ノ ー ト

Stress Relaxation and Thermal Expansion of Aromatic
Polyamideimide-Aromatic Polyamide Fiber Composite Films

by

Yoshihiro OHMIYA and Hirotaro KAMBE

*Research Institute of Composite Materials, Faculty of Tech.,
Gunma Univ., Tenjin-cho, Kiryu, Gunma 376*

Aromatic Polyamideimide (PAI) films were reinforced by aromatic polyamide fiber as unidirectionally oriented composite (Type 1), bidirectionally oriented laminate composite (Type 2), and bidirectionally oriented cloth composite (Type 3). The stress relaxation and thermal expansion of the composite films were investigated with respect to direction of fiber orientation. The behavior of the unidirectionally oriented composite film was more anisotropic than that of other composite films. In the cloth composite film, the elastic behavior was isotropic. The thermal expansion behavior was isotropic in the laminate composite film. Thus the anisotropy of elasticity of the composite films does not always correspond to that of thermal expansion.

芳香族ポリアミド繊維で強化した
芳香族ポリアミドイミドフィルムの応力緩和と熱膨張

近江谷 克 裕・神 戸 博太郎*

(原稿受理：1985年3月4日)

芳香族ポリアミドイミドを芳香族ポリアミド繊維で強化することによって、高強度、高耐熱性の繊維強化フィルムを作成することができる。この種の繊維強化フィルムにおいて、強化方法を変えることによって物性がいかに変化するかを、応力緩和と熱膨張測定を行って検討した。

1. 実 験

1・1 試 料

強化材には芳香族ポリアミド繊維 (Du-Pont 社製, Kevlar 49, 195 デニール), マトリックスには芳香族ポリアミドイミド (東レ製, PAI ワニス) を使用した。強化方法は, Table 1 に示したように一軸方向強化, 二軸方向積層強化, 二軸方向平織布強化の3種類である。繊維強化フィルムは, 強化材に真空中でワニスを

Table 1. Fiber reinforced films.

Sample	Fiber orientation	Volume percent of fiber
Type 1	unidirectional	5±1
Type 2	bidirectional (laminate)	10±2
Type 3	bidirectional (cloth)	9±2

含浸させた後, 常圧, 140°Cで3時間硬化させ, 残余溶媒を除くために真空中250°Cで3時間熱処理した。厚さ 0.25~0.3mm の試験フィルムを作った。

1・2 測 定

応力緩和挙動の測定には, 自作の応力緩和測定装置¹⁾を使用した。試験片はすべて幅 5mm の短冊型である。繊維軸方向に対して種々の角度 θ で試験片を切り出し, 初期長を 25mm, ひずみを初期長に対し0.4%与え, 室温, 大気中で測定した。

* 群馬大学工学部応用複合材料研究施設 〒376 桐生市天神町1-5-1

熱膨張挙動の測定には、Perkin-Elmer 社製熱機械分析装置 (TMS) を使用した。試料片は幅約 1mm, 初期長 7.75mm とし、応力緩和測定用試料と同じく繊維軸方向に対して種々の配向角で切り出した。昇温速度 2.5°C/min, 大気中で測定した。

2. 結 果

2・1 応力緩和

Fig. 1, 2, 3 は、それぞれ Type 1~3 繊維強化フィルム試料の応力緩和曲線である。図中の θ は、繊維軸と試料片の切り出し方向の間の角である。Type 1 試料は、繊維軸方向 ($\theta=0^\circ$) において強化材に支配された高い弾性率と緩和しにくい挙動を示し、繊維軸方向からのずれの角が大きくなると共に、マトリックスが試料全体の弾性挙動を支配する程度が大きくなり、試料の弾性率は低下し緩和が起こりやすくなる。 $\theta=90^\circ$ の試料では、初期の弾性挙動はマトリックスに支配され、時間の経過と共に急激な緩和が起こる。 $\theta=45^\circ$ あるいは 67.5° の試料と比べて、この急激な緩和は第 3 成分とも言える界面等の影響が現れていることを示すものと推察される。

Type 2 試料では、二軸方向積層強化されていることで、 $\theta=0^\circ$ あるいは 90° の試料の弾性率は、一軸方向強化の $\theta=0^\circ$ 試料より若干低下しているものの、繊維軸方向では高い値を保ち、かつ緩和しにくい挙動を示している。Type 1 試料のような大きな緩和

Fig. 1 Relaxation curves for Type 1 sample films cut in various directions θ to the fiber axis.

Fig. 2 Relaxation curves for Type 2 sample films cut in various directions θ to the fiber axis.

Fig. 3 Relaxation curves for Type 3 sample films cut in various directions θ to the fiber axis.

は認められないが、依然として θ の違いによって緩和の起こりやすさが異なり、試料フィルム面内に大きな異方性が存在することがわかる。

Type 3 試料は平織布で強化しているので、強化材の弾性特性は試料フィルムの弾性率に直接反映していない。繊維軸方向に切り出した試験片の緩和挙動は、他の方向に切り出した試験片の緩和挙動とあまり差がなく、また試料の弾性率は θ の値にかかわらず、Type 1, 2 試料に比べて低下している。 θ の値により弾性率のレベルがあまり変わらないことは、Type 3 試料が他の二つのタイプと比較して、より等方的であることを示している。

2・2 熱膨張

Fig. 4, 5, 6 は、それぞれ Type 1~3 試料の熱膨張曲線である。強化材のケブラー繊維は負の膨張 (収縮)²⁾を、マトリックスの

Fig. 4 Dilation curves for Type 1 sample films cut in various directions θ to the fiber axis.

Fig. 5 Dilation curves for Type 2 sample films cut in various directions θ to the fiber axis.

Fig. 6 Dilation curves for Type 3 sample films cut in various directions θ to the fiber axis.

PAI は正の膨張を示す。Type 1 試料では、繊維軸方向 ($\theta=0^\circ$) において負の膨張を示すが、繊維軸方向からのずれの角が大きくなると共に熱膨張が大きくなる。 $\theta=45^\circ$ の試料では、マトリックスと同程度に熱膨張し、 $\theta=90^\circ$ に近づくと共に更に大きな熱膨張を示す。繊維の配向軸に対し横方向の大きい膨張は、繊維軸方向において妨げられているマトリックスの膨張が、横方向に現れたと考えられる³⁾。

Type 2 では、 $\theta=0\sim 22.5^\circ$ の試料の膨張は負であるが、これは直交した強化材によってマトリックスの膨張が一樣に妨げられていることを示している。上に示した Type 1 試料および下に示す Type 3 試料に比べて、Type 2 試料の膨張は等方的であると言える。すなわち、 220°C 付近まで膨張は θ にあまり依存しない。

Type 3 試料では、 θ の値にかかわらず正の膨張を示し、最大に膨張する $\theta=45^\circ$ の試料では、熱膨張の程度はマトリックスと同じくらいである。平織布で強化したとき、強化材は試料フィルムの弾性挙動に対する場合と同様、熱膨張挙動に対して支配的な影響を及ぼさず、むしろマトリックスの寄与が大きい。また試料フィルム面内に異方性が生じている。

試料フィルムの 250°C 以上における急激な膨張は、すべてマトリックス PAI によるものである。すなわち、マトリックスのガラス転移はこの温度域で起こり⁴⁾、ゴム状態 PAI の大きい膨張係数がこの挙動に反映されているものと考えられる。

3. 結 論

3種類の芳香族ポリアミド繊維で強化した芳香族ポリアミドイミドフィルムを用い、応力緩和および熱膨張測定を行った結果、以下の結論を得た。

- i) 一軸方向繊維強化フィルムでは、弾性挙動、熱膨張挙動共に面内に大きな異方性が存在する。また繊維軸に対して横方向において、界面等の存在によると思われる影響が現れる。
- ii) 二軸方向積層強化フィルムでは、熱膨張挙動が等方的であり、二軸方向平織布強化フィルムでは、弾性挙動が等方的である。
- iii) 複合材料フィルムにおいて、弾性挙動の異方性と熱膨張挙動の異方性は必ずしも対応して現れるものでない。

(昭和59年10月24日、第32回レオロジー討論会にて講演)

文 献

- 1) 未発表。
- 2) Kevlar 49 Data Manual, E.I. DuPont de Nemours & Co.
- 3) L.E. ニールセン, 小野木重治訳, “高分子と複合材料の力学的性質”, 化学同人 (1976)。
- 4) 横田力男, 秋山昌純, 神戸博太郎, 熱測定, **8**, 22 (1981)。