

複合材料の動的粘弾性測定 IV ー 炭素繊維強化エポキシ樹脂プリプレグ ー

応用技術部 岩佐 真行
大久保信明

1. はじめに

プリプレグは繊維強化樹脂系複合材料の一種で、ガラス繊維や炭素繊維などの繊維強化材にエポキシ系などのマトリックス樹脂を含浸(pri-pregnated)させ、半硬化状態とした予備成形材料です。

炭素繊維強化エポキシ樹脂プリプレグは、あらかじめ硬化剤を配合してあるエポキシ樹脂を炭素繊維に含浸させ、容易に積層や加工ができる程度に硬化反応を進めたプリプレグで、ゴルフクラブなどのスポーツ用品や、航空機部材などに用いられています。

今回は、複合材料の動的粘弾性測定の応用例として、炭素繊維強化エポキシ樹脂プリプレグの測定例とともに、参考までにDSC(示差走査熱量計)による測定結果を紹介します。

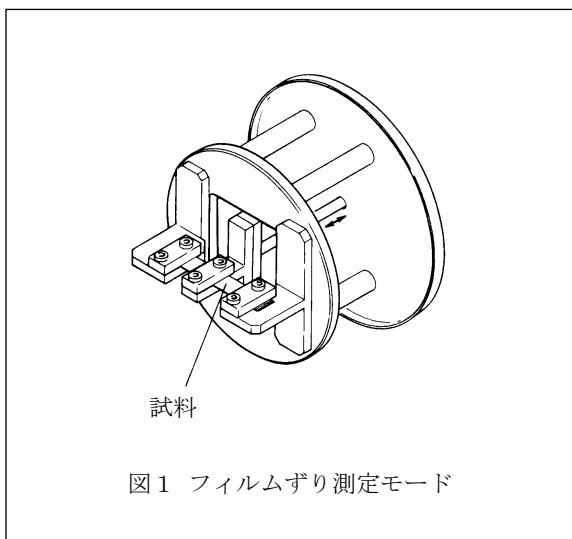


図1 フィルムざり測定モード

2. 実験

試料は、補強材として長繊維の炭素繊維を一方方向に配向させた炭素繊維強化エポキシ樹脂プリプレグで、厚さ約150 μ mのフィルム試料を用いました。

装置は、EXSTAR6000 PCステーションにDMS6100粘弾性測定装置、およびDSC6220高感度示差走査熱量計を接続し使用しました。

動的粘弾性測定は、変形モードをフィルムざり測定モード(図1)とし、0.5, 1, 2, 5, および10Hzの5種類の測定周波数について、-120 $^{\circ}$ Cから280 $^{\circ}$ Cまで昇温速度2 $^{\circ}$ C/minで測定しました。DSC測定は、試料量を約10mgとし、-30 $^{\circ}$ Cから240 $^{\circ}$ Cまで昇温速度10 $^{\circ}$ C/minで測定しました。

また、動的粘弾性測定、DSC測定とともに、1回目の昇温(1st heating)によりエポキシ樹脂成分を硬化させた後、同じ条件で2回目の昇温(2nd heating)を行いました。

3. 測定結果

図2と図3に、それぞれ1st heatingと2nd heatingの測定周波数1Hzにおける G' , G'' , および $\tan\delta$ 曲線を示します。

1st heating(図2)の結果では、0 $^{\circ}$ C付近から50 $^{\circ}$ C付近にわたって、エポキシ樹脂の主分散(ガラス転移)による G' の低下とともに G'' と $\tan\delta$ 曲線に分散ピークが観測されます。さらに、130 $^{\circ}$ Cから150 $^{\circ}$ C付近にわたって G' の増加が観測されます。これはエポキシ樹脂成分の未硬化部分の硬化反応によるものと考えられます。

また主分散域(0~50℃付近)において、 $\tan\delta$ 曲線の高温側にショルダーピークが観測されます。繊維強化複合材料の場合、充填した繊維に挟まれた部分のポリマー成分の分子運動は、そうでない部分の分子運動よりも束縛されるために、 G' や

$\tan\delta$ ピークの高温側にショルダーピークが検出されることが報告されており¹⁾、1st heating (図2)の主分散ピークの高温側にみられるショルダーピークについても、充填されている炭素繊維の影響によるものと考えられます。

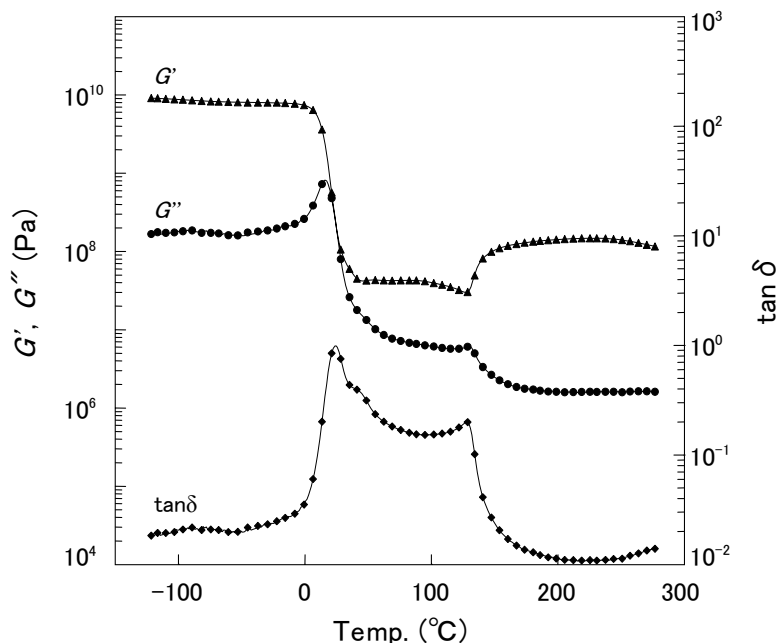


図2 炭素繊維強化エポキシ樹脂プリプレグの粘弾性スペクトル (1st heating)

測定周波数：1 Hz

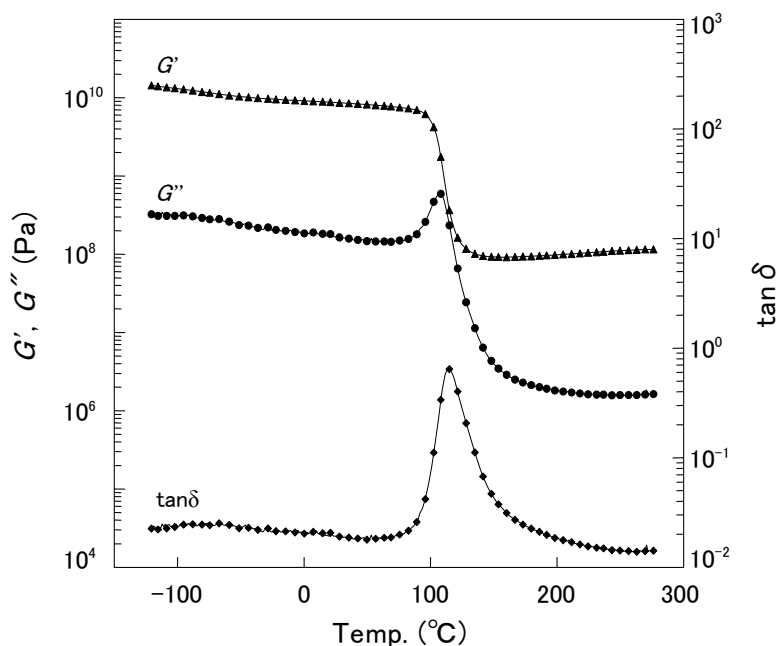


図3 炭素繊維強化エポキシ樹脂プリプレグの粘弾性スペクトル (2nd heating)

測定周波数：1 Hz

2nd heating(図3)の結果では、80℃付近から120℃付近にわたってエポキシ樹脂の主分散による G' の低下とともに G'' と $\tan\delta$ 曲線にピークが観測されます。

1st heating, 2nd heatingにおけるそれぞれの主分散域の $\tan\delta$ ピークより、見かけの活性化エネルギー解析²⁾を行った結果を図4に示します。図4の解析結果では、1st heatingの主分散における見かけの活性化エネルギーは325.4kJ/mol、また2nd heatingでは626.8kJ/molとなり、これらの結果からいずれの $\tan\delta$ ピークについてもエポキシ樹脂成分の主分散をとらえたものであることが示唆されます。

図5に、1st heatingおよび2nd heatingのDSC測定結果を示します。1st heatingの測定結果では、-5~10℃付近にガラス転移によるベースラインシフトが観測されるとともに、120℃付近から200℃付近までにわたってエポキシ樹脂成分の未硬化部分の硬化反応による発熱ピークが観測されます。また2nd heatingの測定結果では、90~110℃付近に硬化後のエポキシ樹脂成分のガラス転移によるベースラインシフトが観測されず。これらの結果からも、動的粘弾性測定における1st heatingの結果(図2)に見られる0~50℃

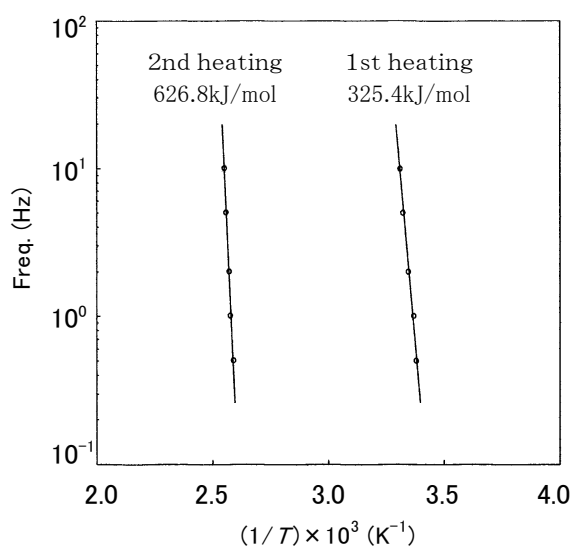


図4 1st heatingおよび2nd heatingの主分散における見かけの活性化エネルギー解析結果

付近の G' の低下と G'' , $\tan\delta$ のピークは主分散であるとともに、130~150℃付近に観測された G' の増加はエポキシ樹脂成分の硬化挙動をとらえたものであることが確認できます。また同様に、動的粘弾性測定における2nd heatingの結果(図3)に見られる80~120℃付近の G' の低下と G'' , $\tan\delta$ のピークについても主分散であることが確認できます。

4. おわりに

今回は、複合材料の動的粘弾性測定の応用例として、炭素繊維強化エポキシ樹脂プリプレグの測定例を紹介しました。1st heatingの測定結果では、エポキシ樹脂成分の主分散(ガラス転移)について未硬化部分の硬化挙動が観測されました。また2nd heatingの測定結果では、硬化後のエポキシ樹脂の主分散が観測されました。これらの現象は、DSCによる測定結果からも確認することができました。

参考文献

- 1) M. Kodama, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 2853 (1971)
- 2) 大久保信明, アプリケーションブリーフDMS No.7, エスアイアイ・ナノテクノロジー (1990)

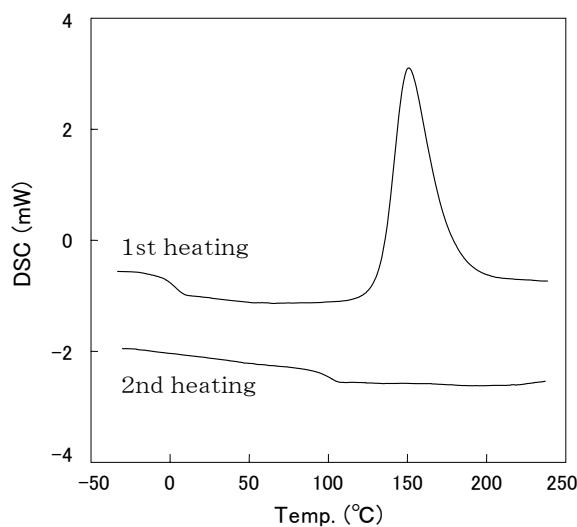


図5 1st heatingおよび2nd heatingのDSC測定結果