

Tg レスエポキシ樹脂をマトリックスとするCFRPの機械的特性

日大生産工(院) ○遠藤 徹平

日東紡績(株) 平山 紀夫

日大生産工 邊 吾一

1. 緒言

近年、エポキシ樹脂の硬化触媒をカルボン酸カリウム塩にすることで、高温下でも剛性の低下しない Tg-レスエポキシ樹脂を調製できることが発見された¹⁾。これは Tg-レスエポキシ樹脂の架橋密度が、通常のエポキシ樹脂と比べて高いためである。実際に Tg-レスエポキシ樹脂をGFRPのマトリックスとして成形すると、250℃の高温下でも室温(≒25℃)での弾性率の80%以上を維持する高い耐熱特性を示す複合材料となる²⁾。

しかし Tg-レスエポキシ樹脂を CFRP にした場合、今まで十分な耐熱特性を得ることができなかった。前回までの実験により、著者らは炭素繊維の表面に塗布された結着剤による CFRP の強度への影響が大きいことを見出した。対策として繊維表面に溶剤処理、アルカリ洗浄による中和などを施すことが効果的であることも判明している³⁾。

そこで本研究では樹脂の骨格に着目した。Fig.1 上部に示すように、Tg-レスエポキシ樹脂の骨格は架橋密度が高いだけで、一般的なビスフェノール A と同じである。今回はその他に Fig.1 下部の 1,6-ジヒドロキシナフタレン(以降、ナフタレンと呼称)を主骨格とする樹脂も調製した。架橋密度とは骨格間の繋がりのことであるが、ナフタレン構造はビスフェノール A に対して単位体積当たり存在できる骨格の数が多い(≒密度が高い)という利点を持っている。これによりナフタレン骨格の樹脂は酸素透過性が低く、加熱時の酸化劣化の進行が遅いため、長期的な耐熱性に優れると予測できる。本研究ではビスフェノール A とナフタレン骨格の樹脂を CFRP のマトリックスとした場合の機械的特性を報告する。

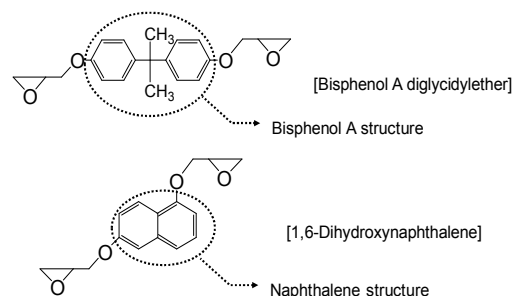


Fig.1 Difference between 1,6-Dihydroxynaphthalene diglycidylether and Bisphenol A diglycidylether

2. 試験内容

2.1 動的粘弾性試験

樹脂の特性を比較するために、ビスフェノール A とナフタレン骨格の樹脂板に対して動的粘弾性試験を行った。試験片寸法は厚さ $h=2\text{mm}$ 、幅 $b=10\text{mm}$ 、長さ $l=40\text{mm}$ である。

また長期的な耐熱特性の違いを明らかにするために、樹脂ごとに 200℃で 100 時間の熱エージングを施して室温下で冷却した試験片と、特に事前の加熱処理を施さない試験片を用意した。これら 4 種類の試験片を評価した。

試験機は DMS6100(セイコーインスツルメンツ社製粘弾性測定装置)を使用した。試験条件は両端固定の曲げモードとし、加振周波数=1Hz、温度条件=0~320℃、昇温速度=2℃/min とした。

2.2 CFRP 試験片について

CFRP のマトリックスとして、ビスフェノール A 骨格とナフタレン骨格の 2 タイプの樹脂を使用した。強化剤は炭素繊維綾織りクロス CO6347(東レ(株)製)を両タイプに対して共通で使用した。

また炭素繊維の結着剤がエポキシ樹脂の重合阻害を起さないように、繊維に 0.02%濃度のアルカリ洗浄による中和を施した³⁾。

CFRP 試験片の成形にはハンドレイアップ (HLU)方式を採用した。平板形状の金型を使用し、所定枚数(=9PLY)の強化繊維織物に含浸積層させた。最後に 180℃の加熱プレス成形を 2 時間行った。寸法は厚さ $h=2\text{mm}$ 、支点間距離 $l=80\text{mm}$ 、幅 $b=15\text{mm}$ である。

2.3 高温三点曲げ試験

短期的な耐熱特性を比較するために、高温三点曲げ試験を行った。恒温槽が付属しているオートグラフを試験機として使用し、引張りモードを籠型の治具により曲げモードに変換し、試験速度は 5mm/min とした。

また CFRP 試験片の成形法や寸法は 2.2 項に準ずる。温度条件は常温(約 25℃)の他に 100, 150, 200, 250, 300℃の合計 6 条件とし、加熱に 2 時間をかけて装置全体の温度を安定させる。試験片に対しても、試験開始前に各温度で 30 分間保持することで温度の均一化を図った。

曲げ応力 σ と曲げひずみ ε は JIS K 7074 に準拠する以下の式(1)と式(2)によって算出した。ここで F は試験荷重[N], d は圧子の変位[mm]である。

$$\sigma = \frac{3Fl}{2bh^2} \quad (1)$$

$$\varepsilon = \frac{6dh}{l^2} \quad (2)$$

2.4 曲げクリープ試験

次に長期的な耐熱特性を比較するため、曲げクリープ試験を行った。試験片については全て 2.2 項と同一とする。応力レベルは常温での破壊応力の 10%程度とする。温度条件は 150, 200, 250℃の 3 通りであり、装置と試験片は十分な時間をかけて加熱した。試験時間は 100[hr]であり、荷重点の変位 d_c を測定する。曲げクリープひずみ ε_c と、曲げクリープコンプライアンス D_c は JIS K7088 に準拠する次の式(3)と式(4)で求める。

$$\varepsilon_c = \frac{6d_c h}{L^2} \quad (3)$$

$$D_c = \frac{\varepsilon_c}{\sigma} \quad (4)$$

3. 結果と考察

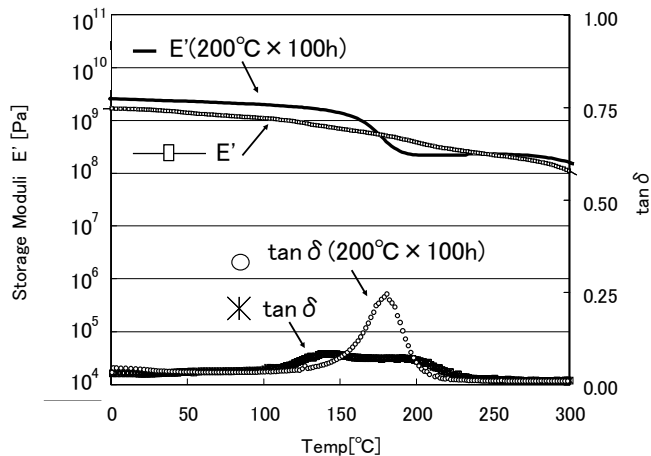
3.1 動的粘弾性試験

樹脂板への試験結果の内、ビスフェノール A 骨格の結果を Fig.2(a)に示す。図中に示すように熱エージング無しの結果と、温度条件 200℃で 100hr の熱エージングを施した試験片の結果である。またグラフ上部の曲線が貯蔵弾性率(E' :イープライム)の値であり、下部の曲線が $\tan \delta$ を表す。

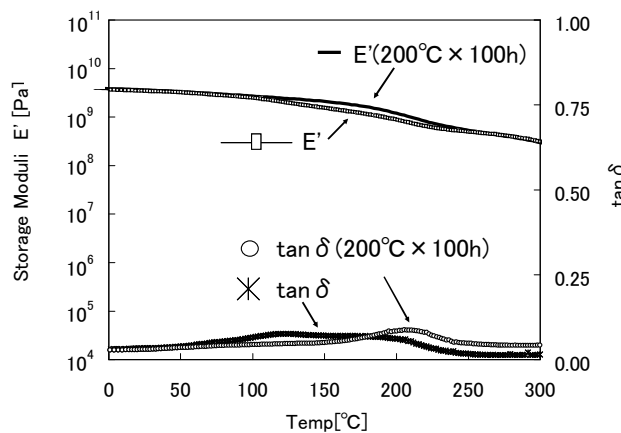
ここで熱エージング無しの $\tan \delta$ (=＊線)を見ると、全温度範囲で平坦な結果を示すことが解る。次に熱エージング有りの $\tan \delta$ (=丸線)を見ると、180℃付近にピーク値を確認することができる。この結果は Tg-レスエポキシ樹脂であるはずのビスフェノール A に長時間の加熱をすると、一般のエポキシ樹脂と同じように Tg が表れてしまうことを意味する。

これは熱エージングにより Tg-レスエポキシ樹脂の分子鎖が熱分解を起こし、主鎖の拘束が緩んだためと考えられる。このことからビスフェノール A を主骨格とする Tg-レスエポキシ樹脂には、特に高温環境下において長時間の使用をする際に Tg が存在すると言えるのである。

対して Fig2.(b)に示すナフタレンの結果には、熱エージングの有無に関わらず $\tan \delta$ のピークが表れない。このことからナフタレンを主骨格とする Tg-レスエポキシ樹脂は加熱による分子鎖の熱分解を起さないと考えることができ、高温下での長時間の使用においても Tg が存在しないと言える。つまりナフタレン骨格の Tg-レスエポキシ樹脂は長期的な耐熱特性に優れているのである。



(a) Bisphenol A type



(b) Naphthalene type

Fig.2 Results of DMA of T_g -less CFRP

3.2 高温三点曲げ試験

Fig.3 に曲げ弾性率の結果を示す．実線がナフタレンタイプ，破線がビスフェノール A タイプである．ここでビスフェノール A 骨格とナフタレン骨格，どちらの場合も緒言で述べた GFRP のように，高温下で常温($\approx 25^{\circ}\text{C}$)の 80%以上の弾性率を維持することが可能である．全体的な傾向としてはわずかながらにナフタレン骨格の樹脂の CFRP の弾性率がビスフェノール A 骨格の CFRP を上回っている．

次の Fig.4 は曲げ強さの結果である．こちらも曲げ弾性率の時と同じく，ナフタレンの方が高めの値を示している．これらの結果から短期間の耐熱特性において，ナフタレン主骨格の T_g -レスエポキシ樹脂を用いた CFRP は従来のビスフェノール A 主骨格の樹脂を用いた物と比べて優れていると言える．

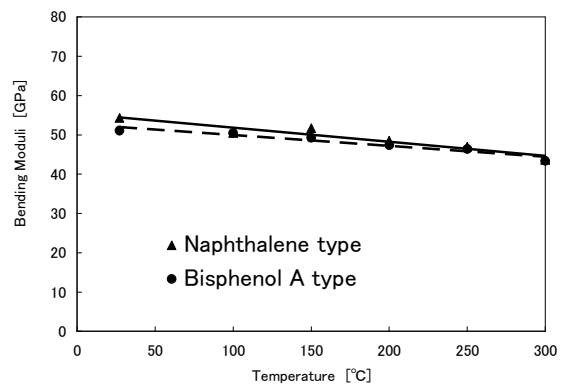


Fig.3 Bending moduli under various temperatures

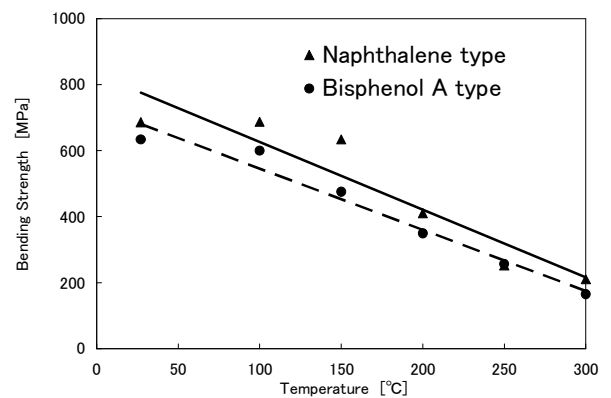


Fig.4 Bending Strength under various temperatures

Table1 Result of bending test for Bisphenol A type

温度[°C]	曲げ弾性率[GPa]	最大応力[MPa]
27.1	54.3	686
100	50.5	687
150	51.7	634
200	48.5	411
250	47.0	252
300	43.6	210

Table2 Result of bending test for Naphthalene type

温度[°C]	曲げ弾性率[GPa]	最大応力[MPa]
27.1	51.1	634
100	50.5	600
150	49.3	476
200	47.4	350
250	46.4	257
300	43.4	165

3.3 三点曲げクリープ試験

Fig.5 に 150°Cのクリープ試験結果を示す。実線がナフタレン，破線がビスフェノール A の結果を表しているが，この温度では両者の間に大きなクリープひずみの差は見られない。

次に 200°Cの試験結果を Fig.6 に示す。この温度になると，約 5[log(sec)](30 時間)を境にビスフェノール A 骨格の T_g-レス CFRP の変形量が徐々に増している。

最後に 250°Cの結果を Fig.7 に示す。200°Cの結果に表れていたビスフェノール A のクリープひずみの増加がより顕著になっている。

これは動的粘弾性試験で述べたように，加熱により分子鎖の熱分解が開始したためである。その一方で，ナフタレン主骨格の T_g-レス CFRP は 100 時間後でもビスフェノール A のクリープひずみの半分程度に変形を抑えることができる。これらの結果から長期的な耐熱特性においても，ナフタレン骨格の樹脂をマトリクスとする CFRP は優れていると言える。

4. 結言

ビスフェノール A とナフタレンを主骨格とする 2 種類の CFRP の機械的特性を評価した結果，耐熱性の高いナフタレンを T_g-レスエポキシ樹脂の主骨格とすることで，より耐熱特性が向上した CFRP を得られるという結論に至った。

「参考文献」

- 1) 西田裕文，植田尚敏，松田聡，岸肇，村上惇，第 41 回日本接着学会年次大会要旨集，75，(2003)
- 2) 西田裕文，平山紀夫，第 29 回複合材料シンポジウム講演要旨集，265，(2004)
- 3) 荘司明子，平山紀夫，西田裕文，.邊吾一，第 31 回複合材料シンポジウム講演要旨集，33，(2006)

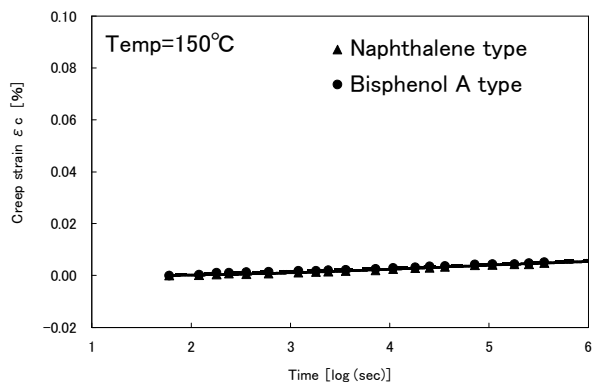


Fig.5 Creep strain of T_g-less CFRP(150°C)

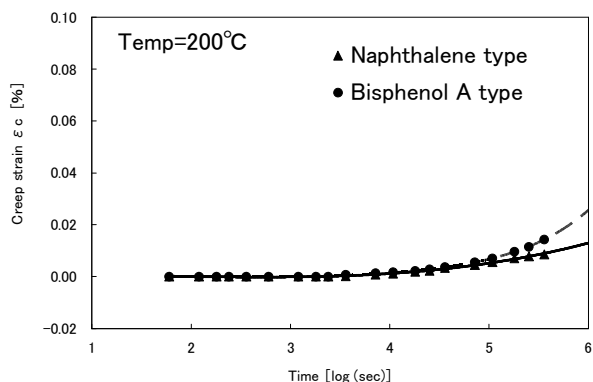


Fig.6 Creep strain of T_g-less CFRP(200°C)

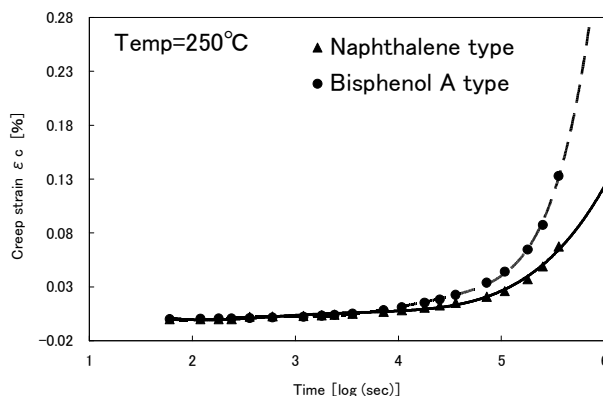


Fig.7 Creep strain of T_g-less CFRP(250°C)