

粒子充てん複合材のヤング率に及ぼす境界層効果

名工大

学°星野雄司 伊藤泰之 藤田健一
正 前田松天 正 日比貞雄

1 緒言

高分子複合材料の充てん剤として、粒子、繊維等が上げられる。我々はこれまで短纖維¹⁾中空粒子、中実粒子²⁾の補強性について解析を進めてきているが、充てん粒子と基材の接着性は現在、最も興味が持たれており、色々な基材系について充てん粒子界面への基材の接着性を改善すべく、各種処理剤の採用が行われ、基材-処理剤-粒子の間の接着機構が化学的結合³⁾あるいは物理的結合⁴⁾ではないかと議論されてい。

本研究では、この粒子と基材の境界層がどのように形成されていくかを検討すべく、基材は非極性材であるポリエチレン(PEと略す)、充てん粒子として、中実粒子は、粒子表面が滑らかでGlass beads、中空粒子として表面が粗いシラスバルーン、表面がこの两者の中間にあらざるガラスマイクロバルーンを用いて、同時に表面処理剤としてシランカップリング剤を用いて処理して粒子充てん材料の境界層効果について検討した結果を報告する。

2 試料

複合材料の基材として低密度ポリエチレン(三菱油化(株)製、Yukalon PK-30 密度 0.924 g/cm³以後 PEと略す)を使用した。充てん材として中空、中実粒子の2種類を使用した。中空粒子は、マイクロシラスバルーン(イギリ化成(株)製、ウインライト MSB-5021, 平均粒径 40 μm, 壁厚 1.3 μm, カサ比重 0.15 g/cm³以後 MSBと略す)及びガラスマイクロバルーン(東洋電機工業(株)製、IG101, 平均粒径 65 μm, 壁厚 2 μm, カサ比重 0.194 g/cm³, 以後 GMBと略す)を使用した。また中実粒子は、シラスバルーン(イギリ化成(株)製、ウインライト SB-9011, 平均粒径 150 μm, 壁厚 1.3 μm, 以後 SBと略す)を乳鉢を用いて粉碎し、ふるい分けしたSBの粉碎物(平均粒径 55 μm, 密度 2.56 g/cm³, 以後 SB(Gran.)と略す)、及びガラスピーズ(東芝バロッティーニ(株)製、平均粒径 60 μm, 比重 2.48 g/cm³, 以後 GBと略す)を使用した。充てん粒子は充てん前にアセトンを用いて洗浄して。また、充てん粒子と基材との接着性向上のためGMB, GBにシリコーンカップリング剤(信越シリコン(株)製、KBM503, 化学名メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、構造式

$\text{CH}_2 = \text{C}-\text{CH}_3-\text{COO}(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$)を使用し次のよう

にシラン処理し表面処理の効果を検討した。以後、GMB, GBをシラン処理したものをGMB(Si), GB(Si)と略す。

処理液：溶媒 0.1%濃度の酢酸水溶液。溶質、KBM503。(溶媒中に溶質を定量入れ、よく攪拌する。) 1%濃度の処理液中に充てん粒子を入れ、3分間静かに攪拌し充てん粒子を取り出し蒸留水で水洗した後、風乾し乾燥機中で熱処理(50°C/12h)する。

基材と充てん粒子を、体積分率 14±5~20%を 25%間隔に3点ずつパウダーミキシング法でブレンドしてホットプレスにて 150°C、最大加圧圧力 30 kg/cm²で成形し、水中で急冷し粒子充てん複合材を作製した。

3 実験

3-1 粒子充てん複合材における基材の除去

試料として体積分率 20%の複合材より 100×10×1.5 (mm)を切り出し、それを細かく切断して。

上記試料を有機溶媒キシレン(200ml中に 100°C 4h) (途中 3点の段階でキシレンを新しくものと交換した)で基材を溶解せよべくキシレン中で攪拌し、吸引ろ過してから 60°C、2h (途中 1点で吸引ろ過しキシレンを交換) の条件で再び攪拌し充てん粒子をとり出し乾燥機中で 1 日乾燥せし。

3-2 TG-DTA (示差熱天秤)測定

3-1 で作製した粒子を取り出してTG-DTAにより質量の変化を測定して。測定温度範囲は常温より 600°C まで行ひ、T。

3-3 効的ヤング率及び $\tan\delta$ の温度分散の測定

作製した複合材より各々の体積分率 5~20%から 50×10×1.5 (mm)の大玉に切り出し試料をして。これを使用して東洋ボールドライ(株)製、Vibron DDD-III型を用いてヤック間距離 20mm、測定周波数 35Hz、温度 23±1°C にて測定を行ひ、T。また温度分散測定を -50°C~50°C の温度領域を行ひ、T。

4 実験結果及び考察

4-1 TG-DTA測定結果及び境界層厚さの算出

TG-DTAの測定において無機質である充てん粒子は、高温においても安定であり粒子表面に付着した高分子層の熱分解で消失するに於て、測定試料の質量減少からMaurerの方法⁴⁾に準じて境界層の量を

推定できること。これらは結果をもとにして、境界層の厚さを計算により求めた。Fig.1にTG-DTAの模式的チャートを示す。

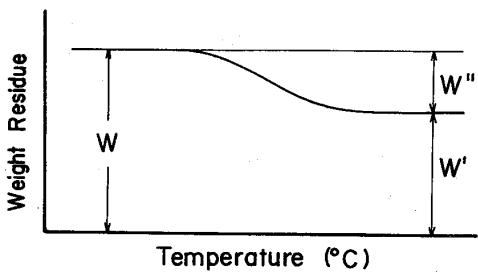


Fig.1

この測定で試料の質量変化が現れなかったものは、MSB, Gran. SB, GMB(Si)の3種類である。このうちMSB, Gran. SBの例をFig.2に示す。

またそれ以外の試料の減少量を、重量パーセントで示すとMSB: 3.39%, Gran. SB: 0.90%, GMB(Si): 0.51%である。

次にこのデータを用いて、境界層の厚さを計算した。結果のうちまずバルーンドフリーフ示す。

次にFig.3のように中空粒子の外径と内径をr, α 粒子1個の体積を V とするとき式となる。

$$V = \frac{4}{3}\pi(r^3 - \alpha^3) \quad (1)$$

測定試料中の粒子の質量を W , 粒子の数の比を α , 測定試料中の粒子の個数を n とするとき、これらの関係は次式となる。

$$n = W/V \cdot \alpha \quad (2)$$

測定試料中の境界層の質量を W' , ポリエチレンの密度 ρ' , 境界層の厚さ Δr とし粒子1個当りの境界層の質量は

$$\frac{W'}{n} = \frac{4}{3}\pi\{(r + \Delta r)^3 - r^3\}/\rho' \quad (3)$$

したがって(3)式に(1), (2)式を代入して境界層の厚さを求めるとき $\Delta r = [\left(\frac{W'}{n} \cdot \rho'\right) / (r^3 - \alpha^3)]^{1/3} - r \quad (4)$

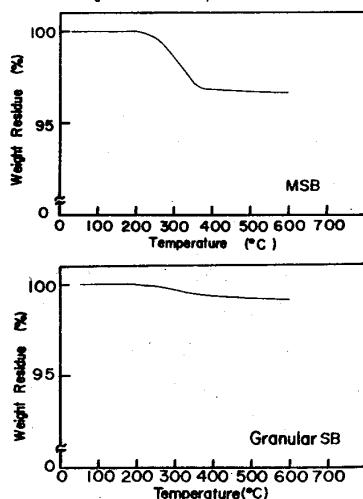
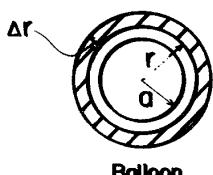


Fig.2



Balloon

Fig.3

で与えられる。

Gran. SBについては、観察の結果、板状では、2以上のFig.4のように正方形モデルを用いることとした。境界層の厚さを a , 粉碎物の厚さを α とする。

とバルーン

の場合と同様の手順で次の式が導出される。

$$\Delta t = \frac{W''}{W'} \frac{d}{d'} \frac{\alpha t}{2\alpha + 4t} \quad (5)$$

(4), (5)式を用いて、境界層の厚さを求めた計算結果をTable 1に示す。

Filler	Thickness of Interface (μ)
SB(Gran.)	0.0152
GB(Si)	0.0000
GB	0.0000
MSB	0.1735
GMB(Si)	0.0255
GMB	0.0000

Table.1

中空粒子のうち、MSBの表面は凹凸があるために、表面が滑らかではGMBにシラン処理を施したものより、境界層が厚くなっている。一方中実粒子で、GBは表面が滑らかで境界層の存在は確認できず、粒子製造の過程でGMBよりもさらに滑らかになりシラン処理の効果が少なくてならない。一方Gran. SBは、粉碎の段階で凹凸が減りMSBよりも境界層の厚さが薄くなり、下に示す。

4-2 粒子充てんに伴う温度分散

境界層の影響が反映されると思われるPEの β 分散附近での $\tan \delta$ と、吸積分率15%についてFig.5に示す。

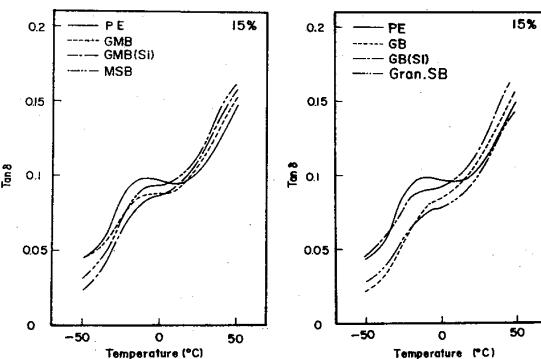


Fig.5

微粒子充てんにすこして曲線の山の高さが減少して、転換点での $\tan \delta$ の温度依存性は緩慢になります。さらに、最高点より高温側では粒子境界層の存在による $\tan \delta$ の値は上昇するが、Gran. SB 含有試料は逆にし、これは粒子の形状が板状であり、フィルム面上に平行配向を示す効果を考慮しなる。

4-3 動的ヤング率の測定

Table 2 に各充てん粒子のそれまでの体積分率に対する動的ヤング率を示す。

中空・中実粒子ともに境界層の厚いものほど、どの体積分率においてもヤング率は高い値を示す。又、シラン処理を施したもののは、未処理のものよりもヤング率を上げる効果のあることを示す。

Filler	Dyn. Young's Modulus (kg/mm²)			
	Volume Fraction (%)	5	10	15
SB(Gran.)	42.11	48.34	54.14	57.50
GB(Si)	40.25	46.72	52.24	55.69
GB	38.99	45.17	49.42	52.84
NSS	38.65	39.17	40.89	42.32
GMB(Si)	37.89	38.62	39.97	41.03
GMB	37.15	38.24	39.32	40.11

Matrix PE : 36.15 kg/mm²

Table. 2

次に Bruggeman の補強効果式を用いて、複合材のヤング率と充てん材のヤング率の関係について中空粒子の例を Fig. 6 に示す。式中 E , E_R , E_F はそれぞれ複合材、基材、充てん材のヤング率、 V_F は充てん材の体積分率である。図中の実線は、充てん剤と基材のヤング率の比である X の値を仮定して Bruggeman の式を計算した結果である。

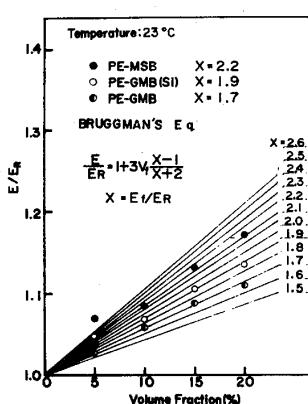


Fig. 6

Fig. 6 から実験値とよく一致する X の値は MSB : $X = 2.2$, GMB(Si) : $X = 1.9$, GMB : $X = 1.7$ である。基材のヤング率である E_R は一定であるので、 X の値が大きいものほど見かけの充てん粒子の

ヤング率が高いことを表す。したがって境界層が厚いものは、充てん粒子の見かけのヤング率は高くなるので、複合材のヤング率の上昇につながる。この点を考慮しなる。

5 総論

MSB のように表面に凹凸をもつものは厚い境界層が形成されるので、充てん粒子の見かけのヤング率は上昇し、一方で複合材としてのヤング率をも上昇させる効果があることが判明した。また基材と充てん粒子の接着性をよくするシラン処理効果も、ヤング率を上昇させる一つの手段として有用であることがわかった。

文献

- 1) 前田松夫, 日比貞雄, 清水浩和, 山中一
材料, 21, 685 (1972)
- 2) 前田松夫, 日比貞雄, 藤本祐一, 佐田信子
新海章弘, 高分子論文集 40, 249 (1983)
- 3) J. P. Cohen-Addad, C. Roby and M. Sauviat,
Polymer, 26, 1231 (1985)
- 4) F. H. J. Maurer, R. Kosfeld, Th. Uhlenbroich,
Colloid & Polymer Science, 263, 624 (1985)