

有機変性ハイドロタルサイトを用いた SEBS 系ナノコンポジットの開発と物性評価

山口知宏^{*1}、高橋勤子^{*1}、杉本貴紀^{*1}、堀田好幸^{*2}

Preparation and Properties of SEBS Nanocomposites Using Organically-modified Hydrotalcite

Tomohiro YAMAGUCHI^{*1}, Isoko TAKAHASHI^{*1}, Takanori SUGIMOTO^{*1}
and Yoshiyuki HOTTA^{*2}

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

合成した有機変性ハイドロタルサイトを用いて、SEBS 及び無水マレイン酸変性 SEBS とのナノコンポジットを熔融混練法により調製した。SEBS 系ナノコンポジットは層間挿入型構造となり、引張モジュラス及び破断物性ともに元の SEBS の値を保持した。一方、無水マレイン酸変性 SEBS 系ナノコンポジットは層剥離型構造となり、破断物性は低下するものの、引張モジュラスは元の無水マレイン酸変性 SEBS より著しく向上した。また、いずれのナノコンポジットも熱分解が抑制され、有機変性ハイドロタルサイトを用いることで元の SEBS 及び無水マレイン酸変性 SEBS に耐熱性を付与することができた。

1. はじめに

ポリマー系ナノコンポジットに関する研究において、そのマトリックスとしてはこれまでに数多くのポリマーが検討されてきたのに対し、フィラーについてはあまり検討されておらず、実用的には無機層状化合物であるモンモリロナイト (Mt と略記) が多用されているのが現状である¹⁾。

ハイドロタルサイト (HT と略記) は、組成式 $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ に代表され、Mt などと同様の無機層状化合物であるが、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を持っており、興味深い。しかしながら、ポリマーへの適用例はほとんど見受けられない²⁾。

本研究では、HT をナノコンポジット形成用のフィラーとして応用するため、ステアリン酸アニオンによる表面処理を施し、有機変性 HT を合成した。これを熱可塑性エラストマーのポリスチレン-*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) および無水マレイン酸変性 SEBS (SEBSMA と略記) に適用し、得られたコンポジットの機械的・熱的物性について比較検討したところ、興味深い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

フィラーの HT、表面処理剤の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。マトリックスポリマーには、市販の SEBS 及び SEBSMA をそのまま用いた。なお、この SEBS のポリスチレン含量は 30wt% であり、SEBSMA の無水マレイン基含量は 2wt% である。

2.2 有機変性 HT の合成

有機変性 HT の合成は、熱分解 - 再水和反応を利用して行った。まず、加温した脱炭酸水を調製し、所定量の C18 を溶解した。次に、予め仮焼した所定量の HT を加え、窒素雰囲気下で攪拌した後、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、有機変性 HT (C18HT と略記) を得た。

2.3 SEBS 及び SEBSMA とのブレンド

合成した C18HT と SEBS 及び SEBSMA 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 (50C150 型、東洋精機製作所製) を用い、150 で 5min 混練した後、更に、ロール機 (191-TM 型、安田精機製作所製) を用いて、室温下で 30 回通した。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

*1 工業技術部 材料技術室 *2 工業技術部 材料技術室 (現 工業技術部 応用技術室長)

で 24h 間アニーリングし、以下の実験に用いた。

2.4 コンポジットの評価方法

試料の外観評価は、文字を印刷した台紙の上に置いた試料(1mm 厚のシート)を上部からデジタルカメラで撮影した。

電子顕微鏡 (FE-SEM) 写真は、電界放出形走査電子顕微鏡 (S-4500 型、日立製作所製) を用いて、試料の凍結破断面を撮影するとともに、これを希塩酸でエッチング処理したものについても同様に撮影した。なお、加速電圧は 5kV とした。

X 線回折 (XRD) 測定は、X 線回折装置 (RINT2400V 型、理学電機製) 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 2θ からブラッグの式 ($n\lambda = 2d \sin \theta$ 、 λ : X 線の波長) により層間距離 d を算出した。

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、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℃、湿度: 50% の条件下で行った。この試験により、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。

熱重量 (TG) 測定は、示差熱重量同時測定装置 (DTG-50/50H 型、島津製作所製) を用いて、温度範囲: 室温 ~ 600℃、大気中、昇温速度: 5℃/min の条件下で行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 コンポジットの構造

得られた二種類のコンポジット (1mm 厚のシート状試料) の外観写真を **図 1** に示す。図 1 (A) は

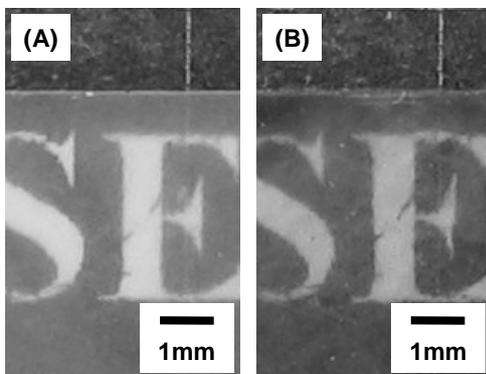


図 1 C18HT/SEBS 及び C18HT/SEBSMA の外観写真
(A)5wt%C18HT/SEBS、(B)5wt%C18HT/SEBSMA

5wt%C18HT/SEBS、**図 1 (B)** は 5wt%C18HT/SEBSMA である。合成した C18HT は微粒子が二次凝集した数十 μm 程度の粉体であるが、**図 1 (A)**、**(B)** から明らかなように、いずれのコンポジット中にも C18HT の大きな二次凝集塊は全く見られず、分散状態は良好であった。

そこで、SEBS 及び SEBSMA マトリックス中での C18HT の分散状態について詳細に検討するため、各コンポジットの凍結破断面を FE-SEM により観察した。**図 2** に各コンポジットの FE-SEM 像を示す。**図 2 (A)** は C18HT/SEBS、**図 2 (B)** は C18HT/SEBSMA であり、C18HT 添加量はいずれも 5wt% である。なお、(A-1)、(B-1) は未処理の凍結破断面であり、(A-2)、(B-2) は塩酸処理後の凍結破断面である。C18HT/SEBS において、(A-1) には SEBS マトリックス中に長さが 500nm 程度、厚さが数十 nm 程度の板状の微粒子が分散している様子が観察される。一方、(A-2) には微粒子は認められず、代わりに先の微粒子と同程度かこれよりも若干大きいポイドが見られる。(A-1) に認められる微粒子は C18HT の微粒子と考えられ、(A-2) に見られるポイドは C18HT 微粒子が塩酸で溶解してできたと考えられる。C18HT 微粒子には長鎖炭化水素鎖を有する C18 による有機変性処理が施されているため、SEBS との混和性が良く、ブレンドによって一次粒子にまで解砕したものと考えられる。一方、C18HT/SEBSMA において、(B-1) には SEBSMA マトリックス中に数十 nm 程度の球状の微粒子が幾つか観察され、(B-2) にはこれらと同程度の大きさのポイドが見られる。C18HT/SEBS と同様に、(B-1) の微粒子は C18HT 微粒子であり、(B-2) のポイドは C18HT 微粒子が溶解してできたと推測できる。(A) と (B) との比較からわかるように、C18HT の微

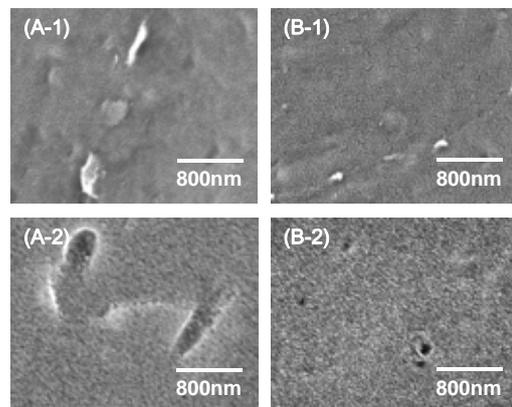


図 2 C18HT/SEBS 及び C18HT/SEBSMA の FE-SEM 像
(A)5wt%C18HT/SEBS、(B)5wt%C18HT/SEBSMA
(A-1)、(B-1)未処理、(A-2)、(B-2)HCl 処理

粒子は SEBS の場合に比べ SEBSMA マトリックス中の方が明らかに小さい。また、(A) と (B) で C18HT 添加量が一定であることを考慮すると、SEBSMA マトリックス中の C18HT 微粒子は極端に少なく、FE-SEM 像では確認できないものの、更に C18HT 微粒子は微細化されていると考えられる。C18HT 微粒子の HT 層は極性が高く、SEBSMA と強く相互作用するため、C18HT 微粒子から個々の C18HT 層を引き剥がし、微細化が更に促進されたものと推定される。このような構造上の違いはあるものの、いずれもナノコンポジットを形成していることを確認した。

C18HT/SEBS 及び C18HT/SEBSMA 中の C18HT の構造を詳細に検討するため、各コンポジットについて XRD 測定を行った。図 3 に、各コンポジットの XRD パターンを示す。図には、5wt% C18HT/SEBS、5wt% C18HT/SEBSMA とともに、比較のため、合成した C18HT の XRD パターンを併記した。C18HT には $2\theta = 2.6^\circ$ に主ピークと更に高角側に複数のピークが見られ、C18HT が層状構造であることを示している。主ピークは基底面に対応したピークであり、その 2θ 値から層間距離 (d) を求めると、 $d = 3.4\text{nm}$ である。C18HT/SEBS には $2\theta = 1.5^\circ$ にピークが認められ、これは SEBS マトリックス中の C18HT に由来するものであり、 d を求めると 5.9nm である。これより C18HT は SEBS とブレンドすることで、 d が 2.5nm 拡大したことがわかる。この層間拡張はブレンドによって SEBS の分子鎖が C18HT に挿入したことによるものと解釈できる。一方、C18HT/SEBSMA には測定範囲内に SEBSMA マトリックス中の C18HT に由来するピークが認められず、C18HT は SEBS とブレンドすることで、層状構造が崩

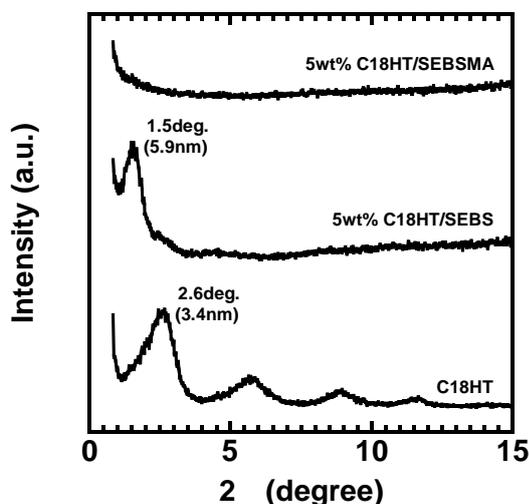


図 3 C18HT、C18HT/SEBS 及び C18HT/SEBSMA の XRD パターン

壊したことがわかる。すなわち、このことはブレンドによって C18HT を構成している各層が剥離したことによるものと解釈できる。以上より、C18HT/SEBS は層間挿入型ナノコンポジットを、C18HT/SEBSMA は層剥離型ナノコンポジットを形成していることが明らかとなった。

3.2 コンポジットの機械的物性

まず、コンポジットの引張モジュラスとして 100% 引張応力 (M_{100})、300% 引張応力 (M_{300}) を比較検討した。

図 4 に、C18HT 添加量とコンポジットの引張モジュラスの関係を示す。(A) は C18HT/SEBS、(B) は C18HT/SEBSMA である。(A) から、C18HT/SEBS の M_{100} 及び M_{300} は C18HT の添加で増加するものの、添加量が 10wt% の場合であっても、いずれも元の 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 Mt と比較してかなり大きいため、C18HT には有機成分が多く含まれている。そのため、C18HT 微粒子と SEBS マトリックスとの界面では滑りが生じやすく、C18HT を添加しても引張モジュラスはあまり大きくならないものと推測される。一方、(B) から、C18HT/SEBSMA の M_{100} 及び M_{300} は C18HT の添加で大きく増加し、添加量が 10wt% の場合で比べると、 M_{100} は元の SEBSMA のおよそ 2.4 倍、 M_{300} は元の SEBSMA のおよそ 3.5 倍であり、その程度は著しく大きい。C18HT の HT 層は極性が高く、SEBSMA との間には強い相互作用が生じるため、C18HT を添加すると引張モジュラスは飛躍的に向上するものと推測される。また、このことは、先の FE-SEM 観察結果及び XRD 測定結果とも一致する。

次に、コンポジットの破断物性としての引張強さ (T_B)

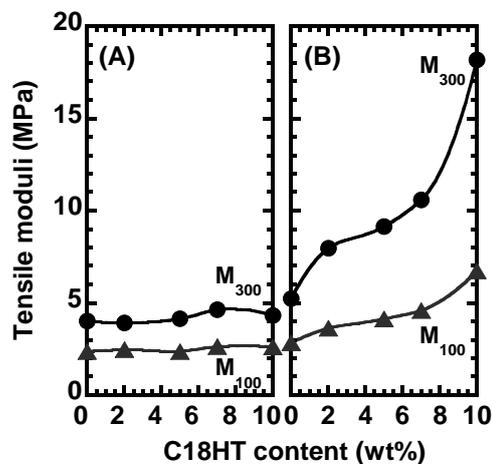


図 4 C18HT/SEBS 及び C18HT/SEBSMA の引張モジュラス
(A) C18HT/SEBS、(B) C18HT/SEBSMA

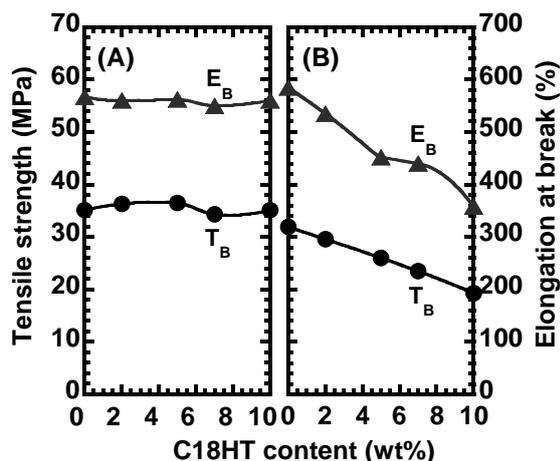


図5 C18HT/SEBS 及び C18HT/SEBSMA の引張強さと破断伸び

(A) C18HT/SEBS、(B) C18HT/SEBSMA

破断伸び (E_B) を比較検討した。図5に、C18HT 添加量とコンポジットの破断物性の関係を示す。(A) は C18HT/SEBS、(B) は C18HT/SEBSMA である。(A) からわかるように、C18HT/SEBS の T_B は多少ばらつきがあるものの C18HT の添加によってもほとんど変化せず、また、 E_B も同様に変化せず、ほぼ一定であった。これに対して、(B) から明らかなように、C18HT/SEBSMA の T_B 及び E_B は C18HT の添加によって大きく減少し、添加量が 10wt% のものは、いずれも元の SEBS の 6 割程度の値となった。以上より、SEBS への C18HT の添加は引張モジュラス及び破断物性をほとんど変化させないこと、また、SEBSMA への C18HT の添加は破断物性を低下させるものの、引張モジュラスを著しく向上させることがわかった。

3.3 コンポジットの熱的物性

最後に、C18HT/SEBS 及び C18HT/SEBSMA の熱分解挙動を比較検討した。図6に、各コンポジットの TG カーブを示す。(A) は 5wt%C18HT/SEBS、(B) は 5wt%C18HT/SEBSMA である。図から明らかなように、C18HT/SEBS の TG カーブは SEBS よりも高温側にあり、C18HT/SEBSMA の TG カーブは SEBSMA よりも高温側にある。例えば、質量が 20%減少したときの温度を見ると、C18HT/SEBS が SEBS に比べて+31 で、C18HT/SEBSMA が SEBSMA に比べて+34 であり、どちらも C18HT 未添加に対して約 30 高温側にある。すなわち、C18HT の添加は SEBS 及び SEBSMA の熱分解、すなわち燃焼を遅延させる効果があることを確認した。これは C18HT 層による酸素遮蔽効果及び C18HT 層の熱分解に伴う脱水吸熱反応によって燃焼を抑制する

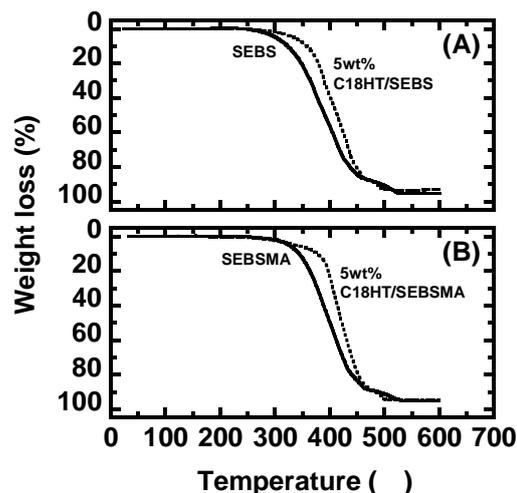


図6 C18HT/SEBS 及び C18HT/SEBSMA の TG カーブ

ものと推測される。

4 . 結び

合成した C18HT を用いて SEBS 及び SEBSMA との ナノコンポジットを調製した。得られたナノコンポジットは SEBS 系では層間挿入型を、SEBSMA 系では層剥離型をとる。このとき、SEBS 系ナノコンポジットは、引張モジュラス及び破断物性ととも元の SEBS の値を保持したが、SEBSMA 系ナノコンポジットは、破断物性は低下するものの、引張モジュラスは元の SEBSMA より著しく向上することが明らかとなった。また、これらのナノコンポジットはいずれも熱分解が抑制され、C18HT を用いることで元の SEBS 及び SEBSMA に耐熱性を付与することができた。

文献

- 1) 白杵有光：無機有機ナノ複合物質，P1611(1999)，学会出版センター
- 2) 鈴木栄一，小野嘉夫：マイクロポーラス・クリスタル，P49(1994)，学会出版センター