示している。これに対し、離型処理試料では、樹脂相はほとんど付着しておらず、界面剝離が生じて繊維が引き抜かれていることがわかる。図8、図9にはエポキシ樹脂をマトリックスとした系の場合を示したが、不飽和ポリエステル樹脂の場合も同様であった。また、いずれの温度においても同様な傾向が認められた。

したがって、カップリング処理試料における界面せん断強度の温度依存性は、主としてマトリックスのせん断強度が温度の上昇とともに減少することに基づくものであり、離型処理試料では、主として繊維-マトリックス界面の二次結合が温度の上昇とともに緩和するためであると推定される。

4. 結 言

短繊維で高分子材料を強化するとき、強化効果を支配する重要な因子である臨界繊維長の正確な測定を試み、ガラス繊維-エポキシ樹脂系およびガラス繊維-不飽和ポリエステル樹脂系における臨界アスペクト比の温度依存性を検討した結果、つぎのことが明らかとなった。

マトリックス中に一本の繊維を埋蔵し、繊維の破断ひずみより大きな引張りひずみを与えると、繊維は多くの

破断片に切断する。これらの破断片の平均値 $\bar{l}$ を求めれば、臨界繊維長 l_c は $l_c = 4/3 \bar{l}$ で与えられる。

臨界アスペクト比は温度の上昇とともに急激に増大し、この値から計算した界面せん断強度は実験温度範囲内で、温度の上昇とともにほぼ直線的に減少する。この界面せん断強度の減少は、ガラス繊維の表面をシランカップリング剤で処理した場合では、主としてマトリックスのせん断強度が温度の上昇とともに減少するためであり、離型剤で処理した場合では、主として界面に生ずる熱応力と二次結合が温度の上昇とともに緩和するためであると推定される。

文 献

- 1) A. Kelly, W. R. Tyson; *J. Mech. Phys. Solids*, 13, 329 (1965)
- 2) A. Takaku, RGC Arridge; *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 6, 2038 (1973)
- 3) B. Gershon, G. Marom; *J. Mater. Sci.*, 10, 1549 (1975)
- 4) A. Kelly, W. R. Tyson; *J. Mech. Phys. Solids*, 14, 177 (1966)
- 5) G. Gerard, A. C. Gilbert; *J. Appl. Mech. (ASME)*, 24 (1957)

(昭和51年4月26日受理)

ガラス繊維—エポキシ樹脂および不飽和ポリエステル樹脂系複合材料の強度の温度依存性

岐阜大学工学部 三輪 実・中山 晃*
大沢直志・長谷川 明

TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE TENSILE STRENGTHS FOR THE SHORT GLASS FIBER-EPOXY COMPOSITE AND THE SHORT GLASS FIBER-UNSATURATED POLYESTER COMPOSITE

By Minoru Miwa, Akira Nakayama,
Tadashi Ohsawa and Akira Hasegawa

(Faculty of Engineering, Gifu University, Kakamigahara City,
Gifu Prefecture, Japan)

The temperature dependence of the tensile strengths of epoxy resin and unsaturated polyester resin reinforced with random-planar orientation of short glass fibers was studied.

In both composites, the tensile strength decrease with increase in temperature and the trend of decrease can be explained by the following formulae with the critical fiber length l_c and the interfacial shear strength τ

*現在の所属； 椋山女学園大学 名古屋千種区田代町瓶杖1-254

Present address ; Sugiyama Jogakuen University Kameiri-1-254, Tashiro-cho, Chikusa-ku, Nagoya, Japan

determined by means of our previous paper.

$$\sigma_{cs} = \frac{2\tau}{\pi} \left(2 + l_n \frac{(1 - l_c/2L) \cdot \sigma_f \cdot \sigma_m \cdot V_f + \sigma_m' \cdot V_m}{\tau^2} \right), \quad L \geq l_c$$

$$\sigma_{cs} = \frac{2\tau}{\pi} \left(2 + l_n \frac{\tau \cdot (L/d) \cdot \sigma_m \cdot V_f + \sigma_m^2 \cdot V_m}{\tau^2} \right), \quad L < l_c$$

where σ_{cs} is the tensile strength of composite material reinforced with random-planar orientation of short fiber, L and d are the fiber length and the fiber diameter, respectively, σ and V are the tensile strength and the volume fraction, and subscript f and m presents fiber and matrix, respectively. Also σ_m' is the stress of matrix on the fracture strain of composite material.

Further the experimental values at the room temperature is smaller than the theoretical values and the difference can be explained by the thermal stress produced in molding owing to the large difference of thermal expansion coefficient between glass fiber and matrix resin.

(Received April 26, 1976)

1. 結 言

繊維強化高分子材料の破壊強度の温度依存性は、いまままで、マトリックスである高分子材料の強度の温度依存性を基礎として議論されてきた^{1),2)}。ところで、よく知られているように短繊維で強化された複合材料の強度は、臨界アスペクト比、界面せん断強度に強く支配されるので、複合材料の強度の温度依存性を検討するとき、高分子材料の強度の温度依存性のみでなく、臨界アスペクト比および界面せん断強度の温度依存性も考慮する必要があると考えられる。しかし、繊維-高分子材料系複合材料の強度を臨界アスペクト比あるいは界面せん断強度の温度依存性の観点から検討した研究はほとんどみられない。

そこで、本報では、まず、前報³⁾と同一のガラス繊維-エポキシ樹脂および不飽和ポリエステル樹脂系を用いて実際の二次元ランダム短繊維強化高分子材料を作成し、その破壊強度の温度依存性を調べ、ついで、前報³⁾で得られた臨界アスペクト比および界面せん断強度の温度依存性を実際の複合系に適用して、その破壊強度の温度依存性を解析した。

2. 試料および実験方法

試料作成に用いたガラス繊維および樹脂はすべて前報³⁾と同様である。これらの材料を用いて二次元ランダム短繊維強化材料を作成するにあたっては、まず第一に、充てんする繊維の長さを均一にすること、つぎに各繊維がマトリック中に均一かつ二次元ランダムに分散すること、第三に、作成された複合材料中に空隙を造らないことなどに特に留意した。試料の作成法はつぎのようである。まず、ガラス繊維をロービングの状態で、5%のPVA水溶液を用いて集束し、乾燥後、定長切断機で切断する。切断後、多量の水に懸濁させた後、繊維を器底のロ紙上に静かに沈降させ、適当な圧力でプレスして水を除去す

る。その後、80℃で24時間乾燥する。このようにすれば、短繊維が二次元ランダムに配向し、かつ均一に分散したマットを得ることができる。

界面の接着強度の異なる試料を得るため、ランダムマットを、前報³⁾と同様にシラン系カップリング剤(KBM 403 信越化学製)の3%トルエン溶液と、離型剤(KS 707 信越化学製)の6%トルエン溶液にそれぞれ48時間浸漬し、風乾後、70℃で8時間乾燥した。

以上のように切断後いくつかの処理を受けたマットから、ランダムに抽出したガラス繊維の繊維長分布は図1に示すようで、充分均一な切断が行われており、かつその後の処理においても、ほとんど損傷していないことが認められる。なお、平均繊維長 $\bar{L}$ は3.29 mmである。以下の全実験はこの長さの繊維を用いて行った。

Fig. 1 Frequency distribution of short glass fiber.

一方、樹脂液はつぎのように調整した。すなわち、エポキシ樹脂にはアミン系硬化剤(S-cure 661 日本化学製)10部を、不飽和ポリエステル樹脂には硬化用触媒MEKPO(パーメックN 日本油脂製)2部を添加し、い

ずれも充分攪拌した後、約20分間真空脱泡を行った。

つぎに前述の方法で作成したランダムマットを含浸用装置内に入れ、容器内を充分真空状態にし、繊維マット内の空気を取り除いた後、マットが完全に浸漬されるまで、前記樹脂液を注入する。その後、徐々に大気圧を加えることによって樹脂液の含浸を促進する。ついで、65℃で17時間処理し、さらに140℃で5時間後硬化させる。その後約0.5℃/minの冷却速度で室温まで冷却させる。以上の方法により、気泡を含まない二次元ランダム短繊維強化高分子材料を得ることができる。なお、ガラス繊維の体積分率は含浸前のマットをプレスする程度によって決定できるが、本実験ではエポキシ樹脂系は15.5%、不飽和ポリエステル系は21.0%の一定の体積分率とした。

これらの複合材料から、JIS 7113にしたがって試験片を切り出し、Auto Graph IS 5000(島津製作所製)を用いて引張り速度1mm/minで引張り試験を行った。測定温度は20℃～120℃まで20℃毎とした。なお、いずれの試料も、成形後10～14日間に引張り試験に供した。

3. 実験結果および考察

短繊維で強化したエポキシ樹脂および不飽和ポリエステル樹脂の強度と温度との関係をそれぞれ図2、図3に示す。図には比較のために純マトリックスの強度もそれぞれ示してある。いずれの樹脂においても、また、界面処理の種類を問わず、強度は40℃付近でピークを示し、

それ以上の温度では温度の上昇とともに同様な減少傾向を示している。

これらの複合材料について得られた破断面の一例を図4、図5に示す。カップリング処理試料では、繊維表面に樹脂相が付着しており、樹脂相が破壊し、その結果繊維が引き抜かれて、複合材料は破壊している。これに対し、離型処理試料では、樹脂相はほとんど付着しておらず、界面剥離が生じて、繊維が引き抜かれ、破壊していることが観察される。これらの現象はいずれの温度においても同様に認められた。

Fig. 2 Relation between temperature and tensile strength for the epoxy resin and the epoxy-short glass fiber composite. (a) good bonding, (b) poor bonding. ○ : composite, ● : resin, — : calculated value.

Fig. 3 Relation between temperature and tensile strength for the unsaturated polyester resin and the unsaturated polyester-short glass fiber composite. (a) good bonding, (b) poor bonding. ○ : composite, ● : resin, — : calculated value.

Stowell ら⁴⁾は一軸配向連続繊維複合材料の破壊において、引張り方向と繊維とのなす角度 θ の大きさによって、三つの破壊様式が存在し、それぞれの場合の強度 σ_θ は次式によって与えられることを提案している。

$$\left. \begin{aligned} \sigma_\theta &= \frac{\sigma_{11}}{\cos^2 \theta}, & 0 \leq \theta \leq \theta_1 \\ \sigma_\theta &= \frac{\tau}{\sin \theta \cdot \cos \theta}, & \theta_1 \leq \theta \leq \theta_2 \\ \sigma_\theta &= \frac{\sigma_{mp}}{\sin^2 \theta}, & \theta_2 \leq \theta \leq \frac{\pi}{2} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

(a)

(b)

Fig. 4 Electron scanning photomicrographs of the fracture surface of the epoxy-short glass fiber composite. (a) good bonding at 20°C, (b) poor bonding at 80°C.

ここで、 $\sigma_{\parallel}$ は繊維方向に引張られたときの複合材料の強度、 τ は繊維-マトリックス界面のせん断強度、 σ_{mp} は平面ひずみでのマトリックスの引張り強度である。また、 $\theta_1 = \tan^{-1}(\tau/\sigma_{\parallel})$ 、 $\theta_2 = \tan^{-1}(\sigma_{mp}/\tau)$ である。

連続繊維が二次元的にランダムに配向している場合は、上記の三種類の破壊様式がすべて含まれるので、この場合の複合材料の強度 σ_c は次式で与えられる(ここで、 $\sigma_{mp} \div \sigma_m$ とした)。

$$\begin{aligned} \sigma_c &= \frac{\int_0^{\pi/2} \sigma_{\theta} d\theta}{\int_0^{\pi/2} d\theta} \\ &= \frac{2}{\pi} \left[\int_0^{\theta_1} \frac{\sigma_{\parallel}}{\cos^2 \theta} d\theta + \int_{\theta_1}^{\theta_2} \frac{\tau}{\sin \theta \cdot \cos \theta} d\theta \right. \\ &\quad \left. + \int_{\theta_2}^{\pi/2} \frac{\sigma_{mp}}{\sin^2 \theta} d\theta \right] \div \frac{2\tau}{\pi} \left[2 + l_n \frac{\sigma_{\parallel} \cdot \sigma_m}{\tau^2} \right] \quad (2) \end{aligned}$$

(a)

(b)

Fig. 5 Electron scanning photomicrographs of the fracture surface of the unsaturated polyester-short glass fiber composite. (a) good bonding at 100°C, (b) poor bonding at 20°C.

一方、Kellyら⁵⁾は短繊維が一軸方向に配向している複合材料の強度 $\sigma_{\parallel s}$ は臨界繊維長を考慮して次式で与えられるとしている。

$$\sigma_{\parallel s} = \left(1 - \frac{l_c}{2L}\right) \sigma_f \cdot V_f + \sigma_m' \cdot V_m, \quad L \geq l_c \quad (3)$$

$$\sigma_{\parallel s} = \frac{\tau L}{d} V_f + \sigma_m \cdot V_m, \quad L < l_c$$

ここで、 l_c は臨界繊維長、 L は充てんされた繊維の長さ、 d は繊維の直径、 τ は繊維-マトリックス界面のせん断強度、 σ_f 、 σ_m 、 V_f 、 V_m はそれぞれ繊維とマトリックスの破断強度および体積分率、 σ_m' は複合材料の破壊伸びにおけるマトリックスの応力である。

したがって、短繊維が二次元的にランダムに配向している複合材料の強度 σ_{cs} は(3)式を(2)式に代入して、次式で与えられる。

Fig. 7 Relation between temperature and tensile strength for the epoxy resin and the epoxy-short glass fiber composite. (a) good bonding, (b) poor bonding. ○ : composite, ● : resin, ◐ : modified value, — : calculated value.

Fig. 8 Relation between temperature and tensile strength for the unsaturated polyester resin and the unsaturated polyester-short glass fiber composite. (a) good bonding, (b) poor bonding. ○ : composite, ● : resin, ◐ : modified value, — : calculated value.

と(4)式による計算値が近似することから、二次元ランダム短繊維複合材料の強度は、界面せん断強度を考慮した。(4)式によって推定することができる。また、図に示した計算値は、前報³⁾で示した方法を用いて得られた各温度における臨界繊維長 l_c および界面せん断強度 τ を用いて、それぞれ計算されたものであることを想起すると、実際の複合材料の各温度における強度の実測値と(4)式による計算値とが一致することは、前報³⁾で述べた臨界繊維長および界面せん断強度の測定値が妥当であることも示しているといえよう。

また、図7、図8および表1に示すように複合材料の

強度は残留応力のために常温域ではかなり低下するので、より高い強化効果を得るためには、界面せん断強度を高めるのみでなく、成形時に発生する熱応力を十分に緩和させることが重要であることがここでも明らかとなった。

4. 結 言

強化材としてガラス繊維、マトリックスとしてエポキシ樹脂および不飽和ポリエステル樹脂を用いて、二次元ランダム短繊維強化高分子材料を作成し、その強度の温度依存性を検討した結果、つきのことが明らかとなった。

いずれの系の複合材料も、その強度は温度の上昇とともに減少するが、その減少傾向は前報³⁾の方法によって得られた臨界繊維長 l_c 、界面せん断強度 τ を用いて、次式で表わされる。

$$\sigma_{cs} = \frac{2\tau}{\pi} \left[2 + l_n \frac{(1 - l_c/2L) \sigma_f \sigma_m V_f + \sigma_m \sigma'_m V_m}{\tau^2} \right],$$

$$L \geq l_c$$

$$\sigma_{cs} = \frac{2\tau}{\pi} \left[2 + l_n \frac{\tau \cdot (L/d) \cdot \sigma_m V_f + \sigma_m^2 V_m}{\tau^2} \right],$$

$$L < l_c$$

ここで、 σ_{cs} は二次元ランダム短繊維複合材料の強度、 L は充てんされた繊維の長さ、 d は繊維の直径、 σ_f 、 σ_m 、 V_f 、 V_m はそれぞれ繊維とマトリックスの強度および体積分率、 σ'_m は複合材料の破壊伸びにおけるマトリックスの応力である。

なお、常温域での強度の実測値は理論値よりかなり小さく、その差はMcGarryらの理論に基づいて推定されたそれぞれの温度における熱応力の値とほぼ一致する。したがって、常温域での強度の実測値と理論値との相違は

繊維とマトリックスの熱膨張係数に大きな差があるために成形時に生じた熱応力に起因すると推論された。

文 献

- 1) 網島貞男, 小南晴紀, 足立恒行; 材料, **22**, 1025 (1973)
- 2) 鈴木 恵, 自念栄一, 岩本正治; 高分子論文集, **31**, 314 (1974)
- 3) 大沢直志, 中山 晃, 三輪 実, 長谷川 明; 織学誌, **33**, T- (1977)
- 4) E. Z. Stowell, T. S. Liu; *J. Mech. Phys. Solids*, **9**, 242 (1961)

- 5) A. Kelly, W. R. Tyson; *J. Mech. Phys. Solids*, 13, 329 (1965)
 6) F. J. McGarry, W. H. Haslett; *Proc. 17th Conf. SPI*

- Reinforced Plastics division., (1962), Section 14-D
 7) G. Gerard, A. C. Gilbert; *J. Appl. Mech. (ASME)*, 24 (1961)

(昭和 51 年 6 月 24 日受理)

アクリル酸の放射線グラフト重合による ポリ塩化ビニル繊維の改質

日本原子力研究所大阪研究所 梶 加名子・岡田 己夫
 桜田 一郎

MODIFICATION OF POLY(VINYL CHLORIDE) FIBER BY RADIATION GRAFTING OF ACRYLIC ACID

By Kanako Kaji, Toshio Okada and Ichiro Sakurada

(Osaka Laboratory for Radiation Chemistry, Japan Atomic
 Energy Research Institute, Neyagawa, Osaka 572, Japan)

Radiation grafting of acrylic acid was carried out on poly(vinyl chloride) fiber to improve the softening temperature without serious damage to its flame-retardance.

Grafting of acrylic acid proceeded smoothly when ethylene dichloride and water were mixed with the monomer. A small amount of Mohr's salt was added to the mixture to suppress the formation of acrylic acid homopolymer outside of the fiber. Grafting was performed either by the immersion method using γ -rays from a Cobalt-60 sources or by the impregnation method using electron beams from a Van de Graaff accelerator. In the case of the impregnation grafting, 30% grafting was easily obtained by irradiating 2 seconds at a dose rate of 0.1 Mrad/sec.

Grafted fibers showed higher heat-shrinkage temperatures especially when acrylic acid was converted to the calcium salt. Damage to the flame-retardance was not serious, as fibers of 100% graft kept the self-extinguishing property of the original specimen. The hydrophilic property was also improved, and the sodium salt of 15–20% graft showed the same level of moisture regain as cotton.

(Received June 24, 1976)

1. 緒 言

われわれは、ポリ塩化ビニル(PVC)繊維へアクリロニトリルのグラフト重合を行うと、耐熱性が向上し、熱収縮開始温度が大きく上昇し、300℃まで加熱しても、溶融切断をおこさない繊維を得ることができることを報告した^{1),2)}。しかしながら、PVCに十分な耐熱収縮性を付与するには、アクリロニトリルを、原PVC繊維の重量基準で少なくとも100%グラフト重合する必要がある。この程度までアクリロニトリルをグラフト重合すると原PVC繊維の難燃性が損なわれる³⁾。PVC繊維はまた多くの合成繊維と同様に疎水性であり、染色し難く、吸湿

性がほとんどない。これらの点も改良されることが望ましい。

この研究はPVC繊維の難燃性を損なうことなく、耐熱収縮性、親水性を付与する目的で行なわれた放射線によるアクリル酸(AA)のグラフト重合に関するものである。

PVC繊維にAAを γ 線を用いてグラフト重合し、グラフト後金属塩処理することによって熱収縮性をいじりしく小さく出来ることは、すでに、辻、池田らによって報告されている⁴⁾。

AAのグラフト重合における難点の一つは、グラフト重合の過程においてホモポリマーが生成し易く、モノマ