

熱可塑性 PU エマルジョンを母材とする複合材の成形に関する研究

日大生産工(院) ○藤井 紘一 日大生産工 平林 明子
日大生産工 平山 紀夫 第一工業製薬(株) 廣瀬 成相

1. 緒言

熱可塑性樹脂を母材に用いた炭素繊維強化熱可塑性樹脂(CF RTP)は軽量化に貢献可能かつリサイクル性に優れた材料であることから、自動車などの構造部材への適応が検討されている。しかし、熱可塑性樹脂は熱硬化性樹脂と比べ熔融粘度が高く、炭素繊維束の隙間への含浸が容易ではなく、CF RTPの成形において課題となっている。そこで本研究では接着性が良好な熱可塑性ポリウレタンエマルジョンを母材とし連続炭素繊維を強化材としたCF RTPの成形を検討した。水系エマルジョン状の熱可塑性ポリウレタン(以降PUエマルジョン)を使用することで、非常に低粘度となり含浸が容易かつ繊維体積含有率の高いCF RTP中間基材の成形も低コストで行うことが可能²⁾である。一方CF RTPは一般的に機械的特性が低いことが課題となる。そこで、機械的特性の向上を目的として、母材に架橋剤を添加し、その効果を検証した。同時に二次成形が可能であるかどうか再溶解を行い検証した。

2. 複合材の成形

2.1 含浸方法 炭素繊維 (T-300, 東レ(株)製)である一方向スティッチ織物材を強化材とし、PUエマルジョン (スーパーフレックス 130, 第一工業製薬(株)製)をローラーで脱泡しながら30秒程度浸漬を行い、乾燥させた。乾燥条件としては室温で24時間以上静置し、真空乾燥炉にて100℃、5時間で乾燥を行った。架橋剤を添加する場合はPUエマルジョンに推奨量の架橋剤を添加し攪拌後に浸漬を行った。架橋剤も低粘度液体であり添加後、加熱により反応するが含浸時の増粘はほとんど見られない。今回は、PU単体と架橋剤を推奨量添加したPUの2種類を母材として使用した。乾燥後の中間基材としてのVfを算出した結果、55%程度となった。成形材料の詳細をTable 1に示す。

2.2 ホットプレス 真空型を用いて前述の中間基材を8枚一方向に積層し、ホットプレスにて後述の温度で10分間0.5MPaで熔融させた後、6.8MPaで10分間加熱加圧して50℃まで冷却させ

ることで一方向積層板の成形を行った。ホットプレスの温度条件はPU単体では220℃, 230℃, 240℃, 架橋剤を添加したPUでは架橋剤を添加したことで融点が上昇するため230℃, 240℃, 250℃とした。以後、PU単体で成形した成形品は220℃成形品などと記述し、架橋剤を添加した場合は接頭語として(架)を記述する。

2.3 成形品 断面観察の結果、各中間基材の層間にあたる場所に多少の空隙はあったものの、繊維束内部は十分樹脂が含浸している。例として、230℃成形品の断面をFig.1に示す。また、それぞれの成形品の板厚と、板厚から算出したVfをTable 2に示す。

Table 1 Molding material

Carbon fiber UD fabric		
Fiber direction	Warp	Weft
Type	T300-12K	Glass yarn
Tex	0.8 g/m	0.037 g/m
Weave density	8.4/25mm	7.2/25mm
Fiber density	1.76 g/cm ³	2.58 g/cm ³
Matrix(superflex 130)		
Nonvolatile content	35 ± 1 wt%	
Average particle diameter	0.03 μm	
Melting point	216℃	

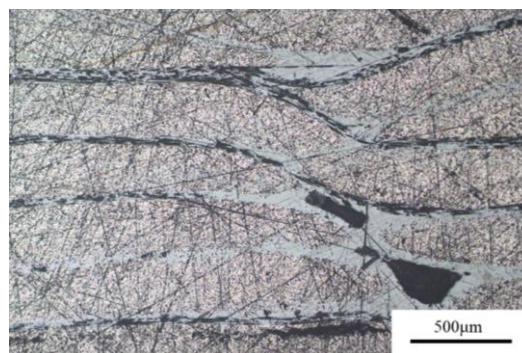


Fig.1 Cross section observation (230℃ molding)

Table 2 Thickness and fiber volume content of composites

Matrix	PU only			PU+Crosslinking agent		
Molding temperature [°C]	220	230	240	230	240	250
thickness [mm]	2.22	2.14	2.05	2.15	2.08	2.00
Vf [%]	56.5	58.6	61.2	58.4	60.3	62.7

Development of CF RTP using polyurethane emulsion as matrix

Koichi FUJII, Akiko HIRABAYASHI, Norio HIRAYAMA and Masaharu HIROSE

3. 曲げ試験と破断面観察

成形品を幅10mm, 長さ100mmに切断し, 各種類3本ずつ三点曲げ試験 (JIS K 7074に準拠) を行った. 各成形条件における曲げ弾性率・曲げ強度の平均値をFig.2に示す. 架橋剤を添加した成形品の方がより高い成形温度で曲げ強度・曲げ弾性率が大きくなることが明らかとなった. これは, 架橋剤添加により, 融点の上昇や流動性の低下が影響を及ぼしたと考えられる. また, 架橋剤を添加することで弾性率・強度ともに向上している. これは, 架橋剤添加により母材の強度, 剛性が向上したことによる影響が考えられる. 破壊様相としては, 圧縮側に亀裂があり, (架)250°C成形品の中には, 試験片が二分する破壊モードを示すものもあった. 例として, 240°C成形品と(架)250°C成形品の破断面写真 (SEM) をFig.3に示す. 240°C成形品と(架)250°C成形品の破壊を比較すると架橋剤を添加した(架)250°C成形品の方が, より脆性的な破壊挙動を示した. これは, 架橋剤添加による母材剛性の向上に起因すると考えられる.

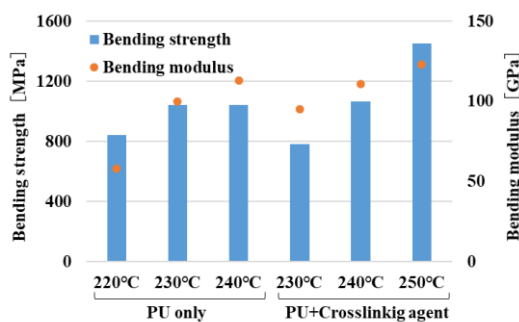
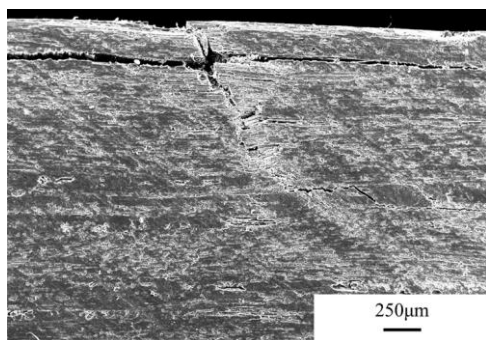
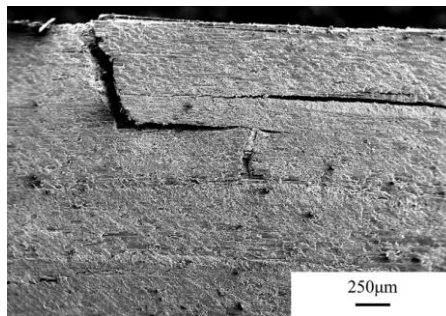


Fig.2 Bending test result



(a) PU only (240°C molding)



(b) PU+Crosslinking agent (250°C molding)

Fig.3 Fracture cross-section photo

4. 二次成形

架橋剤添加により曲げ特性は向上するが, 架橋反応が進み, 熱可塑性樹脂の長所である再溶融が困難となる可能性が生じる. そこで, 二次成形が可能か検証するために積層材を再溶融し形状再付与を行った. 試験片は(架)250°Cを幅15mm, 長さ40mmに切断し, 220°Cに熱した炉で10分溶融した後, 常温のV字ブロックで挟み荷重を加えて二次成形を行った. 結果, 熱軟化し再賦形することを確認した. 二次成形に使用した治具および二次成形をFig.4に示す.

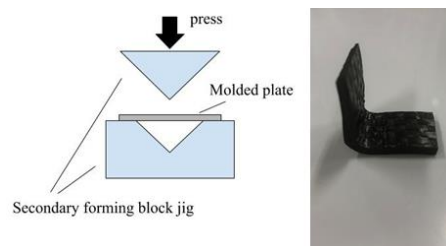


Fig.4 Verification of secondary molding

5. 結言

- PUエマルジョンを母材の原料とした炭素繊維強化複合材を開発した.
- 母材であるPUエマルジョンに架橋剤を添加することで, 必要な成形温度が上昇し, さらに, 曲げ弾性率, 曲げ強度ともに向上した.
- 適正な添加量であれば, 再溶融が可能であることが分かった.

参考文献

- 1) 大野秋夫, 安江昭, 井上茂樹, 西田正三, 羽生芳史, セミプレグを用いた革新的CFRTP成形加工技術の開発, 日本製鋼所技報 No.66(2015.10)
- 2) Atsushi Sumida, Hitoshi Kazama, Akiko Hirabayashi and Norio Hirayama, Comp-2-3-I2, ACCM-11, pp.48