超音波探査法による表面処理炭酸カルシウム充填 ポリプロピレンの内部構造評価

光石一太^{*1}・川野道則^{*1}・渋谷惇夫^{*2}

Acoustic Microscopy Evaluation of Polypropylene Filled with Surface Modified Calcium Carbonate

Kazuta MITSUISHI^{*1} Michinori KAWANO^{*1} Atsuo SHIBUYA^{*2}

The Dispersion behavior of a heterogeneous structure, which consists of an aggregate or agglomerate of particles and voids at the polymer-particle interface, has been studied by acoustic microscopy for polypropylene (PP) filled with surface modified calcium carbonate (CaCO_3). In order to improve the affinity at the interface between PP and CaCO_3 , mono alkyl dihydrogen phosphate of different carbon number (MAP_n) were tested as modifiers for CaCO_3 . PP and CaCO_3 were mixed on a two-roll mill and the films were prepared by compressing the mixed compound.

Using ultrasonic images, a binarization method was carried out to obtain the area fraction of the heterogeneous structure in PP/ CaCO_3 composites. Next, the relationships between the area fraction of the heterogeneous structure and carbon number of MAP_n , density, void at polymer-particle interface accompanying the elongation, mechanical properties (tensile elongation at break, modulus, yield stress) of PP/ CaCO_3 composites have been investigated. The area fraction of heterogeneous structure largely decreased with the modification of CaCO_3 surface. The dependence of heterogeneous structure on the value of MAP_n was determined in this work. Although the tensile elongation at break and void at polymer-particle interface depended on the heterogeneous structure, the density, yield stress and the modulus of PP/ CaCO_3 composites were nearly constant, irrespective of the area fraction of heterogeneous structure.

Key words : Acoustic microscopy/Polypropylene/Calcium carbonate/Modification

1. 緒 言

超音波探査法を用いた素材内部の構造評価は、機械

部品および金属材料を中心に素材欠陥の検出という観点から発展してきた^{1),2)}。近年では宇宙、航空、自動車分野を主体にガラスまたは炭素繊維強化プラスチックに代表される高分子系複合材料の需要が増加し、それと共に材料特性に対する信頼性への関心が急増している。そのため、これらの対応策として素材欠陥を評価解析する非破壊計測技術が重要な課題となりつつある^{3)~5)}。

なかでも非破壊計測手法のうち超音波探査法は、半導体パッケージ内部におけるシリコンチップやリード

^{*1} 岡山県工業技術センター
岡山市伊福町 4-3-18 (〒700)
Industrial Technology Center of Okayama Prefecture
4-3-18 Ifuku-cho, Okayama 700 Japan

^{*2} 物質工学工業技術研究所
つくば市東 1-1 (〒305)
National Institute of Materials & Chemical Research
1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305 Japan
1994.8.31 受理

Fig. 1 Shapes of the samples used for acoustic microscopy evaluation
(Unit: mm)

フレームと封止樹脂との密着状態を短時間でかつ正確に計測可能である点などから品質管理の面で急速に普及してきた⁹⁾。阿部らは、繊維強化積層プラスチックに外的衝撃を与えた際の損傷検出の検討を行い、積層材料のデラミネーション解析を実施している⁷⁾。

いっぽう、素材の欠陥検出以外にも樹脂内部の構造評価の観点から、西脇らは、超音波を用いて樹脂成形工程での樹脂の結晶性や固化状況の定量的評価を行っている⁸⁾。さらに超音波計測による高分子の固体構造解析を音響学的見地から測定している例も若干みられる^{9),10)}。

このように超音波を用いた高分子素材の非破壊計測技術は、高分子複合材料の欠陥評価のみでなく、高分子特有の固体構造評価の一分野としても近年重要性が急速に増している。

しかしながら、超音波探査の高分子系複合材料への適用範囲は、FRP 樹脂や樹脂封止半導体材料が主体であり、粒子分散系材料やポリマーブレンドに対しての検討例は極めて少ないのが現状である。Kuriyamaらは、炭酸カルシウム (CaCO_3) を配合したポリプロピレン (PP) において粉体の表面処理の有無と樹脂内部の超音波画像の計測を行っている¹¹⁾。著者らも、 CaCO_3 配合 PP において試料内部を超音波探査映像法により超音波画像を測定し、材料内部の不均一構造について評価解析を行ってきた¹²⁾。その結果、不均一構造は、配合した CaCO_3 の粒径、配合量、 CaCO_3 の表面処理に依存することが明らかとなった。

ここでは、PP 系複合材料において配合する CaCO_3 の表面処理剤の違いが複合材料の内部構造にいかなる影響を与えるかについて検討した。表面処理剤には、アルキル鎖長の異なるモノアルキルリン酸エステルを用い、複合材料の内部構造を超音波探査法により観察した。超音波画像から得られた映像から不均一構造の定量化を図ると共に不均一構造と複合材料の物理的性質との関連性について調べたので、その概要について述べる。

2. 実験

2.1 超音波探査映像装置

複合材料内部の不均一構造や空隙など欠陥評価に対

して、超音波探査映像装置 (日立建機製 AT-7000) を本実験に用いた。試験片は水槽内に置き、三軸移動治具に取り付けられた超音波探触子の走査により、試験片の超音波測定を実施した。測定は、以下の方法に基づき行った¹²⁾。

まず最初に、超音波探触子のセンサー部から発信したパルス電圧を超音波を収束する働きのある音響レンズを備えた探触子に印加し、超音波に変換する。次に超音波を試料片に入射させた後、試験片の表面、内部および裏面で反射した超音波を同一の探触子で再び受信する。探触子で受信された超音波は非常に微弱なため、電気信号に変換した後、増幅されて反射強度として抽出される。探触子の走査により一定面積の超音波探査が可能となり、得られた反射強度分布から、任意の「しきい値」における二値化処理などの画像処理が可能となる。また、測定対象の形状特性および個数、物体間距離などの物理的性質が算出できる。ここで、高分解能探触子には欠陥の分解能および試験片内部への浸透性の両面から周波数 25 MHz、口径 8 mm、焦点距離 9 mm のものを用いた。

2.2 材料

高分子材料として、アイソタクチック PP (昭和電工製 ショアロマ, MFR=0.8 g/10 min)、無機粉体として、平均粒径 $4.5 \mu\text{m}$ の重質 CaCO_3 (備北粉化工業製 ソフトン) をそれぞれ用いた。 CaCO_3 用の表面処理剤には、アルキル鎖長の異なるモノアルキルリン酸エステル $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OPO}(\text{OH})_2$, (MAP_n, $n=1, 4, 8, 10, 13, 16$) をそのまま用いた。表面処理は、ナス型フラスコにエタノールを 500 ml, CaCO_3 を 100 g, MAP_n を 1 g を入れ、減圧下 (温度 $50 \pm 5^\circ\text{C}$) で、エタノールを除去して実施した。次に、表面処理 CaCO_3 は、乾燥機中で加熱 (105°C , 2 h) の後、乳鉢で粉碎して PP 混練用試料とした。

2.3 混練および成形

PP は、樹脂混練用 ロール 機 (ロール 表面温度: $180 \pm 5^\circ\text{C}$) に巻きつけた後、 CaCO_3 を体積分率で 0.145 添加し、5 分間混練を行った。混練試料は、圧縮プレス成形機を用いて金形温度 $230 \pm 2^\circ\text{C}$, 3 min の予熱の後、1 分間同条件下で加圧 (14.7 MPa) し、板状試料を作成した。板状試料は、冷却プレス (水温 $25 \pm 5^\circ\text{C}$) で冷却処理を施して物性測定用試料とした。

2.4 超音波探査法による内部構造の観察

超音波探査測定に用いた試料片を Fig. 1 に示した。ここで用いた試料片の厚さは約 0.8 mm である。超音波探査を実施する領域は、図中の斜線を施した部分であり、走査ピッチは 0.1 mm 幅で行った。なお厚さ方向の測定対象として、表面から 0.3~0.5 mm を想定

した。

2.5 引張試験

超音波探査により試料の内部構造を観察した試験片に対して、温度 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 、湿度 $65 \pm 3\%$ 、引張速度 50 mm/min で引張試験を実施した。引張特性としては、降伏応力 (σ_y)、引張破断伸び (E_B) を評価対象とした。また弾性率は、 $5 \times 100 \text{ mm}$ の短冊状試料に対して引張速度 2 mm/min で伸長し、初期弾性率を測定した。

2.6 密度

PP/CaCO₃ 系材料の密度を測定するため、ユアサアイオニクス製ウルトラピクノメーターを使用した。

2.7 延伸に伴う樹脂-粉体間の空隙

ここでは、樹脂-粉体との両層界面での PP と CaCO₃ の密着性を評価することを目的とした。圧縮成形された試料からダンベル 3 号型試験片 (JIS K 6301 に準拠) を打ち抜き、熱水中 ($80 \pm 1^\circ\text{C}$) で 5 分間加温の後、試験片の見掛けの延伸倍率 6 倍まで延伸した。延伸試料は、 105°C で 10 分間乾燥機中で熱処理を行った。延伸に伴う両層界面での空隙は次式から算出した。

$$\Delta V = h'l'w'/hlw - 1 \quad (1)$$

h, l, w : 延伸前の試験片の寸法 (縦, 横, および高さ) h', l', w' : 延伸後の試験片の寸法 (縦, 横, および高さ)

3. 結果および考察

3.1 PP/CaCO₃ 系材料の超音波画像

超音波探査法による粒子分散系複合材料の内部構造の評価に際して、材料内部に探査可能である粉体やボイドなどの介在物が存在すると、異種素材界面で超音波が反射することが知られている。Fig. 2 には、複合材料に超音波が入射した際の内部構造の違いに基づく超音波反射波のプロファイルを模式的に示した。(A) は入射した超音波の表面反射波、(C) は底面反射波である。

(I) のように樹脂内部の構造が比較的に均一である場合は、(B) の界面反射波は、明確に認められない。しかし、CaCO₃ など介在物の存在により樹脂内部に不均一構造が形成されると (II) に示したように界面反射波の反射強度が相対的に増加する。そこで、界面反射波の評価解析が、複合材料の内部構造を把握するうえで重要な情報を提供してくれるものと期待される。

既報¹²⁾では、粒径の異なる CaCO₃ を配合した PP/CaCO₃ 系材料の試料内部における超音波画像を測定し、試験片内部の不均一構造の定量化を行ってきた。

その結果、試験片内部には、直径 $50 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度の反射強度が相対的に高い部分が随所に認められた。また、超音波画像から算出される試験片の有効凝集塊分率は、粉体の粒径および配合量に依存する傾向がみられた。

3.2 超音波探査法における不均一構造の定量化

PP 系複合材料において、超音波探査の結果得られる超音波画像から不均一構造の実態を把握するため、以下の手法をもとに凝集塊の定量化を行った¹²⁾。

① PP/CaCO₃ 系材料における不均一構造を評価する観点から、標準試料を用いて超音波画像を測定した。本実験における探触子による検出限界は、約 $40 \mu\text{m}$ 程度であるため、あらかじめ標準試料を用いて超音波画像の信頼性の検討を行った。ここでは、測定対象が CaCO₃ であるため、標準試料に粒径が既知で $40 \mu\text{m}$ 以上の CaCO₃ を使用するのが最も望ましい。しかし、これらの条件を満足する CaCO₃ の調製は、合成条件の設定などの要因から困難な面も多い。そこで、物理的性質のなかで音響インピーダンスが CaCO₃ と同程度で、各種粒径が存在するガラスビーズ (GB) を試料に使用した。

② 平均粒径 $40, 70, 150 \mu\text{m}$ の GB と PP を 2.3 節の方法で電熱ロール機を用いて混練を行った。GB の配合量は、体積分率にして $0.016, 0.032$,

Fig. 2 Profile of reflected acoustic waves ((A) specimen surface, (B) specimen inside, (C) specimen bottom)

Fig. 3 Three dimensional representation of echo intensity of various MAP_n modified CaCO_3 filled PP

0.064, 0.09, 0.145 とした。その後、混練試料は、2.3 節に示した同様の手法により板状とした。

③ 超音波探査方法に基づき試験片の超音波画像の測定を行った。超音波画像に対して、各「しきい値」により反射強度の二値化処理を行い、不均一構造における二値化面積率を求めた。このようにして求めた PP/GB 系の二値化面積率が GB 配合量と一致するように「しきい値」を定めた。本実験での PP/GB 系のしきい値はほぼ 50 となった。そのため、ここでは、「しきい値」50 を PP/ CaCO_3 系材料の内部構造評価に用いることにした。なお、「しきい値」50 により定めた二値化面積率を、以後「有効凝集塊分率 (Φ_a)」と定義した。

3.3 不均一構造に及ぼす表面処理剤の影響

ポリオレフィン (PP, PE) 系材料などの親油性樹

脂に CaCO_3 などの親水性粉体を添加すると両層界面での親和性の欠如により衝撃強度、引張強度および伸びに代表される延性特性が大幅に低下することが一般的に知られている。これは、粉体添加による樹脂-粉体界面での空隙の発生、粉体周辺に発生する残留応力や延伸に際して界面に働く応力集中などが原因として考えられている。

Fig. 3 には、アルキル鎖長の異なるリン酸エステルで表面処理した CaCO_3 を配合した PP の試料内部における超音波反射強度の立体表示を示した。未処理系では、50~100 μm 程度の不均一構造に起因すると思われる超音波反射強度の強い部分が試料内部の至る所で観察された。これらの反射強度の大小は、粉体の凝

Fig. 4 Plots of density of PP/ CaCO_3 composites and n value of MAP_n

Fig. 5 Plots of effective agglomeration (or aggregation) fraction (Φ_a) of PP/ CaCO_3 composites and n value of MAP_n

集状態の違いに基づく粉体の密集度および粉体—樹脂界面での空隙に依存していることが予測される。そこで、まず粉体—樹脂界面での空隙の評価を行う目的で、試験片の密度測定を行った。その結果を Fig. 4 に示すが、いずれの試料ともアルキル鎖長の依存性は明確に認められなかった。これは、本実験において、試験片内部の閉気孔が極めて少ないことを暗示する。したがって、樹脂内部における不均一構造は、粉体の凝集に伴う粉体—樹脂界面での超音波の反射が超音波画像に反映されたものと考えられる。

いっぽう、Fig. 5 には、有効凝集塊分率に及ぼす MAP_n の炭素数依存性について示した。 MAP_n の炭素数が増加するにつれて、凝集塊は徐々に減少する傾向がうかがえた。これは MAP_n の炭素数の増加に伴い、 CaCO_3 表面の疎水度が増し、結果として PP との親和性が向上し、樹脂中への CaCO_3 の分散が向上したものと推察される。 $n < 10$ では表面処理により Φ_a は減少傾向となり、 $n = 10$ では未処理系の約 1/30 程度となった。

3.4 不均一構造の分散度指標

顔料¹³⁾やカーボンブラックに代表される粉体の樹脂中での分散性評価は、色材関連分野を中心に検討が進められ、分散状態が製品性能に多大な影響を与えることが示されている^{14)~16)}。矢部らは、PS のカーボンブラックの分散状態を光学顕微鏡で観察し、凝集体の分散状態を ASTM を基本に、次式で表している¹⁷⁾。

$$\text{分散度 } D_{cb} = 100 - (U \times 0.4 / L) \times 100 \quad (2)$$

U : 凝集体面積率 (%)

L : カーボンブラック体積分率

彼らの報告では、カーボンブラックが完全に分散した場合、 $D_{cb} = 100$ (%) であり、凝集塊粒子が数多

く試験片に存在しているほど、分散度が低下していることを示している。

いっぽう、粒子分散系複合材料の機械的性質（破断強度伸び、降伏応力およびひずみなど）の評価に対しては配合する充填剤の体積分率、面積分率を用いる手法が Nicolais¹⁸⁾ や Maiti¹⁹⁾ により報告されている。そこで、新規な分散度評価法を設定するうえで、超音波画像から算出した凝集塊分率および上記に示した体積分率や面積分率を導入した (3), (4) 式を設定した。

$$\text{分散度指標} = 100 - (\Phi_a / \Phi_f^{2/3}) \times 100 \quad (3)$$

$$\text{分散度指標} = 100 - (\Phi_a / \Phi_f) \times 100 \quad (4)$$

Φ_a : 超音波探査法から算出した有効凝集塊分率

Φ_f : PP に配合した CaCO_3 の体積分率

Fig. 6 には、(3) および (4) 式から算出した凝集塊の分散度指標と MAP_n の炭素数との関係を示した。例えば (3) 式によると未処理系の分散度指標は、約 88 程度であるが、表面処理系では 97~99 まで分散度指標が増加した。しかし、ここで設定した分散度指標では、表面処理剤の違いに基づく分散性に関する知見は明確に得られなかった。

3.5 不均一構造と複合材料の物理的性質

CaCO_3 などの親水性粉体を PP に代表されるポリオレフィン系樹脂に配合すると、粉体—樹脂界面での親和性の不良や粉体同士の凝集により、樹脂中における粉体の分散不良を引き起こす場合がある。分散不良の発現は、配合する粉体および樹脂の化学的・物理的性質に基づくものと考えられている。ここでは、両層界面での密着性や粉体分散の定量化の観点から、超音波画像から得られた不均一構造と複合材料の物理的性質との関連性について述べる。

最初に樹脂—粉体界面での密着性について知見を得

Fig. 6 Plots of "Index of Dispersion" and n value of MAP_n
(● : calculated from Eq. (3), ○ : calculated from Eq. (4))

Fig. 7 Plots of void volume at polymer-particle interface of oriented PP/ CaCO_3 composites (ΔV) and n value of MAP_n

Fig. 8 Plots of tensile elongation at break (E_B) of PP/CaCO₃ composites and n value of MAP_{*n*}

るため、試料を熱水中で延伸した場合の空隙 (ΔV) と Φ_a との関係を Fig. 7 に示した。 ΔV は、MAP_{*n*} の炭素数が増加するにつれ徐々に減少し、 $n=10$ が極小値となった後、 $n>10$ では逆に ΔV は若干増加に転じた。MAP_{*n*} 処理による ΔV の減少は、以下のように考えられる。本実験の未処理系では、粉体が凝集塊を形成するため、樹脂中における見掛けの粒径は、一次粒子に比べて大きくなっている。いっぽう、MAP_{*n*} 処理は、粉体同士の凝集効果を緩和させることにより、粒子の見掛けの粒径を未処理系に比べて小さくし、延伸時の密着性向上に寄与したものと推察される。また、CaCO₃ の表面処理により樹脂-粉体界面の残留応力や応力集中が緩和され、延伸が円滑に進展し、その結果粉体近傍でのボイド発生が抑制されたものと考えら

Fig. 9 Relation between tensile elongation at break (E_B), void volume of oriented PP/CaCO₃ composites (ΔV) and effective agglomeration (or aggregation) fraction (Φ_a) (●: void volume at polymer-particle interface, ○: tensile elongation at break)

れる²⁰⁾。

Fig. 8 には、PP/CaCO₃ 系材料の引張破断伸びに及ぼす MAP_{*n*} の炭素数の影響を示した。炭素数が増加するにつれて破断伸びは増加し、 $n=10$ で極大値となった後、減少傾向となった。次に表面処理剤の違いに基づく樹脂内部の不均一構造と PP/CaCO₃ 系材料の引張破断伸び、延伸に伴う空隙との関係について検討した。

Fig. 9 には、未処理および処理 CaCO₃ 系の E_B および ΔV と Φ_a との関係を示した。 Φ_a の増加と共に E_B は低下し、(ΔV は増加) 両者の間には負の相関性が認められた。これは引張破断伸びおよび延伸に伴う樹脂-粉体両層界面での空隙が、不均一構造から算出される凝集塊分率に反映されていることを示している。

いっぽう、Fig. 10 には、未処理および処理 CaCO₃ 系の σ_y および弾性率と MAP_{*n*} の炭素数の影響を示した。本実験範囲では、降伏応力および弾性率と MAP_{*n*} の炭素数との間には明確な関係はみられず、凝集塊などの不均一構造の影響が、樹脂-粉体界面での密着性や延性特性に比べて極めて小さい点を示している。

4. 結 語

PP/CaCO₃ 系複合材料において、材料内部の不均一構造を超音波探査映像装置を用いて評価解析を行うと共に複合材料の物理的性質との関連性についても検討した。ここでは、アルキル鎖長の異なるモノアルキルリン酸エステルで表面処理を施した CaCO₃ を調製し、PP へ配合した。未処理系 CaCO₃ 配合物では、材料内部の超音波画像の不均一構造が顕著に認められた。しかし、アルキル鎖長の炭素数が増加するにつれ、不均一構造は低下する傾向となった。また、超音波

Fig. 10 Plots of yield stress, modulus of PP/CaCO₃ composites and n value of MAP_{*n*} (○: yield stress, ●: modulus)

画像から画像処理を用いて不均一構造の定量化を実施した結果、超音波探査法から得られた凝集塊分率と延伸に伴う樹脂-粉体界面での空隙、引張破断伸びとの間には、負の相関性が認められた。いっぽう、降伏応力、弾性率では、凝集塊分率依存性は見られなかった。

参 考 文 献

- 1) 日本機械学会編：非破壊計測技術，34 (1990) 朝倉書店
- 2) 米山弘志：非破壊検査，38，1056 (1989)
- 3) 金原 勲：プラスチック，43，34 (1992)
- 4) 栗山 卓，成澤郁夫，佐藤 淳，阿部利彦：材料，39，438 (1990)
- 5) 永井 聰：プラスチック，43，47 (1992)
- 6) 伊藤達志，北山章子，田畑晴夫，鈴木秀人：日立超音波セミナー，23 (1991)
- 7) 栗山 卓，成澤郁夫，佐藤 淳，阿部利彦：材料，39，247 (1990)
- 8) 西脇信彦，崔 愛玲，今野政昭，堀 三計：成形加工，5，870 (1993)
- 9) 西村良弘，中山和郎，松田宏雄，此村 靖，中西八郎：高分子学会予稿集，40 (4)，1260 (1991)
- 10) 井上栄一，成澤雅紀，木村良晴：平成4年度繊維学会秋季研究発表会予稿集，F-110 (1992)
- 11) Kuriyama, T., Narisawa, I. and Abe, T.: *Proceedings of The 3rd Japan-USSR Joint Symposium on Advanced Composite Material*, 191 (1991)
- 12) 光石一太，山中忠衛，藤田浩行，渋谷惇夫：繊維学会誌，50，163 (1994)
- 13) 柴谷順一，渡辺 博：色材，63，217 (1990)
- 14) 住田雅夫，坂田和也，鈴木謙一，宮坂啓象：第2回エラストマ討論会講演予稿集，44 (1988)
- 15) 寺下敬治郎，宮南 啓，坂本和徳，堀越常信：化学工学論文集，15，747 (1989)
- 16) 柳 必兆，寺下敬治郎，三井宗洋，宮南 啓：粉体工学会誌，26，684 (1989)
- 17) 矢部成男，寺下敬治郎，宮南 啓：材料，37，1344 (1988)
- 18) Nicolais, L. and Narkis, M.: *Polym. Eng. Sci.*, 11, 194 (1971)
- 19) Maiti, S. N. and Mahapatro, P. K.: *J. Appl. Polym. Sci.*, 42, 3101 (1991)
- 20) 中村俊一，岡村健次，水谷幸雄：高分子論文集，48，41 (1991)