解 説

強化繊維—XI. ハイブリッドヤーン

梶 原 完 爾*

1. はじめに

今回の特集テーマ「強化繊維」の中に「ハイブリッドヤーン」が含まれるのかどうか疑問を抱かれる方も多いと思うが、本誌編集委員の方針に従うことにしたい。

本特集の強化繊維は、とくに長繊維の場合、熱硬化性樹脂との組合せで実用化されていることが多い。強化繊維に樹脂を均一に含浸させることが、良い複合材料を得るための最も重要な要素の一つであるが、熱硬化性樹脂は一般的に硬化前は低粘度であり、強化繊維に含浸させることが容易である。

一方、衝撃特性の改善・成形サイクルの短縮・後加工の多様化などから、熱可塑性樹脂との組合せも種々のアイデアの下に試みられている。しかし、熱硬化性樹脂との組合せに比べれば実用化の程度は微々たるものである。熱可塑性樹脂の粘度が、硬化前の熱硬化性樹脂の粘度に比べて格段に高く、均一な含浸を得るのがむずかしいからである。

したがって、熱可塑性樹脂と強化繊維をどのように組み合わせるのが開発の大きなポイントとなる。たとえば、松尾らは熱可塑性樹脂複合材料を含浸の立場から表1のように分類している¹⁾。

本稿のハイブリッドヤーン(表1の混繊維)はこのようなバックボーンをもつ繊維である。言い換えれば、本特集の強化繊維を使用した一種の中間基材、熱硬化性樹脂複合材料におけるプリプレグと同等のカテゴリーに入る。

2. ハイブリッドヤーンの製造原理

強化繊維としては、通常、細いフィラメントが多数集まった物を一本のヤーンとして用いる。たとえば炭素繊維の場合は1,000本、3,000本、6,000本、12,000本等のフィラメントが集合した物を1本のヤーンとして用い、慣用的に1K、3K、6K、12K等と呼称されてい

る。

ハイブリッドヤーンは、ヤーン単位ではなくフィラメント単位で強化繊維と熱可塑性樹脂繊維を均一に混合したものである。概念図を図1に示す。

次に、このようなハイブリッドヤーンの製造原理を図2を使用して説明する。強化繊維(たとえば炭素繊維)ならびに熱可塑性樹脂繊維のフィラメント間を、装置を使用して拡げる。次に、この状態で強化繊維と熱可塑性樹脂繊維を混合する。その後、混合した繊維を集束してポピンに巻き取ればハイブリッドヤーンができて上がる。

このようにハイブリッド繊維の概念・製造原理は非常にわかりやすい物であるが、製造には種々の工夫が要求される。

たとえば、普通、このように細いフィラメントからなるヤーンを製造装置にかけるためには、油剤を使用して工程中におけるフィラメントの切断を防止するが、一方、この油剤はフィラメントを拡げることを妨げる。したがって、油剤を使用せずにハイブリッドヤーンを製造するか、適当な油剤を見つけた必要がある。製造速度が早くなればなるほどこの問題は厳しくなるので、低コストでハイブリッド化をする大きなネックとなる。

強化繊維は一般的に伸度が低い(たとえば炭素繊維では、伸度は最大で2%を少し越えた程度である)、これもハイブリッドヤーン製造時における繊維の取扱いをむずかしくさせている。

3. ハイブリッドヤーンの特長

(1) フレキシビリティ・ドレープ性が高い。

ハイブリッドヤーンはその名のとおりのヤーン(繊維)であるために、フレキシビリティに優れておりどのような形をも取らせることができる。したがって、熱可塑性樹脂を熔融させることにより強化繊維に含浸させて製作したプリプレグでは対応できないような複雑な形状・鋭角にも容易に対応することができる。

(2) 多様な成形法に対応できる。

ハイブリッドヤーンを使用して織物を織ったり編物を

* Kanji KASHIHARA: 東邦バーディッシュ(株) (102 東京都千代田区紀尾井町 3-3)

表 1 含浸の立場から見た分類

マトリックスの含浸方式	マトリックスの含浸前形態	マトリックスの含浸方法
一 段	モノマー (→重合)	浸漬 圧入
	溶液 (→蒸発)	浸漬 圧入
	融液	ダイ内融液圧入 層状融液圧入 積層圧入
二段 (予備付与・ 混合→含浸)	強化繊維の被覆層 粉末(糸・テープ) (シート)	成形前加圧含浸
	マトリックス(ウェブ) 繊維(混織糸) (交織布)	成形時加圧含浸

図 1 ハイブリッドヤーン概念図

編むことは、従来の製造方法で容易に行うことができる。

たとえば、編組を使用した成形法は熱硬化性樹脂ではポピュラーであるが、熔融含浸法で製作したプリプレグの場合、同じ方法では無理があった。しかし、ハイブリッドヤーンでは編組を従来と同じ方法で製造することができるので、従来の成形概念をそのまま用いることができるばかりでなく、熱硬化性樹脂の場合のように樹脂を含浸する必要がないので、むしろ工程が一つ合理化されたことになる。

この利点は繊維を使用した成形法の場合にも当てはまる。熱硬化性樹脂のように樹脂を繊維に含浸させる工程

熱可塑性樹脂繊維

図 2 ハイブリッドヤーンの製造原理

が不用である。

ブルトルージョンやフィラメント・ワインディング(FW)成形の場合にも、ハイブリッドヤーンをそのままブルトルージョンやFW工程に供給するだけでよく、樹脂を含浸する工程は、事前にも成形中にも不用である。

また、図3に示すような多軸繊維の研究も行われている²⁾。多軸繊維では成形コストが削減される可能性が大きいばかりでなく、各層内の繊維配列の乱れを少なくできる。このような多軸繊維は、ヤーンの段階で混合した繊維(コ・ウーブン)でも得ることができるが、J. Brandt らは、ハイブリッドヤーンを使用した多軸繊維からなるコンポジットのほうが高い層間せん断強度を与えると報告している³⁾。

(3) 無溶剤である。

ハイブリッドヤーンはその工程中に溶剤を使用しない。したがって、機械的強度低下の原因となるボイドの発生率が減少する。

4. PEEK ハイブリッドヤーン・コンポジットの特性

ハイブリッドヤーンに使用される熱可塑性樹脂としては PEEK が最も検討されているので、PEEK ハイブリ

図 3 多軸繊維の例

表 2 PEEK ハイブリッドヤーンの特性

密度 (gm/cc)	1.60
トータル繊維度 (gm/10,000 m)	3080
繊維断面積 (cm ²)	0.00193
イールド (m/kg)	3240

ッドヤーンの特性を表 2 に、PEEK ハイブリッドヤーン・コンポジットの特性を表 3 に示す⁴⁾。

なお、炭素繊維は Hercules AS4-3K であり 415°C で 30 min 成形したパネルから試験片を切り出した。

表 2・3 は一方向コンポジットの機械特性であるが、次に、種々な繊維コンポジットの機械特性について述べる²⁾。この場合も使用炭素繊維は Hercules AS4-3K である。表 4 に使用したハイブリッドヤーン織物の種類をまとめる。

各織組織図を図 4 に示す。

五枚朱子織とは、図 4 に示すとおり、縦糸は 5 本目ご

とに横糸にからみ、横糸は 5 本目ごとに縦糸にからむ織組織のことである。

一方向平織とは、図 4 の場合、横糸には熱可塑性樹脂繊維を、縦糸にはハイブリッドヤーンを使用した通常の平織のことであり、縦糸・横糸ともに各交差点ごとにかみ合っている。

0/90° NCS 織物とは、縦糸・横糸に使用したハイブリッドヤーンを止めることを目的とした熱可塑性樹脂繊維を縦横に用い、縦糸・横糸のハイブリッドヤーンにクリンプが入らないようにした織組織のことである。ハイブリッドヤーンにクリンプが入らないため、この織物を使用したコンポジットの機械特性はよくなる。

各織物コンポジットの機械特性を表 5 に示す。

5. PEEK ハイブリッドヤーンの成形法²⁾

5.1 はじめに

熱可塑性樹脂複合材料は熱硬化性樹脂複合材料の中間基材のようにタックがない。熱硬化性樹脂複合材料の成

表 3 PEEK ハイブリッドヤーン・コンポジットの特性

	単位	テスト法	
0° 引張り強度	MPa	ASTM D3039	2040
引張り弾性率	GPa		140
引張り破断伸度	%		1.4
90° 引張り強度	MPa	ASTM D3039	7.5
引張り弾性率	GPa		9.7
引張り破断伸度	%		0.9
0° 曲げ強度	MPa	ASTM D790	2280
曲げ弾性率	GPa		135
90° 曲げ強度	MPa	GD B-002	110
曲げ弾性率	GPa		10
0° 圧縮強度	MPa	BMS8-212 (Boeing)	1100
圧縮弾性率	GPa		135
炭素繊維体積含有率	%		62.7

表 4 使用ハイブリッドヤーン織物

スタイル	マトリックス	RC (%)	織組織	総重量
620	PEEK150G	35	一方向平織	245 g/m ²
626	PEEK150G	32	五枚朱子織	410 g/m ²
627	PEEK150G	40	五枚朱子織	420 g/m ²
0/90° NCS	PEEK150G	36	ノンクリンプ	457 g/m ²

図 4-1 織組織図

図 4-2 織組織図

形においてこのタックは重要な役割を演じている。しかしこの欠点は、小型の超音波溶接器やアイロンを使用することにより簡単に解決できる。また、簡単なミシンと熱可塑性樹脂繊維からなる縫糸を使用することも有効な解決法である。

ポリイミド・フィルム（たとえば厚み 125 μm ）とリリース剤（たとえば Frecote 44 Hysol）を、型とハイブリッドヤーンの間、リリース用として使用するとよい。

表 5-1 620 織物コンポジット機械特性

	単位	測定法	
0° 引張り強度	MPa	ASTM D3039	1800
引張り弾性率	GPa	ASTM D3039	125
90° 圧縮強度	MPa	ASTM D695	1240
圧縮弾性率	GPa	ASTM D695	128
Short beam shear strength	MPa	ASTM D2344	103

表 5-2 626, 627 織物コンポジット機械特性

	単位	測定法	626	627
0° 引張り強度	MPa	ASTM D3039	720	—
引張り弾性率	GPa	ASTM D3039	62	—
90° 圧縮強度	MPa	ASTM D695	—	—
圧縮弾性率	GPa	ASTM D695	—	—
Interlaminar shear strength	MPa	DAN 432	98	83

表 5-3 0/90° NCS 織物コンポジット機械特性

	単位	測定法	
0° 引張り強度	MPa	ASTM D3039	920
引張り弾性率	GPa	ASTM D3039	66
90° 圧縮強度	MPa	ASTM D695	745
圧縮弾性率	GPa	ASTM D695	67
Short beam shear strength	MPa	ASTM D2344	87

ピールブライには、未処理のケブラー織物を使用することが推奨される。グラス・フェルトと穴あきリリース・フィルムの組合せをピールブライとして使用することは推奨されない。

図 5 Single diaphragm 成形

図 6 プレス成形サイクル

5.2 Single Diaphragm 成形

フレキシビリティが劣る溶融合浸法熱可塑性樹脂ブリプレグと異なり、ハイブリッドヤーンは室温でドレープ性に優れるので、Single Diaphragm 成形によりコンボジットを得ることができる。Single Diaphragm 成形の成形法をハット型成形品を成形する場合を例にとり図5に示す。

5.3 プレス成形

プレス成形法は、平板やカーブの少ない部品を成形する場合に便利な方法である。成形コストや補助材料は安く上がるが、型が高価であり、たとえ平板の場合であっても、圧力や温度を均一にすることがむずかしい。プレス成形の圧力・温度サイクルを図6に示す。

プレス成形技術の一種としてラビッド・トランスファー・プレス成形がある。あらかじめブリプレグや織物を積層しておき、これを型の外で温めてから（圧力をとくにかける必要はない）コールド・プレス型に投入して短時間の内に成形を完了させる方法である。現在 BASF 社はデルフト大学と共同でこの成形法の可能性を検討している。

5.4 オートクレープ成形

現時点においては、オートクレープ成形はハイブリッドヤーンに最も適した成形方法である。原理的には熱硬化性樹脂の場合と同じであるが、補助材料が PEEK 成形に必要な高温に耐える必要がある。バッグ材料としてはポリイミド・フィルムが広く使用されている。問題はシール材料である。低温でタックがあり、高温に耐えるシール材料はない。そこで図7（上）に示すように、通常のシール材料と耐熱シール材料を二重に使用する必要がある。あるいは、耐熱シール材料を図7（中）に示す

図 7 オートクレープ成形におけるシール方法

ように互い違いに使用するか、図7（下）に示すようにアルミニウム・フィルムと硝子織物でカバーされたアルミ片を耐熱シール材料とともに使用する必要がある。

図8にオートクレープ成形サイクルを示す。層間剝離を防止するために、加圧下において少なくとも100°Cまで冷却する必要がある。冷却スピードに関しては5°C/min から500°C/min までの範囲では結晶化度に影響はなかった。典型的なオートクレープ成形のバッグ構成を

図 8 オートクレーブ成形サイクル

図 9 オートクレーブ成形バッグ構成例

図 9 に示す。

参 考 文 献

- 1) 松尾達樹, 北飼俊明: プラスチックエージ, (1991), 191.
- 2) BASF 社: Preliminary Technical Leaflet (1990.7).
- 3) F.J. Arendts, K. Drechsler & J. Brandt: 3rd Textile Structural Composites Symposium, Philadelphia, July (1989).
- 4) BASF 社: Technical Leaflet (1990.7).