

ガラス繊維強化ポリプロピレンの動的粘弾性

大久保信明, 吉田博久*

(平成5年10月23日受理)

Dynamic Mechanical Analysis of Glass Fiber-Reinforced Poly(propylene)

Nobuaki Okubo and Hirohisa Yoshida*

(Received October 23, 1993)

Molecular motion of poly(propylene) (PP) composites with short glass fiber was analysed by dynamic viscoelastic measurement. The effect of glass fiber content on molecular motion of PP and the interaction between PP and glass fiber were discussed. Two types of 2wt% ethylene block-copolymerized PP, maleic anhydride treated PP and non-treated PP, were used as matrix resin. The maleic anhydride treated PP showed reinforced effect on mechanical properties remarkably. Four $\tan \delta$ peaks, α' -, α -, β - and γ -relaxations from high temperature side were observed for PP and PP composites in the temperature range from -70°C to 170°C at 1Hz. α' -, β -, and γ -relaxations were assigned to melting, glass transition of PP and main chain motion of ethylene-propylene unit, respectively, in relation to transition temperature and activation energy. α -relaxation of PP was caused by relaxation in crystal, however, α -relaxation of glass fiber reinforced PP contained α_1 -relaxation which was observed independently at 0.02Hz. α_1 -relaxation was caused by molecular motion of amorphous region surrounding glass fibers in relation to frequency dependency of $\tan \delta$ peak temperature and activation energy.

1. 緒 言

高分子材料の熱的特性や機械的特性を向上させることを目的とし、ポリマーをガラス繊維や炭素繊維、または無機フィラーなどの強化材で補強した複合材料について

の研究開発がさかに行われており、多くの複合材料について実用化が実現している。

複合材料は、一般に樹脂成分からなる連続相(マトリックス相)と、補強材からなる不連続相(分散相)より構成されており、複合材料としての特性は、主にこれら構成成分の物性や配合割合、および構成成分間の界面の構造や相互作用によって決る。中でも、界面の状態が材料全体の諸特性に与える影響は大きく、したがって複合材料においてマトリックス樹脂と補強材の界面での相互作用を高めることは重要であり、これまでに数多くの研究結果が報告されている。界面での相互作用を高める具体的な方法としては、マトリックス樹脂改質法と補強材改質法の2つの方法が考えられている^{1),2)}。

ポリプロピレンは、代表的な汎用樹脂の一つとして広く用いられているが、高温剛性やクリープ特性が低いと

セイコー電子工業(株)科学機器事業部: 〒532 大阪市淀川区西中島4-1-1

* 東京都立大学工学部工業化学科: 〒192-03 東京都八王子市南大沢1-1

Scientific Instruments Div., Seiko Instruments Inc., 4-1-1 Nishinakajima Yodogawa-ku Osaka, 532 Japan

* Department of Industrial Chemistry, Tokyo Metropolitan University, 1-1 Minamiohsawa Hachioji-shi Tokyo, 192-03 Japan

いう欠点がある。これらの欠点を補う手段としてガラス繊維との複合化が有効であるとされているが、ポリプロピレンのようなポリオレフィン樹脂は極性基を持たないため、ガラス繊維との界面接着性が乏しく、単にポリプロピレンにガラス繊維を配合しただけでは補強効果が得られないことが知られている。そのため、界面での接着性を向上させる方法として前述の2つの方法が考えられている。マトリックス改質法としては、ポリプロピレンに不飽和カルボン酸などの極性基を導入することでガラス繊維などの補強材との界面接着性を向上させる方法が報告されている¹⁾³⁾。また補強材改質法としては、ガラス繊維の表面を種々のカップリング剤で処理することにより、マトリックス樹脂との界面接着性を向上させる方法が報告されている¹⁾⁴⁾。本研究では、短繊維のガラス繊維を強化材とした繊維強化ポリプロピレンについて検討し、複合材料としての粘弾性特性におよぼすガラス繊維充填の効果や影響、およびポリプロピレンとガラス繊維の界面における相互作用について検討した。

2. 実験

2.1 試料

補強材として用いたガラス繊維は、直径13 μ m、長さ3mmの短繊維で、含有量は0, 10, 20, および30wt%とした。マトリックス樹脂として用いたポリプロピレンは、2%のエチレンをブロック共重合させたブロックポリマーで、ガラス繊維との界面接着性を高めるために、不飽和カルボン酸として無水マレイン酸を用い、マトリックス樹脂改質処理を行った。また、比較試料として無水マレイン酸処理を行わない樹脂を用いて、ガラス繊維含有量20wt%の試料を作成した。各試料は、射出成型により厚さ約3mmの板状に成型した。

2.2 測定

動的粘弾性測定は、セイコー電子工業製SDM5500レオステーションにDMS100粘弾性スペクトロメータを接続して使用した。変形モードは曲げモードとし、試料厚

さ方向に振幅60 μ mの交流歪を加えた。試料サイズは50mm(長さ) \times 5mm(幅) \times 3mm(厚さ)であった。ガラス繊維の配向方向と試料の長さ方向が平行となる様に試料を切り出した。この場合を0°とし、特に断らない限りガラス繊維の配向方向と試料の長さ方向は平行である。

測定モードは次の2種類とした。

- 1) 測定周波数: 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5および10Hz, 測定温度範囲: -70 $^{\circ}$ C~170 $^{\circ}$ C, 昇温速度: 1K/min.
- 2) 測定周波数: 0.02Hz, 測定温度範囲: 30 $^{\circ}$ C~170 $^{\circ}$ C, 昇温速度: 0.2K/min.

DSC測定は、セイコー電子工業製DSC200を用い、試料量20mg, 昇温速度1K/minで行った。

試料破断面の観察には、セイコー電子工業製SAI9000電子線マイクロアナライザーを使用した。

3. 結果と考察

3.1 ガラス繊維充填の効果と無水マレイン酸処理の効果

Table 1に、測定に用いた試料の貯蔵弾性率、融点、融解熱量および結晶化度を示す。伸びきり鎖結晶の融解熱量として $\Delta H_m^0 = 209\text{J/g}^5$)を用いて、ガラス繊維組成を補正した融解熱量から結晶化度を求めた。結晶化度は、ガラス繊維含有量が増加するとわずかに減少する。

Fig.1に、測定周波数1Hzでの貯蔵弾性率(E')の温度変化を示す。無水マレイン酸によるマトリックス樹脂の改質処理を行った試料では、ガラス繊維を充填すると E' が高くなり、ガラス繊維の含有量の増加に伴って E' も高くなる。 E' に対するガラス繊維充填効果は、測定した全ての温度範囲で観測された。一方、無水マレイン酸処理を行っていない試料は、ガラス繊維が20%充填されているにもかかわらず、ガラス繊維が充填された一連の試料の中では最も E' が低く、その値はガラス繊維未充填試料と同程度であった。

Fig.2に、ガラス繊維組成20%の無水マレイン酸処理試料と未処理試料の破断面の電子顕微鏡写真を示す。無水マレイン酸処理試料(Fig.2.a)では、ポリプロピレンとガ

Table 1 Characterization of Poly (propylene) and Composites

Code	GF% (wt%)	Modification	Dynamic modulus E' at 23 $^{\circ}$ C (GPa)	Crystallinity X_{DSC} (%)	T_{mi} ($^{\circ}$ C)	T_{mp} ($^{\circ}$ C)	ΔH_m^{*1} (J/g)
PP2	0	treated	1.7	40.7	158.2	167.8	85.0
PP3	10	treated	2.1	38.9	164.9	167.8	81.2
PP5	20	treated	2.7	35.5	157.1	167.6	74.1
PP6	30	treated	3.9	36.2	165.5	168.0	75.7
PP4	20	non-treated	1.6	36.8	165.1	167.8	77.0

*1 The Values were normalized by Poly (propylene) content.

ラス繊維が密着しているのに対して、未処理試料 (Fig.2.b)では、ガラス繊維が抜けたあとの空孔や、ポリプロピレンとガラス繊維の界面に空隙が見られ、両者がほとんど接着されていないことがわかる。

以上の結果より、無水マレイン酸処理によるマトリックス樹脂の改質により、ポリプロピレンとガラス繊維の界面接着性が向上し、複合材料としてガラス繊維の充填による補強効果が充分得られることがわかる。

3.2 粘弾性緩和現象に及ぼすガラス繊維充填の影響

Fig.3に、測定周波数1Hzでの無水マレイン酸処理試料の $\tan \delta$ 曲線を示す。全ての試料で4つの $\tan \delta$ ピークが

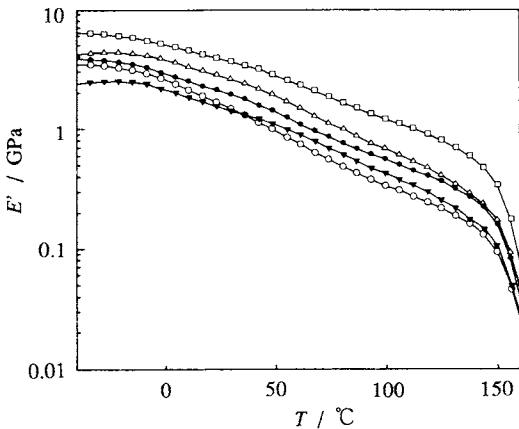


Fig.1 Temperature dependence of dynamic modulus (E') for poly (propylene) (\circ -), maleic anhydride treated poly (propylene) composites (\bullet -: 10%, \triangle -: 20% and \square -: 30%), and non-treated composite (\blacktriangledown -: 20%) measured at 1Hz.

観察され、高温側から α' 分散 (150°C), α 分散 (60°C), β 分散 (0°C) および γ 分散 (-50°C) と呼ぶことにする。ポリプロピレンの誘電分散測定では、 α 分散は結晶緩和、 β 分散はガラス転移と帰属されている⁶⁾。また γ 分散は、ポリプロピレンホモポリマーでは観察されないことから、ブロックポリマーの場合はエチレンプロピレンラバー (EPR) 部の主分散 (ガラス転移) をとらえたものと考えられる。 α' 分散に相当する緩和現象は今までに報告されていないが、これは従来の強制振動型動的粘弾性測定では、測定可能な弾性率範囲が3桁程度であるために融解の開始によって弾性率が急激に低下すると測定ができなくなるためである。今回の装置では、測定可能な弾性率範囲が4桁になったために融解の初期過程が α' 分散として測定されたと考えられる。DSC測定では、微結晶の融解は130°C付近から開始し、これは α' 分散ピークの立上り温度と同じであることから支持される。

α' 分散を除く各緩和領域では、ガラス繊維組成の増加に伴って $\tan \delta$ の値が低くなる。これは、ポリプロピレンにガラス繊維を充填することによって、材料の振動吸収性が低下することを示している⁷⁾。

α 分散は、ガラス繊維を充填することによって、ピーク温度は高温側にシフトする。そのため未充填試料では、 β 分散は α 分散のショルダーとして観察されているのに対して、ガラス繊維充填試料では、 α 分散が高温側にシフトしたために β 分散は独立したピークとして観察される。 β 分散ならびに γ 分散は、ガラス繊維組成に関わらず同じ温度領域で観察される。

3.3 ガラス繊維とマトリックス樹脂界面での分子運動

Fig.4に、ガラス繊維組成0%と30%の無水マレイン酸処理試料の測定周波数と各分散のピーク温度の関係を示

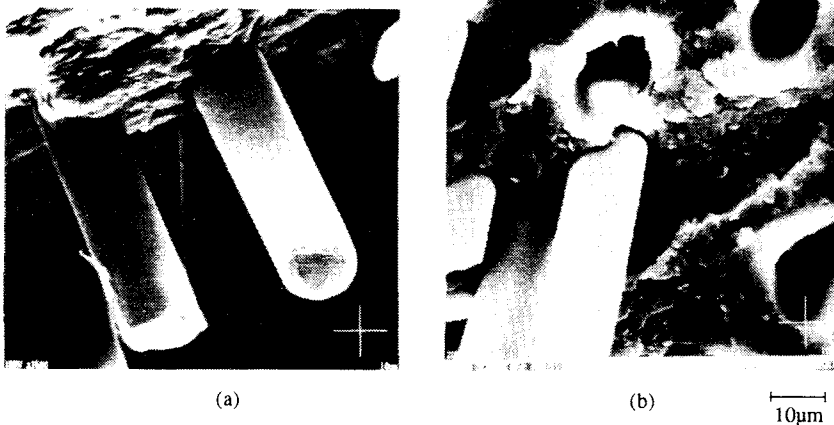


Fig.2 Electron micrographs of fracture surface of maleic anhydride treated poly (propylene) composites (a) and non-treated composite (b).

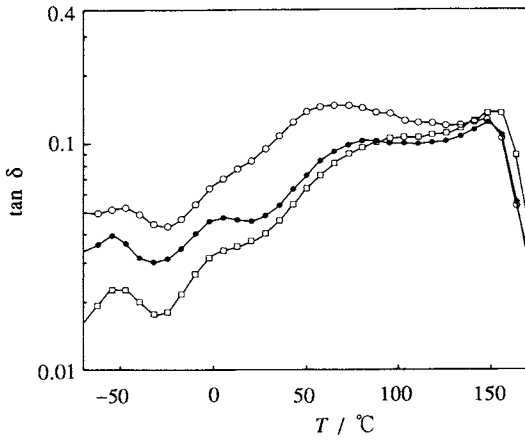


Fig.3 Tan δ changes for poly (propylene) (-○-) and maleic anhydride treated poly (propylene) composites (-●-: 10%, -□-: 30%) measured at 1Hz.

す。 α' 分散は、ガラス繊維充填の有無に関わらずピーク温度は両試料とも等しく Arrhenius型の周波数依存性を示し、先に述べたように融解の初期過程に基づく現象であることを支持する。

β 分散のピーク温度は、ガラス繊維充填試料の方が未充填試料よりも低く、低周波数側でその傾向は強くなる。 β 分散のピーク温度の周波数依存性は、Arrhenius型からはずれる。誘電緩和測定や動的粘弾性測定で観測される緩和過程の活性化エネルギー(E^*)は次式で示すことができる⁸⁾。

$$E^* = -Rd(\ln \tau^{-1})/d(T^{-1}) = -Rd(\ln f)/d(T^{-1}) \quad (1)$$

ここで、 R は気体定数、 τ , f はそれぞれ緩和時間と測定周波数を示す。高分子のガラス転移温度付近の粘弾性挙動は Arrhenius型ではなく、次式で示される Williams, Landel, Ferry(WLF)型⁹⁾となることが知られている¹⁰⁾。

$$\log a_T = -C_1^g(T-T_g)/(C_2^g+T-T_g) \quad (2)$$

$$a_T = \tau_T/\tau_{Tg} \quad (3)$$

C_1^g , C_2^g は定数で、多くの高分子では $C_1^g=17.44$, $C_2^g=51.6$ である¹⁰⁾。WLF式の成り立つ温度領域では、 E^* は次のようになる¹⁰⁾。

$$E^* = Rd(\ln a_T)/d(T^{-1}) = 2.303RC_1^gC_2^gT^2/(C_2^g+T-T_g)^2 \quad (4)$$

すなわち、温度の低下にともない E^* は大きくなり、 T_g では $E^*=2.303RC_1^gT_g^2/C_2^g$ となる。アイソタクチックPP

の T_g は様々な値が報告されているが、その温度領域は広く、必ずしも一致していない。アイソタクチックPPの T_g を、非晶化が容易なアタクチックPPで得られている $T_g=-8^\circ\text{C}$ ¹¹⁾と同じとすると、 E^* は454kJ/molとなる。動的粘弾性測定で得られた1Hzにおける β 分散のtan δ ピーク温度は、未充填試料では1°C、ガラス繊維組成30%試料では-3°Cであった。これらの値と(4)式から E^* は、各々350kJ/mol, 380kJ/molとなる。一方、Fig.4に示した関係から1Hzにおける傾きを求め、(1)式に代入して求めた E^* は、未充填試料では320kJ/mol、ガラス繊維組成30%試料では300kJ/molであった。 β 分散が α' 分散のシオルダーとして観察されていることを考慮すれば、これらの E^* 値は良い一致を示すと考えられる。以上のことから、 β 分散は非晶領域のガラス転移に基づくことが示唆される。

一方、 α 分散ピーク温度はガラス繊維充填試料の方が未充填試料よりも高く、周波数依存性も未充填試料では Arrhenius型であるのに対し、充填試料ではWLF型の周波数依存性を示す。これは、未充填試料と充填試料とでは、 α 分散は異なる緩和機構によって生じていることを示唆する。未充填試料の α 分散の見かけの活性化エネルギーが180kJ/molであるのに対し、ガラス繊維充填試料では250~320kJ/molで、ガラス繊維組成が増加するにともない大きくなる。このことからガラス繊維充填試料の α 分散は、マトリックス樹脂とガラス繊維界面におけるポリプロピレンの非晶部分の分子運動が関係していると考えられる。

Fig.4から理解できるように、低い測定周波数ではガラス繊維充填試料と未充填試料の α 分散は温度差が大きく

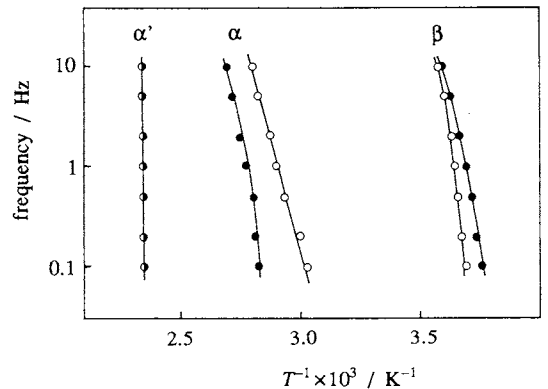


Fig.4 Relationship between frequency and tan δ peak temperature of poly (propylene) (-○-) and maleic anhydride treated poly (propylene) composite (-●-: 30%).

なる。ガラス繊維組成 30% の充填試料と未充填試料の 0.02Hz での $\tan \delta$ 曲線を Fig.5 に示す。この温度領域では α' 分散と α 分散の 2 つの緩和現象が観測されるが、Fig.3 に示した 1Hz での測定結果と比較すると次の点で異なる。すなわち、未充填試料の α' 分散はよりブロードになるのに対し、ガラス繊維充填試料の α' 分散は鋭くなりかつ低温側に長い裾を引いた非対称なピークになる。さらにガラス繊維充填試料では、110℃ 付近に小さなピーク (α_1 分散と呼ぶ) が観測される。また、ガラス繊維充填試料の α 分散は未充填試料の α 分散と同じ温度領域で観測される。0.02Hz で 110℃ 付近に観測される α_1 分散は、測定周波数が高くなると α 分散ピークと重なり単独の分散ピークとしては観測されなくなる。このことは、高い測定周波数で測定されたガラス繊維充填試料の α 分散には、少なくとも 2 つの緩和過程 (α 分散と α_1 分散) が重なって観測されていたことを意味する。

0.02Hz で測定された α 分散ピーク温度は、ガラス繊維組成に関わらず 65℃ であった。これは、 α 分散の緩和時間がガラス繊維の有無に関わらず一定であることを意味している。ガラス繊維充填試料の高い測定周波数では、 α 分散と α_1 分散とが重なってしまうために、各々の分散の活性化エネルギーを評価することは困難であるが、未充填試料の α 分散の活性化エネルギーは 180kJ/mol であった。この値は、ポリエチレンの結晶緩和の値 (192kJ/mol)¹¹⁾ とほぼ同じである。結晶緩和は、一般的には非干渉性格子振動の結果生じる分子間での粘性力に基づく緩和と考えられ、その緩和時間は結晶化度には依存しない¹²⁾。結晶緩和は、ガラス繊維の充填によって結晶構造が変化しなければ、ガラス繊維の有無に関わらず同じ温度に観測される。したがって、 α 分散は結晶緩和に

基づく現象であると考えられる。

Fig.4 に示すように、ガラス繊維充填試料の 0.1Hz 以上の測定では α 分散は WLF 型の周波数依存性を示す。結晶緩和は Arrhenius 型の周波数依存性を示し、その活性化エネルギーは約 180kJ/mol である。このことは、 α_1 分散は WLF 型の周波数依存性を持ち、その見かけの活性化エネルギーは 200kJ/mol 以上であることを意味しており、 α_1 分散は非晶の分子運動に起因する緩和現象であると考えられる。また、0.02Hz での α_1 分散ピーク温度は、ガラス繊維組成が増加するのにもなって高くなり、この分子運動がガラス繊維組成と関係していることが推定される。

Fig.6 にガラス繊維組成 30% の試料について、繊維の配向方向と粘弾性測定試験片の長さ方向とのなす角度が、0°、45° および 90° の場合の 0.02Hz での $\tan \delta$ 曲線を示す。全ての試料の α' 分散ピークは温度、強度ともに同じであったが、 α 分散と α_1 分散はガラス繊維の配向方向に依存する。結晶緩和の α 分散は、90° の時に最も低い値を示す。広角 X 線回折測定は、結晶の分子鎖軸である c 軸はガラス繊維の配向方向に対し直角方向に選択的に配向していることを示唆している。 α 分散の配向特性は結晶の c 軸配向と関連しているが、現段階ではこれ以上の議論はできない。

α_1 分散は、 α 分散と同様にガラス繊維配向により影響を受ける。ピーク強度は α 分散と α_1 分散ピークの裾の影響を受けるので、比較することはできないが、90° の場合に α_1 分散は最も明確に観測され、45° の場合に不明瞭になる。このような現象は、配向ポリエチレンテレフタレートでも観測されており、結晶界面の現象すなわち結

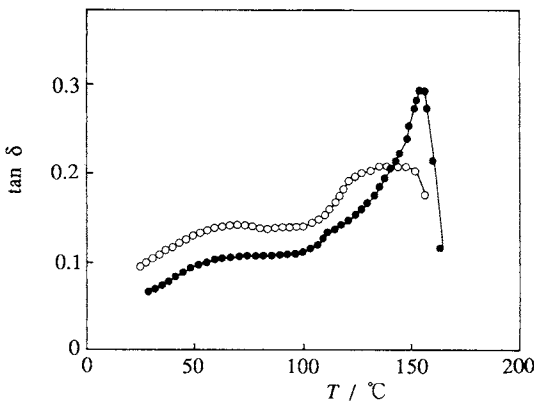


Fig.5 $\tan \delta$ changes for poly (propylene) (—○—) and maleic anhydride treated poly (propylene) composite (—●—: 30%) measured at 0.02Hz.

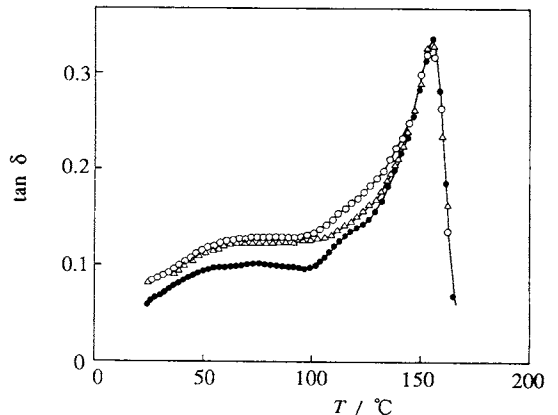


Fig.6 $\tan \delta$ changes for composites contained 30% glass fiber. Angles between the direction of glass fiber orientation and the sample length are 0° (—○—), 45° (—△—) and 90° (—●—).

晶間の非晶領域の粘性流動によると考えられている¹³⁾。また短繊維強化エポキシ樹脂では、ガラス転移温度以上で繊維間に存在する非晶鎖のすべり運動が観察されることが報告されている¹⁴⁾。結晶界面のすべりは未充填試料でも起こるはずで、 α' 分散の低温側の長い裾がこれに相当すると考えられる。 α_1 分散は α' 分散よりもさらに低温側で起こり、ガラス繊維充填試料に特徴的な現象であることから、ガラス繊維表面に存在する非晶の流動に関係した現象であると考えられる。すなわち、ガラス転移温度よりも十分に高い温度領域で試料に加えらるる外部応力は、弾性率の高いガラス繊維にねじりや曲げ変形を与える。このようなガラス繊維の変形は、ガラス繊維近傍の非晶鎖のすべりにより吸収される。 α_1 分散は、このような緩和過程を反映したものと考えられる。

(1989年10月、第25回熱測定討論会にて一部発表)

文 献

- 1) 日本複合材料学会編, “複合材料ハンドブック”, 日刊工業新聞社, 東京 (1989), p463, p530.
- 2) 笹木勲, 井出文雄, 高分子論文集 **38**, 67(1981).
- 3) 笹木勲, 井出文雄, 高分子論文集 **38**, 75(1981).
- 4) 最新複合材料技術総覧編集委員会編, “最新複合材料技術総覧”, 産業技術サービスセンター, 東京 (1990), p23.
- 5) B. Wunderlich, "Macromolecular Physics", Academic Press, New York (1973).
- 6) 和田八三九, “高分子の個体物性”, 培風館, 東京 (1971), p382.

- 7) 新田隆行, 自動車技術 **36**, 12 (1982).
- 8) H. Muller and K. Hoff, *Kolloid-Z* **166**, 44 (1959).
- 9) M.L. Williams, R.F. Landel and J.D. Ferry, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 3701 (1955).
- 10) J.D. Ferry, “高分子の粘弾性”, 東京化学同人 (1974), 11章.
- 11) H. Nakayasu, *Trance. Soc. Rheology* **5**, 261 (1961).
- 12) R. Hayakawa, *Rep. Progr. Polym. Phys. Japan* **11**, 215 (1968).
- 13) N. Yoshihara, A. Fukushima, Y. Watanabe, A. Naka, S. Nomura and H. Kawai, *Sen-i Gakkaishi* **37**, T-387 (1981).
- 14) M. Kodama, *J. Appl. Polym. Sci.* **20**, 2853 (1976).

要 旨

ポリプロピレンと短繊維のガラス繊維の複合材料について、動的粘弾性挙動を調べることににより、ポリプロピレンに対するガラス繊維充填の効果や影響、およびポリプロピレンとガラス繊維の界面における相互作用について検討した。不飽和カルボン酸として無水マレイン酸をグラフトしたポリプロピレンは、ガラス繊維による補強効果が得られるとともに、ガラス繊維の含有量の増加とともに貯蔵弾性率 E' が増加した。また無水マレイン酸処理を行わないポリプロピレンは、ガラス繊維による補強効果が得られないことを確認した。ポリプロピレンの結晶部分に由来する緩和現象について検討した結果、ポリプロピレンとガラス繊維の密着性の鍵となる界面では、ポリプロピレンの非晶部分の運動が関係していることが示唆された。