

PP/CaCO₃ 複合材料の衝撃強度向上

Toughning of PP/CaCO₃ composite

日笠茂樹

Shigeki HIKASA

キーワード PP / CaCO₃ / 複合材料 / 強靱性

KEY WORDS PP / CaCO₃ / Composite / Toughness

1. はじめに

構造材料プラスチックにおいて、衝撃強度は多くの材料に求められる特性である。衝撃強度向上の手法として、エラストマーの添加が広く行われている。しかし、この手法は弾性率低下という課題を有しており、この弾性率を補うためにフィラーを添加する場合も多い。

フィラー複合プラスチック材料において、マトリクスポリマー／フィラー界面が強固に接着している場合には、フィラー充填量と共に衝撃強度が低下することが広く知られている。一方、マトリクスポリマー／フィラー界面が非接着あるいは界面相に柔軟な相が存在する場合には、衝撃強度の低下を抑制できる例も知られている¹⁾。

今回、ポリプロピレン(PP)をマトリクスとし、炭酸カルシウム(CaCO₃)を充填したPP / CaCO₃複合材料において、柔軟な高分子系表面改質剤を用いることによって衝撃強度を向上させる検討を行った。

2. 実験方法

試料：PPはブロックPP (K7014, チッソ)、CaCO₃は粉碎CaCO₃(一次粒子径 1.4 μ m; エスカロン#2300; 三共精粉(株))を用いた。また、高分子系表面改質剤としてマレイン酸変性PP (MAh-PP; ユーメックス 1001; 三洋化成(株))および柔軟なアクリル系ポリマー (改質剤 A)を用いた。これら原料をドライブレンドし、二軸押出機(T E X 30 α ; 日本製鋼所)にて混練し、

射出成形機(J50E II; 日本製鋼所)にて力学特性測定用試料を調製した。配合比としては、CaCO₃量 50wt%とした。

分散状態観察：射出成形片を液体窒素中で破断し、その破断面を白金蒸着した後、SEMにて観察した。

力学特性：力学特性の測定は JIS K7110 (アイゾット衝撃強度)、K7171 (曲げ弾性率)に準じて行った。

3. 結果と考察

3.1. 内部の相構造 (モルフォロジー)

試料の凍結破断面を SEM 観察した結果を図 1 に示す。

分散状態は以下のようであった。添加剤未添加複合材料(a)では、CaCO₃の凝集粒が観察された。一方、添加剤を添加した複合材料(b),(c)ではCaCO₃の大きな凝集塊が無く、分散性が向上していた。

また、界面接着性に関しては以下のようであった。添加剤未添加(a)では、CaCO₃の粒子が明瞭に認められ、良好な界面接着性を示していなかった。一方、改質剤 A や MAh-PP を添加した場合(b),(c)には粒子がマトリクス相に包埋しており、界面接着性が良好であった。これはポリマーの極性部分と CaCO₃表面との強い相互作用により CaCO₃表面とマトリクス PP への濡れ性ならびに接着性が向上したためであると考えられる。

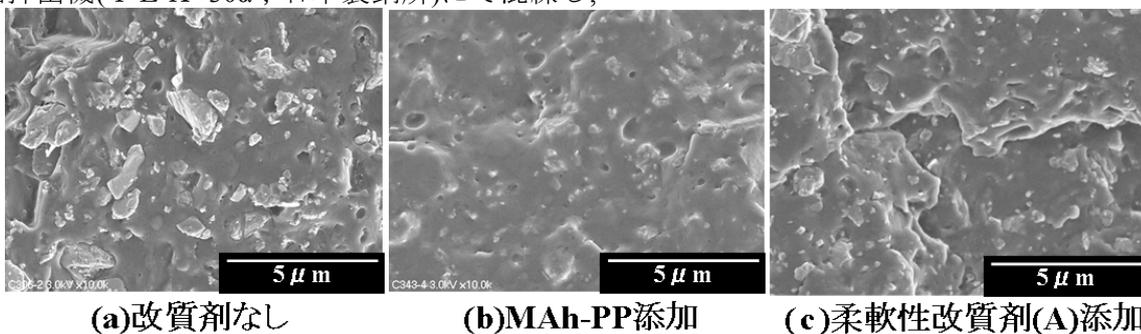


図1 破断面SEM写真

3.2. 衝撃強度

CaCO₃ を 50wt% 充てんした試料について、添加剤を変量してアイゾット衝撃強度を測定した。その結果を図 2 に示す。MAh-PP を添加した場合、添加量の増加とともに試料の衝撃強度は徐々に低下した。一方、改質剤 A を添加した場合、未添加では 13kJ/m² であったものが、1wt% 添加で 25kJ/m²、5wt% 添加で 38kJ/m² と少量の添加剤の存在で衝撃強度が急激に向上した。

一般に、フィラー分散高分子複合材料において、フィラーによる衝撃強度向上はフィラー/マトリクス界面のボイド形成と粒子間部分の塑性変形によって衝撃のエネルギーが吸収されることに基づくと考えられている。この作用を有効に活用するためには、マトリクス/フィラー界面が強固に一体化していないことが必要である。MAh-PP を添加した場合、PP/CaCO₃ 界面が強固に一体化した構造を形成する。そのため、衝撃エネルギーの吸収が不十分となり、衝撃強度が低下すると考えられる。

一方、改質剤 A を添加した場合、ごく少量の改質剤 A の添加によって衝撃強度が急激に向上した。ここで改質剤 A は PP/CaCO₃ 界面に存在し、その界面を接着することが SEM 観察より明らかである。しかし、この改質剤 A は柔軟であり、界面において外部から加えられた衝撃エネルギーを吸収することが可能である。そのため、衝撃強度を改善することが可能であったと考えられる。

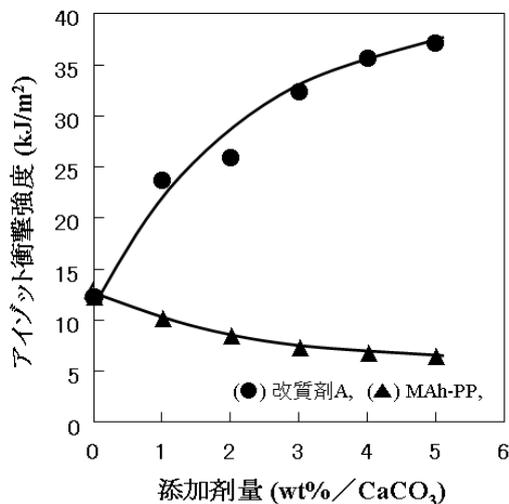


図2 CaCO₃ 充填50wt%における添加剤量とアイゾット衝撃強度との関係

3.3. 弾性率

CaCO₃ を 50wt% 充てんした試料において、各々の添加剤量を変量して弾性率を測定した。その結果を図 3 に示す。MAh-PP を添加した場合、添加量の増加によって試料の弾性率はほとんど変化せず未添加時の 2400MPa とほぼ同程度であった。一方、改質剤 A を添加した場合、添

加量の増加によって試料の弾性率は低下し、1wt% 添加時の 2100MPa から 5wt% 添加時の 1500MPa と大きく低下していった。

添加剤として用いている MAh-PP、改質剤 A の弾性率は粘弾性測定より室温ではそれぞれ約 1800MPa、20MPa であった。

このような添加剤による弾性率の違いは以下のように考えられる。MAh-PP を添加した場合、PP/CaCO₃ 界面に MAh-PP が存在することが報告されている。また、SEM 観察等より PP/CaCO₃ 界面に MAh-PP が存在すると考えられる。しかし、MAh-PP の弾性率がマトリクスと近似しているために得られる複合材料の弾性率にはほとんど影響しなかったと考えられる。一方、低弾性率の改質剤 A を添加した場合、CaCO₃ 粒子の弾性率向上作用が、粒子の周囲を覆っている柔軟な改質剤 A によって減殺されると考えられる。その結果、改質剤 A を添加した場合には、弾性率は添加剤 A の添加に伴って低下したと考えられる。

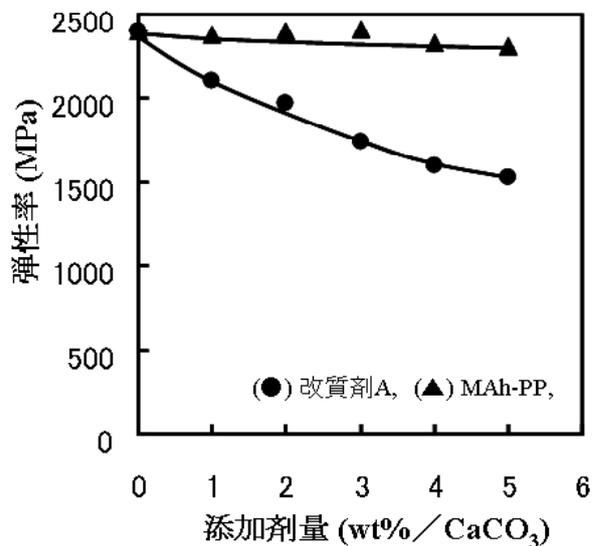


図3 CaCO₃ 充填50wt%における添加剤量と弾性率との関係

4. まとめ

混練時に柔軟な改質剤 A を添加することによって PP/CaCO₃ 複合材料の衝撃強度を改善できた。

しかし、弾性率が予想以上に低下した。このような力学強度の変化にはそのモルフォロジーが影響していると考えられるが、詳細については、今後の検討課題である。

5. 参考文献

1) Y. LONG and R. E. SHANKS : *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1877 (1996)