

シラスの工業的利用に関する研究 (第5報)

発泡シラスをフィラーとする軽量プラスチックの製造

竹下寿雄*・三宅征夫**・児玉孝喜***

(受理 昭和46年5月31日)

STUDIES ON THE UTILIZATION OF SHIRASU (SOILS)

(Report 5)

Production of light weight plastics containing shirasu balloon as filler

Toshio TAKESHITA, Masao MIYAKE
and Takaki KODAMA

Light weight plastics containing shirasu balloon (made from shirasu as a result of foaming in heat treatment) were produced, and their properties were studied.

The coating of silane derivatives on the surface of the balloon was effective in the case of the production of the light weight plastic containing GP polystyrene or HI polystyrene. On the other hand the coating of epoxy resin on surface of the balloon was more effective in the case of the production of the light weight plastic containing HI polystyrene. The latter product had so good mechanical strengths that can using as a substitute for wood.

1. 緒 言

最近10年間の国産木材の供給量はほぼ一定であり、需要増は輸入にたよっているが、今後の需給は非常に苦しくなる傾向にある。また木材の価格上昇は非常に大きく、さらに加速されると予想される。このような理由から代替物によるいわゆる合成木材の必要性が生じてきた。

現在、木材用途におけるプラスチックの代替はかなり行なわれているが、もっとも大きな分野である建材関係において、この代替が進んでいない。ここに比重、強度ともに木材に代替し得る低発泡樹脂の出現が要求される。現在の低発泡樹脂は一般に熱可塑性樹脂をベースレジンとし、これに発泡剤を加えて作られている。発泡剤には熱分解などによりガスを発生させる化学発泡剤と揮発性液体や液化ガスによる物理発泡剤がある。しかしこのような発泡樹脂では加工成形に高度な技術が必要であり、かつ機械強度が著しく低下する。

一方南九州一帯に豊富に存在し、その利用法が余り開発されていないシラスは、約1000°Cで急熱すると発泡することが発見された。この発泡シラスを樹脂に混ぜて軽量プラスチックを作ることは興味あることだと思われる。すなわち、1. 発泡シラスを樹脂に混入するだけであるから加工成形技術において発泡剤を用いるよりも簡易である。2. 発泡シラスの強度が加わるので発泡剤使用の発泡樹脂よりも強度的に優れている。3. 発泡シラスを表面処理することによってさらに強度を大きくすることができる。などの点が期待される。そこで各種の熱可塑性および熱硬化性樹脂に表面処理した発泡シラスを加えて成形し、その機械的強度を精しく検討したのでここに報告する。

2. 実験方法

2.1 試料

2.1.1 発泡シラス

発泡シラスは工業技術院九州工業技術試験所で製造

* 鹿児島大学工学部応用化学教室・教授

** 鹿児島大学工学部応用化学教室・助手

*** 元鹿児島大学工学部応用化学科・学生

却した後、これをシラン処理剤 2.5g と水 2l の混合液に入れて攪拌し、浮上したものを集めこれを風乾する。シラン処理剤は溶解直後に使用する。

2.2.2 シラン処理剤処理発泡シラスの樹脂への充填法

発泡シラスの配合比は（樹脂）6：（発泡シラス）1の重量比とする。

a. 不飽和ポリエステル樹脂への充填：樹脂に発泡シラスを入れて良く混合した後、促進剤・触媒を加えてさらに良く混合する。この後室温で攪拌を続け、硬化直前に硬質塩化ビニルの金型に流し込んで硬化させる。注形から硬化までの時間が長いと発泡シラスが浮上して樹脂と分離する。

b. ポリエチレン・GP-ポリスチレン・HI-ポリスチレンへの充填：樹脂を 170°C で約 5 分間ロールで練り、これに発泡シラスを順次添加しながらさらに約 5 分間ロール混練する。これをロールからはずして約 5 mm のシートを得る。

2.2.3 その他

比較のため未処理の発泡シラスを用いて、2.2.2 と同様にして発泡シラス 充填軽量 プラスチック をつくる。

2.3 エポキシコーティングした発泡シラス 充填軽量プラスチックの製法

2.3.1 実験計画

発泡シラスの充填量およびエポキシコーティングに

用いるエポキシ樹脂の種類・硬化剤の種類・エポキシ濃度が発泡シラス充填軽量プラスチックの物性におよぼす影響を調べるために、直交配列 $L_{16}(2^{15})$ の実験計画法を用いた。

a. 固定要因：一定にして実験をしたものを次に示す。

- 1) フィラー：発泡シラス
- 2) テストピースの成形条件
- 3) 発泡シラス充填軽量プラスチックの基材とする樹脂：HI-ポリスチレン
- 4) 一回のロール混練に用いる HI-ポリスチレンの量：180 g

b. 変動要因の因子および水準の設定：因子およびその水準を表 4 のように設定した。

c. 線点図および因子の割り付けを図 1 に示す。なお A は 4 水準であるので、2, 4 列の組合せ記号 11, 12, 21, 22 にそれぞれ A_1, A_2, A_3, A_4 を割り付ける。

d. 要因効果の現われる列を表 5 に示す。

2.3.2 エポキシコーティング法

a. コーティング：110°C で 2 時間乾燥した発泡シラス 10 g に対して、32 g のメチルイソブチルケトン (MIBK) を用いる。この MIBK にエポキシ樹脂と硬化剤を溶解した後、発泡シラスをこれに浸して十分に攪拌を続け、30 分後に発泡シラスを取り出してクラフト紙に広げて風乾により MIBK を蒸発させる。実際に使用したエポキシ樹脂、硬化剤、MIBK および発

表 4 因子および水準の設定

因子	第 1 水準	第 2 水準	第 3 水準	第 4 水準
A. 硬化剤の種類	MPD	DMPA	DDSA	HHPA
B. エポキシ樹脂の種類	Araldite GY250	Araldite 6084	／	／
C. エポキシ濃度 (%)	5	10	／	／
D. 配合比 (HI-ポリスチレン)：(発泡シラス)	6：1	4：1	／	／

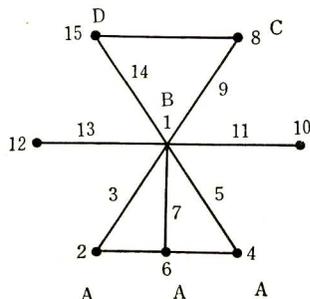


図 1 $L_{16}(2^{15})$ 線点図と因子の割り付け

表 5

列	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
要因効果	B	A	A × B	A	A × B	A	A × B	C	B × C	誤差	誤差	誤差	誤差	B × D	D

泡シラスの個々の量は表 6 に示す。ただし、HHPA (mp. 35°C~36°C) は室温では MIBK に溶解しなかったため 50°C の湯浴上で溶解した。

b. コーティング膜の硬化⁴⁾：a. でエポキシコーテ

表6 エポキシコーティングに使用した試料量

試料 実験 No.	エポキシ 樹脂	エポキシ 樹脂の量 (g)	硬化剤	硬化剤の量		MIBK の量 (g)	シラスの量 (g)
				phr	(g)		
1	アラル ダイト GY250	4.409	MPD	14.6	0.644	96	30
2		13.962			2.038		
3		6.934	DMPA	9.3	0.645	144	45
4		9.759			0.908		
5		3.396	DDSA	123.2	4.183	144	45
6		4.779			5.888		
7		2.958	HHPA	70.8	2.095	96	30
8		9.368			6.632		
9	アラル ダイト 6084	7.373	MPD	2.8	0.206	144	45
10		10.376			0.291		
11		4.964	DMPA	1.8	0.089	96	30
12		15.717			0.283		
13		4.075	DDSA	24.0	0.978	96	30
14		12.903			3.097		
15		6.660	HHPA	13.8	0.919	144	45
16		9.373			1.293		

ィングしたものを硬化剤の種類により次の条件で硬化させる。

MPD : 常温放置 120hr+120°C, 6hr

DMPA: 65°C, 5hr+120°C, 5hr

DDSA: 80°C, 2hr+100°C, 2hr

HHPA: 90°C, 2hr+150°C, 1hr

2.3.3 発泡シラスに付着したエポキシ樹脂の量の測定法

エポキシコーティングした発泡シラス 100~200 mg をルツボに入れ、弱火で約5分加熱し、強火で25分間加熱してエポキシ樹脂を焼去し、発泡シラス 1g について減少した重量をもって表わす。

2.3.4 エポキシコーティングした発泡シラスの樹脂への充填法

HI-ポリスチレンを 160~165°C で約5分間ロールで練り、これにコーティングした発泡シラスを順次添加しながら、さらに約5分間ロール混練りし、5~6 mm のシートにする。

2.3.5 その他

比較のためにエポキシコーティングしていない発泡シラスを用いて、配合比(樹脂)6:(発泡シラス)1 および(樹脂)4:(発泡シラス)1のものを2.3.4に準じてつくる。

2.4 物性試験法

2.4.1 テストピースの成形法

ポリエチレン・GP-ポリスチレン・HI-ポリスチレンおよびそれらの発泡シラス充填物については、2.2.2のb, 2.2.3, 2.3.4 および 2.3.5 でできたものを硬質クロムメッキの鉄板にはさみ、温度 170°C で約10分間軽くプレスして 3~4 mm のシートにする。これを 90 mm×10 mm に小刀で切り取り、3~4枚積層して温度 170°C の金形に入れて3分間加熱した後、圧力 11.7 kg/cm² で2分間ホットプレスする。この後金形を水冷してテストピースを取り出す。不飽和ポリエステルについては 2.2.2 の a. で成形したものをそのまま使用する。

2.4.2 比重(供試本数3本)

2.4.1 で作製したテストピースをマイクロメーターで 0.05 mm まで正確に測り式(1)より求める。

$$\text{比重} = \frac{W}{V} \dots\dots\dots (1)$$

W: テストピースの重量 (g)

V: テストピースの体積 (cm³)

2.4.3 衝撃強度(供試本数3本)

2.4.2 で比重を測定したテストピースを用いる。図2のテストピースの成形加圧面に垂直な面に幅および深さ 1 mm の切り込みを入れ、シャルピー型衝撃試験機で衝撃値 (Kg·cm/cm²) を求める。

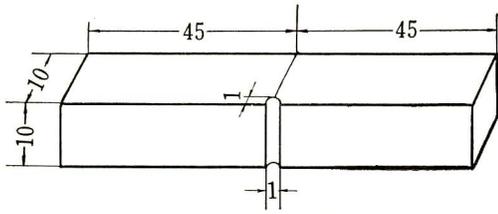


図2 衝撃試験用テストピース (単位 mm)

能試験機で、つかみ間隔 40 mm、引張速度 20 mm/min. で試験し、引張強度・伸び率・引張弾性率を求める。

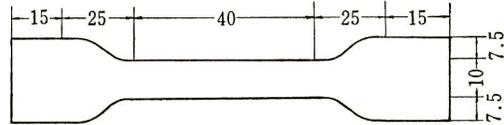


図3 引張試験用テストピース (単位 mm)

2.4.4 ロックウェル硬度 (供試本数 3 本)

衝撃試験に供したテストピースを用いて、Lスケールで測定する。

2.4.5 圧縮強度 (供試本数 3 本)

ロックウェル硬度測定に使用したテストピースを 1×1×2 cm に切り、アムスラー型試験機で圧縮速度を一定にして長辺に平行な方向から圧縮して求める。

2.4.6 曲げ強度 (供試本数 3 本)

衝撃試験に供したテストピースを用いる。3.4 cm の支点間距離でテストピースを支え、成形加圧面に垂直な面の中央に、加圧くさびで加圧速度を一定にして荷重を加え、テストピースが折断したときの荷重より求める。

2.4.7 引張強度・引張弾性率・伸び率 (供試本数 3 本)

不飽和ポリエステル樹脂およびその発泡シラス充填物については 2.2.2 の a. および 2.2.3 で成形したものから、2~3 mm×10 mm×90 mm のテストピースを切り取る。その他のものについては 2.4.1 でできたシートを図3のテストピースより少し小さめに小刀で切りとり、金形に入れて上下から硬質クロムメッキ板ではさみ、170°C で3分間加熱した後軽くプレスして、図3のようなテストピースを作る。これを Tom 型万

2.4.8 吸水率

9 cm×1 cm×1 cm のテストピースを常温で蒸留水中に 24 hr 浸してその重量増加を g/100 cm² 単位で表現する。

3. 実験結果および考察

3.1 シラン処理剤処理の効果

3.1.1 実験結果

実験結果を表 7. 表 8 に示す。

表 7 における比重については、フィラーを入れていないものでは比重が大きいかつ衝撃強度の大きいものを採用した。フィラーの入っているものについては、処理剤の違う 4 種類および未処理のものの中で 5 種類に共通して近い値のあるものを採用した。衝撃強度および表 8 の圧縮強度・曲げ強度については比重を採用したテストピースの強度をとり上げ、その他の物性についてはデータの平均値をとった。測定時の気象条件は 3.3.1 の表 10 に記入したものと同じである。

3.1.2 結果の考察

a. 不飽和ポリエステル：処理剤の効果をみるために図 4・図 5 を描いた。未処理のものとは処理したものの比較は比重が違うためできにくいですが、処理した効果が現われていると思われるものは圧縮強度・ロックウ

表 7 発泡シラス充填軽量プラスチックの物性 (その 1)

物 性	フィラー		発 泡 シ ラ ス				
	樹脂	処理剤	なし	A172	A174	A187	A1100
発泡シラス水分 (%)	—	—	0.00	0.03	0.57	0.00	0.00
比 重	不飽和ポリエステル	1.150	0.749	0.871	0.859	0.862	0.873
	ポリエチレン	0.914	0.782	0.801	0.814	0.804	0.805
	GP-ポリスチレン	1.010	0.902	0.752	0.754	0.720	0.764
	HI-ポリスチレン	1.015	0.923	0.772	0.800	0.797	0.812
衝 撃 強 度 (kg-cm/cm ²)	不飽和ポリエステル	3.3	1.0	1.0	1.1	1.1	1.2
	ポリエチレン	91.1	9.9	9.7	11.1	9.3	11.0
	GP-ポリスチレン	1.9	1.4	1.2	1.0	1.0	1.1
	HI-ポリスチレン	6.7	2.5	2.0	2.2	2.3	2.1

表8 発泡シラス充填軽量プラスチックの物性 (その2)

物性	樹脂	ファイラー		発泡シラス			
		なし	なし	A172	A174	A187	A1100
ロックウェル 硬 度 (Lスケール)	不飽和ポリエステル	120.1	52.1	73.5	77.9	68.4	80.4
	ポリエチレン	65.3	46.4	47.4	52.1	53.1	52.5
	GP-ポリスチレン	116.0	83.6	65.2	72.6	69.2	72.8
	HI-ポリスチレン	107.0	78.5	67.5	72.8	75.5	71.5
	処理剤						
圧縮強度 (kg/mm ²)	不飽和ポリエステル	10.57	3.81	5.79	5.44	5.28	5.64
	ポリエチレン	—	—	—	—	—	—
	GP-ポリスチレン	9.00	5.50	3.90	3.54	3.53	3.96
	HI-ポリスチレン	7.17	3.91	2.82	3.03	2.91	3.15
曲げ強度 (kg/mm ²)	不飽和ポリエステル	10.19	2.82	2.59	2.97	2.34	2.98
	ポリエチレン	—	—	—	—	—	—
	GP-ポリスチレン	6.96	4.44	2.82	2.93	2.84	3.29
	HI-ポリスチレン	6.25	3.72	2.88	3.03	2.97	3.11
引張強度 (kg/mm ²)	不飽和ポリエステル	5.17	1.49	1.56	1.35	1.42	1.82
	ポリエチレン	1.37	0.58	0.70	0.80	0.74	0.85
	GP-ポリスチレン	3.29	1.70	1.43	1.47	1.27	1.22
	HI-ポリスチレン	2.63	1.30	1.12	1.09	1.01	1.07
引張弾性率 (kg/mm ²)	不飽和ポリエステル	128.9	99.5	113.5	112.4	106.7	146.5
	ポリエチレン	9.2	13.7	11.8	15.3	13.5	15.6
	GP-ポリスチレン	145.1	107.9	103.2	101.4	85.0	90.3
	HI-ポリスチレン	118.5	89.4	83.2	83.2	78.1	80.6
伸 び 率 (%)	不飽和ポリエステル	5.5	3.2	3.0	2.4	2.5	1.8
	ポリエチレン	728.4	20.1	26.1	22.4	19.7	21.8
	GP-ポリスチレン	3.4	2.9	2.5	2.6	2.9	2.4
	HI-ポリスチレン	8.7	4.0	3.3	3.3	3.5	2.9
吸 水 率 (g/100 cm ²)	不飽和ポリエステル	0.017	0.169	0.065	0.075	0.070	0.075
	ポリエチレン	0.000	0.056	0.039	0.031	0.046	0.030
	GP-ポリスチレン	0.006	0.031	0.045	0.045	0.058	0.051
	HI-ポリスチレン	0.013	0.035	0.048	0.052	0.053	0.051

ェル硬度・引張弾性率および吸水率である。処理剤別にみると A172 が圧縮強度でもっとも大きい以外は、A174・A1100 が全般的に大きい強度を示し、A1100 が特に大きな引張弾性率を示した。伸び率は A1100 がもっとも小さかった。吸水率は処理することによってかなり小さくなった。また比重は未処理のものが小さかったが、これはシラン処理することによって発泡シラス表面のぬれが良くなることによると思われる。すなわち未処理の発泡シラスはぬれが悪く、不飽和ポリエステルと発泡シラスの境界面に小さな気泡が残存し、比重が軽くなったものと思われる。

b. ポリエチレン：処理剤の効果を見るため図6、図7を描いた。発泡シラスを処理したものも未処理のものもほぼ同じ比重を示したので比較し易いが、処理して特に大きな強度を示すようになったものとして、ロックウェル硬度における A174・A187・A1100、引張弾性率における A174・A1100、引張強度における A174・

A1100 がある。衝撃強度については処理剤で処理してもほとんど影響がないようである。伸び率は A172 で処理したものがもっとも大きい。吸水率は比重の大小

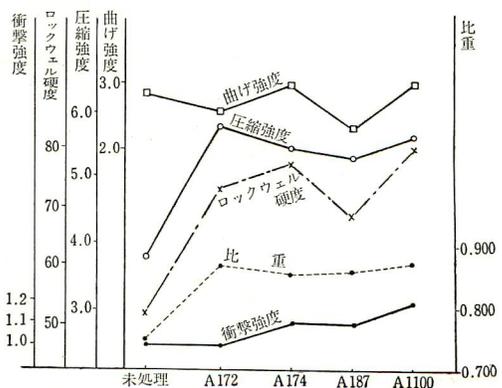


図4 発泡シラス充填不飽和ポリエステル物性 (その1)

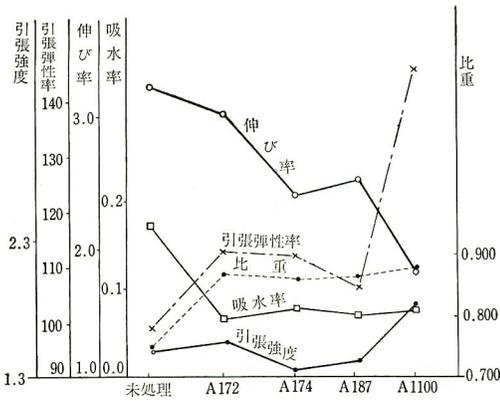


図5 発泡シラス充填不飽和ポリエステル物の物性 (その2)

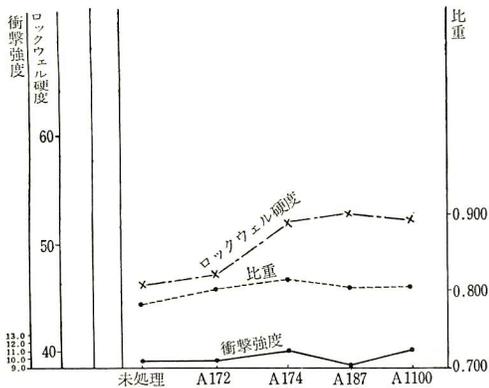


図6 発泡シラス充填ポリエチレンの物性 (その1)

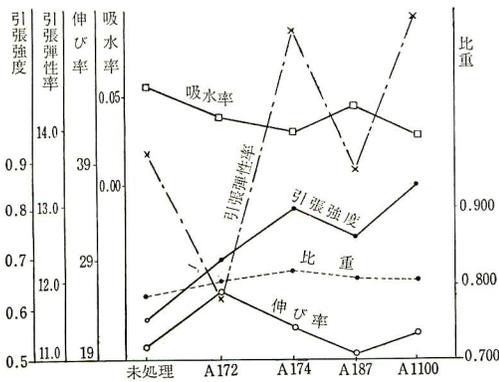


図7 発泡シラス充填ポリエチレンの物性 (その2)

と逆の傾向を示すようである。全般的に見て A174 処理が好結果を与えた。すなわちポリエチレンに対しては長いアルキル基を持つ処理剤が有効なことが判る。

C. GP-ポリスチレン：処理剤の効果を見るため図8・図9を描いた。未処理のものは高比重のものしか得られなかった。これは発泡シラスが、そのままではGP-ポリスチレンと混ざり難く、一部破壊したためと考えられる。未処理のものとの比較は比重が違うのでできないが、比重をも考慮に入れて考察すると、ロックウェル硬度では A174・A172 が大きな値を示し、衝撃強度では A172 が大きく、A174 が小さい。引張強度および引張弾性率では A172・A174 が相対的に大きい。伸び率は A187 がもっとも大きい。A172・A174・A1100 処理のもので、フィラーを入れないGP-ポリスチレンと比べて、各強度とも半分程度の値を示すことは低発泡ポリスチレンと比べるとはるか

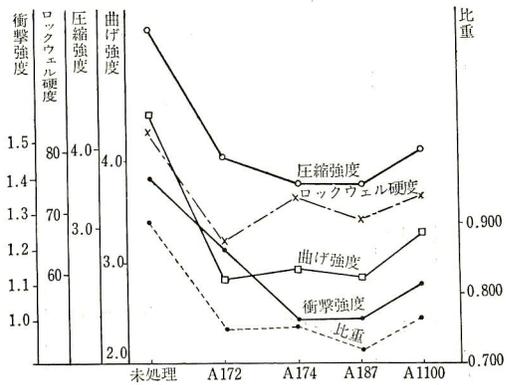


図8 発泡シラス充填 GP-ポリスチレンの物性 (その1)

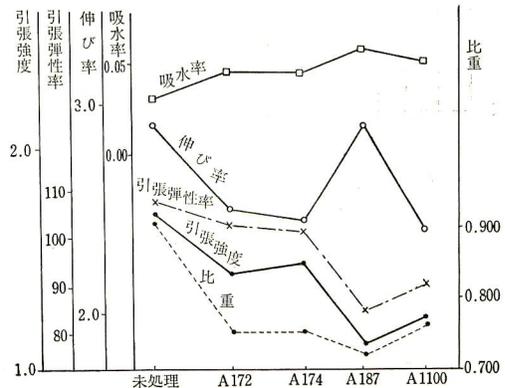


図9 発泡シラス充填 GP-ポリスチレンの物性 (その2)

に卓れた物性を持っているといえよう。

d. HI-ポリスチレン：処理剤の効果を見るために図10・図11を描いた。この場合も未処理のものは高比重でフィラーが破壊したことが判るが、処理した発泡シラスを入れたものは処理剤の如何にかかわらず、大体において各強度とも比重と同じような傾向を示している。その値はフィラーを添加しない場合の半分程度の値を示し、低発泡樹脂より卓れており、実用的なものであるといえよう。

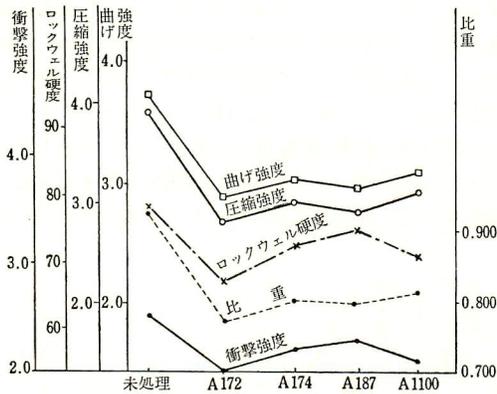


図10 発泡シラス充填 HI-ポリスチレンの物性 (その1)

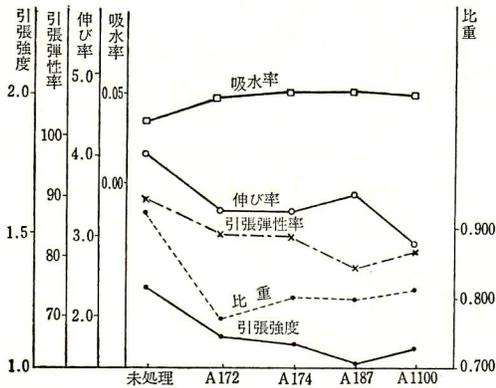


図11 発泡シラス充填 HI-ポリスチレンの物性 (その2)

3.2 エポキシ付着量

3.2.1 発泡シラスに付着したエポキシ樹脂の量

測定結果を表9に示す。具体的条件は2.3.2の表6に示した。

3.2.2 結果の考察

表9によると発泡シラスに付着するエポキシ樹脂の量は、同一のエポキシ樹脂と硬化剤を用いた場合には濃度が2倍になるとほぼ2倍になっていることが判る。

3.3 エポキシコーティングの効果

3.3.1 各種物性

測定結果を表10に示す。エポキシコーティングの具体的条件については表6に示した。なお比重は3本のテストピースから一番軽いものを取り上げ、衝撃強度・ロックウェル硬度・圧縮強度・曲げ強度については配合比の同じものどおして似かよった比重をもつものの強度を取り上げた。その他の物性についてはデータの平均値を採用した。

3.3.2 結果の解析および考察

a. 比重(その1)：比重について分散分析した結果を表11に示す。ここでいう比重とは3本のテストピースの中の一番軽いものを指す。

A, A×B, D が有意であるので確率75%の推定を行なった結果を図12に示す。比重については硬化剤によってかなりの影響を受けると言える。すなわちA₃(DDSA)を用いた場合がもっとも比重の小さいものが得られる。またA₁(MPD)もB₁(Araldite GY 250)と組み合わせることによって比重の小さいものが得られる。発泡シラスの充填量はコーティングしたものでは多い方が比重は小さい。当然の結果ではあるが4:1の混合比まではフィラーがあまり破壊されずに混ざり合うことが判る。また未処理のものでは発泡シラスの配合比(樹脂:発泡シラス)を重量比で6:1から4:1にすると比重はかえって大きくなっている。これはフィラーが破壊されたことを示している。またコーティングしたものは未処理のものより比重がかなり小

表9 発泡シラスに付着したエポキシ樹脂の量 (g/発泡シラス 1g)

実験 No.	1	2	3	4	5	6	7	8
エポキシ濃度 (%)	5	10	5	10	5	10	5	10
付着量 (g/発泡シラス 1g)	0.046	0.081	0.079	0.121	0.066	0.072	0.063	0.141
実験 No.	9	10	11	12	13	14	15	16
エポキシ濃度 (%)	5	10	5	10	5	10	5	10
付着量 (g/発泡シラス 1g)	0.044	0.107	0.042	0.107	0.057	0.107	0.072	0.149

表10 各種のエポキシコーテイングした発泡シラス充填軽量プラスチックの物性

実験 No.	因子	A 硬化剤	B エポキシ樹脂	C エポキシ濃度	D 配合比 HI-ポリスチレン 発泡スチラス	物性		比重 (補)	衝撃強度 (kg-cm/cm ²)	ロックウェル硬度 (L)	圧縮強度 (kg/mm ²)	曲げ強度 (kg/mm ²)	引張強度 (kg/mm ²)	引張弾性率 (kg/mm ²)	伸び率 (%)	吸水率 (g/100cm ²)
						温度	湿度									
1	MPD		ア	5	6/1	0.860	10°C	0.840	2.5	86.3	3.72	3.39	1.36	76.5	3.5	0.038
2						0.821	49%									
3	DMPA		ラ	5	4/1	0.865	0.865	0.839	2.0	88.4	3.44	3.42	1.38	92.4	2.5	0.041
4						0.850										
5	DDSA		ダ	5	4/1	0.840	0.840	0.795	1.5	83.3	2.93	2.88	1.21	89.7	2.4	0.040
6						0.850										
7	HHPA		イト	5	6/1	0.891	0.891	0.879	2.7	89.2	4.17	3.75	1.52	71.5	3.5	0.032
8						0.879										
9	MPD		ア	5	4/1	0.864	0.864	0.861	1.8	83.8	3.51	3.34	1.38	76.9	3.2	0.042
10						0.919										
11	DMPA		ラ	5	6/1	0.863	0.863	0.840	2.1	84.5	3.41	3.52	1.41	85.7	3.0	0.041
12						0.862										
13	DDSA		ダ	5	6/1	0.848	0.848	0.841	2.0	84.0	3.34	3.49	1.18	78.2	3.9	0.045
14						0.809										
15	HHPA		イト	5	4/1	0.898	0.898	0.898	1.9	87.2	3.77	3.39	1.16	75.0	2.1	0.029
16						0.840										
17	—	—	—	—	6/1	0.923	0.923	0.923	2.5	78.5	3.91	3.72	1.30	89.4	4.0	0.035
18						0.931										

注) 比重(補)とは衝撃強度, ロックウェル硬度, 曲げ強度, 圧縮強度を測定したテストピースの比重である.
温度, 湿度は測定時の気象条件である.

表11 比重についての分散分析表

要因	S	ϕ	V	F ₀	プール	F ₀ '	寄与率
A	7.7432×10^{-3}	3	2.5811×10^{-3}	2.02	$S_e' = 6.9081 \times 10^{-3}$ $V_e' = 0.8635 \times 10^{-3}$ $\phi_e' = 8$	2.99 ^{△△}	24.6
B	0.7981×10^{-3}	1	0.7981×10^{-3}	0.63			
C	0.9456×10^{-3}	1	0.9456×10^{-3}	0.74			
D	1.3506×10^{-3}	1	1.3506×10^{-3}	1.06			
A × B	4.9672×10^{-3}	3	1.6557×10^{-3}	1.30			
B × C	0.0601×10^{-3}	1	0.0601×10^{-3}	—			
B × D	0.0001×10^{-3}	1	0.0001×10^{-3}	—			
e	5.1042×10^{-3}	4	1.2761×10^{-3}	—		1.92 [△]	11.3
合計	20.9691×10^{-3}	15					61.8

F(3, 8; 0.10) = 2.92 △△.....危険率 10% で有意
 F(3, 8; 0.25) = 1.67 △.....危険率 25% で有意
 F(1, 8; 0.25) = 1.54

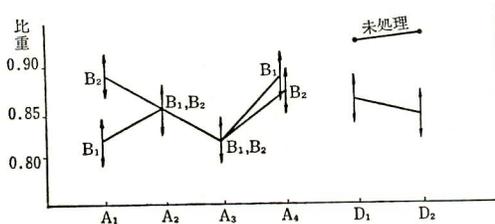


図12 比重における母平均の推定

いから、コーティングした発泡シラスは樹脂に混入しやすくなっているということが判る。

b. 比重 (その2) : 衝撃強度・ロックウェル硬度・圧縮強度・曲げ強度を測定したテストピースの比重の各水準の母平均を求める。

$$\begin{aligned} \hat{\mu}_{A_1B_1} &= 0.841 & \hat{\mu}_{A_1B_2} &= 0.892 & \hat{\mu}_{B_1C_1} &= 0.864 & \hat{\mu}_{B_1C_2} &= 0.850 \\ \hat{\mu}_{A_2B_1} &= 0.858 & \hat{\mu}_{A_2B_2} &= 0.863 & \hat{\mu}_{B_2C_1} &= 0.868 & \hat{\mu}_{B_2C_2} &= 0.858 \\ \hat{\mu}_{A_3B_1} &= 0.845 & \hat{\mu}_{A_3B_2} &= 0.829 & & & & \\ \hat{\mu}_{A_4B_1} &= 0.885 & \hat{\mu}_{A_4B_4} &= 0.869 & \hat{\mu}_{C_1} &= 0.866 & \hat{\mu}_{C_2} &= 0.841 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{\mu}_{B_1D_1} &= 0.863 & \hat{\mu}_{B_1D_2} &= 0.851 & \hat{\mu}_{A_1} &= 0.866 & \hat{\mu}_{A_2} &= 0.860 \\ \hat{\mu}_{B_2D_1} &= 0.868 & \hat{\mu}_{B_2D_2} &= 0.858 & \hat{\mu}_{A_3} &= 0.837 & \hat{\mu}_{A_4} &= 0.877 \\ \hat{\mu}_{D_1} &= 0.865 & \hat{\mu}_{D_2} &= 0.855 \end{aligned}$$

ここで求めた比重の各水準の母平均は、各強度における各水準の母平均の推定図に併記して比較の基本とする。

c. 衝撃強度 : 分散分析した結果を表 12 に示す。A, D が有意であるので A は確率 75% の推定を、D は確率 95% の推定を行なった。結果を図 13 に示す。図 13 によると、A₁(MPD) を硬化剤として使用した場合には衝撃強度が大きいことがわかる。またエポキシコーティングしたものはフィルターの充填量によって衝撃強度の変化割合が非常に大きい。D₁ すなわちフィルター混入比 6 : 1 の母平均 2.2 は表 8 のシラン処理の場合の衝撃強度と大体似ている。またエポキシ濃度は有意差なく、5% 以下の濃度でよいことが判った。

d. ロックウェル 硬度 : 分散分析した結果を表 13

表12 衝撃強度についての分散分析表

要因	S	ϕ	V	F ₀	プール	F ₀ '	寄与率
A	0.2919	3	0.0973	1.71	$S_e' = 0.4819$ $V_e' = 0.0438$ $\phi_e' = 11$	2.22 [△]	9.9
B	0.0506	1	0.0506	0.89			
C	0.0506	1	0.0506	0.89			
D	0.8556	1	0.8556	15.04			
A × B	0.0519	3	0.0173	0.30			
B × C	0.0506	1	0.0506	0.89			
B × D	0.0506	1	0.0506	0.89			
e	0.2276	4	0.0569	—		19.53 ^{**}	49.8
合計	1.6294	15					40.3

F(3, 11; 0.25) = 1.58 △.....危険率 25% で有意
 F(1, 11; 0.01) = 9.65 **.....危険率 1% で有意

表13 ロックウェル硬度についての分散分析表

要因	S	ϕ	V	F_0	プール	F_0'	寄与率
A	0.4971	3	0.1657	1.58	$S_e' = 0.4594$ $V_e' = 0.0656$ $\phi_e' = 7$	2.53^Δ 7.63^* $3.63^{\Delta\Delta}$ $5.17^{\Delta\Delta}$	12.0 17.3 20.6 10.9 39.2
B	0.0390	1	0.0390	0.37			
C	0.0011	1	0.0011	0.01			
D	0.5006	1	0.5006	4.79			
A×B	0.7136	3	0.2379	2.27			
B×C	0.3393	1	0.3393	3.24			
B×D	0.0011	1	0.0011	0.01			
e	0.4182	4	0.1046				
合計	2.5100	15					100.0

$F(3, 7; 0.10) = 3.07$ *.....危険率 5% で有意
 $F(3, 7; 0.25) = 1.72$ $\Delta\Delta$危険率 10% で有意
 $F(1, 7; 0.05) = 5.59$ Δ危険率 25% で有意
 $F(1, 7; 0.10) = 3.59$

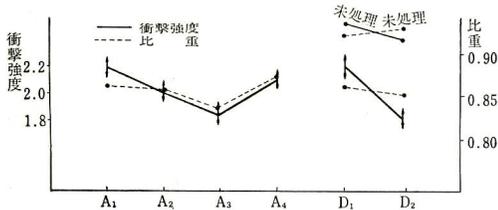


図13 衝撃強度における母平均の推定

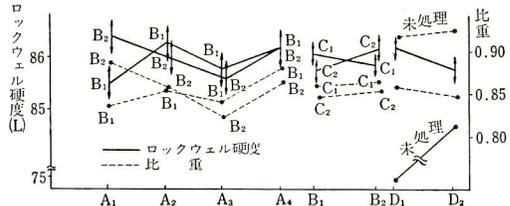


図14 ロックウェル硬度における母平均の推定

に示す。

A, D, A×B, B×C が有意であるので A×B, B×C は確率 90% で, D は確率 95% の推定をおこなった。結果を図 14 に示す。

図 14 によると, ロックウェル硬度は比重をも考慮に入れると, A₂(DMPA) と B₁(Araldite GY 250) の組合せが大きな値を示し, A₄(HHPA) と B₂(Araldite 6084) の組合せも大きな値を示す。またエポキシ樹脂と濃度の組合せでは, B₂(Araldite 6084) の場合には

C₂(10%) の方が良く, B₁(Araldite GY 250) の場合には C₁(5%) でコーティングした方がロックウェル硬度は大きな値を示す。コーティングの効果については未処理のものが比重が大きいかかわらず, 硬度はコーティングしたものがずっと大きいことから, コーティングが非常に有効であるといえる。また D₁ の母平均値を表 8 のシリコン処理の場合のロックウェル硬度と比較すると, 硬度に関してはエポキシコーティングの方がシリコン処理より相当に優れた製品を与えるこ

表14 圧縮強度についての分散分析表

要因	S	ϕ	V	F_0	プール	F_0'	寄与率
A	0.8660	3	0.2887	3.53	$S_e' = 0.4446$ $V_e' = 0.0556$ $\phi_e' = 8$	5.19^* 5.69^* 1.72^Δ	36.6 13.6 6.2 43.6
B	0.0001	1	0.0001	—			
C	0.0564	1	0.0564	0.69			
D	0.3164	1	0.3164	3.87			
A×B	0.2861	3	0.0954	1.17			
B×C	0.0116	1	0.0116	0.14			
B×D	0.0495	1	0.0495	0.61			
e	0.3270	4	0.0818				
合計	1.9131	15					100.0

$F(3, 8; 0.05) = 4.02$ *.....危険率 5% で有意
 $F(3, 8; 0.25) = 1.67$ Δ危険率 25% で有意
 $F(1, 8; 0.05) = 5.32$

とが判る。

e. 圧縮強度：分散分析した結果を表 14 に示す。

A, D, A×B が有意であるので、確率 95% の推定を行なった。結果を図 15 に示す。図 15 によると、A・B に関しては比重を考慮に入れると、あまり大きな影響はない。フィラー量は当然のことながら 6:1 の方が強度が大きく、比重を考慮すると未処理フィラーのものより相当よいこと、表 8 のシリコン処理の場合よりよいことが判る。

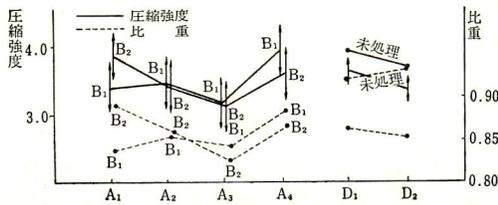


図15 圧縮強度における母平均の推定

f. 曲げ強度：分散分析した結果を表 15 に示す。

A, A×B, D が有意であるので A×B は確率 90% の推定を、D は確率 95% の推定を行なった。結果を図 16 に示す。図 16 によると、やはり D₂ よりフィラー量 6:1 の D₁ が強度は大きい、大きな特徴として D₂ (樹脂：発泡シラス=4:1) で比重に大きな差があるにもかかわらず、エポキシコーティングしたものと未処理のものとの曲げ強度が同じであるということである。このことはエポキシコーティングによって曲げ強度がかなり向上したことを示す。曲げ強度を向上させる硬化剤とエポキシ樹脂の組合せとしては、A₂(DMPA) と B₁(Araldite GY 250), A₄(HHPA) と B₁(Araldite GY 250) の組合せがやや効果がある。

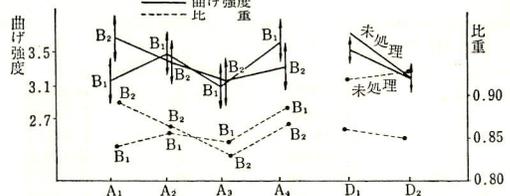


図16 曲げ強度における母平均の推定

g. 引張強度：分散分析した結果を表 16 に示す。

A, B, C, D, A×B が有意であるので確率 95% の推定を行なった。結果を図 17 に示す。図 17 によると種々の硬化剤に対して B₁(Araldite GY 250) が大きな強度を示している。また未処理のものとコーティングしたものを比較すると、比重に大きな差があるにもかかわらずコーティングしたものが引張強度は大きい。これはエポキシコーティングによって引張強度が大きくなることを示している。なおここに併記している比重は引張試験用テストピースの比重ではないが、比較的引張強度試験用テストピースの比重に近いと考えられるものである。比重が表 8 のシリコン処理の場合より少し高いのであるが、図 17 の D₁ (フィラー 6:1) の母平均値は、表 8 のシリコン処理の場合よりかなり高く、この点でもエポキシコーティングが有効なことが

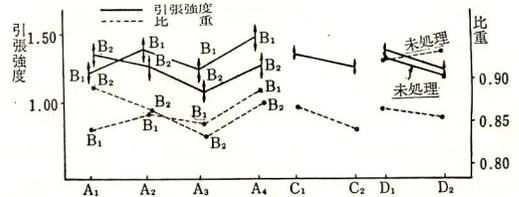


図17 引張強度における母平均の推定

表15 曲げ強度についての分散分析表

要因	S	φ	V	F ₀	プール	F ₀ '	寄与率
A	0.3124	3	0.1041	1.81	S ₀ '=0.2599 V ₀ '=0.0325 φ _e '=8	3.20 ^{△△}	15.7
B	0.0086	1	0.0086	0.15			
C	0.0163	1	0.0163	0.28			
D	0.4456	1	0.4456	7.76		13.71 ^{**} 3.59 ^{△△}	30.2
A×B	0.3501	3	0.1167	2.03			
B×C	0.0033	1	0.0033	0.06			
B×D	0.0023	1	0.0023	0.04			
e	0.2294	4	0.0574				35.6
合計	1.3680	15					100.0

F (3, 8; 0.10) = 2.73

F (1, 8; 0.01) = 11.3

F (1, 8; 0.005) = 14.7

**.....危険率 1% で有意

△△.....危険率 10% で有意

表16 引張強度についての分散分析表

要因	S	ϕ	V	F_0	プール	F_0'	寄与率
A	0.10215	3	0.03405	7.76	$S_e' = 0.01881$ $V_e' = 0.00314$ $\phi_e' = 6$	10.84**	26.8
B	0.03063	1	0.03063	6.98		9.75*	7.9
C	0.03610	1	0.03610	8.22		11.50*	9.5
D	0.07840	1	0.07840	17.86		24.97**	21.7
A×B	0.08023	3	0.02641	6.02		8.41*	20.5
B×C	0.00003	1	0.00003	0.01			
B×D	0.00123	1	0.00123	0.28			
e	0.01755	4	0.00439				13.6
合計	0.34632	15					100.0

F(3,6; 0.01) = 9.78 **.....危険率1%で有意
 F(3,6; 0.05) = 4.76 *.....危険率5%で有意
 F(1,6; 0.01) = 13.7
 F(1,6; 0.05) = 5.99

表17 引張弾性率についての分散分析表

要因	S	ϕ	V	F_0	プール	F_0'	寄与率		
A	30.7869	3	10.2623	0.48	$S_e' = 134.2856$ $V_e' = 14.9206$ $\phi_e' = 9$	29.07**	32.1		
B	0.3306	1	0.3306	0.02					
C	433.6806	1	433.6806	20.33					
D	17.8506	1	17.8506	0.84					
A×B	251.9419	3	83.9806	3.94					
B×C	59.6756	1	59.6756	2.80					
B×D	423.3306	1	423.3306	19.85					
e	85.3175	4	21.3294						
合計	1302.9143	15							100.0

F(3,9; 0.01) = 6.99 **.....危険率1%で有意
 F(1,9; 0.01) = 10.6 $\Delta\Delta$危険率10%で有意
 F(1,9; 0.10) = 3.36

判る。またc（エポキシ濃度）は低い方がよい結果を示した。

h. 引張弾性率：分散分析した結果を表17に示す。C, A×B, B×C, B×Dが有意であるので確率95%の推定を行なった。結果を図18に示す。図18によるとA₂(DMPA), A₃(DDSA)とB₁(Araldite GY 250)の組合せが大きな引張弾性率を示す。A₄(HHPA)とB₁(Araldite GY 250)の組合せは逆に引張弾性率は小さい。またB₁(Araldite GY 250)を用いて5%の濃度でコーティングしたものが引張弾性率が大きい。D₂(樹脂：発泡シラス=4:1)の場合にB₁(Araldite GY 250)でコーティングしたものは引張弾性率が比重の割には非常に大きい。すなわちB₁(Araldite GY 250)とA₂(DMPA)またはA₃(DDSA)を用いて5%濃度でコーティングし、配合比（樹脂：発泡シラス）を4:1にしてやると、比重が小さく引張弾性率の大きなものが得られるものと思われる。

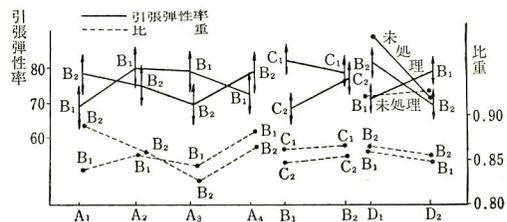


図18 引張弾性率における母平均の推定

i. 伸び率：分散分析してみたが配合比（樹脂：発泡シラス）6:1の方が、やや伸び率が大きいほかは有意差はなかった。

j. 吸水率：分散分析したが、5%以下の危険率で有意差を示す要因はなかった。

4. 総括

発泡シラス充填軽量プラスチックの諸物性は、発泡シラスの発泡率やプラスチックの成形条件のわずかな

違いによりおこると思われる比重の相違によってかなりの影響を受けるようである。比重の大きいもの、すなわち発泡シラスの多く潰れたものを充填した場合は大きな強度を示す。しかしながら比重の変化に対して、強度がどの程度変化するかを正確に知ることはできない。以上のような理由から、シラン処理剤で処理した場合に機械強度がどの程度増加したかを判定することは困難であった。しかし比重については、シラン処理剤で処理したものとしないものを比較すると、不飽和ポリエステル樹脂では液状で混合するので除外するとして、HI-ポリスチレンとGP-ポリスチレンではシラン処理した発泡シラスを用いないと低比重の軽量プラスチックは得られなかった。これはシラン処理剤で表面処理することによって、発泡シラスが樹脂に混入しやすくなることを意味するものと思われる。ポリエチレンは融解したときに非常に軟かいので未処理のものでも容易に混入し、低比重物が得られる。しかしこの場合シラン処理物とたまたま同程度の比重のものが得られたので比較すると、各物性ともにシラン処理を行なったものが卓れていた。

一方エポキシコーティングした発泡シラスのHI-ポリスチレン混入の場合は表10によると、比重は未処

理のものが大きいにもかかわらず、コーティングの種類によってはコーティングしたたものが大きい強度を示す。エポキシ樹脂と硬化剤の種類についてみると、比重を考慮に入れて考察した場合に、 A_2 (DMPA)と B_1 (Araldite GY 250)の組合せがすべての物性に平均して良い結果を与える。エポキシ濃度は10%になると発泡シラス同志がくっつくので、5%以下が適当である。また発泡シラスの充填量が多くなると強度は落ちる。エポキシコーティングの効果としては、未処理発泡シラスを入れたものより機械強度が増加するということと、発泡シラスの樹脂への混入が容易になるということの二つがある。一般的に言ってエポキシコーティングはシラン処理よりも卓れており、この方法で処理した発泡シラスを用いることにより、少なくともHI-ポリスチレンの場合は極めて優秀な機械強度を持っている軽量プラスチックを製造することができる。

文 献

- 1) 佐野：高分子，13，580 (1964).
- 2), 3), 4) 橋本：プラスチック材料講座1巻「エポキシ樹脂」，日刊工業新聞社 (1969).