複合材料用マトリックス樹脂としてのエポキシ アクリレート樹脂の特徴的反応と複合材料特性†

好 満 芳 邦* 下 原 伊 智 朗** 大 橋 俊 彦**
坂 田 純 一*** 寄 橋 昭****

Effect of Chemical Composition of Epoxy Acrylate Resin Matrix on Composite Property and Its Peculiar Reaction

by

Yoshikuni YOSHIMITSU*, Ichiro SHIMOHARA**, Toshihiko OHASHI**
Junichi SAKATA*** and Akira YORIHASHI****

Epoxy acrylate resin has the advantages of toughness and corrosion resistance as a matrix resin of composites. Also it has been recognized as a compatible resin system for the matrix of CF/GF hybrid composites. In this study, some epoxy acrylates were synthesized from bis-phenolic epoxy oligomers and methyl methacrylic acid and were modified with diisocyanates to study the effect of chemical composition of resin systems on composite properties. With increasing epoxy oligomer's n value, interlaminar strength increased in CFRP and CF/GF hybrid laminates. In addition, some peculiar chemical reaction seemed to occur at the interface of carbon fiber with isocyanate modified resin systems, which indicates a possibility of creating a new high strength CF-composite from unsaturated resin systems.

Key words: Epoxy acrylate, Composite, Hybrid, CF, GF, ILSS, Impact, Mechanical property, Modification, Diisocyanate

1 緒 言

エポキシアクリレート樹脂(ビニルエステル樹脂)は、高度な耐食性以外に、CF/GF ハイブリッド複合材料用マトリックスとしての有用性が認められている^{1),2)}。しかし、不飽和ポリエステル樹脂に比べて、その化学的組成と複合材料特性に関するデータが少ない。そこで、樹脂の合成から実験を行なった。一般的なビスフェノール A 系エポキシオリゴマーをメチルメタクリル酸と付加縮合させて得られるエポキシアクリレートについて、オリゴマーとしての n 値を 0~2 まで採用した。さらに、プレポリマー間をリンクさせる目的でジイソシアネート(MDI)変性させたものについて、CF, GF, CF/GF 系複合材料用マトリックスとしての特性について検討した。樹脂単身の特性は、 n 値を振らした場合、化学構造から予想したとおりの傾向を認めたが、MDI 変性の場合には、特に耐熱性としての熱変形温度の上昇が顕著であった。複合材料特性については、ガラス繊維系で n 値および MDI 変性による効果は認められなかったが、炭素繊維系では n

値の増加に伴って特性の向上が認められた。さらに、MDI 変性による特性の向上については、衝撃特性を除いて顕著な効果を認めた。炭素繊維/ガラス繊維ハイブリッド材料系では、いずれも顕著な効果を認めなかった。それぞれの繊維の特性および表面処理機構の差異等がその原因と考えられる。

2 実 験 方 法

2・1 エポキシアクリレート樹脂の調整と MDI 変性

2・1・1 エポキシアクリレート樹脂組成物 エピビス系エポキシオリゴマーについて、 $n=0$ および 2 のものを用いて合成したエポキシアクリレートプレポリマーのスチレン溶解樹脂(一般的なモル比 1:4; 以下 EPA と略称)を調整し、 $n=1$ については $n=0$ および $n=2$ の 1:1 混合物として実験に供した。基本的な化学構造を Fig. 1 に示す。硬化用触媒(有機過酸化物)を 1% 添加後、中温で硬化させた硬化体を作成して、熱変形温度および機械的特性を評価した。樹脂硬化体作成条件は次に示すとおりである。

† 原稿受理 平成 3 年 5 月 18 日 Received May 18, 1991

* 正 会 員 広島県立西部工業技術センター 〒737 呉市西中央, Western Ind. Res. Inst. of Hiroshima, Nishi-chuo, Kure, 737

** 広島県立西部工業技術センター 〒737 呉市西中央, Western Ind. Res. Inst. of Hiroshima, Nishi-chuo, Kure, 737

*** マナック(株) 〒720 福山市郷分町, Manac Inc., Goubun-cho, Fukuyama, 720

**** (株)ダイクレ 〒739-01 東広島市八本松町, Daikure Co. Ltd., Hachihonmatsu-cho, Higashihiroshima, 739-01

Fig. 1. Chemical structure of epoxy acrylate in this study.

n 値: 0, 1, 2

触媒: BPO, *t*-butyl peroxy-2-ethylhexanoate,
t-butyl peroxy-pivalate (各 1 % 添加)

硬化条件: 80°C×2 h, 後硬化 120°C×2 h

なお, 触媒の違いによる差は認められなかったもので, 主として, *t*-butyl peroxy-pivalate を用いて作成した硬化体を実験に供した。

2・1・2 イソシアネート変性エポキシアクリレート樹脂 EPA の所定量にジイソシアネート (MDI) を EPA の OH 当量に対する NCO 当量として 0~100 % 段階的に添加して硬化させたものについて, 熱変形温度, 曲げ試験等の各種特性の変化を追跡した。処方としては, EPA 100 部に硬化剤 (*t*-butyl peroxy-pivalate) 1.0 部, 所定量の MDI を添加・混合し, 真空脱泡後, 注型して, 80°C×2 h にて硬化後 120°C×120 分アフターキュアして実験に供した。

2・2 ハイブリッド積層板

2・2・1 ENF 試験片用積層板 前回複合 ENF 試験片による層間破壊じん性試験による複合材料の層間破壊挙動について報告したが³⁾, そこで採用した積層構成を採用した。ただし, ガラス繊維基材についてはチョップドストランドマットに代えて炭素繊維基材と同等の積層厚さを有する平織物を採用した。それらの詳細については Table I に示すとおりである。ガラス繊維平織を GFCL, 一方炭素繊維平織を UDCF と略称する。 n 値 0, 1 および 2 の EPA に中温硬化用触媒を所定量添加混合したものおよび EPA の OH 当量に対して, 0.6 NCO 当量の MDI を添加混合した樹脂系について, Table I に示す 4 種類の構成品を湿式積層した後, 成形圧力 0.7 MPa, 温度 120°C×60 分

Table I. Compositions of laminates.

Laminate	Compositions of laminate**
GFCL*	Glass fiber yarn plain cloth (GFCL) 14 plies
UDCF*	Unidirectional carbon fiber (UDCF) 14 plies
Hybrid A	UDCF 6 plies/UDCF・GFCL/UDCF 6 plies
Hybrid B	UDCF 6 plies/GFCL・GFCL/UDCF 6 plies

*: Laminate with single fiber cloth.

** : GFCL: FECR2521, UDCF: TR000-6910.

間熱プレスして積層板を作成した。積層板の板厚は 2.9 mm±0.15 mm, V_f は 44±2% であった。

2・2・2 ハイブリッド積層板 エポキシオリゴマー n 値を 1.4 に固定したエポキシアクリレートを用いて, MDI 変性の有無とその CF/GF ハイブリッドマトリックスとしての効果を検討するため, 炭素繊維体積率を段階的に変えたハイブリッド積層構成を採用した。一方炭素繊維織物を用いた場合引張試験が困難であったため, 前記一方炭素繊維織物と同一の目付け量を有する直交平織物 (以下 CFCL と略称) および前記ガラス繊維直交平織物 GFCL を使用した。基材構成は, 基本的に, (CFCL/GFCL _{n}) _{m} +CFCL で表される, Table II に示す 6 種類の積層構成とし, 2・2・1 と同様に成形後実験に供した。ただし, 積層数がそれぞれ異なるため, スーパーは 2 mm として, 成形厚さは成形圧力 0.7 MPa の一定下で任意とした。なお, Table II の厚さおよび繊維体積率は, 無変性および変性樹脂を用いたものすべての結果を範囲で表示したものである。

2・3 複合 ENF 試験片の C スキャン超音波探傷装置による予備き裂先端位置の定量化

層間破壊じん性試験における予備き裂先端の形状・位置を認識する手法として超音波 C スキャンの有効性について前報で報告したが, 試料およびプローブの微妙な位置調整が難しいため, 計測に多くの時間を費やした。それを改善する手法として, 寸法既知の小片を対照板としてゴムバンドにより試料に取り付け, 微妙な試料面の角度のずれによる計測データの誤差を試験片ごとに補正した。き裂先端の特定に関しては, じ

Table II. Compositions of (CFCL/GFCL _{n}) _{m} +CFCL hybrid laminates.

No.	m	n	Composition*	Thickness (mm)	V_f of GF	V_f of CF
(A)	—	—	GFCL ₁₄	2.60±0.05	35.3	—
(B)	1	14	CFCL/GFCL ₁₄ /CFCL	2.35±0.10	35.7±0.5	8.0±0.2
(C)	4	3	(CFCL/GFCL ₃) ₄ +CFCL	2.57±0.05	27.7±0.4	18.0±0.2
(D)	5	2	(CFCL/GFCL ₂) ₅ +CFCL	2.50±0.05	23.8±0.1	22.2±0.1
(E)	8	1	(CFCL/GFCL ₁) ₈ +CFCL	2.60±0.05	17.5±0.2	31.0±0.5
(F)	—	—	CFCL ₁₄	2.65±0.10	—	56.0±3.0

*: GFCL: FECR2521, CFCL: CF roving cloth TR000-3110.

ん性試験終了後破面の色調の違いからき裂先端を特定できる, 一方向 CFRP (プリプレグ材) 試験片を用いて, 計測周波数および利得 (Gain) を変えて計測し, 目視計測値と対比させることで手法の精度を確認した. 同時に試料の透過減衰量を対照プレートと対比することで非き裂領域の材質の健全性を評価した. 良好な試験片のみ G_{HC} の計測に供した. (計測周波数: 任意, 走査ピッチ: X 軸 0.1 mm, Y 軸 0.5 mm, Gain: 試料中最高透過率を 80% に固定)

2・4 積層板の機械的特性試験

ENF 試験片用積層板および炭素繊維織物体積率を段階的に変えたハイブリッド積層板については, 前者で層間破壊じん性試験を行なったほかは, 共通試験として, 層間せん断試験, 引張試験, 曲げ試験, および衝撃試験を行なった. 衝撃試験を除いて規格化された試験方法に準じて実施した. 衝撃試験については, 予備的にはアイゾッド等の曲げ衝撃等も行なったが, 積層板の基材構成に敏感であると考えられる打抜衝撃試験を採用した. 試験条件によって大きくバラつくため, 予備検討で確認した, ほぼ面内曲げモードに近い領域である支持径/試験片厚さ比が 40 付近になる条件を選択して行なった. 試験条件として, 打撃ポンチ先端直径 12.7 mm, 打撃速度 6 m/s, 支持径 99.6 mm を採用した.

3 実験結果と考察

3・1 各種オリゴマーから成る EPA の特性

EPA の合成原料であるエポキシオリゴマーの n 値と樹脂硬化物および MDI のイソシアネート当量を振らせた場合の熱変形温度 (HDT) および曲げ特性の関係を Fig. 2 に示す. 骨格末端に架橋点があるため骨格分子を大きくするだけ, 成形収縮率およびフレキシビリティ等の特性が向上する. 反面, 剛性や熱変形温度が低下する. バランスのとれた特性とその再現性を得るためには, n 値の最適化⁴⁾と同時に分子量分布の狭い樹脂の合成が必要である. Fig. 2 の結果は大変異

Fig. 2. Characteristics of neat resin added MDI.

味深い. MDI 変性は機械的特性に関しては顕著な効果は認められなかったが, 熱変形温度については大幅に上昇している. 成形作業前の樹脂配合時に MDI を添加混合すればよいので簡単に現行工程に採用できる. IPN を RIM に適用する場合と同様である⁵⁾. しかし, 先に常温硬化型の硬化触媒として MEKPO を用いた例を発表したが⁶⁾, Fig. 2 の結果と傾向が大きく異なる結果を与えている. MDI と MEKPO との反応がある濃度域から顕著となり特性を低下させるためと考えられる. したがって, MDI と反応しない触媒系の選択が重要である.

3・2 EPA の化学的組成と複合材料特性

各種積層板により多くのデータを収集したが, ここでは顕著な示唆を与える項目を積層板それぞれについてまとめて報告する. 一方向 CF 系積層板について

Fig. 3. Ultrasonic scanning graphs of ENF test specimens (frequency: 5 MHz, X axis: 0.1 mm, Y axis: 0.5 mm pitch).

Fig. 4. Determination of precrack length in ENF TP by ultrasonic C-scan.

は G_{nc} および層間せん断強度 (I.L.S.S.) に絞り、炭素繊維体積率を変化させたハイブリッド積層板については、I.L.S.S., 引張特性, 曲げ特性, および衝撃特性について取り上げて考察したい。

3・2・1 一方向CF系積層板

(1) ENF試験片の超音波Cスキャン

ENF 試験片の予備き裂長さを計測する目的で、試験片端末からき裂先端までの距離およびき裂先端の幅方向での形態を評価した。Fig. 3 にその一例を示す。Fig. 3 中白 ⇒ 黒は減衰率 100 ⇒ 0% のレベルを示している。白い領域ははく離領域を示している。Fig. 3 (a) は UDCF/EPA ($n=0$) を計測した例であるが、広い領域にわたって透過性が良好であり、健全材として評価できるが、一部に減衰率 40~60% の部分が認められた。き裂先端位置計測精度については、CFRP (プレプレグ材) の目視計測値と対比した結果を Fig. 4 に示す。周波数が高いほど、計測精度が良好であるが、試料中減衰が大きいため、試料によっては計測周波数の制約を受ける。周波数が低い場合でも Gain を若干振らせて近傍の計測結果を平均化することで精度を検出限界 0.1 mm で保証可能であった。Fig. 3 (b) はハイブリッド B の例であるが、UDCF に比較して減衰が大きく Gain を 10 dB 上げて得られた情報である。非き裂領域は同一材質の対照プレートより減衰が大きく、かつき裂先端もぎざぎざしており、部分のはく離を含めて不安定な状態を示した例である。MDI 変性の試験片は、微量の吸湿水分および遊離酸との反応によって生じた発泡による微小ボイド群のため減衰が非常に大きく C スキャン計測が不能であった。EPA 樹脂は、硬化前、親水基 -OH からくる親水性を有するため、貯蔵および成形工程中に空気中の水分による吸湿および遊離酸の存在を最小化することが肝要である。

Fig. 5. G_{nc} of UDCF, Hybrid A, and B with increasing oligomer n value.

(2) 層間破壊じん性値 G_{nc}

エポキシオリゴマーの n 値の増大と層間破壊じん性値 G_{nc} の関係を Fig. 5 に示す。層間の特性は成形条件および界面状態等多くの要因に影響を受けやすいと考えられるため、相対的なものとして考察したい。UDCF 相互およびハイブリッド A の UDCF/GFCL 層間は同程度に敏感であることが認められた。ハイブリッド A における $n=0$ の試験片ははく離領域が大きく計測不能であった。GFCL/GFCL 層間を有するハイブリッド B はハイブリッド A と異なって n 値に鈍感でほぼ同レベルの G_{nc} を示した。その理由として硬化過程で成形収縮により生じるひずみエネルギーを吸収しうるレベルによる差が表れていると考えられる。

(3) 層間せん断強さ

GFCL を除く UDCF, ハイブリッド A, およびハイブリッド B は曲げ剛性がほぼ同一で、しかも中心軸の繊維層間の種類が、UDCF/UDCF, UDCF/GFCL, および GFCL/GFCL に分かれている。それぞれの差異が Fig. 6 のプロットによく表れている。 n 値の影響を受けやすいのはハイブリッド A である。

Fig. 6. I.L.S.S. of GF plain cloth, hybrid (A, B) and UDCF laminates.

Fig. 7. I.L.S.S. of [(CFCL/GFCL)_{n+m}+CFCL]/EPA laminates and MDI modification effect (CFCL, GFCL: plain cloth).

が, EPA に MDI を添加した場合, 様相が一変する。いずれの積層体も n 値の影響を強く受ける。特に UDCF が存在する積層体はいずれも強度レベルが高く, 特異な現象の発現が見られる。この現象については他の特性とも関連するため後述したい。 $n=0$ の EPA は分子量が小さくウレタン架橋を生じた場合, 成長した分子がコイル化する可能性が報告されており, マトリックスのぜい化が生じやすいため, これより高い分子量のプレポリマーを採用することが望ましい。 n 値としては高いほど好ましいが, プロセッシング上の制約もあるため, 総合して n 値=1.4 以下を積層板に適用した。

3・2・2 炭素繊維/ガラス繊維体積率別ハイブリッド積層板 (CFCL/GFCL)_{n+m}+CFCL で表される積層板の m および n を変えてそれぞれの繊維体積率を可変とし, 代表値として炭素繊維体積率を採用した。

(1) 層間せん断強さ

Fig. 7 に体積率に対応した層間せん断強度のプロットを示す。白抜き (Blank) はオリゴマーの n 値が 1.4 の EPA をマトリックスとしたものであり, 黒塗り (Filled) は MDI 変性した EPA をマトリックスとしたものである。以降機械的特性に関する結果はすべて同様のまとめ方を行なっている。Fig. 中の (A) 等の記号は Table II に示す試験片 No. を記載したものである。MDI 変性をしない場合は, GFCL/GFCL 層間の特性が高く, CFCL 層が関与する層間の特性は低下の傾向にある。それぞれの領域では比較的安定した値を示している。一方, MDI 変性を行なった場合は CFCL 体積率の増加にともなって特性が向上して, オール CFCL で最大となる。ここでも, MDI 変性の効果が顕著である。

(2) 引張特性

繊維強化複合材料の引張特性は主に補強用繊維の分

Fig. 8. Tensile properties of [(CFCL/GFCL)_{n+m}+CFCL]/EPA laminates and MDI modification effect (CFCL, GFCL: plain cloth).

Table III. Tensile elongation at break of CF/GF hybrid laminates with different CF volume.

Laminate	EPA*1		EPA-MDI*2	
	Vcf*3 %	δ *4 %	Vcf*3 %	δ *4 %
(A)	0	3.24	—	—
(B)	7.8	3.14	8.1	3.33
(C)	17.8	2.98	18.2	3.29
(D)	22.1	2.51	22.3	3.31
(E)	30.6	3.33	31.4	3.02
(F)	53.3	2.68	59.1	2.21

*1: Epoxy acrylate resin system.

*2: MDI modified EPA.

*3: Volume fraction of CF cloth.

*4: Tensile elongation.

担であるため, 繊維体積率にほぼ比例する。ハイブリッド構成中の炭素繊維体積率で特性値をプロットしたものを Fig. 8 に示す。MDI 変性した場合が若干良好な引張特性を示すが, 大きな差は認められない。ここで注目すべき現象として, σ_{TL} で表示した弾性限界点での応力が MDI 変性のオール CFCL の場合変性なしに比べて非常に高く, 最高荷重点応力に近い値を示していることである。CF/GF ハイブリッド材の場合は MDI 変性に関係なく低い弾性限界点応力をしてぜい性材料の範囲から逸脱してしまう可能性がある。

引張破断伸びについては, 結果を Table III に示す。CFCL の体積率が增大するにつれて 3.2~2.2% まで低下する。変性なしの場合バラツキが大きいのに対して MDI 変性の場合 CFCL 体積率に対応した伸び率の低下を示している。

Fig. 9. Flexural properties of [(CFCL/GFCL)_{n/m} + CFCL]/EPA laminates and MDI modification effect (CFCL, GFCL : plain cloth).

(3) 曲げ特性

CFCL 体積率の増加に伴う曲げ弾性率、曲げ強度および弾性限界曲げ応力のプロットを Fig. 9 に示す。曲げ弾性率は引張弾性率と異なって、CFCL の低体積率領域で立ち上がる傾向があり、曲げを主として受ける場合、低体積率の CF の適用でかなりの特性が得られることと体積率を増加させても、特性はそれに比例して向上しないことを示している。曲げ強度に関しては、変性なしで CFCL 体積率の増大に伴ってむしろ低下する傾向が認められるのに対して、MDI 変性の場合立ち上がりは強度が低いが、CFCL 体積率の増加とともに向上してオール CFCL では変性なしの特性の 2 倍近い強度を示す。弾性限界点応力も引張強度と同様に高く、異なった現象を示すことを認めた。

(4) 高速打抜衝撃特性

実用的な見地から面を打抜く計装化衝撃試験が材料の衝撃挙動をよりうまく表すであろうと考えて、この手法を取り上げた。しかし、試験片および試験条件によってデータが相当振れるため、安定かつ再現性のある試験条件をあらかじめ検討した。その結果、面内曲げモードと考えられる領域での衝撃挙動を比較することとした。データのまとめ方も問題があるが、円形支持具で支持された内側の試験片体積で除した値を採用した例もあり、また周辺固定の円盤中央に集中荷重がかかる場合の静的計算式を適用した例⁸⁾があるが、筆者等は、単に、計測データを試験片厚さで除した値を採用した。厚さ変動が大きい場合でも（支持径/試験片厚さ）比を 40 付近にとれば、ほぼ一定した試験結果が得られる。得られた最大荷重およびトータルエネルギーを試験片厚さで除したプロットを Fig. 10 に示

Fig. 10. Penetrating impact behavior of [(CFCL/GFCL)_{n/m} + CFCL]/EPA laminates and MDI modification effect (CFCL, GFCL : plain cloth).

す。他の静的特性と異なって、変性なしのものが CFCL 体積率の広い範囲で MDI 変性品より良好な特性を示した。MDI 変性品は CFCL 体積率による衝撃特性の変化が小さいことを認めた。このことは、MDI 変性による材料のぜい化が原因と考えられる。さらに、MDI 変性品がガラス繊維との親和性が弱いことも考えられる。実験の結果から耐衝撃性については変性なしのものがより効果的であると認められた。こうした MDI 変性に伴った特殊な現象は炭素繊維の表面処理

Fig. 11. Estimated chemical reaction process between MDI and surface finishing agent (epoxy) of CF.

およびエポキシコーティング剤と MDI との化学的反応によるものと考えられる。Fig. 11 に推定される界面化学反応の機構について示す。このように考えると生じた現象が矛盾なく説明できる。つまり、MDI 変性は炭素繊維の表面処理を変えることなく、現行のエポキシ樹脂用の処理のまま、十分に優れたマトリックスとして使用できることを実証できた。他の不飽和ポリエステル樹脂においても、副成反応の影響がなければ、同様な現象が生じる可能性は高い。

4 結 言

エポキシアクリレート樹脂の合成原料であるエポキシオリゴマーの n 値および樹脂系の MDI 変性が複合材料特性に及ぼす影響を中心に検討した。樹脂硬化物の特性は n 値が増大すると強度・じん性ともに向上し、また、MDI 変性によって耐熱性が大きく向上することを認めた。ガラス繊維単独の複合材料は n 値および MDI による架橋に鈍感であったが、炭素繊維系複合材料は、 n 値に対して G_{nc} および MDI 変性に対して ILSS が向上する等の現象が認められた。特に MDI 変性の特性改善効果が顕著であった。炭素繊維界面での表面処理剤と MDI との特徴的な反応がその効果の要因と推定される。CF/GF ハイブリッド複

合材料では、静的特性は向上するものの衝撃特性は改善されなかった。その理由として、繊維界面での反応性の違いから GF 層と CF 層との接着が弱いことが考えられる。今後、ガラス繊維の表面処理等の課題を解決して、優れたハイブリッド材料開発をめざしたい。

(平成 3 年 3 月 20 日 第 20 回 FRP シンポジウムにて講演)

参 考 文 献

- 1) 植村益次, 福田 博, “ハイブリッド繊維強化複合材料”, p. 66 (1986) シーエムシー
- 2) 好満芳邦, 大橋俊彦, 筒本隆博, 山縣康男, 高崎宗利, 強化プラスチック, **32**, 459 (1986).
- 3) 好満芳邦, 土取 功, 下原伊智朗, 材料, **40**, 347 (1991).
- 4) J. Greenzweig, T. Houlson, W. Quick, 35th SPI, Sec. 10-D, 1 (1980).
- 5) 例えば, T. Jeffrey, Hsu and L. James Lee, 42nd SPI, Sec. 18-C, 1-11 (1987).
- 6) 好満芳邦, 下原伊智朗, 大橋俊彦, 坂田純一, 第 20 回 FRP シンポジウム予稿集, p. 221 (1991).
- 7) H. R. Edwards, 42nd SPI. Sec. 8-C, 1-2 (1987).
- 8) 越久村博之, 黒河優志, 第 33 回 FRP 総合講演会予稿集, p. 65 (1988).