複合材料内部のフィラー分散状態評価への フラクタル次元の応用[†]

水野善久* 清水敏之**
寺下敬次郎*** 宮南啓***

Application of Fractal Dimension for Evaluation of Dispersion of Filler in Composite Material

by

Yoshihisa MIZUNO*, Toshiyuki SHIMIZU**, Keijiro TERASHITA***
and Kei MIYANAMI***

To design composite materials, and to optimize the manufacturing condition, quantitative evaluation of the dispersion state of filler contained in composite materials is important. In this study, the batch kneading of thermosetting resin and circular particles and the continuous kneading of thermoplastics resin and electric conductive fibers were performed, and the dispersion state in these composite materials was evaluated with fractal dimension and coordination number. According to the evaluation, the fillers were dispersed in a uniform state if the value of fractal dimension was high, and the aggregation of the fillers was broken substantially if the coordination number had a lower value. Based on the relation between fractal dimension and the state of flow in the kneader as well as that between coordination number and the state of flow, the kneading mechanism was discussed. It became clear that the aggregation of the fillers was broken preferentially if elastic mixing was performed, and the diffusion of the fillers in the material was accelerated if counter-flow or diffusional mixing was predominant. It was also pointed out that an excellent electric conductive resin could be obtained when the product of the fractal dimension and coordination number was a high value.

Key words : Fractal dimension, Coordination number, Dispersion, Kneading, State of flow

1 緒 言

近年、二種類あるいは数種類の物質を用いた機能性複合材料に関する研究が盛んに行われている。このような複合材料には、汎用性のある樹脂やセラミックスなどのマトリックス中へ機能を付与するために、粉体や繊維などのフィラーを分散させたものが多い。したがって、材料の機能は、フィラーの分散状態により決定される。このことから、フィラーの分散状態を定量的に評価することが極めて重要な課題である。

しかしながら、複合材料を対象として、フィラーの分散状態と機能の関係や分散状態におよぼす分散操作条件の影響を、系統的かつ定量的に評価した報告は少ない¹⁾。また、これまでの分散状態の評価の多くは、顕微鏡などの観察結果から定性的に行われている場合が多いようである。すなわち、新しいフィラーの分散状態の評価法を検討することが不可欠である。

最近、フラクタル理論が広範囲の分野で注目されて

きた。フラクタル^{2),3)}は Mandelbrot によって 1975 年に提唱された新しい概念である。フラクタル理論を用いることにより、複雑な形状および構造などを定量的に表現することができるという特徴を持つ。工学の分野においてもフラクタル次元は、粒子形状や凝集体^{4),5)}の形状の表現、さらに粒子充填構造の評価⁶⁾などに応用され、その成果が報告されつつある。

本研究では、複合材料中のフィラーの分散状態を定量的に評価するために、フラクタル次元を応用することにした。さらに、フィラーの分散機構および分散状態と材料の機能である導電性との関係について考察を試みた。まず球形状のフィラーを回分式混練機により樹脂中へ分散させるとともに、繊維状フィラーを用いて複合導電性樹脂の連続混練も行い、得られた複合材料断面の分散像を画像解析することにより、フィラー分散のフラクタル次元およびフィラーの配位数を算出した。また、フラクタル次元をフィラーのマクロ的な

† 原稿受理 平成 4 年 11 月 30 日 Received Nov. 30, 1992

* 学生会員 大阪府立大学大学院 〒593 堺市学園町, Graduate Student, Univ. of Osaka Pref., Gakuen-cho, Sakai, 593

** 大阪府立大学大学院 (現 松下電池(株)) 〒593 堺市学園町, Graduate Student, Univ. of Osaka Pref., Gakuen-cho, Sakai, 593

*** 正会員 大阪府立大学工学部化学工学科 〒593 堺市学園町, Dept. of Chem. Eng., Univ. of Osaka Pref., Gakuen-cho, Sakai, 593

分散、フィラーの配位数をミクロ的な分散の指標として、両者の関係を調べることによりフィラーの分散状態の特徴を明らかにし、その結果を基にフィラーの分散機構について考察を加えた。さらに複合導電性樹脂では、分散状態と材料の機能（導電性）の関係についても検討した。

2 分散状態の評価

2.1 画像解析システム

フィラーの分散状態を評価するための画像解析システムを Fig. 1 に示す。このシステムは落射式の光学顕

Fig. 1. Image analysis system.

微鏡、CCD カメラ、モニターテレビ、画像インターフェイスおよびパーソナルコンピュータにより構成されている。画像解析は以下の方法で行った。

混練操作により得られた混練物断面を落射式顕微鏡で観察し、顕微鏡の上部に取付けた CCD カメラにて撮影する。画像信号は画像インターフェイスボードで 256 階調のデジタル信号に変換されたパーソナルコンピュータに取込まれ、平滑化処理の後、二値化された CRT 上に表示される。また、CCD カメラで観察された画像はモニター上にも映し出されるようにした。

2.2 分散状態の評価法

フィラーの分散は、凝集したフィラーを解碎し、均一にフィラーを分布させることを目的とする。フィラーの解碎はミクロ的な分散であり、フィラー分布の均一性はマクロ的な分散と考えることができる。

そこで、フラクタル次元およびフィラーの平均配位数を求め、マクロおよびミクロ的な視点より、分散状態の評価を行うことにした。以下にその方法を述べる。なお、この評価法を、球状および繊維状フィラーの双方へ適用した。

2.2.1 フラクタル次元 フラクタル次元は種々の方法により求めることができる。^{2),3)} 本研究では基準となる大きさを変化させる方法を採用した。まず対象になる分散画像の縦および横を n 分割し (Fig. 2 参照), n^2 個のエレメントを得る。各エレメント内におけるフィラーの面積率を算出するとともに、その平均値 $\bar{a}$ および標準偏差 σ_a を算出し、式 (1) により $C(n)$ を求めた。

$$C(n) = \bar{a} / \sigma_a \quad (1)$$

Fig. 2. The way to get the fractal dimension.

n を種々変化させて $C(n)$ を求め、 x 軸に $1/n$, y 軸を $C(n)$ として両対数プロットする。両者の間に直線関係が成立した場合、その直線の傾きに -1 を乗じたものがフラクタル次元 D となる。Fig. 3 に $C(n)$ を $1/n$ に対してプロットした一例が示されている。両者の間に直線関係が成立しており、フィラーの分散がフラクタルであるといえる。したがって、フィラーの分散をフラクタル次元で表すことが可能である。

このように定義されたフラクタル次元とフィラーの分散との関係は次のように考えられる。Fig. 4 にフィラーの分散状態の異なる 2 種類の分散モデルおよび分割数 n と $C(n)$ の関係を示した。図の上側は分散が悪く、下側は分散の良好な場合を示すモデルである。フィラーの分散の良否にかかわらず分割数 n の大きな領域 ($1/n$: 小) では、セグメント間の分散の差異が大きいため $C(n)$ は大きな値を示す。しかし、分散数 n が小さな場合 ($1/n$: 大), 分散が良好であるほどフィラーの分布の偏りが小さくなることから、 $C(n)$ は小さな値を示す。すなわち、分散が良好な場合は、分割数 n による $C(n)$ の変化量が大きくなるので、 $C(n)$ の傾き (フラクタル次元) は大きな値を示す。したがって、フラクタル次元 D が大きいほど

Fig. 3. The relation between variation coefficient of the area rate, $C(n)$, and the inverse of the split number, $1/n$.

Fig. 4. The reason why the fractal dimension shows large value if the dispersion state is in an excellent state.

フィラーのマクロ的な分散は良好である。

さて、粗視化法によるフラクタル次元の測定では、対象としている粒子の大きさや顕微鏡の倍率ならびに分割数 n の範囲の影響を受けると考えられる。Fig. 3 に示す $C(n)$ と $1/n$ の関係は、 $0.03 \leq 1/n \leq 0.3$ の範囲内で直線となっていることがわかった。しかしこの範囲外では直線関係が成立していない。そこで、このような“ずれ”の生じる原因を考察することにより、フラクタル次元に及ぼす影響因子を検討することにした。

まず、 $1/n > 0.3$ すなわち分割数 n の小さい領域について考察する。本研究で採用したフラクタル次元は先述したようにフィラー面積率の平均値と標準偏差に基づくものである。一般に標準偏差は母集団の数がある程度大きくなければ意味のある数値を得ることはできない。すなわち、 $1/n > 0.3$ では標準偏差を算出する基準となる母集団の数 n^2 が小さいことから“ずれ”を生じた。 $1/n < 0.03$ の分割数 n の大きい領域における直線関係の限界は、観察される粒子径に起因すると考えられた。そこで、観察対象となる粒子の最小粒径と画像大きさの比を求め、約 0.03 の値を得た。この数値は直線関係の限界値とはほぼ一致することから、直線関係の限界が粒子径の影響であることが確かめられた。

つぎに顕微鏡倍率の影響について検討した。本研究で定義したフラクタル次元はフィラーのマクロな分散状態を示すことから、可能な限り小さな倍率を用いて大きな領域を観察することが望ましい。しかしながら、小さな倍率では、目的とする粒子などのフィラーやその充てん構造を正確に観察することが不可能になる。したがって、目的とする観察画像が得られる顕微鏡倍率を選定する必要がある。また、顕微鏡の倍率により、上述した粒径と画像の大きさの比が変化するので、フラクタル次元算出の基準となる分割数の範囲も顕微鏡倍率の影響を受ける。

Fig. 5. The coordination number

ψ : (a) $\psi=2$, (b) $\psi=3$.

本研究では、このような影響因子を考慮しフラクタル次元の算出を行った。

2・2・2 フィラーの配位数 本研究ではフィラーの配位数を、フィラーと接触しているフィラーの総数と定義した。Fig. 5(a), (b) はフィラーの配位数の概念を模式的に示したものである。斜線で表されたフィラーに注目した場合、Fig. 5(a) ではフィラーの配位数 $\psi=2$ 、Fig. 5(b) については $\psi=3$ であることが示されている。本研究では、画像解析により得られた分散画像を用いて、フィラー 400 本について配位数を測定し、その平均値を算出することにより配位数 ψ を求めた。ここで、配位数 ψ が小さいほどフィラーの凝集や束状に収束されたフィラーが十分に解砕されていることになるので、フィラーのミクロ的な分散は良好となる。

3 混練装置、方法および試料

3・1 回分式混練実験

回分式の混練には内容積 $V=8.0 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ の万能かく拌混合機を用いた。混練は 2 本のフック型のかく拌翼が自転・公転することにより行われる。

実験試料およびその試料の装入量を Table I に示す。フィラーには球形の PMMA (Polymethyl Metacrylate) 粒子 (平均径 $=50 \mu\text{m}$)、基材樹脂に高粘性流体状のエポキシ樹脂を用いた。また、エポキシ樹脂を硬化させるために液状の硬化剤 (イミダゾール類) および促進剤を採用している。

混練実験は、混合槽内に所定量のフィラーである PMMA 粒子および硬化剤を仕込み、600 秒間予備混合を行う。つぎに、混合槽にエポキシ樹脂と促進剤を装入し、所定の時間混練したのち、混練槽内の 4 箇所より混練物をサンプリングした。予備実験結果から、

Table I. Raw material for batch kneading.

Material	Density (kg/m ³)	Stocked weight (kg)
Epoxy resin	1090	0.210
Stiffening agent	1170	0.039
Promotor	—	0.046
Polymethyl Metacrylate ($d_p=50 \mu\text{m}$)	1190	0.400

Table II. Properties and shapes of raw material for continuous kneading.

Properties and shapes	Materials	ABS resin	PS resin	PP resin	Metalized glass fiber
Glass transition point	(K)	390	358	263	
Melting point	(K)		513	453	
Density	(kg/m ³)	1040	1040	900	3600
Shapes		pellet	pellet	pellet	Banded 2300 of fibers
Diameter	(m)	2.5×10^{-3}	2.2×10^{-3}	4.0×10^{-3}	13×10^{-6}
Length	(m)	3×10^{-3}	3×10^{-3}	2.5×10^{-3}	3×10^{-3}

かく拌翼の自転速度 N_r および公転速度 N_p はそれぞれ $N_r = 2.5 \text{ s}^{-1}$, $N_p = 0.83 \text{ s}^{-1}$ とした。混練物はプレスローラーにより 5 mm の厚さに成形した後、353K に保たれた乾燥機内で 1800 秒間硬化させた。硬化したサンプルは、顕微鏡で分散状態の観察を行うため 2 分割され、その断面を耐水ペーパーにより研磨し平滑化した。なお、顕微鏡の倍率は 200 倍とした。

3・2 連続式混練実験

複合導電性樹脂の混練に採用した連続式混練機、試料および実験方法は前報^{9),10)}に詳しく記述されているので、ここでは簡単に述べることにする。

連続式混練機には二軸のセルフクリーニング方式（軸長さ 0.165 m, 内容積 $8.84 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ ）のものをを用いた。回転軸に混練用のパドルが取り付けられ、その軸は同方向に等速回転する。

実験試料には、基材樹脂に ABS, ポリスチレン (PS) およびポリプロピレン (PP) を用いた。また、フィラーには表面が Ni-Cu-Ni コーティングされたガラス繊維（市販品）を採用している。実験試料の主な物性を Table II に示した。

混練は所定温度に設定した混練槽に樹脂のみを供給し、混練槽内における樹脂の流動が定常になった後、樹脂とフィラーの予備混合物を試料として定量供給した。この時点より混練槽出口から吐出する混練物を 30 秒ごとにサンプリングし、プレスローラーで厚さ 5 mm に成形した。得られた混練物はさらに $5 \times 10^{-2} \text{ m}$ 四方に成形し断面を耐水ペーパーで磨いた。このサンプルを画像解析の試料とした。ここで、画像解析は顕微鏡倍率 50 倍の条件で行われる。さらに、複合導電性樹脂の体積固有抵抗値も測定した。⁹⁾ なお、混練実験は原料の供給速度 $F_i = 5.83 \times 10^{-4} \text{ kg/s}$, 混練軸の回転速度 $N = 0.4 \text{ s}^{-1}$, 混練温度 T を 503K ~ 583K の条件の基で行われている。¹⁰⁾

4 結果および考察

4・1 球形状フィラーの回分式分散

球形粒子である PMMA とエポキシ樹脂の回分式混練において、フィラーの分散状態を定量的に評価するために、フラクタル次元を適用することを試みた。まず、フラクタル次元 D による分散状態と視覚的な分

散状態の評価の関係について考察する。

Fig. 6 には、フィラーの種々の分散断面画像をフラクタル次元 D の小さなものから大きくなるようにならべた結果が示されている。一つの画面は、縦 $2.8 \times 10^{-4} \text{ m}$, 横 $3.5 \times 10^{-4} \text{ m}$ の大きさで、顕微鏡の倍率 200 倍で観察されている。同図において、黒く球形で写っているものが PMMA 粒子であり、白いのはエポキシ樹脂である。Fig. 6 から、フラクタル次元 D が大きい場合、フィラーの分布の偏りは小さくなるので、分散は良好であることがわかる。この結果は、視覚的に判断される分散の良否と一致している。すなわち、本研究で定義したフラクタル次元により、視覚的な分散の良否を数値的（定量的）に表すことが可能になった。そこで、このように定義されたフラクタル次元により、回分式混練の分散過程を調べ、考察を加えることにした。

Fig. 7 はフラクタル次元 D と混練時間 t_m の関係を示したものである。ここでのフラクタル次元 D は、4 個のサンプルそれぞれにつき 15 画面、計 60 回の観察に基づいた平均値で表されている。さて、Fig. 7 より混練時間が長い場合ほどフラクタル次元 D は大きくなっている、フィラーのマクロな分散が進行していることがわかった。しかし、 $t_m = 900$ 秒の混練物のフラクタル次元 D がやや大きくなっている。そこで、各混練時間で得られた混練物について、フラクタル次元の標準偏差 σ_D を求めたところ、 $t_m = 900$ 秒では $\sigma_D = 0.083$ となり、 $t_m = 1200$ 秒以降においては $\sigma_D = 0.066$ で一定値を示した。したがって $t_m = 900$ 秒では、各サンプル間のフラクタル次元のばらつきが大きいので、フィラーのマクロな分散が良好であるとはいえない。以上より、フラクタル次元を採用することにより、マクロ的な分散の進行過程を定量的に表すことができたことになる。さらに分散の特徴を明らかにするために、フラクタル次元とフィラーの配位数との関係について考察を加えることにした。

ミクロ的なフィラーの分散の指標であるフィラー配位数 ψ とフラクタル次元 D の関係を調べ、その結果を Fig. 8 に示した。フィラーの配位数 ψ はフラクタル次元 D が大きな値を示すほど増加し、 $D = 0.55$ 付

Fig. 6. The relation between fractal dimension D and the dispersion state of the filler (The batch kneading was employed).

近で最大値を示した後減少していることがわかる。このような結果が得られることに対しては、次のように考察される。

混練操作開始時においては、フィラーが単粒子と凝集塊で混在している状態にあることから、配位数 ϕ が比較的小さくなる（領域、A）。このような状態ではフィラーが偏在しているので、フラクタル次元も小さな値を示す。しかし、混練のごく初期（ $D=0.45$ 付近）においては、ほとんどのフィラーが凝集塊で存在すると考えられるので、フラクタル次元 D は小さく、

Fig. 7. The relation between fractal dimension D and mixing time t_m .

配位数 ϕ が大きな値となる。つぎに、混練初期では対流混合が支配的であり⁹⁾、混練時間の経過により、凝集塊の解砕およびフィラーの合一などが生じる。その結果、配位数が大きくなる（領域、B）。混練後期ではせん断混合が支配的となる¹¹⁾ことから、エポキシ樹脂がフィラー間に練り込まれる。したがって、それぞれの粒子が単粒子まで分散されるようになるので、配位数は再び小さくなる（領域、C）。

以上のことから、フィラーの分散状態の指標として

Fig. 8. The analysis of kneading mechanism of batch kneading with coordination number ϕ and fractal dimension D .

フラクタル次元および配位数を採用することにより、分散状態の特徴（ミクロ的な分散とマクロ的な分散の相違）および分散過程を明らかにすることができたことになる。

4・2 繊維状フィラーの連続混練

繊維状フィラーの連続混練について、フィラーの分散状態の特徴およびその分散機構を明らかにするために、フラクタル次元 D および配位数 ϕ を求めた。

Fig. 9 にフラクタル次元 D と混練温度 T の関係を示す。ここでフラクタル次元 D は 20 回の観察に基づいた平均値である。フラクタル次元 D が大きい値を示してマクロ的なフィラーの分散が良好なのは、混練温度 T が高い場合であるといえる。しかし、基材樹脂に PS を採用した場合、高混練温度において ($T \geq 563\text{K}$) フラクタル次元が小さくなり分散状態は悪くなっていることがわかる。

さらに、フィラーの配位数 ϕ と混練温度 T の関係を調べ、その結果を Fig. 10 に表した。配位数 ϕ は混練温度が高くなるにともない大きくなる（ミクロ的な分散悪い）。しかし、混練温度が、PS 樹脂では 563K 以上、PP 樹脂では 533K を過ぎると、逆に ϕ は小さくなる（ミクロ的な分散良好）という結果が得られた。

低混練温度での分散状態は、マクロ的には悪いが、ミクロ的な角度からは良好である。この温度条件下においては、前報より、せん断力が対象物質に大きく作用し、かつ樹脂溶融粘度が高いことがわかっているため、大きなせん断力により束上のフィラーの凝集体が解砕され、ミクロ的にフィラーの分散は良好となった。しかし、粘度が高く流動性が悪く、マクロ的な分散は悪い。すなわち、低混練温度では、フィラー凝集の解砕が主であるせん断混合が支配的であると考えられる。

一方、高混練温度においては、ミクロ的にはフィラ

Fig. 9. The fractal dimension D when kneading temperature T was varied and the matrix resin was different.

Fig. 10. The coordination number ϕ when kneading temperature T was varied and the matrix resin was different.

ーの凝集が見られるが、マクロ的な評価によればフィラーの分散は良好となる。この条件下では、対象物質に作用するせん断力が小さいことからフィラーを十分はぐすことができないので、ミクロ的な分散は良好とされない。しかし、樹脂粘度が低く流動性が良好であることによりマクロ的な分散は進行したと考えられた。したがって、高混練温度での分散は、せん断混合に加え、フィラーの拡散混合も作用していると考えられる。

4・3 フィラーの分散状態と機能

効果的な材料設計や最適な分散操作条件の設定を行うためには、定量化された分散状態と材料機能の関係を明らかにすることが重要である。そこで、複合導電性樹脂についてフィラーの分散状態と導電性（材料の

Fig. 11. The quantitative relation between the specific resistance ρ_v and the product of the fractal dimension D and coordination number ϕ , Γ .

機能)との関係を調べることにした。

複合導電性樹脂の導電性は、マトリックス樹脂中のフィラーによって形成される導電経路の影響を受けると考えられる。そこで導電経路形成の指標として式(2)に示す無次元数 Γ を算出した。

$$\Gamma = D \cdot \phi \quad (2)$$

ここでフラクタル次元 D はマトリックス樹脂中における導電経路の分布状態の指標であり、配位数 ϕ はフィラー同士の接触確率を意味している。ここで、 D および ϕ には、Fig. 9 と Fig. 10 の値をそれぞれ採用した。

Fig. 11 には複合導電性樹脂の導電性の指標である体積固有抵抗値 ρ_v と Γ の関係を示した。 ρ_v の値は、 Γ が大きくなるほど小さくなっていることがわかる。すなわち、フィラーが良好に分散され、かつ互いに接触している場合、導電性に優れた複合導電性樹脂材料が得られることになる。このようにマクロ的な分散とミクロ的な分散をそれぞれ考慮することにより、導電性(材料機能)とフィラーの分散の関係を定量的に表すことが可能となった。

5 結 言

複合材料の機能を決定すると考えられるマトリックス中のフィラーの分散状態に対して、フィラーの均一な分布(マクロ的な分散)およびフィラー凝集の解砕(ミクロ的な分散)より評価した。また分散機構および分散状態と材料機能の関係について考察を加えた。その結果、以下のようなことが明らかになった。

(1) フラクタル次元をマクロ的な分散、配位数をミクロ的な分散の指標とすることにより、フィラーの分散を定量的に評価することが可能になった。すなわち、フラクタル次元が大きい場合フィラーは均一に分布し(マクロ分散が良好)、配位数が小さくなれば、フィラーの凝集が十分に解砕されている(ミクロ分散が良好)ことを示した。

(2) フィラーの分散に対して、マクロとミクロの評

価を行い、両者の分散の相違に注目することにより、分散機構が説明できた。回分式、連続式のいずれの分散操作においても、せん断混合が支配的な場合は、凝集の解砕が主に行われ、配位数 ϕ が小さな値を示す。また、対流混合および拡散混合が支配的な場合、樹脂中へのフィラーの拡散が顕著であることから、フィラーのマクロ的な分散が促進されることも指摘した。

(3) 複合導電性樹脂の体積固有抵抗値はフラクタル次元とフィラーの配位数との積 Γ と関係づけられた。すなわち、 Γ が大きな値を示すほどフィラーによる導電経路が良好に形成され、導電性に優れた複合導電性樹脂を得ることが明らかになった。したがって、フィラーの分散状態を定量的に評価することにより、材料設計や分散装置の最適操作を効果的に行うことが可能となる。

参 考 文 献

- 1) 矢部成男, 寺下敬次郎, 泉田喜市, 宮南 啓, 材料, **37**, 1344 (1988).
- 2) 高安秀樹, “フラクタル” (1986) 朝倉書店
- 3) 鈴木道隆, 粉体工学会誌, **27**, 693 (1990).
- 4) 鈴木道隆, 六車嘉貢, 廣田満昭, 大島敏男, 粉体工学会誌, **25**, 287 (1988).
- 5) 荒谷敏朗, 藤井達也, 森川利哉, 宮南 啓, 化学工学論文集, **14**, 395 (1988).
- 6) 鈴木道隆, 大島敏男, 粉体工学会誌, **26**, 250 (1989).
- 7) 鳥脇純一郎, “画像理解のためのデジタル画像処理 [1]”, p. 135 (1988) 昭晃堂
- 8) K. Terashita, M. Kato, A. Ohike and K. Miyamoto, Chem. Pharm. Bull., **38**, 1977 (1990).
- 9) 寺下敬次郎, 水野善久, 柳 必兆, 宮南 啓, 化学工学論文集, **16**, 715 (1990).
- 10) 水野善久, 寺下敬次郎, 近藤 康, 宮南 啓, 化学工学論文集, **18**, 58 (1992).
- 11) 日本粉体工業協会編, “混合混練技術”, p. 18 (1980) 日刊工業新聞社