CFRTP のベース樹脂分子量が含浸性及び機械的特性に及ぼす影響

馬 場 紀 行*・木 村 幸 治*・黒 川 貴 則*

1. はじめに

1.1 背景

近年、二酸化炭素排出規制や、ハイブリッド自動車、電気自動車などのバッテリーによる重量増加対策から自動車の軽量化がより求められており、密度が鉄の 1/4 である炭素繊維強化複合材料への期待が高まっている。従来の熱硬化性樹脂をマトリックスとした CFRP (Carbon Fiber Reinforced Plastics) は、硬化処理に時間がかかる上、リサイクルが困難であるなどの問題がある。これに対し、近年これらの問題を解決できる材料として CFRTP (Carbon Fiber Reinforced Thermoplastics) に関する研究、開発が盛んに行われている^{1)~3)}。特に、CFRTP のマトリックスである熱可塑性樹脂は融点以上に加熱しても粘度が高いため、繊維束内部への樹脂の含浸性に課題があり、これに着目した研究が数多くなされている^{4)~7)}。例えば、現場重合型ポリアミド 6 (PA 6) を用い、粘度が低いモノマー状態で繊維束に含浸させた後に、加熱重合し CFRTP とする取り組みが行われている。また、含浸距離に着目し繊維束と樹脂の距離を短くするために、混織糸やカバーリング複合糸を用いた CFRTP の研究も進んでいる。しかしながら、これらの取り組みでも CFRTP は CFRP に比べ炭素繊維体積含有率 (Vf; Volume of fiber) が低く、十分な強度、剛性が得られているとは言い難い。また、CFRTP を自動車部品に適用するためには強度、剛性以外に耐衝撃性や疲労特性、耐摩耗性などの指標であるじん性の向上も必要である。一般的に、繊維強化樹脂ではじん性向上の手法の一つとしてマトリックス樹脂の高分子量化が検討されている。

1.2 本研究の目的と課題

本研究では、CFRTP の強度・剛性及びじん性の向上を目的とし、高 Vf かつ高分子量樹脂の CFRTP 作製技術に

ついて取り組んだ。高分子量樹脂を含浸する際には粘度が高いため、含浸時に炭素繊維のうねりが発生し、その結果として CFRTP の物性が低下してしまう。本報では、まず炭素繊維のうねりを防止した樹脂含浸プレス技術の取り組みを実施した。また、ダルシー則の観点から樹脂の繊維束への含浸速度は圧力勾配と樹脂の溶融粘度に大きく依存していることに着目し、樹脂の繊維束への含浸性を評価するパラメータとして、樹脂温度と負荷圧力を考慮した樹脂の流動性を検討した。

2. 実験方法

2.1 評価材料

CF 基材には SHINDO 製 D 150 CB (ノンクリンブファブリック; 一方向材を 0°, 90° で交差させ仮縫いしたシート) を用いた。マトリックス樹脂は耐熱性に優れたポリアミド 66 (PA 66) とし、表 1 に示す分子量の異なる 3 種の樹脂ペレットを用いて分子量の影響を調査した。各樹脂ペレットは T ダイ押出成形機を用いて 40~60 μm の樹脂フィルムとした。

2.2 CFRTP の作製方法と CF のうねり防止金型

CF 基材と樹脂フィルムを交互に積層し、加熱プレスにて樹脂含浸を行う手法について検討した。作製した CFRTP は一方向材を $[0^\circ/90^\circ]_{\text{ns}}$ の角度で重ねた平板 (厚み 1 mm) であり、樹脂フィルムの厚みは Vf が 65% となるよう調整した。プレス含浸で使用する金型は図 1 に示すように、上型と下型のクリアランスを小さくし、樹脂流路の断面形状と配置を適正化することで、樹脂含浸時の炭素繊維のうねりを防止する機構とした。プレス時の金型温度は 280, 300℃ の 2 水準とし、プレス圧力は 2.5 から 13 MPa の間で複数の水準で成形を行った。所定の温度に加

表 1 PA 66 樹脂ペレットの特性

	標準分子量材	高分子量材	超高分子量材
樹脂種	PA 66		
MFR, g/10 min (280℃, 2.5 MPa)	46.2	10.1	4.6
数平均分子量(相対値)	1.00	1.38	1.73

Influences of CFRTP Resin Molecular Mass on Impregnation of Resin and Mechanical Properties

* Baba, Toshiyuki/Kimura, Koji/Kurokawa, Takanori

(株)ジェイテクト 研究開発本部 材料研究部 有機材料研究室
 榎原市十市町 333 (〒634-8555)

Toshiyuki_baba@jtekt.co.jp

2018.6.26 受理

図1 プレス金型構造

図2 メルトインデクサー概要

熱した金型内にCF基材とPA66フィルムの積層体を設置し、樹脂が溶融する余熱を与え所定の圧力で型締めを行い、十分に冷却した上でCFRTP平板を取り出した。

2.3 MFRと樹脂含浸性の相関調査手法

樹脂を繊維束に含浸させる際の重要なパラメータを樹脂温度と負荷圧力を考慮したマトリックス樹脂の流動性と考えると、その流動性を示す指標としてMFR（Melt Flow Rate）を適用した。MFRは図2に示すメルトインデクサーを用いて測定し、その際の負荷圧力はプレス時の圧力に相当する1, 2.5, 5, 10 MPaの4水準で測定した。また、測定温度についてもプレス時の金型温度と同じ280, 300℃とした。

2.4 CFRTPの評価方法

作製したCFRTP平板のVfは熱重量計を用いて窒素雰囲気下での重量減少率をマトリックス樹脂量として算出した。また、CFRTPのマトリックス樹脂の数平均分子量については、マトリックス樹脂であるPA66に誘導体化処理を行い、THF溶媒に溶解させてゲル浸透クロマトグラフ（GPC）を用いて測定した。CFRTPの未含浸領域の有無は、CFRTP平板の中央部を切り出し、樹脂埋め研磨した研磨面を観察することで確認した。

機械的特性評価として、CFRTPの平板から各種試験片を切り出し、表2に示すように引張物性、曲げ物性、シャルピー衝撃強度、引張疲労強度を測定し、CFRP材（東レ製プリプレグ3252Sの積層体）および市販CFRTP材（TEPEX）、アルミニウム材（ADC12）と比較した。

3. 実験結果および考察

3.1 うねり防止金型の効果検証

図1の金型を用いることにより、余剰なマトリックス樹脂のみを樹脂流路から流し、図3に示すような炭素繊維の

表2 機械的特性評価指標

評価指標	測定条件
引張強さ, 弾性率	JIS K 7073 に準拠
曲げ強さ, 弾性率	JIS K 7074 に準拠
シャルピー衝撃強度	JIS K 7077 に準拠 * 厚み 1 mm
疲労強度 (5 Hz, 10 ⁷ 回)	IS K 7083 に準拠

図3 CFRTP平板の外観写真

うねりのないCFRTP板が得られた。

3.2 MFRと樹脂含浸性の相関調査結果

図4に各成形条件（金型温度、プレス圧）で作製したCFRTP材の曲げ強さとマトリックス樹脂の数平均樹脂分子量の相対値（市販CFRTP材を1とする）を、図5にサンプルE, Fの研磨面観察結果をそれぞれ示す。本結果より、分子量が高い樹脂ほど、温度、圧力を高く設定する必要があるが、成形条件が不十分な場合には厚み中央部に空隙が発生し、この空隙が破壊起点となり曲げ強さを低下させたと推測した。

また、同一分子量の樹脂を含浸したCFRTP材（サンプルB, CまたはF, G）を比較すると、高温でのプレス成形により成形後の分子量が大きく低下していることがわかった。これは、高温でのプレス成形時にマトリックス樹脂

図4 各種CFRTPの曲げ強さと樹脂分子量の比較

図5 CFRTPの研磨面観察結果

図6 樹脂分子量，温度，負荷圧力が MFR に及ぼす影響

脂である PA 66 の分解が進んだためと考える。今回確立した含浸技術により，高分子量 PA 66 を含浸した CFRTP は CF うねりもなく，高 Vf (Vf65%) かつ樹脂分子量も市販材と比較して 1.7 倍と高い値を有していることが確認できた (サンプル F)。

さらに，分子量の異なる 3 種のマトリックス樹脂に関してシリンダ (樹脂) 温度，負荷圧力を変えた際の MFR の値を図 6 に示す。樹脂分子量及び温度，負荷圧力により，樹脂の流動性を示す MFR が大きく変わることがわかる。例えば，高分子量の樹脂が標準分子量の樹脂と同一の MFR を得るためには，温度を 280℃ から 300℃ に上げ，さらに約 4 倍の圧力負荷が必要である。これらの樹脂分子量及び温度，負荷圧力を考慮した MFR と MFR 測定時と同様の温度，負荷圧力でプレス成形した CFRTP の曲げ強さの関係を図 7 に示す。図 4，5 に示したように，曲げ強さは含浸良否を示す指標となっており，本結果より MFR：約 120 g/10 min を境に含浸良否が明確に区別されることがわかった。これは，温度，圧力を考慮したマトリックス樹脂の MFR が CF 基材への樹脂含浸の良否に大きく影響していることを示しており，本値が含浸良否の指標となることを見出した。

3.3 CFRTP 材の機械的特性評価

作製した CFRTP 材 2 種 (サンプル A，F) 及び比較材である CFRP 材，市販 CFRTP 材，アルミニウム材の機械的特性の比較結果を図 8 に示す。今回作製した CFRTP 材は比較材と同等以上の機械的特性を有することを確認した。さらに，サンプル A，F の比較より，高分子量化効果としてシャルピー衝撃強度で 14%，疲労強度で 10% の向上が認められた。これは，マトリックス樹脂の高分子量化により樹脂層内でのトランスバースクラックが抑制されたためと考えられる。

4. おわりに

CF 基材への樹脂の含浸良否を判定する指標として，成形条件 (温度，圧力) を考慮した MFR が適用可能であることを見出し，高 Vf 化と高分子量化を両立した CFRTP を作製した。作製した CFRTP は市販の CFRTP，CFRP，アルミニウムと比較し，同等以上の機械的特性を有する材料であることを確認した。

図7 MFR と曲げ強さの関係

図8 機械的特性の比較

参考文献

- 1) 石川隆司：精密工学会誌，**81**(6)，489(2015)
- 2) 影山裕史：成形加工，**28**(12)，480(2016)
- 3) 奥村浩信：成形加工'12，G-113(2012)
- 4) 鍋木哲志，福島祥夫，黒瀬雅詞，シンイ，中村仁，小堀晃：成形加工'13，D-217(2013)
- 5) 小熊広之，熊谷知哉，佐野勝，関根正裕：成形加工'14，C-107(2014)
- 6) 渡邊健斗，越智昭夫，松岡敬，平山朋子，安藤俊生：成形加工，**30**(3)，131(2018)
- 7) 邊吾一，大関輝，中村幸一，平山紀夫，生井沢正樹，小林正俊，東弘英：日本複合材料学会誌，**39**(4)，127(2013)