研究論文

アニール処理をした非充填および短繊維充填
ポリプロピレンの破壊の様相

藤井 正通*, 崔 洛三**, 高橋 清***

(1990 年 11 月 29 日受付)

Morphological Study of Annealed Unfilled and Short Glass
Fiber Filled Polypropylene

M. FUJII,* N.-S. CHOI** and K. TAKAHASHI***

(Received November 29, 1990)

Fracture mechanisms of unfilled (N-PP) and short glass fiber filled polypropylene (GF-PP) were studied with particular attention to the effect of temperature and annealing on the fracture morphology. Optical and scanning electron microscope observations were made for fractured compact tension specimens. In a temperature range from -60°C to 23°C , a low speed fracture zone appeared on the fracture surfaces of N-PP. The zone increased in area almost linearly with an increase of logarithmic value of the fracture toughness (J_m). On a surface region near the crack tip of loaded GF-PP specimens, whitening was observed and its area had a linear relation with logarithmic toughness value. The slope of the linearity changed considerably below and above the temperature range of $-30^{\circ}\text{C} \sim 0^{\circ}\text{C}$. The glass transition temperature of PP resin was about -15°C . Annealing of N-PP specimens caused a change in propagation mode from a branching type to a straight type, whereas for GF-PP it caused to generate rather flat fracture surfaces.

1. 緒 言

結晶性ポリマーの破壊挙動については以前から注目されており¹⁻³⁾, 特に繊維強化結晶性ポリマーに関しては, 今までに多くの研究⁴⁻⁶⁾がなされてきた. しかしながら, これらの研究においてはポリプロピレン (PP) をマトリックスとした短繊維充填ポリマーのアニーリング条件と破壊挙動との関係を系統的に調べた例はほとんどみられない. そこで著者らは前報⁷⁾で, 非充填およびガラス短

繊維充填 PP の双方について結晶化度や粘弾性を考慮しながら, 試料の温度や負荷速度をパラメータとしてアニーリングの破壊に及ぼす影響を調べた. 繊維の充填によって, PP のガラス転移温度領域である $-30^{\circ}\text{C} \sim 0^{\circ}\text{C}$ 以下の温度では最大荷重の上昇, この温度範囲では破壊靱性値の上昇, それ以上では破壊の延性の進行, という効果が認められた. また PP の融点近傍の温度でのアニーリングによって, 結晶化度の上昇, 最大荷重および破壊靱性値の低下が起こった. 本報ではこれらの実験結果を走査形電子顕微鏡 (SEM) および光学顕微鏡等の観察結果と関連させて破壊挙動を検討した.

2. 実 験

2.1 供試材および破壊靱性試験

前報⁷⁾と同様に非充填 (N-PP) およびガラス短繊維充填ポリプロピレン (GF-PP) の射出成形プレートから切り出したコンパクトテンション形 (CT) 試験片を用いて, 同様の試験条件で破壊靱性試験を行った. 前報の場合と同じくかみそりの刃を押し当てることによりノッチ

* 新日鐵化学(株)商品開発センター (211 川崎市中
原区井田 1618)

Nippon Steel Chemical Co., Ltd., Product Research & Development Laboratories, 1618, Ida, Nakahara-ku, Kawasaki 211, Japan

,九州大学応用力学研究所 (816 春日市春日公園 6-1)

Research Institute for Applied Mechanics, Kyushu University, 6-1, Kasugakoen, Kasuga 816, Japan

** Research Associate, *** Professor

Fig. 1 Load-displacement curves of N-PP specimens tested at a loading rate of $v=1$ mm/min.

先端で約 2 mm の長さの予き裂をつくった。なお、破壊靱性値 J_m は破壊靱性試験の荷重-変位曲線の最大荷重点に基づき、ライスの簡便式⁸⁾による J 積分値をもって与えた。

2.2 破壊過程の観察

負荷途中あるいは破断後の試験片の損傷状態を調べるために SEM, 偏光顕微鏡等によって試験片の側面および破面の観察を行った。

3. 結果および考察

3.1 N-PP

Fig.1 に、負荷速度 1 mm/min, 温度 -60°C および 23°C で試験を行ったときの荷重-変位曲線を示す。ここではアニーリング処理なしの試験片 (unAN) と PP の融点近傍の 140°C でアニーリング処理をした試験片 (AN140) についての結果が示されている。荷重の増加に伴い破壊は低速で進行を始め、×の点以降では高速で進化した。Fig.2 (a), (b) はそれぞれ Fig.1 の 23°C の場合における低速破壊域内での同一荷重点、つまり unAN の点 P_0 および AN140 の点 P_0' での破壊進行の様子を試験片の側面から偏光顕微鏡によって観察したものである。(a), (b) とともに主き裂は予き裂と同じ水平方向に進み、そのまわりに分岐き裂が存在していることがわかる。これらの分岐き裂の大きさには違いがみられるが、これは予き裂の開口状態からもわかるように (b) のほうが (a) より変位がわずかに小さいことに起因している。Fig. 3 (a), (b) にはそれぞれ 23°C で試験を行って破断した後の unAN, AN140 を示す。unAN は高速破壊に遷移した後に主き裂に分岐が生じるために水平方向には進まなくなる。これに対して AN140

(a) 500 μm

(b) 500 μm

Fig. 2 Polarized optical microscope observation of cracks in N-PP specimens tested at $T=23^{\circ}\text{C}$ and $v=1$ mm/min. (a) An unAN specimen (At point P_0 in Fig.1). (b) An AN140 specimen (At point P_0' in Fig. 1).

は高速破壊に遷移するときも分岐は生じず主き裂はそのまま水平方向に進んでいる。これらの傾向は温度 0°C のときにもみられた。しかし温度 -30°C および -60°C のときの AN140 の試料には高速破壊域で主き裂の分岐が生じるものもみられた。これらのことは、前報⁷⁾で示したように 140°C でアニーリング処理を行うことによって試料中で全体的に起こる結晶化度の増加などによって生じる脆化傾向に起因していると考えられる。

Fig. 4 は負荷速度 1 mm/min, 温度 0°C で試験を行ったときの unAN の破断面の全体像を SEM で観察したものである。この図の楕円弧状のフロント線 (図中矢印) は低速破壊域と高速破壊域との境界を示している。このように弧を描くフロント線の形成は表面付近の三次元的応力分布によるものである。平面応力状態が支配す

Fig. 3 Side views of fractured N-PP specimens tested at $T=23^{\circ}\text{C}$ and $v=1\text{ mm/min}$. (a) An unAN specimen. (b) An AN140 specimen.

る表面部はより延性的に変形する。このようなフロント線はポリエチレン (PE) の破面でも認められている^{9,10}。Fig. 5 は Fig. 4 における A, B, C, D 各部を拡大してその微視構造を観察したものである。A部の右半分は予き裂から発生した低速破壊の領域を示している。ここではマトリックスは引延ばされ延性的に破壊している様子がわかる。B部は低速破壊域の中央に位置し、A部と同様にマトリックスが引延ばされディンプル状の模様を形成している。このディンプル状の模様は PE¹¹、ポリエチレンテレフタレート (PET)^{4,12} あるいはポリエーテルエーテルケトン (PEEK)¹³ 等の延性的なポリマーの破面でもみられる。C部は低速破壊域内の高速破壊域に近いところに位置し、破面の形態の変化が認められる。これは破壊速度の増加に対応するもので、高速破壊域に近づくほどディンプル状の模様が減少し、平坦な破面に変化している。D部には低速破壊から脆性的な高速破壊に遷移する部分が中央に存在する。このように各領域においてその微視構造には違いがみられる。これはそれぞ

Fig. 4 SEM photograph of fracture surface of an unAN, N-PP specimen tested at $T=0^{\circ}\text{C}$ and $v=1\text{ mm/min}$.

れの変形過程に違いが生じているためと考えられる。低速破壊域でのディンプル状の模様は金属の延性破面に現れる模様¹⁴と類似している。マトリックスの塑性変形の過程には微小ボイドの形成とクレイジングないしはクレイズ様構造の成長が伴っており、ボイドの成長とフィブリルの延伸・破断の結果、このディンプル状の模様が破面に残されるものと考えられる。低速き裂が進展するにしたがいき裂まわりの微小部分での局所的なひずみ速度は徐々に大きくなり、その結果、低速破壊域後半では上に述べたようなマトリックスの局所的な延伸変形が追いつかなくなるために破面に平坦性が増していく。この変形・破壊様式は上述の高速破壊への遷移線で限界に達し、ここから脆性的な破壊様式に遷移する。この場合低速破壊が終わる時点でき裂先端に貯えられていたひずみエネルギーはこの遷移したあとの破壊の破面形成に要するエネルギーに比べ過剰な状態にあり、この過剰分が不連続的な速度変化に要するき裂の運動エネルギーの源資となり、遷移が生じたものと解釈される¹⁵。遷移後の破面は金属の脆性破面にみられるリバーパターン¹⁴と類似のパターンをもっている。このパターンは破面のレベルの差の存在により生じるものである。他の試験片についてもほぼ同様にこのような低速破壊域と高速破壊域との境界線を確認することができた。

それぞれの試験片について、この境界線と予き裂とで囲まれる面積 S_m に注目し、その面積と J_m 値との関係を示すと Fig. 6 のようになる。ここで、 S_{mr} は温度 23°C 、負荷速度 1 mm/min のときの unAN の S_m を示している。この図より、若干のばらつきはあるもののアニーリング処理および温度の条件にかかわらず、 J_m 値

Fig. 5 Enlarged views of the areas A, B, C and D in Fig. 4.

Fig. 6 Relation between J_m and normalized area of low speed fracture zone of N-PP specimens.

の対数と S_m/S_{mr} とは直線関係にあり、 J_m 値は S_m 値の増加と共に対数的に増加する。これが単純な線形関係にないのはこの低速破壊領域内での破壊エネルギーの面的な分布が一様ではないことに関係しているよう。

3.2 GF-PP

Fig.7 に、負荷速度 1mm/min、温度 -60°C および 23°C で試験を行ったときの unAN と AN140 の GF-PP の荷重-変位曲線を示す。 23°C のときは破壊が最後

Fig. 7 Load-displacement curves of GF-PP specimens tested at $v=1$ mm/min.

まで低速で進行した。 -60°C のときは破壊が×印の点で低速から高速に遷移した。一方、 0°C のときは 23°C のときと同様の傾向を示し、また -30°C のときは -60°C のときと同様の傾向を示した。このように GF-PP の場合、試験温度により破壊挙動に違いがみられた。 0°C 以上では高度に延性的で、これは Fig. 1 で示した N-PP と異なる点である。繊維強化の効果がこの点で見られる。

Fig. 8 はひずみ速度 1 mm/min, 温度 -60°C (b, c) および 23°C (a) で unAN の GF-PP を破断させたときの破断面を示す。 23°C の場合 (a) は繊維が引抜かれた形跡はあまりみられず、マトリックスがかなり延性的に変形していることがわかる。一方、 -60°C の場合の破断面には前報⁷⁾で報告したように低速破壊域と高速破壊域が存在した。Fig. 8 (b) は低速破壊域の破面で、ここではマトリックスが引伸ばされた様子はなく、マトリックスの破壊が低速で進行していったことを表す小さな階段状の跡や、繊維の引抜かれた跡がみられる。これに対して、高速破壊域 (c) でもマトリックスが引伸ばされた様子はないが、(b) とは違い、マトリックス破面は平坦部分が大きく、非常に脆性的な状態で破断した様子がわかる。また (b) と同様に繊維の引抜かれた跡が明確に残っている。このように GF-PP は PP のガラス転移温度領域以上の温度と以下の温度で、その微視的な破面の観察結果に明らかな違いがみられた。ガラス繊維で強化された PET^{4,16)} やポリフェニレンサルファイド (PPS)⁶⁾ 等でも同じような破壊形態の温度による違いが報告されている。

GF-PP においては破壊の過程でき裂端部が白化するのが認められた。これは N-PP ではほとんどみられなかったものである。しかし疲労破壊においては白化領域の形成されるのが認められている¹⁶⁾。Fig. 9 の (a),

Fig. 8 SEM photographs of fracture surfaces of GF-PP specimens tested at $v=1$ mm/min. (a) Low speed fracture surface of an unAN specimen tested at $T=23^{\circ}\text{C}$. (b) Low speed fracture surface of an unAN specimen tested at $T=-60^{\circ}\text{C}$. (c) High speed fracture surface of an unAN specimen tested at $T=-60^{\circ}\text{C}$.

(b), (c) はそれぞれ Fig. 7 の 23°C の unAN の最大荷重点 Q_m , 点 Q_1 および Q_2 での破壊の様子を示したものである。この図より、破壊が進むにしたがって白化領域はき裂方向に長くなり、白化領域の境界が鮮明になっていく様子がわかる。ここでこの白化領域の微視構造を調べるために Fig. 9 (a) の A, B, C, D の各部を SEM により観察した。Fig. 10 にその結果を示した。A 部では、ボイドが縦長に著しく変形していることからわかるように多くのボイドが発生しており、これが負荷軸方向に引き延ばされその結果光を乱反射して白化の主たる原因となっている。B 部は白化領域中央部に位置している。前述のボイドは主として繊維端から生じるものであることをこの写真は示している。C 部は白化領域の縁部分に位置している。ボイドの存在は顕著ではなく、ファイバーの周辺に白化が認められる。D 部は白化領域外に位置し、ボイドやファイバー周辺の白化はみられなかった。

上述の白化領域に注目し、各種の条件下における白化領域の面積 S_w と破壊靱性値 J_m の関係を示したのが Fig. 11 である。ここで S_w は、最大荷重点に到達後これを除荷したときに残された白化領域の面積で、 S_{wr} は 23°C のときの unAN の S_w である。面積はいずれも試料表面において測定されたものである。前述のように -30°C 以下では脆性的に、0°C 以上では延性的に破壊が進行したので、 S_w は -30°C 以下のときは破断後の白化領域の面積で示した。また 0°C 以上のときは上述のように最大荷重点から除荷後 (Fig. 7 の unAN における点 Q_m') の白化領域の面積をとった。これは、破壊が進行中と破断後とでは白化領域に違いが生じるので¹⁷⁾、共に除荷後の面積をとることにより比較を意味あるものにするためであった。この図より、(1) 1~100 mm/min の負荷速度、アニーリングの各条件、-60~23°C の試料温度の変化などにかかわらず、 $S_w/S_{wr}-J_m$ の関係は近似的に一つの折れ線上にのること、(2) 0°C を境にして両者の関係に変化が生じること、などがわかる。これらの結果は、各種の条件の変化にもかかわらず、0°C 前後で起こるこの複合材の脆性-延性遷移が $S_w/S_{wr}-J_m$ の関係に大きな影響を与えていることがわかる。

この遷移は前報⁷⁾における動的粘弾性測定の結果によればおそらくこの温度域におけるマトリックスの延性の増加に起因しているものと考えられる。しかしこの遷移が Fig. 1 に示したように N-PP でみられなかったのは、ノッチの存在による脆化傾向がより強い影響をもたらしたものと考えられる。そのような意味で、ガラス織

Fig. 9 Stress whitening of unAN, GF-PP specimens tested at $T=23^{\circ}\text{C}$ and $v=1\text{ mm/min}$. (a) At point Q_m in Fig. 7. (b) At point Q_1 in Fig. 7. (c) At point Q_2 in Fig. 7.

維による強化がノッチによる脆化傾向をおさえて、この温度域でのマトリックスの延性変化を靱性向上のためにうまく利用できたと解釈できる。さらに、アニーリングの効果についてみると、同じ S_w/S_{wr} 値に対する J_m は AN140 の方が unAN より小さくなった。このことは一定面積の白化に要するエネルギーがアニーリングにより

Fig.10 SEM micrographs of the areas A, B, C and D in Fig. 9 (a).

Fig.11 Relation between J_m and normalized whitened area of GF-PP specimens.

減少することを意味する。

Fig.12 (a), (b) は負荷速度 1 mm/min, 温度 23°C のときの unAN と AN140 の破断後試験片の様子を, また (c), (d) は (a), (b) のそれぞれの点線部分を切断してその断面を観察した結果である。この図より

unAN の場合, 試験片の表面部がより引延ばされ, 中央部がくぼんだいわゆるコーン状の断面が形成されるのに対して, AN140 では表面部から中央部にかけてはほぼ直線的, すなわち垂直破壊形であることがわかる。これは前報⁷⁾でも述べたように 140°C でアニーリング処理を行

Fig.12 Optical photographs of fractured GF-PP specimens tested at $T=23^{\circ}\text{C}$ and $v=1\text{mm/min}$. (a) Side view of an unAN specimen. (b) Side view of an AN140 specimen. (c) Cross-sectional view of an unAN specimen. (d) Cross-sectional view of an AN140 specimen.

うことによって、表層と中央層とで差のない全断面的な結晶化度の増加が生じ、マトリックスが脆化することにより起因していると思われる。前述の $S_w/S_{wr}-J_m$ 関係のアニーリング効果についても同様の理由づけができればよい。

4. ま と め

(1) コンパクトテンション形非充填ポリプロピレン試験片 (N-PP) の破面は、低速破壊域ではディンプル状、高速破壊域ではリバーパターン状の模様を呈する。

(2) この破面の低速破壊域の面積と破壊靱性値 (J_m) の対数との間には線形関係がある。

(3) 高速破壊域においては、アニーリング処理をしなかった N-PP 試片では主き裂に分岐が生じるのに対し、 140°C でアニーリング処理をした試片ではき裂は水平方向を維持したまま破断する。

(4) ガラス短繊維充填ポリプロピレン試験片 (GF-PP) の破面の微視構造は温度の影響を受け、ガラス遷移温度領域以上の温度のときはマトリックスが延性的に引延ばされ、より低い温度のときはマトリックスが脆性的

な状態で破断する。

(5) 同じ形状の GF-PP では荷重の増加に伴って白化領域が成長するのが認められた。

(6) この白化領域の面積と J_m 値の対数との間には線形関係があり、その傾きはガラス転移温度領域の前後の温度で異なる。

(7) アニーリング処理をしなかった場合の GF-PP の場合、試験片の断面はコーン状を呈するのに対し、 140°C でアニーリング処理したものは直線状を示した。

参 考 文 献

- 1) J.M. Schultz : *Polym. Eng. Sci.*, **24** (1984), 770-785.
- 2) R. Greco & F. Coppola : *Plast. Rubber Processing Appl.*, **6** (1986), 35-41.
- 3) R. Greco & G. Ragosta : *J. Mater. Sci.*, **23** (1988), 4171-4180.
- 4) J.M. Schultz & K. Friedrich : *J. Mater. Sci.*, **19** (1984), 2246-2258.
- 5) J. Karger-Kocsis & K. Friedrich : *Polymer*, **27** (1986), 1753-1760.

- 6) J. Karger-Kocsis & K. Friedrich : *J. Mater. Sci.*, **22** (1987), 947-961.
- 7) 藤井正通, 崔 洛三, 高橋 清 : 日本複合材料学会誌, **17**, 4 (1991), 140-145.
- 8) J.R. Rice, P.C. Paris & J.G. Merkle : ASTM STP 536 (1973), 231-245.
- 9) M.K.V. Chan & J.G. Williams : *Int. J. Fract.*, **23** (1983), 145-159.
- 10) I. Narisawa : *Polym. Eng. Sci.*, **27** (1987), 41-45.
- 11) S.K. Bhattacharya & N. Brown : *J. Mater. Sci.*, **19** (1984), 2519-2532.
- 12) K. Friedrich : *J. Mater. Sci.*, **16** (1981), 3292-3302.
- 13) Jai-Ni Chu & J.M. Schultz : *J. Mater. Sci.*, **24** (1989), 4538-4544.
- 14) 北川英夫, 小寺沢良一 : フラクトグラフィ, 培風館, 東京 (1978), pp. 1-22.
- 15) K. Takahashi : *Polym. Eng. Sci.*, **27** (1987), 25-32.
- 16) K. Friedrich : *Pract. Met.*, **22** (1985), 283-300.
- 17) K. Takahashi : *J. Polym. Sci., Phys. Ed.*, **12** (1974), 1697-1706.