

# 炭酸カルシウム添加ポリプロピレンの衝撃強さの評価方法の検討

谷口秀樹\*, 本田さほ\*, 久保崎範行\*, 上野竜太\*

\*工業化学担当

## Impact property of polypropylenes by adding calcium carbonate

### 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。これまでのところ、炭酸カルシウムとポリプロピレンの混練、混練物から短冊状試験片の作製、試験片による衝撃強さの評価方法を検討した。

### 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、石灰石を機械粉碎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<sup>(1)(2)</sup>。

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<sup>(3)</sup>。

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)をTable 1に炭酸カルシウムをTable 2に示す。PPは日本ポリプロピレン製の製品グレードからメルトフローレートの異なる3種類を選択した。炭酸カルシウム(CC)は県内N社の試作炭酸カルシウム2種類を用いた。

Table 1 用いたポリプロピレンの諸特性

メーカ	グレード	MHR g/10min	シャルピー衝撃 強度 kJ/m <sup>2</sup>
日本ポリプロ ピレン	BC6C	2.5	11
	BC3AD	10	12
	BC10HRF	100	5

Table 2 炭酸カルシウムの諸特性

メーカ	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

## 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 と炭酸カルシウム 6g を秤量し、予めスパチュラで混合した後に、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 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℃ に加熱したホットプレスを用いてシートを作製し、これを試験片サイズ (80mm × 10mm) に切断し、所定重量分を重ねて試験片金型に入れて、再びホットプレスで圧縮成形し、短冊状試験片 (JIS K7139 短冊形試験片タイプ B3) を得た<sup>(4)(5)</sup>。シート状態、シート状短冊片の積層、試験片金型、短冊状試験片を Fig. 3~6 に示す。



Fig. 1 混練性・押出性試験機

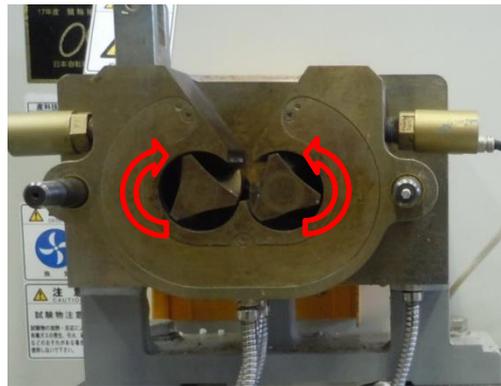


Fig. 2 混練性・押出性試験機のみキシング部

Table 3 混練の諸条件

	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	混練時間	5分
5	投入量(CC/PP)	6g/30g



Fig. 3 シート状態



Fig. 4 シート状短冊片の積層

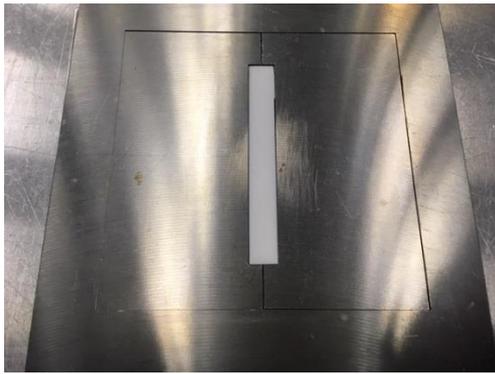


Fig. 5 試験片金型

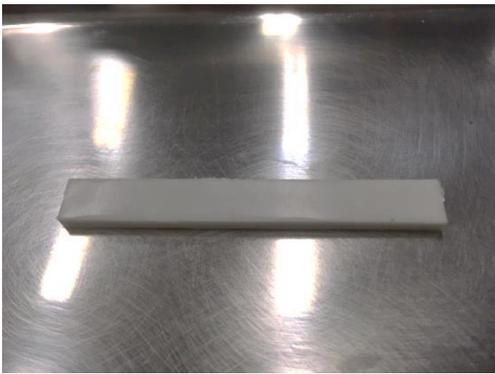


Fig. 6 短冊形試験片

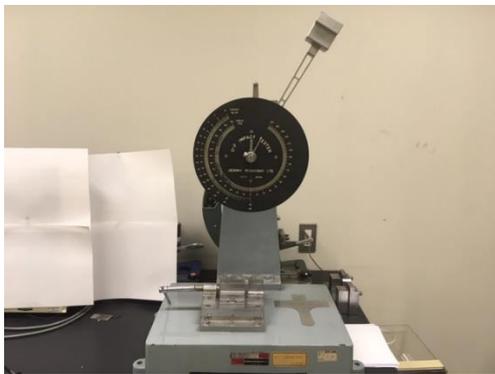


Fig. 7 衝撃試験機

### 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<sup>(6)</sup>。

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	なし
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 混練トルク

炭酸カルシウム CG5 と 3 グレードのポリプロピレンの混練時における混練トルク及び混練エネルギーを Fig. 8 に示す。メルトフローレート (MFR, Table 1) の小さいポリプロピレンが最もトルクとエネルギーが加わっていることがわかる。トルクと耐衝撃性に関係があることから、衝撃試験には BC6C と BC3AD を用いた<sup>(4)</sup>。

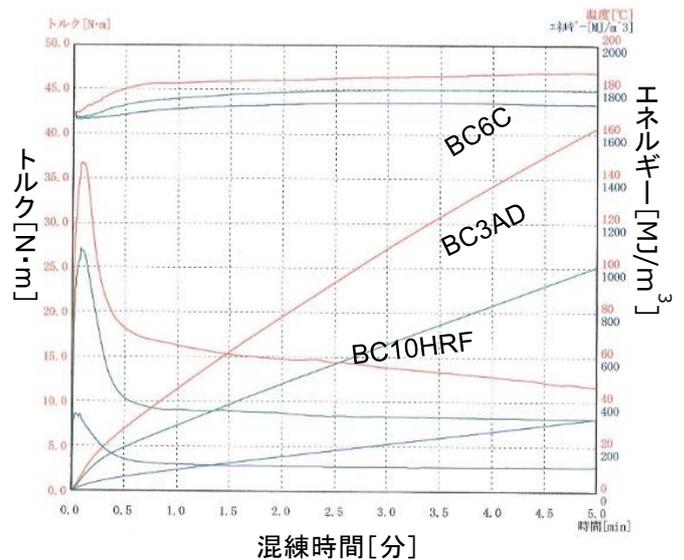


Fig. 8 CG5 混練時における PP の MFR と混練トルク・エネルギー

### 3.2 衝撃試験

衝撃試験結果を Table 5 に示す。繰り返し回数は 5 回とした。またその信頼性区間プロットを Fig. 9 に示す。

今回の衝撃試験はノッチなしの試験片を用いたため、衝撃強さは 40~70kJ/m<sup>2</sup> であり、ノッチありの衝撃強さに比べ大きな値となっている<sup>(6)</sup>。今回の結果からは炭酸カルシウム添加による耐衝撃性の向上は認められていない。これは使用した炭酸カルシウムの粒子径の影響、ポリプロピレンの MFR の影響などが考えられる。

## 4. まとめと今後の方針

回の検討によって、炭酸カルシウムとプラスチック (ポリプロピレン) の混練、混練物からの試験片作製、試験片による衝撃試験を実際に行うことができた。

今後は、N 社市販グレード炭酸カルシウムやより低 MFR のポリプロピレン、配合比などの混練条件や試験片のノッチ加工などを検討し、これらを最適化して、県南企業の炭酸カルシウムの高性能化・用途開発を目指して検討を継続していく。

Table5 衝撃試験結果[kJ/m<sup>2</sup>]

PP	BC6C		
CC	CG5	CG10	なし
1	88.9	27.9	70.5
2	59.8	46.9	79.9
3	39.5	42.3	55.3
4	57.9	48.7	82.3
5	69.5	74.7	-
平均	63.1	48.1	72.0
標準偏差	16.1	15.2	10.6

PP	BC3AD		
CC	CG5	CG10	なし
1	51.1	36.7	37.0
2	63.0	54.4	60.4
3	22.5	26.4	77.9
4	48.1	37.2	65.3
5	36.7	61.5	62.9
平均	44.3	43.2	60.7
標準偏差	13.7	12.8	13.3

一郎ら, 無機マテリアル学会, 26, 35-40 (2019)  
PP. 480-485 (2001)

- (4) JIS K 7139 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) ノッチ形状による衝撃強さの検討, 柏木章吾ら, 長野県工業技術センター研報, No. 9, p, M38-M40 (2014)

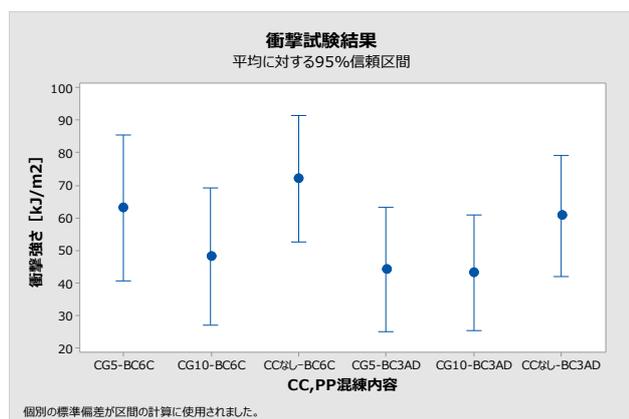


Fig. 9 衝撃試験結果の信頼区間プロット

### 謝辞

本報告で使用した試験片金型は機械担当伊野研究員に加工頂いた。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,
- (3) 炭酸カルシウムの樹脂用途への新しい展開, 江口健