PPS ガラス長繊維複合材料の強度とタフネス に及ぼす繊維配合量の効果

安 田 浩^{*1*2}・千 葉 勇 輔^{*2}・石 川 優^{*2}・森 井 亨^{*3}

Influence of Glass fiber Content on Toughness and Mechanical Properties of Long Glass Fiber Reinforced Polyphenylene-sulfide

Yasuda, Hiroshi^{*1*2}/Chiba, Yusuke^{*2}/Ishikawa, Masaru^{*2}/Morii, Toru^{*3}

Influence of glass fiber content on toughness and mechanical properties of long glass fiber reinforced polyphenylene-sulfide composites (PPS/LFT) made by pultrusion process were examined.

It was found that the glass fibers were oriented in the flow direction at the surface of an injection molded specimen but randomly at the center of it. The size of the oriented area was decreased with the increased of the glass fiber content. As a result, the maximum tensile strength or fracture toughness was obtained with the glass fiber content of 30 vol%, because each strength depended on both the size of the oriented area and the glass fiber content in the domain.

In case of bending test used with U-notched specimens, the increase of elastic strain energy was restrained by the release of strain restriction, which was caused by the detachment of the interface of randomly oriented glass fibers. This leads the relaxation of the stress concentration around the neighboring regions of a notch tip.

Consequently the detachment at the interface between the fibers and the matrix contributed to the toughness improvement.

Key words : polyphenylene sulfide, long-fiber, toughness

1. 緒 言

地球温暖化対策の重要性が叫ばれるなか、地球規模での環境・エネルギー問題はますます深刻化してきている。石油代替エネルギーとしてバイオエタノールが環境に配慮した面もあり、エネルギーとして期待されているが、トウモロコシなどの食物を原料にしているため、食料不足が世界的な問題となっている現在ではその是非が議論となってい

る。こうした背景を鑑みると、特に自動車関連の分野においては石油由来の燃料消費量の低減を行うことが必要でさまざまな規制が設けられるなど対策が強く求められてきており、ハイブリッドカーを始め電気自動車、燃料電池車などの開発が進められている。

自動車の燃費改善を目的とした技術開発の中に軽量化技術も必要とされており、自動車を構成するさまざまな鉄製部材の軽量化を目的とした高張力銅板化、アルミニウム、マグネシウムなど低密度金属部材化さらには金属部材の樹脂化への変更が進められている。高分子材料の適用拡大は部材軽量化のひとつの方法であり、その例としては、引き抜き成形法により得られるポリプロピレン・ガラス長繊維強化複合材料を用いることによる自動車フロントエンドのモジュール化が部材の軽量化の一つの技術分野として研究/実用化が進められている¹⁾。

長繊維複合材料の物性発現に関しては Thomason らが強度、衝撃強度の発現機構について代表的な汎用エンブラであるポリアミド系のガラス長繊維複合材料^{2),3)}や既に幅広く使用されているポリプロピレン系ガラス長繊維複合材料⁴⁾を中心に検討している。また、軽量高強度複合材料の代表例として炭素繊維複合材料の物性発現挙動に関して F.

^{*1} 出光ライオンコンポジット(株) 複合材料研究所
袖ヶ浦市上泉 1660 (〒299-0205)
LION IDEMITSU COMPOSITE CO., LTD.
1660 Kamiizumi, Sodegaurashi, Chiba, 299-0205, Japan

^{*2} 山形大学大学院 理工学研究科 機能高分子専攻
米沢市城南 3-1-16
Yamagata-university graduate school of science and engineering
department of polymer science and engineering 3-1-16,
Jonan, Yonezawashi, Yamagata, 992-8510, Japan

^{*3} 湘南工科大学 工学部 マテリアル工学科
藤沢市辻堂西海岸 1-1-25
Department of Materials Science and Engineering, Shonan Institute of Technology 1-1-25, Tsujidounishikaigan, Fujisawashi, Kanagawa, 251-8511, Japan
2009.12.9 受理

Rezaei らが報告している。⁵⁾さらには長繊維を用いた複合材料の性能を極限まで引き出すべく熱可塑性プリプレグやポリプロピレン炭素繊維複合一方向材を用いた極限的な物性を持つ材料検討もなされており、軽量複合材の重要性が示唆されている。

しかしながらさまざまな部材への適用を考えた場合、繊維長さや繊維素材に重点をおいた物性検討だけでなく、樹脂自体が耐熱性や耐薬品に優れる PPS 等のいわゆるスーパーエンブラの適用など樹脂素材に着目した材料開発を進めることやその中で基礎的な強度、衝撃強度の評価だけでなく、製品の破壊に焦点をおいた破壊エネルギー評価が必要であるが、未だ十分に検討されていない。

こうした状況を鑑みると、たとえば PPS ガラス短繊維強化材料 (PPS/SFT) は高強度を持つ材料であり、電子分野、機構部品などで用途展開が拡大してきている材料ではあるが、PP 材とは異なり脆性的な性質が強く現れる材料であるため、いわゆる「製品強度」が求められる用途への展開には課題も多い。このような材料の適用範囲を拡大するためには長繊維強化材料とした場合の材料物性は言うまでも無く、耐久性 (タフネス) を評価し、部材としての信頼性を明確にしていくことが重要である。高分子材料のタフネスの改善については石川らが既にクラックを橋渡しするクレーズの強度を制御することによりクラックの進展を抑制でき、結果として破壊靱性を改善できることをポリマーブレンドなどの破壊過程を追跡評価することで明確にしている^{6),7)}。

筆者らは繊維強化材料におけるタフネスは繊維の量や配向によって決まる補強効果と繊維長の長短により決められる引抜抵抗の大きさが歪の拘束を解放する際に生じるボイドの成長を制御する^{7),8)}こと、つまりクレーズ強度を上げたのと類似した挙動を示すこと、界面接着性と樹脂自体の粘りのバランスで決まる微小クラック生成のしやすさ等、繊維およびその界面近傍の樹脂の状態によってクラック進展が抑制されることでタフネスの改善の程度が決められると考えて研究を開始した。

本報告では耐熱性や耐薬品性が優れるが、脆性的な破壊を起こしやすい PPS/SFT のタフネスを改善するための方策として、長繊維強化の有効性を把握することを目的として、PPS/LFT におけるガラス繊維配合量によるタフネスの変化について PPS/SFT との物性比較を通じて検討した。

2. 実験方法

2.1 試料と複合材料の作成方法

a. 長繊維複合材料の作製

PPS/LFT ペレットは長繊維ペレット製造装置 (株式会社神戸製鋼所製) を用い引抜き速度 30 m/min で太さ 17 μm ガラス長繊維 (日東紡株式会社製) に MFR 580 g/10 min のポリフェニレンスルフィド (シェブロンフィリップス社製) を含浸温度 320 $^{\circ}\text{C}$ で樹脂を含浸させて作製した。繊維量の検討ではペレット段階でのガラス繊維長さは 8 mm に統一し、ガラス繊維配合量は 15~50 vol% の範囲で 5 水準のガラス繊維配合量となるように調製した。ガラス繊維配合量は灰分量で確認した。比較のために長繊維複合材と同一の樹脂、ガラス繊維を用いた繊維長約 500 μm の

PPS/SFT を二軸混練押出機 (株式会社池貝製 PCM 30) を用いて作製した。

b. 試験片の作製

得られたペレットは射出成形機 J180 AD (日本製鋼所株式会社製) を用いてシリンダー温度 320 $^{\circ}\text{C}$ 、金型温度 150 $^{\circ}\text{C}$ 、射出速度 40 mm/min、スクリュウ回転数 40 rpm の成形条件でテストピースを作製し物性試験に供した。引張り破断試験用のテストピースは ASTM D 638 に準拠した 1 号ダンベルを射出成形で作製した。また、図 1 に示すとおり、タフネスを評価するための U 字型ノッチ付曲げ試験片は射出成形で 127 mm $\times$ 12.7 mm $\times$ 6.4 mm の矩形試験片を作製し、切り欠き先端半径 (ρ) が 0.5 mm、リガメント厚さが 4 mm の U 字型切欠きを機械加工により作製した。切り欠きの加工には外丸フライスを用いた。なお、これらの機械加工においてはそれによる試料の温度上昇に伴う樹脂溶融による配向状態の変化を防止するために水で冷却しつつできるだけ低速度での切り欠き加工を実施した。

2.2 力学特性の評価

a. 引張破断特性の評価

引張り破断試験は ASTM D 638 に準拠しストログラフ (株式会社東洋製精機製作所製) を用い、ひずみ速度 0.0091 /min で引張り強度、引張り弾性率、引張り伸び率を測定し物性変化の状況の評価した。また、得られる応力-歪線図より破壊エネルギーを算出した。

b. U 字型ノッチ付曲げ試験によるタフネスの評価

タフネスの評価はベンドグラフ (株式会社東洋製精機製作所製) を用い、U 字切り欠き試験片を用いてスパン間距離 40 mm、試験速度 1 mm/min で三点曲げ試験を行い、得られる変位-曲げモーメント曲線から破壊エネルギーを算出することでタフネスを評価した。

2.3 ガラス繊維の配向状態の評価

成形品内部のガラス繊維の配向状態は、一軸引張り試験に用いた 3 mm 厚さのダンベル試験片では破壊試験後の試験片を用い破断部近傍を実体顕微鏡観察、走査型電子顕微鏡観察 JSM-6390 LA (日本電子データ株式会社製) で形態観察により、ガラス繊維の配向状態について検討した。またタフネスの評価に用いた矩形試験片では、流動方向に垂直に切り出した試験片を研磨により鏡面仕上げし、その表面のガラス繊維の組成像を観察することにより配向状態を観察した。

Fig.1 Test specimen for toughness

2.4 アコースティックエミッションによる破壊過程の追跡評価

各材料の破壊過程を追跡し検討するためにひずみ速度 0.0091/min で引張り破断させ、その過程をアコースティックエミッション法を用いて破断によって発生する音波を計測した。アコースティックエミッションの測定条件は 1 MHz 共振周波数型 AE センサー AE-905 US（株式会社エヌエフ回路設計ブロック製）を用いて、AE 計測装置 7600 シリーズ（株式会社エヌエフ回路設計ブロック製）により計測した。また、計測の際、ノイズを除去する為のしきい値を 100 mV に設定した。

3. 実験結果

3.1 引張破断試験

図 2 に PPS/LFT の応力-ひずみ曲線、図 3 にガラス繊維配合量に伴う引張り弾性率の変化、図 4 に引張り破断強度とガラス繊維配合量との関係を示す。図 3 に示すようにガラス繊維量の増大に伴い弾性率は一様に上昇する。図 4 に示すよう繊維配合量により極大値を持つことが分かった。ダンベル試験片の一軸引張り試験での破壊形態は最大負荷の後にクラックが急速に不安定に伝播するぜい性破壊である。強度の極大値はガラス繊維配合量が 30 vol% 近辺であらわれている。PPS/LFT の一軸引張り強度は配合量が少ないときを除いて、PPS/SFT のそれと比較して小さな値を持つ。図 5 は一軸引張試験での破壊エネルギーに及ぼす配合量の影響を示す。破壊エネルギーは引張り強度と同様

Fig. 2 Stress-strain curve

Fig. 3 Tensile modulus of PPS/LFT

に繊維配合量変化に伴う推移に対応し増減する。

3.2 U字ノッチ付き曲げ破断試験

図 6 は PPS/LFT のタフネスに及ぼす繊維の配合量の効果を検討するために U 字型切り欠き試験片を用いて三点曲げ試験により評価した変位-曲げモーメント曲線を示す。一軸引張り試験におけるぜい性破壊とは対照的に、最大負荷を越えてからの変位の増加に伴う曲げモーメントの低下速度は緩やかで、クラックの伝播の制御が可能な安定破壊であることが分かる。図 7 はガラス繊維の配合量変化に伴い破断までに費やされたエネルギーを、PPS/SFT の場合と比較して示した。ガラス繊維配合量を増大させることで破壊エネルギーは徐々に低下していくが変化の程度は小さい。ただし、PPS/LFT と PPS/SFT の破壊エネルギーを比較すると PPS/LFT の破壊エネルギーの方が高くなって

Fig. 4 Tensile strength of PPS/LFT and PPS/SFT

Fig. 5 fracture energy of tensile test of PPS/LFT (without stress concentration)

Fig. 6 Bending moment

いることがわかる。図8はU字形切り欠きの先端に形成されたクラック内に観察されるガラス繊維を長繊維と短繊維について比較して示した。PPS/LFTではクラックの面を結ぶガラス繊維が観察されるが、PPS/SFTの場合にはそれはほとんど観察されない。

3.3 ガラス繊維の配向構造の観察結果

図9は矩形試験片を流動方向に垂直切断し鏡面研磨した面のガラス繊維の組成像を示す。成形品中央部では長いガラス繊維の像が観察されるので、繊維は流動方向に対し垂直に繊維が配向しその向きは場所より異なりランダムである。逆に表層部分ではガラス繊維の断面が観察されるので、流動方向にガラス繊維が配向していること示している。その変化は破壊面でも観察することが出来る。図10に一軸引張り試験により破断した試料の破断面のガラス繊維の配合量による変化を走査型電子顕微鏡写真により、PPS/LFTとPPS/SFTを比較して示す。成形品の表面領域の破壊面と成形品中央部分でのそれは明確に異なる。成形品の表面領域の破壊面にはガラス繊維が流動方向に配向しており突き出した状態で見られるが、成形品の内部の破壊面では、毛玉状或いは流動方向に対して垂直方向に配向しているガラス繊維が見られる。表面に形成される流動方向の配向層

Fig.7 fracture energy of U-shaped notched bending test (with stress concentration)

の厚さはガラス繊維の配合量により異なり、ガラス繊維の配合量が少ないときには、成形品表面の流動方向に配向した繊維層が広い面積を占めるが、繊維の配合量を増加させると、表面配向層の大きさが減少することが分かる。ガラ

Fig.8 Optical microscope observation of the spread of crack

*Polished fracture surface of PPS/LFT (Content of glass fiber is 47%)

Fig.9 SEM observation of Glass fiber morphology in PPS/LFT specimen

Fig.10 SEM observation of Glass fiber morphology in PPS/LFT specimen (Tensile fracture surface)

ス繊維の配合量の増加に伴うこの表面配向層の減少は PPS/LFT の方が PPS/SFT のそれと比較して顕著であることがわかる。

3.4 アコースティックエミッションによる破壊過程の評価

ガラス繊維強化複合材料に負荷を加えると、ガラスの繊維の破断、樹脂と繊維の界面剥離、あるいは繊維の端で形成されるクラックなどによって弾性ひずみエネルギーが極めて急速に解放されるとき弾性波が音波として放出される。この音波をセンサーで電圧として検出するアコースティックエミッション (AE) 法により破壊の進行程度を検討した。図 11 は短繊維、図 12 は長繊維を配合した複合材料について、引張り負荷を加え始めてからの時間と発生する AE の電圧振幅を示す。PPS/LFT、PPS/SFT の何れも変形量が少ない領域では比較的弱い電圧、すなわち低エネルギーの音波が発生しているが、変形が大きくなると高エネルギーの音波が発生するようになっていく。PPS/LFT と PPS/SFT とでその挙動を比較すると PPS/SFT のほうが比較

的大きな変形量になってから、エネルギーの大きな音が検出される。また、変形量が大きくなってから発生する比較的強い音波の大きさは PPS/LFT において顕著であった。

4. 考 察

4.1 PPS/LFT 成形品の繊維の配向構造

射出成形における金型内の樹脂流動は型内壁に接触した樹脂が冷却されつつ、また流動に伴うせん断力を受けながら固化し、成形品断面における中央部から樹脂が噴出するように流れるファウンテンフローである為、繊維を配合した樹脂の成形品では、金型に接する成形品の表面近くでは強いせん断流動により繊維は流動方向に配向を起し、一方、成形品の内部では樹脂の流れが複雑でせん断流動が弱いことから、繊維は熔融樹脂内で絡み合った「糸玉状」に分散したままになっている。繊維配合量が多くなるにつれて繊維の絡み合いによる相互作用が強くなり、冷却固化速度も早くなるために成形品の表面でのせん断流動応力で繊維が流動方向に配向するには高い応力を必要となる。その結果、

Fig. 11 Acoustic emission of tensile test process (PPS/SFT)

Fig. 12 Acoustic emission of tensile test process (PPS/LFT)

流動方向に配向した表面層の厚さは図 10 の破面の検討からわかる様に薄くなると推察される。PPS/SFT においては繊維の絡み合いによる相互作用は PPS/LFT と比較して少ないと推測されるので、金型表面でのせん断流動による繊維の流動方向への配向は容易であると思われる。表面での流動方向への繊維の配向層が長繊維と比較して厚いのはこのような理由によると推察される。

4.2 PPS/LFT の強度

繊維が表面層に流動方向に配向し、内部では糸玉状に分散した複合材料に負荷が加わるとき、表面の配向繊維の末端での応力集中部分あるいは成形品内部の糸玉状の繊維の末端あるいは弱い界面強度部分ではなく離れとそれに引き続いて発生する繊維の引き抜きが最初に起こると推測される。図 11 の PPS/SFT、図 12 の PPS/LFT の引張り試験でいずれにも検出されるひずみの小さなときに発生する AE は、この様な微視破壊に対応している。ひずみが増加し、負荷が大きくなると表面の配向繊維層での繊維の切断あるいは、内部の糸玉状領域での比較的大きな領域ではなく離れを主体とする破壊により大きな弾性ひずみエネルギーが解放されて高いエネルギーの AE が放出されるようになる。

ひずみと応力の増加に伴い複合材料に蓄えられる弾性ひずみエネルギーは大きくなる。繊維の切断、樹脂と繊維の界面はく離れそしてその周りでの樹脂の塑性変形に費やされるエネルギーより、そのときの弾性ひずみエネルギーの解放の速度が大きくなると、クラックの形成と局所的な塑性変形が自発的に局所的に伝播し^{9),10)}、一軸引張り変形ではぜい性破壊に至る。

繊維の配合量の増加は成形品表面の流動方向への配向層の厚さの減少をもたらす、一軸引張りの強度は配向層の破壊に依存するので、それは強度の低下をもたらす。しかしその一方、配合量の増加は配向層の繊維密度の増加をもたらすので、それは強度の増加に寄与する。現実の一軸引張りの強度の配合量による変化はこの二つの相反する効果により決定される。配合量が少ないときには繊維密度が優先的に働き、配合量の増加に伴い強度は改善される。それは配合量が 30 vol% 程度で極値をもち、それを越えて配合量が増加すると強度の低下が起きる。

一軸引張り破壊強度が最大値となる配合量は PPS/SFT のほうが PPS/LFT のそれより幾分高く、その応力は明らかに高い値を示す。この配合領域では成形品の表面での繊維の流動方向への配向層の厚さが大きいために PPS/SFT の引張り破壊強度の方が高くなる。

一方、ガラス配合量が少ない場合では PPS/SFT よりも PPS/LFT のほうが幾分高い強度を示している。繊維の配合量の少ない場合、成形品に分散する繊維の大部分が流動方向に配向している。繊維への力の伝達は界面に働くせん断力により、繊維の端から次第に繊維の軸方向の応力が増加し、繊維に生じるひずみがマトリックスと同程度になるとそのひずみに対応した応力値に近づき、一定値となる。PPS/LFT と PPS/SFT を比較した場合、繊維長が長いほど大きなせん断力に耐えることができるため、長繊維化することによって配合した繊維に生じる応力の平均値が大きくなる。その結果として、PPS/LFT のほうが高い強度を示すと推察される。

4.3 PPS/LFT のタフネス

既に図 6 に示したように U 字型切り欠き試験片を用いて三点曲げ試験により評価した変位一曲げモーメント曲線により最大負荷を越えてからの変位の増加に伴う曲げモーメントの低下速度は緩やかで、クラックの伝播の制御が可能な安定破壊であることを示した。U 字型切り欠きの先端は応力集中により高い応力が発生している。この応力が限界値に達すると、繊維と樹脂の界面ではなく離れという形態でボイドが形成し、ボイドの連結による微小クラックの形成、及び繊維末端部でのクラックの形成そして繊維の切断などが生じた結果、巨視的なクラックの進行に到り破断する。このボイドあるいはクラックそしてそれに伴う樹脂の塑性変形に必要とするエネルギーの変化速度よりそのときの成形品に蓄えられた弾性ひずみエネルギーの解放速度が大きいと一軸引張り試験の様に破壊の進行が不安定に急速に進みぜい性破壊となり、U 字型切り欠き試験片を用いた三点曲げ試験では弾性ひずみエネルギーの解放速度が小さいので安定破壊を示す。本検討では機械加工により成形品に切り欠きを導入しているため、切り欠きの先端の繊維の配向は乱れている。そのような領域に応力集中が加わると、低い応力で容易にボイドあるいはクラックの形成が起きる。このとき成形品全体のひずみは小さいので蓄えられた弾性ひずみエネルギーは少ない。その結果ボイドあるいはクラックを不安定に伝播させるエネルギーが供給できないので破壊は安定して起きることになる。

タフネスはガラス繊維配合量の増大に伴い若干低下している傾向があるが、その変化は小さい。ガラス繊維配合量の増加は弾性率を大きくするので、高い弾性ひずみエネルギーの蓄積が起きる。一軸引張り破断においては、応力集中部位が無い場合、クラックの形成のとき大きな弾性ひずみエネルギーの解放をもたらす、破壊をぜい性的なものへ変化させる。繊維配合量の増大およびガラス繊維の長さの差は金型内で流動する複合材中で絡まった状態で分散しているガラス繊維の流動配向の抵抗となる。長繊維化は成形品内部の糸玉状構造の領域が大きくなり、その領域では容易に多数のクラックの形成が可能となることから、弾性ひずみエネルギーの減少とひずみの拘束の緩和による応力集中の程度が軽減することができ、繊維配合の増加によるタフネスの低下が抑制されたと推察される。

PPS/SFT と PPS/LFT の破壊エネルギーを比較すると、PPS/LFT の破壊エネルギーが高く、タフネスの改善には長繊維化が有効に働くことがわかる。既に図 8 に示したように巨視的にクラックの形成に伴い繊維と樹脂の界面はく離がおきているためクラックの内部には引き抜かれたガラス繊維が存在している。長い繊維を配合した場合、短い繊維を配合した場合と比較して、繊維の引き抜き抵抗が大きくなるため、変形を起こしクラックを進行させるためのエネルギーは大きくなる。このことは樹脂と繊維の界面剥離という形態で形成されたボイドが不安定となり微小クラックが拡大し巨視的なクラックの進行として破壊につながる抑止力として作用するため、タフネスの向上につながっていると考えられる。これは PPS/LFT は、脆性的な特性が強い PPS/SFT の欠点を改善し、比較的大きな成形品における製品の強度/耐久性を向上させうる可能性を持つこと

示している。

5. 結 論

PPS/LFT と PPS/SFT の強度とタフネスを比較検討した結果、以下の結論が得られた。

- 1) ガラス長繊維強化複合材料の成形品のガラス繊維の配向は試料の表面は流動方向、内部で糸玉状態を示し、その割合は繊維の配合量に依存する。
- 2) 一軸引張りの破断強度は流動方向に配向した繊維量に依存し、それは繊維の配合量が 30 vol%程度で最大値を持つ。一軸引張り試験による破壊形態は急速なクラックの伝播により、ぜい性的であった。
- 3) 応力集中を伴う U 字ノッチ付曲げ試験による破壊形態は最大負荷を越えてからのクラックの伝播は一軸引張り試験と比較し、低速で安定的であった。破断のエネルギー（タフネス）はガラス長繊維を用いることで短繊維と比較して改善できることが示された。この破断エネルギーの大きさには成形品内部のガラス繊維の

糸玉状構造の寄与が大きいと推察される。

参 考 文 献

- 1) Michael, S. : *REINFORCED plastics*, January, 32 (2008)
- 2) Thomason, J. L. : *Composite* : PartA 39, 1723 (2008)
- 3) Thomason, J. L. : *Composite* : PartA 39, 1618 (2008)
- 4) Thomason, J. L. : *Composite* : PartA 38, 210 (2007)
- 5) Rezaei, F., Yunus, R. and Ibrahim, N. A. : *Materials and Design* **30**, 260 (2009)
- 6) 石川 優 : 高分子論文集, **47**, 83 (1990)
- 7) Ishikawa, M. and Chiba, I. : *Polymer*, **31**, 1232 (1990)
- 8) 鈴木 穂崇, 石川 優 : *JSPP'05 Sym. Papers*, 79 (2005)
- 9) Griffith, A. A. : *proc. Int. Congr. Appl. Mech.*, 55 (1924)
- 10) Tetelman, A. E. and Mcevily, Jr., A. J. : *Fracture of Structure materials*, John Wiley, New York, (1975)