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
カップリング剤ブレンドの効果永田 謙二^{*1}, 中西 浩二^{*2}, 富田 和仁^{*2}, 高橋 清久^{*3}

(2002年1月7日受付)

Effects of Blending of Coupling Agents on Mechanical Properties of
Glass Beads Filled Epoxy CompositesKenji NAGATA,^{*1} Koji NAKANISHI,^{*2} Kazuhito TOMITA^{*2} and Kiyohisa TAKAHASHI^{*3}

(Received January 7, 2002)

A polymer type silane coupling agent (PCA) and the blend of PCA with a low molecular type silane coupling agent (APS or AAPS) were used for the surface treatment of glass beads. Effects of PCA and the blending ratio of PCA/APS or PCA/AAPS on the mechanical properties of glass beads filled epoxy composites were investigated. The results obtained are as follows. (1) PCA is effective for the improvement of fracture toughness of the composite. (2) Both of the flexural modulus and flexural strength of the composite are improved by the blending of PCA with APS or AAPS, compared to the individual surface treatment by PCA, APS or AAPS. (3) Each of the flexural strength, fracture toughness and Izod impact strength of the composite shows a maximum at the blend ratio of PCA/APS=50/50 or PCA/AAPS=40/60.

1. 結 言

ガラス粒子充填高分子複合材料では、ガラスと高分子との接着性を高めるために各種シランカップリング剤が用いられている^{1~4)}。従来の低分子型カップリング剤を用いた場合、複合材料の弾性率は向上するが、ガラス粒子の周囲に応力集中が起こり、破壊靱性や衝撃強度は低下する傾向にある⁵⁾。これに対して最近開発された高分子型のシランカップリング剤 (PCA) は、主鎖が長いシロキサン結合であり、屈曲性に富みガラス粒子周囲の応力集中を緩和し、複合材料の靱性、耐衝撃性の向上が期待される⁵⁾。また、側鎖に無機官能基 (アルコキシ基)、有機官能基 (エポキシ基、水酸基等)、および有機化合物との相溶性を高める基 (ポリエーテル基、アルキル基等)

を持っている。このため無機充填材、有機マトリックスと化学結合を形成し処理効果が長期間安定であり、かつ有機マトリックス中での無機充填剤の分散性を高める効果がある。さらに PCA は高分子量体であるため揮発性が低く、処理効率が高い等の長所を持つ⁵⁾。

本報告ではガラスビーズの表面処理に高分子型シランカップリング剤 (PCA) の適用を試み、ガラスビーズ充填エポキシ複合材料の曲げ弾性率、曲げ強度、破壊靱性、および衝撃強度に及ぼす表面処理剤の影響を検討する。まず、従来の低分子型シランカップリング剤 (APS, AAPS) と高分子型シランカップリング剤 (PCA) との表面処理効果を比較する。次に、PCA と APS または AAPS とのブレンドによりガラスビーズを表面処理し、そのブレンド比とガラスビーズ充填エポキシ複合材料の力学特性との関係を検討する。

2. 実 験

2.1 基 材

エポキシプレポリマーとして液状ビスフェノール A 型の Epikote828 (油化シェルエポキシ社製、平均分子量 375.11, エポキシ当量 184~194, 以下 E 828 と記す) を、

^{*1~*3} 名古屋工業大学材料工学科 (466-8555 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 466-8555, Japan

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

Table 1 Effects of surface treatment of glass beads (GB) on mechanical properties of epoxy composites with 20 vol% of GB's.

	Flexural modulus (GPa)	Flexural strength (MPa)	K_{Ic} (MPa $\cdot$ m ^{1/2})	Izod impact strength (kJ/m ²)
Matrix only	2.61 $\pm$ 0.05	98.2 $\pm$ 1.0	2.12 $\pm$ 0.03	62.0 $\pm$ 2.5
Untreated GB	3.28 $\pm$ 0.04	83.0 $\pm$ 2.5	2.19 $\pm$ 0.05	16.5 $\pm$ 1.5
PCA treated GB	3.64 $\pm$ 0.04	100.0 $\pm$ 4.0	2.62 $\pm$ 0.04	19.0 $\pm$ 1.2
APS treated GB	3.51 $\pm$ 0.05	110.0 $\pm$ 4.0	2.35 $\pm$ 0.06	17.0 $\pm$ 0.3
AAPS treated GB	3.67 $\pm$ 0.04	108.5 $\pm$ 2.0	2.45 $\pm$ 0.04	18.5 $\pm$ 1.5

(MPa $\cdot$ m^{1/2}) を算出した。

$$K_{Ic} = P_c S \cdot f(x) / (hb^{3/2}), \quad x = a/b$$

ここで、 S (cm) は支点間距離、 h (cm) は試験片の厚さ、 b (cm) は試験片の幅、 a (cm) はノッチ深さであり、 $x = a/b = 0.15/0.6 = 0.25$ 、 $F(x) = 3x^{1/2}\{1.99 - x(1-x)(2.15 - 3.93x + 2.7x^2)\} / \{2(1+2x)(1-x)^{3/2}\}$ である。

2.5.3 アイゾット衝撃試験

JIS K7110 に準拠し、寸法 80 $\times$ 4 $\times$ 10 mm のノッチなし試験片を用いた。測定装置はCheast社製 Universal Pendulums 6546/000を用い、打撃方向はエッジワイズとした。ハンマー持ち上げ角度を 150 $^\circ$ とし、破壊時に試験片に吸収された衝撃エネルギー E (J) と、試験片の断面積 $hb = 40$ (mm²) から衝撃強度 a_{Ic} (kJ/m²) を算出した。

$$a_{Ic} = (E/hb) \times 10^3$$

吸収エネルギーの補正には以下の式を用いた。

$$E = WR\{(\cos \beta - \cos \alpha) - (\cos \alpha' - \cos \alpha)(\alpha + \beta) / (\alpha + \alpha')\}$$

ここで、 WR はハンマーの回転軸の周りのモーメント(Nm)、 α はハンマーの持ち上げ角度($^\circ$)、 α' はハンマーを持ち上げ角度 α から空振りさせたときの振上がり角度($^\circ$)、 β は試験片破断後のハンマーの振上がり角度($^\circ$)である。

2.5.4 試験片の数

各測定でばらつきの特に大きいデータは除外した。三点曲げ試験では試験片 5 点のデータを採用した。破壊靱性および衝撃試験ではばらつきの少ない 10 点のデータを採用した。

3. 高分子型シランカップリング剤の特性

3.1 曲げ特性

E828 を HMDA で硬化したエポキシ樹脂に、低分子型のシランカップリング剤 APS、AAPS または高分子型カップリング剤 PCA で表面処理を施した GB を 20

vol% 充填した複合材料の曲げ弾性率と強度を Table 1 前半に示す。曲げ弾性率はマトリックス E828/HMDA (2.61 GPa) と比べて未処理 (untreated) GB の充填により 30% 近く向上するが、表面処理することによりさらに約 10% 向上している。中でもエポキシ基と反応する活性水素を 1 分子中に 3 個もつ AAPS が最も高い弾性率を示している。PCA は弾性率に関しては APS よりも効果的であり、AAPS とほぼ同等の効果を示す。

曲げ強度は、表面処理なし (untreated) の GB を充填することにより、マトリックスより低下する。しかし、表面処理により、マトリックスと同等またはそれ以上の強度を示す。中でも APS が最も高い。1 分子中で同一の N 原子に 2 個の活性水素を持つ APS は、2 個ともエポキシと反応することが困難なため、AAPS と比べて弾性率が低く強度は高くなったと考えられる。しかし、PCA の特長は曲げ強度には表れていない。

3.2 破壊靱性と衝撃強度

未処理または APS、AAPS、PCA で処理した GB を充填した E828/HMDA 複合材料の破壊靱性と Izod 衝撃強度を Table 1 後半に示す。未処理 (untreated) GB 充填系の破壊靱性はマトリックスより幾分高い程度であるが、APS 処理により靱性向上が明確に表れている。APS よりも活性水素の数が多い AAPS で処理した方が効果的である。PCA はさらに効果的であり靱性値がマトリックスと比べて約 25% 向上している。これは長くて柔軟なシロキサン結合を主鎖にもつ PCA によって GB 周囲の応力集中が緩和されたためと考えられる。

Izod 衝撃強度はマトリックス (62 kJ/m²) と比べてガラスビーズ充填により 1/3 以下に低下している。衝撃試験では瞬間的に大きな応力が試料に加わり、剛直な GB の周囲にはさらに大きな応力が集中し、そこから亀裂が進展するためと考えられる。しかし、僅かではあるが PCA による表面処理が衝撃強度には効果的である。

Fig. 2 Effect of the blend ratio of coupling agents on the flexural modulus and strength of the epoxy composite filled with 20 vol% of glass beads. Glass beads are treated by the blend of PCA and APS coupling agents.

Fig. 3 Effect of the blend ratio of coupling agents on the flexural modulus and strength of the epoxy composite filled with 20 vol% of glass beads. Glass beads are treated by the blend of PCA and AAPS coupling agents.

4. カップリング剤のブレンド効果

4.1 曲げ特性

PCA と APS を重量比で 0/100 から 100/0 まで変えて、合計 1 wt% となるようにカップリング剤水溶液を調製した。PCA/APS ブレンドで表面処理した GB を 20 vol% 充填した H828/HMDA の曲げ弾性率と曲げ強度を Fig. 2 に示す。APS 単独 (横軸 0) および PCA 単独 (横軸 100) と比べて、ブレンド処理 (横軸 10~90) はいずれも単独処理よりも高い弾性率を示す。強度についてもブレンド処理 (横軸 30~70) により単独処理よりも向上している。PCA/APS=50/50 で弾性率は極小となり、強度は極大となっている。

PCA と AAPS とのブレンドを用いた場合の曲げ弾性率と曲げ強度を Fig. 3 に示す。PCA/APS の場合と同様、AAPS または PCA の単独処理 (横軸 0 または 100)

よりもブレンド処理 (横軸 10~90) の方が弾性率、強度ともに向上している。曲げ強度は PCA/AAPS=40/60 のブレンド比で極大となっている。

各種表面処理 GB について、GB 充填エポキシ複合材料の曲げ荷重-たわみ曲線の代表例を Fig. 4 に示す。破断たわみに注目すると、未処理、AAPS 処理が 2.5 mm と小さく、APS 処理が 3.5 mm、PCA 処理が 4.5 mm と大きくなり、PCA/AAPS=40/60 処理は 5.5 mm、PCA/APS=50/50 処理は 6 mm と最も大きくなっている。この結果から PCA と APS または AAPS とのブレンドで GB を表面処理した場合、破断たわみが大きくなることがわかる。また、Fig. 2, 3 の曲げ強度と比較すると、破断たわみの大きい PCA/APS の方が PCA/AAPS ブレンドより高い強度を示している。

破断たわみの大きさは、GB 周囲の応力集中の程度を表していると考えられ、複合材料の破壊靱性、衝撃強度

Fig. 4 Flexural load-deflection curve of the epoxy composite filled with 20 vol% of glass beads which are untreated or treated by PCA, APS, AAPS, PCA/APS=50/50, or PCA/AAPS=40/60.

Fig. 5 Effect of the blend ratio of coupling agents on the fracture toughness and Izod impact strength of the epoxy composite filled with 20 vol% of glass beads. Glass beads are treated by the blend of PCA and APS coupling agents.

Fig. 6 Effect of the blend ratio of coupling agents on the fracture toughness and Izod impact strength of the epoxy composite filled with 20 vol% of glass beads. Glass beads are treated by the blend of PCA and AAPS coupling agents.

にもカップリング剤ブレンドの効果が現れることが期待できる。

4.2 破壊靱性と衝撃強度

PCA/APS および PCA/AAPS ブレンド処理について、GB 充填エポキシ複合材料の破壊靱性と Izod 衝撃強度をそれぞれ Fig. 5, 6 に示す。PCA と APS または AAPS とのブレンドにより加成性からは予測できない相乗効果が表れ、破壊靱性、衝撃強度ともに向上している。PCA/APS ブレンド (Fig. 5) ではブレンド比 50/50 で、また PCA/AAPS ブレンド (Fig. 6) では PCA/AAPS=40/60 で、破壊靱性および衝撃強度が極大を示している。

ここで APS, AAPS および PCA の分子量がそれぞれ 183, 227 および約 6,000 であることを考慮に入れる。PCA/APS=50/50 は PCA 1 分子に対して APS 約 30 分子のブレンド比となり、PCA/AAPS=40/60 は PCA

1分子に対して AAPS 約 40 分子のブレンド比となる。これらのブレンド比で曲げ強度、破壊靱性および衝撃強度が最大となった。これは、マトリックス樹脂と GB との親和性、接着性が適度に向上し、かつ界面の応力集中が適度に緩和された結果と考えられる。この結果を説明できるような GB/エポキシ界面におけるカップリング剤の構造モデルを、PCA の分子量が APS, AAPS の約 30 倍であることも考慮に入れて構築すべく現在検討中である。

5. 結 言

本報告では、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高分子型シランカップリング剤 (PCA) の効果と、PCA と低分子型のカップリング剤, APS または AAPS とのブレンドによる効果を検討した。得られた結果を以下に示す。

(1) 表面処理剤の効果

GB を APS, AAPS, または PCA で表面処理することにより、未処理と比べて複合材料の曲げ弾性率、強度、および破壊靱性が向上する。

(2) PCA の効果

高分子型で主鎖に長いシロキサン結合をもつシランカップリング剤 PCA で処理した GB は APS, AAPS 処理と比べて、複合材料の破壊靱性、衝撃強度の向上に効果的である。

(3) PCA/APS または PCA/AAPS ブレンドによる効果

複合材料の曲げ弾性率、強度、破壊靱性、衝撃強度ともに、単独処理よりもブレンド処理 GB を用いた方が向上した。曲げ強度、破壊靱性、および衝撃強度は、PCA/APS=50/50、および PCA/AAPS=40/60 のブレンド比でそれぞれ極大を示した。

参 考 文 献

- 1) 井手文雄：界面制御と複合材料の設計, シグマ出版, 東京 (1995), pp. 44-58.
- 2) 吉岡 博, 池野正行：表面, **21** (1983), 157-167.
- 3) 吉岡 博：日本接着協会誌, **21** (1985), 252-260.
- 4) 山谷正明：日本接着学会誌, **27** (1991), 246-251.
- 5) 高橋 進：高分子加工, **45** (1996), 308-312.