

有機化ハイドロタルサイトの合成と 熱可塑性エラストマー系コンポジットへの応用

山口知宏^{*1}、木村和幸^{*2}

Synthesis of Organically-modified Hydrotalcite and Its Application to Thermoplastic Elastomer Composites

Tomohiro YAMAGUCHI^{*1} and Kazuyuki KIMURA^{*2}

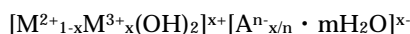
Industrial Technology Division, AITEC^{*1*2}

ハイドロタルサイトのナノコンポジット用フィラーとしての応用を目的に、有機化ハイドロタルサイトの合成と熱可塑性エラストマーへの適用について検討した。その結果、熱分解 - 再水和反応を利用したステアリン酸ナトリウムによるハイドロタルサイトの有機化処理により、ステアリン酸変性ハイドロタルサイトを合成することができた。また、熱可塑性エラストマーであるポリスチレン-*b*-ポリ(エチレン-*co*-ブチレン)-*b*-ポリスチレントリブロック共重合体と熔融混練することにより、層間挿入型のナノコンポジットを調製することができた。得られたナノコンポジットは元のエラストマーの引張物性値を低下させることなく、燃焼による熱分解に対しても遅延効果があることが分かった。

1. はじめに

ナノコンポジット用のフィラーには、これまで無機層状化合物であるモンモリロナイト (Mt と略記) が多用されてきた¹⁾が、無機層状化合物はこれ以外にも多くの種類があり、その一つにハイドロタルサイト (HT と略記) がある²⁾。

HT は、 $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ などに代表される天然に産出する粘土鉱物の一種であり、正に帯電した基本層 $[Mg_{1-x}Al_x(OH)_2]^{x+}$ と負に帯電した中間層 $[(CO_3)_{x/2} \cdot mH_2O]^{x-}$ からなる層状の無機化合物である。多くの 2 価、3 価の金属がこれと同様の層状構造をとり、これらは次のような一般式で表される。



M^{2+} : Mg^{2+} , Zn^{2+} などの 2 価金属イオン。

M^{3+} : Al^{3+} , Fe^{3+} などの 3 価金属イオン。

A^{n-} : CO_3^{2-} , Cl^- , NO_3^- などの n 価アニオン。

X : $0 < X < 0.33$ の範囲。

これら HT には、アニオン交換能や熱分解 - 再水和反応などといった Mt などの他の無機層状化合物にはない幾つかの特性があり、興味深いのが、ポリマーへの適用例はあまり見られない。

本研究では、HT のナノコンポジット用フィラーとしての応用を目的に、有機化 HT の合成と熱可塑性エラストマーへの適用について検討した結果、幾つかの知見が得られたので報告する。

2. 実験方法

2.1 試料

HT、ステアリン酸ナトリウム (C18 と略記) は、市販品をそのまま使用した。熱可塑性エラストマーには、旭化成ケミカルズ社製のポリスチレン-*b*-ポリ(エチレン-*co*-ブチレン)-*b*-ポリスチレントリブロック共重合体 (SEBS と略記) をそのまま用いた。なお、この SEBS のポリスチレン含有量は 30wt% である。

2.2 HT の有機化処理

HT の有機化処理は、熱分解 - 再水和反応を利用して次に示す手順で行った。まず、約 80 の脱炭酸水を調製し、所定量の C18 を溶解した。次に、予め 500 で 2hr 仮焼した所定量の HT (仮焼 HT と呼ぶ) を加え、窒素雰囲気下で 3hr 攪拌した後、濾過し、エタノールで洗浄した。これを凍結乾燥することにより、有機化 HT (C18HT と略記) を得た。

2.3 SEBS との混練

C18HT と SEBS とのコンポジットの調製は、熔融混練法により行った。まず、所定量の SEBS と C18HT (添加量 : 0 ~ 10wt%) とをラボプラストミルを用い、150 で 5 分間混練した後、更に、ロール機を用いて、室温下

*1 工業技術部 材料技術室 *2 工業技術部 材料技術室 (現環境調査センター)

で 30 回薄通しした。得られた混練物は、熱板プレス機にて、180 ° で 3min プレスして 1mm 厚シートに成形した後、減圧下、120 ° で 24h 間アニーリングし、以下の実験に用いた。

2.4 各測定

X 線回折(XRD)測定は、X 線回折装置 RINT2400V 型(理学電機(株)製)を用いて回折角(2θ): 1.5 ~ 10 ° の範囲、X 線源: Cu-K α 、電圧: 40kV、電流: 30mA の条件下で行った。得られた XRD パターンのピーク位置(回折角)から層間距離を算出した。

熱重量(TG)測定は、示差熱重量同時測定装置 DTG-50/50H 型(株島津製作所製)を用いて、温度範囲: R.T. ~ 600 °C、空気雰囲気下、昇温速度: 5 °C/min の条件下で行った。

電子顕微鏡(FE-SEM)観察は、電界放出形走査電子顕微鏡 S-4500 型(株日立製作所製)を用いて、試料の表面及び試験後の破面を観察した。なお、加速電圧は 5kV とした。

引張物性の測定は、試験片として 1mm 厚シートからダンベル状 3 号形試験片に打ち抜き、オートグラフ DCS-5000 型(株島津製作所製)を用いて引張速度: 100mm/min、標線間距離: 10mm、温度: 23 °C、湿度: 50%の条件下で行った。引張物性としては、引張強さ(T_B)、破断時の伸び(E_B)及び 100%引張応力(M_{100})と 300%引張応力(M_{300})を求めた。

3 . 実験結果及び考察

3.1 C18HT の合成

未処理の HT、仮焼した HT 及び合成した C18HT について、XRD 測定を行った。図 1 に、これらの XRD パターンを示す。HT には $2\theta = 11.6^\circ$ にピークが見られたが、仮焼 HT には測定範囲内にピークは見られなかった。また、C18HT には、 $2\theta = 2.7^\circ$ に主ピーク、更に高角側に複数のピークが見られた。HT 及び C18HT のピークは、これらが層状構造であることを示すが、仮焼 HT にはピークが認められず、層構造ではなかった。HT の $2\theta = 11.6^\circ$ のピーク、C18HT の $2\theta = 2.7^\circ$ のピークは、各々の基底面に対応したピークであり、これらから層間距離(d)を求めると $d=0.76\text{nm}$ (HT)、 $d=3.3\text{nm}$ (C18HT)であった。XRD 結果は、HT を加熱すると熱分解によって一旦層構造が崩壊するが、C18 水溶液と混合すると層間に C18 を取り込んで層間の拡大した層構造を再び構築することを示唆するものと考えられる。

未処理 HT 及び合成 C18HT について、FE-SEM 観察を行った。図 2 に、これらの FE-SEM 像を示す。これらはいずれも数十ミクロン程度の球状の粉体であったが、

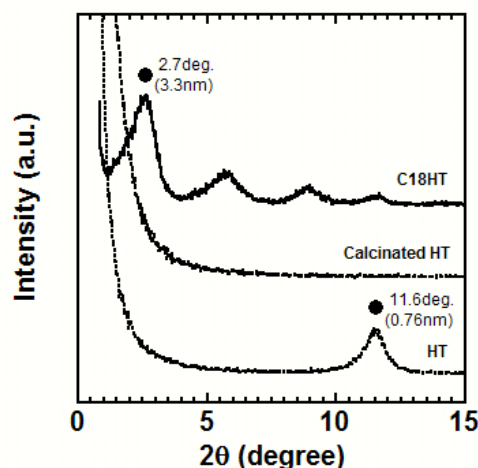


図 1 HT、仮焼 HT 及び C18HT の XRD パターン

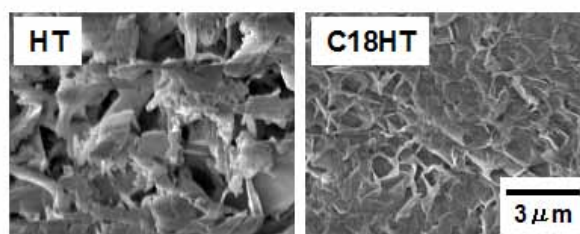


図 2 HT 及び C18HT の FE-SEM 像

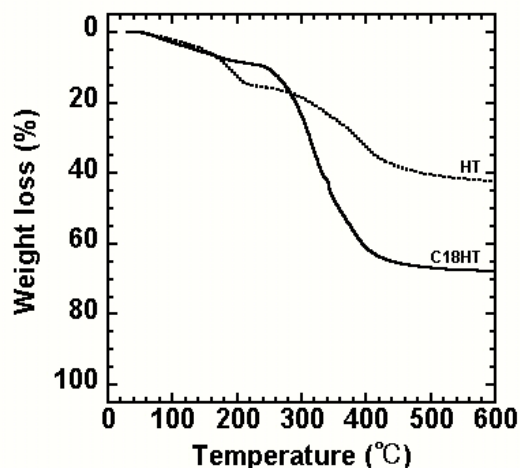


図 3 HT 及び C18HT の TG カーブ

更に拡大して観察すると微細な粒子が二次凝集したものであることが分かった。HT では数ミクロン程度のプレート状の微粒子が凝集しており、C18HT も同様にプレート状微粒子が凝集しているが、HT に比べてかなり小さく、微細化されていた。

次に、HT 及び C18HT について、TG 測定を行った。図 3 に、これらの TG カーブを示す。図から分かるように、HT の質量は、温度の増加に伴い徐々に減少し、約

180~210 と約 300~410 で二段階に急激に減少した後は、約 600 までにはほぼ一定となった。なお、このときの質量減少量は約 42%であった。約 180 からの急激な減少は、層間水の脱水によるもので、また、約 300 からの急激な減少は、基本層を形成する OH と中間層に存在する CO_3^{2-} の脱離によるものであると考えられる。一方、C18HT の質量は、温度の増加に伴い緩やかに減少し、約 250~410 で急激に減少した後は、ほぼ一定（質量減少量：約 68%）となった。約 250 からの急激な減少は、基本層の OH の脱離に、C18HT 中の有機分である C18 の燃焼が加わったものと考えられ、C18 の分子量が CO_3^{2-} に比べてかなり大きいために減少量も大きくなった。また、HT で見られる約 180 からの急激な減少が C18HT では見られないのは、有機化により層間水が減少したためと考えられる。

以上より、C18 による HT の有機化処理を熱分解 - 再水和反応を利用して行い、上述した特徴を持った C18HT を合成できることが明らかとなった。

3.2 C18HT/SEBS の調製

合成した C18HT を用いて、SEBS とのコンポジットを調製した。得られたコンポジット（添加量：5wt%）の外観写真を図 4 に示す。図から明らかなように、コンポジット中には大きな凝集塊は全く見られず、分散状態は良好であった。

次に、C18HT/SEBS コンポジット（添加量：5wt%）の凍結破断面を FE-SEM により観察した。これを図 5 に示す。図中で白く見えるのは、C18HT の微粒子であると考えられ、SEBS マトリックス中に、長さが約 500nm 程度のプレート状の C18HT 微粒子が分散している様子が観察された。合成した C18HT は、前述したように、微粒子が二次凝集して数十ミクロン程度の粉体を形成している（図 2）が、C18HT は有機化処理が施されているため、SEBS との混和性が改善され、混練によって、一次粒子にまで解砕したものと考えられる。このように、C18HT と SEBS はナノコンポジットを形成していることを確認した。

更に、C18HT/SEBS コンポジットについて、XRD 測定を行った。その XRD パターンを図 6 に示す。C18HT/SEBS には、コンポジット中の C18HT に由来するピークが $2\theta = 1.6^\circ$ に認められ、これは基底面に対応したものであり、層間距離を求めると $d = 5.5\text{nm}$ であった。このピークは前述（図 1）の C18HT 粉体のピーク（ $2\theta = 2.7^\circ$ 、 $d = 3.3\text{nm}$ ）よりも低角側にあり、2.2nm 拡大していた。これは SEBS の分子鎖が混練によって C18HT の層間に挿入されたことによるものと考えられ、C18HT/SEBS は、層間挿入型のナノコンポジットであ

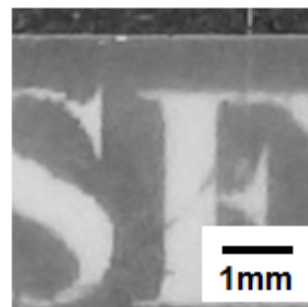


図 4 C18HT/SEBS の外観写真

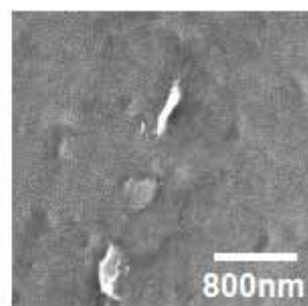


図 5 C18HT/SEBS の FE-SEM 像

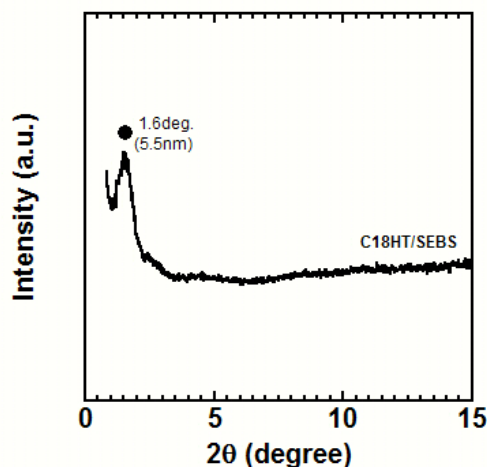


図 6 C18HT/SEBS の XRD パターン

ることが分かった。

3.3 C18HT/SEBS の諸物性

まず、C18HT/SEBS コンポジットの引張物性について検討した。表 1 に、SEBS、及び C18HT/SEBS（添加量：5wt%、10wt%）の M_{100} 、 M_{300} 、 T_B 、 E_B をまとめて示した。表より、コンポジットの M_{100} 、 M_{300} は、C18HT の添加で増加するが、添加量が 10wt% の場合でも、元の SEBS のおよそ 1.1 倍であり、その程度はかなり小さい。HT のイオン交換容量は M_t に比べて大きく、

表1 SEBS 及び C18HT/SEBS の引張物性

C18HT/SEBS	M_{100} (MPa)	M_{300} (MPa)	T_B (MPa)	E_B (%)
SEBS	2.36	4.01	35.1	567
5wt% C18HT/SEBS	2.37	4.14	36.5	562
10wt% C18HT/SEBS	2.61	4.31	35.1	560

その有機化処理には多くの C18 が必要である。そのため、C18HT には有機分が多く、C18HT 微粒子と SEBS マトリックスとの界面では滑りを生じやすく、C18HT を添加しても M_{100} 、 M_{300} はあまり大きくならないものと推測される。また、表から明らかのように、コンポジットの T_B 、 E_B は、C18HT の添加によってほとんど変化がなかった。

次に、C18HT/SEBS コンポジットの熱分解特性について検討した。図7に、SEBS 及び C18HT/SEBS (添加量: 5wt%) の TG カーブを示す。図から分かるように、SEBS の質量は、およそ 260 から減少し始め、300 辺りから急激に減少した後、約 520 で一定となった。一方、C18HT/SEBS の質量は、およそ 280 から減少し始め、340 辺りから急激に減少した後、約 500 で一定となった。図で示すように、C18HT/SEBS の TG カーブは SEBS よりも明らかに高温側にあり、C18HT の添加は SEBS の熱分解、すなわち燃焼を遅延させる効果があると言える。これは C18HT のプレート状微粒子による断熱効果、酸素遮蔽効果及び C18HT 微粒子の熱分解に伴う脱水吸熱反応による燃焼抑制によるものと推測されるが、更なる検討が必要である。

以上、C18HT/SEBS の引張物性及び熱分解特性を検討したところ、その引張物性は元の SEBS の値をほぼ保

持すること、その燃焼特性は元の SEBS と比較して熱分解に遅延効果があることを確認した。

4. 結び

本研究では、HT のナノコンポジット用フィラーとしての応用を目的に、C18HT の合成と SEBS への適用について検討した。本研究によって、次のような知見が得られた。

- (1) 熱分解 - 再水和反応を利用した C18 による HT の有機化処理により、C18HT を合成することが可能であった。得られた C18HT は、 $d=3.3\text{nm}$ の層状化合物であり、プレート状の微粒子が二次凝集した数ミクロン程度の粉体であった。また、その熱分解特性は HT と異なった。
- (2) 合成した C18HT を SEBS と熔融混練することにより、層間挿入型のナノコンポジットを調製することができた。得られた C18HT/SEBS には、凝集塊が見られず、分散状態は良好であった。また、SEBS マトリックス中には、長さ約 500nm 程度のプレート状の C18HT 微粒子が分散しており、SEBS マトリックス中の C18HT 微粒子の層間 ($d=5.5\text{nm}$) は、添加した C18HT 粉体より拡大していた。
- (3) C18HT/SEBS の引張物性は元の SEBS とほぼ変わらないこと、また、その熱分解特性は元の SEBS と比較して遅延効果があることが分かった。

以上より、合成した C18HT は、引張物性を低下させることなく、燃焼による熱分解を遅延させ、元の SEBS に耐熱性を付与できる新しいタイプのナノコンポジット用フィラーであると言え、今後の応用展開が期待される。

文献

- 1) 臼杵ほか: 無機有機ナノ複合物質, P161 ~ 171 (1999), 学会出版センター
- 2) 鈴木ほか: マイクロポーラス・クリスタル, P49 ~ 56 (1994), 学会出版センター

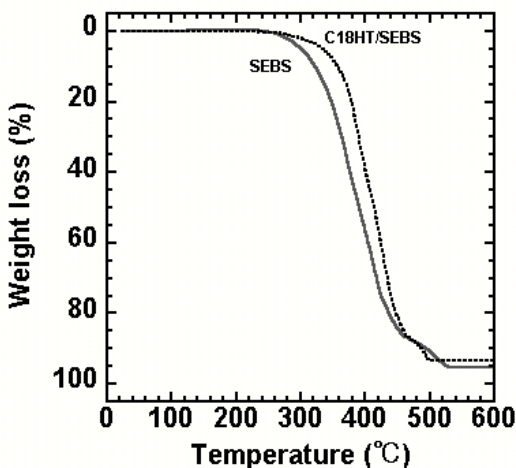


図7 SEBS 及び C18HT/SEBS の TG カーブ