

高分子材料の複合化技術とその応用に関する研究（第3報）

PP / タルクコンパウンドの臭気発生防止

下原伊智朗、田平公孝、大橋俊彦、武藤貴宣*

Prevention of bad smell from Polypropylene/talc Compound

SHIMOHARA Ichiro, TAHIRA Kimitaka, OHASHI Toshihiko and MUTOU Takanori

The cause of the bad smell from polypropylene (PP)/talc compound for injection molding and the prevention of the bad smell were investigated and examined.

Component of the smell was based on decomposition of the antioxidant added to the PP/talc compound. For the prevention of the smell, it was clarified that the surface treatment with silane coupling agent or zinc stearate of the talc were efficient. An addition of zinc stearate to PP/talc compound during extruding was also effective to control the smell.

キーワード：ポリプロピレン、タルク、酸化防止剤、臭気

1 緒言

タルクは、板状の結晶構造をした鉱物で、その粉砕品はアスペクト比が高く、物性及び加工性の改善、コスト低減を目的として、樹脂へのフィラーとして用いられている。特にポリプロピレン（PP）への添加効果として剛性、高温でのクリープ抵抗などで改善がみられるため、PP / タルクコンパウンドは自動車部品、食品容器等で広く使用されている。

しかし一部のPP / タルクコンパウンドで製品に臭気が発生する場合があります。食品容器に使用する際には問題がある。タルク鉱石中の他の組成物や有機物が原因とも言われているが、はっきりとはしていない。そこで、臭気発生の原因を明らかにし、その対策について検討するため、各種のタルク鉱石及びPPを用いてコンパウンドを混練し、官能による臭気試験と機器分析を行った。

2 実験方法

2.1 試料

原材料として、タルク以外の組成物に差があるタルク7種、メーカーの異なるPP3種、添加剤として一般的な酸化防止剤（トリス-(2,4-ジ-t-ブチルフェニル) 叔アイト）を用いた。タルク50部、PP50部、酸化防止剤0.2部をドライブレンドし、シリンダー温度を230℃として、二軸混練押出機（株）日本製鋼所 TEX-30）でコンパウンドペレットを作成した。

2.2 測定

臭気測定は、官能により行った。また臭い物質を特

定するために、ガスクロマトグラフ質量分析計（島津製作所（株）GCMS QP1100EX）による分析を行った。試料ペレット約5gをバイアル瓶に秤り取り、オートサンプラー（パーキンエルマー（株）HS40XL）にて100℃で10min加熱した時に発生するガスをガスクロマトグラフ質量分析計に導き、分析した。カラム温度は100~200℃、昇温7℃/min、検出器温度250℃とした。

3 実験結果と考察

3.1 タルクの種類による比較

臭気がタルク以外の組成物によるものであれば、タルクの産地が異なれば、含まれる組成物も異なり、従って臭気の種類、量が異なるはずである。そこで、含有する鉱物組成に違いのある7種類のタルク、加熱して有機物を除去したタルク1種類を用いて、コンパウンドの臭気を検討した。表1に各種コンパウンドの臭気試験の結果を示す。

No. 3~10のペレットでは、鉱物組成が異なるにも関わらず、ほとんど同じ質の臭いを感じられた。臭いの量についても大きな差は感じられなかった。また有機物を除いたタルクのペレット（No. 11）においても同じであった。このことから、タルク中の他の組成物や残存有機物が原因で臭気が発生しているとは考え難い。

対照として作成したタルクを配合してない、PPのみ（No. 1）およびPP / 酸化防止剤（No. 2）

*（株）勝光山研究所

表1 各種タルク - コンパウンドの臭気試験結果

No.	配合	タルク種類と特徴	臭気試験結果
1	PP	- (PPのみ)	+
2	PP / 酸化防止剤	- (タルクなし)	+
3	PP / タルク	A - 1 高白色 (酸化防止剤なし)	+++
4	PP / タルク / 酸化防止剤	A - 1 高白色	++++
5	PP / タルク / 酸化防止剤	B - 1 高白色	++++
6	PP / タルク / 酸化防止剤	D - 1 酸化鉄 約1%	++++
7	PP / タルク / 酸化防止剤	A - 2 高マグネサイト	++++
8	PP / タルク / 酸化防止剤	A - 3 高ドロマイト	++++
9	PP / タルク / 酸化防止剤	C - 1 酸化アルミニウム 約8%	++++
10	PP / タルク / 酸化防止剤	A - 4 酸化アルミニウム 約20%	++++
11	PP / タルク / 酸化防止剤	A - 1 500 / 2hr加熱	++++

+ : ほとんど臭いなし ++ : 臭いがする
 +++ : 強い臭いがする ++++ : 非常に強い臭いがする

表2 各種PP - コンパウンドの臭気試験結果 (タルク : A - 1)

No.	配合	PP種類	臭気試験結果
3	PP / タルク	X	+++
4	PP / タルク / 酸化防止剤	X	++++
12	PP / タルク	Y	*
13	PP / タルク	Z - 1	*
14	PP / タルク	Z - 2	*
15	PP / タルク / 酸化防止剤	Y	+++

+ : ほとんど臭いなし ++ : 臭いがする +++ : 強い臭いがする
 ++++ : 非常に強い臭いがする *: 異なる種類の臭い

のペレットでは、臭いは感じられなかった。このことから、PP自体もしくは酸化防止剤の熱分解による臭気とも考えられない。

従ってこれらのことから、臭いの発生は、タルク中の他の組成物が原因ではなく、タルクの存在に関係があるものと思われる。

3.2 PPの種類による比較

表2にタルクは同一とし、PPの種類を替えた場合の各種コンパウンドの臭気試験の結果を示す。ただし、表中の+マークは、対象としている種類の臭いのみの強さを表してあり、異なる種類の臭気の場合は、*マークとした。

XのPPを使用した場合(No. 3, 4)と比較して、Y、ZのPPの場合(No. 12~14)のタル

クコンパウンドは、それぞれ異なる種類の臭気が感じられた。同じタルクを使用しているのに、PPの種類が異なると、違う種類の臭いが発生することから、タルク自体が臭いの発生源であるとは考えにくい。

一方、YのPPに酸化防止剤を加えたコンパウンド(No. 15)では、XのPP(No. 4)と同じ系統の臭いがしたことから、また、酸化防止剤のない配合(No. 3)よりも、酸化防止剤有りの配合(No. 4)のほうで臭気が強く感じられたことから、対象の臭気は加えた酸化防止剤に関係すると思われる。

以上のことから、コンパウンドの臭気は、酸化防止剤が、タルクの存在により反応し、発生したものと結論付けられる。

なお、酸化防止剤の無いNo. 3がNo. 4と同じ

臭気であるのは、XのPPには、製造工程において今回用いたものと同系統の酸化防止剤が添加されているためと推察される。

3.3 臭い物質の特定

これまでの実験で、臭気はタルクと酸化防止剤の反応物であることが推測された。この臭気成分を同定するためにガスクロマトグラフ質量分析計（GCMS）で分析した。

図1～3にPPのみ、PP/酸化防止剤、PP/タルク/酸化防止剤の各ペレットのガスクロマトグラムを示す。

図1では、500～600sの保持時間あたりにピークがみられる。このペレットは樹脂のみであるため、これは、樹脂自体に由来する成分と考えられる。

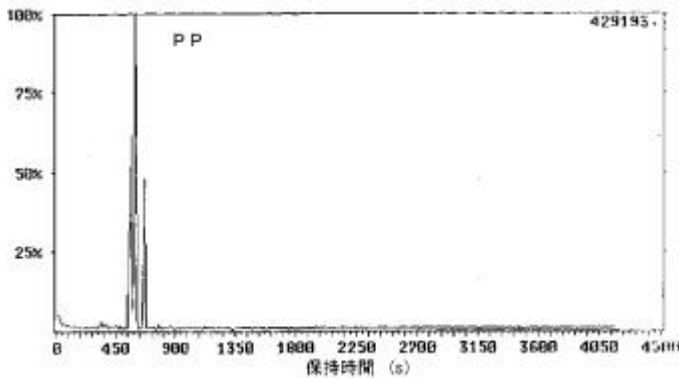


図1 PPのトータルイオンクロマトグラム

図2は酸化防止剤を配合したペレットであるが、図1のパターンと同一の樹脂自体のピークしか検出されないことから、酸化防止剤の熱による分解はないものと考えられる。

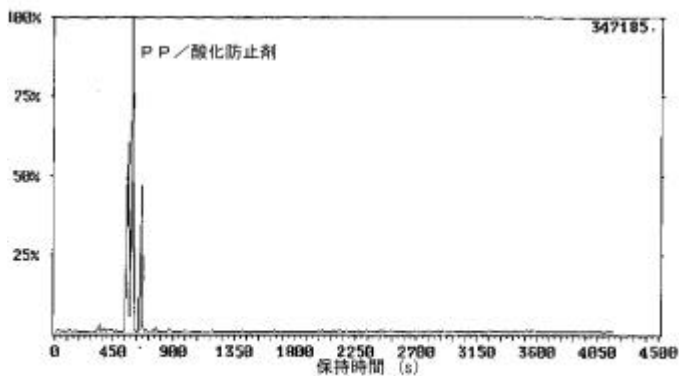


図2 PP/酸化防止剤のトータルイオンクロマトグラム

図3はPP/タルク/酸化防止剤のペレットであるが、1500s付近に新規なピークがみられる。これは、ライブラリー検索の結果フェノールであると予測された。そこで、実際にフェノールをサンプルとしてGCMSを測定し、同じ位置にピークがあることを確認し、これがフェノールのピークであると同定した。

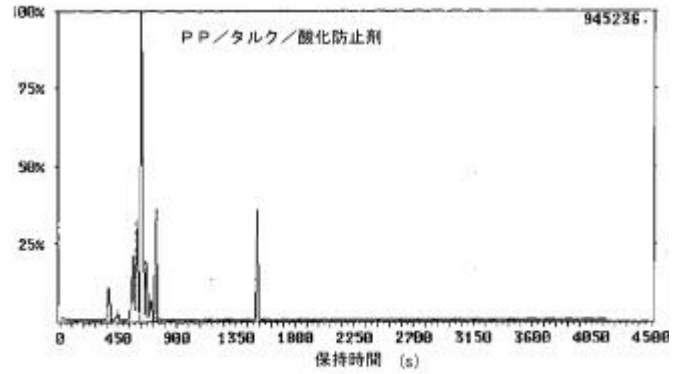


図3 PP/タルク/酸化防止剤のトータルイオンクロマトグラム

フェノールを発生する構造は、PP、タルクにはなく、酸化防止剤に存在する。そこで、フェノールが生成すると考えられる、タルクと酸化防止剤の反応を検証するために、タルク粉末と酸化防止剤のみをバイアル中で混合し、混練温度と同じ230度で5～20分加熱したサンプルのGCMSを測定した結果を図4に示す。

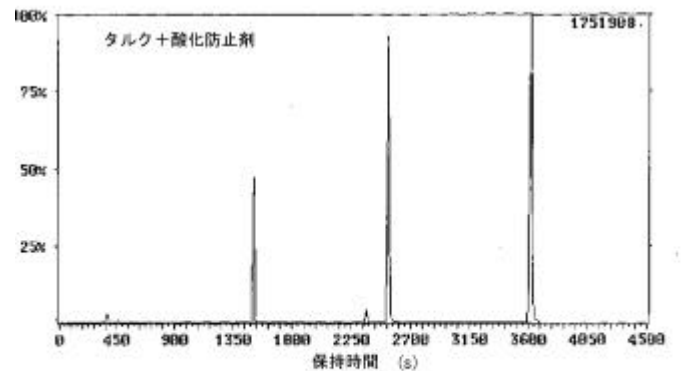


図4 タルク+酸化防止剤のトータルイオンクロマトグラム

ペレットの時と同じ1500sの位置にフェノールのピークが検出された。このクロマトグラムには、さらに2350s, 2500s, 3600s付近にピークが存在する。これらは、それぞれ2-t-ブフェノール, 4-t-ブフェノール, 2,4-ジ-t-ブフェノールであることを確認した。

これらの化合物は、図5に示す酸化防止剤 トリス-(2,4-ジ-t-ブフェノール) 叔アイトの分解過程で生成すると考えられる物質である。

従って、これらのことから、PP/タルクコンパウンドに発生する臭気は、タルクの存在下で酸化防止剤の分解によって生じたフェノール類化合物であると特定した。

3.4 臭いの抑制

このフェノール系の臭気を抑えるためには、1) 酸化防止剤に対して不活性なフィラーへの変更と2) 酸化防止剤に対して不活性なタルクへの改良が考えられ

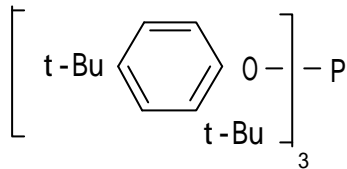


図5 酸化防止剤(トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト)

る。そこで、タルク以外のフィラーを使ったコンパウンド及びシランカップリング剤またはステアリン酸亜鉛で表面処理したタルクを使ったコンパウンドについて検討した結果を表3に示す。

タルク以外のフィラーでは、エンスタタイト(No. 18)、炭酸カルシウム(No. 19)では無臭コンパウンドが得られ、有効であったが、ろう石(No. 20)では強いフェノール系の臭いが感じられた。

エンスタタイト(化学式: $MgSiO_3$)は、タルク(化学式: $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$)を焼成して H_2O を除去したもので、構成元素は変わらない。このことからMg、Si等の特定の元素によって酸化防止剤が分解しているのではないと思われる。

価であること、表面処理工程がいらぬことから、実用的な対策であるといえる。

4 結 言

- (1) PP/タルクコンパウンドに発生する臭い物質は、タルクの存在下で、酸化防止剤が分解して生じたフェノール類と特定ができた。
- (2) タルクにシランカップリング剤などの表面処理を行うことで、臭いの発生を抑えられることがわかった。
- (3) またコンパウンド作成時に、ステアリン酸亜鉛を添加するだけでも臭いが抑えられ、実用的対策をたてることができた。
- (4) 臭気発生を抑える処理を行った場合の、成形品の物性、加工性などの評価が今後の課題である。

なお、本研究は広島県地域研究者養成事業に基づき企業の技術者の参加により実施した。

表3 各種フィラーでのコンパウンドの臭気試験結果

No.	鉱物	処理条件	臭気試験結果
16	タルク	シランカップリング剤表面処理	+
17	タルク	ステアリン酸亜鉛表面処理	+
18	エンスタタイト	タルクを1150 で3hr焼成	+
19	炭酸カルシウム	無処理品	+
20	ろう石	無処理品	++++
21	タルク	混練時ステアリン酸亜鉛添加	+

+ : ほとんど臭いなし ++ : 臭いがする
 +++ : 強い臭いがする ++++ : 非常に強い臭いがする

タルクの改良に関しては、タルクに表面処理を施すことで臭いのないコンパウンドを得ることができた(No. 16, 17)。表面処理剤によりタルクの酸化防止剤に対する反応性が妨げられたためと考えられる。

タルクへの表面処理は有効であったが、コスト面では一工程増えることとなり、不利である。そこで、工程を増やさぬ方法として、コンパウンドの混練時にステアリン酸亜鉛を添加する方法を検討した。このペレット(No. 21)においてもほとんど無臭のペレットが得られた。この方法は、ステアリン酸亜鉛が安