

## 研究論文

# ハイドロタルサイト熱分解物を用いた PE 系コンポジットの作製と機能性評価

山口知宏\*<sup>1</sup>、門川泰子\*<sup>1</sup>、高橋勤子\*<sup>1</sup>、杉本貴紀\*<sup>2</sup>

## Preparation and Properties of Polyethylene Composites Using Calcined Hydrotalcite

Tomohiro YAMAGUCHI\*<sup>1</sup>, Yasuko KADOKAWA\*<sup>1</sup>, Isoko TAKAHASHI\*<sup>1</sup>  
and Takanori SUGIMOTO\*<sup>2</sup>Industrial Technology Division, AITEC \*<sup>1,2</sup>

ハイドロタルサイト (HT と略記) の機能性フィラーとしての応用を目的として、その熱分解物 (CHT と略記) に着目し、ポリエチレン (PE) とのコンポジットを熔融混練法により作製した。試作したシートの機能性及び引張物性について検討したところ、次のような結果を得た。(1) 吸湿実験から、CHT を用いた PE コンポジットは吸湿性を持ち、CHT は吸湿性フィラーとして利用できることがわかった。(2) 引張物性測定より、コンポジットの破断伸びは CHT の添加によって著しく低下したが、これに熱可塑性エラストマー (TPE) を加えることで破断伸びを大幅に改善することができた。(3) 吸着実験から、CHT/PE 系コンポジットは悪臭物質の一種である各種低級脂肪酸 (プロピオン酸、n-酪酸、n-吉草酸) に対して吸着性を有することを確認した。

### 1. はじめに

HT とは、組成式  $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$  などに代表される粘土鉱物の一種で、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り、多くの二価、三価の金属が同様の構造をとる<sup>1)</sup>。これら HT は、アニオン交換能や熱分解-再水和反応などといった他の無機層状化合物とは異なる幾つかの特性を有することが知られている<sup>2)</sup>。そのため、HT は新しいタイプの機能性素材となりうる可能性を秘めていると言え、工業的見地からも興味深い。しかしながら、HT はポリ塩化ビニル用の熱安定剤などとして一部で利用されているものの、これ以外の使用例はほとんど見られない。

本研究では、HT の機能性フィラーとしての応用を目的に、その熱分解物である CHT を用いて PE とのコンポジットを調製して、その吸湿性及び各種低級脂肪酸に対する吸着性を検討した。その結果、興味ある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

フィラーには、CHT のほか、塩化カルシウム ( $CaCl_2$ )、酸化カルシウム ( $CaO$ )、シリカゲル ( $SiO_2$ ) を用いた。CHT は組成式  $Mg_{4.5}Al_2(OH)_{13}CO_3 \cdot 3.5H_2O$  で表される市販の HT を  $480^\circ C$  で 2hr 加熱処理することにより調整し、粉碎せずにそのまま使用した。 $CaCl_2$ 、 $CaO$ 、 $SiO_2$  はいずれも市販品であり、混練する直前に乳鉢で適度に粉碎してから使用した。また、マトリックスポリマーには市販の PE (低密度 PE、MI = 2.0) を、改質用のポリマーには市販の TPE (スチレン系 TPE、 $M_w = 50,000$ 、スチレン含有量: 30wt%) をいずれもそのまま使用した。

#### 2.2 コンポジットの作製

フィラーと PE (及び TPE) 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 PE (及び TPE) とフィラーとをラボプラストミル (東洋精機製作所社製 50C150 型) を使い、 $180^\circ C$ 、30rpm で 5min 混練した。次に、得られた混練物を、熱板プレス機にて、 $220^\circ C$  で 3min プレスして  $100mm \times 100mm \times 0.5mm$  のシートに成形し、以下の実験で使用した。

#### 2.3 コンポジットの評価

##### 2.3.1 吸湿実験

コンポジットの吸湿性の評価は、JIS A 1475 に規定する デシケーター法に準じて行った。まず、デシケーター

\*1 工業技術部 材料技術室 \*2 工業技術部 材料技術室 (現 尾張繊維技術センター 加工技術室)

に塩化ナトリウムの飽和水溶液を入れて 23℃の恒温室内に暫く静置した。このとき、デシケーター内の相対湿度は  $75.36 \pm 0.13\%$  である。次に、あらかじめ正確に質量を測定したシート状サンプルをデシケーター中に入れて静置し、所定の時間が経過したごとに、再度サンプルの質量を測定し、これらの差から質量増加率を求めた。なお、吸湿性の評価はこの質量増加率により行った。

### 2.3.2 引張物性測定

引張物性の測定は、試験片として 0.5mm 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( $E_B$ )を求めた。

### 2.3.3 X 線回折測定

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( $2\theta$ )  $3 \sim 90^\circ$  の範囲、X 線源 Cu-K $\alpha$ 、電圧 40kV、電流 30mA の条件下で行った。この XRD 測定からは、PE 系コンポジットにおける CHT の構造を評価した。

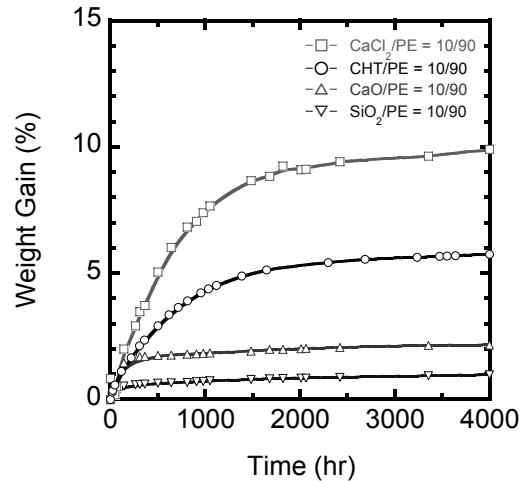
### 2.3.4 低級脂肪酸の吸着実験

用いた低級脂肪酸は、いずれも悪臭防止法で特定悪臭物質に規定されているもので、プロピオン酸、n-酪酸、n-吉草酸の 3 種類である。これらのコンポジットによる吸着性の評価は、先の吸湿実験と同様にデシケーター中で行った。まず、デシケーター中に各種の低級脂肪酸を入れ、23℃の恒温室内に 24 時間以上静置して、飽和させた。このデシケーター中に、あらかじめ質量を正確に測定したシート状サンプルを入れ、所定の時間が経過したごとに、再度その質量を測定し、その差より質量増加率を求めた。なお、コンポジットは質量測定時に空気中の水分等を吸着する可能性があるため、同時にブランク試験を行った。吸着性の評価は、これらの質量増加率の比較により行った。

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 各種フィラーの吸湿性の比較

吸湿性フィラーとして、CHT のほか、CaCl $_2$ 、CaO、SiO $_2$  を選び、これらフィラーの吸湿性能を比較検討した。各フィラーを含有した PE コンポジットの恒温・恒湿 (23℃、R.H.75%) 下における静置時間と質量増加率の関係を **図 1** に示す。なお、ここで用いたマトリックスポリマーは PE であり、各フィラーの添加量はいずれも 10wt% と一定である。図から明らかなように、CHT/PE コンポジットの質量は 1200 時間くらいまでは急激に増加したが、その後、質量の増加は緩やかになって、4000



**図 1** 各フィラー/PE コンポジットの吸湿性能の比較

時間までにはほぼ飽和した。CaCl $_2$ /PE コンポジット、CaO/PE コンポジット、SiO $_2$ /PE コンポジットの場合も同様に、所定時間までは急激に質量が増加し、その後、緩やかになり飽和している。いずれも飽和に達したと見られる 4000 時間経過後の質量増加率を比較すると、CaCl $_2$  > CHT > CaO > SiO $_2$  の順に大きく、この順に吸湿能 (吸湿量) が大きいと言える。CaCl $_2$  は最も吸湿能が大きい、CaCl $_2$  自体に潮解性があるため、シートの表面は常に濡れた状態であり、実用には適していない。また、CHT の場合は、空気中の二酸化炭素を炭酸イオンとして吸着していると考えられ、実際の吸湿率は得られた質量増加率よりも 15% 程度小さいと推定される。しかし、このことを考慮しても、CHT は CaO や SiO $_2$  よりも吸湿能が大きいことは明らかであり、吸湿性フィラーとして、CHT は実用上最も優れていると言える。

### 3.2 CHT/PE 系コンポジットの引張物性、及び吸湿性に及ぼす TPE の添加効果

CHT/PE 系コンポジットの吸湿能を高めるためには、CHT の含有量を増やす必要があるが、CHT の含有量を増やすと、引張物性などの機械的特性は逆に低下し、両者はトレードオフの関係にあると言える。そこで、CHT/PE コンポジットの引張物性の改善を目的に、TPE の添加効果について検討した。CHT/PE コンポジット (CHT 含有量 20wt%) の引張物性に及ぼす TPE の添加効果を **図 2** に示す。なお、比較のため、PE (単独) の  $T_B$ 、 $E_B$  の値を図中に破線で示した。図からわかるように、PE の  $T_B$  は 13.6MPa、 $E_B$  は 580% であるのに対して、TPE 未添加の CHT/PE コンポジットの  $T_B$  は 11.6MPa、 $E_B$  は 30% であり、いずれの物性も低下したが、特に  $E_B$  の低下は顕著である。これに TPE を添加すると、 $T_B$  については改善が見られず、添加量の増加と

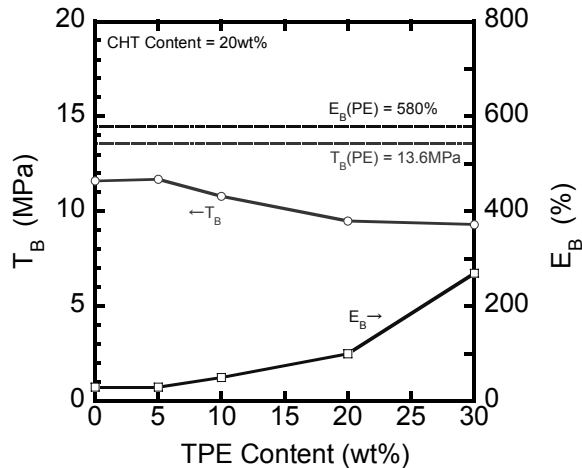


図2 CHT/PE系コンポジットの引張物性に及ぼすTPEの添加効果

もやや低下傾向にあったが、 $E_B$ は著しく改善し、TPE添加量30wt%において、その $E_B$ は270%にまで向上した。以上から、CHT/PE系コンポジットへのTPEの添加は、CHTの添加により低下した $E_B$ の改善に顕著な効果があることがわかった。

次に、TPEの添加がCHT/PE系コンポジットの吸湿特性に及ぼす影響を検討した。TPE添加量の異なるCHT/PE系コンポジット(CHT含有量20wt%)の恒温・恒湿(23°C, R.H.75%)下における経過時間と質量増加率の関係を図3に示す。図には、比較のため、PE(単独)の質量増加率も示した。しかしながら、PEの時間の経過による質量変化はなく、PE自体に吸湿性はない。一方、CHT/PE系コンポジットは時間の経過とともに質量増加率が増え、いずれにも吸湿性が認められる。TPE未

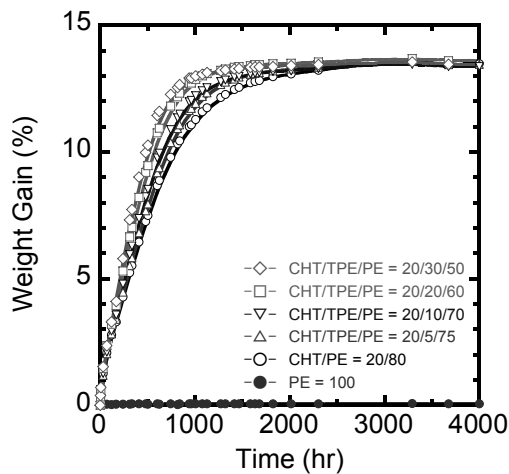


図3 CHT/PE系コンポジットの吸湿性能に及ぼすTPEの添加効果

添加のCHT/PEコンポジットは時間の経過とともに2000時間くらいまでは質量が急激に増加し、その後、緩やかになって、4000時間くらいまでには飽和した。他のCHT/PE系コンポジットも同様な変化をするが、TPEの添加量が増加するほど、より早く吸湿して飽和する傾向にあった。このことはTPE添加量が増加することでCHT粒子の分散状態が良くなり、マトリックスPE中での比表面積が増加するために、吸着速度が大きくなったものと推測される。しかしながら、CHT含有量はいずれも20wt%と一定のため、飽和吸湿量はおよそ14%と皆同じであり、吸湿量はTPE添加量にはよらない。なお、先に述べたように、ここでの質量増加は二酸化炭素に起因するものも含まれていると考えられ、HT及びCHTの組成式から推測すると、CHT含有量20wt%のPE系コンポジットの実際の飽和吸湿量はおよそ12%と見積ることができる。

ここで、吸湿時におけるCHT/PE系コンポジット中のCHTの状態変化について述べる。図4に、TPE添加量30wt%のCHT/PE系コンポジット(CHT含有量20wt%)の各吸湿時間におけるXRDパターンを示す。吸湿時間0hrのXRDパターンには19.4°にTPEのピークが、19.4°、21.4°、23.7°、36.1°にPEのピークが、43.2°、62.5°にCHTのピークがそれぞれ認められる。時間の経過とともにCHTに起因する43.2°、62.5°のピークは小さくなって消失し、新たに複数のピーク(11.4°、23.3°、34.8°、39.4°、46.6°、60.7°、62.0°)が出現していることがわかる。これらの新たなピークはいずれもHTのピークに一致する。すなわち、CHTは、コンポジット中において、空気中の水分及び一部二酸化炭素を吸収して、HTに変化しているものと考えられる。

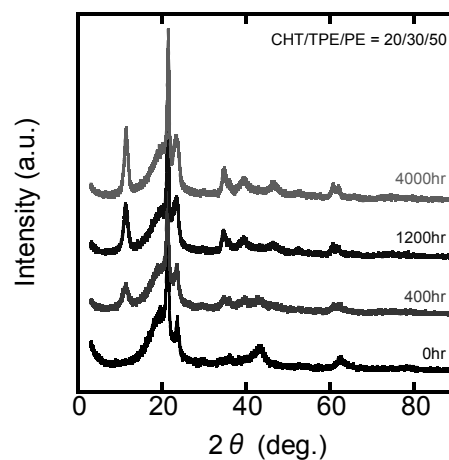


図4 各吸湿時間におけるCHT/PE系コンポジットXRDパターン

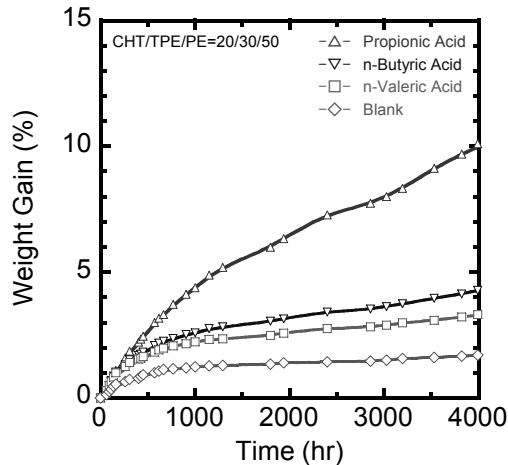


図5 CHT/PE系コンポジットの各種低級脂肪酸に対する吸着性能

### 3.3 CHT/PE系コンポジットによる低級脂肪酸に対する吸着性

TPE添加量30wt%のCHT/PE系コンポジット（CHT含有量20wt%）を用いて、各種低級脂肪酸に対する吸着性能を検討した。プロピオン酸、n-酪酸、n-吉草酸の各共存下におけるシート状サンプルの静置時間と質量増加率の関係を図5に示す。図から明らかなように、いずれの低級脂肪酸を用いた場合も経過時間とともに質量は増加しているのがわかる。しかしながら、先に述べた吸湿特性とは異なり、いずれも4000時間を経過しても質量はさらに増加する傾向にあり、飽和に達していない。また、図中にはブランク試験の結果も同時に示したが、ブ

ランク試験においてもコンポジットサンプルの質量は増加している。これは、本実験が簡易的な方法であるために、空気中の水分の影響を受けていることが原因であると考えられる。しかしながら、いずれの低級脂肪酸を用いた場合も、その質量増加率はブランクの場合より大きく、この差は明らかに低級脂肪酸の吸着によるものと言える。なお、吸着の程度は低級脂肪酸の種類によって異なり、プロピオン酸>n-酪酸>n-吉草酸の順に吸着しやすいことがわかった。以上のことから、CHT/PE系コンポジットには、プロピオン酸、n-酪酸、n-吉草酸の3種類の低級脂肪酸に対して吸着能があることを認めた。

## 4. 結び

CHT/PE系コンポジットを作製し、その機能性及び物性について評価したところ、次のような結果が得られた。

- (1) CHTを用いたPEコンポジットは吸湿性能を持ち、CHTは吸湿性フィラーとして利用できることがわかった。
- (2) CHTの添加によってコンポジットの $E_B$ は著しく低下したが、これにTPEを添加することで大幅に $E_B$ を改善することができた。
- (3) CHT/PE系コンポジットには悪臭物質の一種である各種低級脂肪酸（プロピオン酸、n-酪酸、n-吉草酸）に対しても吸着性を有することが確認できた。

## 文献

- 1) 宮田茂男：石膏と石灰，187，47（1983）
- 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