高温高湿環境試験による交織布積層 FRTP の 微視界面接着状態の検討†

平 井 恒 夫* 片 山 傳 生* 井ノ口 博 一**
篠 原 正 浩*** 志 水 秀 男****

Study on Adhesive Condition at Microscopic Interfaces of Thermoplastic Composite Laminates Made of Co-Woven Fabrics under Hot-Wet Environment

by

Tsuneo HIRAI*, Tsutao KATAYAMA*, Hirokazu INOUCHI**
Masahiro SHINOHARA*** and Hideo SHIMIZU****

Thermoplastic resin is being applied as the matrix of the continuous fiber reinforced composites. But it is difficult to impregnate reinforcement strands with the melted resin because of its high viscosity, and the adhesive condition at the fiber/matrix micro interface becomes poor. Therefore, it is necessary to estimate the adhesive condition at the interface.

The purpose of this investigation is to estimate the adhesive condition at the fiber/matrix micro interface of E-glass/PEI laminates, which are made by co-woven and film stacking method. To promote the degradation of the adhesive condition at the fiber/matrix micro interface of laminates with no matrix dissolution loss, hot-wet and thermal spiking tests were carried out. The absorption properties and flexural properties of each laminates were compared.

Consequently the following results were obtained.

(1) Under a hot-wet condition, the degradation of flexural strength of E-glass/PEI laminates is mostly caused by micro interface deterioration, and it is possible to estimate the adhesive condition at the micro interfaces of the laminates by hot-wet test and thermal spiking test.

(2) The adhesive condition at the fiber/matrix micro interface of co-woven laminates is better than that of film stacked laminates because of their good impregnation ability.

Key words : Thermoplastic composites, Adhesive condition, Co-woven fabrics,
Film stacking, Hot-wet environment

1 緒 言

熱可塑性樹脂は耐衝撃性に優れ、素材貯蔵性も良好で、リサイクル、二次賦形が可能であるなどの利点から、FRPのマトリックスとして近年注目を集めている素材である。

しかし、熱可塑性樹脂は長い分子鎖より構成される鎖状高分子であるために熔融時においても高粘度であり¹⁾、したがって連続繊維強化、特に繊維強化 FRTP の成形においては強化繊維束内への樹脂含浸が困難となり、これに起因する強化繊維-マトリックス樹脂間の微視界面での接着状態の不良が懸念される。

強化繊維-マトリックス樹脂間の微視界面の接着状態の評価は、単繊維とマトリックス樹脂の間でのマイクロメカニクスに基づいて行われた例が多いが、不均質な構造を有するこれらの繊維積層 FRTP においては、その微視界面における接着状態が構造体としての積層板の力学的特性にいかなる影響を及ぼすかがより重要であると考えられる。

著者らは温水に積層板を浸漬することにより微視界面の接着状態を劣化させ、力学的特性の変化を調べることで接着状態の評価を行ってきたが³⁾、この場合、マトリックス樹脂の腐食溶解を伴うため材料劣化の様相

† 原稿受理 平成5年6月14日 Received June 14, 1993

* 正 会 員 同志社大学工学部機械工学科 〒602 京都市上京区今出川通烏丸東入, Dept. of Mech. Eng., Doshisha Univ., Kamigyo-ku, Kyoto, 602

** 日東紡績(株)電材研究所 〒960-21 福島市佐倉下字一本杉, Nitto Boseki Co. Ltd., Elect. Mat. Res. Lab., Sakurashimo, Fukushima, 960-21

*** 正 会 員 舞鶴工業高等専門学校機械工学科 〒625 舞鶴市宇白屋, Dept. of Mech. Eng., Maizuru College of Tech., Shiraya, Maizuru, 625

**** 同志社大学大学院 〒602 京都市上京区今出川通烏丸東入, Graduate Student, Doshisha Univ., Kamigyo-ku, Kyoto, 602

は複雑であり、界面における劣化を他の要因と分離して考察することは困難であった。

そこで本研究では、界面の接着状態の劣化については温수에浸漬した場合と近い効果が得られ、さらにマトリックス樹脂の腐食溶解についてはできるだけ考慮しなくて済むと考えられる試験法として高温高湿環境試験を行うこととした。高温の湿潤雰囲気中に積層板を曝すことで強化繊維-マトリックス樹脂間の微視界面の劣化を促進し、積層板の力学的特性の変化を観察することで微視界面の接着状態の評価を行った。さらに吸湿による FRP の劣化の可逆性や収着水と水分の複合効果を検討するため、吸湿-高温乾燥のサイクルを繰返す熱スパイク試験もあわせて行った。

2 供試材および実験方法

2.1 積層板の成形

対象とした材料は、熱可塑性樹脂繊維束と強化繊維束とを連成して交織した構造を持つ Co-woven Fabric (日東紡績製 TEXXES Hybrid Fabric 朱子織) を用いた積層板と、フィルム状マトリックスをガラスクロス層間に配置する Film Stacking 法による積層板である。Co-woven Fabric は、強化繊維束交錯部にマトリックス樹脂が既存するために織布内部より含浸が行われる材料であるといえる。一方、Film Stacking 法による積層板は、織布外部から含浸が行われる材料であるといえ、Co-woven Fabric とは含浸形態を異にする材料であるといえる。Fig. 1 は両積層板の積層構成を示したものである。

本研究で使用了 Co-woven Fabric は強化繊維として E-glass、マトリックスとして PEI (Polyetherimide; Ultem 1000) を用いたもので、ガラス繊維表面にシラン処理を施したものと施していない未処

Fig. 1. Schematic drawings of laminate construction.

Fig. 2. Thermal spiking method.

理のものの2種類を用意した。Film Stacking 法で用いたガラスクロスは、Co-woven Fabric と同様の朱子織とし、ガラス繊維表面にはシラン処理を施してある。

これらの材料を用い、積層枚数 12 プライ、成形温度 350°C で加熱圧縮成形を行い、強化繊維-マトリックス樹脂間の微視界面の接着状態が異なる3種類の積層板を得た。以下これらの積層板を Co-woven 積層板、未処理 Co-woven 積層板、Film 積層板と称することにする。

2.2 実験方法

2.2.1 Hot-wet 試験 各積層板から JIS K7055 に基づき短冊形状の試験片を切り出し、80°C 一定に設定した乾燥炉にて 48 時間脱水乾燥し、吸湿開始直前に試験片重量を 1/10000 g まで測定可能な分析用電子天秤により測定した。その後、恒温恒湿器 (ヤマト科学(株) IW240 型) により 80°C 95%RH の環境下に所定時間曝すことにより吸湿を行った。なお吸湿には水分以外の要素の影響を少なくするために蒸留水を用いた。所定時間経過後、試験片を恒温恒湿器から取出し重量測定を行った後、吸湿前と同様にして 80°C 一定に設定された乾燥器において 48 時間再乾燥後試験片重量を測定し、INSTRON 4206 型万能試験機により静的3点曲げ試験を行った。また、収着水による影響を検討するために、恒温恒湿器から取出した試験片を重量測定を行った後、再乾燥を行わずにただちに静的3点曲げ試験を行った。

2.2.2 熱スパイク試験 Hot-wet 試験と同様に 80°C 95%RH の高温高湿環境下において 48 時間曝露後、1 時間高温乾燥し、再び 80°C 95%RH に曝すというサイクルを 20 回まで繰返し、各サイクルごとに吸湿後と乾燥後の試験片重量を測定し、所定サイクル経過後に 80°C で 48 時間乾燥後静的3点曲げ試験を行った。乾燥温度は、PEI のガラス転移点 217°C を考慮して 180°C とした。Fig. 2 は本実験で用いた熱スパイク試験のサイクルを示したものである。

3 実験結果および考察

3.1 Hot-wet 試験

3.1.1 積層板の吸湿特性 FRP に対する環境

試験は多数報告されており, なかでも水中浸漬試験は多種のマトリックスと強化繊維の組合せについて検討されている. ところがこれらの水中浸漬試験においてはマトリックス樹脂の溶解を伴うためにその劣化挙動は複雑さを増し, 本研究のように微視界面の接着状態に注目している場合には FRP の劣化要因が増すことになり, それらを選択的に評価することは困難であると考えられる. ところが高温高湿環境においては樹脂の溶解あるいは試験片表面への吸着水の影響を考慮しなくて良いと考えられるため, 積層板の劣化挙動をより正確に捕えられることが可能であると考えられる. 実際に本実験において吸湿後再乾燥した試験片に関して重量測定を行った結果, 吸湿前の乾燥状態と重量変化は見られず, 樹脂の溶解は考慮しなくてよいことがわかった.

高温高湿環境下における各積層板の劣化を論じる際には環境剤の拡散速度は重要な因子であると考えられる. 高分子材料に収着した環境剤は高分子の内部へ拡散し, さらに厚さの薄い試料の場合は一定時間後に透過する. FRP における環境剤の拡散は強化繊維が存在するため Fick の理想拡散が厳密には成立しない場合が多いが, 近似的に成り立つとして拡散速度の概略値を求めることができる.⁴⁾

Fick の拡散に対する第 2 法則によると吸湿初期においては吸湿量と曝露時間の平方根との間に比例関係が成立し, その比例定数より拡散速度 D を求めることができる.

各積層板の吸湿初期における吸湿率と曝露時間の平方根の関係を Fig. 3 に示す. いずれの積層板も時間の

Fig. 3. Relation between moisture absorption and square root of time.

Fig. 4. Relation between square root of time and normalized moisture absorption.

Fig. 5. Relation between moisture absorption and time under Hot-wet environment.

平方根に比例して吸湿量が増加しているが, 水分拡散は Co-woven 積層板と未処理 Co-woven 積層板が同等であるのに対して, Film 積層板は拡散が遅いのが認められる. これは Film 積層板の厚さが Co-woven 積層板に比して薄く, 環境に曝される表面積が小さいからであると考えられる. よって吸湿率を試験片表面積で除したものと曝露時間の平方根の関係を Fig. 4 に示す. これにより各積層板の水分の拡散速度は同等であることが認められる.

Fig. 5 は Hot-wet 環境下における吸湿率と曝露時間との関係を示したものである. いずれの積層板も吸湿初期は急激に拡散が進むがその後緩徐となり, やがて平衡値に至る. 吸湿初期には上述のように Film 積層板において拡散が他の積層板に比して遅れる傾向を示すが, 吸湿が平衡値に至る飽和吸湿量はいずれの積層板も同等であることが認められる. また, 飽和吸湿

量の増加, いわゆる二次拡散は観察されなかった。

3・1・2 吸湿による積層板の曲げ特性の変化

Fig. 6 は所定時間 Hot-wet 環境下に曝した後の各積層板の再乾燥後の曲げ弾性係数保持率と曝露時間の関係を示したものである。わずかに剛性値が低下する傾向は見られるもののいずれの積層板においてもほとんど変化は見られない。つぎに再乾燥後の各積層板の曲げ強度保持率と曝露時間の関係を Fig. 7 に示す。いずれの積層板も時間の経過とともに強度が低下する傾向を示し、また 250 時間以降強度低下の進行が早まる

ことが認められる。吸湿開始後 250 時間を経過すると吸湿が平衡に達することは Fig. 5 から明らかであり、強度低下は吸湿が平衡に達した後もさらに進むものであるといえる。また未処理 Co-woven 積層板の強度低下が著しく、Film 積層板に比して Co-woven 積層板の強度低下が少ないことがわかる。

また同様な試験片に対し、再乾燥を行わずに湿潤状態で 3 点曲げ試験を行った際の曲げ弾性係数保持率と曝露時間の関係を Fig. 8 に示す。いずれの積層板も吸湿開始後 250 時間までは剛性が低下するがその後は変

Fig. 6. Relation between flexural modulus retention and exposure time under Hot-wet environment. (dry condition)

Fig. 8. Relation between flexural modulus retention and exposure time under Hot-wet environment. (wet condition)

Fig. 7. Relation between flexural strength retention and exposure time under Hot-wet environment. (dry condition)

Fig. 9. Relation between flexural strength retention and exposure time under Hot-wet environment. (wet condition)

化が見られず, また積層板による差異は認められなかった. 同様に Fig. 9 に曲げ強度保持率と曝露時間の関係を示す. 吸湿開始後 250 時間までは強度低下が著しく, その後徐々に低下していくのが観察される. また乾燥状態の試験と同様に未処理 Co-woven 積層板の強度低下が大きく, Co-woven 積層板の強度低下が他の積層板に比して小さいことがわかる.

3・1・3 考察 Fig. 6, Fig. 8 を見ると, 再乾燥後の状態では, 曲げ弾性係数保持率はほとんど低下せず, また湿潤状態においても吸湿が平衡に達するまでは低下するものの, 平衡に達すれば曲げ弾性係数保持率は変化していない. また, 3 種類の積層板の間ではほとんど差がない. このことから, 曲げ弾性係数保持率には強化繊維-マトリックス樹脂間の微視界面の接着状態はあまり影響を及ぼさず, マトリックス樹脂自身の膨潤による剛性低下が大きく影響を及ぼすものと考えられる. また, 膨潤によるマトリックスの剛性低下は乾燥によって元に戻る可逆的な変化であることもわかる.

曲げ強度保持率に関しては, Fig. 7, Fig. 9 からわかるように 3 種類の積層板の間で曲げ強度の低下率に差が生じている. Fig. 4, Fig. 5 から各積層板の拡散速度は等しく, 飽和吸湿量も等しいことから, 吸湿によるマトリックス樹脂の劣化は同程度であると考えられ, したがってこの強度低下の差は強化繊維-マトリックス樹脂間の微視界面の接着状態の差によるものであると考えられる.

一般に GFRP は湿潤雰囲気になく, 界面に到達した水分により微視界面の劣化やガラス繊維のシロキサン結合の破断あるいは繊維表面の金属酸化物の溶解等を生じる. この湿潤強度の保持に著しい効果を示すとして, シランカップリング剤が E-glass に対して用いられている⁵⁾. 未処理 Co-woven 積層板はこのシラン処理が施されていないため, Co-woven 積層板と比べて強化繊維-マトリックス間の微視界面の接着状態は劣っており, そのため曲げ強度の低下が大きくなったと考えられる. Film 積層板は, ガラスクロスにシラン処理が施してあるので, 未処理 Co-woven 積層板よりは微視界面の接着状態が良好なので曲げ強度の低下も少なくなっているが, Co-woven 積層板と比べると微視界面の接着状態は劣っていると考えられる. これは Co-woven Fabric がその構造により良好な含浸特性を有しているために, 同条件での成形においてはマトリックス樹脂の強化繊維表面に対する働きかけが優れているからであると考えられる.

また Fig. 7 においていずれの積層板も吸湿開始後 250 時間を経過すると曲げ強度の低下が早まることから, 微視界面の接着状態の劣化は, 吸湿が飽和に達し

てから収着した水分の界面領域に対する働きかけが活発になり, よりいっそう進行すると考えられる.

吸湿状態における Fig. 9 においては 250 時間経過後の試験では収着水によるマトリックス樹脂の劣化による強度低下が大きいが, その後は Fig. 7 と同様に微視界面領域の劣化により強度低下が徐々に進行したと考えられる.

3・2 熱スパイク試験

3・2・1 熱スパイクによる積層板の曲げ特性の変化 所定サイクル数後の曲げ弾性係数保持率とサイクル数の関係を Fig. 10 に示す. いずれの積層板においても剛性に大きな変化は見られない. 続いて Fig. 11 に曲げ強度保持率とサイクル数の関係を示す. 10 サイクルまではいずれの積層板も強度低下は見られない. ところが, それ以後も Co-woven 積層板に関しては強度低下は見られないのに対し, Film 積層板および未処理の積層板では 15 サイクルから保持率が低下しており, 特に未処理 Co-woven 積層板の強度低下が著しいのが認められる. また, 熱硬化性樹脂系複合材料で観察されているようなクラックやデラミネーションの発生は観察されなかった.

3・2・2 考察 Fig. 11 より熱スパイク環境下において Co-woven 積層板は強度低下が見られず, また環境剤による積層板の劣化は吸湿が飽和に達してから進行が早まることから, Co-woven 積層板に関しては微視界面の劣化の進行が他の積層板と比べて遅く, 吸湿による微視界面の劣化を生じる前に再乾燥されるため, 強度低下が認められなかったと考えられる. これに対し, Film 積層板と未処理 Co-woven 積層板に関

Fig. 10. Relation between flexural modulus retention and number of cycles under thermal spiking environment.

Fig. 11. Relation between flexural strength retention and number of cycles under thermal spiking environment.

しては水分拡散による劣化の進行が早いために 15 サイクル回りより強度低下が生じていると考えられる。

本研究で用いた E-glass/PEI 積層板では、熱スパイク環境下においても、高温乾燥によるマイクロクラック等の発生は無く、繊維/樹脂界面における劣化が徐々に進行することがわかった。また収着した水分による微視界面の劣化は不可逆的な変化であるが、それを生じるまでの吸湿した樹脂の膨潤による積層板の劣化は物理的な変化であり、再乾燥により回復可能な可逆的な変化であるといえる。これにより高温高湿環境下における積層板の劣化は繊維/樹脂界面接着状態の低下によるものが支配的であるといえ、Hot-wet 試験および熱スパイク試験は微視界面の評価法として有効であることが認められる。

4 結 言

本研究では FRP の強化繊維-マトリックス間の微視界面の接着状態を評価する方法として高温高湿環境

試験を提案し、微視界面の接着状態の異なる積層板を対象として、実際に接着状態の評価を行った。

その結果、以下のような結論を得た。

(1) 高温高湿環境下においてマトリックス樹脂の腐食溶解は発生せず、膨潤による劣化は再乾燥により回復されることから、積層板の特性の低下は微視界面の劣化によるものが支配的であると考えられ、Hot-wet 試験および熱スパイク試験は微視界面の接着状態の評価法としての適用が可能である。

(2) 熱スパイク試験の結果、E-glass/PEI 積層板では、膨潤による樹脂の物理的劣化は再乾燥により回復可能な可逆的な変化であり、強化繊維-マトリックス樹脂界面の劣化は不可逆的な変化であることがわかった。

(3) Co-woven fabric はリニアな分子構造を持つ熱可塑性樹脂が繊維化され、強化繊維と配向を揃えられていることにより優れた含浸性を有し、これにより成形された積層板は Film 積層板に比して良好な界面状態を形成していることが認められた。

(平成 5 年 3 月 16 日 日本材料学会第 22 回 FRP シンポジウムにて講演)

参 考 文 献

- 1) L. E. Nielsen (小野木重治訳), “高分子と複合材料の力学的性質”, p. 60 (1976) 化学同人
- 2) 濱田泰以, 市橋秀樹, 横山教士, 前川善一郎, 幾田信夫, 平嶋恒亮, 日本材料学会第 32 回材料研究連合講演会前刷集, 271 (1988).
- 3) T. Hirai, T. Katayama, S. Ito, H. Inoguchi, M. Shinohara and M. Ogawa, “Mechanical Behaviour of Materials-VI (Proc. of ICM-6)”, Vol. 4, p. 85 (1991).
- 4) 奥田 聡, “プラスチックによる防食技術”, p. 33 (1982) 日刊工業新聞社
- 5) 材料技術研究会編集委員会編, “普及版 複合材料と界面—素材の高機能化と制御—”, p. 113 (1988) 材料技術研究協会