

# 中性子小角散乱法による樹脂中無機質 フィラー分散状態の検討

利用者 小島 均<sup>1</sup>、磯山 亮<sup>1</sup>、石渡 恭之<sup>1</sup>、児玉 弘人<sup>2</sup>、武田 久徳<sup>3</sup>、落田 仁<sup>3</sup>、高嶋 良行<sup>3</sup>  
 所属 <sup>1</sup>茨城県工業技術センター、<sup>2</sup>茨城県商工労働部、<sup>3</sup>ALBAファインテック(株)

## 1. はじめに

樹脂中の無機質フィラーの分散や凝集状態の評価を目的に、中性子小角散乱法により測定と評価を行なった。混練条件による散乱プロファイルに差異はなく、材質及び粒度分布により散乱プロファイルに差異が見られた。今後は、散乱プロファイルの定量的解析のため、理論計算と実験結果を比較するとともに、樹脂中粒子のSEM観察など分析評価を実施する計画である。

## 2. 実験目的

日常使用されるプラスチック材料には、高機能化や高付加価値化のため、各種無機材料粉体(無機質フィラー)が配合されている。近年、さらなる高機能化や高付加価値化のためナノフィラーに代表される、フィラーの微粒子化が進んでいる。これらの微粒子化フィラーの特性活用の課題は、いかに材料中に微粒子フィラーを均一に分散させるかにある。従来のフィラー分散の評価方法としては、SEMによる観察、材料の機械的特性測定、難燃性など付与機能を測定する。これらは、微少領域の直接観察が、間接的に評価に留まっている。中性子小角散乱法により、直接的且つ広い領域で樹脂中の無機質フィラー分散や凝集状態評価を行い、フィラーの最適混合・分散手法検討の強力なツールするため本実験を行なう。

## 3. 実験方法

### 3.1 試料調整

#### 3.1.1 試料調整材料

ベース樹脂としてポリプロピレン(PP)((株)プライムポリマー製 J247M)、フィラーとしてタルク(竹原化学製 Talc)及び酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)を用いた。配合は、タルク試料を[20wt/wt%(7.7Vol%)]及び酸化チタン試料を[3.0wt/wt%(0.66Vol%)]に各々1kgを調整した。

#### 3.1.2 ベース樹脂とフィラーの混練

(株)栗本鐵工所製ニーダ:S-1 KRCを使用し、混練条件を加熱温度200 及びパドル回転数85rpmとして、表1に示す回数の混練を行ない試料とした。

#### 3.1.3 試験体の成形

上記条件で混練した試料をホットプレス成形機により用い、200 、55分間で、90mm×90mm×0.3mmの板に成形し、少角散乱測定用の試験体とした。

#### 3.2.1 無機フィラーの粒度分布

島津製作所製レーザ回折式粒度分布測定装置SALD-1100を用い0.2wt/Vol%ヘキサ燐酸ナトリウム水溶液100mlに1gの試料を入れ、マグネチックスターで攪拌し、フィラー粒子を分散させ粒度分布を測定した。

#### 3.2.2 フィラー粒子形状の観察及びベース樹脂中のフィラー分散状態の観察

フィラー粒子形状を日本電子(株)製捜査型電子顕微鏡JSM-6480CAを用い観察した。また、(株)キーエンス製デジタルマイクロスコプVHX-200を用い、プレス成形試料中のフィラー分散状態を観察した。

#### 3.2.3 中性子小角散乱

JAEA内研究炉JRR-3に設置されている中性子小角散乱測定装置SANS-J- 及びPNOを使用して測定を行なった。各測定条件を表2-1及び2-2に示す。

表1 試料調整条件

フィラー	試料名	混練回数
-	PP	0
タルク	Talc No0	2
	Talc No1	3
	Talc No2	4
酸化チタン	TiO2 No0	2
	TiO2 No1	3
	TiO2 No2	4

ニーダ:S-1 KRC  
 加熱温度200 パドル回転数:85rpm  
 ベース樹脂:ポリプロピレン(PP)

表2-1 中性子小角散乱測定条件 フィラー1:タルク

中性子小角散乱測定装置	測定時間	試料厚	中性子波長	
SANS-J-	10m	1200sec	0.3mm	6.56nm
	2.5m	1800sec	0.3mm	
	Foucs	2400sec	0.3mm	
PNO	-	15hr	1.5mm	

表2-2 中性子小角散乱測定条件 フィラー2:酸化チタン

中性子小角散乱測定装置	測定時間	試料厚	中性子波長	
SANS-J-	10m	1200sec	0.3mm	6.56nm
	2.5m	2400sec	0.3mm	
	Foucs	2400sec	0.3mm	
PNO	-	15hr	1.5mm	

## 4. 研究成果

### 4.1 粒度分布

図1-1及び図1-2に粒度分布測定結果を示す。タルクは、約10µmに最大値を持ち、大径方向に裾を引く粒径分布を示し、平均粒径は、10.3µmであった。酸化チタンは、約0.35µmに最大値を持ち、平均粒径は0.32µmであった。また、粒径分布はタルクが0~50µm、酸化チタンが0~0.8µmであり、タルクは酸化チタンと比較し広い粒径分布を持つフィラーであった。

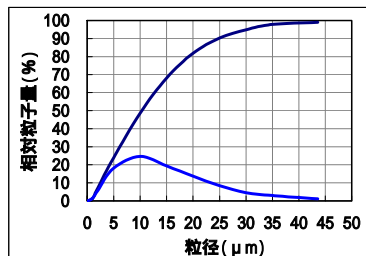


図1-1 タルクの粒度分布測定結果

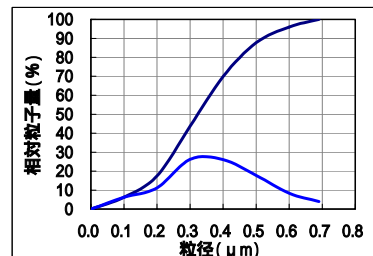


図1-2 酸化チタンの粒度分布測定結果

4.2 フィラー粒子形状及び樹脂中のフィラー分散状態の観察結果

SEMによるフィラー粒子形状観察の結果を図2-1及び図2-2に示す。タルクは、概ね扁平な四角形～不定形であった。酸化チタンは、0.2～0.5 μm程度のほぼ球形であった。樹脂中のフィラー分散状態観察の結果を図3示す。画像処理ソフトにより、エッジ強調処理を行いフィラーの状態を観察した。フィラーを配合しないPP樹脂のみでも異物や気泡と思われる像が観察された。タルク試料では、10～数 μmのタルク粒子と思われるやや楕円～球状の粒子が観察された。酸化チタン試料では、10数 μm程度のフィラー凝集部と1 μm程度のフィラー粒子と思われる像が観察された。

4.3 中性子小角散乱

中性子小角散乱プロファイルを図4に示す。タルク及び酸化チタン試料とも混練条件による大きな差異は見られなかった。散乱強度は、平均粒径の小さい酸化チタン試料が、タルク試料の比較し低い値であった。散乱プロファイルは、タルク試料が高q側に向かい緩やかに低下し、 $q=5 \times 10^{-3}$ に変曲点が観察された。酸化チタン試料は、 $q=10^{-3}$ 及び $q=10^{-2}$ 付近に2つの変曲点が観察された。

5. 結論・考察

小角散乱プロファイル解析のため、線形フィッティングを行なった結果を図5-1及び図5-2に示す。タルク試料のプロファイルは、 $q$  範囲が $5 \times 10^{-3} \sim 0.5$ の間でほぼ $10^{-4}$ で強度が減少し、 $q$  が $5 \times 10^{-3}$ より低い領域では $10^{-3}$ で減少した。酸化チタン試料のプロファイルは、 $q$  が $10^{-1} \sim 10^{-2}$ の範囲でほぼ $10^{-4}$ の値で減少し、 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ では $10^{-1.5}$ 、 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ の範囲では $10^{-3}$ と急激に変化した。以上のことから、今回の実験により以下の知見を得た。

- 1) フィラー配合樹脂の混練条件(回数)による散乱プロファイルに差異は見られなかった。
- 2) フィラーの材質及び粒径分布により中性子小角散乱プロファイルの差異が観察できた。
- 3) 粒径分布が狭く、平均粒径の小さい酸化チタン試料では、 $q$  が $10^{-3}$ より小さい領域の小角散乱プロファイルとマイクロスコブ観察結果とあわせ、フィラー粒子凝集が観察されと思われる。今後は、小角散乱プロファイルの定量的な解析のため、理論計算によるプロファイルと今回の実験で得られた結果を比較するとともに、樹脂中の粒子が各フィラーであることを確認するためSEM観察など分析評価を実施する計画である。また、混練回数だけでなく、ベース樹脂やフィラーの種類、配合割合などを変化させた実験も行い、中性子小角散乱による樹脂中の無機質フィラー分散状態評価法の開発を進めたい。

6. 引用(参照)文献等

- 1) 大沼正人 先端ナノヘテロ金属組織解析法第20回 最先端X線回折技術：小角散乱方(1) 金属、Vol.73(2003) No.12
- 2) 大沼正人 先端ナノヘテロ金属組織解析法第21回 最先端X線回折技術：小角散乱方(2) 金属、Vol.74(2004) No.1
- 3) 鈴木淳一 中性子科学への招待(5) 中性子小角散乱 日本結晶学界誌 46,381-389(2004)
- 4) 藤澤哲郎 SPring-8 夏の学校2002 応用講座4 溶液散乱

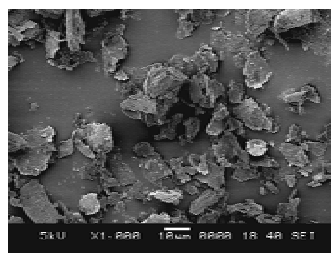


図2-1 フィラー タルクの粒子形状

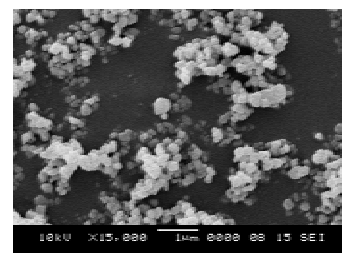
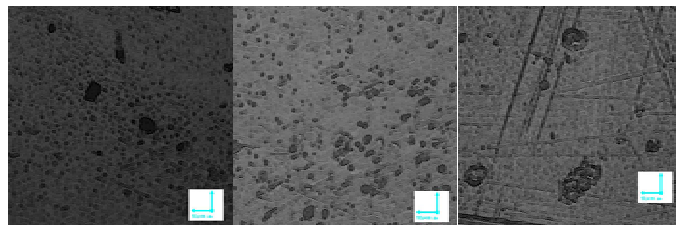


図2-2 フィラー 酸化チタンの粒子形状



フィラー：なし  $\times 1000$  フィラー：タルク No=2  $\times 1000$  フィラー：TiO2 No=2  $\times 1000$

図3 樹脂中のフィラーの分散状態観察結果

[樹脂：ポリプロピレン フィラー：タルク、酸化チタン 装置：デジタルマイクロスコブ VHX-200]

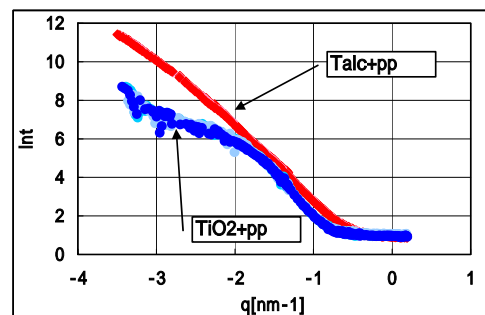


図4 中性子小角散乱 測定結果

[樹脂：PP フィラー：Talc & TiO2 装置：SANS-J- +PNO]

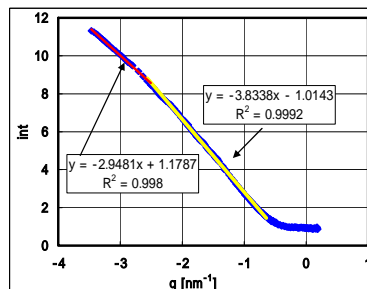


図5-1 中性子小角散乱 解析結果  
[樹脂：PP フィラー：Talc 装置：SANS-J- +PNO 試料No=2]

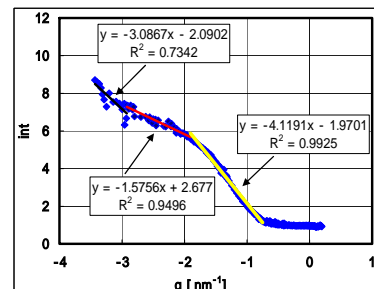


図5-2 中性子小角散乱 解析結果  
[樹脂：PP フィラー：TiO2 装置：SANS-J- +PNO 試料No=2]