

# 複合ポリプロピレンの DMA

Dynamic mechanical analysis of  
polypropylene composites

吉田博久\*, 菅野直弘\*,  
南部和紀\*\*

## 1. はじめに

家電製品や自動車内装品など様々な分野でガラス繊維複合材料が利用されている。ポリプロピレン (PP) は安価で安定した特性のため最も出回っている複合材料のひとつである。ガラス繊維は多量に用いられている充填剤であるが、成形品内部での繊維の配向による弾性率や強度の異方性の問題や、大面積の成形品ではそりが生じるという欠点がある。この様な点を改良するために種々の充填剤が用いられている。本稿では、各種充填剤を用いた複合PPの動的粘弾性挙動を検討した結果を紹介する。

## 2. DMAについて

DMAは動的熱機械測定 (Dynamic Mechanical Analysis, Dynamic Thermomechanometry)を意味するが、まだDSCやTG等のように測定法の略称として認められてはいない。熱機械測定が静的な歪み(あるいは応力)を加えて材料の寸法等の機械的性質の温度変化を測定するのに対し、動的熱機械測定は歪(あるいは応力)を一定の周波数で与えたときの応力(歪)の応答を検出し、材料の粘弾性挙動を調べる方法である。変形方法によって、引っ張り、圧縮、曲げ、すり、ねじり等のモードがある。ずりとねじりモードでは動的剛性率が、他のモードでは動的弾性率が測定される。測定された動的弾性率(または動的剛性率)は複素弾性率( $E^*$ )で示され、実数部を貯蔵弾性率( $E'$ )、虚数部を損失弾性率( $E''$ )、その比を損失正接( $E''/E' = \tan \delta$ )と呼ぶ。 $E'$ 、 $E''$ 、 $\tan \delta$ の温度変化や周波数変化を測定すると高分子のような粘弾性体の分子運動に関する情報が得られる。

## 3. 実験方法

PPホモポリマー (PP-H)ならびにPPブロックコポリマー (2~3%エチレン共重合) (PP-B)の射出成形樹脂を用いた。充填剤としてガラス繊維(直径13 $\mu$ m, 長さ3mm)、タルク (3MgO $\cdot$ 4SiO $_2$  $\cdot$ H $_2$ O:板状)、マイカ(板状)、炭酸カルシウム(柱状)を用いた。組成は重量%で示す。動的粘弾性測定にはセイコー電子製レオステーションSDM5500に粘弾性スペクトロメーターDMS 100を接続して用いた。測定は曲げモードで行い、試料は充填剤の配向方向が曲げ方向に対してFig.1に示した関係になる様に取り付いた。各取り付け方向をA方向、B方向とする。測定熱度範囲は10 $^{\circ}$ C~155 $^{\circ}$ C、昇温速度は2 $^{\circ}$ C/min、測定周波数は0.1, 1, 10Hzであった。

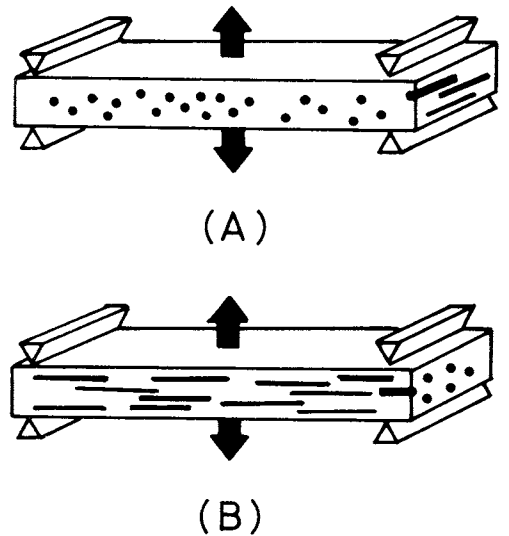


Fig. 1 Relationship between directions of vibrational stress and filler orientation in composite.

## 4. 実験結果

### 4.1 ガラス繊維の充填効果

PP-HならびにPP-Bの40 $^{\circ}$ Cと110 $^{\circ}$ Cにおける0.1 Hzでの貯蔵弾性率( $E'$ )のガラス繊維組成に対する変化をFig.2とFig.3に示す。各組成での $E'$ の異方性は引っ張り弾性率の場合ほど顕著ではない。しかし、 $E'$ の組成依存性は繊維の配向による影響が認められる。両試料ともA方向はガラス繊維組成の増加にともなって、 $E'$ は増加するが、20%以上の組成ではほとんど増加は観察されなくなる。一方、B方向ではA方向の場合のような飽和

\* 東京都立大学工学部工業化学科:東京都世田谷区深沢2-1-1 〒158

\*\* 徳山曹達株式会社樹脂開発部:徳山市晴海町1-1 〒745

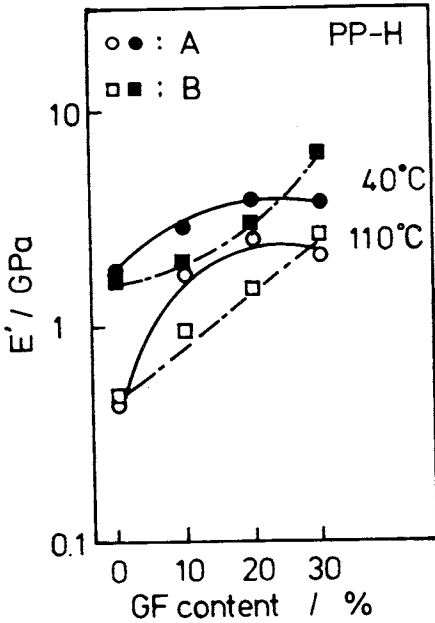


Fig. 2 Glass fiber content dependence of storage modulus ( $E'$ ) of polypropylene homopolymer at 40°C and 110°C. A and B show the direction of filler orientation.

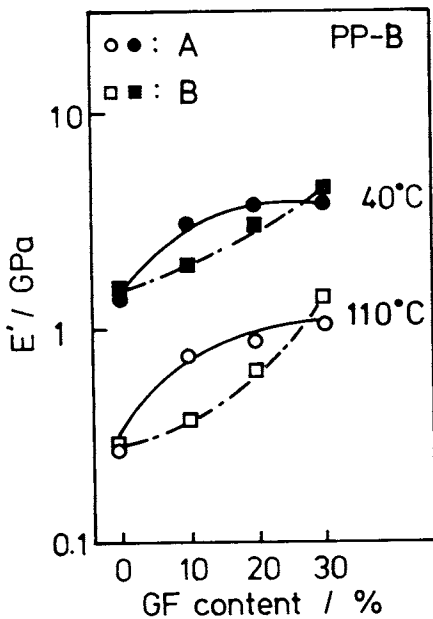


Fig. 3 Glass fiber content dependence of storage modulus ( $E'$ ) of polypropylene copolymer at 40°C and 110°C. A and B show the direction of filler orientation.

現象は観察されず、測定した範囲のガラス繊維組成では  $E'$  は増加し続ける。これは、曲げ方向に対するガラス繊維の配向方向が  $E'$  に強く影響を与えるためと考えられる。すなわち、A 方向ではガラス繊維は応力の加わる方向に対し、断面 (円状) 方向が分布しており、球状の充填剤を複合せた場合の効果しか期待されないが、B 方向では曲げ方向に対して、繊維が横になった状態で存在しているため、本来の繊維補強効果が生じている。

プロピレンユニットよりも柔軟なエチレンユニットが共重合されているため、PP-B の  $E'$  は PP-H より低い。測定に用いた両試料のガラス繊維未充填の成形試料の結晶化度は同程度であり、また DSC 測定では両者の融解の立ち上がり温度、ピーク温度は等しく、共重合による融点降下は観察されなかった。これは  $E'$  の差が共重合による結晶化度の低下によるものではなく、エチレン成分による可塑効果に起因することを示している。さらに、 $E'$  の温度依存性は PP-B の方が強く、このこともエチレン成分の可塑効果を示唆している。これは、両試料の  $E'$  の 40°C の値から 110°C の値への低下率を比較するとより明確である。

#### 4.2 種々の充填剤の充填効果

PP-H ならびに PP-B の 40°C と 110°C の  $E'$  に対する種々の充填剤の組成は 20% である。いずれの試料も  $E'$  の顕著な異方性は認められない。40°C での  $E'$  を比較すると、PP-H、PP-B とも充填剤による補強効果が認められる。炭酸カルシウムの補強効果はガラス繊維と比較してやや劣るが、その他の充填剤の補強効果はガラス繊維の場合と同等である。しかし、110°C での  $E'$  はガラス繊維の場合が最も高く、40°C の値からの低下率も少ないのに対し、他の充填剤では温度上昇による  $E'$  の低下は著しい。特に、炭酸カルシウムは他の充填剤と比較して 110°C では補強効果は期待できない。これは炭酸カルシウムを充填剤に用いた場合の  $E'$  の温度依存性が最も大きいこと、融解直前で  $E'$  の急激な減少が開始する温度が、ガラス繊維 > マイカ > タルク > 炭酸カルシウム > 未充填の順に低くなることと良く対応している。また、この順序は測定に用いた複合材料の熱変形温度の順序とも一致し、 $E'$  の温度依存性をさらに検討すると、材料の熱変形温度の評価が簡単になる。この様な異なる材料の充填効果が充填剤と樹脂との接着性の差によるものであるか、あるいは充填剤の大きさや形状によるものであるかは現段階ではまだ議論できない。

測定した温度範囲の粘弾性スペクトルは  $E'$  が 20°C から 50°C にかけて 10 GPa 程度の低下を示した。また  $\tan \delta$  曲線は 40°C 付近に  $E'$  の変化に対応したピークを示した。こ

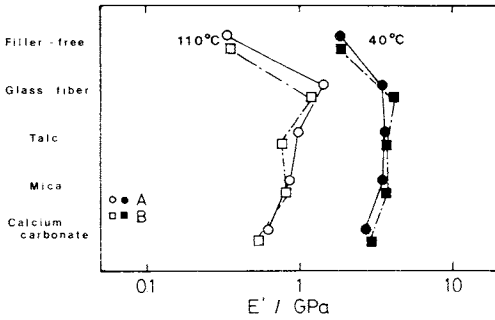


Fig. 4 Comparison of storage modulus ( $E'$ ) for polypropylene homopolymer composites containing various fillers at  $40^{\circ}\text{C}$  and  $110^{\circ}\text{C}$ . A and B show the direction of filler orientation. Filler content was 20%.

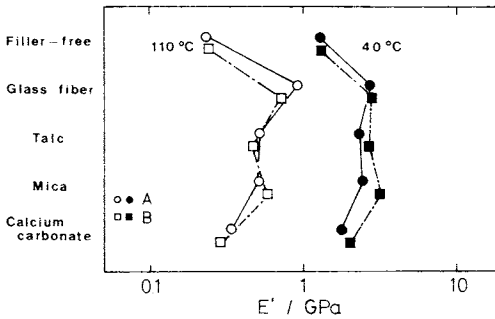


Fig. 5 Comparison of storage modulus ( $E'$ ) for polypropylene copolymer composites containing various fillers at  $40^{\circ}\text{C}$  and  $110^{\circ}\text{C}$ . A and B show the direction of filler orientation. Filler content was 20%.

れはPPの結晶緩和に基づく $\alpha$ 分散で、充填剤の種類によって影響を受ける。充填剤を含む射出成形試料のDS

C測定ではPPの融解ピークが複数のショルダーやピークを持つことが確認された。この様な現象は未充填試料では見いだされず、充填剤の表面におけるPPの凝集状態がバルク試料とは異なるためと考えられる。

### 5. おわりに

一軸配向繊維複合材料の力学的性質については実験結果を理論的に解析できるようになっており<sup>1)</sup>、さらに種々の形状の充填剤を含む複合材料の粘弾性挙動の解析へ拡張されつつある。また、複合材料のDSCによる結晶化過程の解析<sup>2), 3)</sup>や、動的粘弾性による分子運動の検討<sup>4)-6)</sup>が報告されている。DSCではマクロな特性が測定されるのに対し、動的粘弾性ではミクロな分子運動が解析できる。両者を組み合わせることにより複合材料の特性のより詳細な評価が可能となる。今後、分散ピークや動的弾性率の周波数依存性の詳細な検討を行うことにより、充填剤の界面における樹脂の凝集状態に関する情報が得られると期待される。

### 文 献

- 1) L.E. Nielsen, 「高分子と複合材料の力学的性質」, 小野木重治訳 (化学同人)
- 2) T. Hatakeyama, K. Kitano and C. Klason, Intern. Polym. Processing III, 4, 230 (1988).
- 3) A.S. Bratawawidjaja, I. Gitopadmoyo, Y. Watanabe and T. Hatakeyama, *J. Appl. Polym. Sci.* 37, 1141 (1989).
- 4) M. Kodama, *J. Appl. Polym. Sci.* 20, 2853 (1976).
- 5) 中山暢三, 上出健二, 真鍋征一, 原正勝, 繊維学会誌 33, T-281 (1977).
- 6) N. Yoshihara, A. Fukushima, Y. Watanabe, A. Naka, S. Nomura and H. Kawai, *Sen-i Gakkaishi* 37, T-387 (1981).