—技術論文—

ケブラークロスとフラン樹脂から作製した積層複合材料の
熱処理に伴う強度変化

(2000年8月10日受理)

川村和郎*・小澤真一郎・有賀 敦

ケブラークロスとフルフリルアルコール樹脂(フラン樹脂)から作製した積層複合材料の熱処理に伴う強度変化を、600℃以下の温度で熱処理した試料片の曲げ試験から明らかにした。積層複合材料の繊維含有量は39 vol%で、マトリックスのフラン樹脂とはほぼ同等の曲げ強度を示した。熱処理温度200–500℃の間で繊維強化効果が認められた。クロス積層複合材料の特徴は、荷重 *vs.* たわみ曲線に現れた。すなわち、Fig. 8c に示したように、ある荷重下で突然の曲げ破壊は起こらなかった。しかし、炭素化が進行する500℃以上の熱処理試料ではこの特性は消失した。熱処理試料の曲げ強度(σ)とかさ密度(ρ)には、 $\sigma \propto \rho^n$ の関係が認められた。さらに、クロス積層面に平行方向について、曲げ弾性率対曲げ強度のプロットをとると直線関係となったが、垂直方向では直線関係とならなかった。

1 緒 言

繊維強化プラスチック(FRP)は、機械的強度の低いプラスチックを強化し、軽量構造材料として利用するという発想から生まれ、古くはガラス繊維と不飽和ポリエステル樹脂に代表される。近年、ガラス繊維のほかにも炭素繊維や芳香族ポリアミド繊維が工業規模で生産されるようになり、強化材料として利用されるようになった。マトリックス樹脂については、耐熱性に優れた熱可塑性樹脂が開発されてはいるが¹⁾²⁾、現在のところ熱硬化性樹脂が主流である。代表的な熱硬化性樹脂として、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノールホルムアルデヒド樹脂(以下、フェノール樹脂と記す)、フルフリルアルコール樹脂(以下、フラン樹脂と記す)が挙げられる。フェノール樹脂とフラン樹脂は炭素含有量が高く、固相で炭素化が進行するためにもとの形状が維持され、炭素化物の組織はち密であるために炭素系複合材料のマトリックスとして利用される。したがって、フェノール樹脂およびフラン樹脂の炭素化ならびに炭素繊維との複合化については関心がもたれ研究報告も多い^{3)–13)}。

FRPは金属やセラミックス系複合材料に比べると製造が容易であり、一体化強化効果も大きいという利点を有するが、耐熱性はマトリックス樹脂に依存する。すなわち、FRPの強度は、マトリックス樹脂のガラス転移温度以上の軟化現象によって、さらに高い温度では炭素化の進行によって低下する。特に、後者の炭素化の進行は強度の激減をもたらすので、その挙動は耐熱性の観点から重要である。FRPとした場合、耐熱性に対する繊維効果は期待されるところであるが、強化繊維の種類と用法、樹脂と

の組み合わせ方によって広範囲の複合組織を持つFRPが作製可能であり、それらのFRPの特性については不明な点が多い。本研究では、有機繊維の中で最高の強度と耐熱性を有するといわれる全芳香族ポリアミド繊維であるケブラーの織物(クロス)とマトリックス樹脂として注目されているフラン樹脂で積層構造のFRPを作製し、600℃以下の種々の温度で熱処理したFRP試料片について、主として曲げ試験から炭素化の進行に伴う強度変化を調べ、この温度領域における繊維強化効果を明らかにした。ポリアミド繊維とフラン樹脂を成分とする有機系のFRPは構造材料として利用可能であり、強度と耐熱性に関しての内容は基礎知識として有用である。

2 実 験

容器にフラン樹脂(日立化成工業製品、VF-303)を採取し、これに専用の硬化剤を0.5 wt%加えよく攪拌後に減圧下において脱泡した。この樹脂を紙パック(市販の牛乳用パック、70 mm×70 mm×90 mm)に少量とり、はさみで69 mm角に裁断したケブラークロス[Du Pont社製品、原糸ケブラー29, 3000 D, 平織(織り密度縦/横=17.2/16.5本/25 mm)]を一枚おき、軽く押さえて樹脂を含浸させた。再度少量の樹脂を加え、その上にケブラークロスを一枚重ねて含浸させた。この操作を繰り返し、ケブラークロスを10枚重ねるごとに減圧下において脱泡した。このようにしてケブラークロスを60枚積層した。最後に上部を軽くプレスして余分な樹脂を除き、常温に数日おいて硬化させた。硬化物はさらに60℃の乾燥機中に1週間おいた。このようにして作製したFRPの繊維含有量 V_f は39 vol%であった。 V_f は、繊維の重量 W_f と繊維の密度 ρ_f (1.44 g/cm³)および樹脂の重量 W_m と樹脂の密度 ρ_m (1.22 g/cm³)を用いて(1)式から求めた。

$$V_i = (W_i/\rho_i) / (W_i/\rho_i + W_m/\rho_m) \quad (1)$$

作製した FRP のブロック (70 mm×70 mm×42 mm) から、クロス積層面に垂直方向と平行方向の角柱試験片 (7 mm×7 mm×37 mm) を水冷式のファインカッターを使用して切り出した。平行方向の試験片におけるクロス積層数は 10–11 層であった。これらの試験片は洗浄乾燥後にアルゴン雰囲気中、昇温速度 2 °C/min、指定温度での保持時間 1 h で熱処理された。各処理温度における試験片は 2–4 個である。曲げ強度測定は下部支点間距離 25 mm の 3 点曲げ法で行なわれた。クロスヘッドスピードは 0.5 mm/min、チャートスピードは 100 mm/min であった。曲げ強度 σ は (2) 式で算出された。

$$\sigma = 3PL / (2wt^2) \quad (2)$$

ここで、 P は試験片が破壊した時の最大荷重 (N)、 L は下部支点間距離 (m)、 w は試験片の幅 (m)、 t は試験片の厚さ (m) を示す。また、3 点曲げによる弾性率 E を、曲げ試験における荷重 *vs.* 時間曲線を荷重 *vs.* たわみ曲線に変換し、破断にいたる前の弾性変形する領域から JIS (R1602) に準じて (3) 式で求めた。

$$E = [L^3(P_2 - P_1)] / [4wt^3(yb_2 - yb_1)] \quad (3)$$

ここで、 P は荷重、 y は荷重点の正味の変位量 (m) を示す。 L 、 w 、 t は上記の通りである。

3 結果と考察

FRP の耐熱性は構成成分である繊維とマトリックスの安定性に依存している。両成分の熱安定性は熱処理に伴う減量測定によってもわかる。ケブラークロスとフラン樹脂の 600 °C までの熱処理に伴う減量曲線を Fig. 1 に示す。これらの減量曲線は 200 °C の熱処理によってわずかではあるが減量が起こることを示す。200–500 °C の範囲で熱分解反応が進行し、500–600 °C で炭素化が急速に進行することがわかる。フラン樹脂はほぼ黒色で熱処理し

ても呈色に大きな変化はなかった。ケブラークロス は 300 °C 以下で黄色であったが、400 °C、500 °C、600 °C の熱処理によって黄褐色→黒褐色→黒色へと変化した。ケブラーは固相で炭素化が進行するために、炭素化物はもとのクロスの状態を維持している。500 °C までの熱処理における両成分の減量の大きさが熱分解の程度を示すとすれば、耐熱性はケブラークロス > フラン樹脂であり、FRP とした場合には、200–500 °C の温度範囲で繊維による強化効果が期待できる。

Fig. 1 Weight changes (ΔW) of Kevlar cloth (×) and furan resin (○) as a function of heat treatment temperature (HTT) below 600 °C.

Fig. 2 SEM photographs of cross section of the laminated composite prepared from Kevlar cloth and furan resin at different heat treatment temperatures (HTT).

a: HTT 200 °C, b: HTT 400 °C, c: HTT 500 °C, a', b', c': enlarged photographs of fiber bundles in a, b and c.

Fig. 2 は FRP の切断面の組織を示す。Fig. 2-a, b, c は低倍率で観察した組織であり、Fig. 2-a', b', c' は a, b, c で観察されている繊維軸に垂直方向の繊維束部分をより高倍率で観察した組織である。400 °C の熱処理によって繊維束の各繊維の内部にひび割れ (Fig. 2b') が認められる。500 °C の熱処理では繊維束を構成する各繊維の変形とひび割れが著しいが、マトリックス樹脂部分ではところどころでひび割れが認められる程度である。両者の界面では炭素化によりはく離している部分が認められる。

FRP とマトリックスのフラン樹脂の熱処理によって起こる体積変化と密度変化を Fig. 3, Fig. 4 に示す。FRP の場合、500 °C 以下の熱処理での体積減少は数%であり、フラン樹脂に比べて著しく小さい。この結果は、フラン樹脂の熱処理によって起こる収縮がケブラークロスの存在によって抑制されたことを示す。600 °C の熱処理では繊維とマトリックス樹脂の炭素化が同時に進行して大きな体積収縮が起きている。この段階ではもはや FRP とはいえない。密度変化に注目すると、密度は FRP では熱処理温度の上昇に伴って単純に減少しているが、フラン樹脂では熱処理温度 300–400 °C で最も小さくなり、より高温で再び増加する傾向を示している。この密度変化は固体の状態での熱分解によって生成する気孔の発生とその後の気孔の収縮と消滅に原因する⁸⁾。

Fig. 5 は FRP とフラン樹脂の曲げ強度の変化を示す。ケブラークロスの積層面に平行方向の FRP の曲げ強度はフラン樹脂と同等であり、FRP としてのメリットは認められない。しかし、200–500 °C の熱処理範囲では繊維強化効果が現われ、フラン樹脂で起こる 200–300 °C の範囲での著しい強度低下は改善されている。クロス積層面に平行方向と垂直方向の曲げ強度を比較すると、積層面に垂直方向の強度は平行方向の強度の 1/10 程度であり、強度の異方性が極めて大きいことがわかる。この大きな異方性は、繊維がマトリックス樹脂で分断された方向の応力に対して極めて弱いことを示す。この方向の FRP の破断はクロス積層面ではく離するように進行しており、破断面では織り目跡

Fig. 3 Volume changes (ΔV) of furan resin (○) and the laminated composite (△) prepared from Kevlar cloth and furan resin as a function of heat treatment temperature (HTT) below 600 °C.

がわかるほどである。この様子は、繊維と樹脂界面のぬれ性や接着力が強度に影響することを示している。ケブラー強化 FRP の圧縮強さを参考にすると、曲げ強度と異なり、繊維方向の圧縮強さは繊維直角方向のそれより強い¹⁴⁾。クロス積層面に平行および垂直方向について、曲げ強度 σ の密度 ρ 依存性を検討すると Fig. 6 が得られる。すなわち、両方向について、 $\sigma \propto \rho^n$ の関係がある。指数 n は、 $\sigma_{\parallel}$ vs. ρ の関係では $n=8.2$ 、 $\sigma_{\perp}$ vs. ρ の関係では $n=7.4$ であり、両方向でほとんどかわらない。このような指

Fig. 4 Density changes (ρ) of furan resin (○) and the laminated composite (△) prepared from Kevlar cloth and furan resin as a function of heat treatment temperature (HTT) below 600 °C.

Fig. 5 Changes of bending strength (σ) of furan resin (○) and the laminated composite (△, ◇) prepared from Kevlar cloth and furan resin as a function of heat treatment temperature (HTT) below 600 °C.
△: Horizontal direction to cloth layers ($\sigma_{\parallel}$), ◇: vertical direction to cloth layers ($\sigma_{\perp}$).

Fig. 6 Log-log plots of bending strength ($\sigma_{\parallel}$, $\sigma_{\perp}$) versus bulk density (ρ) of the laminated composite prepared from Kevlar cloth and furan resin.

Fig. 7 Plots of $\sigma_{\parallel}$ versus $\sigma_{\perp}$ of the laminated composite prepared from Kevlar cloth and furan resin.

数則の成立が破壊におけるフラクタル性を示すなら¹⁵⁾⁻¹⁷⁾, 両方向における破壊機構は変わらないことになり, マトリックス樹脂の破壊はフラクタル的であるということが出来る. Fig. 7はクロス積層面に平行方向と垂直方向の曲げ強度, $\sigma_{\parallel}$ vs. $\sigma_{\perp}$ の関係を示すが, 両者には直線関係がある. $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ はほぼ 8/1 であるが, この比が繊維含有量によって変化するかどうかについては関心がもたれる.

強化材にケブラークロスを使用した場合の曲げ強度特性は Fig. 5 からはわからないが, Fig. 8 に示す荷重 vs. たわみ曲線で見ると特徴が明瞭にとらえられる. すなわち, 積層面に垂直方向から荷重を加えた場合, Fig. 8c (熱処理温度 200 °C) に示すようにある荷重で瞬間的な破断は起こらず, 荷重の増加に対してほぼ

Fig. 8 Typical load-deflection curves of furan resin (a) and the laminated composite (b, c) prepared from Kevlar cloth and furan resin.

(b): Vertical direction to cloth layers,
(c): horizontal direction to cloth layers.

一定の強度を維持し, その後に減少する. 荷重の増加に対して一定限度内のたわみで強度を維持するという挙動は熱処理温度 400 °C 以下の FRP で顕著であった. より高い温度で熱処理すると Fig. 9 に示す破断挙動に変化する. 荷重の増加に対して一定限度内のたわみで強度を維持するという現象はこの FRP を特徴づける. 曲げ試験において, FRP 試料は湾曲するだけでケブラー繊維の切断は起こっていない, 荷重の解放によりある程度湾曲部分は復元する, 試験片の荷重が加わる中心部には圧痕がある, という観察結果から次のように考察される.

マトリックス樹脂に覆われたケブラークロスネット上部に荷重が加えられた時, 弾性域を越えると, 織り込まれて波打っているクロス面は伸びて凹状に変形する. この変形はマトリックス樹脂が軟弱であると起こりやすい. マトリックスであるフラン樹脂に 0.5 wt% の硬化剤を添加して硬化させた樹脂は硬さにおいて硬質のフェノール樹脂より劣り, FRP としても繊維とともに応力に対して変形し得る. ある大きさ以上の荷重下では, クロス積層面の変形は限界に達し, 積層面に沿ってひび割れが発生する. この段階では荷重の増加に対して曲げ強度は減少に転じる. 一方, 積層面に垂直方向から荷重が加えられた Fig. 8b の場合では, 繊維は連続していないために, 荷重方向にぜい性的に破壊が進展し, Fig. 8a のマトリックス樹脂に近い破断挙動を示すと解釈される.

Fig. 8b, c および Fig. 9 に例示した荷重 vs. たわみ曲線において, 曲線の傾きを破線で示すように直線近似し, それらの傾きから曲げ弾性率を求めた. Fig. 10, Fig. 11 はそれぞれクロス積層面に平行方向と垂直方向の曲げ弾性率と曲げ強度の関係を示す. 平行方向では両者は直線関係となるが, 垂直方向では直線関係とならない. FRP の炭素化の進行に伴う構造変化の影響は, 繊維とマトリックス樹脂界面で特に大きいということが出来る. Fig. 11 の結果は, 界面ではなく離れやひび割れが生じれば, 繊維が連

Fig. 9 Load vs. deflection curves of the laminated composite prepared from Kevlar cloth and furan resin at heat treatment temperatures (HTT) of 500 °C and 600 °C.

Fig. 10 Elastic modulus ($E_{||}$) versus bending strength ($\sigma_{||}$) of the laminated composite prepared from Kevlar cloth and furan resin.

続しない方向のぜい性的な破壊に対する抵抗は急激に低下することを示している。

4 ま と め

ケブラークロスを強化材, フラン樹脂をマトリックスとして FRP を作製(繊維含有量 39 vol%)し, 600 °C 以下の種々の温度で熱処理した FRP 試料片について, 曲げ試験結果から炭素化に伴う物性変化を調べ, 以下の特徴を有することを明らかにした。

(1) FRP の耐熱性はほぼ 200 °C であり, 500 °C 以上では炭素化する。繊維強化効果は 200–500 °C の範囲で現われ, マトリックス樹脂でみられる 200–300 °C での急激な強度低下は改善される。

(2) FRP の曲げ強度は 200 °C 以下でマトリックスのフラン樹脂の曲げ強度と同等であるが, 破断挙動は著しく改善される。す

Fig. 11 Elastic modulus ($E_{\perp}$) versus bending strength ($\sigma_{\perp}$) of the laminated composite prepared from Kevlar cloth and furan resin.

なわち, 最大荷重によって瞬間的な破断はみられず, あるたわみ内で強度が維持される。

(3) クロス積層面に平行方向と垂直方向で曲げ強度の異方性は大きい, 両方向の強度には比例関係がある。また, 平行方向の曲げ強度と曲げ弾性率には比例関係が認められるが, 垂直方向では比例関係はみられない。

(4) 曲げ強度と密度には指数則が成り立つ。

本研究に使用したケブラークロスおよびフラン樹脂は, それぞれ東レ株式会社の今枝直樹氏, 日立化成工業株式会社の栗原幸夫氏を通して提供を受けた。両氏のご好意に謝意を表する。

- 1) 越本 勝, プラスチックス, **40**, 44(1989).
- 2) 前川善一郎, 材料, **38**, 1366(1989).
- 3) J. L. Perry, D. F. Adams, *Carbon*, **14**, 61(1976).
- 4) 木村脩七, 田辺靖博, 高瀬進行, 安田栄一, 日化, **1981**, 1474.
- 5) K. A. Trick, T. E. Saliba, *Carbon*, **33**, 1509(1995).
- 6) Jae-Do Nam, J. C. Seferis, *Carbon*, **30**, 751(1992).
- 7) L. C. Pardini, B. McEnaney, *Carbon*, **32**, 815(1994).
- 8) E. Fitzer, W. Schaefer, S. Yamada, *Carbon*, **7**, 643(1969).
- 9) E. Fitzer, W. Schaefer, *Carbon*, **8**, 353(1970).
- 10) G. M. Jenkins, K. Kawamura, L. L. Ban, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **327**, 501(1972).
- 11) B. N. Mehrotra, R. H. Bragg, A. S. Rao, *J. Mats. Sci.*, **18**, 2671(1983).
- 12) K. Kawamura, S. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 2991(1986).
- 13) Z. Wang, Z. Lu, X. Huang, R. Xue, L. Chen, *Carbon*, **36**, 51(1998).
- 14) 宮入裕夫ほか, “複合材料の事典”, 朝倉書店(1991), p. 71.
- 15) 川村和郎, 遠藤晴巳, 日化, **1997**, 400.
- 16) 川村和郎, 遠藤晴巳, 日本セラミックス協会論文誌, **104**, 654(1996).
- 17) K. Sieradzki, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **18**, L855(1985).

Change of Strength by Heat Treatment of Laminated Composite Prepared from Kevlar Cloth and Furan Resin

Kazuro KAWAMURA*, Shinichiro OZAWA and Atsushi ARUGA

*Department of Materials Science and Engineering, National Defense Academy;
1-10-20 Hashirimizu, Yokosuka-shi 239-8686 Japan*

Change of strength by heat treatment of laminated composite prepared from Kevlar cloth and furfuryl alcohol resin (furan resin) was studied by bending test below 600 °C. The laminated composite containing 39% fiber by volume showed almost the same value of bending strength as the matrix furan resin, and the effect of fiber cloth was recognized in the heat treatment temperature range from 200 to 500 °C. The laminated composite showed its own feature on the load *vs.* deflection curve. That is, a sudden flexural fracture did not occur below 400 °C as shown in Fig. 8c. On the heat-treated samples, the relationship, $\sigma \propto \rho^n$ was recognized between the bending strength (σ) and the bulk density (ρ). Also, a linear relation was obtained, when the results were plotted with bending strength ($\sigma_{\parallel}$) as abscissa against elastic modulus ($E_{\parallel}$) as ordinate, but no linear relation could not be observed by plotting of $E_{\perp}$ and $\sigma_{\perp}$.

~~~~~