

炭酸カルシウム充填ポリプロピレン複合材料の界面構造が力学特性に及ぼす影響

永田員也・児子英之・日笠茂樹・伊藤亮治*

Kazuya NAGATA, Hideyuki NIGO, Shigeki HIKASA and Ryoji ITOH*

キーワード 複合材料/炭酸カルシウム/表面改質/ポリプロピレン/力学特性

KEY WORDS Composite/Calcium Carbonate/Surface Modification/Polypropylene/Mechanical Properties

要 旨

炭酸カルシウム(平均粒子径 $0.9 \mu\text{m}$ および $2.0 \mu\text{m}$)をオレイン酸およびマレイン酸変性ポリプロピレン(MAh-PP)で表面改質した。表面改質した粒子をポリプロピレン(PP)に 40wt%まで二軸押出機を用い混練し、射出成形機で試料を調製した。複合材料の破断面走査型電子顕微鏡観察した結果、いずれの表面改質においても粒子はマトリックスに均一に分散していた。オレイン酸改質複合材料は界面接着性が良好ではないが、MAh-PP改質複合材料は良好な界面接着性であった。オレイン酸改質 $0.9 \mu\text{m}$ 粒子充填複合材料は粒子充填にともない、衝撃強度は大きく向上し、20wt%(体積分率 0.08)充填で最大の値 ($70\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$)となったが、 $2.0 \mu\text{m}$ 粒子充填複合材料では 10wt%(体積分率 0.04)充填で $30\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ と衝撃強度の大きな改善は認められなかった。オレイン酸改質粒子充填複合材料の降伏強度はいずれの粒子径に依存せず低下した。一方、MAh-PP改質複合材料は粒子充填にともない降伏強度ならびに弾性率は向上したが、衝撃強度ならびに破断伸びは大きく低下した。複合材料の弾性率および降伏強度をそれぞれ Nielsen 式および Nicolais-Narkis 式解析を行った結果、マトリックスの弾性率は試料成形時のせん断力により PP が配向したため粒子充填にともない増加し、降伏強度は複合材料中のマトリックス/粒子界面の接着性を反映していることが示唆された。以上の結果から、オレイン酸改質複合材料ではマトリックス/粒子界面で歪みが与えられるとポイド形成しやすい界面構造を形成しており、MAh-PP改質複合材料ではマトリックスと充填粒子は MAh-PP 分子鎖を介して一体構造を形成していることが明らかとなった。

1 緒 言

無機フィラー充填複合材料に使用されるフィラーは、 μm からサブ μm へと微粒子化してきている。フィラーの微粒子化により、力学特性が向上することが報告されている^{1, 2)}。これは、界面の増加や粒子間距離の接近のため、マトリックス/粒子相互作用が有効に作用したり、強くなるためであると考えられている。また、フィラーの微粒子化は核剤効果や溶融粘性増加によるマトリックス結晶成長に影響を及ぼし、複合材料の力学特性を変化させる。フィラー充填複合材料の力学特性とフィラーの粒子径、アスペクト比などの物理特性の関係については多くの研究者が報告している¹⁻⁴⁾。また、フィラーの表面改質ではマトリックスの分散性やマトリックス/粒子界面接着性の改善を目的に研究がなされている。界面接着性についてはエポキシ樹脂や不飽和ポリエステルなどの有機官能基を有したマトリックスが中心に研究がなされている⁵⁻⁷⁾。ポリプロピレン(PP)やポリエチレンなどの有機官能基や極性基を有していないポリオレフィンでは界面接着性改善に無水マレイン酸変性ポリオレフィンが有効であることが報告されてい

る⁸⁻¹⁰⁾。著者らは平均粒子径が $0.9 \mu\text{m}$ の炭酸カルシウム-マレイン酸変性ポリプロピレン(MAh-PP)-ポリプロピレン(PP)複合材料の界面構造を検討し、フィラー粒子/MAh-PP間の強い相互作用により、粒子はマトリックス中に均一に分散し、複合材料の弾性率、降伏強度が改善されることを報告してきた¹⁰⁾。しかし、脂肪酸などの低分子表面改質剤やMAh-PPなどの高分子表面改質剤が形成する界面構造が複合材料の力学特性に与える影響に関して系統的な検討が行なされていない。

本論文では、PPにオレイン酸、MAh-PPで改質した微粒子炭酸カルシウム(平均粒子径 $0.9 \mu\text{m}$ および $2.0 \mu\text{m}$)を二軸押出機を用い複合材料を調製し、得られた複合材料の弾性率、降伏強度、衝撃強度などの力学特性を解析し、複合材料の界面構造やマトリックスの結晶配向が力学特性に及ぼす影響について明らかにする。

2 実験方法

2.1 試料調製

炭酸カルシウムは湿式粉碎により得られた平均粒子径が $0.9 \mu\text{m}$ の粒子((株)ファイマテック製 AFF95; 密度 $d=2.7\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)および乾式粉碎により

* (株)ファイマテック 岡山工場

得られた平均粒子径 $2.0\mu\text{m}$ の粒子(三共精粉(株)製エスカロン#2000; $d=2.7\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)を使用した。使用した炭酸カルシウムの粒度分布(Leeds + Northrup社製マイクロトラック $\times 100$)を図1に示している。 $0.9\mu\text{m}$ の炭酸カルシウムは最大粒子径 $5.0\mu\text{m}$ 以下でシャープな粒度分布を有している。

オレイン酸による粒子の表面改質は試薬一級オレイン酸(粒子に対して $1.2\text{wt}\%$;和光純薬製)を用

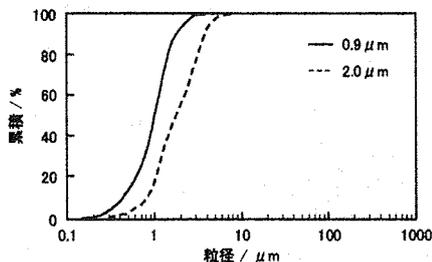


図1 CaCO_3 の粒度分布

い、ヘンシェルミキサー(三井三池加工機(株)FM10B)により、温度 80°C 、回転数 3000rpm 、10分間の条件で行った。改質粒子とPP(日本ポリオレフィン(株)製ブロックPPMK112; $d=0.90\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)は $10\sim 40\text{wt}\%$ 配合し、二軸押出機(株)日本製鋼所製TEX30SS-325BW-2V)を用い混練した。また、MAh-PP(三洋化成工業(株)ユーメックス1001; $d=0.95\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)による表面改質ならびに粒子との混練は粒子に対してMAh-PPが $0\sim 8\text{wt}\%$ 、粒子がPPに対して $0\sim 40\text{wt}\%$ となるように配合し、二軸押出機を用い行った。なお、二軸押出機は入り口温度 160°C 、出口温度 220°C (温度ゾーン9カ所で段階的に温度設定)、回転数 $40\sim 80\text{rpm}$ で行った。物性測定用試料はJIS K7110, 7113, 7171に準じた試料片金型を用い、成形機入り口温度 180°C 、出口温度 230°C (温度ゾーン3カ所で段階的に温度設定)、冷却温度 30°C で 50t 射出成形機(株)日本製鋼所J50E II)により作製した。

2.2力学特性の評価

(1)引張試験

JIS K7113に従い、1号形試料片(長さ 175mm 、平行部長さ 60mm 、平行部幅 10mm 、厚さ 3mm)を用いて試験速度 $50\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 、チャック間距離 115mm で温度 23°C 、湿度 50% の恒温恒湿条件下でテンシロン(インストロン社5583型)を用い測定した。

(2)曲げ試験(弾性率測定)

JIS K7171に従い、短冊状の試験片(長さ 80mm 、幅 10mm 、厚さ 3mm)試験速度 $2\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 、支点間距離 50mm 、3点曲げ法により温度 23°C 、湿度 50% の恒温恒湿条件下でテンシロンを用い測定した。

(3)アイゾット衝撃試験

JIS K7110に従い、短冊状の2号A試験片(長さ 64mm 、厚さ 12.7mm 、幅 3mm 、切欠き深さ 2.54mm 、切欠き先端半径 0.25mm)で温度 23°C 、湿度 50% の恒温恒湿条件下でアイゾット試験機(東洋精機製作所(株)製)を用い測定した。なお、切欠きは

所定の切欠き先端半径となる刃を用いノッキング機にて作製した。

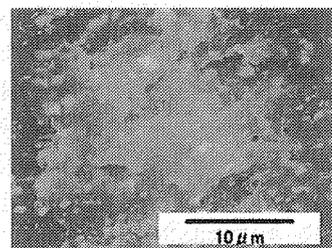
2.3電子顕微鏡観察

粒子の分散性は試料断面を電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM; (株)日立製作所S-4500)で観察することにより評価した。なお、試料の破断は破壊時の応力による影響を極力避けるために、アイゾット用試料片に深さ 6mm 程度の切欠きを入れ、自作の治具を用い液体窒素中に30分以上浸漬して試料を十分冷却した後、液体窒素中で破断した。

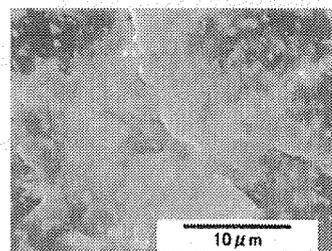
3. 結果および考察

3.1 SEM観察

複合材料中における炭酸カルシウム粒子の分散状態や界面状態を検討するため、試料の液体窒素下での破断面SEM観察を行った。図2にオレイン酸(改質量;粒子に対して $1.2\text{wt}\%$)およびMAh-PP(粒子に対して $2\text{wt}\%$)改質炭酸カルシウムを $30\text{wt}\%$ (体積分率 0.13)PPに充填した複合材料の観察結果を示している。粒子充填量 $40\text{wt}\%$ までのいずれの試料においても凝集塊は認められず、粒子は均一に分散していた。オレイン酸改質複合材料では炭酸カルシウムの結晶が明瞭に認められ、良好な界面接着性を示していなかった。一方、MAh-PP改質試料では、多くの研究者が報告している⁸⁻¹⁰⁾と同様に粒子がマトリックス相に包埋しており、界面接着性が良好であった。



(a): オレイン酸



(b): MAh-PP

図.2 PP/ CaCO_3 (30%)の破断面SEM写真

3.2 オレイン酸改質炭酸カルシウム充填複合材料の力学特性

平均粒子径が 0.9 及び $2.0\mu\text{m}$ のオレイン酸改質炭酸カルシウム($0\sim 40\text{wt}\%$)をPPに充填した複合材料の弾性率、衝撃強度、降伏強度、破断伸びと粒子体積分率の関係を図3に示している。試料の弾性率は粒子径に関係なく粒子充填とともに 870MPa から 1750MPa まで増加した。 $0.9\mu\text{m}$ 粒子充填試料の衝撃強度は粒子体積分率(ϕ_f)が 0.08 ($20\text{wt}\%$)付近で最大の約 $70\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ (マトリックスの約5倍)となり、 0.18 ($40\text{wt}\%$)充填した場合でも約 $40\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ とマトリックスよりも大きな値とな

った。一方、 $2.0\ \mu\text{m}$ 粒子充填試料の衝撃強度は ϕ_f が0.04(10wt%)付近で最大の約 $30\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ (マトリックスの約2倍)となり、衝撃強度は充填粒子の粒径が小さい方が高い値を示した。粒径に関係なく複合材料の降伏強度ならびに破断伸びは粒子充填にともない徐々に低下した。

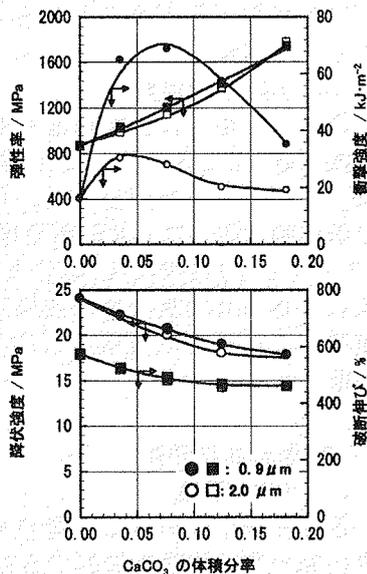


図3 オレイン酸改質CaCO₃ 充てんの力学特性

Nicolais らはマトリックス/粒子間でボイド形成により降伏する複合材料(粒径が 12.7 から $38.1\ \mu\text{m}$ のガラスビーズを充填したスチレン-アクリロニトリル共重合体)に対して(1)式で示した Nicolais-Narkis モデルを提案している¹¹⁾。

$$\sigma_{yc}/\sigma_{ym} = 1 - 1.21\phi_f^{2/3} \quad (1) \text{式}$$

ここで σ_{yc} :複合材料の降伏強度、 σ_{ym} :マトリックスの降伏強度、 ϕ_f :粒子の体積分率である。 $0.9\ \mu\text{m}$ および $2.0\ \mu\text{m}$ のオレイン酸改質粒子をPPに充填した試料の σ_{yc}/σ_{ym} と粒子充填体積分率の関係を図4に示している。 $0.9\ \mu\text{m}$ および $2.0\ \mu\text{m}$ 粒子充填複合材料の実験値は(1)式の理論曲線と同様の挙動を示し、粒子充填にともない σ_{yc}/σ_{ym} は低下した。この様な粒子充填に伴う降伏強度の低下は試

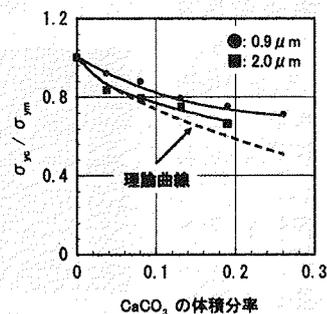


図4 オレイン酸改質CaCO₃ 充てんPPの σ_{yc}/σ_{ym}

料に歪みが増えられた場合にマトリックス/粒子界面での剥離により起こることが報告されている^{12~14)}。従って、降伏のような小さな歪みにおいてもマトリックス/粒子界面はボイドを容易に形成すると考えられる。また、SEM観察結果でオレイン酸改質試料の界面接着性が良好でなかったこともボイド形成が起きやすいことを示唆している。 $0.9\ \mu\text{m}$ 粒子充填複合材料の大きな衝撃強度改善は炭酸カルシウム充填PPやポリエチレンにおいて野村、Fuらが報告している結果^{3, 15)}と一致していた。この粒子充填による耐衝撃性改善はマトリックスに均一に分散したマトリッ

クス/粒子界面にボイド形成および粒子間のマトリックス塑性変形により応力分散するためであると考えられており、充填粒子の粒径が小さくなるにつれて衝撃強度改善効果が大きくなる。また、 $0.9\ \mu\text{m}$ 粒子は図1に示しているように最大粒径が $5.0\ \mu\text{m}$ 以下でシャープな粒度分布を有していることも高い衝撃強度を示した一つの因子であると考えられる。以上のことから、オレイン酸改質炭酸カルシウムはマトリックスに表面エネルギーが近いマトリックスに均一に分散しているが、炭酸カルシウム表面に存在するオレイン酸分子鎖は短く、マトリックスPPと結晶構造も異なるため、PP分子鎖と強固な絡み合いが存在していないと考えられる。

粒子充填複合材料の弾性率はHalpin-Tsai式を一般化して次式で表せることをNielsenが提案している¹⁶⁾。

$$E_c = E_m(1 + A_f B_f \phi_f) / (1 - \phi_f B_f \phi_f) \quad (2) \text{式}$$

$$A_f = (7 - 5\nu) / (8 - 10\nu)$$

$$B_f = (E_f - E_m) / (E_f + A_f E_m)$$

$$\phi_f = 1 + \phi_f(1 - \phi_m) / \phi_m^2$$

ここで E_c :複合材料の弾性率、 E_m :マトリックスの弾性率、 E_f :粒子の弾性率、 ϕ_f :粒子の体積分率、 ν :マトリックスのポアソン比、 ϕ_m :粒子の最大パッキング密度である。(2)式と実験値の関係を図5に示す。 $0.9\ \mu\text{m}$ 粒子充填試料の実験値は点線で示した(2)式の理論曲線より大きな値となった。光石らは粒径が $4.5\ \mu\text{m}$ の炭酸カルシウムをPPに充填した系について(2)式で得られた結果と実験値との関係を

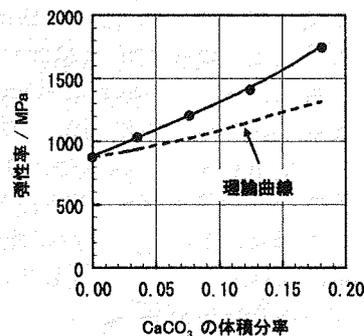


図5 PP/CaCO₃の弾性率と充てん量の関係

検討した結果、複合材料の実験値は理論値よりも小さくなることを報告している¹⁷⁾。(2)式は(i)マトリックス/粒子界面が完全に密着しており、(ii)粒子が均一分散しているなどの理想状態において成立する。光石らは理想状態とは異なり界面での密着性不良、粒子の凝集などの理由から実験値が理論曲線より小さくなったと考察している。しかし、オレイン酸改質により界面での密着性が良くないが、 $0.9\ \mu\text{m}$ 粒子充填複合材料の実験値は理論値より大きな値となり、光石らの結果と矛盾している。複合材料の熔融粘度は充填粒子の粒径に大きく依存しており、粒径が細くなると複合材料の熔融粘度は増加することが知られている。これは粒子表面上の移動しない層の存在によるもので、有効粒径が

増加し、見かけの分散量が増加するためであると考えられている¹⁸⁾。従って、 $0.9\ \mu\text{m}$ 粒子のような微粒子の場合 $4.3\ \mu\text{m}$ 粒子のような大粒子とは異なり PP に充填した複合材料の熔融粘度は大きくなることが予想される。弾性率測定試料は入り口(ゲート)が一カ所で、一定方向に高い熔融粘性を有した材料が射出することにより調製し、試料を急速に冷却したために、マトリックスの PP が流動方向に配向していると考えられる。この複合材料を $80\ ^\circ\text{C}$ 、1時間アニールすると炭酸カルシウム 20wt% 充填試料で 1200MPa から 1100MPa へと理論値の 1020MPa に近づくことから、PP の配向により $0.9\ \mu\text{m}$ 粒子充填試料の実験値は理論値より大きくなったものと考えられる。

3.3 MAh-PP 改質炭酸カルシウム充填複合材料の力学特性

MAh-PP 改質炭酸カルシウム(平均粒子径 $0.9\ \mu\text{m}$) 充填複合材料の力学特性を図 6 に示している。MAh-PP 改質試料の弾性率および降伏強度は粒子充填にともないそれぞれ 870MPa から 1770MPa および 24MPa から 34MPa へと増加したが、その衝撃強度および破断伸びは大きく低下した。図 7 に示しているように MAh-PP 改質複合材料の衝撃強度は粒子充填にともない大きく低下し、オレイン酸改質粒子充填複合材料と全く異なる挙動を示した。また、MAh-PP 改質複合材料の降伏強度および破断伸びもオレイン酸改質複合材料とは大きく異なっていた。これらのことから炭酸カルシウムの表面改質剤の種類により複合材料内に形成されるマトリックス/粒子界面は大きく異なっていることが予想さ

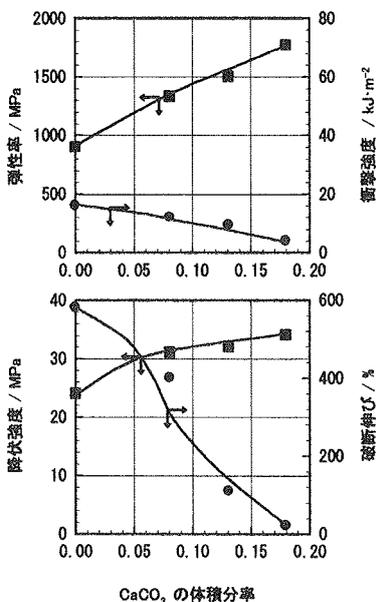


図 6 MAh-PP改質CaCO₃ 充てんPPの力学特性。

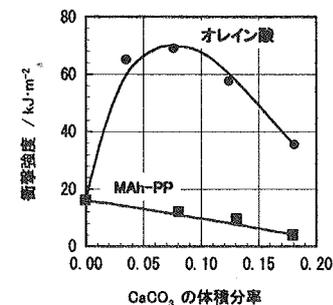


図 7 PP/CaCO₃ の衝撃強度と充てん量の関係。

れる。そこで、炭酸カルシウム 30wt%(体積分率 0.13) 充填した PP において MAh-PP の改質量を体積分率で 0.1(8wt%) まで変化させ試料の降伏強度を測定した。図 8 には 30wt% 炭酸カルシウムを充填した PP の降伏強度と MAh-PP 改質量の関係を示している。図中の理論曲線は(1)式で示した Nicolais-Narkis モデルに基づき算出した。MAh-PP の改質量増加とともに、 σ_{yc}/σ_{ym} 値は弾性率と同様、改質剤体積分率 0.04 (3wt%) 付近まで試料の降伏強度が増加し、それ以上の改質量ではほぼ一定の値となった。MAh-PP で改質した試料の σ_{yc}/σ_{ym} 値はオレイン酸改質複合材料のようなボイド形成する系で成り立つモデルとは異なっており、界面接着性の良好な系でみられる挙動を示した。以上の MAh-PP 改質試料の弾性率および降伏強度の解析結果から、MAh-PP 添加とともに、マトリックス/粒子界面に炭酸カルシウム表面に結合あるいは相互作用した MAh-PP 分子が改質量増加とともに界面を形成し、粒子に対して 3wt% 以上で MAh-PP が粒子界面へ及ぼす影響が飽和してきていると考えられる。

図 9 および図 10 には粒子に対して 2wt% の MAh-PP で改質した炭酸カルシウムを PP に充填した試料の弾性率および降伏強度と炭酸カルシウムの充填量の関係を示している。なお、図中の理論曲線はそれぞれ(2)式および(1)式に基づき算出した。試料の弾性率は(2)式の理論値より大きな値となっており、前述のようにマトリックス PP の配向が大きく影響していると考えられる。降伏

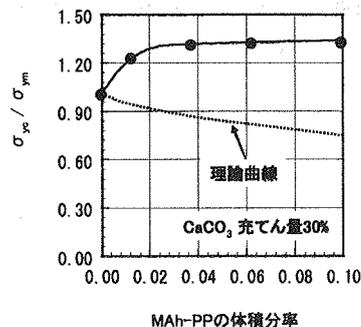


図 8 MAh-PPの改質量と σ_{yc}/σ_{ym} の関係

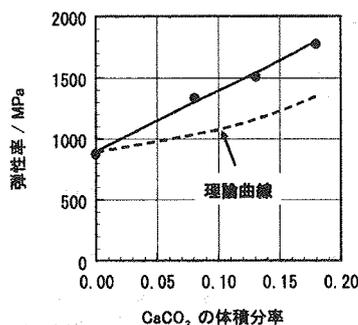


図 9 MAh-PP 改質CaCO₃ 充てんPPの弾性率と充てん量の関係

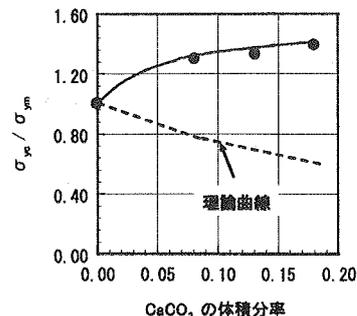


図 10 MAh-PP改質CaCO₃ 充てんPPの σ_{yc}/σ_{ym}

強度は Nicolais-Narkis モデルとは異なり界面接着性の良好な系でみられる挙動を示した。以上の力学特性の解析結果から、MAh-PP は炭酸カルシウム表面と強い相互作用でマトリックス/粒子界面に一分子層程度存在しており、MAh-PP の PP 鎖はマトリックス PP 結晶に取り込まれた一体化した構造を形成していると考えられる。

4 まとめ

0.9 μm および 2.0 μm の微粒子炭酸カルシウムをオレイン酸および MAh-PP により表面改質し、改質粒子を PP に充填した複合材料の界面構造が力学特性に及ぼす影響について SEM 破断面観察ならびに力学特性解析から検討を行った。いずれの表面改質においても粒子の分散性は良好であった。オレイン酸改質複合材料では良好な界面接着性を示していなかったが、MAh-PP 改質複合材料では界面接着性が良好であった。オレイン酸改質複合材料では降伏強度は粒子充填により低下したが、0.9 μm の微粒子を充填した試料の衝撃強度は大きく向上した。MAh-PP 改質複合材料では降伏強度および弾性率は粒子充填により向上したが、衝撃強度および破断伸びは大きく低下した。この様な力学特性は以下の界面構造から説明できた。

(1) オレイン酸改質複合材料ではマトリックス/粒子界面で歪みが与えられるとポイド形成しやすい界面構造を形成している。

(2) MAh-PP 改質複合材料ではマトリックスと充填粒子は MAh-PP 分子鎖を介して一体構造を形成している。

本報告は日本接着学会誌, 38, No.1, 2 (2002) に掲載されたものです。

5 参考文献

- 1) Y. Nakamura, M. Yamaguchi, and M. Okubo, J. Appl. Polym. Sci., **45**, 1281 (1992)
- 2) N.S. Murthy, A.M. Kotliar, and W. Sacksa, J. Appl. Polym. Sci., **31**, 2569 (1986)
- 3) 野村 学, プラスチックス, **46**, No.10, 45 (1995)
- 4) C. Busigin, C.M. Martinez, and R.T. Woodhams, Polym. Eng. Sci., **23**, 766 (1983)
- 5) 宝蔵寺裕之, 堀江 修, 尾形正次, 沼田俊一, 金城徳幸, 高分子論文集, **47**, 483 (1990)
- 6) 中村吉伸, 山口美穂, 大久保政芳, 日本接着学会誌, **21**, 252 (1985)
- 7) 井手文雄, "界面制御と複合材料の設計", シグマ出版, 199-201 (1995)
- 8) 笹木 勲, 伊藤憲一, 児玉恒雄, 井手文雄, 高分子論文集, **32**, 645 (1975)

- 9) 笹木 勲, 伊藤憲一, 児玉恒雄, 井手文雄, 高分子論文集, **33**, 122 (1976)
- 10) 永田員也, 岩薮 仁, 高瀬祐美子, 福田 潔, 片山正治, 日本接着学会誌, **33**, 39 (1997)
- 11) L. Nicolais and M. Narkis, Polym. Eng. Sci., **11** (3), 194 (1971)
- 12) Y. Nakamura, Seiji Okabe, T. Iida, K. Nagata, and H. Nigo, Polym. & Polym. Composites, **7**, 33 (1999)
- 13) 中村吉伸, 岡部誠司, 塩田勝基, 森 誠治, 飯田健郎, 永田員也, 児子英之, 日本接着学会誌, **35**, 426 (1999)
- 14) K. Nagata, H. Nigo, Y. Nakamura, H. Okumura, A. Nisimura, Y. Tobita, T. Iida, H. Yoshitani, T. Nishino, and K. Nakamae, Composite Interfaces, in press
- 15) Q. Fu and G. Wang, J. Appl. Polym. Sci., **49**, 1985 (1993)
- 16) L.E. Nielsen, J. Appl. Phys., **41**, 4626 (1970)
- 17) 光石一太, 児玉総治, 川崎仁士, 田中 誠, 高分子論文集, **44**, No.7, 551 (1987)
- 18) 北野 武, "樹脂/フィラー系 混練技術", 技術情報協会, 111 (2000)