

ハイブリッド素材の開発に関する研究

新倉 順* 山田岳大* 山崎敏幸*

Study on Development of a Hybrid Material

NIIKURA Jun*, YAMADA Takehiro*, YAMAZAKI Toshiyuki*

抄録

ポリプロピレンに、有機変性マイカと酸変性PPを各5%ずつ添加したところ、マイカと比較して有機変性マイカの層間距離は大きくなり、各種機械的強度の向上が見られた。有機変性マイカを種類別に検討したところ、ジメチルジアルキルアンモニウムで層間のイオンを交換した有機変性マイカの場合は引張強度が向上し、トリオクチルメチルアンモニウムを用いて層間のイオン交換した有機変性マイカの場合は曲げ強度・ロックウェル硬度が向上した。

キーワード：ポリプロピレン，フィラー，層間距離，有機変性マイカ

1. はじめに

プラスチック素材の分野において、分散相の大きさをナノスケールに制御し、機能を向上させる研究が盛んに行われている¹⁾。通常プラスチックの強度を向上させるための添加材は数10%加えるが、ポリマー系ナノコンポジットではわずか数%の比較的少量を添加するだけで、機械的性質等の物性を向上させる。そのためポリマー系ナノコンポジットでは軽量かつ安価な複合材で強度を向上させることができる。また、現在ある材料の複合化で対応することが可能であり、工業化にあたっては特に有利な要因となる。

しかし、家電製品などに利用されているポリプロピレンなどのオレフィン樹脂をマトリックスにしたナノコンポジットの分野で層剥離状態における物性向上等に関する研究は少ない²⁾。本研究ではポリプロピレンをマトリックスとし、これにフィラーとして有機変性マイカを用いた複合材の物

性について検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材料

マトリックスには粉末状ポリプロピレン(出光石油化学㈱、H-700)を用いた。複合化する無機フィラーには合成マイカ(コープケミカル㈱、ソマシフME-100)と有機変性マイカを使用した。有機変性マイカは、ソマシフME-100の層間ナトリウムイオンを次に記述する2種の4級アンモニウム塩でイオン交換したものを使用した。それらは、トリオクチルメチルアンモニウムを用いてイオン交換した有機変性マイカ(コープケミカル㈱、ソマシフMTE)とジメチルジアルキルアンモニウムでイオン交換した有機変性マイカ(コープケミカル㈱、ソマシフMAE)の2種類である³⁾。また、疎水性のPPと親水性の無機フィラーの親和性を高めるため、相溶化剤として無水マレイン酸変性PP(三洋化成工業㈱、ユーメックス1001)を用いた。

* 生産技術部

2.2 試験片の作製

PPと無機フィラーとの複合材料は、80で6時間乾燥後、二軸押出成形機(株テクノベル、KZW25 TWIN-30MG-STM)を用いて成形温度200、回転数250rpmの条件で混練し、ペレタイザーを用いてペレットを作製した。これらのペレットは、80で6時間乾燥後、射出成形機(日精樹脂工業株、PS20E2ASE、型締力20t)を用いて成形温度200の条件下で各種試験片を作製した。

2.3 X線回折測定

各種有機変性マイカ及び複合材中のフィラーの面間隔を、X線回折装置(理学電機工業株、RINT 2100V)により測定した。なおターゲットは、無機フィラーの測定にはCu、複合材の測定にはCrを用い、 $2\theta = 2 \sim 10^\circ$ の範囲を測定した。

2.4 物性試験

引張試験及び曲げ試験は万能試験機(AG-100KN I、株島津製作所)を用いて行った。引張試験はJIS-K7113に準拠し、試験速度50mm/minで行った。曲げ試験はJIS-K7171に準拠し、試験速度2.0mm/minで行った。

硬さ試験はロックウェル硬度計(E型、株東洋精機製作所)を用いてJIS K-7202に準拠し、スケールHRLで測定した。

3. 結果と考察

3.1 X線回折測定

表1 各無機フィラーの層間距離

無機フィラー		層間距離()
マイカ	ソマシフ ME-100	9.60
有機変性	ソマシフ MEE	19.65
マイカ	ソマシフ MTE	24.05
	ソマシフ MAE	30.26

X線回折測定の結果より求めた各種無機フィラーの層間距離を表1に示す。各種有機変性マイカは層間が4級アンモニウム塩でカチオン交換され

ているため、マイカ(ソマシフME-100)と比べて層間距離は大きくなっていった。これらの有機変性マイカの中では、ソマシフMAEが一番層間距離が大きかった。

図1に、PPとソマシフMAEとの複合材及びこれに酸変性PPとしてユーメックスを用いた場合とのX線回折測定の結果を示す。PPとソマシフMAEとの複合材には $2\theta = 4.32$ にピークが見られるが、これはソマシフMAEの層間隔に起因するピークと考えられる。ユーメックスを加えた場合は、上記のソマシフMAEの層間隔に起因するピークが減少し、低角側へのシフトが見られる。これは酸変性PPを加えたことでソマシフMAEの一部に酸変性PP及びPPが層間へ挿入したことに起因すると考えられる。

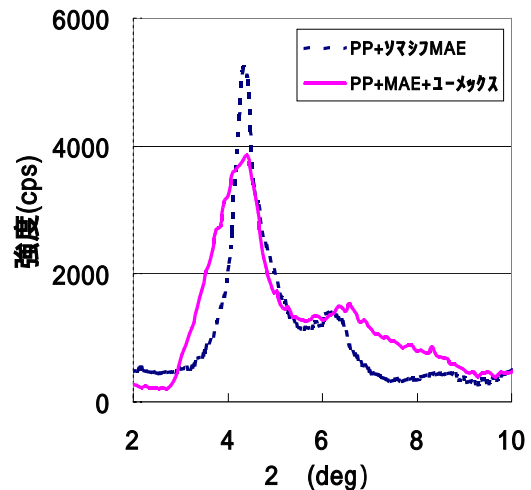


図1 複合材のX線回折

3.2 機械的強度

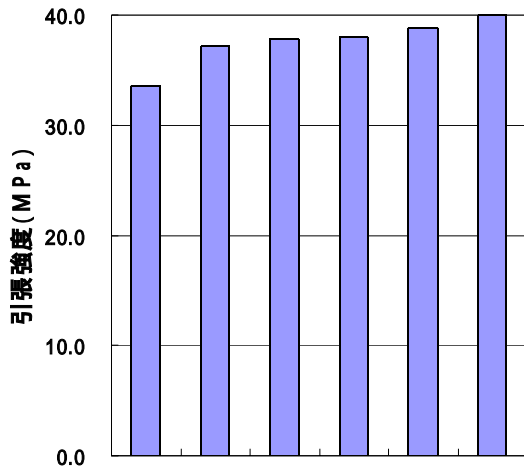
3.2.1 引張強度

表2 複合材の組成

マトリクス	PP	無機フィラー	酸変性PP	ユーメックス
100%		0%		0%
95%		ソマシフ ME-100	5%	0%
95%		ソマシフ MTE	5%	0%
95%			5%	5%
95%		ソマシフ MAE	5%	0%
95%			5%	5%

表2の ~ に示す組成で作製した各種試験片

を作製した。

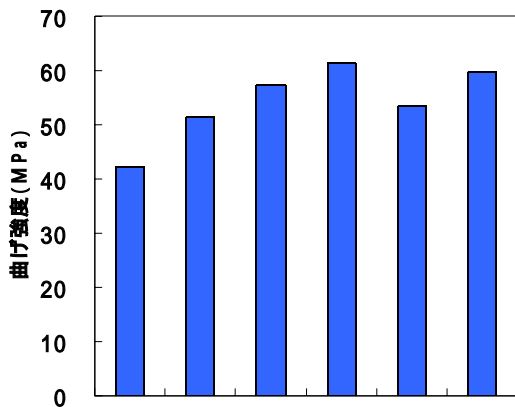


複合材の組成

図2 各種複合材の引張試験結果

各組成で作製した複合材の引張降伏強度を図2に示した。有機変性フィラーと酸変性PPを添加した場合はいずれも引張強度は向上しているが、ソマシフMAEと酸変性PPを添加した場合()が1番強度の向上が大きく、PPのみ()と比べて引張強度が19%向上した。これは無機フィラーの層間に酸変性PP及びマトリックスが挿入されたことによるものと考えられる。一方ソマシフMTEは層間距離がソマシフMAEより小さく層間への酸変性PP及びマトリックスの挿入はあまり起こらず、そのため酸変性PPを加えても引張強度はソマシフMAEの場合ほど向上しなかったと考えられる。

3.2.2 曲げ強度、曲げ弾性率



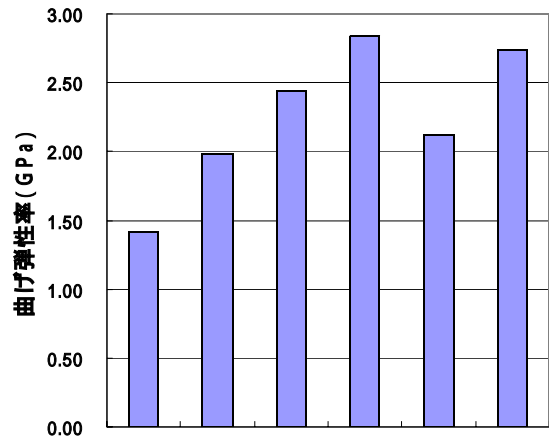
複合材の組成

図3 複合材の曲げ試験結果

次に各組成で作製した複合材の曲げ強度を図3

に、曲げ弾性率を図4に示した。曲げ強度及び曲げ弾性率はいずれもソマシフMTEと酸変性PPを添加した場合()が最も強度及び弾性率の向上が大きく、PPのみ()と比べて曲げ強度が45%、曲げ弾性率は99%向上した。

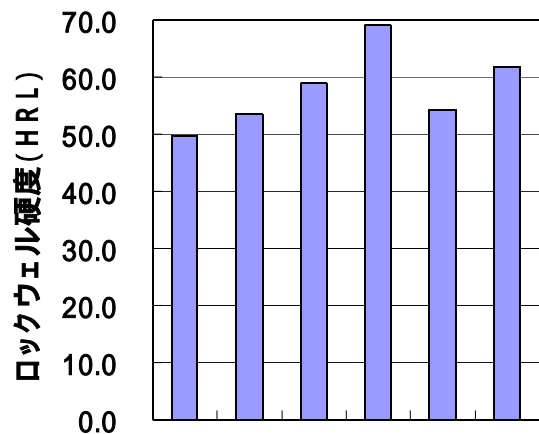
有機変性マイカのみを添加した場合に比べて酸変性PPを用いる効果としてはソマシフMAEのほうが大きいですが、有機変性マイカのみを添加した場合の強度及び弾性率の向上はソマシフMTEのほうが大きくなっている。その結果として が最も強度及び弾性率の向上が大きくなっている。



複合材の組成

図4 複合材の曲げ試験結果

3.2.3 ロックウェル硬度



複合材の組成

図5 各種複合材のロックウェル硬度

次に各組成で作製した複合材のロックウェル硬度を図5に示した。ロックウェル硬度はソマシフMTEと酸変性PPを添加した場合()が一番

大きかった。

X線回折の結果では層間距離の大きいソマシフMAEを用いた複合材のほうがソマシフMTEを用いた複合材よりも強度が向上することが予想されたが、曲げ試験と硬さ試験ではソマシフMTEを用いたほうが強度は向上している。この原因としてはマトリックスであるPPと有機変性マイカの親和性の差ではないかと考えられるが現在も検討中である。

これらの結果より、引張強度が必要な場合はソマシフMAE、曲げ強度や曲げ剛性また強度が必要な場合にはソマシフMTEと、用途に応じて用いる無機フィラーを選択することで幅広い用途に用いることのできる可能性を見い出すことができた。

4.まとめ

有機変性マイカをフィラーとしてPPとの複合材を作製した結果、以下の知見が得られた。

- (1) PPに有機変性マイカ及び酸変性PPを各5%ずつ添加したところ、有機変性マイカの層間に酸変性PP及びマトリックスが挿入され、層間距離が広がった。
- (2) PPに有機変性マイカを添加することで引張強度、曲げ強度、曲げ弾性率及びロックウェル硬度は向上した。これに酸変性PPを添加することでさらにこれら各種の強度は向上した。
- (3) 有機変性マイカの種類によって引張強度の大きく向上する複合材と、曲げ強度・曲げ弾性率及びロックウェル硬度の大きく向上する複合材とが得られた。

添加する有機変性マイカの種類を選択することで広い物性領域をカバーすることができる。

謝辞

本研究を進めるに当たり、客員研究員として多大な御指導をいただいた伊藤栄子先生に深く感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 相馬勲：フィラーとナノテクノロジーの融合戦略，プラスチック，9(2002)18
- 2) 中條澄：ナノコンポジットの世界，工業調査会，(2002)36
- 3) 中條澄：ポリマー系ナノコンポジット 基礎から最新展開まで，工業調査会，(2003)60