

ガラス短繊維強化ポリエチレンテレフタレートの微視的損傷過程：温度及びひずみ速度依存性

林, 隆史
会津大学コンピュータ理工学部：助教授

崔, 洛三
九州大学応用力学研究所：助手

高橋, 清
九州大学応用力学研究所：教授

<https://doi.org/10.15017/4743935>

出版情報：応用力学研究所所報. 74, pp.273-280, 1992-10. 九州大学応用力学研究所
バージョン：
権利関係：



ガラス短繊維強化ポリエチレンテレフタレートの 微視的損傷過程

—温度及びひずみ速度依存性—

林 隆 史* 崔 洛 三**
高 橋 清***

概 要

短繊維強化ポリエチレンテレフタレート (PET) の引張り変形における微視的破壊過程を調べた。温度の低下に伴いヤング率と破壊応力は上昇し、破断ひずみは減少した。PET のガラス転移温度 (T_g) より低い常温領域 (23°C, 50°C) において、表面部では繊維端で引張りクラックが進展したが、内部ではシアーバンドと空洞が成長した。これに対して T_g より高い温度領域 (70°C) ではクラックやシアーバンドはみられずに表面部と内部共に空洞が繊維端で発生し成長した。低温下 (-60°C, -15°C) では表面部と内部共に繊維端で剥離が発生し脆性破断が起った。また高ひずみ速度域においては低温時のような破壊挙動を示し脆性的な破断が生じた。表面部と内部とで異なった破壊の様相は温度とひずみ速度の影響を大きく受けることが分かった。

Key words : Poly(ethylene terephthalate), Failure mechanisms, Short-fiber-reinforced composites, Temperature, Loading rate

1. はじめに

短繊維強化熱可塑性高分子材料の引張り変形過程においては破壊に先立って、樹脂の内部や、繊維と樹脂との界面ないしはその近傍でクレイジングやマイクロクラックあるいはシアーバンドの形成ならびに繊維の破断と引抜きなどを伴う。これらの微視的損傷過程は試験片の巨視的な破壊の発生に結び付いていると考えられる。切欠き試験片を用いて、Friedrich^{1,2)}と Lhymn^{3,4)}らはガラス短繊維強化ポリエチレンテレフタレート (PET) の引張り破壊過程について調べた。単軸引張り試験片を用いて、Sato ら^{5,6)}と Curtis ら⁷⁾はガラス短繊維強化ナイロン (PA)6.6 における損傷過程を観察した。また同じく Yuan ら⁸⁾

*九州大学大学院, 総合理工学研究科修士課程

**九州大学助手, 応用力学研究所

***九州大学教授, 応用力学研究所

はガラス短繊維強化ポリ塩化ビニル (PVC) について調べた。しかしながらこれらの研究では試験片の表面や破壊面の観察が主になっている。

最近著者らは、常温におけるガラス短繊維強化 PET 樹脂が単軸引張り負荷を受ける際にその表面及び内部で生じる微視的な損傷過程を調べた^{9,10}、試験片の表面部では引張りクラックが繊維端で形成された。一方内部では、シアバンドが繊維端の周辺部で成長した。この結果生じる繊維端での空洞化とその成長が巨視的な破壊の発生に結び付いた。本研究の目的は、上述の結果について温度及び負荷速度をパラメータとして微視的損傷過程の変化をとらえることにある。ここでは短繊維 1 wt%ならびに 30 wt%充填の場合、また参考のために行った非充填の場合についての結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 試験片

実験材料には射出成形により作製されたガラス短繊維強化ポリエチレンテレフタレート (SGFR-PET) 試験片を用いた。平均長さ 3 mm、公称直径 $10\mu\text{m}$ のガラス短繊維 (SGF) をエポキシ系集束剤及びアミノシラン系カップリング剤で表面処理した。PET 樹脂 ($M_n \approx 2 \times 10^4$) に充填された SGF の重量含有率は 1%と 30%であった。この混合ペレットを成形機のシリンダー温度 280°C 、金型温度 30°C の条件で射出成形した。試験片は ASTM D638規格に従うダンベル形で、長手方向が射出方向であった。ゲージ部の長さは 70mm、幅は 12.5mm、厚さは 3 mm であった。成形後の試験片中の繊維は射出成形方向にかなりよく配向していた。繊維の平均長さは、SGF の 1 wt%と 30wt%に対してそれぞれ 194と 123 μm であった。また樹脂はほぼ非結晶の状態であり、繊維と樹脂の間の界面の状態は良好であった。

2.2 破壊過程の観察

これらの試験片に温度の影響を調べるために -60°C 、 -15°C 、 23°C 、 50°C 、 70°C でひずみ速度 $7 \times 10^{-3}/\text{min}$ 、またひずみ速度の影響に比較するために 23°C で $7 \times 10^{-1}/\text{min}$ の引張り荷重をかけた。非充填 PET および SGF 1 wt%-PET の場合は引張り荷重をかけた後除荷して試験片の表面および内部で起こった損傷を透過式偏光顕微鏡により調べた。内部の損傷が顕著に進みすぎて偏光顕微鏡による透過観察が困難な場合には、切断後の研磨により試験片のゲージ部を厚さ約 $250\mu\text{m}$ の薄片にしてその損傷を観察した^{9,10,12}。一方、SGF30wt%-PET の場合には試験片の表面で起こった損傷を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。内部の損傷は上記の薄片観察法を用いて調べた。

3. 結果と考察

3.1 温度依存性 **3.1.1 応力-ひずみ曲線**：図 1 (a), (b), (c)にそれぞれ非充填、SGF 1 wt%、SGF30wt%-PET の典型的な真応力-ひずみ曲線を示す。いずれの試験片についても、温度の低下に伴いヤング率と降伏応力は増加したが破壊ひずみは減少した。ただし、 -60°C と -15°C での破壊ひずみの変化はあまりみられなかった。 23°C と 50°C の場合、非充填 PET と SGF 1 wt%-PET の試験片では降伏後にネッキングが進行したが、SGF30wt%-PET の場合は降伏後のネッキングを伴

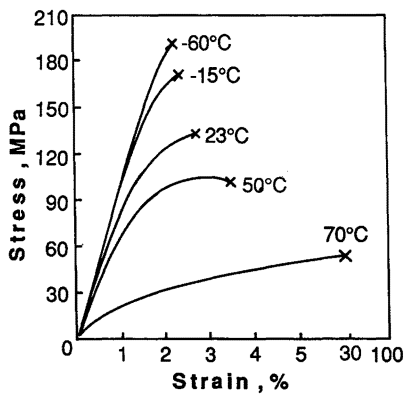
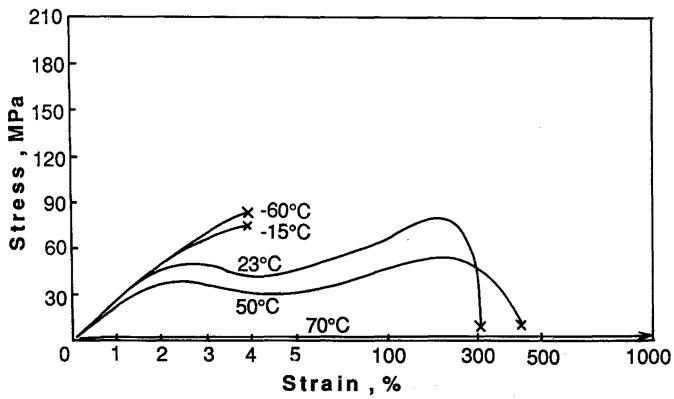
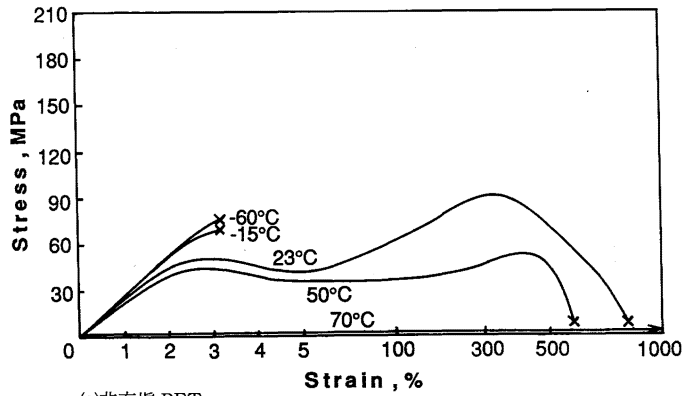


図1 ガラス短繊維 (SGF) 強化ポリエチレンテレフタレート (PET) 引張り試験片の応力-ひずみ曲線 (ひずみ速度 $\dot{\epsilon} = 7 \times 10^{-3} / \text{min}$) に対する温度の影響。

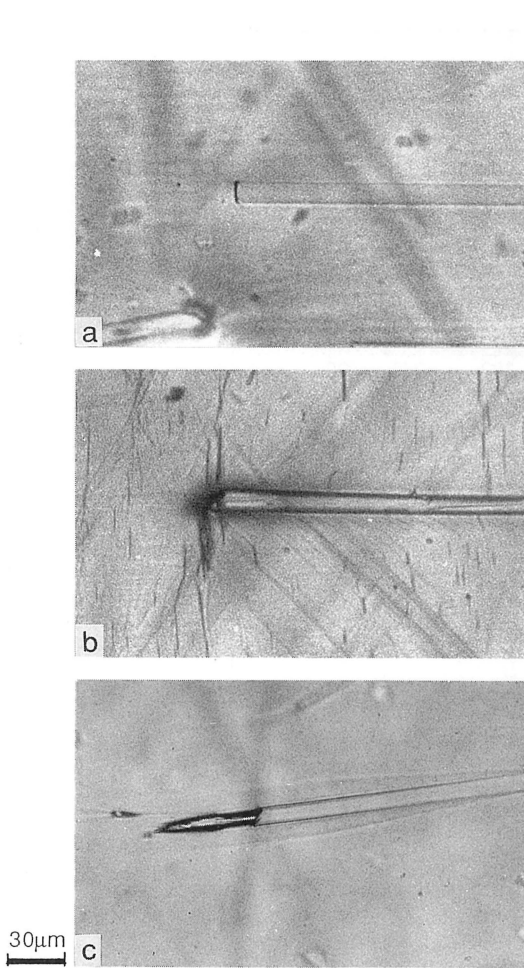


図2 SGF1wt%-PET 試験片の表面部での破壊機構に対する温度 (T) の影響；

- (a) $T = -60^{\circ}\text{C}$, $\epsilon = 3.6\%$,
- (b) $T = +23^{\circ}\text{C}$, $\epsilon = 3.0\%$,
- (c) $T = +70^{\circ}\text{C}$, $\epsilon = 90\%$.

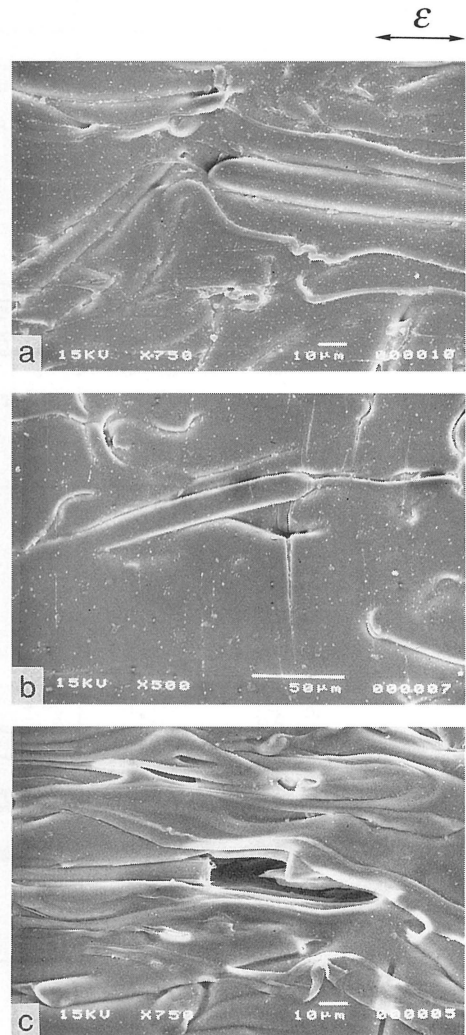


図3 SGF30wt%-PET 試験片の表面部での破壊機構に対する温度の影響；

- (a) $T = -60^{\circ}\text{C}$, $\epsilon = 2.2\%$,
- (b) $T = +23^{\circ}\text{C}$, $\epsilon = 2.7\%$,
- (c) $T = +70^{\circ}\text{C}$, $\epsilon = 27\%$.

わず脆性的な破壊が起った。また70°Cでは非充填 PET と SGF 1 wt%—PET は負荷による応力はかからずに変形が進みネッキングは起こらなかった。PET 樹脂のガラス転移温度 T_g は69°Cであり¹⁴⁾、この温度を境にして試験片の変形機構が大きく変わっていることが分かる。それに対して SGF30wt%—PET の試験片の場合は変形により応力が増加し最大応力に達したときに破断した。いずれの温度においても

繊維の含有率の増加に伴い、ヤング率と降伏応力の増加及び破断ひずみの減少がみられた。

3. 1. 2 試験片の表面及び内部における破壊機構：図 2(a)–(c)は、SGF 1 wt%–PET 試験片の最大荷重点における表面部での破壊機構を示す光学顕微鏡写真である。写真(a)に示すように -60°C では破断直前までの変形によって損傷がほとんどみられない。 -15°C でも同様の結果が観察された。 23°C (写真(b))と 50°C では繊維端で引張りクラックが生じている。 T_g より少し高い 70°C においては(写真(c))繊維端の周辺でクラックやシアーバンドなどはみられず繊維端でボイドが発生し成長した。また樹脂の変形が進むにつれて特異の層状部が繊維端での繊維・樹脂間の界面付近で生じ進展した。この層状部は前報^{9,10)}で述べたシアーバンドの後遺層に対応し、シアーバンドがみられなくても観察されることは注目値する。

SGF30wt%–PET の表面部についても SGF 1 wt% の場合と同様の結果を得た。破断直前での SEM 観察によると、図 3 のように -60°C (写真(a)) と -15°C の低温領域で負荷による損傷はあまりみられなかった。常温領域の 23°C (写真(b)) と 50°C では引張りクラックが繊維端で生じた。 70°C (写真(c)) においてもクラックがみられず、繊維端でボイドの成長が観察された。また樹脂部の表面は激しい凹凸状になっている。この凹凸の発生は非充填材及び SGF 1 wt% 充填材の場合にはみられなかったものであり、負荷によって SGF30wt% 充填材の繊維周辺で著しいシアー流動変形が起ったためと考えられる。

図 4(a)–(c)は SGF 1 wt%–PET の内部での破壊機構を示す光学顕微鏡写真である。試験片の最大荷重点において、 -60°C (写真(a)) と -15°C では一部の繊維端で界面剥離が生じたものの表面部の場合と同様に損傷がほとんどみられない。繊維端で発生した若干の剥離損傷が試験片の脆性破断に大きな役割を演じたと考えられる。 23°C (写真(b)) と 50°C では繊維端の周辺でのシアーバンドの成長と共に、繊維端の界面での剥離に伴う空洞が生じて成長した。また繊維の界面付近で層状部の発生と進展がみられた。 70°C (写真(c)) ではシアーバンドは観察されず繊維端で発生した空洞と層状部が成長した。この空洞の成長と合体が試験片の延性破断に結び付いている。

SGF30wt%–PET の内部においても SGF 1 wt% の場合と同様の結果が得られた。破断直前での試験片を薄片にし偏光顕微鏡で観察した写真を図 5(a)–(c)に示す。 -60°C (写真(a)) と -15°C では繊維端で若干の剥離がみられるものの表面部の場合と同様に樹脂部の損傷はみられない。 23°C (写真(b)) と 50°C では繊維端の周辺部でのシアーバンドの成長と共に繊維端で剥離及び空洞が成長した。繊維端の界面付近では若干の層状部の進展がみられる。このような損傷は試験片中のいくつかの領域で集中的に合体し、この領域が巨視的破壊の起点になっている¹²⁾。 70°C (写真(c)) ではほとんどの繊維端で空洞が成長した。樹脂部においてはシアーバンドはみられなかったが、樹脂の流動変形の跡を示すような影が多くの部分でみられ繊維端付近での樹脂部の損傷はよくみられなかった。

表 1 に SGFR–PET の破壊機構における温度依存性をまとめた。すなわち、 -60°C と -15°C の低温下では表面部と内部を問わず、損傷がほとんどみられずに繊維端での若干の剥離の発生及び脆性的な破断が起こった。 23°C と 50°C において表面部では引張りクラックが繊維端で発生し成長した。一方内部では、シアーバンドが繊維端の周辺部で進展するとともに繊維端での剥離に伴う空洞化が進んだ。この空洞の成長と合体が巨視的な破壊の発生に結び付いた。 70°C の高温下では樹脂のシアー流動による変形が著し

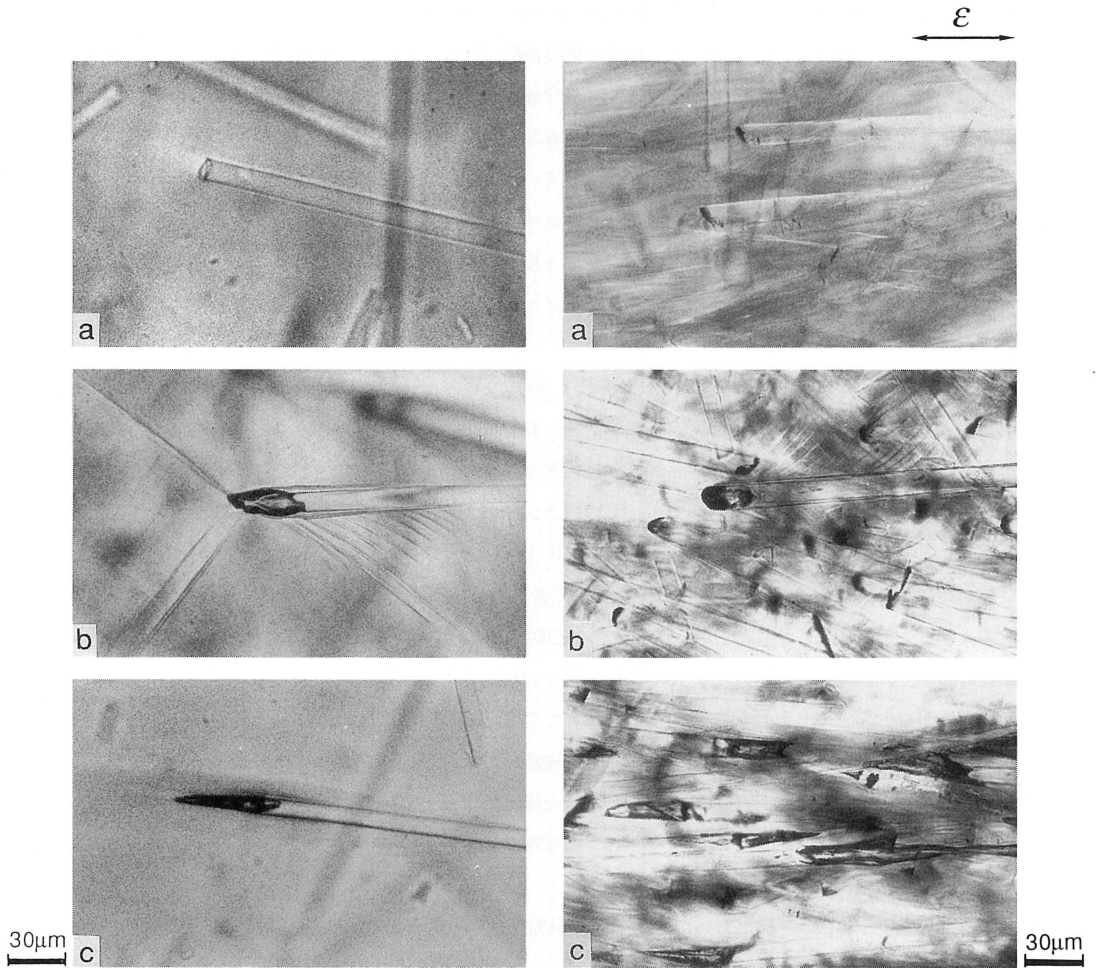


図4 SGF1wt%-PET 試験片の内部での破壊機構に対する温度の影響；
 (a) $T = -60^{\circ}\text{C}$, $\epsilon = 3.6\%$,
 (b) $T = +23^{\circ}\text{C}$, $\epsilon = 60\%$,
 (c) $T = +70^{\circ}\text{C}$, $\epsilon = 90\%$.

図5 SGF30wt%-PET 試験片の内部での破壊機構に対する温度の影響；
 (a) $T = -60^{\circ}\text{C}$, $\epsilon = 2.2\%$,
 (b) $T = +23^{\circ}\text{C}$, $\epsilon = 2.7\%$,
 (c) $T = +70^{\circ}\text{C}$, $\epsilon = 27\%$.

く進み、表面と内部ともに繊維端で生じた空洞の成長と合体が延性破壊の主たる因子になった。非充填材についても、常温域においては表面で引張りマイクロクラックが生じたが内部ではシアーブンドの形成が見られた。しかし、低温下と高温下ではその違いは認められなかった。

表1 各温度における SGFR-PET の主たる破壊機構

TEMPERATURE	SURFACE	INTERIOR
-60°C	•Debonding at fiber ends	•Debonding at fiber ends
-15°C		
23°C	▲Tensile cracks growing at fiber ends	•Shear band-induced voids growing at fiber ends
50°C		
70°C	•Voids growing at fiber ends	•Voids growing at fiber ends

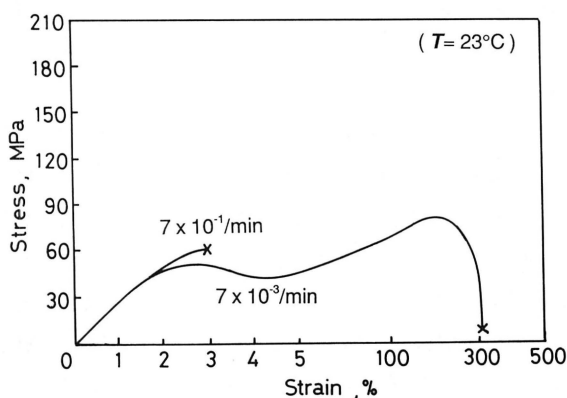


図6 SGFR1wt%-PET 引張り試験片の応力-ひずみ曲線に対するひずみ速度の影響 (T=23°C).

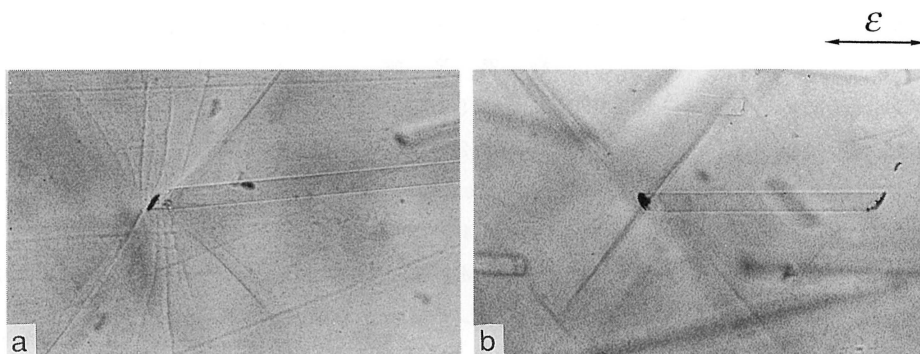


図7 SGFR1wt%試験片の破壊機構に対するひずみ速度の影響 (ε̇=7×10⁻¹/min, ε=3.0%) ; (a)表面部, (b)内部.

表2 SGFR-PET の破壊機構に対するひずみ速度の影響

STRAIN RATE	SURFACE	INTERIOR
7×10 ⁻³ /min	▲ Tensile cracks growing at fiber ends	•Shear band-induced voids growing at fiber ends
7×10 ⁻¹ /min	▲ Tensile cracks growing at fiber ends	•Light shear banding and debonding at fiber ends

3. 2 ひずみ速度依存性

図6はSGF 1 wt%—PETの応力—ひずみ曲線に及ぼすひずみ速度の影響を示す。ひずみ速度が高くなるにつれてヤング率と破壊強度の増加、破断ひずみの減少がみられた。高ひずみ速度域($\dot{\epsilon} = 7 \times 10^{-1}/\text{min}$)に対応する曲線の最大荷重点(破断直前)における試験片の表面及び内部での損傷を光学顕微鏡で観察した結果を図7(a)と(b)に示す。表面部では繊維端で引張りクラックが、内部では繊維端での若干の剝離またその周辺でのシアーバンドがみられる。しかしこれは低ひずみ速度の場合($\dot{\epsilon} = 7 \times 10^{-3}/\text{min}$, 図2(b)と図4(b))に比べてかなり薄められた形であり顕著にはみられなかった。SGF30wt%—PETの場合でも同様のひずみ速度依存性が観察された。またこの結果をまとめて表2に示す。

4. 結 言

本研究を通じてSGFR—PETの引張り挙動について以下のことがわかった。(1)温度の低下に伴いヤング率と破壊応力は上昇し、破断ひずみは減少する。(2)−60°Cと−15°Cの低温下において、微視的損傷は試験片の表面部と内部共にほとんど観察されなく脆性破断が起こった。(3) T_g より低い23°Cと50°Cの温度においては、表面部では繊維端で引張りクラックが生じたが内部ではシアーバンドと空洞の成長が見られた。(4) T_g より高い70°Cの温度ではクラックやシアーバンドは見られず、表面部と内部ともに空洞が繊維端で発生し成長した。(5)高ひずみ速度域においては低温時のような挙動を示し脆性的な破断が生じた。(6)このような結果はSGF 1 wt%—PET, SGF30wt%—PETを問わず同様であった。

謝 辞

本研究のために試験片を製作し提供された出光化学(株)樹脂研究所に謝意を表す。

参 考 文 献

- 1) Friedrich, K., Fortschr. -Ber. VDI-Zeitschr. Series 18 No. 12, Düsseldorf, (1982) VDI-Verlag.
- 2) Idem, Composites Science and Technology, 22, 43 (1985).
- 3) Lhymn, C. and Schultz, J. M., Polymer Engineering and Science, 24, 1064 (1984).
- 4) Lhymn, C., J. of Materials Science Letters, 4, 1323 (1985).
- 5) Sato, N., Kurauchi, T., Sato, S. and Kamigaito, O., J. of Composite Materials, 22, 850 (1988).
- 6) Sato, N., Kurauchi, T. and Kamigaito, O., J. of Materials Science, 21, 1005 (1986).
- 7) Curtis, P. T., Bader, M. G. and Bailey, J. E., J. of Materials Science, 13, 377 (1978).
- 8) Yuan, J., Hiltner, A., Baer, E. and Rahrig, D., J. of Materials Science, 20, 4377 (1985).
- 9) 崔 洛三, 高橋 清, 日本複合材料学会誌, 15, 222 (1989).
- 10) Takahashi, K. and Choi, N. S., J. of Materials Science, 26, 4648 (1991).
- 11) 例えば, 高分子化学序論, 化学同人(1986)など。
- 12) 崔 洛三, 高橋 清, 日本複合材料学会誌, 17, 205 (1991).

(平成4年5月29日 受理)