

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2報)

林 浩司

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

Koji HAYASHI

マトリックス樹脂にポリプロピレンを使用した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、中間材料への薬剤加工、オゾンマイクロバブル処理により、一方向材の曲げ強度が最大1.6倍に向上する条件を見出した。また、これらの処理を組み合わせることにより、曲げ強さ1,107 MPa、曲げ弾性率131 GPaの物性を持つUD材を作製することができた。繊維状中間材料を使用してニット生地を作製し熱プレス成形することでCFRPニット平板を作製した。CFRPニット平板はCFRP織物平板に比較して、立体成形性に優れていることがわかった。

1. はじめに

炭素繊維強化プラスチック(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など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、また炭素繊維束内に樹脂を含浸させることが困難な問題があった。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(PP)樹脂は、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、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用されている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(繊維中間材)の開発を検討した。昨年度、繊維中間材作製時のPP繊維の油剤量、カバリング条件、及び繊維中間材への薬剤加工について検討を行った⁵⁾。今年度は、昨年度得られた結果を発展させ、薬剤加工等について詳細に検討を行った。また、この繊維中間材を使用したニット生地を作製し、立体成形性について調査検討を行った。

2. 実験方法

2.1 合成繊維、及び炭素繊維

前報と同様の方法により、約800d/36fのPPマルチフィラメント(PP繊維)を作製した⁵⁾。炭素繊維は、12K(東レ(株)、T700SC 12000-50C)、及び3K(東レ(株)、T300B 3000-50C)の糸を使用した。

2.2 繊維中間材の作製

前報と同様の方法により、炭素繊維をPP繊維でカバリン

グすることで繊維中間材を作製した⁵⁾。2.3~2.5項に示す物性向上の検討には12Kの炭素繊維を使用し、2.6、2.7項に示すニット生地、CFRPニット平板の作製、及び立体成形試験には、3Kの炭素繊維を使用した。

2.3 繊維中間材への加工

一定の濃度に希釈した加工剤に繊維中間材を30分間浸漬処理し、乾燥した。繊維中間材には、これまで実施したPP繊維の熔融粘度、カバリング条件等の検討で良好な物性を示したものを使用した⁵⁾。加工剤には、主に繊維加工用として使用されている変性PPエマルジョン2種(A、B)、ポリエチレンワックスエマルジョン1種、ブロックダイソシアネートエマルジョン3種(A、B、C)を使用した。変性PPエマルジョンAは高分子量タイプ、Bは低分子量タイプであり、ブロックダイソシアネートエマルジョンについては、AはTDI系(Toluene diisocyanate)、BはMDI系(4,4'-Diphenylmethane diisocyanate)、CはHDI系(Hexamethylene diisocyanate)である。保護基が解離した後の構造式を図1に示す。

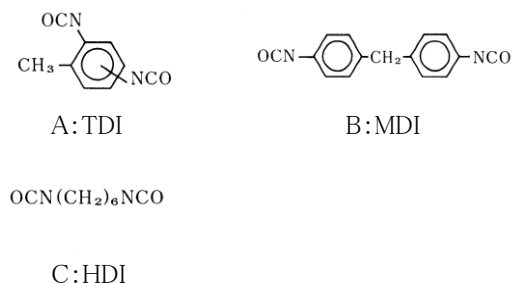


図1 イソシアネートの構造

オゾンマイクロバブル(OMB)処理は、マイクロ・ナノバブル発生装置((株)ナック Foamest)を使用し、水温40°Cで1時間処理した。

2.4 一方向CFRP(UD材)の作製

前報と同様の方法により、繊維中間材を引き揃えて熱プレスを行うことでUD材を作製した⁵⁾。作製したUD材の幅は約20 mm、厚さは約1 mmであった。

2.5 物性評価

前報と同様の方法により、接着性、含浸特性をUD材の三点曲げ試験で評価した⁵⁾。試験回数は4回とし、グラフ中の数値は平均値、エラーバーは±標準偏差を示す。

2.6 CFRPニット平板、及びCFRP織物平板の作製

5ゲージの横編み機を使用し、繊維中間材からゴム編み組織のニット生地を作製した。このニット生地を2枚積層し、190℃において4.9 MPaの圧力下30分間熱プレスを行い、厚さ約2 mmのCFRPニット平板を得た。ナイロン12をマトリックス樹脂とする厚さ0.5 mmのCFRP板 (TEPEX dynalite 206-C200(2)/45% 炭素繊維:3K、綾織)を4枚積層し、190℃において4.9 MPaの圧力下30分間熱プレスを行い、厚さ約1.7 mmのCFRP織物平板を得た。熱プレスには(株)井元製作所の手動油圧加熱プレス機 (IMC-1A46-A)を使用した。

2.7 立体成形試験

2.6項で作製したCFRPニット平板、及びCFRP織物平板を卵型、及び凸型形状に立体成形した。凸型金型は、底面のφ20 mm、高さ15 mm、角度70°の形状とした。それぞれのオス型の外観を図2に示す。あらかじめ金型、及び前述の加熱プレス機を高温に設定しておき、金型に室温のCFRPニット平板、またはCFRP織物平板をセットした後、熱プレス機で一定時間加圧した。室温まで冷却した後、成形品を取り出した(ヒートアンドクール法)。温度は170~190℃、圧力は6.5~22.9MPa、時間は1~15分間で調整した。



図2 立体成形金型(左:卵型、右:凸型)

3. 結果と考察

3.1 繊維中間材の薬剤処理

炭素繊維とマトリックス樹脂の接着性、及び炭素繊維束内へのマトリックス樹脂の含浸特性を向上させるために、繊維中間材を変性PPエマルジョン、ポリエチレンワックスエマルジョン液中に浸漬処理した。それらから作製したUD材の曲げ強さを図3に示す。

初めに変性PPエマルジョンを使用した検討について説明する。これらの加工剤は、ガラス繊維の収束剤として使用されている。試験の結果、A、Bいずれも不揮発分濃度約3%において曲げ強さが最大を示し、その後濃度上昇とともに曲

げ強さは低下した。また、高分子量タイプ(A)の方が、低分子量タイプ(B)のものより曲げ強さが高く、高分子量タイプを使用した場合において、加工前の1.6倍となる最大770.5 MPaの曲げ強さを示した。変性PPエマルジョンはPP分子内に極性基を有し、その極性基部分が炭素繊維表面に存在する水酸基等の極性基と、PP骨格部がマトリックス樹脂(PP)と相溶し、その結果曲げ強さが向上したと考えられる。一方、ポリエチレンワックスエマルジョンについては、濃度上昇とともに曲げ強さは単調に低下した。ポリエチレンは、マトリックス樹脂(PP)と比較的相溶し易いと思われたこと、また、浸漬処理中にエマルジョンが炭素繊維束内部にまで浸透していたことから、接着性、含浸特性とも良好になると期待したが、曲げ強さの向上は認められなかった。曲げ弾性率についても同様の傾向を示した。

これまでの検討で、酸変性樹脂をPP樹脂にブレンド紡糸して繊維中間材を作製することで、UD材の曲げ強さが向上することがわかっている⁶⁾。しかしながらこの方法は、ブレンド紡糸により繊維を特別に作製する必要があった。本手法は市販加工剤を繊維中間材、あるいは布状中間材に処理するものであり、現実的で有効な手法と考えられる。今後、変性PPエマルジョンの酸価等を検討する事でさらに物性が向上する可能性がある。

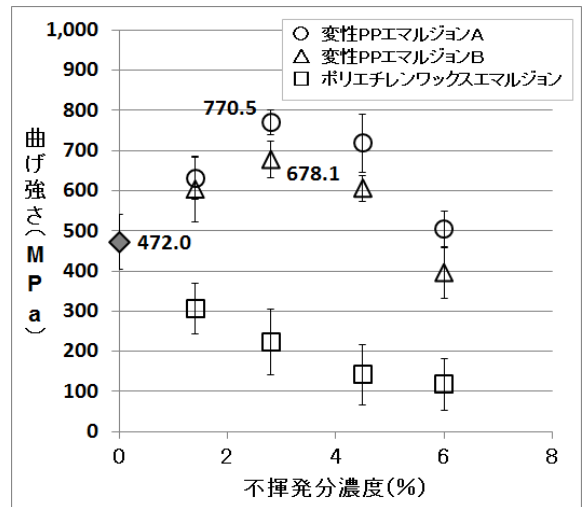


図3 加工液中への浸漬処理と曲げ強さ (I)

繊維中間材をブロックイソシアネート加工液中に浸漬処理し、UD材作製後曲げ試験を行った結果を図4に示す。このブロックイソシアネート加工剤は、2官能基以上のイソシアネート基を有し、加工時は高活性なイソシアネート基が保護されているが、加熱によりブロック部分がはずれて(解離)、反応する。繊維加工においては、繊維と撥水剤等の機能剤を架橋することで、機能剤の洗濯耐久性を向上させる目的で使用されている。本検討で使用した加工剤3種とも、解離温度はUD材作製時の温度(190℃)以下であり、熱プレスにより保護基の解離が進む。試験の結果、BのMDI系が、3種の中では一番高い曲げ強さを示した。曲げ弾性率について

も同様の傾向を示した。MDI系は、タイヤコード等の製造において繊維とゴムとの接着性を向上させる目的で使用されている加工剤で、TDI系、HDI系に比較して反応性が高い。炭素繊維表面に存在する水酸基等と相溶し、その結果、接着性、含浸特性が改善され曲げ強さが向上したと考えられる。一方HDI系であるCは、分子中にメチレン基を有し、マトリックス樹脂(PP)との相溶性が良くなると期待して検討した。高濃度領域で曲げ強さの向上が認められたが、現実的な低濃度領域では効果は認められなかった。

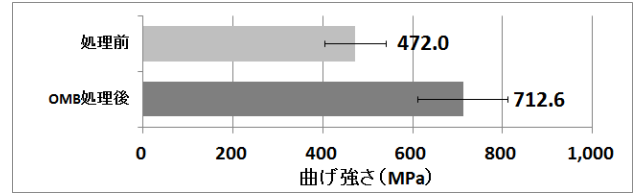


図5 OMB処理と曲げ強さ

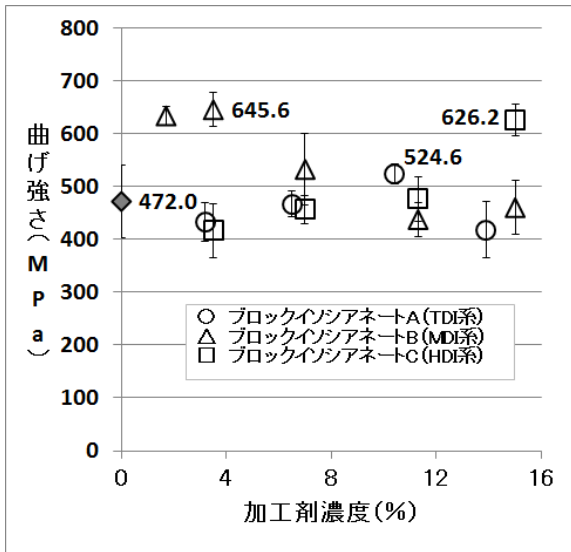


図4 加工液中への浸漬処理と曲げ強さ (II)

3.2 オゾンマイクロバブル処理

繊維中間材にOMB処理を行い、UD材作製後曲げ試験を行った結果を図5に示す。その結果、OMB処理により曲げ強さが向上した。同様に曲げ弾性率も向上した。OMB処理によりPP繊維及び炭素繊維表面が酸化、活性化され曲げ強さが向上したと考えられる。炭素繊維織物、PPフィルムを単独でOMB処理し、それらを積層してCFRP化すると曲げ強さが向上することが武野らにより報告されている⁷⁾。しかしながら、炭素繊維に付着しているサイジング剤がOMB処理により除去され、炭素繊維織物のハンドリング性が極端に低下する問題があった。今回、炭素繊維はPP繊維でカバリングされているため、そのようなハンドリング性の低下は問題にならなかった。また、カバリング数(炭素繊維単位長さ当たりにかバリングしているPP繊維の回転数)に依存するものの、本繊維中間材の様に、炭素繊維とPP繊維が密に一体化されている材料にもOMB処理が有効であることがわかった。さらに、フィルムよりも繊維の方が薄い(細い)ため、マトリックス樹脂側の活性化も進行しやすいと思われる。本方法は、加工薬剤中への浸漬処理と同様、繊維中間材、布状中間材に処理するものである。OMB処理も変性PPエマルジョンの加工と同様、物性向上に有効な手法であることがわかった。

3.3 接着性、含浸特性向上の最適化

以上の検討により、曲げ強さは一定の向上が認められたものの、まだ十分な強さとはいえなかった。そこで、これまで検討したPP繊維への変性樹脂のブレンド紡糸、カバリング条件等の検討と^{5,6)}、今回検討した薬剤加工、OMB処理等を適切に組み合わせることで、更なる物性の向上を検討し、その結果、曲げ強さ1,107 MPa、曲げ弾性率131 GPaの物性を持つUD材を作製することができた。しかしながら、ナイロンの3K織物CFRP(炭素繊維の体積含有率50%程度)の曲げ強さは750MPa程度といわれ、UD材に単純換算すると曲げ強さは1,500MPa程度である。さらなる物性向上に関して、今後の検討事項として課題が残った。

3.4 ニット生地、及びCFRPニット平板の作製

この繊維中間材の特徴を利用したものづくりとして、ニット生地の作製を検討した。炭素繊維は、編成動作時、編機と擦れることで損傷し、ニット生地を満足に作製することができなかったが、炭素繊維がPP繊維でカバリングされることで、炭素繊維と編機との擦れが大きく減少し、適切なゲージの編機を使用することでニット生地を作製することが可能となった。このニット生地を熱プレスして作製したCFRPニット平板を図6に示す(CFRPニット平板の作製では、接着性、含浸特性向上のために検討した前述の処理は実施しなかった)。



図6 CFRPニット平板

3.5 立体成形性

図7にCFRPニット平板を卵型に立体成形した写真を示す。ニットの編み目が立体形状に追従しているのがわかる。図8にCFRP織物平板を成形した写真を示す。凸部中央の炭素繊維が破断しているのが認められる。織物はニット生地と比較して生地の伸縮性が乏しく、CFRP織物平板が無理に変形しようとするあまり炭素繊維に負荷がかかり、繊維が切断

されたと考えられる。CFRPニット平板はCFRP織物平板に比較して立体成形性に優れていることがわかった。図9にCFRPニット平板を凸型に立体成形した写真を示す。より深絞りな形状である凸型にも追従して立体成形することが可能である。

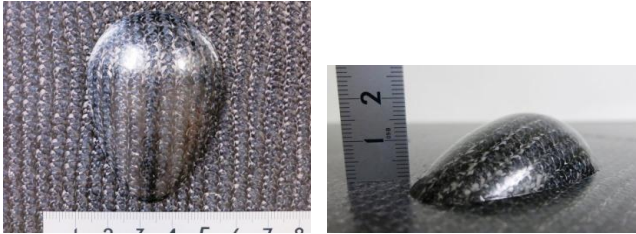


図7 CFRPニット平板の卵型立体成形品



図8 CFRP織物平板の卵型立体成形品



図9 CFRPニット平板の凸型立体成形品

4. まとめ

PPをマトリックス樹脂とするCFRP繊維中間材について、接着性、含浸特性向上の検討を行った。繊維中間材は、炭素繊維を芯糸としPP繊維でカバリングすることで作製した。この中間材を変性PPエマルジョンで処理することで、曲げ強

さが最大1.6倍に向上することを明らかにした。また、OMB処理によっても曲げ強さが向上することがわかった。繊維中間材へのOMB処理はハンドリング性低下の問題がなく、マトリックス樹脂側の活性化にも効果的な可能性がある。また、浸漬処理、OMB処理とも、繊維中間材、布状中間材に処理することが可能であり、工程上も非常に有効な手法であると考えられる。これまで検討した結果を適切に組み合わせ、曲げ強さ1,107 MPa、曲げ弾性率131 GPaの物性を持つUD材を作製することができた。

最後に、繊維中間材を使用してニット生地とCFRPニット平板の作製を行い、立体成形性を評価した。CFRPニット平板は、CFRP織物平板に比較して立体成形性に優れていることがわかった。今後は、接着性、含浸特性を改良して作製したニット生地、及び織物に関する検討を進めていく。

【謝 辞】

本研究を実施するにあたり、マイクロバブル処理にご協力いただきました岐阜大学武野明義教授に感謝いたします。

【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) 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) 保谷敬夫, プラスチックスエージ, pp. 61-68, 2014
- 5) 林浩司, 岐阜県産業技術センター研究報告, No. 11, pp. 21-22, 2017
- 6) 林浩司, 岐阜県産業技術センター研究報告, No. 10, pp. 31-34, 2016
- 7) 武野明義ら, 繊維学会年次大会予稿集, 2G04, 2014