

時間-温度換算則を用いた熱溶融エポキシCFRTPのクリープ特性の予測

日大生産工 〇莊司 明子 邊 吾一
日東紡績(株) 平山 紀夫

1 緒言

炭素繊維強化複合材料 (Carbon Fiber Reinforced Plastics : CFRP) は、炭素繊維とエポキシ樹脂をはじめとする熱硬化性樹脂を複合させた材料で、比強度・比剛性に優れ、軽量化が要求される航空宇宙分野やスポーツ用品等に使用されている。また、CO2削減や省エネルギー化が重要課題となっている車両構造にもCFRPの適用が検討されている。しかし、生産量の多い車両への適用に際しては、リサイクル性が高い材料構成であることも必須となる。そこで近年、長繊維で強化した熱可塑性樹脂 (Thermo Plastics) を使用したCFRTPの開発が注目されている。しかし以下に示す二つの課題がある。①炭素繊維と熱可塑性樹脂との接着性が熱硬化性樹脂に比べて不十分で、複合材料として力学的な特性が十分に得られない。②通常、熱可塑性樹脂は強化繊維と含浸させる工程ではポリマーの状態を提供されるため、ガラス繊維やカーボン繊維と複合化させるためには、高温で高圧力が必要であり、成形時に非常に高いエネルギーが必要である。このため、熱可塑性樹脂をマトリクスとするFRTPは、二次加工性やリサイクル、リユース性に優れるといった特徴をもってはいるものの、大型の成形品を経済的に成形する手段がなかった。

上記の問題に対して、最近モノマーの段

階で繊維強化材を混合し含浸後に反応させて、反応後は架橋構造を有さない直鎖状ポリマーとなるエポキシ樹脂をマトリクスとする新しいFRTPが開発された^{1,2)}。つまり、成形の現場においては、熱硬化性のエポキシ樹脂と同様に液状のモノマーとして提供され、加熱により重合付加させることが可能であり、かつ直鎖状ポリマーであるため熱可塑性樹脂のような性状を持っている。しかし、このような熱可塑性樹脂は、熱硬化性樹脂と異なり、三次元架橋構造を持たないため、ガラス転移点温度以下でのクリープ特性を把握することが重要である。

本研究では、このエポキシ樹脂 (以下、熱溶融エポキシ樹脂) が実際に構造材料として長期使用される場合の設計項目として重要なクリープ特性の評価を目的とする。しかし、長期クリープ特性の評価には時間がかかり、本研究で示すような新規の材料においては、材料設計とクリープ特性が並列で進められる簡便かつ短時間の試験法あるいは評価方法が必要とされている。

長期クリープ変形を正確にかつ短時間で予測する方法として、宮野らは熱硬化性のエポキシ樹脂をマトリクスとするCFRP材のT_g以下における繊維直角方向の曲げクリープ変形の修正時間-温度換算則を提案し、長期のクリープ変形を正確に予測している³⁾。また、平山らは熱硬化性のビニルエステ

Prediction of Creep Character of Epoxy CFRTP by Time-Temperature Superposition Principle

Akiko SHOJI, Goichi BEN, Norio HIRAYAMA

ル樹脂をマトリクスとするGFRPで動的粘弾性試験を行い、 T_g 以下の温度域での試験結果から、長時間のクリープ特性が予測可能であることを示した⁴⁾。しかし熱可塑性樹脂について、シフトファクターを用いて時間-温度の関係を議論した例はほとんどない。

本研究では、熱溶解エポキシ樹脂をマトリクスとするCFRTPのクリープ特性を時間-温度換算則を適用して予測可能であるかどうかを検討することを目的とする。

2. 熱溶解エポキシ樹脂の特性^{5,6)}

熱溶解エポキシ樹脂は、従来から熱硬化性エポキシ樹脂に使用されているビスフェノール型エポキシ樹脂を用いても、官能基バランスと反応様式の制御により、硬化反応中架橋反応を起こさせずに直鎖的な重合のみを優先させることが可能である。その結果として得られたポリマーは熱可塑性樹脂と同様の挙動を示し、ガラス転移点以上の温度に軟化点を有するため、温度を上げるにより可逆的に再溶解が可能である。

本研究では、この技術を基礎に複合材のマトリクスとして、重合速度の調整と粘度の温度依存性が成形方法に応じて適切に調整できるように開発された熱溶解エポキシ樹脂を用いた。図1には、熱溶解エポキシ樹脂の粘度曲線を示す。この図から明らかなように、この樹脂は90°C程度に加熱することで、900 (mPa·s)程度まで粘度が低下し、その後30分程度、この粘度を維持できる。このため、FRPのさまざまな成形法に適用することが可能である。

次に、熱溶解エポキシCFRTPの再溶解性を確認するために、熱硬化性エポキシ樹脂(エポコート828, 油化シェルエポキシ(株)製)をマトリクスとするCFRTPと、熱溶解エポキシCFRTPの動的粘弾性試験をJIS K7244-5に準じて行った。強化材はカーボンクロス(CF3101, 日東紡績(株)製)を使用した。動的粘弾性試験の結果を図2に示す。図2から明ら

かなように、熱硬化性CFRTPと比較して熱溶解エポキシCFRTPは、ガラス転移点温度 T_g の約100°C以上の温度域で、貯蔵弾性率 E' の大きな低下を示した。また、損失の温度分散結果から、温度上昇に伴い $\tan \delta$ の値は170°Cでピークを示した後も0.4以上の高い値を維持した。このことは、マトリクスの T_g を十分に超えてもなお、粘性的性質が大きくなっていることを示しており、170°C以上ではマトリクスが溶解(再液状化)していることが示唆される。

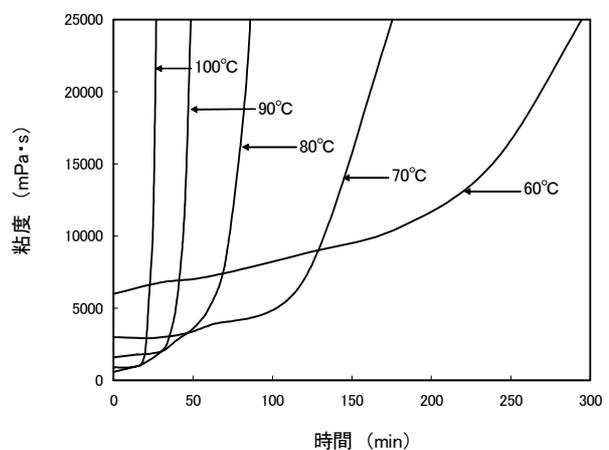


図1 熱溶解エポキシ樹脂の粘度曲線

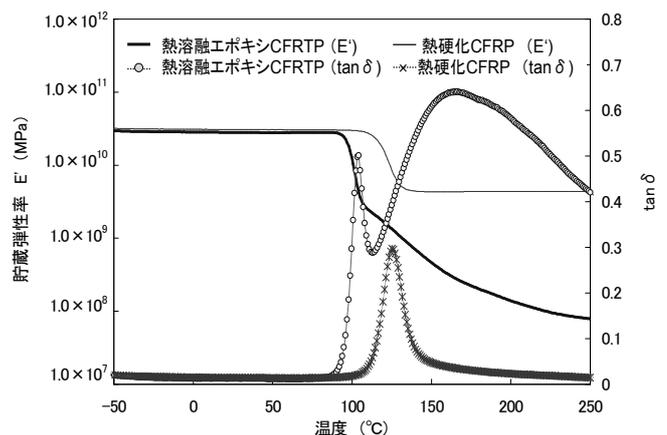


図2 熱溶解エポキシ樹脂の粘弾性特性

次に、熱溶解エポキシCFRTPの耐薬品性をJIS K7114に準じて行った結果を示す。試薬として、10% H₂SO₄水溶液を使用した結果を図3に、10% NaOH水溶液を使用した結果を図4に示す。試験温度はどちらも25°Cで

ある。耐薬品性の評価は、薬品浸漬後の重量変化を測定することにより行った。比較用の試験片は、上記の熱硬化性エポキシ樹脂の他に、ナイロン6 (PA6)、ビニルエステル樹脂の四種類のマトリクス樹脂を用いて作成したCFRTPまたはCFRPとした。耐薬品試験結果から明らかなように、熱溶融エポキシCFRTPは、PA6をマトリクスとするCFRTPや熱硬化性CFRPに比べて非常に高い耐薬品性を有している。この理由は、マトリクスの化学構造の違いに起因している。つまり、熱溶融エポキシ樹脂は、エポキシ樹脂とビスフェノールとの重付加により生成したエーテル結合から成っており、酸やアルカリの存在下に加水分解されやすいアミド結合やエステル結合を一切含有していないからである。

次に熱溶融エポキシCFRTPの溶剤への溶解性を評価するため、常温 (25°C) で溶剤 (THF: テトラヒドロフラン) に浸漬して浸漬時間と重量変化の関係を測定した。THFは通常、熱可塑性樹脂を溶解する薬液である。THF溶解性試験結果を図5に示す。この図から明らかなように、熱溶融エポキシCFRTPは溶剤への溶解性が極めて良好であり、THF溶液に常温で3時間浸漬させるだけで、ほぼ完全に樹脂が溶解し、炭素繊維を無損傷で取り出すことができた。

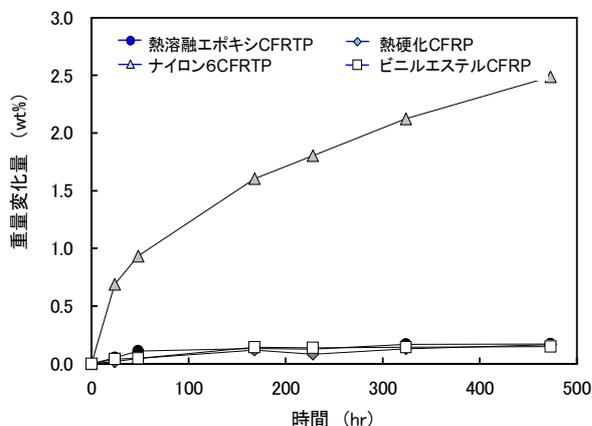


図3 耐薬品性試験結果 (10%H2SO4)

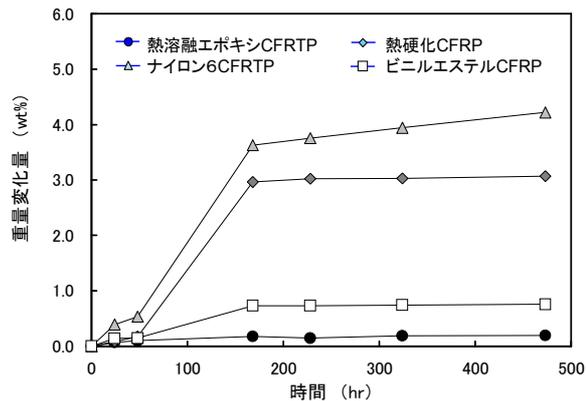


図4 耐薬品性試験結果 (10%NaOH)

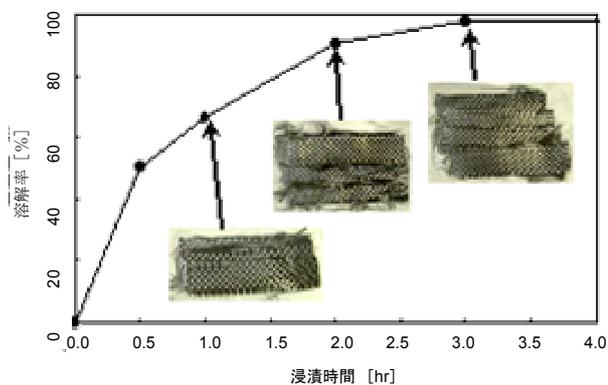


図5 THF溶解性試験結果

3. 時間-温度換算則⁷⁾

多くの高分子材料は、粘弾性を有しているために、時間依存性と温度依存性の間に相関関係があることが実験的に指摘されている。たとえば初期の研究では、Leadermanによって総説された原理において、種々の温度環境下で測定されたクリープ曲線を時間軸に沿って水平移動させると、非常に広い時間範囲にわたるクリープ曲線が得られることが報告されている。この手法で得られた曲線はマスターカーブと呼ばれている。その後、Williams, Landel, Ferryの三人は、水平移動量と温度変化の関係を示すシフトファクターを定義し、W. L. F式として広く利用されている。以下に、W. L. F式を示す。

$$\log_{10} a_{T_R}(T) = -\frac{C_1(T - T_R)}{C_2 + (T - T_R)} \quad (1)$$

$$T_R \cong T_g + 50 [K]$$

T_g : ガラス転移点温度 [K]

$$C_1 = 8.86$$

$$C_2 = 101.6$$

W. L. F式は、本来非結晶性の高分子材料に呑み適用するために提唱された原理であり、 T_g より約50K高い温度を基準とし、 T_g から $T_g + 100K$ の範囲で成立するとされている。また、 C_1 、 C_2 は、非充填高分子材料において経験的に求められた値である。

また、アレニウスの式は、化学反応における反応速度の考え方に基づいて分子の流動変形過程に適用したもので、シフトファクターは次式で表される。

$$\log_{10} a_{T_0}(T) = \beta \frac{\Delta H_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (2)$$

$$R \cong 8.314 [J / mol \cdot K]$$

$$\beta \cong \frac{1}{2.303} \cong 0.434$$

ΔH_a : 活性化エネルギー

T : 試験温度 [K]

T_0 : 任意の基準温度 [K]

アレニウス式は、比較的硬質のプラスチックや多少結晶性のある材料に対してもよく適合するとされている。これらのシフトファクターは、クリープ試験における時間-温度の関係および動的粘弾性試験における周波数-温度の関係を定義づける。それは、動的粘弾性試験もクリープ試験も材料の粘弾性特性が大きく影響する試験だからである。しかし、多くの熱可塑性樹脂の使用温度である常温は T_g 以下であり、これらの時間-温度換算則を熱可塑性樹脂に適用した例はほとんどない。

これらの原理を基に本研究の流れを概念的に図6に示す。本研究では、短時間で測定可能な粘弾性試験の結果から同定したシフトファクターを用いてクリープ特性を予測する。また、100時間クリープ試験も同時

に行い、予測したクリープ特性との互換性について評価する。

実験結果および考察は講演会時に示す。

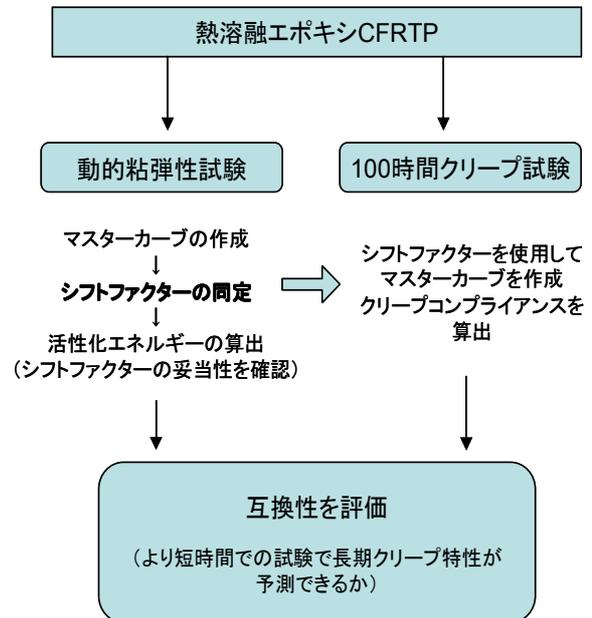


図6 クリープ特性の予測方法

参考文献

- 1) 平山紀夫, 友光直樹, 西田裕文, 菅克司: 強化プラスチック, Vol150, No. 12, pp31-36 (2004)
- 2) 西田裕文, 菅克司: 日本接着学会第41回年次大会講演要旨集, p163 (2003)
- 3) 宮野靖, 笠森正人, 服部陽一, 材料システム, 10 (1991) pp87-95
- 4) 平山紀夫, 三木恭輔, 日本複合材料学会誌, Vol. 27, No. 3, pp146-154 (2001)
- 5) 平山紀夫, 西田裕文, 強化プラスチック協会第50回CON-EX講演要旨集 (2005)
- 6) 平山紀夫, 西田裕文, 第30回複合材料シンポジウム講演要旨集 (2005) p239-240
- 7) 隆雅久, 國尾武, 材料システム, 6 (1987) pp36-48