研究論文

ガラスビーズ充填エポキシ複合材料の力学特性に
及ぼす表面処理条件の影響高橋 清久^{*1}, 丹羽 紀人^{*2}, 永田 謙二^{*3}, 刈茅 孝一^{*4}

(1996年10月18日受付)

Effects of Surface Treatment Conditions on Mechanical Properties of
Glass Beads Filled Epoxy CompositesKiyohisa TAKAHASHI,^{*1} Norihito NIWA,^{*2} Kenji NAGATA^{*3}
and Kouichi KARUKAYA^{*4}

(Received October 18, 1996)

The effect of the surface treatment condition of glass beads by the γ -aminopropyltrimethoxysilane (APS) on the flexural properties and glass transition temperature (T_g) of the glass beads filled composite was investigated experimentally. Bisphenol A type of epoxy precursor (E828) and the curing agent ethylenediamine (EDA) were used. The flexural modulus, flexural strength and T_g of the composite reached to the maximum values at 1wt% of APS in an aqueous solution and the hydrolysis time of 30 min. Under the identical condition, the APS treated slide glass attained to the highest wettability with distilled water. These phenomena was explained consistently by the use of the crosslink structure model of APS molecules on the glass surface. On the other hand, in order to promote the chemical reaction between APS and E828, an attempt was made to mix the APS treated glass beads with E828 at 150°C before EDA was added. As a results, flexural properties and T_g enhanced remarkably compared to the 80°C mixing.

1. 結 言

複合材料の力学物性は、マトリックス/充填材界面の影響が大きく作用すると考えられており、充填材とマトリックスとの接着性及びぬれ性を向上させることが大きな課題となっている。無機充填材と有機マトリックスとの複合材料においては、分子内に無機官能基と有機官能基を持ち、有機/無機界面を親和・接着させるシランカップリング剤による表面処理が広く行われている。表面処理

剤には多くの種類がある他、処理の方法・条件も多数存在し、表面処理方法は対象によって様々である。当研究室ではこれまでに複合材料の界面改質として、種々のシランカップリング剤による表面処理を検討してきた¹⁻³⁾。しかし、同じ表面処理剤においても、処理方法によってガラスの表面状態が異なり、マトリックスとの反応性・親和性が変わることが考えられる。

そこで本研究では、ガラスビーズを充填したエポキシ複合材料の弾性率、強度、及びガラス転移温度 (T_g) に及ぼす表面処理条件の影響を検討した。シランカップリング剤水溶液の濃度、及びシランカップリング剤水溶液の加水分解時間を変えて試料を作製し、3点曲げ及び動的粘弾性測定を行った。また、アミノシランとマトリックスとの反応性についても検討し、ガラスビーズとエポキシとの界面の強化を試みた。

2. 実験方法

2.1 試 料

マトリックスとして熱硬化性であるエポキシ樹脂

^{*1~*3} 名古屋工業大学材料工学科 (466 名古屋市昭和区御器所町)

Department of Materials Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya 466, Japan

^{*1} 教授 Professor, ^{*2} 大学院生 Graduate Student, ^{*3} 助手 Assistant

^{*4} 積水化学工業株式会社京都技術センター (601 京都市南区上鳥羽上調子町2番地の2)
Kyoto Technology Center, Sekisui Chemical Co., Ltd., Kamichoushi-cho 2-2, Kamitoba, Minami-ku, Kyoto 601, Japan

EPIKOTE828(油化シェルエポキシ社製, 以下, E828 と略す) を, 硬化剤にはエチレンジアミン(片山化学社製, 以下, EDA と略す)を用いた。充填材としてガラスビーズ(東芝パロティーニ社製 GB731, 材質: ソーダ石灰ガラス)を用いた。ガラスビーズの粒径は $10\ \mu\text{m}$ から $60\ \mu\text{m}$ の分布を持ち, 平均粒径が $30\ \mu\text{m}$ である。ガラスビーズの表面処理剤として γ -アミノプロピルトリメトキシシラン(信越化学工業社製, 以下, APS と略す)を用いた。また, 接触角測定にはガラス板(材質: ソーダ石灰ガラス)を用いた。ただし, ガラスビーズ及びガラス板の表面の水酸基の数は定量していない。

2.2 表面処理方法

APS を蒸留水に所定濃度(0.1, 0.5, 1.5, 1, 2, 3 wt%) になるように調製し水溶液(200 g)を作る。そして一定時間(3, 20, 30, 40, 60, 90 min)加水分解する。この水溶液にガラスビーズを加え, 3分間攪拌し, ガラスビーズの表面処理を行う。なお, ガラスビーズは表面処理する前に, アルミ板上に載せ, ガスバーナーで20分間熱処理した。その後, 水溶液を吸引ろ過し, ガラスビーズを 110°C のオーブン中で20分間乾燥及びキュアする。さらに, 物理的吸着を除くために10分間メタノールで洗浄し

て再び吸引ろ過し, 室温で約1日間乾燥した。

次に, 接触角測定に用いたガラス板の表面処理方法を示す。APS を蒸留水に所定濃度になるように混合し水溶液を作る。そして一定時間加水分解する。この水溶液にガラス板を浸し, 3分間攪拌して表面処理を行う。その後, ガラス板を 110°C のオーブン中で20分間熱処理し, さらに物理的吸着を除くためにメタノールで10分間洗浄した。

2.3 複合材料の成形方法

脱泡した E828 (25 g) にガラスビーズ (13.5 g, 体積分率 20 vol%) を混合し, 80°C に加熱後もう一度脱泡する。EDA (2 g) を E828 に化学当量比 1:1 になるように加え攪拌し, 型に流し込み, 80°C のオーブンで30分間前硬化を行う。前硬化中に2分おきに試料を裏返し, ガラスビーズを分散させた。その後, 試験片を所定の寸法に切り出し, デシケーター(室温, 湿度 $30 \pm 5\ \text{RH}\%$) 中で24時間調整し, 130°C のオーブンで6時間後硬化を行う。

2.4 測定条件

三点曲げ試験: JIS K7055 に準拠し, 試料寸法 $50\ \text{mm} \times 15\ \text{mm} \times 2\ \text{mm}$, 支点間距離 32 mm, たわみ速度 $1\ \text{mm/min}$ で行い, 曲げ弾性率, 曲げ強度を評価した。10本試験を行い, 極端に値が異なるものを除いた7, 8本の平均をデータとして用いた。

動的粘弾性試験: 試料寸法を長さ 40 mm, 幅 5 mm, 厚さ 0.7 mm とし, チャック間距離 20 mm, 変位振幅 $60\ \mu\text{m}$, 測定周波数 1 Hz, 昇温速度 2°C/min , 引張りモードで測定した。tan δ のピーク温度を T_g とした。測定温度範囲は $30 \sim 180^\circ\text{C}$ とし, 動的粘弾性測定装置(セイコー電子工業(株)社製 DMS200)を用いた。5本の試験片から求めたガラス転移温度の平均値をデータとして用いた。

示差走査熱分析: 試料重量約 10 mg, 昇温速度 5°C/min の条件で測定した。測定温度範囲は $30 \sim 200^\circ\text{C}$ とし DSC220(セイコー電子工業(株)社製)を用いた。

接触角測定: ガラス板に約 $1.8\ \text{mm}^3$ の蒸留水をシリンジより垂直に滴下し, 室温での接触角を測定した。装置は, 協和界面科学(株)社製の接触角計 CA-D 型を用いた。接触角は 15 点測定し, その平均値を用いた。

3. 結果及び考察

3.1 表面処理剤濃度の影響

APS 濃度に対する曲げ特性を Fig. 1 に示す。曲げ弾性率, 曲げ強度は 1 wt% まで上昇している。しかし APS の濃度を 1 wt% より高くしても曲げ弾性率, 曲げ強度は増加しなかった。

Fig. 1 Effect of APS concentration on mechanical properties; (a) flexural modulus and (b) flexural strength.

Fig. 2 Effect of APS concentration on the glass transition temperature (T_g) of composite.

また動的粘弾性測定を行い、 T_g を評価した。その結果をFig. 2に示す。 T_g はAPS濃度1wt%まで上昇し、これ以降の濃度では低下傾向を示した。これは3点曲げ試験における曲げ強度と同様の傾向である。

本実験では100 gのビーズすなわち約4 m²のガラス

Fig. 3 Effect of APS concentration on the contact angle of water on the surface treated slide glass.

表面を、APS 2 gで処理した場合が最もよい物性を示した。APS 1 gで354 m²を処理できる⁴⁾ことを考慮すると、過剰の処理剤を用いたことになる。これはすべてのAPSがガラス表面と反応していないことを示唆してい

(a)

(b)

(c)

(d)

Fig. 4 Scanning electron micrographs of the fracture surface of (a) untreated composite specimen, (b) 0.1 wt% APS treated composite specimen, (c) 1 wt% APS treated composite specimen and (d) 3 wt% APS treated composite specimen.

る。

次に APS 濃度の変化によるガラス表面状態を調べるために、ぬれ試験を行った。種々の濃度で表面処理を施したスライドガラスに蒸留水を滴下し、その接触角を測定した。その結果を Fig. 3 に示す。ただし、表面処理を施していないガラス表面の接触角は約 30 度であった。濃度 1 wt% で接触角は極小を示し、水とのぬれ性、すなわち親水性が最もよくなっている。つまりこの条件でアミノ基、または水酸基が表面に最も多く現れ、これ以上の濃度では増加しないと考えられる。

また各試料を液体窒素下で破断し、走査型電子顕微鏡で破面を観察した (Fig. 4)。未処理 (a) がビーズ/マトリックス界面で破断しているのに対し、0.1 wt% の APS で処理した場合 (b) は、ビーズ/マトリックス界面が接着している。1 wt% (c) になるとさらに接着性が上がり、マトリックス部分で破壊が生じている。3 wt% (d) では

Fig. 5 Molecular structure model of APS on the glass surface.

1 wt% とほとんど変化は観察されなかった。以上より APS 濃度 1 wt% で接着性は最高値に達すると考えられる。これは先の実験結果とも一致している。

以上の結果を Ishida⁵⁾ 及び Ikuta⁶⁾ の報告を参考にしたモデル図 (Fig. 5) を用いて説明する。(a) 低濃度域ではガラス表面上に APS 分子が少なく、APS のアミノ基がガラス表面上の水酸基、または APS のシラノール基と水素結合を形成している。これは、未処理の接触角 30 度が、0.1 wt% 処理で 65 度になったことから、APS のアルキル部分がガラス表面を覆っていることが予測できる。これを考慮すると、エポキシと反応可能なアミノ基は比較的少なく、 T_g 、弾性率、強度が低い値を示したことが説明できる。(b) 濃度 1 wt% までは接触角が低下することから、エポキシとの界面に現れるアミノ基が増加すると考えられる。このため界面接着性が向上し、 T_g 、弾性率、強度が増大したものと推測される。(c) しかし濃度が 1 wt% を越えると、エポキシとの界面に現れるアミノ基の数は飽和に達し、このため T_g 、弾性率、強度は増大しないと考えられる。また Ikuta⁶⁾ の報告を参考にすると、濃度 2 及び 3 wt% で曲げ強度と T_g が幾分低下傾向を示し、接触角もわずかながら増加傾向を示したのは、界面層の厚さと緩い網目構造によるものではないかと推測される。

3.2 加水分解時間の影響

加水分解時間に対する曲げ特性を Fig. 6 に、また T_g を Fig. 7 に示す。ただし APS 濃度は、 T_g 、曲げ弾性率、曲げ強度が最高値に達した 1 wt% とした。

加水分解時間 30 分で、曲げ弾性率、曲げ強度、 T_g はいずれも最高値に達している。シランカップリング剤は水と反応してメトキシ基が水酸基になる。生成したシラノール基は反応性が高いためシランカップリング剤間で反応し、シロキサン結合を形成する。加水分解時間 30 分で最もよい物性に達したことから、ある程度シロキサン結合を形成したオリゴマー状態であるほうが、アミノ基が表面に多く現れると考えられる。しかし 30 分以上の時間では APS 同士の結合が進み、オリゴマーはより大きくなることが予想される⁷⁾。オリゴマー状態では、シラノール基が消費されシロキサン結合に変わるため、シラノール基が相対的に減少することと、立体障害によりシラノール基が反応しにくいことが考えられる。そのためガラス表面とオリゴマーの結合、またはオリゴマーとオリゴマーの結合密度が低くなることが考えられる。ガラス表面の水酸基と APS との反応、及び APS とエポキシ樹脂との反応が共に起こったとき、ガラスとエポキシとの接

Fig. 6 Effect of hydrolysis time on mechanical properties; (a) flexural modulus and (b) flexural strength.

Fig. 7 Effect of hydrolysis time on the glass transition temperature (T_g) of composite.

着性が発現する。このため、たとえ APS がエポキシ樹脂と化学結合していたとしても、ガラス表面と APS オリゴマーの結合、または APS オリゴマー同士の結合が弱くなれば、エポキシとガラスとの接着性は低下する。

また加水分解時間の違う溶液で表面処理を施したスライドガラスに蒸留水を滴下し、ぬれ試験を行った結果を Fig. 8 に示す。加水分解時間 30 分で水との接触角は極小に達している。この結果からも加水分解時間 30 分におい

Fig. 8 Effect of hydrolysis time on the contact angle of water on the surface treated slide glass.

Fig. 9 DSC measurement of (a) E828/EDA and (b) E828/APS. Heating rate 5°C/min.

て、ガラス表面上に現れるアミノ基または水酸基の数が最高に達すると推察される。

3.3 アミノシランとエポキシの反応の向上

APS はマトリックスとガラスを反応させる役割をしており、そのアミノ基の反応性が重要である。そこでエチレンジアミン、及び APS の各アミノ基と E828 との反応性を DSC の昇温実験により比較した (Fig. 9)。E828 と EDA が 88°C で反応するのに対して、E828 と APS は 120°C で反応している。これは APS の末端にメトキシシラン分子があるため立体障害が生じ、反応性が低下したものと考えられる。

また E828/APS において各温度で DSC の等温実験を行った (Fig. 10)。前硬化温度である 80°C では発熱ピークは得られていない。一方 APS の反応温度の 120°C 以上では発熱ピークが得られた。150°C での反応終了時間は 6 分であった。

この結果より、E828、APS 処理ガラスビーズ、及び EDA を同時に 80°C で硬化させると、E828 と EDA の反応が起こるだけで、エポキシと APS との反応はあまり

Fig. 10 Isothermal measurement of E828/APS system.

起こらないと考えられる。つまり APS とエポキシの反応は 80°C ではわずかで、130°C の後硬化時に多く起こると考えられる。しかしマトリックス樹脂が前硬化段階で固体になっているために APS と E828 との反応は起こりにくいことが予想される。そこで APS と E828 の反応温度以上である 150°C で E828 とガラスビーズを 10

分間攪拌し、これを 80°C に冷却した後、エチレンジアミンを加える方法を検討した。

80°C で混合した系と 150°C で混合した系において、曲げ特性、 T_g に及ぼすシランカップリング剤濃度の影響をそれぞれ Figs. 11, 12 に示す。曲げ弾性率、曲げ強度、 T_g は 80°C 混合系、150°C 混合系ともに濃度 1 wt% まで上昇している。そして 150°C 混合系は 80°C 混合系に比

Fig. 12 Relationship between APS concentration and T_g , mixing glass beads with E828 at 80°C (○) or 150°C (●).

Fig. 11 Relationship between APS concentration and mechanical properties, mixing glass beads with E828 at 80°C (○) or 150°C (●).

Fig. 13 Relationship between hydrolysis time and mechanical properties, mixing glass beads with E828 at 80°C (○) or 150°C (●).

Fig. 14 Relationship between hydrolysis time and T_g , mixing glass beads with E828 at 80°C (○) or 150°C (●).

べ、いずれも高い値を示している。これは 80°C 混合系では反応できなかった APS が 150°C 混合により反応し、界面接着をより強固に形成したためと考えられる。

また同じ系において、曲げ特性、 T_g に及ぼす加水分解時間の影響をそれぞれ Figs. 13, 14 に示す。この系においても曲げ弾性率、曲げ強度、 T_g は加水分解時間 30 分まで増加し、150°C 混合系が 80°C 混合系より、いずれも高い値を示した。

以上のことから、APS をエポキシと反応しやすい状態にした後に、実際に APS とエポキシを完全に反応させることによって高い物性が得られることが明らかになった。

4. 結 論

APS 濃度 1 wt%, 加水分解時間 30 分で曲げ弾性率、

曲げ強度、 T_g は最高値に達した。またぬれ試験においては曲げ弾性率、曲げ強度、 T_g が最高値に達する条件において、蒸留水との接触角は最低値を示した。シランカップリング剤濃度、及びシランカップリング剤水溶液の加水分解時間による界面構造の変化と力学物性の関係をモデル図を使って説明した。

また APS の反応性が EDA に比べ低いことを考慮して、EDA を加える前にエポキシとガラスビーズを 150°C で混合し、エポキシと APS とを反応させる方法を試みた。その結果曲げ弾性率、曲げ強度が向上し、高い T_g が得られた。

参 考 文 献

- 1) 刈茅孝一, 高橋清久: 日本複合材料学会誌, **21** (1995), 8-14.
- 2) 刈茅孝一, 高橋清久: 日本複合材料学会誌, **21** (1995), 69-78.
- 3) 刈茅孝一, 高橋清久: 日本複合材料学会誌, **21** (1995), 104-111.
- 4) 井出文雄: 界面制御と複合材料の設計, シグマ出版, 東京 (1995), pp. 45-46.
- 5) H. Ishida: *J. Colloid Interface Sci.*, **74** (1980), 396-404.
- 6) N. Ikuta: *Bulletin of Osaka Municipal Technical Research Institute*, **92** (1991), 55-66.
- 7) H. Ishida: in *The Interfacial Interactions in Polymeric Composites*, ed by G. Akozali, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands (1993), pp. 169-199.