報 文

一般報文

(昭和54年6月15日受理)

β -線照射した高密度ポリエチレンと 炭素繊維複合物の性質

京都工芸繊維大学繊維学部 北尾敏男・関田悦一*

β -RAY RADIATED HIGH DENSITY POLYETHYLENE- CARBON FIBER COMPOSITES

By Toshio Kitao and Yoshi-ichi Sekita*

(Department of Textile Chemistry, Kyoto Institute of Technology,
Matsugasaki, Kyoto, 606, Japan)

A series of composites were prepared from a high density polyethylene (HDPE) and a carbon fiber (CF) using an extrusion technique. Thin sheets of these composites containing CF from 5 to 20 wt% were molded in a hot-press at 250°C, and then crosslinked by the irradiation of β -ray ranging from 10 to 40 Mrads.

The dispersion of CF, observed with an optical and a scanning electron microscope, seemed to be homogeneous if the concentration of CF was 10 wt% or less. Some local aggregations of CF were found in the composites containing CF more than 15 wt%.

The efficiency with respect to the crosslinking, evaluated by an extraction technique in boiling xylene, increased slightly by adding CF in HDPE. It could not be concluded, however, whether or not the crosslinking between HDPE and CF had occurred during the β -ray irradiation, because the efficiency was independent of the CF content. The mixing of CF upto 15 wt% into HDPE was effective for improving the elastic modulus of the resulted composites: the static modulus, estimated using a tensile tester, increased as a function of CF content. In addition, the storage modulus evaluated by using a dynamic viscoelastometer, increased with increasing the amount of CF in the mixtures. However both moduli tended to decrease at CF content of 20 wt%. This may be attributable to the inhomogeneous dispersion of CF in HDPE matrix.

Finally it is noteworthy that these composites have shown rather high elastic modulus even at 110°C. In other words, the mixing of CF improves the mechanical properties of HDPE at elevated temperatures.

(Received June 15, 1979)

1. 緒 言

ガラス繊維や炭素繊維等の高弾性でかつ高強度を有する繊維状補強材をプラスチックに混合し、機械的性質

を向上させることが広くおこなわれている。この種の複合物は一般に、FRP (Fiber Reinforced Plastics) と呼ばれている。FRP に関する研究は多岐にわたっており、母材高分子物質および充填繊維の性質はいうまでもなく、その組成¹⁾、繊維の長さ²⁾や太さ³⁾が得られた複合物の性質におよぼす影響について詳細な研究がなされている。筆者ら⁴⁾は、充填繊維の配向度の影響についても報告した。

* 現在の所属：東洋紡績株式会社 福井県敦賀市呉羽町1

Present address; Toyo Spinning Co. Ltd., Gofukucho, Tsuruga, Fukui, Japan

一般に、これら複合材料の性質は、充填繊維および母材プラスチックとの界面の状態により大きく変化することはよく知られており、より優れた補強効果を得る目的でカップリング剤⁵⁾の併用やさらには in-situ 重合等⁶⁾が試みられてきた。

一方、古くから用いられている高分子改質の有力な手段に橋かけ反応がある。周知のとおり、この方法はポリエチレン等の結晶性高分子に対しても応用されており、高温特性の向上等に顕著な効果があることが知られている。

本研究では、母材高分子として高密度ポリエチレンを用い、これを炭素繊維により補強し、さらに電子線照射により橋かけすることにより、より優れた機械的性質と高温特性とを具えた複合材料を得ることを目的とする。また併せて、高密度ポリエチレンに対する炭素繊維充填効果および電子線照射効果をも検討する。

2. 実 験

2.1 供試物

炭素繊維としてはトレカ T-300A (東レ㈱) を、一方高密度ポリエチレンとしては SHOLEX 6009 (日本オレフィン化学㈱) を使用した。

2.2 試料の調製

2.2.1 混 合

実験用の 25 mm 単軸押出機に電線被覆用の口金を取付けた装置を用い炭素長繊維 (CF と略す) の束の表面に高密度ポリエチレン (HDPE と略す) をコーティングした。押出成形温度は $300 \pm 5^\circ\text{C}$ であった。これをペレタイザーにより長さ約 5 mm に切断しマスターペレットとした。このマスターペレット中に含まれる CF 分率は 58.6 wt% であった。このマスターペレットに所定量の HDPE ペレットを加え、CF 含量がそれぞれ、5, 10, 15, および 20 wt% となるように希釈した。(容積分率にして、それぞれ 2.7, 5.5, 8.4, および 11.5 vol% に相当する) これらの混合物を、前記押出機にモノフィラメント用の口金を取付けた装置を用い、口金温度 $250 \pm 5^\circ\text{C}$ でモノフィラメント (直径約 2 mm) とした。この混合物をペレタイザーにより長さ約 3 mm に切断してペレットとした。CF の分散をより均質にする目的で、この混合物のペレットを押し出し成形および切断し、供試用のペレットとした。

2.2.2 シートの成形

複合ペレットをホットプレスを用いて、厚さ約 0.2 mm のシートとした。プレス温度は $250 \pm 1^\circ\text{C}$ に調節した。シートの寸法安定性をよくするため、成形時間は 5 分間とした。

2.2.3 電子線の照射

前項までに述べた手順により調製したシート (CF 含量は、0, 5, 10, 15, および 20 wt%) に、0, 10, 20, 30, および 40 Mrad の電子線を照射し HDPE の橋かけをおこなった。

2.3 微細構造および混合状態の観察

複合物シートを液体窒素中に浸した後、シート面に直角な方向に破断した。この破断面を走査型電子顕微鏡 (日本電子㈱ JSM-50A) を用いて、CF の分散および配向状態を観察した。また、シート面内での CF の分散状態は通常の光学顕微鏡により観察した。

2.4 ゾル分の抽出

電子線照射した複合物中に存在する未架橋 HDPE を、ソックスレー抽出器を用い、キシレンを溶媒として抽出した。予備実験の結果に基き、平衡抽出に達するまでに約 18 時間の抽出を要することが判ったので、本実験では抽出時間を 24 時間とした。ゾル分率の計算は複合物中の全 HDPE 量を基準として計算した。すなわち、試料の初期重量を W_0 、抽出平衡に達した後完全にキシレンを除去した試料の重量を W_e 、初期試料に含まれる CF の重量を W_c 、また CF の重量分率を f とする時、ゾル分率 S は次式で与えられる。

$$S = (W_0 - W_e) / (W_0 - W_c) = (W_0 - W_e) / W_0 \cdot (1 - f)$$

2.5 引張弾性率の測定

インストロン型の引張試験機を用いて測定した。測定は室温でおこなった。試料片の大きさは、長さ 80 mm、幅 5 mm、および厚さ 0.2 mm であった。測定ゲージ長は 50 mm とし、クロスヘッド速度 5 mm/min (対ゲージ長で 10 %/min の変形速度) で測定した。

2.6 力学分散の温度依存性

動的弾性率測定装置 Vibron Dynamic Viscoelastometer Model DDV II 型 (東洋測器㈱) を用いて測定した。測定温度範囲は $-20^\circ\text{C} \sim +135^\circ\text{C}$ とした。試料片の大きさは長さ 35 mm、幅 4 mm、および厚さ 0.2 mm であった。測定のゲージ長は 25 mm また動歪周波数は 110 Hz であった。

3. 結果と考察

3.1 微細構造

図 1 の光学顕微鏡写真から試料面内での CF の分散状態および配向状態が推定できる。CF 含量の少ない 2 つの試料、すなわち CF 含量 5 および 10 wt% の試料内では、CF はランダムかつ均質に分散しているように見える。CF 含量が 15 wt% を超えると CF の凝集がみられ、かつ局所的な配向が認められる。この傾向は CF 含量 20 wt% の試料で著しい。このような分散の不均質性および局所的な配向は、試料の力学的性質にも影響するものと考え

Fig. 1. Optical micrographs of polyethylene-carbon fiber composites prepared by using a laboratory extruder. Carbon fiber content: (A) 5, (B) 10, (C) 15, and (D) 20 wt%.

られる。

図2にCF含量10および20wt%の試料の破断面の走査型電子顕微鏡写真を示す。いずれの場合にもCF繊維はシート面に対してはほぼ平行に配列していることがわかる。また、その面内ではランダムに配向しているように見える。

3.2 抽出

電子線照射線量が増すにつれゾル分率が減少する。しかし、図3に見られるように、本研究で照射した線量の範囲内では、ゾル分率は30wt%を下らなかった。図3に見られる特異な現象の一つは、CFを混合することによりゾル分率が低下することであり、その低下度がCF含量によらないことである。このことは、CFとHDPEとの間に架橋が生じたことを意味するようにも受取ることができる。しかし両成分間の橋かけならばCF含量の増加につれ、ゲル分率が増加(ゾル分率は減少)しなければならない。図3から明らかのように、CF含量によりゲル化速度は変化しているとはいえない。しかし図1の光学顕微鏡写真からも明らかのように高CF含量になる

Fig. 2. Scanning electron micrographs of the cross sections of composites. Filler content: (A) 10 and (B) 20 wt%.

Fig. 3. The variation of the sol fraction in matrix polyethylene with β -ray radiation dosage. Filler content: ○ 0, ◐ 10, and ● 20 wt%.

につれCFの凝集が起こり、その結果としてCFの局在化をもたらす。したがって、本研究の結果からは、両成分間の架橋の可能性について結論することはできない。

CharlsbyとPinner⁷⁾は放射線架橋された高分子物質

中のゾル分率 S と照射線量 R との間に次式が成立することを見出した。

$$S + \sqrt{S} = f + 1/(q'U_n R)$$

ここで f は主鎖切断の確率と主鎖架橋の確率 q' との比であり U_n は未架橋高分子の数平均重合度である。本実験の結果をCharlsby-Pinner Plotすると図4が得られる。実験誤差の範囲内で $(S + \sqrt{S})$ と $(1/R)$ との間に直線関係が成立し、その勾配はPatel⁸⁾の結果とよく一致する。また、混合系の勾配は非混合系のそれとほぼ等しいことがわかる。このCharlsby-Pinner Plotが成立

Fig. 4. A Charlsby-Pinner plot for the irradiated composites, relating sol fraction S and radiation dosage R .

Filler content: ○ 0, ◐ 10, and ● 20 wt%.

Fig. 5. The variation of the static tensile modulus as a function of filler content.

Radiation dosage: ○ 0, ◐ 10, ● 20, ◑ 30, and ● 40 Mrads.

することからもゾル分の抽出が充分におこなわれていたことが確かめられた。

3.3 引張弾性率

図5にCF含量と静的引張弾性率との関係を示す。CF含量が増すにつれ引張弾性率は増大する。しかし、CF含量15wt%の試料と20wt%の試料の間には、ほとんど差は認められない。鈴木ら⁹⁾は、ガラス繊維含有率の異なる複合物を射出成形した場合、ガラス繊維量の多い試料はど得られた成形物中に分散しているガラス繊維の長さが短くなっており、ひいては補強効果も小さくなっていることを見出した。一方、Ehrenstein¹⁰⁾は、充填量が増えるにつれ、充填繊維間の相互作用が大きくなり補強材として働く臨界長が短くなると報告している。本研究においても、CF含量が多くなるほど、その長さが短くなっているものと考えられる。すなわち、CF15wt%の試料よりも20wt%の試料の方が本来は高い弾性率を有するはずであるが、成形過程における折損度がより大きくなり、結果的には両試料がほぼ等しい弾性率を有するようになったものと推察される。

電子線照射により未充填HDPEの引張弾性率はほとんど変化しなかった。Charlsbyら¹¹⁾によれば、放射線量が400 Mradを越えるまでは、照射により結晶が破壊され、弾性率は線量とともに徐々に低下する。本研究では比較的小線量の電子線照射にとどめたため、HDPEの結晶はほとんど破壊されなかったものと推定される。CFを混合した試料の引張弾性率も、未充填試料と同様に、照射線量によって変化しなかった。この結果から、室温における引張弾性率に対する電子線架橋の効果は無視しうるものといえる。

3.4 力学分散

この複合物をHDPEの融点近くまで加熱することにより結晶はほとんど消滅させることができる。この結果tie pointsの役割を果すのは照射により生じた架橋点のみとなり力学的性質が著しく変化するものと期待される。このような見地からすれば、複合物の力学的性質の温度依存性を検討することは大変興味深い。

図6に未照射試料の動的力学的性質の温度依存性を示す。HDPEの貯蔵弾性率 E' 、損失弾性率 E'' 、およびその比を表す $\tan \delta$ は80℃近辺から急激な変化を示すのに反し、CF含有試料のそれらはHDPEの融点近くまではほぼ一定である。さらに、静的な測定の場合と同様に、CFを20wt%含む試料のこれらの値と、CFを15wt%含む試料の測定値はほとんど等しい。先に述べたように、前者ではCFがほぼ均質に分布しているのに反し、後者では局所的な凝集が起こっている。このために力学的性質に差がみられなくなったものと考えられる。電子線照

Fig. 6. Temperature dependence of dynamic mechanical properties, storage modulus E' , loss modulus E'' , and $\tan \delta$, of the composites before irradiation. Filler content: $\circ$ 0, $\bullet$ 10, and $\bullet$ 20 wt%.

Fig. 7. Temperature dependence of E' , E'' , and $\tan \delta$ of the composites irradiated 20 Mrads of β -ray. Filler content: $\circ$ 0, $\bullet$ 5, $\bullet$ 10, $\bullet$ 15, and $\bullet$ 20 wt%.

射およびCF混合の効果をより詳細に検討する目的で電子線照射試料の力学分散を測定した。結果を図7および8に示す。照射線量20 Mradの試料(図7), 照射線量40 Mradの試料(図8)とも未照射試料と全然変るところ

Fig. 8. Temperature dependence of E' , E'' , and $\tan \delta$ of the composites irradiated 40 Mrads of β -ray. Filler content: $\circ$ 0, $\bullet$ 10, and $\bullet$ 20 wt%.

がなかった。すなわち、CFの混合により E' , E'' および $\tan \delta$ はHDPEのそれらの値より大きくなり、実験温度範囲内ではほとんど変化をしめさず、HDPEの融点近くになって低下(E' , E'')もしくは増大($\tan \delta$)した。しかし、照射線量による影響はほとんど認められなかった。CF混合系の高温特性を明らかにするため、20 Mrad照射した試料の E' の保持率を表1にまとめる。CF含量が15 wt%まではCF量の増加につれて E' も増大するが、CF含量が20 wt%の試料の E' はいくらか減少している。この反面、CF含量が多くなるにつれて高温時の E' の保持率が大きくなる。すなわち、24°Cを基準温度とした時、未充填試料の $E'(85)/(85^\circ\text{Cにおける}E')$ は0.74に、また $E'(110)/(110^\circ\text{Cにおける}E')$ は0.43まで激減する。20 wt%のCFを含む試料では $E'(85)/E'(24)$ は0.98、また $E'(110)/E'(24)$ は0.88となり高温時の保持率が極めて大きい。

この高温時の保持率の高さは、補強繊維が母材高分子に比して非常に大きい弾性率を有することおよび、補強繊維の弾性率の温度依存性が極めて小さいことに起因するものと思われる。図8からも明らかなように、温度が80°Cを越えると、HDPEの弾性率は急激に低下する。これに反し、その構造から期待されるように、CFの弾性率は測定温度範囲ではほとんど変化しない。そのうえCFはHDPEに比較してはるかに大きい弾性率を有するから、結果的に複合物の弾性率の温度依存性も小さくな

Table 1. Effect of Carbon Fiber on the Storage Modulus E' of the Composites irradiated by 20 Mrads of β -ray at Elevated Temperatures.

CF content wt %	$E'(24)^*$ dyne/cm ²	$E'(85)$ dyne/cm ²	$E'(110)$ dyne/cm ²	$\frac{E'(85)}{E'(24)}$	$\frac{E'(110)}{E'(24)}$
0	9.71×10^9	7.21×10^9	4.20×10^9	0.74	0.43
5	12.1×10^9	10.1×10^9	8.21×10^9	0.83	0.68
10	13.2×10^9	12.3×10^9	11.0×10^9	0.93	0.83
15	14.8×10^9	13.4×10^9	11.9×10^9	0.91	0.80
20	11.8×10^9	11.6×10^9	10.4×10^9	0.98	0.88

* E' refers the storage modulus at the temperature specified in the bracket.

るものと考えることができる。

4. 結 論

アスペクト比の小さいCFを補強材としてHDPEに混合した場合、CF含量が10wt%(5.5vol%)までは均質分散し補強効果も含有量に比例する。しかし、CF含量が15wt%(8.4vol%)以上になるとCF相互の凝集が起こり不均質分散となる。ことに、本研究で調製することのできた最大CF含量20wt%(11.5vol%)の試料では、CFの凝集が著しくなり、力学的性質に影響をおよぼすようになる。CFを混合して得られた複合物の高温特性は優れている。例えば、20wt%のCFを含む試料の E' は、室温で測定された値の約90%にも達している。このような性質はHDPEの用途をより広くするものといえる。一方、電子線照射により生じた架橋の効果は、本研究の照射線量の範囲内では、ほとんど認められなかった。しかし、架橋効果がCFの添加により増大する可能性のあることが明らかとなった。残念ながら架橋効率がCF含量に比例しないことから、CFとHDPEとの間に架橋が生じたかどうかは明らかにできなかった。

文 献

- 1) T. P. Murphy and J. E. Hauch; *Materials in Design Engineering*, March, 99 (1965)
- 2) A. Kelly, and W. R. Tyson; *J. Mech. Phys. Solids*, **13**, 329 (1965)
- 3) 佐久間 勝; 工業材料, **15**, No. 10, 14 (1967)
- 4) 吉田邦夫, グナルソ プディマン, 岡山芳道, 北尾敏男 織学誌, **31**, T-335 (1975)
- 5) O. K. Johanson, F. O. Stark, and G. E. Vogel; *J. Composite Materials*, **1**, 278 (1967)
- 6) P. Bless, J. Semen, and J. B. Lando; *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 141 (1975)
- 7) A. Charlesby and S. H. Pinner; *Proc. Roy. Soc.*, **A249**, 367 (1959)
- 8) G. N. Patel; *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Editn.*, **13**, 339 (1975)
- 9) 鈴木 恵, 宗宮 詮, 前田正彦, 片桐寛機; 高分子化学, **28**, 309 (1971)
- 10) G. W. Ehrenstein; *Kunststoffe*, **60**, 917 (1970)
- 11) A. Charlesby and N. H. Hancock; *Proc. Roy. Soc.*, **A218**, 245 (1953)