<総 説>

(受理：平成 21 年 10 月 22 日)

複合材料の界面制御に関する研究
Study of Interfacial Structure of Composites永田 員也*
Kazuya NAGATA

1. はじめに

約 30 年前からポリマーに無機粒子（フィラー）を充填した複合材料の研究に携わってきた。特に、マトリックスポリマーとフィラー粒子間に形成される界面に着目し、界面構造と複合材料特性の関係について明らかにしてきた。また、熱可塑性ポリマーだけではなく、架橋ゴムやエポキシ樹脂などネットワークポリマーにおけるフィラー粒子表面に形成される界面構造についても研究を精力的に進めてきた。それらの研究成果を生かし、複合材料の開発も多く行ってきた。

ナノメートルオーダーのフィラーを少量充填するだけで、粒子の多数充填と界面形成による相乗的な効果により、これまでに無い優れた複合材料となることが見出され、軽量の金属やガラス材料の代替新素材として注目されている。ナノコンポジットは軽量かつ高性能・高機能であることから、資源の有効利用や地球環境の保全の観点からも 21 世紀の新素材と位置づけられている。フィラー充填複合材料やナノコンポジットなどの材料開発の推進には界面研究に携わる接着分野の研究者が重要な役割を果たし、界面に関する研究の深耕が複合材料の研究開発にブレークスルーを生み出すと考えられる。

複合材料やナノコンポジットに関する我々の研究成果は多いが、代表的なものを次に示す。

- (1) フィラーの表面特性を解析し、ステアリン酸、マレイン酸変性 PP(MA_h-PP) やポリオレフィンポリアクリレート共重合体などの表面処理剤の官能基であるカルボキシル基とフィラー表面とはイオン結

合で表面処理されることを明らかにした。この反応では無機フィラー表面に形成された、水酸基と表面処理剤のカルボキシル基と間で脱水反応が起こる。また、これら表面処理剤はマトリックスポリマーとフィラー界面に存在しており、それぞれの処理剤が形成する界面構造が複合材料の力学特性に大きく影響を及ぼす¹⁻¹⁴⁾。これらの研究結果は後に詳細に記述する。

- (2) フィラー表面でのシランカップリング剤の凝集構造を原子間力顕微鏡で観察し、表面処理条件によりその凝集構造が大きく影響を受けることを明らかにした（図 1）。またフィラー表面での凝集構造と力学特性の関係を明らかにしようと試みた¹⁵⁻²²⁾。その結果、シランカップリング剤のアルコキシ基の数により凝集構造が変化し、ゴムの補強性が凝集構造に大きく影響されることを明らかにした。この研究は大阪工業大学中村教授と共同で行った。
- (3) 層状ナノフィラーである有機修飾フッ素化マイカと

永田 員也

略歴：1979年神戸大学工学部工業化学科卒，同大学院工学研究科修士課程修了，同大学院自然科学研究科博士課程修了（理学博士）。1981年から1990年まで昭和電工株式会社川崎樹脂研究所，1990年から2008年まで岡山県工業技術センター，現在旭化成ケミカルズ(株)樹脂総合研究所 主席研究員（特級高度専門職）。主として「フィラー充填プラスチック・ゴム複合材料，ポリマーアロイに関する研究」に従事。文部科学大臣表彰「科学技術賞技術部門」，日本接着学会論文賞，日本ゴム協会論文賞ほか 6 件を受賞。理学博士。

趣味：歴史関係の読書。

* 旭化成ケミカルズ株式会社，樹脂総合研究所
川崎市川崎区夜光 1-3-1 〒210-0863
Laboratory of Plastics, Asahi Kasei Chemicals Corp.,
1-3-1 Yakoh, Kawasaki-ku, Kawasaki-city, Kanagawa,
210-0863 Japan
(平成 21 年度日本接着学会学会賞受賞)

図1 ガラスビーズおよびマイカ表面の AFM 観察

スチレン系エラストマーを熔融混練することによりコンポジットを調製した。スチレン系エラストマーの中でカルボキシル基やアミノ基などの官能基で変性された、エラストマーをマトリックスとすることにより、フッ素化マイカはほぼ完全に層間剥離し、剥離したシリケートシートは均一にマトリックス中に分散していた²³⁻²⁵⁾。剥離したシリケートシート表面と変性スチレン系エラストマー官能基の間には強い相互作用が存在していると考えられる。そのため、シリケートシートによりスチレンドメインの相分離構造に影響を与え、力学特性を大きく変化させた。ナノフィラーの分散状態により、共重合ポリマーの相分離構造を制御できる可能性が示唆された。この研究結果は後に詳細に記述する。

- (4) 炭酸カルシウムとタルクなどの異種フィラー同士をメカノケミカル反応に基づき、 μm オーダーの炭酸カルシウムの凝集体を一次粒子の 100nm 程度まで解砕し、数 μm の板状粒子のタルク表面に炭酸カルシウム一次粒子を担持させる技術を開発した (図2)^{9,26)}。そのポイントは、高速攪拌による粒子同士の衝突と添加したステアリン酸と炭酸カルシウムとの表面処理反応である。この複合されたフィラーはそれぞれの粒子がマトリックスのポリプロピレン (PP) に均一分散し、PP の衝撃強度と弾性率の両者を大きく改善することが出来た (図3)^{9,26)}。衝撃強度の改善には解砕された微粒子炭酸カルシウムお

図2 タルク- CaCO_3 ハイブリッドフィラーの SEM 観察

図3 タルク-炭酸カルシウムハイブリッドフィラー充填 PP の力学特性

よびタルク粒子がPPマトリックスに均一分散していることにより、粒子界面でのボイド形成および粒子充填によるPPのミクロレズ生成の助長に起因するものと示唆された。

本総説では紙面の関係から、代表的な研究として(1)及び(3)の研究の詳細を紹介する。その他の研究については参考文献に記載した論文を参照されたい。

2. ステアリン酸による炭酸カルシウム (CaCO_3)

表面処理のメカニズムおよび CaCO_3 /PP 複合材料の界面構造が力学特性に及ぼす影響

2.1 ステアリン酸による炭酸カルシウム (CaCO_3) 表面処理のメカニズム

ステアリン酸によるフィラー表面処理メカニズムを解明する目的で、フィラーの一例として、高純度アルミナを取り上げ、処理粒子の赤外分光分析 (FT-IR) および熱重量分析 (TG) 測定を行った。その結果を図4に示す。一般に親水性の無機フィラー表面は製造時に存在する水分子と反応し、表面に水酸基が形成される。FT-IR および TG の結果から、アルミナ表面の水酸基とステアリン酸は反応し、イオン結合を形成していることが明らかとなった。また、ステアリン酸単分子被覆以上に処理されたアルミナ表面にはイオン結合したステアリン酸の上にステアリン酸多結晶が形成されていた。

図4 ステアリン酸処理アルミナの FT-IR スペクトルおよび TG プロファイル

図5 ステアリン酸処理炭酸カルシウムの TG プロファイル

ステアリン酸処理した炭酸カルシウム (CaCO_3) を IR 測定した結果、 CaCO_3 の炭酸イオンの吸収とステアリン酸のカルボキシル基の吸収波数が近い位置にあるため、ステアリン酸 Ca のイオン結合に帰属される吸収は観察できなかった。しかし、TG 測定の結果はステアリン酸処理アルミナと同様の結果であった (図5)。 CaCO_3 は難溶性の弱アルカリ塩であり、ステアリン酸と容易に反応するため、 CaCO_3 においてもアルミナと同様の反応機構で表面処理されていると考えられる。

2.2 オレフィン-アクリレートブロック共重合ポリマー (Diblock polymer) によるフィラーの表面処理

Diblock polymer で表面処理されたフィラーを充填した複合材料において、フィラー表面に形成される界面構造が力学特性に与える影響を検討した。界面構造は Diblock polymer に各種フィラーを充填した複合材料の動的粘弾性特性によって評価した。用いたフィラーは、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 CaCO_3 、 Al_2O_3 などのアルカリ性フィラーおよび SiO_2 、タルクなどの酸性フィラーである。その結果、アルカリ性フィラーを充填した場合、フィラー充填量とともに Diblock polymer のガラス転移温度が約 15°C 高温側にシフトした (図6)。一方、酸性フィラーについてはそのガラス転移温度は充填量にほとんど依存せず、変化しなかった (図6)。Diblock polymer のカルボキシル基とアルカリ性フィラー表面はイオン結合しており、このガラス転移温度の高温側へのシフトは、フィラー表面において Diblock polymer の分子鎖のミクロブラウン運動が抑制されているためであると考えられる。

2.3 界面構造が複合材料の力学特性に与える影響

2.3.1 表面処理 CaCO_3 の PP 中での界面構造とその力学特性

脂肪酸またはマレイン酸変性 PP (MAh-PP) で表面処理した CaCO_3 を充填した PP の界面構造と力学特性の関係を検討した。それぞれの表面処理フィラーを 20 wt% 充填した複合材料を液体窒素中で破断した表面の SEM 写真を図7に示す。 CaCO_3 を表面処理することにより、凝集

図6 各種フィラー充填 diblock polymer の $\tan \delta$ ピークシフト温度 およびピーク値とフィラー充填量の関係

PP/オレイン酸処理 $CaCO_3$ 20 wt%

PP/MAh-PP 処理 $CaCO_3$ 20 wt%

図7 PP/ $CaCO_3$ 複合材料の凍結破断面 SEM 観察

粒子もなく、PP 中に一次粒子が均一に分散していた。脂肪酸処理粒子充填複合材料の破断面は粒子と PP 界面で破壊しており、 $CaCO_3$ 粒子や粒子が抜けたボイドが明確に観察された。一方、MAh-PP 処理粒子充填複合材料の破断面は PP 相で破壊しており、 $CaCO_3$ 粒子と PP の界面は強固に接着していた。

図8 炭酸カルシウムの表面処理が力学特性に及ぼす影響

脂肪酸処理した $CaCO_3$ を充填することにより PP の衝撃強度は大きく向上し、その降伏強度は粒子充填にともない低下する (図8)。一方、MAh-PP で処理した $CaCO_3$ の場合、その衝撃強度は粒子充填とともに大きく低下し、降伏強度は徐々に増加した (図8)。

2.3.2 PP/ $CaCO_3$ 複合材料における脂肪酸処理 $CaCO_3$ の衝撃強度向上のメカニズム

熱可塑性エラストマー (SEBS) ブレンド PP にステアリン酸処理した $CaCO_3$ (一次粒子径 200nm) を充填した複合材料の衝撃強度向上のメカニズムを検討した。 $CaCO_3$ (は一次粒子および 1 μm 以下の凝集粒子として PP 中に均一分散していた。また、衝撃強度は充填量が 20% 付近を最大値として PP に比べ大きく向上した。図9に PP, SEBS ブレンド PP, SEBS ブレンド PP に $CaCO_3$ を充填した複合材料のノッチ付きアイゾット衝撃試験後の破断面 (図9下段), その破断面の断面をスライスした試料片を特殊研磨したシート (図9上段) の光学顕微鏡写真を示す。その結果、PP は脆性破壊であり、SEBS ブレンド PP は延性破壊であった。また、SEBS ブレンド PP のスライスシートには、白化領域が観察された。 $CaCO_3$ を充填することにより白化領域の面積は拡大し、さらに著しい延性破壊を示した。この白化領域の拡大と著しい延性破壊は、分散した $CaCO_3$ 界面でボイド形成および粒子充填による PP のミクロクレース生成の助長に起因するものと考えられる。

2.3.3 PE-Diblock polymer 添加によるタルク/PP 複合材料の衝撃強度の改善

超低分子量ポリエチレンーポリアクリレート共重合体

図9 アイゾット衝撃試験片の特殊研磨面および破断表面の光学顕微鏡観察

(PE-Diblock polymer), PP-Diblock, polymer, MAh-PP を添加したタルク/PP 複合材料の界面構造と力学特性の関係を検討した。なお、タルクはアミノ系シランカップリング剤を用い表面処理した。PP-Diblock polymer, MAh-PP を添加した複合材料の場合、その降伏強度および弾性率はこれらポリマーの添加量とともに増加し、PE-Diblock 添加の場合は低下した。一方、複合材料の衝撃強度は PP-Diblock polymer, MAh-PP を添加した場合、添加量とともに大きく低下したが、PE-Diblock polymer の場合、著しく増加した (図 10)。PE-Diblock polymer を添加した複合材料の液体窒素下での破断面を SEM 観察した結果、タルク粒子の端面近傍に PP のゴム相が存在していることが明らかとなった。以上のことから、PE-Diblock polymer はタルク粒子端面近傍に存在しており、PP ゴム相と PE-Diblock polymer の相容性が他の添加ポリマーより高いため、このような特異な界面構造を形成した

図 10 タルク 20 wt% 充填 PP の力学特性に及ぼす表面処理ポリマーの添加効果

ものと推察される。また、タルク表面にはほとんど PE-Diblock polymer が存在していないことから、複合材料の弾性率を大きく低下させずに、衝撃強度を著しく改善できたものと考えられる。

3. フッ素化マイカ/スチレン系エラストマーナノコンポジット

二軸押出機を用いスチレン-エチレンブチレントリブロック共重合体 (SEBS) にアルキルアンモニウム塩で修飾したフッ素化マイカ (OFM) を混練し、層状フィラー充填ナノコンポジットを調製した。SEBS はカルボキシル基およびアミノ変性したものを用いた。SEBS の変性基が OFM の層間剥離に及ぼす影響ならびにナノフィラーにより形成される SEBS のミクロ相分離構造とその力学特性の関係を考察した。X-線回折および酸化ルテニウム染色 TEM 観察 (図 11) の結果、SEBS を変性することにより OFM は層間剥離し、剥離したシートはマトリックス中に均一に分散していた。また、未変性 SEBS では OFM 層間に SEBS 分子鎖が挿入されていた。スチレン末端を変性した SEBS をマトリックスとした場合、SEBS の補強性が著しく向上した (図 12)。スチレン末端変性 SEBS の場合、剥離したシート上にスチレンドメインが存在し、シートの配向方向にスチレンドメインが配列していた。このようなナノフィラーにより形成された相分離構造が複合材料の力学特性に大きく影響を与えたと考えられる。

(a) PP/EPDM/t表面処理 talc

(b) PP/EPDM/表面処理 talc/PE-diblock

図13 OFM 充填 SEBS ナノコンポジットの S-S 曲線

図11 EPDM ブレンド PP/talc の凍結破断面 SEM 観察.

(a) SEBS

(b) カルボキシ基変性 SEBS

(c) 主鎖カルボキシル基変性 SEBS

図12 OFM/SEBS ナノコンポジットの TEM 観察

謝辞

本研究は、岡山県工業技術センターの日笠 氏、岩路 博士、大阪工業大学の中村 教授および卒業生・院生を始めとし、多くの大学や研究機関の先生方と共同で行ったものである。また、複合材料の破壊解析では、株式会社日産アークの加藤 博士、宮原 氏、和泉 氏、須田 氏、豊原 氏などの方々に多大なるご協力を頂いた。さらに、本研究に基づいた研究開発では多くの企業の研究者の方々にご協力いただき、一部が実用化されている。本研究遂行にあたり、ご協力頂いた皆様に深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) K. Nagata, K. Fukuda, Y. Takase, S. Katayama, J. Adhes. Soc. Jpn, 33, 39 (1997).
- 2) K. Nagata, H. Nigo, S. Hikasa, R. Ito, J. Adhes. Soc. Jpn, 38, 2 (2002).
- 3) K. Nagata, S. Hikasa, N. Nigo, K. Maekawa, M. Yoshihara, Y. Komiya, J. Adhes. Soc. Jpn, 38, 39 (2002).
- 4) K. Nagata, S. Hikasa, N. Nigo, K. Maekawa, M. Yoshihara, Y. Komiya, J. Adhes. Soc. Jpn., 38, 237 (2002).
- 5) K. Nagata, S. Hikasa, M. Hirose, N. Hirota, H. Tobita, Y. Nakamura, T. Iida, J. Adhes. Soc. Jpn., 38, 124 (2002).
- 6) H. Iwabuki, S. Fukusaki, K. Nagata, J. Adhes. Soc. Jpn., 40, 44 (2004).
- 7) K. Nagata, S. Hikasa, J. Adhes. Soc. Jpn., 41, 13 (2006).
- 8) K. Nagata, S. Hikasa, K. Nishi, H. Iwabuki, J. Adhes. Soc. Jpn., 41, Nippon Gomu Kyokaishi, 79, 267 (2006).
- 9) K. Nagata, S. Hikasa, D. Sakaki, K. Kobayashi, K. Miyahara, T. Izumi, T. Suda, M. Toyohara, A. Kato, Y. Nakamura, J. Adhes. Soc. Jpn, 42, 343 (2007).
- 10) S. Hikasa, K. Nagata, K. Maekawa, M. Yoshihara, Y. Komiya, Koubunshi Ronbunshu, 61, 573 (2004).
- 11) K. Nagata, J. Adhes. Soc. Jpn., 42, 341 (2006).

- 12) K. Nagata, S. Hikasa, K. Kato, S. Yahiro, T. Izumi, Y. Yamaura, A. Kato, 15th Annual Meeting Jpn., Soc. Polym. Processing, 417 (2004).
- 13) K. Nagata, S. Hikasa, S. Yahiro, T. Izumi, Y. Yamaura, A. Kato, 17th Elastomer Touronkai, 102 (2004).
- 14) K. Nagata, S. Hikasa, K. Kato, S. Yahiro, T. Izumi, Y. Yamaura, A. Kato, 12th Filler Symposium, 5 (2004).
- 15) Y. Nakamura, S. Okabe, K. Shiota, S. Mori, T. Iida, K. Nagata, H. Nigo, J. Adhes. Soc. Jpn., **35**, 426 (1999).
- 16) Y. Nakamura, S. Okabe, T. Iida, K. Nagata, H. Nigo, Polymer & Polymer Composites, **7**, 33 (1999).
- 17) Y. Nakamura, H. Okumura, M. Yoshimoto, T. Iida, K. Nagata, H. Nigo, H. Yoshitani, T. Nishino, K. Nakamae, Polymer & Polymer Composites, **8**, 123 (2000).
- 18) Y. Nakamura, K. Nagata, Y. Tobita, N. Yokouchi, H. Nigo, and T. Iida, J. Adhes. Sci. Technol., **16**, 23 (2002).
- 19) Y. Nakamura, T. Goto, T. Usa, A. Harada, K. Takeuchi, T. Iida, K. Nagata, Network Polymer, **27**, 18 (2006).
- 20) Y. Nakamura, T. Usa, T. Gotoh, N. Yokouchi, T. Iida, K. Nagata, J. Adhes. Sci. Technol., **20**, 1199 (2006).
- 21) Y. Nakamura, T. Gotoh, H. Honda, T. Nakamata, S. Fujii, T. Iida, K. Nagata, J. Adhes. Soc. Jpn., **44**, 341 (2008).
- 22) Y. Nakamura, H. Honda, A. Harada, E. Tanji, T. Nakamata, S. Fujii, T. Iida, K. Nagata, Nippon Gomu Kyokaishi, **81**, 454 (2008).
- 23) S. Hikasa, K. Nagata, S. Yahiro, K. kato, Polymer Preprints, Japan, **54**, No. 2, 5412 (2005).
- 24) K. Nagata, S. Hikasa, S. Yahiro, K. kato, Polymer Preprints, Japan, **54**, No. 2, 5414 (2005).
- 25) K. Nagata, S. Hikasa, M. Fujiwara, K. kato, Polymer Preprints, Japan, **55**, No. 1, 2337 (2006).
- 26) K. Nagata, S. Hikasa, D. Sakaki, K. Kobayashi, I. Mihashi, R. Kawaguchi, K. Fukutake, H. Hirao, J. Adhes. Soc. Jpn., **37**, 309 (2001).

図12 OPM/SEBS系複合材料の引張強度

図13 OPM/SEBS系複合材料の伸び率

(a) 主成分の分布

(b) 主成分の分布

(c) SEBS

図14 OPM/SEBS系複合材料の断面観察

参考文献

- 1) K. Nagata, S. Hikasa, K. Kato, S. Yahiro, T. Izumi, Y. Yamaura, A. Kato, J. Adhes. Soc. Jpn., **38**, 38 (2003).
- 2) K. Nagata, S. Hikasa, K. Kato, S. Yahiro, T. Izumi, Y. Yamaura, A. Kato, J. Adhes. Soc. Jpn., **38**, 39 (2003).
- 3) Y. Nakamura, S. Hikasa, K. Kato, S. Yahiro, T. Izumi, Y. Yamaura, A. Kato, J. Adhes. Soc. Jpn., **38**, 39 (2003).
- 4) K. Nagata, S. Hikasa, K. Kato, S. Yahiro, T. Izumi, Y. Yamaura, A. Kato, J. Adhes. Soc. Jpn., **38**, 39 (2003).
- 5) Y. Nakamura, S. Hikasa, K. Kato, S. Yahiro, T. Izumi, Y. Yamaura, A. Kato, J. Adhes. Soc. Jpn., **38**, 39 (2003).
- 6) H. Nigo, S. Hikasa, K. Kato, S. Yahiro, T. Izumi, Y. Yamaura, A. Kato, J. Adhes. Soc. Jpn., **38**, 39 (2003).
- 7) K. Nagata, S. Hikasa, K. Kato, S. Yahiro, T. Izumi, Y. Yamaura, A. Kato, J. Adhes. Soc. Jpn., **38**, 39 (2003).
- 8) K. Nagata, S. Hikasa, K. Kato, S. Yahiro, T. Izumi, Y. Yamaura, A. Kato, J. Adhes. Soc. Jpn., **38**, 39 (2003).
- 9) K. Nagata, S. Hikasa, K. Kato, S. Yahiro, T. Izumi, Y. Yamaura, A. Kato, J. Adhes. Soc. Jpn., **38**, 39 (2003).
- 10) K. Nagata, S. Hikasa, K. Kato, S. Yahiro, T. Izumi, Y. Yamaura, A. Kato, J. Adhes. Soc. Jpn., **38**, 39 (2003).
- 11) K. Nagata, S. Hikasa, K. Kato, S. Yahiro, T. Izumi, Y. Yamaura, A. Kato, J. Adhes. Soc. Jpn., **38**, 39 (2003).