< 綜 説 >

(受理: 平成 16 年 1 月 7 日)

プラスチック/エラストマーにおける
炭酸カルシウム充てんによる衝撃強度の改善
その 2 PP/エラストマー/炭酸カルシウムの場合
Improvement of Impact Strength of Plastics/
Elastomer Blend by Filling with CaCO_3 Particles
Part 2: PP/Elastomer Blend

永田 員也*
Kazuya NAGATA

1. はじめに

ポリプロピレン (PP)/エラストマー/タルクはバンパー、内装などのプラスチック自動車部品に幅広く用いられている複合材料である。エラストマーとしてはエチレンプロピレンゴム (EPR), エチレン-オクテン共重合体, エチレン-プロピレン-ジエンゴム (EPDM) などが用いられている。PP はコストパフォーマンスに優れ、リサイクル可能なポリマーとして幅広く用いられ、今後ともその需要は増加すると予測されている¹⁾。

タルク充てんによる複合材料の弾性率向上は複合材料の示差走査型熱量計による融解潜熱測定、広角 X 線回折の反射法による PP 結晶の配向度測定の結果から次のような理由であると考えられている^{2,3)}。弾性率の高いフィラーを充てんした効果だけではなく、流動方向に配向充てんしたタルク表面での PP 結晶ラメラの配向 (流動方向の垂直方向) が大きく寄与している (図 1)³⁾。トヨタ自動車の研究グループが開発したスーパーオレフィンポリマーはこの現象を活用して製品化されたものであり、PP/エラストマー/タルク複合材料において二律背反の関係にある高衝撃強度と高弾性率の両者の特性を両立させた材料である⁴⁻⁷⁾。

図1 スーパーオレフィンポリマー (TSOP) のタルク表面での結晶配向モデル

PP/エラストマー/フィラー系においてマトリックスの PP 中でのエラストマー粒子とフィラーの分散制御により複合材料の衝撃強度を改善する方法が検討されている⁸⁻¹⁰⁾。すなわち、(1) エラストマー相にフィラーが分散した状態、(2) PP 中にエラストマー粒子とフィラーがそれぞれ単独で分散した状態、(3) フィラーが

永田 員也

略歴: 1981年神戸大学大学院修了, 同年昭和電工株式会社入社, フィラー充てん複合材料の研究に従事, 1990年神戸大学大学院博士課程終了 (理学博士), 同年岡山県工業技術センター入庁, 現在に至る。2001および2002年日本接着学会論文賞受賞。

専門分野: 粉体の表面改質, 複合材料界面に関する研究。
趣味: 読書 (内容は問わず), テニス。

*岡山県工業技術センター 材料技術部 有機材料研究室
室長 併任 エンプラ複合材料プロジェクトマネージャー
岡山市芳賀 5301 〒701-1296
Industrial Technology Center of Okayama Prefecture
5301 Haga, Okayama 701-1296, Japan

PP 相, エラストマー相の両者に分散している状態などの分散状態が複合材料の衝撃強度に大きく影響する。現在の所, どのような分散状態が最適であるかは結論が出ていない。

本稿では $1\mu\text{m}$ 以下の微粒子フィラーを活用した PP/フィラー 2 相系ならびに PP/エラストマー/フィラー 3 相系において, 衝撃強度, 弾性率の両者の特性を両立させる目的で行った著者らの研究を中心に紹介する。

2. フィラーの微粒子化による PP の衝撃強度改善

フィラーの粒子径がサブ μm になることにより剛性, 耐衝撃性などの力学特性が大きく向上することが明らかにされてから, その粒子径は μm からサブ μm さらには nm へと微粒子化してきている。図 2 に球形に近い不定形粒子である炭酸カルシウム (CaCO_3) を 30 mass% 充てんした PP の衝撃強度と充てん粒子の粒径の関係を示す^{10~12)}。粒径がサブ μm 以下になると複合材料の衝撃強度が急激に増加する。この耐衝撃強性の発現は PP/EPR と同様, マトリックスに均一分散したフィラー/界面のボイド形成, 粒子間のマトリックスが塑性変形することにより応力分散するためであると考えられている⁸⁾。 $0.1\mu\text{m}$ 以下の CaCO_3 を充てんした複合材料の衝撃強度は急激に低下している (図 2)。その理由は明らかにされていないが, 微粒子の凝集が原因であると考えられる。図 3 に示すように微粒子フィラーを用いることにより複合材料の剛性と衝撃強度を同時に改善することが可能である^{10~12)}。しかし, 0°C 以下の低温ではその衝撃強度は EPR 強化 PP とは異なり著しく低下してしまう。

前述のように高弾性率と高衝撃強度は二律背反の関係にあり, この両者のバランスがとれた複合材料開発は PP/エラストマー/タルクの組合せで実用化されている。

図2 PP 複合材料の衝撃強度に及ぼす CaCO_3 粒子径の影響

図3 脂肪酸改質重質 CaCO_3 充てんブロック PP のフィラー充填量と力学特性の関係

さらに, 衝撃強度を改善する微粒子 CaCO_3 と弾性率を改善するタルクを複合化することによる力学特性の制御が試みられている^{10, 13~15)}。図 3 に示しているように, 衝撃強度を維持したまま弾性率を改善したり, 衝撃性と弾性率を同時に向上させることができる。さらに, CaCO_3 (平均粒子径 $1.4\mu\text{m}$) とタルク (平均粒子径 $3.2\mu\text{m}$) を高速回転ミキサー (例えば, ヘンシェルミキサー) を用いステアリン酸での表面改質と混合を同時に行うことにより (ハイブリッドフィラー), これまで行われていたドライブレンドに比べタルクの剛性を維持したまま優れた衝撃強度を持つ複合材料が得られることが報告されている (図 4)^{13~15)}。ハイブリッドフィラーは図 5 のフィラーの電子顕微鏡写真に示しているように高速混合と表面改質の効果によりタルクならびに CaCO_3 のサブ μm 以下の微粒子凝集体が解砕, 再凝集防止されている。ハ

図4 CaCO_3 /タルクハイブリッドフィラー 20% 充填 PP の力学特性

CaCO₃/タルク(Ca/T)= 50/50 ブレンド CaCO₃/タルク(Ca/T)= 50/50 ハイブリッド CaCO₃/タルク(Ca/T)=75/25 ハイブリッド図5 粉碎CaCO₃/タルク混合フィラーのSEM写真

イブリッドフィラーをPPに混練した場合、新たに生成された微粒子がマトリックス中に容易に均一分散するため、このような優れた特性が得られると考えられている。

3. PP/エラストマー/ハイブリッドフィラー 3相系での弾性率と衝撃強度の両立

フィラーの凝集の一つの大きな因子は表面エネルギー

原料超微粒子合成CaCO₃ 超微粒子 CaCO₃/Talc = 25/75図6 原料超微粒子CaCO₃およびCaCO₃/タルク混合フィラーのSEM写真

の増加および粒子表面に存在する水分子である。粒子接触部に凝縮した水分子はその表面張力と毛細管負圧により、静電気力よりはるかに強い力で粒子同士を凝集させる。粒子径が小さくなるほど、粒子間に細かい間隙が増加し、水分の毛細管凝集が起こりやすくなる。フィラーの一次粒子はnmサイズであっても、ポリマーでの分散粒子サイズがμmサイズとなるのはこのような粒子同士の凝集によるものである。粒子を均一に分散させるためには、解砕、混練などにより粒子凝集力以上の機械的なエネルギーを利用したり、粒子の表面改質により凝集しにくい表面に改質する必要がある。一次粒子が200nmの合成CaCO₃(超微粒子CaCO₃)はこの強い凝集のためPPの二軸押出機の混練時のせん断力でも一次粒子に単分散することができない。しかし、前述のプロセスで調製したハイブリッドフィラーは異種フィラーの衝突とステアリン酸による表面改質反応を利用することによ

図7 PP/フィラーおよびPP/EPDM/フィラーの弾性率と衝撃強度の関係

り図6に示すようにタルク表面上に解砕された CaCO_3 粒子が存在するユニークな複合フィラーである¹⁶⁾。このフィラーをPPに二軸押出機を用いて混練すると超微粒子 CaCO_3 はPP中に単分散する。

図7にこのハイブリッドフィラー（超微粒子 CaCO_3 /タルク重量比；Ca/T比=25/75, 50/50）またはタルクを40mass%まで、それぞれ、PPおよびPP/EPDM（2 mass%）に充てんした複合材料の弾性率と衝撃強度との関係を示す¹⁶⁾。図中の数字はそれぞれのフィラーの充てん量であり、この曲線は弾性率と衝撃強度のバランスを示すものである。PP/フィラー2相系では同じ弾性率でタルクが最も低い衝撃強度であり、超微粒子 CaCO_3 と複合化することにより衝撃強度が改善されている（図7(a)）。単分散した超微粒子 CaCO_3 が前述の効果により衝撃強度を改善している。PPにEPDMを2 mass%

(a) PP/EPDM/ハイブリッド(Ca/T25/75)=75/5/20

(b) PP/EPDM/ハイブリッド(Ca/T25/75)=80/0/20

図8 衝撃強度破断面写真

ブレンドした3相系ではタルクに比べハイブリッドフィラーの衝撃強度の改善効果が著しいことが分かる（図7(b)）。複合材料のアイゾット衝撃試験後の破断面の光学顕微鏡写真を図8に示す¹⁷⁾。破断面顕微鏡写真の点線で囲んだ領域は周りよりも白化している。白化領域は衝撃強度の大きさに対応しており、最も衝撃強度の小さな試料ではほとんど白化領域が認められない。この白化領域は充てん粒子の周りでのボイド形成、粒子間の塑性変形、クレーズの生成などにより発現したもので、加えられた応力を有効に分散することにより形成されたと考えられる。PP中でのエラストマー粒子と球状に近い CaCO_3 のような超微粒子フィラーの組合せで衝撃強度が相乗的に改善される。

図9に30 mass%までのEPRを添加したPPに30 mass%のタルクおよびハイブリッドフィラー（超微粒子Ca/T比=25/75）を充てんした複合材料の弾性率と衝撃強度との関係を示す^{18, 19)}。図中の数字はそれぞれのEPRの添加量である。ハイブリッドフィラーはタルクと同じ曲線上となるが、EPRが5~15 mass%添加したPPではハイブリッドフィラーを用いることによりEPRの添加量を約半分にすることが可能である。エラストマーの添加量を低減させてもPPの衝撃強度改善が可能であり、ハイブリッドフィラーは弾性率と衝撃強度のバランス設計ならびにコストダウンに有効であると考えられる。

中田らはPP/エラストマー/タルクの系でPPマトリッ

図9 PP/EPR/フィラーの弾性率と衝撃強度の関係

クス中のタルクの分散状態により複合材料の衝撃強度が大きく異なることを報告している⁹⁾。タルクがPPとエラストマーの両者に分散している場合が最も衝撃強度が改善される。LiらはPP/エラストマー/硫酸バリウム(BaSO_4 平均粒子径 $4.5\mu\text{m}$)の系で BaSO_4 はエラストマーに内包されたCore-shell構造を形成することにより複合材料の衝撃強度が大きく改善することを報告している⁹⁾。これは BaSO_4 表面にエラストマーが存在することにより、見かけ上エラストマーの体積分率が増加することにより衝撃強度が向上するためであると考えられ

図11 PP/変性SEBS/ハイブリッドフィラー (20 mass%)の破断面Ru染色SEM写真

ている。また、佐野、由井らはPP/EPR/PE/ CaCO_3 の系で図10に示すようなユニークな分散形態となるため複合材料の衝撃強度が大きく向上することを報告している¹⁰⁾。

図11にPP/カルボン酸変性SEBS(スチレンーエチレンーブチレンースチレン)/ハイブリッドフィラー(微粒子Ca/T比=25/75 20 mass%充てん)の液体窒素破断面を酸化ルテニウムで染色したSEM写真の観察結果を示す²⁰⁾。写真の500nm以下の白色の粒子は染色されたSEBSである。タルクはPP中に射出成形の流動方向

通常のもルフォロジー

特殊なもルフォロジー

アイゾット衝撃強度
 $\text{kg} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2$

23°C 20
-40°C 2

50以上
12

図10 PP/EPR/PE/ CaCO_3 の分散モデル図とその衝撃強度

図12 PP/変性SEBS/フィラーの弾性率と衝撃強度の関係

に配向して充てんしているが、 CaCO_3 はPP中にほとんど分散しておらず、SEBS内部に存在していると考えられる。図中の矢印は破断時に破壊されたSEBS中に存在している CaCO_3 粒子を示す。 CaCO_3 がSEBS相に優先的に分散するメカニズムは明らかにされていないが、興味深い結果である。図12にこれら試料の弾性率と衝撃強度の関係を示す²⁰⁾。SEBSを20mass%以上添加した系においてハイブリッドフィラー充てん試料はタルクに比べ弾性率と耐衝撃性のバランスが非常に優れた複合材料であることが分かる。以上のようにPP/エラストマー/フィラーの3成分系においてフィラーの分散状態を制御することにより複合材料の衝撃強度は大きく改善させることが可能である。

4. おわりに

PP/エラストマー/フィラー系においてマトリックスのPP中でのエラストマー粒子とフィラーの分散制御により複合材料の衝撃強度を大きく改善することができる。安価な微粒子フィラーを活用することにより性能、コストの両者を満足する複合材料の開発が可能である。この様な系の衝撃強度の改善機構はまだ十分に解明されてい

ない。プラスチックは国際競争の最も激しい材料である。一方、ポリマーブレンド、フィラーコンパウンドの日本の技術力は世界でトップクラスであり、開発要素の多い付加価値が高い材料である。この分野の研究は“ものづくり日本”を支えるために重要視されるべきであり、今後益々進展していくことが望まれている。

参考文献

- 1) 草川紀久, 第9回ポリマー材料フォーラム講演要旨集, 31 (2000).
- 2) 小幡 寛, 第5回フィラーシンポジウム講演要旨集, 45 (1997).
- 3) 野村孝夫, 高分子, 47, No. 9, 676 (1998).
- 4) 中川 将, 小幡 寛, 井實利和, 松田雅敏, 野村孝夫, *Polym. Preprints, Japan*, 48, No. 11., 2861 (1999).
- 5) 下條盛康, 大川健一, 貞利 甫, 松田雅敏, 野村孝夫, *Polym. Preprints, Japan*, 48, No. 11., 2863 (1999).
- 6) 儀間眞榮, 畑田浩一, 林田輝昭, 松田雅敏, 野村孝夫, *Polym. Preprints, Japan*, 48, No. 11., 2869 (1999).
- 7) 藤田祐二, 佐野博成, 松田雅敏, 野村孝夫, *Polym. Preprints, Japan*, 48, No. 11., 2871 (1999).
- 8) 中田博通, 東田 昇, 高松秀雄, 成形加工, 12, 781 (2000).
- 9) Z. Li, S. Guo, W. Song, and B. Hou, *J. Mat. Sci*, 38, 1793 (2003).
- 10) 野村 学, プラスチック, 46, No. 10, 45 (1995).
- 11) 永田員也, 児子英之, 岩路 仁, 第37日本接着学会年次大会講演要旨集, 53 (1999).
- 12) 永田員也, 児子英之, 日笠茂樹, 伊藤亮治, 日本接着学会誌, 38, No. 1, 2 (2002).
- 13) 永田員也, 日笠茂樹, 酒木大助, 小林 淳, 三橋いずみ, 川口 亮, 福武和正, 平尾裕之, 第49回高分子討論会予稿集, 49, No. 14, 4401 (2000).
- 14) 永田員也, 酒木大助, 小林 淳, プラスチックスエージ, 157 (2001).
- 15) 永田員也, 日笠茂樹, 酒木大助, 小林 淳, 三橋いずみ, 川口 亮, 福武和正, 平尾裕之, 日本接着学会誌, 37, No. 8, 309 (2001).
- 16) 永田員也, 日笠茂樹, 酒木大助, 小林 淳, 三橋いずみ, プラスチック成形加工学会予稿集, 9 (2002).
- 17) 永田員也, 日笠茂樹, 酒木大助, 小林 淳, 三橋いずみ, 第10回フィラーシンポジウム講演要旨集, 12 (2002).
- 18) 永田員也, 日笠茂樹, 酒木大助, 小林 淳, 三橋いずみ, 日本接着学会第41回年次大会講演要旨集, 63 (2003).
- 19) 永田員也, 日笠茂樹, 酒木大助, 小林 淳, 三橋いずみ, 高分子学会年次大会予稿集, 52, No. 5, 9 (2003).
- 20) 永田員也, 日笠茂樹, 酒木大助, 小林 淳, 三橋いずみ, 松田孝昭, 高山茂樹, 高分子討論会予稿集, 52, No. 14, 4352 (2003).