ガラス繊維強化 PET に関する繊維長制御と物性

荻 原 法*

1. 緒 言

ガラス繊維 (GF) で補強された熱可塑性樹脂は、高い機械的性質や耐熱性を有することから、今日広くエンブラとして使用されている。GF による補強性は、GF 長に依存することはよく知られている¹⁾。短繊維強化熱可塑性樹脂において、ガラス繊維は、コンパウンド化や射出成形時折損しやすいことから、補強効果を高めるために GF 長の折損を抑制する製造装置や製造技術が開発され、コンパウンド中において 0.5 mm 程度の長さを保持することが可能になってきた²⁾。一方、GF 長による成形時の流動性低下や異方性による成形品のそりが増大するようなデメリットも明らかになってきた。これらを両立して、省資源を目的とした成形品の軽薄化や、精密成形品に最適な成形材料の品質設計をするために、GF 長を制御する技術が大変重要となってきた。しかし、短繊維強化熱可塑性樹脂において、GF 長を期待する繊維長に制御する技術報告はほとんど報告されていない。

ポリエチレンテレフタレート (PET) は、強度・剛性に優れ、高い融点を有することからエンブラとして高いポテンシャルを有しながら汎用化が遅れた。これは PET の低温における結晶化速度がたいへん遅いことから³⁾、ガラス転移点より高温の金型が必要であることが大きな理由であった。そして、この高温成形には、PET の結晶性改質と合わせて 0.4 mm より長い GF による強化が重要な要件であった⁴⁾。

ここでは、機械的物性のみならず成形性においても GF 強化が重要な効果を有する強化 PET における GF 長の制御因子を、GF の形状とコンパウンド化の装置と条件について研究した結果について報告する。また、GF 長と機械的性質の関係や、いろいろな破壊モードと臨界繊維長 (L_c)⁵⁾ の関係から、品質設計上必要な繊維長についても報告する。

2. 実験方法

2.1 サンプル

PET として、極限粘度 0.60 dl/g (PET-A) と 0.75 dl/g (PET-B) の 2 種類を使用した。GF として、単繊維径と集束フィラメント数の異なる 3 種類 < GF-H 8 (9 μ m, 200 本), GF-J 4 (9 μ m, 800 本), GF-M 4 (13 μ m, 800 本) > のカット長 3 mm のチョップドストランドを使用した。実験としては、GF 25 質量%配合を標準とした。

2.2 コンパウンド化

モデルテストとして、2 ブレード付きラボプラストミル (東洋精機社製) を使用して、GF 長分布の GF 形状・GF 添加方法・PET 粘度・混練温度・混練時間依存性を調査した。

圧縮比の異なる 2 種類のフルフライングスクリュ (浅溝タイプと深溝タイプ) やダルメーグタイプスクリュ⁶⁾ をそれぞれセットしたベント式単軸押出機、および、混練デスク構成のことなるスクリュをセットした同方向回転 2 軸押出機を使用して、GF 形状・GF 添加方法・PET 粘度・混練温度依存性と押出機中経路における GF 長分布の変化を調査した。

2.3 GF 長分布測定

スライドガラス上で試料を加熱溶融してフィルム状にした。投影機を使用して、限定視野内に重心のある全 GF について長さを測定して、長さの度数分布から (1), (2) 式により数平均 (L_n) と質量平均 (L_w) 繊維長分布を求めた。

$$L_n = \sum f_i L_i / \sum f_i \quad (1)$$

$$L_w = \sum f_i L_i^2 / \sum f_i L_i \quad (2)$$

ここで、 f_i は出現度数、 L_i は長さ区間の代表値である。

また、いろいろな変形モードと試験温度における破壊起点の破断面を走査型電子顕微鏡にて撮影して、引き抜かれ露出した GF の質量平均 GF 長 (L_w) と最大長さ (L_m) を求めた。

* Yoshihara, Nori
東洋紡績株式会社 総合研究所
大津市堅田 2-1-1 (〒520-0292)
2006.4.10 受理

Fig.1 Dependence of torque change on addition method of fibers with Labo Plastmill for GF-PET

Fig.2 Dependence of the fiber length on the diameter, bundle size and content of glass fibers
○ : GF-M 4, ◇ : GF-J 4, △ : GF-H 8

Table 1 Length distribution of glass fiber for GF-PET mixed with Labo Plastmill

		LE-1	LE 2	LE 4	LE 5
Fiber addition		dry blend	melt blend	melt blend	melt blend
IV of PET	dl/g	0.6	0.6	0.6	0.75
Fiber diameter	μm	9	9	13	9
Temperature	$^{\circ}\text{C}$	280	280	280	280
L_n	μm	92	191	247	178
L_w	μm	260	351	400	328
L_w/L_n	—	2.82	1.84	1.62	1.84
L_w/D	—	29	39	31	36

Table 2 Effect of screw type and cylinder temperature on glass fiber length for GF-PET with a single screw extruder

Screw type		Shallow flight		Deep flight		Dulmage	
Cylinder Temperature	$^{\circ}\text{C}$	270	300	270	300	270	300
L_n	μm	325	355	320	385	370	350
L_w	μm	455	475	595	575	455	415
L_w/L_n	—	1.4	1.34	1.85	1.49	1.23	1.18

*Fiber content : 25% by mass

*PET-A + GF-J 4

3. 実験結果と考察

図1は、ラボプラストミルに、PET-AとGF-J4を予備混合して投入したドライブレンド法(DB)とPET-Aを予め溶解したPETにGF-J4を添加したメルトブレンド法(MB)のトルク変化を示している。DBではひとつのピークトルクを、MBではGF添加により2段目のピークトルクを示している。全体として、DBの方がMBより高いピークトルクを示している。経時的にみると、MBのGF添加以後、MBの方のトルクが高く、5分以後の平衡状態においても、MBの方が高いトルクを示している。MBの方がDBよりGF長が長く、流動性の低さに対応してい

ると考察される。なお、ピークトルクに達するまでは長い繊維と混在して、50 μm より短いGFが多量に発生し、GF長分布はたいへんブロードであった。表1は、GF長のGF形状(GF-J4とGF-M4)・PET粘度(PET-AとPET-B)・混合方法(DBとMB)による比較を示している。LE-2の L_w/L_n 比は、LE-1のそれより小さくGF長分布はシャープである。さらに、LE-2の L_n 値は、LE-1のそれよりたいへん長いことから、MBの方がDBより短繊維が少ないことがわかる。単繊維径が細いGF-J4の方が、GF-M4より L_w/D で表されるアスペクト比は高い。PETのIVが高いPET-Bは、短繊維が多くなり L_w は短くなっている。

Fig. 3 Dependence of flexural strength on the length and diameter of glass fibers in the injection molded specimens

Fig. 4 Dependence of notched Izod impact strength on the length and diameter of glass fibers in the injection molded specimens

表2に示したように、DBによる単軸押出機によると、混練タイプの浅溝フライトスクリュや特にダルメージュスクリュによると、深溝フライトスクリュを使用した場合と比較して、 L_n は長く、GF長分布を表す L_w/L_n は小さく短繊維の発生は少ないことがわかった。

GF-J4とGF-M4およびGF-J4とGF-H8のGF長分布の比較は、図2に示したようにラボプラストミルによるモデルテストと同様に、GF長は単繊維径に依存し、集束数にほとんど依存していない。このことは、試験したGFにおいては、折損前に開繊が起こっていることと考察される。GF長の押出機進行方向位置依存性を調査した結果、ラボプラストミル実験により示唆されたように、折損は樹脂の溶融ゾーン付近で急激に起こることがわかった。混練タイプスクリュによる L_w は、スクリュの混練ゾーンの溝深さと溝幅に依存し、その形状設計より制御が可能となる示唆が得られた。

図3は、PET-Aを使用してGF-J4とGF-M4系において押出条件を変えた場合の曲げ強さの L_w 依存性を示している。単繊維径により曲げ強さと L_w の関係は異なるラ

Fig. 5 Relationship between notched Izod impact strength and fiber percentage longer than 0.25 mm for 25% GF-J4 or GF-M4

インを示しており、単繊維径が異なる場合、単純に L_w に依存しないが、横軸を L_w/D で表されるアスペクト比に対して整理すると同じラインに重なってくる。また、同様に図4はノッチ付きアイゾット衝撃値の L_w 依存性を示している。衝撃値の場合は、単繊維によらず L_w にのみ依存することを示している。また、図5は、図4に使用した試料について、0.25 mmより長いGF濃度とノッチ付きアイゾット衝撃の関係を示している。高い相関性を示しており、耐衝撃性改善としては、 L_w が0.25 mm以上であれば有効であることを示唆している。 L_w は特に長くなくても、GF長を有効な0.25 mm以上に制御すれば高い耐衝撃性と流動性が得られる。

いろいろな変形モードにおける破壊開始点付近の破断面について側面からGFを観察した。破壊した破断面には、引き抜かれ、露出したGFが観察された。図6は、引張りクリープ破断した破断面を示している。長期荷重に対してもGFは、引き抜かれ露出している。マトリックスが塑性変形する80℃においても、端面が破断面近傍にあるGFは引き抜かれている。しかし、23℃における微小な繰返し曲げ変形の場合、図7に示したように、GFはほとんど引き抜かれず破断面で破壊していた。表3は、破断面から露出したGF部分の最長長さ L_m と L_w を示している。 L_w と L_m は、曲げ>引張り>衝撃の順であることを示している。引張りクリープ破断面や80℃曲げ疲労破壊の場合、 L_m は0.175 mmより長くなっている。破断面のいずれかに引き抜かれるかは、GFの両端までの距離が長い方にGFは引き抜かれ、短い方が露出すると仮定すると、GFは L_m の2倍まで引き抜かれると言え、臨界繊維長 L_c と L_m は、(3)式で示される。

$$L_c \geq 2 \times L_m \quad (3)$$

引張りの場合、表2の L_m から L_c は0.32 mm以上であると推定される。

Fig. 6 Pictures of rupture cross sections by tensile creep at test temperatures of (a) 23°C and (b) 80°C

Fibers are pulled out of rupture cross section.
Picture (b) shows plastic fracture.

Table 3 Influence of breaking modes on the length of glass fibers pulled out of the rupture cross sections

		Tensile	Flexural	Izod impact	Tensile creep		flexural fatigue	
Temp.	°C	23	23	23	23	80	23	80
Lw	μm	120	180	85	90	100	10	120
Lm	μm	160	250	120	175	220	—	225

Fig. 7 Picture of rupture cross-section by flexural fatigue at 23°C

Both fibers and matrix break in the vicinity of rupture cross-section.

4. 結 言

強化 PET に関して、物性と成形性の両面を考慮した品質設計をすることが大切である。このために、原料・混練装置・混練条件の面から GF 長の制御因子について調査した。また、GF 長と物性の関係や破壊モードと臨界繊維長

の関係について調査して次のような結論を得た。

- ①GF 長は、ストランドの単繊維径に依存し、集束数にはほとんど依存しない。開繊後折損が起きていることを示唆している。
- ②繊維長は、MB による方法や混練タイプスクリュの方が分布は狭く、その平均値はスクリュデザインにより制御できる示唆を得た。
- ③曲げ強さは、アスペクト比に、またノッチ付き衝撃値は、0.25 mm 以上の GF 濃度に依存する。
- ④Lc は、曲げ>引張り>衝撃となる。室温における繰り返し曲げ疲労では、Lc は大変短い。

参 考 文 献

- 1) Lymn, C. : *Polym. Eng. & Sci.*, **24**, 1064 (1984)
- 2) Shon, K. and White, J. L. : *Polym. Eng. & Sci.*, **39**(9), 1757 (1999)
- 3) Yoshihara, N., Shibaya, M. and Ishihara, H. : *J. Polym. Eng.*, **25**(2), 97 (2005)
- 4) Furukawa, T., Kamiya, T. and Nakamura A. : US Patent 3, 368, 995 (1968)
- 5) Puck, A. : *Kunststoffe*, **57**, 485 (1967)
- 6) Dulmage : US Patent 2, 453, 088