

ポリエチレン樹脂のガスシール性に関する研究 —改質用層間化合物の合成—

材料技術課 石黒智明*、早苗徳光 企画情報課 住岡淳司

1. 緒言

樹脂の特性改善法として、樹脂となじみの良い有機化合物がインターカレートした層状粘土鉱物を分散する手法が確立されつつある。水酸化アルミニウム（以下、ATHと示す）も200°Cでの熱水中オートクレーブ処理で層状構造のベーマイト（ AlOOH ）となる¹⁾。そして、同処理をジオール中に行うと、ジオールをインターカレートしたベーマイト誘導体の生成が知られており²⁾、ナノコンポジットへの応用も検討されている³⁾。他方、ATHの減圧熱処理で得られる ρ -アルミナは、室温でも水と反応し、結晶性は低いがベーマイトに変化する⁴⁾。すなわち、 ρ -アルミナからは、低温での層間化合物の生成が期待される。

本研究では、 ρ -アルミナを出発原料とした穏やかな条件下での層間化合物の合成と、得られた層間化合物のPE中への分散によるガスシール特性の改善を目的としている。本報告では、 ρ -アルミナの性状への減圧熱処理条件の影響と、ジオールとの反応について示す。

2. 実験方法及び条件

実験では、減圧下で粒径・試料量を変えてATHを熱処理して ρ -アルミナを作製し、活性の目安として比表面積を測定した。また、作製時の雰囲気圧も変化させた。次に、 ρ -アルミナを1,4-ブタンジオール水溶液（以下、 Bt_2OH 水と示す）中に分散し、テフロン製オートクレーブ容器中および冷却器付きフラスコ中で加熱処理を行い、層間化合物の生成をX線回折により調べた。

なお、ATHの粒径は0.5~10 μm 、処理量は10~200g 雰囲気圧は管状炉中への乾燥空気フローにより変えた。フロー量は昇温前の初期雰囲気圧で管理した（フローなし：約1Pa）。熱処理は、100°C/hrで350°Cまで昇温後、1時間保持し炉冷した。分散液の Bt_2OH 水組成は水の濃度で示し、 Bt_2OH 水1molに ρ -アルミナ0.1molを分散した。オートクレーブ処理では、所定の温度の乾燥器中へ容器を設置し4時間保持した。

3. 実験結果及び考察

3.1 ρ -アルミナの作製

図1に、ATHの粒径と ρ -アルミナの比表面積の関

係を示す（試料量：50g、フローなし）。

比表面積は、ATHの粒径増加に対してほぼ直線的に減少した。

以下、比較的比表面積が高く、層間化合物合成時の液中分散性も考慮し、粒径1 μm のATHを用いることとした。

引き続き、図2に比表面積へのガスフロー量および試料量の影響を示す。

比表面積は、ガスフロー量の増加、すなわち、初期雰囲気圧の増加に対して直線的に増加する。これは、雰囲気の水蒸気分圧の影響によるものと考えられる。

試料量の影響については、150g処理で最大の150 m^2/g に達した。試料が少ない場合は、減圧下であるため低温脱水が進み、比表面積が増加しなかったものと考えられた。また、試料量が多すぎると熱の伝わりが悪く、完全に熱分解しなかったため比表面積が小さくなったものと考えられる。実際に、試料量200gでは、作製 ρ -アルミナ中に、XRDにより原料ATHの残存を認めた。

3.2 誘導体の合成

図3に、30mol% Bt_2OH 水に ρ -アルミナ（試料量50gフロー無し）を分散し、150°Cでオートクレーブ処理した粉末のXRDチャートを示す。

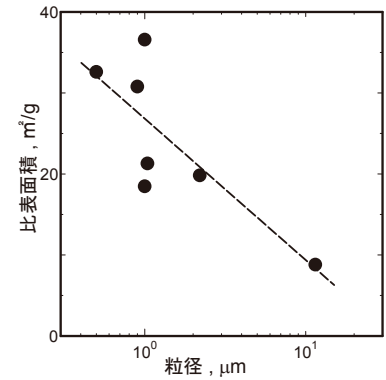


図1 比表面積への粒径の影響

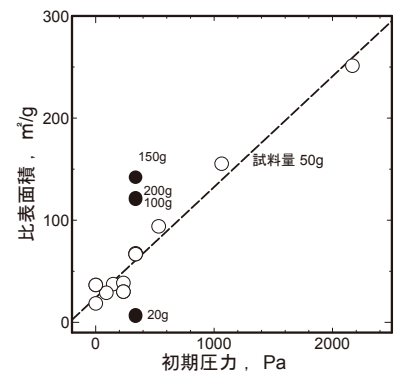


図2 ガスフローおよび試料量の比表面積への影響

※ 現 企画管理部

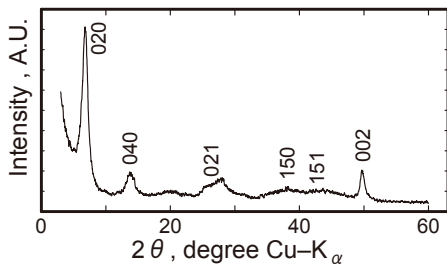


図3 誘導体のXRDチャート

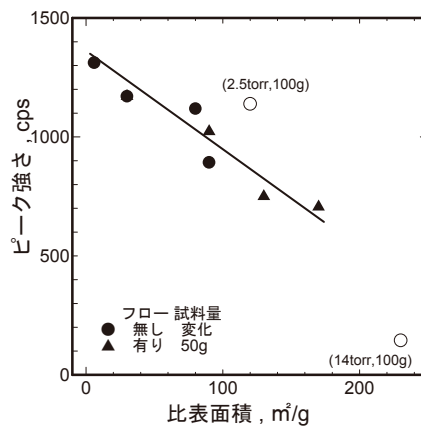


図4 比表面積と020回折線強さの関係

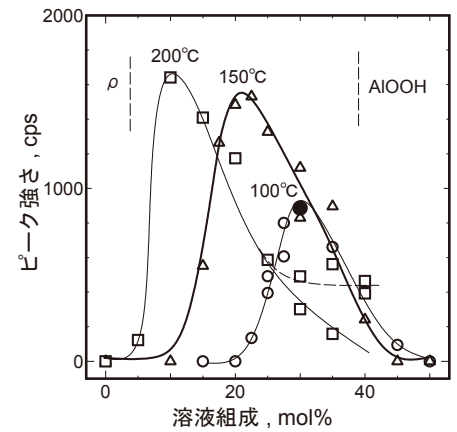


図5 溶液組成と処理温度の影響

図3の回折パターンは、井上ら²⁾により得られているものと同様であり、 ρ -アルミナからの誘導体生成が確認された。ベーマイトでは020回折線が、 $2\theta = 14^\circ$ 付近に現れるが、誘導体では 7° 付近に現れ、層間隔が増大した。

図4に、020回折線強度と比表面積の関係を示す。

図より、比表面積が大きいほど、020回折線強さが低下することがわかる。すなわち、比表面積が大きいほど、予想に反して誘導体が生成しにくくなる。この原因として、溶液への溶解性の低下が考えられるが、検討が必要である。

図5に、020回折線強さへの溶液組成とオートクレーブ温度の影響をまとめた。

水の濃度が小さい場合には、 ρ -アルミナに変化は見られない。これは、 ρ -アルミナが液中に溶解し難いことによるものと考えられ、溶解には、ある程度の水が必要であることがわかった。逆に、濃度が高い場合には、AIOOH(擬-ベーマイト)が生成する。これは、析出時に層間に水が選択的に取り込まれることによるものと考えられる。このため、誘導体が生成しやすい溶液組成が存在する。また、処理温度が高いほどピーク値が高いことがわかる。

図中の●印は、フラスコ中の加熱で得られた誘導体の回折線強さである。フラスコ中、すなわち、大気圧下でも誘導体が合成されることがわかった。

4. 結言

ポリエチレン樹脂に分散してガスシール特性を改善するために、層間化合物であるベーマイト誘導体の合成を試みた。原料に、 ρ -アルミナを用いたことで、水酸化アルミニウムからの合成条件よりも穏和な条件、特に、オートクレーブを用いないで、単に、煮沸するだけで生成できたことは有用である。また、この層間化合物は、水酸化アルミニウムを出発原料とするため、アルミニウム工業のスラッジの利用も可能である。

参考文献

- 1) ファインセラミックス事典, 18(1987) 技報堂
- 2) M. Inoue et al., J. Am. Ceram. Soc., 73 (1990) pp. 1100-1102
- 3) 大川ら; 岐阜県産技センター研究報告 (2007) pp.1-4
- 4) G. Yamaguchi et al., Bul. Chem. Soc. Japan, 41 (1968) pp. 348-353

キーワード：水酸化アルミニウム、 ρ -アルミナ、比表面積、ベーマイト誘導体

Improvement of Gas Seal Characteristic of Polyethylene -Synthesis of Intercalation Complex for Improvement-

Ishikuro Tomoaki, Sanae Norimitsu and Sumioka Junji

The synthesis of the 1,4-Buthane-diol derivative of boehmite was examined to mix to the polyethylene resin and to improve the gas seal characteristic of it. The synthesis on a condition that was milder than the synthesis condition from the aluminium hydroxide was possible by the use of ρ -alumina to the raw material. Especially, it is useful to boil in the 1,4-Buthane-diol solution without using the autoclave.