CaCO₃ 充填ポリプロピレンの破壊じん性

栗山 卓*・成澤 郁夫*

Fracture Toughness of CaCO₃-filled Polypropylene

Takashi KURIYAMA*, Ikuo NARISAWA*

The mechanical properties of particle-filled-polymer composites depend on the shape and size of particles and the state of dispersion. In this study, we examined the effect of surface treatment of the particles on the fracture behavior of CaCO₃ filled polypropylene (PP) in terms of the *J*-integral based on non linear fracture mechanics. While neat PP showed semi-brittle fracture, particle filled PP fractured in a ductile manner showing the initiation of small cavitation around the particles. The cavitation enhanced plastic deformation of the matrix material between their cavities. PP filled with untreated particles showed reduced toughness. The development of the damage zone during ductile crack growth for untreated particle-filled-specimens showed a small difference from that of specimens filled with stearic acid treated particles. The large voids, which initiated from several agglomerates of the particles within the damage zone of untreated particle filled PP, connected easily with each other at a lower loading and a lower deformation energy level.

Key words : Fracture/Toughness/Particle-filled-polymer/Damage zone/Cavitation

1. 緒 言

一般に、延性な高分子に剛体粒子を充填した複合材料では、弾性率が上昇する反面、破断伸び、衝撃強度が低下する点が問題となる。耐衝撃性の改質にはゴム変性を中心としたアロイ化が行われているが、この場合は逆に弾性率および熱変形温度の低下を生じる。このような中で、微細な炭酸カルシウム粒子を充填したポリプロピレン (PP) では、弾性率の低下を損わずに、衝撃強度あるいはじん性が向上することが報告されている^{1)~4)}。本研究では、これらの複合材料の破壊じん性機構について検討した。

一般に、粒子充填高分子複合材料の力学的性質は、粒子寸法分布を含む分散状態と充填粒子-母材界面強

度に影響される。溶融混合する粒子充填系複合材料ではそれぞれの効果について分離して議論することが望ましいが、実際には困難な点が少なくない。本研究では、界面接着強度を低下させるステアリン酸による粒子表面処理の有無により、上述した効果についての比較検討も試みた。

2. 試料および実験方法

2.1 試 料

試料としては、出光石油化学より提供されたホモポリプロピレン ($M_w=415000$, $M_w/M_n=5.9$, 以下ホモPP と略称) およびそれに炭酸カルシウム粒子 (平均粒子径 $0.5\ \mu\text{m}$) を 30 wt% (12.9 vol%) 充填したものをを用いた。炭酸カルシウム粒子はステアリン酸で表面処理したものと未処理のものを用意した (以下、それぞれ処理粒子 PP : PP/CaCO₃(T), 充填未処理粒子充填 PP : PP/CcCO₃(UT) と略称)。この表面処理により PP と炭酸カルシウムの接着仕事は半分程度に低下する¹⁾。それぞれの試料は JIS 1 号ダンベルお

* 山形大学 工学部 物質工学科
米沢市城南 4-3-16 (〒 992)
Department of Materials Science and Engineering,
Yamagata University
4-3-16 Jonan, Yonezawa, Yamagata 992 Japan
1994. 9. 19 受理

よび矩形（厚さ 6 mm, 12.6 mm, 長さ 124 mm）に射出成形し、試験片とした。

2.2 実験方法

引張試験は、ゲージ間距離 70 mm, 変位速度 10 mm/min（ひずみ速度 0.14 1/min）の条件で行った。破壊じん性評価は多数本 J 試験法により行った。矩形試験片から Fig. 1 に示すような片側き裂曲げ (SENB) 試験片に機械加工し、予き裂はノッチング装置により導入した⁵⁾。3 点曲げ試験の変位速度は 10 mm/min とし、スパン距離は 40 mm とした。この時のマイクロビデオ装置 (20 倍率) による変形挙動観察も行った。き裂進展量 Δa の測定は中断した試験片の板厚中央部をマイクロトムにより切片化して行った⁶⁾。また、ホモ PP は、線形破壊じん性試験規格⁷⁾に準じて行ったが、非線形性を生じたため、本実験では便宜的に最大荷重値より求めた K_{max} を破壊じん性値 K_c とした。このとき J_e 値と比較するため、次式により G_c を定めた。

$$G_c = (1 - \nu^2) \frac{K_c^2}{E} \tag{1}$$

ここで、 ν および E はそれぞれ Poisson 比および弾性率であり、 $\nu = 0.4$ とし、 E は引張試験の結果を用いた。いずれの試験とも 23°C の温度条件のもとで行った。

炭酸カルシウム粒子の分散状態を調べるため、ダンベル試験片の超音波探査映像装置 (SAM) および走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察を行った。SAM 観察は 25 MHz 条件で、試験片板厚中央部付近で行い、SEM 観察は液体窒素下でぜい性破壊させた破面より、希塩酸で炭酸カルシウム粒子を取り除いたもので行った。また、損傷領域の破壊形態を観察するため、最大荷重近くで中断試験片のノッチ部をくさびで固定し、エポキシ樹脂で包埋後、試験片中央部を液体窒素下で板厚方向に二分割した。破面観察では、同様な中断試験片を液体窒素下でクラック方向にぜい性破壊させた。それぞれの観察試料は金蒸着後、SEM 観察を行った。

3. 結果および考察

3.1 粒子分散状態

炭酸カルシウム粒子分散状態を SAM 観察した結果を Fig. 2 に示した。図からわかるように、未処理粒子充填 PP の結果には、処理粒子充填 PP では観察されない多数の輝点が見られる。輝点は粒子と母材界面での超音波の反射から生じるものであり、分解能は 1/4 波長から半波長程度と考えられるため、25 MHz の測定条件において粒径 25~50 μm 程度の粒子が存在することになる。なお、処理粒子充填 PP (図中

Fig. 1 Specimen geometry of single edge notched bending (Unit : mm)

Fig. 2 Scanning acoustic microphotographs of PP filled with CaCO_3 particle (a) treated with stearic acid and (b) untreated (Many scattering spots corresponded to the agglomerates of the particles)

(a)) のゲート部から派生するフリッジパターンは、試験片表面のわずかなひけにより生じる干渉縞であり、内部の構造とは異なる。

これらの SAM 観察から予想される粒子分散状態の差異は Fig. 3 に示す SEM 観察と対応する。すなわち、図中 (b) の未処理粒子充填 PP には、粒径 20 μm 程度の孤立した凝集塊が確認され、また 3~5 μm 程度の粒子も存在する。それに対し、処理粒子充填 PP では高々 3 μm 程度の粒子の凝集であり、多くはそれ以下の粒径である。このように、ステアリン酸による粒子表面処理は大きな凝集塊形成を防止することがわかる。

3.2 引張強度特性

それぞれの試料の応力-ひずみ曲線を Fig. 4 に示した。また、図から得られた降伏強度 σ_y および弾性率 E を Table 1 に示す。いずれの試料とも降伏後ネッキングが観察された。弾性率は粒子充填により増加するのに対し、降伏強度はホモ PP が最も高く、粒子充填により低下する。充填粒子を表面処理した場合、弾性率は若干増加し、降伏強度の低下を少なくする効果がみられる。

一般に、弾性率および降伏強度は共に粒子-母材界

Fig. 3
SEM photomicrographs of the fracture of PP filled with CaCO_3 particle (a) treated with stearic acid and (b) untreated (The particles were dissolved by a dilute hydrochloric acid after brittle fracture at -196°C)

面強度に影響される。特に、降伏強度は完全界面接着条件で母材降伏強度をわずかに越える程度であり、界面強度の低下と共に減少していく傾向にある⁴⁾。接着性の無い粒子を充填した高分子の降伏強度の下限としては、Nicolais-Narkis による (2) 式が提案されている⁵⁾。

$$\sigma_{yc}/\sigma_{ym} = (1 - 1.21 v_f^2/3) \quad (2)$$

ここで、 σ_{yc} 、 σ_{ym} はそれぞれ複合材料と母材の降伏応力であり、 v_f は体積分率である。本実験の場合、 $v_f = 1.29\%$ を (2) 式に代入すると σ_{yc}/σ_{ym} は 0.70 となり、Table 1 に示すように、未処理粒子充填 PP が比較的近い値となる。それに対し、ステアリン酸表面処理により界面接着性がさらに低下しているはずの処理粒子充填 PP では、逆に上昇し、 σ_{yc}/σ_{ym} は 0.88 となる。

Nicolais-Narkis モデルは、粒子—母材剥離を降伏の引き金とし、剥離後のリガメント強度（正味応力）を降伏強度と考えている。したがって、孤立した大きな凝集粒子が存在するなどの母材に不均一な変形を与えるような大きな粒子が分散した場合に、(2) 式が

成立するものと考えられる。この関係に従わない微細粒子を含む処理 PP では、粒子—母材剥離後、直ちに降伏しないことになる。すなわち、降伏条件としてはサブミクロン程度の多数ボイドを含む多孔質体の降伏を考えるべきであり、その代表的なものとして Gurson モデル⁶⁾を (3) 式に示す。

$$\sigma_{yc}/\sigma_{ym} = \sqrt{1 + f^2 - 2f \cosh(3\sigma_m/2\sigma_{yc})} \quad (3)$$

ここで、 σ_m および f はそれぞれ平均応力およびボイド体積分率である。(3) 式より平滑材の場合 σ_{yc}/σ_{ym} は 0.87 となり、実験結果と良く一致する。このように、本実験での降伏機構に対する粒子表面処理効果は、界面接着強度の差異によるものでなく、粒子分散状態の変化によることが明らかとなる。

3.3 破壊じん性

破壊じん性試験における荷重—変位曲線の一例を Fig. 5 に示した。なお、図中の矢印は Fig. 6 の変形挙動観察結果に対応する。図より、ほぼぜい性的な破壊挙動を示すホモ PP は、粒子充填により延性的な挙動となることがわかる。ただし、粒子表面処理による違いがみられ、処理のある場合、最大荷重後の荷重低下が少ないのに対し、未処理の場合は最大荷重後の荷重低下が大きくなる。この荷重低下の原因は延性クラック成長にある。すなわち、Fig. 6 の変形挙動観察に示すように、両者とも予き裂前方に白化域（損傷域）を形成し、その成長挙動は類似するが、未処理粒子充填 PP の場合、損傷域内のクラック進展量が大きくなる。Fig. 7 は J - Δa の関係（R 曲線：縦軸および横軸はそれぞれ J 積分値およびクラック進展量）を示したものであるが、これらの挙動をよく反映し、 J_c および dJ/da 共、処理粒子充填 PP が大きくなる。なお、図より得られた各破壊じん性値を Table 2 に示した。

Table 1 Elastic modules and yield strength of homo PP and PP filled with CaCO_3 particle ((T) treated with stearic acid and (UT) untreated)

Material	E (MPa)	E/E_m	σ_y (MPa)	$\sigma_y/\sigma_{y,m}$
PP	992	1.00	29	1.00
PP/ CaCO_3 (T)	1346	1.36	26	0.88
PP/ CaCO_3 (UT)	1199	1.21	22	0.75

Fig. 4 Stress-strain curves for homo PP and PP filled with CaCO_3 particle ((T) treated with stearic acid and (UT) untreated)

Fig. 5 Load-displacement curves for homo PP and PP filled with CaCO_3 particle ((T) treated with stearic acid and (UT) untreated)

Fig. 6 Optical photographs of the fracture behavior of the PP filled with CaCO_3 particle ((T) treated with stearic acid and (UT) untreated)

Table 2 Fracture toughness of homo PP and PP filed with CaCO_3 particle ((T) treated with stearic acid and (UT) untreated)

Material	E (MPa)	σ_y (MPa)	K_{Ic} (MPa $\cdot$ m $^{1/2}$)	J_c (kJ/m 2)	dJ/da (MPa)	T_{mat}
Homo PP	992	29	2.6	5.9	—	—
PP/ CaCO_3 (T)	1346	26	4.8	12.8	30.9	62.1
PP/ CaCO_3 (UT)	1199	22	3.3	6.2	3.0	7.5

Fig. 7 J - Δa curves for PP filled with CaCO_3 particle ((T) treated with stearic acid and (UT) untreated)

ここで、 T_{mat} は (4) 式により定義される無次元延性クラック進展抵抗パラメーターであり、ぜい性破壊するホモ PP にはその値は存在しない。

$$T_{\text{mat}} = \frac{E}{\sigma_y^2} \cdot \frac{dJ}{da} \quad (4)$$

ここで、 E および σ_y は弾性率および降伏強度である。

表に示すように、表面処理粒子充填により、ホモ PP の降伏強度を大きく低下せずに弾性率および破壊じん性が改善される。特に、破壊じん性については、クラック成長開始（発生）に関係する J_c より、その後の延性クラック成長挙動を表す T_{mat} に大きな差が現れることが特徴である。

これらの粒子充填によるじん性発現機構は Fig. 8 に示した損傷域観察から明らかとなる。図に示すように、

クラック先端部の損傷領域は、負荷方向に大きく引き延ばされた多数ボイドによって形成されており、ボイド中には剝離した充填粒子が観察される。したがって、じん性発現はゴム変性延性高分子アロイと同様な機構となる^{10)~12)}。すなわち、クラック先端部に発生する高い三軸応力集中により、充填粒子と PP の剝離から多数のキャビテーションが発生する。これにより、クラック先端部の応力三軸度は大きく緩和され、損傷域内には平面応力状態での母材変形をもたらすようになる。

上述のように、粒子表面処理の違いにより損傷域の大きさは変化しないため、領域内では同一な平面応力状態となる。しかしながら、粒子凝集の多い未処理試料ほど大きなボイドを形成するため、損傷域の強度は低下し、延性クラック成長が起きやすくなる。Fig. 9 はこのときの延性破面を示したものである。処理粒子充填 PP の破面では、粒子剝離によるボイドを含む細かいフィブリルが伸びきって引きちぎられた様子が観察されるのに対し、未処理粒子充填 PP では、太いフィブリルに囲まれたディンプルが観察され、その底には 5~10 μm 程度の大きな粒子がみられる。このことは、未処理粒子充填 PP の延性クラック成長が大きなボイドの破壊に起因することを裏付ける。

このように、たとえキャビテーションによるクラック先端の三軸拘束緩和があったとしても、損傷領域内の強度が低い場合には、クラック進展が低荷重あるいは低変形エネルギーで起きるため、じん性の向上は望めない。言い換えれば、平面応力状態でのボイドを含む材料の強度を増加させることが、最終的なじん性向上につながるものと考えられる。

Fig. 8 SEM photomicrographs of the damage zone ahead of the pre-crack tip for PP filled with CaCO_3 particle ((a) treated with stearic acid and (b) untreated. Arrows indicate the direction of the applied load)

Fig. 9

SEM photomicrographs of the fracture surface of *J*-integral test specimens for PP filled with CaCO_3 particle

((a) treated with stearic acid and (b) untreated.

Arrows indicate the direction of the crack propagation)

5. 結 論

表面処理の異なる微細炭酸カルシウムを充填したPPの降伏および破壊挙動を検討した結果、以下のよう結論を得た。

- ① ステアリン酸による粒子表面処理により、凝集塊形成を防ぎ、分散状態は良くなる。
- ② この表面処理は降伏応力の低下を抑える。これは界面接着強度の違いによるものでなく、上記①に対応するものである。
- ③ 剛体粒子充填によるじん性向上は、粒子—母材剥離から発生するキャビテーションによるクラック先端の三軸応力拘束の緩和である。
- ④ 粒子表面処理により破壊じん性は高くなる。これは、上記③により形成される損傷域の強度差によるものであり、上記①に関係した充填粒子の分散状態が重要となる。

謝 辞

試料の調製および本研究結果について有益な討議を頂いた出光石油化学、末次義幸氏に謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) Suetsugu, Y.: *Intern. Polym. Processing*, **5**, 184 (1990)
- 2) Xavier, S. F., Schultz, J. M. and Friedrich, K.: *J. Mater. Sci.*, **25**, 2411 (1990)
- 3) 野村 学, 和田 薫: 成形加工 **90**, 129 (1990)
- 4) Jancar, J., Dianselmo, A. and Dibenedetto, A. T.: *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 1394 (1992)
- 5) 龍 振林, 栗山 卓, 成澤郁夫: 成形加工, **5**, 359 (1991)
- 6) Narisawa, I.: *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 42 (1987)
- 7) ASTM D 5045-91
- 8) Nicolais, L. and Narkis, M.: *Polym. Eng. Sci.*, **11**, 194 (1971)
- 9) Gurason, A. L.: *J. Eng. Mater. Tech., Trans. ASME*, **99**, 2 (1977)
- 10) Yee, A. F. and Pearson, R. A.: *J. Mater. Sci.*, **21**, 2474 (1986)
- 11) Li, D., Yee, A. F., Powers, K. W., Wang, H.-C. and Yu, T. C.: *Polymer*, **34**, 4471 (1993)
- 12) Dijkstra, K. and Gaymans, R. J.: *Polymer*, **35**, 332 (1994)