MDI を第 3 成分とする CF/GF ハイブリッド

複合材料とその機械的特性[†]

好 満 芳 邦* 田 平 公 孝** 杉 山 一 男***

大 橋 俊 彦** 下 原 伊 智 朗**

CF/GF Hybrid Composite Materials using MDI as Third Component and Their Mechanical Properties

by

Yoshikuni YOSHIMITSU*, Kimitaka TAHIRA**, Kazuo SUGIYAMA***

Toshihiko OHASHI** and Ichiro SHIMOHARA**

In the previous work¹⁾, isocyanate modification of epoxy acrylate resin (EPA) was studied to improve the mechanical properties of CF/GF hybrid composite materials. In this work, some chemical reactions of diphenyl methan diisocyanate (MDI) as the third component with surface treatment agents of CF and GF were studied to improve the mechanical properties of the laminates. Epoxy silane and amino silane coupling agents were applied to GF surface in order to improve the interlaminar adhesion bonding. As the results, interlaminar shear strength and flexural bending strength were markedly improved, which indicated that some covalent bonds such as ester, urethan and urea bonds partially linked fiber surfaces with resin matrix.

Key words: FRP, Carbon fiber, Glass fiber, Hybrid composites, Epoxy acrylate, Fiber surface finishing, Resin modification, Interlaminar adhesive, Mechanical properties

1 緒 言

前報¹⁾でイソシアネート変性エポキシアクリレート樹脂と炭素繊維表面処理剤の特徴的な反応と複合材料特性の改善例を報告した。その手法を拡大してゆくと興味深い複合材料構成を提案することができる。すなわち化学的にセンシティブな系として、樹脂マトリックスと補強用繊維の界面を形成している表面処理剤の両者と反応性を有する第 3 成分を構成させる。この手法は、特に、表面処理および特性の異なる異種繊維を組合わせて製造するハイブリッド複合材料の課題とされてきた、層間特性の改善に有効である。例えば、不飽和ポリエステル系 FRP は不飽和基の付加重合によって繊維処理剤およびマトリックス樹脂との化学的結合を狙っているため、エポキシコーティングされた炭素繊維表面とは反応しない。逆にエポキシシラン処理したガラス繊維を用いてもスチレンとは反応しない。そこでこのエポキシ基と反応し、同時にマトリックス樹脂骨格官能基とも反応する第 3 成分を配合することによって、より強固な化学結合を有するハイブリッド複合材料が形成されることが考えられる。

本報では、第 3 成分をイソシアネートとする CF/GF ハイブリッド複合材料の特徴的特性および破面観察等を通してその有効性について考察してみたい。

2 実験方法

2・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 ($n=1.3$) およびメタクリル酸から第 4 級アンモニウム塩を触媒として付加縮合により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、実験に供した。第 3 成分として用いたイソシアネートは、多核ポリイソシアネートとも呼ばれる、変性ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) を採用し、ハイブリッド複合材料成形直前に EPA 樹脂に混合して用いた。その配合率は、EPA の OH 当量に対して 25, 50, 75, 100% 量とした。これは EPA に対する重量添加率に換算してそれぞれ 5.4, 10.8, 16.2, 21.6% に対応している。これらの配合処方をもとに適用し、第 3 成分としての MDI による変性効果を検討した。オリゴマー n 値 1.3 は、予備実験での成形粘度・機械的特性のバラ

† 原稿受理 平成 5 年 9 月 16 日 Received Sep. 16, 1993

* 正 会 員 広島県立西部工業技術センター 〒737 呉市阿賀南, Western Indust. Res. Inst. of Hiroshima, Agaminami, Kure, 737

** 広島県立西部工業技術センター 〒737 呉市阿賀南, Western Indust. Res. Inst. of Hiroshima, Agaminami, Kure, 737

*** 近畿大学工学部工業化学科 〒729-17 東広島市高屋うめの辺, Dept. of Indust. Chem., Kinki Univ, Takaya, Higashi Hiroshima, 729-17

スが良好であったことから採用した。硬化触媒は *t*-butyl peroxyvalate (1 phr 添加) を使用した。

2・2 CF/GF ハイブリッド複合材料

2・2・1 CF 体積率別ハイブリッド複合材料 炭素繊維およびガラス繊維は、前報同様見掛け厚さが公称 0.25 mm である平織を採用した。本実験では、炭素繊維およびガラス繊維の表面処理剤と化学的に活性な MDI の第 3 成分としての作用を検討するために、MDI は EPA の OH 当量と同当量の添加量とした。ガラス繊維は、ビニルシラン、エポキシシランあるいはアミノシランカップリング剤で、それぞれ、0.1 wt.% の表面処理を施した試料を実験に供した。炭素繊維は、前報同様エポキシコーティングされた、T300 相等品を使用した。積層板の基材構成は、式(1)、(2)で代表される炭素繊維が上下最外層に配置されたサンドイッチタイプとし、段階的にハイブリッド化率を変動させた。

$$(\text{CFCL}/\text{GFCL}_m)_n + \text{CFCL} \quad (1)$$

$$(\text{CFCL}_2/\text{GFCL})_s + \text{CFCL}_2 \quad (2)$$

ここで、

CFCL: CF ロービング平織

(PYROFIL TR3110)

GFCL: GF ヤーン平織 (FECR2521)

m, *n*: 繰返し数

これらの詳細は Table I にまとめて示す。

積層板は、それぞれの基材構成ごとに湿式積層後、スペーサー (3 mm) を介して、成形圧力 0.98 MPa、成形温度 120°C および成形時間 30 min の条件下で熱プレス成形し、実験に供した。

2・2・2 MDI 添加率別ハイブリッド複合材料 積層板の種類を CFCL₁₆、GFCL₁₁、および (CFCL/GFCL)_s+CFCL ハイブリッド材の 3 種類として、MDI の添加率を、0, 5.4 (0.25 当量), 10.8 (0.5 当量), 16.2 (0.75 当量), および 21.6 (1.0 当量) wt.% の 5 段階としてハイブリッド材に適用した。CF および GF 単独積層板については、0, 10.8 および

21.6wt.% の 3 段階を適用して試験板を成形し、実験に供した。成形は、スペーサー (2 mm) を介して、成形圧力 0.5 MPa、成形温度 120°C、成形時間 30 分の条件下で同様に熱プレス成形した。ただし、ここで用いた GFCL は 1 枚当たりの見掛け厚さが 0.3 mm (前節で用いた GFCL は同 0.2 mm) のものを用いた。

2・3 積層板の機械的特性および破面観察

機械的特性は、引張、曲げ、層間せん断、シャルピー衝撃、および貫通衝撃の各試験によって評価した。貫通衝撃試験を除いて、下記に示す試験方法に準拠して実施した。

引張試験 (*n*=5) : JIS K 7054

曲げ試験 (*n*=5) : JIS K 7054

層間せん断試験 (*n*=5) : JIS K 7057

シャルピー衝撃試験 (*n*=10): JIS K 7111

積層板の基材構成に敏感であると考えられる貫通衝撃試験については、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 6m/s、支持径 99.6 mm を採用し、試験片寸法は、110 mm 角正方形とし、板厚は成形厚さ (2, 3 mm) とした (試料数 *n*=3)。貫通衝撃によって生じる内部損傷領域の特定は、超音波 C スキャン (透過法¹⁾) によって計測した。破面観察は、シャルピー衝撃破断片について光学顕微鏡 (低倍率) および走査電子顕微鏡 (高倍率) 観察を行った。

3 実験結果と考察

3・1 CF 体積率とハイブリッド複合材料特性

3・1・1 層間せん断強さ 層間特性は、層間の接着力とタフネス (じん性) の両方で評価することが望ましい³⁾。しかしながら、後者の層間破壊じん性試験は、予き裂の正確な計測が結果に大きく影響するが、ハイブリッド複合材料に関しては特別な工夫を施す場合を除いて、予き裂の計測が現状では困難である。したがって、層間せん断強さ (interlaminar shear strength: ILSS) で層間特性を評価することとした。

Table I. The composition of the laminates to be moulded.

Resin system	Laminate constitution	Surface treatment agent of GF	V _r (%)	
			CF	GF
Conventional EPA system	GFCL ₁₆	Vinyl silane	0	35.3
	CFCL/GFCL ₁₄ /CFCL		7.8	35.0
	(CFCL/GFCL ₃)+CFCL		17.8	27.5
	(CFCL/GFCL ₂) ₅ +CFCL		22.1	23.7
	(CFCL/GFCL) _s +CFCL		30.6	17.5
	CFCL ₁₆		53.3	0
Third component (MDI) added EPA system	GFCL ₁₆	Vinyl-, amino-, and epoxy-silane respectively	0	30~32
	CFCL/GFCL ₁₄ /CFCL		6~8	27~35
	(CFCL/GFCL ₃)+CFCL		15~18	23~28
	(CFCL/GFCL ₂) ₅ /CFCL		18~22	20~24
	(CFCL/GFCL) _s +CFCL		31~32	17~27
	(CFCL ₂ /GFCL) ₅ +CFCL		35.7	9.6
	CFCL ₁₆		53~59	0

Fig. 1. ILSS versus V_f of CFCL in each laminate.

Fig. 1に繊維構成および表面処理剤それぞれの組合せによる積層板のILSSを示す。ここで、プロットマークに関する説明文はガラス繊維への表面処理剤のタイプを示している。炭素繊維積層板の場合は、白抜きがMDI添加、黒塗りが無添加を示している。以降他の特性結果も同様である。ガラス繊維積層板に関しては、表面処理剤とMDIの効果が顕著に表れている。エポキシシランおよびアミノシランで処理された系が第3成分として添加したMDIと強い結合力を発揮したためと考えられる。ハイブリッド積層板に関しては、CF体積率に対する相関関係が認められず、第3成分と化学的に結合する性質を有する表面処理系が良好な結果を示した。したがって、炭素繊維積層板も同様に第3成分を有する系が良好な層間結合力を示した。これらの結果は、鈴木らの報告と良く一致する傾向を示している。これらの理論的考察についてはまとめて後述する。

3・1・2 引張特性 それぞれの積層板の引張弾性率をFig. 2、引張強度をFig. 3、および破断伸びをFig. 4にそれぞれ示す。

弾性率はCF体積率増加に比例して増大している。これは、応力-ひずみ線図の初期傾斜から求められる特性であるため、同線図全体の挙動から特性を判断することが重要である。特に破断伸びは第3成分の有無

Fig. 2. Tensile modulus versus V_f of CFCL in each laminate. Fig. 3. Tensile strength versus V_f of CFCL in each laminate. Fig. 4. Tensile elongation at break versus V_f of CFCL in each laminate.

で大きく変化している。繊維表面処理剤-MDI-EPAの結合系を意図した積層板は、CF体積率の上昇に伴って破断伸びを減少させ、線形破壊に近い様相を呈することを認めた。

3・1・3 曲げ特性 曲げ特性は、積層板の層間特性の影響を受け易い機械的特性であるため、比較的敏感な結果を示すことが考えられる。弾性率および強度のそれぞれのプロットをFig. 5およびFig. 6に示す。弾性率は、積層板最外層が炭素繊維に置き代わっただけで大きく増大し、炭素繊維体積率が25%付近まではほぼ同一である。さらに、最外層近傍のCF層が

Fig. 5. Flexural bending modulus versus V_f of CFCL in each laminate.

Fig. 6. Flexural bending strength versus V_f of CFCL in each laminate.

増加するにつれて、特性の増大を示して、炭素繊維系で最大値をとる。前記したように、弾性率は応力-ひずみ線図の初期傾斜から求めるため、繊維基材構成の影響を強く受けるとともに、界面結合力を評価しきれないことを示している。強度に関しては、ハイブリッド系および炭素繊維系で表面処理剤および第3成分の組合せによる層間結合改善効果による特性の顕著な増加が認められる。

3・1・4 衝撃特性 先端複合材料分野を中心に、熱硬化樹脂系複合材料のじん性および耐衝撃性を改善するための手法が多く報告されている。その代表的なものはゴム成分等の改質剤的な添加物を導入する手法がとられている^{6),7)}。B. Z. Jang らは、薄肉積層板の衝撃吸収エネルギーに関して、主として補強繊維のタフネスに影響を受けること、衝撃破壊の主要因は層間および繊維/樹脂界面破壊であることを報告している⁸⁾。衝撃試験も層間および界面結合力に関連する評価手法の一つである。本実験では、貫通およびシャルピー衝撃試験を行って、吸収エネルギー、破壊モード、および損傷面積をもとに第3成分-表面処理の影響について検討した。その結果、シャルピー衝撃特性より貫通衝撃特性がより材料組成による特性の差異を表現することを認めた。それぞれの破壊吸収エネルギーを Fig. 7

Fig. 7. Penetrating impact energy versus V_f of CFCL in each laminate.

Fig. 8. Charpy impact energy versus V_f of CFCL in each laminate.

Fig. 9. Damaged area by penetrating impact versus V_f of CFCL in each laminate.

および Fig. 8 にプロットした。貫通衝撃 (Fig. 7) については、板厚の影響を最小化するために吸収エネルギーを板厚で除した値を採用した。Fig. 9 に示す衝撃損傷面積プロットと合わせて耐衝撃性を評価した。衝撃吸収エネルギーでは、第3成分を含まない系が相対的に高い値を示す。それに対応して損傷面積も大きくなる傾向を示している。実用的には、吸収エネルギーが大きく損傷面積の小さな材料が望ましい。第3成分の反応によってぜい性化が進むため、吸収エネルギーの増大は望めないが、ハイブリッド系で、一部エポキシシラン処理系に良好なものを認めた。損傷面積は、主として層間はく離領域の広さを示しているが、層間接着性および界面結合力を改善すると考えられる。第3成分と表面処理剤の組合せの系で大きく改善されていることが認められた。Fig. 10 および Fig. 11 に炭素繊維クロスとガラス繊維クロス交互積層ハイブリッド系の変性による層間接着性および繊維界面結合力の改善状況を破面観察によって示した。Fig. 10 はシャルピー衝撃破断片の低倍率拡大写真である。MDI 無添加 (Fig. 10 (a)) では壊滅的な破壊が生じており、詳細に観察すると、すべての CF/GF 層間がはく離していた。MDI 添加とシランカップリング剤の組合せでは、エポキシシラン (Fig. 10 (c)) およびアミノ

Fig. 10. Cross sections of (CFCL/GFCL)₈+CFCL laminates after Charpy impact.

Fig. 11. SEM of fiber surface in (CFCL+GFCL)₈+CFCL laminates after Charpy impact.

シラン (Fig. 10 (d)) でぜい性的な破壊様相が認められ, かつ層間はく離も大きく減少していることを認めた. Fig. 11 は同じ試料の破面を走査電子顕微鏡で高倍率観察したものであるが, 炭素繊維では MDI との界面結合 (Fig. 11 (b)) を, ガラス繊維では MDI 無添加でビニル系シラン処理 (Fig. 11 (c)) がスチレンモノマーとの反応によって界面結合力を示し, 逆に MDI 添加 (Fig. 11 (d)) で界面結合力の大幅な低下を, エポキシシラン (Fig. 11 (e)) およびアミノシラン (Fig. 11 (f)) 処理では, MDI 添加による結合力の明瞭な改善効果を示唆している.

3・2 MDI 添加量と特性の最適化

ガラス繊維の表面処理剤をエポキシシランとして, 第3成分としての MDI の最適配合量を検討した. マトリックス樹脂系の重合 (架橋) 反応がスチレンモノマーの付加重合によるものであるため, 必ずしも EPA の OH 当量と同量の添加が材料特性を最適化するものでないことを考慮した. 前述した理由によって, 弾性率は MDI 添加量の変動にほとんど影響を受けなかった. Fig. 12 および Fig. 13 に GF 系, CF 系および CF/GF 交互積層ハイブリッド系の 2 mm 厚成形板の ILSS と曲げ強度試験の結果をそれぞれプロットした. ILSS および曲げ強度に関してはいずれの積

Fig. 12. ILSS of CF, GF and CF/GF hybrid laminates versus adding amount of MDI.

Fig. 13. Flexural bending strength of CF, GF and CF/GF hybrid laminates versus adding amount of MDI.

Fig. 14. Penetrating impact energy of CF, GF and CF/GF hybrid laminates versus adding amount of MDI.

Fig. 15. Damaged area by penetrating impact of CF, GF and CF/GF hybrid laminates versus adding amount of MDI.

層板についても MDI 添加量 5.4% (1/4OH 当量) ~ 10.8% (同 1/2 当量) の範囲にピークが存在していることを認めた. 貫通衝撃特性については Fig. 14 および Fig. 15 に吸収エネルギーおよび損傷面積をそれぞれプロットした. MDI 添加量の増加につれて吸収エネルギーは低下するが, 損傷面積は, 層間はく離が主要因であるため, 曲げ強度と同様の範囲に最小ピークを示した. 衝撃吸収エネルギーだけが他の特性と異なってピークを持たない理由として, 骨格 EPA とスチレンモノマーおよび MDI の両者の反応性が上げられる. MDI は混合と同時に EPA とのウレタン化反応を進行させるため, スチレンと EPA の付加重合に影響を与えることが考えられる. つまり, MDI 添加量は適量領域では界面結合力および層間接着性を改善し, 複合材料のぜい性化を進めるが, 系の組成物間の反応の偏りを生じる添加率領域では, 逆にマトリックスの不均質性あるいはぜい弱化を招くことを示唆している. 他の特性がピークを持つのも同様の理由であると考えられる. 衝撃吸収エネルギーの場合は, ぜい弱化の影響が強く, 特性ピークを示さなかったものと考えられる.

本手法の特徴は, 従来工程の中で, 現場配合によ

て簡単に目的が達成されることにある。生産性も、MDI添加混合工程が追加されるだけで、ほとんど変わらない。しかも、それによって先進複合材料であるエポキシ系CFRPあるいはCF/GFハイブリッド材料に相当する機械的特性を得ることができるところにある。もちろん、成形収縮率等のエポキシ樹脂の有する優れた特徴を凌駕することは、基本の樹脂の化学的性質が異なるため、他の手法に頼らざるを得ない側面もあるが、前報で報告したように耐熱性も向上するなどの産業上のメリットが多くある。その反面で、MDIの反応性の高さから、例えば高度な工場内湿度管理の要求など、汎用樹脂と異なる管理項目が生じる。しかし、汎用FRPの工程をそのまま適用することを前提にした手法であることからコストメリットの高いものとして実用性を高めてゆく必要がある。今後CAIおよび疲労劣化等の実用的な特性等も明らかにしてゆきたい。

3・3 繊維界面-第3成分-EPAの接合機構

3・1節および3・2節で述べた、第3成分(MDI)による特性改善効果を化学的な側面から考察してみると、ある確率で化学的結合が生成していると考えられる。その場合の結合様式として、炭素繊維およびガラス繊維を対象とした推定反応機構をFig. 16およびFig. 17

Fig. 16. Estimated chemical reaction among CF surface, MDI and EPA.

Fig. 17. Estimated chemical reaction among GF surface, MDI and EPA.

に示す。結合様式としては、ある確率でエステル、ウレタン、ユリア結合等共有結合の生成によって、繊維界面結合力に加えて、異種繊維層内・層間の結合力を高めることが考えられる。その結果、異種繊維層間においても結合力の向上が得られるものと考えられる。MDIを含まない現行の樹脂系における層間の結合様式は、従来から不飽和ポリエステル樹脂系でCF/GFハイブリッド複合材料の欠点とされてきた機械的性の低下を明確に示すものと考えられる。さらに、繊維表面処理剤および第3成分の化学的構造を考慮することによって、要求特性に応じた複合材料の創生も可能である。たとえば、フレキシブルな構造を選択することによってじん性を高める等である。

4 結 言

今後ますます普及すると考えられる高性能繊維補強材を工業的に有効に活用する必要があり、その場合界面結合だけでなく、異種繊維間あるいはマトリックス樹脂系との結合力を生じる反応系の検討も重要な課題である。化学的手法からの高性能複合材料へのアプローチは、工業分野へACMを普及させる重要な手法の一つと考えられる。本報では、炭素繊維/ガラス繊維ハイブリッド複合材料の表面処理剤および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それぞれの反応性に着目して、この両者と反応性を有するイソシアネート化合物を第3成分として採用し、層内・層間結合力、ひいては機械的性のかなりの改善効果を実現できた。さらに詳細な研究によって、特性の向上はさらに見込まれることを付け加えておきたい。

(平成3年10月31日 日本材料学会第36回FRP総合講演会にて一部講演)

参 考 文 献

- 1) 好満芳邦, 下原伊智郎, 大橋俊彦, 坂田純一, 寄橋 昭, 材料, **41**, 362 (1992).
- 2) 好満芳邦, 下原伊智郎, 寄橋 昭, 中本智之, 強化プラスチック, **38**, 12 (1992).
- 3) 影山和郎, 小林孝行, 日本複合材料学会誌, **13**, 265 (1987).
- 4) 好満芳邦, 土取 功, 下原伊智郎, 材料, **40**, 347 (1991).
- 5) Y. Suzuki, M. Murakoshi and J. Saitoh, 42nd SPI, Ses. 10-A (1990).
- 6) Gail L. Dolan, 20th SAMPE Tech. Conf., **20**, 34-35 (1988).
- 7) Russel L. Turpin and Anthony L. Green, 35th SAMPE Sym., 1079 (1990).
- 8) B. Z. Jang, C. Z. Wang, B. P. Jang and R. H. Zee, 21st SAMPE Tech. Conf., 825 (1989).
- 9) 河津幸雄, 野口健一, 日本材料学会 20th FRP シンポジウム前刷, 31 (1991)