現場重合型熱可塑性ウレタン樹脂をマトリックスとする CFRTP の機械的特性の評価

日大生産工(院) 〇杉田 勇史 日大生産工 平山 紀夫 金沢工業大 西田 裕文 第一工業製薬(株) 山田 欣範 竹川 淳

1. 諸言

近年、比強度・比剛性に優れ、二次加工やリユース・リサイクルが可能な炭素繊維強化熱可塑性プラスチック(Carbon Fiber Reinforced Thermoplastic: CFRTP)が自動車分野を中心に注目されているり、しかしながら、CFRTPの母材である熱可塑性樹脂の溶融粘度が非常に高いために、強化繊維への十分な含浸が困難である。この問題を解決するために、初期状態は低粘度な液状モノマーであり、強化繊維へ含浸した後に速やかに直鎖状のポリマーへと重合する現場重合型熱可塑性樹脂を母材とするCFRTPに関する研究が進められているシュショ、現在、複数の現場重合型熱可塑性樹脂の開発が行われており、風力タービンブレードや自動車の部材として適用が検討されている。

本研究では、樹脂メーカーと共同で新規に開発した現場重合型熱可塑性ウレタン樹脂を母材としたCFRTPの試作を行い、このCFRTPの機械的特性をこれまでに開発されている現場重合型熱可塑性樹脂を母材としたCFRTP及び一般的な熱硬化性樹脂を母材とする炭素繊維強化プラスチック(Carbon Fiber Reinforced Plastic: CFRP)と比較・評価した.

2. 実験

2.1 供試体

CFRTPのマトリックス樹脂として、ウレタン樹脂(H-6FP17,第一工業製薬㈱),熱可塑性エポキシ樹脂(XNR6850A,ナガセケムテックス㈱)及びアクリル樹脂(Elium190,アルケマ㈱)の3種類の現場重合型熱可塑性樹脂を用い、CFRPのマトリックス樹脂として熱硬化性エポキシ樹脂(XNR6805,ナガセケムテックス㈱)を使用した.一方で、強化繊維は綾織炭素繊維織物(W-3161,帝人㈱)を使用した.

2.2 成形方法

CFRTP及びCFRPの成形にはハンドレイアップ法を採用した. それぞれの樹脂は, 主剤と硬化剤を攪拌混合した後, 離形処理されたフィルム上で綾織炭素繊維織物に含浸させた. その

後、油圧成形機にて加熱し硬化させた. Table 1にマトリックス樹脂の硬化条件を示す.

Table 1 Cure condition.

		Urethane	Thermoplastic	Acrylic	Thermosetting
		resin	epoxy resin	resin	epoxy resin
Item No.		H-6FP17	XNR6850A	Elium190	XNR6805
Curing temperature	$^{\circ}$ C	120	150	35 / 80	85
Time	hour	1	4	3 / 1	4

2.3 光学顕微鏡による断面観察

試作したウレタンCFRTPの含浸状態を評価するために、光学顕微鏡による断面観察を行った. 断面観察は、光学顕微鏡(GX51、OLYMPUS)を使用して倍率20倍で行った.

2.4 動的粘弹性試験

粘弾性挙動は、動的粘弾性試験機(DMS6100、セイコーインスツルメンツ)を使用して評価した. 試験片形状は板厚2mm, 長さ50mm, 幅7mmとした. 試験条件は、周波数1Hz、昇温速度を1℃/min,試験温度は25~185℃とした.

2.5 高温三点曲げ試験

耐熱性を評価するために、高温三点曲げ試験を行った。高温三点曲げ試験には、万能試験機(AG-I、島津製作所)を使用した。試験片形状は板厚 2mm, 長さ 100mm, 幅 15mm, 試験速度は 5mm/min とした。温度条件は、室温、70、80、90 とした。

3. 試験結果

3.1 断面観察結果

Fig.1にウレタン樹脂をマトリックス樹脂とするCFRTP(以下,ウレタンCFRTP)の断面写真を示す.ウレタンCFRTPにはボイドはほとんど確認されなかった.また,他の供試体と比較してボイド量に大きな差がなく,炭素繊維間に十分に含浸している.つまり,ウレタン樹脂は,従来の現場重合型熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂と同程度の含浸性を有することが確認された.

3.2 動的粘弹性試験結果

Fig.2にCFRTP及びCFRPの貯蔵弾性率と 損失正接を示す. 熱可塑性エポキシ樹脂をマト リックス樹脂とするCFRTP(以下, エポキシ

Evaluation of mechanical properties for CFRTP using *in situ*-polymerizing thermoplastic urethane resin as matrix

Tsuyoshi SUGITA, Norio HIRAYAMA, Hirofumi NISHIDA,Yoshinori YAMADA and Tadashi TAKEKAWA

CFRTP)とアクリル樹脂をマトリックス樹脂とするCFRTP(以下,アクリルCFRTP)は, 120° C以前で貯蔵弾性率の大幅な低下と損失正接の増加が見られた.また,CFRPでも同様の傾向が確認された.その一方で,ウレタンCFRTPは 150° C付近まで貯蔵弾性率の低下が見られず,損失正接は約 160° Cで最大値を示した.このことから,ウレタンCFRTPは他のCFRTP及びCFRPと比較して, 30° 60 $^{\circ}$ C高いガラス転移温度(T_g)を有することが確認された.

3.3 高温三点曲げ試験結果

Fig.3とFig.4に各温度における曲げ強度及び破断ひずみを示す。すべての供試体で、温度の上昇と共に曲げ強度及び破断ひずみが低下することが確認された。その一方で、ウレタンCFRTPは高温環境において、他の供試体と比較しても曲げ強度及び破断ひずみは高い値を維持した。この理由は、ウレタンCFRTPは他の供試体よりも T_g が高く、母材樹脂の軟化が起こりにくいからであると推測される。

4. 結言

現場重合型熱可塑性ウレタン樹脂をマトリックスとするCFRTPの試作を行い、代表的な現場重合型熱可塑性樹脂を使用したCFRTP及び熱硬化性樹脂を使用したCFRPと機械的特性の比較・評価を行い、以下の結論を得た.

- ウレタンCFRTPは、ボイドがほとんど無く、良好な含浸状態の成形品を得ることができる。
- 2) ウレタンCFRTPは160℃程度まで貯蔵弾 性率の低下と損失正接の増加が確認され ず、他のCFRTPと比較して高い耐熱性を 有する
- 3) ウレタンCFRTPは、80℃以上の高温環境 下でも、他のCFRTPと比較して高い曲げ 強度を有する。

参考文献

- 1) 西藪和明, 田邉大貴, 熱可塑性CFRPの欧州での最新の製造事例と研究紹介, 2018
- 2) 西田裕文, 熱可塑性エポキシ樹脂及びそれ を用いた連続繊維強化熱可塑性プラスチ ックの開発, 日本接着学会誌, 51, 12, 2015, p.516-523
- 3) S.K. Bhudolia, S.C. Joshi, A. Bert, B. Yi Di, R. Makam, G. Gohel, Flexural characteristics of novel carbon methylmethacrylate composites, Composites Communications, 13, 2019, p129-133

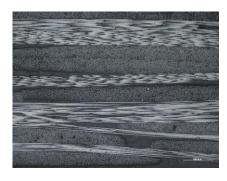


Fig.1 Observation of cross section for urethane CFRTP.

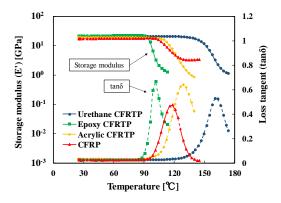


Fig.2 Variation of dynamic viscoelastic modulus and $tan\delta$ with temperature.

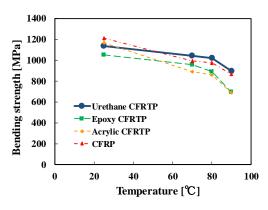


Fig.3 Relationship between bending strength and temperature.

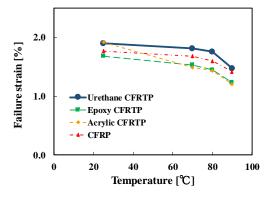


Fig.4 Relationship between failure strain and temperature.