

CaCO₃ 充てんポリプロピレンの力学特性に及ぼす ポリオレフィン系ブロックポリマーの添加効果

日笠茂樹・永田員也・前川一彦*・吉原資二*・古宮行淳*

Shigeki HIKASA, Kazuya NAGATA,

Kazuhiko MAEKAWA,* Mototsugu YOSIHARA,* and Yukiatsu KOMIYA,*

キーワード ポリプロピレン／炭酸カルシウム／ブロックポリマー

KEY WORDS Polypropylene / Calcium Carbonate / Block Polymer

1 緒言

延性な高分子と無機粉体との複合材料においては、一般に無機物の充てんおよびマトリクスとは非相溶のゴム粒子を分散させることで特性を向上させている^{1)~4)}。本研究では、ポリプロピレン(PP)／炭酸カルシウム(CaCO₃)複合材料に、添加剤⁵⁾⁶⁾(非極性鎖がPPであり極性鎖がカルボキシル基を有する(メタ)アクリレートであるブロックポリマー(PP-diblock)や、非極性鎖が超低密度ポリエチレンであり、極性鎖がカルボキシル基を有する(メタ)アクリレートであるブロックポリマー(PE-diblock))を添加し、PE-diblockでは、少量の添加で衝撃強度を大きく向上させることができた。このPE-diblockの添加による衝撃強度改善効果を複合材料の力学特性解析、破断面SEM観察の結果から考察した。

2 実験方法

2.1 材料

PPは、ブロックPP(チッソ;K7014)を、CaCO₃はエスカロン2300(三共精粉(株);平均粒子径1.4μm、表面未改質)を用いた。添加剤ポリマーとしてはPE-diblock((株)クラレ製CB-OM23)及びPP-diblock((株)クラレ製CB-OM12)、マレイン酸変性ポリプロピレン⁷⁾(MAh-PP;三洋化成(株)製ユーメックス1001)を用いた。また、比較のために、EPDM(X-3012P;三井化学(株))を用いた。

2.2 試料調製

複合材料は、PP、添加剤ポリマー、CaCO₃をドライブレンドし、二軸押出機(日本製鋼所(株)、TEX30α)に投入して混練して調製した。力学特性測定試料は、この複合材料ペレットを用い射出成形機(日本製鋼所(株);J50EⅡ)にて成形して得た。

2.3 力学特性測定

力学特性試験は温度23℃、湿度50%の恒温恒湿室内でJISK7113、JISK7171、JISK7110に従って行った。

2.4 走査型電子顕微鏡(SEM)観察

複合材料中でのフィラー粒子のマトリクス／フィラー界面接着状態やフィラー分散状態は、電界放射型走査電子顕微鏡観察((株)日立製作所FE-SEM S-4700型)により試料の破断面観察を行うことで評価した。

3 結果と考察

3.1 ポリプロピレン／添加剤／無機フィラー複合材料のSEM観察

複合材料中におけるCaCO₃粒子の分散状態や界面状態を検討するため、試料を液体窒素下で破断し、破断面のSEM観察を行った。図1にPP-diblock、PE-diblock、MAh-PPを添加(添加剤量はフィラーに対して5wt%)し、CaCO₃が30wt%となるようポリプロピレンに充てんした複合材料の観察結果を示す。添加剤を添加したサンプルについてはCaCO₃の大きな凝集塊が無く、分散性が向上していることが観察された。このことは、これらポリマーの極性鎖とCaCO₃表面との強い相互作用によりCaCO₃表面とマトリクスPPへの濡れ性ならびに接着性が向上したためであると考え

* (株)クラレ

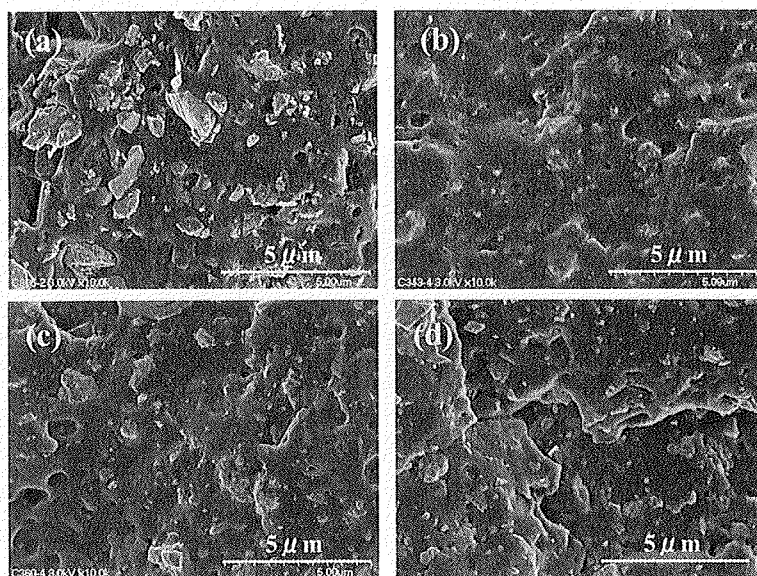


図1 PP/ CaCO₃ 複合材料のSEM写真
(a)改質剤未添加, (b)MAh-PP添加, (c)PP-diblock 添加, (d)PE-diblock 添加

られる。添加剤未添加では、CaCO₃ の結晶が明瞭に認められ、良好な界面接着性を示していなかった。一方、PP-diblock や MAh-PP を添加した場合には多くの研究者が報告しているのと同様に^{8)~10)}粒子がマトリックス相に包埋しており、界面接着性が良好であった。また、PE-diblock を添加した場合にも、破断面には一部 CaCO₃ の粒子が見られるものの、CaCO₃ 粒子がマトリックス相に包埋していることが観察された。

3.2 複合材料のアイゾット衝撃強度

CaCO₃ を 50wt% 充てんした試料について、各々の添加剤量を変量してアイゾット衝撃強度を測定した。その結果を図2に示す。疎水ユニットがPPであるPP-diblock、MAh-PP を添加した場合、添加量の増加とともに試料の衝撃強度は徐々に低下した。一方、疎水ユニットがPEであるPE-diblock を添加した場合、未添加では 13kJ/m² であったものが、1wt% 添加で 25kJ/m²、5wt% 添加で 38kJ/m² と少量の添加剤の存在で衝撃強度が急激に向上した。一方、マトリックス PP 中にゴム成分とフィラーとがおのおの独立して分散する3相分散状態をとると考えられる EPDM 添加の場合には、添加量 3wt% / CaCO₃ までは衝撃強度はほとん

ど変化せず、それ以上の添加量で急激に向上した。

フィラー分散系高分子複合材料において、衝撃強度向上はフィラー／マトリックス界面のボイド形成と粒子間部分の塑性変形によって衝撃のエネルギーが吸収されることに基づくと考えられている¹⁾。この作用を有効に活用するためには、フィラー／マトリックスの界面が剥離することが必要であり、PP-diblock および MAh-PP 添加系のように界面が一体化した構造をとった場合^{5), 7)}、フィラー／マトリックス界面が剥離しないので衝撃エネルギーの吸収が不十分となり、衝撃強度が低下すると考えられる。

PP をマトリックスとし、タルク^{12), 13)}炭酸カルシウム^{11), 14), 16)}、や硫酸バリウム¹⁵⁾といったフィラーおよびエラストマーを分散体とした系において、フィラーをエラストマーで覆ったコアシェル構造をとる場合には、フィラーとエラストマーとがおのおの独立に PP 中に分散している場合と比較して、衝撃強度が高いことが報告されている。これらの場合、エラストマー成分が見かけ上増加するために衝撃強度が向上すると考えられている。

PE-diblock を添加した場合、ごく少量の PE-diblock の添加によって衝撃強度が急激

に向上している。この様に少量の PE-diblock の存在で、複合材料の衝撃強度が大きく向上した理由は次のような CaCO_3 分散構造を形成するためであると考えられる。PE-Diblock では、そのマトリクスであるブロック PP 中の EPR 部分と PE-diblock の PE 部分とはともに PE 成分を有するために親和性が高いと考えられる。そのために、PE-diblock はその PE 疎水鎖によってマトリクスであるブロック PP 中の EPR 部分を伴いながら CaCO_3 表面に配置し、EPR/ CaCO_3 コアシェル構造を形成していることが考えられる。一方、EPDM 添加の場合には、EPDM は CaCO_3 表面と相互作用を持たないために、それぞれ独立にマトリクス PP 中に分散している。この場合、報告されているようなコアシェル構造を形成しない。そのため、少量の添加では衝撃強度が改善しない。このことも PE-diblock のコアシェル効果を示唆している。

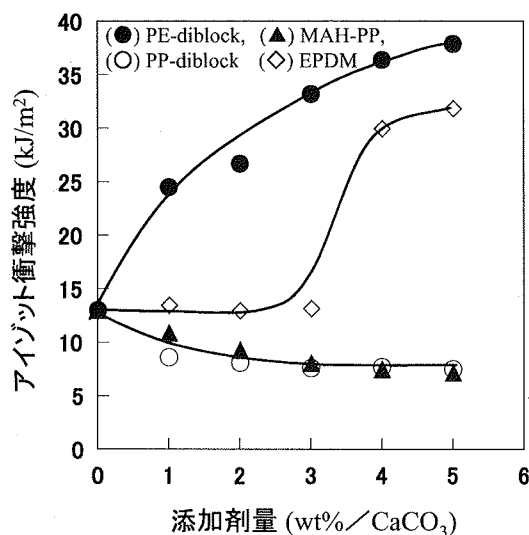


図2. 添加剤量と衝撃強度との関係

3.3 複合材料の弾性率

CaCO_3 を 50wt% 充てんした試料において、各々の添加剤量を変量して弾性率を測定した。その結果を図 3 に示す。MAH-PP を添加した場合、添加剤量の増加によって試料の弾性率はほとんど変化せず未添加の 2400MPa とほぼ同程度であった。また、PP-diblock を添加した場合、添加剤の増加とともに試料の弾性率は若干の低下を示

し、5wt% 添加で約 2050MPa であった。一方、PE-diblock を添加した場合、添加量の増加によって試料の弾性率は低下し、1wt% 添加の 2100MPa から 5wt% 添加の 1500MPa と大きく低下していった。

添加剤として用いている PP-diblock、MAH-PP、PE-diblock の弾性率は粘弾性測定より室温ではそれぞれ約 350MPa、1800MPa、20MPa であった。炭酸カルシウムを充てんしていない PP にこれら添加剤ポリマーを添加した試料の弾性率は添加剤の添加によって低下したが若干であった。MAH-PP を添加した場合、二軸押出機で複合材料を調製しても PP/ CaCO_3 界面に MAH-PP が存在することが報告されている⁷⁾。また、SEM 観察等より PP/ CaCO_3 界面に MAH-PP が存在すると考えられる。しかし、MAH-PP の弾性率がマトリクスと大きくは差がないために得られる複合材料の弾性率にはほとんど影響しなかったと考えられる。低弾性率の EPDM がマトリクス中に分散することによって複合材料全体の弾性率を低下させていると考えられるが、EPDM は CaCO_3 とは独立にマトリクス PP 中に分散しているために、5wt% 程度では大きな変化とならなかった。また、PP-diblock を添加した場合、既報のように PP/ CaCO_3 界面に PP-diblock が存在すると考えられる⁵⁾。この場合、弾性率の小さい PP-diblock 成分でフィラーを覆っているために低弾性率成分のみかけの有効体積が増加し、複合材料の弾性率を低下させたと考えられる。

PE-diblock を添加した場合は、他の添加剤を使用した場合と比較して弾性率が大きく低下している。 CaCO_3 表面を PE-diblock が覆い、 CaCO_3 / PE-diblock のコアシェル構造を形成したとしても 5wt% という少量の添加量ではこの大きな弾性率低下は十分には説明できない。衝撃強度のところで述べたように、PE-diblock がマトリクス中の EPR 成分を伴いながら CaCO_3 表面に配置した、EPR/ CaCO_3 コアシェル構造を形成すると考えなければ大きな弾性率低下は説明できない。

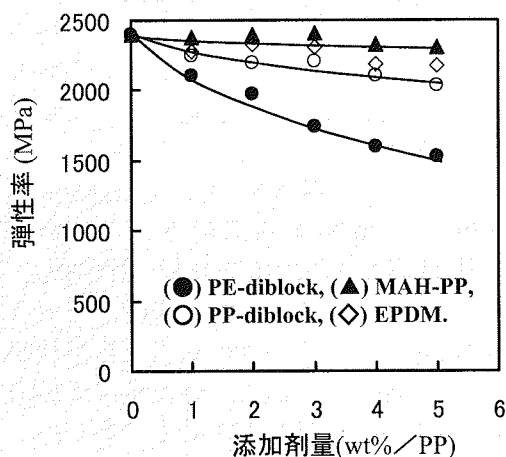


図3. 添加剤量と弾性率の関係
PP/CaCO₃/添加剤系 (CaCO₃=50wt%)

4 まとめ

PP / CaCO₃ 複合材料において、二軸押出機において PP、CaCO₃、添加剤 (PP-diblock、PE-diblock、または MAH-PP) を一括混練する手法で、PP / CaCO₃ 複合材料を調製した。この複合材料の力学特性を測定したところ、PE-diblock を添加した場合、衝撃強度の著しい向上が見られた。また、この複合材料の力学特性の結果及び破断面 SEM 観察からマトリクス/粒子界面構造を検討した。

CaCO₃ と高分子添加剤のカルボキシル基との間には強い相互作用が存在し、マトリクス PP/CaCO₃ 界面にこれら添加剤が存在し、EPR を伴った EPR/CaCO₃ コアシェル構造を形成していることが示唆された。このような界面構造は以下の結果から考察される。

- 1) 複合材料の凍結破断面を SEM 観察したところ、MAH-PP、PP-diblock、PE-diblock を添加した場合には、界面接着が良好であった。
- 2) PP-diblock、MAH-PP を添加した場合、添加剤量の増加とともに試料のアイゾット衝撃強度は徐々に低下した。一方、PE-diblock で CaCO₃ を改質した場合、添加剤の添加によって衝撃強度が急激に上昇した。

3) MAH-PP を添加した場合、添加剤を添加しても弾性率はほとんど変化しなかった。PP-diblock を添加した場合、添加剤量の増加とともに試料の弾性率はやや低下した。一方、PE-diblock を添加した場合、添加剤量の増加に伴って弾性率は大きく低下した。

参考文献

- 1) 成澤郁夫：“プラスチックの耐衝撃性”，シグマ出版，東京，(1994)，pp. 117-127
- 2) 栗山卓，成澤郁夫：化学工業，**8**，658 (1997)
- 3) S.Wu：polymer，**26**，1885 (1985)
- 4) S.Wu：J.App.Polym.Sci，**35**，549 (1988)
- 5) 永田員也，日笠茂樹，児子英之，前川一彦，吉原資二，古宮行淳：日本接着学会誌，**38**，39 (2002)
- 6) 永田員也，日笠茂樹，児子英之，前川一彦，吉原資二，古宮行淳：日本接着学会誌，**38**，237 (2002)
- 7) 永田員也，児子英之，日笠茂樹，伊藤亮治：日本接着学会誌，**38**，2 (2002)
- 8) 笹木勲，伊藤憲一，児玉恒雄，井手文雄：高分子論文集，**32**，645 (1975)
- 9) 笹木勲，伊藤憲一，児玉恒雄，井手文雄：高分子論文集，**33**，122 (1976)
- 10) 永田員也，岩路仁，高瀬祐美子，福田潔，片山正治：日本接着学会誌，**33**，39 (1997)
- 11) K. Preemphet and P. Horanont：polym.-Plast. Technol. Eng.，**40**，235 (2001)
- 12) Y. Long and R. A. Shanks：J.App.Polym.Sci，**61**，1877，(1996)
- 13) 中田博道，東田 昇，高松秀雄：成形加工，**12**，781 (2000)
- 14) Y. Long and R. A. Shanks：J.App.Polym.Sci，**62**，639，(1996)
- 15) Z. Li, S. Guo and W. S. B. Hou：J.Material.Sci，**38**，1793 (2003)
- 16) J. Kolarik and J. Jancar：Polymer，**33**，4961 (1992)