

接着性、含浸特性に優れた熱可塑性FRP用繊維状中間材料の開発(第1報)

林 浩司

Development of intermediate material for fiber reinforced thermoplastic composite superior in permeability and interfacial properties (I)

Koji HAYASHI

マトリックス樹脂にポリプロピレン、強化繊維に炭素繊維を使用した CFRP 用繊維状中間材料について、接着性、含浸特性の向上を図り、CFRP の物性向上を目指す検討を行った。その結果、カバーリング回数、PP 繊維の油分、中間材料への機能薬剤付与により、物性の向上が認められることが分かった。

1. はじめに

CFRP は、比強度等の物性が優れ、スポーツ、航空宇宙分野、圧力容器など各種用途で使用されており、近年、CFRP を自動車へ応用する試みが本格的に始まったところである¹⁻³⁾。特に熱可塑性 CFRP は、成形時間の短さ、2 次加工が可能なこと他から注目されている。しかしながら、熱可塑性樹脂は熱硬化性樹脂と比較して、炭素繊維との接着性が劣り、また、熱可塑性樹脂の熔融粘度は、硬化前の熱硬化性樹脂と比較して粘度が高く、炭素繊維束内に樹脂を含浸させることが困難である問題があった。それ故、熱可塑性 CFRP は、熱硬化性 CFRP に比較して高い物性のものが得られにくい。熱可塑性樹脂の中でも特にポリプロピレン(以下「PP」)樹脂は、極性基を有しないため、炭素繊維との接着性が極めて悪く、満足する物性の CFRP が得られず、応用例もほとんどない。PP 樹脂は、軽量で耐薬品性の高い優れた材料であり、現状、自動車で使用されるプラスチック材料の中で最も多く使われている⁴⁾。今後の熱可塑性 CFRP を展望した時に、マトリックス樹脂に PP を使用した CFRP 開発の期待は非常に高い。

そこで本研究では、PP を使用した CFRP において課題となっている接着性、含浸特性を向上させた繊維状中間材料開発の検討を行ったので報告する。

2. 実験

2. 1 マトリックス樹脂繊維、及び炭素繊維

マルチフィラメント熔融紡糸機(中部化学機械(株)ポリマーメイドV)を使用して、表1に示す条件で約800d/36fのPPマルチフィラメント(以下「PP 繊維」)を作製した。PP 樹脂は、これまでの検討で CFRP にした時に高い物性を示した MFR の大きい低粘度のものを使用し⁵⁾、また紡糸油剤は、丸菱油化工業(株)のスピーナーE-71 を使用した。炭素繊維は、繊維本数が多いため含浸特性に課題の多い 12K の炭素繊維、東レ(株)12K (T700SC 12000-50C)を使用した。

表1 熔融紡糸条件

紡糸温度	260℃
口金	36ホール、φ0.35
吐出量	22g/min.
巻き取り速度	250m/min.

2. 2 繊維状中間材料の作製

意匠撚糸機(オゼキテクノ(株) トライスピーン)を使用し、炭素繊維を芯糸として、PP 繊維でカバーリングし、繊維状中間材料を作製した。

2. 3 繊維状中間材料への加工剤付与

薬剤を加えた液体(加工液)中に繊維状中間材料を 30 分間浸漬し、その後風乾した。薬剤は、酸変性PP樹脂のエマルジョン(酸変性樹脂固形分:28%)、及びアルキル系グリシジルエーテル(試薬)を使用した。

2. 4 一方向 CFRP (UD 材) の作製

予め 190℃に加熱した金型に、厚さが1mmの一方向 CFRP 材(以下「UD 材」)が得られるように調整した量の繊維状中間材料をセットし、9.7MPa で 30 分間プレス成形した。圧力を保持したまま金型温度が 30℃以下になるまで冷却して、UD 材を得た。繊維状中間材料は、プレス成形前に減圧乾燥を行った。

2. 5 物性等評価

接着性と含浸特性は、トレードオフの関係になる場合がある。そこで実際に作製した UD 材の物性を、接着性及び含浸特性向上の目安にした。物性評価は 3 点曲げ試験を行うこととし、JIS K 7074 を準用して、サンプル幅 20mm、支点間距離 50mm、試験速度 3.33mm/分で試験した。試験回数は n=4 とした。UD 材の炭素繊維体積含有率(以下「Vf」)は、繊維状中間材料の Vf、プレス金型にセットした繊維状中間材料の投入量、及び得られた UD 材の厚さから計算した。各グラフ中のエラーバーは ±標準偏差である。PP 繊維の油分は、JIS L 1013 溶剤抽出分(メタノール抽出法)により評価した。

3. 結果及び考察

3. 1 中間材料作製条件(カバーリング条件)の検討

図1にカバーリング回数を変化させた時のUD材の3点曲げ強さを示す。カバーリング方法はダブルカバーリングとし、PP繊維の繊維度を調整して、UD材のVfがほぼ一定(64~67%)になるようにした。その結果、カバーリング回数を少なく設定した方が高強度を示すことが分かった。繊維状中間材料を観察すると、カバーリング回数が多いと、炭素繊維がPP繊維によって強く締め付けられ、もともと扁平状の炭素繊維束が円形状に変形し、中間材料が剛直になっていた。断面が円形状に変形したことで樹脂含浸距離が長くなり、また、剛直になったことで樹脂が含浸しにくくなったため、物性が低くなったと考えられる。一方、カバーリング回数を少なくしすぎると、炭素繊維が中間材表面に露出する頻度が高くなり、後の製織時等で中間材のハンドリング性が低下することが考えられた。そこで以降の試験は、適切なカバーリング回数に固定して検討を行った。

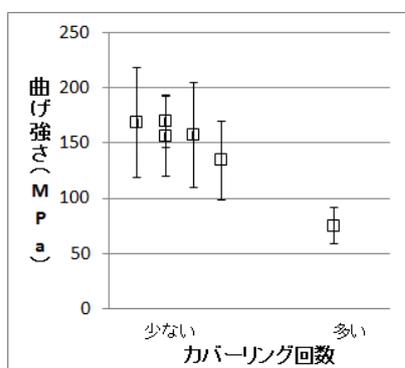


図1 カバーリング回数とUD材の3点曲げ強さ

3. 2 PP繊維の油分の影響

図2にPP繊維の油分を変化させた時のUD材の3点曲げ強さを示す。Vfは64~68%であった。PP繊維作製時の紡糸剤の希釈濃度等を調整し、PP繊維の油分を0.2~2.5%の範囲で調整した。その結果、PP繊維の油分が少ない方が高強度になる傾向を示した。炭素繊維とマトリックス樹脂の界面には、炭素繊維のサイジング剤、合成樹脂繊維の油剤(紡糸剤)が存在している。サイジング剤については、作製したCFRPの物性(接着性、含浸特性)に影響を及ぼすことが知られている。今回、繊維の紡糸剤についても、物性に影響を及ぼすことが明らかとなった。そこで以降の試験では、油分を一定にしたPP繊維を試験に供した。

3. 3 繊維状中間材料への加工剤の付与

図3に繊維状中間材料に薬剤加工した時のUD材の3点曲げ強さを示す。Vfは65~70%であった。軸ラベル中の濃度は、加工液中の薬剤濃度(酸変性PP樹脂エマルジョンについては固形分)である。加工薬剤に酸変性PP樹脂エマルジョンを使用した系については、固形分2.8%において、711MPaの3点曲げ強さを持つUD材が得られた。加工前の3点曲げ強さは472MPaであり、薬剤加工により約1.5倍の曲げ強さの向上が認められた。同様に曲げ弾性率は、111GPaから117GPaへ向上した。一方、アルキル系グリンジルエーテルは、炭素繊維表面

の水酸基と反応して炭素繊維表面がアルキル化されることで、PP樹脂との相溶性向上による物性改良を期待したが、わずかな物性の向上にとどまった。

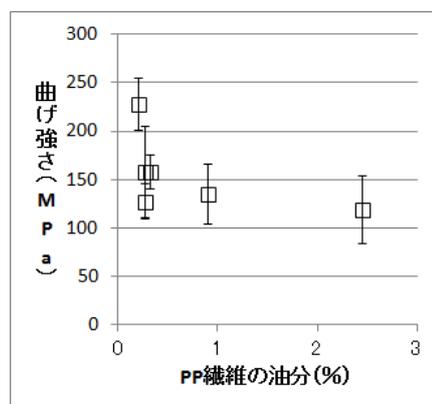


図2 PP繊維の油分とUD材の3点曲げ強さ

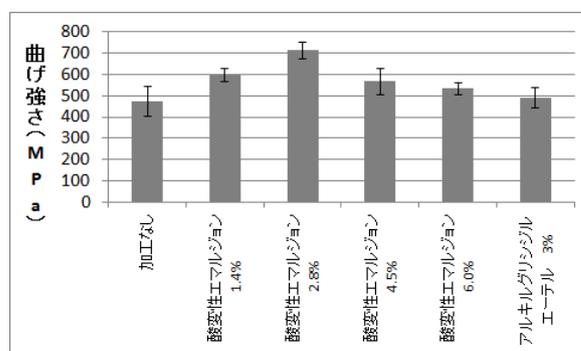


図3 薬剤加工とUD材の3点曲げ強さ

4. まとめ

マトリックス樹脂にポリプロピレン、強化繊維に炭素繊維を使用したFRP用繊維状中間材料について、中間材料作製の際のカバーリング回数、PP繊維の油分、及び中間材料への機能薬剤の加工によるCFRP物性向上の検討を行った。カバーリング回数は少なく、PP繊維の油分は少量の方が高い物性のCFRPが得られることが分かった。また、中間材料への酸変性PP樹脂のエマルジョン付与が物性向上に有効であることが分かった。今後は、その他の加工薬剤について物性向上の可能性を探っていく。

【参考文献】

- 1) 井塚淑夫, 炭素繊維複合化時代への挑戦, 繊維社, 2012
- 2) 【EU】自動車のCO2排出量を規制する規則, 国立国会図書館調査及び立法考査局
- 3) 例えば, サステナブルハイパーコンポジット技術の開発, NEDO, http://www.nedo.go.jp/activities/EF_00038.html
- 4) 保谷, プラスチックスエージ, pp. 61-68, 2014
- 5) 林, 岐阜県産業技術センター研究報告, No.10, pp. 31-34, 2016