

## 藤松 仁

目的別テーマ：ハイパフォーマンス/ハイブリッド繊維合体の開発

17年度研究テーマ

15-5-10：ポリオレフィン系複合材料の開発

### ABSTRACT

*To prepare PE /organic montmorillonite nanocomposite, LLDPE gels and PE elastomer solutions were used. A stacked layer structure of the clay is so difficult to separate in a non-polar and high crystalline PE matrix. In present work, first PE elastomer solution was mixed with the clay homogenized in a solvent by the high shear. Subsequently, the mixture was added in LLDPE gel in o-xylene, mixed by the high shear. Mechanical properties of obtained composites were measured. The tensile strength of LLDPE/PE-EL/clay composite homogenized by the high shear was high than that of non-homogenized composite. This suggests that a stacked layer structure of the clay separated by the high shear. The effect became remarkable, when it was annealed at 110°C. The strength after the annealing increased 30% in comparison with that before the annealing. The strength was on about 180% of that of plain PE. The similar experiments carried out for PE/clay composite. The tensile strength of LLDPE /clay composite homogenized by the high shear was high than that of LLDPE/PE-EL/clay composite. It was clarified that homogenization by the high shear is effective to separate a stacked layer structure of the clay when the clay is mixed with PE gel.*

### 研究目的

近年、地球規模での温暖化などの環境問題が顕在化し、使用後の合成高分子材料の取り扱いが重要視されている中で、リサイクル可能な材料として熱可塑性高分子が注目されている。中でもポリエチレンやポリプロピレンに代表されるポリオレフィンに注目が集まっている。それは分子を構成している元素が炭素と水素だけであることから、燃焼した場合水と二酸化炭素を発生するだけで有害物質を発生しない、また熱可塑性であるために回収が比較的簡単であるなどの理由による。しかし、ポリオレフィンを構造体として利用するには、力学特性を改善する必要がある。そこで、本研究では層状粘土鉱物であるモンモリロナイトを複合化したコンポジットを作製し、その作製条件の探索と力学特性について検討した。これまでの研究の結果、予め膨潤させた有機モンモリロナイトと同重量のPEエラストマーを溶液状態で接触させてから、マトリックスとなるLLDPEのゲルと混合して調製したコンポジットは強度および弾性率が大幅に増加することが明らかになっている。しかし、そのコンポジットのTEM観察を行ったところ、粘土のシートは必ずしも一枚一枚に剥離しているのではなく数枚程度のシートが層状に積層されているままであることがわかった。このことは粘土のシートの剥離を促すことが出来ればさらに高い力学特性を持つ複合材料になる可能性があることを示唆している。そこで、本研究では特に粘土のシートの剥離を積極的に促すために、溶媒中で膨潤させた粘土とポリマー溶液とを混合する際に高いせん断応力かけ、それがコンポジットの力学特性に及ぼす影響について検討した。

### 一年間の研究内容と成果

#### 1. 実験試料および方法

有機粘土としては、層間にジメチルステアリルアンモニウムをインターカレートしたモンモリロナイトを用いた。マトリックスとなるポリエチレン(PE)には重量平均分子量52万の直鎖低密度PE(LLDPE)を、粘土層間のジメチルステアリルアンモニウムとの相互作用をさせるための非晶性のPE

には重量平均分子量約5万のPEエラストマー (PE-EL) を用いた。コンポジットはゲル法により調製した。すなわち、粘土とPEを複合化する際に、*o*-キシレン中で超音波分散器により分散させた粘土とPE-ELの*o*-キシレン溶液とを攪拌混合し、その混合物と予め調製しておいたLLDPEのゲルとを攪拌混合した後、乾燥してコンポジットを調製した。各混合時に最大3600 rpmの高速回転するホモジナイザーを用いた。コンポジットの混合比(重量比)は、LLDPE/PE-EL/clay = 96/2/2である。

## 2. 結果および考察

混合時に高いせん断力を印加して調製したコンポジットの力学特性に及ぼす効果を比較するために、高せん断分散しないで調製したコンポジット (LLDPE/PE-EL/clay) と高せん断分散したコンポジット (LLDPE/PE-EL/clay-ho) それぞれについて引っ張り強度および弾性率を測定した。その一例として強度の結果を図1に示す。図を見ると、高せん断ホモジナイズすると強度増加することがわかった。その増加率は10%前後である。PE-ELを介在させず直接粘土とLLDPEとを混合したコンポジットについても図1に併せ示した。高せん断分散なしの場合は強度がPE-ELを介在した場合の50%程度しか増加しない。しかし、高せん断分散すると、PE-ELを介在したLLDPE/PE-EL/clay-hoコンポジットの強度より明確に上回っている。この結果は高せん断分散しない場合には実現できなかったことで、特筆すべき結果である。これは、高せん断分散することで粘土層間にインターカレートしているジメチルステアリルアンモニウムとLLDPE分子との相互作用が進行したことを示唆している。一方、LLDPE/PE-EL/clay-hoコンポジットの強度が下回っているのは、PE-ELが介在することでPE-ELとLLDPE間の相互作用が反映しているからであると判断される。

結晶性高分子の場合、一般に試料を作成したときの温度履歴により結晶の成長度合いや歪みの度合いが異なり、それが強度に影響することが知られている。そこで次に、これらコンポジットのアニーリングによる効果を調べた。温度110℃、時間を1~4時間の範囲でアニーリングを行った。図2に強度のアニーリング時間による変化を示す。いずれの場合もアニーリング時間とともに強度が増加する。高せん断分散なしのものは、およそ1時間でアニーリングによる効果が完了し、その後はほぼ変化しなくなるが、高せん断分散した2種のコンポジットは2時間のアニーリングまで上昇が続き、20MPaを越える強度に達するようになる。特にLLDPE/clay-hoコンポジットは図1で明らかなようにアニーリング前の段階で最も高い強度を示すが、アニーリングによってさらに強度が増加することが明らかとなった。高せん断分散コンポジットの場合、アニーリング効果が顕著なのは、コンポジット調製時に加えた高せん断力により粘土のシートが剥離されるとともに、引き伸ばされたLLDPEの分子鎖がアニーリングにより熱的に緩和され、結晶化が徐々に進行したためである。

## 展望

PEのゲルを介在する方法でPE中にナノサイズの層状粘土鉱物を分散させたPE/粘土系ナノコンポジットは、各成分を高せん断でホモジナイズすることにより強度および弾性率が大幅に増加することが明らかになった。特にPE-ELを介在させずに粘土に直接LLDPEの溶液を混合しても、PE-ELを介在させたコンポジットを上回る力学特性を示すことを明らかにできた。このことはPE-ELを介在させなくても粘土層状シートを剥離できている可能性が高いことを示している。したがって、PE自体の化学薬品に対する耐性やその他の物性を維持したままで力学特性の優れたコンポジットの調製が可能であると考えられる。

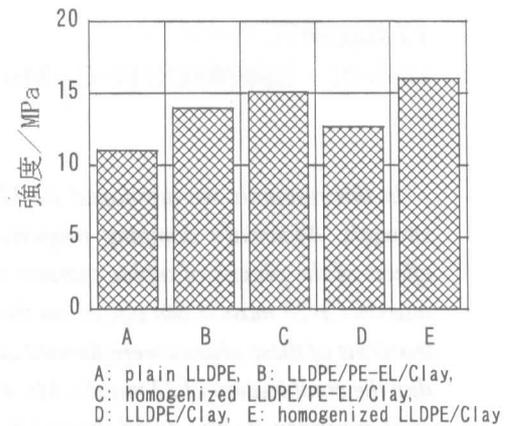


Fig.1 コンポジットの強度

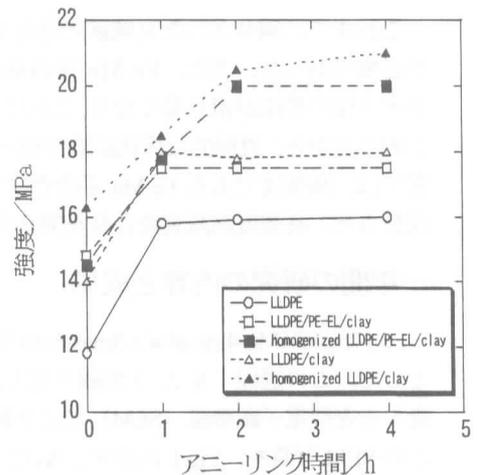


Fig.2 アニーリング後のコンポジットの強度