

新規合成炭酸カルシウムの用途開発に関する検討

谷口秀樹・北嶋俊朗・江田善昭
工業化学担当

Impact property of polypropylenes by adding calcium carbonate

Hideki TANIGUCHI・Toshirou KITAJIMA・Yoshiaki EDA
Industrial Chemistry Section

要 旨

県南企業製炭酸カルシウムの高機能化及び用途拡大を目的に、炭酸カルシウムによるポリプロピレンの耐衝撃性向上の検討を開始した。炭酸カルシウムとポリプロピレンの混練し、シート形状を経て、積層圧縮成形により短冊形試験片の作製した、これをノッチ加工して衝撃強さを測定し、破断面を観察した。衝撃強さは期待したほどの向上は見られなかった。

1. はじめに

1.1 本県の石灰製造産業

多くの鉱物資源を輸入する我が国であるが、石灰石は自給可能な数少ない鉱物資源の一つであり、全国で産出される。石灰石の主な用途はセメント、コンクリート骨材、鉄鋼などである。生産量は143,493千トン(平成27年)であり、このうち大分県の生産量は25,664千トン(同年)で全国の約18%を占め、全国一であり、津久見市を中心に生石灰、消石灰、炭酸カルシウム、漆喰などの石灰製造産業・セメント産業が集積している。

1.2 炭酸カルシウムの用途

炭酸カルシウムは産業に不可欠の材料であり、道路舗装材、ガラス、鉄鋼、冶金、排煙脱硫黄・中和、土壌改良、ゴム・プラスチック用フィラー、食品添加物、製薬など多くの産業に用いられている。

炭酸カルシウムを製造方法で大きく分類すると、石灰石を機械粉砕した天然炭酸カルシウムと化学反応によって合成した合成炭酸カルシウムとに分けられる。前者を重質炭酸カルシウム、後者を軽質炭酸カルシウムと呼んでいる。

合成炭酸カルシウムは軽微質炭酸カルシウムとコロイド状炭酸カルシウムとに分けられ、例えばゴム用途では、前者は未加硫ゴムの増容充填材(増量剤)として用いられ、ゴムに適度な可塑性を与え、加工性に優れ、縮みや型崩れが小さく、仕上がり表面が良好なゴム製品が得られる。一方、後者は表面を脂肪酸などで改質し補強充填材として用いられ、表面処理によってゴムへの分散性が良好で加硫ゴムの引張強さや引裂強さ、耐摩耗性などの

補強性を持ちつつ、多く配合しても伸びの大きいゴム製品が得られる。

プラスチック用途では、機能性向上や加工性改善、コスト削減の目的でポリ塩化ビニル(PVC)やポリプロピレン(PP)、ポリエチレン(PE)などの汎用樹脂に多く使用され、PVCでは加工性やコスト削減のために重質炭酸カルシウムが広く利用されている一方、合成炭酸カルシウムはゴム用途同様に表面改質によって、耐衝撃性の向上や揺変性付与効果などの特性が発現されるため、機能性フィラーとして使用されている⁽¹⁾⁽²⁾⁽⁶⁾。

最近では表面処理によって表面を中性化した中性化炭酸カルシウムによってポリエステル系樹脂の加水分解抑制効果や、樹脂成型品の白色度向上効果、平滑性向上効果、摺動特性向上効果が見いだされ炭酸カルシウムの新しい用途が広がっている⁽³⁾。

ここでは、本県企業製の合成炭酸カルシウム添加によるプラスチックの耐衝撃性を検討するために、まずプラスチックと炭酸カルシウムの混練、試験片作製、衝撃試験を検討に着手したので、その経過を報告する。

2. 実験方法

2.1 試料

実験に用いたポリプロピレン(PP)の諸特性をTable 1に炭酸カルシウムの諸特性をTable 2に示す。PPは日本ポリプロピレン製の耐衝撃グレードで前年度の検討からメルトフローレートが低いものを選択した。

炭酸カルシウム(CC)は県内N社の用途開発中の2種類の炭酸カルシウムCG5,CG10と上市品2種類ヴィスカル

P, ミクロン 200 を用いた。

用途開発中のCG5及びCG10はカルサイト型でありながら球形状をしている。球状の炭酸カルシウムは通常バテライト型の結晶構造が主であるが、バテライト型炭酸カルシウムは水や熱によって容易にカルサイト型結晶構造に変化し、球状形状も崩壊する。このようにカルサイト型はバテライト型に比べ安定で耐久性がある。このCG5とCG10は製造方法が一部異なる製品群があり、これらは現在、化粧品原料向けとして用途開発が進んでいる。

ここで、化粧品原料向けのみでは多くの出荷数量が見込めていないことから、この他の用途開発が必要となっている。

Table 1 用いたポリプロピレンの諸特性

メーカー	グレード	MFR g/10min	シャルピー衝撃 強度 kJ/m ²
日本ポリプロピレン	BC6C	2.5	11

Table 2 炭酸カルシウムの諸特性

メーカー	グレード	一次粒子径 μm	表面処理
N社	CG5	5	脂肪酸
	CG10	10	脂肪酸
	ウイスカルP	0.15	脂肪酸
	ミクロン 200	0.02	脂肪酸

2.2 試験片作製

(1) 混練

ポリプロピレンと炭酸カルシウムの混練には東洋精機製作所製混練性・押出性試験機ラボプラストミル 10C100を用い、ミキシング部にはチャンバー容積 60mL の R60を用いた。機器の外観及びミキシング部の写真を Fig. 1 及び 2 に示す。混練条件は文献を参考にした。混練条件を Table 3 に示す。

ポリプロピレン 30g を秤量し混練ブレードをゆっくり回転させながらミキシング部に全量を投入した。予熱時間 1 分後に混練ブレードの回転速度 100rpm で 1 分間予備混練した。その後、予め秤量した炭酸カルシウム 3g, 6g, 9g を混練ブレードをゆっくり回転させながらミキシング部に全量を投入した。投入後、混練ブレードの回転速度 100rpm で 5 分間混練した。混練後にミキシング部を分解し、混練物をかき出し回収した。

(2) 試験片作製

得られた混練物の一部を 200℃に加熱した井本製作所製小型加熱プレス IMC-1817 を用いてシートを作製した。

これをグラフテック製カッティングプロッタを用いて試験片サイズ (80mm×10mm) に切断し、所定重量分を重ねて試験片金型に入れて、再び加熱プレスで圧縮成形し、短冊形試験片 (JIS K7139 短冊形試験片タイプ B3) を得た⁽⁴⁾⁽⁵⁾。

この試験片に先端角度 45 度のエンドミルを用いてフライス盤でノッチ加工をした。シート状態、シート状短冊形の積層、試験片金型、ノッチ前短冊形試験片、フライス盤によるノッチ加工、ノッチ形状、衝撃試験機を Fig. 3~9 に示す。



Fig. 1 混練性・押出性試験機

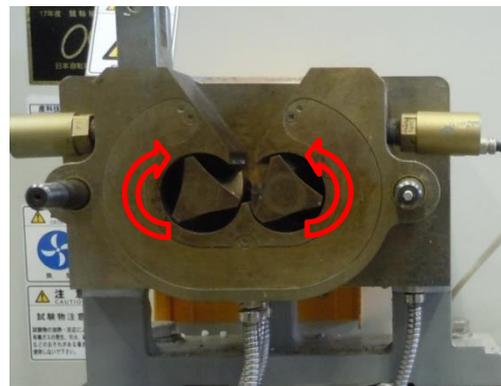


Fig. 2 混練性・押出性試験機のミキシング部

Table 3 混練の諸条件

No.	項目	条件
1	混練温度	170℃
2	ミキサ回転速度	100rpm
3	樹脂予熱時間	1分
4	樹脂予備混練時間	1分
5	混練時間	5分
6	投入量(CC/PP)	3g, 6g, 9g/30g

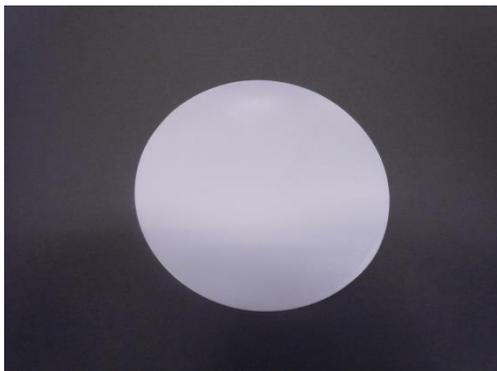


Fig. 3 シート状態



Fig. 4 シート状短冊片の積層



Fig. 5 試験片金型



Fig. 6 短冊形試験片(ノッチ加工前)

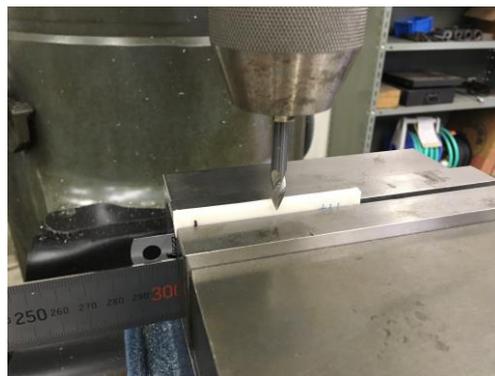


Fig. 7 フライス盤によるノッチ加工

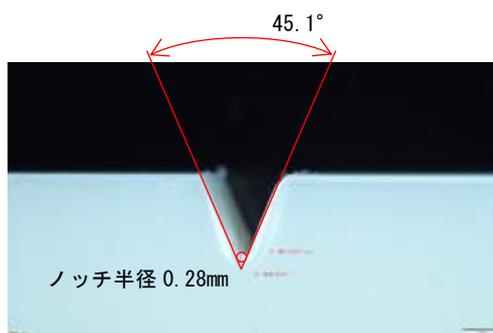


Fig. 8 短冊形試験片ノッチ形状

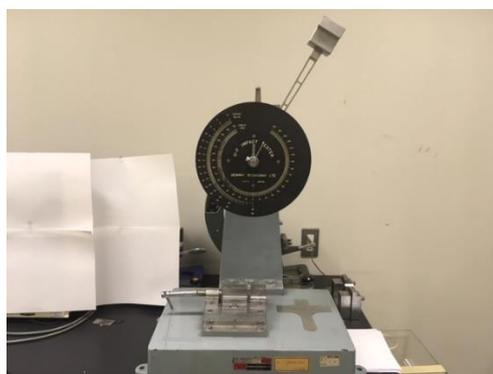


Fig. 9 衝撃試験機

2.3 衝撃試験

衝撃試験は上島製作所製 UF インパクトテスターを用いてアイゾット衝撃試験を行った。衝撃試験機の外観を Fig. 7 に示す。衝撃方向は垂直方向として、今回の試験ではノッチなしの短冊形試験片で行った⁽⁶⁾。

Table 4 アイゾット衝撃試験の諸条件

	項目	条件
1	方法分類	JIS K 7110-ISO180/1U
2	ノッチ	タイプ A
3	公称振り子エネルギー	5.88J (60kg-cm)
4	衝撃方向	垂直
5	N 数	各条件 5 本

3. 結果と考察

3.1 炭酸カルシウム種と衝撃強度

前年度の研究ではメルトフローレート (MFR) が異なる3種類のポリプロピレンを用いて混練を行った結果、トルクと耐衝撃性に関係があることから、最もトルクの大きいBC6Cを本研究で用いた⁽¹⁾。

30gのポリプロピレンBC6Cを1分間の予備混練した後、炭酸カルシウムCG5, CG10, ミクロン200, ヴィスカルPをそれぞれ6g混練したときのポリプロピレンの混練トルク、混練エネルギー、樹脂温度Fig. 10に示す。用いた4種類の炭酸カルシウムの粒子径は10 μ mから0.02 μ mで幅があるが、トルクや混練エネルギーはどれもほぼ同じだった。

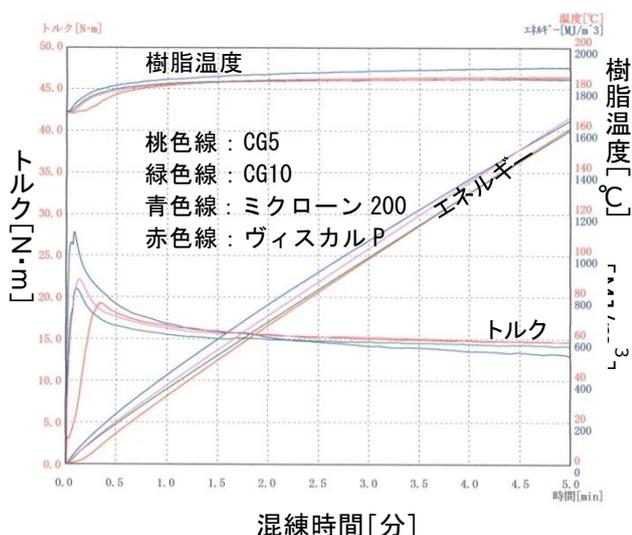


Fig. 10 炭酸カルシウムCG5, CG10, ミクロン200, ヴィスカルP各6g混練時のPP(BC6C)の混練トルク・エネルギー・樹脂温度

次に、これらの炭酸カルシウム混練PPのアイゾット衝撃試験結果をFig. 11に示す。

用いたPPのBC6Cメーカー物性値のうちシャルピー衝撃強度は11kJ/m²である(Table 1)。シャルピー衝撃試験とアイゾット衝撃試験は、前者が試料を両持ちするのに対し、アイゾット衝撃試験は試料を片持ちするが、同一の試験片を用いるとほぼ同じ値が得られる。今回のPPのみの結果は、メーカー物性値とほぼ等しく、試験片作製方法は妥当であると言える。

CG10, CG5, ミクロン200は炭酸カルシウムを混練していないもの(PPのみ(BC6C))より衝撃強度は低下した。ヴィスカルPとPPのみを比較して、有意差検定を行うとp値は0.048となり有意水準0.05を下回っているが、ほ

ぼ差がない結果と言える。

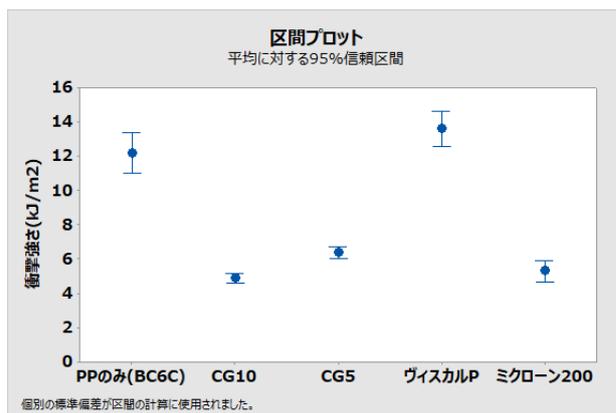


Fig. 11 炭酸カルシウム混練PPのアイゾット衝撃強度

3.2 ヴィスカルP配合量と衝撃強度

ここまでの結果はPP30gに対して炭酸カルシウムを6g(20wt%)混練した結果である。次に、衝撃強度が他の炭酸カルシウムに比べて良好なヴィスカルPについて、配合量を増減させ、3g(10wt%), 9g(30wt%)を混練したときのトルク等をFig. 12に示す。20%配合に比べ、10%配合及び30wt%配合は混練トルク及び混練エネルギーが低かった。

次に、これらの炭酸カルシウム混練PPのアイゾット衝撃試験結果をFig. 13に示す。20%配合のデータはFig. 10と同じデータである。

炭酸カルシウム配合量が10wt%及び30wt%のPPは20wt%に比べて、衝撃強度は小さくなった。これは混練トルクが20wt%に比べて低く、剪断力が加わっていないことと関係があると思われる。

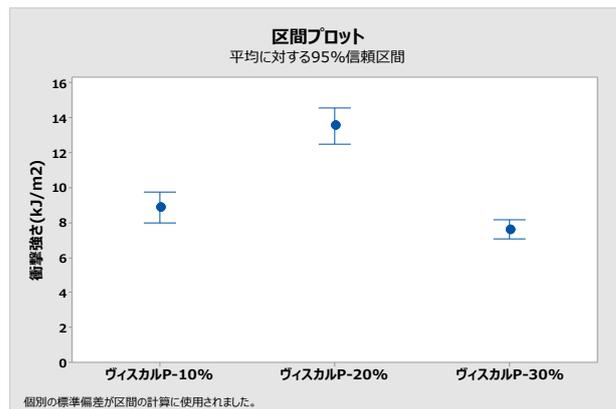


Fig. 13 炭酸カルシウム配合量とアイゾット衝撃強度

3.2 破断面観察

衝撃試験の破断面の電子顕微鏡像をFig. 14からFig. 20に示す。

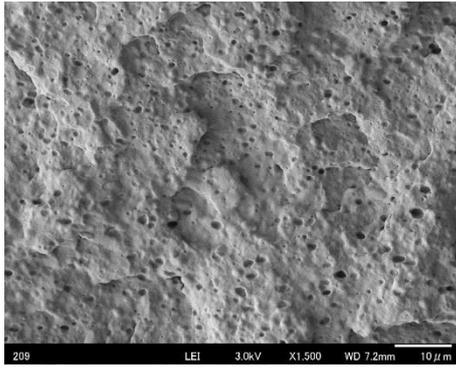


Fig. 14 PP のみの衝撃試験破断面

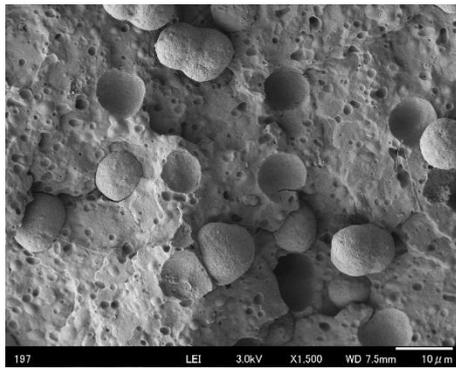


Fig. 15 CG10 (20wt%) 配合 PP の衝撃試験破断面

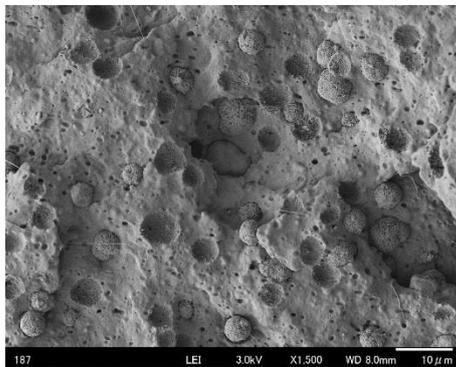


Fig. 16 CG5 (20wt%) 配合 PP の衝撃試験破断面

CG5とCG10では炭酸カルシウム粒子が衝撃試験により欠落したしていることがわかる。また、マイクロン200とヴィスカルP(30wt%)は粒子が分散せずに凝集しているところがあることがわかる。衝撃強度が最も大きいヴィスカルP(20wt%)でも粒子は単分散していないことがわかる。

さらに、いずれの破断面にも炭酸カルシウム配合とは関係なく直径 $1\mu\text{m}$ 程度のボイドが多数ある。3.1で述べたように衝撃強度はメーカー物性値とほぼ等しいが、比較として成形方法の異なる簡易射出成型機で成形したPP(BC6C)の破断面を観察すると、このようなボイドは見られていないことから、本研究の積層圧縮成形には課題が残されていると思われる

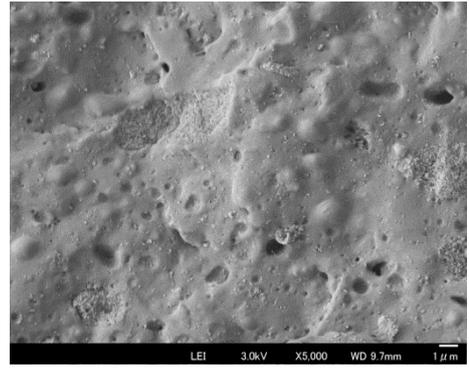


Fig. 17 ミクロン 200 (20wt%) 配合 PP の衝撃試験破断面

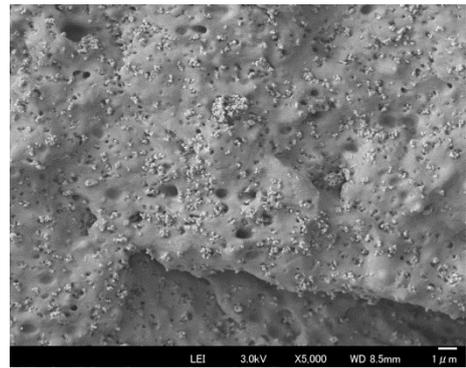


Fig. 18 ヴィスカル P (20wt%) 配合 PP の衝撃試験破断面

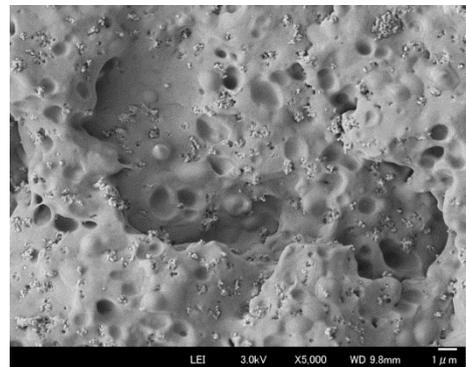


Fig. 19 ヴィスカル P (10wt%) 配合 PP の衝撃試験破断面

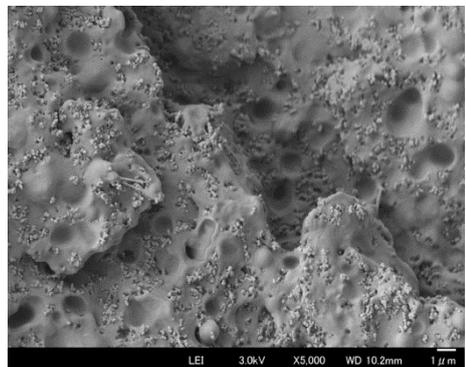


Fig. 20 ヴィスカル P (30wt%) 配合 PP の衝撃試験破断面

4. まとめと今後の方針

炭酸カルシウムの用途拡大のために耐衝撃性ポリプロピレン開発を目指した。

炭酸カルシウムは用途開発中品と上市品を用い、混練して試験片を作製し、アイゾット衝撃試験による評価と破断面観察を行った。

PP のみの衝撃強度は PP の性能表どおりの値が得られたが、用途開発中品については、衝撃強度の向上は見られなかった。上市品のうち、プラスチック配合用 CC は期待した衝撃強度の向上は確認できなかった。

用途開発品は粒子径が大きいこと、市販品は粒子の分散性などが理由と思われる。

試験片破断面観察では、バブル・ボイドが見られるが、射出成型品には見られないこと、および破断面形状が異なることから、試験片作製に課題が残されていると思われる。

今後は、積層圧縮成形の改良や簡易射出成型機による射出成形の検討、炭酸カルシウムの他の用途開発などの取り組みを続けて行く予定である。

謝辞

本報告で用いた炭酸カルシウムは株式会社ニューライムから提供を受けた。本報告で使用した試験片金型は機械担当伊野研究員に、ノッチ加工方法やエンドミルの選定は機械担当大塚主任研究員に、カッティングプロッタによる加工は製品開発支援担当兵頭主幹研究員にそれぞれご支援頂いた。ここで謝意を表します。

参考文献

- (1) 炭酸カルシウム添加によるポリプロピレンの衝撃特性の改善, 安田篤司ら, 愛知県産業技術センター報告(2002)
- (2) 炭酸カルシウム添加によるポリプロピレン耐衝撃性の向上—混練方法が衝撃強さに与える影響について—, 今西秀明ら, 高分子論文集, Vol. 58, No. 9, P. 480-485(2001)
- (3) 炭酸カルシウムの樹脂用途への新しい展開, 江口健一郎ら, 無機マテリアル学会, 26, 35-40(2019)
- (4) JIS K7139 プラスチック—試験片
- (5) JIS K7110 プラスチック アイゾット衝撃強さの試験方法
- (6) 自動車用ポリプロピレン複合材料, 森富悟ら, 住友化学技術誌, 2010- I, P. 4-17(2010)