15503

誘電率による微粒子複合材料内粒子分散状態の計測

Estimation of the Filler Dispersion States in the
Composite Materials by Permittivity

久志本 築

援助対象者 Scholarship Student: 久志本 築 Kizuku KUSHIMOTO

東北大学大学院環境科学研究科 博士課程後期 1 年

Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University, PhD Student (D1)

E-mail: kizuku@mail.tagen.tohoku.ac.jp

研究指導者 Academic Leader: 加納 純也 Junya KANO

教授, Professor

E-mail: kano@tagen.tohoku.ac.jp

成果の概要

1. 緒言

無機酸化物微粒子, 高分子材料の発展は目覚しく, それに伴い, これら二つの材料の性質を組み合わせることが可能な微粒子複合材料の需要が急速に拡大している. この微粒子複合材料の機能の発現や性能の向上は, 一般に, 微粒子の分散状態を改善することで可能となる. そのため, この分散状態を評価することは, 微粒子複合材料のプロセス設計や品質管理において, 非常に重要といえる. ここで, 現在行われている微粒子分散状態の評価法調べると, 各種顕微鏡を用いた直接観察法や小角 X 線散乱法などが挙げられる^[1]. しかしながら, 直接観察法では非破壊での観察が困難であり, 材料全体を評価するためには大量の観察点が必要となり, 小角 X 線散乱法では多重散乱の影響などから高濃度での評価が難しい. そのため, 微粒子分散状態の非破壊かつ定量的な評価手法の開発は急務である.

そこで, 本研究では, 微粒子分散状態が材料物性に影響を及ぼすことを逆に利用し, 材料物性から微粒子分散状態を計測できるのではないかと考えた. また, 実用的かつ汎用的な計測方法を目指し, 材料物性の中でも, 微粒子の微視構造に鋭敏に変化し, 計測が非破壊, 迅速, 簡便かつ定量的な誘電率を用いることとした. 今回は, その第一段階として粒子径分布の誘電率への影響を既に提案された式による計算値と実測値を比較することで検討した.

2. 誘電率推算における理論式

微粒子分散系における誘電率の推算式は, いくつか報告されており, その中でも今回は以下に示す代表的な 2 つの推算式を用い, モデル系における実験結果とそれぞれ比較した.

一つ目に誘電率の推算によく用いられるものとして Power law model^[2]が挙げられ, 以下の Eq. (1) で表される.

$$\varepsilon^{\beta} = p_f \varepsilon_f^{\beta} + (1 - p_f) \varepsilon_m^{\beta} \quad (1)$$

ここで、 ε , ε_f , ε_m はそれぞれ、微粒子複合材料の誘電率、フィラー粒子の誘電率、母材の誘電率を表し、 p_f はフィラー粒子の体積含有率である。また、 β は任意の値を取る無次元数である。

二つ目に、球形粒子分散系における誘電率の理論式として、Wagner の理論式^[3]が挙げられ、以下の Eq. (2) で示される。

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} = \frac{\varepsilon_f - \varepsilon_m}{\varepsilon_f + 2\varepsilon_m} \phi \quad (2)$$

ここで、 ϕ はフィラー粒子の体積含有率である。

3. 実験結果および考察

既存の提案式から、微粒子複合材料における巨視的な誘電率が粒子径分布の影響されるかを検討するために、粒子径分布の幾何標準偏差 σ_g 、フィラーと母材の誘電率の大小関係が異なるサンプルについて誘電率を実測し、Eq. (1), (2) による計算値と比較した。各サンプルで使用了材料とその物性は以下の Table 1 にまとめた。各サンプルにおけるフィラー粒子は、完全に分散した状態となるように配置し、その後フィラー粒子の配置を固定するために母材を硬化させた。比誘電率の測定には、平行平板キャパシタンス法により測定した。印加電流は電圧 1.00 V, 周波数 100 kHz の交流電流とした。また、母材の誘電率はブランクの実測値を用い、フィラーの誘電率は文献値^[4]を用いた。

まず、Sample 1 の実験結果と Power law model による誘電率の推算式 Eq. (1) の β を変更した際の計算値を比較したところ Fig. 1 となり、 $\beta = 0.1$ のときに推算値と実測値が良好に一致することが確認された。同様の検討を Sample 2 の実験結果に対しても適用し比較した

ところ Fig. 2 となり、 $\beta \rightarrow 0$ としても一致する値が見つからなかった。このことは β は一定値を用いることはできず、一般的によく用いられる Power law model では汎用的に誘電率を推算することは困難であること意味し、微粒子複合材料における巨視的な誘電率は単純な統計モデルでは推算できないことを表している。

Fig. 1 Comparison with power law model and measured values for sample 1.

Fig. 2 Comparison with power law model and measured values for sample 2.

Table 1 Properties of sample materials

Sample	Matrix	Filler	Fraction [vol. %]	D_{50} [μm]	σ_g [-]	ε_r [-]	
						Matrix	Filler
1	Epoxy	Al_2O_3	0–15.2	5090	1.02	4.44	9.0
2	Gelatin	Al_2O_3	0–11.1	1440	1.22	112	9.0

次に、Wagner の理論式による誘電率の計算値と実測値を Sample 1, 2 それぞれについて比較したところ Fig. 3, 4 となった。これらのグラフから Sample 1 は理論値と実測値が良好に一致するが、Sample 2 については良好な一致がみられなかった。ここで、Wagner の理論式では粒子同士の相互作用はないと仮定していることを踏まえると考えると、Sample 2 のように粒子径が小さく、粒子径分布が存在するような系では、粒子個数が多くなり、粒子同士の間隔が相対的に狭くなる場合、粒子同士の相互作用が無視できなくなったため実測値との誤差が大き

Fig. 3 Comparison with Wagner's theoretical values and measured values for sample 1.

Fig. 4 Comparison with Wagner's theoretical values and measured values for sample 2.

くなったと考えられる。実際の材料では、さらに粒子径も小さく、粒子径分布のばらつきも大きくなると場合が多いと考えられるため、Wagner の理論式を用いて誘電率を推算することも難しいといえる。

以上のことから、微粒子複合材料の巨視的な誘電率を推算するためには、フィラー粒子の粒子径分布のばらつきとフィラー粒子径の微細化に伴う、粒子同士の相互作用を考慮する必要があることが示唆された。

4. まとめ

微粒子分散状態はフィラー粒子の粒子径分布を用いて定量的に評価されるが、固体材料中における非破壊かつ汎用的な計測手法は未だ存在しない。そこで、誘電率を用いた粒子径分布測定手法の開発を目指した。今回は、その第一段階として、微粒子複合材料の巨視的な誘電率を推算する上で考慮すべきパラメータについて、既存の提案式と比較することで検討した。結果、複合材料の誘電率はフィラー粒子の粒子径分布及び粒子径の影響が無視できないことがわかった。このことを逆に考えれば、微粒子複合材料において、誘電率と粒子径分布には相関があるということであり、その関係を推算することができれば、誘電率から粒子径分布を推算可能であると想定される。今後はこの関係を推算する手法を開発し、微粒子分散状態の新規推算手法の構築を目指す。

参考文献

- [1] 経済産業省, 「ナノ物質の管理に関する検討会 (第3回) 配布資料 2」, 2013, 35 pp.
- [2] K. K. Kärkkäinen, A. H. Sihvola and K. I. Nikoskinen, *IEEE T Geosci Remote*, 2000; 38(3):1303-1308.
- [3] 花井哲也, 「不均質構造と誘電率 物質をこわさずに内部構造を探る」, 吉岡書店, 2004, 304 pp.
- [4] 静電気学会, 「新版 静電気ハンドブック」, 株式会社オーム社, 1998, 1294 pp.

外部発表成果

口頭・ポスター発表

1. 久志本 築, 石原 真吾, 加納 純也, 下坂 厚子, 白川 善幸, 日高 重助, “誘電率による微粒子複合材料におけるフィラー粒子分散状態の高効率計測方法の開発”, 資源素材学会東北支部平成 28 年度春季大会, 仙台市, (ポスター, 2016 年 6 月 10 日).
2. 久志本 築, 下坂 厚子, 白川 善幸, 日高 重助, 石原 真吾, 加納 純也, 森山 美果, 萱野 義貞, “微粒子が分散した複合材料誘電率の推算”, 化学工学会第 48 回秋期大会, 徳島市, (オーラル, 2016 年 9 月 6 日～9 月 8 日, 化学工学会粒子・流体プロセス部会シンポジウム賞 (プレゼンテーション賞) 受賞).
3. 久志本 築, 石原 真吾, 加納 純也, 森山 美果, 箴部 周浩, 日高 重助, “誘電率による微粒子複合材料中フィラーの粒子径分布推算”, 化学工学会第 82 年会, 東京, (オーラル, 2017 年 3 月 6 日～8 日).