

プラスチック—無機充填剤系複合組成物に 関する研究

Studies on the Plastic-Inorganic Filler System Composites

高橋 浩*
Hiroshi TAKAHASHI

まえがき

プラスチック廃棄物の処理対策として現在までに提案されている主要な3つの方法、すなわち焼却法、再生利用、原料再生の中でもっとも汎用な方法である焼却法においてもいくつかの問題点が指摘されている。その主なものは、有害ガスの発生、発熱量の増大、焼却速度の増大、熔融、不均一燃焼、低融点灰によるクリンカー生成の諸点である。これに対して現在プラスチック専焼炉の開発が盛んに行われているが、この問題に関する第2の解決の方法はプラスチック成型物に対して無機質充填剤を多量に混合せしめることによって発熱量の低下および燃焼速度の低下をはかり、かつ完全燃焼を助ける方法である。

一般に無機質充填剤は親水性であって、プラスチックに大量に混合することはかなり困難であり、またかりに機械的に大量に配合したとしても成型物はたんに硬さと剛性を増大せしめるのみで他の所要の性能が不充分であるのがふつうである。したがって、汎用の無機質充填剤の表面を疎水性または親油的に改質し、プラスチック成型物に多量に配合することを可能にし同時に所要の性能とくに機械的性質を向上させることが重要である。現在考えられる表面改質の手法は大別して、1) トポケミカルな手法、2) メカノケミカルな手法、3) カプセル化による手法、4) 活性剤などによるコーティング、などがあるが、本報告においては、まずプラスチック—無機充填剤系複合組成物の燃焼特性の大要について述べ、次いで表面改質手法の中でメカノケミカル反応による改質と改質された充填剤とプラスチックとの複合材料の特性について述べる。

I. プラスチック—無機充填剤複合組成物の燃焼特性

1. 実験

本実験において用いた試料は、マトリックスたるプラスチックとしては、ポリエチレンおよびポリプロピレンなどのポリオレフィンであり、無機質充填剤としてはも

っとも汎用の重質炭酸カルシウム（天然の方解石粉末）と、タルク、硫酸バリウムなどの無機化合物である。燃焼特性としては、燃焼速度、燃焼ガス組成、燃焼熱、煤煙量を選んで各種の試料について測定した。なお、試料はポリオレフィン粉末に所要量を混合し加熱混練してプレス成型した試料を用いた。

2. 燃焼速度の測定

燃焼速度は、ASTM D635-44 の方法によって測定した。複合組成物の一例として、ポリプロピレン—炭酸カルシウム系材料において、充填剤含量と燃焼速度の関係を示すと、図1のようになる。図から明らかなようにマトリックスたるポリプロピレンに炭酸カルシウムを添加するに従って燃焼速度は増加し約20%添加で極大値に達し、以後徐々に減少する。充填剤が50%を越すと原料試料よりも速度が減少する。

3. 燃焼ガス組成の測定

プラスチック—無機充填剤系材料を燃焼する際に発生するガス組成を分析定量するために、電気炉で試料を分

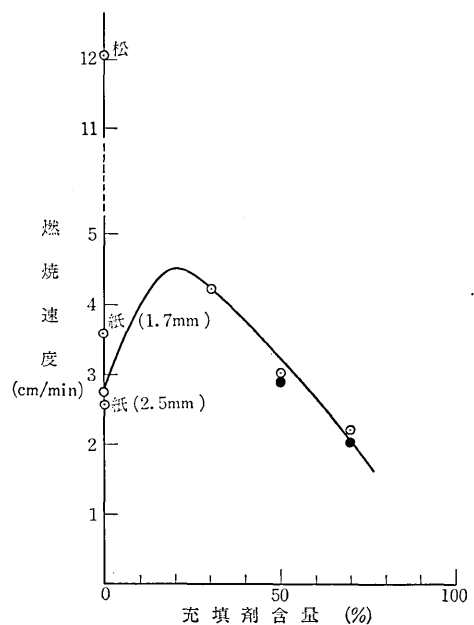


図1 充填剤含量と燃焼速度の関係

* 東京大学生産技術研究所 第4部

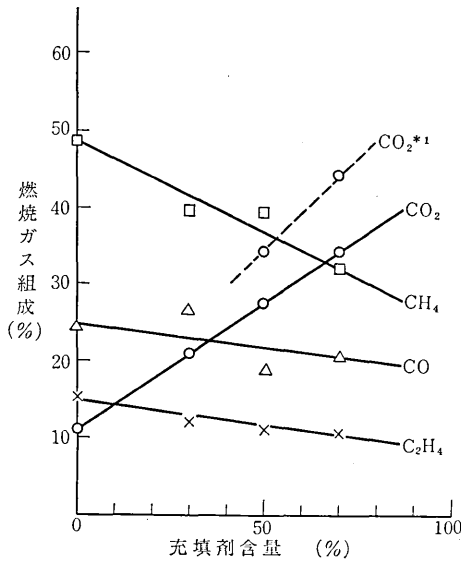


図 2 充填剤含量と燃焼ガス組成率の関係

解し、分解ガスをガスクロマトグラフにかけて分析した。試料 2~3mg を用い、分解温度は 800°C、分解時間は 15 秒である。使用カラムは 1) 活性炭 3m, 2) PEG 2m であり、キャリアーガスとしてヘリウム (流速 20 ml/min) を用いた。燃焼ガス組成の定量から得られた各種のガス組成率を図に示す。図 2 から明らかなように充填剤含量の増大に伴って、CH₄ ガスは急激に減少し、CO および C₂H₄ は漸減する。これに対して CO₂ は急激な増加を示している。このことは充填剤含量の増加につれてマトリックスたるポリプロピレンは加熱処理によって完全に燃焼することを示している。また、ステアリン酸処理炭酸カルシウム^(*)を充填剤として用いる場合には完全燃焼がさらに強調される傾向を示している。これは脂肪酸処理によって充填剤はマトリックスに十分に分散するために、燃焼時に分解ガスがより完全に酸化されて CO₂ 含量が増すものと考えられる。

4. 燃焼熱の測定

プラスチック充填剤系材料の燃焼時における発熱量を測定するために燃研式自動熱量計を用いて測定した。燃焼熱の値は、プラスチック焼却における炉体の問題と関連して重要な意味をもっている。なお、この測定は、JIS-K-2279 (石油製品発熱量試験方法) に準じて行なった。各種の複合組成物の燃焼熱測定結果の中で、マトリックスがポリエチレンまたはポリオレフィンの場合、充填剤の種類に関係なく充填剤含量に対して燃焼熱をプロットすると図 3 のようになる。

図 3 から明らかなように充填剤含量と燃焼熱とは完全な直線関係にあり、充填剤のないポリオレフィンが、11,000 cal/g で、50%の充填剤を含むものはほぼ半分の 5,500 cal/g である。紙、木材などの値は約 4,000 cal/g であり、これはポリオレフィンに充填剤を約 60%含む

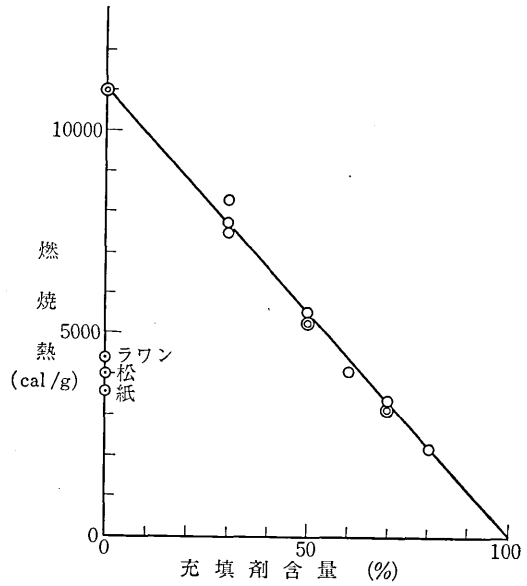


図 3 充填剤含量と燃焼熱の関係

材料の燃焼熱に相当している。

5. 煤煙・煤じん量の測定

プラスチック無機充填剤系材料の焼却時に発生する煤煙、煤じん量を測定し、煙の出易さの程度を求めた。測定は、JIS-Z-8808 (煙道中のガス量測定) に準じて行なった。結果を充填剤含量に対してプロットすると図 4 のようになる。図から明らかなように、無機充填剤の増加に伴って煤煙、煤じん量は減少する。松、ラワンなどの木材の示す煤煙、煤じん量は、無機充填剤含量が約 60% の材料に相当する。紙は煤煙・煤じん量が極めて少な

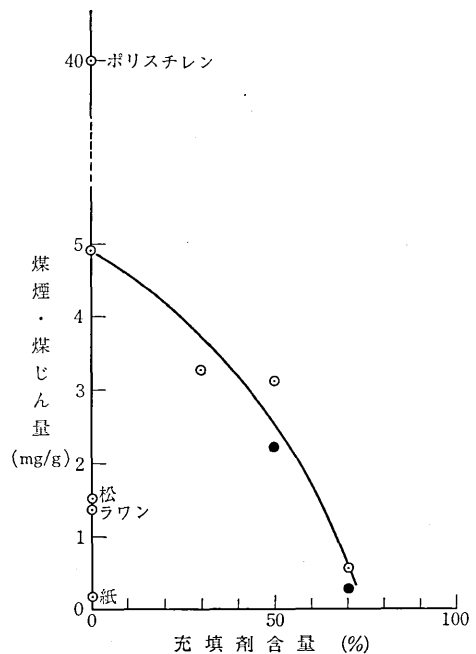


図 4 充填剤含量と煤煙煤じん量の関係

く、充填剤含量が約 70% の材料に対応している。ステアリン酸処理(●印)によって煤煙煤じん量は未処理のものに比べてやや低下する傾向が認められた。

以上述べた各種材料の燃焼特性の測定から、下記の結論が得られた。

- 1) プラスチック無機充填剤系材料の燃焼速度は、充填剤含量が約 50% をこすと紙などとほぼ同等になる。
- 2) 燃焼ガスについてみると、充填剤含量が増すと、当然総ガス量が減少する。ポリオレフィンマトリックスの場合には焼却時にかなりのタール状物質が残るが、充填剤が増すとタールが著しく減少する。ガス組成からみると充填剤が増加すると、 CH_4 、 C_2H_4 、 CO は減少し、 CO_2 は非常に増す。とくに充填剤を表面改質すると CO_2 はさらに増加する。このことは表面改質によって充填剤のマトリックスに対するぬれが向上し、充填剤は良く分散し焼却時にマトリックスは充分に空気と接触して完全燃焼するようになる。
- 3) 燃焼熱の測定結果は、充填剤の種類を問わずまた表面改質に関係なく、充填剤含量と完全に直線関係を示す。
- 4) 煤煙・煤じん量は充填剤含量が増すにしたがって急激に低下し、含量が 70% 以上になると、煤煙・煤じんはほとんど発生しない。

総括的に言えば、無機充填剤を多量に含有させれば(約 50~60% 以上) 現在の焼却法の難点である発熱量の低下、燃焼速度の低下、煤煙・煤じん量の低下が可能となり、同時に焼却時のオレフィンガス、メタン、一酸化炭素の発生を抑えてかつ完全に焼却させることができる。

II. メカノケミカル反応(機械化学反応)を用いる表面改質法と改質充填剤——ポリオレフィン複合組成物の特性。

一般に無機充填剤は親水性であってプラスチックに大量に配合することは困難である。また機械的に無理に配合し得たとしても、成型物は単に硬さと剛性が増大するのみで他の所要の性能は低下する。この場合の充填剤はいわゆる“innert filler”であって極めて低い補強性しか示さないのがふつうである。従って汎用の無機充填剤の親水性表面を改質して疎水化または親油化して、これをプラスチックに大量に配合し、実用性のある材料としての機能を保持させることが肝要である。無機物の表面改質の手法の開発は、従来顔料分散などの問題に関連して広く行なわれて来た。これまで知られている手法は多数あるが、ここでは、現在まで殆んど研究されていないメカノケミカル反応による改質手法について述べ、これを充填剤として用いたプラスチック成型物の二、三の特性の測定結果を示す。

メカノケミカル反応は、無機物を粉砕し乍ら、重合性モノマーをグラフトさせ、同時にモノマーを重合させて充填剤自身を有機物と複合化させる手法である。また逆に、無機物と重合体を共粉砕し、無機物を粉砕しつつ、この新生表面に重合体の高分子鎖を切断して結合させることも可能である。いずれの場合も、これらの充填剤は、“inorganic core—organic surface”となる。この基本的な考え方は、本来触媒活性を持たない無機物において、粉砕の際に生ずる新生表面におけるイオン、電荷の局在化、またはラジカルの生成の結果として、触媒作用を示すことを利用しようとする考え方である。粉砕時に共存する重合性モノマーは無機物の新生表面からのイオン、電子の授受によって、initiator となって重合が開始する。また重合体との共存系では、高分子鎖の切断によるラジカル生成と無機物の極めて活性な新生表面との反応によって、グラフトが起る。

これらのメカノケミカル現象を用いて無機充填剤に適用して改質充填剤を作る試みは、全く新しい手法であって、これまでこのような実験の行なわれた例はない。

1. 実験方法

本実験では、無機充填剤として、炭酸カルシウム(天然の方解石、いわゆる重質炭カル)、シリカ(天然の硅石、硅砂)の例を示す。この他にもほとんど凡ての無機物においても類似の効果が得られる。また、重合性モノマーとしては、アクリル酸、メタクリ酸エステルなどのビニルモノマーを用い、重合体としては、エチレンアクリル酸共重合体、メタクリル酸エステル重合体、合成ゴムなど、広い範囲に亘って各種の重合体を用いた。

一般的操作として、上述の無機物と重合性モノマーを粉砕機(振動ミル、ボールミル、サンドグラインダー、マイクロミルなど)中で共粉砕し、適当な粒度に粉砕された後、粉砕機から取り出して重合性モノマーを分離し、洗滌、乾燥して供試試料とした。また重合体の場合には重合体を無極性溶剤(*n*-パラフィンなど)に溶解して無機物と共粉砕する。得られた改質充填剤はマトリックスである主としてポリオレフィンとロール混練し、プレス成型によってシートとして、物性測定に供する。

上記の手法によって改質された充填剤はもとのもとは極めて異なった物性を示し、とくに水に対する親和性は著しく低下する。たとえば水中に投入しても全く沈降しないで水面に浮上するなど、表面の極性は極めて小さくなる。以下代表的な実験例によって、改質充填剤ポリオレフィン複合組成物の物性その他の性質を示す。

2. 実験例

a. 平均粒径 24μ の重質炭酸カルシウムを表 1 に示す条件で内容積 10l のサンドグラインダーを用いて共粉砕して改質炭酸カルシウムを得た。この充填剤をプロピレンエチレンブロック共重合体とロール混練したのち、

表 1 改質炭酸カルシウム試料の処理法および特性

試料 No.	処理剤	処理条件	粉碎充填剤の特性		
			平均粒径 (μ)	グラフトポリマー量* (%)	水とのぬれ
1.	メタクリ酸メチル	いずれもスラリー中の	2.0	0.1	×
2.	アクリル酸 2-エチルヘキシル	炭酸カルシウム濃度 15 wt. %	2.0	0.2	×
3.	メタクリル酸ラウリル (50% n-ヘキサン溶液)	フィード量 1l/min	2.1	1.3	×
4.	なし (n-ヘキサン中で粉碎)		2.0	—	○

* サンドグラインダー処理スラリーを遠心分離機により分離、
 炉過後室温で24時間放置。赤外線吸収スペクトルにより定量
 した極性基量より換算

プレス成形によってシートとし物性を測定した。物性測定結果を表 2 に示す。

表から明らかなように未改質炭酸カルシウムを充填剤として用いた場合と、改質充填剤を用いた場合を比較す

表 2 改質炭酸カルシウムプラスチック複合組成物の物性

マトリックス	組 成			混練試料の物性		
	wt. %	炭酸カルシウム	wt. %	曲げ弾性率 (kg/cm ²)	引張り伸び (%)	Dynstat 衝撃強度 (kg·cm/cm ²)
プロピレンエチレン共重合体	40	No. 1	60	42,000	40	8.9
"	30	"	70	51,000	5	4.9
"	40	No. 2	60	42,000	63	8.3
"	30	"	70	52,000	47	5.5
"	40	No. 3	60	12,300	250	23
"	30	"	70	12,000	150	15
"	40	No. 4	60	40,000	4	5.5
"	30	"	70	48,000	2	2.8

ると物性的に下記の諸点に特徴が認められる。

1) メタクリ酸メチルおよびアクリル酸 2-エチルヘキシル共粉碎試料は、本来の曲げ弾性率を保持しながら且、衝撃強度、引張伸びの増大が認められた。

2) メタクリ酸ラウリル共粉碎試料は衝撃強度、引張伸びが著るしく増加する一方無機充填剤を大量配合した

表 3 改質炭酸カルシウム-ポリオレフィン複合組成物の物性

組 成	組 成		混 練 性 (ロール混練時間) 分	引 引 伸 び (%)	ダイNSTATT 衝撃強度 (kgcm/cm ²)	
	ポリオレフィン	重量%				充 填 剤
ポリプロピレン*1	50	改質炭酸カルシウム (平均粒径 2μ)	50	10	53	4.1
	40		60	11	27	2.9
	30		70	13.5	20	2.2
	20		80	15	11	1.7
ポリプロピレン*1	50	未改質炭酸カルシウム (平均粒径 2μ)	50	18	19	1.9
	40		60	20	7	1.1
	30		70	23	ぜい弱	ぜい弱
	20		80	混合不能	—	—
高密度ポリエチレン*2	50	改質炭酸カルシウム (平均粒径 2μ)	50	9.5	37	5.2
	40		60	10.5	21	3.1
	30		70	13	15	2.5
	20		80	15	10	1.8
高密度ポリエチレン*2	50	未改質炭酸カルシウム (平均粒径 2μ)	50	17.5	15	2.9
	40		60	19.5	10	1.8
	30		70	23	ぜい弱	ぜい弱
	20		80	混合不能	—	—
プロピレンエチレン*3 共重合体	50	改質炭酸カルシウム (平均粒径 2μ)	50	8.5	350	15.8
	40		60	9.5	165	10.7
	30		70	12	60	6.1
	20		80	14	21	3.7
	50	未改質炭酸カルシウム (平均粒径 2μ)	50	16.5	130	8.8
	40		60	18.5	42	4.7
	30		70	22	5	2.6
	20		80	混合不能	—	—

*1 230°C
 メルトインデックス 1.5g/10 沸煮 n-ヘプタン不溶分 95 重量%

*2 190°C
 メルトインデックス 1.0g/10分 密度 0.936g/cc

*3 230°C
 エチレン含量 12%のブロック共重合体 メルトインデックス 1.0g/10分

*4 組成物 5kg をロールにて混練し充填剤を外観上均一分散せしめるに要する時間

試料としては特異的な小さな曲げ弾性率を示し、ユニークな物性バランスを有することが認められた。

b. 平均粒径 20μ の炭酸カルシウム, 500g をメタクリル酸ラウリルエステル重合体 5g を *n*-ヘキサンに溶解した溶液 300g と共に内容積 1l のサンドグラインダー中で空气中, 室温で粉碎する. 溶剤を遠心分離したのち 50°C , 10^{-1}mmHg の条件下で 24 時間乾燥し改質炭酸カルシウムを得た. 赤外線吸収スペクトルの結果からこの炭酸カルシウムには, 0.5 wt. % のメタクリル酸ラウリルエステル重合体がグラフトしていることが確認された.

このようにして得た改質炭酸カルシウムを各種のポリオレフィンとロール混練しプレス成形によって物性測定用シート試料を作製した. これらの試料について引張伸び, 衝撃強度の測定結果を表 3 に示す. また同時にプラスチックマトリックスとの混練性を確めるため混練時間を測定した. 結果から明らかなように改質によって混練性が著るしく向上し, 同時に成型物の物性は, 未改質の場合に比べて著るしく向上する.

c. 平均粒径約 10μ のシリカ 50g をエチレンアクリル酸共重合体 (アクリル酸含量 20wt. %) 0.5g を *n*-ヘキサンに溶解した溶液 30g と共に内容積 1l の振動ミル中, 窒素中室温で 24 時間粉碎した. 溶剤を遠心分離したのち, 30°C で真空乾燥し改質シリカを得た. この

表 4 改質シリカ-低密度ポリエチレン複合組成物のフィルム物性

充 填 剤	平均粒径(μ)	フィルム物性	
		霞み度(%)	ブロッキング性 ($\text{g}/10\text{cm}^2$)
未改質シリカ	1.0	8.1	300
改質シリカ	1.0	6.2	300

場合, エチレンアクリル酸共重合体のグラフト量は 0.4 % であり, その平均粒径は約 1μ であった.

この改質シリカを充填剤として, またマトリックスとして低密度ポリエチレンと混合し, インフレーションフィルム成形機によって, 厚さ 30μ のフィルムを作成する. このフィルムの特性結果を表に示すが, この結果から明らかなように, 改質によってブロッキング防止性を保持してなお透明性が著るしく向上する.

以上のように実験結果から明らかなように, メカノケミカル反応を用いた, 無機充填剤の表面改質の方法は汎用, 且極めて有効な方法であることが認められた. 前述のように無機充填剤を表面改質してプラスチックに大量配合することは当初の目的であるプラスチック廃棄物の処理対策に対する一つの方法を提供するのみでなく, 省資源という点でも極めて有用な意義を有するものであり, 同時にまた複合材料の立場からも極めて興味のある研究対象であると言える. (1974年 8月28日 受理)