研究論文

射出成形による GF/PP 複合材料の界面せん断応力に
及ぼす混練圧の影響日和 千秋^{*1}, 中井 善一^{*2}, 近本 忠信^{*3}, 杉山 基美^{*4}

(1998 年 1 月 8 日受付)

Effect of Mixing Pressure in Injection Molding on Interfacial
Shear Stress of GF/PP Short-Fiber Reinforced PlasticsChiaki HIWA,^{*1} Yoshikazu NAKAI,^{*2} Tadanobu CHIKAMOTO^{*3} and Motomi SUGIYAMA^{*4}

(Received January 8, 1998)

In polypropylene resin matrix glass fiber injection molding composite materials, surface of fibers is usually treated by coupling and/or sizing agent and resin is modified by maleic acid because mean fiber length is shorter than their critical length, and interfacial adhesion strength between fibers and resin is low. Therefore, fiber strength has not been utilized completely in these composite materials. In the present study, we propose a method to improve the interfacial adhesion strength by increasing shear strength between fibers and resin, which can be attained by increasing mixing pressure in kneading machine. Since stress-strain relation of composite materials is affected by surface treatment of fibers, interfacial adhesion strength was evaluated by the average interface shear stress through a visco-elastic model. The effect of mixing pressure was discussed based on the shear stress. For a composite material with no surface treatment of fibers and no resin modification, the interfacial shear strength was higher for higher mixing pressure. On the other hand, for a composite material with the surface treatment and the modification, the effect of mixing pressure on the shear strength was not observed. For these materials, however, higher mixing pressure also contributes the adhesion strength between fibers and resin because fiber length in the materials is longer for higher mixing pressure.

1. 緒 言

複合材料による製品が自動車産業等で多量に使用されるにつれて¹⁾, その製造方法は時間短縮の要請から射出成形が増加しており, そして樹脂も成形性やリサイクル

性の優れた PP や PE といった熱可塑性のものが多く用いられている²⁾. しかし製品の残存繊維長は 1 mm 以下で, 臨界繊維長以下のことが多く, 繊維強度が十分に生かされていないことから, 繊維と樹脂との接着性の改善が図られている. 例えば繊維にはカップリング剤やサイジング剤による表面処理, 樹脂には変性剤による改質が行われている. また製品の剛性や強度を上げるために繊維重量含有率は 50% を越えている. しかし繊維量の増大は成形時に繊維同士の摩擦を増長し, むしろ残存繊維長の減少を招くことがある. そこで本研究では射出成形の混練過程で混練圧を高くして樹脂と繊維のせん断変形を強めることで繊維樹脂界面の接着性を増す試みを行った. そして界面の接着性の評価法として, 材料の応力-ひずみ挙動が界面処理によって変化することに着目し, その挙動を粘弾性モデルで近似して見かけ上の平均的な界面せん断応力を算出することによって混練圧の影響を検討した.

^{*1~*3} 神戸大学工学部機械工学科 (657-8501 神戸市灘区六甲台町 1-1)

Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Kobe University, 1-1, Rokkodai, Nada, Kobe 657-8501, Japan

^{*3} 現在: 日本ブラザー工業 (株) (467-0841 名古屋市瑞穂区苗代町 15-1)

Brother Industries, Ltd., 15-1, Naesiro-cho, Mizuho-ku, Nagoya 467-0841, Japan

^{*4} 日本電気硝子 (株) (521-1211 滋賀県神崎郡能登川町今 906)

Nippon Electric Glass Co., Ltd., 906, Ima, Noto-gawa-cho, Kanzaki-gun, Shiga 521-1211, Japan

^{*1} 助手 Research Associate, ^{*2} 教授 Professor

Fig. 1 Strain between fiber and resin.

2. 理 論

短繊維複合材料の試験片で、臨界繊維長以下の繊維が荷重方向に並んでおり、断面上および試験片長手方向にはランダムに存在するものとする。またどの断面でも繊維が存在する程度に繊維の体積含有率は十分大きく、したがって任意の断面で測定される繊維体積含有率の変動は小さいと考える。つまりある任意の1本の繊維は他のどの繊維とも同じ応力を受けると仮定する。こう考えた場合の1本の繊維を Fig. 1 に示す。試験片に荷重を負荷していくと繊維端から界面にせん断応力 τ が生じ始め（ここでは繊維端面の接着は無視する）、これによって繊維応力が増大する。さらに応力を増すにつれて樹脂ひずみと繊維ひずみはその差を上げていく。

この差の大きさは界面の接着性に依存しており、結果的に応力-ひずみ曲線の非線形性の違いとなることが考えられる。本研究ではこの応力-ひずみ線図の違いを Fig. 2 に示すような樹脂の E_{2m} 、 E_1 および η の3要素粘弾性モデルに繊維が E_{2f} の弾性要素として並列に存在する4要素の粘弾性モデルで表現する。負荷応力 σ は弾性要素に負荷される応力 σ_2 と粘性要素に負荷される σ_1 に分かれる。ここで係数 E_{2f} を次のように考える。繊維は弾性的に変形して複合材料の弾性係数に寄与するが、繊維のひずみは樹脂のひずみ（全体のひずみ）より小さいため、その寄与率はひずみの比率に比例するとする。この E_{2f} を有効繊維弾性率として³⁾

$$E_{2f} = \frac{\epsilon_f}{\epsilon_m} E_f \cdot V_f, \quad E_{2m} = (1 - V_f) E_m \quad (1)$$

Fig. 2 Viscoelastic model for composite.

そして $E_2 = E_{2f} + E_{2m}$ とする。 V_f は繊維の体積含有率を、 E_f は繊維の弾性率である。ただし E_{m2} は樹脂だけで測定した3要素モデルの E_2 である。モデルより弾性要素に負荷される応力 σ_2 のうち E_{2f} にかかる応力から繊維1本当たりの平均応力 $\bar{\sigma}_{E_{2f}}$ を求めると

$$\bar{\sigma}_{E_{2f}} = (\sigma_2 - \sigma_{2m}) / V_f = (E_2 - E_{2m}) \epsilon_m / V_f \quad (2)$$

実際の短繊維複合材料では射出成形による繊維配向と繊維長の分布を必ず考慮しなければならない。福田らによって検討された短繊維複合材料の弾性係数 E_c は⁴⁾

$$E_c = R_0 C_a E_f V_f + (1 - V_f) E_m \quad (3)$$

ここで繊維のアスペクト比と樹脂と繊維の弾性率の比から定まるパラメータから、応力負荷時に繊維と樹脂のひずみの差が生じることによる剛性低下率を R_0 で表している。また繊維が二次元的に分布している場合の配向による剛性低下係数を C_a とすると、これは繊維配向角の分布関数の形状を考慮して求められる。

また E_m は樹脂の弾性係数である。本研究の場合、複合材料の応力-ひずみ試験の結果では、どの試験片も繊維体積含有率と繊維配向角がほぼ等しく、応力-ひずみ線上の接線（正接弾性率, tangent modulus）はひずみが0.2%までは線形でその勾配もほぼ等しいことから、係数 R_0 と C_a も等しいとみなせる。これは弾性域では $E_2 = E_c$ を意味しており、さらに応力を増していくと個々の材料の界面接着特性に応じて繊維と樹脂のひずみの差が生じて、このことから粘弾性モデルの弾性部分の係数 E_{2f} が変化するものとする。そうすると繊維がランダムに配向した材料の E_2 は係数 $R_0 C_a$ を含んだ値として測定されていることになる。以上のことから (2) 式を次のよう

に修正する.

$$\bar{\sigma}_{E2f} = (E_2 - E_{2m}) \varepsilon_m / R_0 C_a V_f \quad (4)$$

上の式から一方向材で繊維が長い場合には R_0 , C_a がそれぞれ 1.0 となり, 結果として (2) 式と同様になる. また見かけ上の平均的な界面せん断応力 $\bar{\tau}_m$ は力の釣り合いより, 繊維直径を d , 平均繊維長を l とすると

$$\bar{\tau}_m = \bar{\sigma}_{E2f} d / 2 l \quad (5)$$

以上の手順で任意の応力を与えたときの平均的な界面せん断応力を求めることができる. なお繊維接触による相互作用は考慮していない. また本実験のような小さい応力による樹脂の変形は緩和弾性的であって塑性変形はかなり小さいため零とみなす.

3. 供試材料および試験方法

繊維の平均直径は $13 \mu\text{m}$ でカット長は 3 mm (日本硝子繊維 (株) 製の E-ガラス繊維を用いた. 繊維は樹脂と混練後に射出成形で金型に射出される際に, 繊維同士が擦れあって破断するため, 複合材料中では約 $0.6 \sim 0.9 \text{ mm}$ の長さになった. 母材には 2 種類のポリプロピレン (日本電気硝子 (株) 製) 樹脂を用いた. 一般的なホモポリプロピレン (HPP) と, マレイン酸で変性して接着性を高めたポリプロピレン (MPP) を使用した. またガラス繊維表面にはシラン剤 (γ -アミノトリエトキシシラン) の処理を施したものとししないものを用いた. 本研究では成形機の混練部分の圧力を高くすることで高いせん断応力による界面の接着性の向上を狙った. 混練圧力の高いものは押出機スクリーンの形状の一部がリバーススクリーンとなっており, これによって射出機の kneading

zone までの内部圧力が高まり, 樹脂と繊維の間で十分なせん断変形が行われる. ここでは混練圧の高いものを (High), 通常のスクリーによる成型品を (Low) とする. Fig. 3 に試験片形状を, Table 1 に材料の緒元を示すが, 混練圧, 樹脂変性そして表面処理により 8 種類の試験片を作成した. 繊維は質量含有率で 20% だが, 繊維体積含有率に換算すると 8.26% である. 表から混練圧の高いものは繊維同士の摩擦が激しく, 平均繊維長が約 28% 短くなっていることがわかる. 試験片の顕微鏡観察から繊維配向角の平均値はほぼ 45° であって, その角度の分布密度関数もコサイン波形状に近いことから式 (4) の係数 C_a は 0.75 となり, 繊維長と弾性率から係数 R_0 は 0.7 とした. 応力緩和実験は引張り試験機 (オートグラフ, ㈱島津製作所 AG 20 kNG, 容量 20 kN) を用いた. Fig. 4 のように一定ひずみ速度 ($0.2\%/s$) で荷重を負荷した後 t_0 で停止し, 一定ひずみで約 30 秒保持した. それまでの時間-ひずみおよび時間-荷重の関係を A/D 変換器によりパーソナルコンピュータ (日本電気 (株), PC 9801 BX 4) に取り込んだ.

実験結果から緩和応力が時間 t_0 までは式 (6) をそれ以後は式 (7) を満たすような粘弾性モデルの要素係数を最適化手法のシンプレックスで求めた. シンプレックスでは各係数の予想範囲からランダムな初期値を発生させて計算を行った. 収束して得られた 5 組の解はいずれも 5 桁以上等しかったので, 解には一義性があると判断した. 計算によるモデルの要素定数から得られたひずみと実験結果との誤差は 1% 以下であった. 荷重を負荷し停止までの時間 ($t \leq t_0$) では

Fig. 3 Specimen geometry.

Fig. 4 Relation between strain and time.

Table 1 Constitution of specimens.

Specimen type	a	b	c	d	e	f	g	h
Mixing stress	Low	Low	High	High	High	High	Low	Low
Denatured resin	×	×	×	×	○	○	○	○
Coupling agent treatment	×	○	○	×	×	○	○	×
Mean fiber length (mm)	0.91	0.91	0.64	0.66	0.61	0.64	0.77	0.71

$$\sigma(t_0) = \dot{\epsilon} \eta \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{E_1}{\eta} t\right) \right\} + E_2 \dot{\epsilon} t \quad (6)$$

停止後、時間 ($t \geq t_0$) の応力は

$$\begin{aligned} \sigma(t) = & E_2 \epsilon(t_0) + \dot{\epsilon} \eta \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{E_1}{\eta} t_0\right) \right\} \\ & \times \left\{ \exp\left(-\frac{E_1}{\eta} (t - t_0)\right) \right\} \end{aligned} \quad (7)$$

の式で近似した。

4. 実験結果および考察

Fig. 5 に樹脂別の応力-ひずみ線図を示す。なお樹脂の試験片は未破断データであり、ここではひずみ3.0%までの値を示した。図よりマレイン酸でPP樹脂を変性しても樹脂自身の応力-ひずみ関係にはほとんど変化のないことがわかる。そして、この処理で複合材料は繊維との接着性が改善されて応力-ひずみ挙動が大幅に向上している。なかでもカップリング処理のあるもの(f, g)が高い強度を示している(Fig. 5(b))。そして同条件で樹脂が通常のもの(b, c)では、混練圧の高いもの(c)がやや強度を下けている(Fig. 5(a))。また通常の樹脂(a, d)では低い応力で非線形挙動を起こしてしまう。この非線形変形の生じ難さは樹脂変性の効果の特徴づけている。しかし個々の材料で繊維平均長が異なるため接着の良否はこれらの強度だけでは判断しにくい。

また界面における樹脂の局所変形を考慮して樹脂試験片をひずみ約2%で変形させた後に除荷した結果をFig. 6に示す。その結果、除荷後10分の残留ひずみは0.14%しかなかった。またマレイン酸変性による樹脂も同様であった。しかも1%で変形させた場合の試験片の塑性ひずみは0に近かった。以上のことより樹脂の塑性変形はないと見なした。そこで変形量の違いによって界面の接

Fig. 6 Stress-strain curve of resin.

着特性がどのように影響を受けるのかを検討するために、複合材料が見かけ上で弾性的な挙動をしている0.5%とすでに非線形変形を始めている1.0%のひずみで応力緩和試験を行った。なお樹脂のみの試験片の試験結果から得られた弾性部の係数 E_{m2} は樹脂やひずみの違いによらずほぼ1.8 GPaであった。実験および解析で得た有効繊維弾性係数 E_{2f} をFig. 7に示す。いずれの図も左から4種類が通常の樹脂(HPP)でそれより右がマレイン酸で変性した樹脂(MPP)の試験片である。図より変性した樹脂が繊維との接着性が良好で、 E_{2f} が大きいことがわかる。加えてカップリング処理したもの(b, c, fおよびg)の接着性が良く、これらの E_{2f} はさらに大きい。つまり繊維は変形が大きく応力の伝達効率の良いことがわかる。

また加えられたひずみが2倍になっても、樹脂と繊維のひずみの比は一定でなくむしろ大きくなり、その結果 E_{2f} は10%小さくなっている。さらにシラン剤処理+HPP樹脂のbとcで E_{2f} は30%も低下している。この材料は接着が良いため繊維は高い応力を負担できるが、そのため界面近傍の樹脂のせん断応力も大きくなって、

(a) HPP resin composite

(b) MPP resin composite

Fig. 5 Stress-strain curves.

Fig. 7 Relationship between specimens and E_{2f} .

Fig. 8 Relationship between E_{2f} and mixing pressure.

樹脂が変形してしまい、繊維に応力を伝えられなくなり非線形性を示したものと思われる。ところがマレイン酸で変性した f と g は E_{2f} の低下も少なかった。これは酸変性によって界面の接着性が向上してせん断応力が増大しているためと思われる。Fig. 7 の結果を混練圧の違い

で整理し直したのが Fig. 8 である。各図の 4 種類の試験片は混練圧以外の条件が同じである (b, c) カップリング処理, (a, d) 未処理, 未変性樹脂, (h, e) 樹脂変性, (g, f) カップリング処理, 樹脂変性)。図よりどの場合も混練圧の弱い方がやや係数 E_{2f} が大きいようにみられ

Fig. 9 Variation of interfacial shear stress.

Fig. 10 Relation between τ_m and mixing pressures.

る。しかし Table 1 に示したように混練圧の違いによって残存繊維長が異なっており、これを界面接着性の良否に考慮する必要がある。そこで繊維長を考慮して式 (5)

より平均界面せん断応力を求めたのが Fig. 9 である。図よりせん断応力の傾向は繊維有効弾性係数の E_{2f} によく似ている。その大きさは、カップリング未処理材 < 処理

材<処理+樹脂変性の順)となっており、応力-ひずみ曲線の傾向にもほぼ一致している。しかし混練圧の違いによる繊維長の違いからbとcあるいはfとgでは値が反転している。例えば応力-ひずみ線図では同じひずみで混練圧の高いcより低いbの応力が大きい、繊維長がcの方が約30%短いせん断応力では逆にbが18%大きく表れている。図(a)に対して図(b)では材料に2倍のひずみが与えられているので、平均界面せん断応力 τ_m は、樹脂変性と繊維表面処理をした材料(f, g)では1.5倍近く増大しているのに対して、処理のないもの(a, d)は20%以下の増加にとどまっている。これら接着の弱いものはひずみの増大に対して界面ですべりが生じて繊維への応力伝達が増加していかないものと思われる。

さらに混練圧の違いで界面せん断応力を整理したのがFig. 10である。グラフの上で同じ位置の試験片は混練圧以外の条件(カップリング、樹脂変性)が同じである。図より混練圧の強いものが界面せん断応力が大きい。特に樹脂変性がないもの(a, b, cおよびd)では繊維表面処理の有無にかかわらず、混練圧の強い方が大きな値を示しており、混練圧を増す方法は圧力増加による繊維長の減少を上回る接着効果を有していることがわかった。一方、樹脂変性した試験片(e, f, hおよびg)では変性による効果が大きいためか混練圧の違いは表れなかった。しかしこの場合でも混練圧が強いと繊維長が約20%短くなるにもかかわらず混練条件が弱い材料とせん断応力はほとんど違わなかった。したがって混練圧の強い方が、繊維と樹脂の接着性は良いと考えられる。またひずみの大小による違いをみるとカップリング剤処理だけのbとcのせん断応力の増加は10%程度だが、樹脂変性も加えたgとfは40%近く増加している。したがってマレイン酸変性によって界面の接着性が向上し、ひずみの増大に対して界面せん断応力を大きくすることができたと思われる。本手法の優れた特徴は比較的弾性域と思われるような低いひずみで、見かけ上の応力-ひずみ曲線に差違があまりみられない場合でも、表面処理の違いを界面せん断応力の違いとしてみることができるところにあり、これまで射出成形複合材料では応力-ひずみ関係を支配するパラメータが多く、混練圧の影響だけを調べることは困難であったことを考えると、本評価法の有効性が示

されたと考えている。

5. 結 論

射出成形時の混練過程の圧力を高めて繊維-樹脂間のせん断力を大きくすることによって、界面の接着性の向上を図った。そしてこの短繊維複合材料の応力緩和試験結果を粘弾性モデルに当てはめることによって界面応力を算出したところ以下のような結論が得られた。

1) 応力-ひずみ線図からマレイン酸で変性した樹脂では界面の接着性が高まり、材料の強度は増大したが破断伸びが大きく減少した。しかしカップリング処理を施した材料の破断伸びは減少せずにさらに強度が増大した。

2) 樹脂に対する繊維の変形比率が材料の弾性係数に寄与すると定義した有効繊維弾性係数 E_{2f} は、処理の異なる材料の応力-ひずみ線図の違いに良く対応した。このことから有効繊維弾性係数 E_{2f} は界面の接着性を良く反映することがわかった。

3) 材料に2倍のひずみを与えたとき、平均界面せん断応力 τ_m は樹脂変性と繊維表面処理をした材料では1.5倍近く増大するが、処理のないものは20%以下の増加にとどまった。これはマレイン酸で変性したことにより界面の接着性が向上してせん断応力が大きくなったためと思われる。一方表面処理剤だけの材料では接着性が不十分で界面近傍の樹脂の変形が生じて繊維への応力伝達が増加していかないと思われる。

4) 表面処理や樹脂変性のない材料では混練圧が高い方が平均界面せん断応力 τ_m は大きく、界面の接着性を増加させる効果があった。一方、処理を施した材料の平均界面せん断応力 τ_m は混練圧の違いによって変化を示さなかったが、圧力の高い場合には残存繊維長が短くなることを考慮すると、この場合にも接着への効果があることが認められた。

参 考 文 献

- 1) 倉内紀雄：機械学会講演論文集，974，1 (1997)，51-52.
- 2) 草川紀久：工業材料，45，2 (1997) 26-29.
- 3) 日和千秋，中井善一，近本忠信，辻 道弘：材料，47，5 (1998)，(印刷中).
- 4) H. Fukuda & K. Kawata: *Fibre Sci. Tech.*, 7 (1974), 207-210.