中空微粒子充填低密度ポリエチレンの 機械的性質

藤田 健一^{*1}・水谷 良信^{*2}・星野 雄司^{*3}
吉田 行男^{*4}・日比 貞雄^{*5}

The Mechanical Properties of Low Density Polyethylene Filled with Micro Hollow Particles

Kenichi FUJITA^{*1}, Yoshinobu MIZUTANI^{*2}, Yuji HOSHINO^{*3}
Ikuro YOSHIDA^{*4}, Sadao HIBI^{*5}

The reinforcing effects of shirasu balloons and glass microballoons in solid polymers are investigated with respect to volume fraction of filled particles on the Young's moduli and yield stress of the reinforced composites. The effect of polyester resin coated on the surface of the shirasu balloons is also discussed in order to find a method to produce composites with high toughness and low density. The specimens were made from low density polyethylene as the matrix, glass microballoons and shirasu balloons as hollow particle fillers and polyester as the coating material.

Key words : Hollow particle/Low density polyethylene/Composite/Young's modulus/
Yield stress

- ^{*1} 広島女子大学 家政学部 被服学科
広島市南区宇品東 (〒 734)
Department of Clothing, Faculty of Home
Economics, Hiroshima Woman's University
Ujina Higashi, Minami-ku, Hiroshima 734 Japan
- ^{*2} 東ソー(株)
東京都中央区京橋 3-2-4 (〒 104)
Toso Co.
3-2-4, Kyobashi, Chuo-ku, Tokyo 104 Japan
- ^{*3} トヨタ自動車(株) 第6生技部
豊田市元町 1 (〒 471)
Toyota Motor Co.
1, Motomachi, Toyota, Aichi 471 Japan
- ^{*4} タカオカ化成工業(株) 技術部
愛知県海部郡甚目寺町 80 (〒 490-11)
Takaoka Chemical Co.
80 Jimokuji-cho, Ama-gun, Aichi 490-11 Japan
- ^{*5} 名古屋工業大学 工学部 材料工学科
名古屋市昭和区御器所町 (〒 466)
Department of Materials Science and Engineering,
Nagoya Institute of Technology
Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya 466 Japan
1994. 8. 29 受理

1. 緒 言

現在、熱可塑性樹脂を基材として、ガラス系短繊維あるいは粒子系充填剤を混合した複合材料^{1)~10)}が、色々な分野で使用されている。このような系の複合材料は、充填剤の弾性率が基材と比べ、二桁以上大きいことから、弾性率の向上に有効である。しかし、これら充填剤は基材の比重と比べると大きく、複合材料を作製すると重くなる傾向にある。この重くなる欠点に対して、軽量化を行って、かつ機械的性質を向上する試みの一つとして、中空微粒子を充填することが考えられる。

以前、筆者らのグループ¹¹⁾は熱可塑性および熱硬化性樹脂に中空微粒子として、ガラスマイクロバルーンおよびシラスバルーン、中実粒子としてガラスビーズを用いた複合材料を作製し、その力学的性質の検討を行った。中空微粒子系では、基材樹脂の弾性率が低い材料では補強性が認められたが、熱硬化性樹脂への充

填では、充填と共に弾性率の低下となった。また、各複合材料の引っ張りによる応力-ひずみ曲線から、充填による特性を確認するにいたっていない。

このような状況を踏まえ、前回の実験で、弾性率の補強性が認められた基材として、低密度ポリエチレンを使用し、中空微粒子として平均粒子径が小さく、粒子表面が滑らかなガラスマイクロバルーンと、粒子径が比較的大きく、かつ粒子表面が粗なシラスバルーンを使用し、補強性を調査したので、ここに報告する。なお、このシラスバルーンは、表面粗で脆性的であるから、破壊じん性の向上を目的として、不飽和ポリエステルをコートしたものを充填した場合も検討した。

2. 実験

2.1 試料の作製

複合材料の基材として、低密度ポリエチレン（三菱油化製 Yukalon PK-30、以後 PE と略記する）、中空微粒子としてシラスバルーン（イデチ化成製ウインライト SB-9011、嵩比重 0.25 g/cm^3 、平均粒径 $150 \mu\text{m}$ 、以後 SB と略記する）、およびガラスマイクロバルーン（東ソー製 IG 102、嵩比重 0.20 g/cm^3 、平均粒径 $80 \mu\text{m}$ 、以後 GMB と略記する）を使用した。

SB の外壁のコーティング材料として、熱硬化性ポリエステル（大日本インキ化学工業ポリライト FH-123 W、以後 PE_s と略記する）を使用し、硬化剤（大日本インキ化学工業製メボックス）を PE_s 100 cc に対して、0.7 cc の割合で溶解してコーティングに使用した。この PE_s をトルエン溶媒に溶解して、PE_s の重量分率 1% 濃度液とした。この溶液 50 cc に対して、SB 10 cc を混入し、5 分間攪拌後、室温で吸引濾過して溶液を除去したのち、恒温槽内で $50^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 、2 時間硬化させたものを、PE_s コーティングの SB（以後 SB-PE_s と略記する）とした。

上記、3 種類の中空微粒子と基材 PE とは、体積分率、 $V_f=5\sim 20\%$ の間、5% 毎にパウダーミキシング法でブレンドし、ゴンノ油圧機製ホットプレスを使用し、温度 150°C 、最大加圧圧力 30 kgf/cm^2 (29.4 MPa 、以前の報告¹¹⁾の折、加圧圧力を検討した結果、この範囲の圧力であれば、粒子の破壊が起らないことを確認している) の成形条件で、10 分間加圧成形し、成形後水中に急冷して、厚さ 1 mm のシートを作製した。

2.2 引張試験

引張試験は、低速および高速の引っ張りを行った。低速引張試験は、東洋ボールドウィーン製テンシロン UTM-4 LH および 5 T 型に恒温槽を付設して行った。測定温度は 0°C 、 23°C および 50°C の恒温下で、

引張速度は、0.5, 5, 50, 500 mm/min、試料形状は、JIS 2 号ダンベル形に切り出したものを使用した。なお、引っ張りに際し、平行部 (40 mm) の標線を写真撮影し、平行部の刻々のひずみを求めた。

さらに、体積一定の変形を仮定して真応力を求め、応力-ひずみ曲線として示した。

高速引張試験は、東洋ボールドウィーン製、恒温槽付テンシロン UTM-5 型を使用し、測定温度 $23^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 、試料は、PE-SB および PE-SB+PE_s 系を用い、引張速度 0.7752 m/s および 2.508 m/s で行った。データの取り込みは、キスラー社製ロードセルとデジタルメモリーにより行った。

高速引張試験の場合、引張速度が速く、写真撮影によるひずみの換算が行えないので、試料の変形は、平行部のひずみ (JIS 2 号ダンベル、平行部 40 mm) によるものとし、体積一定の変形を仮定して真応力に換算して、応力-ひずみ曲線を求めた。応力-ひずみ曲線の原点のところの接線の傾きから Young 率、降伏点以後曲線がフラットになる部分を直線近似し、これら両者の交点を降伏点¹²⁾と設定した。

3. 実験結果と考察

3.1 中空微粒子 (SB) の殻厚測定

SB の殻厚を 2 つの方法で検討した。1 つの方法は、SB をメスシリンダーに入れ、200 回ほど振動した後、体積を V とする。次に、この V の体積の SB をプレス機で圧縮破壊後、さらに、ステンレス乳鉢を用いて完全に粉碎し、これを同じメスシリンダーに入れ、できるだけ圧縮したのちの体積を V_0 とする。この 2 つの体積共に粒子の充填状態 (例えば、六方最密とか、立方最密充填) が等しいものと仮定すると、これらの真の体積、前者を V' 、後者を V_0' とすると、

$$V' = \phi_m V \quad V_0' = \phi_m V_0 \quad (1)$$

と与えられる。ここで、 ϕ_m は充填率である。SB の体積とその殻粉の体積の比は、(1) 式より、

$$\frac{V_0'}{V'} = \frac{\phi_m V_0}{\phi_m V} = \frac{V_0}{V} \quad (2)$$

となる。1 個の SB 粒子の外径を r_0 、内径 a とすると、(2) 式より次式を得る。

$$\frac{V_0}{V} = \frac{(r_0^3 - a^3)}{r_0^3} \quad (3)$$

実験から、 $V=100 \text{ cm}^3$ のとき、 $V_0=5 \text{ cm}^3$ を得たので、SB の平均半径 $r_0=75 \mu\text{m}$ とすると、殻の厚さは (3) 式より $1.27 \mu\text{m}$ となる。もう一つの方法は、光学顕微鏡による観察を行った。SB を破壊したその破断面の写真を拡大率 100 倍で撮影し、このフィルムを、さらに万能投影機で 10 倍拡大して殻の厚さを求めた

Table 1 Mechanical constant used for calculations

	PE _s 23°C	PE			Glass 23°C	Shirasu 23°C
		0°C	23°C	50°C		
Young's modulus (GPa)	1.5	0.20	0.11	0.056	7.14	8.15
Bulk modulus (GPa)	—	—	—	—	3.13	4.52

結果、平均 1.33 mm を得た。したがって、これらの拡大倍率 1000 倍で除すと、1.33 μm であり、両測定方法による値がほぼ一致した。SB の殻厚を 1.3 μm として、粒子の全体積に対する空洞の体積率 $V_{fa} = (a/r_0)^3$ を求めると、0.95 になる。いっぽう、GMB の平均粒径は SB と比べて小さく、かつ殻厚が薄く、正確に殻厚を測定することが困難であった。

3.2 中空微粒子充填複合材料の Young 率

Table 1 に基材、充填中空微粒子およびコーティング材の力学定数を示した。Table 2 は 3 種類の中空微粒子系 (SB, SB+PE_s および GMB) を充填した PE 複合材料の体積分率の加成性式より算出した各体積分率での各複合材料系の比重を示した。体積分率 20% 中空微粒子を充填することによって、15% 程度の軽量化が可能になる。

SB を PE に充填した複合材料の応力-ひずみ曲線の、測定温度 0°C、23°C および 50°C、引張速度 5 mm/min の場合を Fig. 1 に示した。いずれの温度と

Table 2 Change in composite density with volume fraction of filler

Matrix	filling particles	Volume fraction (%)				
		0	5	10	15	20
PE	SB	0.924	0.892	0.861	0.830	(g/cm ³) 0.792
	SB+PE _s	0.924	0.894	0.864	0.834	0.804
	GMB	0.924	0.888	0.851	0.815	0.778

も弾性の領域 (ひずみの小さい領域) では、未充填と比べ、充填により初期勾配 (Young 率) は大きくなる傾向を示す。いっぽう、降伏点応力は充填により低下している。これは充填粒子が変形と共に破壊し、充填された中空微粒子部が空洞化する結果、降伏点以後の応力レベルが低くなる。

次に、Fig. 1 に示した応力-ひずみ曲線の初期の立ち上がりから Young 率を求め、横軸ひずみ速度の対数目盛で Fig. 2 に示した。図は 23°C の測定温度、Fig. 2 (a) は PE-SB, 同 (b) は PE-SB+PE_s 系複合材料を例示した。対数で示したひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ に対し^{*1}、Young 率はほぼ直線的にも増加する傾向を示し、両者の系とも充填効果が認められる。また PE-SB 系と比べ、Fig. 2 (b) に示した中間相として PE_s が介在する微粒子系の Young 率が、各ひずみ速度においても若干高くなっている。

^{*1} Fig. 2 の横軸に示したひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ は、 $\dot{\epsilon} = d\epsilon/dt$ を表している。

Fig. 1 True stress-strain curves at various volume fraction for PE-SB composite (Tensile speed is 5 mm/min)

Fig. 2 The changes of Young's modulus with strain rate at various volume fraction (Temperature is 23°C)

Fig. 3 は、ひずみ速度 5 mm/min の場合の各中空微粒子充填複合材料の横軸を充填率 V_f として、各測定温度の Young 率変化を示した。この結果、測定温度 0°C の場合、PE-SB 系と PE-GMB 系の補強性に差が認められた。全般的な傾向として、PE-SB+PE_s > PE-SB > PE-GMB の順の Young 率を示し、測定温度が高くなると、三者の差はほとんど認められなくなっている。

中空微粒子充填系複合材料の Young 率評価に対し、中実微粒子強化の場合に用いられる Bruggman¹³⁾ による評価法により検討を試みる。Bruggman により示された複合材料の Young 率 E_C と基材の Young 率 E_R 、充填粒子の Young 率 E_f および充填率 V_f との

Fig. 3 The variations in Young's moduli with volume fraction of fillers at temperatures, 0°C, 23°C and 50°C.

間に次の関係がある。

$$\frac{E_C}{E_R} = 1 + 3V_f \frac{x-1}{x-2} \quad (4)$$

ここで、 $x = E_f/E_R$ である。

ガラスビーズ粒子を用いた PE_s の系では、(4) 式に用いた x の値は、675¹¹⁾ になることを示したが、中空微粒子の場合、この値を小さく見積ることによって中空効果を考えることができる。この (4) 式の x の値を変数として、各中空微粒子系の充填率 V_f を横軸に、縦軸を複合材料の Young 率 E_C と基材の Young 率 E_R の比で表し、各測定温度系について Fig. 4 に示した。Fig. 3 の場合より明確に充填効果が現れており、温度の上昇と共に x の値が増加している。この

Fig. 4 The changes of filling effects of composites with different volume fraction of fillers at temperatures

Table 3 x values fitted in Figure 4 at each temperature for different fillers

Filler	0°C	23°C	50°C
SB	2.0	2.8	5.0
SB+PE _s	2.2	3.0	6.0
GMB	1.3	1.8	4.0

変化は、充填粒子の Young 率の変化が小さいのに対し、基材樹脂の Young 率が大きく変化する結果と考えられる。なお、この図の各測定温度系とも、Brugman の式に用いた最もよく合う x の値を Table 3 に示した。この表から、GMB 系の x の値が最も小さく、ついで SB, SB+PE_s 系の順に高くなっている。

GMB と SB 粒子を比較すると、Table 1 に示したように、GMB は SB 粒子より弾性率が低く、さらにバルーンの殻厚も薄いので、補強効果が低くなると考えられる。中実系であれば、粒子径の小さいものほど、補強効果は向上するのに対し、中空粒子系では、粒子の殻厚が補強性を支配すると思われるので、GMB の殻厚を嵩比重、平均粒子径から試算してみると、1.11 μm となり、SB 粒子の 1.3 μm と比べて薄く、この点からも補強性の少ない点が理解できる。さらに SB 粒子の表面は凹凸が多く、表面積が大きくなっている点、補強には有利である。また、中間相として PE_s をコートした場合、見掛けの殻厚を増加させる効果として考えられるので、最も高い補強性を示した。

3.3 中空微粒子充填による降伏応力の変化

Nicolas ら¹⁴⁾は、中実粒子を充填した複合材料を伸張するとき発生する降伏点は、充填粒子が降伏に寄与しないと考えて、応力を求める断面部を評価している。

Table 4 Parameter B fitted in Figure 5 at temperatures 0°C, 23°C and 50°C

Filler	0°C	23°C	50°C
GMB	0.65	0.50	0.30
SB	0.70	0.55	0.35

粒子の充填率を V_f とすると、断面での寄与率は、 $1-1.21 V_f^{2/3}$ として検討されている。この方法が、ポリマーブレンド系^{15),16)}および中実粒子充填系複合材料^{17)~21)}の Young 率、降伏応力および破壊強度の評価に用いられ、良好な結果が得られている。しかし、今回使用した中空微粒子充填複合材料の場合、降伏点近傍から、基材の変形と共に、その引張方向に対し、直交する方向の収縮変形により、中空微粒子が横圧縮を受け、破壊が起こっている¹¹⁾。したがって、Nicolaïs の評価法をそのまま使用することが困難であることから、次のような修正式を用いて検討を行った。

$$\sigma_{cy}/\sigma_{my} = 1 - BV_f^{2/3} \quad (5)$$

ここで、 σ_{cy} は中空微粒子充填複合材料の降伏応力、 σ_{my} は基底の降伏応力、 B は各中空微粒子系で与えられる定数とした。

Fig. 5 は、ひずみ速度 5 mm/min で引っ張った応力—ひずみ曲線の初期の立ち上がり直線と降伏後のフラットな部分を直線近似し、両者の交点を降伏点¹²⁾として、測定温度 0°C, 23°C および 50°C の場合について、PE-SB 系および PE-GMB 系の 2 つの例を、横軸充填率 V_f 、縦軸 σ_{cy}/σ_{my} としてプロットした。また、図中の各実線は、 B の値をそれぞれ変化させたものである。

Fig. 5 より実測の各点に最もよく合う B の値を、各

Fig. 5 Normalized tensile yields stress of composites σ_{cy}/σ_{my} with volume fraction of fillers. Circles are experimental data and solid lines are calculated with change of parameter B

測定温度系で示すと Table 4 のようになる。中実系の場合の値, 1.21 と比べ, B の値は $1/2 \sim 1/3$ と小さくなる。これは, 降伏点近傍で粒子が破壊し, 空洞化する結果, B の値が小さくなると考えられる。また, GMB 系の B 値が SB 系より小さくなる点は, GMB の平均粒径が SB の約半分の値であり, 同じ充填率 V_f で比較すれば, 微小中空粒子分散 (GMB) の場合の方が, 降伏応力の低下は少なくなると考えられ, 妥当な傾向を示している。

4. 結 論

PE に中空微粒子 GMB および SB を充填した複合材料の引っ張りによる応力-ひずみ曲線を測定し, 次の各結論が得られた。

- ① 中空微粒子を充填した複合材料の応力-ひずみ曲線の初期の立ち上がりから求めた Young 率は, 充填と共に増加することが明らかになった。
- ② 応力-ひずみ曲線の降伏点および塑性域の応力レベルは, 中空微粒子の充填と共に低下する。
- ③ GMB および SB 系の充填を比較すると, Young 率は PE_S コーティング SB 系が最も充填効果が高く, 次いで SB, GMB の順となっている。GMB の平均粒径は SB の約 $1/2$ と小さいにもかかわらず, 殻厚が薄く表面平滑な点が, 補強性を低くしている。これに対し, SB 系と PE_S コーティング SB は粒径が大きいにもかかわらず, 殻厚の厚い点が補強性を強めている。しかし, 降伏応力の値は, 中空微粒子が破壊を開始するひずみに対応し, 粒子部が空洞化する結果, 微粒子の平均粒径が大きい SB 複合系の方が低下が大きくなる。
- ④ SB および PE_S コーティング SB 充填複合材料の Young 率のひずみ速度依存性は, 対数ひずみに対し, ほぼ直線的に増加することが明らかになった。

付 記

本研究を行うに当たり, 試料を提供していただいた

三菱油化 (現三菱化学), イデチ化成, 東ソーおよび大日本インキ化学工業の皆様に深謝する。

参 考 文 献

- 1) Brody, H. and Ward, I. M.: *Polym. Eng. Sci.*, **11**, 139 (1971)
- 2) Tolf, G.: *Fiber Sci. Tech.*, **19**, 91 (1983)
- 3) Hsueh, C. H.: *J. Mater. Sci.*, **24**, 4475 (1989)
- 4) Hashin, Z. and Rosen, B. W.: *J. Appl. Mech., Trans. ASME*, **31**, 223 (1964)
- 5) Sanadi, A. R. and Piggott, M. R.: *J. Mater. Sci.*, **20**, 421 (1985)
- 6) Theocaris, P. S.: *Colloid and Polymer Sci.*, **262**, 929 (1984)
- 7) Vollenberg, P. H. T. and Heikens, D.: *Polymer*, **30**, 1656 (1989)
- 8) Farber, J. N. and Farris, R. J.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 2093 (1987)
- 9) Hashin, Z. and Shtrikman, S.: *J. Mech. Phys. Solids*, **11**, 127 (1963)
- 10) Maiti, S. N. and Mahapatro, P. K.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 3101 (1991)
- 11) 前田松夫, 日比貞雄, 藤本浩一, 位田信子, 新海章弘: 高分子論文集, **40**, 249 (1983)
- 12) 日比貞雄, 前田松夫, 平田慎治, 林 拓己, 山名崇弘: 高分子論文集, **40**, 457 (1983)
- 13) Bruggeman, D. A.: *Ann. Phys.*, **29**, 166 (1937)
- 14) Nicolais, L. and Narkis, M.: *Polym. Eng. Sci.*, **11**, 194 (1971)
- 15) Kunori, T. and Geil, P. H.: *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B 18** (1), 93 (1980)
- 16) Kunori, T. and Geil, P. H.: *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B 18** (1), 105 (1980)
- 17) Nicolais, L.: *Polym. Eng. Sci.*, **15**, 137 (1975)
- 18) Nicolais, L., Drioli, E. and Landel, R. F.: *Polymer*, **14**, 21 (1973)
- 19) Leidner, J. and Woodhams, R. T.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 1639 (1974)
- 20) Alter, H.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 1525 (1965)
- 21) Nielsen, L. E.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 97 (1966)