連続炭素繊維強化熱可塑性樹脂基複合材料の機械的特性に及ぼす 樹脂供給形態の影響†

田中 和人* 前畑 俊輔** 片山 傳生*

Effect of Resin Supply Form on Mechanical Properties of Continuous Carbon Fiber Reinforced Thermoplastics

by

Kazuto TANAKA*, Shunsuke MAEHATA** and Tsutao KATAYAMA*

Carbon Fiber Reinforced Thermoplastics (CFRTP) have been attracting attention in various fields due to their excellence in specific strength, specific modulus, productivity and recyclability. A film stacking method is one of the molding methods of CFRTP laminates. In this method, laminated sheets of matrix films and reinforcing fiber sheets are hot pressed. This method needs a long time under high temperature and high pressure in order to obtain good impregnation of the matrix resin into fiber bundles. To improve the productivity of CFRTP, a non-woven stacking method, in which non-woven fabrics and reinforcing fiber sheets are alternately laminated and molded under compressive stress, has been proposed as an alternative means of the film stacking method. Non-woven fabric can be heated faster than the film because of its larger contact area to the heated air. Therefore, productivity is expected to be improved by using non-woven fabric as a matrix of CFRTP. In this study, CFRTP were molded using non-woven fabrics and films for the matrix, and the bending tests of CFRTP were conducted to clarify the effect of resin supply form on mechanical properties of CFRTP. From the observation of melting form, non-woven fabrics melted into individual fibers while films melted into a single mass. For resin supply form, non-woven fabrics showed good impregnation property compared to films. The interlaminar shear strength and the bending strength of CFRTP using non-woven fabrics for the matrix are higher than CFRTP using films with molding time of 240 seconds or less.

Key words:

Carbon fiber reinforced thermoplastics, Film stacking, Non-woven fabric, Impregnation property, Interlaminar shear strength, Bending strength

1 緒 言

連続炭素繊維強化樹脂基複合材料 (Carbon Fiber Reinforced Plastics: CFRP) は高比強度、高比剛性などの優れた特性を有しており¹⁾、航空宇宙分野²⁾をはじめ、自動車³⁾、スポーツ用品⁴⁾などにおいて需要が拡大している。近年では、地球規模での環境問題が深刻化しており、量産自動車へ CFRP を適用することで、車体の軽量化による燃費の向上が期待されている^{5),6)}。

CFRP のマトリックスである熱硬化性樹脂は成形時に長い硬化時間を要し、成形後には不融となるため、生産性やリサイクル性の点で問題を抱えている。一方、熱可塑性樹脂は成形時間が短く、加熱することで熔融させることができるため、熱可塑性樹脂をマトリックスに用いた連続炭素繊維強化熱可塑性樹脂基複合材料 (Carbon Fiber Reinforced Thermoplastics: CFRTP) に注目が集まっている^{7),8)}。

連続繊維強化熱可塑性樹脂基複合材料の成形方法のひとつとして Film stacking 法が挙げられる⁹⁾。これは、強化

繊維束を配列したノンクリンプファブリックあるいは織物などのファブリックと樹脂フィルムを交互に積層し、加熱加圧して成形する方法である。この方法により良好な含浸を得るためには、高温・高圧力下での長時間成形が必要である。そのため、含浸性を改善するために、樹脂を粉末化し、強化繊維に付着させることにより含浸性の向上をねらった Powder 法¹⁰⁾、樹脂繊維と強化繊維を混合した Commingled yarn 法^{11),12)}、組紐技術を応用して繊維状の中間材料を作製する Micro-braiding 法¹³⁾などが開発されているが、これらの方法はいずれもコストの点で課題が残る。筆者等は、FRTP の生産性を向上させるために Film stacking 法に代わる積層手段として、樹脂フィルムの代わりに樹脂不織布を用いて、これと強化繊維のファブリックを積層し、加熱加圧成形を行うという方法を提案してきた¹⁴⁾。不織布は構造上、加熱された空気との接触面積が大きくなることから不織布全体を素早く均一に加熱することが容易であり¹⁵⁾、不織布を FRTP のマトリックスとして用いることで生産性が向上すると考えられる。

† 原稿受理 平成28年 1月 6日 Received Jan. 6, 2016 ©2016 The Society of Materials Science, Japan

* 正 会 員 同志社大学生命医科学部医工学科 〒610-0394 京田辺市多々羅都谷
Dept. of Biomed. Eng., Doshisha Univ., Tatara-Miyakodani, Kyotanabe, 610-0394.

** 同志社大学大学院 〒610-0394 京田辺市多々羅都谷
Dept. of Biomed. Eng., Doshisha Univ., Tatara-Miyakodani, Kyotanabe, 610-0394.

しかし、フィルムを用いて成形した FRTP との比較は行われておらず、フィルムと不織布という樹脂供給形態の相違が含浸性や機械的特性に及ぼす影響については明らかになっていない。

本研究では、不織布やフィルムといった樹脂の供給形態が CFRTP の機械的特性に及ぼす影響を明らかにするために、不織布とフィルムの樹脂溶融形態の観察を行うとともに、不織布とフィルムを用いて成形した CFRTP 板材の曲げ試験とショートビーム 3 点曲げ試験による層間せん断特性評価を行うことで、CFRTP の機械的特性に及ぼす樹脂供給形態の影響を考察した。

2 供試材および実験方法

2・1 供試材および成形方法

強化繊維には、PAN 系炭素繊維の多軸ステッチ基材であるノンクリンプファブリック (Non-crimp fabric: NCF, 東邦テナックス, 目付 300 g/m², 積層構成[0°/90°]) を用いた。マトリックス樹脂にはポリアミド 6 (PA6, 宇部興産, 1013B) の不織布 (Non-woven, クラレ試作品, 目付 50 g/m², 繊維径 7.0±1.2 μm, Fig. 1 参照) およびフィルム (Film, 目付 50 g/m², 厚さ 40 μm) を用いた。

CFRTP 板材は、ホットプレスを用いて、成形圧力を 2 MPa, 成形温度を 260 °C, 成形温度保持時間を 60 s, 120 s, 180 s, 240 s, 480 s とし、保持時間経過後 50 °C まで冷却し、その後圧力を除荷することで、厚さが 2 mm となるように成形した。なお、積層構成は [0°/90°]_{3S}, 繊維体積含有率は 50 % である。また、成形板材の内部は、X 線 CT の一種である高分解能 3DX 線頭微鏡 (リガク, nano3DX) を用いて観察した。測定条件は管電圧を 30 kV, 管電流を 40 mA とした。

2・2 結晶化度測定

マトリックス樹脂となる Non-woven と Film および CFRTP 板材中の樹脂の結晶化度を測定するために、X 線回折装置 (PANalytical, X'Pert MRD) を用いて X 線回折強度を測定した。出力は電圧を 30 kV, 電流を 10 mA, 測定範囲は 2θ=10~40°, 試験片形状は 10 mm×10 mm とした。測定結果から式(1)を用いて結晶化度を算出した。

$$X_c(\%) = \frac{I_c}{I_c + I_a} \times 100 \quad (1)$$

ここで、 X_c は結晶化度、 I_c は結晶性部分による散乱強度、 I_a は非結晶性部分による散乱強度とする。

2・3 溶融形態と含浸性の評価

含浸性に及ぼす樹脂供給形態の影響を明らかにするために樹脂の溶融形態観察を行った。デジタルマイクロスコープ (キーエンス, VHX-5000) を用いて、Fig. 2 に示すように、加熱したホットプレート上に置いた NCF 上で同量の Non-woven および Film を溶融させ、樹脂が溶融する過程を観察した。ホットプレートの温度は 260 °C, 加熱時間は 240 s とした。また、同様に NCF 上に同量の Non-woven および Film を置き、ホットプレス成形を行う

ことで CFRTP を成形し、高分解能 3DX 線頭微鏡を用いて含浸状態の観察を行った。その際、成形圧力を 2 MPa, 成形温度を 260 °C, 成形温度保持時間を 60 s, 240 s に設定し、高分解能 3DX 線頭微鏡観察の測定条件は 2・1 節に記載したものと同様である。

2・1 節で示した条件で成形した CFRTP 板材について、含浸性評価を行うためにポイド率測定を行った。共焦点顕微鏡 (レーザーテック, OPTEELICS H1200) を用いて断面観察を行い、研磨した断面において凹部として観察される部分をポイドと見なし、ポイド率を求めた。

2・4 機械的特性評価

CFRTP 板材の層間せん断特性は、万能精密試験機 (インストロン, 5566) を用いて JIS-K7057 に基づきショートビーム 3 点曲げ試験により評価した。なお、支点間距離を 10 mm, 変位速度を 1.7×10^{-5} m/s, 試験片形状を 20 mm×10 mm とした。

CFRTP 板材の曲げ特性は、万能精密試験機を用いて JIS-K7074 に基づき 3 点曲げ試験により評価した。なお、支点間距離を 80 mm, 変位速度を 8.4×10^{-5} m/s, 試験片形状を 100 mm×15 mm とした。試験後、試験片の側面観察をデジタルマイクロスコープを用いて行った。

3 結果および考察

3・1 結晶化度

PA6 および CFRTP 板材中の PA6 の結晶化度を Fig. 3 に示す。供試材である Non-woven と Film で結晶化度に差は見られなかった。CFRTP 板材中の PA6 の結晶化度においても、成形時間や Non-woven と Film という樹脂供給形態によらず、ほぼ一定の値を示した。

3・2 溶融形態と含浸性の評価

樹脂の溶融形態観察結果を Fig. 4 に示す。Film の 0 s に

Fig. 1 Non-woven fabric.

Fig. 2 Schematic drawing of melting form observation.

においては、透明な Film 樹脂越しに強化繊維が観察できる。加熱後 240 s で、Non-woven では、熔融後の樹脂が繊維状に分かれたまま細かく強化繊維に付着している様子が観察できる。一方、Film では面状に熔融している様子が観察できた。

2・3 節で示した条件で成形した CFRTP の内部を高分解能 3DX 線頭顕微鏡を用いて観察した結果とその画像からボイドを抽出した画像を Fig. 5 に示す。それぞれの画像においてホットプレスにより上から樹脂が含浸してきている。60 s では、Non-woven, Film とともに多くのボイドが見られるのに対して、成形時間が長い 240 s では、Film と比べて Non-woven では、繊維束内まで樹脂が入り込みボイドが少なくなっていることがわかる。

共焦点顕微鏡観察により求めた CFRTP 板材中のボイド率を Fig. 6 に示す。Non-woven, Film とともに成形時間が長

い条件ほどボイド率が低いことがわかる。成形時間 60 s, 120 s, 180 s においては Non-woven と Film でボイド率に有意差は見られなかったが、成形時間 240 s においては、Non-woven の方が Film よりもボイド率が低いという結果が得られた。また、成形時間 480 s においては Non-woven, Film のいずれの場合もボイド率は 1.3 % であり、差は見られず、成形時間を長くすることで樹脂供給形態によらず、同等のボイド率を示した。以上のように、成形時間が長い場合には、樹脂供給形態による差は見られないものの、成形時間が短い領域 (240s) では、film に比べて Non-woven の方がボイド率が低く、含浸性に優れることが分かる。この原因としては、Non-woven は繊維径が小さく相対的な表面積が大きいために、Film に比べて Non-woven のほうが完全に熔融するまでの時間が速いこと¹⁵⁾、Fig. 4 に示したように加熱後は繊維状に樹脂が熔融するため樹脂が繊維束内に入り込みやすいことが考えられる。

3・3 層間せん断特性評価

ショートビーム 3 点曲げ試験により得られた層間せん

Fig. 3 Crystallinity of PA6 non-woven fabric and PA6 film, and PA6 in CFRTP.

Fig. 4 Observation of melting form.

Fig. 5 Cross section of CFRTP observed by X-ray microscope.

断強度を Fig. 7 に示す. Non-woven において, 180 s までは成形時間が長い条件ほど, 層間せん断強度が高くなっているが, 180 s と 240 s では層間せん断強度に差は見られなかった. Film においては, 成形時間が長い条件ほど, 層間せん断強度が高いという結果が得られた. また, 成形時間が 60 s の場合は, Non-woven と Film で層間せん断強度に差は見られなかったが, 成形時間 120 s, 180 s, 240 s では Non-woven の方が Film よりも層間せん断強度が高いという結果が得られた. 成形時間 480 s においては, 層間せん断強度に差は見られず, 成形時間を長くすることで樹脂供給形態によらず, 同等の層間せん断強度を示した.

成形板材の内部を高分解能 3DX 線頭微鏡を用いて観察した結果を Fig. 8 (主なボイドに矢印) に示す. 成形時間 60 s においては Non-woven, Film とともに多くのボイドがあり, 成形時間 240 s においては, Film の方が Non-woven よりもボイドが多いことがわかる. 60 s においては, 成形時間が短いことで繊維束内まで樹脂が入り込まず, 240 s においては, 含浸性に乏しい Film では, 依然として多くのボイドが残っている. FRP においては, ボイドの存在

が層間せん断強度の低下につながるということが報告されており¹⁶⁾, 本研究においてもボイドが多いため, Film の方が Non-woven に比べ層間せん断強度が低いという結果になったと考えられる.

3・4 曲げ特性評価

3 点曲げ試験により得られた曲げ強度および曲げ弾性率を Figs. 9, 10 に示す. Non-woven においては, 成形時間が長い条件ほど, 曲げ強度が高いことがわかる. Film においては, 180 s までは成形時間が長い条件ほど, 曲げ強度が高くなっているが, 180 s と 240 s では曲げ強度に

Fig. 6 Void content of CFRTP.

Fig. 7 Interlaminar shear strength of CFRTP.

Fig. 8 Cross section of CFRTP observed by X-ray microscope.

Fig. 9 Bending strength of CFRTP.

差は見られなかった。また、成形時間が 60 s、120 s の場合は、Non-woven と Film で曲げ強度に差は見られなかったが、成形時間 180 s、240 s の場合は、Non-woven の方が Film よりも曲げ強度が高いという結果が得られた。成形時間 480 s においては曲げ強度に差は見られず、成形時間を長くすることで樹脂供給形態によらず、同等の曲げ強度を示した。それぞれの対応する成形条件について、Fig. 6 に示したボイド率の平均値と Fig. 9 に示した曲げ強度の平均値をプロットしたグラフを Fig. 11 に示す。樹脂供給形態に寄らず、ボイド率が低いものほど高い曲げ強度を示した。FRP はボイドが存在することで強度が低くなるため¹⁵⁾、短い成形時間でボイド率の低いものを成形することが可能な Non-woven が樹脂供給形態として適していることが分かる。また、弾性率に関しては、すべての条件において、Non-woven と Film で有意差は見られなかった。

成形時間 60 s および 240 s における試験片側面のマクロ観察結果を Fig. 12 に示す。Non-woven、Film とともに 60 s の方が 240 s よりも大きなはく離を伴う破壊形態を示している。また、240 s においては、Film の方が Non-woven よりも大きなはく離を伴う破壊形態を示している。前節までに示したように、Film の方が含浸性に乏しいため、成

形板材に多くのボイドが存在しており、層間せん断強度が Non-woven に比べ低い値を示していた。FRP においては層間せん断強度が低いことではなく離が生じやすくなることが報告されており¹⁸⁾、本研究においてもボイド率が高く、層間せん断強度が低い Film の方がより大きなはく離を伴う破壊形態を示したと考えられる。

4 結 言

本研究では、不織布やフィルムといった樹脂の供給形態が CFRTP の機械的特性に及ぼす影響を明らかにするために、不織布とフィルムの樹脂溶融形態の観察を行うとともに、不織布とフィルムを用いて成形した CFRTP 板材の曲げ試験とショートビーム 3 点曲げ試験による層間せん断特性評価を行うことで、CFRTP の機械的特性に及ぼす樹脂供給形態の影響を明らかにした。得られた知見を以下に示す。

1. 加熱した際に、不織布状の樹脂は繊維状に樹脂が溶融するのに対して、フィルム状樹脂は面状に溶融する。また、Non-woven の方が Film に比べ、含浸性に優れる。
2. 不織布と比べて、フィルムを用いて成形したものの方が、ボイドが多く、成形時間 120 s、180 s、240 s においてはフィルムを用いた場合の方が低い層間せん断強度を示した。また、成形時間が十分長い 480 s では、樹脂供給形態による層間せん断強度の差は見られない。
3. 成形時間が短い 60 s や 120 s においては、不織布とフィルムのいずれを用いた場合も高いボイド率を有し、樹脂供給形態による曲げ強度の差は見られない。また、成形時間が十分長い 480 s では、不織布とフィルムのいずれを用いた場合も 1.3 % という低いボイド率となり、樹脂供給形態による曲げ強度の差は見られない。成形時間 180 s

Fig. 10 Bending modulus of CFRTP.

Fig. 11 Relationship between bending strength and void content of CFRTP.

Fig. 12 Observation of side view of bending specimen.

と 240 s では不織布の方がフィルムよりもボイドの少ない成形板材が得られ、高い曲げ強度を示した。

参 考 文 献

- 1) “Plastics and polymer composites technology roadmap for automotive markets”, American Chemistry Council, pp.1-5 (2014).
- 2) C. Soutis, “Carbon fiber reinforced plastics in aircraft construction”, *Material Science and Engineering: A*, Vol.412, No.1-2, pp.171-176 (2005).
- 3) A. Jacob, “Car makers increase their use of composites”, *Reinforced Plastics*, Vol.48, No.2, pp.26-32 (2004).
- 4) A. Grant, “Sporting composites”, *Reinforced Plastics*, Vol. 49, No.5, pp.46-49 (2005).
- 5) R Stewart, “New developments help composites compete”, *Reinforced plastics*, Vol. 47, No. 2, pp. 27-31 (2003).
- 6) “Composites penetration growth in Automotive: towards mass production 2010-2020 trends and forecasts”, *JEC Composites*, pp.13-22 (2011).
- 7) A. Galoone, M. Ariante, G. Fusco, F. F. Flores, G. Bizzarro, A. Zinno and A. Prota, “Thermoplastic composite structure for mass transit vehicle: design, computational engineering and experimental validation”, 15th European Conference on Composite Materials, pp.24-28 (2012).
- 8) H. Ning, U. Vaidya, G. M. Janowski and G. Husman, “Design, manufacture and analysis of a thermoplastic composite frame structure for mass transit”, *Composite Structure*, Vol.80, pp.105-116 (2007).
- 9) S. Jespersen, D. M. Wakeman, D. Cramer, V. Michaud and E. J.-A. Manson, “Film stacking impregnation model for a novel net-shape thermoplastic composite performing process”, *Composites Science and Technology*, Vol.68, No.7-8, pp.1822-1830 (2008).
- 10) C. Steggall-Murphy, P. Simacek, G. S. Advani, S. Yarlagaadda and S. Walsh, “A model for thermoplastic melt impregnation of fiber bundles during consolidation of powder-impregnated continuous fiber composites”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol.41, No.1, pp.93-100 (2010).
- 11) N. Bernet, V. Michaud, P. E. Bourban and J. A. E. Manson, “Commingled yarn composites for rapid processing of complex shapes”, *Composites Part A*, Vol.32, No.11, pp.1613-1626 (2011).
- 12) A. Greco, A. Strafella, L. C. Tegola and A. Maffezzoli, “Assessment of the relevance of sintering in thermoplastic commingled yarn consolidation”, *Polymer Composites*, Vol.32, No.4, pp.657-664 (2011).
- 13) H. Gu, “Research on the impregnation behavior of the micro-braided thermoplastic matrix”, *Materials and Design*, Vol.25, No.2, pp.167-170 (2004).
- 14) T. Katayama, K. Tanaka, T. Murakami and K. Uno, “Compression moulding of jute fabric reinforced thermoplastic composites based on PLA non-woven fabric”, *WIT Transactions on the Built Environment*, Vol.85, pp.159-167 (2006).
- 15) Maruhachi Co., Ltd., Fukui Pref., “Fiber-reinforced thermoplastic resin sheet, structural material using the same and method for producing fiber-reinforced thermoplastic resin sheet” JP.4324649 (2009).
- 16) T. Wittek, T. Tanimoto and Z. Maekawa, “Manufacture method and mechanical properties of composite material based natural mineral fibers and biodegradable resin”, *Journal of textile engineering*, Vol.54, No.5, pp.157-164 (2008).
- 17) S. Hernandez, F. Sket, J. M. Molina-Aldareguia, C. Gonzalez and J. LLorca, “Effect of curing cycle on void distribution and interlaminar shear strength in polymer-matrix composites”, *Composites science and technology*, Vol.71, pp.1331-1341 (2011).
- 18) M. Nagai, K. Fukushi, Y. Kamata and K. Kadotani, “Relation between glass materials and mechanical strengths on high density GFRP for cryogenic use”, *Cryogenics and superconductivity society of japan*, Vol.22, No.3, pp.46-52 (1987).