

無機充填剤の表面改質

竹内 光二*・土屋 栄吾*・高橋 浩**

* 味の素(株)中央研究所 〒210 川崎市川崎区鈴木町 1-1

** 東京大学生産技術研究所 〒106 港区六本木 7-22-1

(1982年4月7日 受理)

Surface Modification of Inorganic Fillers

Kohji TAKEUCHI*, Eigo TSUCHIYA* and Hiroshi TAKAHASHI**

* Central Research Laboratories, Ajinomoto Co., Inc.
1-1 Suzuki-cho, Kawasaki-ku Kawasaki 210

** Institute of Industrial Science, The University of Tokyo
7-22-1 Roppongi, Minato-ku, Tokyo 106

(Received April 7, 1982)

Recent progress with titanate and silane coupling agents in the surface modification of inorganic fillers is reviewed. The coupling mechanisms and their effects plus some examples of their practical applications are described.

1. はじめに

最近、複合プラスチックが注目されている。その機能性と経済性とのバランスの良さが、電子部品・輸送機器・建築材料・スポーツ用品など、あらゆる分野への進出を可能にしているからである。複合材料の歴史の中の大きなエポックは、1940年代に米国で開発されたガラス繊維強化プラスチック (GFRP) であろう。GFRPは当時、「鉄よりも強く、アルミニウムよりも軽い」とのキャッチフレーズのもとに、航空機部品などの軍需目的から戦後は釣竿などの民需品に至るまで広く使用されてきた。複合プラスチックの発展を支えてきたのは、分散相およびマトリックス相の多様化に伴う素材の開発と、これらを複合化する技術の進歩である。分散相について言えば各種無機・有機繊維、磁性材料や金属ウィスカーなど、高機能材料が続々開発され、マトリックス側も、熱硬化性樹脂に加えて、最近、熱可塑性樹脂の割合が増加してきており、今後は後者のより一層の伸長が期待されている¹⁾。優秀な素材の開発につれて、これらの機能を十分に活用すべく複合化の技術が高まる。優秀な複合化技術は次の機能材料の誕生を促すと同時に、従来充填材として使いたくても使えなかった無機フィラー類をも

充填可能とする。特に、多くの無機フィラーがプラスチックに充填できるということは、高機能化だけでなく、石油資源の節約、プラスチック廃棄物公害の軽減、安価な難燃化にもつながり、経済的・社会的効果が大きいので、複合化技術の進歩に対する期待はますます高まっている。

さて、複合プラスチックを形成するマトリックスと無機フィラーとの間には密度、弾性率、熱膨張率、表面エネルギーなどに大きな差があり、一般に複合素材を単純に混合分散させただけでは、界面における接着性不良により、望ましい性能のものは得にくい。そこで適当な表面改質を行ない、無機フィラーと樹脂との親和性を増大させ一体化を図る必要がある。ここに無機物の表面改質の意義があり、市場ニーズの多様化、高度化に伴い益々その重要性は増大するであろう²⁻³⁾。無機物の表面改質は幅広い分野で行なわれているが、特に脚光を浴びている複合プラスチックに用いられる無機フィラーを中心に話を進める。

2. 表面改質

無機フィラー表面は

① 大きな比表面積を有し

② そのために表面エネルギーが大きく

③ 表面構造が複雑で構造不整をもつものが多い

これらはすべて、無機フィラー表面が、物理的にも、化学的にも活性であることを示す。無機フィラーの表面特性は、このような固体表面の一般的性質と、各フィラー固有の性質（組成、形態など）によって規定される。

広く工業的に用いられている無機フィラーは、ほとんどが親水性表面をもつ。この親水性表面を、前述の表面活性を利用し、疎水化、親油化してプラスチックに対する“ぬれ”を改良し、分散性を向上する試みはかなり以前から行なわれている。このように表面改質は、第一にはぬれの改良による分散性の向上であるが、改質表面に機能性を付与してマトリックスとの間に強い結合を作ることも目的の一つである。表面改質の手法を大別すれば

- ① コーティングによる改質
- ② トポケミカルな改質
- ③ メカノケミカル反応による改質
- ④ カプセル化による改質
- ⑤ 放射線照射の併用

に分けられる⁴⁾。

①は脂肪酸処理、界面活性剤処理など、顔料に対しては古くから実用化されている。②は表面化学的な多様な手法を含む。たとえば表面官能基を有機化する方法、カップリング剤による方法がある。③は粉碎などの機械的

処理による固体の新生表面の活性を利用するものである。④には無機物をポリマーで包んでカプセル化、あるいは無機物モノマー系で重合させ生成したポリマーによって無機物をカプセル化する方法などがある。本稿では、新しいカップリング剤の開発も行なわれ、注目を浴びているトポケミカル反応による改質のうち、代表的なカップリング剤を用いた場合について述べる。

3. カップリング剤の種類と特徴

Table 1, 2 は市販されている代表的なシランカップリング剤およびチタネートカップリング剤の構造式、物性を示す⁵⁻⁶⁾。

シランカップリング剤は、一般式 $(\text{RO})_3\text{-Si-R}'$ で示される化合物で、RO 基は加水分解によりシラノール基 (Si-OH) を生ずるようなメトキシ基、エトキシ基などの官能基を、R' 基はビニル基、エポキシ基、アミノ基などの非加水分解性基で、樹脂との親和性、反応性のある官能基を表わす。不飽和ポリエステル、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂との反応性を考慮して R' 基の種類を選定して使用されている。

チタネートカップリング剤は、一般式 RO-Ti-(O-X-R-Y)_3 で示される化合物で親水基 (RO) および親油基 (OXY) の種類が異なることにより品種のバラエティーができて上がっている。親水基の違いにより **Table 3**

Table 1 Structures and physical properties of silane coupling agents

Trade name	Chemical name	Structure	Molecular weight	Specific gravity (25°C)
KA 1003	Vinyltrichlorosilane	$\text{CH}_2=\text{CHSiCl}_3$	161.5	1.26
KBE 1003	Vinyltriethoxysilane	$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	190.3	0.93
KBC 1003	Vinyl-tris(β -methoxyethoxy)-silane	$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_3$	280.4	1.04
KBM 403	γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilane	$\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{O})\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	236.1	1.07
KBM 503	γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilane	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{C}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	248.1	1.04
KBM 603	N-(β -Aminoethyl) γ -aminopropyltrimethoxysilane	$\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NHC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	222.1	1.03
KBM 602	N-(β -Aminoethyl) γ -aminopropylmethyldimethoxysilane	$\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NHC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_2\text{CH}_3$	206.1	0.98
KBM 703	γ -Chloropropyltrimethoxysilane	$\text{ClC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	198.5	1.08
KBM 803	γ -Mercaptopropyltrimethoxysilane	$\text{HSC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	196.1	1.06
KBE 903	γ -Aminopropyltriethoxysilane	$\text{H}_2\text{NC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	221.0	0.94

Table 2 Structures and physical properties of titanate coupling agents

Trade name	Chemical name	Structure	Molecular weight	Specific gravity (23°C)
KR-TTS	Isopropyltriisostearylite	$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{Ti}-\left(\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_{17}\text{H}_{35}\right)_3$	957	0.94
KR-9 S	Isopropyltridodecylbenzene-sulfonyltitanate	$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{Ti}-\left(\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_{12}\text{H}_{25}\right)_3$	1,083	1.09
KR-38 S	Isopropyl-tris(dioctylpyrophosphate) titanate	$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{Ti}-\left(\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}(\text{OH})-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}(\text{OH})-\text{O}-\text{C}_8\text{H}_{17}\right)_3$	1,311	1.10
KR-41 B	Tetraisopropyl-bis(dioctylphosphite) titanate	$\left[\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}\right]_4-\text{Ti}\cdot\left(\text{P}(\text{O})(\text{O}-\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{OH}\right)_2$	897	0.94
KR-46 B	Tetraoctyl-bis(ditridecylphosphite) titanate	$(\text{C}_8\text{H}_{17}-\text{O})_4-\text{Ti}\cdot\left(\text{P}(\text{O})(\text{O}-\text{C}_{13}\text{H}_{27})_2\text{OH}\right)_2$	1,458	0.94
KR-55	Tetra (2,2-diallyloxymethyl-1-butyl)-bis(ditridecylphosphite) titanate	$\left[\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)_2\right]_4-\text{Ti}\cdot\left(\text{P}(\text{O})(\text{O}-\text{C}_{13}\text{H}_{27})_2\text{OHO}\right)_2$	1,794	0.97
KR-138 S	Bis(dioctylpyrophosphate)-oxyacetatetitanate	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{Ti}-\left(\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}(\text{OH})-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}(\text{OH})-\text{O}-\text{C}_8\text{H}_{17}\right)_2$	925	1.09
KR-238 S	Bis(dioctylpyrophosphate)-ethylenetitanate	$\text{CH}_2-\text{O}-\text{Ti}-\left(\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}(\text{OH})-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}(\text{OH})-\text{O}-\text{C}_8\text{H}_{17}\right)_2$	911	1.08

Table 3 The generalized and typical chemical structures of four classes of titanates

Class	Molecular structure
Monoalkoxy	$i\text{-PrO}-\text{Ti}-(\text{OR})_3$
Chelate	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{O} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{O} \end{array} \text{Ti}-(\text{OR})_2$
100 series	
200 series	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{O} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{O} \end{array} \text{Ti}-(\text{OR})_2$
Coordinate	$(i\text{-PrO})_4-\text{Ti}\cdot[\text{P}(\text{OR})_2\text{OH}]_2$

の4タイプに分類される。

①モノアルコキシタイプは、イソプロポキシ基、②キレート100番タイプは、オキシ酢酸残基、③キレート200番タイプは、エチレングリコール残基をそれぞれ有し、④コーディネートタイプは、従来のテトラアルコキシチタネートに垂りん酸エステルを付加させたものであ

Table 4 Effects of coupling agents on physical and chemical properties of resins and inorganic fillers

	Titanate	Silane
Resin	Thermoset and Thermoplastic	Thermoset only
Inorganic filler	Broadly used	Limited
Primary effect	Improve processability Improve flexibility	Improve strength Improve stiffness

る。従って、例えば、KR-38 S, KR-138 S, KR-238 Sは親油基は共通でジオクチルピロホスフェート基であるが、親水基がそれぞれ異なることを示している。キレートタイプはモノアルコキシタイプが油溶性の環境でしか使用できなかったものを親水基を変え、かつアミンとの付加塩を形成させることにより水溶性雰囲気でも使用できるようにしたものである。コーディネートタイプは、耐加水分解安定性を改善すると同時にりん化合物のもつ

Table 5 Generalized formula for titanates and silanes to point out basic and mechanistic differences according to the six functions

	① ② ③ ④ ⑤⑥ $\text{RO-Ti}-(\text{O-X-R-Y})_3$	① ④ ⑤⑥ $(\text{RO})_3\text{-Si}-(\text{R-Y})_1$
Function 1	Monoalkoxy-Monomolecular	Trialkoxy-Oligomer
Function 2	Transesterification	None
Function 3	Carboxyl, Phosphate Pyrophosphate, Phosphite Sulfonyl	None
Function 4	Long chain	Short chain
Function 5	Reactivity	Reactivity
Function 6	1st, 2nd or 3rd degree	1st degree

難燃性などの機能を付与したものである。

Table 4 はシランカップリング剤とチタネートカップリング剤の化学構造式の面からの機能比較を示す⁷⁾。

Table 5 またはシランカップリング剤とチタネートカップリング剤の樹脂および無機フィラーへの適用性からの機能比較を示す。

シランカップリング剤が強度を増大させ、剛性を高めるのに対し、チタネートカップリング剤は、可撓性を付与させ、加工性の改善に大きく寄与することに特徴がある。またシランカップリング剤がけい素を含むフィラーに対し特に有効であるのに対し、チタネートカップリング剤は種々のフィラーに対し適用し得る。これらの違いが何によるかはまだ明らかにされていないが、興味ある課題である。しかし、それぞれの電子状態をみると大いに異なっている。すなわち Si が $1\text{S}^2, 2\text{S}^2, 2\text{P}^6, 3\text{S}^2, 3\text{P}^2$ であるのに対し Ti は $1\text{S}^2, 2\text{S}^2, 2\text{P}^6, 3\text{S}^2, 3\text{P}^6, 3\text{d}^2, 4\text{S}^2$ と典型的な遷移金属である。同じ4価をとる Si と Ti であるが、Si が強固に4配位を守り、3d 軌道が関与することは非常に少ないのに比べ、Ti はルースに6配位までをとり得、各種配位子の3d 軌道への配位も容易に起こる。すなわち、種々の無機フィラーも配位子の一つと考えられ、Si と Ti との配位子受容能力の差が両者の特徴の違いになっているとも考えられるが、その実証は得られていない。

4. カップリング剤の作用機構と効果

シランカップリング剤の作用機構については、走査電子顕微鏡での複合材料の破断面の観察⁸⁻⁹⁾、赤外、ラマン、NMR スペクトルなどを用いての解析¹⁰⁻¹²⁾、あるいは、ぬれ、接触角、界面張力、ゼータ電位、浸漬熱などの測定結果と複合材料の性能との対比で種々検討がなされ¹³⁻¹⁷⁾、大きく分けて次の5つの説が提唱されている。

① Chemical Bonding Theory¹⁸⁻²⁰⁾

② Deformable Layer Theory²¹⁾

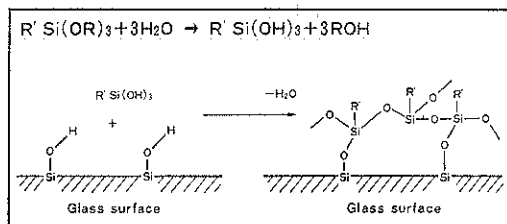


Fig. 1 Chemical bonding theory

Table 6 The relationship between SP value and flexural strength

R	SP Value (cal/cm ³) ^{1/2}	Flexural strength (kg/mm ²)
Vinyl	6.5	131.5
Ethyl	7.0	73.1
Dodecyl	8.0	69.6
Mercaptopropyl	8.6	158.2
Aminopropyl	8.7	96.3
Methacryloxypropyl	9.0	201.0
Glycidoxypyl	9.3	179.3
Phenyl	9.2	75.9
Cyanopropyl	10.5	30.9

Unsaturated polyester: 10.3

③ Surface Wettability Theory²²⁾

④ Restrained Layer Theory²³⁾

⑤ Reversible Hydrolytic Bond Mechanism Theory²⁴⁾

このうち古くから最もよく知られているのは Chemical Bonding Theory であり、この説について若干説明を加える。

シランカップリング剤の加水分解性基があらかじめ加水分解され、シラノール基 (Si-OH) を生じ、ガラス、シリカなどの表面にあるシラノール基と縮合反応を起し、カップリング剤とそれら表面との間に共有結合 (Si-O-Si) が形成される (**Fig. 1**)²⁰⁾。一方、カップリング剤の非加水分解性基の官能基は樹脂との化学反応を伴って結合する。このようにしてカップリング剤は、ガラス表面と樹脂とを化学結合により結びつけ、複合材料の強度を高める。

フィラー表面とシランカップリング剤との結合については赤外スペクトルなどの解析により確認されている¹⁰⁻¹¹⁾。一方、樹脂との結合についても、複合材料の性能との対比で種々検討がなされており、その一例として、**Table 6** に不飽和ポリエステル-ガラス繊維系複合材料におけるシランカップリング剤の溶解性パラメーター

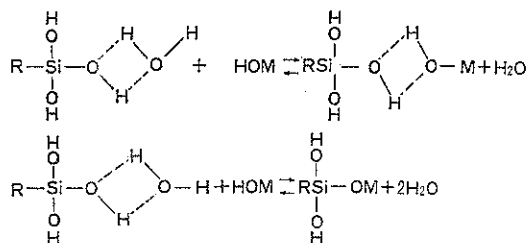


Fig. 2 Reversible hydrolytic bond mechanism theory

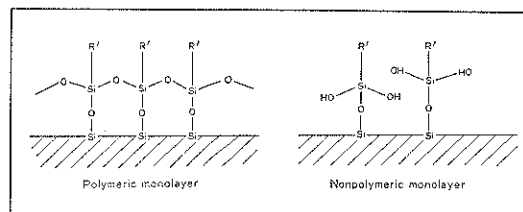


Fig. 3 Two types of bonded species

(SP 値)と複合材料の強度との関係を示す²⁵⁾。

不飽和ポリエステルとシランカップリング剤との SP 値の差と強度との間に相関性が認められず、不飽和基をもつメタクリロキシプロピルシラン、ビニルシランなどが大きい強度を示す。すなわち、この複合系においては、シラン処理によるぬれ効果よりも不飽和ポリエステルとの反応性が強度を支配しており、樹脂とシランカップリング剤との化学結合を示唆する好例である。

近年、Plueddemann らは Si-OH 基を持たない無機フィラーにもシランカップリング剤の効果が認められることから、表面に M-OH 基をもつ無機フィラーについて Fig. 2 のような平衡化反応説を提案している^{24), 26-27)}。この説は水分子がシランカップリング剤と無機フィラーの接着界面で重要な働きをしていることを示している。

さて、シランカップリング剤が複合材料の強度を高めることは既に述べたが、もう一つの特徴に湿潤下での強度改善がある。一般にガラス繊維などをカップリング剤処理する際に乾燥温度を高めると吸着膜の安定性（不可逆性）は向上すると言われている²⁰⁾。これは処理温度を高めることにより、フィラー表面と複数点で結合をもつ高分子化されたシロキサン膜が形成されることに基づいている。このシロキサン膜は水との接触により結合の一点が加水分解を受け、切断されても他の結合点が可逆的に再生される。また高分子化されたシロキサン膜は、高分子化されていないシラン膜より水に対する溶解性が小さく、水に対する抵抗性を強める (Fig. 3)。いずれにせ

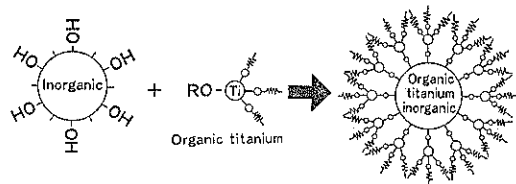


Fig. 4 Coupling mechanism of titanate coupling agent

	Melt index	Tensile strength	Elongation	Impact strength	Flexural modulus	HDT [*]
⊕	↑	↑	↑	↑	↑	↑
Virgin Datum						
⊖	↓	↓	↓	↓	↓	↓

With titanate ◆ No titanate ▼ * Heat distortion temperature

Fig. 5 Generalized effects of high filler loading on various properties of polyolefin

よ、シランカップリング剤の湿潤下での強度改善効果は、高分子化されたシロキサン膜に由来すると考えられる¹⁹⁻²⁰⁾。

一方比較的最近開発されたチタネートカップリング剤の作用機構についても種々の検討がなされているが、チタネートカップリング剤が無機フィラーおよび樹脂とどのような結合、あるいは相互作用をしているかは十分明らかにされていない。無機フィラーとの結合については、一般的には Fig. 4 示すような化学結合説で説明されているが、はっきりとした実証は伴っていない。しかし無機フィラーと何らかの相互作用をしていると思われる間接的証拠は数多く報告されている^{7), 28-32)}。またチタネートカップリング剤の非加水分解性基は樹脂との化学反応を伴う官能基を有してなく（ケンリッチ社の技術資料には、アミノ基、アクリル基などをもつ品種もあるが、ほとんど使用されていない）、樹脂との相互作用は比較的長鎖の炭化水素基とのからみ合いであり、これにより改質効果を発揮している^{7), 28-32)}。Fig. 5 はポリオレフィン系樹脂にチタネートカップリング剤で処理した無機フィラーを用いた複合材料の代表的な性質を示す³³⁾。シランカップリング剤が剛性を付与するのに対し、チタネートカップリング剤は加工性の改善、可撓性の付与が大きな特徴である。このような事実をもとに、筆者らはチタネートカップリング剤の作用機構を次のように考える。無機フィラー表面にチタネートカップリング剤が強く結びつき、比較的長鎖の非加水分解性基が無

機フィラー表面を覆い、いわゆる umbrella 効果により樹脂との相溶性を改善する。その結果、フィラーの高充填化、加工性の改善、可撓性の付与を可能にする。

5. 応用 例

次にシランカップリング剤およびチタネートカップリング剤を用いた応用例を示す。

5.1 シランカップリング剤の応用例

Fig. 6 はエチレンプロピレンジエン三元共重合体

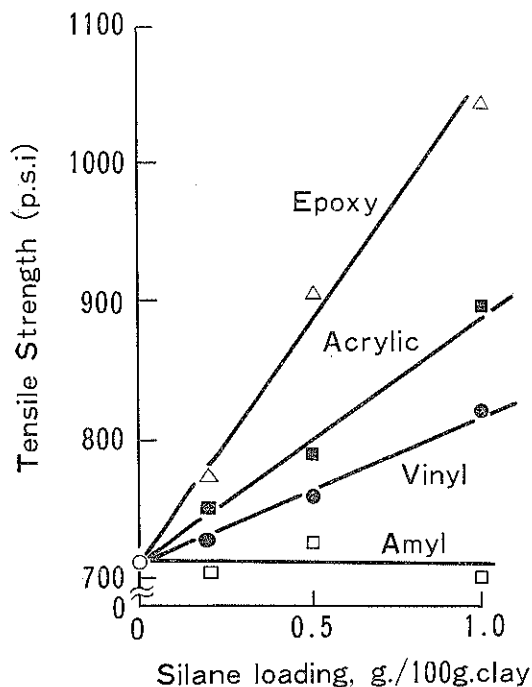


Fig. 6 The relationship between tensile strength and silane concentration with the use of various kinds of silanes

Table 7 The effect of X on flexural strength of $V_1S_1X_3$ -finished-glass-cloth-reinforced polyester resin composites*

CH ₂ =CHSiX ₃	Flexural strength (psi × 10 ⁻³)	
	Dry	8-Hr boil
—Cl	68.5	58.1
—OCH ₃	65.0	59.0
—O ₂ CH ₃	66.0	57.0
—OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	69.0	61.0
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—OC—CH}_3 \end{array}$	64.0	57.0
—N(CH ₃) ₂	72.2	57.8

* Laminate constructed from 12 piles of glass and a general purpose polyester resin

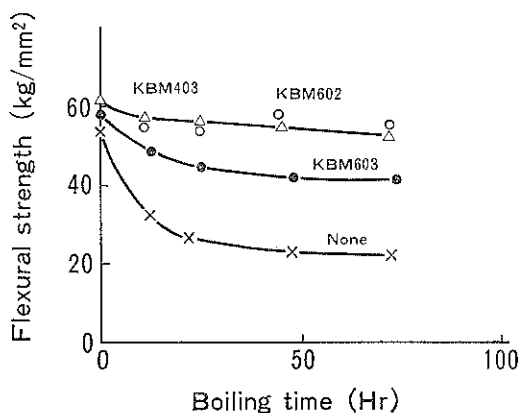


Fig. 7 Changes of flexural strength vs. boiling time

Table 8 Electrical properties after boiling for 72 hrs

Properties Silane	Condition	Edgewise insulation resistance Ω	Volume resistivity $\Omega \cdot \text{cm}$	Dielectric constant 1 Hz	Dielectric loss tangent 1 Hz	BDV KV/mm
None	Dry	1.1×10^{12}	8.0×10^{14}	5.46	0.029	19.1
	Boil	2.5×10^7	1.6×10^9	9.40	1.73	8.0
KBM-403	Dry	8.0×10^{12}	2.5×10^{14}	5.76	0.018	21.2
	Boil	7.5×10^{11}	5.9×10^{13}	6.00	0.025	20.2
KBM-602	Dry	1.0×10^{14}	5.1×10^{14}	5.84	0.018	21.0
	Boil	1.2×10^{11}	2.8×10^{12}	6.23	0.033	19.6
KBM-603	Dry	4.1×10^{13}	5.3×10^{14}	5.68	0.017	20.7
	Boil	5.0×10^{10}	2.4×10^{11}	6.12	0.033	18.1

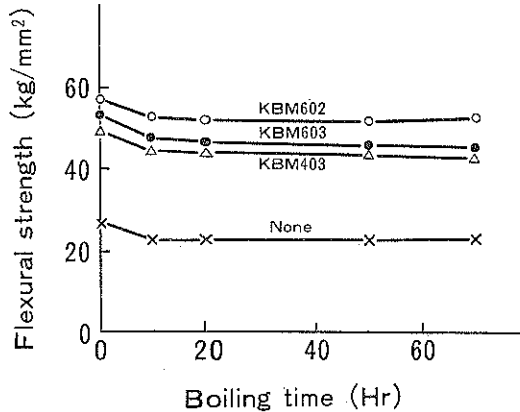


Fig. 8 Changes of flexural strength vs. boiling time

(EPDM) に R' 基として種々の官能基をもつシランカップリング剤で処理したクレイを配合したときの引張強度を示す³⁴⁾。R' 基として飽和炭化水素基をもつものは補強効果を示さないが、EPDM と反応性を有するエポキシ基、アクリル基、ビニル基をもつものは、大きい補強効果を示す。

Table 7 は不飽和ポリエステルに、 $\text{CH}_2=\text{CHSiX}_3$ で示されるビニル系シランで処理したガラスクロスを配合した、いわゆるポリエステル FRP の煮沸劣化前後の曲げ強度を示す³⁵⁾。

その強度は、加水分解性基の X 基の種類の違いによらずほぼ同じ値を示しており、非加水分解性基のビニル基によって決定されている。

次にシランカップリング剤の特徴である強度向上効果と煮沸劣化後の強度および電気特性改善効果についてエポキシ樹脂およびフェノール樹脂での応用例を示す。

Fig. 7 はエポキシ樹脂積層板にシランカップリング

剤(KBM 403, KBM 602, KBM 603) で処理したガラスクロスを配合したときの曲げ強度と煮沸時間との関係を示す⁵⁾。KBM 403 および KBM 602 は 72 時間煮沸劣化後でも無処理の場合の約 2.4 倍の強度を保持している。また Table 8 は 72 時間煮沸劣化後の電気特性を示す⁵⁾。シラン処理した積層板は電気特性の改善が顕著であり、無処理のものに比較して、誘電率、誘電正接、BDV が著しく改良されており、その効果は KBM 403 > KBM 602 > KBM 603 の順となっている。

次にブレーキシュー、研削砥石などに利用されているフェノール樹脂への応用例を示す。Fig. 8 はシランカップリング剤で処理したガラスクロスを配合したフェノール樹脂積層板の曲げ強度と煮沸時間について示す⁵⁾。

フェノール積層板の場合、その効果は、KBM 602 > KBM 603 > KBM 403 の順で、アミノシランの方がエポキシシランより優れている。72 時間煮沸劣化後でも無処理の 2~2.4 倍の強度を保持している。Table 9 は 24 時間煮沸劣化後の電気特性を示す⁵⁾。無処理のものと比較してシラン処理の効果が非常に大きく、24 時間煮沸してもほとんど劣化しないことがわかる。

5.2 チタネートカップリング剤の応用例

Fig. 9 は低密度ポリエチレンにチタネートカップリング剤 (KR-TTS) で処理した炭酸カルシウムを配合したときの引張強度および伸びとカップリング剤の処理量との関係を示す³⁶⁾。処理品を配合したものは、無処理品のそれと比べ、引張強度は増大させないが、伸びは処理量の増加に伴って向上し、最大約 2.5 倍となっている。

Fig. 10 はこの時用いた処理炭酸カルシウムを圧縮成形した錠剤と水滴との接触角を測定した結果を示す³⁷⁾。処理量の増加に伴い接触角が大きくなり、表面改質が進み、伸びの改善との相関が認められる。

また Fig. 11 は引張試験に供した試験板の破断面の

Table 9 Electrical properties after boiling for 24 hrs

Properties Silane	Condition	Edgewise insulation resistance Ω	Volume resistivity $\Omega \cdot \text{cm}$	Dielectric constant M1 Hz	Dielectric loss tangent 1 MHz	BDV KV/mm
None	Dry	8.2×10^9	4.0×10^{12}	7.52	0.026	9.3
	Boil	8.0×10^7	1.4×10^9	14.6	0.407	0.5
KBM-403	Dry	3.5×10^{11}	1.0×10^{13}	8.58	0.034	14.6
	Boil	7.0×10^{10}	2.9×10^{11}	8.75	0.034	13.4
KBM-602	Dry	8.5×10^{10}	2.0×10^{11}	8.42	0.034	13.8
	Boil	5.2×10^{10}	1.6×10^{11}	8.75	0.036	13.5
KBM-603	Dry	1.5×10^{11}	2.2×10^{12}	8.25	0.030	15.1
	Boil	4.5×10^{10}	1.5×10^{11}	8.80	0.030	14.0

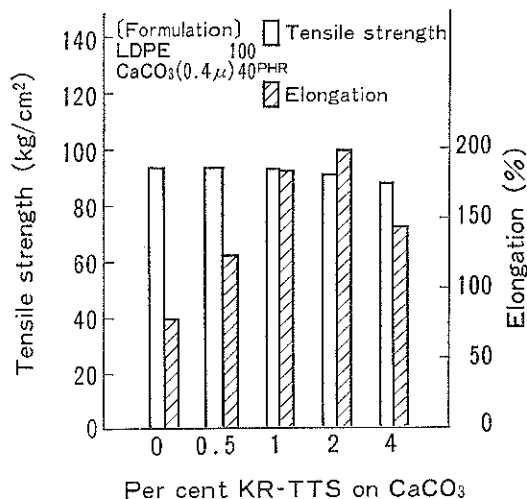


Fig. 9 Changes of tensile strength and elongation percentage vs. KR-TTS concentration

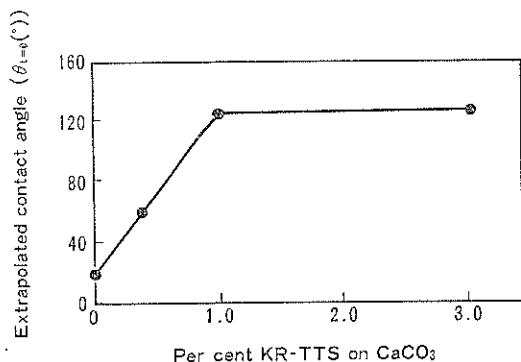


Fig. 10 Correlation between extrapolated contact angle measured by water and concentration of KR-TTS

走査電子顕微鏡写真を示す³⁸⁾。無処理品を配合したものは充填剤-マトリックスの界面において親和性が少なく、しかも弾性率などの物性も大きく異なるため、外力により界面に応力が集中し、空隙が発生している。

一方、処理品を配合したものはチタネートカップリング剤により、充填材表面に有機質被膜が形成され、マトリックスとの界面の親和性が増大し、分散性、接着性が増大するため、充填材-マトリックスの界面に空隙の発生が見られない。これが伸びの向上につながっている。

Fig. 12 は硬質ポリ塩化ビニルにチタネートカップリング剤 (KR-TTS, KR238S) で処理した炭酸カルシウムを配合したときの定常トルクと充填量との関係を示す³⁹⁾。チタネートカップリング剤処理品は無処理品あるいは従来のステアリン酸処理品に比べ、特に高充填系で

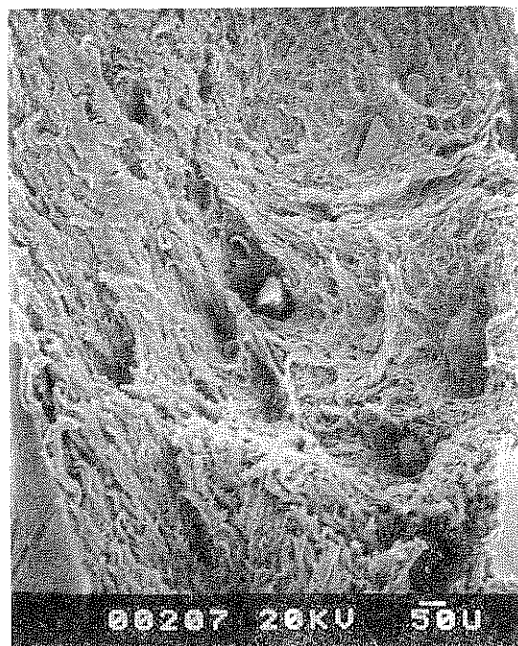
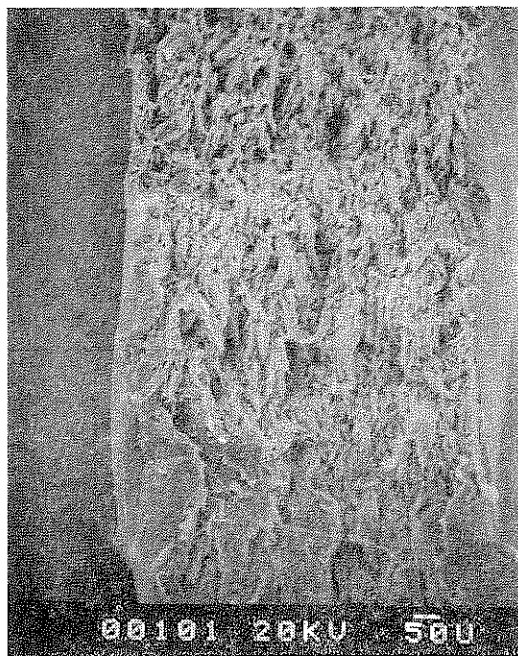


Fig. 11 Scanning electron micrographs

定常トルクが低下し、成形加工性が改善される。

Fig. 13 はフェノール樹脂にチタネートカップリング剤 (KR-TTS) で処理したチタン酸カリウムウィスカを配合したときの潤滑特性改善効果を示す⁴⁰⁾。ウィスカを充填しないときはスティック-スリップ現象が認められるが、チタネート処理ウィスカを充填した場合はその

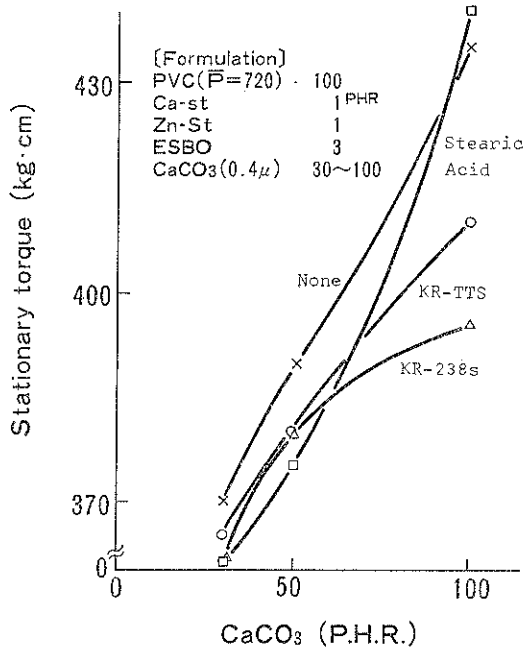


Fig. 12 The relation between CaCO₃ loading and stationary torque

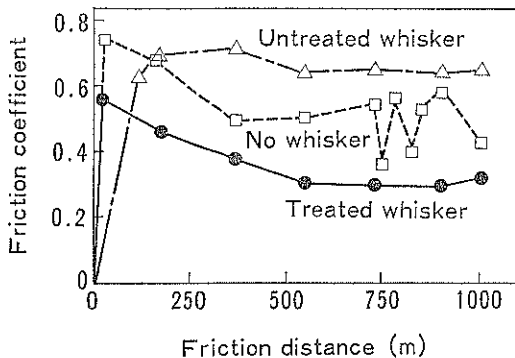


Fig. 13 The effect of titanate treated whisker on friction coefficient of phenolic resin filled with them

現象もなく、かつ摩擦係数も小さい。

Table 10 はポリプロピレンを用いた難燃配合においてチタネートカップリング剤の難燃性改善効果を示す⁴⁾。チタネートカップリング剤を用いると、成形物に十分な可撓性を与え、従来の UL-94 で V-2 グレードのものを V-0 に高めている。特にりんを含んだカップリング剤 (KR-46 B, KR-38 S) の難燃効果が高く、難燃性に対するりんの影響が示唆される。

Table 10 The effect of titanates on flame retardation of highly filled polypropylene

Filler	Titanate	Flexibility	UL-94 0.125"	UL-94 0.0625"
Barium Sulfate	None	Flexible	V-2	V-2
	KR-TTS	Flexible	V-2	V-2
	KR-38 S	V. Flexible	V-0	V-0
	KR-46 B	V. Flexible	V-0	V-0
Zirconium Silicate	None	Flexible	V-2	V-2
	KR-TTS	V. Sl. Teao	V-0	V-0
	KR-38 S	Flexible	V-0	V-0
	KR-46 B	V. Flexible	V-0	V-0
Calcium Sulfate	None	Flexible	Butn	V-2
	KR-TTS	V. Flexible	V-0	V-0
	KR-38 S	V. Flexible	V-0	V-0
	KR-46 B	V. Flexible	V-0	V-0

Test Formulation :

Polypropylene	58%
Decabromobiphenyl Oxide	22%
Antimony Oxide	6%
Filler	14%

6. おわりに

複合プラスチックにおける無機物の役割が、単なる増量材としての利用に加えて、機能性を高める用途への展開に伴い、今後も益々増大するであろう⁴²⁾。それに従い、無機物の表面改質も益々その重要性を高められる²⁻³⁾。

本稿では、その一例としてカップリング剤による改質方法を取りあげ、その作用機構および最近の応用例について紹介した。

今後の分散相およびマトリックス相の多様化、高度化に伴う市場ニーズに対処するには、より詳細なカップリング機構の解明と、これに基づく新しいカップリング剤の創出およびこれらを使いこなす複合化技術の開発が重要な課題となろう。

文 献

- 1) W. V. Titow and B. J. Lanham: Reinforced Thermoplastics, Applied Science Publishers, England (1975).
- 2) Modern Plastics International (1979).
- 3) A. W. Crull: Fillers, Extenders & Reinforcements for Plastics, Business communications Co., Inc., Stamford (1980).
- 4) 高橋 浩: 生産研究, **33** (1981) 255.
- 5) 信越化学工業(株): シランカップリング剤カタログ.

- 6) 味の素(株): チタネートカップリング剤カタログ.
- 7) Kenrich Petrochemicals, Inc.: Bulletin KR-1076-5.
- 8) S. Sterman and H. B. Bradley: Proc. SPI Conf. Reinforced Plast. Div. 16th (1961) Sect. 8-D.
- 9) R. C. Hartlin: Ind. Eng. Chem. Proc. Res. Develop. **10** (1971) 92.
- 10) B. Evans and T. E. White: J. Catal. **11** (1968) 336.
- 11) R. L. Kaas and J. L. Kardos: Polymer Eng. Sci., **11** (1971) 11.
- 12) J. L. Koenig and P. T. K. Shih: J. Colloid Interface Sci. **36** (1971) 247.
- 13) W. D. Bascom: Adv. in Chem. Series, Am. Chem. Soc. **87** (1968) 38.
- 14) E. P. Plueddemann: Proc. SPI Conf. Reinforced Plast. Div. 20th (1965) Sect. 19-A.
- 15) L. H. Lee: J. Colloid Interface. Sci. **27** (1968) 751.
- 16) H. Inoue and S. Kohama: J. Appl. Polymer Sci., **19** (1975) 1939.
- 17) E. P. Plueddemann: Proc. SPI Conf. Reinforced Plast. Div. 24th (1969) Sect. 19-A.
- 18) J. Bjorksten and L. L. Yaeger: Mod. Plast., **29** (1952) 124.
- 19) E. P. Plueddemann et al: Mod. Plast., **39** (1962) 136.
- 20) W. D. Bascom: Proc. SPI Conf. Reinforced Plast. Div. 25th (1970) Sect. 13-C.
- 21) R. C. Hooper: Proc. SPI Conf. Reinforced Plast. Div. 11th (1956) Sect. 8-B.
- 22) E. Lotz et al: Proc. SPI Conf. Reinforced Plast. Div. 26th (1963) Sect. 14-D.
- 23) C. A. Kumins and J. Roteman: J. Polymer Sci., **1A** (1963) 527.
- 24) E. P. Plueddemann: Mod. Plast., **47** (1970) 92.
- 25) 井手文雄: プラスチックス, **32** (1981) 30.
- 26) E. P. Plueddemann: Proc. SPI Conf. Reinforced Plast. Div. 18th (1963) Sect. 20-C.
- 27) F. J. Kahn: Appl. Phys. Letters, **22** (1973) 386.
- 28) Kenrich Petrochemicals, Inc.: Bulletin KR-0278-7.
- 29) Kenrich Petrochemicals, Inc.: Bulletin KR-1178-8.
- 30) S. J. Monte and G. Sugerman: Nonsilane Coupling Agents, Additives For Plastics vol. 1 (1978), Academic Press, p. 169.
- 31) C. D. Han et al: Polymer Eng. Sci., **18** (1978) 849.
- 32) S. J. Monte et al: Proc. SPI Conf. Reinforced Plast. Div. 32nd (1977) Sect. 4-E.
- 33) S. J. Monte, 講演原稿 (1979.1.18.) 東京
- 34) D. M. Shwaber and F. Rodriguez: Rubber and Plastics Ages **48** (1967) 1081.
- 35) S. Sterman and J. G. Marsden: Ind. Eng. Chem. **58** (1966) 33.
- 36) 味の素(株): プレンアクト, 技術ニュース No. 17. (1981)
- 37) 味の素(株): プレンアクト, 技術ニュース No. 21. (1982)
- 38) 富長健治: ポリマーダイジェスト, 3月号 (1982) に投稿中.
- 39) 味の素(株): プレンアクト, 技術ニュース No. 4. (1980)
- 40) 山口章三郎ほか: 工学院大学研究報告, No. 52. (1982) に投稿中
- 味の素(株): プレンアクト, 技術ニュース No. 20. (1981)
- 41) S. Walter: Plastics Engineering, **37** (1981) 24.
- 42) Modern Plastics International, **5** (1975) 69.