

微粉碎シラス充填系の流動特性

化学部 西元研了, 出雲茂人

Rheological Properties of Polymers Filled with Finely Pulverized Volcanic Glass

Kenryo NISHIMOTO and Shigeto IZUMO

微粉碎シラスの熱可塑性樹脂用充填材としての特性の一つとして、微粉碎シラス充填ポリエチレンについて、定常流動特性に及ぼす充填量の影響や流動性の温度依存性について調べた。その結果、充填系の粘度は充填により増大するが、高充填の系では、極小値を持つ流動曲線を示した。また、相対粘度と充填量の関係は、体積分率10%までの系では、相対粘度と充填量に関する実験式が適用でき、パラメータ ϕ_m の値は微粉碎シラスの密充填における充填率にほぼ等しいことが分かった。しかし、高充填の系では、予想される値よりも異常に小さな相対粘度を示し、この傾向は融液の温度が高いほど顕著であった。

1. 緒言

高分子材料の充填材としては、ガラス繊維や炭酸カルシウム、タルクなどの無機系充填材、芳香族ポリアミド繊維などの有機系充填材など多種の材料が用いられている。これらの充填は、増量効果によるコスト低減、補強効果による機械的、熱的性質の向上や遅燃性、導電性などの特殊機能の付与などを目的としている。

シラスについては、長年その工業的利用が研究され、高分子材料の充填材として利用する試みもなされている。また、シラス中の火山ガラスを原料とするシラスバルーンは軽量充填材として利用が図られている。今回用いた微粉碎シラスは、二次シラスを原料とし微粉碎分級した火山ガラスを主成分とする粉体である。その充填材として利用では、物理的微細化処理による高分子との界面接着性の改善や新たな機能の発現が期待される。

充填材を混合した高分子材料は、多くの場合射出成形、圧縮成形などの流動成形法で成形されるので、成形過程での流動性を把握することが必要である。本研究では微粉碎シラスを充填した高分子融液の流動特性に及ぼす微粉碎シラスの充填量の影響や流動性の温度依存性について調べた。

2. 実験

2.1 材料複合

樹脂は低密度ポリエチレン（フローセン G401-N, MFR=4, 粉末, 製鉄化学工業株）を用いた。フィラーとして用いた微粉碎シラスは鹿児島県鹿児島郡吉田町産の

二次シラスを原料とし、ジェットミル（IDS-2, 日本ニューマチック工業）で微粉碎分級したものである。体積基準 Median 径が $4.5 \mu\text{m}$, ピクノメータ法（JIS R 2205）での粒子密度が $2.35 \text{g}/\text{cm}^3$ の火山ガラスを主成分とする不定形の粉体である。樹脂との混練では付着水を除くため、あらかじめ 290°C で10時間乾燥したものを用いた。

所定量の樹脂と微粉碎シラスを秤量、混合し予備乾燥した後、弾性溶融押出機（繊維高分子材料研究所所有）で 200°C で溶融混練しペレットにした。金属枠に入れ 200°C で加熱プレスして成形した。体積分率で5, 10, 20, 30%の充填樹脂（SE5, SE10, SE20, SE30）及び混練・成形で同じ熱履歴を与えたポリエチレン（PE）の5種類の成形板を作成した。得られた成形物は全体にわたってフィラーの混合状態は均一と見なされた。この成形板から試料を切り出し、充填量及び密度の測定と流動性の測定を行った。

2.2 充填量測定

フィラーの充填量は 500°C の灰化法で測定した。充填系の灰分を樹脂及びフィラーの灰分をもとに補正し重量分率（ ϕ_w ）を求めた。この値と樹脂及びフィラーの密度（ $\rho_m = 0.927 \text{g}/\text{cm}^3$, $\rho_f = 2.35 \text{g}/\text{cm}^3$ ）から、体積分率（ ϕ ）と充填系の密度（ ρ ）をそれぞれ(1), (2)式で計算した。

$$\phi = \phi_w / \{ \phi_w + (1 - \phi_w) \rho_f / \rho_m \} \quad (1)$$

$$1 / \rho = \phi_w / \rho_f + (1 - \phi_w) / \rho_m \quad (2)$$

2.3 流動性測定

定常せん断流動下での流動性はコーン・プレート型レオゴニオメータ（コーン半径 21.5mm , コーン角 4° , コーン

間隙0.2mm, RGM-151-S, 日本レオロジー)を用い, $3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1} \sim 1.5 \times 10 \text{ s}^{-1}$ のせん断速度範囲について, 試験温度180, 220, 240℃で測定した。

融液の粘度 (η) と第一法線応力差係数 (ψ) は, せん断速度 ($\dot{\gamma}$) とせん断応力 (τ_{12}) 及び第一法線応力差 (N_1) を使って(3)式で定義される。

$$\eta = \tau_{12} / \dot{\gamma}, \quad \psi = N_1 / \dot{\gamma}^2 \quad (3)$$

なお, 試験温度 (t) [℃] でのフィラーの体積分率は, ポリエチレンの高温域での比容積を(6)式で近似し, フィラーの密度は温度によらず一定であると仮定し, (2)式で求めた。

$$1 / \rho_m = 1.08 + 8.7 \times 10^{-4} \times (t + 80) \quad (4)$$

3. 結果と考察

3.1 充填量と密度

充填量から求めた充填系の密度の計算値は, 水中置換法 (JIS K 7112) での実測値とよく一致した。これらの値を表1に示す。このことから充填系は空隙をほとんど含まないと考えられる。

表1 充填量と密度

略号	充填量 [-]		密度 ρ [g/cm ³]	
	ϕ_0	ϕ	計算値	実測値
PE	0	0	-	0.927
SE5	0.131	0.056	1.007	1.007
SE10	0.243	0.112	1.087	1.087
SE20	0.415	0.219	1.238	1.238
SE30	0.549	0.324	1.388	1.387

3.2 微粉碎シラスの充填特性

微粉碎シラスの粒度分布をレーザー回折式粒度分析装置 (HELOS & RODOS, SYMPATEC) で測定した。体積基準及び個数基準の微分型粒度分布を図1に示す。体積基準の微分型粒度分布は, 各区間の体積基準差分値 (q3) を, 対数区分した区間幅に応じて重みづけし, その積算値を100に規格化したときの相対粒子量で表示した。個数基準の微分型粒子分布は, q3 を粒子径の3乗で除した値を, 同様に重みづけ, 規格化した相対粒子量で表示した。分布は $0.48 \mu\text{m} \sim 13.4 \mu\text{m}$, Median径は体積基準 $4.17 \mu\text{m}$, 個数基準 $1.06 \mu\text{m}$ であり, Mode径は体積基準 $5.5 \mu\text{m}$, 個数基準 $0.93 \mu\text{m}$ である。

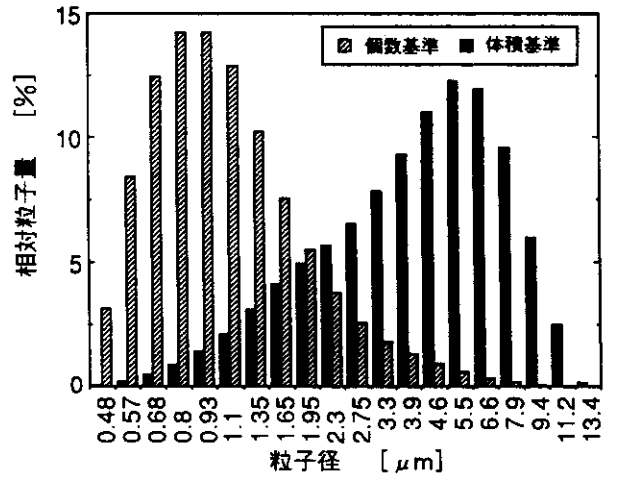


図1 微粉碎シラスの粒度分布

この粒度分布をもとに大内山, 田中の粒度系粉体層の空隙率に関するモデル式¹⁾を適用し, 微粉碎シラスの充填特性について検討した。単味粒度成分の充填率が粒子径によらず一定である場合には, 粒度系の充填率 (ϕ) は, 単味粒度成分の充填率 (ϕ_0), 粒度成分の数 (m), サイズの大きい順に i 番目の成分の粒子径 (D_i) と個数基準の相対粒子量 (f_i) を使って(5)~(9)式で表される。

$$\phi = \text{Min}\{\phi_0(p)\} \quad p=1 \text{ to } m \quad (5)$$

$$\phi_0(p) = \frac{\sum_{i=1}^m D_i^3 f_i}{\sum_{i=1}^p [(D_i - \bar{D})^3 + \frac{1}{n} \{(D_i + \bar{D})^3 - (D_i - \bar{D})^3\}] f_i} \quad (6)$$

$$n = 1 + \frac{4}{13} (8\phi_0 - 1) \bar{D} \frac{\sum_{i=1}^p (D_i + \bar{D})^2 \{1 - \frac{3}{8} \bar{D} / (D_i + \bar{D})\} f_i}{\sum_{i=1}^p \{D_i^3 - (D_i - \bar{D})^3\} f_i} \quad (7)$$

$$\bar{D} = \frac{\sum_{i=1}^p (D_i f_i)}{\sum_{i=1}^p f_i} \quad (8)$$

$$D_i - \bar{D} = \begin{cases} 0 & \text{for } D_i \leq \bar{D} \\ D_i - \bar{D} & \text{for } D_i > \bar{D} \end{cases} \quad (9)$$

個数基準の粒度分布をもとに, 20成分粒度系 ($m=20$) として取扱い, ϕ_0 を球形粒子の最密充填率 (菱面体充填: 0.74, ランダム最密充填: 0.64) と仮想したときの微粉碎シラスの ϕ を表2に示す。また, タップかさ密度と粒子密度の実測から得られた ϕ と, この ϕ となるときの ϕ_0 を示す。

さらに, 均一球形粒子のランダム充填における空隙率 (ϵ) と粒子接触数 (n) に関する Ridgway, Tarbuck の実験式²⁾ (10)式を使って, ϕ_0 についての n を求め表2に示した。

$$\epsilon = 1.072 - 0.1193 n + 0.00431 n^2 \quad (10)$$

表2 粉体層の充填率

充填状態	n	ϕ_0	ϕ
菱面体充填	12	0.74	0.81
ランダム最密充填	8.6	0.64	0.73
タッピング	3.9	0.33	0.44

微粉碎シリカのタッピングによる密充填での ϕ_0 及び ϕ は、球形粒子の最密充填を仮想したときの値に比べかなり小さな値を示している。また、nも同様になんかなり小さい。一般にガラスビーズや鋼球などの球形粒子の密充填での ϕ_0 は、ほぼランダム最密充填状態($\phi_0=0.64$)に近い値を示すが、微粉碎シリカの充填状態はこれらに比べ、空隙の大きいかさ高な充填状態となる。これは微粉碎シリカの粒子が完全球形でないことや、微粉体の特性である粒子の付着・凝集による凝集構造の形成に起因していると考えられる。

3.3 流動特性

測定温度220℃における流動曲線($\eta-\dot{\gamma}$ 曲線)を図2に示す。このせん断速度範囲では η が $\dot{\gamma}$ に依存する非ニュートン流動を示し、微粉碎シリカの充填は η を増加させるが、充填系の η は $\dot{\gamma}$ の増加と共にPEの η に近づいていく。 ϕ が10%より大きい充填系では、 $6 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ 付近で η が極小となる複雑な流動曲線となる。180℃, 240℃における流動曲線も同様の傾向を示した。

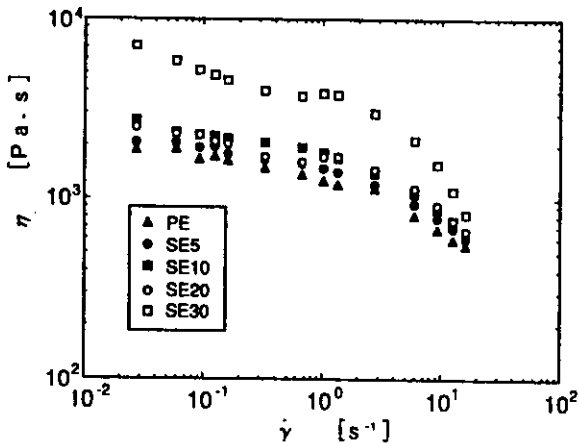


図2 粘度とせん断速度の関係

充填系と媒体の粘度比を相対粘度(η_r)として定義すると、粒子分散系の η_r と ϕ の関係については次式がよく適用される^{3),4)}。

$$\eta_r = (1 - \phi / \phi_M)^{-2} \quad (11)$$

ここで ϕ_M はフィラーの最大充填パラメータで、形状や粒度分布、樹脂との相互作用に依存する。しかし多くの場合、

非ニュートン液を媒体とする充填系では、 η_r は $\dot{\gamma}$ に対して変化し一定の η_r が得られない。そこで同一の τ_{12} における粘度比を用いることが提案され⁵⁾、この方法の有用性が確認されている⁶⁾。図3に η_r と τ_{12} の関係を示した。 ϕ が10%までの充填系では、 τ_{12} に対する η_r の変化は小さく、 τ_{12} が $2 \times 10^3 \text{ Pa}$ 以上ではほぼ一定の η_r を示した。より高充填のものでは、全せん断応力域で大きく変化し、 $1 \times 10^3 \text{ Pa}$ 付近で極小値をとる。

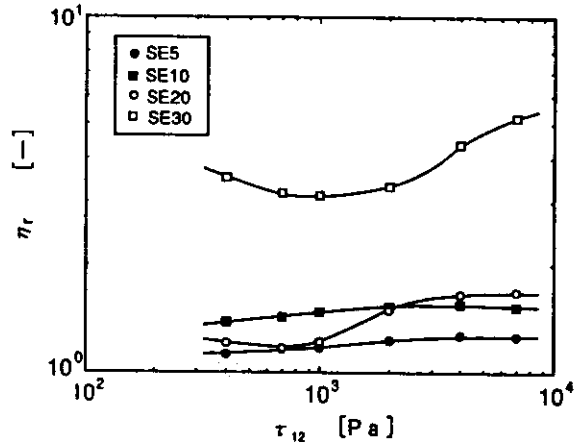


図3 相対粘度とせん断応力の関係

(11)式を変形すると(12)式が得られ、 $(1 - \eta_r^{-1/2})$ と ϕ の直線の傾きが $1 / \phi_M$ となる。異なるいくつかの ϕ における η_r の測定値から $(1 - \eta_r^{-1/2})$ と ϕ の関係の回帰直線を求め、その直線の傾きから ϕ_M を求めることができる。⁷⁾

$$1 - \eta_r^{-1/2} = \phi / \phi_M \quad (12)$$

220℃での測定結果について、 τ_{12} が $4 \times 10^3 \text{ Pa}$ のときの η_r を用い、 $(1 - \eta_r^{-1/2})$ と ϕ の関係を図4にプロットした。また、微粉碎シリカの実測した密充填の充填率(0.44)、並びに球形粒子のランダム最密充填を仮想したときの充填率(0.73)を ϕ_M の値に使い、(12)式で得られる直線を示した。

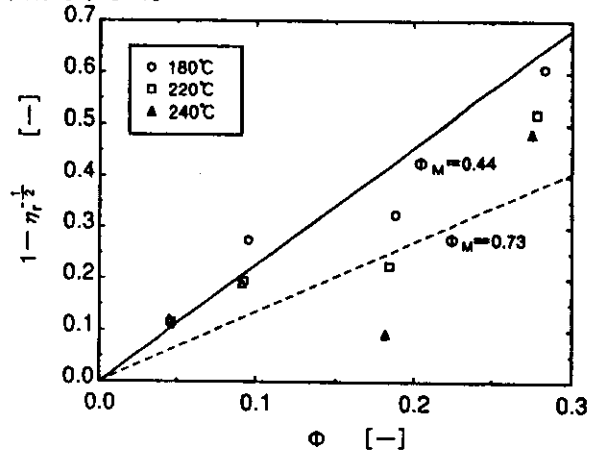


図4 $(1 - \eta_r^{-1/2})$ と ϕ の関係

ϕ が10%までの充填系では、 η_r と ϕ の関係は(1)式が適用でき、このときの ϕ_m の値は微粉碎シラスの密充填における充填率にはほぼ等しい。しかし、 ϕ が10%より大きい充填系では、予想される値よりも異常に小さな η_r を示し、この傾向は融液の温度が高いほど顕著である。特に ϕ が約20%では220℃、240℃の η_r は、 ϕ_m の値に球形粒子のランダム最密充填を仮想した充填率を用い(1)式で予想した η_r よりも小さな値を示した。

充填系の流動性測定から求めた ϕ_m の値としては、ガラス質球形粒子/PE系で0.68、沈降性炭酸カルシウム/PE系で0.42という値が報告⁸⁾⁹⁾されている。 ϕ が10%までの充填系では、ガラス質球形粒子と比較して微粉碎シラスは密充填での充填率が小さいことから、同一の ϕ でより大きな η_r を与え、沈降性炭酸カルシウムに近い増粘効果を示す。微粉碎シラスは粒径が小さく不定形であることから、凝集性のかさ高な充填状態をとり、大きな見かけの充填率を示していると言える。

一般に粉体の充填構造は ϕ がゼロに近いところでは粒子は互いに分散しているが、 ϕ が大きくなると擬接触状態となり、特に微粉体では凝集構造を形成し易いと言われている¹⁰⁾。 ϕ が10%より大きい充填系では、流動曲線($\eta-\dot{\gamma}$ 曲線)は $6 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ 付近で η の極小値を示し、 η_r は予想される値よりも小さな値を示した。微粉碎シラス/PE系でのこの現象は、分散粒子の接触による粒子間の相互作用が関係しているのではないかと考えられる。

4. 結 言

微粉碎シラス充填ポリエチレンについて定常流動特性に及ぼす充填量の影響をコーン・プレート型レオゴニオメータを用いて調べた。得られた結果は次のように要約できる。

充填系の粘度は微粉碎シラス充填により増大するが、充填量が10%より大きい充填系では、流動曲線は $6 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ 付近で粘度の極小値を示した。

せん断応力をパラメータとした相対粘度と充填量の関係は単調増加ではなく、体積分率10%までとそれ以上で変化し、体積分率10%までの系については、相対粘度と充填量に関する実験式が適用でき、このときのパラメータ ϕ_m の値は微粉碎シラスの密充填における充填率(0.44)にはほぼ等しい。また、体積分率10%より大きい充填系では、予想される値よりも異常に小さな相対粘度を示し、この傾向は融液の温度が高いほど顕著である。

なお、本研究の材料複合及び流動特性の測定は繊維高分子材料研究所にて技術指導を受け機器を使用して実施したものであり、謝意を表します。また、懇切なる助言、指導をいただきました応用技術部材料複合研究室 北野 武室長、長塚惟宏主任研究官、船橋正弘研究官に深く感謝致します。

使用記号

D _i	: 降順 i 番目成分の粒子径	[μm]
f _i	: 降順 i 番目成分の個数分率	[-]
m	: 粒度成分の数	[-]
N _i	: 第一法線応力差	[Pa]
n	: 粒子接触数	[-]
q ₃	: 体積基準粒度分布差分値	[-]
$\dot{\gamma}$: せん断速度	[s ⁻¹]
ε	: 空隙率	[-]
η	: 粘度	[Pa · s]
η_r	: 相対粘度	[-]
ρ	: 充填系の密度	[g / cm ³]
ρ _i	: フィラーの粒子密度	[g / cm ³]
ρ _m	: 媒体樹脂の密度	[g / cm ³]
τ ₁₂	: せん断応力	[Pa]
φ	: 充填率, 体積分率	[-]
φ ₀	: 単味粒度成分充填率	[-]
φ _m	: 最大充填パラメータ	[-]
φ _w	: 充填率, 重量分率	[-]
ψ	: 第一法線応力差係数	[Pa · s ²]

参 考 文 献

- 1) N. Ouchiyama and T. Tanaka : J. Chem. Eng. Jpn., **21**, 157(1988)
- 2) K. Ridgway and K. J. Tarbuch : Brit. Chem. Eng., **12**, 384 (1967)
- 3) S. H. Maron and P. E. Pierce : J. Colloid Sci., **11**, 80 (1956)
- 4) M. M. Cross : Rheol. Acta, **14**, 402 (1975)
- 5) T. Kitano, T. Kataoka, and T. Shiota : Rheol. Acta, **20**, 207 (1981)
- 6) A. J. Poslinski, M. E. Ryan, R. K. Gupta, S. G. Seshadri, and F. J. Frechette : J. Rheol., **32**, 703 (1988)
- 7) R. K. Gupta and S. G. Seshadri : J. Rheol., **30**, 151

- (1986)
- 8) T. Kataoka, T. Kitano, M. Sasahara, and K. Nishijima :
Rheol. Acta, 17 , 149 (1978)
- 9) T. Kataoka, T. Kitano, Y. Oyanagi, and M. Sasahara:
Rheol. Acta, 18 , 635 (1979)
- 10) 齊藤進六：“超微粒子ハンドブック”，フジテクノシ
ステム(1990) p.31