

炭酸カルシウム添加によるポリ塩化ビニルの衝撃特性の改善

安田篤司*1 今西秀明*1

Improvement of the impact property of the Polyvinylchloride by adding Calcium Carbonate

Atsushi YASUDA and Hideaki IMANISHI

硬質ポリ塩化ビニルの耐衝撃性を向上させるため、重合度 800 のポリ塩化ビニルと炭酸カルシウムを可塑剤を用いないで混練した時の混練手法、炭酸カルシウムの表面処理及び成形温度における試料の溶融粘度が耐衝撃性に及ぼす影響について検討を行った。

その結果、次のことが得られた。

- 1) 熱ロールによる混練を低温の予備混練と本混練の 2 度に分けて行った場合、予備混練条件及び、本混練条件の組み合わせによる効果が耐衝撃性に強い影響を及ぼした。
- 2) 炭酸カルシウムの表面処理の影響では脂肪酸処理を施したものが高い耐衝撃性を示した。
- 3) 高い衝撃値を示す溶融粘度領域が存在し、その溶融粘度領域からはずれた条件では高い衝撃値は得られなかった。

1. はじめに

ポリ塩化ビニル(以下PVCと呼ぶ)は、成形性や物性等にすぐれた汎用プラスチックであるが、耐衝撃性がやや低いのが欠点とされている。そこで、これを改善するため、可塑剤やNBR・MBS等のゴム成分の添加が行われているが、引張り強さ、曲げ強さ、弾性率などの剛性が低下することが知られている。

このような問題を解消する手段として、可塑剤やゴム成分の代わりに微細な無機フィラーを添加する方法が検討され、プラスチック中に微細なフィラーを良好に分散できれば、剛性の低下をおさえ、ゴムを添加したと同様の耐衝撃性が得られることが報告^{1)~4)}されている。また、PVC複合材の耐衝撃性を向上させるための配合条件や製造条件及び耐衝撃性の発現機構についても明らかにされている^{5)~7)}が、可塑剤を使用しない方法での耐衝撃性の発現については検討されていない。

本研究では、硬質のポリ塩化ビニル用として一般的に用いられるPVC(PVC800Z:重合度800)と炭酸カルシウムを可塑剤を用いないで混練し、混練手法・条件が耐衝撃性に及ぼす影響について検討した。また、以前の研究^{5)~7)}で明らかにならなかった成形温度における溶融粘度が耐衝撃性に及ぼす影響についても検討した。

2. 実験方法

2.1 原料

実験に用いたPVC及び熱安定剤を表1に、炭酸カルシウムを表2に示す。PVC、炭酸カルシウムはすべて市販品を用いた。なお、炭酸カルシウムの粒径は、メーカーの公表値を記した。

表1 実験に使用したPVC、安定剤

| 略号 | 成分 | 備考 |
|------------|------------|-----------------|
| PVC800Z | ポリ塩化ビニル | PVC800Z(重合度800) |
| Bu-Sn-male | ジメチル錫マレエート | 熱安定剤 |

表2 炭酸カルシウムの種類

| 略号 | 平均粒径(μm) | 表面処理 | 商品名 |
|--------|----------|--------|--------------|
| MSK | 0.01 | 脂肪酸処理 | MSK |
| U | 0.09 | 脂肪酸処理 | U |
| CC-1 | 0.09 | 脂肪酸処理 | CC |
| CCR | 0.12 | 脂肪酸処理 | CCR |
| Vi-10 | 0.17 | 脂肪酸処理 | Vigot-10 |
| U-15FR | 0.2 | 脂肪酸処理 | Unifant-15FR |
| Vi-15 | 0.2 | 脂肪酸処理 | Vigot-15 |
| AA | 0.07 | ロジン酸処理 | AA |
| Cal | 0.09 | ロジン酸処理 | Calmos |
| A | 0.19 | 無処理 | A |
| Sil-W | 2.38 | 無処理 | Silver W |
| Whiton | 5 | 無処理 | ホワイトンB |

*1 材料部

2.2 原料の混練方法

2.2.1 有機溶剤を使用する場合

有機溶剤としてテトラヒドロフラン（以下、THFと呼ぶ）を用い、PVC100部・炭酸カルシウム（略号：CCR）50部・熱安定剤Bu-Sn-male2～5部の割合で溶解・分散させ、室温下に放置、あるいは加温して、THFを蒸発させて調製した。これを熱ロールを用い、ロール間隔0.5mmで混練を行った。

2.2.2 有機溶剤を使用しない場合

有機溶剤を使用することは実用的でない。そこで、工業化の見地から有機溶剤を用いないで混練する手法についても検討した。

PVC100部、CCR50部、熱安定剤3部の割合で、原料を手作業で混合し、ロール間隔0.1mmの熱ロールで予備混練を行い、その後、ロール間隔0.5mmで本混練を行った。

2.3 試験片の作製

2.2節で得られた混合物を180℃の熱プレスでプレスして、厚さ3mmの板状試料を作り、衝撃試験等の物性試験片として用いた。

2.4 各種物性の測定

2.4.1 衝撃値の測定

2.3節で得られた板状試料からJISK7110に基づいて試験片を作製し、アイゾット衝撃値を測定した。

2.4.2 熔融粘度の測定

2.3節で得られた板状試料から粘度測定用試料を切り出し、温度180℃、せん断応力1.5MPaにおける熔融粘度をフローテスターを用いて測定した。なお、試料を完全に熔融させるため、300秒余熱した後、熔融粘度を測定した。

3 実験結果及び考察

3.1 熱安定剤量の影響

熱安定剤量がアイゾット衝撃強さに及ぼす影響について検討するため、2.2.1項の手順で試料を調製し、130℃、14分の予備混練の後、180℃、7分の本混練を行った。得られた試料のアイゾット衝撃試験結果を図1に示す。図よりアイゾット衝撃強さに対する熱安定剤量の影響は大きく、特にPVC質量に対し、熱安定剤3部の試料が、最も高い衝撃値を示した。この結果から、以後の実験は熱安定剤の量をPVC100部に対して3部とした。

3.2 混練温度の影響

混練温度がアイゾット衝撃強さに及ぼす影響を検討するため、2.2.1項の手順で調製し、110℃から180℃の熱ロールで14分混練した試料のアイゾット衝撃強さを測定した。その結果を図2に示す。図から明らかなようにアイゾット衝撃強さは120℃で

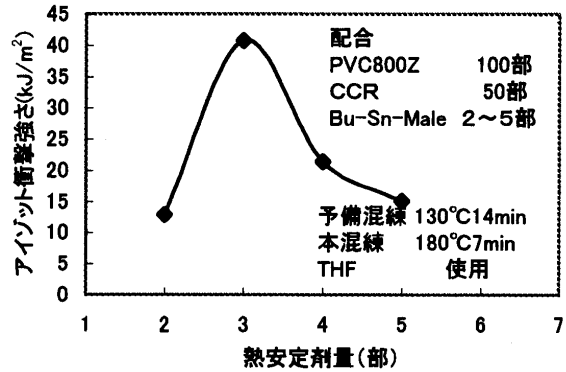


図1 熱安定剤量とアイゾット衝撃強さの関係

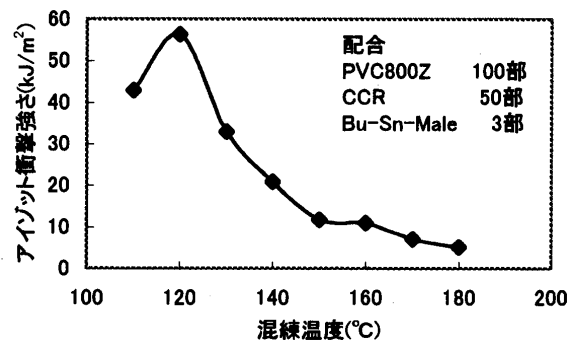


図2 混練温度とアイゾット衝撃強さの関係

極大値を示した。この結果から、以後の実験は、混練温度120℃とした。

3.3 混練方法及び混練時間が耐衝撃性に及ぼす影響

以前の実験では、有機溶剤を用いて行っていたが、有機溶剤の使用は、工業化の見地から実用的でないので、以後の実験では、有機溶剤を用いない混練方法を検討した。

PVC100部、CCR50部、熱安定剤3部の割合で混合し、予備混練（120℃、ロール間隔0.1mm）で混練時間を4分から9分間混練した試料と、この試料をさらに180℃の熱ロール（ロール間隔0.5mm）で5分間本混練した試料の衝撃強さを調べた。その結果を図3に示す。図より予備混練のみに比べて、5分間の本混練した試料の方が、衝撃強さは概ね良好な結果が得られた。その結果、経済性やPVCの熱劣化による影響を考慮して短時間でかつ、本混練との組み合わせにより高い衝撃値が得られた予備混練時間4分を今後の予備混練時間とした。

次に、4分の予備混練後、4分～9分本混練した試料のアイゾット衝撃強さを調べた。その結果を図4に示す。図より、本混練5分から6分で最大の衝撃値が

得られ、また、9分では、熱劣化と考えられる現象により衝撃値が急激に低下することが分かった。

これらの結果から、以後の本混練時間を5分とした。

図3に示すように、予備混練のみの場合、予備混練時間の影響により、衝撃値は大きく変化する。しかし、予備混練の後、180℃5分の本混練を行うことにより、その差は小さくなる(予備混練のみ行った時の衝撃値より高い値で安定)。また、本混練時間の影響は、図4で明らかなように長時間の混練を行わない限り、衝撃値に大きな変化はなかった。これらの結果から、予備混練条件や本混練条件の組み合わせによる効果が衝撃値に大きな影響を与えることを示している。

炭酸カルシウムをフィラーとしたPVCは、低温の予備混練において、大きなせん断力により、炭酸カルシウムの二次凝集が破壊され、一次粒子の比率が増加し、さらに高温での本混練でフィラー粒子が分散し、衝撃を吸収する構造になり、耐衝撃性が発現すると考えられている⁷⁾。本実験においても、4分間の予備混練後に本混練を行った試料が高い衝撃値を示したことは、4分間の予備混練で、炭酸カルシウムの一次粒子の割合が増え、本混練によりPVC中に分散して高い衝撃値が発現する状態となったと推察できる。

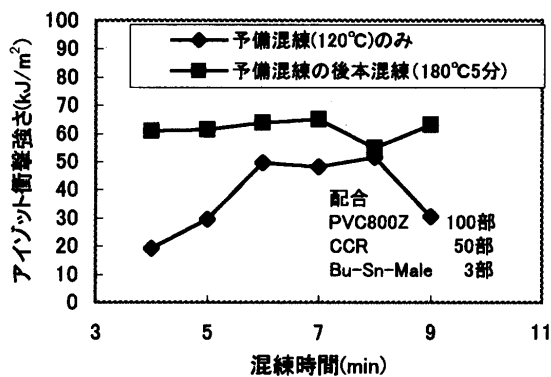


図3 混練時間とアイゾット衝撃強さの関係

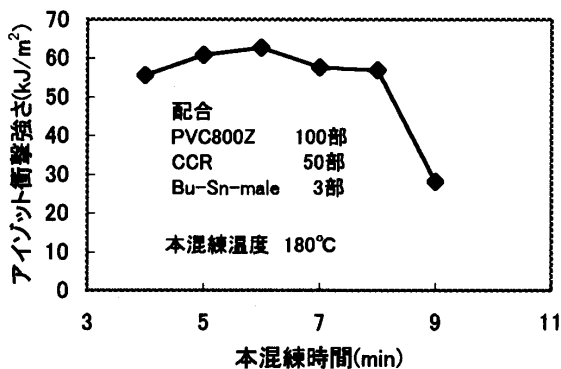


図4 本混練時間とアイゾット衝撃強さの関係 (予備混練は120℃4分実施)

3.4 炭酸カルシウムの平均粒径及び表面処理が耐衝撃性に及ぼす影響

平均粒径・表面処理の異なる様々な炭酸カルシウムを用い、2.2.2項の方法(予備混練120℃4分、本混練180℃5分)で混練した試料のアイゾット衝撃強さを調べた。その結果を図5に示す。なお、耐衝撃性の改善効果を見るため、炭酸カルシウムを添加していない試料をBlankとして示している。図より脂肪酸処理を行った炭酸カルシウムで高い衝撃値が得られたものもあるが、ロジン酸処理及び無処理の炭酸カルシウムでは、耐衝撃性の改善効果はほとんどみられなかった。これは、脂肪酸処理により、炭酸カルシウムの二次凝集力が弱くなり、一次粒子の状態になりやすくなったためと考えられる。一方、ロジン酸処理及び無処理の炭酸カルシウムは二次凝集力が強く、一次粒子の状態になりにくいことを示している。このことから、耐衝撃性向上には脂肪酸処理をした炭酸カルシウムの使用が必要であることが明らかになった。

また、アイゾット衝撃強さと脂肪酸処理をした炭酸カルシウムの平均粒径との関係を図6に示す。図に示すように、平均粒径と耐衝撃性の関係は見出せなかった。この原因については詳細な検討が必要であると考えている。

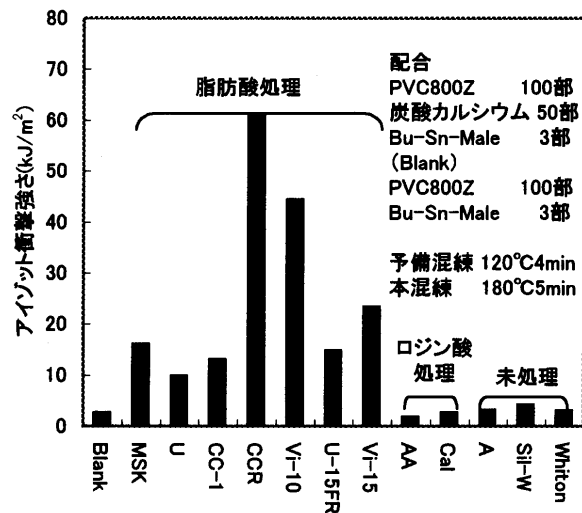


図5 炭酸カルシウムの種類がアイゾット衝撃強さに及ぼす影響

3.5 熔融粘度と耐衝撃性の関係

脂肪酸処理をした炭酸カルシウムを用い、本混練を行った試料のアイゾット衝撃強さと熔融粘度の関係調べた結果を図7に示す。図より、6.0 kJ/m²以上の高い衝撃値を示した試料の熔融粘度は $6.0 \times 10^4 \sim 7.2 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の範囲にあり、それ以外の熔融粘度では高い衝撃値が得られないことが分かった。

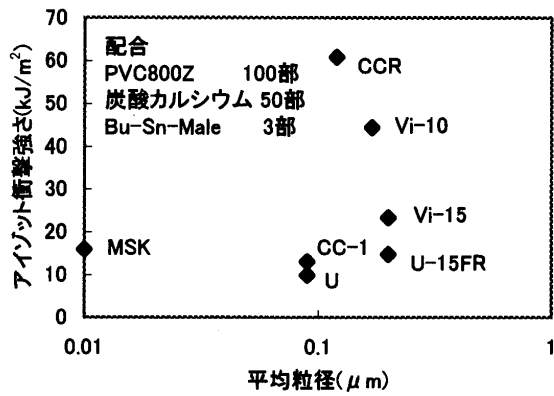


図6 炭酸カルシウムの平均粒径とアイゾット衝撃強さの関係

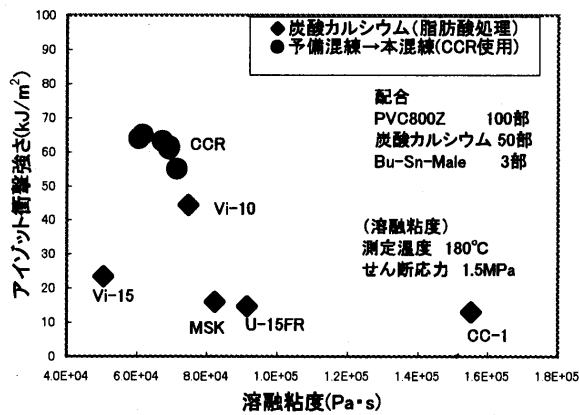


図7 本混練180 5min試料の溶融粘度とアイゾット衝撃強さの関係

4 結び

無機フィラーとして炭酸カルシウムを用い、重合度800のPVCと炭酸カルシウムを、可塑剤を用いずに混練し、その混練条件が耐衝撃性に及ぼす影響について検討を行った。その結果、炭酸カルシウムの添加がPVCの耐衝撃性の向上に影響を与える2~3の要因が明らかになった。これらの要因を制御し、混練することにより、高い耐衝撃性を有する硬質ポリ塩化ビニルの開発が可能となった。

しかし、この方法の実用化を考えた場合、混練機、溶融粘度の挙動や、衝撃強さの発現に関して、さらに検討を加える必要がある。

参考文献

- 1) 成澤郁夫：プラスチックの耐衝撃性, P177(1997), シグマ出版
- 2) 白木義一：プラスチック, 46(10), 64(1994)
- 3) 伊藤亮治：プラスチックエージ, 45(6), 136(1999)
- 4) 中村, 永田：成形加工, 11(11), 772(1999)
- 5) 今西, 山口, 梅原：成形加工, 11(9), 789(1999)
- 6) 今西, 山口, 福田：高分子論文集, 57, 590(2000)
- 7) 今西, 山口, 福田：高分子論文集, 58, 99(2001)