短繊維強化アイオノマー複合材料の引張および疲労特性*

村上 惇** 吉 識 忠 継***

Tensile and Fatigue Properties of Discontinuous Fiber Reinforced Ionomer Composites

by

Atsushi MURAKAMI and Tadatsugu YOSHIKI

(Himeji Institute of Technology, Himeji)

A study has been made on the tensile and fatigue properties of discontinuous carbon fiber reinforced ionomer composites oriented unidirectionally by hand-alignment technique.

The fiber-matrix interfacial shearing strength calculated from the rule of mixture showed considerably lower value than that expected from the good adhesive ionomer matrix. The interfacial shearing strength decreased remarkably with increasing fiber length. It is considered that the fiber-matrix interfacial debonding can arise from the stress concentration at the fiber end, since the fiber overlaps are not perfectly in discontinuous fiber composites, and consequently, the interfacial shearing strength takes a very low value. It seems that the fiber-matrix contacts and the fiber overlaps decrease with increasing fiber length in discontinuous fiber composites oriented unidirectionally by hand-alignment technique.

The low frequency fatigue tests on the unidirectionally oriented composites showed an excellent fatigue strength without braking for $N=4 \times 10^3$ at 65% of ultimate tensile strength.

The dynamic modulus of the fatigued Zn-type ionomer composite showed a 50% decrease against the virgin dynamic modulus at room temperature. The reduction of dynamic modulus may be related to the fiber-matrix debonding. On the other hand, the residual strength retained 90% of the virgin ultimate tensile strength. Even if the interfacial debonding occurs, the fiber could still carry load by the interfacial friction.

(Received Jan. 28, 1980)

キー・ワード：アイオノマー，複合材料，繊維-マトリックス界面，せん断強度

1 緒 言

近年，複合材料の発展はめざましく，工業的用途は広範なものとなっている。しかし，これらのほとんどは FRP（繊維強化熱硬化性樹脂）であり，成形性の面で有利で，かつ優れた機械的性質をもつ FRTP（短繊維強化熱可塑性樹脂）の開発が待たれている。短繊維強化複合材料においても繊維を高配向させることにより高い引張強度をもたすことが可能である。^{1,2)} 短繊維強化複合材料の引張強度は，繊維-母材間の界面せん断強度に依存すると考えられ，この界面せん断強度について理論的にも，実験的にも数多く検討がなされている。^{3)~8)}

山口らは，ガラス繊維-ポリスチレン複合材料について実験を行い，ガラス板とポリスチレンの接着強度

に比べ繊維-母材間の界面接着せん断強度は非常に小さい値になると報告している。⁸⁾

本研究では，高接着性のため FRTP の母材として非常に優れていると考えられるエチレン系アイオノマー（ナトリウム，亜鉛タイプ）に炭素繊維をハンドアラメント法¹⁾で単一配向させた複合材料の引張試験を行い，引張強度と繊維-母材間の界面せん断強度との関係について検討し，併せて疲労による界面接着の変化が動的弾性率，残留強度に及ぼす影響についても考察した。

2 実験方法

2・1 試料

母材として使用したアイオノマーはエチレンアクリル酸共重合体（EA 9300 ユニオン・カーバイト社製，アクリル酸含量 8.3 モル%）^{10,11)}を既報の試料と同一法でナトリウム，亜鉛タイプにイオン化し，低温湿式法で微粉碎したものである。イオン化度はナトリウムタイ

* 原稿受理 昭和55年1月28日

** 正会員 姫路工業大学 姫路市書写

*** 姫路工業大学 姫路市書写

ブで58.6%, 亜鉛タイプで55.6%であった。この粉末樹脂と 3, 6, 12 mm にカットした高結晶配向炭素繊維 (M40A 東レ社製) を Fig.1 に示す Patterson-Kelly twin shell V-blender¹⁾ で充分混合し、その混合物をハンドアライメント法により幅 6 mm, 深さ 5 mm, 長さ 120 mm の溝をもつ成型板に並べ、熱圧縮成形し実験試料に供した。

繊維含有量は調製した複合材料を酢酸-テトラヒドロフラン混合溶液で溶解させ、ろ過乾燥後の繊維重量を測定することにより求めた。

炭素繊維および母材の物性値を Table I, II に示す。

Fig. 1. Patterson-Kelly twin shell V blender.

Table I. Physical properties of carbon fiber.

Diameter	8.3 (μ)
Density	1.81 (g/cm ³)
Ultimate tensile strength	200 (kg/mm ²)
Modulus of elasticity	37 (ton/mm ²)

Table II. Physical properties of ionomers.

	Zn-type	Na-type
Degree of ionization	55.6 (%)	58.6 (%)
Density	0.96	0.96
Ultimate tensile strength	3.63 (kg/mm ²)	3.47 (kg/mm ²)
Elongation	130 (%)	192 (%)
Modulus of elasticity	59.7 (kg/mm ²)	48.1 (kg/mm ²)

2.2 測定方法

引張試験はオートグラフで引張速度 25 mm/min., 室温 20℃で行った。低サイクル疲労試験 (定荷重の完全片振り方式) も同じ試験装置を用い、静的強度の 100~65% の応力となる荷重を与え、振動数 10~15 c.p.m. で行った。疲労による繊維-母材界面の相互作用への影響を知るために粘弾性スペクトロメーターにより振動数 60 Hz で動的粘弾性を測定した。繊維の配向度は X 線発生装置 (CuK α 線) を用い、回折角を炭素繊維の結晶面の回折角 $2\theta = 26.25^\circ$ で固定し、試料を 0~180° 回転させたときの回折強度より求めた。複合材料の引張破断面を走査電子顕微鏡により観察し、繊維配向性と破壊モードについて考察した。

3 結果および考察

3.1 繊維配向度

Fig. 2 は $2\theta = 26.25^\circ$ における X 線回折強度と試料の回転角との関係の一例を示したもので、90° でシャープなピークを示している。グラフより半価幅 ΔH を求め、呉らの式¹¹⁾ $\pi = (180 - \Delta H)/180$ より π の値を計算し配向度の目安とした。すべての試料の π の値を示したものが Table III である。繊維長が長くなるほど、また繊維含有量が増すほど π の値は若干大きくなっている。どの複合系においても高い値を示し、ハンドアライメント法によってすぐれた配向度をもつ複合材が調製できたといえる。

Fig. 2. Effect of fiber orientation on X-ray-peak of discontinuous carbon fibers composite.

Table III. Degree of fibers orientation, π^* .

Fiber length (mm)	Volume fraction of fibers (%)		
	12.9	20.9	31.4
3	0.78	0.75	0.83
6	0.82	0.78	0.82
12	0.81	0.83	0.82

* Calculated from X-ray diffraction peak at $2\theta = 26.25^\circ$

Fig. 3 は炭素繊維 6 mm, 体積含有量 20% の亜鉛タイプ・アイオノマー複合材, ナトリウムタイプ・アイオノマー複合材 (以下、亜鉛タイプ, ナトリウムタイプ複合材と略す。) の走査電子顕微鏡写真を示したもので、この電顕写真からも繊維がよく配向しているのが確認できる。

破断面において母材の付着なしに繊維が引抜かれているのが観察される。繊維破断も一部生じているが、複合材の破壊は主に繊維-母材間の界面はく離によるものである。

3.2 引張強度と界面せん断強度

各繊維長における複合材の引張強度を Table IV に示す。これらの結果は試料 6 本の平均値より求めたものである。FRTP としてはかなり高強度の複合材料が調製できたといえる。

短繊維強化の複合材料の引張強度 σ_c は (1) 式で表さ

Fig. 3. Tensile fracture surface of discontinuous carbon fibers reinforced ionomer composites.

Table IV. Tensile strength of composites reinforced with different carbon fibers length.

Zn-type ionomer composites.

Fiber length (mm)	Volume fraction of fibers (%)		
	12.9	20.9	31.4
3	6.2 (kg/mm ²)	10.7 (kg/mm ²)	15.1 (kg/mm ²)
6	13.4 (kg/mm ²)	17.9 (kg/mm ²)	24.2 (kg/mm ²)
12	12.2 (kg/mm ²)	19.9 (kg/mm ²)	32.3 (kg/mm ²)

Na-type ionomer composites.

Fiber length (mm)	Volume fraction of fibers (%)		
	12.9	20.9	31.4
3	6.8 (kg/mm ²)	13.3 (kg/mm ²)	17.3 (kg/mm ²)
6	13.5 (kg/mm ²)	19.5 (kg/mm ²)	25.0 (kg/mm ²)
12	14.0 (kg/mm ²)	19.8 (kg/mm ²)	32.1 (kg/mm ²)

5)6) れる。

$$\sigma_c = \sigma_f v_f \left(1 - \frac{l_c}{2l}\right) + \sigma_m^* (1 - v_f) \quad (1)$$

σ_f は繊維の引張強度, v_f は繊維の体積含有量, l は繊維長, l_c は限界繊維長, σ_m^* は繊維の破断ひずみに対応する母材の引張応力である。また, 限界繊維長 l_c は(2)式で表される。

$$l_c = \sigma_f \cdot d / 2\tau_m \quad (2)$$

d は繊維直径, τ_m は界面せん断強度である。

Fig. 4~9 は複合材の引張強度 σ_c と繊維含有量 v_f の関係をプロットしたものである。図中の σ_m は母材の引張強度を示す。繊維の破断ひずみに対応する応力 σ_m^* は亜鉛タイプアイオノマーでは 0.32 kg/mm² で, ナトリウムタイプアイオノマーは 0.26 kg/mm² である。一点鎖線は τ_m の値を適当に仮定し, (1), (2)式より求めた σ_c と v_f の関係を示したものである。実線は実験結果の傾向を示したものであり, 点線は母材の延性破断応力を示したものである。Fig. 10, 11 は Fig. 4~9 をまとめたものである。一点鎖線 $l/d = \infty$, および $l = 3$ mm で $\tau = 2.0$ kg/mm² の引張強度を示したものである。それぞれの τ_m は実験結果の傾向から求めた。

Fig. 4. Relation between the tensile strength and the carbon fiber volume content for Zn-type ionomer composites reinforced with discontinuous fibers of 3 mm length.

Fig. 5. Relation between the tensile strength and the carbon fiber volume content for Na-type ionomer composites reinforced with discontinuous fibers of 3 mm length.

Fig. 6. Relation between the tensile strength and the carbon fiber volume content for Zn-type ionomer composites reinforced with discontinuous fibers of 6 mm length.

Fig. 9. Relation between the tensile strength and the carbon fiber volume content for Na-type ionomer composites reinforced with discontinuous fibers of 12 mm length.

Fig. 7. Relation between the tensile strength and the carbon fiber volume content for Na-type ionomer composites reinforced with discontinuous fibers of 6 mm length.

Fig. 10. Relation between the tensile strength and the carbon fiber volume content for Zn-type ionomer composites reinforced with discontinuous fibers of 3 mm, 6 mm, 12 mm length.

Fig. 8. Relation between the tensile strength and the carbon fiber volume content for Zn-type ionomer composites reinforced with discontinuous fibers of 12 mm length.

Table V に各複合材の τ_m の値を示す。

繊維長が長くなれば強度は増大するが繊維長の増大とともに強度の増加率は減少している。界面せん断強度 τ_m は繊維長が増すにつれて著しく低下しており、亜鉛タイプ複合材とナトリウムタイプ複合材との差はほとんどみられない。高い接着性（鋼板間の接着強度が 2 kg/mm^2 以上）をもつアイオノマーを母材として使用したにもかかわらず、山口らのポリスチレン-ガラス繊維強化複合材料における界面せん断強度とほとんど変らない低い値であった。

短繊維複合材料では繊維配向度が充分であっても繊維のオーバーラップが少いために応力集中により繊維末端でクラックが発生し、繊維-母材界面をはく離させながら繊維に沿ってクラックが生長するものと考え

Fig. 11. Relation between the tensile strength and the carbon fiber volume content for Na-type ionomer composites reinforced with discontinuous fibers of 3 mm, 6 mm, 12 mm, length.

Table V. Interfacial shearing strength, τ_m between carbon fiber and ionomer matrix.

Fiber length (mm)	Zn-type ionomer composites	Na-type ionomer composites
3	0.18 (kg/mm ²)	0.19 (kg/mm ²)
6	0.12 (kg/mm ²)	0.13 (kg/mm ²)
12	0.07 (kg/mm ²)	0.07 (kg/mm ²)

られる。¹²⁾¹³⁾すなわち、単純な板間のせん断試験における界面せん断強度に比べ、実際の複合材料の引張強度にかかわる界面せん断強度 τ_m は繊維末端の応力集中によって界面はく離が生じやすくなり、その結果、非常に低い値になると思われる。また、繊維長の増大とともに τ_m が著しく低下するのは、ハンドアライメント法という特殊な手法によって複合材料を調製しているため、繊維長が長くなれば繊維-母材間のぬれ、および繊維のオーバーラップが減少することに原因があると考えられる。短繊維強化複合材料において繊維のオーバーラップをコントロールすることは不可能であるが、ガラスビーズのようなものを一緒に充てんすることにより繊維末端の応力集中を緩和させ繊維強化の効果を増大させることが考えられる。¹⁴⁾もし、繊維末端の応力集中の影響を完全に除去できるならば、アイオノマーの高接着性が生かされて高い引張強度をもつ複合材料が調製できるであろう。繊維と他の充てん剤との共存の効果については今後の課題である。

3・3 疲労試料の弾性率と残留強度

繊維長 6 mm, 繊維含有量 20 vol. % の亜鉛タイプ、ナトリウムタイプ複合材の低サイクル疲労（応力振幅一定、繰返し速度 10 c. p. m. ~ 15 c. p. m., 引張疲労）における耐久比 (S_{max}/σ_u^0) と繰返し回数 N の関

Fig. 12. Endurance ratio (the ratio of the fatigue strength to the ultimate strength, S_{max}/σ_u^0) vs. cycles to failure for Zn-type ionomer composites reinforced with discontinuous carbon fibers of 6 mm length.

Fig. 13. Endurance ratio (the ratio of the fatigue strength to the ultimate strength, S_{max}/σ_u^0) vs. cycles to failure for Na-type ionomer composites reinforced with discontinuous carbon fibers of 6 mm length.

係を Fig. 12, 13 に示す。高い繰返し応力での亜鉛タイプ複合材の疲労寿命はナトリウムタイプに比べ若干短い、低応力での両者の差はほとんどみられず、耐久比の 65%, $N=4 \times 10^3$ でも破断しない高い疲労強度を示した。このように短繊維強化複合材料でも繊維を一方に配向させることにより高い耐久限をもたすことが可能であると考えられる。²⁾

耐久比 65%, $N=4 \times 10^3$ 回で疲労させた複合材の動的粘弾性を測定した結果が Fig. 14, 15 である。未疲労試料に比べ、疲労させた複合材の動的弾性率は亜鉛タイプでは低温側で、ナトリウムタイプは高温側で著しく低下する。両者の疲労による弾性率低下の影響の違いは、繊維-母材間の相互作用に対するかわり方が亜鉛タイプアイオノマーとナトリウムタイプアイオノマーで異なることに起因していると考えられる。¹⁰⁾実用面で問題となる室温近傍の弾性率の低下は、特に亜鉛タイプの方が顕著に現れる。その動的弾性率は 2.0×10^{11} dyne/cm² から、疲労させることによって $1/2$ の 1.0×10^{11} dyne/cm² に低下している。疲労による動的弾性率の低下は微小クラックの発生、繊維-母材間の界面はく離、繊維の切断などによると考えられているが、¹⁵⁾アイオノマーは延性母材であり、かつ耐久限に近

Fig. 14. Temperature dependence of E' and $\tan \delta$ for the fatigued Zn-type ionomer composite reinforced with discontinuous carbon fibers of 6 mm length.

Fig. 15. Temperature dependence of E' and $\tan \delta$ for the fatigued Na-type ionomer composite reinforced with discontinuous carbon fibers of 6 mm length.

い繰返し応力での疲労であることを考慮すれば、界面の接着力の減少（界面はく離も含む）が動的弾性率低下の支配的要因になると考えられる⁶⁾。短繊維強化の複合材料の弾性率は次式で表される。

$$E_c = v_f \cdot E_f \left(1 - \frac{l_c}{2l}\right) + E_m(1 - v_f) \quad (3)$$

E_c は複合材料の弾性率、 E_f は繊維の弾性率、 E_m は母材の弾性率である。疲労による弾性率の低下が界面せん断応力の減少によってのみ生じるとすれば、 E_c が疲労によって $1/2$ に低下することは(2)、(3)式より界面せん断強度 τ_m は疲労によって約20%程度減少することになる。

動的粘弾性測定試料と同一条件で疲労させた複合材

の残留強度を Table VI に示した。疲労による残留強度への影響は繰返し応力よりも繰返し回数に依存するとされているが¹⁶⁾、本実験における疲労程度では残留強度に及ぼす影響は少く、亜鉛タイプ、ナトリウムタイプ複合材の両者とも未疲労試料の強度の90%を保持している。しかし、亜鉛タイプ複合材においては弾性率の低下度から求めた界面せん断強度 τ_m の減少率を考慮するならば、残留強度はもう少し低い値をとらなければならない。しかし、たとえ界面接着力が疲労によって減少しても、繊維-母材間の摩擦力により繊維にまだ充分荷重を伝達させることが可能であると考えられる²⁾。動学的測定による弾性率と静的引張強度とでは界面の摩擦力の効果が異なるために、界面接着力の低下による残留強度への影響は動的弾性率に見られるほど顕著に現れないものと考えられる。

Table VI. Residual strength of fatigued composites on $S_{max}/\sigma_u = 0.65$ and $N = 4.0 \times 10^3$.

	σ^c unfatigued (kg/mm ²)	σ^c residual (kg/mm ²)	Strength ratio
Zn-type ionomer composites (6 mm length, 20% vol.)	17.9	16.1	0.90
Na-type ionomer composites (6 mm length, 20% vol.)	19.5	17.1	0.87

ナトリウムタイプ複合材は高い繰返し応力において疲労寿命が長く、かつ疲労による弾性率の低下も少く FRTP の母材として好ましいものであるが、高い温度のふん囲気では著しく吸水し¹⁷⁾、繊維-母材間の界面はく離を起しやすい欠点を有する。

4 結 論

不連続な炭素繊維をハンドアライメント法によって一方向に強化したアイオノマー複合材料の引張および疲労特性と界面せん断強度との関係について検討した。結果をまとめると次のようになる。

(1) ハンドアライメント法によって短繊維の高含量、高配向度をもつ複合材料の調製ができた。

(2) 高い接着性をもつアイオノマーを母材としたのにもかかわらず、複合則から求めた複合材の界面せん断強度は $l = 3$ mm で $\tau_m = 0.18 \sim 0.19$ kg/mm²、 $l = 6$ mm で $\tau_m = 0.12 \sim 0.13$ 、 $l = 12$ mm で $\tau_m = 0.07$ と非常に低い値となった。これは繊維のオーバーラップが充分でないため、繊維末端での応力集中によって界面はく離が生じやすくなり、その結果、界面せん断強度 τ_m が低い値になるものと考えられる。また、繊維長が長くなるほど τ_m の値が減少するのは、繊維長が長くなることによって繊維-母材間のぬれ、および繊維のオーバーラップの部分の減少が原因するものと考えられる。

(3) 短繊維強化複合材料でも繊維を単一方向に配向させることにより、耐久比の65%で $N=4 \times 10^3$ でも破断しない高い疲労強度をもつ複合材の調製が可能である。

(4) 耐久比=0.65, $N=4 \times 10^3$ 回で疲労させた複合材料の動的弾性率と温度との関係は、母材が亜鉛タイプ・アイオノマーとナトリウムタイプ・アイオノマーとでは全く異った挙動を示し、特に亜鉛タイプ複合材においては実用面で問題となる室温近傍の弾性率が著しく低下した。耐久限に近い応力での疲労であるため、動的弾性率の低下は主に繊維-母材間の界面接着の減少に起因していると考えられる。しかし、残留強度の疲労による影響は弾性率にみられるほど生じなかった。界面の結合力が低下しても繊維-母材間の摩擦力により繊維に荷重を伝達させることが予測され、この摩擦力の効果は動的弾性率よりも引張強度に対してより顕著に生ずるものと考えられる。

終りに、実験結果についてご討論をいただいた関西大学、新保正樹教授、ならびに、ハンドアライメント法についてご教示をいただいた IBM 社の B.F. Blumentritt 氏に深く感謝いたします。

(昭和54年7月11日 高分子研究発表会にて講演)

参 考 文 献

- 1) Bruce, F., Ban T. VU. Blumentritt, and L. Stuart, Cooper, Poly. Eng. Sci., **14**, 633 (1974).
- 2) Lavengood, R.E., Poly. Eng. Sci., **9**, 365 (1969).
- 3) 林 毅, 複合材料工学, **35-41** (1971) 日科技連
- 4) Corten, H. T., Modern Composite materials, **78-92** (1967) Addison-Wesley, Reading, Mass.
- 5) Kelly, A., and W.R. Tyson, J. Mech. Phys. Solids, **13**, 329 (1965).
- 6) Holister, G.S., and C. Thomas, Fiber Reinforced Materials, **15-108** (1966) Elsevier
- 7) Speri, W.M., and C. F. Jenkins, Poly. Eng. Sci., **13**, 409 (1973).
- 8) 山口章三郎, 松川俊雄, 材料, **22**, 482 (1973).
- 9) 新保正樹, 日本接着協会誌, **9**, 25 (1973).
- 10) 村上 惇, 吉識忠継, 高分子論文集, **33**, 621 (1976).
- 11) 呉 祐吉, 久保輝一郎, 工業化学雑誌, **11**, 933 (1936).
- 12) Bruce, F. Blumentritt, T. VU. Ban, and L. Stuart, Cooper, Composite, **6**, 105 (1975).
- 13) Outwater, J.O., Modern Plastics, **33**, 156 (1956).
- 14) 貴志純治, 工業材料, **25**, 88 (1977).
- 15) 自念栄一, 鈴木 恵, 中村 信, 高分子化学, **28**, 659 (1971).
- 16) Dolly, J.W., and D.H. Carrillo, Poly. Eng. Sci., **9**, 434 (1969).
- 17) 村上 惇, 吉識忠継, 高分子論文集, **36**, 73 (1979).
- 18) 村上 惇, 尾崎雅治, 藤本忠文, 吉識忠継, 姫路工業大学研究報告, No.30-A, 88 (1977).