

表面改質と複合化

Surface Modification and Formation of Composite Materials

高橋 浩*

Hiroshi TAKAHASHI

代表的な熱硬化性樹脂系複合材料であるFRPと並んで各種の無機物を複合化素材とする熱可塑性複合プラスチックの研究開発が極めて盛んである。この背景には石油資源の節約と新しい機能の探索がある。近き将来に予想される無機物の需要は莫大なものがあり、多様な無機物を複合化させるために、親水性の無機物表面を改質する必要がある。本稿では、現在の各種の表面改質手法を紹介し、併せて今後の展望を述べる。

はじめに

複合材料の歴史は人間の生活の歴史でもある。今から4000年前の古代エジプト人が日干しレンガを作る粘土の中に切りわらを入れた事実が記録されており、これが人間の作った複合材料のはしりである。工業材料としての複合材料の最初は1839年、Goodyearによるゴムの加硫方法の発見によるものであり、現在に至る有用な工業材料の歴史を築くことになる。加硫ゴムは原料ゴムに加硫剤、充てん剤、各種の助剤を配合して出来る複合材料であり、とくに1900年代初期のカーボンブラックの発見によって複合材料として一段の飛躍がもたらされた。いわは、加硫ゴムの歴史はそのままゴム系複合材料の歴史でもある。

合成プラスチックの歴史は、1909年Baekelandによるフェノール樹脂の工業化にはじまる。これに続いて各種の熱硬化性樹脂たとえば、一アルキッド、メラミン、ポリウレタン、不飽和ポリエステル、エポキシ樹脂などが工業された。熱硬化性樹脂はいずれも単独で使用されることは少なく、何れかの充てん剤と複合化して使われる。たとえばフェノール樹脂は木粉、紙、布など目的に応じて使用される。不飽和ポリエステルはガラス繊維で強化した、いわゆるFRPとして使用されることが多い。現在FRPは複合材料の代表的存在であり、実用上な、あるいは学問的な研究が盛んである。

一方、熱可塑性プラスチックは1920年代から30年代にかけて、酢酸セルロース、ポリ酢酸ビニル、ポリメタクリル酸メタル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニルなどの工業化によって歴史が始まった。さらに、1938年Fawcettによる高圧法ポリエチレン、Carothersによるナイロン6-6、1953年Ziegler-Nattaの研究に基づく低圧法ポリエチレンおよび、1958年ポリプロピレンの工業化が相次いで、1950年代後半からの石油化学工業と結びつ

いて飛躍的發展を見せた。熱可塑性プラスチックの最初は炭酸カルシウムなどの比較的安価な充てん剤を混合したポリ塩化ビニルである。ポリ塩化ビニルは多量の可塑剤を配合して使用する点、むしろゴムに近い利用のされ方をしており、他の熱可塑性プラスチックとややその性格を異にする。ポリ塩化ビニル以外の熱可塑性複合プラスチックは、1951年ガラス繊維強化ポリスチレンおよびガラス繊維強化ナイロン6-6に始まる。ガラス繊維の複合化によってナイロンの耐熱性、剛性は著しく向上し、工業材料としての評価は大いに高まり、この手法は他の熱可塑性プラスチックに普及し、ほとんどすべての熱可塑性系複合材料が出現した。これらはFRPと区別してFRTP (Fiber Reinforced Thermoplastics)と総称される。熱可塑性複合プラスチックは徐々に発展の過程をたどって来たが、1950年から1970年に至る20年間は熱可塑性プラスチックの展開期であり、複合材料マトリックスとしてよりも、ほとんどの用途は複合化させないで、フィルムや成形物として単独に使用されるのが圧倒的であった。

1970年代に入って熱可塑性プラスチックの開発ラッシュも急速に衰え、特性な機能性プラスチックあるいは耐熱性プラスチックを除いて、新しい大型のプラスチックはもはや出現しないのではないかという考え方から、他の材料との複合化による多様な可能性に着目した研究が極めて盛んになって来た。異種の熱可塑性プラスチックの積層化による複合化(代表的なもの1つとして、ナイロンとポリエチレン)、無機あるいは有機複合化素材との複合化による分散型の複合材料、あるいは、ゴムとの複合化による熱可塑性エラストマー、さらに、ポリマーブレンドなど、かつては考えられなかったような新しい材料の研究開発が活発である。

熱可塑性複合プラスチックの現状と将来展望¹⁾

熱可塑性複合プラスチックの実績をまとめた統計資料はないが、1, 2の参考資料を示す。図1はECにおける

*東京大学生産技術研究所 第4部

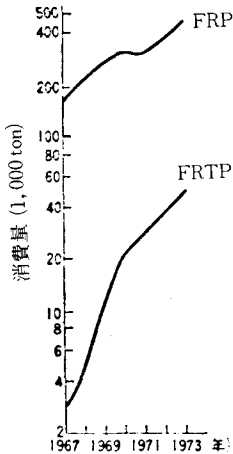


図1 ECにおけるFRTPとFRPの消費量推移

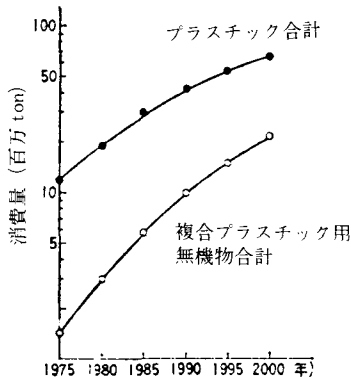


図2 プラスチックに占める無機物の役割増大予測(米国内)

FRPとFRTPの消費量をまとめたものであるが²⁾ここで注目すべきことは、1967年にはFRPの1/50にも満たなかったFRTPの実績は、1973年には1/10を越え、さらにその差が縮まる方向にあることを示している。また図2は、プラスチック全体に対する複合プラスチックの割合が年とともに増して行くことを示し、さらに将来における複合プラスチックのぼう大な消費予測を示している³⁾もちろんプラスチックの全体の消費量はオイルショック後各国とも消費節減の方向にあり必ずしも、1975年時点における推定が正確であるとは考えられないが、少なくとも複合プラスチックの占める割合は上昇することはあっても減ることは考えられない。したがって複合化素材としての無機物消費量は今後飛躍的に増加する方向にあることは疑いない。我が国の熱可塑性プラスチックの消費量を約500万tonとして、現在複合プラスチックの占める割合は現在、7~8万tonと推定されるが、新しい機能の擦索、省石油原料資源の立場から考えると、10年後に消費される複合素材用無機物の必要量は数十万ton達するであろうと予測される。

複合化のための表面改質

上に述べたように、熱可塑性複合プラスチックに対する無機物複合化素材の役割は今後益々大きくなると考えられる。この種の複合材料の利用の方法は、含水無機化合物との複合化による難燃材料開発；石油を原料とするプラスチックの節約および車体・機体の軽量化による燃料の節約に対応する複合材料開発；高度の耐熱性と比強度をもつ無機繊維やウイスカを複合素材とする耐熱性材料開発；その他、プラスチック節減を目的とする食品容器材料、住宅材料などである。とくに石油価格の高騰に対して無機材料の価格は比較的安定していることが一層、これらの研究開発を促進していると考えられる。

現在から将来にわたって無機物の役割増大はまさに疑いない事実であるが、無機物といえども決して無限に存在するわけではないし、また無機物をそのまま複合素材として利用出来るわけではない。すべての場合において、多成分の物質から成る複合系材料では、それぞれの界面における相互作用が全体の機能を支配する。今日実用化されている複合材料の多くは無機物を補強素材としている。無機物は目的により繊維状、粒状、あるいは板状の形態を有するが、何れの場合にも充分な機能を発揮させるために、無機物表面とマトリックスとの“なじみ”を良くするための処理が必要である。一般に補強する。とくに粉体のように大きな比表面積をもっているものでは表面官能基を形成し、これが活性点となる。広く工業的に用いられる充てん剤などの無機粉体はほとんどが親水性表面をもつ。この親水性表面を疎水化、親油化して有機ベヒクルに対するぬれを改良し分散性を向上する試みはかなり以前から行われて来た。多成分の材料を複合化して、ある機能をもつ複合材料を創るためには表面改質は不可欠であり適当な改質を行うことによって目的とする機能が発揮される。表面改質は第1にはぬれの改良による分散性の向上であるが、改質表面に機能性を付与してマトリックスとの間に強い結合を作ることも目的の1つである。表面改質の手法を大別すれば、

- 1) ユーティングによる改質
- 2) トポケミカルな改質
- 3) メカノケミカル反応による改質
- 4) カプセル化による改質
- 5) 放射線照射の併用

に分けられる。

1) は脂肪酸処理、界面活性剤処理など、顔料などに対しては古くから実用されている。2) は表面化学的な多様な手法を含む。たとえば表面官能基を有機化する方法、シランカップリング剤による表面官能基のシリル化、非脱着性吸着層上で重合反応を起こさせてポリマーを形成する方法がある。3) は粉碎などの機械的処理による固

体の新生表面の活性を利用するものである。4)は無機粉体をポリマーを包んでカプセル化,あるいは粉体-モノマー系で重合させ生成したポリマーが粉体をカプセル化する方法,無機物に触媒を含浸させたのち,モノマーを導入し重合させる方法などがある。

次に,上記の2)~4)の代表的な例を示す。

図3はシリカゲル(ホワイトカーボン)のビニルトリクロシランおよび,トリメチルモノクロシラン処理の改質の反応メカニズムと,処理シリカゲルをBSゴムに配合したときの補強効果を示す⁹⁾(表1)。シリカゲルの表面シラノール(Si-OH)は最終的にはビニル基とメチル基でおおわれる。この結果,マトリックに対する分散性

が増加し,複合化材料の強度は増加する。図4はシリカゲルのメルカプトシラン処理と,処理シリカゲルをSBRゴムに配合したときの反応のメカニズムを示す⁹⁾。この場合,メルカプトシランのメトキシ基はシラノールと反応し,末端のメルカプト基はゴム分子と反応する。結果として,シリカゲルとマトリックスであるゴム分子はメルカプトシランを介して3次元的な網目構造が形成される。表2はこの系の物性を示してある。

図5は最近広汎に利用され始めた,チタネートカップリング剤の代表的な化学式と,各機能を示している⁹⁾

メカノケミカル反応を利用する改質手法は粉碎などの機械的処理過程において,粉体の新しい破砕面に生ずる

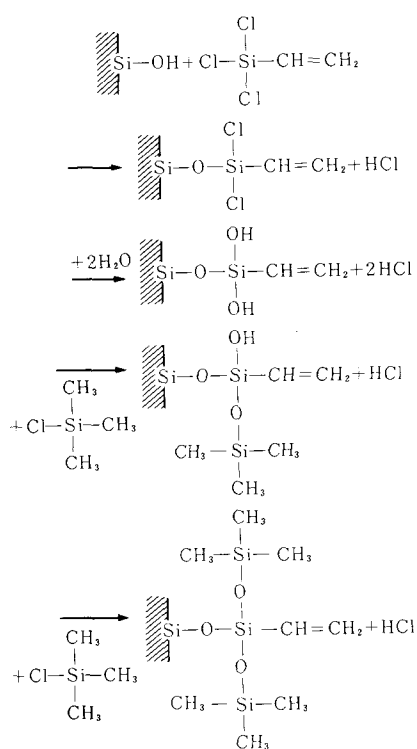
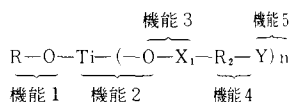
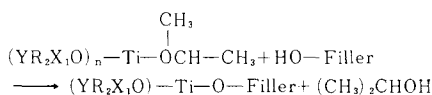


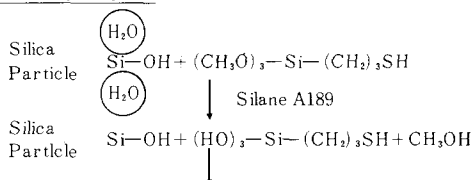
図3 シリカゲルのシラン処理



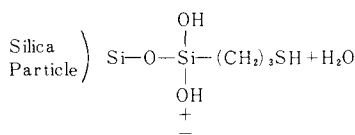
- 機能1: 補強, 粘度調節
- 機能2: トランスエステル化
- 機能3: 安定性
- 機能4: 粘度低下, 耐衝撃性
- 機能5: 橋かけ

図5 チタネートカップリング剤の機能

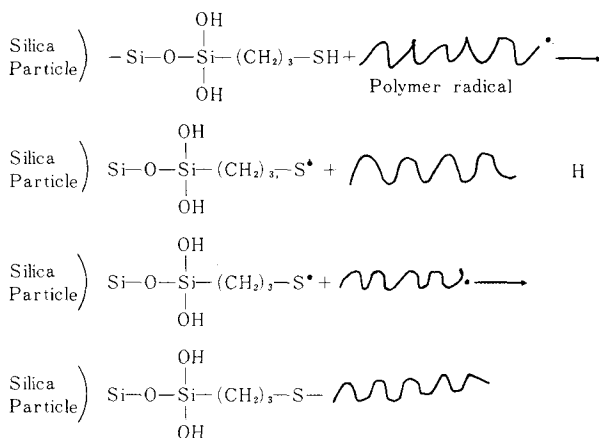
1. Silane Hydrolysis



2. Silanol Condensation Silica Particle



3. Free Radical Reaction for Bound Rubber Formation



4. Filler-Elastomer Vulcanization Coupling

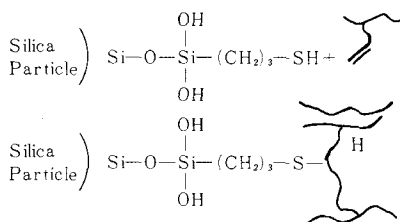


図4 シリカゲルのメルカプトシラン処理の機構

表1 シリカゲル (ホワイトカーボン) のシラン処理によるBSゴムに対する補強効果 (ゴム: シリカゲル=100:25)

試料	300%延伸時の強度 [kg/cm ²]	引張り強さ [kg/cm ²]	伸び [%]
未処理	17.6	70	735
VTCS-TMCS	25.9	144	489
VTCS-TMCS (2)	26	156	470
VTCS-TMCS (3)	28	163	412

表2 メルカプトシラン (A-189) 処理シリカゲル-SBRの物性

Parts of A 189	Control	With Silane Coupling Agent
Tensile Strength (psi)	2440	3330
300% Modulus (psi)	960	2200
% Elongation at break	500	380
Shore A Hardness	61	56
% Rebound (Goodyear)	67.7	70.2
Heat Buildup (Goodrich Flex)	43 F	27 F
Angle Buildup (ml loss/10 ⁶ Revs)	478	265
% Bound Rubber	30.5	44.6

活性点は極めて長い寿命を有する点を利用するもので、粉体とモノマーを共粉砕し乍ら粉体の破砕面にポリマーを結合させる方法、あるいはポリマーを非極性有機液体中で粉砕し、破砕面にポリマー分子を切断しながら結合させる方法がある⁷⁾

粉体のカプセル化手法も各種の方法が発表されているが1例として無機粉体のメチルメタクリレートによるカプセル化の例を示す。水媒体中にビニル系モノマー (たとえばメチルメタクリレート)、無機物粉体および水中でHSO₃を生ずる物質を加え、所定温度でかきませ重合させると、生成したポリマーのすべてが無機化合物粉体をカプセル化する。重合はHSO₃と遷移金属との間のレッドックス反応により生成するラジカルによって主として水相中で開始されると考えられ、遷移金属を含まない無機物粉体の場合は反応系中に存在する酸素とHSO₃とから生じるラジカルによって開始されると考えられている。この場合、無機物粉体の表面電荷とカプセル化された有効なポリマー収率と間に密接な関係がある。

この他にも、AIBAをモンモリナイトの交換性陽イオンとイオン交換させたのちモノマーを導入し、加熱処理することによってラジカル重合を起こさせる方法⁹⁾モノマーを吸着させたのち、放射線照射によって重合させる方法もある。

今後期待される無機複合化素材

複合化素材としての無機物の役割は今後飛躍的に増加することが予測されるが、数十万tonの無機物を見出すことは決して容易ではない。天然産無機物、合成物など広い範囲の探索が必要である。現在、広汎に利用されている無機物は、炭酸カルシウム (重質、軽質、コロイド状)、タルク、カオリン、マイカ、水酸化アルミニウム、ガラス繊維、カーボン繊維、シリカ、けいそう土、カーボンブラックなどであるが、今後、複合化素材として期待される無機物としては、海水からの資源である水酸化マグネシウム、我が国の資源として豊富な、ろう石クレー、セリサイトクレー、モンモリロナイト、石こう、合成物として、ウオラストナイト (CaSi₃)、ドーズナイト (NaAl(OH)₂Co₃)、安価なカーボン繊維、特殊な機能が期待させる各種の超高強度無機繊維などがある。しかし何れの場合にも、これらの無機物を複合化させるための新しい表面改質技術の開発が急務である。 (1981年4月13日受理)

引用文献

- 1) 由井, *Plastics Age*, **1979**, 105
- 2) W. V. Titowら, "Reinforced Thermoplastics," *Appl. Sci. Publ.*, England (1975)
- 3) *Modern Plastics Intern.*, **5**, 69 (1975)
- 4) A. A. Čujkoら, *Kolloidn. Z.*, **31**, 779 (1969)
- 5) E. M. Dannenbergら, *Colloq. Intern. du C. N. R. S.*, N° 231 (1975)
- 6) 寺田, *高分子*, **26**, 695 (1977)
- 7) 高橋, *生産研究*, **26**, 490 (1974)
- 8) 山口, 日化第42秋季年会, 講演予稿集III (特別討論会) 626 (1980)
- 9) H. G. Dekking, *J. Appl. Polymer Sci.*, **9**, 1641 (1965); **11**, 23 (1967)