

# グラスウールを用いた繊維強化熱可塑性樹脂の作製と評価

---

2015 年

塚本雅也

## 目次

第1章. 緒言 .....	4
1-1 本研究の背景 .....	4
1-1-1 ガラス繊維の種類 .....	4
1-1-2 ガラス繊維の用途 .....	7
1-1-3 ガラス繊維の化学組成 .....	9
1-1-4 繊維強化熱可塑性樹脂 (FRTP) .....	10
1-2 本研究の目的 .....	14
1-3 本論文の構成 .....	15
引用文献 .....	16
第2章. グラスウールと熱可塑性樹脂との混練試料作製および評価 .....	17
2-1 はじめに .....	17
2-2 実験方法 .....	21
2-2-1 グラスウールとポリプロピレンとの混練試料 .....	21
2-2-2 グラスウールとポリブチレンテレフタレートとの混練試料 .....	23
2-3 結果と考察 .....	25
2-3-1 グラスウールとポリプロピレンとの混練試料評価 .....	25
2-3-2 グラスウールとポリブチレンテレフタレートとの混練試料 .....	32
2-4 まとめ .....	36
引用文献 .....	38
第3章. 射出成形材料 (ペレット) の製造方法 .....	40
3-1 はじめに .....	40
3-2 実験方法 .....	43
3-2-1 混練材料 .....	43
3-2-2 二軸混練押出機条件 .....	43
3-2-3 評価方法 .....	44

3-3 結果と考察.....	45
3-4 まとめ.....	48
第4章. グラスウール強化熱可塑性樹脂の評価.....	49
4-1 はじめに.....	49
4-2 実験方法.....	53
4-2-1 外観性評価試験.....	53
4-2-2 耐摩耗性評価試験.....	55
4-3 結果と考察.....	59
4-3-1 外観性評価試験.....	59
4-3-2 耐摩耗性評価試験.....	64
4-4 まとめ.....	71
引用文献.....	72
第5章. グラスウール強化樹脂の性能改善：界面接着性の改質.....	73
5-1 はじめに.....	73
5-2 実験方法.....	76
5-2-1 CR(10)の合成.....	76
5-2-2 CR(10)の熱的特性の評価.....	77
5-2-3 CR(10)、SiO <sub>2</sub> 微粒子、CR(10)+SiO <sub>2</sub> 微粒子の分散状態の評価.....	77
5-2-4 グラスウール表面処理および表面観察.....	79
5-2-5 混練試料作製および強度測定.....	79
5-3 結果と考察.....	80
5-3-1 CR(10)の合成.....	80
5-3-2 CR(10)の熱的特性評価.....	84
5-3-3 分散状態の評価.....	88
5-3-4 表面処理されたグラスウールの観察.....	94
5-3-5 強度測定.....	95
5-4 まとめ.....	98
引用文献.....	99

第6章. 総括.....	101
研究業績.....	103
謝辞.....	107

## 第1章. 緒言

### 1-1 本研究の背景

#### 1-1-1 ガラス繊維の種類

ガラス繊維は、ガラスを融解・牽引して繊維状にしたものである。ガラス繊維は古く、ローマ時代から知られており、ルネッサンス期のヴェネツィアでは先端を熱して軟らかくしたガラス棒からガラス糸を引き伸ばし、回転する木製のドラムに巻き取ってガラス繊維を作りガラス細工に用いられていた。この巻取り機が紡ぎ機だったので、ガラス繊維はスパンラス (Spun glass) とよばれた。19世紀後半に欧米各国でガラス繊維の研究開発が行われ、1868年にドイツのブルンフォートが綿状ガラスとスパンガラスをつくり、濾過材への利用やスパンガラスと絹を混織する研究を行った。また、1893年のシカゴ万博に、リビーガラス社からガラス繊維でつくられたドレスが出品されて注目を浴びた。ガラス繊維は、20世紀中頃からその用途を拡大しながら急成長してきたが、その工業的生産はドイツによって始まったといわれている。第一次世界大戦で連合国の経済封鎖により、カナダからのアスベスト供給を断たれたドイツでは、アスベストの代用としてガラス繊維の量産方式を確立し、鉄道機関車、軍艦、車両等の断熱材を製造した。大戦終結後、ドイツからこの製造技術を導入して欧米各国によって、ガラス繊維の製造が開始されるようになった。 [1]

ガラス繊維は、製造プロセスの違いにより、グラスファイバ (Glass fiber; GF) とグラスウール (Glass wool; GW) とに大別される。GFおよびGWの外観形状をFig.1-1-1-1に示す。見て明らかのように、GFの形状は連続的なストランドであり、GWの形状は綿状である。

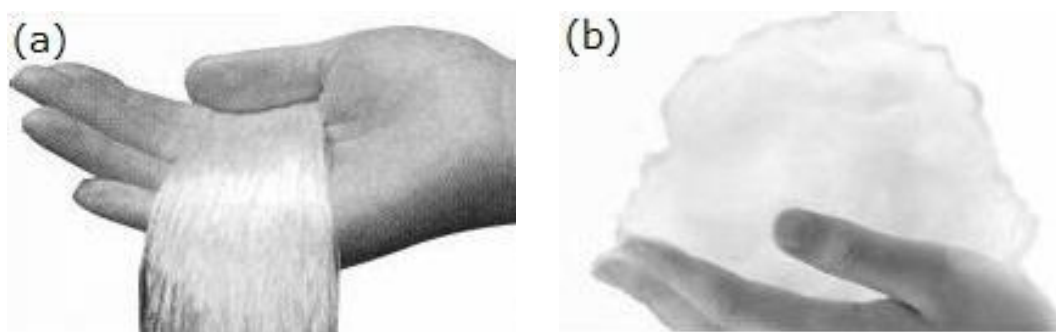


Fig.1-1-1-1 Appearance (a) GF (b) GW

ガラスファイバ (GF) の製法はストランド法とよばれる。ケイ砂、石灰石、苦灰石、硼酸、粘土質などの原料を調合したバッチをガラス溶融炉で溶融し、マーブルマシンで直径 15 – 30 mm のマーブル状にしてから徐冷する。徐冷後ブッシングとよばれる紡糸炉で再溶融し、そして、ブッシング底部のブッシングノズルから溶融ガラスを繊維状のモノフィラメントとして引き出す。ガラスファイバの紡糸工程模式図を Fig.1-1-1-2 に示す。モノフィラメント 1 本の直径は数 $\mu\text{m}$  から数十 $\mu\text{m}$  であり、商業的規模の設備では 100 個から 1000 個ある。ノズルから引き出されたモノフィラメントは、途中でアプリケーターと接触することにより表面処理剤 (バインダー) を塗布された後、ギャザリングシューにより収束されてストランドとなり、ワインダーによりコレット上に巻き取られる。現在では、あらかじめマーブルとせずガラス溶融炉末端にチャンネルを出してブッシングを取り付け、直接糸を引き出す方法に代わっており、両者を区別する場合、前者はマーブルメルト法、後者はダイレクトメルト法とよばれる。 [2]

グラスウール (GW) は、1932 年にオーエンズ・イリノイス社のクライストにより

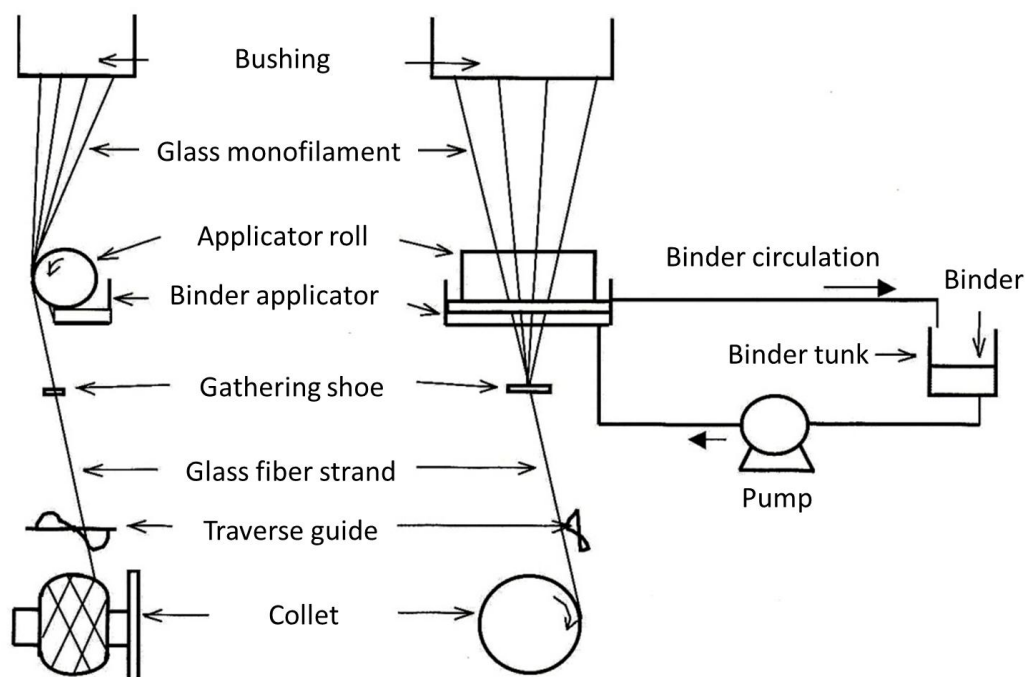


Fig.1-1-1-2 Schematic view of glass fiber manufacturing process

開発された。クライストは、建築用ガラスブロックの真空封着に関する開発をしていた時、偶然高圧空気ジェットが封着用の熔融ガラスを吹き飛ばしガラスの綿ができたことに着目し、この方式によるグラスウールの実用化に取り組み成功した。この製造法はオーエンズ法とよばれる。この製法では、溶解炉の底部に流出孔を有する白金製のブッシングを取り付け、この孔から流れ出たガラスに高圧蒸気を吹き付けることにより、吹き飛ばされた熔融ガラスが、長さの不定な繊維の綿になる。現在では一部の特殊用途を除き、断熱吸音用グラスウールは遠心法で製造されている。世界で主流の遠心法では、ガラス熔融炉のフォーハースからの熔融ガラスが高速回転するスピナーに入り、スピナー側壁の細孔から遠心力で微細化されて外に飛び出す。そして、バーナーによる上部からのガス気流で下部に向けられるとともに、さらに微細化して下からのサクションでコンベア上に集綿する。スピナー内部にバスケットを入れて2段階で微細化する方法もある。

遠心法の模式図を Fig.1-1-1-3 に示す。遠心法により繊維化されたグラスウールは、

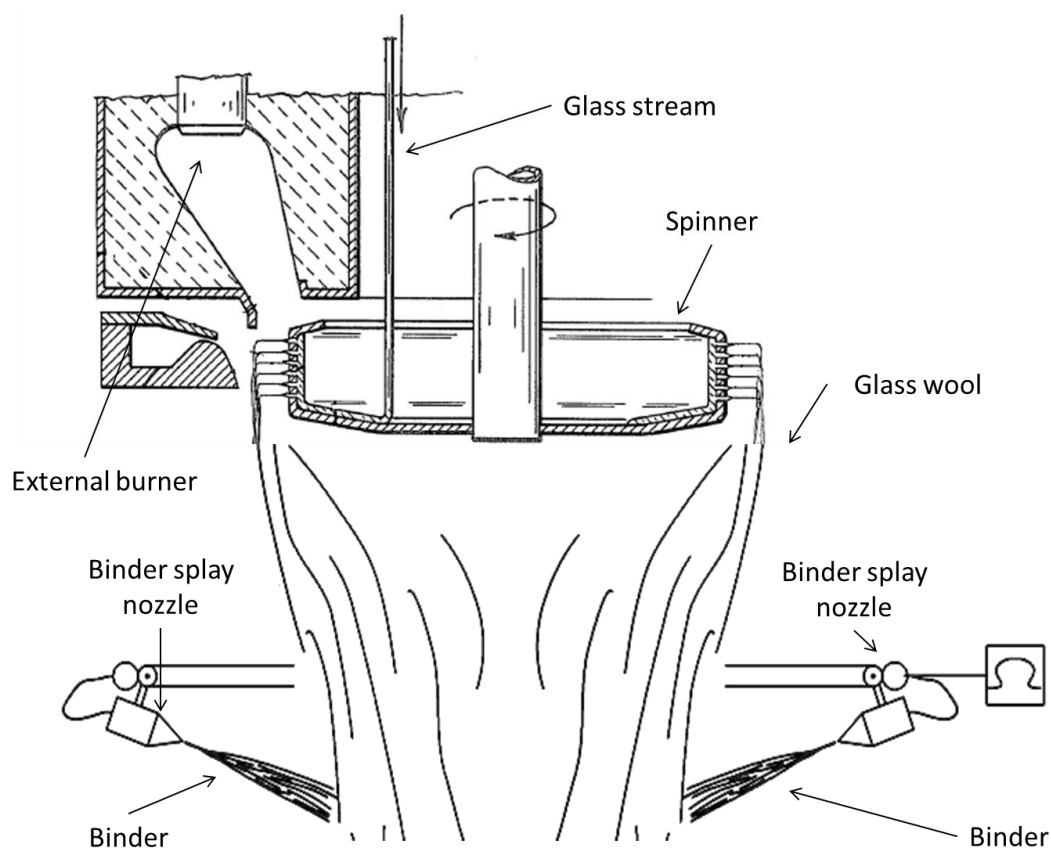


Fig.1-1-1-3 Schematic view of centrifugal process of glass wool

繊維化装置の下部のスプレーノズルよりバインダーが噴霧される。このバインダー処理は、建築用断熱吸音材用途のグラスウールの場合、繊維同士を接着することによりその形状を保持させる必要がある為である。バインダーにはフェノール系樹脂が一般的に使われているが、近年では、アクリル樹脂や澱粉を主成分とするバインダーも存在する。

### 1-1-2 ガラス繊維の用途

グラスファイバの主な用途は、プリント基板や繊維強化樹脂（Fiber reinforced plastic; FRP）である。樹脂にガラス繊維を混合して固めることで、プラスチック単体では得られない高強度、高靱性を持つ軽量な材料を得ることが出来る。かつては高価な素材であったが、日本では1970年代後半頃から建築用の採光屋根材や、小型船舶のハル（船体）、釣り竿など、広く民生品に普及し始めた。

グラスファイバ基材の形態はFRPの成形方法、用途に応じて種々のタイプがあり、例えば、ロービング、チョップドストランド、チョップドストランドマットがある。ロービングはストランドを所定の本数引きそろえて巻いたものであり、チョップドス

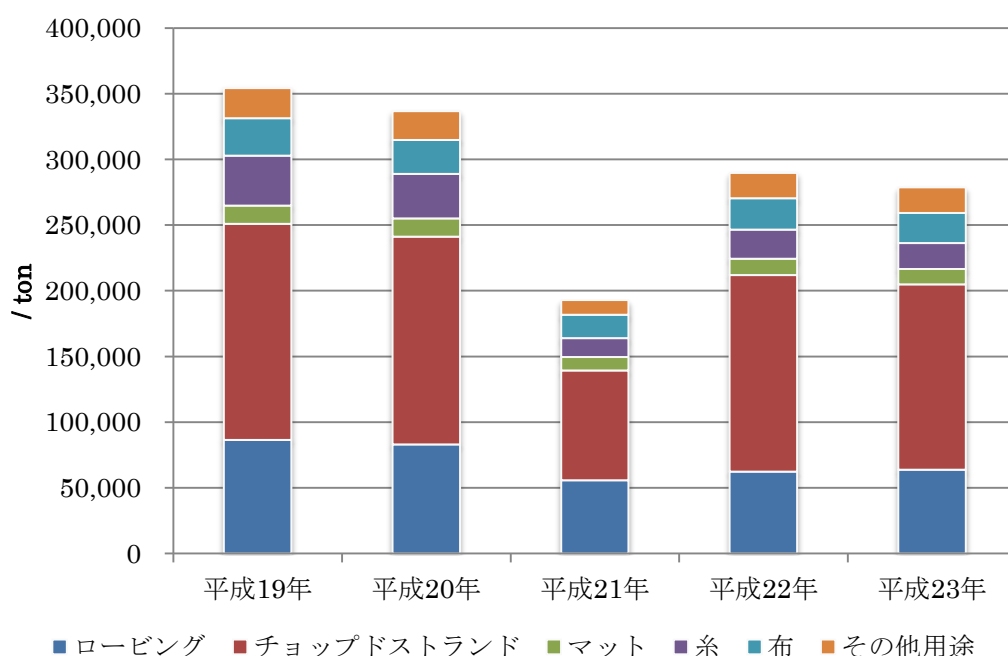


Fig.1-1-2-1 National production of GF in Japan



トランドはストランドを切断したもので、それを散布、接着してマット状に成形したものをチョップドストランドマットとよび、これらがFRPに用いられる主なガラスファイバ基材となっている。Table.1-1-2-1に示した政府統計によれば近年におけるガラスファイバの国内生産量は年々減少傾向にあるものの、その理由は中国等からの輸入量が増加傾向にある為である。国内市場規模としては自動車製品向けやIT関連向けの出荷増加によりむしろ年々拡大している。

樹脂補強繊維として知られるガラスファイバに対して、グラスウールの主用途は断熱吸音材である。住宅用断熱材の他、各種配管・ダクト・タンク・冷凍倉庫の保温保冷材、船舶・航空機・車両の断熱材、コンサートホール・放送スタジオの吸音材、鉄道線路・高速道路の防音壁等、様々な箇所で使用されており、その基材形態はフェルト状とボード状が多数を占める。[3]

政府統計によれば、Table.1-1-2-2に示すように近年のグラスウール国内生産量は毎年約20万トンで大きな変動はない。しかしながら、断熱材としてのグラスウールの将来性に関しては、現在、地球温暖化対策としてCO<sub>2</sub>排出削減の取り組みがされて

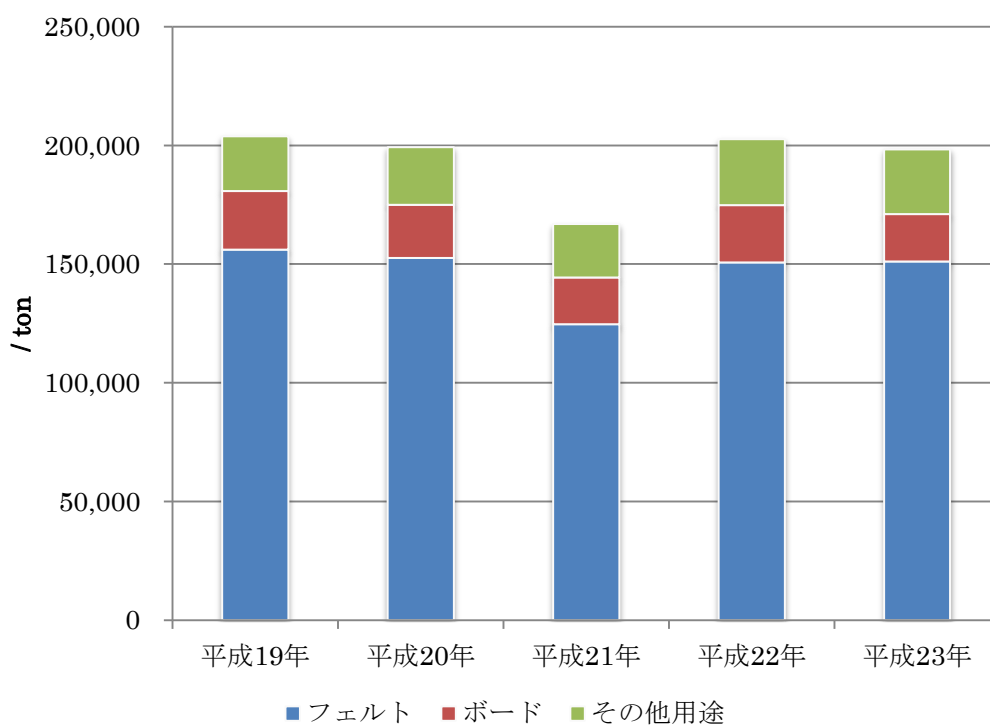


Fig.1-1-2-2 National production of GW in Japan

おり、その点においては断熱強化の必要性からグラスウールの需要は増えることが期待される一方で、日本の少子高齢化や住宅の耐久性能が上がってきていることから、住宅着工数は今後減少していくことが予想され、それに伴ってグラスウールの需要もまた減少すると予想される。

### 1-1-3 ガラス繊維の化学組成

グラスファイバは、最終製品の要求品質に応じられるように様々なガラス組成から生産されてきた。ASTM C 162 や JIS 規格では 8 種類のガラス組成が定義されているが、現在では、プリント基板材料用途の需要が高いことと関連し、電気絶縁性の良好な E glass（無アルカリガラス）を用いることが多い。その他に C glass、ヨーロッパでは一部アルカリ酸化物（Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O）含量の多い A glass が用いられていたが、現在工業的に使用されている大部分は E glass 組成となっている。[4]

Table1-1-3-1

Chemical compositions (wt %) and Characteristic of glass fibers [5] [6]

		E glass	C glass
<b>Compositions /wt%</b>	SiO <sub>2</sub>	55.0	65.
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.5	4.0
	CaO	21.8	14.0
	MgO	0.5	3.0
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.0	5.5
	Na <sub>2</sub> O	0.5	8.0
	K <sub>2</sub> O		0.5
	TiO <sub>2</sub>	0.5	
	F <sub>2</sub>	0.2	
<b>Monofilament Tensile Strength /GPa</b>		3.6	3.0
<b>Young's Modulus /GPa</b>		75.5	72.5
<b>Density /g cm<sup>-3</sup></b>		2.53	2.46
<b>Linear Expansion Coefficient /10<sup>-5</sup>×°C</b>		0.5	0.8

グラスファイバに使われる E glass および C glass の化学組成および特性を Table1-1-3-1 に示す。ASTM C 162 や JIS 用語によれば、E glass はアルカリ酸化物含有率が 2.0wt%以下のガラスと定義されている。一方、C glass はアルカリ酸化物含有率が一般的に 5 – 20 wt%程度を含むガラスと定義されている。

C glass は、水や酸に対する耐性を有するようオーエンス・コーニング社によって開発された化学組成であり、水や酸だけでなく耐アルカリ性も有する。グラスウールの原料は、建築物や自動車の窓に使われていた廃ガラス、ビンガラス、ブラウン管、蛍光灯などの廃ガラスをリサイクルしたガラスカレットがその約 85%を占める、残り約 15%は長石や硼砂、ソーダ灰（炭酸ナトリウム）等である。そのため、そのアルカリ成分を含み、化学組成としては C glass に分類される。このような組成上の違いから、C glass に比べると E glass のほうが繊維強度やヤング率、密度等がやや高いという物性上の違いがある。

#### 1-1-4 繊維強化熱可塑性樹脂 (FRTP)

2 種以上の異なる材料を一体的に組み合わせたものを複合材料とよび、強化のための強化材とそれを入れる母材（マトリックス）から構成される。複合材料は、基材や形状、組み合わせによって多くの種類があるが、狭義には繊維強化複合材料を指すことが多く、その代表が繊維強化樹脂 (Fiber reinforced plastic; FRP) や繊維強化金属 (Fiber reinforced metal; FRM)、繊維強化セラミックス (Fiber reinforced ceramic; FRC) である。[5, 6]

樹脂は熱硬化性樹脂 (thermosets) と熱可塑性樹脂 (thermoplastic) に大別される。FRP は 1940 年代に入り、熱硬化性樹脂の不飽和ポリエステル (UP) とグラスファイバの組み合わせにより、新しい構造材料としての展開が始まった。UP は FRP の母材として大部分を占めていたが、その後、エポキシ樹脂やビニルエステル、フェノール樹脂などが用いられるようになった。さらに、熱可塑性樹脂を母材とする FRP が誕生した。この FRP は、繊維強化熱可塑性樹脂 (Fiber reinforced thermoplastic; FRTP) とよばれ、その母材の特性を活かして広いニーズに対応できる複合材料として実用化されている。尚、FRTP に対して、従来の熱硬化性樹脂を母材とする FRP を Fiber reinforced thermosets; FRTS とする表記もみられる。[7]

さらに、繊維材料にグラスファイバを長さ約 3 mm にカットしたチョップドストラ

Table.1-1-4-1 Characteristic of thermoplastic resins

	Test Method	PP	PA66	PBT
Density / g cm <sup>3</sup>	ISO 1183	0.90	1.14	1.32
Bending Modulus /MPa	ISO 178	1350		2800
Bending Stress /MPa		36		80
Tensile Modulus /MPa	ISO 527-1, 2	1400	1200	
Tensile Yield Stress /MPa		26	53	50
Tensile Breaking Elongation /%		30	>50	10

ンド (Chopped strand; CS) を用いたものはガラス繊維強化熱可塑性樹脂 (Glass fiber reinforced thermoplastic; GFRTP) とよばれる。

FRTTP は、射出成形法によって成形される分野で応用されている。そのため、FRTTP は射出成形機の投入原料として、CS を含有した状態のペレットで保存される。母材中の CS の長さは 1-3mm で、母材樹脂中に CS は分散され混合した状態で混じり合っている。

熱可塑性樹脂の中でもポリアミド (PA) やポリブチレンテレフタレート (PBT) のように、耐熱性が 100℃以上あり、かつ引張強さが 50MPa 以上、曲げ弾性率が 2.4GPa 以上あるプラスチックはエンジニアリングプラスチック (エンブラ) とばれ、より耐熱性の低い汎用プラスチックと区別されている。エンブラ、汎用プラスチックのいずれにおいても、それらを母材とする GFRTP が実用化されている。例えば、母材として最も一般的なものは、ポリプロピレン (PP)、PA、PBT の他に、ポリカーボネート (PC)、ポリアセタール (POM)、変性ポリフェニレンエーテル (m-PPE) 等がある。

Table.1-1-4-1 にいくつかの熱可塑性樹脂の特性を示した。実際にはかなり広い範囲の特性値が得られており、強度や熱抵抗特性は成形履歴、分子量、分子量分布さらには化学成分などにより、その特性は敏感に変動する。

GFRTP のような複合材料の引張強さを予測する Kelly-Tyson の理論式を式 1-1-4-1 に示す。

$$F_L = F_f \left(1 - \frac{l_c}{2L}\right) V_f + \delta_m (1 - V_f) \quad \dots \text{式 1-1-4-1}$$

ここで、 $F_L$ は引張強さ、 $F_f$ は繊維の引張強さ、 $L$ は繊維長、 $V_f$ は繊維含有率、そして $\delta_m$ は繊維が切れる歪みで母材が受ける応力をあらわす。 $L_c$ は臨界繊維長とよばれ、繊維が樹脂の強化に対して有効に作用する最小の長さのことである。 $D_f$ を繊維直径、 $\tau$ を界面と平行な面でのせん断応力とすると、 $L_c$ は以下で表されることが知られている。

$$L_c = \frac{D_f F_f}{2\tau} \quad \dots \text{式 1-1-4-2}$$

式 1-1-4-2 における $\tau$ は、繊維の引き抜きに対する抵抗を意味し、母材樹脂のせん断強度および繊維/母材間の界面接着強度に依存する。

この臨界繊維長は FRTP の力学的性質を大きく左右する因子である。実験により求めることは再現性の観点から難しいが、多くの研究者によって解析が試みられてきた。例えば、母材から繊維を引き抜くあるいは押し出すのに必要な力を測定する方法がある。Ohsawa 等は、母材中に一本の繊維を埋蔵し、繊維の破断ひずみより大きな引張歪みを与えると、繊維は多くの破断片に切断され、これら破断片の平均破断繊維長 $\bar{L}$ を求めれば臨界繊維長 $L_c$ は式 1-1-4-3 で近似できることを明らかにした。

$$L_c = \frac{4}{3}\bar{L} \quad \dots \text{式 1-1-4-3}$$

最近では、マイクロドロップレット法により $\tau$ を求め、臨界繊維長を導出する方法が主流である。

式 1-1-4-1 および式 1-1-4-2 から明らかなように、引張強さは、① 繊維長が長い、② 繊維の  $L/D$  が大きい、③  $L_c$  が小さい (=界面接着力が強い) ほど強くなる。したがって、FRTP の強度特性を支配するのは、繊維成分と樹脂成分の強度特性であるが、さらに重要視される構造因子は繊維長と  $L/D$ 、そして界面接着力の制御が重要であるといえる。[8-14]

現行の GFRTTP には、その特性において幾つかの欠点が指摘されている。そのひとつが外観性不良であり、GFRTTP の成形品表面に繊維が浮き出すことにより表面平滑性が損なわれることに起因する。このことに関連し、GFRTTP の耐摩耗性の悪さもまた欠点といえる。GFRTTP 成形品表面を硬い材料で摩擦すると、表面に浮きだした繊

維が剥離して硬い摩耗粉となり成形品自体を傷つけるため、一般に、GFRTPの摩耗量はマトリックス樹脂単独よりも多い。

他には、繊維の分散性不良、つまり、成形品 微細部への繊維の充填不足が起こることがある。さらに、射出成形での流動性が悪いこともよく問題視されている。樹脂の流動性が悪い場合、成形圧力を増加させねばならない。その結果、金型摩耗を促進し、ランニングコストが上がる要因になり得る。

## 1-2 本研究の目的

---

現行 GF RTP における課題のうち外観性不良や耐摩耗性に関して言えば、繊維サイズが小さいほど成形品表面の凹凸を小さくできるから、グラスファイバの細繊維化や微粉化が課題解決法のひとつが考えられる。

しかしながら、GF の製造方法で細く繊維化するためには、巻き取る速度を倍以上に上げなければならず、繊維切れを起こし易くなり結果的に生産性をダウンさせるため高コストになると考えられる。また、微粉化の場合には、粉碎工程が別途必要となるためコストアップとなることに加え、繊維アスペクト比が小さくなるため補強効果が低下する。

そこで本研究では、GF よりも安価に細い繊維を製造できる遠心法による GW を用いることで、現行の GF RTP の抱える問題点を解決すべく、グラスウールを FRTP の強化材として応用できるか検討した。

具体的な検討事項として、

1. 補強繊維材としてのグラスウールの補強効果確認
2. グラスウール強化熱可塑性樹脂 (GWRTP) の製造方法確立
3. 現行のグラスファイバ (GF) を用いた GF RTP に対する GWRTP の優位点検証
4. GWRTP の性能 (機械強度) 向上

に取り組んだ。

### 1-3 本論文の構成

---

本論文は、第1章「緒言」を含め、以下に示す6章で構成されている。

第2章は「グラスウールと熱可塑性樹脂との混練試料作製および評価」では、グラスウールを熱可塑性樹脂の補強繊維として用い、熱可塑性樹脂とグラスウールとの混練試料を作製しその機械強度を測定することで、グラスウールの補強効果を評価している。

第3章「射出成形材料（ペレット）の製造方法」では、グラスウールを熱可塑性樹脂の補強繊維として普及させるためには、成形材料としてのグラスウール強化熱可塑性樹脂ペレットを製造することが必要であるという観点から、GF RTP の商業的な製造方法である二軸混練押出機を用いたペレット製造方法の検討について述べている。

第4章「グラスウール強化熱可塑性樹脂（GWRTP）の評価」では、現在の GF RTP に対する GWRTP の優位点を検証している。

第5章「GWRTP の性能改善；界面接着性の改質」では、GWRTP の機械強度をさらに向上させるためにはマトリックスの熱可塑性樹脂とグラスウールとの界面接着性を改質することが重要であるという観点から、新しいグラスウール表面処理方法の検討について述べている。

第6章「総括」で本論文を要約している。



## 引用文献

- 
- [1] 黒川高明：『ガラスの技術史』，アグネ技術センター，2005.
- [2] 中村吉伸，・永田員也：『シランカップリング剤の効果と使用法』．サイエンス & テクノロジー株式会社，2006.
- [3] 蓬萊啓之：「ガラスウール断熱吸音材の特徴と最近の動向」．繊維と工業，第10巻（2008），pp. 333-335.
- [4] 作花済夫，・境野照雄・高橋克明：『ガラスハンドブック．1』．朝倉書店，1975.
- [5] 三木光範・福田武人・元木信弥：『複合材料』．共立出版，1997.
- [6] 森田幹郎・金原勲・福田博：『複合材料』．日刊工業新聞社，1988.
- [7] 島村昭治・宮入裕夫：『複合材料 複合化技術と材料の多機能化』．実教出版，1986
- [8] 井出文雄：『特性別にわかる実用高分子材料』．工業調査会，2002.
- [9] McLellan W. George, Shand Errol B: *Glass Engineering Handbook*. R. R. Donnelley & Sons Company, 1984.
- [10] 日本材料科学会 編：『複合化と材料』．裳華房，1993.
- [11] S. Y. Fu, B. Lauke, R. K. Y. Li, Y. W. Mai: Effects of PA6,6/PP ratio on the mechanical properties of short glass fiber reinforced and rubber-toughened polyamide 6,6/polypropylene blends. *Composites: Part B*, 37(2006), pp. 182-190.
- [12] T. Ohsawa, A. Nakayama, M. Miwa, A. Hasegawa: Temperature dependence of critical fiber length for the glass fiber-thermosetting resin composites. 33(1977), pp.39-44
- [13] 井手文雄：『界面制御と複合材料の設計』．シグマ出版，1995.
- [14] 三輪寛：「複合材料の界面力学と界面特性評価・解析-III. -PMCの繊維/樹脂界面特性」．第21巻（1995），pp. 83-88

## 第2章.

### ガラスウールと熱可塑性樹脂との混練試料作製および評価

#### 2-1 はじめに

本章では、ガラスウール（GW）の繊維補強材としての効果を確認するため、熱可塑性樹脂と GW とを混練し、その混練試料の引張強さを評価した。

GF の製造法であるストランド法では、ブッシングノズルから引き出されたモノフィラメントに繊維表面処理剤（サイジング剤）を塗布し、1本のストランドに収束する。繊維表面処理剤は用途により種々の調合材料を用いるが、通常、FRP および FRTP 用途で使われる繊維表面処理剤にはシランカップリング剤が含まれている。

シランカップリング剤は有機物とケイ素から構成される化合物で、分子中に無機物質と化学結合をする反応基と、有機材料と化学結合をする反応基の2種以上の異なる反応基をもっている。シランカップリング剤の基本的な化学構造を Fig.2-1-1 に示す。ここで R は有機鎖、OR' はアルコキシ基で R' は CH<sub>3</sub> あるいは C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> である。n は通常 2 または 3 である。R にはビニル基、グリシドキシ基、メタクリロキシ基、アミノ基、メルカプト基等の有機官能基が含まれ、それぞれマトリックス樹脂との反応に適したものが選ばれる。アルキコキシ基は加水分解してシラノール基となり、無機表面と反応する。そのため、シランカップリング剤は、多くの樹脂と反応し、さらにガラス繊維とも反応し両者をカップリングする機能を有する。 [1]

熱硬化性樹脂では、樹脂の硬化メカニズムに組み込まれるような有機官能基を持ったシランカップリング剤が強度を高めるために効果的であり、一方、熱可塑性樹脂では、比較的極性の高い樹脂に対して樹脂への「濡れ性」の付与、樹脂との間の化学結合や水素結合のような機構が効果として得られると考えられている。どのような反応

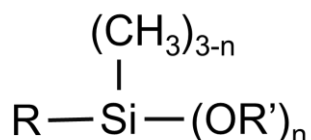


Fig.2-1-1 Chemical structure of silane coupling agent

性官能基をもったシランカップリング剤が良いかは、マトリックス樹脂に応じて変わるが、本研究では既存の文献に従い、ポリプロピレン (PP) やポリアミド (PA) に対してはアミノシラン (3-aminopropyl triethoxy silane; 3-APE)、ポリブチレンテレフタレート (PBT) に対してはエポキシシラン (3-glycidoxypropyl trimethoxy silane; 3-GPS) を使用した。 [2]

シランカップリング剤の表面処理方法は対象によって異なるが、浸漬加熱法(湿式)、浸漬かくはん法(乾式)、そして、直接法とよばれる3種類に集約される。このうち、浸漬加熱法がGFに用いられる典型的な方法である。この方法ではシランカップリング剤を溶解した水溶液(0.5~2 wt%濃度)にGFを短時間浸漬し、その後GFを取り出して加熱処理しGFとシランカップリング剤との結合形成を促進する。この方法は少量の処理に適しており、その効果も他の処理方法に比して一般に高いとされる。 [3] 第1章 Fig.1-1-1-2 に示したように、GFの紡糸工程においてはモノフィラメントがアプリケーションと接触することにより表面処理された後収束される。加熱乾燥はコレットに巻かれた後に行われ、次工程で基材に加工されるが、チョップドストランド(CS)の場合、切断後に加熱乾燥される。その表面処理剤の付着率はGF重量に対して約0.1-2 wt%であり、液の固形分濃度によって調整される。

モノフィラメントに塗布される表面処理剤に含まれる成分として、シランカップリング剤以外にはフィルムフォーマが挙げられる。フィルムフォーマは、接着性を有す

Table2-1-1

Representative example of Film former appropriate for matrix resins [11]

マトリックス樹脂	フィルムフォーマ
<b>Polypropylene; PP</b>	酸変性PP, ポリウレタン
<b>Polybutylene terephthalate; PBT</b>	エポキシ樹脂、ポリウレタン
<b>Polyamide; PA</b>	アクリル系ポリマー、ポリウレタン
<b>Polycarbonate; PC</b>	ポリウレタン
<b>Poly Phenylene Sulfide; PPS</b>	エポキシ樹脂
<b>Modified-Polyphenyleneether; m-PPE</b>	ポリウレタン
<b>Polyacetal; POM</b>	ポリウレタン

る熱硬化性樹脂の水溶性エマルジョンからなる。グラスファイバ製造の紡糸工程におけるフィルムフォーマの主要な役割は、モノフィラメント同士を接着してストランドに収束すること、かつ、モノフィラメント表面を保護し繊維切れを防止することである。フィルムフォーマはマトリックス樹脂の種類によって変わり、基本的には樹脂と親和性があるポリマーを選定する。マトリックス樹脂別にみた代表的なフィルムフォーマを Table2-1-1 に示す。

本来の役割からみると、フィルムフォーマはガラス繊維強化熱可塑性樹脂 (GFRTP) の強度とは無関係と考えられる。しかしながら、フィルムフォーマはシランカップリング剤と組み合わせることで、GFRTP の強度向上に対して相乗的な効果を発揮するという報告例が少数ながら存在する。[3・7]

そこで本章では、界面接着性を強化させる目的で、エポキシ樹脂系およびポリウレタン樹脂系のフィルムフォーマを表面処理剤成分として用いた。

マトリックス樹脂として、ポリプロピレン (PP) およびポリブチレンテレフタレート (PBT) を選択した。PP は代表的な汎用プラスチックであり、射出成形、フィルム、繊維、ブロー成形などの各分野に需要を開拓し急速に発展してきた。従って、PP を母材としてグラスウールの補強効果を確認することは、材料工学的な興味のみならず商業的な普及を目指す上でも重要である。一方、PBT はエステル結合を有する熱可塑性樹脂であり、五大エンブラ (PA, PC, PBT, POM, 変性 PPE) の 1 つに数えられる程、エンブラの中でも特によく使われている。PBT はその特性を活かして、近年特に電気・電子分野、自動車分野で需要が急激に伸長しているが、その特性上の理由から FRTP の形で使用されることが多い。[8] 特に、小型精密な成形部品に使われることが多いため、GF よりも繊維径の細い GW の優位性を検証できる母材だと考えられる。

ところで、PP やポリエチレン (PE) のような反応性基のない無極性樹脂をマトリックス樹脂とする場合、GF の表面処理だけでは界面接着力を高めることは難しい。この場合、GF の表面処理に加え、マトリックス樹脂自体を改質することで界面接着性を向上させることが知られている。特に PP/GF 界面の場合、その接着力は GF の表面処理よりも PP の改質に依存するとさえ考えられている。[9] 例えば、無水マレイン酸変性ポリプロピレン (Maleic anhydride grafted polypropylene; MAPP) を PP とドライブブレンドし、GF と混練することで、Fig.2-1-2 に示すように、アミノシラン

処理された GF 表面のアミノ基と MAPP のマレイン酸基との化学的相互作用により接着し、強度を向上させる例が報告されている。 [10] そこで本研究においても、PP と GW との相様化剤として MAPP を用いた。

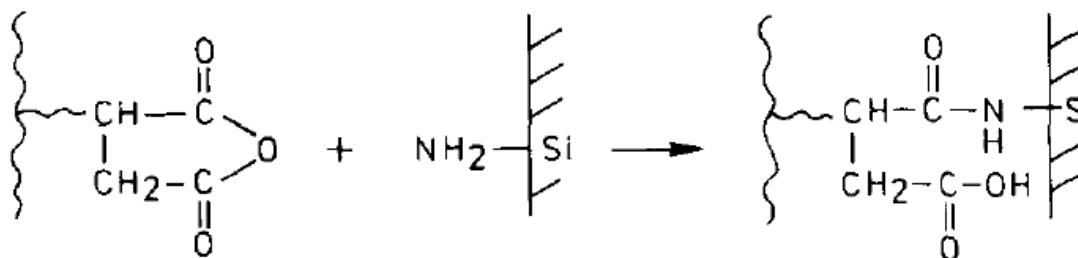


Fig.2-1-2 Schematic image of the interaction  
between MAPP and glass surface treated by amino silane coupling agent

## 2-2 実験方法

### 2-2-1 グラスウールとポリプロピレンとの混練試料

マトリックス樹脂として、PP（日本ポリプロ社製 novatecPP BC03B）を用いた。相様化剤として、無水マレイン酸変性 PP（MAPP）（三洋化成社製 UMEX1010）を用いた。補強材として GW（WR0960；MAG-ISOVER 社製）、また、比較のため市販の CS（3PE-957S；日東紡社製）を使用した。GW の表面処理剤におけるシランカップリング剤として 3-aminopropyl triethoxy silane; 3-APE（S330；JNC 社製）を用いた。

シランカップリング剤 3-APE の水溶液、および 3-APE とフィルムフォーマの混合水溶液からなる表面処理剤に GW を含浸塗布し、GW に対する重量百分率が 3-APE 0.24 wt%、フィルムフォーマ 2.4wt%になるよう、浸み込ませる表面処理剤の重量を調整後、3 時間 130°C で乾燥することによる浸漬加熱法でおこなった。また、本実験で得られた表面処理 GW を Table2-2-1-1 に示すように GW1, GW2, GW3, GW4 とする。尚、GW1 は 3-APE、フィルムフォーマを含まない水で表面処理された GW である。

表面処理後、樹脂との混練を容易にするために各 GW をカッターミルで平均繊維長 850  $\mu\text{m}$  に解砕処理した。混練装置として、ラボプラストミル（MODEL30C150；東洋精機製作所）ミキサタイプ R60 という二軸混練機を使用した。Fig. 2-2-1-1 に示すように、この装置は、約 60 ml のポッドの中に二本のスクリューが入っていて、ポッドを加熱することでポッド上部の試料投入口から入れた樹脂ペレットを熔融させて、さらに添加材を加えて混練する仕組みになっている。本実験では、ミキサ温度を 200°C に設定し、設定温度に昇温された後、容量 60ml のチャンバ内に PP を 69wt%、MAPP

Table2-2-1-1 Surface treatments of the different glass fibers used in this study

Fibers	GW1	GW2	GW3	GW4	CS
Coupling agents	-	3-APE	3-APE	3-APE	Uncertain
Film former agents	-	-	Polyurethane-based	Epoxy-based	Uncertain

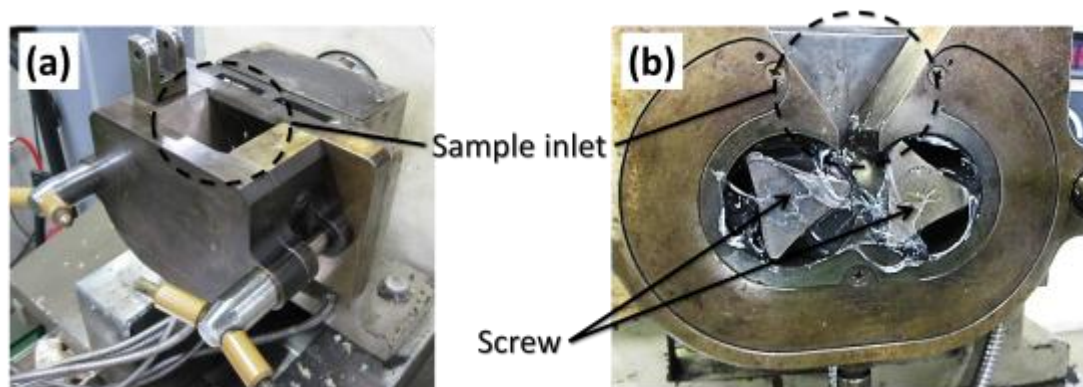


Fig.2-2-1-1 Labo plastmill pod (a) outside (b) inside

を 1wt%、GW または CS を 30wt% の割合で、最初に PP+MAPP ペレットを 2–3 分かけて投入し、次いで GW または CS を 2 分かけて徐々に投入した。そして、GW または CS を投入完了後さらに 2 分混練し、合計時間 6–7 分間混練した。混練終了後、スクリュに付着する混練物質を回収した。

混練工程で得られた混練物質を 200°C に設定したヒートプレス器の 200×200×1.2mm の金型に入れて 4 分間挟み込み、ゲージ圧 5.9MPa で 30 秒間加圧後、冷却プレス器でゲージ圧 5.9MPa でプレスし徐冷することで平板を作製し、次いで、レバー式裁断機で打ち抜いて JIS K 7113 2 号型に引張試験片を成形した。試験片の厚みは 1.2mm、幅は 6.0mm であった。

引張試験機は、万能試験機 (AG-1; 島津製作所社製) を用い、引張速度 5.0 mm/min、チャック間隔 80mm の条件で、試験片の引張強度を測定した。また、引張試験後の各試験片の破断面観察を走査型電子顕微鏡 (SEM) (JSM-5800LV; 日本電子社製) により行った。

引張試験片に含まれていた GW および CS の繊維長を確認するため、繊維径および繊維長を以下の手順で測定した。まず、各試験片をアルミナるつぼに入れて電気炉で 550°C、3 時間加熱し母材の PP+MAPP を燃焼消失させた。次に、残渣として残った各繊維をスライドガラスにのせ、光学顕微鏡 (デジタルマイクロスコープ VHX-200; キーエンス社製) を用いて繊維長を測定した。測定本数は各試験片で 200 本ずつとした。

### 2-2-2 グラスウールとポリブチレンテレフタレートとの混練試料

マトリックス樹脂として、PBT（ポリプラスチック社製 Duranex XFR4840）を用いた。GW（WR0960；MAG-ISOVER 社製）を使用し、その表面処理剤におけるシランカップリング剤として 3-glycidoxypropyl triethoxysilane; 3-GPS（S510；JNC 社製）を用いた。また、表面処理剤におけるフィルムフォーマとして、ポリウレタン系およびエポキシ系樹脂エマルジョンを用いた。

GW の表面処理を 2-2-1 と同様に含浸法で行った。含浸法では、シランカップリング剤 3-GPS の水溶液、および 3-GPS とフィルムフォーマの混合水溶液からなる表面処理剤に GW を含浸塗布し、GW に対する重量百分率が 3-GPS 0.24 wt%、フィルムフォーマ 2.4wt%になるよう、浸み込ませる表面処理剤の重量を調整後、3 時間 130°C で乾燥処理を施した。本実験での含浸法で得られた表面処理 GW を Table2-2-2-1 に示すように GW1, GW2, GW3, GW4 とする。尚、GW1 は 3-GPS、フィルムフォーマを含まない水で表面処理された GW である。表面処理後、樹脂との混練を容易にするために各 GW をカッターミルで平均繊維長 850  $\mu\text{m}$  に解砕処理した。

混練装置として、ラボプラストミル（MODEL30C150；東洋精機製作所）ミキサタイプ R60 を使用した。ミキサ温度を 250°C に設定し、設定温度となった後、容量 60ml のチャンバ内に PBT を 70wt%、GW を 10、20、そして 30wt% の割合で、最初に PBT ペレットを 3 分かけて投入し、次いで GW を 2 分かけて徐々に投入した。そして、GW または CS を投入完了後さらに 2 分半混練し、合計時間 7 分 30 秒間混練した。混練終了後、塊状の混練物質を回収した。混練工程で得られた混練物質を 250°C に設定したヒートプレス器の 200×200×1.2mm の金型に入れて 5 分間挟み込み、ゲージ圧 5.9MPa で 30 秒間加圧後、冷却プレス器でゲージ圧 5.9MPa でプレスし徐冷することで平板を作製し、次いで、レバー式裁断機で打ち抜いて JIS K 7113 2 号型に引張

Table2-2-2-1 Surface treatments of the different glass fibers used in this study

Fibers	GW1	GW2	GW3	GW4
Coupling agents	-	3-GPS	3-GPS	3-GPS
Film former agents	-	-	Polyurethane-based	Epoxy-based



試験片を成形した。試験片の厚みは 1.2mm、幅は 6.0mm であった。

引張試験機は、万能試験機（AG-1；島津製作所）を用い、引張速度 5.0 mm/min、チャック間隔 80mm の条件で、試験片の引張強度を測定した。また、引張試験後の各試験片の破断面観察を SEM（Miniscope TM-3000；日立ハイテク）により行った。

## 2-3 結果と考察

### 2-3-1 グラスウールとポリプロピレンとの混練試料評価

引張試験結果を Fig.2-3-1-1 に示す。このグラフから明らかなように、シラン未処理の GW を使った PP/MAPP/GW1 の引張強さは 25.6MPa となり、GW を含まない PP、および、PP/MAPP の引張強さ 24.4MPa、24.5MPa と殆ど同程度であるという結果が得られた。このことは、表面未処理の GW には樹脂の補強効果がないことを示している。一方、3-APE を含む表面処理剤で処理された GW2、GW3、GW4 と混練し得られた試験片の引張強度は、それぞれ 32.9MPa、33.2MPa、36.8MPa であった。このことは、GW の表面処理により、PP/MAPP と GW 間の界面接着性が改善され、試験片の引張強さを向上させたことを示唆している。特に、3-APE とエポキシ樹脂エマルジョン系フィルムフォーマの組み合わせである GW4 において最も増強し、その引張強さは現行 CS の 36.7MPa と同じ水準に達した。

引張試験後、各試験片の破断面を SEM で観察した。Fig.2-3-1-2、および、Fig.2-3-1-3 は、それぞれ PP/MAPP/GW1、PP/MAPP/GW2 の破断面の SEM 像である。これらの SEM 像が示すとおり、表面未処理の GW1 表面は滑らかであるのに対して、3-APE

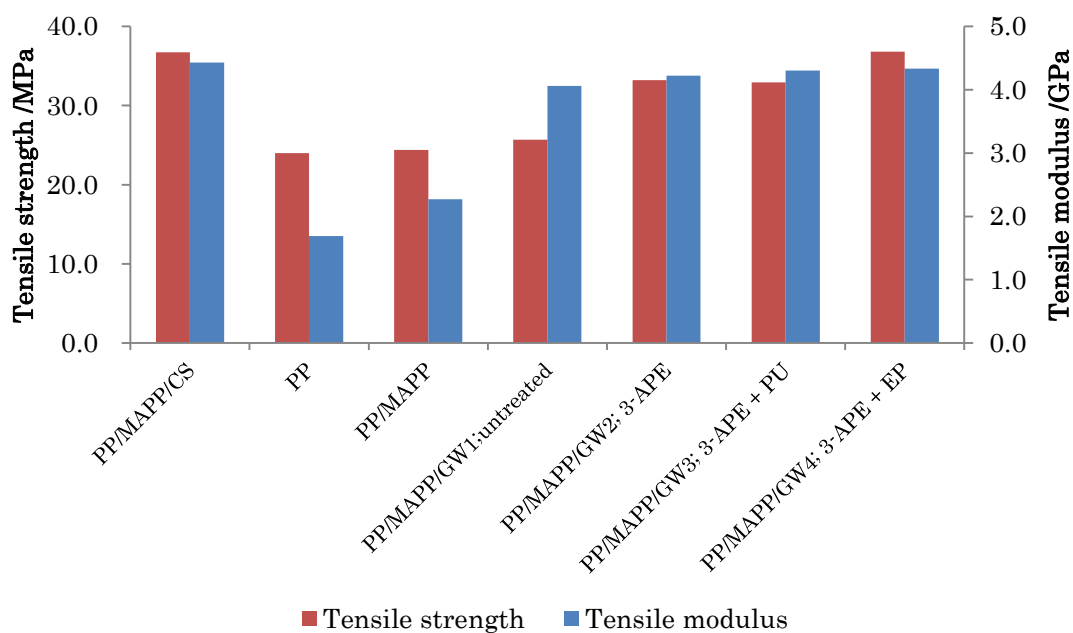


Fig.2-3-1-1 Tensile strength and tensile modulus of PP and composite sample

で表面処理された GW2 表面は粗い。このことは明らかに、3-APE の効果が界面接着性を向上させたことにより GW2 の表面にはマトリックス樹脂である PP/MAPP が接着した状態であると考えられる。

Fig.2-3-1-4、および、Fig.2-3-1-5 は、それぞれ PP/MAPP/GW3、PP/MAPP/GW4 の破断面の SEM 像である。GW3、GW4 共に、3-APE とフィルムフォームで表面処理された GW であるが、GW3 表面の PP/MAPP 付着量は GW2 よりも少なくみえる。ウレタン樹脂エマルジョン系フィルムフォームは 3-APE による界面接着効果を阻害するのかもしれない。これとは対比的に、GW4 表面の PP/MAPP 付着量は非常に大きいことが確認された。従って、エポキシ樹脂エマルジョン系フィルムフォームが界面接着性を増強させ、PP/MAPP/GW4 の引張強さを PP/MAPP/CS の水準にまで押し上げたものと考えられる。

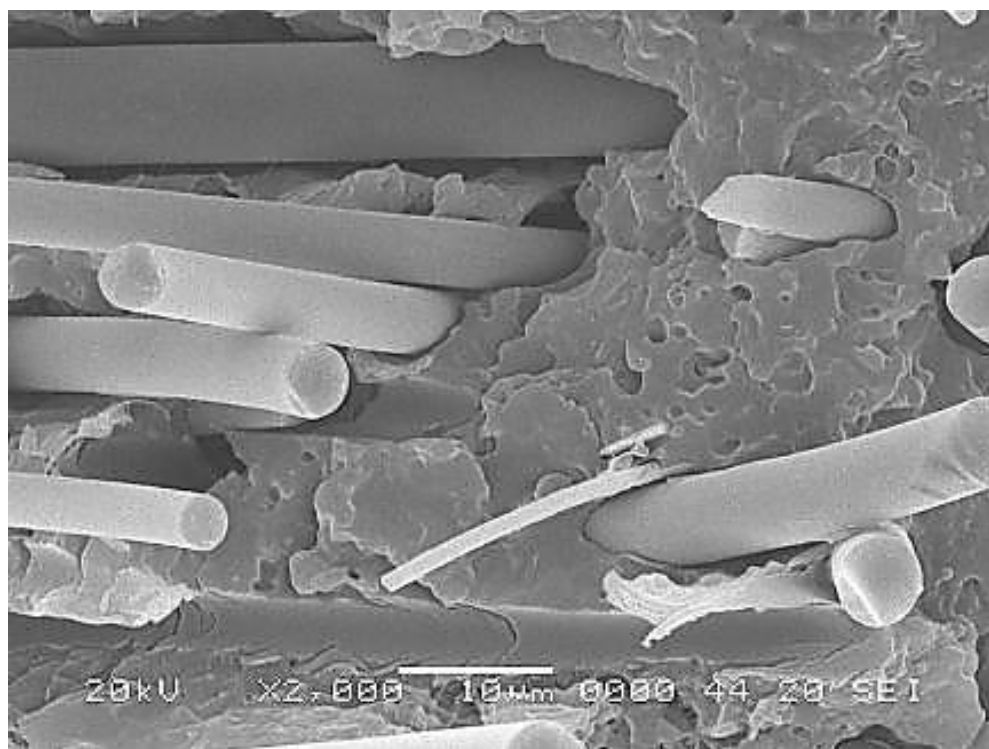


Fig.2-3-1-2 SEM micrograph of PP/MAPP/GW1

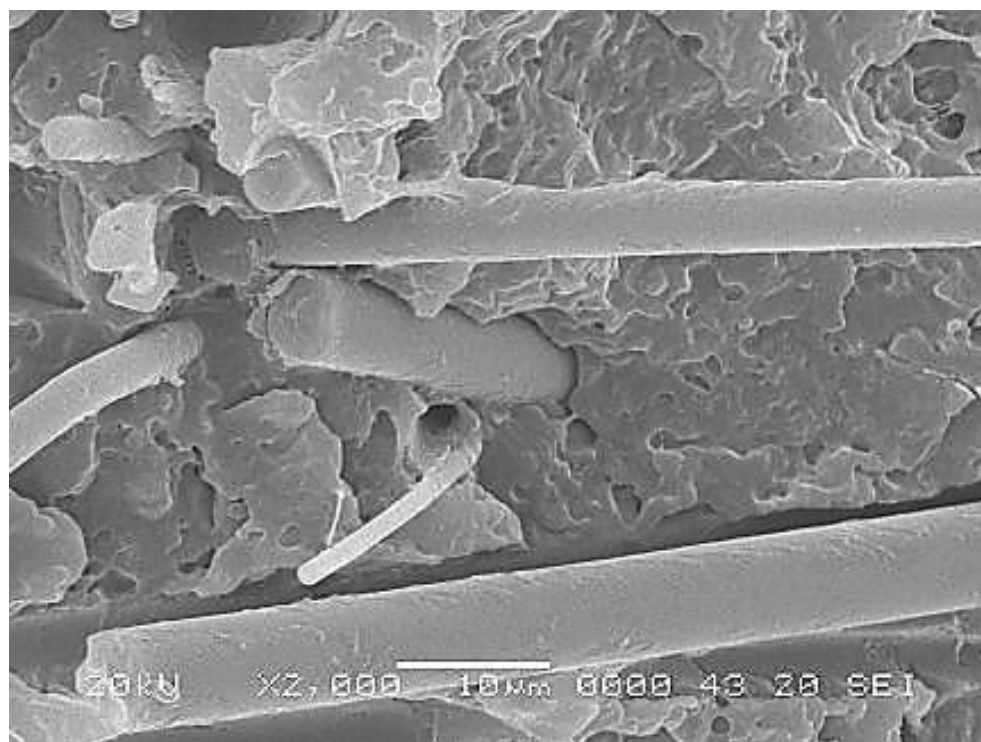


Fig.2-3-1-3 SEM micrograph of PP/MAPP/GW2

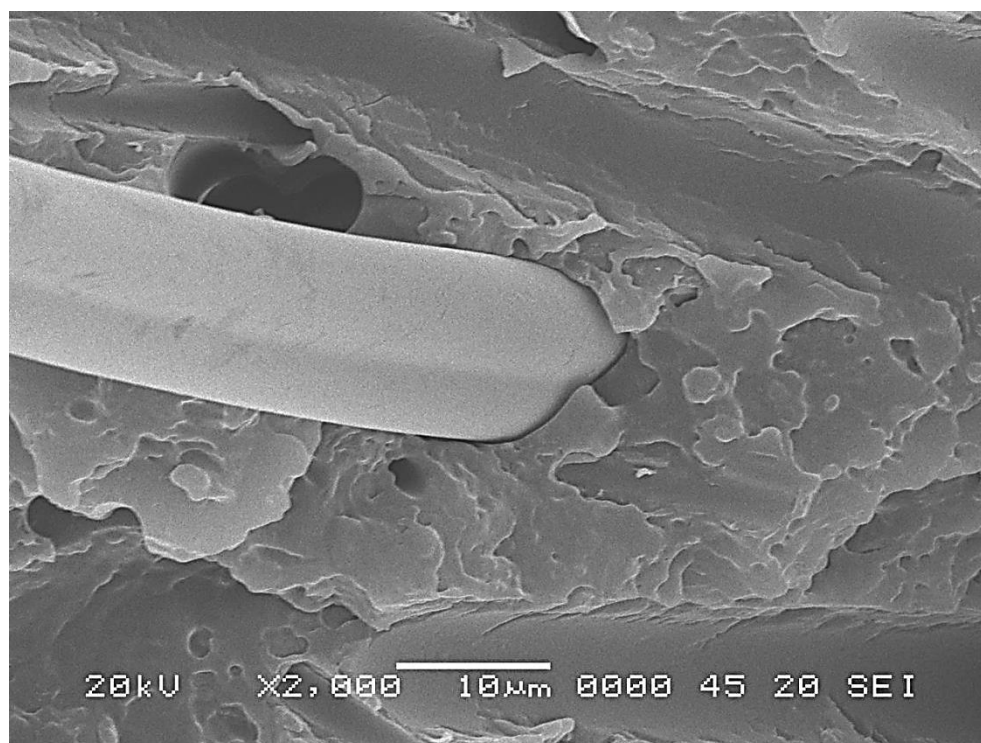


Fig.2-3-1-4 SEM micrograph of PP/MAPP/GW3

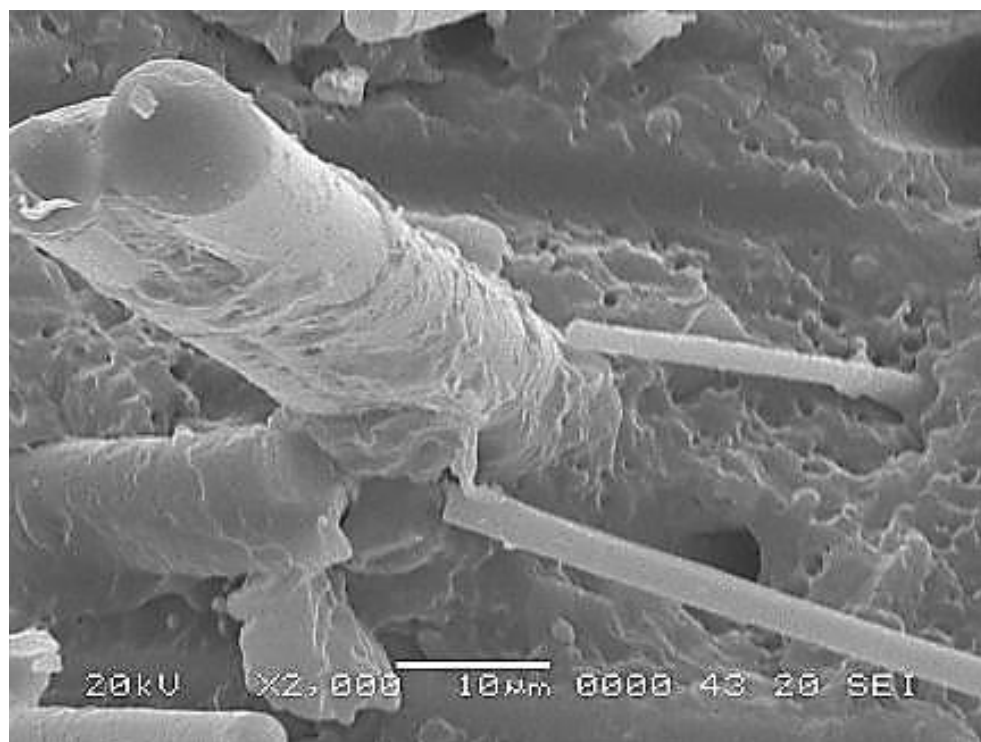


Fig.2-3-1-5 SEM micrograph of PP/MAPP/GW4

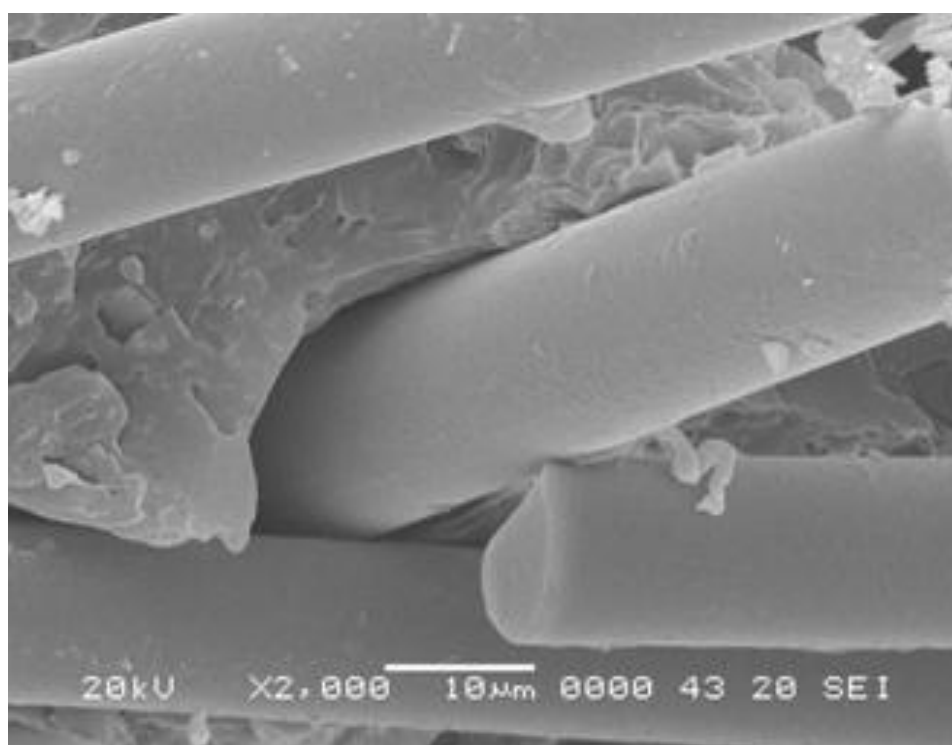


Fig.2-3-1-6 SEM micrograph of PP/MAPP/CS

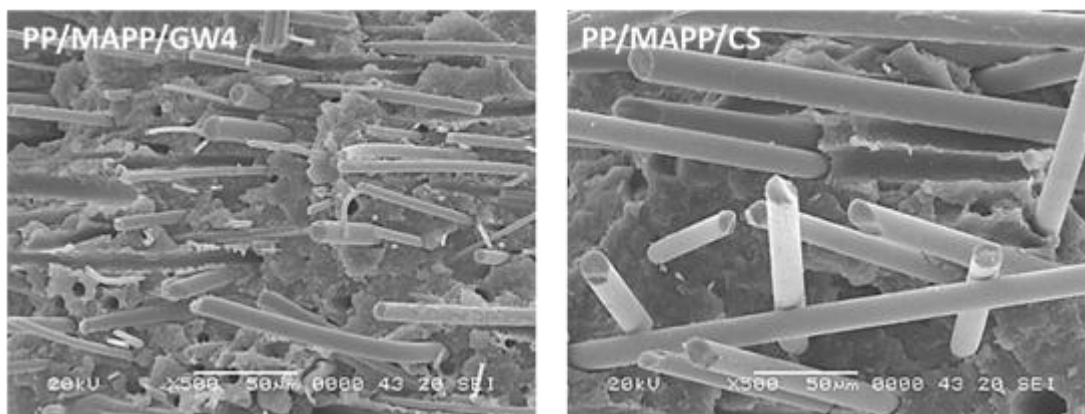


Fig.2-3-1-7 SEM images of the fracture surface

Fig.2-3-1-6 は、PP/MAPP/CS の破断面 SEM 像である。CS 表面はやや粗面化しており、PP/MAPP が付着しているものと考えられる。しかしながら、その付着量は GW4 に比べると明らかに少ない。また、繊維の根元部分に着目すると、繊維と母材樹脂が剥離して隙間ができているように見える。したがって、母材樹脂に対する GW4 の接着力は、CS の接着力よりも強いことが伺える。そこで、繊維の引き抜けの違いを確認するため、PP/MAPP/GW4 および PP/MAPP/CS の引張試験後の破断面を SEM により低倍率で観察した。その SEM 像を Fig. 2-3-1-7 に示す。GW4 の繊維抜けの部分は長くても  $100\mu\text{m}$  程度であるのに対して、CS は  $300\mu\text{m}$  以上あるように見える。したがって、界面接着力は GW4 のほうが強かったように考えられる。グラスファイバで用いられるバインダーの成分にはフィルムフォーマが含まれるが、このフィルムフォーマは必ずしも界面接着性を向上させる観点から添加されるものではない。むしろ、製造工程における繊維切れを防ぐための収束目的で処理され、収束効果が高いとされるのは、エポキシ樹脂よりもむしろウレタン樹脂であるといわれている。本実験で検証したように、GW3 で処理したポリウレタン系樹脂フィルムフォーマは、界面接着性をむしろ阻害するような結果を与えた。このことから、CS の表面処理剤にはポリウレタン系樹脂が使用されていた可能性が考えられる。

ここで、PP/MAPP/GW4 および PP/MAPP/CS の引張強さが同程度であった要因に関して、引張強さの理論式 1-1-4-1 の観点から考察する。

Table.2-3-1-2

Critical fiber length of GW4 and CS induced from Kelly-Tyson model

	$F_L$ /MPa	$F_f$ /MPa	$\delta_m$ /MPa	$V_f$ /vol. %	$L$ / $\mu\text{m}$	$L_c$ / $\mu\text{m}$
<b>GW4</b>	36.8	3000	24.5	13.6	165	<b>317</b>
<b>CS</b>	36.7	3600	24.5	13.2	845	<b>1624</b>

$$F_L = F_f \left(1 - \frac{L_c}{2L}\right) V_f + \delta_m (1 - V_f) \quad \dots \text{式 1-1-4-1}$$

項目 1-1-4 でも述べたように、 $F_L$ は複合材の引張強さ、 $F_f$ は繊維の引張強さ、 $L$ は繊維長、 $V_f$ は繊維含有率、そして $\delta_m$ は繊維が切れる歪みで母材が受ける応力をあらわす。そして、臨界繊維長よりも長い繊維が多く存在するほど引張強さは高くなる。そこで、引張強さおよび繊維長測定の測定結果および E、C glass の各モノフィラメント引張強さの文献値を式 1-1-4-1 に代入することにより臨界繊維長の導出を試みた。但し、 $V_f$ は PP の比重を 0.9、GW4 および CS の比重を 2.46、2.53 として、繊維含有率 30wt%より算出し、13.6vol.%、13.2 vol.%とした。また、PP/MAPP/GW4 および PP/MAPP/CS の試験片内における GW4 および CS の平均繊維長  $L$ は、GW4 が 165.0  $\mu\text{m}$ 、CS が 845.3  $\mu\text{m}$  であった。混練前の繊維長が、GW4 は約 1mm、CS が 3mm であることを考えると、ラボプラスチックミルミキサによる混練により、GW のほうが細いために繊維がかなり短く切断されたことがわかる。

導出結果を Table.2-3-1-2 に示す。GW4 および CS の臨界繊維長は、317  $\mu\text{m}$  および 1.624 mm と求められた。

ところで、GW4 および CS の繊維長測定では、ランダムに選んだ 200 本について計測した。測定より得られたその繊維長分布を Figure.2-3-1-8 に示す。臨界繊維長よりも長かった繊維の割合を調べたところ、GW4 が 10%、CS が 8%となり殆ど同じであることがわかった。

したがって、PP/MAPP/GW4 と PP/MAPP/CS の引張強さが同じレベルであった要因は、強化材として補強効果を示す繊維の割合が同じであったためだと推察される。

さらに、GW4 および CS の臨界繊維長は、317  $\mu\text{m}$  および 1.624 mm と求められたが、このことは GW が CS よりも短い繊維長で樹脂を補強できることを示している。すなわち、GW を樹脂の強化材として用いることにより、CS を用いた現行の GFRTP

の問題点とされる樹脂流動性や外観不良、成形品内における繊維分散性を向上させた材料の開発が期待できる。

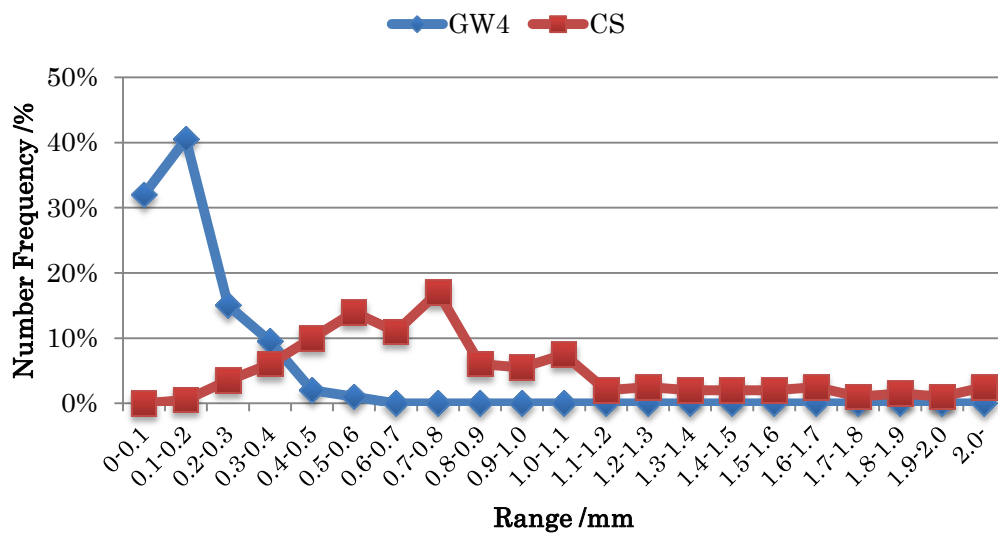


Fig.2-3-1-8 The fiber length distributions of GW4 and CS



### 2-3-2 グラスウールとポリブチレンテレフタレートとの混練試料

引張試験結果を Fig.2-3-2-1 に示す。表面処理されていない GW1 の場合、グラスウール含有量増加に伴い、強度が低下していく傾向がみられた。このことは、PBT、GW 間における界面接着力が弱いことにより、引張荷重がかかることでグラスウール繊維が非常に引き抜けやすい状態であったためであり、かつ、GW の含有量が増加することで界面の表面積も大きくなることに起因すると考えられる。

エポキシシランで表面処理された GW2、エポキシシランおよびフィルムフォーマで表面処理された GW3、GW4 では、いずれの場合においても樹脂単独に対する強度向上が確認できた。特に、エポキシ系フィルムフォーマを併用した表面処理した GW4 において最も高い補強効果を得ており、GW4 を 30wt% 含んだ試験片では、母材の引張強度 48MPa に対して 63.1MPa で約 3 割の強度向上を示した。

Fig.2-3-2-2、Fig.2-3-2-3、Fig.2-3-2-4、Fig.2-3-2-5 は各々、GW1、GW2、GW3、GW4 を 30wt% 含む引張試験片における引張試験後の破断面におけるグラスウールの

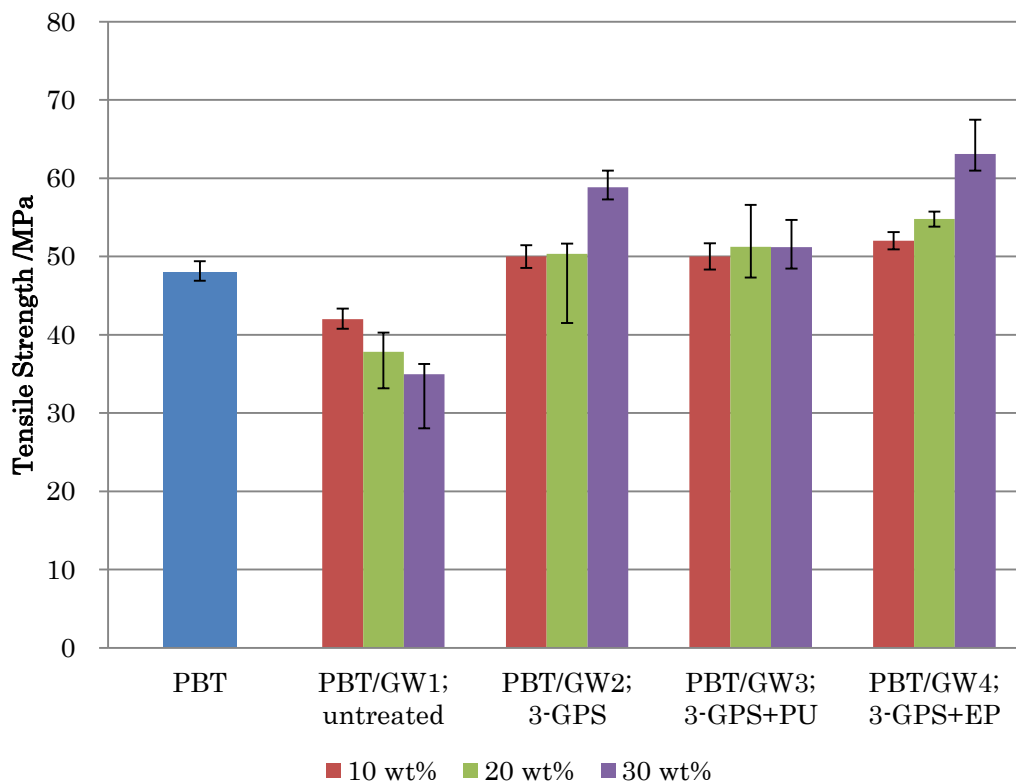


Fig.2-3-2-1 Tensile strength of PBT and PBT/GW composite samples

SEM 像である。

表面未処理の GW1 表面は非常に滑らかで、やはり樹脂との接着性がないようにみえる。一方、エポキシシラン処理された GW2 表面およびエポキシシランとエポキシ系フィルムフォームで表面処理された GW4 の表面には母材の PBT 樹脂が覆うように接着しており、特にその接着している樹脂の量は GW4 のほうが大きいようにみえる。このことは、GW2 および GW4 の引張強さが他の試料に比べて相対的に強く、さらに GW4 のほうがより高強度だったことと強い相関を示している。また、エポキシシランとウレタン系フィルムフォームで表面処理された GW3 の表面には PBT の接着量が少なく、このこともまた、GW2 や GW4 に比べて補強効果が得られていなかったことと関連があると考えられる結果である。

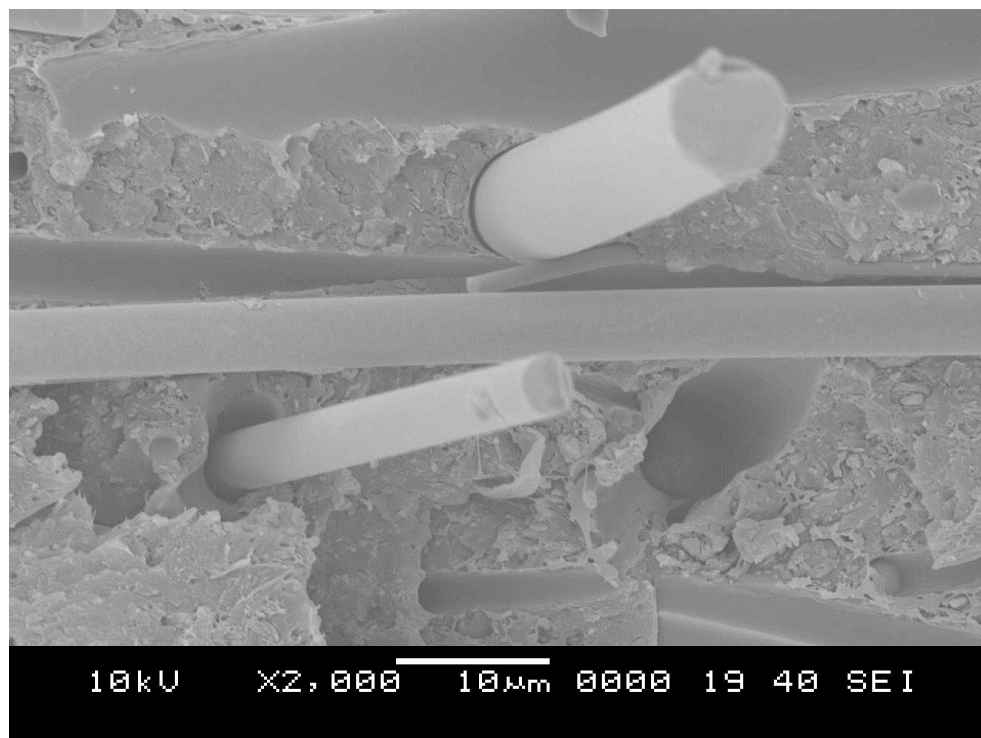


Fig.2-3-2-2 SEM image of PBT/GW1

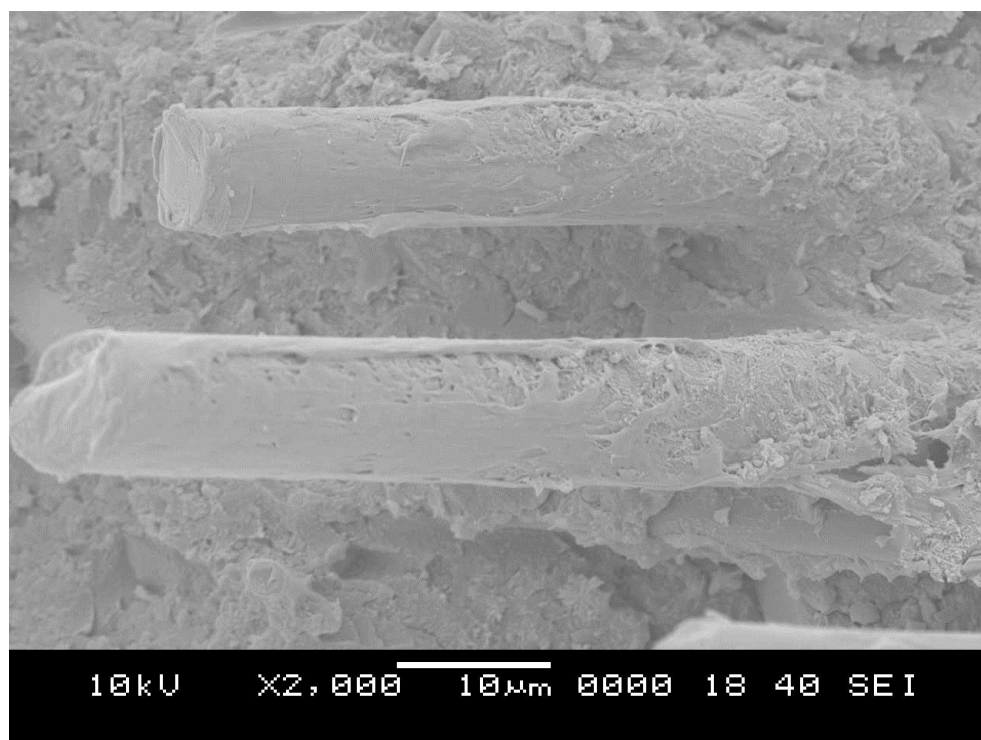


Fig. 2-3-2-3 SEM image of PBT/GW2



Fig. 2-3-2-4 SEM image of PBT/GW3

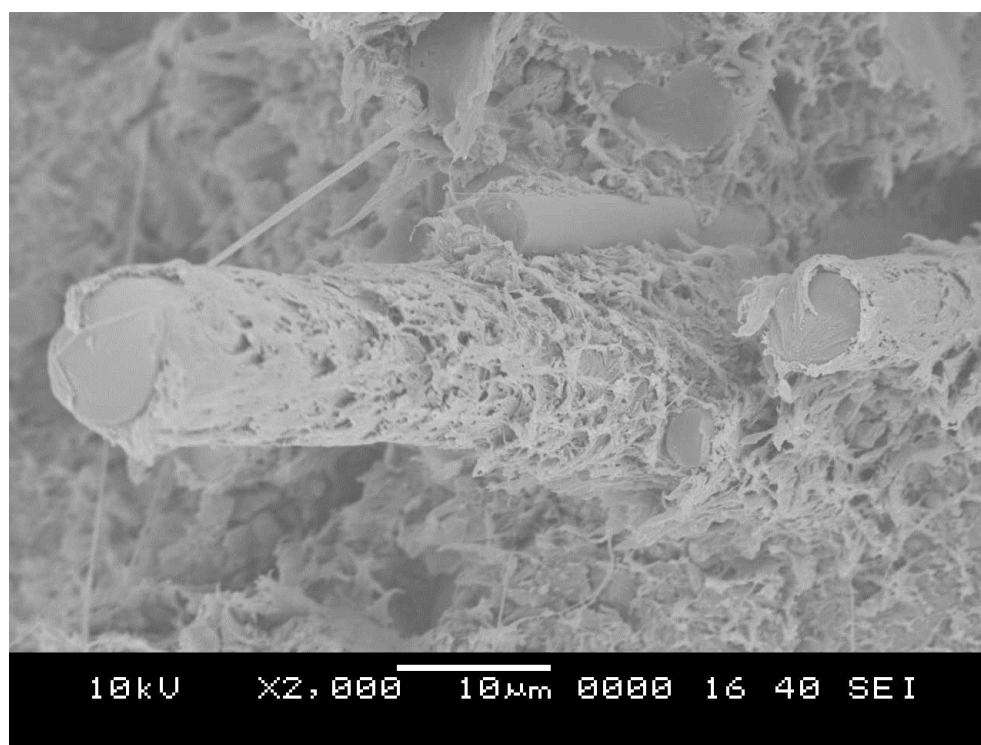


Fig. 2-3-2-5 SEM image of PBT/GW4

## 2-4 まとめ

本章では、吸音・断熱材としてしか利用されていないグラスウールを熱可塑性樹脂の補強材として効果があるかどうか検証するため、熱可塑性樹脂の中で汎用的に使われるポリプロピレン (PP) とエンジニアリングプラスチックであるポリブチレンテレフタレート (PBT) をマトリックス材料とし、ラボプラストミルミキサ装置を使って混練試料を作製してその機械強度を評価した。

PP に対して、シランカップリング剤 3-アミノプロピルトリエトキシシランおよびエポキシ樹脂エマルジョンで構成されたフィルムフォーマで表面処理されたグラスウールを含む繊維強化 PP は、現行のグラスファイバチョップドストランドを使った繊維強化ポリプロピレンと同水準の引張強さを示した。このことは他の表面処理を施したもののグラスウールよりも PP とグラスウールとの界面での密着性が高かったこと、臨界繊維長よりも長い繊維の割合が殆ど同じであったことに起因するものと考えられる。

また、PBT に対しても、シランカップリング剤 3-グリシドキプロピルトリメトキシシランおよびエポキシ樹脂エマルジョンで構成されたフィルムフォーマで表面処理されたグラスウールにおいて補強効果を確認できた。

グラスウールの臨界繊維長は、チョップドストランドに比べて 5 分の 1 程度であった。このことは、グラスウールはチョップドストランドよりかなり短い繊維でも補強効果を得られることを示している。すなわち、グラスウールを樹脂の強化材として用いることにより、チョップドストランドを用いた現行の GF RTP の問題点とされる樹脂流動性や外観不良、成形品内における繊維分散性を向上させた材料の開発が期待できる。

グラスウールは断熱材・吸音材として広く普及しているが、樹脂の繊維補強材として検討された報告例は殆どなかった。恐らくガラス組成の違いにより、グラスファイバに対してグラスウールのほうが繊維強度や剛性の点で劣ることが理由の一つなのかもしれない。あるいは、表面処理方法が、グラスファイバ製造工程では含浸法であるのに対して、グラスウール製造工程ではバインダーノズルからのスプレー噴霧であり、完全な表面処理被覆が期待できないということも考えられる。しかしながら、本章で示したようにグラスウールのほうが短い繊維長でも補強効果を得やすいということが明らかとなった。また、表面処理について言えば、GF の場合、繊維切れを防止するた

めにモノフィラメント同士を収束する必要があり、このとき用いられるフィルムフォーマは、(ポリウレタン系樹脂エマルジョンのように) 界面接着力強化の観点からいえば不利な成分を選択しなければならない。一方、グラスウールは製造工程上繊維同士を収束させたり繊維切れを防止したりする処理を必要とせず、シランカップリング剤と共に界面接着力を強化させる表面処理剤を追及できる。

以上より、グラスウールは熱可塑性樹脂の補強材として利用可能であることが明らかとなった。

## 引用文献

- 
- [1] 作花濟夫・境野照雄・高橋克明：『ガラスハンドブック. 1』。朝倉書店, 1975.
- [2] M. Xanthos: Interfacial agents for multiphase polymer systems: Recent advances. *Polymer Engineering & Science*, vol. 21(1988), pp. 1392-1400.
- [3] 井手文雄：『界面制御と複合材料の設計』, シグマ出版, 1995.
- [4] FM. Zhao, T. Okabe, N. Takeda: The estimation of statistical fiber strength by fragmentation tests of single-fiber composites. *Composites Science and Technology*, vol. 60(2000), pp. 1965-1974.
- [5] P. Zinck, E. Mäder, F. J. Gerard: Role of silane coupling agent and polymeric film former for tailoring glass fiber sizings from tensile strength measurements. *Journal of Materials Science*, 36(2001), pp. 5245-5252.
- [6] Bargeret, L. Ferry, P. Lenny: Influence of the fibre/matrix interface on ageing mechanisms of glass fibre reinforced thermoplastic composites (PA-6,6, PET, PBT) in a hygrothermal environment. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 94(2009), pp. 1315-1324.
- [7] J. L. Thomason: The interface region in glass fibre-reinforced epoxy resin composites: 3. Characterization of fibre surface coatings and the interphase. *Composites*, vol. 26(1995), pp. 487-498.
- [8] A. Bergeret, M. P. Bozec, J. C. Quantin, A. Crespy, J. P. Gasca, M. Arpin: Study of interphase in glass fiber-reinforced poly (butylene terephthalate) composites. *Polymer Composites*, vol. 25(2004), pp. 12-25.
- [9] 大柳康：『エンジニアリングプラスチックの成形・加工技術』。株式会社シーエムシー, 2001
- [10] E. Mäder, K-H. Freitag: Interface properties and their influence on short fibre composites. *Composites*, vol. 5(1990), pp. 397-402.
- [11] H. A. Rijdsdijk, M. Contant, A. A. J. M. Peijs: Continuous glass fibre reinforced polypropylene composites: I. Influence of maleic anhydride modified polypropylene on mechanical properties. *Composites Science and Technology*, vol. 1(1993), pp. 161-172.

- [12] 中村吉伸・永田員也：『シランカップリング剤の効果と使用法』．サイエンス  
&テクノロジー株式会社, 2006.



## 第3章. 射出成形材料（ペレット）の製造方法

### 3-1 はじめに

一般的に、熱可塑性樹脂および繊維強化熱可塑性樹脂（FRTP）は、円柱形状のペレット（pellet）として、射出成形や押出成形、ブロー成形などの成形材料に使われる。商業的なペレット製造方法として二軸混練押出機が用いられているため、グラスウール強化熱可塑性樹脂（GWRTP）ペレット材料を普及させるためには、同装置で製造する方法を確立することがきわめて重要になる。

二軸混練押出機による FRTP ペレット製造システムの一般的な概略図を Fig. 3-1-1 に示す。二軸混練押出機本体にはヒータ加熱されるスクリーブレル内に2本のスクリュがあり、そこへ樹脂ホッパから熱可塑性樹脂ペレットが投入される。投入された樹脂ペレットは、加熱溶融されながらスクリュで押し出され、スクリーブレル末端のダイヘッドよりストランド状に吐出する。その後、押し出されたストランドは冷却水槽、乾燥ブローを経て冷却固化、乾燥され、ペレタイザによりカットされてペレット状にされる。

通常、二軸押出機にはサイドフィーダが備わっており、サイドフィーダ上部のホッパからグラスファイバ（GF）チョップドストランド等の添加材を投入し、溶融樹脂と混練することで GFRTP ペレットが製造される。GF で使用されるホッパフィーダの概略図を Fig.3-1-2 に示す。ホッパに蓄えられた GF は、ホッパ下部の搬送スクリュで搬送され、二軸押出機サイドフィーダ上部のベント孔に落とされる。そして、GF はサイドフィーダスクリュにより二軸押出機スクリーブレル内へ送られる。しかしな

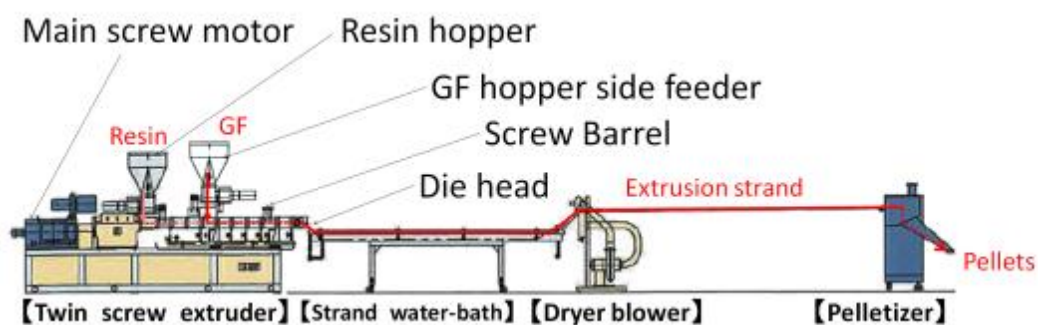


Fig.3-1-1 Schematic image of general compounding systems of FRTP

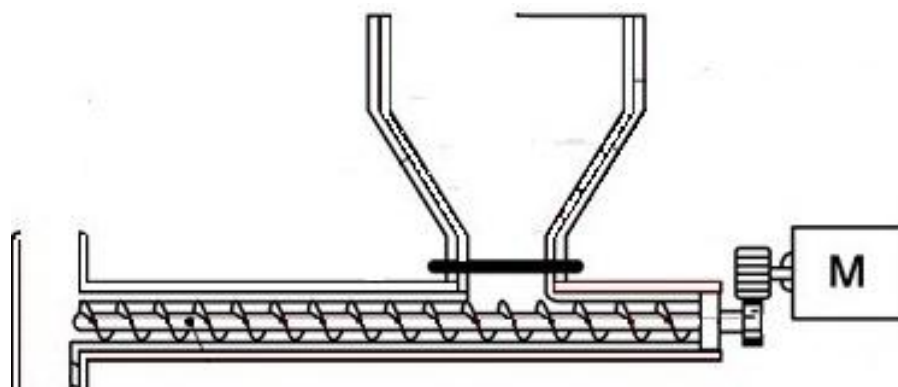


Fig. 3-1-2 Schematic image of hopper side feeder for Glass fiber

がら、このシステムでは綿状で嵩高いグラスウール（GF）を安定的に二軸押出機へ供給することは、ベント孔上部でGW詰まりを起こす故に非常に困難である。そこで、GW専用の供給システムを開発した。Fig.3-1-3にGW専用供給フィーダの概略図を示す。この供給フィーダのホッパ内にGWの棚がけを防ぐための供給フィーダの特徴のひとつは、GWを圧縮し強制的にベント孔へ押し込む「押し込みスクリュ」が搭載されていることである。この方式により、二軸混練押出機側へ連続的に供給することができる。

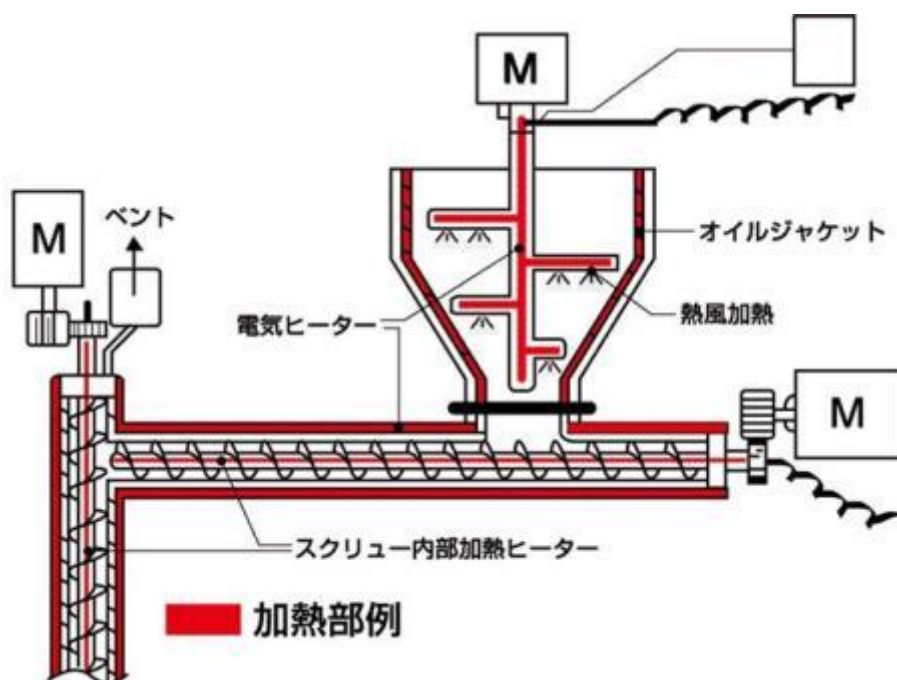


Fig.3-1-3 Schematic image of the developed GW feeder system

ところで、繊維補強材は、その繊維長が短いと補強効果が低下してしまうため、なるべく繊維切れをなくす方法を検討する必要がある。樹脂と混練する前の GW の平均繊維長は約 5 ミリ程度であるが、後述するように、混練後の GW は非常に短く切断される。そこで、繊維が短くなる原因のひとつとして二軸混練押出機へ供給された GW によりスクリュバレル内の熔融樹脂が局所的に冷やされて、その部位の粘度が高くなったことで GW へ大きな負荷がかかり切断され易くなったのではないかと、という仮説をたてた。すなわち、熔融している熱可塑性樹脂へ常温で GW を逐次投入すると、投入された GW と接触する部分の熱可塑性樹脂のみが GW の間に保持されている空気で冷却され、他の熱可塑性樹脂部分と粘度が変わる。そして、粘度が異なる状態で熱可塑性樹脂を混練すると GW に異なった負荷がかかり、その結果、グラスウールが切断されやすくなったのではないかと考えられる。そうであれば、グラスウールを予め加熱することで、二軸押出機内へ導入されるグラスウールによる熔融樹脂の冷却を抑え、樹脂の高粘度化を抑制し、混練時の GW にかかる負荷の低減が期待できる。そこで、Fig.3-1-3 に示すように、この GW 供給フィーダにグラスウールを加熱するためのヒータを備えることとした。

本章では、FRTP ペレットの商業的製造機である「二軸混練押出機」を用いて GWRTP ペレットを試作し、そのペレット内の繊維長測定およびペレットの機械強度を測定することで試作ペレットを評価した。また、樹脂との混練前に GW を予め加熱しておくことがペレット内の GW 繊維長確保に効果的かどうかを確認した。

## 3-2 実験方法

---

### 3-2-1 混練材料

母材となる熱可塑性樹脂として、エンジニアプラスチックに分類されるポリアミド66 (Polyamide 66: PA66) (Zytel 101L ; Du Pont 社製) およびポリブチレンテレフタレート (Polybutylene Terephthalate: PBT) (DURANEX XFR4840 ; WinTech Polymer Ltd.製)、汎用樹脂であるポリプロピレン (Polypropylene: PP) (novatecPP BC03B ; 日本ポリプロ社製) を使用した。また、PP と GW の相様化材としてマレイン酸変性 PP (MAPP) (UMEX1010 ; 三洋化成社製) を使用した。

熱可塑性樹脂と混練する GW として、PA66 および PP に対しては 3-アミノプロピルトリエトキシシラン (3-APE) (S330; JNC 社製) およびエポキシ系フィルムフォーマで表面処理した GW を使用した。PBT に対しては 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (3-GPS) (S510; JNC 社製) およびエポキシ系フィルムフォーマで表面処理した GW を使用した。GW の表面処理方法として、遠心法によりスピナーから繊維化された GW に対してバインダースプレーノズルより表面処理剤を噴霧し、その後、熱風循環式恒温乾燥機により 150℃、3 時間の条件で加熱乾燥を行った。

また、試作ペレットの機械強度を相対的に比較する目的で、試作ペレットと同じ母材、同じ繊維含有率で構成されている市販 GFRTP ペレットを使用した。

### 3-2-2 二軸混練押出機条件

混練装置として、同方向二軸混練押出機 ZE40A (( $\phi$  43 L/D = 40)、ベルストルフ社製)、計量装置として重量式スクリーフィーダ S210 (Kートロン社製) を用いた。

PA66 では、GWRTP ペレット内の GW 比率が 33 wt%となるように GW を混練した。混練条件は、スクリー回転数 150 rpm、樹脂圧力 0.6MPa、モータ電流値 26 – 27A、吐出量 12 kg/h で行った。また、混練時の PA66 の樹脂温度は 244℃であった。ガラスウールはヒータにより 200℃に加熱した場合と、加熱しなかった場合に分けて各々 PA66 と混練し、その後、ペレタイザによりペレットを試作した。

PP では、GWRTP ペレット内の GW 比率が 30 wt%となるように GW を混練した。尚、PP ペレットと MAPP とは 95 : 5 の割合でドライブレンドしてから樹脂ホッパに投入した。混練条件は、スクリー回転数 150 rpm、樹脂圧力 0.6MPa、モータ電流値

25-28A、吐出量 12 kg/h で行った。また、混練時の PA66 の樹脂温度は 190°C、ガラスウールは 200°C に加熱して混練し、その後、ペレタイザによりペレットを試作した。

PBT では、GWRTP ペレット内の GW 比率が 30 wt% となるように GW を混練した。混練条件は、スクリュ回転数 120 rpm、樹脂圧力 1.0MPa、モータ電流値 36-40A、吐出量 15 kg/h で行った。また、混練時の PBT の樹脂温度は 247°C、ガラスウールは 200°C に加熱して混練し、その後、ペレタイザによりペレットを試作した。

### 3-2-3 評価方法

作製したペレットを電気炉で 550°C 3 時間加熱し樹脂を消失（灰化处理）させ、残った GW を光学顕微鏡で観察することで繊維長を測定した。測定本数は各々 300 本以上とした。

また、射出成形機 FE 80S 12ASE（日精樹脂工業社製）を用いて、作製したペレットを JIS K 7139 A 型多目的試験片および 80mm×10mm×4mm（ノッチ 2mm 付き）の短冊状試験片の形状となるように射出成形し、評価試料を作製した。作製した試料の幅は 10 mm、厚さは 4 mm であった。

JIS K 7139 A 型多目的試験片を用いて、引張および曲げ試験を行なった。引張試験機として、オートグラフ AGS-J 5kN（島津製作所社製）を用い、引張速度 5.0 mm/min、つかみ間距離 115 mm の条件で引張点降伏応力を測定した。また、曲げ試験機としてもオートグラフ AGS-J5kN（島津製作所社製）を用い、支店間距離 64mm、ヘッドスピード 5.0 mm/min の条件で曲げ強さを測定した。

さらに、ノッチ付き短冊状試験片を用いて、アイゾット衝撃試験法に基づいて衝撃強度を測定した。衝撃試験機として、万能振子式衝撃試験機（型式 6545/000 型；CEAST 社製）を使用した。

### 3-3 結果と考察

---

Fig.3-3-1 はガラスウールを常温でフィーダ供給した場合と、フィーダ加熱によりGWを 200℃に温めて投入した場合で各々試作した PA66/GW ペレット内のガラスウールの顕微鏡像である。観察像より明らかなように、ヒータで加熱した場合において繊維長がより長く確保されていることがわかった。また、Table3-3-1 は、それら試作ペレットにおける繊維長測定および機械強度評価結果であるが、ガラスウールを混練前にホッパで予熱することにより、平均繊維長は 57.3 μm から 117.9μm と長くなっていった。それに伴って、引張強さ、曲げ強さ、衝撃強さの向上も確認できた。

したがって、ガラスウールを樹脂との混練前に予熱しておくことはペレット内のガラスウール繊維長の折損を防ぎ、機械強度を向上させる方法として有効であると考えられる。

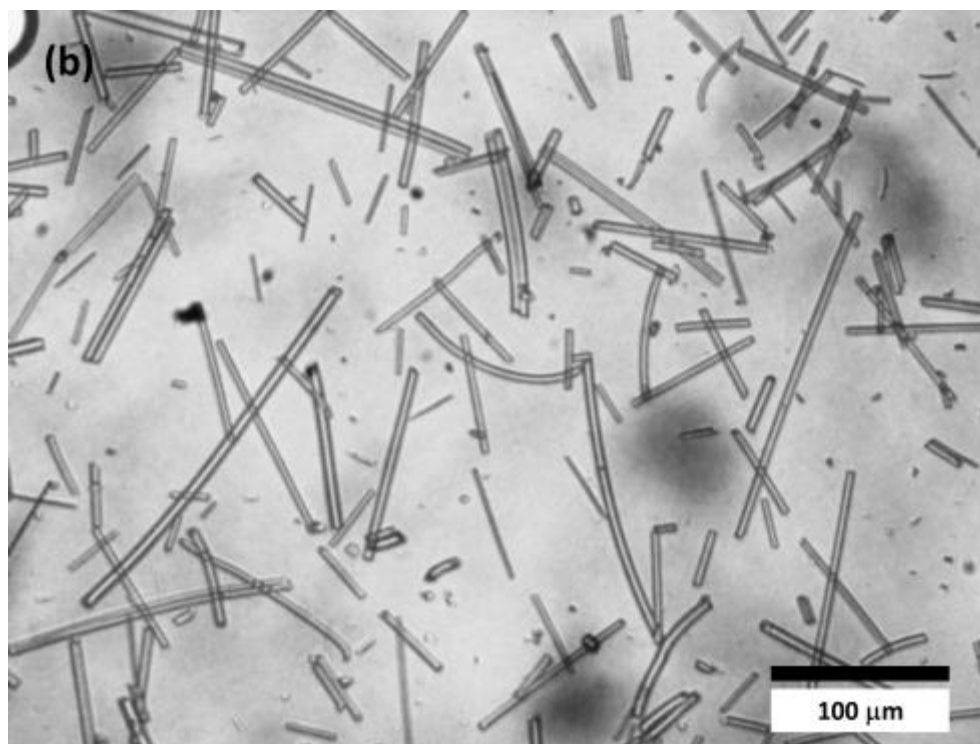
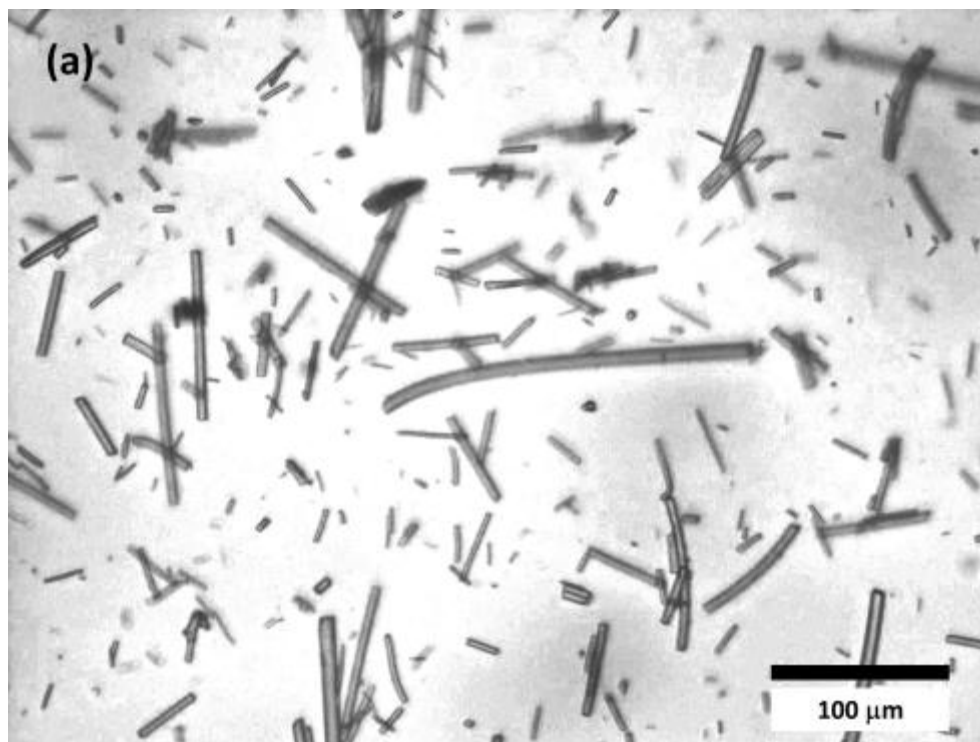


Fig.3-3-1 Optical microscope image of glass wool in the pellets  
(a) without glass wool heating (b) with glass wool heating

Table3-3-1 Mechanical properties of the pellets

	Tensile strength /MPa	Bending strength /MPa	Impact strength /kJ m <sup>2</sup>
Without heating	124.6	185.3	4.7
With heating	150.2	197.1	4.9

二軸押出機で試作したグラスウール強化熱可塑性樹脂ペレットの評価については、PP、PBT、PA66を母材にした試作ペレットから射出成形して作製した引張試験片により行った。引張試験結果を Fig.3-3-2 に示す。PP、PBT、PA66 いずれの場合においても、グラスウールによる強度向上が確認された。しかしながら、同じマトリックス樹脂を使用した市販品の各 GFRTP ペレットに比べると低い強度となっている。この点においては、二軸混練押出機を用いた製造方法にはまだ検討課題が残っていると考えられる。例えば、二軸スクリュのスクリュ構成や回転数、設定温度やGWフィーダの接続位置等に関して検討余地があるといえる。

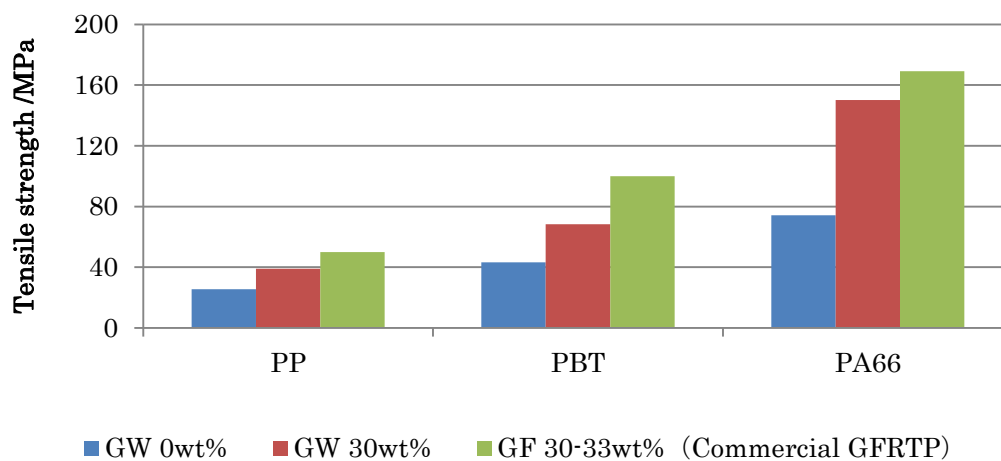


Fig.3-3-2 Tensile strength of matrix resin, the pellets, and commercial GFRTP



### 3-4 まとめ

---

本章では、プラスチック材料ペレットの商業的な生産機である二軸混練押出機により、グラスウール強化熱可塑性プラスチック (GWRTP) ペレットの製造を検討した。

GF 等の混練で使用される従来のサイドフィーダでは、綿形状でかさ高い GW の供給は困難であるため、押し込みスクリュと加熱装置を備えた GW 専用供給フィーダを開発し、その有効性を検討した。

PP, PA, PBT 等の GWRTP については樹脂単独に対して強度が向上しており、成形材料ペレットにおける GW の補強効果を確認することができた。しかしながら、市販品の GFRTP ペレットに比べると機械強度は劣っている。この点において、二軸混練押出機を用いた製造方法にはまだ多くの検討課題が残されていると考えられる。

## 第4章. グラスウール強化熱可塑性樹脂の評価

### 4-1 はじめに

本章では、GF チョップドストランド (CS) を用いた現行のグラスファイバ強化熱可塑性樹脂 (Glass fiber reinforced thermoplastic; GFRTP) に対するグラスウール強化熱可塑性樹脂 (Glass wool reinforced thermoplastic; GWRTP) の優位性を検討する。

緒言で述べたように、GW のガラス組成は C glass に分類されるが、リサイクルしたガラスカレットがその原料の約 85% を占める。すなわち、GW はエコ材料であることを意味し、このことはリサイクル材の使用を義務付けられる世界の自動車メーカーにとって歓迎すべきことである。自動車メーカーは、リサイクル率の引き上げを求められており、特に欧州では欧州委員会が 2000 年 10 月に発効した ELV (End of Life Vehicle) 指令により、使用済み自動車が環境に悪影響を与えないように配慮することを目的に、2015 年 1 月からは回収率 95% 以上、リサイクル実行率 95% 以上 (サーマルリサイクル 10% 以内)、リサイクル可能率 (リサイクルできる部品の可能性証明) 95% 以上を義務付けている。[1]

このような背景から、GF に代わり GW を使用する意義は大きく、環境への優位性は GW のほうが高いことはいうまでもないが、本章では、GFRTP の抱える技術的問題点に着目して、GWRTP の優位性を検証する。

GFRTP の問題点のひとつとして、例えば、射出成形品の外観不良があげられる。Fig.4-1-1 は、PBT 樹脂 GF 強化グレード (DURANEX XFR6840 GF30; WinTech Polymer Ltd.) を現行材料する射出成形品 (シロッコファン) のハブ付近の主板表面を観察して得られた光学顕微鏡像である。見て明らかなように、表面に CS が浮き出ており表面の平滑性が失われている。現在、このような GFRTP の外観不良に対しては、射出成形時の条件変更が一般的な対策とされる。繊維を含む熔融樹脂が金型内を流れるとき、流動先端部では繊維が樹脂から飛び出すようにして流動し、金型壁面付近の樹脂は非常に大きく延伸されると考えられている。例えば、100 倍に延伸されるときに流動樹脂の断面積が 1/100 になり、繊維はその断面積の中には納まりきらず、樹脂の外に飛び出すことになる。通常の成形では樹脂の部分は繊維を追い出した後で金型壁面によって急冷されるので、結果として成形品の表面に繊維が浮き出ること

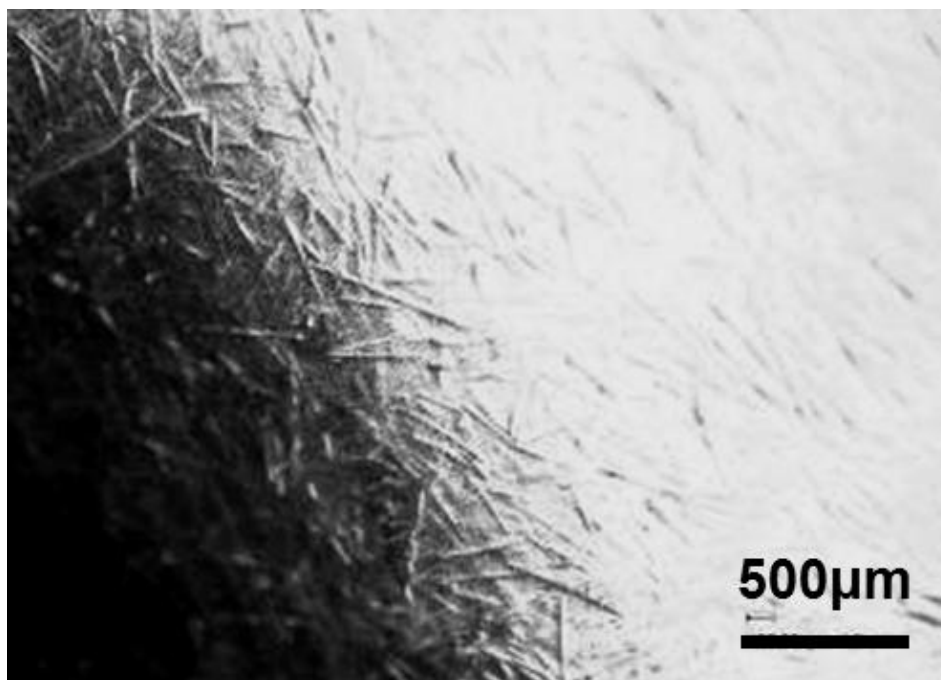


Fig.4-1-1 Surface of the product injection molded from GF RTP

なる。そのため、金型に接触した熔融樹脂の急激な冷却を抑えるために、金型を加熱する方法が開発されている。[2] この方法においては、充填の最後に掛る型内圧によって熔融樹脂が浸み上がるようにして再度繊維を覆うようになり、繊維の浮き出しを抑えることができるとされている。しかしながら、このような対策に対しては、射出成形機に金型を加熱したり断熱したりする設備が新たに必要となるため、簡単な方法とは言い難い。

GF RTP のその他の問題点として、耐摩耗性の低さが指摘されている。その一因としては、摩耗表面に浮き出たグラスファイバが剥離し、成形品を摩擦するためだと考えられる。このことは、耐摩耗性が重要視される用途のひとつである歯車にとって大きな欠点となる。従来から一定の繊維径の GF を含有する GF RTP 歯車が開発されてきたが、この GF RTP 歯車は、樹脂材料のみで形作られた歯車よりも高強度で且つ金属製の歯車よりも軽量であるため、燃費向上を図る自動車や軽量化を図る各種機械の動力伝達部品として広く使用されている。[3] 特に自動車における GF RTP 歯車の母材として、PA66 がよく使われている。PA66 は他の樹脂と比べて摩擦係数が低く、かつ強靱であり、耐熱性や耐油性に優れることから自動車部品や電気・電子部品にお

ける機構部品に使われるが、吸湿性をもつために寸法安定性が悪い。そのため、PA66にGFを含有させることで吸湿による寸法精度の悪化を防いでいる。しかしながら、GFを含有させることで歯車表面に繊維の浮き出しが生じることにより摩耗し易くなるという問題を抱えている。

また、GFの表面浮き出しを要因として、GF RTPを射出成形すると射出成形機の金型表面を傷つけてしまい、一定周期での金型メンテナンスを要する。特に高圧で樹脂注入する必要がある場合、金型メンテナンス周期は更に短くならざるを得ない。[1]

このような問題に対して、補強繊維の繊維径を細くすることが解決策になり得ると考えられる。現在、グラスファイバ以上に細繊維である補強繊維材として、炭化ケイ素やチタン酸カリウムのウイスカ繊維がある。ウイスカ (Whisker) とは、結晶表面からその外側に向けてヒゲ状に成長した結晶のことであり、1 $\mu$ m程度の直径に対して1 mm以上の長さには達したものをウイスカ繊維とよぶ。繊維径が細いことに加え、単結晶であることから欠陥が少なく、かつ、不純物をあまり含んでいないために高強度であり、この観点からいえば、補強繊維としては高性能であるといえる。しかしながら、炭化ケイ素ウイスカ繊維は高価である為、金属やセラミックス材料に比べて安価な熱可塑性樹脂の補強材として適用することはコストの観点で難しい。一方、チタン酸カリウムウイスカ繊維は、コスト面においていけば炭化ケイ素ウイスカの10分の1から20分の1であり経済的であるが、アスベスト同様、細く割れて人体に吸入されやすい繊維になり、国際がん研究機関 (IARC) より発がん性物質が高い物質であると指摘されている。[4-6]

このような現状を鑑みると、安価に細繊維化しやすい遠心法で製造され、かつ、IARC発がん性分類でヒトに対する発がん性が分類できないとの安全評価を受けているグラスウールは、現行のFRTPの抱える問題点を解決できる補強繊維であると期待できる。

そこで本章では、グラスウール強化熱可塑性樹脂 (GWRTP) の射出成形品の外観性 (表面平滑性) と耐摩耗性を評価することとした。

外観性の評価は、SEMによる成形品表面の表面観察とし、機械強度測定に用いる多目的ダンベル試験片 (PA66) を評価試料とした。また、実製品でも評価するため、操作時に直接手に触れる場所としてその手触り感を求められる電動ドライバ (PP) の取手部分をGWRTPより射出成形して評価試料とした。

また、耐摩耗性を評価する方法として、JIS K 7218A 法に準拠した滑り摩耗試験を実施すると共に、GWRTP の射出成形歯車を作成し、近年 GF RTP 歯車を使用される自動車業界において高温使用下（130℃環境下）での GF RTP 歯車の耐摩耗性向上が求められていることを考慮して、高温条件（130℃環境下）で歯車の摩耗テストを行い、耐摩耗における GWRTP の GF RTP に対するグラスウールの優位点を検証することとした。

## 4-2 実験方法

### 4-2-1 外観性評価試験

#### i. PA66

ダンベル試験片での評価のために、PA66 (Zytel101L; DuPont 社製) を母材として、アミノシラン (3-amino propyl triethoxy silane ; 3-APS) で表面処理した GW の割合を 33 wt% になるよう GWRTP ペレットを二軸混練押出機 (ZE40A ; スクリュー径 43mm ; L/D = 40 ; ベルストルフ社製) で試作した。このときの混練条件はシリンダ温度を 260 - 270 °C、スクリュー回転数を 150 rpm、総吐出量を 12.0 kg/h とした。母材ペレットの計量装置として、重量式スクリューフィーダ (S210 ; K-トロン社製) を使用した。

比較のため、グラスファイバチョップドストランドが 33wt%混練された市販の GFRTP ペレット (Zytel 70G33L; DuPont 社製) を用意し、母材を含め、ASTM D1822L 型のダンベル試験片に射出成形した。評価した試験片種類を Table.4-2-1-1 に示す。そして、Fig.4-2-1-1 に示す箇所を SEM (TM-3000 ; 日立ハイテク製) により観察し、その表面形状を比較した。

Table.4-2-1-1 Test samples

	Matrix resin	Surface treatment	Fiber content
<b>PA66</b>	PA66 Zytel 101L	-	0 wt%
<b>GWRTP</b>	PA66 Zytel 101L	3-APE + EP-FM	GW 33 wt%
<b>GFRTP</b>	PA66 Zytel 70G33L	unknown	GF 33 wt%

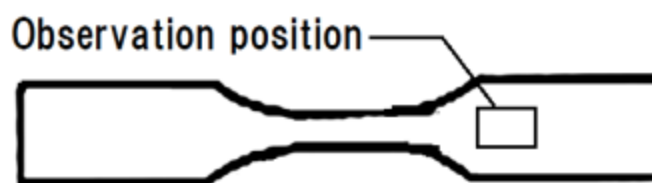


Fig.4-2-1-1 SEM observation position of the dumbbell specimen

ii. PP

Fig.4-2-1-2 に示す電動ドライバ取手におけるエンボス面を観察箇所とした。評価材料として、PP（NovatecPP BC03B；日本ポリプロ社製）を母材として、GW の割合を 33wt%になるよう GWRTP ペレットを試作した。また、比較のため同じ母材を用いた GF33wt%を配合した市販品 GFRTP 製品も併せて評価した。



Fig.4-2-1-2 SEM observation position on the surface of electric screwdriver injection molded from GFRPP

## 4-2-2 耐摩耗性評価試験

### i. JIS K7218A 法 滑り摩耗試験

材料ペレットは Table.4-2-1-1 に示すとおり、PA66 (Zytel 101L; DuPont 社製) を母材とした 3 種類で、(1) 母材の PA66 ペレット、(2) アミノシランとエポキシ系フィルムフォーマで表面処理したガラスウールを 33wt% 混練して試作した GWRTP ペレット、(3) グラスファイバチョップドストランドが 33wt% 混練された市販の GFRTP ペレット (Zytel 70G33L; DuPont 社製) である。これらを射出成形することにより、Fig.4-2-2-2 に示すような角板 (ディスク) 状の試験片を作成した。

Fig.4-2-2-1 に、JIS K7218 A 法「滑り摩耗試験」の概念図を示す。本試験では、摩耗試験機 (EFM-III-F 型; オリエンテック社) を用いて角板 (ディスク) 状の試験片を中空円筒の相手材料の端面に接触させ、一定荷重の下で相手材を回転させて試験片を摩耗させた。そのときの測定条件は JIS K7218 A 法に従って、相手材を S45C リング (#240 研磨; 接触面積 200mm<sup>2</sup>)、荷重 150 N (15.3 kgf)、摺動距離 0.5 m/s、摺動距離 3 km とした。

評価方法として、試験前後の試験片重量を計量し摩耗質量および摩耗体積を算出した。尚、摩耗体積の導出には以下の式を使用した。

$$V = \frac{W_a - W_b}{\rho \times 10^3}$$

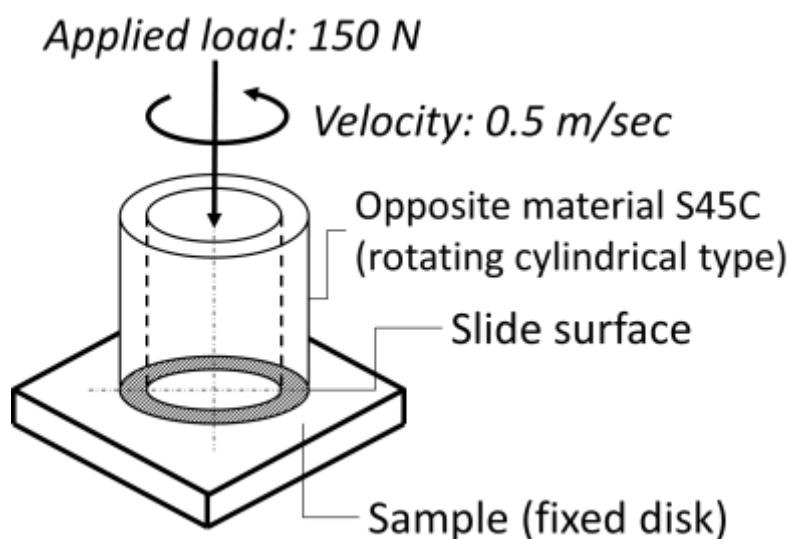


Fig.4-2-2-1 Schematic of JIS K 7218 A test



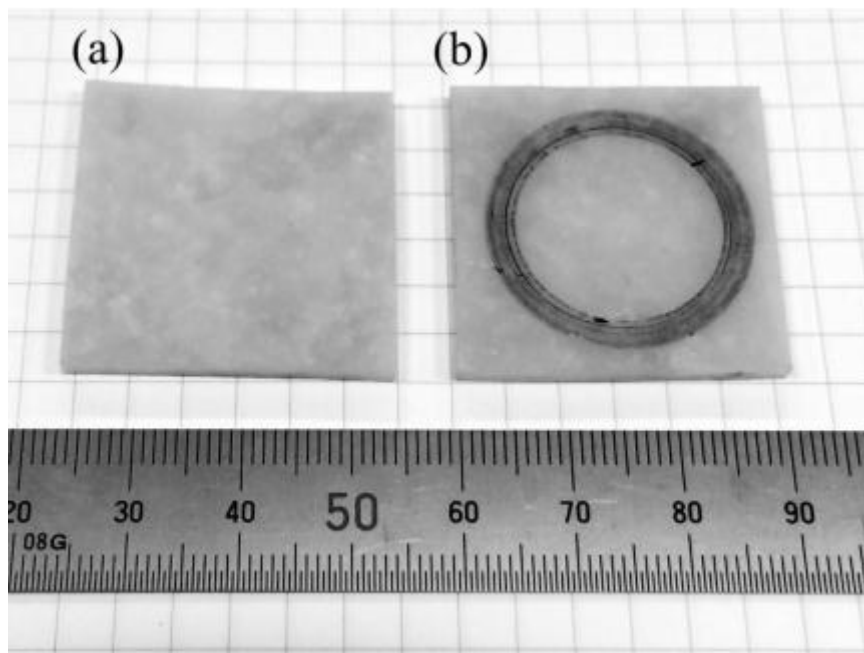


Fig.4-2-2-2 Sample disk shapes of the JIS K 7218A test

(a) before (b) after wearing test

但し、この式において  $V$  は摩耗量 [ $\text{mm}^3$ ]、 $W_a$  および  $W_b$  は摩耗試験前および摩耗試験後の試験片ディスクの重量、 $\rho$  は試験片ディスクの密度 [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ] をあらわす。密度については、PA66 を  $1.14 \text{ kg}/\text{m}^3$ 、GF RTP を  $1.39 \text{ kg}/\text{m}^3$  とし、GWRTP を PA66 の密度  $1.14 \text{ kg}/\text{m}^3$  および C 組成ガラスの密度  $2.49 \text{ kg}/\text{m}^3$  から導出して  $1.38 \text{ kg}/\text{m}^3$  とした。また、試験終了後における試験片の摺動部表面を SEM (Miniscope TM-3000; 日立ハイテク社製) により観察した。

さらに、GF RTP および GWRTP の試験片ディスクに含まれていたガラスファイバおよびガラスウールの繊維形状を確認するため、繊維径および繊維長を以下の手順で測定した。まず、各試験片をアルミナるつぼに入れて電気炉で  $550^\circ\text{C}$ 、3 時間加熱し母材の PA66 を燃焼消失させた。次に、残渣として残った各繊維をスライドガラスにのせ、光学顕微鏡 (デジタルマイクロスコープ VHX-200 ; キーエンス社製) を用いて繊維 1 本 1 本の繊維径と繊維長を測定し、アスペクト比 (= 繊維長/繊維径) を算出した。各試験片で 350 本ずつ測定した。

## ii. 射出成形歯車摩耗テスト

本実験の試料形状はモジュール 1、圧力角  $20^\circ$ 、歯数 30 枚の標準インボリュート平歯車であり、その形状を Fig.4-2-2-3 に示す。Fig.4-2-2-3 (a) は歯車の正面図、Fig.4-2-2-3 (b) は Fig.4-2-2-3 (a) の A-A 線に沿って切断して示す歯車の断面図である。この歯車は Table.4-3-2-1 で示した 3 種のサンプルの射出成形により成形されるものであり、円盤状のウェブ 2 の外周側にリム 3 が形成されると共にリム 3 の外周側に複数の歯 4 (Fig.4-2-2-3 では一つのみ図示) が形成され、軸穴 5 を備えた軸嵌合部 6 がウェブ 2 の中心部に形成されている。

Fig.4-2-2-4 は歯車摩耗テスト装置の外観写真である。この装置において、同じ材質同士の歯車を噛み合わせ、片側を回転させ、回転 48 時間後の歯先の形状をトレースして摩耗変化量を測定した。また、歯が折損し動力伝達できなくなる時間を「耐久時間」として評価した。試験条件は、回転数 250 rpm、歯車にかかる荷重を 1Nm とした。

評価方法として、テスト前後の歯車重量より摩耗量を測定し、さらに歯先投影図観察を行った。また、歯車内の繊維配向性を確認するため、Fig.4-2-2-5 に示すように、X 線 CT スキャナ (SkyScan1172 ; 東洋テクニカ製) により歯先部分を観察した。

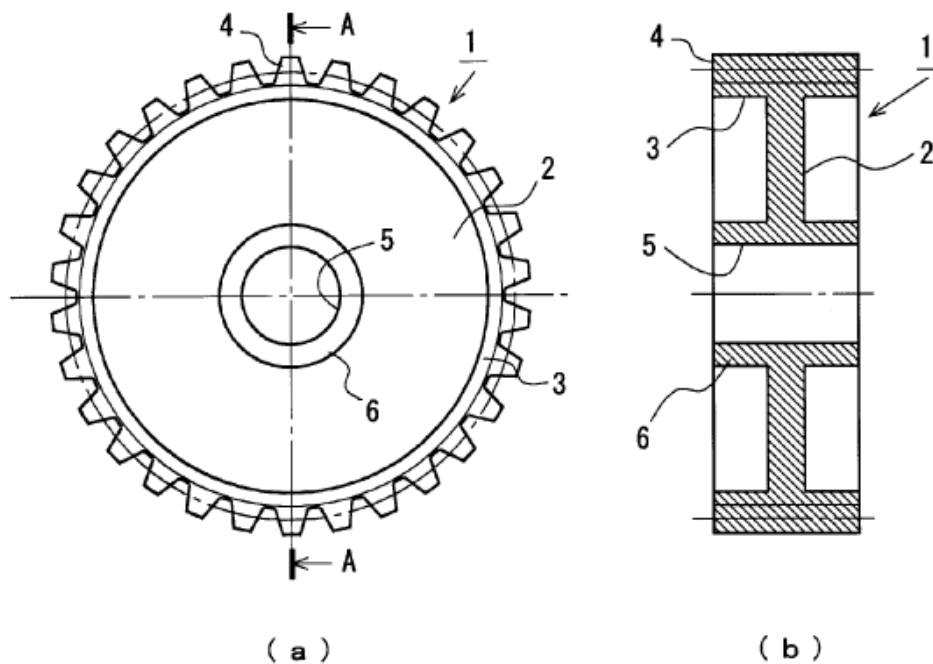


Fig. 4-2-2-3 Geometry of spur gear



Fig.4-2-2-4 The gear test apparatus

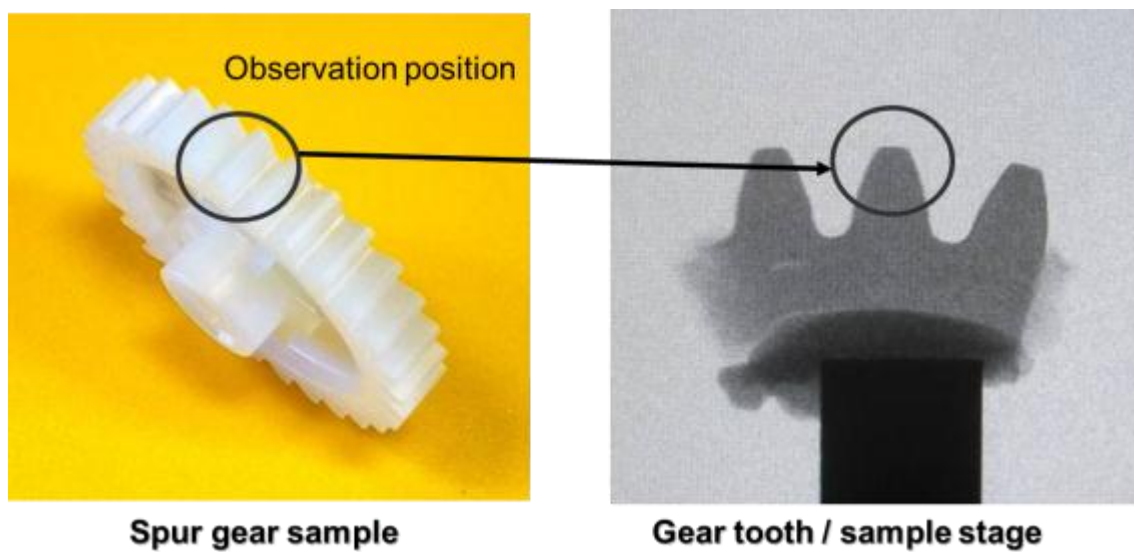


Fig.4-2-2-5 Observation position for X ray CT scanner

## 4-3 結果と考察

### 4-3-1 外観性評価試験

#### i. PA66

Fig.4-3-1-1、Fig.4-3-1-2、Fig.4-3-1-3は、それぞれPA66のGF RTP、GW RTP、母材のPA66から射出成形して得られたダンベル試験片表面のSEM像である。見て明らかなように、GF RTPの表面は非常に凹凸が大きいが、グラスウールを含むGW RTPでは、繊維を含まない母材単独と大差のない平滑性が得られていた。

このことは、やはり繊維径の差によるものであり、GW繊維径(3~4 $\mu\text{m}$ )はGF繊維径(~13 $\mu\text{m}$ )よりも細いため、表面に浮き出す繊維による凹凸が小さいことに起因すると考えられる。

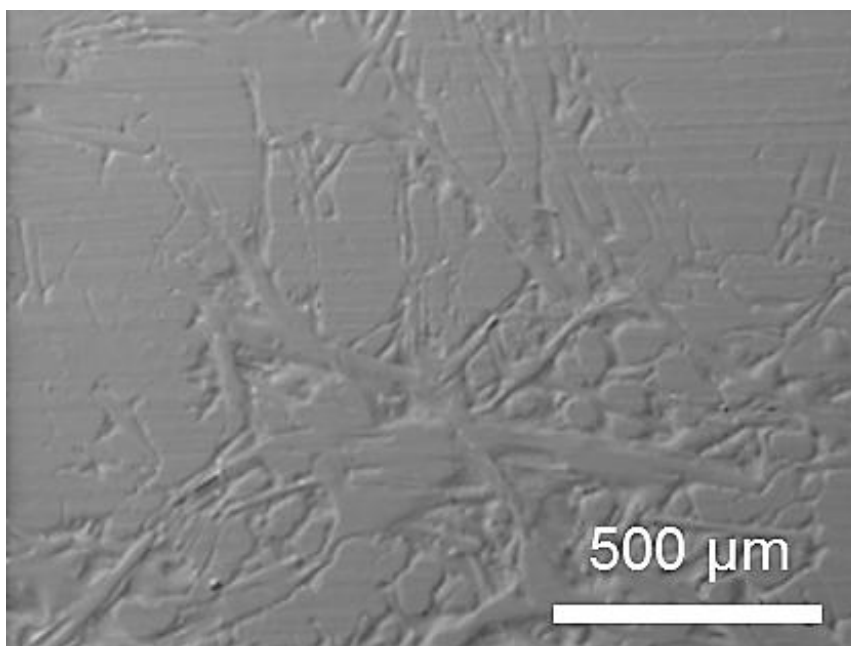


Fig.4-3-1-1 SEM images of the sample surface injection-molded from GF RTP

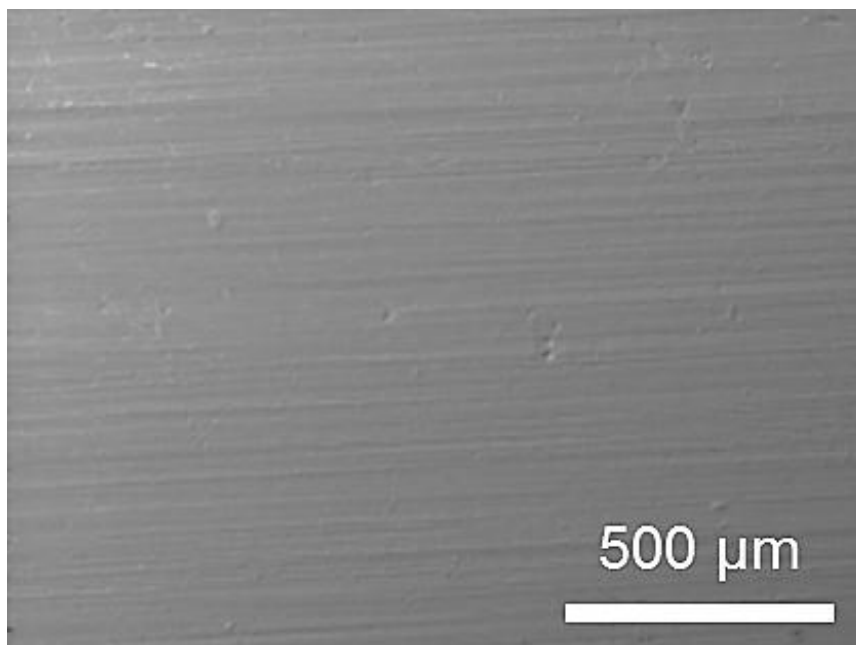


Fig.4-3-1-2 SEM images of the sample surface injection-molded from GW RTP

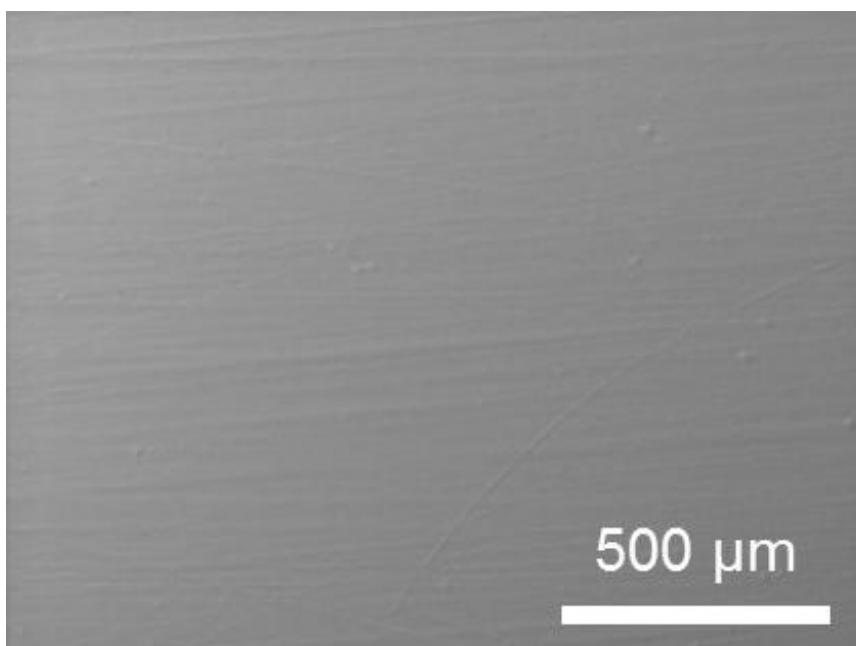


Fig.4-3-1-3 SEM images of the sample surfaces injection-molded from PA66

## ii. PP

電動ドライバの取手部分は、直接手に触れる場所であることから、その表面平滑性は非常に重要な要素である。また、この表面はつや消しのエンボス表面になっており、現行のGF RTPでは綺麗にエンボス表面を射出成形することは技能的に困難だといわれている。

Fig.4-3-1-4 および Fig.4-3-1-5 は、GF RTP および GW RTP より射出成形した電動ドライバ取手部分表面の SEM 観察結果を示す。Fig.4-3-1-4 に示すように、本製品の現行材料である GF RTP では、表面に繊維状の痕が確認できることに加え、エンボス面が明確ではない。一方、GW RTP より射出成形した場合は、Fig.4-3-1-5 に示すように、エンボス面を綺麗に出すことに成功している。

Fig.4-3-1-4 および Fig.4-3-1-5 を拡大した SEM 像をそれぞれ Fig.4-3-1-6 および Fig.4-3-1-7 に示す。GF RTP では、グラスファイバの剛直な繊維形状画が表面に浮き出て目立っているが、GW RTP では繊維の浮き出し自体は認められるものの、その凹凸としては GF RTP よりも滑らかである。

このように、繊維の外観、すなわち表面平滑性の点においては、グラスウールに優位性があるものと考えられる。

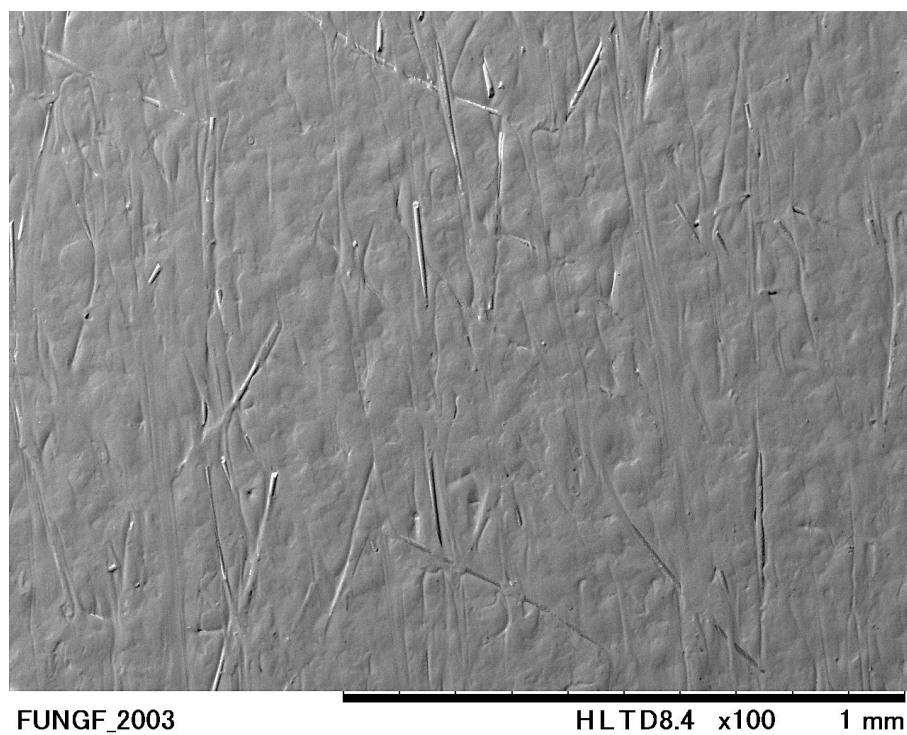


Fig.4-3-1-4 the SEM image of electric screw driver molded from the GFRTP

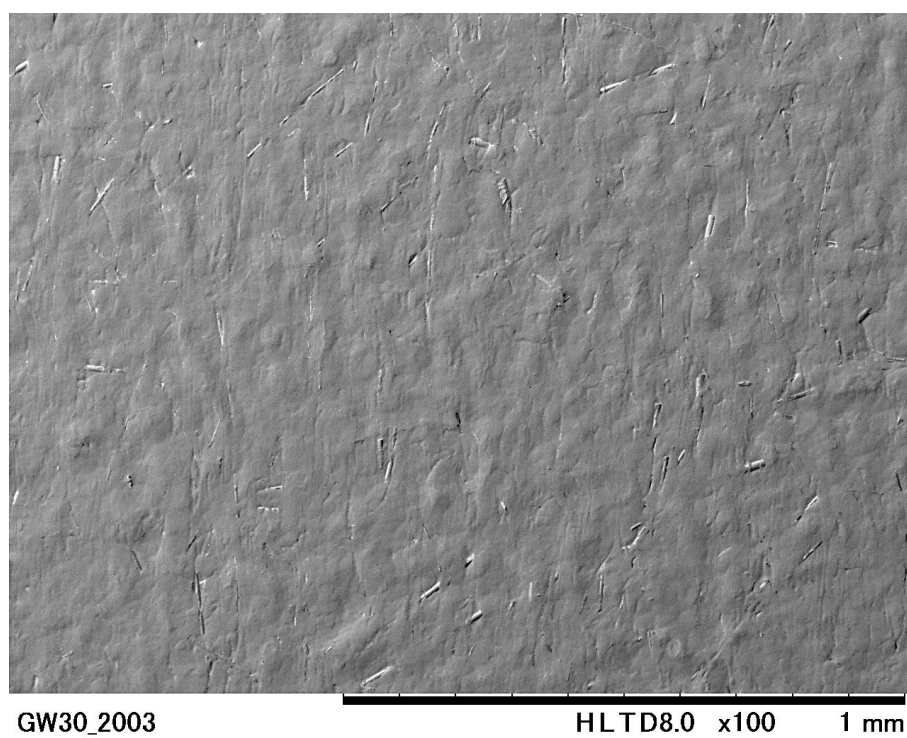


Fig.4-3-1-5 the SEM image of electric screw driver molded from the GWRTP

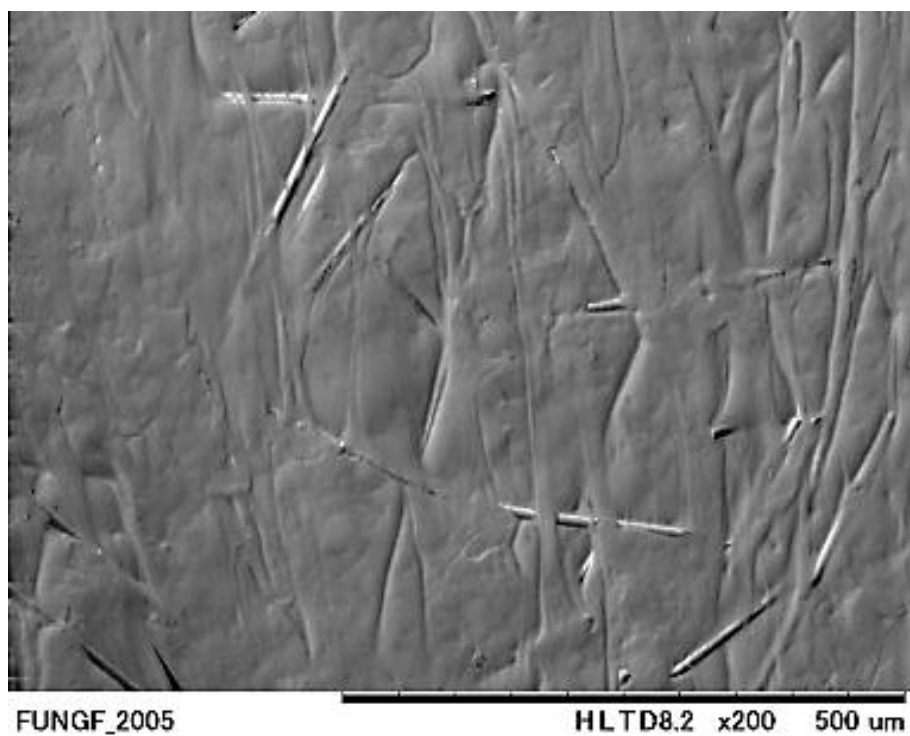


Fig.4-3-1-6 SEM image of the electric screw driver molded from the GFRTP

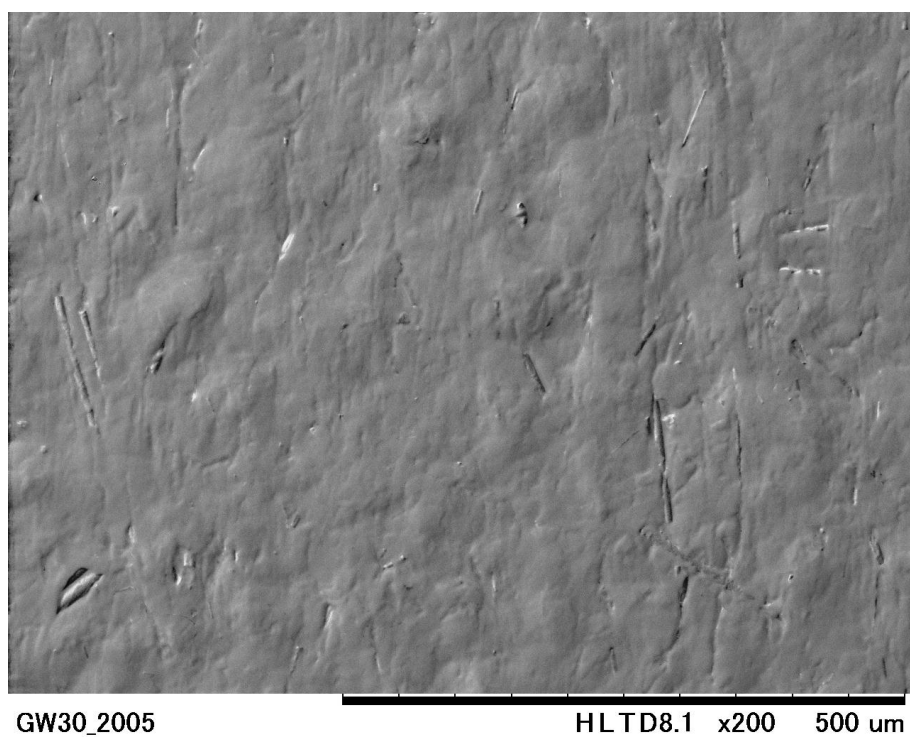


Fig.4-3-1-7 SEM image of the electric screw driver molded from the GWRTP



### 4-3-2 耐摩耗性評価試験

#### i. JIS K7218A 法 滑り摩耗試験

摩耗量の分析結果を Table.4-3-2-1 にまとめた。PA66 が  $0.009 \text{ mm}^3$ 、GFRTTP が  $0.012 \text{ mm}^3$ 、そして GWRTP が  $0.010 \text{ mm}^3$  となった。従って、GWRTP は GFRTTP よりも滑り摩耗に強い材料であることが確かめられた。

その違いを検証するため、試験片の摺動面を SEM 観察したところ、Fig.4-3-2-1 および Fig.4-3-2-2 を得た。摺動面 SEM 像から明らかなように、GFRTTP と GWRTP の両方の試験片において、各々グラスファイバ、グラスウールと考えられる繊維状模様が浮き出していることがわかった。しかしながら、Table.4-3-2-2 および Fig.4-3-2-3 に示した繊維形状分析結果からわかるように、グラスファイバのほうがグラスウールよりも繊維径が太く、かつ、高アスペクトであるため、その凹凸は GFRTTP のほうが大きくなっていた。

Fig.4-3-2-4 は、滑り摩耗試験中に試験片ディスクの相手材である S45C リングにかかったトルクを経過時間に対して記録したグラフである。GFRTTP のトルクは GWRTP よりもトルクが不安定になっており、このことは摩擦によって表面からグラスファイバが剥離し、その剥がれたグラスファイバが試験片とリングの間において試験片表面を削り、より摩耗を促進させた可能性が示唆される。当然のことながら、GWRTP においてもグラスウールによる同様の挙動が起きていたはずだが、グラスファイバよりも相対的に繊維形状が小さいために、その表面摩耗効果が小さかったのだろうと考えられる。

Table.4-3-2-1 The wear amounts of sample disks

		PA66	GFRTTP	GWRTP
<b>Disk weight</b>	Before test: $W_a$ / g	2.9062	3.4266	<b>3.5384</b>
	After test: $W_b$ / g	2.8959	3.4097	<b>3.5243</b>
<b>Wear weight</b>	$W_a - W_b$ / g	$10.3 \times 10^{-3}$	$16.9 \times 10^{-3}$	<b><math>14.1 \times 10^{-3}</math></b>
<b>Wear volume</b>	$V$ / $\text{mm}^3$	0.009	0.012	<b>0.010</b>

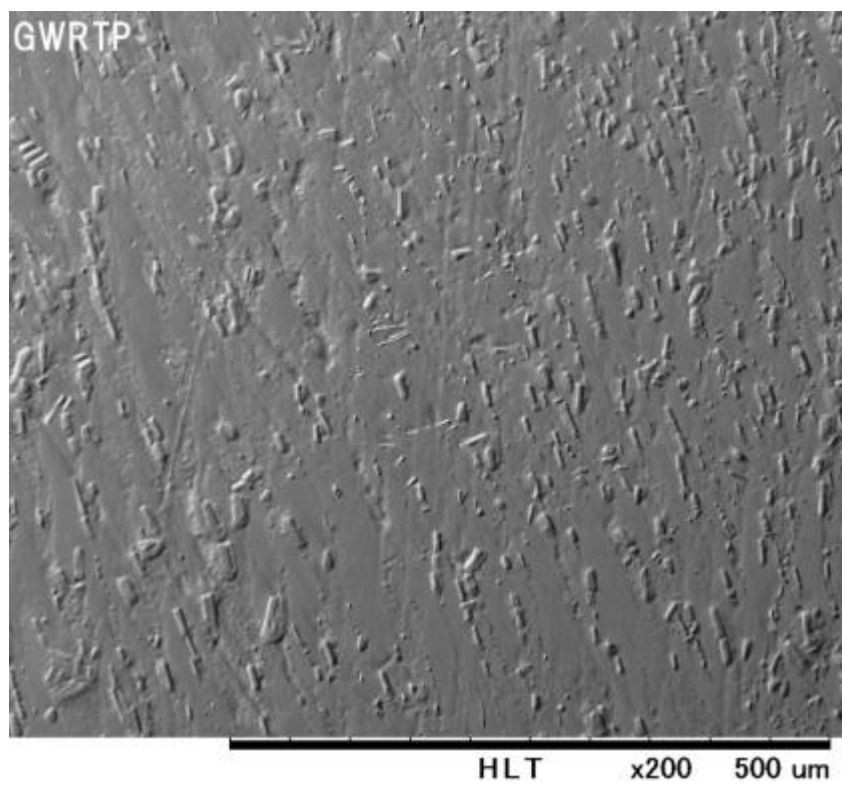
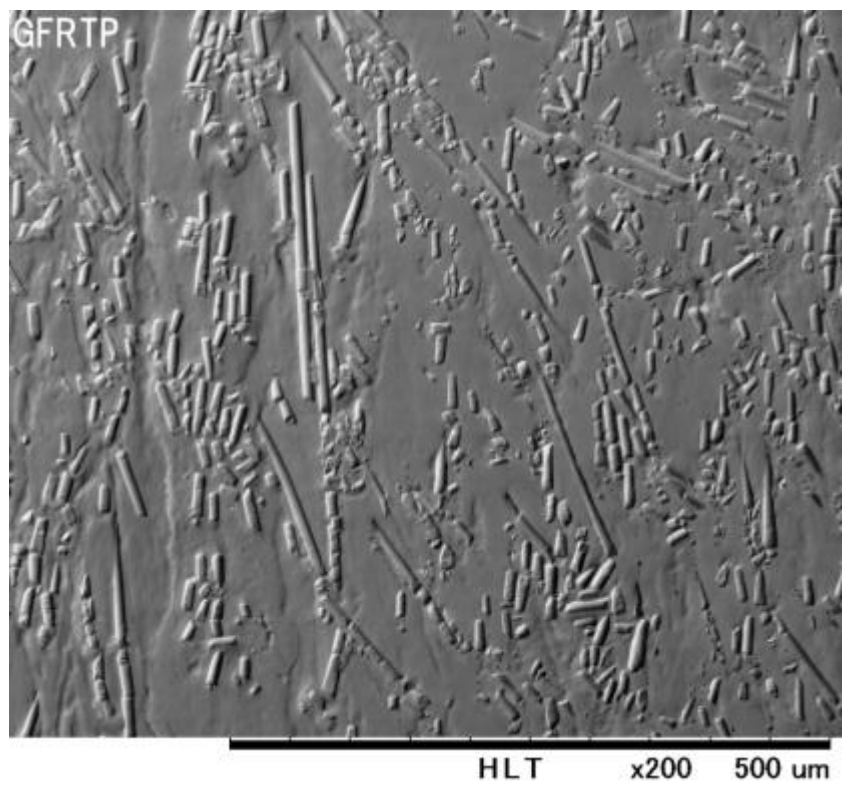


Fig. 4-3-2-1 SEM image of the sliding surface appearance of GF RTP disk and GW RTP disk

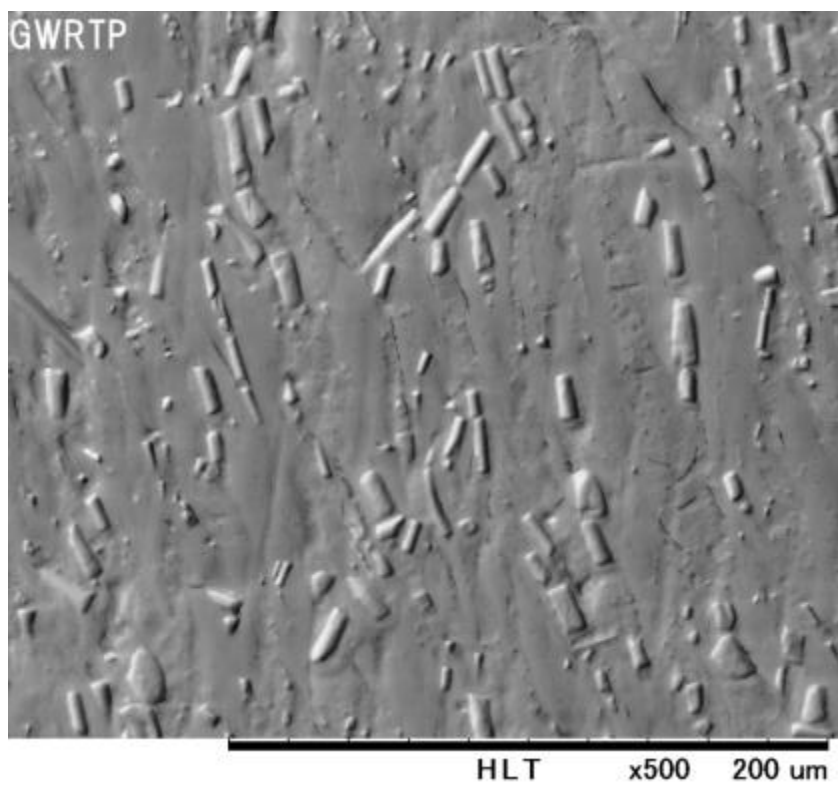
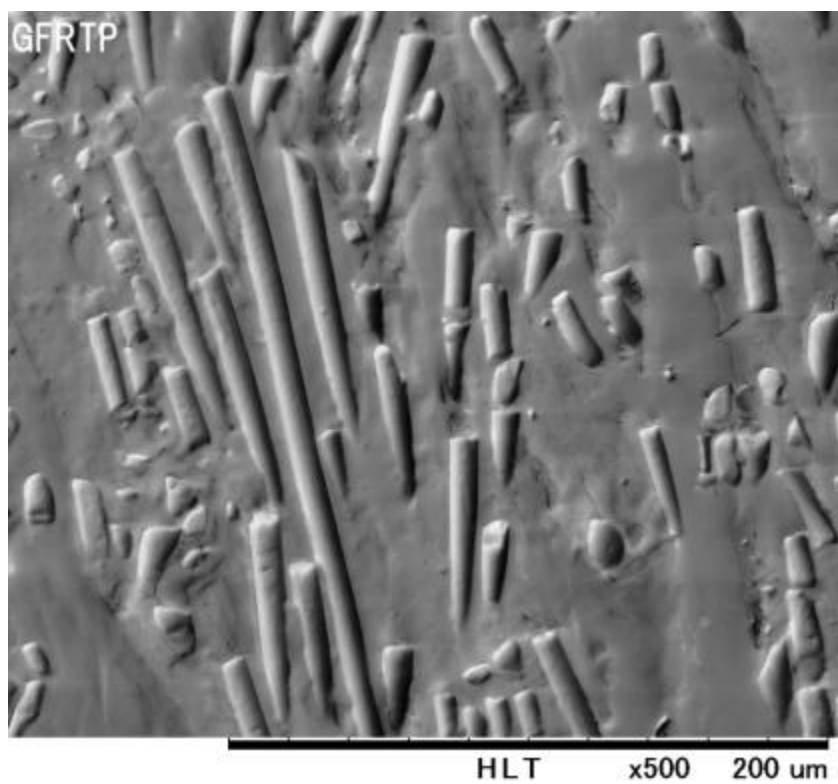


Fig.4-3-2-2 SEM image of the sliding surface appearance of GFRTTP disk and GWRTP disk

Table.4-3-2-2

Averages of fiber diameters, length, and aspect ratios of GF and GW in the pellets

	GF	GW
Average diameters / $\mu\text{m}$	9.8	3.9
Average lengths / $\mu\text{m}$	277	75
Aspect ratio	28.2	20.1

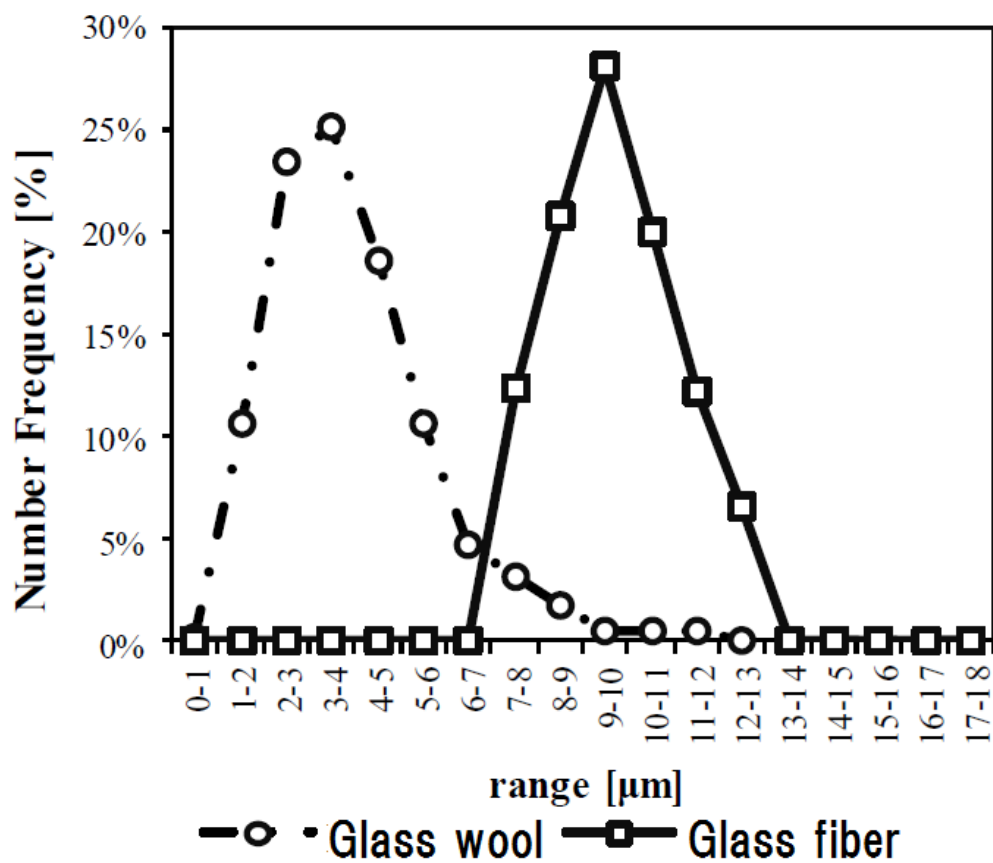


Fig.4-3-2-3 Number of Frequency of the fiber diameters in the disk samples measured by optical microscopy for Glass wool and glass fiber

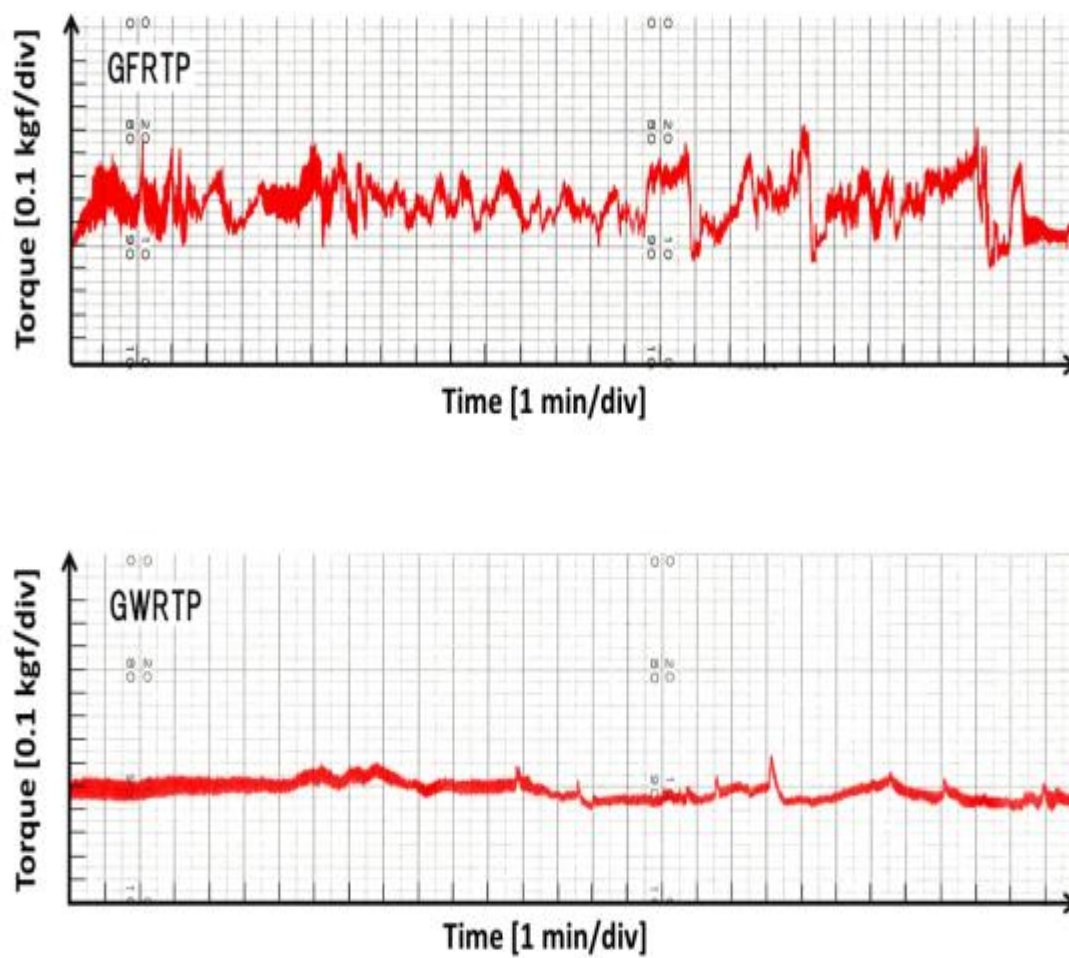


Fig.4-3-2-4 Detected torques of the opposite material for GFRTP and GW RTP during the wear test

### i. 射出成形歯車摩耗テスト

Table.4-3-2-3が示すように、48時間後のGF RTPの摩耗量は駆動側ギヤが0.038g、駆動側ギヤが0.037gだったのに対して、GWRTPの摩耗量は駆動側ギヤ、被動側ギヤ共に0.022gで、GWRTPのほうが、摩耗量が少ないという結果が得られた。また、48時間後の歯先の投影図をFig.4-3-2-5に示す。明らかにGF RTPのほうがGWRTPよりも大きく摩耗していることがわかった。以上のことから、耐摩耗性に関しては歯車の現行材料であるGF RTPよりもGWRTPのほうが優れているということは明白といえる。

また、Table. 4-3-2-2に示したように、歯が折損に至る耐久時間は、GF RTP 62.5時間に対してGWRTP72.8時間となり、GWRTPのほうが10時間以上長寿命だったことから、歯車摩耗についてのGWRTPの優位性が示されたといえる。

Table. 4-3-2-3. Wear weight after 48 h and endurance time of driving gear and driven gear injection molded from GF RTP and GWRTP

		GF RTP	GWRTP
Wear weight after 48 h /g	Driving gear	0.038	0.022
	Driven gear	0.037	0.022
Endurance time /hours		62.5	72.8

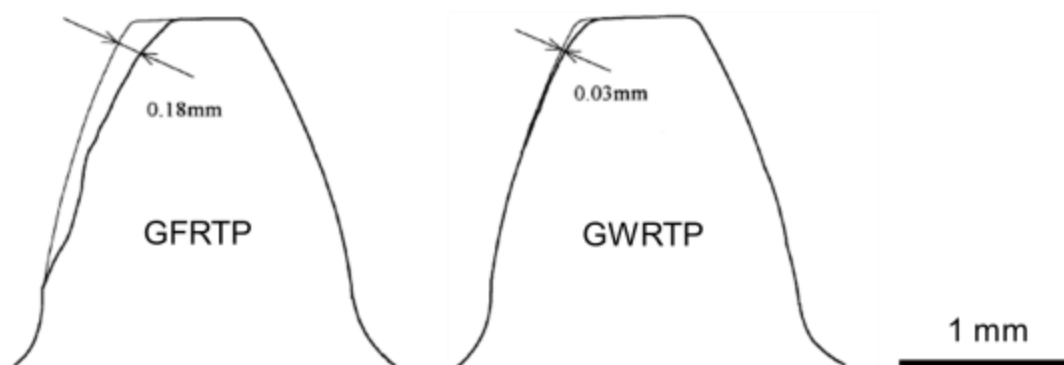


Fig.4-3-2-5 Projected images of the gear tooth after 48 hours and the original profiles

Fig.4-3-2-6は、GF RTP および GW RTP の歯先の X 線 CT 像である。GF RTP では、GF がギヤの歯先表面で同じ方向に並ぶように配置しているが、GW RTP のグラスウールはランダムに配向していることがわかった。

また、グラスウールは、成形品の末端まで密に充填されていた。このグラスウールの特性が成形品の表面を平滑にし、如いては GW RTP の耐摩耗性が GF RTP の耐摩耗性よりも優れていたことの一因であると考えられる。

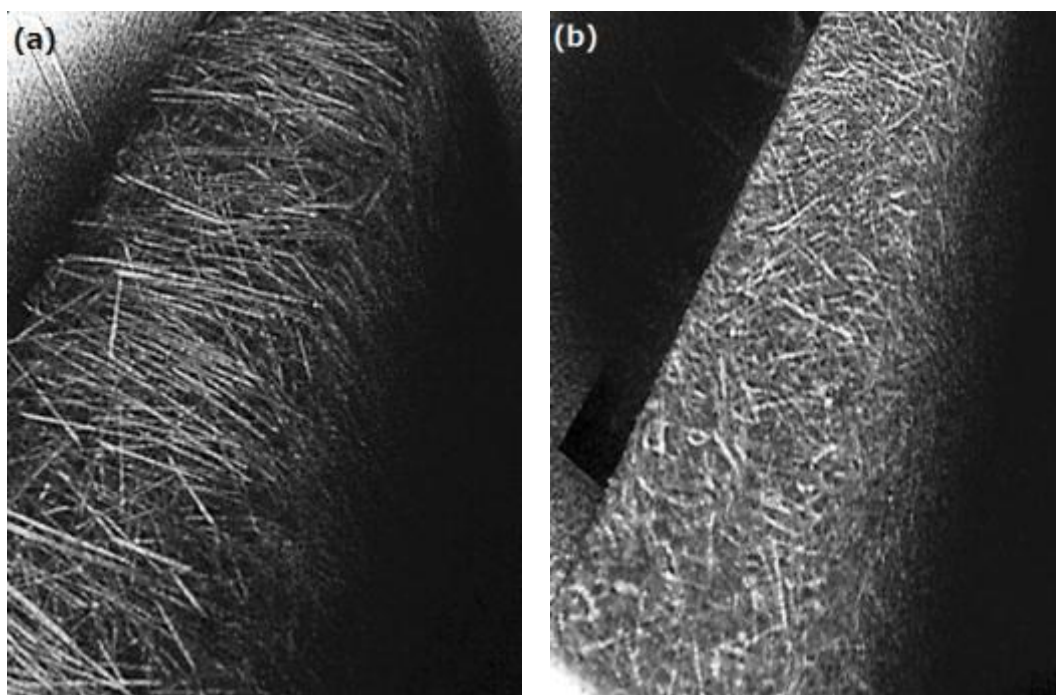


Fig.4-3-2-6 XCT images of the gear tooth (a) GF RTP (b) GW RTP

#### 4-4 まとめ

GF RTP の問題点として、成形品の「表面平滑性」や「耐摩耗性」の悪さが指摘されており、いずれにおいても、グラスファイバの表面浮き出しが原因のひとつになっている。特に、摩擦により表面からはく離した繊維が摩耗粉となることで成形品表面を削ると考えられている。

外観性評価試験において、今回の試料では、現行 GF よりも GW を含む材料のほうが平滑な成形品表面を得やすいことがわかった。したがって、手触り感が良く、直接手の触れる射出成形部品の材料として適していると考えられる。また、このことに関連して、射出成形機の金型等を傷つける度合いが小さくなることも期待される。金型のメンテナンスコストを安く押さえることができ、金型寿命も長くなるので、GF RTP の代替品として GW RTP を用いることによる製造コストダウンが期待できる。

また耐摩耗性評価では、滑り摩耗試験によって、GW RTP の摩耗量は GF RTP の摩耗量よりも少ないことが認められた。この要因として、グラスウール形状（平均繊維径およびアスペクト比）がグラスファイバよりも小さいために、摩耗面の凹凸もより小さく平滑となり、かつ、発生する摩耗粉も細かいことから、GW RTP の表面摩耗は GF RTP よりも小さかった、と考えられる。耐摩耗性が重要となる歯車部品においてもまた、GW RTP の優位性が確認された。GW は繊維の向きが比較的ランダムで、かつ、成形品の末端まで行き渡っていることが X 線 CT により確認された。このことが、GF よりも平滑な面を形成でき、外観性や耐摩耗性の点において優位となったものと考えられる。

本章では、GF RTP の「表面平滑性」と「耐摩耗性」に着目し、GF RTP に対する GW RTP の優位性を明らかにしたが、これら以外にも GW の優位性は考えられる。例えば、繊維径およびアスペクト比が GF に比べて小さいため、成形品の薄肉部や狭小部においても補強効果を得られることが期待される。また、GF の直線的な繊維形状に対して GW のやや湾曲した繊維形状は、射出成形によって生じる繊維異方性の低減につながるのではないかと考えられる。その場合、射出成形品内部での繊維配向が比較的小さいことから、寸法精度が向上し、樹脂の流れ方向/直角方向での強度差を小さくする効果が期待できる。



## 引用文献

- 
- [1] Y. Maeda, T. Kubo: Glass Wool Reinforced Resin: High Quality and Reduced Cost of Mold May Increase the Scope of Application of Plastic Parts. *FOURIN Asia Automotive Intelligence*, vol. 68(2014), pp. 4-9.
- [2] 秋元英郎:「高速ヒートサイクル成形と加触技術」. 科学と工業, 第 84 卷(2010), pp. 197-193.
- [3] 高坂繁行・横山盛之:「特開 2008-8404」, 2008.
- [4] K. Sugauma: Composite reinforced with potassium titanate whisker. *Journal of Materials Science Letters*, (1989), pp. 808-890.
- [5] G.S. Zhuanga, G.X. Suia, H. Menga, Z.S. Suna, R. Yanga: Mechanical properties of potassium titanate whiskers reinforced poly(ether ether ketone) composites using different compounding processes. *Composites Science and Technology*, vol. 67(2007), pp. 1172-1181.
- [6] 森本泰夫:「石綿代替品の発がんメカニズムとハザード評価」. 産業衛生学雑誌, 第 48 卷(2006), pp. 38-43.

## 第5章. グラスウール強化樹脂の性能改善：界面接着性の改質

### 5-1 はじめに

繊維強化樹脂の特性として機械強度は重要な特性である。本研究で得られた GWRTP の射出成形品は、グラスファイバを補強繊維とする GFRTP の射出成形品に比べ表面平滑性や耐摩耗性といった特性に対して優位であることが確認された。しかしながら、引張強さや曲げ強さのような機械特性に関していえば、現在商業的に使用されている市販 GFRTP を上回る結果を得たとは言い難い。その観点から GWRTP ペレットから得られる射出成形品の機械強度はもっと向上させる必要がある。そのためにはグラスウールと樹脂間の界面接着力を強くすることが重要な検討課題だと思われる。

そこで本章では、グラスウールの表面処理剤として、従来のシランカップリング剤による化学的な共有結合に加え、繊維表面に  $\text{SiO}_2$  微粒子を吸着させることにより滑らかな繊維表面を粗面化し、物理的な接着性を付与することで GWRTP の強度を向上させる手法を検討した。またこのとき、 $\text{SiO}_2$  微粒子に対してカリックスアレーン (calixarene) を相互作用させることにより、GWRTP の強度をさらに向上させる手法を検討した。

カリックスアレーン (calixarene) は、芳香族炭化水素がメチレン基を介して数個環状につながったオリゴマーの総称である。カップ型環状構造をとるため、ギリシア語で「杯」を意味する calix と芳香族炭化水素を意味する arene を組み合わせて、calix [n] arene と表記される。間に入る「n」は芳香族炭化水素の数を表す。特に、芳香族炭化水素にレゾルシノール (resorcinol) を用いた環状分子はレゾルシンアレーン (resorcinearene) とよばれ、calix [n] resorcinearene と表記される。1940 年における Niederl と Vogel によって行われたレゾルシノールと脂肪族アルデヒドの反応に関する研究報告以降、レゾルシノールとアルキルアルデヒド (あるいはアリールアルデヒド) 酸性触媒による縮合反応が検討され、今までに長いアルキル鎖を有する calix [4] resorcinearene 誘導体の凝集挙動に関する研究が多く報告されてきた。calix[4]resorcinearene はレゾルシノールの水酸基による親水性部分とレゾルシノール環およびアルキル鎖による疎水性部分の両方をもつ両親媒性の分子であり、アルキル鎖長を変えることで親水・疎水バランスを変えることができるため、

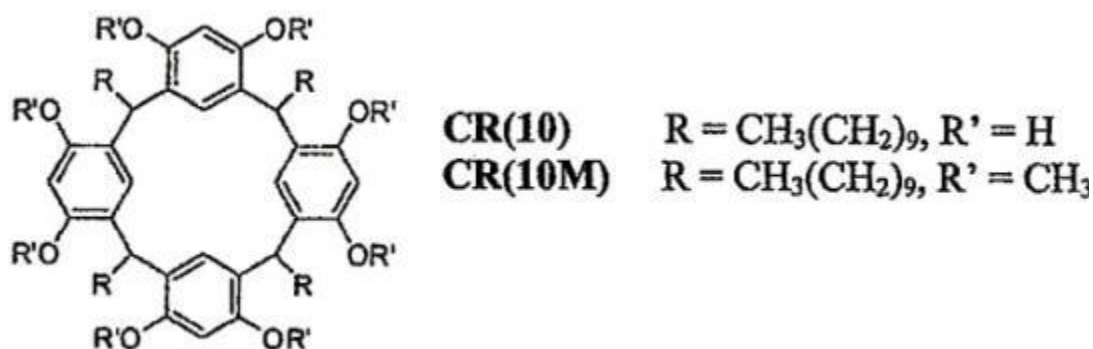


Fig.5-1-1-1 General structure of amphiphilic calix [4] resorcinarenes

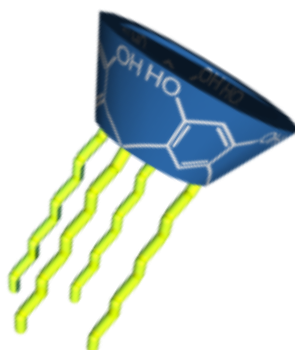


Fig.5-1-1-2 Structural model of CR (10)

calix[4]resorcinarene は自己組織化的に凝集し、ミセル構造やベシクル構造、ラメラ構造を形成することが可能である。界面活性剤のような両親媒性分子は直ちにマイクロ層分離構造を持った集合状態を形成するため、有機分子層と金属・無機表面との界面を制御することが可能であるといわれている。calix[4]resorcinarene の一般的構造を Fig.5-1-1-1 に示す。なお本研究では、検討する calix[4]resorcinarene を CR(n)と略記し、(n) は Fig.5-1-1-1 における R 基の C の数を示すこととする。Fig.5-1-1-2 に CR(10)の立体構造モデルを示すが、CR(10)の環状構造は cone 型の立体配座をとると考えられている。[1-10]

本章ではまず、CR(10)と無機化合物である SiO<sub>2</sub> 微粒子 (粒径 5 -15 nm) の相互作用について評価するため、両者を混合試料における熱的特性を示差走査熱量測定 (Differential scanning calorimetry; DSC) および熱重量測定 (Thermo gravimetric analysis; TGA) より評価した。さらに CR(10)に関して SiO<sub>2</sub> 微粒子と混合したときの

SiO<sub>2</sub> 微粒子の分散状態の評価を動的光散乱法 (Dynamic light scattering; DLS)、透過型電子顕微鏡 (Transmission electron microscope; TEM)、原子間力顕微鏡 (Atomic force microscope; AFM) を用いて行った。そして、CR(10)/SiO<sub>2</sub> 微粒子の混合物をガラスウール表面に吸着させ改質材として使用することで、樹脂とガラスウールとの界面接着性に及ぼす影響を GWRTP の機械強度を測定し検証した。

## 5-2 実験方法

### 5-2-1 CR(10)の合成

Fig.5-2-1-1 に示すように、CR(10)は、レゾルシノール (1, 3-ベンゼンジオール)  $m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$  とウンデカナール (ウンデシルアルデヒド)  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CHO}$  の縮合反応により合成される。[6-8]

以下の手順で合成実験を実施した。100 ml ナスフラスコにウンデカナール (東京化成工業製) を 5.11 g (30 mmol)、レゾルシノールを 3.964 g (36 mmol)、エタノールを 20 ml 加え、室温でこれをスターラにて 5 分間攪拌し、氷浴中で濃塩酸 4.08 ml (0.13 mol) をゆっくり滴下後、更に 5 分間攪拌した。次に、オイルバス中で  $80^\circ\text{C}$ 、30 分間還流攪拌した。反応終了後、パスツールピペットで吸い上げた溶液を約 10 倍量の水に滴下して再沈を行って、黄色の粒状粗生成物を得た。そのまま粗生成物をメタノールに加熱溶解させ、溶液を十分濃縮したところに水をやや濁るまで加えた。これを  $0^\circ\text{C}$  以下で静置した。析出してきた固体部をろ過し、メタノールで洗浄した後に薄い肌色の粒状生成物が 6.623 g (6.36 mmol) 得られた。この生成物の分子構造についてはゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 測定および  $^1\text{H-NMR}$  測定により調べた。NMR では、NMR スペクトロメータ (JNM-ECA500 (500 MHz); 日本電子社製) を用いて、溶媒として重水素化クロロホルム、水素化アセトン、内部標準試料としてテトラメチルシラン (TMS) を用いた。GPC では、高速液体クロマトグラフィー (DP-8020, 東ソー社製) にポリスチレン充填カラム (GPC LF-804x2, 昭和電工社製) および紫外分光光度計 (UV-8011, 東ソー社製; 測定波長 270 nm) を装備したものを室温で使用し、溶出液に THF を用い、流速 1.0 ml/min で測定を行った。

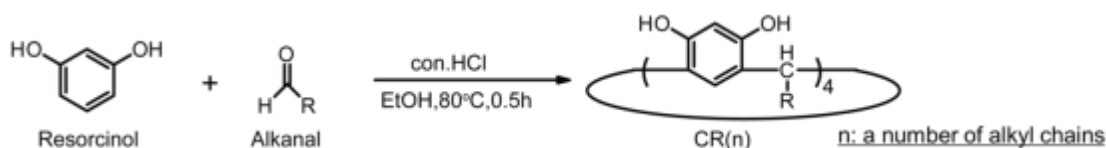


Fig.5-2-1-1 Synthesis of CR (n)

また、CR(10)における OH 基の影響を調べるため、CR(10)の OH 基がすべて  $\text{OCH}_3$  基に変換された CR(10M)の合成も併せて行った。反応スキームを Fig.5-2-1-2 に示す。



nm) (637246-50G; Aldrich 社製 (99.5%)) と 5-2-1 の手順で合成した CR(10)との 1 : 1 の混合物質 2 g、比較のため SiO<sub>2</sub> ナノ微粒子 1 g をそれぞれ秤量し、100 ml イソプロピルアルコール (IPA) (松葉薬品社製) に溶解させた IPA 溶液 2 種 (①2 g CR(10) + SiO<sub>2</sub> (=1 : 1) in 100 ml IPA ②1 g SiO<sub>2</sub> in 100 ml IPA) を調製した。Fig. 5-2-3-1 に示すように、時間経過と共に調製した①、②の試料容器の底に SiO<sub>2</sub> 微粒子が沈降し堆積するため、これら 2 種の試料について、30 分間超音波で攪拌し容器内での SiO<sub>2</sub> 微粒子の分散状態を均一にした後と、24 時間静置した後の 2 回 DLS を行った。

また、上記 2 種 (①2 g CR(10) + SiO<sub>2</sub> (=1 : 1) in 100 ml IPA ②1 g SiO<sub>2</sub> in 100 ml IPA) を TEM グリッド (エラスチックカーボン支持膜 ; 応研商事社) に滴下して自然乾燥後、TEM 観察を行った。観察時の条件は、Accel Voltage 100kV、Beam Current 80  $\mu$ A、Gun Bias 8、Spot Size を 1 とした。

AFM 測定では、CR(10)、SiO<sub>2</sub> 微粒子、CR(10)と SiO<sub>2</sub> 微粒子との 1:1 混合物質の 3 種を分散させたアセトン溶媒をマイカ基板に各々滴下し風乾後、そのマイカ基板表面を DFM (dynamic force microscope) モードで観察した。

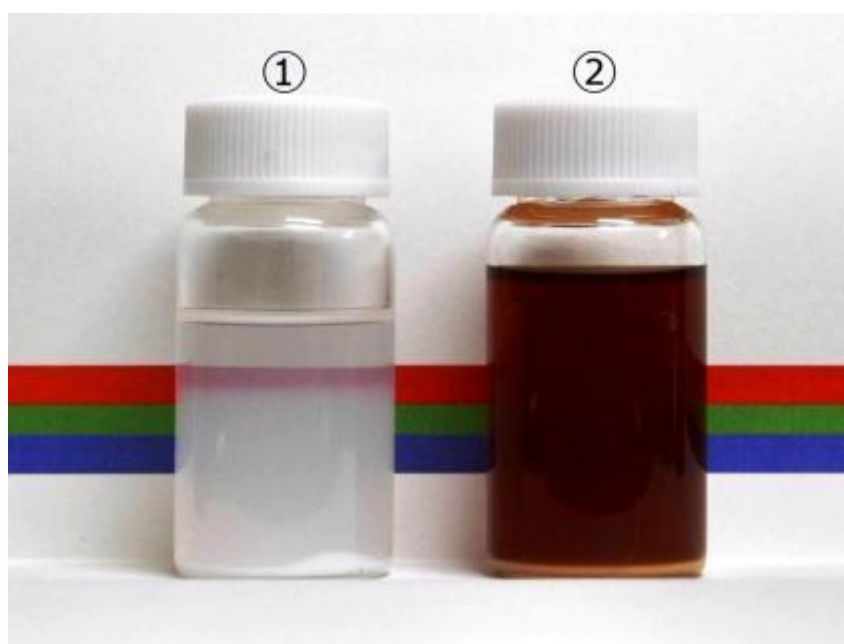


Fig. 5-2-3-1 DLS samples

① 1g SiO<sub>2</sub> in 100 ml IPA ② 2g CR(10)+SiO<sub>2</sub> (=1:1) in 100 ml IPA

#### 5-2-4 グラスウール表面処理および表面観察

250 ml のイソプロピルアルコール (IPA) に、CR(10)の固体粉末を 1.25 g および SiO<sub>2</sub> 微粒子 1.25 g 添加することで溶液状の表面改質剤 I を調製した。次に、遠心法によりスピナーから繊維化されたグラスウールに、バインダースプレーノズルより 3-アミノプロピルトリエトキシシラン (3-APE) (S330; JNC 社製) を含む水溶液を噴霧することにより表面処理を行った。この時、グラスウールに対する 3-APE の重量百分率を 0.24wt% となるように調整した。この後、グラスウールを自然乾燥させた後、表面改質剤をグラスウール 1 kg に対して 50 ml の割合で噴霧し、105 °C に設定した恒温乾燥器で 1 時間以上乾燥した。また、対照実験のため、表面改質剤 I に代え、250 mL の IPA に SiO<sub>2</sub> 微粒子を 1.25 g 添加したものを表面改質剤 II として、あるいは、250 mL の IPA に CR(10)の固体粉末を 1.25 g 添加したものを表面改質剤 III として使用し、それ以外は同様の手順で表面処理したグラスウールも調製した。

また、表面処理したグラスウールの表面を SEM (Miniscope TM3000; 日立ハイテク社製) で観察した。

#### 5-2-5 混練試料作製および強度測定

樹脂との混練装置として二軸混練押出機 (SHJ-36; 南京傑恩特機電有限公司製) を用い、熔融した PA6/66 共重合体 (UBE NYLON 5034MTX; 宇部興産製) に、各々の表面処理済グラスウールを複合形成材料中で 20 wt% となるように設定し、GW RTP ペレットを試作した。このときの二軸混練押出機の設定は、シリンダ温度 230°C から 240°C、スクリュ回転数 240rpm、吐出量 24kg/h とした。

得られたペレットを成形材料にして、射出成形機 (FE 80S 12ASE; 日精樹脂工業製) を用いて JIS K7139 A 型の多目的試験片を (幅 10 mm; 厚さ 4 mm) を作製し、その引張強さを測定した。引張試験機としてオートグラフ (AGS-J; 島津製作所社製) を用い、その測定条件を速度 5.0 mm/min、間隔 115mm、測定本数各 5 本として測定を行った。

また、測定に使用した多目的試験片をカッターで破断し、その破断面を SEM (Miniscope TM3000; 日立ハイテク社製) で観察した。



## 5-3 結果と考察

### 5-3-1 CR(10)の合成

メタノールを用いて再結晶を行った後の生成物について GPC を用いて分子量分布を行ったところ、Fig. 5-3-1-1 に示すように、CR(10)由来と考えられる単一ピークを確認した。その後、 $^1\text{H}$  NMR を用いて分子構造解析を行った。Fig. 5-3-1-2 に示すように、重クロロホルムを溶媒とした  $^1\text{H}$  NMR スペクトルにおいて、a. 9.662-9.337 ppm に水酸基プロトン ( $\text{H}_a$ ) 由来のピークが出現し、b. 7.197 ppm、c. 6.107 ppm に各々アロマティックプロトン ( $\text{H}_b$ 、 $\text{H}_c$ ) の singlet ピークが 2 本現れており、この生成物は *cone* 型の立体配座をとる。また、d. 4.350-4.230 ppm に triplet ( $\text{H}_d$ )、e. 2.385-2.038 ppm に quartet ( $\text{H}_e$ )、f. 1.482-1.060 ppm に multiplet ( $\text{H}_f$ )、g. 0.936-0.776 ppm に triplet ( $\text{H}_g$ ) のピークが現れており、このスペクトルがこれまでの報告例に一致することを確認した。[6-9]

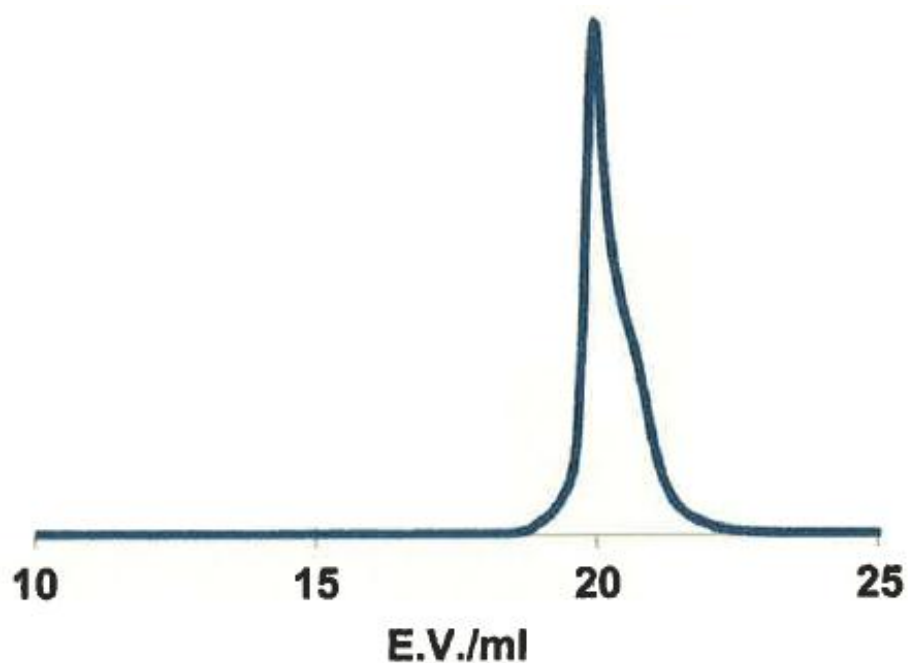


Fig.5-3-1-1 GPC trace of CR (10)

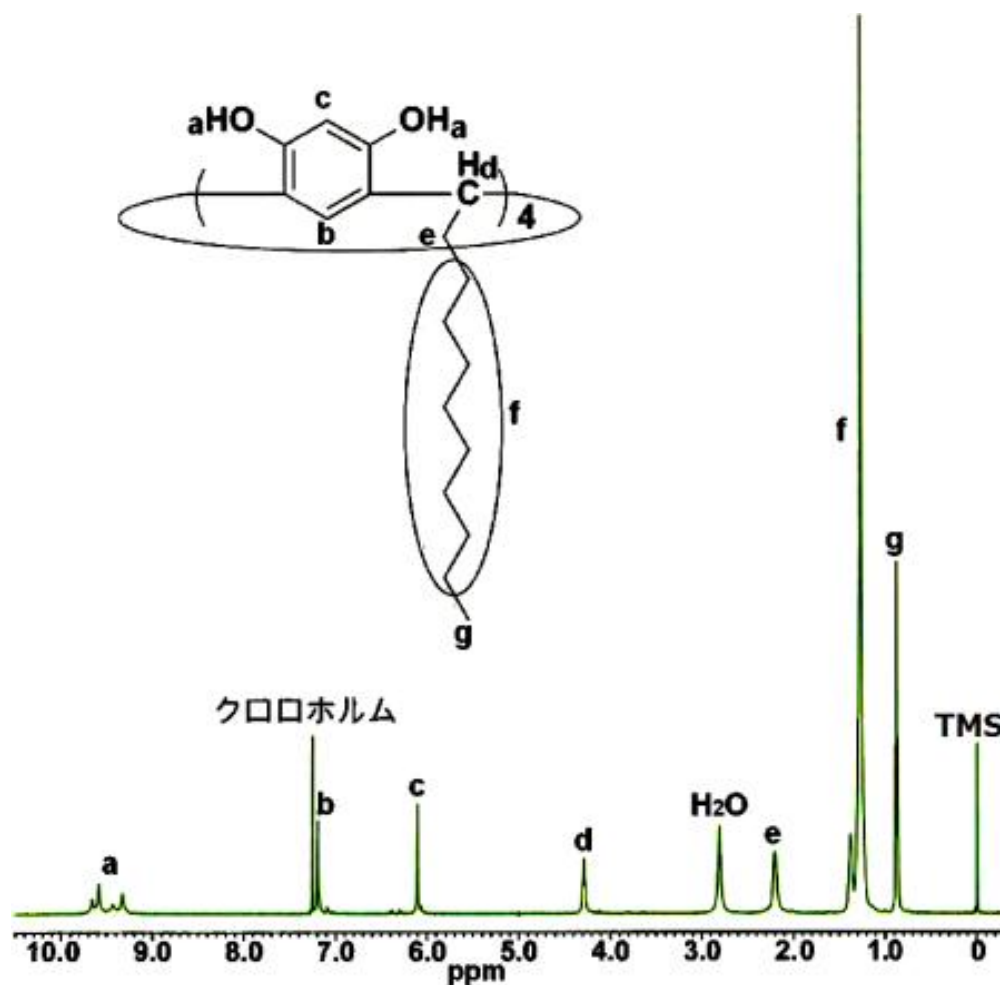


Fig.5-3-1-2  $^1\text{H}$  NMR spectrum of CR (10) in  $\text{CDCl}_3$

また、CR(10)のOH基を $\text{OCH}_3$ 基に変換したCR(10M)についてもGPCおよび $^1\text{H}$  NMRを行った。Fig. 5-3-1-3のGPC結果が示すように、CR(10M)合成過程における反応溶媒不溶部をアセトン洗浄した最終生成物および可溶部を数日放置して得られた析出物のいずれからも同じ箇所において単一のピークが見られた。このことからどちらにおいてもCR(10M)が生成したことがわかった。

次に、 $^1\text{H}$  NMRの結果をFig.5-3-1-4に示す。反応溶媒不溶部から得られたCR(10M)のNMRスペクトルにおいて、a. 3.60 ppmとa. 3.90 ppmに $\text{OCH}_3$ 基におけるプロトン( $\text{H}_a$ )に由来する2本のsingletピークがあり、b, c. 6.175, 6.378, 6.491, 6.964 ppmにアロマティックプロトン( $\text{H}_b$ ,  $\text{H}_c$ )の4本のsingletピークが現れていることから、このCR(10M)の立体配座は*chair*型である。

尚、反応溶媒可溶部から得られた析出物の NMR スペクトルにおいては、a. 3.595 ppm に  $\text{OCH}_3$  基のプロトン ( $\text{H}_a$ ) による singlet ピークが 1 本、6.308 ppm と 6.593 ppm にアロマティックプロトン ( $\text{H}_b, \text{H}_c$ ) の singlet ピーク 2 本が現れたことから、この CR(10M) は *boat* 型の異性体であることがわかった。

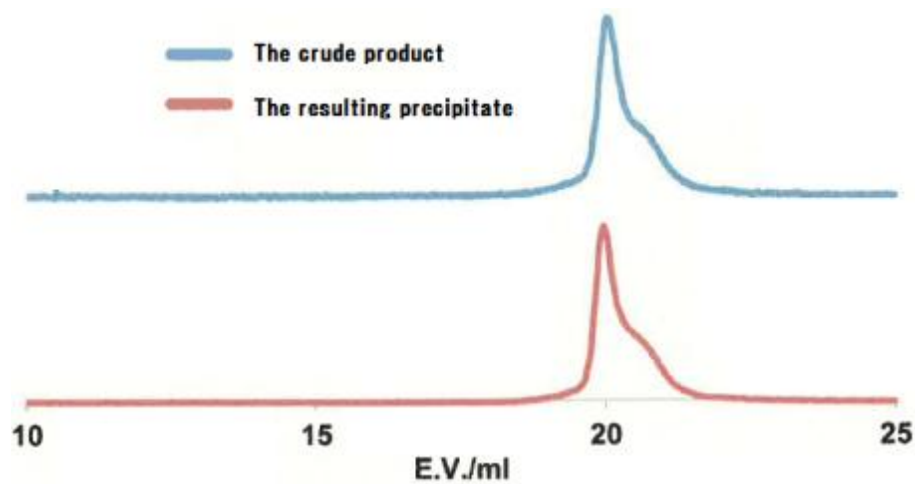


Fig. 5-3-1-3 GPC traces of CR (10M)

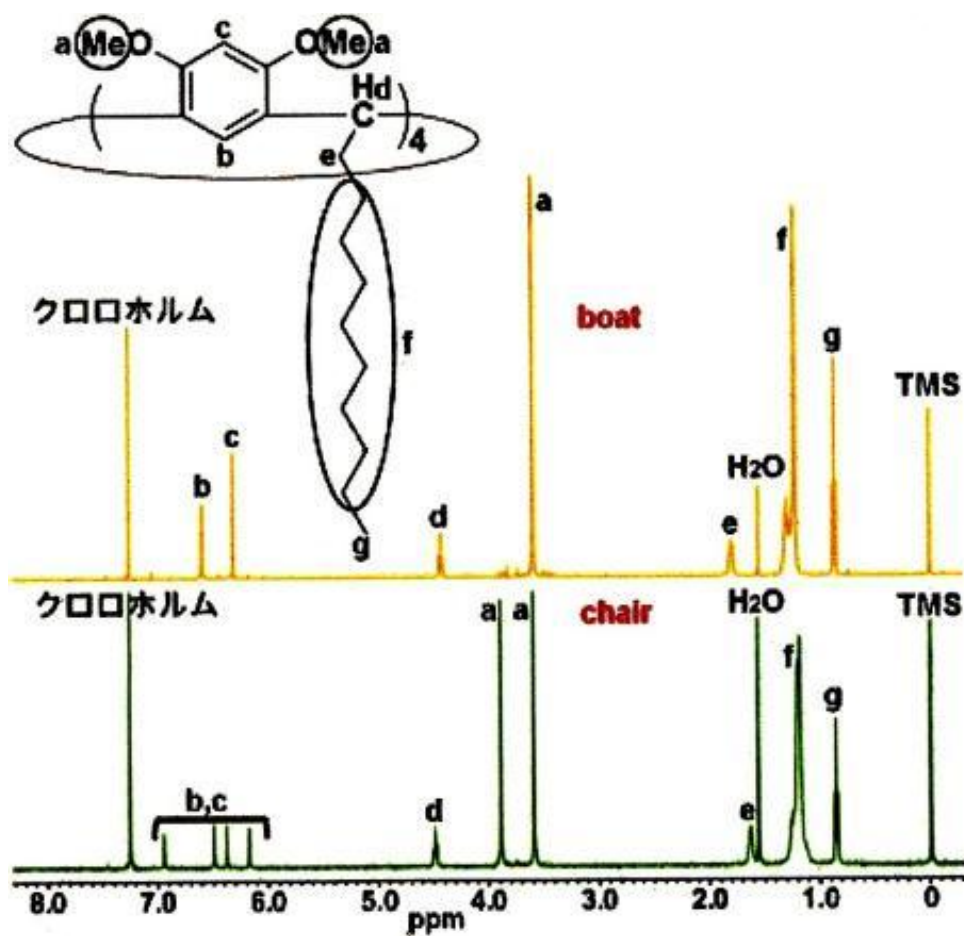


Fig.5-3-1-4  $^1\text{H}$  NMR spectra of boat and chair isomers of CR (10M) in  $\text{CDCl}_3$

### 5-3-2 CR(10)の熱的特性評価

Fig.5-3-2-1 は、CR(10)および CR(10)/SiO<sub>2</sub> 微粒子の混合物質（重量比 1:1）に対して、N<sub>2</sub> ガス雰囲気下において得られた昇温時の DSC 曲線である。尚、測定前に各試料を 120°C までアニーリングした。CR(10)の場合、302°C の位置に単一の鋭い吸熱ピークが得られており、これが CR(10) の融点を示すと考えられる。一方、CR(10)/SiO<sub>2</sub> 微粒子の 1:1 混合物質では、100°C 付近の幅広い吸熱ピークと 320°C に鋭い吸熱ピークの 2 つのピークが得られている。前者はアニーリング後に残っていた吸着水の蒸発に起因するものと考えられ、後者が CR(10) の融点を示すものと考えられる。いずれの試料においても融点では明確な吸熱ピークを示していることから、CR(10) は結晶性が高いものと推察される。CR(10) と CR(10)/SiO<sub>2</sub> 微粒子混合物の DSC 曲線を比較すると、CR(10)/SiO<sub>2</sub> 微粒子混合物では融点手前でやや発熱ピークが出現していることがわかる。この発熱ピークが CR(10) の再結晶化によると考えると、SiO<sub>2</sub> 微粒子との混合で生じた CR(10) の融点上昇は、CR(10) が本来融解する約 300°C を超えてから 320°C に達する迄に CR(10) が単独で融解し、そして SiO<sub>2</sub> 微粒子と相互作用することで新たに熱的に安定な結晶を形成したのではないかと推察される。

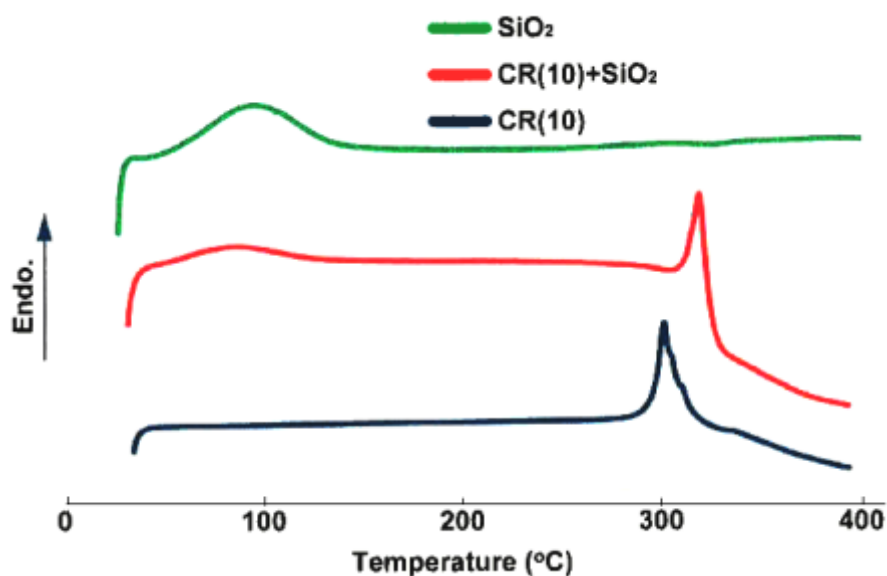


Fig.5-3-2-1 DSC curves of SiO<sub>2</sub> nanoparticle, CR (10) and the mixture of CR (10) and SiO<sub>2</sub> nanoparticle (CR (10) +SiO<sub>2</sub>)

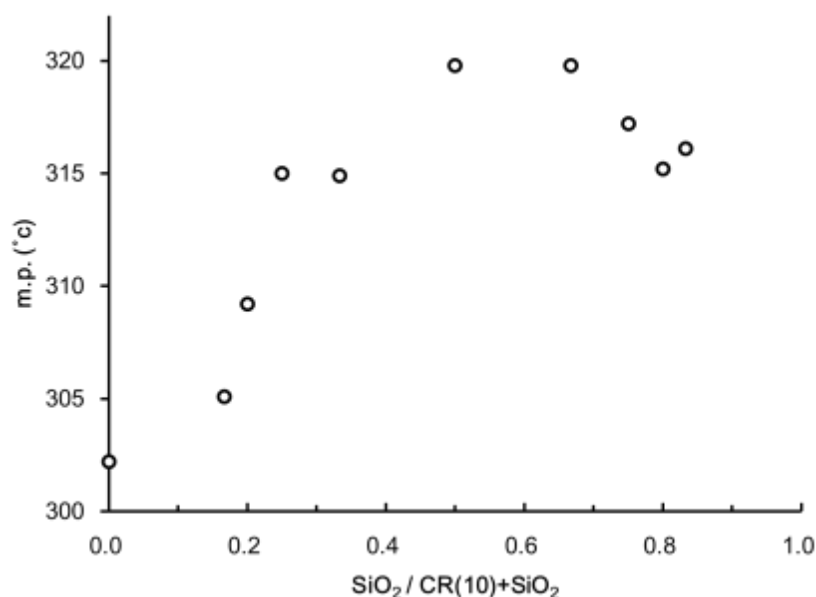


Fig. 5-3-2-2 Melting point of CR (10) in the presence of SiO<sub>2</sub> nanoparticles as a function of content of SiO<sub>2</sub> nanoparticles in the mixture

また、Fig.5-3-2-2 に示すように、共存する SiO<sub>2</sub> 微粒子の混合比を変化させると、重量比 CR(10) : SiO<sub>2</sub> 微粒子 = 1 : 1 までは SiO<sub>2</sub> 微粒子の量を増加させるとそれに伴って融点が上昇する傾向がみられた。従って、CR(10)の融点上昇の度合いには SiO<sub>2</sub> 微粒子の比表面積が関連すると推察される。

Fig.5-3-2-3 は、SiO<sub>2</sub> 微粒子、CR(10)、そして CR(10)/SiO<sub>2</sub> 微粒子混合物質（1 : 1）における昇温時の TGA 曲線である。CR(10)の重量が 5%減少した温度（5%重量損失温度）は、CR(10)単独で 265°C である一方、SiO<sub>2</sub> 共存下では 318°C であり 53°C 上昇していた。従って、DSC 測定同様、TGA 測定においても、SiO<sub>2</sub> 微粒子が共存することにより CR(10)の熱的安定性が向上していることがわかった。

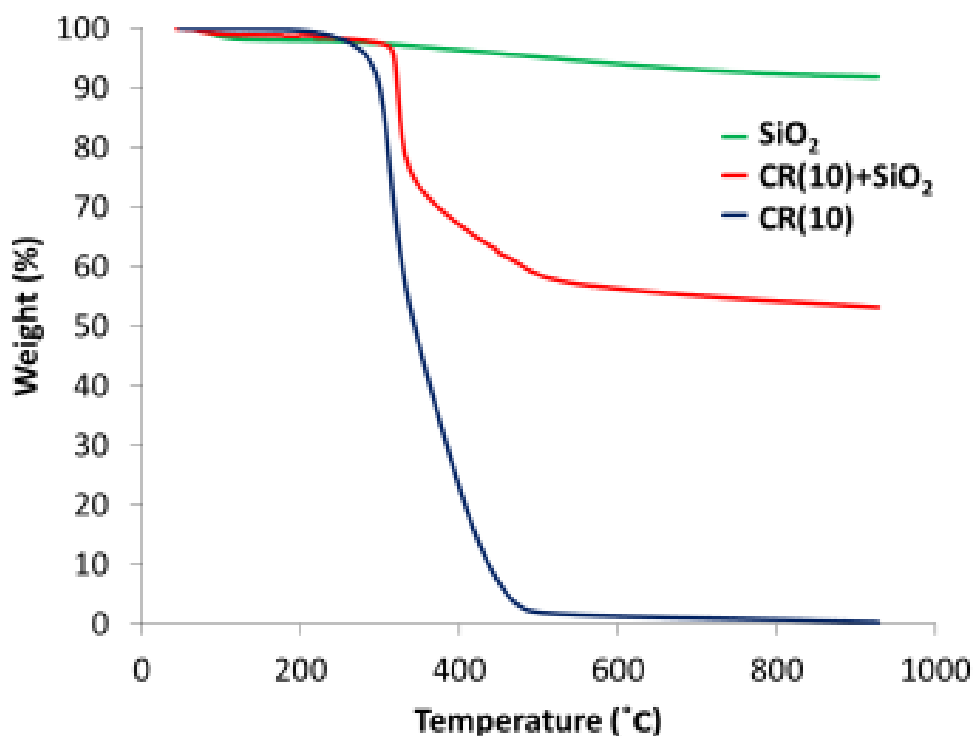


Fig.5-3-2-3 TGA curves of SiO<sub>2</sub>, CR (10),  
and the mixture of CR (10) and SiO<sub>2</sub> nanoparticles (CR (10) +SiO<sub>2</sub>)

CR(10)のOH基をOCH<sub>3</sub>基に変換したCR(10M)およびCR(10M)/SiO<sub>2</sub>微粒子混合物質(1:1)においても同様に、DSCによる融点測定、TGAによる5%重量損失温度の測定を行った。

Table.5-3-2-4にDSC測定結果を示す。見て明らかなように、融点CR(10M)はSiO<sub>2</sub>微粒子と混合しても融点に変化がなかった。尚、反応可溶部から得られたCR(10M)についても同様に、融点の変化はなかった。

また、TGA測定結果をTable.5-3-2-5に示す。SiO<sub>2</sub>微粒子と混合したCR(10)の5%重量損失温度は、単独のCR(10)のそれよりも低く110°Cとなっており、この結果は反応可溶部から得られたCR(10M)についても同様であった。[11]

以上のことから、SiO<sub>2</sub>微粒子共存下のCR(10)で熱的安定性の向上にはCR(10)のOH基が重要な役割を果たしているものと推察される。

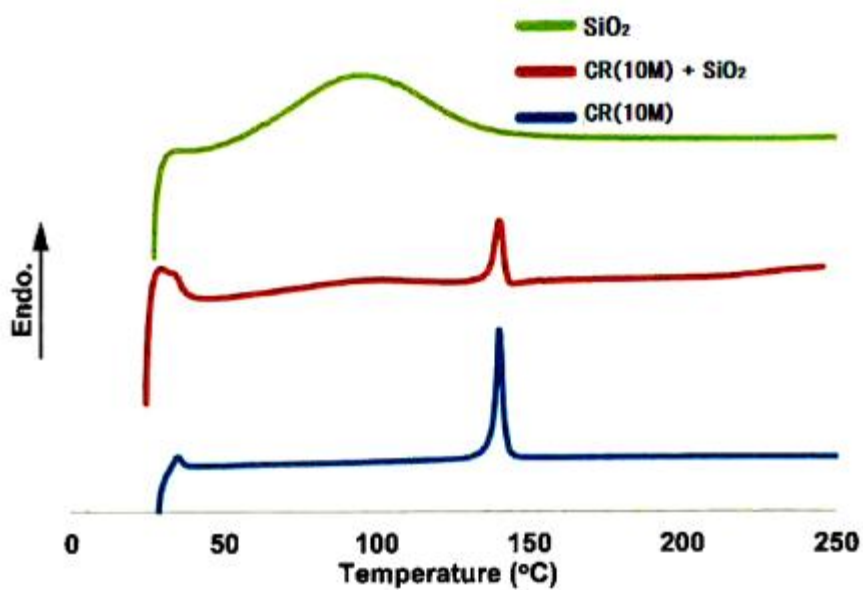


Fig.5-3-2-4 DSC curves of SiO<sub>2</sub> nanoparticle, CR (10M) and the mixture of CR (10M) and SiO<sub>2</sub> nanoparticle (CR (10M) +SiO<sub>2</sub>)

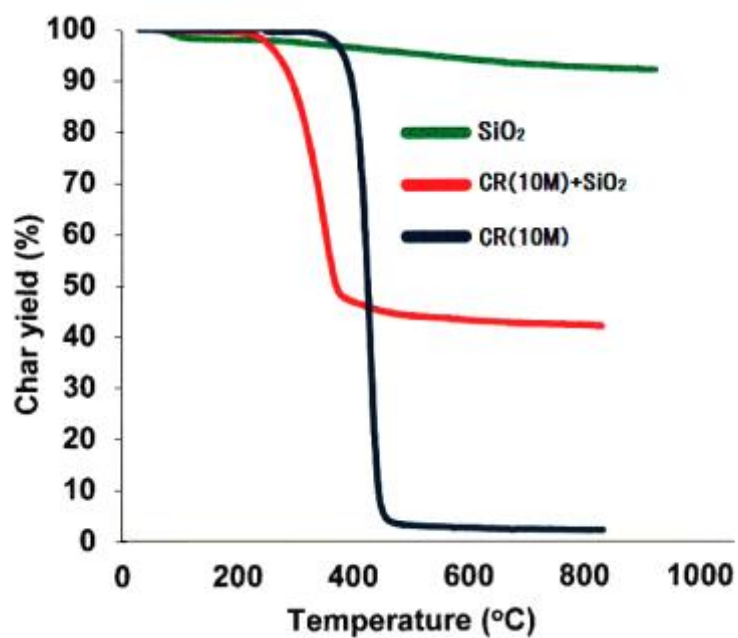


Fig. 5-3-2-5 TGA curves of SiO<sub>2</sub> nanoparticle, CR (10M), and the mixture of CR (10M) and SiO<sub>2</sub> nanoparticle (CR (10M) +SiO<sub>2</sub>)



### 5-3-3 分散状態の評価

DLS で測定した粒径分布の想定結果を Fig. 5-3-3-1 (a) および (b) に示す。Fig. 5-3-3-1 (a) は超音波で試料状態を均一分散させた直後の試料であり、 $\text{SiO}_2$  微粒子の平均粒子サイズは 702 nm、 $\text{CR}(10)+\text{SiO}_2$  微粒子の平均粒子サイズは 480 nm という測定結果が得られた。このことから、IPA 溶媒中において  $\text{CR}(10)$  が  $\text{SiO}_2$  微粒子の凝集を抑制し、分散させ易くする効果があることが示唆される。

Fig. 5-3-3-1 (b) は 24 時間常温で静置した試料の測定結果であり、 $\text{SiO}_2$  微粒子の平均粒子サイズは 306 nm、 $\text{CR}(10)+\text{SiO}_2$  微粒子の平均粒子サイズは 269 nm という値が得られ、(a) の場合同様、 $\text{CR}(10)$  があることで凝集が抑制され、 $\text{SiO}_2$  微粒子の平均サイズが小さくなっているであろうことが確認された。

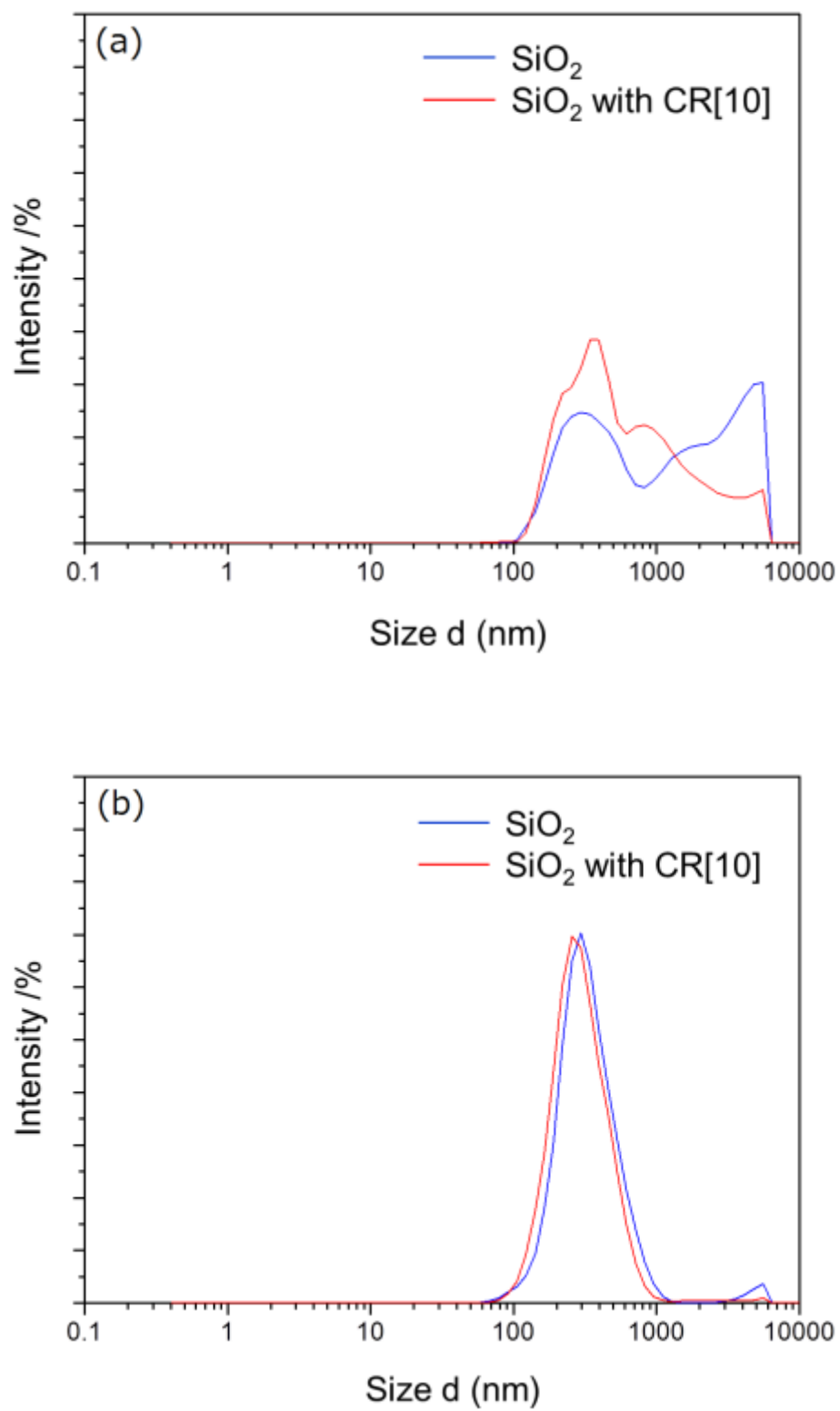


Fig.5-3-3-1 Particle distribution (a) just after mixing (b) one day after mixing

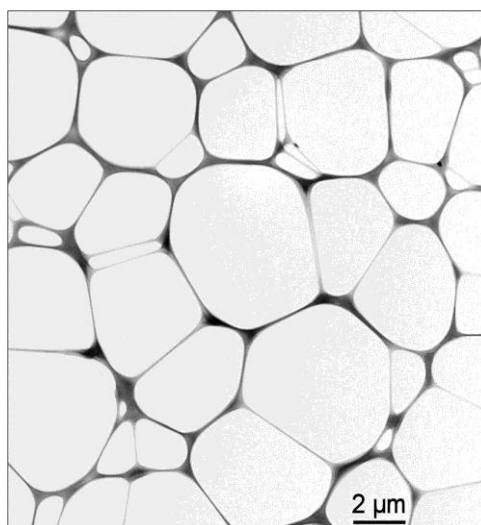


Fig. 5-3-3-2 TEM image of TEM grid

TEM 観察では、試料台として TEM グリッドを用いた。この TEM グリッドはネット状網目構造を持つ開口率 80%程度以上のマイクログリッドであり、そのグリッドサイズはおよそ 3~8 $\mu\text{m}$ 、補強のためのカーボン蒸着（10~15nm 厚）が施してある。TEM グリッドのみを TEM 観察した像を Fig.5-3-3-2 に示す。 [12]

$\text{SiO}_2$  微粒子および CR(10) / $\text{SiO}_2$  微粒子混合物質の TEM 像を Fig.5-3-3-3 および Fig.5-3-3-4 に示す。Fig.5-3-3-3 の TEM 像からわかるように、マイクログリッドに付着している顆粒状物質は  $\text{SiO}_2$  微粒子の凝集物であるといえるが、その凝集は CR(10) / $\text{SiO}_2$  微粒子混合試料のほうが明らかに小さい傾向にあることが確認された。このことは IPA 溶媒中において、 $\text{SiO}_2$  微粒子同士の凝集が CR(10)により抑制され分散していたことを示唆しており、DLS 測定結果の解釈に一致する。

Fig.5-3-3-4 は両試料を 15 万倍で拡大観察した TEM 像であるが、いずれの TEM 像においても平均約 20nm の顆粒状物質が最小であると考えられる形態を確認できた。

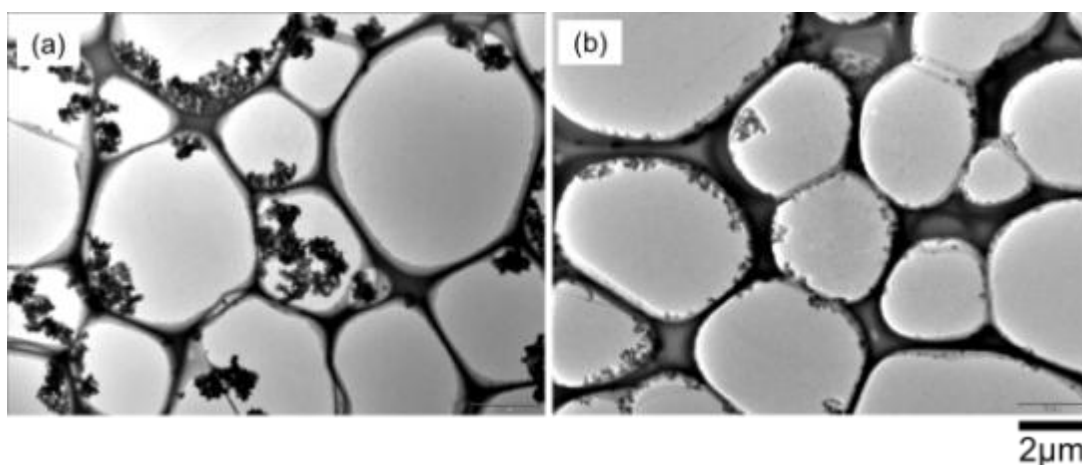


Fig.5-3-3-3 TEM images (x 15,000)

(a) SiO<sub>2</sub> nanoparticle (b) the mixture of CR (10) and SiO<sub>2</sub> nanoparticle

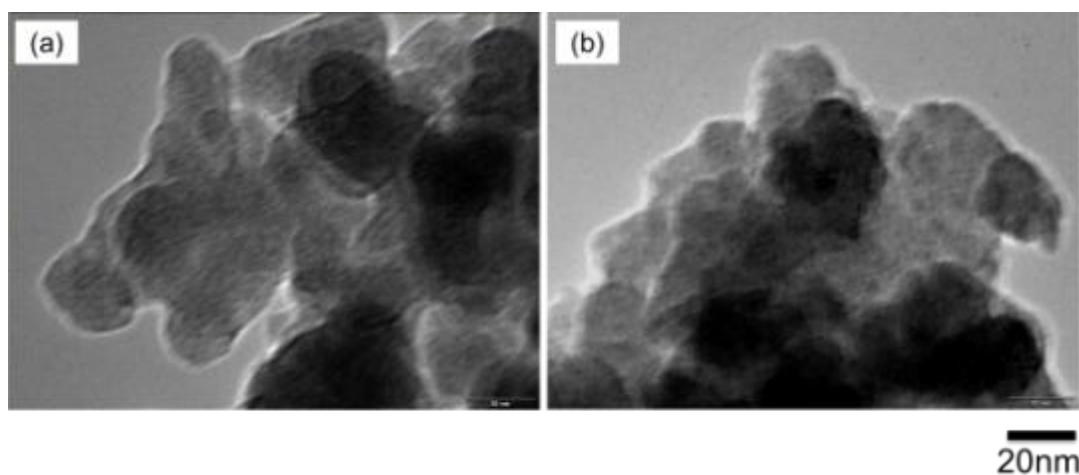


Fig.5-3-3-4 TEM images (x 150,000)

(a) SiO<sub>2</sub> nanoparticle (b) the mixture of CR (10) and SiO<sub>2</sub> nanoparticle

Fig.5-3-3-5 は、アセトン溶媒中に分散していた CR(10)、および SiO<sub>2</sub> 微粒子、CR(10)/SiO<sub>2</sub> 微粒子混合物質の AFM 観察像と、各々 AFM 観察像における黒線で示した箇所  
のクロスセクション図である。CR(10)、SiO<sub>2</sub> 微粒子に関してそれぞれの高さ解析から  
平均サイズを求めたところ、それぞれ 25nm、20nm だった。一方、CR(10)と SiO<sub>2</sub>

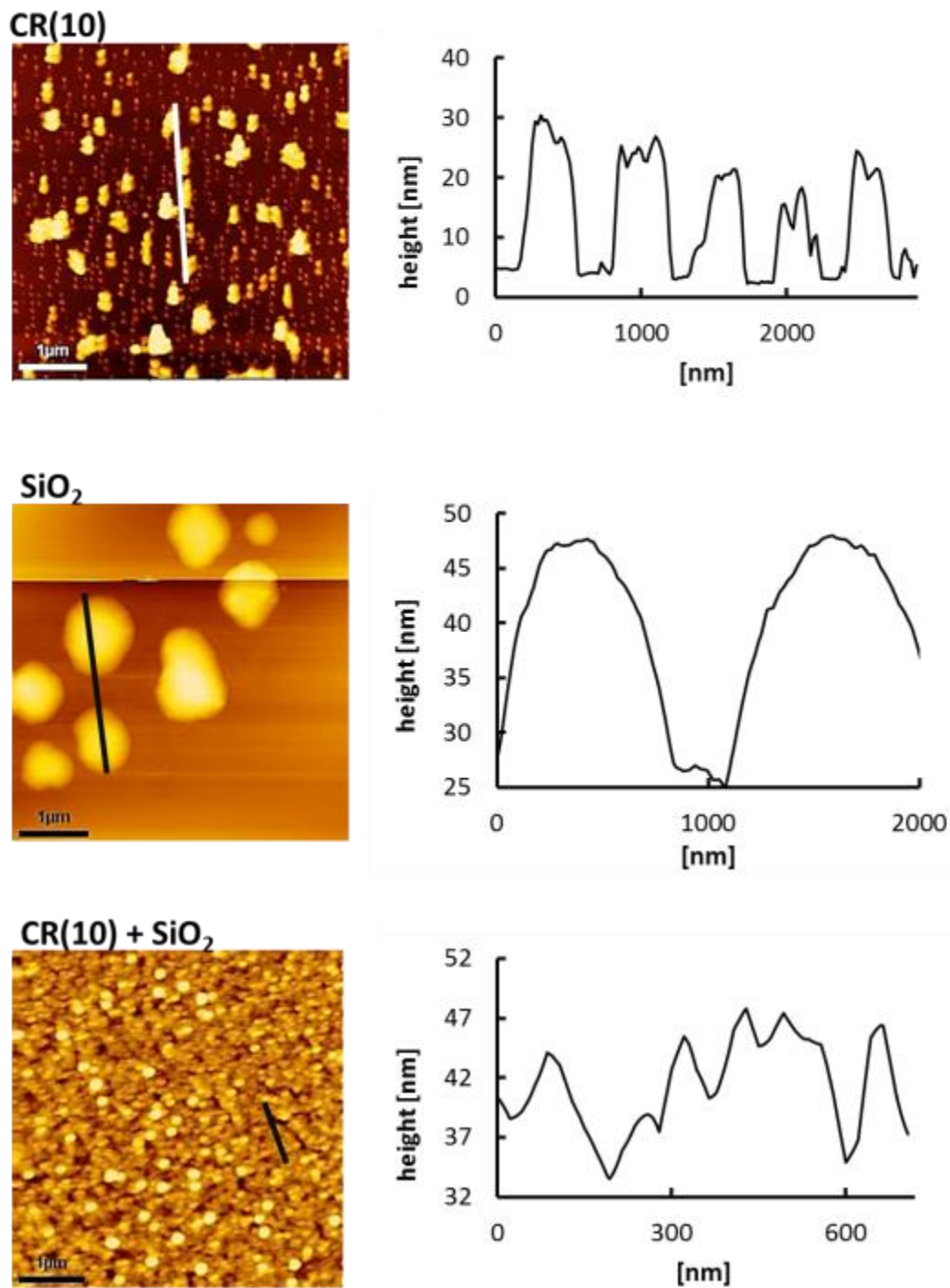


Fig.5-3-3-5. AFM images and cross section

微粒子を混合した CR(10) /SiO<sub>2</sub> 微粒子混合物質の平均サイズは 15nm だった。

以上の結果より、IPA やアセトンのような溶媒中において、CR(10)が SiO<sub>2</sub> 微粒子の凝集を抑制し分散させる効果があることは明らかである。

例えば、Fig.5-3-3-6 に示すように CR(10)と SiO<sub>2</sub> 微粒子とが OH 基を介して水素結合により相互作用し、CR(10)同士が SiO<sub>2</sub> 微粒子を取り囲むことで SiO<sub>2</sub> 微粒子同士の凝集を防いでいるのではないかと考えられる。

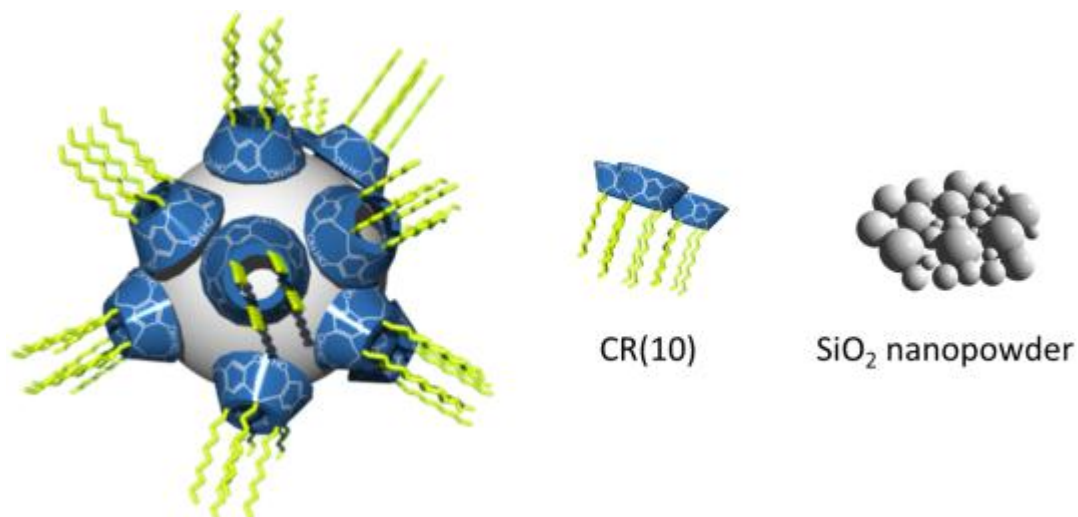


Fig.5-3-3-6. image of CR (10)/SiO<sub>2</sub>

#### 5-3-4 表面処理されたグラスウールの観察

表面処理後のグラスウール表面の SEM 観察結果を Fig. 5-3-4-1、Fig. 5-3-4-2 に示す。試料 2-1、試料 2-2 の繊維はいずれも滑らかな表面をしていることがわかる。一方、試料 2-3 では  $\text{SiO}_2$  と思われる物質が大きく凝集した状態で付着しており、試料 2-4 では  $\text{SiO}_2$  微粒子が細かく分散した状態で付着している状態が確認できた。

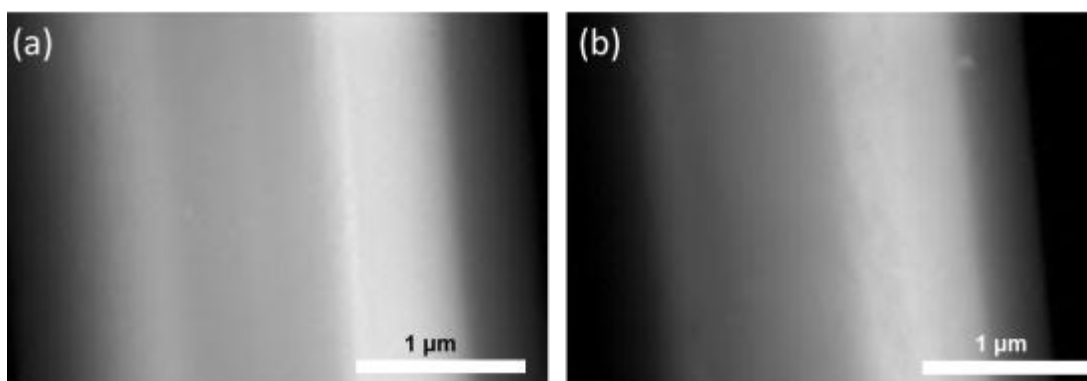


Fig.5-3-4-1. SEM image of the fiber surface

(a) 3-APE treatment

(b) 3-APE treatment with CR(10)

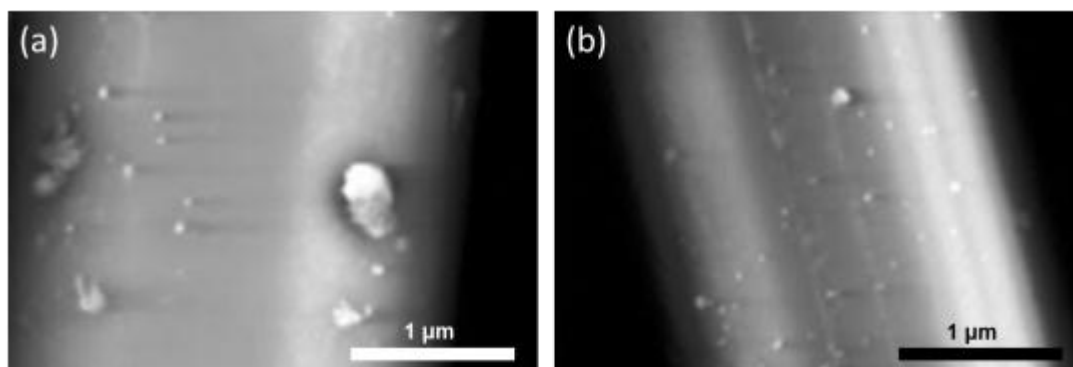


Fig.5-3-4-2. SEM image of the fiber surface

(a) 3-APE treatment with  $\text{SiO}_2$

(b) 3-APE treatment with CR(10)/ $\text{SiO}_2$

### 5-3-5 強度測定

作成した試験片条件を Table5-3-5-1 に示す。また、それら試験片における引張試験結果を Fig.5-3-5-1 に示す。まず試料 1 がグラスウールを含まない樹脂単独の試験片であり、試料 2-1 から 2-4 が、各々表面処理を変えた GW を 20%混練して試作したペレットを射出成形して得られた試験片である。試料 2-1~2-4 は各々、アミノシラン処理のみ、アミノシラン処理したグラスウールに CR(10)を表面処理したもの、アミノシ

Table5-3-5-1

Glass wool ratio (wt %) and glass wool surface treatments of the samples

Sample	GW content Ratio / wt%	Glass wool surface treatment	
		Silane coupling agent	additive
1	0		
2-1	20	3-APE	none
2-2	20	3-APS	CR(10)
2-3	20	3-APS	SiO <sub>2</sub> nanoparticle
2-4	20	3-APS	CR(10)/SiO <sub>2</sub> nanoparticle

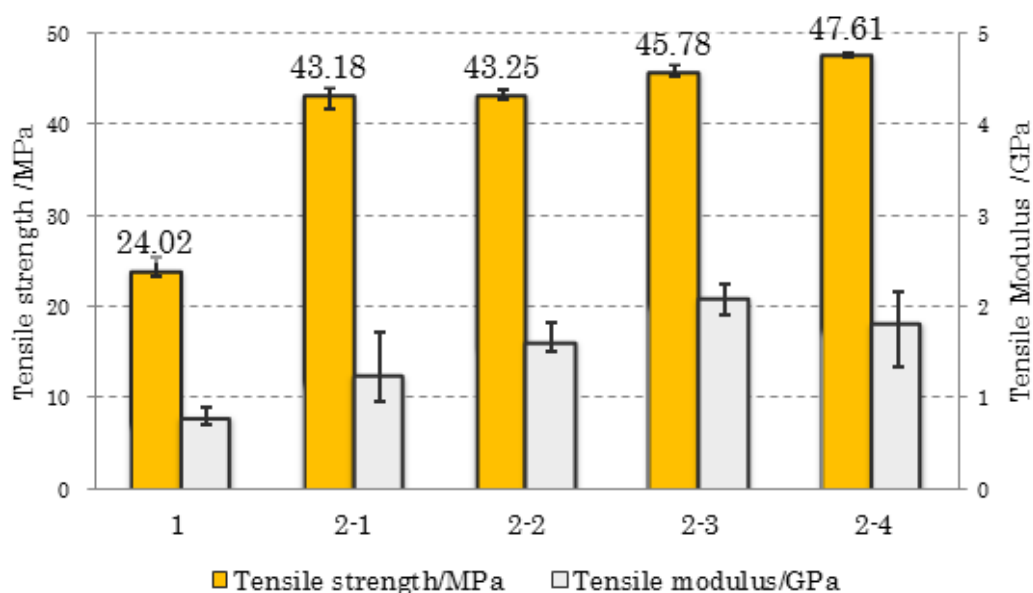


Fig. 5-3-5-1 Tensile strength and tensile modulus of PA6 and composite samples



ラン処理したグラスウールに  $\text{SiO}_2$  微粒子を表面処理したもの、そして、アミノシラン処理したグラスウールに  $\text{CR}(10)/\text{SiO}_2$  微粒子混合物質を表面処理したものとなる。

樹脂単独の試料 1 の引張強さが 24.0 MPa であるのに対して、試料 2-1~2-4 の引張強さは各々 43.2MPa、43.3MPa、45.8MPa、47.6MPa であり、いずれにおいても高い引張強さを示した。このことからアミノシラン処理したグラスウールによる補強効果はあったといえるが、その中でも、 $\text{SiO}_2$  微粒子および  $\text{CR}(10)/\text{SiO}_2$  微粒子混合物質で表面処理した試料 2-3 および 2-4 は、アミノシラン処理だけの試料 2-1 に比べ、引張強さがそれぞれ約 6%、約 10%高い値を示している。尚、引張弾性率は、試料 1 が平均 0.8GPa であり、試料 2-1~2-4 は各々の平均値が 1.26GPa、1.63GPa、2.10GPa、そして 1.84GPa という結果を得た。一般的に複合材料の弾性率は、構成する繊維の体積含有率だけに基づくことが知られている。[13] 試料 2 はどれも 20wt%のグラスウールを含む複合材料であるから、試料 2 の引張弾性率における平均値の差は測定誤差が大きかったことによるものと考えられる。

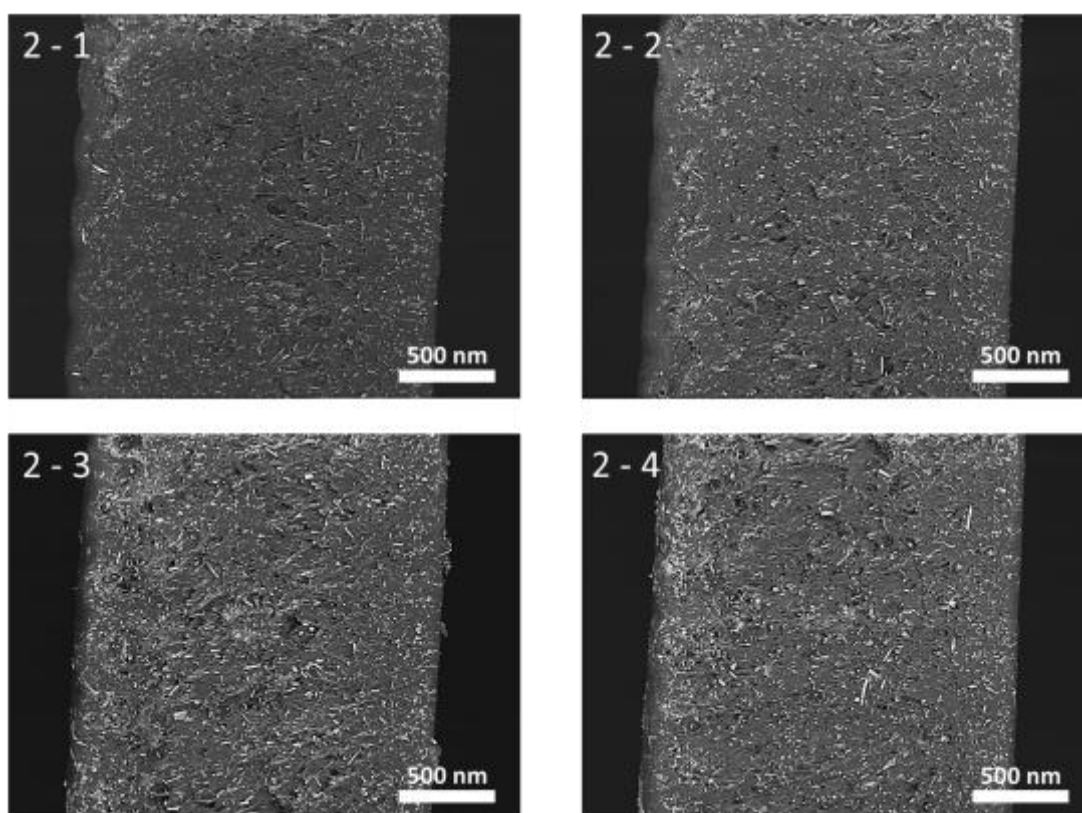


Fig.5-3-5-2 cut surfaces of the PA6/GW composite samples

各引張試験片の破断面における SEM 観察像を Fig.5-3-5-2 に示す。試験片間に大きな違いは見受けられず、グラスウールが偏っていたり異方性をもっていたりすることはどの試験片においても確認できなかった。従って、引張試験によって得られた引張強さの強弱は、界面接着性の違いにやはり起因するものと考えられる。「SiO<sub>2</sub>表面処理」および「CR(10)/SiO<sub>2</sub>表面処理」で強度が特に向上した要因としては、繊維表面の SiO<sub>2</sub>微粒子により、樹脂との物理的な引っ掛かりが生じて樹脂からの繊維抜けを抑制されたのではないかと考えられる。

さらに、「CR(10)/SiO<sub>2</sub>表面処理」のほうが高強度だった理由については、恐らく SiO<sub>2</sub>微粒子だけでは凝集体になりやすく、そのような凝集体が応力を受けて崩れるために十分な材料強度を得られなかったのではないかと、一方、CR(10)/SiO<sub>2</sub>では、Fig.5-3-5-3 で模式的に図示したように、SiO<sub>2</sub>微粒子がより細かく小さく分散吸着するため、樹脂との密着性が高くなり接着力が上がったものと推察される。

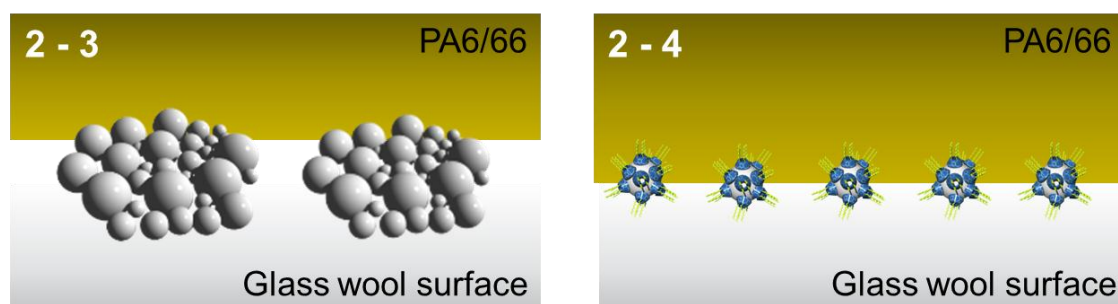


Fig.5-3-5-3 Inter face models between PA6/66 and Glass wool  
in the case of sample2-3 and sample2-4

#### 5-4 まとめ

---

本章では、グラスウールの表面処理として繊維表面に  $\text{SiO}_2$  微粒子を吸着させることにより滑らかな繊維表面を粗面化し、物理的な接着性を付与することで GWRTP の強度を向上させる手法を検討した。またこのとき、 $\text{SiO}_2$  微粒子と calix [n]

resorcinarene の一種である CR(10)との相互作用を評価し、この両者の混合物質をグラスウールの表面処理に応用することで、GWRTP のさらなる強度向上を試みた。

CR(10)と  $\text{SiO}_2$  微粒子の混合物質における熱的特性において、混合物中の CR(10)の融点上昇が確認された。また、熱重量測定 (TGA) でも  $\text{SiO}_2$  微粒子の混合物中において CR(10)の重量損失温度の上昇が確認された。一方、CR(10)の OH 基を  $\text{OCH}_3$  基に変換した CR(10)[-OMe]において、 $\text{SiO}_2$  微粒子との混合物における融点上昇などの熱的性質の向上はみられなかった。これは CR(10)の熱的性質が向上した要因が OH 基の存在にあることを示唆している。

CR(10)/ $\text{SiO}_2$  微粒子混合物質における  $\text{SiO}_2$  微粒子の分散状態の評価に関しては、DLS、TEM、AFM を用いて大きさを比較した。結果的に、 $\text{SiO}_2$  微粒子単独よりも CR(10)/ $\text{SiO}_2$  微粒子混合物質のほうが細かく分散していることがわかった。これは、CR(10)が  $\text{SiO}_2$  微粒子を取り囲んで  $\text{SiO}_2$  微粒子同士の凝集を抑制し、分散させているためだと考えられる。

そして、CR(10)/ $\text{SiO}_2$  微粒子混合物質を GW 表面処理に使用し、GW 強化 PA6 の機械強度 (引張強さ) が向上するかどうか検討した。その結果、CR(10)/ $\text{SiO}_2$  微粒子混合物質を GW に表面処理することでグラスウール表面を粗面化し、GW 強化 PA6 の引張強さが向上することを確認できた。

## 引用文献

- 
- [1] J. B. Niederl, H. J. Vogel: Aldehyde - Resorcinol Condensations. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 9(1940), pp. 2512-2514.
- [2] D. C. Gutsche: "Calixarenes", Monographs in Supramolecular Chemistry. *The Royal Society of Chemistry*, 1989.
- [3] J. Vicens, V. Böhmer: Calixarenes: A Versatile Class of Macrocyclic Compounds. *KluwerAcademic Publishers*, 1991.
- [4] D. C. Gutsche: "Calixarenes Revisited", Monographs in Supramolecular Chemistry. *The Royal Society of Chemistry*, Cambridge, 1998.
- [5] J. A. Petrella, L. C. Raston: Calixarenes as platforms for the construction of multimetallic complexes, *Journal of Organometallic Chemistry*, vol. 24(2004), pp. 4125-4136.
- [6] Y. Koide: Studies of collectoers. XIII. The selective flotation of cesium ion with resorcinol-type calix[4]arenes with alkali side chains. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 66(1993), pp. 2137-2142.
- [7] K. Sugiyama, Y. Koide, K. Esumi: Aqueous Properties of Resorcinol-type Calix[4]arenes Bearing Four Alkyl Side Chains. *Langmuir*, vol. 12(1996), pp. 6006-6010.
- [8] Y. Tanaka, M. Miyachi, Y. Kobuke: Selective Vesicle Formation from Calixarenes by Self-Assembly. *Angewandte Chemie International Edition*, vol38(1999), pp504-506.
- [9] E. Kh. Kazakova, Yu. E. Morozova, A. V. Prosvirkin, E. F. Gubanov, T. V. Timoshina, A. A. Muslinkin, W. D. Habicher, A. I. Konovalov: Self-Association of Octaaminoamide Derivatives of Calix[4]resorcinarene in Aqueous Medium and Efficient Gelation of Aqueous Solution. *Colloid Journal*, Vol. 66(2004), pp. 153-159.
- [10] Z. Ma, F. Zaera: Organic chemistry on solid surfaces, *Surface Science Reports*, vol. 61(2004), pp. 229-281.
- [11] D. Barbier, D. Brown, A. Grillet, S. Neyertz: Interface between

end-functionalized PEO oligomers and a silica nanoparticle studied by molecular dynamics simulations. *Macromolecules*, vol. 12(2004), pp. 4695-4710.

- [12] 株式会社ステム：(株)ステムのホームページ.  
<http://www2.tbb.t-com.ne.jp/stem.stem/index.html>. (引用日: 2015年1月16日)
- [13] D. ハル, W. T. クライン：『複合材料入門』. 培風館, 1996.

## 第6章. 総括

ガラス繊維は、製造方法の違いによりガラス長繊維（グラスファイバ）とガラス短繊維（グラスウール）に大別される。グラスファイバの主な用途は、複合材料における強化材であり、グラスウールの主な用途は、断熱・保温・吸音材である。ガラス繊維強化熱可塑性樹脂は、グラスファイバを強化材とすることにより、軽量で強度の高い成形材料として実用化されている。しかしながら、成形品表面に繊維が浮き出して外観不良を起こしたり、浮き出た繊維がデブリとなって成形品を摩耗させたり、成形装置を損傷させたりする欠点がある。ガラス繊維強化熱可塑性樹脂のこのような欠点は、細繊維化によって克服できると考えられる。

そこで本研究では、樹脂と繊維との界面における物理的および化学的接着性に着目し、遠心法により経済的に細繊維化できるグラスウールを熱可塑性樹脂の強化材として応用し、その有効性を検討した。さらにグラスウール強化熱可塑性樹脂の機械強度を向上させるため、グラスウールの新たな表面処理方法を検討した。

第1章「緒言」において、グラスファイバとグラスウールにおける製造方法や形状、用途等の違いを概説し、次に、本研究の目的と論文の構成について述べた。

第2章「グラスウールと熱可塑性樹脂との混練試料作製および評価」では、グラスウールと樹脂との混練試料をラボプラストミルミキサ装置で作製し、その強度測定を行うことにより強化材としてのグラスウールの補強効果を評価した。グラスウールの表面処理剤として、シランカップリング剤とエポキシ系樹脂エマルジョンを使用した。汎用樹脂であるポリプロピレン (PP) にそのグラスウールを 30wt%混練した試料は、母材の PP と比較して引張強さが約5割向上した。同様に、ポリブチレンテレフタレート (PBT) にグラスウールを 30wt%混練した試料でも、母材の PBT と比較して引張強さが約3割向上した。このような結果から、補強材としてのグラスウールの効果を確認することができた。

第3章「射出成形材料（ペレット）の製造方法」では、グラスウール強化熱可塑性樹脂ペレットの製造方法を検討した。従来、グラスファイバ強化熱可塑性樹脂ペレットは、二軸混練押出機により工業的に製造される。しかしながら、この押出機で使われる供給フィーダでは嵩高いグラスウールを安定して二軸混練押出機側へ供給することは困難であった。そこで、押込スクリュおよびグラスウール加熱用のヒータを搭載

したグラスウール専用供給フィーダを開発することにより二軸混練押出機でのペレット製造に成功した。また、グラスウールを予熱することにより混練時の繊維の折損を抑えられるため、ペレット内のグラスウール繊維長を長く確保できることを明らかにした。

第4章「グラスウール強化熱可塑性樹脂の評価」では、従来のグラスファイバ強化熱可塑性樹脂に対して、成形品の外観性、耐摩耗性が優れていることを確認した。それら優位性は、グラスファイバよりもグラスウールのほうが微細な繊維であるために成形品表面の凹凸が小さいこと、成形品の末端まで繊維が行き渡っていることに起因すると考察した。

第5章「グラスウール強化熱可塑性樹脂の性能改善；界面接着性の改質」では、グラスウール熱可塑性樹脂の機械強度をさらに向上させるため、 $\text{SiO}_2$ 微粒子を用いたグラスウール表面処理方法を検討した。レゾルシノールの環状オリゴマーである両親媒性カリックス [4]レゾルシンアレーン (CR(10)) は、 $\text{SiO}_2$ 微粒子との相互作用によりその融点が上昇し、また、溶媒中において  $\text{SiO}_2$ 微粒子の凝集を抑制し分散させる効果があることを明らかにした。この CR(10)と  $\text{SiO}_2$ 微粒子との混合物質をグラスウールの表面処理剤として使用した。そして、ポリアミド 6 (PA6) とポリアミド 66 (PA66) の共重合体を母材とするグラスウール強化熱可塑性樹脂を試作し、その機械強度を評価した。その結果、CR(10)と  $\text{SiO}_2$ 微粒子との混合物質を塗布したグラスウールのほうが、 $\text{SiO}_2$ 微粒子だけを塗布したグラスウールよりも高い補強効果をもつことが確かめられた。このことについて、CR(10)により分散化した  $\text{SiO}_2$ 微粒子がグラスウールに細かく吸着してグラスウール表面を粗面化することにより、樹脂とグラスウールとの密着性を悪化させることなく界面接着性を向上させたことに起因すると考察した。

第6章「総括」では、本研究を要約し、本論文の結論とした。

## 研究業績

### 査読論文 計 3 報

---

- 1 著者 Masaya Tsukamoto, Toru Murakami, Yukio Yoshimura, Yuichiro Kuroki, Tomoichiro Okamoto and Masasuke Takata  
 題目 Evaluation of the tensile strength of polypropylene-based composites containing glass wool  
 掲載誌 Materials Letters, Volume 132, 1 October 2014, Pages 267-269
- 2 著者 Masaya Tsukamoto, Yukio Yoshimura, Yuichiro Kuroki, Tomoichiro Okamoto and Masasuke Takata  
 題目 Evaluation of Wearing Properties of Polyamide 66 Containing Glass Wool  
 掲載誌 Advances in Science and Technology Vol. 89 (2014) pp 151-155
- 3 著者 Tada-aki Yamagishi, Yoshihiro Nakazumi, Masaya Tsukamoto, Tomoki Ogoshi, and Yukio Yoshimura  
 題目 Thermal behavior of amphiphilic calix[4]resorcinarene in the presence of silica nanoparticles  
 掲載誌 Chemistry Letters (<http://dx.doi.org/10.1246/cl.141109>)

### 特許 計 5 件（登録 3 件、係属中 2 件）

---

- 1 出願人 マグ・イゾベール株式会社  
 発明者 佐野修二、塚本雅也、寺上健一郎、村上徹  
 発明の名称 複合成形材料  
 出願番号 特願 2010-50390  
 公開番号 特開 2011-183638  
 特許第 5416620 号



- 2 出願人 マグ・イゾベール株式会社、藤田鉦則  
発明者 藤田鉦則、塚本雅也、村上徹  
発明の名称 複合形成材料、表面処理したガラス短繊維及び複合形成材料の製造方法  
出願番号 特願 2012-089067  
公開番号 特開 2013-216003  
特許第 5220934 号
- 3 出願人 藤田鉦則  
発明者 藤田鉦則、塚本雅也、村上徹  
発明の名称 複合形成材料、射出成形品及び複合形成材料の製造方法  
出願番号 特願 2013-081164  
公開番号 特開 2014-201712  
特許第 5437514 号
- 4 出願人 株式会社エンプラス、マグ・イゾベール株式会社  
発明者 近江憲仕、村上徹、塚本雅也  
発明の名称 繊維強化樹脂歯車  
出願番号 特願 2013-87115
- 5 出願人 藤田鉦則、マグ・イゾベール株式会社  
発明者 藤田鉦則、村上徹、塚本雅也、山岸忠明、中住宜洋、吉村幸雄  
発明の名称 無機材料の表面改質用組成物、表面改質された無機材料、  
表面改質用組成物を含む複合形成材料、該複合形成材料の成形品、  
複合形成材料の製造方法、及びカリックスアレーン含有組成物  
出願番号 特願 2014-258508

### 受賞 計 1 件

---

- 1 受賞 第 1 回 2013 年度技術進歩賞  
 学会名 プラスチック成形加工学会  
 発表題目 グラスウール強化熱可塑性樹脂の製造と応用技術  
 開催日 2014 年 6 月 3、4 日

### 国際学会発表 計 2 件

---

- 1 発表者 Masaya TSUKAMOTO, Toru MURAKAMI, Yukio YOSHIMURA,  
 Yuichiro KUROKI, Tomoichiro OKAMOTO and Masasuke TAKATA  
 発表題目 Property evaluation of polypropylene / glass wool composite material  
 学会名 The 30th Japan-Korea International Seminar on Ceramics  
 開催場所 Kitakyushu, Japan  
 開催日 2013 年 11 月 23 日
- 2 発表者 Masaya Tsukamoto, Yukio Yoshimura, Yuichiro Kuroki, Tomoichiro  
 Okamoto and Masasuke Takata  
 発表題目 Evaluation of properties of glass wool reinforced plastic composite  
 学会名 13th Ceramics Congress CIMTEC 2014  
 開催場所 Montecatini Terme, Italy  
 開催日 2014 年 6 月 8～13 日

### 国内学会発表 計 3 件

---

- 1 発表者 ○塚本雅也、磯智昭、磯山亮、石渡恭之  
 発表題目 グラスウール添加樹脂成形品  
 学会名 プラスチック成形加工学会  
 開催場所 船堀、東京都  
 開催日 2011 年 6 月 22、23 日

- 2 発表者 ○塚本雅也、村上徹、藤田鉦則  
発表題目 グラスウール強化熱可塑性樹脂の製造と応用技術  
学会名 プラスチック成形加工学会  
開催場所 船堀、東京都  
開催日 2014年6月3、4日
- 3 発表者 ○塚本雅也、村上徹  
発表題目 繊維強化熱可塑性樹脂用グラスウールの製造と評価  
学会名 第10回ガラス技術シンポジウム  
開催場所 大岡山、東京都  
開催日 2014年11月13日

## 謝辞

本博士論文の作成にあたり、一般財団法人ファインセラミックスセンター専務理事兼 長岡技術科学大学名誉教授 高田雅介先生、長岡技術科学大学准教授 岡元智一郎先生には、終始温かく、時には厳しく的確なご指導と御鞭撻を賜りました。両氏のお力添えがなければ本博士論文は完成しませんでした。心から感謝の意を表します。

長岡技術科学大学教授 小松高行先生、准教授 中山忠親先生、准教授 田中諭先生には、本論文を纏めるにあたり有益なご助言とご教授を賜りました。ここに感謝の意を表します。厚く御礼申し上げます。

有限会社ヨシムラ化研代表 兼 長岡技術科学大学客員教授 吉村幸雄先生には、実験結果のディスカッションや研究方針等、本研究全般にわたりご指導頂き、特にフェノール樹脂やカリックスアレーンの合成方法、それに付随する専門的な知識をご教授頂き、本論文を充実させることができました。また、論文の筋道を纏めるにあたり的確な助言を賜りました。心から感謝の意を表します。

金沢大学教授 山岸忠明先生には多くのご助言を頂き、また、山岸研究室の研究成果より多大な恩恵を賜りました。山岸先生のご助力無しでは本研究をここまで発展させることはできませんでした。心より御礼申し上げます。

サレジオ工業高等専門学校准教授 黒木雄一郎先生には、実験器具や装置使用方法を含め大学の研究室を使用する上で多岐にわたるご協力・ご支援を賜りました。心から感謝の意を表します。

岡元研究室の学生の皆様は、大学院の博士課程に入学したものの普段は会社員として茨城県に通勤し、年間 10 回程度しか長岡に来られない私を研究室の一員として迎えてくれました。歳が離れていても臆することなく接してくれたことに大変感謝しています。特に、TEM や DLS の実験をサポートしてくれた中田匡也さん、本当にありがとうございました。

ナノダックス株式会社社会長 藤田鉦則氏には、吉村先生をご紹介頂き私の博士課程進学を熱心に勧め、入学後も応援頂き、お会いするといつも温かい励ましのお言葉をかけていただき勇気づけていただきました。また、第 3 章におけるグラスウール供給フィードに関して、その研究開発に共同で取組み、重要なアイデアと実験機会を提供していただきました。心から感謝の意を表します。また、ナノダックス株式会社社長 林

重富氏、営業部長 福山稔朗氏には、材料調達や市場調査、試験サポート等を通じていつも変わらず応援をしていただきました。心から感謝の意を表します。

すばる有限会社代表取締役 田中雅史氏には、プラスチック製品や射出成形、コンパウンドに関する知識のみならず、プラスチック業界に関する様々な情報をコンサルタントの立場からご教授いただきました。ここに感謝の意を表します。

茨城県工業技術センター繊維工業指導所 所長 富長博氏、同所素材開発部門 元部門長 磯智昭氏、現部門長 飯村修志氏、磯山亮 元技師、小松崎和久 技師には、私からの技術相談や機械強度試験の実施および射出成形設備使用の依頼に対して、迅速に対応していただきました。おかげで研究開発をスピーディーに進めることができました。また、プラスチック成形加工学会や同所の成果発表会で、本研究成果を発表する機会を与えていただきました。ここに感謝の意を表します。

株式会社 DJK 福土崇氏、田中俊男氏、遠藤亮氏、大沢敏夫氏、大塚卓氏には、ラボプラストミルミキサ試験や混練試験、射出成形試験、耐摩耗試験等の実施に関して大変お世話になりました。試験前の入念な打合わせや試験結果に関する長い議論にお付き合い頂く等、いつも真剣に取り組んで下さり誠に有難うございました。ここに感謝の意を表します。

本論文の研究は、主として私の勤めるマグ・イゾベール株式会社開発部での新規事業プロジェクトの一環である「FRP 用グラスウール開発」の開発業務によるものであります。開発部元部長 白戸正美氏、開発部現部長 寺上健一郎氏、開発部技術開発課元マネージャー 村上徹氏、開発部技術開発課現マネージャー 松本孝夫氏には、プロジェクト遂行を見守り、かつ学位取得を会社業務として認め、学費を会社負担としてくれた上、大学院出張や論文作成に専念するための貴重な時間を与えてくれたことに感謝致します。特に村上徹氏には、上記のことに加え、私の大学院入学を強く後押ししていただき、多大なご協力とご支援を賜りました。同氏がいなければ、私の博士課程進学は到底ありえないことでした。謹んでお礼申し上げます。また、「FRP 用グラスウール開発」プロジェクトの前任者として、私に研究テーマを基礎的事項や直面している課題等を分かり易く解説し、最初の研究方針を示してくれた佐野修二氏に感謝の意を表します。さらに同プロジェクトを共に推進する同僚として、実験試料作製やデータ取得等でサポートしていただいた開発部技術開発課 遠藤慎二氏、井上保明氏、蜷川幸夫氏、菅原次郎氏、栗崎勝昭氏、会議等を通じて実験結果に関するディスカッ

ションを行ってくれた開発部商品開発課 久保庭誠一氏、安達正裕氏、アレクサンドル・コンスタン氏、開発部スタッフとして事務的なサポートをしていただいた仲田よし子氏、そして、本研究の特許出願に関して大変お世話になったサンゴバン株式会社 兼 マグ・イゾベール株式会社 知的財産マネージャー 徳野仁子氏に感謝の意を表します。

本研究の遂行と学位論文の執筆は、私の未熟さから大変な作業でしたが、とても大きな遣り甲斐を感じました。期待と異なる実験結果に直面した際も、悩み、迷いながらも乗り越えることができました。これも、皆様が温かく見守り続けて頂いたお陰であると感謝しております。今後もこの気持ちを忘れずに更なる課題に取り組んでいきたいと思えます。

最後に いつも変わらず温かく見守ってくれた両親に心から感謝致します。

以上

2015年2月

塚本雅也