ナノフィラーの溶融混練技術

永田 員也*・日笠 茂樹*

1. はじめに

ナノ (nm) オーダーの無機粒子が高分子に分散したナノコンポジットは、無機分子と有機分子が分子レベル複合化されることから、高分子の特性が飛躍的に向上することや新しい機能が発現することが期待される。白杵らはポリアミド6 (PA 6) の重合反応過程で層間凝集力の小さな層状粘土鉱物 (クレイ) の層間剥離を利用して、厚さ数 nm のクレイシリケート層がマトリックスに均一に分散した複合材料 (ナノコンポジット) が調製できることを報告した^{1),2)}。このナノコンポジットは、少量のナノ粒子分散により、力学特性や熱的特性が極めて優れていることから注目され、PA を初め、PET, PP, エポキシ樹脂などのプラスチックをマトリックスとしたナノコンポジットの研究が盛んに行われている。無機粒子としては層状粘土鉱物だけではなく、シリカや酸化チタンなどの金属酸化物や金、銀などの金属の nm オーダーの微粒子についても力学特性や熱的性質などの性能の飛躍的改善および光学特性、導電性、ガスバリアー性などの高度機能性付与を目指して多くの研究が行われている。

ミクロン (μm) オーダーのフィラーにおいてポリマー中で数十 μm の凝集粒子は力学的な構造欠陥となり破壊の基点となる。凝集粒子生成を防ぎ、粒子をマトリックス中で均一分散させるためにフィラーの表面処理、溶融混練技術の開発が行われた。nm オーダーの粒子は粒子の表面エネルギーの増大や吸着水分子のために μm オーダーの粒子に比較して非常に大きな凝集力を有している。そのため、分子レベルでの表面処理の制御や高度な溶融混練技術が必要となる。溶融混練においてフィラー粒子を均一分散させるためには、(1) 混練中のポリマーのせん断力、(2) 表面処理 (フィラー凝集力の低減と溶融中のポリマー中での混合エネルギーの低減)、(3) ポリマーの極性基とフィラー粒子表面との結合を活用した相互作用 (相互作用場) などを利用する必要がある。

本稿ではポリマーの溶融せん断力を活用したフィラーの分散、表面処理による分散 (ナノフィラーのための表面処理の役割と表面処理機構)、相互作用場を利用したフィラー

の分散などを系統的に紹介する。さらに、これらの考え方により均一分散したフィラー充填複合材料の力学特性についても紹介する。

2. 溶融せん断力によるナノフィラーの分散

棚橋らは水溶液中に懸濁させた一次粒子径が 190 nm のコロイダルシリカを KBr 添加によるイオン濃度および酸添加による pH 調整によりシリカ粒子軟凝集体 (多孔凝集体) を調製し、洗浄、乾燥、焼成して調製した多孔凝集体を疎水性ポリマーである 4 フッ化エチレン-パーフルオロプロピルビニルエーテル共重合体と混練することによりマトリックスに一次粒子が均一に分散したナノコンポジットが得られることを報告している^{3),4)}。これは、イオン濃度や pH により多孔凝集体の一次粒子同士の凝集体の解砕強度が変化し、ニーダー混練によるポリマーのせん断力により表面処理を施さなくても均一分散することを示している。

粘度の高い状態でポリマーを混合する場合には大きなせん断力を必要とする。エラストマーは広い温度域においてゴム状領域を有しているため、ゴム状領域での混練には大きなせん断力が必要となる。エラストマーと一次粒子径が 20 nm 程度のカーボンブラックやシリカをミキサーやロールにより混練すると、これらナノ粒子はエラストマーマトリックスに均一に分散する。これが可能となるための主要因子の一つはゴム状領域におけるエラストマーの混練時のせん断力によりナノ粒子凝集体が解砕されることである。この考え方を利用して著者らは平均粒子径が 1.4~0.15 μm の炭酸カルシウム (CaCO_3) をエラストマーである styrene-ethylene-butylene-styrene triblock copolymer; SEBS に前もって二軸押出機 (日本製鋼所製, TEX-30 α ; ϕ 30 mm, L/D 42) を用い混練し、この得られた SEBS/ CaCO_3 コンパウンドをさらに二軸押出機を用いて PP と混練してコンポジットを調製 (エラストマー混練法) する方法を報告している^{5)~10)}。混練温度が SEBS 中における CaCO_3 (一次粒子径 200 nm, 脂肪酸処理) の分散性に及ぼす影響を検討している。二軸押出機を用い、入り口温度を 160℃ と一定にし、ヘッド温度を 190℃ から 230℃ まで変化させて SEBS と CaCO_3 を混練し調製した試料の液体窒素下での破断面走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察結果を図 1 に示す。190℃ の低温で混練した試料の CaCO_3 の分散性が最もよく、せん断力が SEBS 中の CaCO_3 の分散に大きく影響していることが分かる。また、エラストマー混

* Nagata, Kazuya/Hikasa, Shigeki
岡山県工業技術センター 材料技術部 有機材料研究室
岡山市芳賀 5301 (〒701-1296)
2006. 7. 20 受理

160-190℃

160-210℃

160-230℃

回転数：150 rpm

図1 加工温度によるエラストマー(SEBS系)中のCaCO₃(5 vol%)の分散状態への影響

160-210℃

180-210℃

210-210℃

PP/SEBS/CaCO₃=85/14.25/0.75 vol%

図2 混練温度がエラストマー混練法によるPP中でのSEBSとCaCO₃の分散状態に及ぼす影響

練法で得られたコンパウンドをさらに二軸押出機でPPと混練して得られたPP複合材料の粒子の分散状態のSEM観察結果を図2に示す。なお、SEM観察用破断面において酸化ルテニウムで染色された500 nmまでの球形粒子がSEBSであり、一部凝集体として認められる1次粒子径が200 nmの粒子がCaCO₃である。入り口温度が低い混練条件(160-210℃)においてCaCO₃の分散性は向上している。所定のエラストマー混練法にて調製したPPコンパウンドの力学特性と混練温度の関係を図3に示す。弾性率は混練条件にほとんど依存しないが、せん断力の高くなる混練条件である低温条件(エラストマー混練温度、PP混練入り口温度)において衝撃強度が向上している。エラストマー混練法は、エラストマー混練時のせん断力によりCaCO₃の凝集塊が解砕され、そのCaCO₃が分散したエラストマーコンパウンドをさらにPPと混練する方法である。エラストマー中に分散していたCaCO₃は、PP混練時にエラストマー溶融と脂肪酸処理されたCaCO₃表面との相溶性の関係からPP相に再配置され、PP/エラストマー/CaCO₃の3相分散系を形成すると考えられる。図4にはエラストマー混練法およびPP, SEBS, CaCO₃を所定量ドライブレンド

し、一括して二軸押出機で試料調製する方法(一括混練法)で得られた試料の衝撃強度とCaCO₃充填量の関係を示す⁶⁾。エラストマー混練法の方が衝撃強度改善効果は大きく、微粒子CaCO₃のPP中での分散性が一括混練法より良好であることを示している。これらの結果はCaCO₃の均一分散には混練時のせん断力が重要であることを示している。

図5には1次粒子径が0.15 μmから1.4 μmのCaCO₃をエラストマー混練法により調製したPP複合材料の破断面酸化ルテニウム染色SEM観察結果を示す¹¹⁾。0.5 μmまでの球形粒子がSEBSであり、0.2 μm以上の不定形粒子のCaCO₃はPP中にはほぼ1次粒子として均一に分散しており、0.15 μmのCaCO₃は数個の1次粒子が集合した凝集塊としてPP相に散在している。図6にエラストマー混練法により調製したPP複合材料の衝撃強度とCaCO₃充填量の関係を示す⁵⁾。1.4 μmのCaCO₃では粒子充填にともないわずかに衝撃強度が低下している。一方、1 μm以下の微粒子を充填した試料では粒子充填に伴い衝撃強度は大きく向上している。0.5 μmのCaCO₃の粒子充填による衝撃強度の改善効果が最も優れている理由については解明されておらず、現在検討中である。

図3 エラストマー混練法で調製したPP/SEBS系エラストマー/CaCO₃の混練温度と力学特性

図4 PP/SEBS/CaCO₃の衝撃強度に及ぼす混練方法の影響

図5 エラストマー混練法により調製したPP/SEBS/CaCO₃(79/15/6 vol%)の分散状態

図6 エラストマー混練法により調製したPP/SEBS/CaCO₃の衝撃強度と粒子径の関係

3. 表面処理によるナノフィラーの分散

3.1 フィラーの表面処理の役割

無機フィラーの表面はSi, Al, Mg, Ca, Tiなどの元素に結合したO, OH, CO₃などで形成されている。酸化物粒子では製造プロセス中に存在している水分子は粒子表面の元素と水和し、粉体表面に水酸基を形成する

3.2 フィラーの表面処理反応を利用したナノフィラー分散

ブレンド (CaCO₃/タルク=1/1)

ハイブリッド (CaCO₃/タルク=1/1)

ハイブリッド (CaCO₃/タルク=3/1)

図8 CaCO₃/タルクハイブリッドフィラーのSEM写真

図9にPPとハイブリッドフィラーを二軸押出機により混練し、射出成形した複合材料の液体窒素凍結破断面SEM写真を示す。いずれのフィラー充填量，配合比においてもそれぞれのフィラーはマトリックス中に均一分散している。また，この方法はnmサイズのCaCO₃にも適用でき，図10のSEM写真に示すように一次粒子が150 nmのCaCO₃が解砕されタルク表面に存在している¹⁷⁾。これをPPに混練すると図11の透過型電子顕微鏡（TEM）観察の様にCaCO₃は一次粒子として均一にPP中に分散する¹⁷⁾。

図 12 に CaCO_3 /タルク配合比の異なるハイブリッドフィラーならびにブレンドフィラーを 20 wt%PP に充填した複合材料の弾性率、衝撃強度と各フィラーの配合比の関係を示す。タルクの配合比の増加とともに複合材料の弾性率は増加し、混合フィラーの製造法による弾性率の違いは認められない。ブレンドフィラーでの複合材料の衝撃強度はタルク配合比増加とともに低下し、これまでの報告と同様の傾向を示している。一方、ハイブリッドフィラーではタルクと複合化することにより CaCO_3 20 wt% 充填の衝撃強度より大きく向上し、配合比が CaCO_3 /タルク=1/3

ハイブリッドフィラー20vol%

ハイブリッドフィラー30vol%

図9 CaCO₃/タルク=1/1 ハイブリッドフィラー充填PPの破断面SEM写真

Talc/CaCO₃ = 75/25

図10 超微粒子炭酸カルシウム/タルク複合化フィラーのSEM写真

までタルク配合比が増加してもその衝撃強度がCaCO₃ 20 wt%充填のものとはほぼ同じ値までしか低下しておらず、非常に高い衝撃強度を示す。高い衝撃強度改善効果が得られた理由は次のような因子の組み合わせにより得られたと考えられる。(1) 粒径・形状の異なるフィラーが高速混合での衝突により、微粒子凝集塊の解砕が行われている。(2)

図11 PP/微粒子CaCO₃/タルクハイブリッドのTEM観察写真

図12 CaCO₃/タルクハイブリッドフィラー 20 wt% 充填PPの力学特性

ステアリン酸表面処理ならびにフィラーの特性の相違により、解砕された1 μm以下の微粒子フィラーの凝集が防止されている。(3) 解砕された微粒子フィラー表面に有効に表面処理が行われている。これらの因子によりPP中で微粒子フィラーが容易に均一分散可能となり、分散した微粒子が複合材料の衝撃強度改善に大きく関与していると考えられる。

4. 相互作用場を利用したナノフィラーの分散

ステアリン酸などの脂肪酸で処理した微粒子CaCO₃をPPに充填した場合、CaCO₃粒子はマトリックス中に均一分散し、PPの衝撃強度が大きく改善される。マレイン酸変性ポリオレフィン、オレフィン-ポリアクリレートブロックポリマーなどのポリマーは、疎水ポリマーと極性ポリマーのポリマーアロイ（ブレンド）の相溶化剤として幅広く利用されている。これらの相溶化剤をPPなどの疎水性ポリマーに添加して微粒子フィラーと混練すると、この相溶化剤とフィラー粒子との結合を伴った強い相互作用により粒子の凝集塊を解砕し、一次粒子としてマトリックスに均一に分散することができる。また、マトリックス/粒子界面にこれら相溶化剤が配置し、界面層を形成する。

(a)

(b)

図13 PP-微粒子 CaCO_3 (30 wt%) 複合材料の破断面 SEM 写真: (a) 脂肪酸表面改質, (b) MAh-PP 添加表面改質

PP/マレイン酸変性ポリプロピレン (MAh-PP) / CaCO_3 (平均粒子径 $0.8 \mu\text{m}$, 配合 = 67/3/30 wt%) および PP/脂肪酸処理 CaCO_3 (30 wt%) 複合材料の SEM 写真を図13に示す¹⁸⁾。MAh-PPを添加した試料は脂肪酸処理と同様にフィラーは均一に分散しているが、脂肪酸処理で見られるフィラー粒子やボイドが明瞭に認められず、粒子がポリマーに包埋した接着性の良好な界面を形成している。MAh-PPのカルボキシ基は脂肪酸と同様 CaCO_3 などのフィラー表面とイオン結合を形成されることが報告されている^{19)~21)}。MAh-PPはこの作用によりフィラーの凝集を解砕し、粒子を均一に分散させるだけではなく、MAh-PPの疎水鎖がマトリックス分子鎖との絡み合いや結晶化によりマトリックスと一体化した連続的な界面層を形成する。また、PPや低密度ポリエチレン (PE) -ポリアクリレートブロックポリマー (PP-diblock および PE-diblock) はアクリレートのカルボキシ基と疎水鎖の作用により MAh-PPと類似した界面構造を形成することが報告されている^{20)~22)}。PP-diblock, PE-diblock, MAh-PPを添加 (添加剤量はフィラーに対して5 wt%) し、 CaCO_3 が30 wt%となるようブロックPPに充填した複合材料の SEM 破断面観察結果を図14に示す²³⁾。図13に示した MAh-PP 処理 CaCO_3 充填 PP の SEM 観察結果と同様、フィラー粒子が均一に分散し、マトリックスとの界面接着が良好であることが分かる。図15にこれら相溶化剤を添加した PP/ CaCO_3 (50 wt%) 複合材料の衝撃強度と添加量の関係を

図14 PP/相溶化剤/ CaCO_3 複合材料の破断面 SEM 写真

図15 PP/ CaCO_3 複合材料の衝撃強度と添加ポリマー量の関係

を示す²³⁾。PE-diblockの疎水ユニットは多分岐のポリエチレンでEPDMと同様の低い弾性率を有している。PE-diblock添加では複合材料の衝撃強度は添加量の増加に伴い大きく増加し、5 wt%の添加量で3倍以上に改善される。一方、疎水ユニットがPPのPP-diblockおよびMAh-PPでは添加量増加とともに衝撃強度は徐々に低下する。PPの耐衝撃性改善に用いられるゴム成分の一つであるEPDMでは3 wt%以上の添加量でなければ大きな改善効果を示さない。図16に複合材料の弾性率と添加量の関係を示す²³⁾。MAh-PP処理では複合材料の弾性率は添加量にほとんど依存せず、一定である。PP-diblock処理およびEPDM添加では添加量増加とともにわずかに弾性率は低下している。一方、PE-diblock添加では添加量増加とともに大きく低下している。以上の力学特性の結果はこれら添加ポリマーが極性基を持たないEPDMとは異なり、

図 16 PP/CaCO₃ 複合材料の曲げ弾性率と添加ポリマー量の関係

SEBS

Carboxylated SEBS

Aminated SEBS

図 17 OFM(5 phr)/SEBS ナノコンポジットの TEM 観察写真

図 18 OFM/SEBS ナノコンポジットの S-S 曲線

マトリックス/粒子界面に存在していることを示している。この様にフィラー粒子の分散状態だけではなく界面層の構造が複合材料の力学特性に大きく影響する。

著者らは強い相互作用場を利用した層状ナノフィラーのナノ分散の可能性について、変性 SEBS とフッ素化マイカの溶融混練法により検討を進めている^{24)~26)}。SEBS は未変性、アミノ基変性、カルボキシ基変性を用いた、層状ナノフィラーとしては C₁₄~C₁₈ のジアルキル系アンモニウム塩で修飾したフッ素化マイカ (OFM) を用いた。SEBS と有機修飾層間化合物 (10 phr まで充填) の混練は二軸押出機 (日本製鋼所 (株), TEX 30 α; 温度 160~250℃, 回転数 60~400 rpm) を用い行なった。図 17 に各種 SEBS に 5 phr の OFM を充填した試料の TEM 観察結果を示す。未変性 SEBS では OFM はほとんど層間剥離せずにマトリックスに分散していたが、カルボキシル基およびアミン

基で変性した SEBS では OFM は層間剥離し、マトリックスに均一に分散している。X-線回折測定および TEM 観察で層間剥離していると判断される 170℃, 400 rpm で調製した試料の応力-ひずみ (S-S) 曲線を図 18 に示す。SEBS マトリックスでは OFM を 10 phr 充填しても伸張時の応力 (伸張応力) は未充填試料と大きく変わらないが、変性 SEBS の場合、OFM 充填にともない伸張応力は非常に大きくなる。層状ナノフィラーの分散機構は、変性 SEBS が強力な極性相互作用に基づき OFM 層間に容易に SEBS 分子鎖が層間挿入し、これにより層間の凝集力が低下し、二軸押出機のせん断力で層間剥離が進行し、マトリックス中に均一分散したものであると考えられる。

5. おわりに

nm サイズのフィラー粒子を分散させるためには (1) ポリマーのせん断力, (2) フィラーの表面処理, (3) 相互作用場が重要であることを述べてきた。また, nm オーダー粒子の充填によりポリマーの力学特性は大きく改善される。しかし, この改善機構には粒子の均一分散だけではなく, 界面層構造, マトリックスの構造変化も大きく関与している。

また, nm オーダーの粒子であるカーボンブラックやシリカ粒子は, エラストマーや導電性コンパウンドにおいて, フィラーによる補強性や導電性を発現するためにマトリックス中で粒子が均一分散しているのではなく, フィラー粒子の凝集構造 (連続構造やネットワーク構造) を形成している。この様な意図して設計された凝集構造にはマトリックス/粒子界面層形成が関与しており, 粒子の均一分散よりも高度な分散制御技術が必要となるが, その技術は十分に確立されていない。今後この分野の研究進展が望まれる。

参考文献

- Usuki, A., Kawasumi, M., Kojima, Y., Fukushima, Y., Okada, A., Kurauchi, T. and Kamigaito, O.: *J. Mater. Res.*, **8**, 1179 (1993)
- Usuki, A., Kawasumi, M., Kojima, Y., Fukushima, Y., Okada, A., Kurauchi, T. and Kamigaito, O.: *J. Mater. Res.*, **8**, 1185 (1993)
- 棚橋 満, 渡邊祐典, 李 庭昌, 武田邦彦: *Polymer Preprints, Japan*, **55**(1), 1156 (2006)
- 渡邊祐典, 石川朝之, 棚橋 満, 武田邦彦: *Polymer Preprints, Japan*, **55**(1), 902 (2006)
- 永田員也, 日笠茂樹, 加藤清雄, 八尋修二: 成形加工シンポジウム '04, 417 (2004)
- 日笠茂樹, 永田員也, 松田孝昭, 加藤清雄: *Polymer Preprints, Japan*, **53**(1), 2353 (2004)
- 日笠茂樹, 永田員也, 松田孝昭, 加藤清雄, 和泉俊弘, 山浦由紀, 加藤 淳: *Polymer Preprints, Japan*, **53**(2), 5607 (2004)
- 永田員也, 日笠茂樹, 八尋修二, 加藤清雄: 成形加工シンポジウム '05, 151 (2005)
- Nagata, K., Hikasa, S., Nishi, K., Iwabuki, H., Kato, K., Yahiro, S., Izumi, T., Yamaura, Y. and Kato, A.: *International Rubber Conference 2005 Yokohama*, 14 (2005)
- 日笠茂樹, 永田員也, 八尋修二, 加藤清雄, 和泉俊弘, 山浦由紀, 加藤 淳: *Polymer Preprints, Japan*, **54**(1), 1925 (2005)
- 日笠茂樹, 永田員也, 藤原正裕, 加藤清雄: *Polymer Preprints, Japan*, **55**(1), 2336 (2006)
- Bohem, H. P.: *Disc. Faraday Soc.*, **52**, 264 (1971)
- Parks, G. A.: *Chem. Rev.*, **65**, 177 (1965)
- MacDonald, R. S.: *J. phys. Chem.*, **62**, 1168 (1958) ; Peri, J. B.: *J. Phys. Chem.*, **70**, 2937 (1966) ; Primet, M., Pichat, P. and Mathieu, M.-V.: *J. Phys. Chem.*, **75**, 1216, 1221 (1971)
- 永田員也, 日笠茂樹, 酒木大助, 小林 淳, 三橋いずみ, 川口 亮, 福武和正, 平尾裕之: 日本接着学会誌, **37**, 309 (2001)
- 永田員也, 小林 淳, 酒木大助: プラスチックエージ, **47**, 157 (2001)
- 永田員也, 日笠茂樹, 酒木大助, 小林 淳, 三橋いずみ, 松田孝昭, 加藤清雄, 和泉俊弘, 山浦由紀, 加藤 淳: *Polymer Preprints, Japan*, **53**(2), 3749 (2004)
- 永田員也: 樹脂/フィラー系混練技術, 第 6 章 151 (2000 年 1 月), 技術情報協会
- 笹木 勲, 伊藤憲一, 児玉恒雄, 井手文雄: 高分子論文集, **32**, 645 (1975)
- 永田員也, 岩路 仁, 高瀬祐美子, 福田 潔, 片山正治: 日本接着学会誌, **33**, 39 (1997)
- 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**(2), 39 (2002)
- 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**(7), 237 (2002)
- 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**(11), 573 (2004)
- 日笠茂樹, 永田員也, 八尋修二, 加藤清雄: *Polymer Preprints, Japan*, **54**(2), 5412 (2005)
- 永田員也, 日笠茂樹, 八尋修二, 加藤清雄: *Polymer Preprints, Japan*, **54**(2), 5414 (2005)
- 永田員也, 日笠茂樹, 藤原正裕, 加藤清雄: *Polymer Preprints, Japan*, **55**(1), 2337 (2006)