「ポリマー系ナノコンポジットの新技术と用途展開」 シーエムシー出版(2004)
- 3) E.Manias et al, *Chem.Mater.*, **13**, 3516(2003)

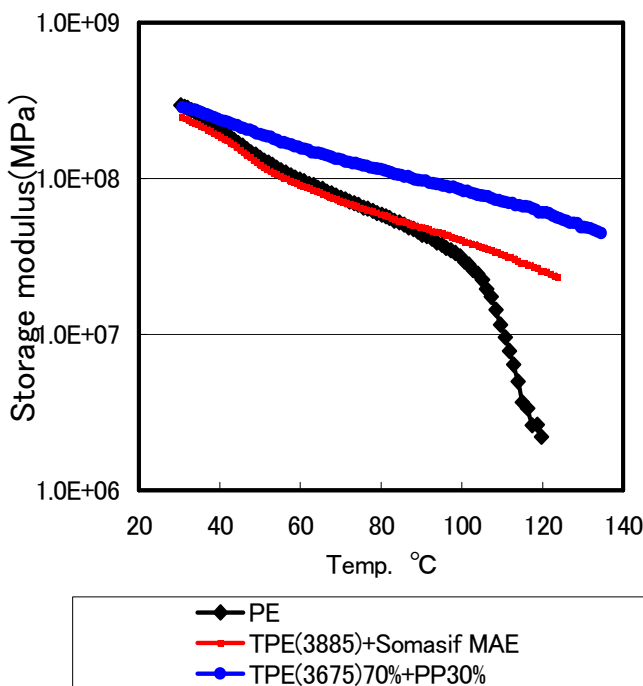


Fig.5 Effect of thermoplastic elastomer