

T_gレスエポキシ樹脂を使用した CFRP の機械的特性

莊司明子(機械工学科) 平山紀夫(日東紡績株)

邊 吾一(機械工学科)

1 緒 言

プラスチック系の繊維強化複合材料は、比強度・比剛性に優れ、軽量化を必要とする様々な分野で使用されている。しかし、一般の車両・建築分野等に応用するためには、さらに耐熱性に対する要求を満たすことが重要である。代表的な耐熱樹脂には航空宇宙用材料として開発されたポリイミドなどがあるが、一般的な構造材料として使用するにはコストがかかりすぎる¹⁾。

著者らの一人は通常のエポキシ樹脂をカルボン酸カリウム塩を触媒として硬化させることで、Fig. 1に示すように高温下でも剛性が低下しないT_gレスエポキシ樹脂が調製できることを見出した²⁾³⁾。そこで、著者ら二人はこのT_gレスエポキシ樹脂をマトリックスとするGFRP(ガラス繊維強化プラスチック)やCFRP(炭素繊維強化プラスチック)を試作し、その基本特性を評価した⁴⁾。それらの研究結果から、T_gレスエポキシ樹脂をマトリックスとするGFRPは、その動的粘弾性挙動において、250°Cでの貯蔵弾性率が室温での貯蔵弾性率の80%以上を維持することがわかった。その一方で、CFRPでは期待される弾性率及び強度が得られず、カーボン繊維の界面近傍での重合阻害により引き起される滑りが生じている可能性が示唆された。

そこで本研究では、このT_gレスエポキシ樹脂をマトリックスとするCFRP(以下T_gレスCFRPと呼ぶ)のカーボン繊維界面での滑りや重合阻害等の原因が、炭素繊維の表面処理剤に含まれるカルボン酸であると推測し、炭素繊維にの表面処理を施すことで、高い耐熱特性を実現できるT_gレスCFRPの開発を試みた。また、得られたT_gレスCFRPの耐熱特性として、300°Cまでの動的粘弾性試験、高温3点曲げ試験およびクリーブ試験を行なうことにより、T_gレスCFRPの高温耐久性に関して評価した。

2 T_gレスCFRPの試作と評価

2.1 供試材料および試験片の作製

検討に用いたT_gレスエポキシ樹脂は、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(AER260, 旭化成エポキシ社製)とネオデカン酸カリウム(VK, ナガセ

ケムテックス社製)を重量比で100:2.5に混合して調製した。また、強化材には炭素繊維織物トレカクロスCO6343(東レ社製)を用いた。CFRPの製作工程を以下に述べる。本T_gレスエポキシ樹脂を60°Cに予備加熱して低粘度化させ、ハンドレイアップ法にてCO6343に含浸させ、9plyに積層した。その後、設定厚みt=2mmのスペーサーを準備して液状の樹脂と一緒に層間の気泡を押し出し、プリプレグを作製した。そして、平板形状の金型を使用し、120°C×1h+180°C×2hの硬化条件、成形圧力1.0(MPa)で加熱プレス成形を行った。

試作に使用したCO6343について、繊維に付着している炭素繊維の表面処理剤中のカルボン酸による硬化阻害を防止する目的で、アセトン洗浄による表面処理剤の除去及びアルカリ溶液への浸漬によるカルボン酸のカリウム塩への変換(中和)を検討した。試作した試験片についてTable 1に示す。アセトン洗浄(No.2)は、CO6347をアセトンに3日間浸漬させることで表面処理剤を洗浄した。また、アルカリ溶液による処理として、1.0%水酸化カリウム・メタノール溶液への浸漬(No.3)、0.1%水酸化カリウム・メタノール溶液への浸漬(No.4)及び0.02%水酸化カリウム・メタノール溶液への浸漬(No.5)の3種類について検討した。アルカリ溶液への浸漬時間はいずれも20秒間とした。

Table 1 Specification of T_g less epoxy CFRP

	Reinforcing fiber	Acetone wash	Alkali treatment
No.1	Carbon fiber	none	none
No.2	Carbon fiber	3days	none
No.3	Carbon fiber	none	1%
No.4	Carbon fiber	none	0.1%
No.5	Carbon fiber	none	0.02%

2.2 走査型電子顕微鏡観察

本T_gレスエポキシ樹脂のカーボン繊維への含浸状態を評価するために、走査型電子顕微鏡(SEM)観察を行なった。SEM観察は、走査型

電子顕微鏡（日本電子株式会社製 J SM5610）を使用して倍率 35 倍で真空減圧下にて断面撮影を行った。また同時に、異物の元素分析を行なった。

Fig. 1 に成形した No.1 の T_g レス CFRP の断面の SEM 写真を示す。この断面写真からも明らかのように、わずかにポイドも観察されるが、本 T_g レスエポキシ樹脂は、ほぼ均質に強化繊維に含浸しているものと考えられる。この結果により、本 T_g レスエポキシ樹脂を 60°C 程度に加温することで CFRP のマトリックス樹脂として含浸・脱泡の作業性を十分に確保しうることが確認された。

また、Fig.2 に示すように、No.3 の 1.0% 水酸化カリウム・メタノール溶液による表面処理した CFRP は、カーボン繊維の表面に析出物が観察された。この析出物の元素を特定するため、SEM の電子線が異物にのみ照射されるように倍率を 3000 倍まで拡大し、異物からのみ放出される特性 X 線のエネルギーを EDS（エネルギー分散型 X 線分光器）にて測定した。その結果得られた EDS スペクトルを Fig.3 に示す。Fig.3 の縦軸は、X 線のカウント数を示し、横軸は X 線のエネルギーを示している。X 線エネルギー値から、析出物の元素はカリウムであることが特定された。

次に、Fig.2 の SEM 観察の領域について、面分析（カリウムの特性 X 線のみの X 線マッピング）を実施した。面分析の結果を Fig.4 に示す。Fig.2 のカーボン繊維表面にある析出物の局在箇所と Fig.4 のカリウム X 線マッピング画像が一致しており、カーボン繊維の表面の析出物は中和に用いた過剰な水酸化カリウムであると推測される。0.1% 水酸化カリウム・メタノール溶液 (No.4) および 0.02% 水酸化カリウム・メタノール溶液 (No.5) の SEM 画像からは、このような析出物は観察されなかった。

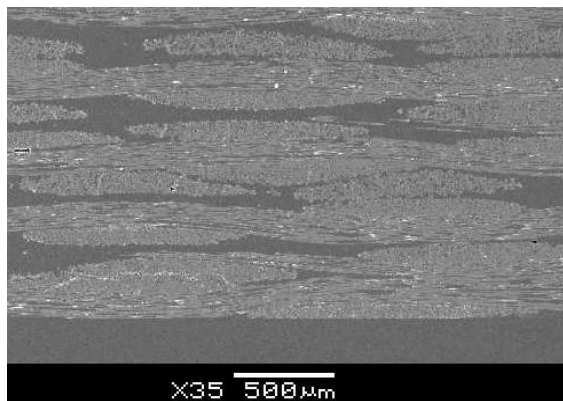


Fig. 1 SEM Observation of cross section (no.1)

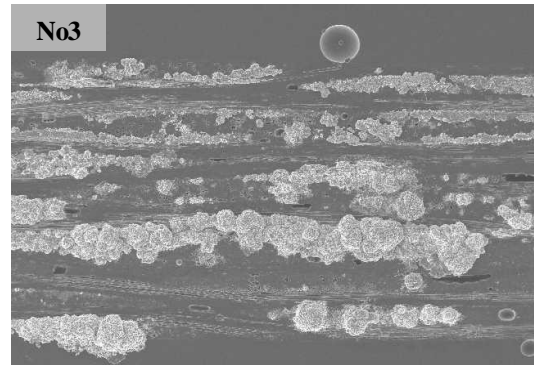


Fig.2 SEM Observation of cross section (No.3)

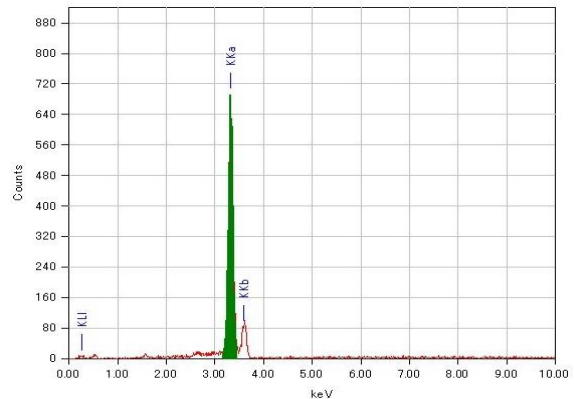


Fig.3 EDS spectra from electron probe micro analyzer

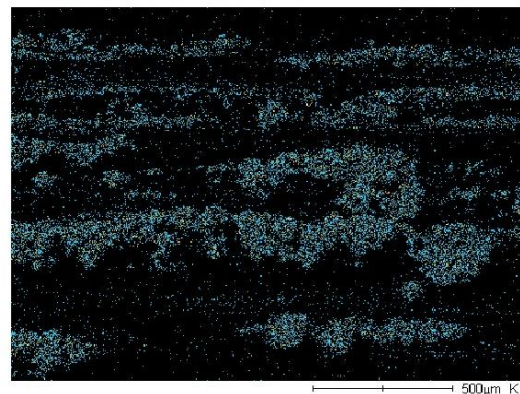


Fig.4 Result of surface analyze by X-ray mapping of K

3 機械的特性の評価

3.1 動的粘弾性試験

CFRP の動的粘弾性挙動は、DMS6100（セイコーインスツルメンツ社製粘弾性測定装置）を用いて、両端固定曲げモードで加振周波数 1 Hz の正弦ひずみを与えることにより、 $0\sim 300^\circ\text{C}$ の温度範囲で昇温速度 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ で測定した。試験片は、前節の表面処理を施した CF クロスを用い、Table 1 に示す 5 種類の T_g レス CFRP を作成した。試験片形状は、厚さ $h=2$ mm、幅 $b=10$ mm、長さ 40 mm とした。

動的粘弾性試験の結果を Fig.5 に示す。無処理

の No.1 は 100°Cを超えた付近で貯蔵弾性率の低下が確認されるのに対して、アセトン洗浄 (No.2) および水酸化カリウム・メタノール溶液処理 (No.4 および 5) では貯蔵弾性率の低下が改善され、300°C付近まで緩やかなカーブで減少することが明らかとなった。しかし、水酸化カリウム・メタノール溶液濃度が 1% の No.3 については、全体的に貯蔵弾性率が低い上、150°C付近での貯蔵弾性率の大幅な低下および $\tan \delta$ のピークが確認された。これは前節で観察されたように、中和に用いた過剰な水酸化カリウムの析出物が繊維表面を覆うことにより、繊維と樹脂との密着性が低下して、繊維界面で滑りが生じているためと考えられる。更に、水酸化カリウム・メタノール溶液処理後、クロスは空气中で放置されるため、水酸化カリウムの高い吸湿性のために空气中的水分を吸収している可能性もあり、この水分が樹脂の硬化過程で硬化反応を遅延させ、硬化不十分の状態に至らせた可能性も考えられる。

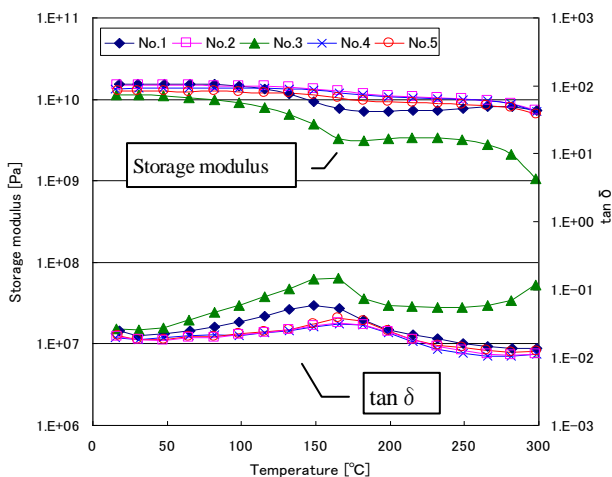


Fig. 5 Results of DMA of T_g less epoxy CFRP

3.2 高温 3 点曲げ試験

本 T_g レス CFRP の短期耐熱特性を評価するために、JIS K7055 に準じた 3 点曲げ試験による高温下での曲げ強度、曲げ弾性率の測定を行った。 T_g レス CFRP 成形品の試験片形状は、Table 1 に示す 5 種類を厚さ $h=2$ mm、幅 $b=15$ mm、長さ 100 mm に切り出したものとした。試験機はオートグラフ AG-I (島津製作所製) を用い、支点間距離 $L=80$ mm にして 3 点曲げにより荷重を加えた。試験の温度条件は、25, 100, 150, 200, 250, 300°C の 6 段階とした。曲げ強度 σ_b 、曲げ弾性率 E_b は次式で求めた。

$$\sigma_b = \frac{3FL}{2bh^2} \dots\dots\dots (1)$$

$$E_b = \frac{L^3}{4bh^3} \left(\frac{P}{\delta} \right) \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 F は最大荷重、 P/δ は試験荷重-変位曲線の初期の傾きである。

各温度における曲げ弾性率および曲げ強度の変化を Fig.6 および 7 に示す。Fig.6 より CFRP の高温環境での曲げ弾性率保持率は高く、300°Cにおける弾性率は No.3 を除き平均して室温弾性率のほぼ 80%以上であった。また、曲げ強度については、No.1~No.5 すべての試験片において高温になるにつれて低下する傾向が見られた。しかし、No.1 では 100°Cの高温下で大幅に曲げ強度が低下するのに対して、アセトン洗浄および水酸化カリウム・メタノール溶液処理を施した場合では徐々に低下する傾向となり、炭素繊維の表面処理が高温での曲げ強度の維持に効果的であることが示された。ただし、動的粘弾性試験の結果と同様に No.3 については曲げ弾性率、曲げ強度ともに大きく低下しており、炭素繊維の表面処理液のアルカリ濃度が高い場合、析出した水酸化カリウムが繊維近傍で硬化反応を阻害し、逆効果となることが明らかとなった。

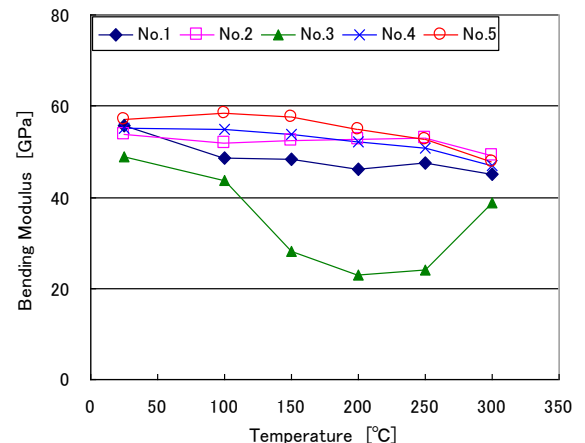


Fig. 6 Changes of bending moduli of T_g less epoxy CFRP

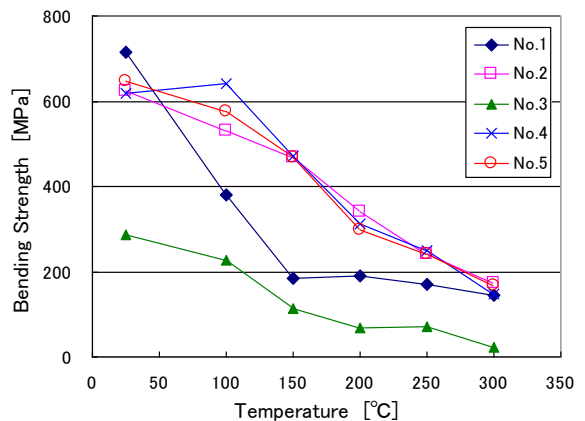


Fig. 7 Changes of bending strengths of T_g less epoxy CFRP

3.3 クリープ試験

本 T_g レス CFRP の長期的な耐熱特性を評価するために、JIS K7116 に準じた曲げクリープ試験を行った。 T_g レス CFRP は、No.5 のみとし、試験片形状は、高さ $h=2\text{mm}$ 、幅 $b=15\text{mm}$ 、長さ 100mm に切り出したものとした。試験機はクリープ試験機 RT-50(東伸工業製) を用い、支点間距離 $L=60\text{mm}$ にして 3 点曲げにより荷重を加えた。試験の温度条件は、 25°C 、 100°C 、 170°C 、 200°C の 4 水準とした。応力水準は、 T_g レス CFRP の室温における曲げ強さの 10% および 20% で行った。また、曲げクリープ歪み ε_t は次式で求めた。

$$\varepsilon_t = \frac{6(d_t - d_{60})h}{L^2} \dots\dots\dots (3)$$

ここで、試験時間は各 CFRP とともに $t=60\text{sec} \sim 100\text{h}$ の時間範囲で測定した。式 (3) において d_{60} は初期変位 ($t=60\text{sec}$) であり、各測定時間での変位を d_t とする。また変位は荷重点における最大変位をダイヤルゲージにて測定した。

高温曲げ試験の結果を踏まえ、結果が良好で炭素繊維の処理条件が最も簡便な No.5 (水酸化カリウム・メタノール溶液濃度 0.02%) を試験片とし、100 時間クリープ試験を実施した結果を Fig.8 および Fig.9 に示す。Fig.8 は室温での静的曲げ強度の約 10%、Fig.9 は約 20% の応力を負荷した場合の各温度でのクリープひずみである。どちらも試験温度 100°C までは、ほぼ一定の値となりクリープ変形はほとんど確認されず、試験温度 170°C においても緩やかな変形であったのに対して、試験温度 200°C では 5 [log(sec)] つまり約 30h を経過後から急激なクリープ変形が観測された。しかし動的粘弾性試験の結果、高温環境において粘弾性の急激な変化は観察されなかったことから、 200°C でのクリープ変形は、熱エージングにより T_g レスエポキシ樹脂の分子鎖の熱分解が始まったためと考えられ、今後、明らかにする予定である。

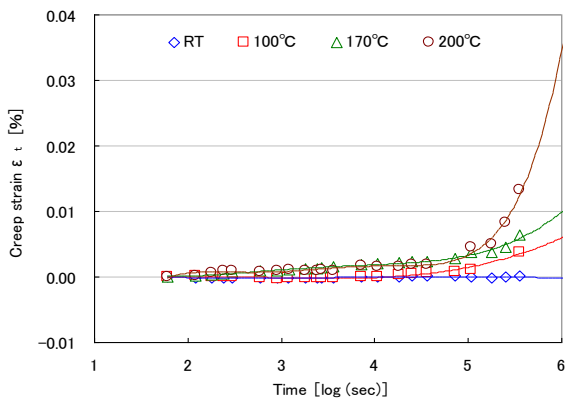


Fig. 8 Creep strain of T_g less epoxy CFRP under various temperature (Stress level = 10%)

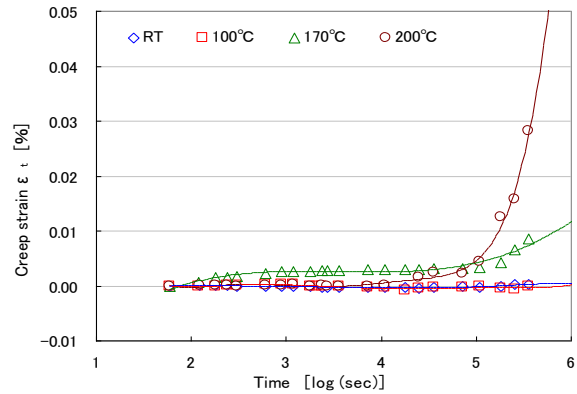


Fig. 9 Creep strain of T_g less epoxy CFRP under various temperature (Stress level = 20%)

4. 結 言

本研究で得られた結論を以下に示す。

- (1) 本研究で使用した T_g レスエポキシ樹脂は、炭素繊維の表面処理剤に含まれるカルボン酸により重合阻害を引き起こすと考えられ、アセトン洗浄と水酸化カリウム・メタノール溶液による表面処理が有用であることを明らかにした。特に水酸化カリウム・メタノール溶液による表面処理では水酸化カリウム・メタノール溶液濃度が重要な因子であり、0.02%程度の極めて低い濃度で処理により、 T_g レスエポキシ樹脂の重合阻害を防止し、曲げ特性を改善できる事を明らかにした。
- (2) T_g レスエポキシ樹脂をマトリックスとする CFRP は、 300°C まで T_g が存在せず粘性的な特性がないため高い耐熱性を示し、静的負荷では 300°C でも弾性率の維持率が室温の 80%以上保持できることが明らかになった。
- (3) T_g レスエポキシ樹脂をマトリックスとする CFRP は優れたクリープ特性を示し、 170°C 程度であれば 100 時間を越しても大きなクリープ変形が見られない。 170°C を超えた温度域においてクリープ変形が顕著に現れるのは、熱エージングにより分子鎖の熱分解が始まったためと考えられ今後、熱エージングにより分子鎖の熱分解とクリープ変形との相関を明らかにすることが課題となる。

参考文献

- 1) 松広純二ほか、日本ガスタービン学会誌、Vol.30, No.3, pp.141-146, (2002)
- 2) 植田尚敏ほか、第 41 回日本接着学会年次大会要旨集、(2003) p.73-74
- 3) 西田裕文ほか、第 41 回日本接着学会年次大会要旨集、(2003) p.75-76
- 4) 西田裕文ほか、第 29 回複合材料シンポジウム講演要旨集、p.265-266, (2004)