

目的別テーマ：ハイパフォーマンス/ハイブリッド繊維複合体の開発

16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

HDPE/PE elastomer/organic clay nano composites, that contains only 0.1 to 5 wt% Of clay, was prepared by using gelled polyethylene. Drawability and mechanical properties of the composite has been investigated. HDPE/PE elastomer/organic clay nano composites that contains 5 wt% of clay could not be drawn, while composites that contains in the range of 0.1 to 0.5 wt% of clay could be drawn. In the range of 0.05 wt% to 0.2 wt% of clay content, the strength of the drawn composites increased with a drawing. Drawability-clay content curve had a maximum in 0.2 wt% of clay content. When used HDPE of  $M_w = 50 \times 10^4$  as matrix, the maximum drawability of the composites indicated 22 in the drawing temperature of  $80^\circ\text{C}$ , the maximum strength reached 750 MPa in the room temperature.

### 研究目的

近年、地球規模での環境問題が顕在化しており、リサイクルが主要課題となっているなかで、リサイクル性の高さから熱可塑性ポリマーであるポリオレフィンが注目されている。しかし、構造材料として利用するには、力学特性に難点があり、それを改善するため、一般に無機物等を添加したコンポジット化、あるいは延伸などが行われている。延伸により高強度化を達成するためには、分子鎖の末端数が少ないこと(分子量の高いこと)が不可欠であることが知られている。我々はこれまでにポリエチレンのゲルを介することによりポリエチレン/粘土系のナノコンポジットを作製できることを明らかにしてきた。ポリエチレン/粘土ナノコンポジットは、粘土がポリエチレン分子鎖を連結する役割を担っており、使用しているポリエチレンが比較的低い分子量であるにもかかわらず高分子量のポリエチレンとして挙動すると考えられる。このポリエチレン/粘土ナノコンポジットを延伸によりポリエチレン分子鎖を高配向できれば、力学特性の向上が期待できる。そこで本研究では比較的低分子量のポリエチレンをマトリックスとするポリエチレン/粘土ナノコンポジットを作製し、それらの延伸性、および力学特性について種々検討した。

### 一年間の研究内容と成果

#### 1. 実験試料および方法

実験試料には、マトリックスとして分子量 12.7万および 50万の高密度ポリエチレン(HDPE)を、添加剤としてポリエチレンエラストマー(PE-EL)とジメチルジ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(以後 clay と略記)を使用した。また、これらのゲル化溶媒および分散媒として  $\sigma$ -キシレンを使用した。

ゲル状の HDPE/PE-EL/clay 複合物(99.9~99.0/0.05~0.5/0.05~0.5)は、 $\sigma$ -キシレンで超音波分散した粘土を PE-EL の  $\sigma$ -キシレン溶液に加え、そこに HDPE の  $\sigma$ -キシレン溶液を加えることにより調製した。これを乾燥後、厚さ 1mm のダンベル状に成形して引っ張り試験を行った。

#### 2. 結果および考察

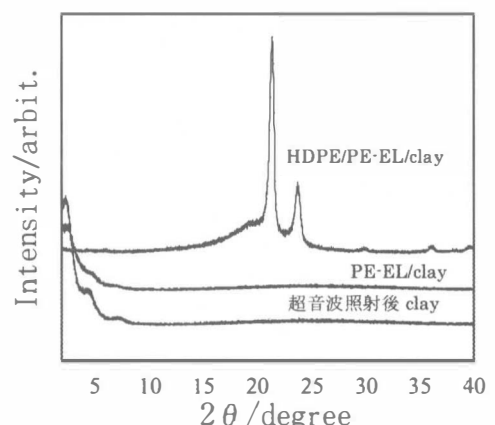


Fig.1 複合物の XRD パターン

まず、複合物の分散状態を調べるために、XRD測定を行った (Fig. 1)。超音波照射した clay 分散液を乾燥したものは clay の層状構造に由来するピークを示しているが、これに、PE-EL 溶液を接触させたものは、clay の層状構造由来のピーク強度が減少している。これは、超音波照射によって膨潤した粘土層間に PE-EL が入り込み層状構造が崩れたことによるもので、PE-EL と clay が相互作用したことを示している。しかし、PE-EL のみでは力学特性の向上が期待できない。そこで、さらにこの複合物に HDPE ゲルを加えて、HDPE をマトリックスとする複合物を作成した。この HDPE/PE-EL/clay 複合物の XRD パターンからは、clay のピークは完全に消滅している。このことは、clay シートがマトリックス中に均一に分散し、ポリエチレン/粘土鉱物系ナノコンポジットが形成された可能性が高いことを示唆している。

分子量 12.7 万の HDPE をマトリックスとする複合物の粘土添加量の異なる試料を室温で延伸した結果を Fig. 2 に示す。延伸率と破断強度はよく対応した挙動をしており、延伸率、破断強度ともに粘土添加量 0.2wt% のとき極大となっている。極大値の延伸率および破断強度はそれぞれ 12.7 および 380MPa である。この破断強度は HDPE のみのものの 1.7 倍である。

次に、分子量 50 万の HDPE をマトリックスとする複合物について同様の測定を行ったところ、室温での延伸では、ほとんど延伸ができなかった。しかし、延伸温度を上げると延伸可能となった。その結果の一例として PE-EL の融解限界である 80°C での結果を示す。得られた延伸物の延伸率および室温での破断強度を Fig. 3 に示す。この場合も粘土添加量の増加とともに延伸性が向上し、粘土添加量 0.2wt% で最大値 22 を示す。破断強度も延伸率とよく対応した挙動を示し、粘土添加量 0.2wt% で最大を示す。最大強度は約 750MPa を示し、未添加のもの約 2.2 倍の強度の延伸物を得ることができた。

### 3. 結言

ゲル法を用い、HDPE/PE-EL/clay 複合物の作製に成功した。一般的な複合物において見出されている量の粘土添加量 (数 wt%) では、延伸は不可能である。延伸が可能で、それに伴い力学特性が向上する粘土添加量は ~0.5wt% の範囲であった。この範囲内では、粘土の添加により延伸性および延伸に伴う力学特性が向上し、最も良好な延伸性および力学特性を示す最適粘土添加量は 0.2wt% である。分子量 50 万の HDPE をマトリックスとする複合物の最適延伸温度での延伸率は 22 倍になり、その延伸物の最大強度は 750MPa に達した。このことから、粘土が架橋点類似の役割を担っていることが明らかとなった。

### 展望

本研究の結果、適度な量の粘土を添加することにより延伸性を付与することができ、それに伴い力学特性を向上できることを明らかにできたことから、比較的低分子量の PE をマトリックスとする複合材料を優れた力学特性を有する材料にする新しい方法を提案することができた。本研究で得られた結果を基に、延伸条件、粘土層間のアミン等の諸条件を検討することにより、さらに高性能な材料にできると期待される。

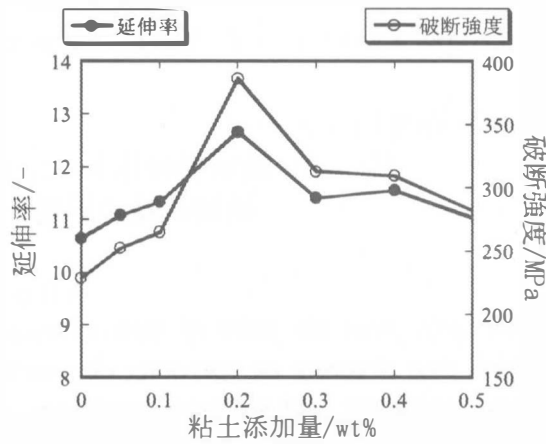


Fig. 2 延伸率と破断強度の粘土添加量依存性 (Mw=12.7 万)

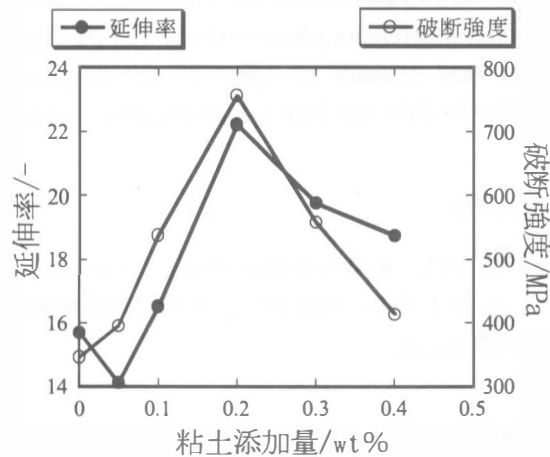


Fig. 3 延伸率と破断強度の粘土添加量依存性 (HDPE の分子量 Mw = 50.0 × 10<sup>4</sup>)