

平成22年 6月 7日現在

研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2008～2009
 課題番号：20760459
 研究課題名（和文） VARTM法を用いたナノ微粒子分散による機能化複合材料の成形法の開発
 研究課題名（英文） DEVELOPMENT OF MOLDING TECHNIQUE OF COMPOSITES FUNCTIONALIZED BY NANO-PARTICLES DISPERSION WITH VARTM METHOD
 研究代表者
 斉藤 博嗣（SAITO HIROSHI）
 金沢工業大学・ものづくり研究所・講師
 研究者番号：70367457

研究成果の概要（和文）：VARTM法によるカーボンナノチューブ（CNT）の分散が、FRPの力学特性に及ぼす影響を評価した。その結果、1wt%のCNT分散によりCFRPのモードIき裂進展開始時の層間破壊じん性値が向上した。構造物の振動減衰に及ぼすCNT分散の影響を評価し、樹脂では5wt%の混練により損失係数の向上が見られた。GFRPでは5wt%のCNT分散によりガラス転移温度は低下したものの、損失係数の最大値は増加した。

研究成果の概要（英文）：In this study, the effect of CNT dispersed by vacuum assisted resin transfer molding (VARTM) on mechanical properties of FRP was evaluated. Mode I initial interlaminar fracture toughness was increased by 1wt% CNT dispersion. The loss factor of resin was increased by 5wt% CNT dispersion through vibration damping tests. However the glass transition temperature was decreased in CNT-dispersed GFRP, the maximum value of loss factor was increased.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成20年度	1,600,000	480,000	2,080,000
平成21年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・複合材料・物性

キーワード：FRP, VARTM, ナノ微粒子, 大型構造, 層間破壊じん性

1. 研究開始当初の背景

(1) 複合材料成形に関わる問題点

炭素繊維強化複合材料（CFRP）を始めとする高分子系先進複合材料は、近年民間航空機の主構造材として使用されるなど、構造用途への展開が著しい。しかしながら、複合材料構造体の作製に関するコスト低減および

生産性向上は大きな課題として現存しており、また、複合材料の利点である素材の選択幅が大きいことが、複雑な破壊挙動と共に材料設計を困難にしている。加えて、近年では環境に対する配慮が重要視されつつあり、従来のハンドレイアップ等のオープンモールド法による揮発ガスの放出や、サンディング

等の二次加工による粉塵発生などが、容認されにくい状況である。

(2) 大型 FRP 構造の新たな成形法 ～ VARTM 法～

これらの問題を打開しうる成形手法として、現在特に造船分野で期待されているのが、真空圧を利用して強化繊維に樹脂を含浸させる、真空含浸 RTM(Vacuum Assisted Resin Transfer Molding, VARTM)法である。本手法の特徴は、(a)ドライな基材に対し液体の樹脂を用いたリキッドモールド法である、(b)クローズドモールド法であるためガス放出等の環境への影響が少ない、(c)高価な樹脂加圧設備が不要、(d)型はオス、メスいずれか一方のみで成形可能、等が挙げられる。従って、比較的 low コストで、なおかつボイドレスな高品質の成形品を得ることができる。このような利点を活かし、本手法は風車ブレードや競技用ヨットの成形等に適用されており、今後も大型構造分野での活用が期待されている。

(3) FRP の高機能化に向けたアプローチ

一方で、構造用複合材料はより一層の機能化が求められており、特に損傷許容設計が求められる航空宇宙産業では、次世代の民間航空機に対し、層間剥離を抑制する目的で、インターレイヤと呼ばれる熱可塑性樹脂のパウダーを層間に散布し、高靱化した積層板を一次構造材である主翼に使用している。これらマイクロオーダーの微粒子による機能化に加え、近年ではナノオーダーの微粒子を樹脂中に分散させることにより、更なる機能化を図る試みがなされている。中でも、カーボンナノチューブ (CNT) に代表されるナノ微粒子が十分に分散された樹脂を用いた VARTM 法は、比較的容易に大型複合材料構造へナノ微粒子による機能性を与える方法として注目されている。

(4) VARTM 法による高靱化 FRP の成形に関する研究事例

ナノ微粒子は、スケール的な要因から互いに凝集しやすいという特徴がある。特に力学的評価において、ナノ微粒子を混練した樹脂では、微粒子の凝集体が欠陥として作用するため、ナノ微粒子の表面処理による分散性の向上に関する研究が数多くなされている。

ナノ微粒子を分散させた母材樹脂を VARTM 法で強化繊維に含浸させることで、層間破壊靱性の向上が報告されている。しかし一方で、ある一定の濃度以上のナノ微粒子を樹脂に分散させると、強化繊維間でナノ微粒子が互いに折り重なり、いわゆる目詰まりを起こして樹脂含浸を阻害することが指摘されている。

2. 研究の目的

本研究ではナノ微粒子分散樹脂を用いた VARTM 成形法による、船舶等の大型構造用複合材料の層間高靱化を想定し、ナノ微粒子の分散が成形品の力学的特性に及ぼす影響の評価を目的とする。

主な検討課題は、ナノ微粒子の表面処理と樹脂への分散、ナノ微粒子分散樹脂の粘度、層間破壊靱性の評価、および 3 次元形状の構造体の試作である。

3. 研究の方法

(1) カーボンナノチューブ (CNT) の樹脂への分散

本研究で想定するナノ微粒子は、カーボンナノチューブ (製品名カルベール®, (株)GSI クレオス) である。このようなナノサイズ微粒子の混練による樹脂の特性改質では、微粒子の分散度が非常に重要なパラメータとなる。そこで、微粒子の樹脂への分散では、ナノ粒子高性能ミキサー (FDM-DB60, (株)エーテックジャパン) および超音波洗浄機 (US-2R, (株)アズワン) を用いて混練を行なう。また、CNT の分散で有効とされている、CNT 表面への官能基の付与を行なう。マトリックス樹脂に想定する、エポキシビニルエステル樹脂 (ネオポール 8250L®, (株)日本ユピカ) との接着性を考慮し、酸処理によるカルボキシル基の修飾を行なう。

(2) 樹脂に対する CNT 濃度と樹脂粘度の関係評価

ナノ材料の分散による樹脂粘度の増加が、VARTM 中の樹脂流動性、強いては成形の可否に大きく影響する。また、ナノ材料が強化材中で目詰まりを起こす濾過作用 (filtration) も、粘度の増加と深く関係し、成形性に対する影響が大きい現象である。従って、本申請では樹脂に対する CNT の分散量と樹脂粘度の関係について調査し、強化材中の樹脂到達距離の調査、すなわち CNT 分散 VARTM 法で作製可能な成形材料の大きさに関する検討を行なう。

その上で、VARTM 法により CNT 分散樹脂を強化繊維に含浸させる、成形実験を行なう。強化繊維には、現在 FRP 船の成形用材料として想定され、厚肉でうねりのない、すなわち樹脂流動性に優れた多軸ニットファブリック基材 (T700SC-12K-F0E, (株)東レ) を用いる。

(3) FRP 材料の力学的特性の評価

(3-1) 層間破壊靱性の検討

CNT を分散させた樹脂を用いた VARTM 成形板の曲げ強度試験および圧縮強度試験を行

ない、力学的特性に及ぼすCNT分散の影響を評価する。また、層間破壊靱性試験を行ない、微粒子分散による高靱化効果の検証を行なう。高靱化効果は JIS K7086「炭素繊維強化プラスチックの層間破壊靱性試験方法」に準拠し評価する。

(3-2) 耐衝撃性の評価

層間破壊靱性、特に Mode II 型の剪断型亀裂に対する抵抗は、衝撃により生じる FRP 材料の内部損傷に大きく影響を及ぼす。そのため、特に FRP 材料の損傷に対し要求の厳しい航空機産業では、耐衝撃性およびその後の亀裂進展の抑制を目的としたインターレイヤが実用化され、成功を収めている。本申請の CNT 分散 VARTM 法により作製される FRP 材料も、層間高靱化という点でインターレイヤと目的は同一であり、衝撃により生じる FRP 材料の内部損傷およびその後の疲労負荷による損傷進展を評価することにより、材料の信頼性評価を行なう。

(4) CNT 分散樹脂を用いた三次元形状の構造体の試作

平成 20 年度で得られた、樹脂に対する CNT 混練の最適条件、および FRP 構造を VARTM 法により成形する上での樹脂粘度と CNT 濃度の関係、そして CNT 分散 FRP 材料の力学的特性から、三次元形状の構造体の試作を行なう。

4. 研究成果

(1) 平成 20 年度

はじめに、ナノ微粒子であるカップスタック型 CNT (CSCNT) の樹脂中への分散法について検討した。マトリックス樹脂として、ビニルエステル樹脂 (ネオポール 8250L, 日本ユピカ製) を混練の対象とした。ミキサー (FDM-DB60, (株)エーテックジャパン) による物理的混練と、超音波洗浄機 (US-2R, (株)アズワン) による加振を組み合わせ、分散を行った。前者を 1,500rpm で 30min, 後者を 38kHz にて 90min の条件にて、図 1 に示すように CNT の凝集体が破壊され、良好な分散状態が得られた。以降、上記条件にて CNT の分散を行った。

次に、ナノ微粒子が層間破壊じん性に及ぼす影響について、破壊メカニズムの観点から検討を行なった。CNT を混練したビニルエステル樹脂をマトリックスとして、VARTM 法により炭素繊維基材 (多軸ニットファブリック, T700SC-12K-F0E, 東レ製) 中に分散し、CFRP 積層板の層間破壊じん性に及ぼす影響を評価した。その結果、図 2 から図 4 に示すように、CNT を混練することによりき裂進展開始時のモード I 層間破壊じん性の向上が見られた。試験片の破面観察を行った結果、図 5 に示すように、モード I 層間破壊じん性試験で

は層間の樹脂が凝集破壊を生じており、その破面上に多数の CNT が見られた。そのため、樹脂中に含まれる CNT がき裂に対する抵抗として寄与することによりモード I 層間破壊じん性が向上したと考えられる。

一方、CNT 混練によるモード II 層間破壊じん性への影響は、図 6 から図 8 に示すようにほとんど見られなかった。その原因として、図 9 に示すように、強化繊維と樹脂との界面破壊が主として生じており、樹脂中には CNT が観察されるものの、CNT が破壊に対する抵抗に寄与しなかったことが考えられる。

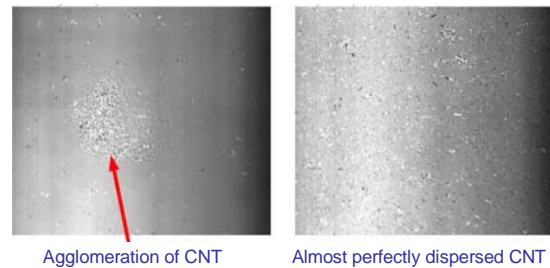


図 1. 樹脂中への CNT 分散状態

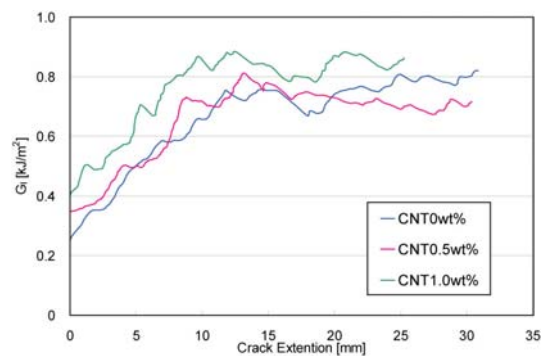


図 2. モード I 層間破壊じん性測定結果

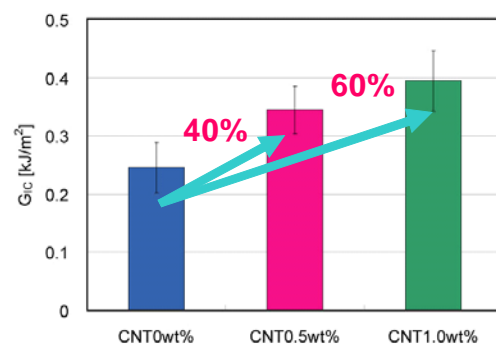


図 3. き裂進展開始時のモード I 層間破壊じん性値 (G_{Ic})

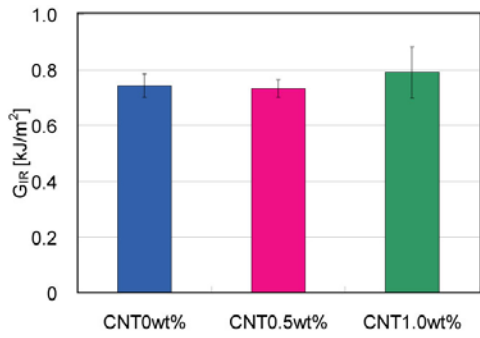
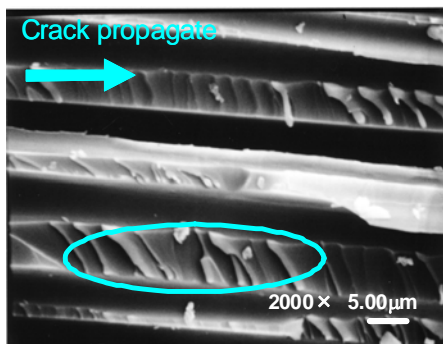
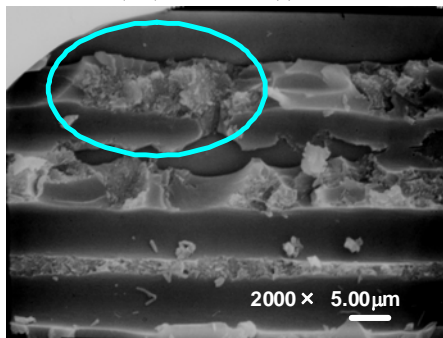


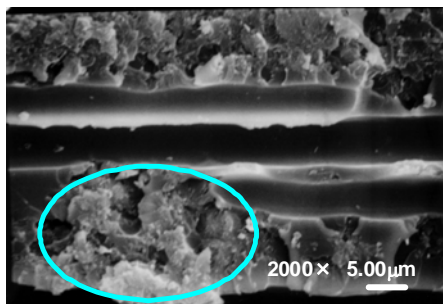
図 4. き裂進展過程のモード I 層間破壊じん性値 (G_{IR})



(a) CNT 混練なし



(b) CNT0.5wt%混練



(c) CNT1.0wt%混練

図 5. モード I 層間破壊じん性試験によるき裂進展後の破面写真

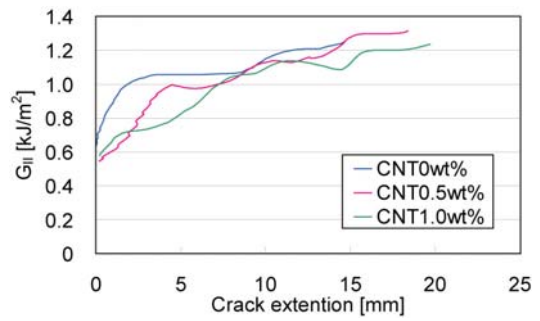


図 6. モード II 層間破壊じん性測定結果 (R Cruve)

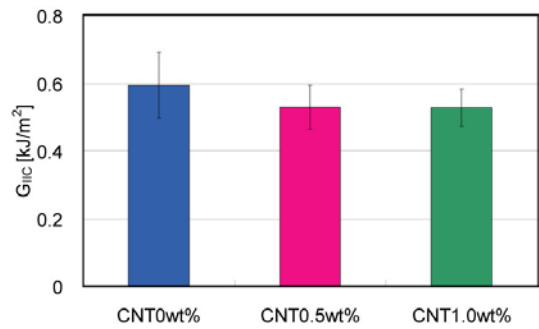


図 7. き裂進展開始時のモード II 層間破壊じん性値 (G_{IIc})

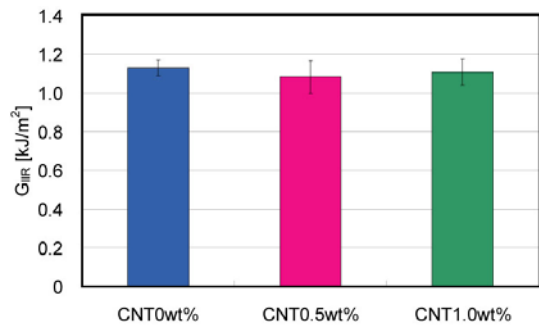
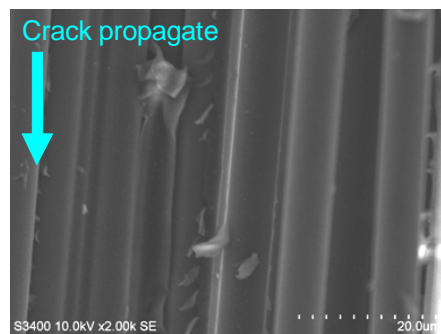
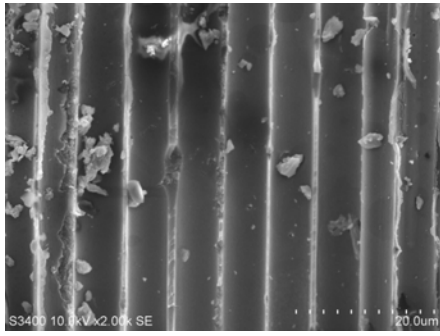


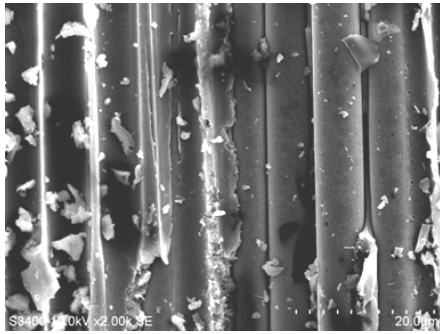
図 8. き裂進展過程のモード II 層間破壊じん性値 (G_{IIIR})



(a) CNT 混練なし



(b) CNT0.5wt%混練



(c) CNT1.0wt%混練

図 9. モード II 層間破壊じん性試験によるき裂進展後の破面写真

(2) 平成 21 年度

構造体へのCNT分散を想定し、前年度に検討した層間破壊じん性に加えて振動減衰特性への影響を評価した。動的粘弾性測定装置 (DMA) を用いて、ひずみおよび温度依存性を評価した。試験モードは、デュアルカンチレバーおよび3点曲げを用いた。はじめにCNTを分散した樹脂、次にガラス繊維強化プラスチック (GFRP) にCNTを分散したものについて評価した。その結果、図 10 に示すように、CNTを 5.0wt%分散させた樹脂において振動減衰特性の向上が確認された。

またひずみ依存性については、図 11 に示すように、CNT濃度が高い場合に影響が大きく、ひずみ量の増加に伴い振動減衰特性は向上した。ひずみ増加による樹脂中のCNT同士の接触とそれに伴う摩擦の増加がその原因と考えられる。図 12 に示す樹脂の温度依存性については、CNT分散によって損失係数が最大となる温度、すなわちガラス転移温度の低下が生じた。これは、後に行った分散剤のみを混練した樹脂との比較試験の結果より、CNT分散による効果よりも分散剤の影響が大きいと考えられる。

GFRPへのCNT分散では、図 13 に示されるように温度を変化させる過程で、図 12 と同様に損失係数が最大値を示す温度 (ガラス転移温度) は低下したものの、損失係数の最大値は増加し、またピーク温度までは常にCNTを混練したGFRPの方が、CNTを混練しないものに比べ、高い損失係数を示した。ただし、CNT

分散による粘度上昇に伴い、GFRPの繊維含有体積率 (Vf) が低下した。そのため、CNT混練によるFRPの振動減衰特性の傾向は樹脂と同様であったものの、Vfによる影響が除外できなかった。

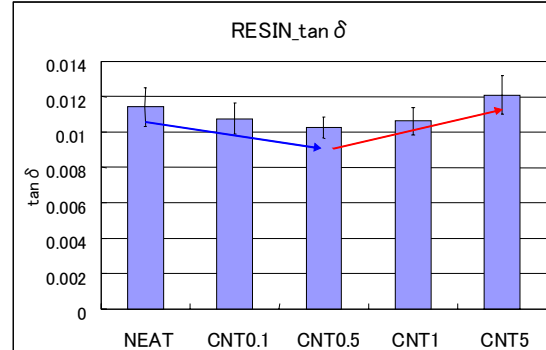


図 10. 樹脂への CNT 混練量と損失係数の関係

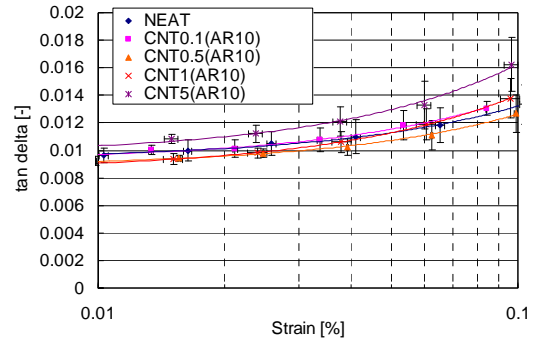


図 11. CNT 混練樹脂のひずみと損失係数の関係

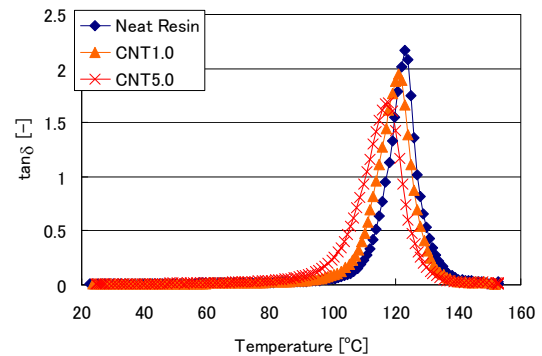


図 12. CNT 混練樹脂の温度と損失係数の関係

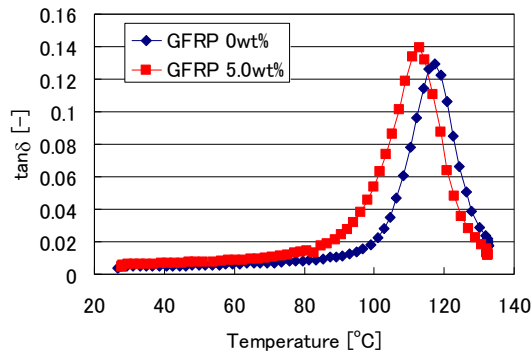


図 13. CNT 混練 GFRP の温度と損失係数の関係

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 3 件)

- ① 柴宮賢志, 斉藤博嗣, 金原勲, CNT分散によるFRPの振動減衰特性への影響, 第1回日本複合材料合同会議 (JCCM-1), 2010年3月10日, キャンパスプラザ京都 (京都府)
- ② 柴宮賢志, 斉藤博嗣, 金原勲, FRPの制振性に及ぼすCNTおよび繊維配向角の影響, 54th FRP CON-EX 2009 講演会, 2009年10月28日, 日本大学駿河台キャンパス (東京都)
- ③ Hiroshi Saito and Isao Kimpara, Effect of CNT dispersion on interlaminar fracture toughness of CFRP laminates molded by VARTM, The US-Japan Conference on Composite Materials 2008, 平成20年6月7日, 日本大学駿河台キャンパス (東京都)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：
 発明者：
 権利者：
 種類：
 番号：
 出願年月日：
 国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
 発明者：

権利者：
 種類：
 番号：
 取得年月日：
 国内外の別：

[その他]
 ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

斉藤 博嗣 (SAITO HIROSHI)
 金沢工業大学・ものづくり研究所・講師
 研究者番号：70367457

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：