一方向強化 PE/PE 同種異形態複合材料の成形と物性[†]

福井辰郎* 辻井哲也**
伸井朝美*** 濱田泰以***

Fabrication and Mechanical Properties of Unidirectional PE/PE Composites

by

Tatsuro FUKUI*, Tetsuya TSUJII**, Asami NAKAI*** and Hiroyuki HAMADA***

The molding condition and mechanical properties of the unidirectional UHMW-PE fiber reinforced linear low-density polyethylene (LLD-PE) composites were investigated. The most important fabrication parameter of thermoplastic materials used for such a composite was molding temperature. First differential scanning calorimetry (DSC) (thermal analysis) was performed and the melting point for UHMW-PE fiber and PE matrix film was measured. Mechanical properties of UHMW-PE fiber by high heat treatment were investigated. Then, simulate DSC measurements were performed for specimens subjected to several types of thermal history. Time-temperature profile in simulate DSC measurements referred to the actual processing conditions. The effects of molding temperature on mechanical properties were investigated. At the molding temperature observed re-fusion peak of UHMW-PE fiber in DSC measurements, mechanical properties in longitudinal direction was maintained. On the other hand, mechanical properties in transverse direction were highest value. From these results comparing with the theoretical value by Law of mixture, it is considered that interfacial properties of PE/PE composites were changed by the molding temperature. PE/PE composites with optimum molding condition could be fabricated by using the suitable molding temperature between PE fiber and matrix.

Key words: Ultra-high-molecular-weight polyethylene, Linear low-density polyethylene, Differential scanning calorimetry, Molding temperature, Tensile property, Unidirectional PE/PE composites

1 緒 言

近年、複合材料での利用において熱可塑性材料の需要は、環境問題の観点から増加してきている。熱可塑性材料は、熱硬化性材料より、リサイクルしやすい材料として使用されている。それゆえ、長繊維系で強化された熱可塑性マトリックス複合材料の選定は、易リサイクルのための改善方法の一つである。しかしながら、熱可塑性マトリックスは熱硬化性のものより高い粘度を有しているため、成形の際に繊維束内へのマトリックスの含浸は困難となってくる。^{1)~4)}そこで、含浸性向上のため、熱可塑性複合材料においては主に強化形態として粒子または短繊維状のものを用い、長繊維系の強化形態では、コミングル、マイクロブレイディグを用いた含浸手法が開発されてきている。⁵⁾また、繊維およびマトリックスの界面接着性は繊維系複合材料の力学的特性や性能にとって重要である。ガラス繊維強化複合材料の場合、界面特性はシランカップリング剤やバインダーの添加によるマトリックスの改質により設計される。しかしながら、界面の適切な処理方法はいかなる繊維強化熱可塑性複合材料においても確立されているとは言い難い。^{6)~7)}

そこで、強化材およびマトリックスに同種材料であるがそれぞれ異形状である複合材料、すなわち、同種異形

態複合材料を提案してきた。材料には強化材としてポリエチレン (PE) 繊維、マトリックスにはポリエチレンフィルムを用い、一方向 PE 繊維強化 PE 同種異形態複合材料 (PE/PE 複合材料) や編物を強化形態とする複合材料の作製を行ってきた。この考え方の最も重要な部分は、両者の融点の差を利用し、強化形態を残し、繊維とマトリックスとの融着により、強い界面を創成しようとするものである。つまり、従来の熱可塑性複合材料、例えばガラス繊維強化熱可塑性複合材料等の界面構築とは大きく異なり、繊維/マトリックス間に強い界面相を形成させようとするものである。PE を用いた複合材料の研究は、多く見られるがそのほとんどは、ミクロな高分子構造に関するものであり、本研究では、実構造物に近い形態の複合材料の成形、評価を目指していることを、ここで付記しておく。

これらの複合材料においては、熱による融着を行うため、成形条件が重要となってくる。熱可塑性の製品は圧縮成形、射出成形、押し出し成形、ブロー成形などにおいて、樹脂を熔融させる工程がある。熱可塑性の材料が繊維化された場合の熔融温度は、高分子の配向のため、元の材料より高いものとなる。それゆえ、繊維とマトリックス両者の熔融温度の間で成形を行うことにより、織

† 原稿受理 平成 14 年 3 月 11 日 Received Mar. 11, 2002

* 京都工芸繊維大学大学院 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎御所海道町, Graduate Student, Kyoto Inst. of Tech., Sakyo-ku, Kyoto, 606-8585

** (株)パーキンエルマー・ジャパン 〒564-0051 吹田市豊津町, PerkinElmer Japan Co., Ltd., Toyotsu-cho, Suita, 564-0051

*** 正会員 京都工芸繊維大学工芸科学研究科先端ファイブ科学専攻 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎御所海道町, Division of Advanced Fibro Sci., Kyoto Inst. of Tech., Sakyo-ku, Kyoto, 606-8585

維の有する強化機能を活かし、かつ高い界面強度を有する熱可塑性繊維強化複合材料が成形可能である。

本研究では、強化材に超高分子量ポリエチレン繊維、マトリックスには直鎖状低密度ポリエチレンを用い、PE/PE 複合材料を作製した。繊維、マトリックスおよび界面相の熱的特性を明らかにするため、示差走査熱量測定 (DSC) において熱履歴を変化させることにより実成形成の成形条件と同じ熱処理条件において成形シミュレーションを行った。また、成形温度が繊維配向方向および繊維配向と垂直方向の引張特性に及ぼす影響を検討し、成形シミュレーションのとの関係を明らかにした。

2 材 料

強化材には超高分子量ポリエチレン繊維 (ダイニーマ®SK60, 400de, 390 フィラメント, 東洋紡株, 以下 UHMW-PE 繊維) を用いた。この繊維は、比強度、比剛性に非常に優れており、基本性能は Table I に示すように、弾性率が、85 ~ 121GPa、強度が 2.6 ~ 3.0GPa もの値を示す。炭素繊維よりも強度が高く、ガラス、アラミド繊維よりも弾性率、強度ともに高い繊維である。これにより、複合材料の強化材として用いることが有効であると考えられる。マトリックスにはメタロセン系直鎖状低密度ポリエチレンフィルム (L-LDPE: スミカセン®EFV202, 住友化学工業株, 以下 PE フィルム) を用いた。

本研究では、成形における温度が重要であるために、材料特性の温度依存性を把握しておく必要がある。そこで、UHMW-PE 繊維自体の弾性率、強度に及ぼす温度の影響について検討を行った。成形温度による繊維の結晶

緩和について検討するため、所定温度 (常温, 135, 145℃) に保持したオープン中に PE 繊維束を 250mm の長さに切り揃え、両端を固定した状態で 20 分間放置した後、引張試験を行った。

Fig. 1 に UHMW-PE 繊維の熱処理前後の引張弾性率、強度を示す。繊維の弾性率は熱処理温度の増加に伴い低下した。熱処理をしていない繊維を 1 とすると、弾性率は 135℃で 0.67, 145℃で 0.5 まで低下した。一方、繊維の強度は 135℃の熱処理の場合、未処理と比較して、0.9 と弾性率が示したほどの大きい低下はみられなかった。しかしながら、145℃において、弾性率は常温での繊維の 0.6 程度まで低下した。

次に、Fig. 2 (a), (b), (c) に繊維表面の SEM 写真を示す。熱処理をしていない UHMW-PE 繊維表面 (Fig. 2 (a)) は繊維の紡糸時に発生したと思われる縦筋が繊維表面に観察された。しかしながら、135℃の熱処理において繊維表面が若干溶融 (Fig. 2 (b)) し、145℃ (Fig. 2 (c)) の熱処理においては繊維表面の大部分が溶融していた。155℃においては繊維が収縮し形態を保持しなかった。これは、繊維の配向が溶融により緩和したためであると考えられる。

3 示差走査熱量測定 (DSC)

3・1 測定条件

UHMW-PE 繊維および PE フィルムの熱的挙動評価、成形シミュレーションにおける熱的挙動評価は DSC 装置 (Pyris 1 DSC, パーキンエルマー社) によって行った。繊維およびフィルムの融解点の測定には、それぞれ 1.2mg 正確に秤量し測定を行った。

Table I. Physical properties of fiber and matrix used for experiments.

	UHMWPE Fiber	LLDPE
Density (g/cm ³)	0.970	0.930
Melting temperature (K)	420	385
Tensile modulus (GPa)	85.7 - 121	0.520
Tensile strength (GPa)	2.57 - 3.03	0.0140

(a) Tensile modulus

(b) Tensile strength.

Fig. 1. Decrease in tensile properties of UHMW-PE fiber subjected to heating history ; (a) Tensile modulus (b) Tensile strength.

Fig. 2. Surface images of UHMW-PE fiber after heating history under free loading condition.

また、これらの基本熱的特性結果をもとに、DSC 装置においては試料に加える熱履歴を変化させることができる。そこで、後で述べる成形条件と同じ熱履歴を DSC で実現し、成形シミュレーションを行った。DSC の温度-時間線図を Fig. 3 に示す。この場合、PE 繊維を 1.4mg、PE フィルムを 2.4mg、正確に秤量し、第 1 昇温として、加熱速度 10°C/min、窒素雰囲気下 (25ml/min) で 135、145、155°C まで加熱、30 分間保持し、10°C/min で 25°C まで冷却した。第 2 昇温として、25 ~ 180°C まで 10°C/min で加熱した。実際のサンプルとシミュレーションサンプルとで異なる点は、加圧の有無だけであるため、これらの DSC 結果は実際の成形温度を評価するための指標となりえる。

3・2 DSC 結果

Fig. 4 に UHMW-PE 繊維 (a) および PE フィルム (b) の DSC 曲線を示す。これより、UHMW-PE 繊維および PE フィルムの融点は、それぞれ 147°C、120°C であった。UHMW-PE 繊維の融解による発熱は 140 ~ 160°C の範囲にわたって現れた。また、その力学的特性は前述の Fig. 1 より、145°C を境に変化することが確認されている。UHMW-PE 繊維 (147°C、420K) は PE フィルム (112°C、385K) よりも高い融解温度を有しており、繊維とマトリックスの融解温度の差は、35K であった。繊維は繊維長手方向に沿って結晶配向しているため、配向緩和のため

Fig. 4. DSC curves of (a) UHMW-PE fiber and (b) LLD-PE film.

には熱エネルギーが要求されるため融解温度が高くなる。一方、PE フィルムは 2 つの融解ピークを示したが、125°C において完全に溶融した。

成形シミュレーションの DSC 曲線を Fig. 5 に示す。120°C のピークは PE フィルムの融解であり、132°C 付近のピークは PE 繊維の再融解、140 ~ 160°C のピークは、PE 繊維の融解に伴うピークであった。これらは繊維およびフィルム単体の測定により確認された。135°C 処理では 140 ~ 160°C のピークが大きいこと、132°C 付近のピー

Fig. 3. Temperature versus time profiles used for DSC measurement.

Fig. 5. DSC curves of simulation run.

クがないことから繊維が融解していないことが推測される。145, 150, 155℃処理においてはDSC曲線に、132℃付近のピークが出現し、140～160℃のピークが減少していることから、繊維が一度融解したことが認められた。135, 145, 150℃で熱処理をしたDSC曲線における140～160℃のピークは、PE繊維の融解に伴うピークであった。また、145, 150, 155℃で熱処理をしたDSC曲線における132℃付近で観察されたピークはPE繊維の再融解におけるピークである。このことより、最適成形温度は145℃付近であることが確認できた。

熱可塑性複合材料であるPE/PE複合材料の成形は繊維とマトリックスを融着させ、なおかつ繊維の強化形態を維持しなければならない。このことから、マトリックスであるPEフィルムの融点以上でありかつ、強化材であるUHMW-PE繊維の融点以下で成形を行う必要があり、熱プレスから繊維への熱伝導が完全でないことを考慮すると130～160℃で行わなければならないと考えられる。

4 複合材料の成形および実験方法

4.1 複合材料の成形

PE/PE複合材料の成形は、繊維をステンレス板に十分なテンションを加えた状態で巻き付け、一方向に揃えて、フィルムを重ねて成形するフィルムスタッキング法で行った。100℃に予備加熱したプレス板間にスチール板に挟んだ材料を設置し、所定成形温度まで加熱した後に、真空バグ法を用いて、プレス成形機（神藤金属工業所（株）製）により加圧成形を行った。成形圧力は、1.2MPa、加圧保持時間は20分間とし、成形温度を材料の熱伝導を考慮し、135, 145, 155, 160℃に設定した。成形方法は

Fig. 6. Schematic illustration of film stacking method using bag structure.

Fig. 6, 成形に用いた温度プログラムはFig. 7に示した。加熱後、室温にて加圧徐冷（1℃/min）した。

4.2 引張試験方法

引張試験片は250×25×0.5mmの短冊形状とした。繊維体積含有率は約12vol%であった。引張試験はインストロン万能試験機（4206型、インストロン（株）製）を用い10.0mm/minの変位制御およびスパン間距離150mm、常温下で行った。引張方向は繊維配向方向および繊維配向に垂直方向とした。

5 引張試験結果

Fig. 8は0（繊維配向方向）および90度（繊維配向に垂直方向）に切り出した複合材料の、金型温度と引張弾性率（a）および強度（b）の関係を示している。90度方向においては弾性率は145℃試験片が最も高い値を示した。0度方向においては弾性率、強度ともに金型温度の上昇に伴い、低下の傾向がみられた。これは、PE繊維束の表面部分が融解するため低下したと考えられる。さらに、160℃においては繊維がすべて融解し強化形態を維持できなかったため、測定不能とした。Table IIに引張弾性率および強度を示す。90度方向においては、135℃より、145℃の引張弾性率は0.5%増加した。90度方向の引張弾性率および強度の結果より、145℃付近の金型温度でUHMW-PE繊維およびマトリックスフィルム間に最も良好な界面相が形成されていると考えられる。また、繊維表面で発生する（加熱による）構造変化は、成形圧力や繊維の巻き付け力などに大きく影響を受けることが報告されている。⁸⁾成形温度が高くなるほど、繊維の延伸緩和による性能低下が著しくなる反面、繊維周辺のトランスクリスタルの発生が寄与し^{9)~11)}界面の接着性が高くなるという相反する現象の併発により、先に示したような、引張弾性率および引張強度の成形温度依存性が現れたと考えられる。

6 界面特性の評価

同種異形態複合材料の概念は繊維とマトリックスとして同じ材料を使用することである。繊維とマトリックスの熱可塑性材料に熱を与え界面相を創成する。すなわち、

Fig. 7. Die temperature versus time profiles used for preparation of composites.

Fig. 8. Relationship between molding temperature and tensile modulus and strength.

Table II. 0 and 90-degrees tensile properties of PE/PE composites.

MoldingDie Temp.(°C)	0 deg.		90 deg.	
	Tensile Modulus(GPa)	Tensile Strength(MPa)	Tensile Modulus(GPa)	Tensile Strength(MPa)
135	8.15	277	0.514	10.8
145	7.52	276	0.517	11.1
155	1.16	28	0.512	12.6
160	—	—	—	—

マトリックスは完全に溶融させ繊維表面は若干溶融させる。これらの条件は高い界面強度を導くと考えられる。

DSC 成形シミュレーションにおいて、シミュレーションの成形温度が高くなるにつれ、繊維融解ピークは小さくなり繊維再融解ピークは 132°C 付近に現れた。本複合材料の成形条件は、繊維は完全に溶融せず結晶の配向が保たれることである。これらの結果より、145°C で熱処理したサンプルは PE/PE 複合材料において最も良好な特性を有すると考えられる。引張試験の結果より 90 度方向における弾性率は 145°C において最も高い値を示した。これは、DSC 成形シミュレーションによる実験結果と良く一致していた。すなわち、成形条件は DSC 成形シミュレーションにより推定できる。この概念は他の熱可塑性材料に対しても適用可能であり、同種の材料であるためリサイクル性能は極めて優れていると考えられる。

PE/PE 複合材料の力学的特性における界面特性の影響を検討するため、0 および 90 度方向における引張弾性率を複合則を用いた理論弾性率と比較、検討を行った。複合則は以下の式 (1), (2) により与えられる。

$$E_{0\text{exp}} = \alpha_0 \{V_f E_f + (1 - V_f) E_m\} \quad (1)$$

$$E_{90\text{exp}} = \alpha_{90} \frac{E_f E_m}{(1 - V_f) E_f + V_f E_m} \quad (2)$$

$E_{0\text{exp}}$: PE/PE 複合材料の 0 度方向弾性率

$E_{90\text{exp}}$: PE/PE 複合材料の 90 度方向弾性率

E_f : 繊維の弾性率

E_m : マトリックスの弾性率

V_f : 繊維体積含有率

α_0 : 0 度方向補正係数

α_{90} : 90 度方向補正係数

$\alpha_{0,90}$ は理論弾性率と実験により得られた弾性率の関係を示す。Table III は 0 度および 90 度方向における成形温度および $\alpha_{0,90}$ の関係を示している。155°C の成形温度は繊維がほとんど溶融していることから算出不能とした。なお、 E_f (Fig. 1) および E_m は熱処理後の UHMW-PE 繊維および PE マトリックスそれぞれの引張弾性率を使用した。ここで、 E_c は複合則による複合材料の理論弾性率である。 $\alpha_{0,90}$ の値は成形温度が高くなるにつれ高い値となった。PE/PE 複合材料の力学的特性に及ぼすトランス

Table III. Law of mixture for PE/PE composites.

(a) 0 degree direction			
Molding Die temp. (°C)	$E_{exp.}$ (GPa)	E_c (GPa)	α_0
135	8.15	7.42	1.10
145	7.52	6.10	1.23
155	1.16	-	-

(b) 90 degrees direction			
Molding Die temp. (°C)	$E_{exp.}$ (GPa)	E_c (GPa)	α_{90}
135	0.514	0.59	0.87
145	0.517	0.59	0.88
155	0.512	-	-

クリスタルの影響は少ないといわれている。¹²⁾しかしながら、0度方向の α_0 の値はTable IIIに示すように1を越えていた。実験値が単純な複合則による理論値を上回る結果から、繊維/マトリックス間に新しい特性を持った強固な界面相が形成されていることが考えられる。したがって、 α の値は界面特性の一つの指標であると考えられる。

しかしながら、本研究で用いた成形方法でのPE/PE複合材料には問題点がいくつかある。例えば、繊維束内に空隙が存在しており、これらの空隙は破壊の原因となりうる。繊維束内への含浸特性は、熱可塑性樹脂の高い溶融粘度のため、あまり良好でない。それゆえ、セカンドステップとしてPE/PE複合材料の力学的特性向上のために、UHMW-PE繊維束内を高濃度のポリエチレン系サイジング剤の処理(20, 30%)によりあらかじめ空隙を置換した。成形温度は145°C、成形圧力は1.2MPa、加圧保持時間は20分間と設定した。Table IVに0度および90度方向におけるポリエチレン系サイジング剤の処理濃度および $\alpha_{0,90}$ の関係を示す。ここで、 E_f はUHMW-PE繊維を145°Cで熱処理をした時の弾性率を用い、 E_c は複合則による複合材料の理論弾性率である。処理した複合材料は処理を施していないものよりも90度方向において

Table IV. Law of mixture PE/PE composites treated PE sizinf agent.

(a) 0 degree direction			
	$E_{exp.}$ (GPa)	E_c (GPa)	α_0
0	7.52	6.10	1.23
20	7.11	6.10	1.17
30	7.13	6.10	1.17

(b) 90 degrees direction			
Concentration (%)	$E_{exp.}$ (GPa)	E_c (GPa)	α_{90}
0	0.52	0.59	0.88
20	0.58	0.59	0.98
30	0.56	0.59	0.94

α_{90} の値は高い値を示した。ポリエチレン系サイジング溶液の主成分であるPEワックスにより、繊維束内の空隙が減少し破壊進展が抑制されたものと推察される。このことは、同種異形態複合材料について、PEワックスにより繊維束内の初期欠陥が減少し、力学的特性が向上していることを示しているものである。

以上のことより、同種異形態複合材料の概念は、他の熱溶融が可能な熱可塑性材料を中心に展開が可能であると考えられる。

7 結 言

PE/PE複合材料の基本物性およびその解明の観点から、一方向強化PE/PE複合材料の成形を行った。力学的特性に影響を及ぼす因子として考えられる成形温度についての検討を行った。さらに、その特性の差異をDSCにより検討を行った。その結果、成形温度により繊維/マトリックスの溶融状態が変化し、バルクの複合材料の力学的特性に影響をおよぼしていることが確認できた。

参 考 文 献

- 1) Q. Wang, S. Kaliaguine and A. Ait-Kadi, J. of Appl. Polym. Sci., **44**, 1107 (1992).
- 2) Q. Wang and A. Ait-Kadi, J. of Appl. Polym. Sci., **45**, 1023 (1992).
- 3) X. J. Xian, Y. M. Poon and C. L. Choy, J Thermoplast Composite Materials, **10**, 151 (1997).
- 4) F. v. Lacroix, M. Werwer and K. Schulte, Composites Part A, **29A**, 371 (1998).
- 5) M. Sakaguchil, A. Nakai, H. Hamada and N. Takeda, Composites Science and Technology, **60**, 717 (2000).
- 6) N. Ikuta, T. Hori, H. Naitoh, Y. Kera, E. Nishio and I. Abe, Composite Interface, **1**, 455, (1993).
- 7) R. Bequignat, P. Krawczak, W. Cantwell, P. Schramuzzino, M. Desaegeer, I. Verpoest, H. Hamada, Y. Hirai, M. Kotaki, M. Hojo, J. K. Kim, J. K. Kocsis, T. J. Mayer, T. Morii and T. Tanimoto, ICCM-10, 597 (1995).
- 8) F. v. Lacroix, J. Loos and K. Schulte, Polymer, **40**, 843 (1999).
- 9) T. He and R. S. Poter, J. Appl. Polym. Sci., **35**, 1945 (1988).
- 10) H. Ishida and P. Bussi, Macromolecules, **24**, 3569 (1991).
- 11) T. Stern, G. Marom and E. Wachtel, Composites, **28A**, 437 (1997).
- 12) A. Gati and H. D. Wagner, Macromolecules, **30**, 3933 (1997).
- 13) T. Albert, I. Silvia, M. Claudio and M. Gad, Journal of Applied Polymer Science, **50**, 503 (1993).
- 14) J. Economy and A. G. Andreopoulos, Polymer Advanced Technology, **5**, 349 (1994).
- 15) F. v. Lacroix, M. Werwer and K. Schulte, Composites Part A, **29A**, 371 (1998).
- 16) W. S. Gutowski, E. R. Pankevicius and D. Y. Wu, Materials Science Forum, **189-190**, 211 (1995).