研究論文

混織糸および交織布を用いた一方向炭素繊維/PEEK 複合材の試作と横方向引張り特性

高橋 清久*, 久山 徹也**, 原川 和久***, 中島 和夫****

(1990年2月23日受付)

Fabrication and Transverse Tensile Properties of Unidirectional Carbon Fiber/PEEK Composites Utilizing Commingle Yarn and Cowoven Cloth

K. TAKAHASHI,* T. HISAYAMA,** K. HARAKAWA***

and K. NAKAJIMA****

(Received February 23, 1990)

Three types of unidirectional carbon fiber/PEEK composites are fabricated from : (a) prepreg sheet, (b) plain weave cloth; warp : commingle yarn (1800 d) of carbon fiber with PEEK fiber, weft : PEEK yarn (70 d), (c) 5-shaft sateen weave cloth; warp : carbon yarn (1800 d), weft : PEEK yarn (900 d). The transverse tensile properties are measured and compared with the theoretical predictions based on the perfect adhesion and interfacial slippage models. The transverse Young's moduli of the composites fabricated from (a) and (b) are in good agreement with the theoretical values based on the perfect adhesion model at the fiber/matrix interface. On the other hand, Young's modulus of the composite from (c) rather coincides with the prediction by the interfacial slippage model. The wettability and the interfacial adhesion between the carbon fiber and the PEEK resin are also investigated by the SEM observation of the fracture surface.

1. 緒 言

炭素繊維/PEEK 複合材は、炭素繊維/エポキシ複合材と比べて破壊靱性や耐熱性、耐湿性、耐放射線性、保存安定性等に優れており、宇宙材料はじめ先端複合材として開発が注目されている¹⁻³⁾。しかし PEEK は融点が高く成形性に問題がある。溶融 PEEK の炭素繊維中への含浸を助長し複合材中に炭素繊維を均一に分散させるための、プリプレグに代わる方法として混織糸 (Commingle Yarn) を用いた成形法が検討されている⁴⁾。炭

素繊維と PEEK のフィラメントとの混織糸は、織布または組み紐技術と組み合わせる3次元構造の複合材⁵⁾の成形にも応用できる利点がある。

本報告では、炭素繊維と PEEK フィラメントとの混織糸、および交織布を用いて一方向複合材を作製し、その横方向引張り挙動をプリプレグから作製した試料と比較した。これら各試料における繊維/マトリクス界面の接着状態を、筆者らが先に行った横方向ヤング率⁶⁾、および横方向応力-歪み曲線の予測⁷⁾との比較によって考察した。また試料の作製方法の違いによる、炭素繊維間への PEEK 樹脂の含浸状態を走査電顕観察から検討した。

2. 実 験

2.1 基 材

以下の3種類の基材から一方向繊維複合材を作製した。

(a) プリプレグ

炭素繊維/PEEK の一方向プリプレグ (ICI 社製, APC-2)。プリプレグシートの炭素繊維体積分率は 61% であ

*-**** 名古屋工業大学材料工学科 (466 名古屋市昭和区御器所町)

Dept. of Materials Sci. & Eng., Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya 466, Japan

* 助教授 Associate Professor, ** 大学院生 Graduate Student, *** 教授 Professor

**** 敷島紡績(株) ACM 開発分室 (563 池田市伏見町 103)

ACM Project Team, Shikibo Ltd., 103, Fusio-cho, Ikeda 563, Japan

る。

(b) シャップеспан

炭素繊維と PEEK 繊維との混織糸（フランス Schappe 社製，シャップеспан 1800 d）を経糸，PEEK 繊維（帝人社製，70 d）を緯糸とする平織布（Fig.1）。熱プレス成形により PEEK 繊維は融けてマトリクスになる。Fig. 2a はシャップеспанの顕微鏡写真である。シャップеспанは炭素繊維と PEEK 繊維をストレッチブレーキン

Fig.1 Plain weave of commingled yarn and PEEK.

Warp : commingled yarn (1800 d) of carbon fiber with PEEK fiber. Weft : PEEK yarn (70 d).

(a)

グ法により長さ約 12 cm に切断し紡績されており，繊維の端部が糸から毛羽として出ている。この毛羽の存在により，複合材の破壊靱性の向上が期待される。Fig.2b はその電顕による拡大写真である。太い繊維が PEEK 繊維，細い繊維が炭素繊維である。炭素繊維の体積分率はシャップеспанでは 52.9% であるが，PEEK 繊維との織布では 49.8% になる。

(c) 交織布

東邦ベスロン社製連続炭素繊維（直径 $7\mu\text{m}$ $\times$ 3000 本：

Fig.3 5-shaft sateen cowoven cloth.

Warp : carbon yarn (1800 d). Weft : PEEK yarn (900 d).

(b)

Fig.2 Schappe spun yarn commingled of carbon fiber (fine fiber in (b)) with PEEK fiber (thick fiber in (b)).

1800 d) を経糸, PEEK 繊維 (帝人社製, 70 d) より紡績した糸 (900 d) を緯糸とする 5 枚朱子織布 (Fig. 3). 交織布の片面 (Fig. 3: 写真面) は炭素繊維の割合が大きく, 他方の面は PEEK の割合が大きくなっている. 交織布の炭素繊維体積分率は 61% である.

2.2 試料の作製方法

試料の作製は熱プレス成形で行った. 実験で用いた 7 種類の試験片の積層方法を Fig. 4 に示す. Fig. 4a の試料 No. 1 と 3 は前節の基材のみを用い, No. 4 と 5 は炭素繊維が多い表面に PEEK のシート (住友ベークライト社製, 厚さ $25\mu\text{m}$) をあてた. その他の試料は PEEK シート (厚さ $25\mu\text{m}$ または $50\mu\text{m}$) を交互に積層して繊維体積分率を変化させたものである. プリブレグからは $V_f=62\%$, 57% , シャップスパンからは $V_f=50\%$, 交織布からは $V_f=67\%$, 60% , 57% , 49% の 7 種類の試料を作製した. 試料の厚さは 0.5mm または 1mm である. これら 7 種類の試料のほかに PEEK のシートから PEEK のみの試料も作製した. 今回の実験で用いた試料では PEEK のヤング率は 3.01GPa であったが, より適切な温度と圧力の条件下で試料を成形すれば PEEK の弾性率と破壊靱性が向上するという報告もある⁸⁾.

試料の作製方法を以下に示す. Fig. 4 に示したように積層した試料を, 離型剤 (平泉洋行社製フリコート 44) を塗った鋼製の板にはさみ, これをポリイミド (宇部興産社製ユービレックス) の真空バッグにのせる. この真空バッグを 200°C に予熱したプレス機に載せ, 真空中に引きながら 200°C から $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$ で 400°C まで昇温する. その後酸化防止のため N_2 ガスを吹き込み, 自然冷却 (約 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ で降温) で約 100°C まで温度が低下してから試料を取り出した. 圧力は 400°C まで $6\text{kg}/\text{cm}^2$ で加

圧を続け, その後加圧をやめると 30 分ほどで圧力は約 $2\text{kg}/\text{cm}^2$ に低下した. 試料をプレス機から取り出すまでこのままの圧力を保った. ただシャップスパン試料の場合は 400°C まで $20\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力を加えた. これは圧力が低いとボイドができやすく均一な試料ができにくいためである. その後加圧をやめると, 圧力は 30 分ほどで $16\text{kg}/\text{cm}^2$ まで低下する. この場合も同様に試料を取り出すまでそのままの圧力を保った.

2.3 引張り試験

引張り試験ではオリエンテック社製 TENSILON UTM-4 を使用した. 試料寸法は長さ 150mm , 幅 (繊維方向) 10mm , 厚さ 0.5mm または 1mm とし, チャック間距離 100mm , 引張り速度 $1\text{mm}/\text{min}$, 測定温度は 30°C とした.

3. 結果と考察

3.1 横方向ヤング率

まず Fig. 5 に PEEK の応力-歪み曲線を示す. この図から読み取った PEEK の初期ヤング率 3.01GPa を複合材の横方向初期ヤング率の計算に用いた. Fig. 6 に各試料の応力-歪み曲線を示す. 図中の番号 1~7 は Fig. 4 の試料 No. に対応する.

Fig. 6 の引張り試験から得た横方向初期ヤング率を, 完全接着⁹⁾, 界面すべり⁸⁾ および空隙形成¹⁰⁾ モデルによる計算結果と比較して Fig. 7 に示す. 計算に用いた炭素繊維, PEEK の弾性率を Table 1 に示す. プリブレグ (○) およびシャップスパン (△) から作成した試料のヤング率は完全接着の計算結果に近い値を示し, 交織布複合材 (□) では完全接着よりむしろ界面すべりに近い値を示している.

2.1 節 (b) の基材, シャップスパン (1800 d)/PEEK 糸

Fig. 4 Stacking sequence of the specimen.

Fig. 5 Stress-strain relation of PEEK sheet.

Fig. 6 Transverse stress-strain relations of the unidirectional composites measured by the uniaxial tensile tests. Numbers 1 to 7 in the figure correspond to the specimen Nos. in Fig. 4.

(70 d) 平織布 (織り密度は、経シャッペ 12.5 本/inch, 緯 PEEK 17.5 本/inch) に関しては、PEEK 糸 (70 d) が細くて柔らかいため、シャッペスパン糸はそれ自体ほとんどクリンプしていた (Fig. 1 参照)。しかし、シ

Fig. 7 Transverse Young's moduli of the composites made from (○) prepreg, (Δ) Schappe spun, and (□) cowoven cloth, compared with the theoretical values predicted by: (---) perfect adhesion, (—) free slippage, and (---) cavity formation models.

ャッペスパン糸内部で炭素繊維に燃りがかかっており、最大±20°程度の波打ちを生じている。(c)炭素繊維糸 (1800 d)/PEEK 糸 (900 d) 5枚朱子織布 (織り密度は経緯ともに 17.5 本/inch) では、炭素繊維が多く表れる面と PEEK が多く表れる面ができ、一本の炭素繊維糸に注目すると長さ 7.26 mm 当り、布の厚さ (成形後 1/8 mm) 程度のクリンプが生じていることになる。しかし、炭素繊維のほうが PEEK 繊維よりも硬いために炭素繊維糸のほうがクリンプは少ない。試料の厚さ方向よりもむしろプレスした面内での波打ちのほうが大きく、400°C に加熱してプレス成形するとき、炭素繊維糸 (1800 d) が幅方向に広がるため成形面内での波打ち (±5°程度) がみられる。

したがって(b), (c)の場合、成形後の試料は完全な一方

Table 1 Elastic constants of the constituents assumed in the calculation of transverse Young's moduli of the composites, Fig. 7.

	Young's modulus (GPa)		Shear modulus (GPa)	Poisson ratio	
	E_L	E_T	G_T	ν_{LT}	ν_{TT}
Carbon fiber	225.4	20.58	7.74	0.31	0.33
PEEK		3.01	1.06		0.42

維配向角が $70^\circ \sim 90^\circ$ の範囲では配向角がヤング率に及ぼす影響はほとんど無視できる¹¹⁾ことから、この繊維の波打ちが横 (90°) 方向ヤング率に及ぼす影響は少ないと考えられる。

3.2 横方向応力-歪み曲線

マトリクスが降伏する場合の複合材の応力-歪み曲線の予測法は文献⁷⁾を参照されたい。まず Fig. 5 に示した PEEK の応力-歪み曲線を Fig. 8 の破線で近似し、弾性定数の歪み依存性を Table 2 に示すように仮定した。

外部から応力が加わるとき、マトリクス中の平均引張り応力が PEEK の最初の降伏応力 (37.6 MPa) に達すると、マトリクスの PEEK が降伏して弾性率が (3.01 GPa から 2.31 GPa へ) 低下すると仮定した。このときの複合材の応力と歪みを計算し、複合材の最初の降伏点とする。次に PEEK の最初の降伏点から2度目の降伏点までの応力増分 ($72.3 \text{ MPa} - 37.6 \text{ MPa}$) に対応する複合材の応力と歪みの増分を計算し、最初の降伏応力と歪みに加え合わせて複合材の2度目の降伏点を決定する。

Fig. 8 Linear approximation of the stress-strain relation of the PEEK sheet. Young's modulus assumed in the approximation is shown in Table 2.

Table 2 Strain dependence of the elastic moduli of the PEEK matrix, assumed in the calculation of the transverse stress-strain relations of the composites, Fig. 9a-c.

	$0 \sim \varepsilon_m^I$	$\varepsilon_m^I \sim \varepsilon_m^{II}$	$\varepsilon_m^{II} \sim$
Young's modulus (GPa)	3.01	2.31	1.60
Poisson ratio	0.42	0.42	0.42
$\varepsilon_m^I = 1.25\%$, $\varepsilon_m^{II} = 2.75\%$			

この計算法で予測した一方向連続炭素繊維/PEEK 複合材の横方向応力-歪み曲線を、実験データと比較して Fig. 9 に示した。Fig. 9a はプリプレグから作製した複合材 (繊維体積分率 $V_f = 57\%$)、Fig. 9b はシャップスパン複合材 ($V_f = 50\%$)、Fig. 9c は交織布複合材 ($V_f = 57\%$) の横方向応力-歪み関係である。横方向ヤング率の実験結果と同様にプリプレグ、シャップスパンから作製した複合材の横方向応力-歪み関係はともに完全接着の計算値とほぼよく一致している。しかし試料が破断する応力と歪みは、プリプレグよりシャップスパン複合材

Fig. 9a Transverse stress-strain relation of the unidirectional fiber composite made from prepreg (-----), compared with the theoretical predictions based on; (---) perfect adhesion, (—) free slippage, and (····) cavity formation models.

Fig. 9b Transverse stress-strain relation of the unidirectional fiber composite made from Schappe spun (-----), compared with the theoretical predictions basen on; (---) perfect adhesion, (—) free slippage, and (····) cavity formation models.

Fig. 9c Transverse stress-strain relation of the unidirectional fiber composite made from cowoven cloth ($V_f=57\%$), compared with the theoretical predictions based on; (---) perfect adhesion, (—) free slippage, and (····) cavity formation models.

のほうが小さい。一方、交織布複合材の実験結果は完全接着より界面すべりの計算に近い値を示している。

3.3 破断面の電顕観察

横方向一軸引張り試験により破断した3種類の一方向繊維複合材の破断面の電顕観察を行った。

Fig. 10 はプリプレグ複合材 ($V_f=62\%$) の破断面である。繊維の表面は PEEK 樹脂でよく覆われており PEEK が引きちぎられている様子から、繊維間への PEEK の含浸および繊維/マトリクス界面の接着はかなりよいと推定される。また破断面の形状は場所に依らず一様であり、一本一本の繊維が平行配列している。

Fig. 10 Fracture surface of the composite made from prepreg.

Fig. 11a~c はシャップスパン複合材の破断面である。繊維表面は PEEK 樹脂でよく覆われているが、破断面の凹凸が激しい (Fig. 11a)。炭素繊維一本一本が平行配列しておらず、撚りのかかった糸の形で観察される (Fig. 11b)。また撚りのかかった炭素繊維の束が所々破断面から突き出している (Fig. 11c)。このような繊維配列の不均一さが、Fig. 9 の応力-歪み曲線で、シャップスパン複合材のほうがプリプレグ複合材よりも強度、伸

Fig. 11 Fracture surface of the composite made from Schappe spun.

度ともに低くなった原因と考えられる。

Fig. 12 は交織布複合材 ($V_f=60\%$) の破断面である。交織布複合材では、一本の経糸が炭素繊維 3000 本でできており、熔融した PEEK 樹脂 (緯糸) がこの 3000 本の炭素繊維間へ含浸し難いことが考えられる。このため、破断面 (Fig. 12a) ではカーボンリッチの部分と PEEK リッチの部分が見られ、炭素繊維表面と樹脂とのぬれの悪い部分も多く観察される。また Fig. 12b では、炭素繊維の束と束との間に大きな空隙 (PEEK 樹脂が抜け落ちた跡) も観察される。以上より繊維/マトリクス界面での接着状態はあまり良くないことがわかる。

3.4 その他の考察

ブリブレグおよび交織布複合材では、PEEK シートの挿入により体積分率を調整した (Fig. 4)。これに対しシャップスパンを用いた試料では、Fig. 11 のように炭素繊維と成形後も糸の形のままであり、このため、PEEK シートと重ね合わせて繊維体積分率の低い試料を成形しようとするとき PEEK 樹脂が炭素繊維中に均一に分散しな

い。シャップスパン複合材で体積分率の異なる試料を作製するためには、シャップスパン自体を紡績するときおよび PEEK 糸との織布をつくるときに体積分率を調整する必要がある。本報告では、繊維体積分率 50% を目標とし、緯糸の PEEK を細く (70 d) した (Fig. 1)。

交織布複合材の界面接着が不完全になった理由としては、交織布では炭素繊維 3000 本で 1 本の糸 (経糸) を形成しており、このため PEEK の糸 (緯糸) が融けたとき、炭素繊維間への PEEK 樹脂の含浸が不十分となったことが考えられる。また交織布複合材では経糸の炭素繊維がばらばらにならないように水溶性のサイジング剤を用いて織布しているが、このサイジング剤が水で洗い落とした後も不純物として残っていたことも界面接着が不完全になった一つの原因と考えられる。

4. 結 言

一方炭素繊維/PEEK 複合材を 3 種類の基材から作製し、横方向引張り試験と破断面の電顕観察から界面の接着状態を比較検討した。その結果以下の結論を得た。

ブリブレグおよびシャップスパン (混織糸) から作製した試料の横方向ヤング率は完全接着の計算値とよい一致を示した。シャップスパンから作製した試料では、PEEK の炭素繊維中への含浸はよいが、撚りのかかった炭素繊維が成形後も糸の形のままで残っており試料中で均一に平行配列しない。このためブリブレグから作製した試料と比べて破断時の強度が低い。交織布から作製した試料では、炭素繊維間への PEEK 樹脂の含浸が不十分のため、横方向ヤング率は完全接着より界面すべりに近い値を示した。

今回の交織布を用いる方法は、炭素繊維/PEEK 複合材の作製方法としては適していない。PEEK 樹脂の炭素繊維中への含浸をよくするための、ブリブレグに代わる方法としては、シャップスパンのような混織糸を用いる方法が有望と考えられる。しかしこの場合は、PEEK シートによる体積分率の調整が困難であり、糸自体を紡績するときおよび織布をつくるときに繊維体積分率を調整する必要がある。

参 考 文 献

- 1) J.T. Hartness : *SAMPE J.*, Sep./Oct. (1984), 26-31.
- 2) I.Y. Chang : *SAMPE Q.*, 19, 4 (1988), 29-34.
- 3) K. Friedrich, R. Walter, L.A. Carlsson, A.J. Smiley & J.W. Gillespie, Jr. : *J. Mater. Sci.*, 24 (1989), 3387-3398.

Fig. 12 Fracture surface of the composite made from cowoven cloth.

- 4) A.C. Handermann : 20th International SAMPE Technical Conference, Sep. 27-29 (1988), pp. 681-688.
- 5) 福多健二：強化プラスチック, **32**, 4 (1986), 160-165.
- 6) 久山徹也, 金 雄二, 高橋清久：日本複合材料学会誌, **15** (1989), 116-121; および高橋清久, 久山徹也, 尹 昊圭, 中島和夫：日本複合材料学会誌, **16** (1990), 147-154.
- 7) 久山徹也, 尹 昊圭, 高橋清久：日本複合材料学会誌, **16** (1990), 139-146.
- 8) 石川隆司, 野口義男, 松嶋正道：日本複合材料学会誌, **13** (1987), 63-71.
- 9) Z. Hashin & B.W. Rosen : *Trans. ASME, J. Appl. Mech.*, **31** (1964), 223-232, Errata, **32** (1965), 219; または Z. Hashin : *Trans. ASME, J. Appl. Mech.*, **46** (1979), 543-550.
- 10) K. Takahashi & T.W. Chou : *Metall. Trans.*, **19A** (1988), 129-135.
- 11) 日本複合材料学会編：複合材料ハンドブック, 日刊工業新聞社, 東京 (1989), p.14 図 I. 6, および p.767 図 IV. 28.