

架橋剤の添加による CFRTP の熱特性に関する研究

日大生産工 (院) ○荻原 研 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

実用化が進む炭素繊維強化プラスチック (CFRP) は、母材である樹脂を炭素繊維により強化した複合材料である。一般的に、CFRPには熱硬化性樹脂が採用されている。熱硬化性樹脂は、低粘度状態で炭素繊維に含浸させることが可能である。一方で、熱硬化性樹脂の特徴から、リサイクルが難しいことが知られている。そこで近年、母材に熱可塑性樹脂を採用した炭素繊維強化熱可塑性プラスチック (CFRTP) が注目されている⁽¹⁾。CFRTPは軽量化に貢献が可能であり、尚且つ母材に熱可塑性樹脂を採用しているため、再熔融が可能であることから、リサイクル性に優れている。そのため、自動車などの構造部材への使用が検討されている。しかし、熱可塑性樹脂は高粘度状態で含浸を行うため、含浸が困難である⁽²⁾。また、機械的特性もCFRPに比べて低いことや、熱の影響を受けやすいことが課題となっている。そこで、水系エマルジョン状の熱可塑性樹脂を母材に採用することで容易に含浸が可能な成形法であることを検証した⁽³⁾。さらに、本研究では機械的特性および熱的特性が向上を目的として、母材の樹脂に架橋剤を添加し、一部架橋させることによる効果を検証した。

2. 成形方法

2・1 含浸

強化材として炭素繊維の綾織物 (CO6347B, 東レ株式会社) と、母材として水系エマルジョン状熱可塑性ポリウレタン (スーパーフレックス130, 第一工業製薬株式会社) 及び水性樹脂用架橋剤3種類 (以降、架橋剤A, 架橋剤B, 架橋剤C) を用いた。含浸方法は浸漬含浸を行った。PUエマルジョンに炭素繊維を、30秒ほど浸漬し、ローラーを用いて脱泡を行った。架橋剤は母材であるPUエマルジョンに推奨量添加し、攪拌したのち炭素繊維に浸漬含浸を行った。PUエマルジョンと同様に架橋剤も低粘度液体であり、加熱を行えば反応するが、含浸時の増粘はほとんど見られない。その後、予備乾燥として室温で24時間以上静置し、本乾燥として

真空乾燥炉で乾燥を行った。乾燥時間は、100℃の真空状態において5時間で中間基材の質量変化が収束したため、5時間とした。

2・2 ホットプレス

準備した中間基材を以下の手順に従い、ホットプレス法によって成形した。成形は真空金型を用いて真空状態で行った。前述の中間基材を11枚積層させ、0.5MPaで600s熔融、6.8MPaで600s加熱加圧を行った。次に、水冷で50℃まで冷却し、板厚2mmの成形品を得た。架橋剤を添加していないPUのみを母材とした場合、成形温度は240℃で行い、架橋剤Aを添加したPUを母材とした場合は融点の上昇を考慮して250℃とした。また、樹脂に架橋剤を添加した際の温度による重量変化がFig.1に示すように無添加に比べ軽減されていたため架橋剤B, Cも250℃とした。

2・3 成形品

PUエマルジョン単体と架橋剤を推奨量添加したPUエマルジョンを母材とする複合材板を成形した。それぞれの成形品の板厚と、板厚から算出した繊維体積含有率VfをそれぞれTable 2に示す。

3. 試験方法・結果

3・1 曲げ試験

JIS K 7074に準拠し、三点曲げ試験を行った。比較として母材に熱硬化性エポキシ樹脂を使用した成形品 (以降、EP) の試験結果を記載する。試験結果をFig.2に示す。架橋剤Aを添加した成形品は無添加の成形品に比べて6.3%強度が向上し、EPに対する強度が65%から69%に上昇した。

3・2 荷重たわみ温度試験

CFRTPは温度変化による影響が著しく、耐熱性の向上は大きな課題とされている。これまで、架橋剤を添加することで融点の上昇や必要な成形温度の上昇など、熱的特性に関しての向上を示唆する結果が示された。そのため、熱的特性を比較するために、試験片が規定たわみに達した際の温度を比較する荷重たわみ温度 (HDT) 試験をJIS K 7191に準拠し検証を行

Investigation of thermal properties of CFRTP by addition of crosslinking agent

Ken OGIHARA, Akiko HIRABAYASHI,
Norio HIRAYAMA and Masaharu HIROSE

った。各試験片の規定たわみは(1)式を用い決定した。ここで、 Δs は規定たわみ、 L は支点間距離、 $\Delta \epsilon_f$ は曲げひずみ増分(JIS K 7191-2より、 $\Delta \epsilon_f = 0.2$)、 h は板厚である。

$$\Delta s = L^2 \Delta \epsilon_f / 600h \quad (1)$$

試験結果をFig.3 に示した。結果から、架橋剤を添加することで、荷重たわみ温度は架橋剤Aが24.5%向上し、Bは10.0%、Cは29.8%向上した。このことから、耐熱性が向上することが明らかとなった。架橋剤B、Cは曲げ特性の向上はみられなかったが、荷重たわみ温度試験の結果より、架橋反応は正しく起こっていると考えられる。そのため、成形条件の再検討による曲げ特性向上の可能性がある。

3・3 二次成形

架橋剤の添加により、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ある。そこで、二次成形が可能かどうか検証するために、成形品を再溶融し形状の再付与を行った。試験片は架橋剤を添加した成形品を幅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簡易的な二次成形を行った。結果、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品をFig.4に示す。

4. 結言

1)母材であるPUエマルジョンに架橋剤を添加することで曲げ特性が、架橋剤Aにおいて6.3%向上した。

2)架橋剤B及びCは、曲げ特性の向上はみられなかったが耐熱性は向上していたため、成形条件の検討により曲げ特性向上の可能性を確認出来た。

3)架橋剤を添加することで荷重たわみ温度が上昇し、耐熱性が向上した。

4)架橋剤は適正な添加量であれば再溶融可能であることを示した。

参考文献

- (1)入澤寿平, 橋本玲央, 荒井政大, 田邊靖博, 熱耐性 CFRTP 母材としての非晶性芳香族系熱可塑高分子の適合性調査, J. Fiber Sci. Technol, 73(3), 61-66(2017).
- (2)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)
- (3)藤井紘一ほか, JCCM-10 講演論文集 2B-05

Table 1 Molding material

Carbon fiber fabric		
Fiber direction	Warp	Weft
Type	T300B-3000	
Tex	198 g/1000m	
Fiber density	1.76 g/cm ³	
Matrix (Superflex 130)		
Nonvolatile content	35 ± 1 wt%	
Average particle diameter	0.03 μm	
Melting point	216°C	

Table 2 Molding conditions and results

Crosslinking agent	Molding temperature [°C]	Thickness [mm]	Vf [%]
none	240	2.03	61.1
A	250	2.03	61.1
B		2.04	60.8
C		2.29	54.2

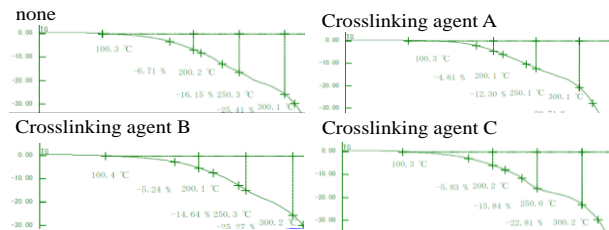


Fig.1 Weight difference

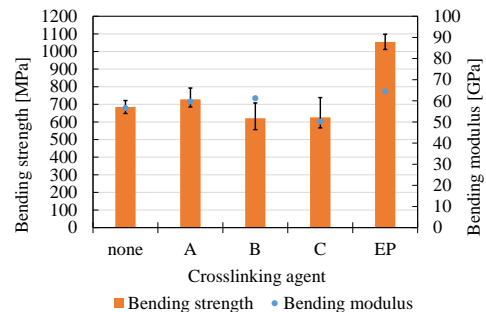


Fig.2 Bending test result

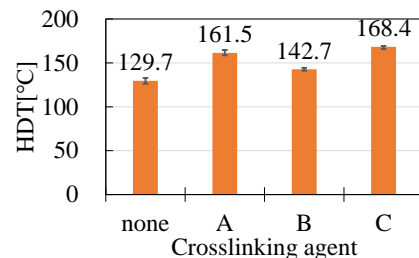


Fig.3 HDT test result

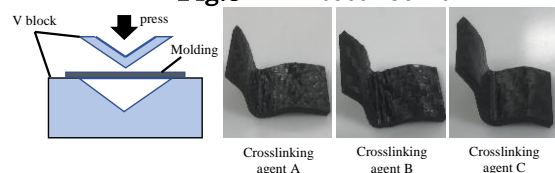


Fig.4 Verification of secondary molding