

Tgレス炭素繊維強化プラスチックの機械的特性評価

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組成が、通常のエポキシ樹脂と比べて高い剛直性を持つためである。実際に Tg-レスエポキシ樹脂を GFRP のマトリ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⁾。

これにより耐熱樹脂として利用されているポリイミド等に代わって、一般的に熱に弱いとされるエポキシ樹脂(例えば自重によるひずみが発生しない温度は88~142℃である³⁾)を高温環境に適用でき、コスト面や成形性などの点で優位性が高い。本研究では Tg-レス CFRP を実用化するにあたっての指標として、その機械的特性を評価し、協力企業と相互にフィードバックすることを目的としている。

最近の成果として Tg-レスエポキシ樹脂の CFRP 化には成功を見た⁴⁾。しかしながら2.項に示すように、長期間の加熱に対して脆弱性が残っており、本報告においてはその改質に関して検討する。

2. ビスフェノールAとナフタレン

前回の研究において長期的な耐熱特性を改善するため、従来の汎用エポキシ樹脂の骨格(組成)であるビスフェノール A に代わり、より剛直な骨格の1-6ジヒドロキシナフタレン(以降、ナフタレンと省略)を採用した。これにより曲げ試験など短時間の加熱に加え、クリープのような長時間の加熱に対しても高い耐久性を示す複合材料の完成が期待できる。

2.1. 動的粘弾性試験

樹脂のみ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。各寸法は厚さ $h=2\text{mm}$ 、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、両樹脂に200℃で100時間の熱エージングを施し室温で冷ました試験片と、事前の加熱を施さない試験片を用意した。これら合計4種類の試験片を評価する。試験条件は両端固定の曲げモード、加振周波数=1Hz、温度条件=0~320℃、昇温速度=2℃/min とする。

2.2. 曲げクリープ試験

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。CFRP のマトリクスにビスフェノール A 骨格とナフタレン骨格の2タイプの樹脂を使用する。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ている。CFRP 試験片の成形にはハンドレイアップ法を採用した。平板の金型を使用し、所定枚数(=9PLY)の強化繊維織物に含浸積層させる。最後に温度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。

応力レベルは常温の破壊応力の10%とする。温度条件は250℃とし、装置と試験片は十分な時間をかけ加熱した。試験時間は100h、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 による式(1)と式(2)で求める。

$$\varepsilon_c = \frac{6d_c h}{L^2} \quad (1)$$

$$D_c = \frac{\varepsilon_c}{\sigma} \quad (2)$$

Evaluation of Mechanical Property for CFRP with Tg-less Resin

Tepei ENDO, Norio HIRAYAMA and Ben GOICHI

2.3. 動的粘弾性試験結果

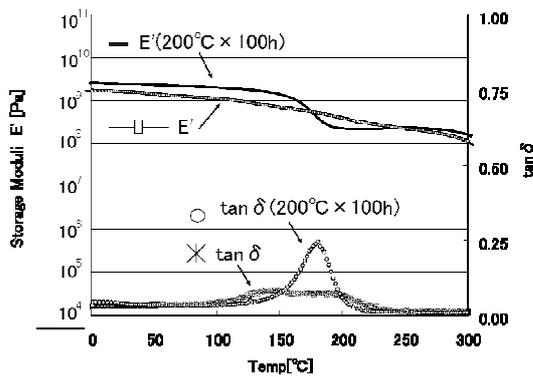


Fig.1 Results of DMA

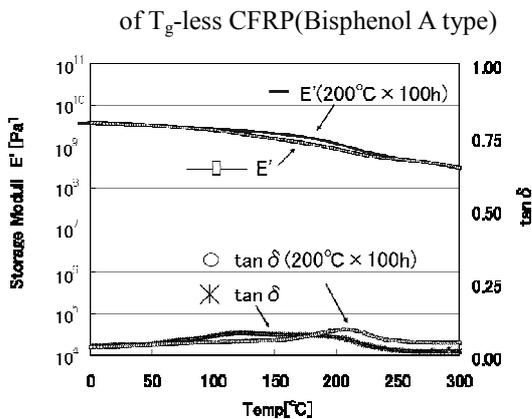


Fig.2 Results of DMA

of T_g-less CFRP(Naphthalene type)

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.1 に示す。図中の(200°C × 100h)記述がある曲線が熱エージング有りを表し、無い曲線が熱エージング無しの結果となっている。またグラフの上部が貯蔵弾性率(E')であり、下部が損失正接(tan δ)を表す。

ここで Fig.1 において熱エージング無しの結果である tan δ(*線)を見ると、全温度範囲で平坦な結果を示す。次に熱エージング有りの tan δ(○線)を見ると、180°C付近にピーク値を確認することができる。これは T_g-レスエポキシ樹脂であるはずのビスフェノール A に長時間の加熱を施すと、一般のエポキシ樹脂と同じように T_g が表れることを意味する。

これは熱エージングにより T_g-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 T_g-レスエ

ポキシ樹脂には、高温環境下において長時間の使用をする際には T_g が存在すると言える。

これに対して Fig.2 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 δ 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 T_g-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 T_g を抑制できると言える。

2.4. クリープ試験結果

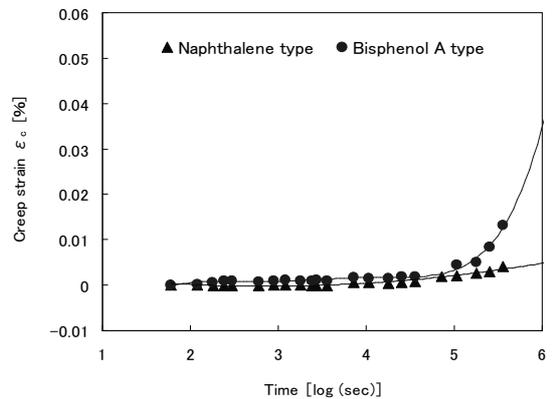


Fig.3 Creep strain of T_g-less CFRP

次に 250°C のクリープ試験結果を Fig.3 に示す。○印がナフタレン、△印がビスフェノール A の結果である。Fig. 1 よりビスフェノール A をベースとする T_g-レス CFRP に対して、ナフタレンをベースとする T_g-レス CFRP のクリープひずみは 100 時間後で半分以下に低減できる。これらの結果はナフタレンがビスフェノール A に対して長期的な耐熱特性に優れるという知見を得るのに十分である。

2.5. 考察

これまでの結果よりナフタレンは長期間の加熱に対しても耐熱特性を維持できる強固な T_g レス化を達成していると言える。それによりビスフェノール A に対してクリープにおいて顕著なひずみの減少が見られる事も事実である。しかしながらこれらの結果はクリープひずみの進展を十分に抑制できないという証明にもなっている。

3. 有機/無機ハイブリッド

これまでのビスフェノール A やナフタレンに対する評価により明らかになった問題点を改善するため、無機物を取り入れた今までと異なる CFRP が開発されている。ただ残念なことに開発途上であるため、組成などの詳細は公開できない。しかしながら試作品に対して高温三点曲げ試験を行ったところ、有意義な結果を得たので、その結果を述べる。

3.1. 高温三点曲げ試験

有機/無機ハイブリッド(以降、OI ハイブリッドと省略)に対し、短期的な耐熱特性を評価するために高温三点曲げ試験を行った。試験規格は JIS K 7017 に準拠し、試験速度は 5mm/min とする。また応力・圧子の変位・曲げ弾性率などの計算式は以下を使用した。

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

$$S = \frac{\varepsilon L^2}{6h} \quad (4)$$

$$E = \frac{L^3}{4bh^3} \left(\frac{\Delta F}{\Delta S} \right) \quad (5)$$

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°C)から 300°C 間の 6 条件、2 時間の加熱により装置の温度を安定させる。試験片に対しても、試験前に各温度で 30 分間保持することで温度の均一化を図った。

3.2. 結果と考察

Fig.4 に曲げ強さの結果を示す。○印が OI ハイブリッド・□印がビスフェノール A・△印がナフタレンを表す。また Table.1 に曲げ強さの値を記載する。グラフと数値より解るように、OI ハイブリッドはビスフェノール A とナフタレンに対してほぼ同等の曲げ強さを持っている。ちなみに 250°C で一様に曲げ強さが微量に増加することを確認でき、これは

アフターキュアによるものと考えられている。

Table.1 Compare OI-hybrid with

[°C]	破断ひずみ[%]		
	OI ハイブリッド	ビスフェノール	ナフタレン
27	1.12	1.41	1.70
100	0.71	1.40	1.42
150	0.53	1.09	1.41
200	0.44	0.78	0.96
250	0.48	0.47	0.63
300	0.28	0.47	0.47

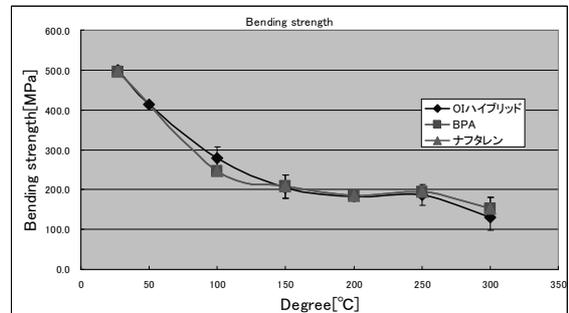


Fig.4 Bending strength of OI-hybrid

破断ひずみの結果である Table.2 と Fig.5 を見ると OI ハイブリッドはビスフェノール A やナフタレンに対して早い段階、具体的には 60%程度のひずみで破断してしまう。

Table.2 Compare OI-hybrid with

[°C]	破断ひずみ[%]		
	OI ハイブリッド	ビスフェノール	ナフタレン
27	1.12	1.41	1.70
100	0.71	1.40	1.42
150	0.53	1.09	1.41
200	0.44	0.78	0.96
250	0.48	0.47	0.63
300	0.28	0.47	0.47

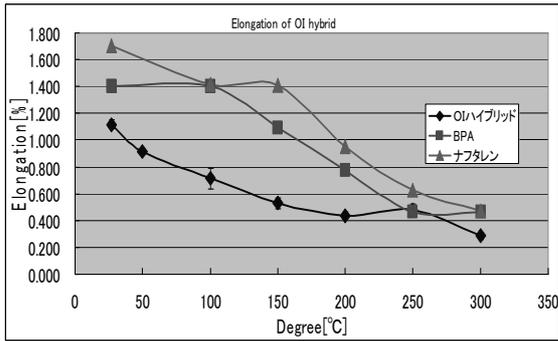


Fig.5 Elongation of OI-hybrid

ここで Fig.6 に示す曲げ弾性率の結果を見ると、本報告の緒言においてビスフェノール A やナフタレンは高温でも常温の弾性率の 80%を維持すると記述した。それに対して Table.3 の OI ハイブリッドの弾性維持率を計算すると約 95%という非常に高い値を示した。

しかしながら OI ハイブリッドの弾性率の大きさそのものはビスフェノール A やナフタレンに対して 90%程度と、むしろ低いが、高温での弾性維持率のみが優れている。

Table.3 Compare OI-hybrid with another bending modulus

[°C]	曲げ弾性率[GPa]		
	OI ハイブリッド	ビスフェノール	ナフタレン
27°C	48.7	51.1	54.3
100°C	46.3	50.5	50.5
150°C	45.5	49.3	51.7
200°C	45.3	47.4	48.5
250°C	46.3	46.4	47.0
300°C	44.8	43.4	43.6

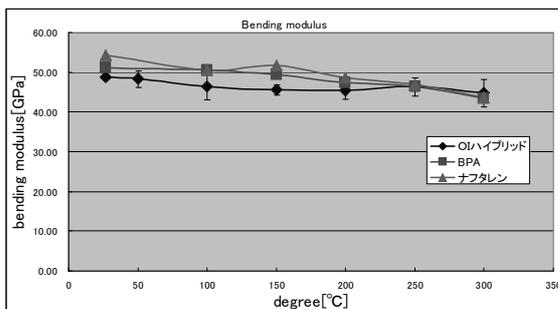


Fig.6 Bending modulus of OI-hybrid

Fig.7に OI ハイブリッド試験片の高温での破壊様相を示す。高温領域では層間に大きな剥離が生じている。ちなみに OI ハイブリッドは低温領域では主に試験片の表面、圧縮側で破壊を生じる。この事から OI ハイブリッドには主に層間に耐熱特性の妨げとなる要因が存在すると考えられる。

現在のところ、この原因は CFRP 層間の接着強度にあると仮定されている。即ち繊維の接着剤などが原因として挙げられる。

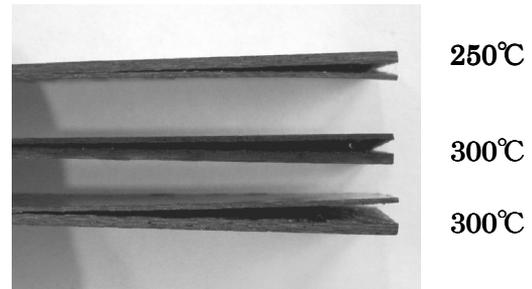


Fig.7 Side view of test specimens

4. 結言

OI ハイブリッドは現時点でビスフェノール A またはナフタレンに近い耐熱特性を持っている。そのため今後、接着強度に加えて、明らかになっていない可能性のある問題点を解決することで更なる耐熱複合材料の誕生が期待されている。

5. 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, (2003), p.75
- 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, (2004), p.265
- 3) 旭化成アミダス株式会社, プラスチック・データブック, (1999), p.262
- 4) 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, (2006), p.33