

## ノート

## 溶融混練したシリカ/ポリスチレンコンポジットの光透過性

安田 健<sup>\*1)</sup> 山中 寿行<sup>\*1)</sup>

## Optical transparency of silica / polystyrene composite made by melt mixing

Takeshi Yasuda<sup>\*1)</sup>, Toshiyuki Yamanaka<sup>\*1)</sup>

キーワード：光透過率, 複合体, シリカ, ポリスチレン

Keywords : Optical transparency, Composite, Silica, Polystyrene

## 1. はじめに

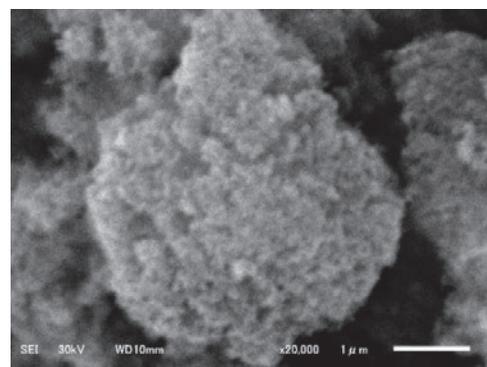
プラスチックの改質手法として, 少量のナノフィラー添加で力学特性, 熱的特性, ガス透過性, 電気特性, 光学特性などの改質を図れるポリマーナノコンポジットが注目されている。ナノコンポジットではナノフィラーを孤立分散させることが物性向上の大きなポイントであるが, フィラーの強い凝集力のため, 汎用の二軸押出機を用いるプロセスでこの分散を実現させることは困難である。ナノフィラーをポリマー中に孤立分散させる手法として, 表面を化学的に修飾したフィラーを溶媒中に分散させ, ポリマーを溶解した後, 溶媒を揮発させる方法がある。しかしながら, 溶媒への溶解性が低いポリマーではこの手法は採用できない。また, フィラーがナノサイズであるがゆえに化学的表面修飾が物性に与える影響は無視できず, 特に屈折率が重要な設計因子となる光学材料では複雑な材料設計を強いられる, といった問題がある。化学的手法によらず, 力学的にナノフィラーをポリマー中に孤立分散できればこうした問題を解決できる。

ポリマーへのフィラーの混練工程に工業的に利用される二軸混練機構を備えた押出機は, ディスクの回転によって熔融状態のポリマーにせん断を与える原理であり, 系に大きなせん断力を与えるほど良好なフィラーの分散が得られるとされる<sup>(1)</sup>。せん断力はディスクの回転速度に依存するせん断速度と温度に依存する熔融プラスチックの粘度によって制御できるが, あくまでポリマーが熔融した状態での使用を前提としており, 高い粘度を有するガラス転位温度 ( $T_g$ ) 近傍での使用は不可能である。

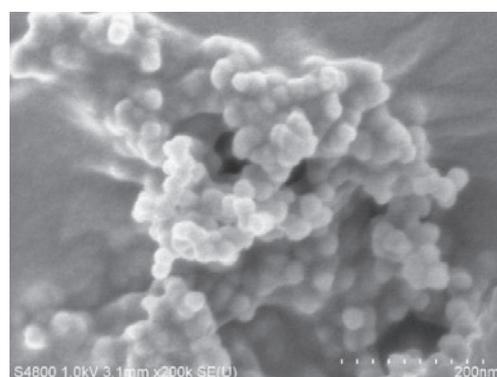
本研究では,  $T_g$  近傍の高い粘度に起因する大きなせん断力を利用して, 力学的手法のみでナノフィラーをポリマー中に孤立分散させることを目的とし, ドライブレンドしたポリマーペレットとシリカ粒子を混練機外であらかじめ熱プレスしてせん断力を付加する方法の有効性を検討した。

## 2. 実験

2.1 材料 ポリマーとして, ポリスチレン (HF77, PS ジャパン社製以下, PSと略す) を使用した。フィラーとしてシリカ (NIPGEL AZ-204, 東ソーシリカ社製, 平均粒径 1.7  $\mu\text{m}$ ) を用いた。このシリカは, 珪酸ソーダと硫酸を酸性領域で反応させて得られる超微粉末含水非晶質二酸化珪素で一次粒子の大きさ, 結合性およびその構造性を厳しくコントロールされているものである<sup>(2)</sup>。図1に使用したシリカの走査電子顕微鏡写真を示す。



(a) シリカの二次凝集状態



(b) シリカの一次粒子

図1. シリカの走査電子顕微鏡写真

2. 2 試料の作製方法 バッチ式かみ合い型二軸混練機 (ラボプラストミル, 東洋精機製作所製) を 180°C, 300 rpm の条件で用い, PS とシリカを 3 分間混練した。このバッチ式二軸混練機は, シリンダとスクリュの間のクリアランスが 0.3 mm で, 比較的大きなせん断応力をかけることができる。このバッチ式二軸混練機を用いて, 次に述べる二つの混練方法により体積比で PS : シリカ = 99 : 1 のコンポジットを作製した。

混練方法 1

- 1) 180°C に設定した二軸混練機内に, PS を少しずつ投入
- 2) 同様に Si を少しずつ投入
- 3) PS, シリカをすべて投入
- 4) 指定回転数で指定時間混練

混練方法 2

- 1) PS, シリカを 60°C, 30 MPa でホットプレス
  - 2) 粉碎した複合体をバッチ式二軸混練機に投入
  - 3) 指定回転数で指定時間混練
- 混練後のコンポジットを 180°C でホットプレスし, 直径 25 mm, 厚さ 1 mm の円板状のサンプルを作製した。

2. 3 正透過率測定 分光光度計 (Solid Spec-3700 DUV, 島津製作所製) を用いて, 正透過率の測定を行った。

3. 結果と考察

図 1 (b) より, 本研究で用いたシリカの一次粒径 (直径) は 20 から 30 nm であることがわかる。光の波長より十分小さな粒子からなる粒子分散系の透過率は Rayleigh の近似による次の式 (1) から (4) で表される。

$$\frac{I(t)}{I_0} = -e^{\rho a t} \dots\dots\dots (1)$$

$$\sigma = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2\pi n_{mat}}{\lambda}\right)^4 a^6 \left(\frac{m^2-1}{m^2+2}\right) \dots\dots\dots (2)$$

$$m = \frac{n_{fil}}{n_{mat}} \dots\dots\dots (3)$$

$$\rho = \frac{3\phi}{4\pi a^3} \dots\dots\dots (4)$$

ここで  $I(t)$  は複合体の透過光強度,  $t$  はサンプルの厚み,  $I_0$  は入射光強度,  $\rho$  は粒子の数密度,  $\sigma$  は散乱断面積,  $n_{mat}$  はマトリックスの屈折率,  $n_{fil}$  はフィラーの屈折率,  $\lambda$  は入射光の波長,  $a$  は粒子の半径,  $\phi$  はフィラーの体積分率を示す。これらの式は, 粒径約 30 nm の粒子分散系においても実験値とよく一致する結果が示されている<sup>(3)</sup>。図 2 は式 (1) から (4) を用いた厚さ 1 mm, シリカの体積分率 1vol% の PS/シリカコンポジットの正透過率の予測であり, 分散状態の評価の基準とした。粒径 20 から 30 nm のシリカ一次粒子の孤立分散が実現した場合には, 波長 400 nm の光では 90 % 以上, 800 nm の光では 99% 以上の透過率が得られることを示している。なお,  $n_{mat}=1.59$ ,  $n_{fil}=1.46$  とし, この波長域での屈折率の波長依存性は小さいものとして無視した。

図 3 に PS, 混練と同等の負荷をかけた PS, 混練方法 1 に

よるサンプルおよび混練方法 2 によるサンプルの波長 400 nm と 800 nm の光の透過率の測定結果を示す。混練方法 1 より混練方法 2 で混練したサンプルの方が高い透過率を示した。既述のように, Rayleigh の近似は光の波長より十分小さな粒子からなる粒子分散系にのみ適用可能なため定量的な判断はできないが,  $T_g$  近傍の熱プレスにより, シリカに大きなせん断力を負荷することができたため分散が向上したと考えられる。しかし, シリカを複合したことにより, 光の透過率は大きく低下したことから, 孤立分散が実現できていないことがわかった。

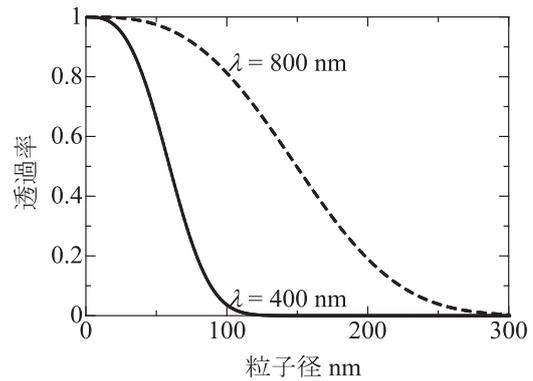


図 2. 透過率と粒子径の関係 (理論値)

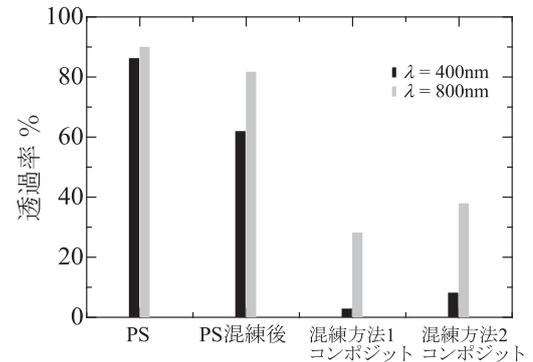


図 3. 作製したコンポジットの透過率

4. まとめ

ポリマーとナノフィラーの混練において, 熔融混練前にポリマーとフィラーを熱プレスすることにより, フィラーの凝集を破壊し, 分散を向上できる可能性を示した。しかし, ナノフィラーの孤立分散は実現できなかった。

(平成 27 年 7 月 13 日受付, 平成 27 年 8 月 12 日再受付)

文 献

- (1)「二軸押出機による樹脂混練—トラブル発生要因とその対策—」, pp.33-34 (2011)
- (2)赤崎忠行, 福永登志一:「ゲル法シリカの特徴と応用」, TOSOH Research & Technology Review, Vol.45, No.8, pp.1-4 (2001)
- (3)A. J. Cox, A. J. DeWeerd and J. Linden: “An experiment to measure Mie and Rayleigh total scattering cross sections”, American J. Physics, Vol.70, No.6, pp.620-625 (2002)