

微粒子分散高分子複合材料の境界層の音響解析

前林正弘, 香田 忍, 大場正春

(受取日:2008年2月7日,受理日:2008年3月6日)

Acoustic Analysis of Boundary Layers within Polymeric Composite Materials Containing Inorganic Small Particles

Masahiro Maebayashi, Shinobu Koda, and Masaharu Ohba

(Received February 7, 2008; Accepted March 6, 2008)

Compressibility of boundary layers in polymer composites can be evaluated acoustically by applying a two states model based on a solvation model. In this tutorial paper, we introduced the method to characterize the elastic properties of the boundary layer, as well as features of acoustic characterizations for materials. Polyvinylchloride (PVC) and styrene-butadiene rubber (SBR) were used as polymer matrices. Calcium carbonate (CC) and carbon black (CB) were used as fillers and these were dispersed in the matrices. Velocities of elastic waves propagating in the PVC/CC and SBR/CB composites were measured by using two bulk wave velocity measurement systems. Acoustic images and surface wave velocities of the composites were measured with an acoustic microscope. Amount of boundary layers for the PVC/CC and SBR/CB composites were determined from the acoustic image and from the thermal gravimetric curve, respectively. The partial specific volume of those particles was almost same as the specific volume in each particle. Values of the partial specific adiabatic compressibility of the CC and CB were $1.4 \pm 0.7 \times 10^{-10}$ Pa⁻¹ and $-0.5 \pm 0.5 \times 10^{-10}$ Pa⁻¹. These values suggested that the boundary layer in the PVC/CC composite was softer than the matrix and that in the SBR/CB composite was harder than the matrix.

Keywords: boundary layer; compressibility; composite; sound velocity; elastic property

1. はじめに

微粒子分散系高分子複合材料の力学的性質は,高分子マ トリクスに分散した微粒子だけでなく,それらの間に形成 される境界層の性質にも深く関係する。このような微粒子 分散高分子複合材料は,これまでにも評価対象の材料に適 した方法で多方面から評価されてきた。材料全体のバルク 物性については,従来の張力試験や衝撃試験などの力学的 方法で得られる材料の機械的特性に加え,^{1,2)}動的粘弾性や 熱分析などによって材料の粘弾性的特性や熱物性を評価す ることができる。³⁻⁵⁾分子レベルの物性については,エレク トロニクスや分光学の発展によってNMRやIRなどを使用 した評価方法が確立され,分子の運動性や材料中での分子 の状態についての情報を得ることができる。⁶⁻⁹⁾分子物性や バルク物性はそれらの方法で定量的および定性的に評価さ れているが,共重合体が示す相分離構造や添加粒子の凝集

© 2008 The Japan Society of Calorimetry and Thermal Analysis.

構造・状態、そしてそれらの界面の状態などのバルク物性 と分子物性の中間領域の物性(ミクロ物性)については、 各種電子顕微鏡を用いて, 試料表面や張力・衝撃試験後に 試料の破断面を観察し、そのモルフォロジーから界面の力 学的特性を定性的に評価するにとどまっている。10,11) 必要 な機能を付加した高分子複合材料を創製するためには、ミ クロ物性についても詳細に評価し、それぞれの関係や影響 についての知見を得ることが重要である。特に、高分子と 他の物質の界面付近に形成される境界層については、その 存在が示唆され、その物性が境界を形成する二つの物質の 物性と異なることが予想されているが、これまでに定量的 な評価はほとんど行われていないのが現状である。試料中 を伝播する弾性波の速度は、試料の密度と波長以下の構造 を平均化した弾性率を反映する。そのため一般には試料全 体の弾性率評価や非破壊検査に多く用いられてきたが、弾 性波や弾性表面波を用いた材料評価では、材料の伝播特性 や波の伝播速度をさらに詳細に解析することでミクロ領域 の弾性的性質を非破壊で定量的に評価することが可能であ Z 12)

本解説では、材料中を伝播する縦波と横波および弾性表 面波の速度から、微粒子分散系高分子複合材料中の高分子 と充填粒子の界面に形成される境界層の弾性的性質を評価 する方法を示す。この評価法の特徴は、材料の密度および 弾性波速度から求められる粒子の部分比容と部分比断熱圧 縮率から、高分子マトリクスと微粒子の二種類の固体間に 存在する境界層の圧縮率を評価できることである。ここで は、音響画像から境界層の質量を決定した炭酸カルシウム 配合ポリ塩化ビニル複合材料 (PVC/CC)、および熱重量分 析から境界層の質量を決定したカーボンブラック配合スチ レンブタジエンゴム (SBR/CB) についての結果を示しな がら解説する。

2. 微粒子分散高分子複合材料中の 境界層に関する研究

タイヤに使用されているスチレンブタジエンゴム(SBR) には、材料全体の構造維持と高弾性化、耐摩耗性の向上の ためにカーボンブラック(CB)や安定剤などが添加される。 それにより、ゴムマトリクスに分散したCBとSBRの境界 にはバウンドラバー(またはSBRゲル)と呼ばれるゲル状 の三次元網目構造が形成し、この構造が材料の報性や耐摩 耗性を向上させると言われている。CBとSBRの境界層で あるバウンドラバーについては、これまでにもNMR 測定 で得られるスピン-スピン緩和時間(T₂)などからその評 価が行われてきたが、¹³⁻¹⁵⁾それらの報告の多くはガラス状態 の固い層の存在を示唆するのみで、^{16,17)} 定量的な弾性特性 の評価は行われていない。他の微粒子分散高分子複合材料 については、近年、Lazzeri らが、応力印加時の体積歪みか ら、充填粒子の周囲に存在する高分子の不動層の厚さを決 定する方法を提案した。¹⁸⁾ 彼らは炭酸カルシウム配合ポリ プロピレンを試料として実験を行い、粒子の周囲に存在す る高分子の不動層の厚さを示すことができた。しかし、こ の方法では材料の変形と破壊を伴い、その変形後の試料を 観察するため、材料として正常に機能している状態での境 界層の特性を議論することは非常に困難である。

微粒子分散複合材料への音響的アプローチでは, 試料を 伝播する弾性波の速度や減衰定数を解析することで, 材料 全体の弾性的性質だけでなく複合材料中の微小領域の弾性 的性質も非破壊で評価できる。中でも,本稿でも触れてい る超音波顕微鏡は材料の弾性特性を画像化した音響画像だ けでなく,数百μmの領域を伝播する弾性表面波の速度を 測定できるため,高分子複合材料のミクロ領域の弾性特性 評価に有用である。¹⁹⁻²³

3. 二状態モデル

本研究で行う弾性波速度測定では、いくつかある測定法 の中でも圧電振動子を用いた音波伝播法^{12,24)}を使用した。 一般に弾性波の速度と弾性率の関係は、*E*を弾性率、*c*を弾 性波速度、*ρ*を媒質の密度とすると、これらの関係は次の 式で表される。

$$E = \rho c^2 \tag{1}$$

材料の密度と縦波の速度からは縦波弾性率が得られ、横波 の速度からはずり弾性率(剛性率)が得られる。表面波に ついてはその振動モードが複雑であるため得られた弾性率 の解釈には注意を要する。²⁵⁾式(1)から得られる縦波弾性率 とずり弾性率をそれぞれ $M \ge G$ で表すと、体積弾性率K、 断熱圧縮率 κ_s 、ポアソン比 σ はそれぞれ次のように表すこ とができる。

$$K = M - \frac{4}{3} G \tag{2}$$

$$\kappa_s = K^{-1} \tag{3}$$

$$\sigma = \frac{3K - 2G}{2(3K + G)} \tag{4}$$

これらの関係より,弾性波速度と試料密度から材料の弾性 的特性を評価することが可能である。¹²⁾一般的な材料の非 破壊試験で使用されている10⁴ Hz以上の周波数帯域では, 弾性振動の伝播が熱拡散よりも十分速いため,得られる圧 縮率は断熱圧縮率となる。以降,断熱圧縮率について議論 するため,単に圧縮率として記述する。これらの詳細につ いては超音波に関する便覧が出版されているので,それを 参照していただきたい。^{25,26)}



Fig.1 Schematic diagram of the two states model for polymeric composite materials.

二状態モデルは、溶媒和層の物性を音響的に解析するた めに野村らが提案したモデルであり、^{27,28}) 溶媒中に存在す る単一の溶質とその周囲に形成した溶媒和層を取り扱うき わめて単純なモデルあるため、溶媒和層どうしが互いに影 響を及ぼし合わない無限希釈の条件で成り立つ。このモデ ルでは、式(5)で定義される部分比圧縮率²⁹⁾から、溶質-溶 媒間に存在する境界層(溶媒和層)について、その圧縮率 を求めることができる。

$$\overline{\kappa}_{p}^{0} \equiv -\frac{1}{\overline{\nu}_{p}^{0}} \left(\frac{\partial \overline{\nu}_{p}^{0}}{\partial p} \right)_{s}^{0}$$
(5)

ここで、 \overline{v}_{p}° は無限希釈での溶質の部分比容、pは圧力であ る。上付きの0は無限希釈の条件を意味する。微粒子分散 高分子複合材料の場合、それを構成する高分子マトリクス が均一と考えられるときには、Fig.1に模式的に示したよう な充填剤-マトリクス間に存在する境界層(boundary)に ついても同様のモデルを適用した材料評価が可能である。²³⁾ その方法を以下に示す。

材料を構成する高分子マトリクスと境界層中の高分子に 体積の加成性が成立するならば,複合材料の全体積Vはn を質量,vを比容(密度の逆数)とすると,次の式で与えら れる。

$$V = (n_{\rm m} - r_{\rm b}n_{\rm p})V_{\rm m} + n_{\rm p}(V_{\rm p} + r_{\rm b}V_{\rm b})$$
(6)

添字のm, p, bはそれぞれ高分子マトリクス, 充填剤, 境 界層を示す。また, r_bは境界層領域に含まれる高分子の質 量と充填剤の質量の比である。充填剤の部分比容は式(6)で 示した体積をn_pについて微分することで次式のように表さ れる。²⁷⁾

$$\frac{\partial V}{\partial n_{\rm p}} = \overline{v}_{\rm p}^{0} = v_{\rm p} + r_{\rm b}(v_{\rm b} - v_{\rm m}) \tag{7}$$

部分比容は溶質を単位質量だけ添加したときの試料の体積

変化量である。定性的には,充填剤の比容よりも部分比容 が小さい場合には,複合材料にすることで密な構造になる と言える。さらに,式(7)をエントロピー一定として圧力で 微分することで次式に示す部分比圧縮率となる。²⁹⁾

$$\overline{\kappa}_{p}^{0} = \frac{\nu_{p}}{\overline{\nu}_{p}^{0}} \kappa_{p} + \frac{r_{b}}{\overline{\nu}_{p}^{0}} (\nu_{b}\kappa_{b} - \nu_{m}\kappa_{m})$$
(8)

κは添え字の各要素の圧縮率を示す。高分子マトリクスと 境界層の比容が等しく、粒子の比容と部分比容が同じであ れば、

$$\overline{\kappa}_{p}^{0} = \kappa_{p} + \frac{r_{b} v_{m}}{\overline{v}_{p}^{0}} (\kappa_{b} - \kappa_{m})$$
(9)

となる。定性的な部分比圧縮率の解釈としては、添加した 粒子の圧縮率よりも大きい場合には境界層が高分子マトリ クスよりも柔らかく、その逆の場合は境界層がマトリクス よりも硬いと言うことができる。

実験的には、 $x を充填材の濃度 (kg · m⁻³), \rho を充填剤$ 濃度<math>xでの試料密度 (kg · m⁻³) とすると、次の式から粒子 の部分比容と部分比圧縮率を求めることができる。

$$\overline{\nu}_{p}^{0} = \lim_{x \to 0} \left(1 - \frac{\rho - x}{\rho_{m}} \right) \frac{1}{x}$$
(10)

$$\overline{\kappa}_{p}^{0} = -\frac{\kappa_{m}}{\overline{\nu}_{p}^{0}} \lim_{x \to 0} \left(\frac{\rho - x}{\rho_{m}} - \frac{\kappa}{\kappa_{m}} \right) \frac{1}{x}$$
(11)

粒子濃度0の極限は無限希釈を意味し,実験的にも粒子周 囲の境界層どうしが互いに影響を及ぼさない濃度領域で各 測定を行う必要がある。これらの関係により,式(10)と式 (11)中の括弧内の量を充填剤濃度xに対してプロットするこ とで,その近似直線の傾きからそれぞれ部分比容,部分比 圧縮率を決定できる。充填剤と高分子マトリクスの圧縮率 と比容がそれぞれ既知であり,rbを決定することができれ ば,この部分比容と部分比圧縮率から境界層の圧縮率を求 めることができる。²³⁾

4. 弾性波速度の測定

固体の弾性波速度の測定法にはいくつかの方法がある。 本節では振動伝播法で使用する2種類の測定装置とその利 点について述べる。

4.1 Time-to-Amplitude Converter を用いた測定

弾性波速度は試料中の弾性波の伝播時間と伝播方向の試料の厚さを測定することで決定できる。弾性波の伝播時間を測定するためのデバイスの一つにTime-to-AmplitudeConverter (TAC)がある。^{30,31} このシステムの



Fig.2 Block diagram of the elastic wave velocity measurement system using time-to-amplitude converter (TAC). Solid line: r.f. signals. Broken line: digital data.

概略をFig.2 に示した。r.f.発振器(MATECMODEL 6600) で発生した高周波パルスは、セル内の振動子によって弾性 波に変換される。 試料表面からの反射波は、 弾性波励起に 使用した振動子で受信し、フィルタ、プリアンプを経由し、 分配器に到達する。透過波は試料セル中の受信用振動子で 受信され、プリアンプを経由して分配器に至る。分配器で 波形の二値化を行うことで、信号がTTL レベルの出力に変 換され、一方はTAC回路、他方はモニタ用のオシロスコー プの入力信号となる。また、分配器ではゲート回路でTAC のトリガに使用する波の選択を行う。選択された反射波と 透過波はTAC 回路のSTART トリガとSTOP トリガとして 機能し、それらのトリガ間の時間に比例した振幅の方形波 を出力する。これをピークホールド (P/H) することでDC レベルの出力電圧にし, AD 変換器を通してコンピュータ で記録される。このシステムで測定した出力電圧と試料中 の弾性波の伝播時間が比例するため、予め基準物質を使用 して比例係数(装置定数)を求めておくことで伝播時間を 求めることができる。測定した試料の厚さを1,試料中の弾 性波の伝播時間をtとすると、伝播速度cは次式で表される。

 $c = l/t \tag{12}$

この方法の特長は、コンピュータで得られた値の算術平均 をとることで、伝播時間をnsオーダーの精度で決定できる ことである。

4.2 デジタルオシロスコープを用いた測定

Fig.3 に一般的なパルス法で使用されるr.f.パルスの模式 図を示した。柔らかく変形しやすい試料や,弾性波の多重 反射を起こすような構造を内部に持つ試料では,前述の TAC 回路を用いると,干渉などによる波形の乱れのため, START, STOPトリガの時間基準(Fig.3 中のP_{TAC}で示し た閾値とr.f.パルスの交点)がずれることがあり,これが 測定値に大きな影響を与える。この場合,波形の影響を比



Fig.3 Threshold voltages for measurements using the TAC method (P_{TAC}) and the digital pulse overlap method (P_{DPO}) .



Fig.4 Block diagram of the elastic wave velocity measurement system using the digital pulse overlap method (a) and cross sectional view of the sample cell for soft materials (b). Solid line: r.f. signals. Broken line: digital data.

較的受けにくいr.f.パルスのnull点を基準とするゼロクロ ス法^{30,32,33)}が最適と考え,**Fig.3**中の*P*_{DPO}で示した閾値を 伝播時間測定の基準とする装置を作成した。さらに,本稿 で示すSBR/CB複合材料は変形しやすく,弾性波速度と厚 さの測定を同時に行う必要があるためゴムやゲルを測定対 象としたセルを製作した。³⁴⁾装置の概略図と今回製作した 測定セルをそれぞれ**Fig.4**の(a)と(b)に示した。ファンクシ ョンジェネレータ (NF 回路ブロック(株)製WAVE FACTORY WF 1943)で発生したr.f.パルスは,パワーア ンプ (R&K 社製A30-100-R)で増幅され,試料セル中の 振動子で弾性波に変換される。弾性波はバッファロッドと 試料を伝播し,受信用振動子で再び電気的信号に変換され る。この信号はデジタルオシロスコープ (アジレント(株) 製54622A)からデータ処理用コンピュータに取り込まれ る。本研究で用いた装置では、セルのみで測定した波形と 試料をセットして測定した波形との時間差を測定し、式 (12)から試料中を伝播する弾性波の速度を決定する。³³⁾ こ の方法では、装置の構成が簡単であり、一つのr.f.パルスに 含まれる多数のnull点を使うため、測定条件に合った長い r.f.パルスを使うことで一回の測定精度を良くすることがで きる。

4.3 超音波顕微鏡

本実験では、PVC/CC複合材料における境界層の厚さの 測定、および粒子添加に伴うPVCマトリクス領域の均一さ の確認のために超音波顕微鏡を使用した。詳細な説明は成 書³⁵⁾に記述されているので、本稿では省略する。超音波顕 微鏡の特徴は弾性波の収束デバイスである音響レンズを使 用することである。超音波顕微鏡で得られる弾性像(音響 画像)の明るさは、試料の弾性波の反射率に関係する。垂 直入射の場合の反射率は水の音響インピーダンスをZ,試 料中の縦波の音響インピーダンスをZ」とすると、次式で与 えられる。

$$R(0) = \frac{|Z_1 - Z|}{Z_1 + Z}$$
(13)

音響インピーダンスはそれぞれの媒質の弾性波速度と密度 の積である。音響レンズと試料間の伝播媒質として水を使 用する場合,試料と水の音響インピーダンスの差が大きい ほど明るい像となる。つまり,水との"硬さ"の差が明る さとなる。

超音波顕微鏡は,音響画像の他に試料表面を伝播する表 面波の速度を測定することができる。これは,音響レンズ の収束特性を利用したものであり,試料表面に対して垂直 に入射した弾性波の反射信号と,臨界角で入射した弾性波 の再放射信号の干渉を利用してその速度を求める方法であ る。³⁵⁾表面波にはいくつかの種類があるが,試料が均質で 十分な厚さがある場合,高分子材料では主に漏洩疑似縦波 (LSSCW),ガラスや金属ではLSSCWと漏洩弾性表面波 (LSAW)の速度を測定することができる。

5. 実験方法

PVC/CC 複合材料のマトリクスには、重量平均分子量 40,000,平均重合度485のPVC 粉末(S-400,鐘淵化学工 業)を使用した。原料のグレイン粒子の平均粒径は150 μm である。充填剤には平均粒径100 μmの炭酸カルシウム(大 鳥精鉱,SL-10000)を使用した。安定剤にはメチル錫イソ オクチルチオグリコレートを使用し、重量百分率で0.95 wt%になるように添加した。試料の成型加工は以下の方法 および条件で行った。まず、微粒子の前処理として、PVC

Table 1Sample formulations (unit in phr).

SBR (1502)	100
Carbon Black (N220)	$0\sim 50$
Anti-oxidant 6PPD ^{a)}	1
Stearic Acid	2
Zinc oxide	3
Sulfur	1.5
Accelerator CBS ^{b)}	1

^{a)} N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine.
 ^{b)} N-cyclohexyl-2-benzothioazolylsulfeneamide.

粉末および炭酸カルシウム粒子を乾燥させるために、423 Kで6時間真空乾燥を行った。次に、PVCの粉末と炭酸カ ルシウム粒子そしてPVCの安定剤を混合し、メカニカルス ターラーを用いて毎分50回転の速度で1時間混合した。混 合後、ホットプレス(東洋精機, Mini-test press 10)を用 いて、3.0 MPaの圧力と453 Kの温度で15分間プレスした。 その後、毎分-12 Kの速度で常温まで冷却した。この方法 で粒子濃度が0~12 wt%の試料を作製した。SBR/CB 複合 材料のマトリクスには乳化重合SBR(SBR1502)を使用し た。試料の配合比をTable 1に示した。タイヤとして使用 する場合は40 phr (27 wt%) 程度のCB 粒子を添加するた め、それを想定してPVC/CC 複合材料の場合よりも高濃度 の試料を作製した。まずオープンロールでSBR を素練りし、 添加剤をすべて加えながら温度353 K, 圧力0.3 MPaにて 30分間混練した。材料としてのゴムは多くのS-S結合を含 むが、この結合はマトリクス中で微結晶のように振る舞う 場合があり、今回のような二状態モデルの適用においては 適さないと考え、混練時の温度を低く設定することでS-S 結合の生成を抑制した。混練後、オープンロールを用いて 2 mm 程度の厚さの試料片に成型した。

PVC/CC複合材料を伝播する縦波と横波の測定はTAC を使用したパルス法で行った。縦波の励起および受信には X-cut水晶振動子を使用し,横波の測定ではPZT探触子を 使用した。測定周波数はいずれも5 MHzである。試料の厚 さは弾性波速度測定前にマイクロメーターで測定した。 SBR/CB 複合材料の縦波速度の測定は,PVC/CC複合材料 と同様に基本周波数5 MHzのX-cut水晶振動子を使用した。 速度決定に使用したnull点数は28 である。ここでは、セル と一体化したマイクロメーターでSBR/CB 複合材料の厚さ を正確に測定した。

複合材料の音響画像の観察には共振周波数400 MHzの点 焦点レンズとインパルス波使用した。また,高分子マトリ クス領域のLSSCW 速度の測定には,中心周波数帯域100 MHzの点焦点レンズと100 MHzのバースト波を使用した。

試料の密度測定については、まず複合材料の切断面およ び粒子部分に存在する気泡を完全に除去するために、減圧 デシケーターとダイアフラムポンプを用いて試料と蒸留水 の入ったピクノメータを15分間減圧し,その後試料表面に 現れた気泡を超音波照射することで除去した。その後ゲイ リュサック型ピクノメータを使用した液浸法で密度を決定 した。³⁶⁾測定はすべて273.2±0.1 Kの温度で行った。CB の密度測定では,CB粒子を沈降させるためにヘキサン(和 光純薬(株)特級)を充填液として使用した。それ以外の 密度測定ではすべて蒸留水を充填液として使用した。

SBR/CB 複合材料のCB と境界層であるバウンドラバー の質量比の決定には、ソックスレー抽出と熱重量(TG)分 析を適用した。³⁷⁾はじめにトルエンを溶媒としてソックス レー抽出を行い、SBRマトリクスを溶媒中に溶出させた。 抽出は373 Kで12時間行い、その後ソックスレー管の残渣 (CB とバウンドラバー)を298 Kで24時間真空乾燥して溶 媒をほぼ完全に除去した。乾燥後の試料のCB とSBRの質 量は熱重量(TG)分析装置(島津製作所、TGA-50H)で 測定した。TG 測定は303~1073 Kの温度範囲で行い、昇 温過程での質量変化を測定した。昇温時のパージガスには 乾燥窒素を使用し、673 K付近で起こるバウンドラバーの 焼失に伴う質量変化を測定した。その後1073 Kまで加熱し たところでパージガスを酸素にしてCBを完全に焼失させ、 そのときの質量変化からCBの質量を決定した。

6. 結果と考察

6.1 PVC/CC 複合材料

PVC/CC 複合材料の密度と粒子濃度の関係をFig.5(a)に 示した。測定した濃度領域では試料密度が粒子濃度の増加 とともに直線的に増加した。Fig.5(b)と(c)にはそれぞれ試 料中を伝播する縦波速度と横波速度の粒子濃度依存性を示 した。これまでに我々が対象としたPVC/glass 複合材料お よびPVC/mica 複合材料と比較すると,^{38,39)} PVC/glass 複合 材料とPVC/mica 複合材料では粒子濃度に対して縦波速度 が直線的に増加したが、ここで示したPVC/CC 複合材料で はその濃度依存性が見られなかった。一方, 横波速度は他 の二つの複合材料と同様に粒子濃度とともにほぼ直線的に 増加した。それらの試料で測定した粒子濃度0 wt% の試料 の縦波速度をTable 2に示した。PVC/CC 複合材料の縦波 速度は他の二つの材料のものよりも40 m・s⁻¹程度遅い。こ の違いの原因は、加熱プレス時のPVC粒子の崩壊度の違い によるものと考えられる。FaunkerはPVC グレイン粒子の 崩壊状態をSEMにて観察し、433~453 K近傍でその崩壊 状態が変化すると報告している。40)縦波速度は主に試料の 圧縮性を反映する。PVC/CC 複合材料の成型温度は453 K で、他の二つの試料では433 K であったことから、PVCマ トリクスの凝集構造が他の二つの複合材料とは異なるため に縦波速度に違いが生じたと考えられる。この粒子構造と



- Fig.5 Plots of densities (a), longitudinal wave velocities(b) and transverse wave velocities (c) against the particle concentration for the PVC/CC composite.
- Table 2 Densities and longitudinal wave velocities of the PVC composites at the particle concentration of 0 wt%.

Particle type	$\frac{\rho_0}{\mathrm{kg}\cdot\mathrm{m}^{-3}}$	$\frac{c_{1,0}}{\mathbf{m}\cdot\mathbf{s}^{-1}}$
glass*	1396	2389
mica*	1396	2380
calcium carbonate	1397	2343

* referred from the result of our previous study.^{38,39)}

成形温度の関係についてはフロギストンに示した。

次にPVC/CC 複合材料の音響画像をFig.6 に示した。音響インピーダンスの大きいCC 粒子は明るい像となりPVC マトリクスはグレーの像となる。画像中の黒い部分は炭酸 カルシウムが剥がれてできた窪みである。画像右上に観察 されたCC 粒子は先端が試料表面から突出し,他の部分が 表面下にあるため突出部の周囲に干渉縞が観察される。音



Fig.6 An acoustic image of the surface of the PVC/CC composite (2 wt%).



Fig.7 Plots of the leaky surface skimming compressional wave (LSSCW) velocity against the particle concentration for PVC/CC composite.

響画像では粒子の周囲に分解能以上の境界層を観察できな かった。CC粒子が存在しない領域で測定したPVCマトリ クスのLSSCW速度と粒子濃度の関係をFig.7に示した。CC 粒子の添加にかかわらず,PVCマトリクスのLSSCW速度 は一定であった。音響画像では,PVCマトリクス領域が均 ーなグレーの像として観察されており,その表面を伝播す るLSSCW速度が添加したCC粒子の濃度に依存しないこ とから,マトリクス領域は粒子添加の影響を受けず,均一 であると言える。ここから二状態モデルを適用することが 可能と判断できる。

Fig.8には、粒子濃度とPVC/CC複合材料中の高分子の 密度とPVCマトリクスの密度の比、および試料の圧縮率と PVCマトリクスの圧縮率の比の関係を示した。両方の比の 値が濃度に対して直線的に変化することから、測定した粒 子濃度領域では試料中の境界層どうしの影響がほとんどな く、無限希釈の条件を満たすといえる。これらの結果に式 (10)を適用して求めた部分比容と、密度測定で決定した粒 子の比容はともに0.37×10⁻³ m³·kg⁻¹であった。CC粒子 の比容と部分比容が等しいことから、粒子添加に伴う試料



Fig.8 Plots of density ratios (filled circle) and compressibility ratios (open circle) against particle concentration for the PVC/CC composite.

 Table 3
 Adiabatic compressibilities and partial specific adiabatic compressibilities of glass, mica and calcium carbonate particles dispersed in PVC matrices.

Particle type	$\frac{\kappa_{\rm p}}{10^{-10}~{\rm Pa}^{-1}}$	$\frac{\overline{\kappa}_p^0}{10^{-10} \operatorname{Pa}^{-1}}$
glass*	0.25	0.0 ± 0.5
mica*	0.23	-1.1 ± 0.5
calcium carbonate	0.13	$1.4\pm\!0.7$

* referred from the result of our previous study.^{38,39)}

体積の増加量は添加した粒子の体積と等しいといえる。つ まり,境界層が形成するとき,試料の体積変化を伴わない ことから、粒子周囲の境界層はほとんどがPVC からなると 考えることができる。次に、CC 粒子の圧縮率と、部分比圧 縮率をTable 3に示した。比較のために、先に報告した PVC/glass およびPVC/mica 複合材料の部分比圧縮率も併 記した。PVC/glass およびPVC/mica 複合材料の部分比圧 縮率はそれぞれの粒子の圧縮率よりも明らかに小さい値を 示した。一方, CC 粒子の部分比圧縮率が粒子の圧縮率より も大きいことから、その周囲には他の二つの複合材料のよ うな固い境界層ではなく、圧縮率の大きな柔らかい層が存 在すると考えられる。CC 粒子濃度の増加に対して、ずり弾 性に関係する横波速度が増加したにもかかわらず縦波速度 がほぼ一定の値であったことは、求めた部分比圧縮率をふ まえると, 粒子の添加によって材料中の高圧縮性領域が増 加したことが原因であると考えられる。

式(9)中のⁿで示されるCC 粒子と境界層中のPVC の質量 比を決定するためには、境界層の厚さを特定する必要があ る。ここでは直方体と立方体が混在するCC 粒子の形状を すべて立方体であると仮定した。また、音響画像で境界層 が確認できなかったことから、その境界層の厚さは方位分



Fig.9 Plots of densities (a) and longitudinal wave velocities (b) against the particle concentration for the SBR/CB composite.

解能である4 µm 以下であるとして r_b の上限を決定した。 この結果, r_b は0.13 kg·kg⁻¹以下となり,式(9)から求めた 境界層の圧縮率の下限は4×10⁻¹⁰ Pa⁻¹であった。この値 はPVCマトリクスの圧縮率である1.67×10⁻¹⁰ Pa⁻¹に対 して二倍以上大きい。これは境界層に大きな圧縮率をもつ 部分が存在することを示唆する。空隙を持つCC粒子を含 む複合材料は,粒子と高分子の境界に空気などが存在し, 粒子と高分子マトリクスの相互作用が弱いことがLazzeriや Tioらによって報告されている。^{18,41-43} 彼らの結果をふま えるとPVC/CC複合材料では,その加熱成形において炭酸 カルシウム粒子中に存在していた気体が粒子表面にまで膨 張することで境界層の圧縮率が低下すると考えられる。

6.2 SBR/CB 複合材料

Fig.9の(a)と(b)にそれぞれSBR/CB 複合材料の密度と, 試料中を伝播する縦波速度の測定結果を示した。試料密度 はCBの添加に伴い直線的に増加した。また,縦波速度も この測定濃度領域では直線的に増加した。横波速度につい ては,試料中での横波の減衰が大きく,透過波の信号強度 が十分に得られなかったため測定が不可能であった。しか し,未架橋のSBR は体積弾性率に対するずり弾性率の寄与



Fig.10 An acoustic image of the surface of the SBR/CB composite (40 phr).

が十分小さいため、それを無視できると考えられる。従っ て、式(2)の体積弾性率は縦波弾性率だけで表される。

$$K = M \tag{14}$$

Fig.10にCB配合量10 phrのSBR/CB複合材料の音響画像を示した。画像中の白い像は加硫助剤として添加したステアリン酸が試料表面で凝集したものである。黒い像はCB 二次凝集体(アグロメレート)と考えられる。CB粒子は前節で示したCC粒子よりも細かいため,試料に一様に散在している。SBR/CB複合材料においても,これらの粒子以外の不均一な状態は観察されなかった。

バウンドラバーの圧縮率を求めるためには、PVC/CC 複 合材料の場合と同様にCB 粒子とバウンドラバーの質量比 を決定する必要がある。SBR/CB 複合材料のTG 曲線とソ ックスレー抽出後の材料のTG 曲線をそれぞれFig.11の(a) と(b)に示した。縦軸は試料の質量を測定開始時の質量で規 格化した値である。未抽出の材料では、約400 Kから630 Kの温度域で試料中の低分子量成分の分解に起因すると考 えられる緩やかな質量の減少が見られ、次に673 K から793 Kの間でSBRの熱分解による急激な質量の減少が見られた。 窒素雰囲気中で熱耐性があるCB と添加剤のみが存在する 793 Kから1073 Kまでは質量の減少が僅かに起り、1073 K でパージガスを酸素に変えたところCB が燃焼してガラス 質の灰分のみが残った。複合材料に含まれる CB と同じ量 のCB 粒子のTG 曲線をFig.11(a)の細線で示した。ここで の値はCBの質量を加熱開始前のSBR/CB 複合材料の質量 で規格化した値である。これらを比較すると、793 Kから 1073 Kの範囲で見られた質量の減少量はCB 粒子の減少量 に相当することがわかる。CB 配合比40 phrのSBR/CB 複 合材料のTG 曲線から求めたCB 濃度は26.7±0.5 wt% であ り、仕込み時のCB濃度の27 wt%と一致した。一方、 **Fig.11(b)**の抽出後の試料(SBR ゲル)のTG 曲線には平坦



Fig.11 Results of the thermal gravimetry for the SBR/CB composites (40 phr) before the Soxlet extraction (a) and after the extraction (b). Narrow line indicates the temperature dependency of the mass of CB normalized by that of SBR/CB composite before the extraction.

な部分は見られず,質量の減少は抽出前の試料よりも低い 600 K あたりから始まった。抽出前の試料の結果から考え ると,600 K から700 K まではバウンドラバーである SBR の熱分解が起きたと考えられる。その後は再び温度上昇と ともに質量が減少した。この700 K 以上での質量の減少は, 絶対値で見た場合,抽出前の試料のTG 曲線の高温域で見 られたCB の減少と一致した。SBR の熱分解温度の範囲が 全体的に低温側に移動したのは,抽出によってCB と SBR 間の結合が弱くなったためと考えられる。これをもとに, 550 K および700 K での測定値からバウンドラバーとCB の 質量比を求めたところ0.22 ±0.03 kg·kg⁻¹であった。

SBR/CB 複合材料中の高分子の密度とPVCマトリクスの 密度の比,および試料の圧縮率とPVCマトリクスの圧縮率 の比をCBの濃度に対してプロットした図をFig.12に示し た。PVC/CC 複合材料の場合と同様に,測定した粒子濃度 領域で両方の比の値が直線的に変化することから無限希釈 の条件を満たすといえる。ここから得られたCB 粒子の比 容と,部分比容は,それぞれ0.56×10⁻³ m³·kg⁻¹と0.57×



Fig.12 Particle concentration dependencies of compressibility ratios (open circle) and density ratios (filled circle) for the SBR/CB composite.

 10^{-3} m³·kg⁻¹であった。PVC/CC 複合材料と同様に, 粒子 の比容は部分比容とほぼ一致した。このことから, SBRマ トリクスは均一であり, バウンドラバーはそのほとんどが SBRからなると言える。部分比容が粒子の比容とほぼ等し いため, CB 添加に伴う SBRマトリクスの変化はほとんど 無いと考えられ, 式(9)が適用できる。得られた部分比圧縮 率は $-0.5 \pm 0.5 \times 10^{-10}$ Pa⁻¹であり, CB 粒子の圧縮率の 0.39×10^{-10} Pa⁻¹に比べて小さい値となった。TG 曲線か ら求めた CB 粒子と境界層の質量比を用いて決定したバウ ンドラバーの圧縮率は (2.2 ±0.5)×10⁻¹⁰ Pa⁻¹であり, こ れは SBR マトリクスの圧縮率4.54×10⁻¹⁰ Pa⁻¹の1/2 程度 の値である。これより, バウンドラバーはマトリクスより も硬い状態であるといえる。

7. 結言

微粒子分散系高分子複合材料の音響的解析により,微粒 子分散PVC複合材料では,弾性波速度の測定値と音響画像 の解析で求めた境界層の量に二状態モデルを適用すること で,境界層の量が明確に得られていない複合材料において もその境界層の弾性的性質を評価することができる。

本稿で例示した微粒子分散高分子複合材料についての結 果は以下の通りである。

- 1) PVC/CC 複合材料のCC 粒子の周囲の境界層には圧縮 率の大きな領域が存在する。
- SBR/CB 複合材料のバウンドラバーの圧縮率はSBRマ トリクスの値の1/2 程度である。

この評価法の現時点での問題点は、境界層の厚さや質量 を正確に決定する方法を欠くことである。本稿では音響画 像をもとに境界層の厚さを推算する方法と、熱重量分析で その質量を決定する方法の2種類を提示した。しかし、よ り正確な議論をするためには材料の弾性に関与する境界領 域を特定する必要がある。これに向けて現在も超音波顕微 鏡と音響画像の構成について技術および理論の両面から改 良を行っている。

そのような中でも,定性的な評価が主であった微粒子分 散系複合材料の境界層の弾性特性に対して定量的な評価方 法を与えたことは特筆すべきことであろう。

謝 辞

本研究の遂行にあたり SBR 試料の提供および有益な議論 等,多大なご協力を頂きました長岡技術科学大学工学部・ 五十野善信 教授に感謝いたします。

文 献

- K. Noda, M. Tsuji, A. Takahara, and T. Kajiyama, Polymer 43, 4055 (2002).
- S. P. Gubin, Colloids and Surfaces A202, 155 (2002).
- R. S. Maxwell, B. Balazs, R. Cohenour, and E. Prevedel, *Macromol. Symp.* 202, 291 (2003).
- V. N. Bliznyuk, H. E. Assender, and G. A. D. Briggs, *Macromol.* 35, 6613 (2002).
- D. Dompas, G. Groeninckx, M. Isogawa, T. Hasegawa, and M. Kadokura, *Polymer* 35, 4750 (1994).
- J. Jancar, A. T. Dibenedetto, and A. Dianselmo, Polym. Eng. Sci. 33, 559 (1993).
- S. Turri, A. Sanguineti, and R. Lecchi, *Macromol. Mater. Eng.* 288, 708 (2003).
- F. Gong, M. Feng, C. Zhao, S. Zhang, and M. Yang, *Polym. Degrad. Stab.* 84, 289 (2004).
- 9) S. C. Tjong and S. A. Xu, Polym. Int. 44, 95 (1997).
- Y. Bomal and P. Godard, *Polym. Eng. Sci.* 36, 237 (1996).
- Q. Fu, G. Wang, and J. Shen, J. Appl. Polym. Sci. 49, 673 (1993).
- 12) 和田八三久編, 固体の音波物性, 槇書店 (1967).
- 13) P. G. Stikney and R. D. Faub, Rubber Chem. Technol. 37, 1299 (1964).
- 14) J. H. Fielding, Ind. Eng. Chem. 29, 880 (1937).
- 15) W. F. Waston, Ind. Eng. Chem. 47, 1281 (1955).
- 16) T. Nishi, J. Polym. Sci, Polym. Phys. 12, 685 (1974).
- 17) J. Alexandre, G. Feio, M. R. Marvao, and J. Figueiredo, *Mattr. Sci. Forum* 455-456, 459 (2004).
- 18) A. Lazzeri, Y. S. Thio, and R. E. Cohen, J. Appl. Polym. Sci. 91, 925 (2004).
- 19) G. Yamada, S. Koda, T. Matsuoka, and H. Nomura, Jpn. J. Appl. Phys. 40, 3593 (2001).
- 20) Z. H. Liu, K. W. Kwak, R. K. Y. Li, and C. L.

Choi, Polymer 43, 2501 (2002).

- 21) Z. H Liu, X. G. Zhu, Z. Li, Z. N. Qi, and F. S. Wang, *Polymer* **39**, 1863 (1998).
- 22) Z. H Liu, X. D. Zhang, X. G. Zhu, Z. N. Qi, F. S. Wang, R. K. Y Li, and C. L. Choy, *Polymer* 39, 5027 (1998).
- S. Koda, N. Tsutsuno, G. Yamada, and H. Nomura, J. Appl. Polym. Sci. 81, 2089 (2001).
- 24)和田八三久, 生嶋 明共編, 超音波スペクトロスコピー[基礎編], 培風館 (1990).
- 25) 超音波便覧編集委員会編,超音波便覧,丸善(1999).
- 26) 実吉純一, 菊池喜充, 能本乙彦監修, 超音波技術便覧, 日刊工業新聞社 (1978).
- 27) H. Nomura and Y. Miyahara, J. Appl. Polym. Sci. 8, 1643 (1964).
- 28) H. Nomura, F. Kawaizumi, and T. Iida, Bull. Chem. Soc. Jpn. 60, 25 (1987).
- 29) 宮原 豊, 増田勇三, 日本化学雑誌 81, 692 (1960).
- 30) 根岸勝雄,高木堅志郎著,物理工学実験14 超音波技術,東京大学出版会 (1984).
- 31) S. Koda, K. Yamashita, K. Matsumoto, and H. Nomura, Jpn. J. Appl. Phys. 32, 2234 (1993).
- 32) B. Li, K. Chen, J. Kung, R. C. Liebermann, and D. J. Weidner, J. Phys. Cond. Matt. 14, 11337 (2002).
- 33) M. Hosoda, K. Sakai, H. Ogawa. K. Takagi, and H. Nomura, Proc. Symp. Ultrason. Electron. 24, 103 (2003).
- 34) M. Maebayashi, M. Endo, T. Matsuoka, S. Koda, and Y. Isono, e-J. soft Matter. 1, 26 (2005).
- A. Briggs, Acoustic Microscopy, 1st ed. Clarendon Press, Oxford (1992).
- 36) 千原秀昭編,物理化学実験法,第三版,東京化学同人 (1988).
- 37) R. F. Schwenker Jr. and P. D. Garn ed., Thermal Analysis Vol.1, Academic Press (1969).
- 38) M. Maebayashi, S. Otsuka, T. Matsuoka, and S. Koda, Jpn. J. Appl. Phys. 42, 2939 (2003).
- 39) M. Maebayashi, S. Otsuka, T. Matsuoka, and S. Koda, J. Appl, Polym. Sci. 98, 1835 (2005).
- P. G. J. Faukner, *Macromol. Sci. Phys. B* 11, 251 (1975).
- 41) Y. S. Thio, A. S. Argon, R. E. Cohen, and M. Weinberg, *Polymer* 43, 3661 (2002).
- 42) S. Zhu, Y. Zhang, Y. Zhang, and C. Zhang, *Polym. Test* 22, 539 (2003).
- 43) D. Wu, X. Wang, Y. Song, and R. Jin, J. Appl. Polym. Sci. 92, 2714 (2004).

要 旨

微粒子分散高分子複合材料の高分子マトリクスと微粒子 間に存在する境界層の圧縮率は溶媒和モデルに基づく二状 熊モデルを適用することで決定できる。本解説ではその境 界層の弾性特性評価法について説明するとともに、音響的 材料評価法についての手段と特徴についても紹介する。今 回使用した材料はカーボンブラック配合スチレンブタジエ ンゴム(SBR/CB)と炭酸カルシウム配合塩化ビニル (PVC/CC) 複合材料の2種類であり、それぞれに適した弾 性波速度測定装置を使用して試料の弾性率を決定した。音 響画像と表面波速度は超音波顕微鏡を使用して測定した。 PVC/CCとSBR/CB 複合材料の境界層の量は、それぞれ音 響画像とTG 曲線から決定した。それぞれの粒子の部分比 容は粒子の比容と同じ値であった。CC 粒子とCB 粒子の部 分比断熱圧縮率は、それぞれ1.4±0.7×10⁻¹⁰ Pa⁻¹と-0.5±0.5×10⁻¹⁰ Pa⁻¹である。これらの値から、PVC/CC にはPVCよりも柔らかい境界層があり、SBR/CBにはSBR よりも硬い境界層があることが示唆された。



前林正弘 Masahiro Maebayashi 名城大学農学部, Faculty of Agriculture, Meijo Univ., TEL. 052-838-2467, FAX. 052-835-7540, e-mail: mmae@ccmfs. meijo-u.ac.jp 研究テーマ:高分子材料・薄膜の物性評 価, 食品の粘弾性と変性, 固体中の分子 運動 趣味:ドライブ, 音楽全般



香田 忍 Shinobu Koda 名古屋大学大学院工学研究科, Graduate School of Engineering, Nagoya Univ. TEL. 052-789-3275, FAX. 052-789-3273, e-mail: koda@nuce.nagoya-u.ac.jp 研究テーマ:高分子材料化学,溶液化学, ソノケミストリー



大場正春 Masaharu Ohba 名城大学農学部, Faculty of Agriculture, Meijo Univ., TEL. 052-838-2463, FAX. 052-835-7450, e-mail: ohba@ccmfs. meijo-u.ac.jp

研究テーマ:生体関連物質水溶液および 超臨界流体混合系の熱統計力学的研究, 食品の変性に関する熱力学的研究 趣味:川釣り,飲酒