(昭和52年7月30日受理)

ケブラー短繊維強化エポキシ樹脂の力学分散

三菱電機株式会社中央研究所 児玉 峯一・古橋 靖夫

MECHANICAL DISPERSION OF SHORT KEVLAR
FIBER-REINFORCED EPOXY RESIN

By Minekazu Kodama and Yasuo Furuhashi

(Central Research Laboratory, Mitsubishi Electric Corporation,
Minamishimizu, Amagasaki, Hyogo)

The dynamic viscoelastic properties of epoxy resin reinforced with short Kevlar fiber in random-planar orientation were studied above room temperature. The composite reinforced with short E glass fiber in random-planar orientation was also studied for comparison purpose. Above the primary dispersion (α) temperature for the Kevlar reinforced composite, three additional dispersions (α' , α'' and α''') are separately observed in the $\log E''$ vs. reciprocal absolute temperature curve. On the other hand, two additional dispersions (α' and α'') are observed above the α dispersion temperature for the E glass fiber reinforced composite. The α' and α'' dispersions of the Kevlar composite are considered to correspond to the α' and α'' dispersions of E glass fiber composite, respectively, for which the relaxation mechanisms are deduced in a previous paper⁴⁾. The α' dispersion of the Kevlar composite is considered to originate from the friction or slippage among the microfibrils of Kevlar fiber which are formed by the fibrillation or splitting of the fiber surface during the measurement of the dynamic viscoelastic properties.

(Received July 30, 1977)

1. 緒 言

ケブラー繊維は低密度、高強度、高弾性を示し、複合材料用強化材として注目をあびている。しかし、ケブラー繊維で強化された複合材料は曲げ強度、曲げ疲労強度が小さいという欠点を持つことも知られている¹⁾。これはケブラー繊維の微細構造がのびきり分子鎖により構成されているために繊維軸と平行な面でスプリットしやすいためである^{2,3)}と考えられている。このスプリットは複合体の破壊に近い状態で生じることが認められている。微小変形ではケブラー繊維の微細構造は変化しないかどうかを知る目的、および、複合体における強化材マトリックス間相互作用を調べる研究の一環として、面内無配向のケブラー短繊維強化エポキシ樹脂硬化物の力学分散を調べた。比較のために、力学分散現象がある程度明らかにされているガラス短繊維強化系の力学分散^{4,5)}も調べた。無配向強化系の挙動をより明らかにする目的で

一軸配向強化試料も一部用いた。本実験では繊維含有量は比較的小さいところを選んだ。繊維マトリックス間相互作用にもとづく効果を把握しやすくするためである。

2. 実験方法

2.1 試料

表1に用いた試料を示した。試料記号K, Gはそれぞれケブラー繊維(デュポン社), Eガラス繊維(日東紡)で強化したものである。それぞれの繊維は10mmの長さのものをを用いた。ケブラー繊維はカミソリの刃で端面を傷つけないように入念に切断した。マトリックス樹脂はビスフェノールエポキシ樹脂エポコート815とイソフロロジアミンを100:24の割合に混合したものをを用いた。K-1, K-2は面内無配向ケブラー繊維で強化したものである。K-P, K-Vはそれぞれ試料の長さ方向に平行および垂直にケブラー繊維を配列したものである。G-1, G-2は面内無配向のEガラス繊維で強化したもの

Table 1. Sample Preparation

Code	Matrix (weight ratio)	Reinforcement***		Cure condition
		Material (length, mm)	Cont. % in vol.	
K-1	Epikote 815/isophorone- diamine (100/24)	Kevlar-49 fiber (10)	8.0	(100°C, 1 hr.) +
K-2			15.0	
K-P*			12.0	
K-V**			13.3	
G-1		E type glass fiber (10)	8.0	(150°C, 3 hr.)
G-2			14.0	
G-P*			12.7	

* Fiber is uniaxially aligned in the direction of sample length.

** Fiber is perpendicularly aligned to the direction of sample length.

*** Diameters of Kevlar and glass fibers are 12 and 9 μ , respectively.

であり、G-Pは試料の長さ方向に平行にEガラス繊維を配列したものである。図1に複合体中の繊維の配列を模式的に示した。複合体の作製は次のようにして行った。K-1、K-2、G-1、G-2の場合はそれぞれの繊維から面内無配向マット（バインダーとしてポリビニルアルコールを用いた。マット中の含有量は約3%）をまずつくり、これに所要量のマトリックス樹脂を含浸後、硬化させる方法を用いた。マットの作り方は次のように行った。10mmの長さのそれぞれの繊維をポリビニルアルコールを含む大量の純水中に高速かくはんしながら分散させ、これを100メッシュの金網上にすくい上げて平面的に広げ、水切り後、金網からはずして、2枚のガラス板の間にはさんで減圧下(40mmHg) 100°Cで16時間乾燥した。K-P、K-V、G-Pは、溝のある治具を用い、それぞれの繊維を平行に並べ、その上からマトリックス樹脂を滴下、含浸させて作った。面内無配向マット

をつくる際に用いたポリビニルアルコールは、ここで用いたようなマトリックス樹脂を含浸し、加熱すると、マトリックス樹脂中に拡散、混合することが考えられ、複合体中での繊維間相互作用に重大な影響を及ぼすことは無いと考えられる。

2.2 測定

岩本製作所製粘弾性スペクトロメーターを用いて、単純伸長変形による粘弾性の測定を行い、動的弾性率 E' 、損失弾性率 E'' を常温以上の温度域で求めた。

4. 実験結果と考察

3.1 無配向繊維強化複合体の損失弾性率

図2にK-1、G-1の損失弾性率の温度依存性をマトリックス樹脂の場合とあわせて示した。85°C以上の温度域について示した。これ以下の温度域では各試料に特徴的な挙動は見られなかった。図2から明らかなようにK

Fig. 1. Schematic representation of composites reinforced with randomly distributed fibers (a), with uniaxially aligned fibers in the direction of sample length (b), and with perpendicularly aligned fibers to the direction of sample length (c).

Fig. 2. Temperature dependence of loss modulus for K-1, G-1, K-1F and G-1F (10 Hz.).

-1, G-1ともにマトリックス樹脂と同じ温度位置に主分散(α)があらわれる。G-1では既報^(4,5)のように主分散より高温側にもう一つの分散が肩となって現われる。K-1の場合にはこれとはほぼ同じ温度位置にも分散が現われるが、さらにもう1つの分散が両分散の中間域に生じる。図2のK-1F, G-1FはK-1, G-1に常温で引張り疲労(平均応力1 kg/mm², 応力振幅0.9 kg/mm², 繰り返し速度6,000回/分, 3.6×10^6 回の繰り返し変形)を与えたものである。

G-1FはG-1に比べて主分散の高温側の分散強度が小さくなり、主分散より低温側では E'' は大きくなる。K-1FではK-1の低温側の2つの分散が合体して、1つの大きな分散になるが、もう1つの分散(最高温度域の分散)はあまり大きな影響は受けない。

図3にK-2, G-2およびこれらに図2の場合と同条件で疲労を与えた試料K-2F, G-2Fの損失弾性率の温度依存性を示した。繊維含有量が増しても各試料ともに図2の場合と類似の挙動を示す。すなわちK-2では3つ、G-2では2つの分散があらわれ、各分散の温度位置はK-1, G-1の場合と同じになり、疲労を与えたことによる分散挙動の変化も傾向としてはK-1, G-1の場合と同じである。ただし、主分散以外の分散の大きさは繊維含有量が増加すると大きくなり、なかでも、K試料の中間温度域の分散は繊維含有量が増すと明瞭なピークになることは特徴的である。

図4にK-1, K-2, G-1, G-2の動的弾性率 E' の温度依存性を示した。繊維含有量が等しいか、あるいはほとんど等しいK-1とG-1あるいはK-2とG-2を

Fig. 3. Temperature dependence of loss modulus for K-2, G-2, K-2F and G-2F (10 Hz.).

Fig. 4. Temperature dependence of storage modulus for K-1, G-1, K-2 and G-2 (10 Hz.).

を比較すると明かなように全温度域にわたってK試料の E' がG試料の E' より大きくなる。ケブラー繊維の強化能がガラス繊維のそれより大きいこと、いいかえればケブラー繊維の方がガラス繊維よりマトリックス樹脂との相互作用が強いことを示していると考えられる。

3.2 一軸配向繊維強化複合体の損失弾性率

図5にK-P, K-V, G-Pの損失弾性率の温度依存性を示した。繊維含有率がこれらのものに近い無配向繊維強化試料K-2とG-2およびマトリックス樹脂の結果も比較のために示した。K-P, K-V, G-Pいずれも1つの分散しか生じない。K-V, G-Pの分散のピーク温度位置はマトリックス樹脂のものと同じになり、K-V, G-Pの分散曲線はそれぞれK-2, G-2の主分散域を中心とした範囲にはほぼ限られる。それに対してK-Pの分散曲線はK-2の低温側の2つの分散域を中心とした範囲にはほぼ限られる。すなわち、K-Pでは見

Fig. 5. Temperature dependence of loss modulus for K-P, K-V and G-P (10 Hz.).

かけ上1つの分散が観測されるが、これはK-2の低温側の2つの分散に相当するものが分離し得ずに合体して現われたものと見ることもできよう。

3.3 共存分散の分離

3.1で示したようにケブラー繊維およびEガラス繊維による無配向強化試料では、見かけ上、それぞれ2つおよび1つの分散が主分散と共存する。

既報^{4,5)}のように無配向ガラス繊維強化熱硬化性樹脂ではこのような $\log E''$ vs. $1/T$ 曲線上の見かけ上2つの分散は3つの緩和機構に分離出来る。

そこで、K-2、G-2、K-2F、G-2Fの場合について、既報のように河合の方法⁶⁾にしたがい、共存分散を主分散から分離した。分離の操作は次のような3つの仮定のもとで行った。i) 各緩和機構の間には粘弾性関数における加成性が成立する、ii) 各緩和機構において独立に温度-時間換算則が成立する、iii) 各緩和機構の損失弾性率は次式のようなガウスタイプの対称関数であらわされる。

$$\log E'' = A \exp \left[-C \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)^2 \right]$$

上式のA、C、 $1/T_0$ はガウス関数を特徴づける数値であり、Aは損失弾性率の極大値の対数値、Cは分散の鋭さを示すパラメーター、 $1/T_0$ は損失弾性率が極大値を示す

Fig. 6. Separation of additional dispersions via plot of $\log E''$ vs. $1/T$ for G-2 and G-2F. Broken curves are a Gaussian function to fit each dispersion.

絶対温度の逆数を示す。図6、7に分離した結果を示した。既報^{4,5)}の場合と同様にG-2では3つ(低温側から α 、 α' 、 α'' とする)の分散に分離出来る。G-2Fでも3つの分散に分離出来るが、 α' 、 α'' はG-2のものより小さくなる。K-2では見かけ上3つの分散が4つの機構(低温側から α 、 α' 、 α'' 、 α''' とする)に分離出来る。K-2Fでは α と α' に相当するものが合体して α_c となり、 α'' 、 α''' に相当するものは大きさを減少して残存する。表2には各分散をあらわすガウス関数を特徴づける数値

Fig. 7. Separation of additional dispersions via plot of $\log E''$ vs. $1/T$ for K-2 and K-2F. Broken curves are a Gaussian function to fit each dispersion.

Table 2. Constants Characterizing the Gaussian Functional Form of Each mechanism

Code	Mechanism	A	$C \times 10^{-6}$	$1/T_0 \times 10^3$
G-2	α	9.41	3.7	2.58
	α'	8.91	7.4	2.39
	α''	8.47	6.0	2.26
G-2F	α	9.41	3.7	2.58
	α'	8.73	8.7	2.37
	α''	8.36	7.0	2.24
K-2	α	9.40	9.2	2.60
	α'	9.38	9.0	2.48
	α''	9.23	9.1	2.37
	α'''	9.00	17.4	2.27
K-2F	α_c	9.59	2.3	2.54
	α''	9.01	7.7	2.36
	α'''	8.87	9.3	2.24

を示した。

3.4 各分散の機構についての推定

既報^{4,6)}のように無配向ガラス繊維強化熱硬化性樹脂に現われる α' 、 α'' 分散の機構は次のように考えられる：図8に複合体中でのガラス繊維の交差を模式的に示したが、領域Aのような交差点近傍に含浸されたマトリックス樹脂は繊維の表面力場の影響を強く受けた状態で硬化し、領域Bのマトリックス樹脂に比べて運動性が大きく束縛された構造になる。この領域Aの転移が α' 機構となり、さらに昇温した場合に領域Aのマトリックス樹脂とこの部分に接する繊維の間のまさつやすべりが生じるようになり、これが α'' 機構となる。領域Aの割合に対して領域Aと接する繊維表面積は比較的大きいので α'' 機構が分離し得るものと考えられる。

Fig. 8. Schematic representation of the intersections of glass fibers in composite.

G-2の α' 、 α'' 分散もこのような機構にもとづくものと考えて良い。さらに、分散のピーク温度位置がほぼ等しいことと、疲労挙動が類似していることから、K-2の α' 、 α'' 分散の機構はそれぞれG-2の α' 、 α'' 機構に対応するものと考えられる。

K-2の α' 分散の機構は、3.3で述べたように、疲労によって α と α' が合体して α_c になるという事実から推定される。G-2の場合からも明らかなように α 分散は疲労によっては全く変化しない。したがってK-2Fで大きな α_c が生じるのは疲労によってK-2の α' が増大したためであると考えられる。すなわちK-2の α' は疲労によって増大するような性格のものである。

D. B. Eagles⁷⁾は各種熱可塑性樹脂中に埋め込んだケブラー繊維の単繊維引抜き試験を行った。ポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル等に埋め込んだ場合の界面せん断強度は大体 1×10^8 dyne/cm²前後であり、引抜き後のケブラー繊維表面ではフィブリル化が生じて

いることを示している。本実験における疲労条件、試片中の繊維含有率から概算すると、疲労時にケブラー繊維が受け持つ応力は、繊維の配向方向を考慮に入れない平均的な値としては 1×10^7 dyne/cm²程度になる。本実験の場合のケブラー界面せん断強度も 1×10^8 dyne/cm²程度であると考えれば疲労時のケブラー繊維が受け持つ応力はせん断強度の1/10程度になる。しかし静的強度の1/10程度の応力で 10^8 回のくり返し変形を与えれば、繊維-マトリックス界面の微細構造は破壊される⁶⁾ことから、本実験の疲労条件によってケブラー繊維がマトリックス樹脂との界面付近でフィブリル化される可能性は十分ある。これらのことから、疲労によるK-2の α' の増加はケブラー繊維のフィブリル化の進行によりマイクロフィブリル間のまさつやすべりが増加するためであると考えられる。

未疲労試料(K-2)の α' もケブラー繊維に生じたマイクロフィブリル間でのまさつやすべりにもとづくものと考えられる。 α' 分散が生じる温度域では図8の領域Bは皮革状態からゴム状態にあるが、領域Aはガラス状態であると考えられる。したがって α' 分散温度域では領域Aが束縛点となり、領域Bの分子鎖のlong rangeな運動により、領域Bと接したケブラー繊維の末端付近からフィブリル化が生じるものと考えられる。ケブラー繊維切断時に受けた応力のために繊維末端では剥離しやすい状態になっていることが考えられ³⁾、さらに、粘断性測定時に加えられる応力(繊維が受け持つ応力は平均的には 5×10^6 dyne/cm²)の効果も加わって、フィブリル化の可能性は大きくなろう。

3.2で述べたK-Vの場合には測定中にフィブリル化が進行しても繊維の配列方向と粘弾性測定時の応力の方向が直角なために α' は生じないと考えられる。また、K-Pでは図8の領域Aのような束縛点が無いために α と α' が分離して生じ得ないものと考えられる。

付記：本研究の内容は繊維学会昭和52年年次大会(於東京、昭和52年6月15日)にて発表した。

文 献

- 1) 古田敏康, 野口義男, 松嶋正道; 航技研報告, TR-413, May (1975).
- 2) 矢吹和之, 伊藤 弘, 太田利彦; 繊維誌, **31**, T-524 (1975).
- 3) 矢吹和之, 伊藤 弘, 太田利彦; 繊維誌, **32**, T-55 (1976).
- 4) M. Kodama; *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 2165 (1976).
- 5) M. Kodama; *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 2853 (1976).
- 6) 河合弘徳; 「レオロジー入門」(岡小天編), 工業調査会, p.137 (1970).
- 7) D. B. Eagles, B. Blumentritt, S. L. Cooper; *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 435 (1976).