

氏名（本籍） 今西 秀明（大阪府）
学位の種類 博士（工学）
学位記号番号 乙 第 33 号
学位授与年月日 平成14年 3月25日
専攻 物質工学専攻
学位論文題目 熱可塑性プラスチック用フィラーとしての炭酸カルシウムの役割
(Role of Calcium Carbonate as Filler for Thermoplastics)
学位論文審査委員 (主査) 教授 大久保 恒夫
(副査) 教授 三輪 實 教授 紘村 知之
助教 土田 亮

論文内容の要旨

本論文はポリ塩化ビニル(PVC)等の熱可塑性プラスチックの衝撃強さを高める新規な手法として、成形加工時に炭酸カルシウムをフィラーとして添加する方法を開発した。加えて火災時にPVCからの塩化水素の発生をほぼ完全に抑制されることを見出した。

現在大量に生産され基本的な素材となっている熱可塑性プラスチックにもいくつかの克服すべき課題が存在する。これらの課題のかなりの部分はこれまで無機フィラーによって補われている。熱可塑性プラスチックに導電性を付与するためにカーボンブラックなどの導電性材料を添加したり、熱可塑性プラスチックの反りや成形収縮率を改善するためにマイカやタルクなどの無機材料を添加するなどである。本研究は熱可塑性プラスチックに炭酸カルシウム(CC)を添加することにより、それらのプラスチックが持つ欠点を改善することを目的としている。本論文はこれらの研究をまとめたものである。

第1章は緒言である。プラスチックにフィラーを添加する意味と意義、更にフィラーとしてのCCの性質を概観し、これをPVCおよびポリプロピレン(PP)に添加することの背景と目的等について論じた。

第2章では、PVCを成形加工する時に、あらかじめCCを配合することにより火災時あるいは焼却時に発生する塩化水素を捕捉することを目的とする。粒径が $1\mu\text{m}$ 以下の微細なCCではその表面積が十分に大きく、ほぼ定量的に完全に捕捉できることが判明した。粒径が $1\mu\text{m}$ 以上のCCの塩化水素の捕捉能は低下した。また、捕捉能に対するCCの形状の効果は無かった。多量のCCを添加すると曲げ弾性率は大きくなるが、曲げ強さやアイゾット衝撃強さが若干低下した。また、CCの添加により加温時の熔融粘度の上昇率は低下した。以上の結果から、CCの添加によってPVCの力学特性を大きくは低下させることなく塩化水素を捕捉できることが判明し

た。

第3章では、PVCにCCを添加した場合の衝撃強さの改善効果について曲げ弾性率やアイゾットインパクト強度、熔融粘度、動的粘弾性測定等から検討した。一般的にはプラスチックに無機粒子を添加すると衝撃強さが低下することが知られている。しかし、本章において、PVCとCCの組み合わせにおいて適切な条件を選ぶと衝撃強さを大幅に改善出来ることが判明した。CCがPVC中に均一に分散出来ることが必須条件であった。この場合、他の物性、例えば、曲げ強さや曲げ弾性率などの剛性特性には影響が無いことが判明した。

第4章では、PVCにCCを添加して衝撃強さを改善するための詳細な条件を曲げ弾性率やアイゾットインパクト強度、熔融粘度、粒度分布測定、電子顕微鏡観察等から検討した。CCとして、高級脂肪酸で表面処理した平均粒径が0.1mmから0.5mmが最も有効であった。ロジン酸で処理したものや無処理のCCでは全く効果が無かった。また、安定剤の種類や混練温度と時間、溶剤の有無が大きく影響した。また、微細な粒子ほど二次凝集が起こり易いが、これをいかにして破壊するかが肝要であることが判明した。

第5章では、第4章に引き続きPVCにCCを添加して衝撃強さを改善する更に詳細な条件を曲げ弾性率やアイゾットインパクト強度、熔融粘度、電子顕微鏡観察等から検討した。その結果、重合度の高いPVCが衝撃強さの向上に役立つこと、更に、可塑剤が多く添加され高級脂肪酸からなる安定剤を適量使用した場合に衝撃強さが向上することが判明した。また、130度程度の比較的低温で混練すると格段の向上効果が生まれることが明らかになった。

第6章では、ポリプロピレン(PP)にCCを添加して衝撃強さを向上させる条件を曲げ弾性率やアイゾットインパクト強度、熔融粘度、電子顕微鏡観察等から検討した。平均粒径が0.1~0.5 μ mでかつ高級脂肪酸で表面処理したCCが有効であることが判明した。これらの傾向はPVCにCCを添加した場合と類似であった。ただ、PPの熔融粘度はPVCよりも小さいために、PPの場合には熔融混練時に大きなせん断力を与えられず、PVCほど大きな衝撃強さの向上が認められなかった。

第7章では第2章から第6章で得られた知見を総合的に考察した。そして本研究成果を基にこれからプラスチック材料として応用するにあたっての新たな課題と展望について議論した。

以上の研究内容および成果は以下に記載するジャーナルに発表した。

論文審査結果の要旨

現在大量に生産され基本的な素材となっている熱可塑性プラスチックにもいくつかの克服すべき課題が存在する。これらの課題のかなりの部分はこれまで無機フィラーによって補われている。熱可塑性プラスチックに導電性を付与するためにカーボンブラックなどの導電性材料を添加したり、熱可塑性プラスチックの反りや成形収縮率を改善するためにマイカやタルクなどの無機材料を添加するなどである。本研究は熱可塑性プラスチックに炭酸カルシウム(CC)を添加す

ることにより、それらのプラスチックが持つ欠点を改善することを目的としている。

本研究では、PVC を成形加工する時に、あらかじめ CC を配合することにより火災時あるいは焼却時に発生する塩化水素を捕捉することを目的とする。粒径が $1\mu\text{m}$ 以下の微細な CC ではその表面積が十分に大きく、ほぼ定量的に完全に捕捉できることが判明した。粒径が $1\mu\text{m}$ 以上の CC の塩化水素の捕捉能は低下した。また、捕捉能に対する CC の形状の効果は無かった。多量の CC を添加すると曲げ弾性率は大きくなるが、曲げ強さやアイゾット衝撃強さが若干低下した。また、CC の添加により加温時の熔融粘度の上昇率は低下した。以上の結果から、CC の添加によって PVC の力学特性を大きくは低下させることなく塩化水素を捕捉できることが判明した。

更に、PVC に CC を添加した場合の衝撃強さの改善効果について検討した。一般的にはプラスチックに無機粒子を添加すると衝撃強さが低下することが知られている。しかし、PVC と CC の組み合わせにおいて適切な条件を選ぶと衝撃強さを大幅に改善出来ることが判明した。CC が PVC 中に均一分散出来ることが必須条件であった。この場合、他の物性、例えば、曲げ強さや曲げ弾性率などの剛性特性には影響が無いことが判明した。

また本研究では、PVC に CC を添加して衝撃強さを改善するための詳細な条件を検討した。CC として、高級脂肪酸で表面処理した平均粒径が $0.1\mu\text{m}$ から $0.5\mu\text{m}$ が最も有効であった。ロジン酸で処理したものや無処理の CC では全く効果が無かった。また、安定剤の種類や混練温度と時間、溶剤の有無が大きく影響した。また、微細な粒子ほど二次凝集が起こり易いが、これをいかにして破壊するかが肝要であることが判明した。更に、PVC に CC を添加して衝撃強さを改善する更に詳細な条件を検討した。その結果、重合度の高い PVC が衝撃強さの向上に役立つこと、更に、可塑剤が多く添加され高級脂肪酸からなる安定剤を適量使用した場合に衝撃強さが向上することが判明した。また、 130 度程度の比較的低温で混練すると格段の向上効果が生まれることが明らかになった。

本研究では更に、ポリプロピレン(PP)に CC を添加して衝撃強さを向上させる条件を検討した。平均粒径が $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ でかつ高級脂肪酸で表面処理した CC が有効であることが判明した。これらの傾向は PVC に CC を添加した場合と類似であった。ただ、PP の熔融粘度は PVC よりも小さいために、PP の場合には熔融混練時に大きなせん断力を与えられず、PVC ほど大きな衝撃強さの向上が認められなかった。

以上のように本研究はポリ塩化ビニル(PVC)等の熱可塑性プラスチックの衝撃強さを高める新規な手法として、成形加工時に炭酸カルシウムをフィラーとして添加する方法を開発した。加えて火災時に PVC からの塩化水素の発生をほぼ完全に抑制されることを見出した。今後、応用化の実現が大いに期待され、博士論文に相応しい内容であることを確認した。

最終試験結果の要旨

1月29日に1時間余りにわたって最終試験を実施した。

口頭発表においては、論文の内容を手際よく講演し聴衆に良く理解された。20分程度の質問を受けた。CCの粒径の影響や高級脂肪酸でCCを表面処理をすると耐衝撃性が向上する理由、更に電子顕微鏡観察に関しての質問をうけたがほぼ明解に答えることが出来た。

以上のことから、最終試験には合格と判定された。