解説

炭素繊維中間基材—その 1

西 村 明*

1. はじめに

織物に代表される繊維高次加工製品は、衣類などとして人類にとって最も身近なものの一つであるが、同時に、その当時の先端技術分野との係りが大きい。たとえば、18 世紀から 19 世紀にかけて人間が空を飛ぼうと多くの人が飛行機を作ろうと努力しており、この翼にコーティングされた絹織物が使われていた¹⁾、また 20 世紀初めには麻織物が実用機の翼材料として採用されていた²⁾。

さて、高強度、高弾性率の PAN 系炭素繊維の工業生産に成功して以来、炭素繊維の成形加工を効率化するため、1972 年から 1977 年にかけて一方向プリプレグ、織物、組紐やマットなどの中間基材が製品化され、高級スポーツ用具のみならず、飛行機の構造材料や人工衛星の部材などとして広く使われ、先端複合材料の中間基材として定着してきた。この時代を第 1 世代とすれば、1982 年ごろより第 2 世代に入った。第 1 世代は天然繊維や合成繊維等を加工する既存の高次加工技術を駆使し、脆い炭素繊維をいかに加工するか努力した時代であるが、最近の動向は従来技術のたんなる応用ではなく、新しい概念に基づいた高次加工技術開発がなされつつあり、中間基材の構造や繊維配向を最適化し、複合材料の性能改善を意図したものが多くなってきている。とくに、炭素繊維の中間基材を中心として新たな繊維加工技術開発が始まった原動力は、ガラス繊維とは異なり、炭素繊維複合材料は構造材料として従来の軽金属に対抗しうる性能を有し、中間基材を最適化することによって、より材料メリットを発現させることが可能となることにであると推察する。

本報では、最近の中間基材を 2 報にわたって概説する。第 1 報は、「織物」の定義に基づく、いわゆる経糸と緯糸が一定の法則に従って直角に交錯した中間基材について、第 2 報は上記の定義から外れ、現在開発が進められ

ている多軸布帛、ステッチド・プリフォーム材や 3 次元織物等について記載する予定である。

なお、ここで取り扱う中間基材は、連続した炭素繊維糸条から構成され、繊維配向や構造に特徴を有する繊維材料とし、樹脂に特徴を有するプリプレグなどは割愛した。

2. 中間基材の役割・期待

繊維強化複合材料は異方性がきわめて大きいので、材料特性は繊維や樹脂のみならず、中間基材の形態によっても大きく左右される。したがって、たとえば積層体の厚さ方向にも繊維を配列させて層間を補強するなど、繊維配向の最適化によって、よりいっそうの材料特性の向上を図ることが可能となる。

また、炭素繊維複合材料は構造物の軽量化を追求するため、極限設計され、信頼性が要求される用途が多い。したがって、所定の方向に繊維が配向した状態で成形されねばならない。ガラス繊維強化プラスチック分野で高生産性が実証されているブルトルジョン成形法やレジン・インジェクション成形法が炭素繊維強化プラスチックの分野であまり実用化されていない。原因はいろいろあると考えられるが、成形工程での繊維配向乱れも要因であり、理想的なプリフォーム材を提供していくことにより、これら成形手法も先端複合材料分野で使われていくようになるであろう。

また、中間基材は成形加工を効率化するための予備的形態であり、成形コストの削減に大きく寄与する。たとえば、米国海軍のトライデント C4 ミサイルのコーンを成形するにあたり、一方向プリプレグと織物プリプレグの成形性の比較検討がなされているが、織物プリプレグは一方向プリプレグの半分の工数で切断、積層が可能としている³⁾。また、最近店頭で黒いスピーカ振動板を見かけるようになったが、これは織物のドレープ性を利用して、切れ目を入れず平面状のシートを円錐台に立体的に形態変化させたものであり⁴⁾、材料の物理的性質の利用のみならず成形の生産性を向上させ、炭素繊維強化ブ

* Akira NISHIMURA : 東レ (株) 高分子研究所複合材料研究室 (520 大津市園山 3-3-3)

表 1 織物設計要因と複合材料特性

	糸 種	糸織度	織密度	織組織	目 付	厚 み
コンポジット物性	●	●	●	●		
ハンドリング性		●	●	●		
成形性		●	●	●		
成形後厚み		●	●		●	●

ラスチックの用途展開に成功している一例である。

3. 炭素繊維織物

PAN 系の高強度、高弾性率の炭素繊維が出現したとき、ガラス繊維強化プラスチックなどの経験から、炭素繊維を織物の形態にして使うと、物性上不利であるとされていた⁵⁾。事実、樹脂中における織物構造を図1のようにモデル化し、有限要素法で応力解析を行なうと、経糸と緯糸の交錯点Aで応力集中が最も大きくなり、点Aでの応力集中係数は、織物構造のパラメータの一つである織角度 θ との関係でみると図2のようになり、かなり大きな応力集中が発生することがわかる。したがって、炭素繊維織物は、通常の天然繊維織物や合成繊維織物はもちろん、ガラス繊維織物より経糸と緯糸の交錯を緩やかにし、織角度 θ が小さくなるよう設計されている。

一方、中間基材としての要求特性は、上記の機械的特性以外に、プリプレグ加工や積層作業における形態の安定性、形態安定性とは裏腹な関係にあるドレープ性や、ボイド発生などの成形性と厚さがある。これらを織物設計要因との関係で整理すると表1のようになる。一般に炭素繊維糸の織度は600~7,200 デニールと大きく、また、織度のグレードも少なく織物設計に関する自由度も小さいが、前記した要求を満たすよう織物設計されている。代表的な炭素繊維織物の規格例を表2に示す。

以上、炭素繊維織物の設計概念について説明したが、補強繊維織物の硬化板に knee 現象が発生し、比例限歪が小さくなるので、マトリックスの選択が大切である。

補強繊維織物の硬化板では、引張りの応力-歪み線(S-S 曲線)が途中で降伏し、この現象は一般に knee 現象と呼ばれている。この knee 現象は、繊維強化プラスチックを構成する織物材の引張り方向に直交する方向(90°方向)で織糸内部の樹脂にクラックが発生すること起因するとされ、ガラスロービング織物では0.2~0.3%の低歪領域で knee が発生する⁶⁾。汎用タイプの炭素繊維織物の場合、少々形態安定性に難点はあるが、織糸の屈曲を小さくし力学的特性を重視する織物設計がなさ

図 1 織物構造

図 2 織角度 θ と応力集中

れ、通常の使い方、すなわちエポキシ樹脂を使いプリプレグでオートクレーブ成形やプレス成形された成形品では、最終破壊までほとんど knee が発生しないようになっている。

しかしながら、最近より高強度で伸びの大きな炭素繊維が出現しており、織物材としてこれら繊維の特性を十分発揮させるには、織物設計のみならず樹脂の選択がとくに重要となる。東レ社製高強度・中弾性率炭素繊維“トレカ”T800H(強度:576 kg/mm², 弾性率:29×10³ kg/mm², 破断伸び:1.81%)で、織物設計要因(織物目付, 織物組織), 樹脂の伸びと knee 発生歪み, すなわち比例限歪みとの関係が調査されている⁷⁾(図3)。樹脂の伸びが比例限歪に大きく影響していることがわかる。

炭素繊維織物は、どちらかといえば力学的特性重視の

表 2 炭素繊維織物の規格例

品番		#6141	#6142	#6151 B	#6156 B	#6341	#6342	#6343	#6344	#6641 B	#6644
使用糸											
たて	—	←T300-1000→		T300 B-1000	T300 B-1000	←—————T 300-3000—————→				T300 B-6000	
よこ	—	同 上		同 上	同 上	←—————同 上—————→				←同 上→	
組 織	—	8 枚朱子	平	平	平	8 枚朱子	4 枚朱子	平	2/2 綾	8 枚朱子	平
密 度											
たて	本/25 mm	40	22.5	17.5	10	25	30	12.5	15	15	10
よこ	〃	40	22.5	17.5	10	25	7.5	12.5	15	15	10
寸 法											
幅	cm	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
長さ	m	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
厚さ	mm	0.25	0.15	0.14	0.09	0.47	0.35	0.27	0.28	0.45	0.38
重 さ	g/m ²	211	119	92	53	396	297	198	238	475	317

図 3 織物目付、織物組織、樹脂伸度と比例限歪みの関係

観点で設計されており、そのため織物の形態安定性が悪く、目ずれにより炭素繊維の配向が乱れたり、生織物を裁断すると織糸が解れやすい。この問題を解決した織物として、最近目どめ織物が発表され、非常に織物を取り扱いやすくなっている。また、炭素繊維糸条の交錯による織糸の屈曲をなくし、炭素繊維の物性の利用率を高めたノンクリンプ布帛も出現している。以下、これらについて説明する。

4. 炭素繊維目どめ織物⁵⁾

炭素繊維織物は、精練などの後処理工程を経ず、直接樹脂含浸、成形されるので、接着剤の使用によって樹脂の含浸性が阻害されたり、物性低下を招くことがあって

はならない。そのためには、少なくとも少量の接着剤で目どめ効果を得ることが必要となる。最近、図4に示すように、経糸と緯糸が交差する最も効果的な位置に接着剤を配し、炭素繊維に対してわずか0.6～2.5重量%で織物全体を均一に目どめする技術が開発されている。

図5は JIS L 1096 法による織物の目ずれ抵抗度の測定結果を示しているが、わずか1.4重量%の接着剤の使用により、従来の織物に比べ格段に織糸の移動抵抗値が増加している様子がわかる。

目どめ織物はこのような性質を有するので、とくに生織物を裁断して、曲面に沿わせるように積層しても織糸の解れはなく、形態も安定しているので成形の生産性が向上するのみならず、品質も安定する。

図 4 目どめ織物

図 5 目どめ織物の目ずれ抵抗

図 6 目どめ織物からなるプリフォーム材

また、接着剤は織物表面に付着しているので、アイロンがけなどの簡単な加熱・加圧により織物同士の接着が可能であり、「接着織物」として機能させることも可能である。図6に目どめの織物を多層積層したI型桁材のプリフォーム材を示すが、織物の層間を点接着することにより、生織物で立体的な形状を有するドライプリフォーム材を作ることとも可能となる。長繊維を使用して繊維

表 3 目どめ織物の硬化板物性
(不飽和ポリエステル樹脂)

項 目	織物規格	
	#6343L (目どめ織物)	#6343
接着剤の使用量 (g/m ²)	2.8	0
接着剤の使用割合 (wt%)	1.4	0
引張り		
強度 ^{a)} (kg/mm ²)	30	33
弾性率 ^{a)} (10 ³ kg/mm ²)	3.2	3.3
曲 げ		
強度 ^{a)} (kg/mm ²)	36	37
弾性率 ^{a)} (10 ³ kg/mm ²)	2.7	2.7
層間剪断強度 (kg/mm ²)	5.0	3.7

a) $V_f=30\%$ 換算値

樹脂：ポリライト FH-123-NM 大日本インキ (株)

成形法：ハンドレイアップ

表 4 目どめ織物の硬化板物性
(エポキシ樹脂)

項 目	織物規格	
	#6346L	#6343
引張り		
室温		
強度 ^{a)} (kg/mm ²)	66	62
弾性率 ^{a)} (10 ³ kg/mm ²)	5.6	5.5
歪み (%)	1.18	1.11
80°C		
強度 ^{a)} (kg/mm ²)	57	58
弾性率 ^{a)} (10 ³ kg/mm ²)	5.5	5.5
歪み (%)	1.05	1.05
曲 げ		
室温		
強度 ^{a)} (kg/mm ²)	87	83
弾性率 ^{a)} (10 ³ kg/mm ²)	5.4	5.4
層間剪断強度 (kg/mm ²)	7.2	7.3
120°C		
強度 ^{a)} (kg/mm ²)	41	45
弾性率 ^{a)} (10 ³ kg/mm ²)	4.5	4.6
層間剪断強度 (kg/mm ²)	3.4	3.7

a) $V_f=50\%$ 換算値

樹 脂：#2500 東レ (株)

成形法：オートクレーブ

図 7 曲げ疲労試験結果

配向乱れがなく、また簡単に織物同志を接着することができるので、積層、成形の手間が著しく改善され、レジソ・インジェクション成形（レジソ・トランスファー・モールドングとも呼ばれる）用基材として有望となろう。また、本技術を応用することによってプルトルージョン成形における繊維配向規制も可能となろう。

一方、目どめ剤使用による複合材料物性への影響が調査されているが（表 3、表 4）、室温静的特性、耐水性、耐候性、耐熱性などの耐環境特性⁹⁾や、疲労特性（図 7）に悪影響しないことがわかる。

5. 炭素繊維ノンクリンプ布帛

5.1 ノンクリンプ布帛

ノンクリンプ布帛は、製造法から織成法、編成法、接着法に分類されるが、共通点は高価な炭素繊維の特性を十分に発揮させるため、炭素繊維の布帛厚さ方向に対する屈曲（クリンプ）をなくし、応力集中をできるだけ小さくしていることにある。Taft⁹⁾らが光弾性の手法により実証し、また筆者らがノンクリンプ・クロス（NCWF）¹⁰⁾で一方ブリブレグの 0°/90° 交差積層品とほぼ同等の特性が得られることを確認している。

ノンクリンプ布帛は、製造法による布帛構造の違いから、中間基材として種々の特徴を有している。先端複合材料用中間基材としての観点より整理し、表 5 に示した。材料選択にあたっては、とくに用途、成形法との兼ね合いにおいて、炭素繊維の分散性、補助糸の種類（耐熱性、熱収縮など）、マトリックス樹脂と接着剤との相溶性、コスト等を吟味することが肝要である。

図 8 ノンクリンプクロスの織組織

5.2 ノンクリンプクロス¹⁰⁾（NCWF）

ノンクリンプクロスの織物組織としては、4 種類のものが考案されており¹⁰⁾、代表的な組織として、NCW-I、NCW-K 組織がある（図 8）。NCW-I 組織は、タテ（あるいはヨコ）の細い補助糸が、ヨコ（あるいはタテ）の炭素繊維糸条を締め上げる形態となるため、成形したときに炭素繊維の分散が悪くなったり、高い繊維体積含有率の成形品が得られなかったり、低歪み領域で樹脂リッ

表 5 ノンクリンブ布帛

製造技術	織 成	編 成		接 着	
メーカ	東 レ	Proform	Composite Reinforcements (Gulf States Paper)	倉敷紡績	日東紡績
商 標	(ノンクリンブクロス)	“Knytex” ¹¹⁾	“Cofab”	“アドヒープ” ¹²⁾	“ハイブリッド・ラミ” ¹³⁾
製 造 法	従来の炭素繊維織物の製造法と同じ。織物組織の工夫により、炭素繊維をノンクリンブ化している。	補助糸が形成する編組織の中にガラス繊維を 0° または 90° 方向に挿入。	補助糸が形成する編組織の中にガラス繊維を 0° あるいは 90° の 1 方向または 0°/90° の 2 方向に挿入。	接着剤を付与した細い糸（ガラス繊維など）を 1 方向に配向させた炭素繊維糸条に接着させ、布帛形成する。	ガラスマット、クロス等に接着剤をつけて炭素繊維ストランドと接着させ、布帛形成する。
補 助 糸	“ケブラー” またはガラス繊維。	ポリエステル繊維などの合成繊維。	ポリエステル繊維などの合成繊維。	—	—
特 徴	1) 補助糸として強化繊維の使用可能。 2) 炭素繊維の分散性良好。 3) ACM 用中間基材として可能。	1) 合成繊維を使用しているため、ACM 用としては、耐熱性、熱収縮による強化繊維の配向乱れが問題。 2) 炭素繊維の分散性良好。 3) 生産性良好。 4) ハンドレイアップ用?	1) 合成繊維を使用しているため、ACM 用としては、耐熱性、熱収縮による強化繊維の配向乱れが問題。 2) 炭素繊維の分散性良好。 3) 生産性良好。 4) ハンドレイアップ用?	1) ACM 用としては接着剤とマトリクス樹脂の相溶性が問題。 2) ハンドレイアップ用?	1) ACM 用としては接着剤とマトリクス樹脂の相溶性が問題。 2) ハンドレイアップ用? 3) 炭素繊維ストランド以外に裏打ち材が必要。

ノンクリンブクロス

平 織

図 9 硬化板の断面写真

チ部にクラックが入るといった欠陥がある。NCW-K, NCW-L 組織は上記欠陥を解決するものであり、炭素繊維糸条が拡がりやすく、繊維が均一に分散できるようになっている。

NCWF では補助糸がクリンブしているが、炭素繊維より破断伸度の大きなガラス繊維やポリアミド繊維を使用しているため、補助糸の屈曲部で応力集中はするが、炭素繊維の破断以前に補助糸が破断することはない。

表 6 ノンクリンブクロスの織物規格とその硬化板物性

品 番			R8315-A	R8315-B	R8315-C	R8315-D	R8007-Q-1	
使用糸	たて	強化繊維 “トレカ”	T300B-3000		T400B-3000		T300B-6000	
		補 助 糸 ガラス	ECD450 ¹ / ₀				ECD450 ¹ / ₂	
	よこ	強化繊維 “トレカ”	T300B-3000		T400B-3000		T300B-6000	
		補 助 糸 ガラス	ECD450 ¹ / ₀				ECD450 ¹ / ₂	
組 織			NCW-K					
密 度	たて	“トレカ”	本/25 mm	10	12.5	10	12.5	8.75
		ガラス	〃	10	12.5	10	12.5	8.75
	よこ	“トレカ”	〃	10	12.5	10	12.5	8.75
		ガラス	〃	10	12.5	10	12.5	8.75
寸 法	幅		cm	100	100	100	100	100
	長 さ		m	50	50	50	50	50
	厚 さ		mm	0.26	0.27	0.26	0.27	0.35
重 さ (内 “トレカ”)			g/m ²	169(160)	211(200)	169(160)	211(200)	296(280)

マトリックス：エポキシ樹脂

項 目		品 番						試験方法
		R8315-A	R8315-B	R8315-C	R8315-D	#7373	UD プリブ レグ(T300) 0°/90°	
引張り強さ	kgf/mm ²	76	75	84	86	58	74	BMS8-212 短冊型 幅 25.4 mm
引張り弾性率	kgf/mm ²	6,700	6,800	7,400	7,300	6,800	6,800	
引張り破断伸び	%	1.1	1.1	1.1	1.2	0.8	1.1	
圧縮強さ	kgf/mm ²	97	95	99	105	76	104	BMS8-212
圧縮弾性率	kgf/mm ²	6,100	6,100	6,700	6,500	5,800	6,100	
曲げ強さ	kgf/mm ²	95	100	115	120	74	113	東レ技術資 料 (CF04R2)
曲げ弾性率	kgf/mm ²	6,900	7,100	7,300	7,700	6,200	7,200	
層間剪断強さ	kgf/mm ²	7.0	6.9	8.0	7.5	7.4	7.0	
繊維体積 含有率 (%)	全 体		62	62	62	62	60	60
	0°	CF	30	30	30	30	30	30
		GF	1	1	1	1	—	—
	90°	CF	30	30	30	30	30	30
		GF	1	1	1	1	—	—
成形後厚さ	mm/ply	0.15	0.19	0.15	0.19	0.18	0.14×2	

物性値はすべて 0° 方向の値である。

図 10 繊維体積含有率と引張り強度

代表的なノンクリップクロスの織物規格とその硬化板物性を表 6 に示し、その特徴をまとめ下記する。

(1) ノンクリップクロスは織物でありながら、従来の 2 方向の炭素繊維織物のように、炭素繊維糸条の交錯による屈曲がなく、炭素繊維が真直ぐ配列しているので、中間基材として理想的な形態である (図 8)。

(2) 炭素繊維の屈曲がないので、表面平滑な成形品が得られ、また炭素繊維が均一に分散している (図 9)。

(3) 樹脂によっても異なるが、繊維体積含有率-強度の関係において従来の炭素繊維織物で見られた複合則からの乖離現象がない (図 10)。

(4) 従来の炭素繊維織物と同様な成形法が適用できる。

6. おわりに

炭素繊維複合材料の用途を具現化するにあたり、性能的には十分採用され得るレベルにあるが、コスト高から実用化が阻まれるケースが多い。

複合材料は「Tailor-made 型」材料とも呼ばれ、種々の特性をもつ“材料”を造り出すことが可能であると同時に、各工程での加工コストも加算される。したがって、設計、成形の高次加工に携わる人達は、繊維、樹脂、材料特性や成形法のみならず中間基材についても理解を深め、性能追求と同時に高次加工コスト低減に対する努力が必要であろう。

幸いなことに、中間基材を製造する繊維高次加工産業は徹底した合理化がなされ、加工技術水準も高い。本報で解説した中間基材もこれらの土壌から生まれたものであるが、さらに、より適格な中間基材を開発していくことによって、複合材料の性能改善やコスト低減が図られ、複合材料の発展に寄与することが可能であろう。

参考文献

- 1) A. Andrews : *Back to the Drawing Board—The Evaluation of Flying Machines.*
- 2) Letter, W.E. Boeing to Western Dry Goods Co., Boeing Historical Library (June 1, 1916).
- 3) D.N. Yates, R.D. Torczyner & D.R. Sidwell : AIAA Paper No. 75-775 (1975).
- 4) 特公昭 59-47520 号公報.
- 5) たとえば、林 毅編：複合材料工学，日科技連，東京 (1972)，p. 6.
- 6) 竹鼻三雄，金原 勲，花田佳彦，須賀康雄：第 9 回 FRP シンポジウム前刷 (1980)，pp. 114-117.
- 7) 西村 明，鬼頭和男：第 17 回航空宇宙材料シンポジウム (1987)，pp. 53-58.
- 8) 鬼頭和男，西村 明：第 16 回 FRP シンポジウム前刷 (1987)，pp. 167-170.
- 9) R. Birsa & P. Taft : 39th SPI, I-A (1984).
- 10) A. Nishimura, N. Ueda & H.S. Matsuda : 28th SAMPE Symp. (1983)，pp. 71-88.
- 11) Proform 社カタログ.
- 12) プラスチック産業新聞，10 月 25 日号 (1984).
- 13) 日東紡績社カタログ.