研究論文

ジュート短繊維強化 PP 複合材料の最適界面強度と破壊形態の変化

大窪 和也^{*1}, 藤井 透^{*2}, 島 和 洋^{*3}

(2003 年 12 月 29 日受付)

Most Effective Interfacial Strength for Jute Short Fiber Reinforced Polypropylene Composite and Its Fracture Model

Kazuya OKUBO,^{*1} Toru FUJII^{*2} and Kazuhiro SHIMA^{*3}

(Received December 29, 2003)

Tensile strength of polypropylene composites reinforced with a natural jute fiber having different chopped lengths and surface treatment was measured. Three kinds of fiber treatments were applied to change the interfacial strength between fiber and matrix. The fragmentation test was also conducted with single jute fiber to determine the interfacial shear strength quantitatively. *In situ* micro observations of the fracture progress were carried out for single fiber notched specimens under tensile loading. It was found that there is the most effective interfacial strength to improve the tensile strength, nevertheless a few change is observed in fiber strength due to the treatment. For an interfacial strength lower than that of the most effective value, an interfacial debonding led a fatal failure of the composite. In opposite, for an interfacial strength higher than that, the fiber broke down at front of crack tip before the crack reached to the jute fiber. The most effective interfacial strength was shifted to higher value according to the shortening of fiber length. The optimum state of the composite strength would be obtained by a combination of a low interfacial shear strength long and a low strength jute fibers. This result was explained with the applied stress to the fiber at interfacial failure calculated with the energy release ratio.

1. 序 論

環境に優しい複合材料に対するニーズは特に最近大きくなっており、それを実現できる一つの方法として天然植物を強化材とする複合材料に関する研究が、ここ数年盛んに行われるようになってきた。例えばラミー麻や¹⁾、マニラ麻²⁾や絹^{3,4)}、竹や竹粉および竹の繊維⁵⁻¹⁵⁾、などを用いた研究がなされている。また幾つかの種類の天然繊維について生分解性母材との複合^{16,17)}や加熱による天然繊維の力学特性の変化¹⁸⁾についても調べられている。

その天然植物系繊維の中でも、ジュート繊維は竹繊維

などに比べてその強度は若干劣るものの、昔からロープなどの材料に使用され、適度な強度を有すると共にリグニンの量も少ない。また原材料となるジュート植物の成長速度も安定しており、天然繊維系複合材料のための汎用的な強化材として有望な素材の一つである。このジュートを短繊維化したものを強化材とし、広く普及しているポリプロピレン（以下、PP と呼ぶ）を母材とすると、比較的廉価な天然繊維強化複合材料が実用化できる¹⁹⁾。

しかしジュート繊維は親水性であるのに対し、PP は疎水性であるため、繊維/樹脂間の界面強度は低い²⁰⁾。そこで一般にはジュート繊維の表面に適当な処理を施し界面強度を向上させる必要があるが、繊維強度が他の工業繊維に比べてさほど高くないため、適度な表面処理と繊維強度、あるいは繊維長との関係が存在するはずである。しかしジュート短繊維について、繊維近傍で発生する微視的な破壊現象に注目しながら、適切なそれらの関係の発現やその原因については、十分に調べられていないのが現状である。

本報ではジュート短繊維の繊維長を変化させ、それら

^{*1,*2} 同志社大学工学部 (610-0394 京田辺市多々羅都谷 1-3)

Department of Mechanical Engineering, Doshisha University, Kyo-tanabe, Kyoto 610-0394, Japan

^{*1} 助教授 Associate Professor, ^{*2} 教授 Professor

^{*3} 同志社大学大学院大学院学生

Graduate Student, Doshisha University, Kyo-tanabe, Kyoto 610-0394, Japan

Fig. 1 Roving jute.

に数種類の表面処理を施し界面強度を変化させることで、繊維/樹脂間の最適な界面強度の発現原因について議論する。

2. 試験片および実験方法

2.1 供試材

汎用的な熱可塑性樹脂であるポリプロピレン（ノバテック PP：日本ポリケム（株））にマレイン酸を添加した変性ポリプロピレン（ユメックス 1001：三洋化成工業（株））を 5 wt[%] の割合でドライブレンドしたものを母材として用いた。

強化材には天然繊維として市販のジュート繊維を用いた。ロービング状のジュート繊維（Fig. 1）を、1, 5 または 10 mm の長さで切り出した。

2.2 表面処理条件

ジュート繊維には、その紡糸過程で鉱物油が使用されるため、繊維表面に鉱物油が付着している。本研究では短繊維化したジュート繊維を一旦市販の機械ミキサーで開繊し、エタノール中に 24 時間浸漬後、電気炉中 60°C で 1 時間乾燥、付着した油分を脱脂した。

その上で、繊維/母材間の界面強度を以下の 3 種類の条件で変化した。1) 機械油に浸漬、2) 脱脂のまま無処理、3) アミノ系シラン処理。以下、それぞれの処理を、界面強度が低い順に、P および M, S 処理と呼ぶ。

ここでアミノ系シラン処理の工程では、実験室環境下で 2 時間攪拌したシランカップリング剤水溶液に脱脂したジュート繊維を 2 分間浸し、電気炉中 100°C で 1 時間乾燥させた。アミノ系シランカップリング剤（KBE-903：信越化学工業（株））を蒸留水に加えて作製した水溶液の濃度は、モノマー状態のカップリング剤が大量に

Fig. 2 Geometry of fiber tensile specimen.

Fig. 3 Molding method.

含有する²¹⁾とされている 1 wt[%] とした。

2.3 繊維強度の試験方法

前節の方法で処理したジュート繊維を厚紙製の台紙にエポキシ系接着剤で貼り付けたものを、繊維試験片とした。繊維試験片の形状および寸法を Fig. 2 に示す。各条件についてそれぞれ 35 本の試験片を用意した。繊維強度を測定する際の繊維長さは 10 mm とした。試験機にチャック後、紙の台紙の破線部はカットされる。試験前にジュート繊維の直径を光学顕微鏡を用いて測定し、3 箇所平均値を繊維の公称直径とした。試験機には小容量引張試験機 ASG-H/EZ TEST500（定格 50 N）を用いた。変位速度は 1 mm/min とした。

繊維の平均強度は、ワイブル平均強度を用いて定めた。平均繊維強度は以下の式から算出した。

$$E = \alpha \Gamma \left(1 + \frac{1}{m} \right) \quad (1)$$

ここで m はワイブル分布の形状母数であり、 α は尺度母数、 γ はガンマ関数である。

2.4 積層板の作製方法

ホットプレス法により積層板 (JFRP) を作製した。成形工程では、上述の繊維長 (1, 5 または 10 mm) を有す

Table 1 Material properties of MAPP (maleic acid polypropylene).

Material properties	
Tensile strength σ_m [MPa]	23.5
Young's modulus E_m [MPa]	1,500
Shear modulus G_m [MPa]	550
Poisson's ratio ν_m	0.35

Fig. 4 Geometry of embedded single fiber specimen.

る単繊維を PP シートの上に擬似ランダムに分散させ、Fig. 3 に示す金型上で繊維と樹脂を交互に 5 層に重ね合わせ、200°C で 1.1 MPa の圧力を加圧した。ここで MAPP シートとは PP (日本ポリケム (株)) にマレイン酸を添加した MAPP (ユーメックス 1001: 三洋化成工業 (株)) を 5 wt[%] ドライブレンドしたものである。MAPP シートの物性を Table 1 に示す。なお本試験では積層板に含まれる繊維の配向をはかり、ランダム配向に近い積層板 (繊維の平均配向角度が 40~50° の試験片) のみを試験材として使用した。

前述の P および M, S 処理を施した繊維を用いて作製した JFRP を、それぞれ、P および M, S 材と呼ぶ。

2.5 複合材料の試験片および試験方法

積層板から切り出した試験片の引張強度試験、および CT (compact tension) 試験を行った。引張試験片の形状は標点間距離 100 mm、全長 150 mm、幅 20 mm、厚さ 2 mm の短冊型、CT 試験片の形状は ASTM に従う形状とした。いずれの試験でも変位速度は 1 mm/min とした。

界面せん断強度を測定する方法として、pull-out 試験²²⁾、micro-bond 試験^{23,24)}、などがあるが、本研究では最も一般的な単繊維埋蔵試験^{25,26)}により界面せん断強度を求めた。単繊維埋蔵試験片では上述の処理を施した繊維の中からジュート単繊維を取り出し、さらに繊維径が $d=10\pm1\mu\text{m}$ のものを顕微鏡上で選別したうえで長さ 150 mm に切断し、2 枚のマレイン酸変性 PP シート間にはさみ込んで、ホットプレス成形により作製した。

Fig. 5 Tensile strength distribution of jute fibers.

Table 2 Weibull parameters in tensile strength distribution and average strength of jute fibers.

Treatment	Shape parameter	Measure parameter	γ	Average strength [MPa]
	m	α		
P	3.20	387	0.758	385
M	2.96	441	0.668	385
S	2.99	401	0.693	371

試験片形状を Fig. 4 に示す。界面せん断強度は次式^{27,28)}から求めた。

$$\tau_{\max} = \frac{d\sigma_{fu}}{2l_c} \quad (2)$$

ここで、 d : 繊維の直径、 σ_{fu} : 前節で求めた繊維の平均強度、 l_c : 臨界繊維長である。

3. 実験結果および考察

3.1 表面処理条件による繊維強度の違い

P, M, S 処理を施した 3 種類のジュート繊維単体の引張強度をワイブル確率紙上にプロットしたものを Fig. 5 に示す。図中の縦軸は累積破壊確率 [%]、横軸は引張強度 [MPa] を表す。

図が示すように、処理条件の違いによる強度分布のばらつきの顕著な違いは見られなかった。繊維強度のばらつきを示すワイブルパラメータと、式 (1) を用いて計算したジュート繊維のワイブル平均強度の値を Table 2 に示す。アミノ系シラン処理により繊維の平均強度は若干低下したが、後述の JFRP の強度変化に比べてその変化は小さかった。

Table 3 Result of fragmentation test and interfacial strength.

Treatment	Fiber diameter: d [mm]	Critical fiber length: l_c [mm]	Interfacial strength [MPa]
P	0.01	0.125	15.4
M		0.068	28.9
S		0.038	48.8

Fig. 6 Fracture surfaces of JFRP.

Fig. 7 Effect of interfacial strength on tensile strength and fracture strain of JFRP.

3.2 界面強度の把握

単繊維埋蔵試験の結果, P, M, S 処理を施したジュート繊維と MAPP と間の臨界繊維長, および界面せん断強度の測定結果を Table 3 に示す. Fig. 6 には各繊維を用いた複合材料の破面を示す. P 材には多くの繊維の引き抜けが, S 材にはほぼ全域で凝集破壊が見られた.

3.3 界面強度の違いによる JFRP 強度の違い

Fig. 7 に JFRP の引張強度および破断ひずみと, 界面せん断強度との関係を示す. 図より, 界面強度と引張強度との関係は上に凸の関係を示しており, M 材程度までの界面強度の向上は JFRP の引張強度を向上させたが, それ以上の界面強度の向上は, この複合材料の強度向上にはつながらなかった. また破断ひずみも, 引張強度と同様に, 界面強度に対して上に凸の関係を示した. この

Fig. 8 Effect of interfacial strength on critical energy release rate of JFRP.

Fig. 9 Micro-fracture progress embedded single fiber specimen with notch.

ことは, 過度の界面強度の向上が材料の脆化をもたらすことを示している. また CT 試験により測定した臨界エネルギー解放率についても, 界面せん断強度に対して同様な上に凸の結果が得られた (Fig. 8).

3.4 界面強度の違いによる JFRP の微視破壊現象の違い

ここで単繊維埋蔵試験片にノッチを入れ, 異なる界面処理材について, ひずみの増加に伴うき裂近傍の進展様相を観察した. その結果を Fig. 9 に示す. 図中の白い領域は MAPP 中の損傷による白化現象の発生を示す.

界面強度が低い場合 (Fig. 9(a)), 負荷初期に界面は

Fig. 10 Tensile strength of JFRP with respect to fiber length and interfacial shear strength.

く離が発生した。しかし、界面強度が過剰に高い場合 (Fig. 9(b)), 繊維/樹脂間での界面はく離は生じず、き裂が生み出した母材中の塑性変形領域が繊維の外周位置に達すると同時に、繊維が破断し、最終破断に達する現象が確認された。また最終破断時には、その近傍に発生した別のき裂とそれとがつながる現象も確認できた。従って界面強度が高過ぎる場合、母材から繊維への荷重伝達が十分になされ繊維破断が誘発され、それにより生じる応力集中がさらに別のき裂進展を助長すると考えられる。

その一方で界面強度が適度に高い場合 (Fig. 9(c)), き裂が界面付近に到達する寸前で、繊維/樹脂間に界面はく離が生じる現象が観察された。これらの現象は、いわゆる界面はく離によるき裂先端の鈍化²⁹⁾や、井上ら³⁰⁾が誘導しているエネルギー解放率に基づいた単繊維材中のき裂の繊維または界面への進展基準の考え方と合致し、過去の観察結果³¹⁾の結果とも一致する。

これらのことから、比較的低い強度を持つジュート繊維の持つ応力負担能力を有効に発揮できる M 材の強度が本研究では最も高く得られたと考えられる。

3.5 繊維長の違いによる最適界面強度のシフト

Fig. 10 に繊維長 L の違いによる複合材料の引張強度と界面せん断強度との関係を示す。プロットの違いは繊維長の違いを表す。図中の曲線は測定結果を二次曲線で近似したものである。図より、 $L=5\text{ mm}$ の繊維で強化した JFRP の強度は、 $L=10\text{ mm}$ で強化したそれと同様に、界面強度と上に凸の関係を有しており、過剰な界面強度の向上 (S 処理) は、強度の向上につながらなかった。一方、 $L=1\text{ mm}$ の繊維長で強化した JFRP には強度のピークが得られなかった。このことは繊維が破断するためには、臨界繊維長より繊維が長くなければならないので、過小な繊維長の繊維に対して界面強度を向上さ

Fig. 11 Most effective interfacial strength for JFRP fabricated with chopped jute fibers.

Fig. 12 Effect of fiber length on tensile strength of fiber.

せても、JFRP の強度の向上の効果が十分に得られないことを意味する。

Fig. 11 に前図の極値が示す強度を最大とする最適な界面せん断強度と繊維長との関係を示す。繊維長が長くなるにつれ、最適な界面せん断強度は低下した。この最適な界面せん断強度がシフトする理由を明らかにするため、それぞれの繊維長を変えて引張試験を行った。Fig. 12 に繊維長と繊維強度の平均値との関係を示す。図より繊維長が長くなるにつれ、繊維強度が低下していることがわかる。これは長い繊維ほど繊維に初期損傷が多くなるため、繊維強度が低くなったためと考えられる。

ここで、界面はく離により解放されたエネルギーが全て繊維の弾性ひずみエネルギーに置換されると仮定すると、界面はく離時の繊維の引張応力 σ_d は、以下の式で表される³²⁾。

$$\sigma_d = \sqrt{8E_f G_c^{int}/d_f} \quad (3)$$

E_f は繊維の弾性率、 G_c^{int} は界面はく離の臨界エネルギー解放率、 d_f は繊維の直径である。 G_c^{int} は繊維/樹脂間の界面のはく離長さをもとに、次式のように計算できることが

Fig. 13 Schematic view of debonding length.

Wagner ら^{33,34)} によって提案されている。

$$G_c^{\text{int}} = \frac{2\sigma_f r_f \left[\frac{1}{\beta} - \frac{\beta E_f r_f^2}{16 G_f} \right] - 2E_f r_f G_c^f + r_f \sigma_f^2 L_d}{4E_f L_d} \quad (4)$$

$$\beta = 2/d_f \sqrt{2G_m / \{E_f \times \ln(2E_f/d_f)\}}$$

$$R = d_f/2 \sqrt{V_f}$$

但し、 σ_f は繊維の強度、 E_f は繊維の弾性率、 G_f および G_m は繊維ならびに母材のせん断弾性率、 G_c^f は繊維の臨界エネルギー解放率、 r_f は繊維の半径、 L_d はく離長さ、 V_f は繊維の体積含有率である。

本研究では、 E_f を繊維の引張試験で得られた公称応力-公称ひずみ線図の勾配、 $G_f = E_f/2(1+\nu)$ でポアソン比を 0.3 と仮定、 $r_f = d_f/2$ 、 $G_c^f = 41.6[\text{J/m}^2]$ (繊維に鋭利なき裂を入れ、その破断荷重より実測) とした。また L_d については、単繊維埋蔵試験において繊維破断した際に Fig. 13 のように観察されるく離長さを、各 P, M, S 材について顕微鏡で実測して求めた。但し L_d は繊維強度の違いによってばらつくので、 G_c^{int} は L_d の測定値との式 (3) を用いた回帰分析によりこれを決定した。繊維の破断応力 σ_f と G_c^{int} との回帰分析の一例を Fig. 14 に示す。各 P, M, S 材の G_c^{int} は、それぞれ $40.0[\text{J/m}^2]$ 、 $190.7[\text{J/m}^2]$ 、 $274.1[\text{J/m}^2]$ となった。

このようにして求めた繊維強度 σ_f と界面はく離時の繊維の引張り応力 σ_d との割合 R と、繊維/樹脂界面の臨界エネルギー解放率 G_c^{int} との関係を Fig. 15 に示す。 $R=1$ の条件は界面はく離より繊維強度と同じ応力が繊維に生じることを意味し、 $R>1$ の場合は界面はく離より繊維破断が先行、 $R<1$ の場合は繊維破断より界面はく離が先行することを意味する。図中のパラメータのは繊維

Fig. 14 Example of calculated and measured debonding length.

Fig. 15 Change of fracture mode due to fiber length and interfacial critical energy release rate.

長の違いである。図中の 3 本の縦線がそれぞれ P, M, S 材の G_c^{int} 値を示す。

図よりわかるように、P 材の場合、いずれの繊維長に対しても $R<1$ であることから、繊維破断より界面はく離が先行して生じることを意味する。逆に S 材ではいずれの繊維長に対しても $R>1$ であることから、界面はく離より繊維破断が先行することがわかる。最適条件となる $R=1$ となる界面強度の条件 (G_c^{int}) は、繊維長の増加と共に下方にシフトすることが、この図からもわかる。

すなわち、繊維長が長くなると繊維強度が低くなり、最適な繊維破断と界面破壊が同時に起こるような破壊が低界面強度の条件で起こるようになるので、引張強度を最大にする最適せん断強度が下方にシフトすると考えられる。

4. 結 言

(1) ジュートのような比較的低い強度を持つ天然繊維を強化材とする複合材料の場合、過度な界面強度はかえって材料の引張強度を低下させ、それを最大とする適度な界面強度の条件が存在した。

(2) 界面強度が過剰に高い場合、繊維/樹脂間での界面はく離が生じる前に繊維が破断し、最終破断に達する現象が確認された。また最終破断時には、その近傍に発生した別のき裂とそれとがつながる現象も確認できた。

(3) 過剰な界面強度とすると、母材から繊維への荷重伝達が十分になされることで繊維破断が誘発されるが、一方で界面強度が適度な場合、生じたき裂が界面付近に到達する寸前で、繊維/樹脂間に界面はく離が生じる現象が観察された。

(4) 繊維長が長くなると繊維強度が低くなり、最適な繊維破断と界面破壊が同時に起こるような破壊が低界面強度の条件で起こるようになるので、引張強度を最大にする最適な界面せん断強度が下方にシフトする。

本研究は文部科学省の補助による同志社大学大学院 RCAST, および 2001~2002 年度同志社大学学術奨励研究 R0307 の一部の支援を受けた。記して謝意を表す。

参 考 文 献

- 合田公一, 浅井 隆, 山根達也: 材料, **52** (2003), 1245-1252.
- 越智真治, 高木 均, 田中秀行: 材料, **52** (2003), 916-921.
- 木村照夫, 片岡芳章, 近藤幸江, 高橋哲也: 材料, **49** (2000), 111-116.
- 香取重尊, 木村照夫: 繊維機械学会誌, **55** (2002), 82-88.
- F.G. Shin, X.-J. Xian, W.-P. Zheng & M.W. Yipp: *J. Mater. Sci.*, **24** (1989), 3483-3490.
- S. Jain, R. Kumar & U.C. Jindal: *J. Mater. Sci.*, **27** (1992), 4598-4604.
- S. Jain, U.C. Jindal & R. Kumar: *J. Mater. Sci. Lett.*, **12** (1993), 558-560.
- A.V. Rajulu, S.A. Baksh, G.R. Reddy & K.N. Chary: *J. Reinforced Plastics and Composites*, **17** (1998), 1507-1511.
- S. Mishra, J.B. Naik & Y.P. Patil: *Composites Science and Technology*, **60** (2000), 1729-1735.
- 長谷川正: プラスチックス, **51** (2000), 62-67.
- X. Chen, Q. Guo & Y. Mi: *J. Appl. Polym. Sci.*, **69** (1998), 1891-1899.
- S.H. Li, S.Y. Fu, B.L. Zhou, Q.Y. Zeng & X.R. Bao: *J. Mater. Sci.*, **29** (1994), 5990-5996.
- 高木 均, 田倉隆輝: 材料, **52** (2003), 357-361.
- 高木 均, 田倉隆輝: 材料, **52** (2003), 353-356.
- 紫藤貴之, 大窪和也, 藤井 透: *Bamboo Journal*, **19** (2002), 15-23.
- 山田正道, 岡田賢治, 長瀬洋一, 木村照夫: 成形加工, **14** (2002), 586-591.
- 光永貴士, 岡田賢治, 長瀬洋一, 木村照夫: 成形加工, **14** (2002), 604-610.
- 越智真治, 高木 均, 仁木竜裕: 材料, **51** (2002), 1164-1168.
- 島 和洋, 溝口宏徳, 大窪和也, 藤井 透, 田中達也: 材料, **51** (2002), 826-831.
- J.J. Schemenauer, T.A. Osswald, A.R. Sanadi & D.F. Caulfield: *Society of Plastics Engineers Annual Technical Conference*, **58** (2000), 2206.
- 水町 浩, 鳥羽山満: 表面処理技術ハンドブック, エス・ティー・エス (2000), p. 455.
- K. Wu: *J. Appl. Polym. Sci.*, **45** (1992), 443-445.
- B. Miller, P. Muri & L. Rebenfeld: *Composites Science and Technology*, **28** (1987), 17-25.
- 和田 敦, 福田 博: 日本複合材料学会誌, **26** (2000), 58-64.
- A.T. DiBenedetto & M.R. Gurvich: *Composites Science and Technology*, **57** (1993), 543-555.
- C. Baxevanakis, D. Jeulin & D. Valentin: *Composites Science and Technology*, **48** (1993), 47.
- A. Kelly & W.R. Tyson: *High Strength Materials*, John Wiley & Sons (1965), p. 578.
- A. Pegoretti, M. Fidanza, C. Migliaresi & A.T. DiBenedetto: *Composites Part A*, **29** (1998), 283-291.
- J. Cook & J.E. Gordon: *Proc. R. Soc. Lond.*, **A299** (1967), 508-516.
- 井上忠信, 落合庄治郎, 北條正樹, 長井 寿: 材料, **52** (2003), 815-820.
- A. Wilmkiatisak & S. Bell: *J. Polym. Comp.*, **10** (1989), 162-170.
- J.O. Outwater & M.C. Murphy: 24th Annual Technical Conference, Reinforced Plastics/Composites Division, Society of the Plastics Industry, Inc. (1969), 11-C.
- H.D. Wagner, J.A. Nairn & M. Detassis: *Appl. Compos. Mater.*, **2** (1995), 107-117.
- X.-F. Zhou, J.A. Nairn & H.D. Wagner: *Composites Part A*, **30** (1999), 1387-1400.