電子線硬化によるテキスタイルコンポジットの作製 (I)

- 平織ガラスクロス複合材料の力学的特性に及ぼす照射線量の影響 -

京都工芸繊維大学先端ファイibro 長田稔子・溝口真知子・仲井朝美・濱田泰以

関西大学工学部 越智光一

Fabrication of EB Cured Textile Composites (I)

- Effect of Total Dose on Mechanical Properties of Plain Woven Fabric Composites -

Toshiko Osada^{*1}, Machiko Mizoguchi^{*1}, Asami Nakai^{*1}, Hiroyuki Hamada^{*1} and Mitsukazu Ochi^{*2}

^{*1}Advanced Fibro-Science, Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto 606-8585, Japan.

^{*2}Faculty of Engineering, Kansai University, 3-35, Yamate-cho 3 chome, Suita-city, Osaka 564-8680, Japan.

Abstract: There are significant advantages to be gained in Electron Beam (EB) processing of composite materials over conventional thermal curing, such as, much shorter cure times than thermal curing, reduced thermal stresses in the cured part. In this study, effects of dose on mechanical properties of EB cured composites were investigated. Tensile testing of EB rayed glass fabric, dynamic mechanical analysis of EB cured resin, and evaluation of interfacial properties were performed. Moreover, tensile testing of EB cured woven fabric composites was conducted. Glass fiber was not affected by rayed dose. The best condition to cure resin was 90kGy, and too much dose caused degradation of resin. Interfacial properties of composites cured with over 90kGy were the same, and good adhesion at interface in composites was observed at 90kGy. Composites cured with 90kGy showed the highest mechanical properties.

(Received 11 June, 2001; Accepted 18 September, 2001)

1. 緒言

現在、主要な構造部材に用いられる複合材料は、ガラス繊維や炭素繊維を強化材、不飽和ポリエステル樹脂やエポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂をマトリックス樹脂としたものが大半である。熱硬化性樹脂は、熱を外部から加えることで硬化反応を促進する。成形は簡便であるが、生産サイクルが長い、寸法安定性に欠ける、熱応力が発生するなどの問題が従来からあった。電子線 (Electron Beam: EB) を用いることで樹脂を硬化させる複合材料成形の研究開発は、加熱硬化によるこれらの問題を克服するものである。

電子線硬化による複合材料は、1980年代のはじめ、フランスの Aerospatiale 社により開発された。その後、カナダの AECL (Atomic Energy of Canada Limited)、1994年からアメリカの CRADA (Cooperative Research And Development Agreement) などが、航空宇宙、自動車などへの応用のために、電子線硬化複合材料の開発に取り組んでいる。

フランスの Aerospatiale 社[1]は、ロケットモーターの生産用として、フィラメントワインディング成形 (FW) において EB 硬化させるラインを設置した。オートクレーブを使用せず、中低温、短時間で硬化でき、さらに低コストの治具を使用したため、製造コストが低減された。CRADA[2]からは、エポキシ樹脂にカチオン系の光開始剤を添加した炭素繊維強化複合材料で、ガラス転移温度が200度以上、力学的特性が加熱硬化型樹脂複合材料と同程度、ボイド体積率が1%以下、吸水性が低い、体積収縮率が2.2~3.4%、極低温、熱サイクル後も優れた特性を有するという報告がされている。また、ガラス繊維強化 EB 硬化複合材料により、T-38 超音速ジェット機の風防ガラスの開発を行っている。さらに、EB 硬化用エポキシ樹脂にゴム、エラストマー、軟化剤、エンブラ等を添加してエポキシ樹脂の破壊じん性の改質を図っている。Science Research Laboratory[3]でも、多くの検討がされてきた。これらの研究においては、10MeV という高いエネルギーで硬化されて

きたが、Guasti らは、低エネルギー (250keV) で FW を行い、厚いサンプルの成形を行った[4]。APCS (Affordable Polymer Composite Structure) [5]は、EB 硬化による航空機用構造物製造のコスト低減を図っている。EB 硬化複合材料の利点に着目した Drzal は、その繊維/樹脂界面の研究を行い、加熱硬化型樹脂と同様の表面処理の必要性、添加する反応開始剤の量、また、照射線量が界面強度に及ぼす影響を報告している[6]。樹脂の硬化過程について報告するものもある[7]。これらの研究成果は大いに評価できるものであるが、樹脂組成と成形条件の最適化や、複合材料の物性、さらに微視的損傷挙動との関係という点では、資料が少ない状況であると認識される。

一方、テキスタイルコンポジットの利点は、near-net shape、すなわち、製品形状に近い形に強化材を形成することにある。そのために、厚肉な製品や、複雑形状を有する製品に対して有効である。テキスタイルコンポジットにおける樹脂含浸工程の多くはレジントランスファーモールドディング (RTM) である。形作られた強化材を型内に設置し、樹脂を注入していくこの方法では、常に未含浸部の発生という問題を抱えることになる。電子線硬化では、電子線を照射するまで樹脂は硬化しないため、含浸に時間的制約がないことから、複雑形状を有するテキスタイルコンポジットの成形には適した硬化方法であるといえる。また、前述のように加熱硬化型樹脂を用いた複合材料の成形では、熱応力の発生が厚肉製品において特に問題となる。電子線硬化は、熱応力が発生しないという利点があるため、厚肉製品に適用されるテキスタイルコンポジットにおいて、成形性という観点で大いに魅力あるものである。

本研究では、複合材料の構成要素である樹脂、繊維、繊維/樹脂界面それぞれの特性に及ぼす電子線照射線量の影響を検討した。繊維/樹脂界面は、4 種類に分類されている[8]。それらは、単繊維まわりの繊維/樹脂界面、繊維束内の繊維/樹脂界面、繊維束まわりの繊維/樹脂界面、積層板の層間の繊維/樹脂界面である。このなかでテキスタイルコンポジットにおいて重要と考えられる繊維束内界面および繊維束まわりの界面特性の評価を行った。これらの結果を総合的に考察し、電子線硬化複合材料の力学的特性に及ぼす照射線量の影響を検討した。

2. 実験方法

2.1 材料

強化材には、0.4wt%のγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (日本ユニカ㈱; エポキシシラン A-187) により処理を施した平織ガラスクロス (日東紡績㈱; WE18W)、マトリックスにはビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (油化シェルエポキシ㈱; エピコート 828) を用いた。さらに硬化促進およびじん性賦与のため、オキセタン樹脂 (東亜合成㈱; キシリレンジオキセタン, XDO) を添加した。これは、4 員環を官能基として持つ樹脂であり、カチ

オンに対して、高い反応性を有する。また、4 員環を有するため、反応後、3 員環を有するエポキシ樹脂よりじん性が高くなると考えられる。しかし、予備実験より、XDO 量が増加すると、硬化物の耐熱性が低下したため、添加は少量とした。触媒には、ヨードニウム塩 (General Electric Company; UV9392C, phenyl- p- octyloxyphenyl- iodonium-hexafluoroantimonate, OPPI) を使用した。使用した材料の構造を図 1 に示す。また、比較のために加熱硬化型樹脂を用いて複合材料を成形した。マトリックスには電子線硬化と同様のエポキシ樹脂を適用し、硬化剤にはトリエチレンテトラミンを 10phr 用い、硬化は室温 48 時間の後、100℃ 2 時間の後硬化を行った。

加熱硬化では、硬化剤のアミノ基がエポキシ基と反応し架橋が進行する。一方、電子線硬化では電子線が照射されると触媒からカチオンが発生し、カチオンは、まず反応が起こりやすいオキセタン基を攻撃し開環させる。開環したオキセタン基はエポキシ基を攻撃し、エポキシ樹脂の架橋が進行する。

Fig. 1 Materials.

2.2 成形方法

樹脂、硬化促進剤および触媒をそれぞれ重量比 95:5:3 の割合で混合し、その混合浴に強化材を浸し、真空雰囲気中で脱泡および樹脂含浸を行い、0.2mm の厚さを持つガラスクロス単層のプリプレグを作製した。この複合材料中のガラス繊維の体積含有率は約 30% である。

電子線は、原子燃料工業㈱熊取照射工場において照射した。電子線加速器はベルギー IBA 社の高エネルギー 10MeV、高出力 200kW の電子線加速器ロードトロン TT300 型[9]を採用した。電子線照射により、単位質量あたりに物質が得

たエネルギーを線量といい、Gy（グレイ）で表される。ここで、 $1\text{Gy}=1\text{J/kg}$ である。一度に照射する線量を多くすると反応が急激に進み、硬化反応による温度上昇が大きくなるため、照射は低線量で数回に分けて行った。表1に電子線照射条件を示す。最初10kGyを3から5回、その後30kGyを4から6回照射した。例えば総線量90kGyの照射には、10kGyを3回、その後30kGyを2回照射した。各照射回ごとに試料を取り出すことにより、10kGyから230kGyまで、照射線量の異なる試料を得た。なお、1回の照射に要する時間は約0.5秒であり、照射回数が最も多い230kGyの照射でも5秒程度ときわめて短い。

Table 1 EB cure condition.

Total dose	Dose per pass	Total pass
10kGy	10kGy×1pass	1pass
20kGy	10kGy×2pass	2pass
30kGy	10kGy×3pass	3pass
60kGy	10kGy×3pass+30kGy×1pass	4pass
90kGy	10kGy×3pass+30kGy×2pass	5pass
120kGy	10kGy×3pass+30kGy×3pass	6pass
150kGy	10kGy×3pass+30kGy×4pass	7pass
180kGy	10kGy×3pass+30kGy×5pass	8pass
230kGy	10kGy×5pass+30kGy×6pass	11pass

2.3 樹脂特性評価

電子線硬化により得られた樹脂硬化物の物性を把握するため、動的粘弾性特性の検討を行った。樹脂試料は、 $30\times5\times2$ (mm) の大きさに切り出した。動的粘弾性特性試験は、Rheogel-E4000 (UBM Co., Ltd) を用いて、周波数 5Hz、昇温速度 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ で行った。

2.4 繊維特性評価

照射による繊維の劣化を検討することが必要であると考えられるが、ガラスクロスそのものを引張試験することにより繊維の劣化を力学的にとらえることは困難である。そこで、これまでに行われている平打組物引張試験 [8] を適用した。ガラス繊維（日本電気硝子；ER575-F165N、直径 $17\mu\text{m}$ 、1000 フィラメント）で作製した25本打ちの平打組物を用い、ガラス平打組物に照射を行った。組物引張試験片は幅15mm、長さ200mm、チャック間距離100mmとし、インストロン万能試験機（Type 4206）を用い、引張速度1mm/minで試験を行った。

2.5 界面特性評価

2.5.1 繊維束内界面評価

織物複合材料の初期破壊は、繊維束内のトランスバースクラックによるものであり、これは繊維束内の繊維/樹脂界面の破壊である [10]。この初期破壊発生点で応力-ひずみ曲線に折れ曲がり点、Knee pointが生じる。この Knee point における応力を初期破壊応力と定義し、これにより繊維束内界面特性の評価を行った。その際、電子線照射量が、表面処理剤に及ぼす影響について検討するため、表面処理を施したガラスクロスに電子線を照射し、加熱硬化型樹脂により加熱硬化させた複合材料について繊維束内界面特性

を評価した。次に、電子線により硬化させた複合材料の繊維束内界面特性を評価した。

(1) 電子線照射線量が表面処理剤へ及ぼす影響

表面処理剤に及ぼす電子線照射量の影響を検討するため、表面処理を施したガラスクロスに電子線照射した。照射したガラスクロス単層を、加熱硬化型樹脂により加熱硬化させ、引張試験を行った。試験片はスパン間80mm、幅20mmとし、試験片端部にアルミニウム製のタブを設けた。引張試験はインストロン万能試験機（Type 4206）を用い、引張速度1mm/minで行った。

(2) 電子線照射線量が繊維/樹脂界面特性へ及ぼす影響

電子線により硬化した複合材料の界面特性に及ぼす電子線照射量の影響を検討するため、ガラスクロス単層材を電子線硬化させ、引張試験を行った。試験片はスパン間80mm、幅20mmとし、試験片端部にアルミニウム製のタブを設けた。引張試験はインストロン万能試験機（Type 4206）を用い、引張速度1mm/minで行った。

2.5.2 繊維束まわりの界面評価

電子線硬化複合材料の繊維束まわりの繊維/樹脂界面特性におよぼす照射線量の影響を検討するため、繊維束交差部引き抜き試験 [8] を適用した。図2に試験片および中央部の拡大図を示す。試験片中央の交差部のみを残すように加工した試験片を用い、引張試験を行うことで、対象とする試験片中央部の繊維束交差部のたて繊維束およびよこ繊維束の間に破壊が生じる。この際生じる初期破壊応力により評価を行った。

Fig. 2 Fiber bundle pull-out specimen.

2.6 複合材料引張特性評価

照射条件が複合材料の物性に及ぼす影響を調べるため、ガラスクロス単層材の引張試験を行った。試験片はチャック間80mm、幅20mmとし、試験片端部にアルミニウム製のタブを設けた。引張試験はインストロン万能試験機（Type 4206）を用い、引張速度1mm/minで行った。走査型電子顕微鏡（日本電子㈱；JSM-5200）を用いて破断後の試験片を観察した。

(a) Tensile modulus

(b) tan δ

Fig. 3 Dynamic Mechanical Analysis.

Fig. 4 Temperature at tan δ peak.

Fig. 5 Load-displacement curves of EB rayed braided fabric.

3. 実験結果

3.1 樹脂特性

図 3 に、得られた硬化物の (a) 弾性率、(b) 損失正接 ($\tan \delta$) の温度依存性、図 4 に $\tan \delta$ のピーク温度と照射線量の関係を示す。照射線量の少ない 60kGy までの硬化物は図 3 (b) に●で示すように $\tan \delta$ のピークが 2 つ存在する。1 つ目のピークは、電子線により硬化した部分がゴム領域へと変化したため生じた弾性率の低下である。その後、分析中に加わる熱により未反応部の架橋が進行するため、弾性率は増加する。熱により架橋した部分が 200°C 近傍でゴム領域へと転じるため、弾性率が低下し、2 つ目のピークが現れることになる。すなわち、60kGy 以下では照射線量が不十分であり、未反応部が多く存在していることを意味している。一方 90kGy 以上照射したものはピークが 190°C 付近に 1 つだけ見られることから、完全に網目が形成され、硬化していると考えられる。しかし、図 4 に示されるように 90kGy 照射したものと比較して、150kGy 照射した試料においては損失正接のピーク温度、すなわち T_g が若干低下した。

3.2 繊維特性

図 5 に各照射線量における荷重-変位曲線を示す。照射線量によって線図に大きな変化はなく、最大荷重においてもほぼ同程度であることから、230kGy までの線量においては、電子線照射による繊維の劣化は生じていないと考えられる。

3.3 界面特性

3.3.1 繊維束内界面評価

(1) 電子線照射線量が表面処理剤へ及ぼす影響

図 6 に、代表的な引張応力-ひずみ曲線を示す。線図の初期に Knee point が観察された。Knee point より算出した初期破壊応力と照射線量の関係を図 7 に示す。また、同時に最大応力も示す。照射クロスの加熱硬化試験片では、線量に関わらず初期破壊応力はほぼ一定であった。したがって、ガラス繊維の表面処理は照射線量の影響を受けないことが明らかである。

(2) 電子線照射線量が繊維/樹脂界面特性へ及ぼす影響

図 8 に初期破壊応力と照射線量の関係を示す。60kGy まで (図中網掛け部分) は樹脂が十分硬化していないことが明らかとなったため、考慮していない。90kGy 以上では初期破壊応力は一定の値を示した。

3.3.2 繊維束まわりの界面評価

図 9 に、繊維束交差部引き抜き試験より得られた初期破壊応力と照射線量の関係を示す。初期破壊応力は照射線量によらずほぼ一定の値を示した。

3.4 複合材料引張特性

図 10 に応力-ひずみ曲線を示す。10kGy は樹脂が十分硬化していないため、弾性率、強度ともに低い値を示している。90kGy では、弾性率、強度ともに高かった。150kGy は 90kGy より弾性率、強度ともに低下し、破断ひずみが小

Fig. 6 Stress-strain curves of EB rayed fabric / thermal cured composites.

Fig. 7 Properties of EB rayed glass cloth composites.

Fig. 8 Initial fracture stress of EB cured composites.

Fig. 9 Relationship between initial fracture stress and dose.

Fig. 10 Stress-strain curves of EB cured composites.

Fig. 11 Relationship between tensile properties and total dose.

さくなくなった。図 11 に、照射線量と弾性率、強度および破断ひずみの関係を示す。照射線量が少ない場合、強度、弾性率、破断ひずみともに低い値を示している。90kGy 以上で弾性率はほぼ一定の値を示し、強度および破断ひずみは 90kGy で最大値を示したのち低下した。図 12 に破断面の SEM 写真を示す。樹脂が硬化していない 10kGy においては、繊維表面には何も付着していなかった。90kGy ではハックルが観察され、繊維/樹脂間の接着が良いことがわかる。一方、150kGy ではハックルも観察されるが、繊維束上に樹脂が付着していたことから、破壊は樹脂中でぜい性的に起こったと考えられる。

4. 考 察

樹脂の熱機械的特性試験の結果、照射量が 60kGy 以下の少ない試験片では樹脂が十分硬化していなかった。そのため、複合材料の物性も低い値を示している。照射量が増加すると樹脂の硬化が進み、90kGy において硬化が完了した。この点で、力学的特性は最大値を示した。しかし、150kGy では T_g が低下していることより、照射によって樹脂の劣化、すなわちぜい化が生じていることが予測される。過剰な電子線により樹脂がぜい化するため、破断ひずみが小さくなり、強度の低下が起こると考えられる。これらの知見は、破断後の SEM 写真からも裏付けられるものであり、樹脂がぜい性的である場合、損傷発生箇所が異なることを示唆している。

初期破壊応力は、90kGy 以上照射した試料で一定の値を

(a) 10kGy

(b) 90kGy

(c) 150kGy

Fig. 12 SEM photographs of fracture surface.

示したため、電子線照射量は初期破壊応力には影響を及ぼさないことが明らかとなった。すなわち、界面特性は電子線照射量の影響を受けないことが明らかとなった。繊維および表面処理剤、繊維束内、繊維束まわりの界面特性は電子線照射による影響を受けないことを考慮すると、樹脂特性が複合材料の物性に大きく影響を及ぼすと考えられる。

5. 結 言

電子線硬化をテキスタイルコンポジットの成形の一例としてガラスクロス単層材に適用した。電子線照射による繊維、樹脂、および繊維/樹脂界面の特性の変化を明らかにし、電子線硬化複合材料の力学的特性に及ぼす影響を検討した。

電子線照射による繊維の劣化およびガラスの表面処理

の劣化は見られなかった。繊維束内、繊維束まわりの界面特性評価の結果、初期破壊応力は一定であり、界面特性は電子線照射量による影響が見られなかった。

樹脂の硬化には最適な照射線量が存在し、その最適照射線量で成形した複合材料の特性が最も高い値を示した。また、樹脂の特性が変化すると損傷発生箇所が変化することが示唆された。これより、樹脂の特性が複合材料の特性に大きく影響を及ぼすことが明らかとなった。

文 献

1. K.Kamimura, P.Parrot, *Journal of the Japan Society for Composite Materials*, **22**, 2, pp.41-44, (1996).
2. Janke, Christopher J. Dorsey, George F. Havens, Stephen J. Lopata, Vincent J. Electron beam curing of epoxy resins by cationic polymerization, *International SAMPE Symposium & Exhibition*, pp.197-206, (1996).
3. C. A. Byrne, D. L. Goodman, G. R. Palmese, J. M. Sands and S. H. Mcknight, *Proceedings of SAMPE 2000*, pp.2187-2199, (2000).
4. Guasti, F. Rosi, E, *Composites - Part A: Applied Science & Manufacturing*, p 965-969, (1997).
5. Yen. Anna. Vastava, Ram, *International SAMPE Symposium and Exhibition (Proceedings)*, SAMPE, Covina, CA, USA. p 498-508, (1997).
6. L. T. Drzal, M. J. Rich and E. K. Drown, *Proceeding of the American Society for Composites*, pp.539-548, (1999).
7. F. Boursereau, J. M. Dupillier, G. Larnac and D. Roussel, *Proceedings of SAMPE 2000*, pp.2235-2248, (2000).
8. A.Nakai, T. Osada, H. Hamada and N. Takeda, *Composites part A*, **32**, 487-498, (2001).
9. A.Herel, Y.Yongen, *Hosyasenn to Sangyo*, **78**, pp.27-31, (1998).
10. T.Osada, T.Shimizu, A.Nakai, and H.Hamada, *Proceeding of 30th FRP Symposium*, pp.305-306, (2001).