研究論文

不織布インターリーフを用いた VaRTM 成形 FRP の耐衝撃性

桑田 学*, 松田 聡*, 岸 肇*, 村上 惇*, Paul J. Hogg**

(2005 年 9 月 30 日受付)

Impact Resistance of Interleaved FRP Using Non-Woven Fabric as Interleaf Materials

Manabu KUWATA,* Satoshi MATSUDA,* Hajime KISHI,*
Atsushi MURAKAMI* and Paul J. HOGG**

(Received September 30, 2005)

The vacuum assisted resin transfer molding process (VaRTM) is a lower-cost molding method than autoclave molding, and therefore the VaRTM method is preferred for use with structural composites molding. On the other hand, interleaf technology is known as an effective method for improving impact resistance for composite laminates. However, it is impossible to exploit polymer films as interleaf materials when using the VaRTM processing method as resin impregnation in the thickness direction is prevented by the interleaf films. To overcome this problem, the focus of this study was to use non-woven fabric as interleaf materials that were compatible with the VaRTM method and to evaluate their performance. The rate of impregnation by resin for non-interleaved and interleaved FRP was similar. Impact resistance for interleaved FRP had improved by interleaving non-woven fabric. The polyamide non-woven fabric used as interleaves in FRP suppressed crack propagation in the interlaminar region. It is believed that the degree of adhesion of the fabric to the matrix resin is an important factor on the suppression of crack propagation.

1. 緒 言

炭素繊維強化プラスチック (CFRP) に代表される先進複合材料は、金属等の既存汎用材料と比較して高比剛性・高比強度を特徴とし、航空宇宙・自動車・船舶・建築・スポーツ用品・エネルギーなど様々な産業分野へ適用が拡大している。FRP の成形法として、オートクレーブ成形法や RTM (resin transfer molding) 法などがある。特に、RTM 法において真空圧を利用して樹脂を基材繊維に含浸させる VaRTM (vacuum assisted resin transfer molding) 法^{1,2)} は、低コスト成形法の一つとして構造用複合材料への適用が広がっている。

一方、FRP の構造用途への使用に際して主要な問題点の一つに衝撃に対する抵抗が低いこと、特に積層層間

へのはく離損傷により積層板の圧縮強度が低下してしまうことが挙げられる。

複合材積層層間強化法として、層間に高分子フィルムなどの高靱性材料を挟むインターリーフ法が知られている。これまでの研究では、プリプレグ積層成形を前提にインターリーフ材に主として熱可塑性フィルム³⁻⁵⁾ が検討され、その後微粒子⁶⁾・繊維⁷⁾・不織布繊維^{8,9)}等をインターリーフ材とする技術も検討された。しかし、低コスト成形法の一つである VaRTM 法による複合材料成形に適応可能なインターリーフ技術についてはこれまでほとんど検討されていない。例えば、フィルムをインターリーフ材として用いた場合、樹脂の厚み方向への含浸が阻害されてしまうという課題がある。

そこで本研究は、

- (1) VaRTM 法による複合材料積層板成形に適したインターリーフ技術を見出すこと。具体的には、インターリーフ材として不織布の適用性を検討する
- (2) 不織布インターリーフ FRP に衝撃を付与し、不織布による衝撃損傷抑制のメカニズムを探ることを目的とする。

* 兵庫県立大学大学院工学研究科 (671-2201 姫路市書写 2167)

Graduate School of Engineering, University of Hyogo

** ロンドン大学クイーン・メアリー校材料工学部

Department of Materials, Queen Mary, University of London, Mile End Road, London, E1 4NS U.K.

2. 実験方法

2.1 材 料

基材炭素繊維としてCO6644B（東レ(株)製：“トレカクロス”，平織り，目付=312 g/m²）を用いた．マトリックス樹脂としてビスフェノール A 型ビニルエステル樹脂 R-806（昭和高分子(株)製：“リポキシ”），硬化剤としてメチルエチルケトン・パーオキサイド・ジメチルフタレート（日本油脂(株)製：“パーメック N”），硬化促進剤としてナフテン酸コバルト（昭和高分子(株)製：“コバルト N”）を用いた．インターリーフ材として，ポリエステル不織布 OL-150S（目付：22 g/m²）とポリアミド不織布 ML-20（目付：20 g/m²）（両方とも日本バイリーン(株)製）の2種類を用いた．

2.2 積層板成形

炭素繊維織物および不織布を210 mm×240 mmに切り出し，Fig. 1に示す積層構成で240 mm×270 mmの鋼板の上に積層した．炭素繊維織物/不織布積層材にピールブライ B4444（リッチモンド社，目付：60 g/m²，材質：ナイロン）を被せ，さらにその上にフローメディア TSX400P（日本ネトロン，目付：98 g/m²，材質：ポリプロピレン）をのせた．ナイロンフィルムで試料を密封し，脱気を行った．

あらかじめ，樹脂（ビニルエステル樹脂）に対し硬化剤=0.8 wt%，硬化促進剤=0.3 wt%（雰囲気温度=25°C）を混合し，直ちに上記の積層基材に真空圧を用いて樹脂注入した．樹脂が繊維に含浸したところで注入口を閉め，さらに成形体内に残っている空気を無くすため脱気を続けた．樹脂注入から1時間経過後脱気を止め，そのまま室温下にて樹脂を硬化させた．Fig. 2にVaRTM成形法概要図を示した．室温下，12 h放置した後，試料を取り出し，ダイヤモンドカッターで所定の大きさ（89 mm×55 mm）に切り出した．

2.3 評価法

インターリーフ FRP の耐衝撃性の評価法として，以下の試験を行った．

(1) 衝撃試験：落錘型衝撃試験機 Dynatup を用いた．ストライカー形状は直径20 mmの半球型，重量は3.26 kgとした．与えた衝撃エネルギーは8 Jおよび12 Jに設定した．Fig. 3に衝撃試験の概要図を示す．試験片は2枚の鉄板（直径40 mmの窓付）ではさみ，空気圧で固定する．

(2) 超音波探傷：衝撃付与試験片の超音波透過率を測定し，損傷領域を検出した．透過率が低いほど，損傷が

Fig. 1 Lay-up sequence of non-interleaved FRP and interleaved FRP.

Fig. 2 Schematic diagram of VaRTM method.

Fig. 3 Schematic diagram of impact geometry.

生じていることを示す。

(3) 断面観察：試験片の衝撃付与点付近を切り出し断面を研磨し、光学顕微鏡を用いて損傷進展の様子を観察した。

(4) 不織布繊維/樹脂界面接着性評価：不織布と樹脂との接着性を調べるため、不織布インターリーフ FRP を用いて、4 点端面切欠き曲げ試験 (4ENF)^{10,11)} を行った。試験片は、炭素繊維織物を 10 層とし、5 層目と 6 層目に不織布とリリースフィルム A6000 (エアロパック社、厚み：12 μm 、材質：フッ素樹脂 ETFE) を挿入した。試験片形状は 140 mm $\times$ 20 mm、厚みは約 4 mm、予き裂を 50 mm とした。試験片を万能試験機 (Hounsfield) に取り付け、クロスヘッド速度を 0.5 mm/min に設定し、圧縮応力を付与した。Fig. 4 に試験片および試験の概要図を示す。試験後、試験片破面を走査型電子顕微鏡 (Jeos JSM-6300：加速電圧=15 kV、金蒸着) にて不織布と樹脂との付着性を観察・評価した。

Fig. 4 Schematic diagram of 4-point End Notched Flexure test.

3. 実験結果および考察

3.1 不織布インターリーフ FRP の成形

VaRTM 法を用いた不織布インターリーフ FRP の成形に関して、樹脂含浸に要する時間はノンインターリーフ FRP と比較しても遜色は無かった。具体的には、210 mm $\times$ 240 mm の炭素繊維織物 6 層のみ (ノンインターリーフ FRP) では樹脂注入から約 7 分、炭素繊維織物 6 層 + 不織布 5 層 (インターリーフ FRP) では約 8 分で積層材全体に樹脂が含浸していた。Fig. 5 に VaRTM 法で作成したノンインターリーフ FRP と不織布インターリーフ FRP の断面を示す。写真から不織布インターリーフ FRP の炭素繊維層と不織布層の両方に樹脂が含浸している様子が見られた。また、試料の樹脂出口側の断面観察から、ほぼボイドレスな成形体ができたとを確認した。したがって、不織布を用いれば、層間強化材として VaRTM 法によるインターリーフ型 FRP の成形が可能であることが確認できた。

Fig. 5 Cross-sections of non-interleaved and interleaved FRP.

3.2 不織布インターリーフ FRP の耐衝撃性

Fig. 6 に衝撃エネルギー 12 J を付与した試験片の超音波探傷による損傷面積および損傷幅を示す。透過率の低い点（試験片の中心部分）に着目してノンインターリーフ FRP およびインターリーフ FRP の損傷面積を比べると、ノンインターリーフ FRP（損傷幅 32 mm）よりもポリエステル不織布をインターリーフした FRP（損傷幅 27 mm）の透過率の低い面積は幾分小さくなり、ポリアミド不織布をインターリーフした FRP（損

傷幅 21 mm）では、透過率の低い面積が最も小さかった。Prichard らの研究から、損傷面積が小さいほど FRP の圧縮強度（CAI 強度）が高くなることがわかっている¹²⁾。ただし、超音波探傷は非破壊検査というメリットがあるが、超音波の強さを変えることで透過率が変わる、またはボイドなどの欠陥部があると透過率が低くなり、純粋なほく離損傷のみを示しているとはいいがたい。そこで、試験片の衝撃付与部の断面を観察することで、より詳細にき裂進展の様子を調べた。

Fig. 6 Ultrasonic C-Scan images of impact damage area following 12 J impact.

Fig. 7 Cross-sections of impacted CFRP following 8 J impact.

Fig. 7 は衝撃エネルギー 8 J を付与後の試験片の衝撃負荷点から左半分の断面を示す。図の矢印は衝撃負荷点を表す。断面写真から、ノシインターリーフ FRP (Fig. 7(a)) では層間に長いき裂 (図の黒い線) が見られ層間はく離進展が著しく、ポリエステル不織布インターリーフ FRP (Fig. 7(b)) においても、幾分はく離が抑制されているものの、ポリエステル不織布と樹脂との界面に沿って、面方向にはく離が進展している。これらと比較して、ポリアミド不織布インターリーフ FRP (Fig. 7(c)) においては、織物層内にはトランスバースクラックが認められるが、クラックが層間のポリアミド不織布繊維に到達したところで、進展が食い止められている様子が観察された。Fig. 8 に入力エネルギー/損傷領域の関係を示す。損傷領域は顕微鏡観察から得られた破壊進展距離から求めた。グラフより、入力エネルギー

Fig. 8 Relation of impact energy and damage area.

が増加すると損傷範囲も広がる結果が得られた。ポリアミド不織布インターリーフ FRP はいずれの入力エネルギーにおいてもポリエステル不織布インターリーフ FRP よりも損傷領域が抑制されていた。

続いて、不織布層間のき裂進展に着目する。Fig. 9 は不織布インターリーフ FRP 断面の一部を拡大した写真を示す。ポリエステル不織布をインターリーフした FRP (Fig. 9(a)) は、トランスバースクラックが層内から層間に移った後、クラックが不織布/樹脂の境界を進展している様子が見られ、ポリエステル不織布によるき裂進展抑制の効果が小さい。一方、ポリアミド不織布をインターリーフした FRP (Fig. 9(b)) ではトランスバースクラックが層内から層間に移った後、層間におけるき裂の進展はほとんど認められなかった。

さらに、Fig. 9 の四角で囲まれた部分の拡大写真を Fig. 10 に示し、クラック進展と不織布との関わりに着目する。ポリエステル不織布インターリーフ FRP (Fig. 10(a)) が不織布/樹脂界面のはく離が顕著なのに対し、ポリアミド不織布インターリーフ FRP (Fig. 10(b)) は不織布/樹脂界面のはく離が限定的で、不織布繊維がストッパーとして働き、層間でのき裂進展が抑制された様子が観察された。このことから、層間の不織布/樹脂界面接着性の良否がクラック伝ばの抑制に重要な役割を持つものと考えられる。

そこで、不織布と樹脂との接着性を評価するため、モデル試験として不織布インターリーフ FRP を用いて

(a) Polyester-interleaved

(b) Polyamide-interleaved

Fig. 9 Cross-sections of impacted CFRP following 8 J impact.

(a) Polyester-interleaved

(b) Polyamide-interleaved

Fig. 10 Close up pictures of impacted CFRP following 8 J impact.

4ENF 試験を行った。4ENF 試験によるモードIIエネルギー解放率 G_{IIc} 測定の結果、ポリエステル不織布インターリーフ FRP が $2.63 \sim 3.32 \text{ kJ/m}^2$ の範囲にあったことに對し、ポリアミド不織布インターリーフ FRP は $2.28 \sim 2.79 \text{ kJ/m}^2$ の範囲にあり、ばらつきを考慮すると両者に有意差は認められなかった。しかしながら、試験片破面の SEM 観察を行ったところ、次に説明するようにポリエステル不織布に比べポリアミド不織布のほうが明らかにマトリックス樹脂との接着性に優れていることが判明した。Fig. 11(a)はポリエステル不織布インターリーフ FRP の破面、Fig. 11(b)はポリアミド不織布インターリーフ FRP の破面であり、それぞれの右側の写真は左側の写真の四角部の拡大写真を示す。ポリエステル不織布の場合、繊維の樹脂からの引き抜けが顕著に見られるが、ポリアミド不織布の場合はほとんど認められない。また拡大図にて繊維/樹脂界面の接着状態を比較すると、ポリエステル不織布繊維表面には樹脂の付着がほとんど認められないことに對し、ポリアミド不織布繊維の場合は樹脂付着が著しい。すなわち、ポリアミド不織布はポリエステル不織布に比べ明らかにマトリックス樹脂との接着性に優れている。ポリエステル不織布繊維

(a) Fracture surface with non-woven polyester fabric

(b) Fracture surface with non-woven polyamide fabric

Fig. 11 SEM micrographs of fracture surface of 4-point End Notched Flexure tests.

維の場合、層間に不織布繊維によるファイバブリッジングが顕著に発生しており、これが見かけの G_{IIc} 値において両 FRP に有意差を認めなかった原因といえる。つまり、繊維と樹脂との本質的な接着性においては、上記のように明らかにポリアミド不織布系の方が優れており、この不織布繊維/樹脂間の接着性が、疑似等方積層板の衝撃破壊進展抑制効果における両者の差を生んだと考えられる。

以上より、不織布インターリーフ FRP の衝撃負荷による積層層間のき裂進展を抑えるためには、不織布繊維そのものの強靱性はもちろんであるが、繊維/樹脂間の接着性も重要因子であると考えられる。

一方、炭素繊維織物の繊維束層内のき裂進展は抑制できていない。マトリックス樹脂(ビニルエステル)と炭素繊維との接着性があまり良くないためと考えられる。マトリックス樹脂として、不織布素材および炭素繊維と接着性の良い樹脂(例えばエポキシ樹脂)を用いることで、更なる耐衝撃性の向上が見込めると考えられる。

4. 結 言

VaRTM 法を用いて、不織布をインターリーフした FRP の成形および耐衝撃性について検討を行った結果、以下の結論を得た。

(1) インターリーフ材として不織布を適用することにより、VaRTM 法によるインターリーフ型積層板成形において、適切な不織布を選択すれば、不織布インターリーフ FRP の樹脂含浸速度はノンインターリーフ FRP と遜色ない範囲であり、樹脂出口側の試料断面の観察により、ほぼボイドレスであることを確認、VaRTM 法によるインターリーフ型 FRP の成形が可能であることが分かった。

(2) インターリーフ材としての不織布の適用により積層板の衝撃損傷抑制に成功した。ビニルエステル樹脂を

マトリックス材とする場合、ポリアミド不織布のほうがポリエステル不織布よりも、き裂進展抑制の効果が大きい。不織布繊維とマトリックス樹脂との接着性の良し悪しが、不織布層間におけるき裂進展抑制効果に寄与するものと考えられる。

本研究において、超音波探傷試験に協力していただいた東レ(株)の釜江俊也様、山極小夜美様、不織布を提供していただいた日本バイリーン(株)および樹脂を提供していただいた昭和高分子(株)に感謝します。

参 考 文 献

- 1) 宮入裕夫：プラスチックス, **54**, 1 (2003), 168-177.
- 2) 座古 勝：繊維機械学会誌, **57**, 8 (2004), 295-300.
- 3) J.E. Masters : *Proc. of ICCM VI and ECCM II* (1987), 3.96-3.107.
- 4) J.E. Masters : *Key Eng. Mater.*, **37** (1989), 317-348.
- 5) E. Altus & O. Ishai : *Comp. Sci. Tech.*, **39** (1990), 13-27.
- 6) N. Odagiri, H. Kishi & T. Nakae : *Proc. of American Society for Composites 6th Tech. Conf.*, **43** (1991), 7-9.
- 7) L. Walker, M.-S. Sohn & X.-Z. Hu : *Composites Part A*, **33** (2002), 893-902.
- 8) B. Carroll : *33rd Inter. SAMPE Symp.* (1988), 78-90.
- 9) A. Duarte, I. Herszberg & R. Paton : *Comp. Struct.*, **47** (1999), 753-758.
- 10) R.H. Martin & B.D. Davidson : *Plast., Rub. and Comp.*, **28**, 8 (1999), 401-406.
- 11) P. Davies, G.D. Sims, B.R. K. Blackman, A.J. Brunner, K. Kageyama, M. Hojo, K. Tanaka, G. Murri, C. Rousseau, B. Gieseke & R.H. Martin : *Plast., Rub. and Comp.*, **28**, 9 (1999), 432-437.
- 12) J.C. Prichard & P.J. Hogg : *Composites*, **21**, 6 (1990), 503-511.