炭酸カルシウム充填ポリプロピレンの熱酸化劣化

児 子 英 之^{*1}・光 石 一 太^{*1}・後 藤 邦 彰^{*2}

Thermal Oxidation Degradation Behavior of Polypropylene Filled with Calcium Carbonate

Nigo, Hideyuki^{*1}/Mitsuishi, Kazuta^{*1}/Gotoh, Kuniaki^{*2}

Polypropylene (PP, Homo polymer type, Block copolymer type) and calcium carbonate (CaCO_3) were mixed on a two-roll mill and thin films were prepared by compressing the mixed compound in a hot press.

Mean while, in order to improve the affinity at interface between PP and CaCO_3 , various phosphate esters, such as mono alkyl phosphoric ester (MP) of different carbon number were tested as modifiers for CaCO_3 . Using deterioration test device, the degradation test was carried out to obtain the measurement of impact strength of PP/ CaCO_3 composites.

In the case of Homo polymer type series, the impact strength of PP/ CaCO_3 composites increased with the carbon number of MP, in comparison with untreated CaCO_3 filled system, while, untreated system was perfectly degraded at aging temperature 120°C and time 100 Hr. In the case of Block copolymer type series, the dependence of impact strength on the carbon number of MP was not clearly recognized, irrespective of aging time. The impact strength of Block copolymer type series (PP/ CaCO_3 system) was greater than that of PP one for aging temperature (120°C) and time (100~300 Hr).

Keywords : Polypropylene, Calcium Carbonate, Degradation, Phosphoric Ester, Impact Strength

1. 緒 言

ポリプロピレン (PP) 系複合材料においては、タルク、炭酸カルシウム、ガラス繊維、ガラスフレークなどが剛性、耐衝撃性、耐熱性、価格の観点から充填剤として使用されてきた^{1), 2)}。しかし、無機粉体を配合した複合材料では、微量の金属酸化物の存在に基づく熱酸化劣化が進展するとの指摘がある³⁾。これには、PP と無機粉体相互間における熱膨張率や成形収縮時の熱応力や両相界面での空隙が要因と予測される。さらに、天然の鉱物を粉砕分級した無機粉体においては、粉体表面に存在する微量の Fe_2O_3 、 MnO_2 、 CuO 、 Al_2O_3 などの金属酸化物の影響により PP 材料の熱酸

化劣化が促進される場合があり、結果として無機粉体充填材料の機械的性質の大幅な物性低下や素材の変色（ここでは、黄変）をもたらすことがある⁴⁾。

著者らは、以前から様々なカップリング剤（チタネート系、リン酸エステル系）や脂肪酸系などで表面処理した炭酸カルシウム（以下、炭カル）を充填した PP 材料の熱酸化劣化について検討してきた^{5), 6)}。その結果、表面処理を施した無機粉体を使用することにより、PP 材料の熱酸化劣化の大幅な改善が可能となった。

一般的な熱酸化劣化抑制の対策には、ラジカル連鎖禁止剤や過酸化分解剤が安定剤として使用される。前者はヒンダードフェノール系、アリルアミン系、後者はホスファイト系、チオエステル系などが主な主成分である。そのため、本実験で使用した様々なリン酸エステル系においても、熱酸化劣化防止の機能が期待されるため耐熱酸化劣化に対する効能の評価を試みた。安田らは、プレナイザー MK（味の素ファインテクノ(株)製の樹脂用安定剤であり、カルボン酸と多価アルコールのエステルのタイプで金属キレート効果がある）がポリオレフィン用の熱酸化劣化防止剤として効能を指摘して、PP/タルク系に関する実施事例を報告している⁷⁾。この薬剤は、酸化防止助剤としてフェノール系酸化防止剤との併用により、劣化防止をより高めると

^{*1} 岡山県工業技術センター
Industrial Technology Center of Okayama Prefecture
岡山市北区芳賀 5301 (〒701-1296)
5301 Haga, Kita-ku, Okayama-shi, 701-1296
hideyuki_nigo@pref.okayama.lg.jp

^{*2} 岡山大学大学院自然科学研究科化学生命工学専攻
Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University
岡山市北区津島中 3-1-1 (〒703-8530)
3-1-1 Tsushima-naka, Kita-ku, Okayama-shi, 703-8530
2012.10.26 受理

共にフェノール系酸化防止剤の添加量を低減する役割があると推測できる。

一方、自動車部品や家電製品の量産化と高性能化に伴い、ポリオレフィン樹脂に対して低弾性、高衝撃性から高弾性、高強度と広範囲な樹脂特性が市場からの要望がある。前者ではブロック PP の応用、後者では補強用フィラー添加や高結晶性樹脂の実施例がある。補強用充填剤に関しては、炭カルに替わりタルク、ガラス繊維が一般的であり、各種グレードの充填剤が PP 用の添加剤として設定される。このような状況の中で、PP 系複合材料の熱酸化劣化対策は、高分子材料の耐久性向上の観点から重要な課題であり、従来から酸化防止剤の添加により耐久性を保持してきた。

ここでは、炭カルに含まれる微量の金属酸化物が PP 系複合材料の熱酸化劣化に及ぼす影響を調べると共に、炭カルへの表面処理と炭カル充填 PP 材料の熱酸化劣化との関連性について検討することを目的とする。

2. 実験方法

2.1 材料

高分子材料には、2 種類の PP (エースポリマー(株)、ホモポリマー系、ショーアロマ SA 710, MFR=2.0 g/10 min, 以下 HPP, ブロック共重合体系、ショーアロマ SK 711, MFR=4.0 g/10 min, 以下 BPP) を用いた。無機粉体には、工業用炭カル (A 社製、重質炭カル、平均粒子径 0.6 μm)、試薬用炭カル (和光純薬工業(株)製、沈降性炭カル、平均粒子径 3.0 μm) を用いた。なお図 8, 12, 13, 表 2 以外は工業用炭カルのみを用いたため、記載は炭カルとした。

表 1 には、本実験で用いた様々なリン酸エステル系の表面処理剤を記載した。処理剤は、アルキル鎖長の異なるモノアルキルリン酸エステル⁸⁾ (MP), アクリル酸系リン酸エステル (AE), オレイン酸系リン酸エステル (OE), フェニルホスホン酸 (PHP) およびステアリン酸 (ST) である。

2.2 炭カルの表面処理

表面処理は、炭カル (100 g)、表面処理剤 (1 g) 及びエタノール (300 ml) をナス型フラスコに入れ懸濁させた後、ロータリー型エバポレーターを用いて、減圧下において 50 $\pm$ 5 $^{\circ}\text{C}$ でエタノールを除去することにより実施した。次に表面処理した炭カルを 105 $^{\circ}\text{C}$ で 2 Hr 熱風乾燥の後、乳鉢で粉碎して PP 混練用配合剤とした。

2.3 試験片の作製

PP と炭カルの混練は、電熱ロール機 (関西ロール(株)、ロール表面温度 180 $\pm$ 5 $^{\circ}\text{C}$ 、ロール回転数、前ロール 20 rpm、後ロール 24 rpm) を使用した。混練は、PP (100 g) をロールに巻き付けた後、炭カル (50 g) を添加して 10 min 間混練して混練物を調製した。混練物は、圧縮プレス

成形機 (株神藤プレス工業所製) を用いて、加熱温度 230 $\pm$ 2 $^{\circ}\text{C}$ で 3 min 予熱の後、同温度で圧力 14.7 MPa の条件下で 1 min 間加圧して溶融物を得た。溶融物は、水冷プレス機 (25 $\pm$ 5 $^{\circ}\text{C}$) で 2min 間冷却して、物性測定用の板状試験片 (たて 150 mm $\times$ よこ 150 mm $\times$ 厚さ 1.0 mm) を作製した。

2.4 MP の酸価測定

本実験で用いた MP の酸価は、電位差滴定法を用いて、KOH による中和滴定を行ない、MP 1 g 当たりの KOH 量を測定した。

2.5 熱酸化劣化試験

熱酸化劣化試験は、JIS K 7212 に準拠した空気循環電気恒温槽を用いて行った。120 $^{\circ}\text{C}$ の恒温槽に試験片を静置し、暴露時間 100, 200, 300 Hr で耐熱試験を実施した。

2.6 物性測定

熱酸化劣化試験の各種物性として、PP 系複合材料の引張試験、衝撃試験、色変化の測定を実施した。引張試験は、ダンベル 1 号試験片を用いて、引張速度 50 mm/min で行い、引張降伏応力 (σ_y)、引張破断強さ (T_B) 及び伸び率 (T_E) を求めた。衝撃特性は、引張衝撃試験機 (東洋精機(株)、テンサイルインパクトテスター) を用いて短冊状試験片に対して高速引張を行い、単位断面積当たりの衝撃強度に換算した。色差は、デジタル測色色差計 (東京電色(株)、TC-1500 MC) を用いて CIE 色度図上で、標準白板からの色差を求めた。

3. 結果および考察

3.1 PP 系複合材料の物性に及ぼす炭カル表面処理の影響

図 1~3 には、未処理炭カル充填 PP 及びアルキル鎖長の異なる MP を用いて処理した MP 処理炭カル充填 PP の σ_y , T_B , T_E を示す。なお未処理炭カル充填 HPP の σ_y (22.5 MPa), T_B (24.5 MPa), T_E (300%)、未処理炭カル充填 BPP の σ_y (18.6 MPa), T_B (22.5 MPa), T_E (350%) である。表面処理により、 σ_y の向上は認められないものの、 T_B 及び T_E に物性向上が見られた。しかし MP のアルキル鎖長の影響では、明確な差異は認められなかった。なお図

Fig.1 Relationship between yielding stress of filled polymer and carbon number of mono alkyl phosphoric ester (MP). ○, HPP; ●, BPP. (Industrial use)

Table 1 Surface modifiers for calcium carbonate

$\text{C}_{n-1}\text{H}_{2n-1}\text{OPO}(\text{OH})_2$	
$n=1, 4, 8, 10, 13$	(MP)
$\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{PO}(\text{OH})_2$	(AE)
$\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{OPO}(\text{OH})_2$	(OE)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OPO}(\text{OH})_2$	(PHP)
$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$	(ST)

Fig.2 Relationship between tensile strength of filled polymer and carbon number of mono alkyl phosphoric ester(MP). ○, HPP ; ●, BPP.(Industrial use)

Fig.3 Relationship between tensile elongation of filled polymer and carbon number of mono alkyl phosphoric ester(MP). ○, HPP ; ●, BPP. (Industrial use)

2の $n=1, 4$ においては、HPP系とBPP系の T_B 値が同じでありプロット点が重なっている。以下特に記載がない場合、MPはアルキル鎖長の炭素数4を用いた。

図4には、PP単独、未処理炭カル充填PP及びMP処理炭カル充填PPの衝撃強度を示す。表面処理の影響では、BPP系がHPP系に比べて衝撃強度の大幅な増加が認められた。これは、耐衝撃性向上に対してブロック共重合体PPが無機粉体による応力集中を分散緩和させ、樹脂の延性的破壊を促したものと推察される。これらの結果は、従来から指摘されている粒子分散系複合材料の耐衝撃性強化メカニズムの概念と内容的に概ね一致する^{1),9)}。

3.2 熱酸化劣化前後におけるPP系複合材料の衝撃強度

3.2.1 炭カルにおける表面処理剤の影響

図5には、熱酸化劣化試験前後におけるPP系複合材料の衝撃強度と表面処理剤の有無、PPの種類、加熱時間との関係を示す。BPP(PP単独)では、加熱時間と共に衝撃強度は増加する傾向にあり、300 Hrで衝撃強度は0 Hrの約1.7倍まで上昇した。BPPはホモポリマー系PPを

Fig.4 Impact strength of PP/CaCO₃ composites(Industrial use)

Fig.5 Impact strength of PP/CaCO₃ composites for various aging time.
Aging time 0 Hr, ■ ; 100 Hr, ■ ; 300 Hr, ■ . (Industrial use)

ベースとして、PP内部にエチレンプロピレン共重合体が結合したブロック共重合体を含む構造を成す。このため加熱処理に対するHPPとBPPを比較すると、BPP中のブロック共重合体が120℃近傍ではゲル化、結晶化もしくは架橋構造を形成することが特徴的である。それ故、熱酸化劣化試験前後で耐衝撃性に大幅な差異が現われた。HPPでも圧縮成型時のひずみの緩和などが発生するが、衝撃性に対する著しい変化は120℃では認められなかった。この現象は、本実験での加熱条件による結果である。

一般的にHPPは側鎖にメチル基を配置しているため、熱に対して酸素の攻撃を受け易い構造である。BPPではエチレンプロピレンブロック共重合体の存在により、酸素吸収性が低下し熱酸化劣化はHPPと異なる挙動をもたらす。一方PPは熱酸化劣化に対して弱点があるため、樹脂自体に酸化防止剤が配合される。配合濃度は不明な場合が多く、樹脂に含有する微量の酸化防止剤の種類や量を同定することも極めて難しい。さらにHPPやBPPに対する酸化防止剤の種類や量はメーカーにより独自に設定され、これらの要因やPP構造が熱酸化劣化に影響したものと推察される。

BPP系では、未処理炭カル及びMP処理炭カルのいずれにおいても、加熱時間の増加に伴い衝撃強度の保持もしくは増加の様相を呈していた。

一方HPP系では、PP単独の強度変化は明確に見られないものの、未処理炭カル及びMP処理炭カルでは両者に大きな差異が確認できた。未処理炭カルでは、加熱時間0 Hrにおいて30 kN・m/m²であるにも拘らず、100 Hrでは試験片は脆化した。MP処理炭カルでは、100 Hrにおいて150 kN・m/m²となりPP単独（150 kN・m/m²）の衝撃強度に匹敵するなど表面処理による効果が発現した。しかし、加熱時間が100 Hrから300 Hrになるにつれ衝撃強度は減少傾向となった。この現象は、PP中に存在する微量の金属酸化物が熱酸化劣化を引き起こす要因との報告がある³⁾。なお熱酸化劣化の原因では様々な議論があるが、なかでも金属酸化物に基づく触媒効果が特に主要な要因と考

えられる。

前述したように「プレナライザー MK 400」は、タルク充填PP材料の耐熱劣化改善を目的とした研究報告であるが、その原因については金属酸化物との間のキレート構造の可能性をフーリエ変換赤外分光分析測定（FT-IR）から相互作用を指摘している⁷⁾。幾田は、無機粉体中に存在するAl³⁺がPPの劣化に関与していることをFT-IRから同定して、劣化機構を考察している。そのため、Al³⁺とキレート化することにより、劣化防止が期待できる¹⁰⁾。

3.2.2 表面処理剤のアルキル鎖長の影響

図6及び7に、加熱時間の異なるBPP系及びHPP系におけるMPの炭素数と衝撃強度との関連性を示す。未処理炭カル充填BPPでは、加熱試験前の衝撃強度は105 kN・m/m²であるが、100 Hrで120 kN・m/m²、200 Hrで155 kN・m/m²、300 Hrで120 kN・m/m²程度であった。しかし、MP処理炭カル充填PPの衝撃強度は、未処理と比較して2～4倍程度と大幅に増加している。しかし、何れの加熱時間においてもアルキル鎖長依存性は明確に認められず、本実験では、100 Hr加熱時が最も高い値を示した。これはBPP系では、耐衝撃性がHPP系と比較して極めて高く、アルキル鎖長が衝撃強度の改善に明確に反映していないと推察される。

一方HPP系では、BPP系と比較してアルキル鎖長の依存性が確認され、MPの炭素数の多いもの程高い衝撃値を示した。加熱試験前では、炭カルのMP処理により炭カル表面に疎水性のアルキル鎖が固着し、PP系複合材料中のPPと炭カルとの親和性を改善させ、結果として衝撃強度の向上に寄与している。加熱試験後では、HPP自体の衝撃強度が変化しないため、PPと炭カル界面のひずみの緩和や熱によるMPの変化（詳細は現時点で不明のため、

Fig. 6 Relationship between impact strength of PP/CaCO₃ composites and carbon number of mono alkyl phosphoric ester (MP) for BPP. Aging time 0 Hr, ○; 100 Hr, ●; 200 Hr, ▲; 300 Hr, ■. (Industrial use)

Fig. 7 Relationship between impact strength of PP/CaCO₃ composites and carbon number of mono alkyl phosphoric ester (MP) for HPP. Aging time 0 Hr, ○; 100 Hr, ●; 200 Hr, ▲; 300 Hr, ■. (Industrial use)

Table 2 Metallic impurity in calcium carbonate (ppm)

	Fe	Mn	Cr	Cd	Pb	Cu
Industrial CaCO ₃	180	30	1.0	0.6	0.8	0.6
Reagent CaCO ₃	10	0.3	0.6	<0.1	<0.1	<0.1

Fig. 8 Impact strength of PP/CaCO₃ composites for various aging time. Aging time 0 Hr, ■; 100 Hr, ■; 300 Hr, ■. (Industrial use or Reagent)

検討中である)が総合的に関与したものと考えられる。

3.2.3 炭カル(工業用, 試薬用)の違いによる影響

本実験における炭カルに含まれている金属酸化物の原子吸光分析の測定例を表2に示す。工業用は天然の鉱石を粉碎分級した無機粉体を用いているため、 Fe_2O_3 、 MnO_2 などの金属酸化物を含んでいるが、試薬用では1/10~1/100以下の含有量である。金属酸化物のPPに対する触媒効果では、多数の研究事例があり¹¹⁾、なかでもポリオレフィンに対するステアリン酸塩の接触作用では、 $\text{Co} > \text{Mn} > \text{Cu} > \text{Fe}$ の順序となっている。

図8には炭カル(工業用, 試薬用)充填HPPの熱酸化劣化試験の衝撃強度の結果を示す。試薬用では、未処理においても工業用ほどの大幅な強度低下は見られず、加熱温度依存性は明確ではなかった。さらにMP処理を施すと300 Hr加熱時においても $240 \text{ N} \cdot \text{m}/\text{m}^2$ と高い衝撃値を示した。

ポリオレフィンへの熱酸化劣化に対する金属酸化物の影響は複雑であるため、その影響を一義的に評価することは困難な面が多い。ここでは金属酸化物の存在により、高分子材料の熱酸化劣化を促進させることが確認できた。

3.3 色差変化

3.3.1 炭カル充填PPの色差変化

炭カルは、古くから樹脂や紙などに対する増量剤として位置付けられてきた。現在において、樹脂のカラー化が進展する中で光沢や色彩的な視覚的イメージが消費動向に多大な影響を与える。顔料としての炭カルは、酸化チタンや酸化亜鉛と比較して隠蔽力が小さいため、白色度の改善は極めて困難である。また、天然品を粉碎分級すると Fe_2O_3 や Al_2O_3 などの金属酸化物の存在により樹脂配合の際に変色(黄変)するという欠点を発現する。そのため、炭カルをPPへ配合した時の配合物の色変化について検討した。

図9には、炭カル充填PPの色差と加熱時間との関係を示す。ここでは、炭カルは未処理のものを用いた。HPP系では、加熱時間の増加に伴い色差は増加し黄変が進行した。加熱試験前においてHPP系とBPP系に差異が見られるが、これはロール混練、二軸混練や熱プレスなどの工程で熱履歴を受けたためと解釈できる。BPP系では、未処理炭カルを配合しても加熱時間に伴う変色は極めて少な

Fig.9 ΔE of PP/CaCO₃ composites for various aging time. ○, HPP; ●, BPP. (Industrial use)

かった。

次にMP処理炭カル充填HPPの色差変化に及ぼすMPの炭素数の影響を図10に示す。加熱試験前では、未処理炭カル充填HPPの色差は12.5, MP処理炭カル充填HPPの色差は、 $n=1$ で10, $n=4$ で8.5, $n=8$ で10, $n=10$ で10, $n=13$ で10.2となった。ここで加熱試験前の色差に及ぼすアルキル鎖長の影響では、MPの炭素数が4の時に最も小さい値を示した。またアルキル鎖長が10以上となると200 Hr以上の加熱で、未処理より黄変が進んでいる結果が得られた。

しかしアルキル鎖長の違いにより、加熱試験前の色差が異なるため、各々の加熱試験前の値を基準として加熱試験後の色差変化($\Delta E_b - \Delta E_a$, ΔE_a :加熱試験前の色差, ΔE_b :加熱試験後の色差)を図11に示す。未処理炭カル充填HPP

Fig.10 Relationship between ΔE of PP/CaCO₃ composites and carbon number of mono alkyl phosphoric ester (MP) for HPP. Aging time, 0 Hr, ○; 100 Hr, ●; 200 Hr, ▲; 300 Hr, ▲. (Industrial use)

Fig.11 Relationship between $\Delta E_b - \Delta E_a$ of PP/CaCO₃ composites and carbon number of mono alkyl phosphoric ester (MP) for HPP. Aging time, 100 Hr, ●; 200 Hr, ▲; 300 Hr, ▲. (Industrial use)

の $\Delta E_b - \Delta E_a$ は、加熱時間 100 Hr で 1.0, 200 Hr で 3.0, 300 Hr で 3.5 となった。なお加熱時間 100 Hr では、 $n \geq 8$ において $\Delta E_b - \Delta E_a$ は約 1 程度となり、300 Hr では $n=4$ が最小値となった。さらにアルキル鎖長の増加に伴い $\Delta E_b - \Delta E_a$ は 6 以上となり、未処理炭カル充填 PP の 3.5 を大幅に上まった。これは MP が加熱試験により黄変することを意味する。

3.3.2 MP の耐熱性評価

MP 処理炭カル充填 PP の黄変に関して、ここでは MP 自体の耐熱性（色相変化）の検討が必要である。MP 自体の耐熱性試験は、乾燥機中で加熱試験を実施すれば黄変の程度は把握できる。

以下の手法で加熱試験を実施した。スライドガラス上に MP を塗布し、乾燥機中で暴露試験を行なった。加熱時間 100 Hr で褐変 ($\Delta E > 40$) し、熱酸化劣化の概略を把握できた。しかし、炭カル充填 PP の黄変と MP 自体の劣化挙動を直接関連づけることには解決すべき問題がある。これは MP 濃度、分子量、MP と空気の接触状態などの系統的な検討が今後必要となる。

そこで炭カルに含有する金属酸化物の影響を極力抑えて、MP の耐熱性を評価することを試みた。ここでは、金属酸化物の影響が小さい試薬用炭カル充填 HPP の加熱試験を行い、間接的ではあるが MP の耐熱性の指標とした。図 12 には、未処理試薬用炭カル充填 PP の色差と加熱時間との関係を示す。加熱時間の増加に拘らず色差は、ほぼ一定であった。この結果は、炭カルが存在が本実験範囲において HPP の熱酸化劣化を促進しない点を示した。そのため、MP 処理試薬用炭カル充填 PP の色差に及ぼす MP の炭素数及び加熱時間の影響について検討を加えた結果を、図 13 に示す。アルキル鎖長が増加する程 $\Delta E_b - \Delta E_a$ は増加する傾向となり、MP の黄変が立証できた。

3.3.3 PP 系複合材料の色差に及ぼす MP の酸価と耐熱性

炭カルと MP との相互作用を考察するため MP の酸価を測定し、その結果を図 14 に示す。アルキル鎖長の炭素数が増すにつれ、MP の酸価は急激に低下した。酸価が低下すると炭カルとの相互作用（酸塩基反応）が低下すると共に、キレート剤としての効力が低下し、黄変が進展すると推察できる。一般的には、①酸塩基反応から考慮すると炭カルと MP との親和性は、アルキル鎖長が小さくなる程向上する。②MP 処理炭カル充填 HPP の引張強さや衝撃強度から判断すると、 $n=1$ を除いて炭カル中の分散性は良好である ($n \geq 4$)。③図 13 からアルキル鎖長が長くなる程、MP の黄変が進行する。これらの点を総合的に解釈すると、 $n=4$ が最も色差が小さいものと推測できる。

一方、図 7 と図 10 から $n=10$ は、 $n=4$ と比較して黄変は進行するが低い衝撃値を保持している。これは MP の酸価で黄変と衝撃強度を同時に説明することは困難であり、両者を分離して解釈することが必要である。

3.3.4 表面処理剤の種類の影響

図 15 には、炭カル充填 HPP における各種表面処理剤の色差に与える影響を示す。表面処理剤による違いは明確には認められなかったが、加熱時間の増加が劣化を促進させ

Fig. 12 ΔE of PP/CaCO₃ composites for various aging time. ○, HPP ; ●, BPP. (Reagent)

Fig. 13 Relationship between $\Delta E_b - \Delta E_a$ of PP/CaCO₃ composites and carbon number of mono alkyl phosphoric ester (MP) for HPP. Aging time, 100 Hr, ● ; 200 Hr, ▲ ; 300 Hr, ■. (Reagent)

Fig. 14 Relationship between acid value and carbon number of mono alkyl phosphoric ester (MP)

ており、今後樹脂劣化の経時変化の詳細なメカニズムの検討が必要である。これは、リン酸エステル系およびステアリン酸などによる無機粉体表面に存在している Fe_2O_3 や MnO_2 などの金属酸化物によるキレート効果と変色との関連性の論議が必要不可欠であることを意味している。

Fig.15 Relationship between ΔE of PP/CaCO₃ composites for various type modifier.
Aging time, 0 Hr, ■ ; 300 Hr, ■. (Industrial use), acryloyl oxyethyl phosphoric ester (AE), mono alkyl phosphoric ester (MP), oleyl acid phosphate (OE), phenyl phosphoric acid (PHP), stearic acid (ST)

4. ま と め

ポリプロピレン(ホモポリマー系, ブロック共重合体系)に表面処理を施した炭酸カルシウムを配合して, 複合材料を作製した. 複合材料に対して, 熱酸化劣化試験(温度 120℃, 最大加熱時間 300 Hr)を実施した. 表面処理剤としては, アルキル鎖長の異なるモノアルキルリン酸エステル, アクリル酸系リン酸エステル, オレイン酸系リン酸エステル, フェニルホスホン酸, ステアリン酸を用いた. 機械的性質では, 引張衝撃強度と加熱時間について評価を加えた. また, 色差測定では, 加熱時間依存性に及ぼすアルキル鎖長の影響について検討した.

(1) ブロック共重合体系では, 引張衝撃強度は表面処理により未処理と比較して 2~4 倍の向上が認められた. しか

し加熱時間(100, 200, 300 Hr)における特性に及ぼすアルキル鎖長の依存性は明確に認識できなかった.

(2) ホモポリマー系では, 未処理炭酸カルシウム充填ポリプロピレンは加熱時間 100 Hr で脆化した. しかし炭酸カルシウムの表面処理により, 加熱時間 100 Hr においても PP 単独程度の衝撃強度を有していた.

(3) ホモポリマー系では, アルキル鎖長の炭素数 4 の場合の色差が最小値を示した. さらに加熱時間を増加させるとアルキル鎖長の炭素数が大きいもの程, ポリプロピレン系複合材料の色差は増加し黄変が進行した.

参 考 文 献

- 1) 光石一太: ポリファイル, **47**(561), 25(2010)
- 2) 技術情報協会編: “シリカ微粒子の特性と表面改質および分散, 凝集の制御”, 技術情報協会, 東京, 193(2009)
- 3) 高木謙行, 佐々木平三: プラスチック材料講座[7], “ポリプロピレン樹脂”, 日刊工業新聞社, 東京, 95(1979)
- 4) 小林亜男, 浅野秀樹, 石川鉄雄: 高分子論文集, **41**(5), 337(1984)
- 5) 光石一太, 児玉総治, 川崎仁士: 高分子論文集, **42**(5), 351(1985)
- 6) 光石一太: 第 13 回フィラーシンポジウム講演予稿集, 44(2004)
- 7) 安田直樹, 田中祐之: 第 9 回フィラーシンポジウム講演予稿集, 44(2004)
- 8) Mitsuishi, K., Nishi, K., Kodama, S. and Kawasaki, H.: *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, **189**, 13(1991)
- 9) 光石一太: 成形加工, **9**(9), 434(1997)
- 10) 幾田信生: 第 12 回フィラーシンポジウム講演予稿集, 23(2004)
- 11) 高木謙行, 佐々木平三: プラスチック材料講座[7], “ポリプロピレン樹脂”, 日刊工業新聞社, 東京, 113(1979)