炭素繊維強化液晶ポリマー射出薄板成形品の構造と機械的特性†

馬場 文明* 藤田 章洋* 濱田 泰以**

Structure and Mechanical Properties of Injection Molded Thin Strip of Carbon Fiber Reinforced Liquid Crystalline Polymer

by

Fumiaki BABA*, Akihiro FUJITA* and Hiroyuki HAMADA**

Liquid crystalline polymer (LCP) shows a unique structure and mechanical properties of injection molded thin strips. In this study, three kinds of thin strip, 5mm width and 0.3mm, 0.5mm and 1.0mm thickness were made by injection molding. The effects of injection speed and thickness of mold cavity on the structure and mechanical properties of carbon fiber reinforced LCP injection molds were investigated.

Both the storage modulus and tan delta of the specimens with the thinnest thickness had the highest value. The storage modulus in both tensile and flexural modes decreased with increasing of the thickness in each specimen. Multi layer structure were observed in all specimens. The number of layers were different by the thickness and the injection speed of specimen. The fiber orientation of each layer also changed by the thickness and the injection speed of specimen.

Key words : Liquid crystalline polymer, Injection molding, Mechanical property, Carbon fiber, Multi layer structure

1 緒 言

液晶ポリマーは、成形時にポリマーが容易に配向し、配向方向の弾性率が大きく向上する自己補強効果を示すことは良く知られている。^{1)~5)} 射出成形などの熔融成形法では、金型内流動時に発生するせん断力や伸長力が金型壁面からの距離により大きく異なるため、成形品の板厚方向に配向の異なる多層構造を形成するが、液晶ポリマーでは顕著である。^{6)~11)} 配向により成形品は大きな異方性を示すため、工業的に液晶ポリマーを適用するためには、異方性の制御が重要である。液晶ポリマー成形品の異方性を低減する手段として、繊維状や鱗片状の充填材との複合化が一般に行われているが、複合化における充填量や成形品形状が成形品構造や機械的特性に与える影響については、詳細に検討されていない。¹²⁾

本研究では、炭素繊維で強化した液晶ポリマーの射出成形における成形品構造と機械的特性の関係を、形状が最も単純な短冊状試験片を用いて評価し、成形品板厚、炭素繊維充填量、射出成形速度の影響について検討した。

2 実験方法

2.1 材料

実験に使用した液晶ポリマーは、非強化の液晶ポリマー (VECTRA A950, ポリプラスチック(株)) と炭素繊維強化液晶ポリマー (VECTRA A230, ポリプラスチック(株), 炭素繊維充填量: 30wt%) である。所定の炭素繊維充填量を得るため、両材料のペレットの重量を測定

してドライブレンドし、射出成形を行った。炭素繊維の充填量は、0wt% (試料名 A950), 20wt% (試料名 A220) の2種類とした。

2.2 射出成形

短冊状試験片の成形に用いた金型のキャビティ形状を Fig. 1 に示す。キャビティは、5mm 幅、長さ 50mm で板厚が 0.3, 0.5, 1.0mm の3種類で構成され、Fig. 1 に示すように、いずれも試験片幅、試験片厚みのフィルムゲートである。射出成形は、安定した流動条件で成形を行うため、必要とするキャビティのみを使用し、残りのキ

Fig. 1. Schematic diagram of mold cavity.

† 原稿受理 平成 10 年 3 月 19 日 Received Mar. 19, 1998

* 三菱電機(株) 〒661-8661 尼崎市塚口本町, Mitsubishi Electric Co., Tsukaguchihonmachi, Amagasaki, 661-8661

** 京都工芸繊維大学繊維学部高分子学科 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎, Dept. of Polymer Sci. & Eng., Kyoto Inst. of Tech., Sakyo-ku, Kyoto, 606-8585

Table I. Injection molding conditions.

Injection Speed	High	Low
Cylinder Temperature (°C)	320	320
Mould Temperature (°C)	100	100
Injection Speed (mm/sec.)	300	150
Injection Speed (cc/sec.)	136	68
Injection Time (sec.)	0.1	0.2
Holding Pressure (MPa)	0	74
Holding time (sec.)	0	2
Cooling Time (sec.)	30	30

ャビティはゲートを封止して成形を行った。

射出成形は、インラインスクリーンでアキュムレータを使用した射出成形機 V110/75V (住友重機械㈱) を用いて、Table I に示した成形条件で行った。射出成形速度は、スクリーン移動速度 300mm/sec (136cc/sec) と 150mm/sec (68cc/sec) で成形を行い、それぞれ高速成形 (H) と低速成形 (L) とした。

成形した試験片は、前述の試料名、成形速度、板厚を順に表記し区別した。なお、板厚は小数点を省略し、それぞれ 10 (1.0mm), 5 (0.5mm), 3 (0.3mm) で表した。たとえば、炭素繊維 20wt%, 高速射出、板厚 0.3mm の試験片は、A220H3 で示す。

2・3 成形品評価方法

機械的特性として引張貯蔵弾性率 (E'_T) と損失正接 ($\tan\delta$) の温度依存性を -100°C から 200°C の温度範囲で、 25°C での曲げ貯蔵弾性率 (E'_F) をそれぞれ Viscoelastometer DMS-210 (セイコー電子㈱) を用いて周波数 10Hz で測定した。

炭素繊維の配向は、観察する面を研磨した後、光学顕微鏡で観察、写真撮影した。断面観察は、試験片を液体窒素で冷却後、衝撃で破断面を作成し、走査型電子顕微鏡を用いて観察、写真撮影した。

炭素繊維長の分布は、試料を電気炉中で加熱灰化させ、残った炭素繊維を光学顕微鏡で観察、画像処理することにより、求めた。Table II は、試験片中の炭素繊維長の平均値と標準偏差を示す。ドライブレンドに用いたペレット A230 の平均繊維長と試験片の平均繊維長はほぼ同じであり、射出成形プロセス中における繊維の破断は少ないと考えられる。

Table II. Distribution of carbon fiber length.

	Mean Value (μm)	S.D.
Pellet (A230)	197	62.2
A210H3	182	76.8
A210H5	173	80.7
A210H10	186	72.8
A220H3	185	92.5
A220H5	194	57.4
A220H10	149	64.9

3 結 果

3・1 機械的特性

Fig. 2 および Fig. 3 に代表的な高速成形試験片の引張貯蔵弾性率 (E'_T) と $\tan\delta$ の温度依存性を示す。最も薄い 0.3mm の試験片がいずれの炭素繊維充填量および温度範囲においても、 E'_T , $\tan\delta$ とともに最も高い値を示した。非強化の A950 では液晶ポリマーの配向による弾性率向上が、炭素繊維強化の A220 では液晶ポリマーの配向と炭素繊維の充填による弾性率向上が認められた。

Fig.4 および Fig.5 は、 25°C における引張貯蔵弾性率 (E'_T)、曲げ貯蔵弾性率 (E'_F) と試験片板厚の関係を示す。全ての試験片で E'_T , E'_F のいずれも板厚が薄くなるとともに増加を示した。A220 試験片の板厚と E'_F の関係は、射出成形速度によらず、炭素繊維を充填していない A950 とほぼ同様の挙動を示す。一方、 E'_T では、同様の傾向はみられず、板厚 0.3mm と 1.0mm の低速試験片は、高速試験片に比べて大きく低下した値を示した。

3・2 繊維配向観察

断面観察より各試験片は多層構造を形成することが確認された。Table III に各試験片の多層構造の層構成と繊維配向状態、Table IV に各層の厚さを示す。また、Fig. 6 に A220H10 試験片の流動方向断面の研磨面を光学顕微

Fig. 2. Temperature dependence on tensile storage modulus and $\tan\delta$ in A950H. Fig. 3. Temperature dependence on tensile storage modulus and $\tan\delta$ in A220H.

Fig. 4. Relation between tensile storage modulus and thickness of specimen.

Fig. 5. Relation between flexural storage modulus and thickness of specimen.

鏡で観察し、画像処理した結果を、Fig. 7 に各層の平面的な光学顕微鏡写真を示す。

A220H10 では、スキン層、中間層 1、中間層 2、コア層の 7 層の多層構造が観察された。各層の繊維配向は、Fig. 6、Fig. 7 に示すように、スキン層がランダム、中間層 1 と中間層 2 で流動方向、コア層では一部ランダムな領域も見られるがほとんどの領域で流動方向の繊維配向が観察された。A220H5 では、A220H10 同様 7 層構造を

形成したが、コア層の繊維配向は A220H10 と比べて流動方向に配向した領域が少なく、ランダムな領域が大きい。

低速成形の A220L5、A220L10 は、それぞれ 5 層と 7 層の多層構造を示した。いずれもスキン層とコア層の配向はランダムで、中間層が流動方向の配向を示した。

板厚 0.3mm の高速、低速試験片は、スキン層、中間層、コア層の 5 層からなる多層構造を形成した。スキン層の炭素繊維の配向はランダムであるが、中間層の繊維は、流動方向に配向している。コア層の繊維は、高速試験片の A220H3 では流動方向に配向しているが、低速試験片の A220L3 では A220H3 と比べて広い領域でランダムな配向が観察された。

板厚に対する各層の厚さの構成比率は、スキン層では全ての試験片でほぼ同じとなった。5 層構造を形成した試験片では、中間層、コア層の比率もほぼ同じであった。

以上の結果より、板厚 0.3 と 1.0mm において射出速度によるコア層での繊維の配向に大きな違いが見られた。また、板厚 0.3mm と 1.0mm を比較すると、試験片板厚により形成される層数が異なる結果が得られた。

しかしながら、板厚 0.5mm では、射出速度による繊維配向の差はみられず、高速成形においては中間の板厚でありながら、他と異なったコア層の繊維配向を示した。本研究で用いた金型では、板厚 0.3mm と 1.0mm の試験片を成形する際、樹脂は Fig. 8 に示すようにランナーを通して、一旦金型側面にあたった後、ゲートを通り、キャビティ内に樹脂が充填される。これに対して、板厚 0.5mm では、ランナーから直接ゲートに達するため、樹脂の流動状態が他の板厚と異なっていると考えられる。これにより、板厚 0.5mm の試験片では他の板厚と比べて、層構造の形成、繊維配向状態および引張貯蔵弾性率が、異なったものと考えられる。ここでは、板厚の影響については 0.3mm と 1.0mm でのみ比較することとする。

4 考 察

炭素繊維が充填された A220 試験片では、曲げモードでは貯蔵弾性率と板厚の関係が射出速度によらず同じであったが、引張モードでは異なった。特に、板厚 0.3mm、1.0mm の試験片では、引張貯蔵弾性率に及ぼす射出速度の大きな影響がみられた。

これは、コア層での繊維配向の違いに起因している。高速では流動方向、低速ではランダムに繊維が配向しているため、高速試験片の引張貯蔵弾性率が高くなったと考えられる。一方、曲げモードでは射出速度による差がみられなかったが、これは、引張モードでは各層における繊維とポリマーの配向状態全体が影響を与えるのに対して、曲げモードでは、スキン層と中間層の寄与が大きいためと考えることができる。各層における炭素繊維の配向状態と全板厚に占める比率は、Table IV に示すように、ほぼ同じである。したがって、曲げモードでは射出速度による曲げ貯蔵弾性率の違いは生じにくい。

Table III. Fiber orientation states at each layer in A220 specimens.

Injection Speed	High			Low		
Thickness	0.3	0.5	1.0	0.3	0.5	1.0
Number of Layers	5	7	7	5	5	7
Skin Layer	R	R	R	R	R	R
Intermediate Layer 1	F	F	F	F	F	F
Intermediate Layer 2	-	F	F	-	-	F
Core Layer	F	R	F	R	R	R

F:Flow direction, P:Perpendicular to flow direction
R:Random, -:None

Table IV. Thickness distribution in A220 specimens (ratio of thickness each layer to that of specimen (%)).

Injection Speed	High			Low		
Thickness	0.3	0.5	1.0	0.3	0.5	1.0
Number of Layers	5	7	7	5	5	7
Skin Layer	18.8	16.6	17.0	14.3	21.5	16.7
Intermediate Layer 1	57.1	33.5	29.8	57.1	54.1	26.7
Intermediate Layer 2	-	39.1	25.5	-	-	39.9
Core Layer	23.9	10.8	27.7	28.6	24.6	16.7

Fig. 6. Fiber orientation state obtained by image analysis at cross section to the thickness direction in A220H10 specimen.

Fig. 8. Flow behavior of resin in mold cavity.

Skin

Intermediate 1

Intermediate 2

Core

Fig. 7. Photographs by optical microscopy of each layer in A220H10 specimen.

今回の実験において、試験片の構造が板厚と射出速度に大きく影響されるという結果が得られた。試験片は Table III に示す配向状態が異なる多層構造を形成する。板厚 0.3mm, 1.0mm の試験片における炭素繊維の配向は、射出成形速度によらず、スキン層はランダム、中間層は流動方向であったが、コア層は高速では流動方向、低速ではランダムとなった。これは、金型キャビティ内におけるせん断力や伸張力などの配向の原因となる力の発生の分布および液晶ポリマーのドメインの影響によるものと考えられる。一般に、非定常温度におけるポリマーの流動では金型キャビティ内でのせん断力は、壁面から少し入った中間部で最大、壁面、中央で 0 となり、コア層ではランダムな繊維配向を示す。低速射出の場合には、このせん断力分布¹¹⁾によりコア層の繊維配向はランダムとなった。しかしながら、高速射出かつキャビティの厚さが小さい場合には、せん断力がコア付近においても比較的大きく、Fountain 流れによる伸張力も大きく作用すると考えられる。このため、コア層においても繊維が流動方向に配向したものと考えられる。

また、板厚 0.3mm と 1.0mm では、せん断力すなわちせん断速度勾配が 1.0mm において小さいため、流動状態にせん断力の変化に対応した遷移状態が形成され、構成される層数が異なったものと考えられる。

さらに、液体窒素冷却後の破断面の観察では、Fig. 9 に示すように、異なる破壊様相が観察された。低速試験片では各層特にコア層が明確に確認ができるが、高速試験片では明確な区別は困難である。これは、せん断力や伸張力の金型内分布の違いによる考えられるが、液晶ポリマーの成形では、ドメインの流動挙動の影響が大きいものと予測される。これらの詳細な流動挙動と成形品構造については、試験片の形状を変化させて、今後検討する必要がある。

5 結 言

炭素繊維強化液晶ポリマーの薄肉短冊状成形品の射出成形における射出速度と板厚の効果を、成形品構造と機械的特性について検討した。

引張貯蔵弾性率および曲げ貯蔵弾性率、損失正接は試験片板厚の低下とともに増大し、最も薄い試験片が最も高い値を示した。また、射出速度が大きい場合に引張貯蔵弾性率は高くなった。

成形品は 5 層から 7 層の多層構造を形成し、射出速度と板厚により層構成と各層における配向状態が変化した。繊維および液晶ポリマーの配向状態の違いは、せん断力や伸張力の差および液晶ポリマーのドメインの流動挙動に関係すると考えられる。

A220H10

A220L10

Fig. 9. SEM photographs of fracture surface in A220H10 and A220L10.

参 考 文 献

- 1) A. E. Zachariades and R. S. Porter, "High Modulus Polymers" (1987) Marcel Dekker Inc.
- 2) Z. Ophir and Y. Ide, Polym. Eng. Sci., **23**, 792 (1983).
- 3) E. Joseph, G. L. Wilkes and D.G. Baird, Polym. Eng. Sci., **25**, 377 (1985).
- 4) G. Menges, T. Schacht, H. Ecker and S. Ott, Inter. Polymer Processing, **2**, 77 (1987).
- 5) K. Engberg, O. Stromberg and J. Martinsson, Polym. Eng. Sci., **34**, 1336 (1994).
- 6) S. Kenig, Polymer Composite, **7**, 50 (1986).
- 7) T. Weng, A. Hiltner and E. Bear, J. Mat. Sci., **21**, 744 (1986).
- 8) M. J. Folkers and D. A. M. Russell, Polymer, **21**, 1252 (1980).
- 9) P. F. Bright, F. P. Brigh, J. R. Crowson and J. M. Folkes, J. Mat. Sci., **13**, 2497 (1978).
- 10) R. S. Bay and C. L. Tucker III, Polym. Compos., **13**, 332 (1992).
- 11) S. Kenig, B. Trattner and H. Anderson, Polym. Compos., **9**, 20 (1988).
- 12) F. Baba and S. Etoh, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **169**, p119 (1989).