リサイクル・FRTP の疲労き裂進展特性に及ぼす結晶化度の影響*

王 俊 柱^{*1}, 原 口 忠 男^{*2}
鈴 木 秀 人^{*2}, 小 又 基 彰^{*3}

The Influence of Crystallinity on Fatigue Crack Propagation Property for the Recycled FRTP

Junzhu WANG, Tadao HARAGUCHI,
Hideto SUZUKI^{*4} and Motoaki OMATA^{*4} Ibaraki University, Dept. of System Engineering,
Nakanarusawa Chou 4-12 1, Hitachi, Ibaraki, 316-8511 Japan

In this paper an explanation was given why the crack tip temperature of recycled fiber reinforced thermo-plastics (FRTP) was higher than that of its virgin material, and the deteriorative mechanism of fatigue crack propagation property of recycled materials was investigated by measuring their crystallinity. The main results were as follows; (1) Recycling process causes the decrease of crystallinity of fiber-reinforced PA46 because of thermal deterioration of its matrix resin. (2) It was caused by the decreasing of crystallinity in recycling process that the mechanical properties (yield strength and elastic modulus) of recycled materials were inferior to that of virgin material. The increasing of hysteretic heating for recycled materials was caused by the decreasing of mechanical properties. And the thermal conductivity of its matrix resin was reduced by the decreasing of crystallinity. Therefore the crack tip temperature of recycled materials was higher than that of virgin material. (3) Comparing with virgin material, the recycled materials have higher crack tip temperature and lower mechanical properties so that their fatigue crack propagation property was deteriorated. (4) An improvement of the crystallinity of recycled FRTP directly affects its fatigue crack propagation property.

Key Words: Crack Tip Temperature, Fracture Crack Propagation, Crystallinity, Thermal Conductivity, Fiber Reinforced Thermoplastics, Recycled FRTP, Yield Strength, Elastic Modulus

1. 緒 言

近年, エコデザインといった概念が注目されており, プラスチックのリサイクル・プロセス技術の構築が重要となっている⁽¹⁾. そのため, 著者らは FRTP 材のライフ・サイクル志向の環境調和形設計システムの構築に関する研究を行っている. その研究成果により, PA 66, PPS および MXD 6 樹脂を母材としたリサイクル材(R 1 材, R 3 材)のき裂進展特性は, リサイクル工程を経るほど低下することが認められた^{(2)~(4)}. また, 疲労過程におけるリサイクル材のき裂先端の温度上昇は, バージン材(V 材)より高いことが明らかになった⁽⁵⁾⁽⁶⁾. さらに, この疲労き裂進展特性の劣化機構に関して図 1 に示すように繊維の種類/寸法, 繊維・樹脂界面の接着性, 射出成形による三層構造などのメゾ構造因子の影響から検討してきた^{(7)~(10)}.

しかしながら, リサイクル工程を施すことは FRTP

材のさまざまな物性値に影響を与えることが報告されている. 特に, マトリックス樹脂の結晶化度は重要な物性値の一つであり, それがリサイクル工程の条件によって変化する. この結晶化度の変化がリサイクル・FRTP の熱的, 力学的特性に影響を与えられ. したがって, リサイクル・FRTP の結晶化度がき裂進展特性に及ぼす影響を解明することは, その疲労信頼性の改善に重要なことである.

以上のことをかんがみて, 本研究では FRTP の環境調和形メカデザインの構築を目的として, リサイクル・繊維強化 PA 46 の結晶化度に注目し, その温度上昇および疲労き裂進展特性の劣化機構に及ぼす結晶化度の影響について検討した.

Fig. 1 Three layers of injection molding plate

* 原稿受付 1998 年 2 月 20 日.

^{*1} 正員, 茨城大学大学院 (〒316 8511 日立市中成沢町 4-12-1).

^{*2} 正員, 茨城大学工学部.

^{*3} 茨城大学工学部.

E-mail: belltree@hit.ipc.ibaraki.ac.jp

2. 実験方法

2・1 供試材料 供試材は、ポリアミド46(PA 46)を母材として、重量率30%の炭素繊維(CF 30と称す)と重量率50%のガラス繊維(gf 50)で強化した材料PA 46/CF 30, PA 46/gf 50を用意した。炭素短繊維は直径7 μm , 初期長さ10 mmであり、ガラス繊維は直径10 μm , 初期長さ3 mmである。これらの母材、炭素繊維、ガラス繊維および強化した2種類の供試材料の熱伝導率を表1に示す。

さらに、各供試材料に関して、V材(バージンペレットから射出成形したもの)、R1材(リサイクル1回の材料)、R3材(リサイクル3回の材料)を用意した。これらのリサイクル材料は、図2の模式図に示すように、V材を粉碎したリサイクル原料V*を100%原料として射出成形したものをR1材とし、以下これを繰

Table 1 Thermal conductivity of reinforced fiber, matrix and specimens

Material	Thermal conductivity λ (W/(m·K))
PA 46 matrix	0.35
Carbon fiber	1.55
Glass fiber	0.77
PA 46/CF 30	0.59
PA 46/gf 50	0.46

Fig. 2 Schematic illustration of making process of recycled material by injection molding

Fig. 3 Fatigue testing system

返し、順次にRn材を得る。以上のように成形した射出成形板から、機械加工により3.1×67×70 mmのCT試験片を作成し用いた。

2・2 試験・測定システム 疲労き裂進展試験は電気油圧式サーボ材料試験機を用いて、周波数3 Hz、環境温度20°C、応力比0.1の正弦波荷重の条件下で行った。また、赤外線放射温度測定装置を用い、疲労過程におけるき裂先端の表面温度上昇を測定するとともに、顕微鏡を用いて、き裂先端の開口量を測定した。試験・測定システムの概要を図3に示す。

3. 実験結果

各供試材のV材、R1材、R3材のき裂進展特性をき裂進展速度 da/dN と応力拡大範囲係数 ΔK の関係にそれぞれ整理して図4に示す。図4より、リサイクルすることによって、リサイクル材のき裂進展特性が低下することがわかる。

また、き裂先端での表面温度上昇状態を観察した。その結果、すべての供試材において、リサイクル材がV材と比べて、図5に示すように、その温度上昇分布の熱拡散の領域が小さく、温度上昇が高いことが認められた。さらに、測定したき裂先端の温度上昇 ΔT (き裂先端の表面温度と室温との差)と ΔK の関係を整理して図6に示す。図6(a)はPA 46/CF 30材、(b)はPA 46/gf 50材である。図6より、すべての供試材料において、 ΔK が増加するに伴って、 ΔT も増

Fig. 4 da/dN - ΔK curve

Fig. 5 Temperature distribution near the crack tip for virgin and recycled materials

加する。また、V材、R1材、R3材の温度上昇を比較すると、その温度上昇 ΔT はR3材>R1材>V材の順となることが認められる。

さらに、図4の $da/dN-\Delta K$ と図6の $\Delta T-\Delta K$ の線図を対応させてみると、き裂先端での温度上昇が低いV材はき裂進展特性が優れており、逆に温度上昇が高いリサイクル材はき裂進展特性が劣っていることが示唆される。

4章ではリサイクル・FRTPの物性値に注目し、以上の実験結果について考察する。

4. 考 察

4.1 疲労き裂進展特性に及ぼす強化繊維の影響

これまでの研究成果により、繊維強化プラスチック材はリサイクル工程による繊維破断が顕著であるため、疲労き裂進展に対して影響を及ぼすことが明らかとなっている^{(2)~(4)(7)~(10)}。そこで、本供試材中における繊維長さの測定を行った。その結果をCF材についてワイブル分布確率紙に整理し図7に示す。本測定方法は材料の樹脂成分を加熱除去して残った繊維をSEM観察し、これを画像処理によって繊維長を測定するものである。またその母数は約300である。図7より、V材、R1材、R3材の繊維長確率分布はともにWeibull分布に従い、これらの分布パラメータもほぼ同じことがわかる。すなわち、V材とリサイクル材と

の繊維長の相違が認められない。なお、 m 値はV材、R1材およびR3材でそれぞれ4.3、4.5および4.6であった。また、gf材についても同様な結果となった。

このことからき裂進展特性のリサイクルによる劣化の要因がメゾ構造因子である繊維破断の影響だけでは説明できない。そこで、4.2節では母材樹脂のリサイクルによる劣化、特にリサイクルによる結晶化度の変化に焦点を当てて検討する。

4.2 リサイクル工程によるFRTPの結晶化度の変化

結晶化度はPA46樹脂の重要な物性値である。この結晶化度がリサイクル工程における機械的、化学的、熱的作用および成形時の金型や成形品の厚み等によって変化する。そして結晶化度の変化がFRTPのマトリックス樹脂の機械的、熱的特性に影響を与えると考えられる。

そこで、繊維で強化した各供試材料およびマトリックス樹脂単体におけるV材、R1材、R3材の結晶化度を算出した。これはDupont社製熱分析装置を用いて、示差走査熱量測定により融解熱 ΔH を測定して、式(1)により求めたものである。

$$X = \Delta H / \Delta H_{fc} \quad \cdots \cdots (1)$$

ここで、 ΔH_{fc} はPA46樹脂のほとんど完全結晶体

(a) PA 46/CF 30

(b) PA 46/gf 50

Fig. 6 $\Delta T-\Delta K$ curve

Fig. 7 Weibull distribution of fiber length

Fig. 8 Crystallinity of specimens and recycled matrix resin on normal part

の融解熱であり、推測値(180 J/g)を用いた。

結晶化度の測定結果を図8に示す。図8より、リサイクルによって繊維強化PA 46およびPA 46マトリックス樹脂の結晶化度はV材、R1材、R3材の順で低下することがわかる。結晶化度の低下はリサイクル工程において、粉碎、溶解、再射出成形によるマトリックスの分子の一部が分解し、分子鎖が切断され、分子量が低下する、いわゆるマトリックス樹脂の劣化に起因する⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。そしてリサイクルを繰り返すほど熱履歴が大きく、マトリックスの劣化も大きくなると考えられる。この劣化は射出成形品の変色により明らかである。PA 46/gf 50の成形品の色から見て、V材は浅白色、R1材は浅黄褐色、R3材は黄褐色を呈することが認められている。このリサイクル工程による結晶化度の低下を模式図に示してみると、図10(a)のようなものと考えられる。

また、試験後のき裂進展部、つまり破面近傍における局所のV材、R1材、R3材の結晶化度を比較すると、その結晶化度は図9に示すようにV材<R1材<R3材の順となっており、リサイクル回数の増加とともに、破面近傍における局所の結晶化度が増加することがわかる。これはき裂先端の引張ひずみと発熱の共同作用によるものと考えられる。

まず、疲労き裂がき裂先端のプロセスゾーンを通り抜けて進展し、プロセスゾーンもき裂進展するとともに拡大する。一方、後方のき裂壁近傍には引張ひずみが残留する。すなわち図10(b)に示すように、破面にはかつてプロセスゾーンであった部分の跡(ウェイク)が残される⁽¹³⁾。き裂進展の過程において、き裂先端の温度上昇とプロセスゾーン内の塑性引張ひずみによって、分子鎖は応力方向に配向される⁽¹⁴⁾(熱延伸)。き裂が進展した後、破面近傍の熱環境におけるウェイク内の残留引張ひずみによって、この分子鎖の配向は維持されており(熱固定)、破面近傍における局所の結晶化

Fig. 9 Crystallinity on fracture surface

度が増加したものと考えられる。その模式図を図10(c)に示す。

さらに、き裂進展過程での破面局所の結晶化度の増加に伴って、破面局所では体積収縮が起こされる⁽¹¹⁾。これは、き裂壁に残留された引張ひずみを減少させ、この残留引張ひずみによる塑性誘起閉口現象⁽¹³⁾の効果を低減させると推測される。また熱延伸によって分子鎖がき裂進展方向に対して垂直に配向する。熱延伸はき裂先端の変形に起因し、き裂の変形量が大いほど分子鎖の配向は多くなることが考えられる。さらにこの配向によって結晶化度が増加する。すなわち図9に示したV材とR材の結晶化度の相違は分子鎖の配向の程度の相違、すなわちき裂先端の変形量(開口量)の相違を示しているものと考えられる。しかしながら、熱延伸によって材料の強さを増加させることも考えられ⁽¹¹⁾、このことについては今後の検討課題である。

4.3 き裂先端の温度上昇に及ぼす結晶化度の影響

4.3.1 粘弾性理論に基づく発熱原理 粘弾性理論に基づき、断熱状態では疲労き裂先端での単位時間当たりの温度上昇は式(2)で表せる⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾。

$$\Delta T = \pi E'' \epsilon_0^2 \omega / C_P \rho \quad (2)$$

ここで、 E'' は試料の動的損失弾性率、 ϵ_0 は応力に

Fig. 10 Illustration of crystallinity on the normal part and fracture surface

対応しているき裂先端の最大ひずみ幅, ω は応力周波数, C_p は比熱, ρ は試料の密度である。

式(2)において, $\pi E'' \epsilon_0^2 \omega$ は繰返しの正弦波負荷の作用下で, 単位時間当たりのき裂先端での発熱量であり, それは応力-ひずみヒステリシスループの面積に相当する⁽¹⁵⁾。 $C_p \rho$ はFRTPの熱容量であり, それは材料内における熱伝導の速さを表す熱伝導率に関係する。したがって, 次に発熱と熱伝導の両方面から, リサイクル材の温度上昇に及ぼす結晶化度の影響について検討する。

4・3・2 き裂先端の発熱に及ぼす結晶化度の影響

FRTPの結晶化度の違いによって, その機械的性質も異なることが知られている⁽¹⁶⁾。そこで繊維強化PA 46とPA 46マトリックス樹脂の機械的性質を表2に示す。表2より, リサイクル材の機械的性質が低下することがわかる。これは4・1節の考察により, リサイクル工程によるマトリックスの劣化すなわちマトリックス樹脂の結晶化度の低下がその主要因の一つであると考えられる⁽⁸⁾⁽¹⁶⁾。

線形破壊力学に基づき, 同じ ΔK の場合では, 弾性率の低下は弾性ひずみ $\Delta \epsilon_e$ を増加させ, 降伏強度の低下はき裂先端におけるプロセスゾーンの寸法を増大させる⁽¹⁷⁾。プロセスゾーンの寸法の増大が塑性ひずみ $\Delta \epsilon_p$ の増加を意味する。したがってリサイクル材の機

械的性質の低下が全ひずみ幅 $\Delta \epsilon$ を増加させると考えられる。一方, 疲労き裂先端の開口量 δ は式(3)で表せる。

$$\delta = 4\Delta K^2 / (\pi E \sigma_y) \cdots \cdots (3)$$

ここで, E は材料の弾性率, σ_y は材料の降伏強度である。式(3)により, δ は弾性率, 降伏強度の低下とともに増大することがわかる。したがって, 開口量は $\Delta \epsilon$ と関連する。すなわち, 同じ ΔK の場合では, δ が大きいほどひずみ幅が大きく, 式(2)により発熱量も大きくなる。これを模式図にして図11に示す。

そこで, デジタルマイクロスコブを用いて, き裂先端の開口量 δ を測定した。各供試材の δ と ΔK の関係を整理して図12に示す。

図12よりすべての供試材において, 同じ ΔK の場合では, リサイクル材の δ はV材より大きいことがわかる。このことから, リサイクル材のき裂先端では, 繰返し当たりの損失エネルギーが大きく, ひずみによるヒステリシス熱もV材より多いと考えられる。

4・3・3 熱伝導率に及ぼす結晶化度の影響 き裂先端の温度上昇は発熱量と係わりがあるだけでなく, 材料固有の性質である熱伝導率と関連する。そこで4・3・3項では, リサイクル材の結晶化度の低下がその熱伝導率に及ぼす影響について検討を行った。

ポリエチレン樹脂に関して, 結晶化度が低いほどその熱伝導率も低下することが報告されている⁽¹⁸⁾。PA 46がポリエチレンと同様に結晶性を有する熱可塑性樹脂であることから, その結晶化度と熱伝導率の関係においては, 類似な性質があるものと考えられる。

そこで, PA 46マトリックス樹脂の熱伝導率 λ は, レーザフラッシュ法により熱拡散率 α を, DSC法により比熱 C_p を, アルキメデス法により密度 ρ を測定し, 式(4)の関係を用いて, 算出した⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾。

V材, R1材, R3材の熱伝導率の推算結果を図13に示す。図13より, リサイクルするほどマトリックス

Table 2 Mechanical properties of specimens and recycled PA 46 matrix resin

	Elastic modulus $\times 10^4$ (MPa)	Yield strength $\times 10^4$ (MPa)
PA46/CF30 V	2.34	1.37
R1	1.70	1.25
R3	1.67	1.10
PA46/gf50 V	1.49	2.18
R1	1.40	1.52
R3	1.30	1.42
PA46 matrix	Maximum strength (MPa)	Breaking stress (MPa)
V	69	64
R1	60	60
R3	52	56

Fig. 11 Illustration for relation between CTOD(δ) and stress-strain hysteresis loop

Fig. 12 ΔK - δ curve

ス樹脂の熱伝導率が低下することが認められている。

$$\lambda = \alpha C_p \rho \dots \dots \dots (4)$$

このことから、単位時間当たり、材料内における熱散逸量はV材よりリサイクル材のほうが少ないことがわかる。

以上の結果により、4・3・2項の知見に加えて、リサイクル材はき裂先端での温度上昇がV材より大きく、その温度分布も異なることが理解される。

4・4節では疲労き裂進展特性の劣化機構に及ぼす温度上昇と結晶化度の影響について考察する。

4・4 リサイクル材の疲労き裂進展特性に及ぼす温度上昇および結晶化度の影響

4・4・1 温度上昇の影響 リサイクル材の疲労き裂進展特性の劣化機構がそのき裂先端の高い温度上昇と密接に関連すると考えられる。これが分子運動論により理解できる。まず、FRTPを構成している巨大分子間に作用している分子間力は温度の上昇とともに急激に弱められる。一方、各巨大分子の原子は温度の上昇とともに熱揺動が活発になる。つまりFRTPは温度上昇によって、分子間力が低下し、分子の変形および分子間距離の変化が容易になり、外力に対する塑性変形の抵抗力が弱くなる。すなわち温度上昇がプロセスゾーンにおけるマトリックスの塑性変形を増加させると考えられる。したがって、リサイクル材のき裂先

端での高い温度上昇がその疲労き裂進展特性の劣化を促進させるものである。

4・4・2 結晶化度の影響 4・3・2項より、リサイクル材の結晶化度の低下はその機械的性質の低下をもたらし、さらにその開口量の増加を引き起こしたことがわかる。これはその疲労き裂進展特性の劣化の重要な原因の一つであると考えられる。

また、SEMによる破面写真によって、供試材のV材とR1材、R3材の破面形態が異なることが認められた。PA46材/gf50の破面写真を例として図14に示す。図14(a)、(b)、(c)はそれぞれV材、R1材、R3材の破面写真である。図14より、V材のマトリックスの破面は平坦であり、R3材の破面は凸凹が大きく、マトリックス・繊維の界面がはく離することが認められる。これはそれらのマトリックス樹脂の結晶化度とき裂先端の温度上昇の相違によって、疲労き裂進展機構の違いを引き起こしたと解釈される。

V材はマトリックス樹脂の結晶化度と弾性率が高いため、疲労き裂は疲労負荷の作用下で、マトリックスにおける結晶部と非結晶部、分子鎖同士の滑り分離によって進展する。その疲労破面が脆性的な破面を呈する。一方、リサイクル材はマトリックスの結晶化度と降伏強度が低いいため、き裂先端の高い温度上昇に加え、疲労き裂は繰返し負荷の作用下で、プロセスゾーンにおける微小き裂の生成、それらの粗造化、成長および合体が行われ、累積損傷によって進展する。その疲労破面には凸凹が多く、やや延性的な破面を呈する。

また、R3材の界面はく離はマトリックスの弾性率の低下により、マトリックスと繊維の間に大きな弾性率の差が生じること、およびリサイクル工程を施すことにより、界面接着性が劣化することに起因すると解釈される。

以上の知見により、リサイクル材のマトリックス樹

Fig. 13 Thermal conductivity of the PA 46 matrix

Fig. 14 Photograph of fracture surfaces for PA 46/gf 50 materials by using SEM

脂の結晶化度の低下およびき裂先端の高い温度上昇がその疲労き裂進展特性に大きく影響を与えらる。

5. 結 言

本研究ではリサイクル工程による FRTP のマトリックス樹脂の劣化に注目し、リサイクル・繊維強化 PA 46 材の温度上昇のメカニズムについて検討した。また、温度上昇と結晶化度がリサイクル材の疲労き裂進展特性の劣化機構に及ぼす影響についての説明を試みた。得られた結果は以下のとおりである。

(1) リサイクルによって繊維強化 PA 46 の疲労き裂進展特性は劣化した。しかしながら、この劣化の要因がメゾ構造因子である繊維破断の影響だけでは説明できなかった。

(2) リサイクル工程により結晶化度は低下することがわかった。これはリサイクル工程によるマトリックス樹脂の劣化に起因する。また疲労き裂進展後、破面近傍における局所の結晶化度は増加することが認められた。これはき裂先端の発熱と塑性ひずみの相互作用により、プロセスゾーンにおける分子鎖の一方配向によるものと考えられる。

(3) リサイクルによる結晶化度の低下は機械的な性質の低下をもたらす。この低下はき裂先端の開口量を増大させヒステリシス熱を増加させる。さらに結晶化度の低下はその熱伝導率を低下させる。このことからリサイクル材のき裂先端の温度上昇が V 材より高くなることが示唆された。

(4) 結晶化度の低下に伴うリサイクル材の機械的性質の低下およびき裂先端の高い温度上昇は、その疲労き裂進展特性の劣化に大きく影響を与え、また V 材とリサイクル材との破壊形態の相違を引き起こした。

(5) リサイクル・FRTP の疲労信頼性の改善の

一つの方法として、成形工程中におけるマトリックス樹脂の結晶化度の低下を抑制することが示唆された。

本研究の遂行に当たり、茨城大学 SVBL(サテライト・ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー)の支援を受けたことに対し感謝の意を表す。

文 献

- (1) 鈴木秀人・ほか 7 名, 平成 8 年度高分子系新素材の試験・評価等補助事業報告書(プラスチック建材等の複合劣化編), (1997-3), 88-100, (財)高分子センター.
- (2) 福永久雄・鈴木秀人・松村亜紀子・原口忠男, 機論, **63**-613, A(1997), 1880-1885.
- (3) 福永久雄・松村亜紀子・余勤・鈴木秀人, 機論, **63**-608, A(1997), 689-694.
- (4) 鈴木秀人・中村雅史・清友達志・幸原正志・原口忠男, 機論, **60**-580, A(1994), 2695-2701.
- (5) 鈴木秀人・福永久雄・松村亜紀子・原口忠男, 機論, **62**-596, A(1996), 966-971.
- (6) 鈴木秀人・中村雅史・清友達志・幸原正志・原口忠男, 機論, **61**-585, A(1995), 900-905.
- (7) 中沢淳一・鈴木秀人・中村雅史・原口忠男, 機論, **61**-590, A(1995), 2140-2145.
- (8) 鈴木秀人・原口忠男・中村雅史・奥野雄三, 機論, **64**-619, A(1998), 590-596.
- (9) 福永久雄・鈴木秀人・松村亜紀子, 機論, **63**-613, A(1997), 1874-1879.
- (10) 鈴木秀人・岸正幸・中村雅史, 機論, **62**-602, A(1996), 2187-2192.
- (11) 廣恵章利・本吉正信, プラスチック物性入門(第 3 版), (1996), 24-278, 日刊工業新聞社.
- (12) 神戸博太郎, 高分子の耐熱性, (1971), 205, 培風館.
- (13) 大南正瑛・ほか 40 名, 材料強度学, (1994), 129-130, 日本材料学会.
- (14) 井上祥平・宮田清蔵, 高分子材料の化学(第 2 版), (1993), 69-172, 丸善(株).
- (15) 大野純・後藤仁一郎・岡田昌志・隆雅久・三輪修三, 機論, **63**-610, A(1997), 1264-1266.
- (16) 小川俊夫, 高分子材料入門, (1993), 24-37, 共立出版.
- (17) 岡村弘之, 線形破壊力学入門, (1981), 160, 培風館.
- (18) 金丸競, 材料物性工学, (1970), 228, 共立出版.
- (19) 太田弘道, 鉄と鋼, **82**-9(1996), 789-794.
- (20) 太田理文, 茨城大学大学院工学研究科修士学位論文, (1997).