

名工大

学 星野雄司 伊藤泰之 藤田健一
正 前田松夫 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。我々はここでも短繊維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、最も興味を有している。色々の基材系に関し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ではないかと議論されている。

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るかを検討すべく、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、粒子表面が滑らかなGlass beads、中空粒子として表面が粗いシラスバルーン、表面がこの両者の中間のあらさであるガラスマイクロバルーンを用いるととも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た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/cm^3 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(イグナ化成(株)製, ラインライトMSB-5021, 平均粒径 $40\text{ }\mu\text{m}$, 壁厚 $1.3\text{ }\mu\text{m}$, カサ比重 0.15 g/cm^3 以後MSBと略す)及びガラスマイクロバルーン(東洋電産工業(株)製, 1G101, 平均粒径 $65\text{ }\mu\text{m}$, 壁厚 $2\text{ }\mu\text{m}$, カサ比重 0.194 g/cm^3 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(イグナ化成(株)製, ラインライトSB-9011, 平均粒径 $150\text{ }\mu\text{m}$, 壁厚 $1.3\text{ }\mu\text{m}$ 以後SBと略す)を乳鉢を用いて粉砕し、ふるい分けしたSBの粉砕物(平均粒径 $55\text{ }\mu\text{m}$, 密度 2.56 g/cm^3 以後SB(Gran.)と略す)及びガラスビーズ(東芝バロッティーニ(株)製, 平均粒径 $60\text{ }\mu\text{m}$, 比重 2.48 g/cm^3 以後GBと略す)を使用した。充てん粒子は充てん前にすべてセトンを用いて洗浄した。また、充てん粒子と基材との接着性向上のためGMB, GBについてシランカップリング剤(信越シリコーン(株)製, KBMS03, 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

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$)と使用し次のようにシラン処理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: 希媒 0.1% 濃度の酢酸水溶液。希質, KBMS03。(希媒中に希質を定量入れ、よく攪拌する。)
 1% 濃度の処理液中に充てん粒子を入れ、3分間静かに攪拌した粒子を取り出し蒸留水で水洗したのち、風乾し乾燥機中で熱処理(50°C 2hr)する。

基材と充てん粒子を、体積分率 $\phi=5\sim 20\%$ まで5%間隔にそれぞれ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/cm^2 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 $100\times 10\times 1.5(\text{mm})$ と切り出し、それを細かく切断した。

上記試料を有機希媒キシレン 500 ml 中に 100°C 4hr(途中3hrの段階でキシレンを新しいものと交換した)で基材を溶解させるべくキシレン中で攪拌し、吸引ろ過したのち 60°C 、2hr(途中1hr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取り出し乾燥機中で1日乾燥させた。

3-2 TGA-DTA(示差熱天秤)測定

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

3-3 動的ヤング率及び $\tan\delta$ の温度分散の測定

作製した複合材より各 R の体積分率 $5\sim 20\%$ から $50\times 10\times 1.5(\text{mm})$ の大きさで切り出し試料とした。これを使用して東洋ボールドワイン(株)製, Vibron DDD-III型を用いギャップ間距離 20 mm 、測定周波数 35 Hz 、温度 $23\pm 1^\circ\text{C}$ にて測定を行った。また温度分散測定を $-50^\circ\text{C}\sim 50^\circ\text{C}$ の温度領域で行った。

4 実験結果及び考察

4-1 TGA-DTA測定結果及び境界層厚さの算出

TGA-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みが熱分解し消失するため、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。これらの結果をもとにして、境界層の厚さを計算により求めた。Fig.1にTGA-DTAの模式的チャートを示す。

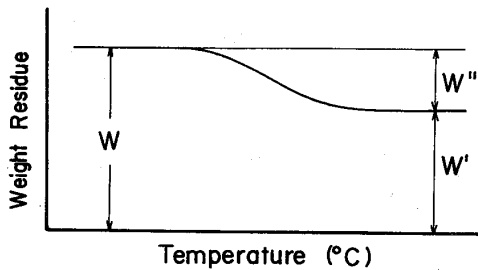


Fig.1

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。

またそれぞれ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%であった。

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について示す。

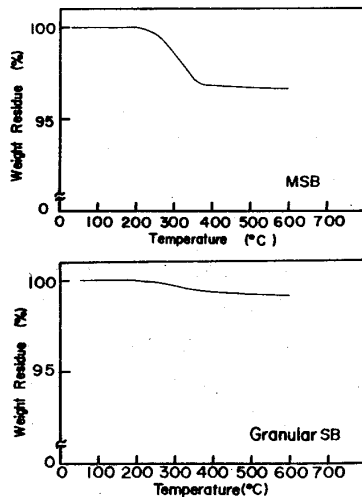


Fig.2

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

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

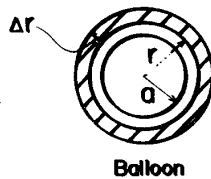


Fig.3

測定試料中の粒子の質量を W , 粒子の殻の比重を d , 測定試料中の粒子の個数を n とすると、これらの関係は次式となる。

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

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

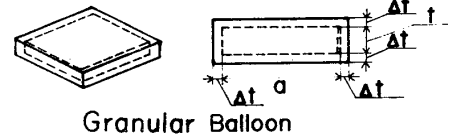
$$\frac{W'}{n} = \frac{4}{3}\pi\{(r + \Delta r)^3 - r^3\}d' \quad (3)$$

となり、(3)式に(1),(2)式を代入して境界層の厚さを求める $\Delta r = \left[\left\{ \frac{W'}{W} \frac{d}{d'} (r^3 - a^3) \right\} + r^3 \right]^{1/3} - r \quad (4)$

で与えられる。

Gran.SBについては、観察の結果、板状にびびったのでFig.4のように正方形モデルを用いることにした。

境界層の厚さを Δt , 粉砕物の厚さを t , 幅を a とする。



Granular Balloon

Fig.4

の場合と同様の手順で次の式が算出できる。

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

(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、表面が滑らかなGMBにシラン処理を施したものより、境界層が厚くなる。一方中空粒子で、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シラン処理の効果が見られる。一方Gran.SBは、粉砕の段階で凹凸が減少しMSBよりも境界層の厚さが薄くなる。と考えられる。

4-2 粒子充填に伴う温度分散

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

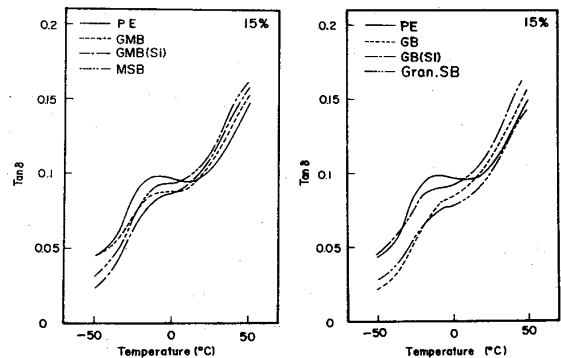


Fig.5

微粒子充てんにより、曲線の山の高さが減少して、転折点での $\tan \delta$ の温度依存性は緩慢になる。さらに、転折点より高温側では粒子境界層の存在により $\tan \delta$ の値は上昇するが、Gran. SB 含有試料は逆に、これは粒子の形状が板状であり、フィルム面に平行配向をしている効果と考えられる。

4-3 動的ヤング率の測定

Table 2 に各充てん粒子のそれぞれ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している。又、シラン処理を施したものは、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している。

Filler	Dyn. Young's Modulus (Kg/mm ²)			
	Volume Fraction (%)			
	5	10	15	20
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
HSS	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 Bruggman 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 Bruggman の式を計算した結果である。

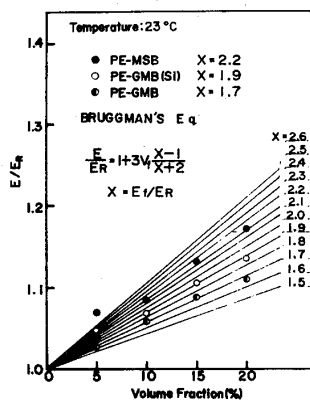


Fig. 6

Fig. 6 から実験値とよく一致する X の値はそれぞれ 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 の値の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わしている。したがって境界層が厚いものほど、充てん粒子の見かけのヤング率は高くになるので、複合材のヤング率の上昇につながっていると考えられる。

5 結論

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さらに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効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, 藤本浩一, 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. Sauvat,
Polymer, 26, 1231 (1985)
- 4) F. H. J. Maurer, R. Kosfeld, Th. Uhlenbroich,
Colloid & Polymer Science, 263, 624 (1985)