<総説>

(受理:平成24年7月13日)

モルフォロジーの制御による ポリプロピレン複合材料の耐衝撃性の向上 Improvement of Impact Resistance of Polypropylene Composites by Controlling of Morphology

日笠 茂樹*
Shigeki HIKASA

1. はじめに

ポリマー材料の開発では、分子設計による新規ポリマーの創出とならび、異種材料との複合化が重要な手段である。これは、複合材料では各素材の持つ長所を生かしながら短所を補うことや、副資材の添加が主材のもつ潜在能力を引き出すことなどが可能なためである。

ところで、ポリプロピレン (PP) をはじめとする汎用プラスチックは、特殊な機能を求められる機能材料ではなく、主に強度特性を重視する構造材料として用いられている。この構造材料には、静的な負荷により容易には変形しないこと (高弾性率) とともに、衝撃的な負荷によってすぐには破壊しないこと (高衝撃強度) が求められている。そのため、衝撃強度は弾性率と並び重要な特性である。

PP 材料では、高弾性率を得るためにしばしばフィラーが添加される。しかしながら、通常、フィラーの添加は、衝撃強度の低下を招く。一方、衝撃強度を向上させるエラストマーの添加は弾性率の低下を招く。そこで、弾性率と衝撃強度を両立するために、フィラーとエラストマーを併用した PP/エラストマー/フィラー 3 元複合材料が開発されてきた^{1~4)}。

このような PP/エラストマー/フィラー 3 元複合材料では、代表的な相構造 (モルフォロジー) として、エラストマー粒子とフィラー粒子とがそれぞれ独立にマトリックス中に分散する「独立粒子分散モルフォロジー」(図 1a) と、フィラーをコアとしエラストマーをシェルとするコア・シェル

図1 マトリックス/エラストマー/フィラー 3 元複合材料の代表的なモルフォロジー。

ル粒子がマトリックス中に分散する「コア・シェル粒子分散モルフォロジー」(図 1b) が考えられる。また、このような場合、相構造 (モルフォロジー) が弾性率や衝撃強度といった力学特性に大きく影響する^{1~3)}。

本稿では、このような複合材料のモルフォロジーと衝撃強度をはじめとした力学特性の関係について著者らの研究を中心に概説する。

2. 相互作用によるモルフォロジーのコントロール

PP/エラストマー/フィラー 3 元複合材料において、図

日笠 茂樹

略歴: 岡山県工業技術センター 研究開発部高分子グループ長
平成元年 岡山大学大学院工学研究科 (修士) 終了
山陽国策パルプ (現: 日本製紙ケミカル(株)) 入社
平成9年 岡山県工業技術センター勤務
平成24年 博士(工学) (大阪工業大学)
現在に至る
専門分野: プラスチック複合材料
趣味: サイクリング

* 岡山県工業技術センター 研究開発部高分子グループ
岡山市北区芳賀 5301 〒701-1296
Industrial Technology Center of Okayama Prefecture,
5301 Haga, Kita-ku, Okayama 701-1296, Japan
(平成24年日本接着学会進歩賞受賞)

1a, b に示した 2 つのモルフォロジーをコントロールする手段として、分散相ポリマーであるエラストマーにカルボキシル基などの官能基を付与してフィラーと相互作用させ、コアシェル粒子分散モルフォロジーを形成させる方法がある。Stricker ら⁵⁾ はマレイン酸変成したポリスチレン-*block*-ポリ(エチレン-ブテン)-*block*-ポリスチレン トリブロック共重合体 (SEBS) を用いてガラスビーズを、また、Long ら²⁾ はマレイン酸変成したエチレン-co-プロピレン共重合体 (EPR) を用いてタルクや炭酸カルシウム (CaCO_3) などのフィラーを被覆し、コアシェル粒子分散モルフォロジーを形成している。

このような変成ポリマーとフィラーとの相互作用を確認する手段としては、粘弾性測定が有用である。これは、フィラーを添加した変性ポリマーは官能基とフィラーとの相互作用のために分子運動が低下すること、そのためにガラス転移温度 (T_g) が高温側へシフトすることを検出するものである。

図 2⁶⁾ には著者らの研究例として、各種フィラーをアクリル系変性ポリマーに添加した際の、ガラス転移に由来する $\tan \delta$ ピーク温度の変化を示す。フィラー添加量とともにピーク温度が高温側へシフトしている。これは、フィラー添加により変性ポリマーの T_g が高温側へシフトしたことを意味する。フィラー種によってシフト量が異なるのは、フィラー種によってポリマーとの相互作用が異なるためである。すなわち、より相互作用の強いフィラーがより大きな T_g シフト量をもたらす。

このように、変性ポリマーの官能基とフィラーとの相互作用を用いて複合材料のモルフォロジーをコントロールすることが可能である。

以下、このモルフォロジーと力学特性の関係を詳細に記す。

図 2 フィラー添加によるアクリル系変性ポリマーの $\tan \delta$ ピーク温度のシフト。Mg(OH)₂ (○), Al(OH)₃ (●), CaCO₃ (□), Al₂O₃ (■), SiO₂ (△), Talc (▲)。

3. PP 複合材料のモルフォロジーと衝撃強度

3.1 従来法：コアシェル粒子分散モルフォロジーの形成による衝撃強度向上

冒頭に記したように、構造材料にとって衝撃強度は重要な特性である。この衝撃強度には、複合材料の相構造が大きく影響する。従来、コアシェル粒子分散モルフォロジーが独立粒子分散モルフォロジーよりも高い衝撃強度を与える例が多い^{2,5)}。これは、柔軟なエラストマーがフィラーを覆うことで、フィラー端部でのクラック発生や発生したクラックの進展が抑制されるためである。

図 3⁷⁾ には著者らの研究例として、PP/エラストマー/ CaCO_3 3 元複合材料のエラストマー量と衝撃強度の関係を示した。 CaCO_3 としては平均粒子径 $1.4 \mu\text{m}$ のものを用いた。エラストマーとして柔軟なアクリル系変成ポリマーを添加してコアシェル粒子分散モルフォロジーを形成させた場合 (○) は、未変成のエラストマーを添加して独立粒子分散モルフォロジーを形成させた場合 (□) と比較して衝撃強度が顕著に高い。

しかしながら、コアシェル粒子分散モルフォロジーでは独立粒子分散モルフォロジーと比較して弾性率が低い^{2,5,7)}。これは、エラストマーがフィラーを覆うことによって、フィラーによる弾性率向上効果が減殺されるためである。

このように、単純な複合化やコアシェル粒子分散モルフォロジーの形成といった手段では、弾性率と衝撃強度という 2 特性を十分に両立することは困難である。

3.2 新規な手法：微粒子フィラーを用いた独立粒子分散モルフォロジーの形成による衝撃強度向上

従来、PP/エラストマー/フィラー 3 元複合材料に関しては、 $1 \mu\text{m}$ 以上のフィラーを用いる例がほとんどであ

図 3 PP/エラストマー/ CaCO_3 3 元複合材料のエラストマー量と衝撃強度の関係。コアシェル粒子分散モルフォロジー (○), 独立粒子分散モルフォロジー (□)。

図4 PP/エラストマー/CaCO₃ 3元複合材料のCaCO₃体積分率と衝撃強度の関係。エラストマー体積分率(ϕ_e)=0.17, エラストマー:SEBS(●), C-SEBS(○)。

り^{2,5,7)}, 図3に示した著者らの例も1.4 μm のフィラーを用いている。これらの場合, 独立粒子分散モルフォロジーでは, フィラーがマクロな応力集中を誘起し, これが破壊の起点となり衝撃強度の低下を招く。

それでは, フィラー粒子径が小さく, マクロな応力集中を誘起し難い場合はどうであろうか?

図4⁸⁾には, 著者らの研究例として, PP/エラストマー/CaCO₃ 3元複合材料におけるCaCO₃体積分率(ϕ_f)と衝撃強度との関係を示した。フィラーとして用いたCaCO₃の平均粒子径は160 nmである。エラストマー体積分率(ϕ_e)は0.17である。エラストマーとしてSEBSを用いて独立粒子分散モルフォロジーを形成させた場合(●)と, カルボキシル基変成SEBS(C-SEBS)を用いてコアシェル粒子分散モルフォロジーを形成させた場合(○)とを対比して示している。図4より, フィラーであるCaCO₃の添加によって衝撃強度が飛躍的に向上している。また, 従来の多くの報告^{2,5,7)}と異なり, 独立粒子分散モルフォロジーがコアシェル粒子分散モルフォロジーよりも高い衝撃強度を与えた。

$\phi_f > 0.05$ において, コアシェル粒子分散モルフォロジーの衝撃強度が大幅に向上しているが, この領域ではCaCO₃添加量が過大なために, 一部のCaCO₃がマトリックスPP中に移行していることが確認されている。そのため, この衝撃強度の大幅な向上は, エラストマーとは独立してPP中に分散しているCaCO₃によるものと考えられる。

このように1 μm 以上のフィラーと160 nmのフィラーとでは, 衝撃強度に与える影響が異なっていた。また, フィラー粒子径が衝撃強度に影響を及ぼすことは野村ら⁹⁾によっても報告されている。そこで著者ら¹⁰⁾は, PP/エラストマー/フィラー3元複合材料においてフィラー粒子径が衝撃強度に与える影響について検討した。

図5 PP/エラストマー/CaCO₃ 3元複合材料のCaCO₃粒子径と衝撃強度の関係。CaCO₃体積分率(ϕ_f): 0.04。エラストマー体積分率(ϕ_e): 0.10(○), 0.12(□), 0.15(▲), 0.17(●), 0.20(■)。

図5¹⁰⁾には, PP/エラストマー/フィラー3元複合材料の衝撃強度に及ぼすフィラー平均粒子径の影響を示した。フィラーとして平均粒子径120から1200 nmのCaCO₃を用い, ϕ_f は, 約0.04である。エラストマーとしてSEBSを用い, ϕ_e は0.10から0.20まで変量した。図5より, 衝撃強度はエラストマー量とフィラーの平均粒子径の双方に大きく影響を受けている。

ここにおいて, PP/エラストマーブレンドの破壊形態は, $\phi_e \leq 0.12$ では脆性破壊であり, $\phi_e \geq 0.15$ では延性破壊であった。これにフィラーを添加した3元複合材料の破壊については, PP/エラストマーブレンドが脆性破壊を示す $\phi_e \leq 0.12$ では, フィラーの粒子径が小さくなるのにもなって衝撃強度がゆるやかに向上した。一方, PP/エラストマーブレンドが延性破壊を示す $\phi_e \geq 0.15$ では, 衝撃強度ははるかに高く, また, フィラー平均粒子径500 nmで最大値を示した。

このように, フィラー粒子径が複合材料の衝撃強度に及ぼす影響は, ポリマー成分の破壊形態(脆性破壊あるいは延性破壊)によって大きく異なった。そのため, フィラー添加による衝撃強度向上のメカニズムは, これら2つの場合で異なると考えられる。

まず, PP/エラストマーブレンドが延性破壊を示す場合について記す。この場合, フィラーによる衝撃強度向上のメカニズムは, エラストマーによるものとはほぼ類似と考えられる。すなわち, マトリックスPPとフィラーの界面が剥離し, さらにマトリックスが延伸伸張するので, フィラー粒子の周囲にボイドが発生する。衝撃変形時にはこれら分散粒子(エラストマーおよびフィラー)がボイドとして機能するため, 材料内部での応力状態が平面歪み状態から平

面応力状態へと変化する。そのため材料中でのマクロな応力集中が緩和され、塑性変形が容易となる。この塑性変形時に歪エネルギーが消費され、衝撃強度が向上する^{11~15)}。この場合、フィラーサイズが一定範囲を超えて大きいと、マクロな応力集中を招き、クラック発生から全面的破壊へと進んでしまう。平均粒子径 1200 nm の CaCO_3 粒子で衝撃強度が向上しなかったのはこのような理由によると考えられる。

一方、平均粒子径 500 nm 以下では、粒子径が小さくなるのにもなって衝撃強度がゆるやかに低下した。これは、あまりにも小さいフィラーは、衝撃力が加えられた際に、十分な大きさのボイドを生成できないためと考えられる^{10, 16, 17)}。

次に、PP/エラストマーブレンドが脆性破壊を示す場合について記す。この場合、衝撃力が加えられた際にポリマー相が十分に延伸伸張できないため、十分な大きさのボイドが生成せず、延性破壊時のような衝撃強度の飛躍的な向上は見られない。しかしながら、PP/フィラー界面が剥離することによって一部のエネルギーが消費される。そのために、衝撃強度の幾分かの向上が見られる。この場合、同一の ϕ_f では粒子径のより小さなフィラーはより大きなフィラーよりも界面面積が大きい。そのために、より小さなフィラーを用いると界面剥離時のエネルギー消費が大きく、より高い衝撃強度が実現されたと考えられる¹⁰⁾。

図 6¹⁰⁾ には、PP/エラストマー/フィラー 3 元複合材料のアイゾット衝撃破壊試験片内部の破壊状態を観察した結果を示した。エラストマーとしては SEBS を、フィラーとしては平均粒子径 500 nm の CaCO_3 を用いた。a は $\phi_e = 0.12$, $\phi_f = 0.05$, b は $\phi_e = 0.17$, $\phi_f = 0.07$ である。脆性破壊を示す場合 (a), マトリックス/フィラー界面が剥離していたが、フィラーの周囲には大きなボイドが観察されなかった。一方、延性破壊を示す場合 (b), フィラーの周囲に大きなボイドが観察された。これらの結果は、延性破壊を示す場合には、フィラー由来のボイドが形成され、その作用によって衝撃強度が飛躍的に向上するが、脆性破壊を示す場合には、十分なボイド形成ができず、そのために衝撃強度の飛躍的な向上が起きなかったという上記のメ

カニズムを支持する。

なお、このメカニズムではマトリックス/フィラー界面が容易に剥離することが重要である。

4. PP 複合材料のモルフォロジーと弾性率

冒頭にも記したように、PP は構造材料として用いられることが多く、衝撃強度とともに、弾性率も重要な特性である。複合材料では、この弾性率もモルフォロジーに大きく影響される^{1~3)}。

変成エラストマーでフィラーを被覆したコアシェル粒子分散モルフォロジーでは、独立粒子分散モルフォロジーと比較して弾性率が低い^{2, 5, 7)}。これは、フィラーによる補強効果がエラストマーに被覆されることによって減殺されるためである。図 7¹⁸⁾ には、著者らの研究例として、PP/エラストマー/ CaCO_3 3 元複合材料における ϕ_f と弾性率の関係を、エラストマーとして SEBS を用いた独立粒子分散モルフォロジー (▲) と、エラストマーとして C-SEBS を用いたコアシェル粒子分散モルフォロジー (○) を対比して示した。 ϕ_e は 0.17 である。フィラーとして平均粒子径 160 nm の CaCO_3 を用いた。独立粒子分散モルフォロジーよりも、コアシェル粒子分散モルフォロジーは低い弾性率を与えた。

ところで、複合材料において、この弾性率を予測する計算式がいくつも提案されている。その中でも、フィラーなどの分散体が球である場合、Nielsen 式¹⁹⁾ が代表的である。この Nielsen 式は、元来、2 元系で用いられる式であるが、Stricker ら²⁰⁾ は、これを 3 元系に拡張した。

Stricker ら²⁰⁾ による独立粒子分散モルフォロジーに関する弾性率計算式を式 (1) に示す。

図 7 PP/エラストマー/ CaCO_3 3 元複合材料の CaCO_3 体積分率 (ϕ_f) と弾性率の関係。エラストマー: SEBS (▲), C-SEBS (○)。実線: 式 (1) による予測値。点線: 式 (2) による予測値。破線 ($\phi_f \leq 0.05$): 式 (4) による予測値。破線 ($\phi_f \geq 0.05$): CaCO_3 がエラストマーとマトリックスを各々補強するとして計算した予測値。

図 6 アイゾット衝撃破壊試験片内部の破壊状態。PP/エラストマー/ CaCO_3 (v/v): 82.9/12/5.1 v/v (a), 75.7/17/7.3 v/v (b)。

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1 - \Psi_e B_e \varphi'_e}{1 + A_e B_e \varphi_e} \times \frac{1 + A_f B_f \varphi_f}{1 - \Psi_f B_f \varphi_f} \quad (1)$$

ここで、 $\varphi'_e = \varphi_e / (1 - \varphi_f)$ 、 $A_e = (8 - 10\nu_m) / (7 - 5\nu_m)$ 、 $A_f = (7 - 5\nu_m) / (8 - 10\nu_m)$ 、 $B_e = (E_m - E_e) / (E_m + A_e E_e)$ 、 $B_f = (E_f - E_m) / (E_f + A_f E_m)$ 、 $\Psi_f = 1 + \varphi_f \{ (1 - \varphi_f^{\max}) / (\varphi_f^{\max})^2 \}$ 、 $\Psi_e = 1 + \varphi'_e \{ (1 - \varphi_e^{\max}) / (\varphi_e^{\max})^2 \}$ である。また、 E_e 、 E_m 、 E_f および E_c は、それぞれ、複合材料、マトリックス、フィラーおよびエラストマーの弾性率である。 φ_f および φ_e はフィラーおよびエラストマーの体積分率、 $\varphi^{\max}$ は粒子最大充填量、 ν_m はマトリックスのポアソン比である。

図7の実線は式(1)により計算された予測値である。図7より明らかなように、独立粒子分散モルフォロジーでは、式(1)と実験値(▲)は良好な一致を示し、この式を用いて弾性率を良好に解析できる。

さらに Stricker ら²⁰⁾ は、コアシェル粒子分散モルフォロジーについても弾性率を予測する計算式を記している。これを式(2)に示す。また、図7の点線は式(2)により計算された予測値である。式(2)ではフィラーはエラストマー増量材としてのみ機能すると仮定しているため、実験値(○)と予測値(点線)の解離が大きい。

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1 - \Psi_e B_e (\varphi_e + \varphi_f)}{1 + A_e B_e (\varphi_e + \varphi_f)} \quad (2)$$

著者ら¹⁸⁾ は、コアシェル粒子分散モルフォロジーに関して良好な適合性を示す以下の式を提案した。この式を用いる場合、モルフォロジーの観察が重要となる。

$\varphi_f \leq 0.05$ において、コアシェル粒子の弾性率(E_{e1})は Nielsen 正規系の計算式(式(3))¹⁹⁾ から予測でき、エラストマー単独粒子の弾性率(E_{e0})よりも高くなるはずである。

$$\frac{E_{e1}}{E_{e0}} = \frac{1 + AB\varphi_f}{1 - \Psi B\varphi_f} \quad (3)$$

式(3)において、 A 、 B 、 Ψ は各々、以下で与えられる。 $A = (7 - 5\nu_e) / (8 - 10\nu_e)$ 、 $B = (E_f - E_{e0}) / (E_f + AE_{e0})$ 、 $\Psi = 1 + \varphi_f \{ (1 - \varphi_f^{\max}) / (\varphi_f^{\max})^2 \}$

また、 ν_e はエラストマーのポアソン比である。

エラストマー粒子の弾性率(E_e)として式(3)より導出される E_{e1} を用い、エラストマー体積分率(φ_e)としてエラストマー量と内包されるフィラー量の和を用いると、3元複合材料の弾性率は Nielsen 反転系の計算式(式(4))により予測される¹⁹⁾。

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1 - \Psi B_i \varphi_e}{1 + A_i B_i \varphi_e} \quad (4)$$

この式(4)において、 A_i 、 B_i 、 Ψ は以下で与えられる。 $A_i = (8 - 10\nu_m) / (7 - 5\nu_m)$ 、 $B_i = (E_m - E_e) / (E_m + A_i E_e)$ 、 $\Psi = 1 + \varphi_e \{ (1 - \varphi_e^{\max}) / (\varphi_e^{\max})^2 \}$

図7において、 $\varphi_f \leq 0.05$ の範囲における破線は、式(4)により計算された予測値である。この式は、コアシェル

粒子を形成する場合、フィラー添加による弾性率の変化が極めて小さいことを予測する。これは、フィラーによるエラストマー増量効果とフィラーによるエラストマー補強効果が相殺されるためである。 $\varphi_f \leq 0.05$ の範囲における図7の破線(予測値)は実験値(○)と良く一致した。

$\varphi_f > 0.05$ においては、内包限界量を越える CaCO_3 粒子がマトリックス PP 中に分散する部分コアシェルモルフォロジーとなる¹⁸⁾。そのため、エラストマーである C-SEBS に内包された CaCO_3 粒子は式(3)に従って C-SEBS を補強し、マトリックス PP 中の CaCO_3 粒子は PP を補強するはずである。 $\varphi_f > 0.05$ の範囲における図7の破線は上記の考えによる予測値を示し、実験値と良く一致した。このように、この弾性率モデル式はモルフォロジーを良く反映し、この式を用いることによって弾性率をかなり正確に解析できる¹⁸⁾。

このように、弾性率はモルフォロジーに大きく影響される。

一方、界面の接着性は弾性率にはあまり影響しない。これは、弾性率が微小変形で測定されるため、界面が接着しているか否かにかかわらず界面が接触しており、応力伝達が十分だからである。

5. PP 複合材料のモルフォロジーと引張降伏応力

材料の力学特性において、引張降伏応力は、弾性率や衝撃強度とともに重視される特性である。

複合材料において、この引張降伏応力には弾性率と異なり、異種材料間の界面接着が大きく影響する。Wang ら²¹⁾ や著者ら²²⁾ は、無水マレイン酸変性 PP を用いてマトリックス/フィラー界面を接着させると、未接着と比較して引張降伏応力が大きく向上することを報告している。これは、マトリックス/フィラー界面が接着することによって界面が剥離しにくくなり、微小変形ではない引張降伏時にもフィラーに十分に応力が伝達されるためである。

一方、引張降伏応力の値から界面の接着性を評価する試みもなされている。

Pukanszky ら²³⁾ は粒子分散系複合材料の引張降伏応力から界面接着を評価する式として式(5)を提案している。

$$\frac{\sigma_c}{\sigma_m} = \frac{1 - \varphi_d}{1 + 2.5\varphi_d} \exp(B\varphi_d) \quad (5)$$

ここで、 σ_c は複合材料の引張降伏応力、 σ_m はマトリックスの引張降伏応力、 φ_d は分散相の体積分率であり、 B は、マトリックスから分散相への応力伝達に関するパラメーターである。

式(5)は、式(6)のように変形できる。式(6)を用いると B の値は実験から得られたグラフの直線の傾きとして算出できる。

$$\ln\left(\frac{\sigma_c}{\sigma_m} \times \frac{1+2.5\varphi_d}{1-\varphi_d}\right) = \ln \sigma_c(\text{rel.}) = B\varphi_d \quad (6)$$

分散相がフィラーの場合、界面が接着していれば、応力がフィラーに十分に伝達されるため高い引張降伏応力が得られ、 B の値が大きくなる。一方、界面が未接着であれば、フィラーに応力が十分には伝達されないで引張降伏応力は小さくなり、 B の値も小さくなる。

しかし、分散相がエラストマーであれば、 B の値は界面接着に関係なく小さい値となる。これは、分散するエラストマー粒子の弾性率が低いために、たとえマトリックス/エラストマー界面が接着していても、エラストマー粒子には応力が十分には伝達されないためである。

図8¹⁸⁾は、著者らの研究例としてPP/SEBS (●), PP/C-SEBS (○), PP/CaCO₃ (△) の各々の2元複合材料に関して、 B 値を評価した結果である。 $\ln \sigma_c(\text{rel.})$ と φ_d との関係を示した。このグラフは各々の2元複合材料について直線近似できる。最小二乗法により求めた B の値から、マトリックスPPからSEBSやC-SEBSといったエラストマーへの応力伝達は、PPからCaCO₃への応力伝達よりもやや大きいことが示される。

このことは、PP/CaCO₃ 2元複合材料では界面が容易に剥離するのに対し、PP/エラストマー2元複合材料(PP/SEBSあるいはPP/C-SEBS)では、エラストマーが柔軟なために、引張降伏時にもエラストマーはマトリックスPPの変形に追従可能であり、そのため、PP/エラストマー界面が剥離せず、PPからエラストマーへ応力の一部が伝達されるためと考えられる。

このように、2元系であれば、引張降伏応力より応力伝達に関わるパラメーター(B)を算出できる。また、この B 値は界面接着を反映している。

さらに、この式を3元系に拡張した式も提案されている⁵⁾。これを式(7)に示す。式(7)では、PP/エラストマー、PP/フィラーの各々2元系にて B 値を算出し、これ

図8 引張降伏応力より応力伝達に関するパラメーター B 値の算出

をPP/エラストマー/フィラー3元系の式に代入する。

$$\frac{\sigma_c}{\sigma_m} = \frac{1-\varphi'_e}{1+2.5\varphi'_e} \exp(B_e\varphi'_e) \times \frac{1-\varphi_f}{1+2.5\varphi_f} \exp(B_f\varphi_f) \quad (7)$$

式(7)において、 φ'_e は以下で与えられる。

$$\varphi'_e = \varphi_e / (1 - \varphi_f)$$

この計算式によれば、3元複合材料では、引張降伏応力は φ_f とともに低下することが予測される。

図9¹⁸⁾には、著者らの研究例として、独立分散モルフォロジーを形成するPP/SEBS/CaCO₃ およびコア-シェル分散モルフォロジーを形成するPP/C-SEBS/CaCO₃ 3元複合材料の引張降伏応力が φ_f によって変化する様子を示した。 φ_e は0.17である。

図9の点線は式(7)により計算された予測値である。PP/SEBS/CaCO₃ 複合材料の引張降伏応力の実験値(●)は φ_f の増加とともに徐々に低下し予測値とほぼ一致した。しかしながら、PP/C-SEBS/CaCO₃ 複合材料では、実験値(○)は φ_f の増加とともに徐々に低下したが、予測値よりも高かった。

これらの結果は以下のように考えられる。式(7)はエラストマーおよびフィラーの各々の B 値を個別に算出し、それらを1つの式に統合しており、独立分散モルフォロジーを形成する場合に適用できる式である。SEBSとCaCO₃とを併用した場合、この独立分散モルフォロジーが形成されたため、式(7)による予測値と良く一致したと考えられる。

一方、C-SEBSとCaCO₃とを併用した場合の引張降伏応力が予測値よりも高い理由は以下のように考えられる。CaCO₃粒子の一部はC-SEBS中に内包され、コア-シェル粒子を形成する。C-SEBS中に内包されたCaCO₃粒子はC-SEBS粒子を補強するため、マトリックスPPから

図9 PP/SEBS (C-SEBS)/CaCO₃ 3元複合材料における引張降伏応力のCaCO₃体積分率依存性(エラストマー体積分率(φ_e)=0.17)。

$\text{CaCO}_3/\text{C-SEBS}$ 粒子への応力伝達は C-SEBS 単独粒子へのそれよりも大きくなる。また、 CaCO_3 粒子が PP 中に存在すると引張降伏応力を低下させるが、その一部が C-SEBS 中に内包されているために見かけの CaCO_3 量が減少する。こういった要因が組み合わさって、 CaCO_3 粒子が引張降伏応力を低下させる作用が抑制されたと考えられる。

このように、コアシェル粒子を形成する場合、引張降伏応力の解析を行うための十分な精度を有する式は未だ提案されておらず、今後の課題であろう。

6. おわりに

プラスチック構造材料では、弾性率・引張降伏応力・衝撃強度などに代表される力学特性は重要な特性である。複合材料においては、この力学特性を制御するためには、モルフォロジーを設計・制御することが必要となる。今後、複合材料に関する研究が更に進むとともに、本稿がその一助となれば幸甚である。

文 献

- 1) K. Premphet and P. Horanont, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 1929 (2000).
- 2) Y. Long and R. A. Shanks, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1877 (1996).
- 3) Y. Long and R. A. Shanks, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 639 (1996).
- 4) 由井 浩, プラスチックス, **50**(10), 19 (1995).
- 5) F. Stricker and R. Mulhaupt, *Polym. Eng. Sci.*, **38**, 1463 (1998).
- 6) 永田員也, 日笠茂樹, 児子英之, 前川一彦, 吉原資二, 古宮行淳, 日本接着学会誌, **38**, 39 (2002).
- 7) 日笠茂樹, 永田員也, 前川一彦, 吉原資二, 古宮行淳, 高分子論文集, **61**, 573 (2004).
- 8) S. Hikasa, K. Nagata, and Y. Nakamura, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **23**, 1993 (2009).
- 9) 野村 学, 和田 薫, 成形加工シンポジア '90, 129 (1990).
- 10) 日笠茂樹, 永田員也, 中村吉伸, 高分子論文集, **67**, 615 (2010).
- 11) A. Takaki, I. Narisawa and T. Kuriyama, *Polym. Eng. Sci.*, **41**, 575 (2001).
- 12) Y. Matsuda, M. Hara, T. Mano, K. Okamoto and M. Ishikawa, *Polym. Eng. Sci.*, **45**, 1630 (2005).
- 13) Y. Matsuda, M. Hara, T. Mano, K. Okamoto and M. Ishikawa, *Polym. Eng. Sci.*, **46**, 29 (2006).
- 14) A. Takaki, I. Narisawa and T. Kuriyama, *Polym. Eng. Sci.*, **40**, 398 (2000).
- 15) 鈴木穂崇, 石川 優, 成形加工シンポジア '05, 79 (2005).
- 16) S. Molnar, B. Pukanszky, C. O. Hammer and F. H. J. Maurer, *Polymer*, **41**, 1529 (2000).
- 17) Z. Ling, W. Zhenghua, H. Rui, L. Liangbin and Z. Xinyuan, *J. Mater. Sci.*, **37**, 2615 (2002).
- 18) 日笠茂樹, 永田員也, 中村吉伸, 日本接着学会誌, **46**, 40 (2010).
- 19) L. E. Nielsen, 小野木重治, “高分子と複合材料の力学的性質”, 化学同人 (1976).
- 20) F. Stricker and R. Mulhaupt, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 1799 (1996).
- 21) J. Wang, J. F. Tunf, M. Y. Ahmad Fuad and P. R. Hornsby, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 1425 (1996).
- 22) 永田員也, 児子英之, 日笠茂樹, 伊藤亮治, 日本接着学会誌, **38**, 2 (2002).
- 23) B. Pukanszky, *Composites*, **21**, 255 (1990).

図4 CaCO_3 添加による引張強度の向上 (SEBS/CaCO₃ 系) (SEBS/CaCO₃ 系) (SEBS/CaCO₃ 系)

図5 CaCO_3 添加による衝撃強度の低下 (SEBS/CaCO₃ 系) (SEBS/CaCO₃ 系) (SEBS/CaCO₃ 系)