

## 溶液含浸法による連続炭素繊維強化ポリカーボネートの高強度化

小熊広之\*<sup>1</sup> 坂本大輔\*<sup>2</sup> 信本康男\*<sup>3</sup>

### Strengthening of Continuous Carbon Fiber Reinforced Polycarbonate by Solution Impregnation Method

OGUMA Hiroyuki\*<sup>1</sup>, SAKAMOTO Daisuke\*<sup>2</sup>, NOBUMOTO Yasuo\*<sup>3</sup>

抄録

炭素繊維束に対するポリカーボネート(PC)の含浸性を向上させるため、PCを溶媒に溶かして繊維束に含浸させる溶液含浸法を用いて炭素繊維強化ポリカーボネートを成形した。曲げ試験により評価したところ、従来のフィルムスタッキング法で成形した試料と比較して曲げ強さが50%以上向上した。試料を光学顕微鏡およびX線CTで観察したところ、溶液含浸処理を行った試料は空洞(ボイド)の発生が抑制されていることが確認された。これらのことから曲げ強さが向上した理由は、溶液含浸処理により含浸性が向上し、破壊の起点となるボイドの発生が抑制されたためと考えられる。また、溶媒を用いることにより試料から炭素繊維とPCを分離・回収できることが明らかとなった。

キーワード：溶液含浸法，ポリカーボネート，CFRTP，含浸性向上

## 1 はじめに

近年、温室効果ガス等の排出削減を目的として、航空機、自動車等の輸送機関の軽量化による燃費向上の取り組みが進められている。炭素繊維強化複合材料(CFRP)は比強度・比剛性に優れていることから軽量化に大きく貢献すると考えられており、特にマトリックス樹脂に熱可塑性樹脂を用いた炭素繊維強化熱可塑性樹脂複合材料(CFRTP)は、リサイクル性、補修性、成形時間短縮化の可能性が高いことから、今後の利用拡大が予想されている。

本研究では、強化繊維として平織の炭素繊維(CF)織物を使用し、熱可塑性樹脂には耐衝撃性が高く、透明性、耐候性、寸法安定性、自己消火性に優れる<sup>1)</sup>ポリカーボネート(PC)を適用すること

を試みた。しかしPCの熔融粘度は高く、特に連続強化繊維への熔融含浸については技術的に難しい面がある<sup>2)</sup>。そこで我々はPCの含浸性を向上させるため、PCを溶媒に溶解してCF織物に含浸させる溶液含浸法<sup>3)</sup>を試みた。更に、試料から炭素繊維とPCを分離・回収する方法を検討した。

## 2 実験方法

### 2.1 使用基材

本研究では強化繊維としてCF平織(T300-3000、東レ(株)製)、マトリックス樹脂としてPC(パンライト PC-2151 帝人(株)製)を使用した。

### 2.2 溶媒の選定

ハンセンの溶解度パラメータ(HSP)<sup>4)</sup>を利用してPCを溶解する溶媒を検索した。HSPはヒルデブランドの溶解度パラメータ(SP値)を分散力項( $\delta_d$ )、双極子間力項( $\delta_p$ )、水素結合力項( $\delta_h$ )の3

\*<sup>1</sup> 材料技術担当

\*<sup>2</sup> 化学技術担当

\*<sup>3</sup> 材料・機械技術担当

つに分解し、3次元ベクトルとして表したものである。そしてそのベクトルが似ているもの(ベクトル間の距離(HSP-D)が短い)は溶解性が高いと判断する。

本研究では HSP-D の計算をソフトウェア Hansen Solubility Parameter in Practice (HSPiP ver.4.1)により行った。

### 2.3 曲げ試験

PCを溶媒に溶解してCF織物に含浸させた後、溶媒を揮発させてプリプレグを作製した。このプリプレグ8枚とPCフィルム6枚を積層して型に入れ、熱プレスで300℃、無圧で10分間保持した後、成形圧力を5MPaで5分間加圧し室温まで冷却することによりCFRTP板(110mm×120mm×1.7mm)を成形した。次にファインカッターを用いてJIS-K7074に規定されている短冊型の試験片寸法(100mm×15mm×1.7mm)に切り出した。更に比較のため一般的に広く用いられているフィルムスタッキング法<sup>5)</sup>(CF織物8枚とPCフィルム6枚を積層)で成形したCFRTP板も作製した。繊維体積含有率が50%になるように樹脂量を調整して成形した。

各試料ともJIS-K7074に準じて5本の試験片について万能材料試験機 AUTOGRAPH (AGS-X 5kN、(株)島津製作所製)を使用し、試験速度5mm/min、支点間距離80mmで3点曲げ試験を行った。

### 2.4 CFRTP 積層面の観察

光学顕微鏡(DMi8A、ライカマイクロシステムズ(株))およびマイクロフォーカスX線CT(SKYSCAN1272、BRUKER製)を使用してCFRTP内部の空洞(ポイド)の分布状況や形状を観察した<sup>6)</sup>。

### 2.5 分離・回収実験

CFRTPのCFとPCを分離・回収するための実験を行った。アルミバットにCFRTP試験片と溶媒60mlを入れポリエチレン製の蓋をした後、室

温で60分間の超音波処理を2回行い、CFとPCの分離・回収を試みた。

## 3 結果及び考察

### 3.1 HSPiPを用いた溶媒の検索結果

PCのハンセン溶解度パラメータは、 $(\delta_d, \delta_p, \delta_h) = (17.29, 9.12, 7.60)$ と設定してHSPiPに登録されている100種類の溶媒から検索した結果、Cyclohexanone、1,3-Dioxolane、N-Methyl-2-Pyrrolidone(NMP)、Tetrahydrofuran(THF)をPCを溶解させる溶媒として選定した。表1に溶媒名とHSP-Dを記載した。

表1 溶媒の検索結果

溶媒名	HSP-D
Cyclohexanone	2.79
1,3-Dioxolane	3.44
NMP	3.51
THF	3.58

### 3.2 溶解度測定

3.1で選定した各溶媒についてPCの溶解度を測定し図1に示した。溶媒60gとPCをそれぞれビーカーに入れ、25℃で1時間攪拌した後、未溶解のPC重量を量り、元の重量との差から溶解した樹脂量を求め、溶解度を算出した。THFと1,3-Dioxolaneが10wt%程度の溶解度であり、NMPとCyclohexanoneはこの値を下回った。

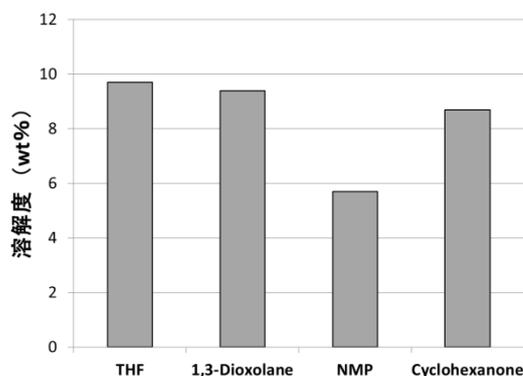


図1 各溶媒の溶解度

### 3.3 溶液の粘度測定

PCを飽和するまで溶解させた状態の溶液粘度

を音叉型粘度計(SV-10、(株)エー・アンド・デイ製)で測定し、図2に示した。THFが最も低い粘度であった。

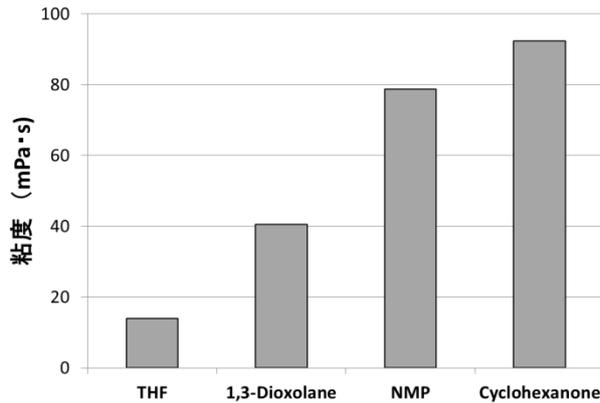


図2 PC飽和時の各溶媒の粘度

### 3.4 曲げ試験結果

表1で選定した4種類の溶媒のうちTHFと1,3-Dioxolaneは他の溶媒と比較してPCの溶解度が高く(図1)、粘度も低い(図2)ため、この2つの溶媒にPCを溶解しCF織物に含浸・揮発させたプリプレグを用いて曲げ試験片を作製した。曲げ強さを図3に、代表的な応力-ひずみ線図を図4に示した。比較のためフィルムスタッキング法(以下フィルム法と略す)の結果も示した。図3からフィルム法で作製したCFRTPと比較して溶液含浸法を用いると曲げ強さが50%以上向上することが確認された。溶媒の違いによる影響は見られなかった。図4の応力-ひずみ線図から溶液含浸法で作製した試料は弾性変形的な挙動を示したのち脆性的に破損に至ったのに対し、フィルム法で作製した試験片は降伏現象のような線図となることが明らかとなった。JIS-K7074に規定されている曲げ試験方法では試験片の上側には圧縮応力、下側には引張応力が生じる<sup>7)</sup>が、試験後の破損面を観察するとフィルム法で作製した試料は試験片上部に生じた圧縮応力により層間剥離が発生し破損しているのに対し、溶液含浸法を用いた試験片はいずれも下部に生じた引張応力によりCFが破断し破損していた。この破壊形態の違いが応力-ひずみ線図に現れたと考察した。

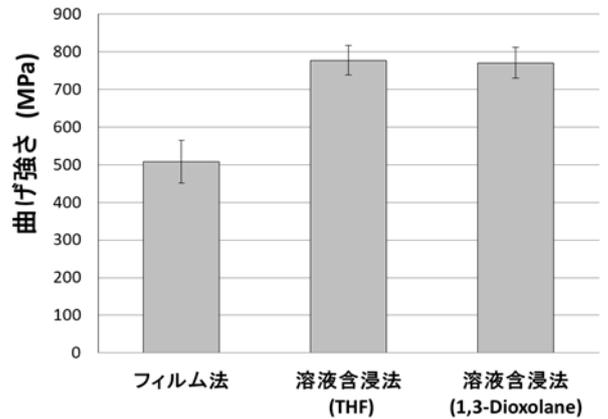


図3 曲げ強さ

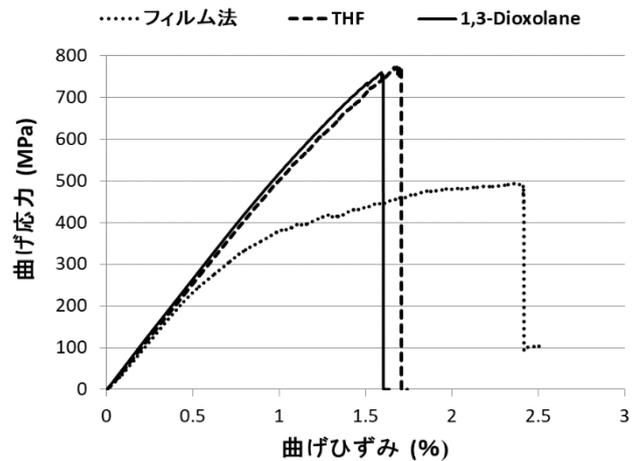


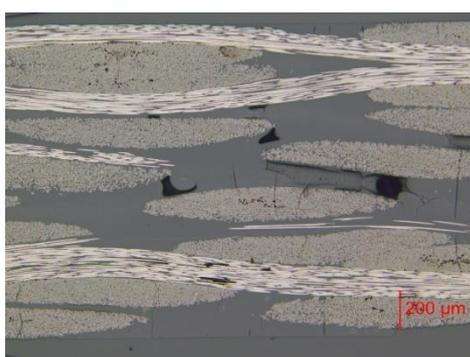
図4 応力-ひずみ線図

### 3.5 積層面観察結果

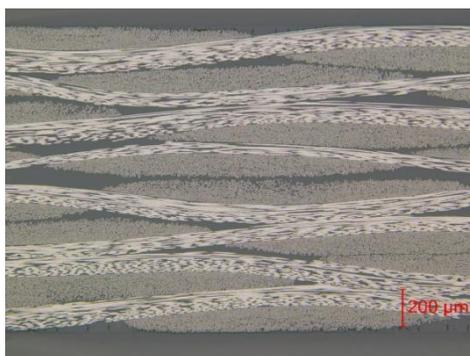
光学顕微鏡による積層面観察写真を図5に示す。フィルム法で作製した試料(図5(a))では積層間と繊維束にボイドが存在していたが、溶液含浸法で成形した試料(図5(b)、(c))には見られなかった。次にX線CTによる積層面の測定結果を図6に示した。フィルム法で作製した試料(図6(a))は積層間にボイドが観察されたが、溶液含浸法で成形した試料(図6(b)、(c))には観察されなかった。以上のことから、溶液含浸法を用いたことにより含浸性が向上したためボイドの発生が抑制されたと考察した。また、図4の応力-ひずみ線図に示したとおりフィルム法で作製した試験片は降伏現象のような線図となったのは、積層間と繊維束の未含浸部分がボイドとなり、これが起点とな

り層間はく離が各所で発生したことが原因ではないかと推察した。一方、溶液含浸法を用いた試料ではボイドが少なく層間はく離が抑制されたことでCFが破断するまで荷重に耐えることができたため、弾性変形的な挙動を示したと推測される。

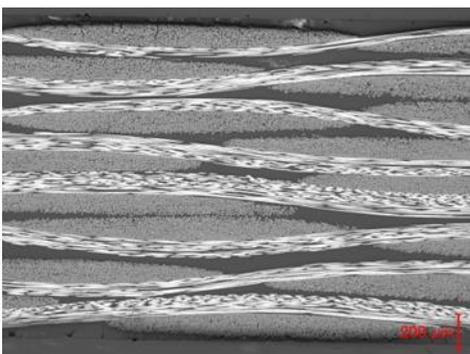
さらに試料全体 (10mm×15mm×1.7mm) のCT画像から空洞率を算出したところ、フィルム法で作製した試料は1.7%であったのに対し、THF、1,3-Dioxolaneで溶液含浸処理した試料はそれぞれ、0.3%、0.4%であった。



(a)フィルム法

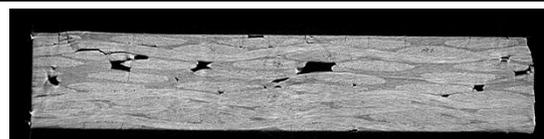


(b)溶液含浸法 (THF)



(c)溶液含浸法 (1,3-Dioxolane)

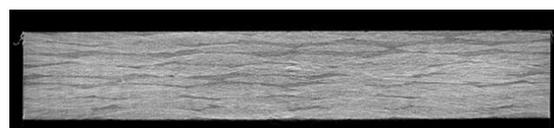
図5 光学顕微鏡によるCFRTTPの積層面写真



(a)フィルム法



(b)溶液含浸法 (THF)



(c)溶液含浸法 (1,3-Dioxolane)

図6 X線CTによるCFRTTPの積層面画像

### 3.6 分離・回収実験結果

溶媒に1,3-Dioxolaneを用いて、2.5に示した手順により処理を行ったところ、図7(a)、(b)のとおりCFとPCを分離・回収することができた。図8に分離・回収したCF表面のSEM写真を示す。表面にPCが若干付着しているが、損傷等は観察されなかった。図9に成形前と回収後のPCをフーリエ変換赤外分光光度計(Nicolet iN 10 MX + Nicolet iZ 10、サーモフィッシャーサイエンティフィック(株)製)で測定した結果を示す。赤外線吸収スペクトルに違いは見られなかったことからPCの構造等の大きな変化は発生しなかったと推測した。

今回用いた分離・回収方法によりCFの損傷やPCの構造等の大きな変化が確認されなかったことから、CFとPC両方のリサイクルの可能性が示唆された。



(a)回収したCF



(b)回収したPC

図7 CFとPCの分離・回収結果

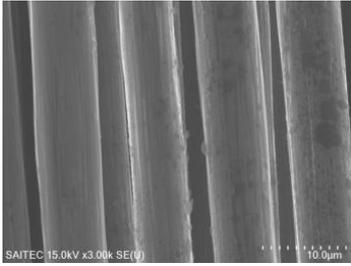


図 8 回収した CF 表面の SEM 写真

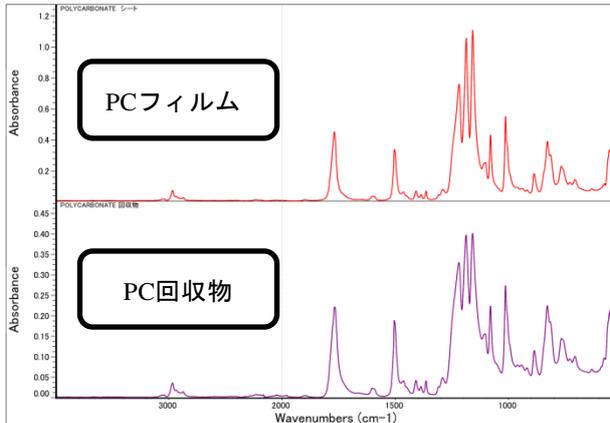


図 9 赤外線吸収スペクトルの測定結果

#### 4 まとめ

炭素繊維強化ポリカーボネートを成形する際の樹脂含浸性向上を目的として溶液含浸法を適用した。また、PC を溶かす溶媒の選定については、ハンセンの溶解度パラメータを用いた。作製した CFRTP の強度試験、積層面観察を行った後、試験片から CF と PC を分離・回収する実験を行った結果、以下の結論が得られた。

##### (1) 溶媒の選定について

ハンセンの溶解度パラメータを用いることにより、最も PC を溶解できる溶媒として THF と 1,3-Dioxolane を選定した。

##### (2) 溶液含浸法による強度向上効果について

溶液含浸法により CFRTP を作製したところ、フィルム法で作製した試料と比較して曲げ強さが 50%以上向上した。

##### (3) 含浸性向上効果について

光学顕微鏡写真、X 線 CT による測定画像および空洞率の数値から溶液含浸処理によりボイドの発生が抑制されることが確認された。これは PC

を溶媒に溶かしたことにより含浸性が向上した効果であると推察した。

##### (4) 分離・回収実験について

CFRTP を溶媒(1,3-Dioxolane)に浸漬して超音波処理したところ、CF と PC を分離・回収することができた。この際、CF の損傷や PC の構造等の大きな変化は確認されず、リサイクルの可能性が示唆された。

#### 参考文献

- 1) (一社)プラスチック成形加工学会編：図解プラスチック成形材料，工業調査会，(2006)92
- 2) 常石健吾，山崎翔太，坂井拓斗，武田真一，永尾陽典，新井和吉，戸田 勲：炭素繊維強化ポリカーボネートの耐衝撃性評価，日本複合材料合同会議講演論文集，(2010)24
- 3) 平松 徹：よくわかる炭素繊維コンポジット入門，日刊工業新聞社，(2015)152
- 4) 山本秀樹：Hansen 溶解度パラメータ(HSP 値)を用いた溶解性評価，接着の技術誌，**34**，3(2014)1
- 5) 美研クリエイティブセンター編：CFRP の成形・加工・リサイクル技術最前線，(株)エヌ・ティー・エス，(2015)54
- 6) 新玉重貴，橋爪良輔，古賀貢史，西川雅章，北條正樹，松田直樹：X 線 CT を利用したボイド形状の特徴観察と CFRP 樹脂支配型強度へのボイドの影響の評価，日本複合材料学会誌，**44**，6 (2018) 205
- 7) 林洋次：機械設計 1 (堤茂雄，三上勝，中川恵二，大塚康正，岩崎利信，内海明，坂田充弘，笹平篤生，平木和秋，堀池徹，宮本滋，村田和雄編)，実教出版株式会社，(2013)122