

エポキシ官能基を有するコアシェル粒子による エポキシ樹脂と炭素繊維強化プラスチック (CFRP) の強靱化

川内 崇弘* 米田 航* 山口綾香* 橋本 保*
漆崎 美智遠* 阪口 壽一* 川邊 和正** 近藤 慶一** 伊與 寛史**

Toughening of Epoxy Resins and Carbon Fiber-Reinforced Plastics (CFRPs) with Core-Shell Particles Containing Epoxy Functional Groups

Takahiro KAWAUCHI*, Ko YONEDA*, Ayaka YAMAGUCHI*, Tamotsu HASHIMOTO*
Michio URUSHISAKI*, Toshikazu SAKAGUCHI*,
Kazumasa KAWABE**, Keiichi KONDO**, and Hirohumi IYO**

(Received October 23, 2019)

Three types of core-shell particles with different epoxy contents were used as a toughening agent for bisphenol A-derived epoxy resins and carbon fiber-reinforced plastics (CFRPs) prepared therefrom. Influences of the epoxy content of the core-shell particles on heat resistance, rigidity and toughness of the cured epoxy resins and the CFRPs were investigated. The addition of the epoxy-containing core-shell particles slightly increased glass transition temperature (T_g) of the cured epoxy resins. An increase in the epoxy content of the core-shell particles increased tensile modulus (E) of the cured epoxy resin among the samples in the presence of the core-shell particles. The addition of the core-shell particles decreased the interfacial shear strength (IFSS) between the cured epoxy droplet and a carbon fiber in the measurement by the micro-droplet method, but an increase in the epoxy content of the core-shell particles increased IFSS. In the single-edge-notch bending (SENB) test, the presence of the core-shell particles improved the stress intensity factor (K_{IC}) of the cured epoxy resins, but an increase in the epoxy content of the core-shell particles rather lowered K_{IC} of the cured epoxy resins. An increase in the epoxy content of the core-shell particles increased E of the prepared CFRPs among the samples containing the core-shell particles. The presence of the core-shell particles improved the Charpy impact strength (α_{CN}) of the cured epoxy resins and the CFRPs, but an increase in the epoxy content of the core-shell particles did not necessarily increase their α_{CN} . In the end notched fracture (ENF) test, interlaminar fracture toughness (G) of the CFRPs was improved by the presence of the epoxy-containing core-shell particles, but an increase in the epoxy content of the core-shell particles rather lowered G of the CFRPs. These results indicate that the use of optimum epoxy content of the core-shell particle is important to obtain highly-tough CFRPs.

Key Words : CFRP, Toughness, Core Shell, Epoxy Resin

1. 緒言

繊維強化プラスチック (FRP) は高強度、軽量であるため様々な分野で使用されている。その中でも、耐薬品性などの特徴から、鉄やアルミニウムなどの金属に代わる材料として注目されている。FRP に用いられている強化繊維としては、ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維など様々であるが、炭素繊維強化プラスチック (CFRP) は特に高弾性率、高強度という優れた特性を持つため、航空機、宇宙機器、ス

* 大学院工学研究科材料開発工学専攻

** 福井県工業技術センター

* Materials Science and Engineering Course,
Graduate School of Engineering

** Industrial Technology Center of Fukui Prefecture

スポーツ用品などに利用されている^[1]。現在、CFRPのマトリックス樹脂としてエポキシ樹脂が使用されている^[2]。しかし、エポキシ樹脂は高度に架橋した三次元の網目構造を持つため、しばしば脆いことが欠点とされてきており、複合材料分野への応用を視野に入れた場合、その低靱性の改良が強く望まれる^[3]。強靱化を目指すにあたり、ブタジエンニトリルゴムなどのゴム粒子を樹脂系へ添加して硬化樹脂を強靱化させる手法が報告されている^{[4]-[6]}。ゴム粒子は強靱化の効果は大きいですが、ゴム分子がエポキシ樹脂に相溶してエポキシ樹脂が可塑化し、耐熱性や弾性を低下させることも報告されている^[7]。そのため、耐熱性や弾性低下を改善する添加剤としてコアシェル粒子が開発された^{[7]-[9]}。一般にコアシェル粒子は、中心のコア部分をゴム状高分子で、外殻のシェル部分を樹脂状高分子で構成するように設計されている。樹脂からなる硬いシェル部分でゴム相が被覆されるため、ゴム状高分子とエポキシ樹脂が相溶することなく、エポキシ樹脂の耐熱性の低下を防ぐことができる^[10]。

マトリックス樹脂に強靱化剤として添加されるコアシェル粒子には主に二つの効果があると考えられる (Figure 1)^[11]。一つ目は、樹脂に亀裂(クラック)が発生した場合、その進展とともに樹脂内にあるコアシェル粒子が変形することによりエネルギーを吸収することであり、二つ目は、発生した亀裂をコアシェル粒子が橋かけ(ブリッジング)して亀裂の進展を防ぐことである。

コアシェル粒子の配合量の最適化などの研究は報告されているが^[12]、コアシェル粒子が官能基を持つ場合、その官能基の含有量の最適化に関する報告はこれまでにない。そこで、本研究では、近年開発されたエポキシ官能基を有するコアシェル粒子を硬化エポキシ樹脂とCFRPの強靱化剤として利用し

(Scheme 1)、コアシェル粒子中のエポキシ含有量がCFRPの力学的特性に及ぼす影響を検討した。用いたコアシェル粒子は、コア部分がポリブタジエン、シェル部分がメタクリル酸エステルからなり、シェル部分にエポキシ基が種々の含量で導入されている (UF-1, UF-2, UF-3; Figure 2)。コアシェル粒子のエポキシ含有量が増加することにより、コアシェル粒子とエポキシ樹脂の接着性が向上し、ブリッジングによる強靱化の効果を向上させることができ、さらに、架橋点が増えるため、弾性率・耐熱性も向上することが期待できる。そこで、エポキシ含有量の異なるコアシェル粒子により強靱化された硬化エポキシ樹脂とCFRPの耐熱性・強度・靱性を測

定し、コアシェル粒子中のエポキシ含有量を最適化した。

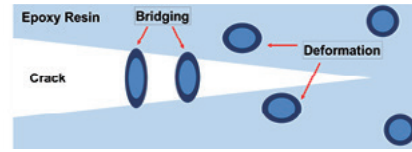


Figure 1. Image of toughening mechanism by core shell particles.

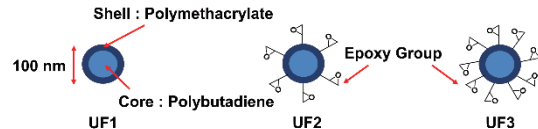
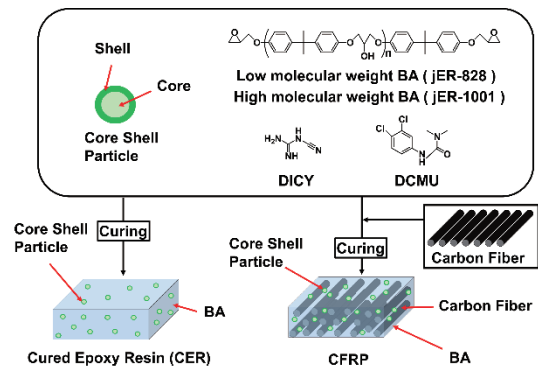


Figure 2. Image of core shell particles used.



Scheme 1. Schematic picture of preparation of core shell-containing cured epoxy resin (CER) and CFRP.

2. 実験

2.1 試薬・材料

35 wt%のコアシェル粒子 (UF1) と 65 wt%のビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (BA) の混合物 [(MX-EXP (UF1)], 35 wt%のコアシェル粒子 (UF2) と 65 wt%の BA の混合物 [(MX-EXP (UF2)], 35 wt%のコアシェル粒子 (UF3) と 65 wt%の BA の混合物 [(MX-EXP (UF3)] は、カネカ (株) から提供されたものを使用した。ジシアンジアミド (jER キュア DICU15) は三菱化学 (株)、3-(3,4-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチル尿素 (DCMU99) は保土谷化学工業 (株)、低分子量ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (jER828)、高分子量ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (jER1001) は三菱化学 (株) 製のものを使用した。

2.2 樹脂混練

井上製作所 (株) の熱硬化性樹脂調製装置 (PLM-

2-1) を用いて、コアシェル粒子と BA の樹脂混練を Table 1 に示す配合で行った。コアシェル粒子のエポキシ含有量は式(1)を用いて計算した。

$$EC_{\text{Core shell}} = \frac{EC_{\text{MX-EXP}} - 0.65EC_{\text{BA}}}{0.35} \quad (1)$$

$EC_{\text{Core shell}}$ (mol/g) はコアシェル粒子のエポキシ含有量, $EC_{\text{MX-EXP}}$ (mol/g) は MX-EXP のエポキシ含有量, EC_{BA} (mol/g) は MX-EXP に含まれる BA のエポキシ含有量である。EC はエポキシ当量 (g/eq) の逆数である。まず、従来の BA のみの樹脂混練を行った。jER828 (エポキシ当量, 187 g/eq) と jER1001 (エポキシ当量, 474 g/eq) とを 80 °C で 0.5 時間、脱泡しながら混練した。その後、硬化剤である DICY15 と硬化促進剤である DCMU99 を加えて再び脱泡を行いながら 1.5 時間混練した。次に、BA にコアシェル粒子を加えた樹脂混合物の混練を行った。jER828 と MX-EXP (UF1) (エポキシ当量, 286 g/eq) を 80 °C で 0.5 時間、脱泡を行いながら混練した。次に、jER1001 を加えて 80 °C で 0.5 時間、脱泡を行いながら混練した。その後、硬化剤である DICY15 と硬化促進剤である DCMU99 を加えて再び脱泡を行いながら 1.5 時間混練した。MX-EXP (UF2) (エポキシ当量, 277 g/eq), MX-EXP (UF3) (エポキシ当量, 269 g/eq) を用いた場合においても同様の手順で行った。

2.3 コアシェル粒子と BA の硬化エポキシ樹脂の作製

樹脂混練で作製した BA のみの樹脂および、BA にコアシェル粒子を加えた樹脂混合物の硬化エポキシ樹脂を作製した。2 枚のステンレス板の片面に離型剤を塗布し、樹脂が漏れないようにするために、1 枚のステンレス板上に、耐熱性の両面テープを用いて長方形で厚さ 2 mm のテフロンシートを取り付け、樹脂を流し込み、もう一枚のステンレス板で挟んだ。

ステンレス板で挟まれた樹脂を、60 °C で 3 時間脱泡させ、その後、130 °C で 2 時間加熱させることにより樹脂を硬化させ、2 mm 厚の硬化エポキシ樹脂を得た。また、厚さ 4 mm のテフロンシートを用いて 4 mm 厚の硬化エポキシ樹脂も得た。

2.4 コアシェル粒子と BA の CFRP の作製

樹脂混練で作製した BA のみの樹脂および、BA にコアシェル粒子を加えた樹脂混合物の CFRP を作製した。(株) ヒラノテクシード製の樹脂コーティング装置 (マルチコーター M-500) を用いて、離型紙に厚みが一樣になった樹脂を転写することによりプレポリマーシートを作製した。プリプレグシートの作製には、福井県工業技術センターが開発した空気開繊機構および縦振動付与機構を取り入れた薄層プリプレグ製造装置^[13]を用いた。炭素繊維は三菱ケミカル (株) 製 (TR50s 15L; 繊維径 6.8 μm) を使用した。作製したプリプレグシートを [0]₈₀ と [0]₅₀ のコンフィギュレーションで積層した。1 枚のプリプレグシートの厚みは約 40 μm であり、作製した積層板の厚みはそれぞれ約 3.2 mm, 2 mm であった。オートクレーブを用いてこの積層板中の樹脂を硬化させることにより CFRP を得た。硬化条件は、すべてのプリプレグシートに対して 0.5 MPa の圧力下で、130 °C, 2 時間の条件で行った^{[14]-[17]}。

2.5 測定

硬化エポキシ樹脂のガラス転移温度は、エスアイアイ・テクノロジー (株) 製 EXSTAR DSC6220 を用いて測定した。標準サンプルにはアルミパンを用いて、窒素雰囲気下で昇温速度 10 °C/min の温度条件で行い、ガラス転移温度 (T_g) を測定した。硬化エポキシ樹脂の引張試験は JIS K 7161 に基づいて行い、試験片のサイズは JIS K 7139 の短冊試験片 (タイプ B) を用いた^[18]。硬化エポキシ樹脂を、複合材料切

Table 1. Composition of cured epoxy resins (CERs)^{a)}

CER ^{b)}	Epoxy content of core shell, mmol/g	Core shell particle, phr ^{c)}	Low-molecular-weight BA ^{d)} , wt%	High-molecular-weight BA, wt%
Neat CER	-	0	40	60
UF1-CER	0	15	40	60
UF2-CER	0.383	15	40	60
UF3-CER	0.690	15	40	60

- (Low-molecular-weight BA) + (High-molecular-weight BA) = 100 wt%.
- [Epoxy group of epoxy resins]₀/[active hydrogen of amine groups of DICY]₀ = 0.72.
[DCMU (curing accelerator)]₀/[DICY (curing agent)]₀ = 0.14.
- Per hundred resin.
- (BA in MX-EXP) + (jER-828) = (Low-molecular-weight BA).

断機を用いて切断し、80 mm (長さ) × 10 mm (幅) の試験片を作製した (つかみ間距離; 50 mm). そして、島津製作所製 AUTOGRAPH AG IS (ロードセル; 5 kN セル) を用いて、標線間距離 20 mm, 引張速度 0.5 mm/min の条件で行った^[19]. 樹脂混合物のマイクロドロプレット試験は東栄産業 (株) 製複合材界面特性評価装置 MODEL HM410 を用いて行った. まず、未硬化のエポキシ樹脂玉 (ドロプレット) を単繊維につけ、オーブンで 130 °C, 2 時間の条件で硬化させた. 硬化したドロプレットをブレードにより固定し、繊維を引き抜くことで測定した. 試験の引き抜き速度は 0.12 mm/min, 荷重測定には 1 N ロードセルを使用し、繊維と樹脂が剥離するまで測定を行った^[20]. 硬化エポキシ樹脂のシャルピー衝撃試験は JIS K 7111-1 に基づいて行った. 複合材料切断機を用いて、80 mm (長さ) × 10 mm (幅) の試験片を作製した. 作製した試験片中心の片側に、ノッチを入れ (ノッチ半径; $r_N = 0.25 \pm 0.05$ mm), 安田精機製作所製の衝撃試験機を用いて、振り子 2J, エッジワイズ衝撃により行った^[21]. 硬化エポキシ樹脂の片側切欠き曲げ (SENB) 試験は ASTM D 5045 に基づいて行った. 複合材料切断機を用いて、44 mm (長さ) × 10 mm (幅) × 4 mm (厚さ) の試験片を作製した. 作製した試験片中心の片側に、ノッチを入れ (ノッチ半径; $r_N = 0.25 \pm 0.05$ mm), さらに初期亀裂として、5 mm の亀裂を入れた. 試験では、島津製作所製 AUTOGRAPH AG IS (ロードセル; 5 kN セル) を用いて、支点間距離 40 mm, 試験速度 10 mm/min の条件で三点曲げ試験を行った^[22]. CFRP の引張試験は JIS K 7165 に基づいて行い、B 型試験片 (繊維に直角方向) を用いた. 複合材料切断機を用いて、250 mm (長さ) × 25 mm (幅) の試験片を作製した (つかみ間距離; 100 mm). 引張試験では、島津製作所製 AUTOGRAPH AG IS (ロードセル; 5 kN セル) を用いて、標線間距離 50 mm, 引張速度 1.0 mm/min の条件で行った^[23]. CFRP のシャルピー衝撃試験は JIS K 7077 に基づいて行った. 複合材料切断機を用いて、80 mm (長さ) × 10 mm (幅) の試験片を作製した. 安田精機製作所 (株) 製の衝撃試験機を用いて、試験機の秤量 5 J, フラットワイズ衝撃により行った^[24]. CFRP の端面切欠き曲げ (ENF) 試験は JIS K 7086 に基づいて行い、試験片は成形板の積層時に初期亀裂導入のため、テフロンシートを積層中央面に縁が繊維配列方向と直角になるよう挿入 (25 mm) した成形板を用いた. また、複合材料切断機を用いて、140 mm (長さ) × 20 mm (幅) の試験片を作製した. 試験では、島津製作所製 AUTOGRAPH AG IS (ロードセル; 5 kN セル) を用いて、支点間距離 100 mm,

試験速度 0.5 mm/min の条件で行った^[25]. 走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察は、HITACHI S-3400N を用いて、加速電圧 1.0 kV にて行なった.

3. 結果と考察

3.1 硬化エポキシ樹脂の熱的特性

作製した硬化エポキシ樹脂の T_g を DSC により測定し、コアシェル粒子のエポキシ含有量による耐熱性の変化を検討した. 測定結果を Figure 3 に示す. まず、ゴム粒子をマトリックス内に配合した際に生じる T_g の低下は起こらなかった. シェルでゴム部位が覆われていることで、ゴム部位と周りのエポキシ樹脂の相溶を防いだためであると考えられる. さらに、コアシェル粒子のエポキシ含有量が増加することにより、わずかに、 T_g が上昇した. これはシェルに存在するエポキシ基がマトリックス樹脂であるエポキシ樹脂と反応してコアシェルが架橋鎖に組み込まれ、架橋点が増加したためであると考えられる.

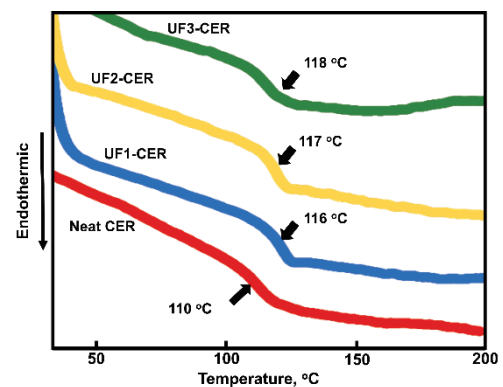


Figure 3. DSC thermograms of core shell containing-cured epoxy resins (CERs): Neat CER (no core shell particle), UF1-CER (epoxy content of core shell 0 mmol/g), UF2-CER (epoxy content of core shell 0.383 mmol/g), UF3-CER (epoxy content of core shell 0.690 mmol/g).

3.2 硬化エポキシ樹脂の力学的特性

作製した硬化エポキシ樹脂の力学的特性を、引張試験、マイクロドロプレット試験、シャルピー衝撃試験、片側切欠き曲げ試験により評価した (Table 2). 引張試験にて得られた応力-ひずみ曲線を Figure 4 に示す. コアシェル粒子を配合した硬化エポキシ樹脂の最大応力 (σ_{max}) と初期弾性率 (E , 0.1%–0.3%) は、コアシェル粒子を配合していない硬化エポキシ樹脂と比べ低下した. これは一般的に強靱化剤として用いられるゴム粒子を樹脂に配合した場合と同様

である^[10]。しかし、UF2-CERの σ_{\max} はUF1-CERと比較すると大きな値を示した。これはコアシェル粒子のエポキシ基が周りのエポキシ樹脂と反応して、架橋点が増加したためであると考えられる。しかし、エポキシ含有量の異なるUF2-CERとUF3-CERの σ_{\max} 、 E はほとんど同じであった。

次に、マイクロドロプレット法により、樹脂玉（ドロプレット）と炭素繊維の界面せん断強度（IFSS）を測定し、コアシェルを配合したエポキシ樹脂の炭素繊維に対する接着性を検討した。測定結果をFigure 5に示す。コアシェル粒子を配合した樹脂のIFSSはコアシェル粒子を配合していない樹脂と比べて低下した。しかし、コアシェルのエポキシ含量が増加すると、粒子を含めたことによるIFSSの低下をより抑えられた。コアシェル粒子が繊維と樹脂の界面に存在する場合を考えると、UF1のようなエポキシ基を有していない粒子では、単に異物として繊維と樹脂の密着性を阻害してしまうのに対し、UF2、UF3のようなエポキシ基を有する粒子では粒子表面のエポキシ基がマトリックスのエポキシ樹脂と反応してマトリックス樹脂と炭素繊維との接着を促していると考えられる。

シャルピー衝撃試験の結果をFigure 6に示す。シャルピー衝撃値（ α_{CN} ）とは単位面積当たりの試験片破壊に用いられたエネルギーである。樹脂にコアシェル粒子を配合した硬化エポキシ樹脂の α_{CN} は、樹脂にコアシェル粒子を配合していない硬化エポキシ樹脂と比べてより大きな値を示した。しかし、コアシェルに存在するエポキシ基の効果はほとんど見られなかった。

次に、硬化エポキシ樹脂の応力拡大係数（ K_{IC} ）を

測定するため、SENB試験を行なった。試験結果をFigure 7に示す。コアシェル粒子の配合は硬化エポキシ樹脂の K_{IC} を大きく増加させた。特に、エポキシ基を持たないUF1の配合は硬化エポキシ樹脂の K_{IC} を最も増加させた。しかし、コアシェルのエポキシ基が増加することにより、 K_{IC} が徐々に低下することがわかった。シェルに有しているエポキシ基が周りのマトリックスエポキシ樹脂と架橋することにより、界面接着性が向上し、ブリッジングの効果は向上したと推定される。しかし、靱性が低下した。これはコアシェル粒子のエポキシ基が周りのマトリックスエポキシ樹脂と架橋することにより、コアシェル粒子の変形が妨げられ、変形によるエネルギー吸収ができなかったためだと考えられる。

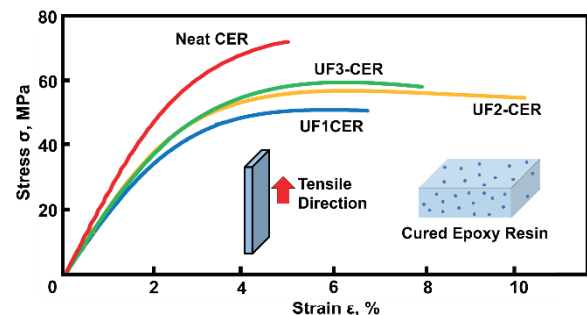


Figure 4. Stress-strain curve of core shell-containing cured epoxy resins (CERs): Neat CER (no core shell particle), UF1-CER (epoxy content of core shell 0 mmol/g), UF2-CER (epoxy content of core shell 0.383 mmol/g), UF3-CER (epoxy content of core shell 0.690 mmol/g).

Table 2. Thermal and mechanical properties of cured epoxy resins (CERs)

CER ^{a)}	Epoxy content of core shell, mmol/g	T_g^b , °C	σ_{\max}^c , MPa	E^d , GPa	IFSS ^{e)} , MPa	α_{CN}^f , kJ/m ²	K_{IC}^g , MPa·m ^{1/2}
Neat CER	-	110	72.08	2.68	22.07	1.42	1.38
UF1-CER	0	116	51.03	2.10	12.30	2.90	3.11
UF2-CER	0.383	117	56.58	2.20	13.01	2.91	2.68
UF3-CER	0.690	118	59.56	2.20	15.15	3.01	2.51

a) $[\text{Epoxy group of epoxy resins}]_0/[\text{active hydrogen of amine groups of DICY}]_0 = 0.72$.

$[\text{DCMU (curing accelerator)}]_0/[\text{DICY (curing agent)}]_0 = 0.14$.

b) Glass transition temperature measured by differential scanning calorimetry (DSC) on second heating scan.

c) Maximum stress measured by tensile test.

d) Initial elastic modulus (Strain 0.1 – 0.3 %) measured by tensile test.

e) Interfacial adhesive strength measured by micro-droplet method.

f) Charpy impact strength.

g) Stress intensity factor measured by single-edge-notch bending (SENB) test.

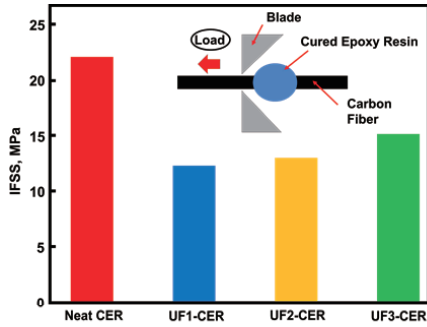


Figure 5. Interfacial adhesive strength of core shell-containing cured epoxy resins (CERs): Neat CER (no core shell particle), UF1-CER (epoxy content of core shell 0 mmol/g), UF2-CER (epoxy content of core shell 0.383 mmol/g), UF3-CER (epoxy content of core shell 0.690 mmol/g).

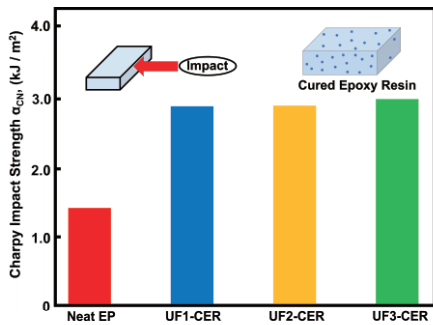


Figure 6. Charpy impact strength of core shell-containing cured epoxy resins (CERs): Neat CER (no core shell particle), UF1-CER (epoxy content of core shell 0 mmol/g), UF2-CER (epoxy content of core shell 0.383 mmol/g), UF3-CER (epoxy content of core shell 0.690 mmol/g).

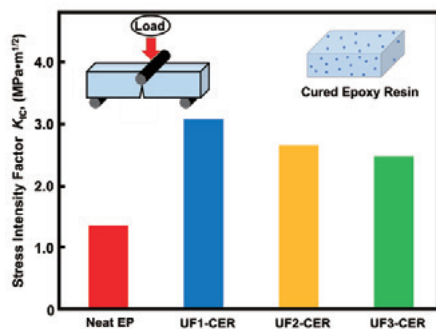


Figure 7. Stress intensity factor of core shell-containing cured epoxy resins (CERs): Neat CER (no core shell particle), UF1-CER (epoxy content of core shell 0 mmol/g), UF2-CER (epoxy content of core shell 0.383 mmol/g), UF3-CER (epoxy content of core shell 0.690 mmol/g).

3.3 CFRP の力学的特性

作製した CFRP の力学的特性を引張試験, シャルピー衝撃試験, ENF 試験により評価した (Table 3). 引張試験の結果を Figure 8 に示す. コアシェル粒子を樹脂に配合した場合には, σ_{max} , E (0.1%–0.25%) が低下した. しかし, シェルのエポキシ基が増加することにより, 粒子を含めたことによる σ_{max} の低下をより抑えることができるとわかった. CFRP の 90° 引張試験では, 繊維と樹脂の間の界面で破壊が生じる. そのため, E の低下はマイクロドロップレット試験と同様に, 繊維と樹脂の密着性を阻害したためであると考えられる. また, UF2, UF3 では粒子表面のエポキシ基がマトリックスのエポキシ樹脂と反応してマトリックス樹脂と炭素繊維との接着を促しているため, E の低下を抑制したと考えられる. CFRP の引張試験においても, 硬化エポキシ樹脂の場合と同様に, UF2-CEP と UF3-CEP の σ_{max} , E はほとんど同じであった.

シャルピー衝撃試験の結果を Figure 9 に示す. 樹脂にコアシェル粒子を配合した CFRP は樹脂にコアシェル粒子を配合していない CFRP と比べ, α_{CN} が大きく上昇した. また, シェルのエポキシ基を多くすることで, α_{CN} は徐々に低下した. これは硬化エポキシ樹脂の SENB 試験と同様に, シェルに有しているエポキシ基が周りのエポキシ樹脂と架橋することにより, コアシェル粒子の変形が抑制されてしまい, 変形によるエネルギー吸収ができなかったためと考えられる.

ENF 試験の結果を Figure 10 に示す. 樹脂に UF1, UF2 を配合した CFRP は樹脂にコアシェル粒子を配合していない CFRP と比べ, 層間破壊靱性値 (G) が上昇した. また, エポキシ基を有するコアシェル粒子である UF2 はエポキシ基を有していない UF1 と比べ CFRP の G を大きく増加させた. これはシェルのエポキシ基が周りのエポキシ樹脂, 炭素繊維と架橋することにより, シェルにエポキシ基を持たない粒子と比べ繊維との接着性が高く,ブリッジングの効果が向上したためだと考えられる. しかし, UF3 を用いた CFRP では靱性が低下し, UF3 は層間破壊においては強靱化剤としての効果を全く示さなかった. これは, コアシェル粒子が周りのエポキシ樹脂や炭素繊維と架橋し過ぎることにより, コアシェル粒子の変形が起らず, 破壊エネルギーを吸収できなかったためであると考えられる.

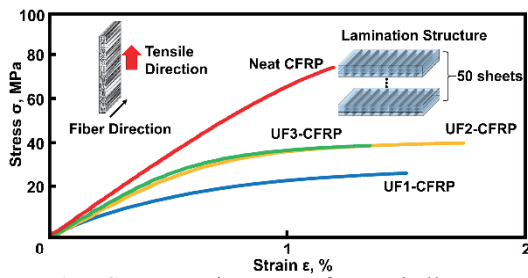


Figure 8. Stress-strain curve of core shell-containing CFRPs: Neat CFRP (no core shell particle), UF1-CFRP (epoxy content of core shell 0 mmol/g), UF2-CFRP (epoxy content of core shell 0.383 mmol/g), UF3-CFRP (epoxy content of core shell 0.690 mol/g).

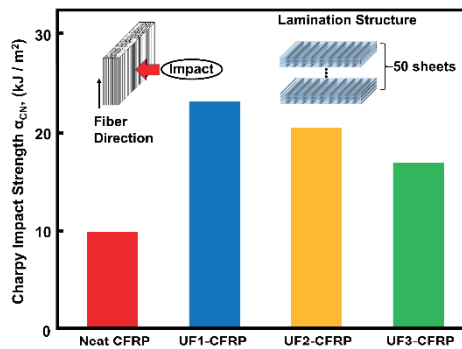


Figure 9. Charpy impact strength of core shell-containing CFRPs: Neat CFRP (no core shell particle), UF1-CFRP (epoxy content of core shell 0 mmol/g), UF2-CFRP (epoxy content of core shell 0.383 mmol/g), UF3-CFRP (epoxy content of core shell 0.690 mmol/g).

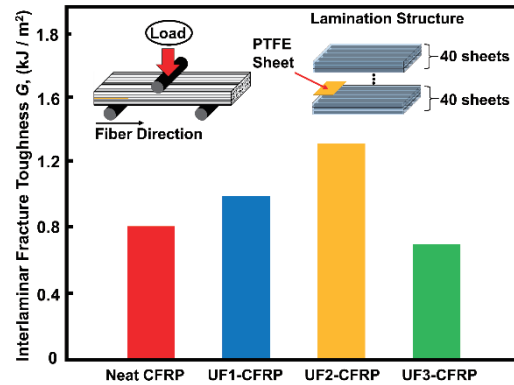


Figure 10. Interlaminar fracture toughness of core shell-containing CFRPs: Neat CFRP (no core shell particle), UF1-CFRP (epoxy content of core shell 0 mmol/g), UF2-CFRP (epoxy content of core shell 0.383 mmol/g), UF3-CFRP (epoxy content of core shell 0.690 mmol/g).

3.4 CFRPの断面観察

作製した CFRP を走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した. CFRP の断面を Figure 11 に示す. UF1-CFRP と UF2-CFRP では, 表面を研磨したことにより, エポキシ樹脂からコアシェル粒子が剥離した跡が見られた. しかし, UF3-CFRP ではコアシェル粒子が剥離した跡が見られなかった. これはコアシェル粒子のエポキシ基が周りのエポキシ樹脂と高度に架橋しているためであると考えられる. そのため, ENF 試験では UF3-CFRP はコアシェル粒子の変形が起こらず, 結果として靱性が向上しなかったと考えられる.

Table 3. Mechanical properties of carbon fiber-reinforced plastics (CFRPs)

CFRP ^{a)}	Epoxy content of core shell, mmol/g	$\sigma_{\max}^{b)}$, MPa	$E^{c)}$, GPa	$\alpha_{CN}^{d)}$, kJ/m ²	$G^{e)}$, kJ/m ²
Neat CFRP	-	75.59	7.87	9.93	0.80
UF1-CFRP	0	29.44	3.96	23.23	0.98
UF2-CFRP	0.383	43.27	5.98	20.54	1.30
UF3-CFRP	0.690	42.12	6.31	16.99	0.69

- [Epoxy group of epoxy resins]₀/[active hydrogen of amine groups of DICY]₀ = 0.72. [DCMU (curing accelerator)]₀/[DICY (curing agent)]₀ = 0.14.
- Maximum stress measured by tensile test.
- Initial elastic modulus (Strain 0.1 – 0.25 %) measured by tensile test.
- Charpy impact strength.
- Interlaminar fracture toughness measured by end notched flexure (ENF) test.

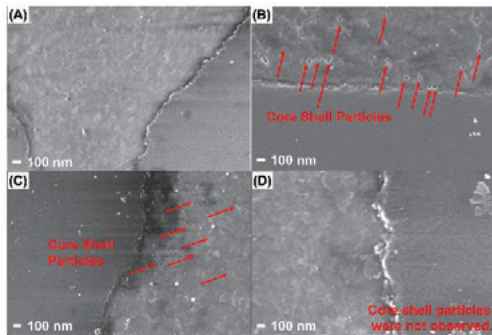


Figure 11. SEM image of core shell-containing CFRPs: (A) Neat CFRP (no core shell particle), (B) UF1-CFRP (epoxy content of core shell 0 mmol/g), (C) UF2-CFRP (epoxy content of core shell 0.383 mmol/g), (D) UF3-CFRP (epoxy content of core shell 0.690 mmol/g).

4. 結論

3種類のエポキシ含有量の異なるコアシェル粒子を用いて、4種類の硬化エポキシ樹脂と4種類のCFRPを作製し、耐熱性、剛性、靱性を検討した。コアシェル粒子のエポキシ含有量が増加するほど硬化エポキシ樹脂の T_g がわずかに向上することがわかった。コアシェル粒子のエポキシ基の存在は、コアシェル粒子の配合による硬化エポキシ樹脂、CFRPの E の低下を抑制した。硬化エポキシ樹脂の K_{IC} はコアシェル粒子のエポキシ含有量が増加するほど、低下した。CFRPの G はコアシェル粒子のエポキシ基の存在により改善されたが、コアシェル粒子のエポキシ含有量の増加はCFRPの G を低下させた。これらより、コアシェル粒子の配合による弾性の低下を抑制し、層間破壊時に最も高い靱性値を示したUF2が最も良い強靱化剤であった。つまり、本コアシェル粒子にエポキシ官能基を導入する場合、官能基含有量を0.383 mmol/g程度にすべきであると考えられる。

5. 文献

[1] 総説エポキシ樹脂第1巻基礎編I, 第2章エポキシ樹脂, p.19, エポキシ樹脂技術協会 (2003).
 [2] 垣内弘編: 新エポキシ樹脂, 第11章「積層品」, p.477, 昭晃堂 (1985).
 [3] 総説エポキシ樹脂第2巻基礎編II, 第2章変質・変性, p.57, エポキシ樹脂技術協会 (2003).

[4] R. A. Pearson, A. F. Yee : *J. Mater. Sci.*, **24**, 2571 (1989).
 [5] M. Ueda, N. Shishido, T. Ikeda, N. Miyazaki : *Trans JSCE*, 20090007 (2009).
 [6] D. B. Lee, T. Ikeda, M. Todo, N. Miyazaki, K. Takahashi : *Trans JSME*, **65**, 439 (1999).
 [7] A. Klingler, A. Bajpai, B. Wetzel : *Eng. Fract. Mech.*, **203**, 81 (2018).
 [8] J. Chen, A. J. Kinloch, S. Sprenger, A. C. Taylor : *Polymer*, **54**, 4276 (2013).
 [9] H. Park, H. Jung, J. Yu, M. Park, S. Y. Kim : *e-Polymers*, **15**, 369 (2015).
 [10] G. Giannakopoulos, K. Masania, A. C. Taylor : *J. Mater. Sci.*, **46**, 327 (2011).
 [11] H. Kishi : *J. Adhesion Soc. Jpn.*, **43**, 426 (2007).
 [12] D. Quan, A. Ivankovic : *Polymer*, **66**, 16 (2015).
 [13] K. Kawabe : *Sen'i Gakkaishi*, **64**, 262 (2008).
 [14] JIS K 7072, Japanese Standards Association.
 [15] A. Yamaguchi, T. Hashimoto, Y. Kakichi, M. Urushisaki, T. Sakaguchi, K. Kawabe, K. Kondo, H. Iyo : *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, **53**, 1052 (2015).
 [16] K. Kakichi, A. Yamaguchi, T. Hashimoto, M. Urushisaki, T. Sakaguchi, K. Kawabe, K. Kondo, H. Iyo : *Polym. J.*, **49**, 851 (2017).
 [17] R. Aoki, A. Yamaguchi, T. Hashimoto, M. Urushisaki, T. Sakaguchi, K. Kawabe, K. Kondo, H. Iyo, *Polym. J.*, **51**, 909 (2019).
 [18] JIS K 7139, Japanese Standards Association.
 [19] JIS K 7161, Japanese Standards Association.
 [20] A. Yamaguchi, T. Hashimoto, Y. Kakichi, M. Urushisaki, T. Sakaguchi, K. Kawabe, K. Kondo, H. Iyo : *Kobunshi Ronbunshu*, **73**, 244 (2016).
 [21] JIS K 7111-1, Japanese Standards Association.
 [22] ASTM D 5045, American Society for Testing and Materials.
 [23] JIS K 7165, Japanese Standards Association.
 [24] JIS K 7077, Japanese Standards Association.
 [25] JIS K 7086, Japanese Standards Association.