

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 9 月 3 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26289005

研究課題名(和文) 持続可能な社会に必要な高強度・多機能性連続繊維強化熱可塑性プラスチックの研究

研究課題名(英文) Research on high strength, multifunctional continuous fiber reinforced thermoplastic required for sustainable society

研究代表者

鮑 力民 (BAO, LIMIN)

信州大学・学術研究院繊維学系・教授

研究者番号：10262700

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,400,000円

研究成果の概要(和文)：繊維強化複合材料(FRP, 熱硬化性樹脂を使用)は高比強度で、広い分野に普及し発展している。FRPのリサイクルが困難なこと、難成形性などのため、母材に再利用しやすい熱可塑性樹脂を使用することが注目されている。ただし、今までの連続繊維強化熱可塑性プラスチック(FRTP)の成形法では、FRTPの繊維含有率がFRPより低く、強度はFRPの1/3程度になっている。本研究では、FRTPの溶剤セミプリプレグ成形法を提案する。従来成形法と同等な手間でFRPなみの強度と多機能性のFRTPを実現した。また、FRTPに適した高コストパフォーマンスのCFRTPリサイクル法も提案した。

研究成果の概要(英文)：Fiber-reinforced composite materials (FRP, usually used with thermosetting resin) are high strength and high elastic modulus, and it is widely developed and used in wide fields such as airplanes and automobiles. Because of the difficulty in recycling and long molding time of FRP, the use of reusable thermoplastic resins as matrix is a research trend. However, the FRTP which produced by the continuous fiber reinforced thermoplastic (FRTP) molding method has lower fiber content than FRP and its strength is only about 1/3 of FRP. In this research, we propose using FRTP solvent semi-prepreg molding method. A new type of multi-functional FRTP was realized with the same effort as the conventional FRTP molding method and has FRP-like strength. In addition, we also proposed a high cost performance CFRTP recycling method that is suitable for FRTP and confirmed its effectiveness.

研究分野：複合材料工学・繊維応用力学

キーワード：FRTP 高力学特性 リサイクル

## 1. 研究開始当初の背景

資源の枯渇が現実のものとなり、地球環境の保全は人類の大きな課題となっている。この発展的持続可能な社会における材料開発の方向として、多機能化と易リサイクル性が強く要請されている。本研究は先進繊維強化熱可塑性プラスチック(FRTP)を用いて上記要請に応えるものである。繊維強化複合プラスチック(FRP)とは異なった材料(連続強化繊維・熱硬化性樹脂)を組み合わせで作られたもので、単一材料にはなかった優れた特性を持つ材料である。FRPの特徴のひとつは強くかつ軽いことであり、すなわちFRPの比強度(材料の強度を比重で除した値)が普通の金属材料に比べて極めて大きいことである。また、複合による多機能化により、FRPは小型化・軽量化の低エネルギー消費時代的要求に合致し、宇宙機器から航空機、船舶、エネルギー機器、スポーツ用品などの身近なものまで広い分野で用いられている。しかし、FRPが高強度繊維と主に熱硬化性樹脂構成のためリサイクルが困難で、樹脂の硬化時間が必要なことから、成形時間が長く、車部品のような大量生産が必要なものに向いていない。さらに脆い熱硬化性樹脂の使用で、耐衝撃特性が低い。低エネルギー消費・循環型社会に向かっている今日、材料の多機能化と再資源化が要求されている。

一方、射出成形法で作られた熱可塑性樹脂を用いた短繊維(ガラス、カーボン)の繊維強化熱可塑性プラスチック(FRTP)は優れたリサイクル性と短時間で成形できることから、多くの産業現場で使用されている。しかし強化短繊維のためその比強度などが低く、構造材料には不十分で、金属代替はし難い。連続繊維FRTPについては、世界で多くの研究者と企業が研究している。しかし、熱可塑性樹脂は溶融粘度が高く、連続繊維束中に含浸しにくく、今までの成形法では高い繊維体積含有率(材料中の繊維の占める割合)が得られず

(30%以下)、材料強度はFRPよりはるかに低い(FRPの1/3程度)。世界的に実験室レベルのFRTPの最大繊維含有率も40%以下で、FRTPはFRPを代替するために解決すべき問題が多くあり、現在構造材料としてはほとんど使用されていない状況にある。

## 2. 研究の目的

省エネルギー消費・循環型社会を目指して、FRPなみの比強度(繊維含有率が60%以上)で、衝撃特性がよく(FRPより50%向上)、優れたリサイクル性を持つ熱可塑性樹脂を利用した連続繊維強化プラスチック(FRTP)の成形法を確立し、繊維含有率を向上するメカニズムを追究し、FRTPのリサイクル法を確立し、高力学特性と多機能性を持つFRTPの実現を目指す。

## 3. 研究の方法

複合材料の強度を大きく左右している連続繊維FRTPの繊維含有率に対して本研究室では溶剤セミプリプレグ成形法を世界で初めて提案し、いままでFRPに多く使用されているカーボン繊維(CF)とガラス強化繊維(GF)などに対して、提案した溶剤セミプリプレグ成形法の適用を試みる。最適な成形条件をもとめる。

FRPなみの比強度を持ちながら、優れた衝撃特性や耐エロージョン特性や再成形性などを追求し、実現できれば、優れたリサイクル性を持つ多機能なCFRTPとGFRTPへの期待がさらに高まる。

FRTPでは熱可塑性樹脂の使用により再加熱成形が可能でリサイクルしやすくなり、低コストかつ高力学特性リサイクル材を得るリサイクル法を提案し、低燃費と低エネルギー消費社会に貢献する。

## 4. 研究成果

### 4.1 連続繊維強化FRTPの溶液プリプレグ法の提案

高力学特性を持つ高繊維含有率の FRTP を目指して、本研究では、繊維間のわずかな隙間も含浸できるように、熱可塑性樹脂の粘度も熱硬化性樹脂と同じように低くして使用することを考えて、図 1 のような溶液プリプレグ法を提案した。熱可塑性樹脂を溶剤に溶かし、低粘度にして連続繊維の織物に含浸させ、真空加熱により溶剤を揮発させ、織物シートを予備成形する。今までの FRTP を成形するプロセスと同様に、出来上がったプリプレグを数枚から数十枚重ねて、金型により、ホットプレスを用いて高圧状態で FRTP を成形することができる。

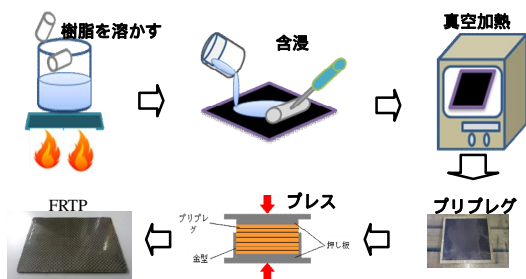


図 1. 提案した熱可塑性樹脂を使用した溶液プリプレグ法による FRTP の成形

#### 4.2 溶液プリプレグ法の応用 - 汎用熱可塑性樹脂

連続強化繊維はカーボン繊維織物(東レ(株), T300, 198g/m<sup>2</sup>)を、汎用性熱可塑性樹脂は結晶性ポリエステル(PET, バイロン, 東洋紡(株))を用いて、提案した方法で、CFRTP を成形した。

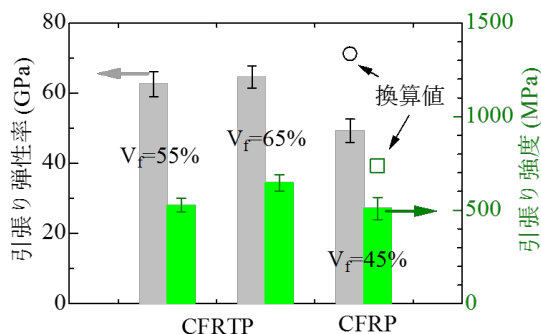


図 2 CFRTP の引張り強度と弾性率

成形した CFRTP は繊維含有率が高く、65% になった。図 2 は CFRTP の引張り強度と弾性

率の測定結果である。CFRTP の繊維含有率が大きいほど、引張り強度と弾性率が大きくなる。CFRP(VaRTM 法で成形)の繊維含有率が CFRTP の試験片と比べて低いので、引張り強度と弾性率が低い値を示しているが、複合則を用いて  $V_f 45\%$  を  $65\%$  に換算して考えるとほぼ CFRTP に近い値になっている。提案した方法の有効性を確認した。

#### 4.3 耐熱性がよいエンブラ樹脂への適用

FRP に一般に使われている熱硬化性樹脂(エポキシなど)はその使用最高温度は 110 前後であるが、汎用熱可塑性樹脂は 100 以下であり、その用途が低温域に限定されてしまう。一方、100 以上の環境に使用できるエンブラ(Engineering plastic)とスーパーエンブラ(熱可塑性樹脂: PA(Nylon)や PEI(Polyetherimide)など)が開発され、航空・宇宙・自動車材料として、使用されている。それらを繊維強化プラスチックの母材として応用する際、エンブラとスーパーエンブラの分子量が普通のプラスチックよりかなり大きく、溶融時の粘度が高く、フィルム積層法で成形する際、連続繊維間にさらに含浸しにくくなり、高力学特性を持つ FRTP の実現が困難となっている。そこで提案した FRTP の溶液プリプレグ成形法を利用してエンブラとスーパーエンブラを母材とした FRTP を作成することにより、高力学特性かつ高耐熱性をもつ FRTP を開発する。

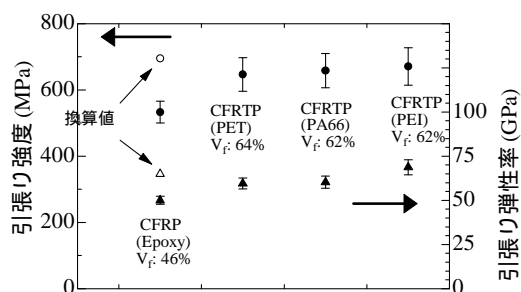


図 3 CFRTP の引張り強度と弾性率

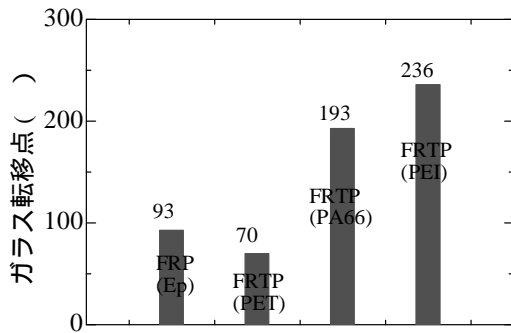


図4 CFRP と CFRTP のガラス転移点(T<sub>g</sub>)

高耐熱 FRTP の成形にあたり、よく使用されているエンブラの一種の PA66(Nylon 66, Sigma-Aldrich(株), 分子量:約 22000)と、スーパーエンブラの一種の PEI(Polyetherimide, Sigma-Aldrich (株), 分子量:約 35000)を用いた。

図3は CFRTP の引張り強度と弾性率の測定結果である。CFRTP の繊維含有率が向上したことにより、CFRTP の大きな強度が得られることがわかる。

FRTP の耐熱特性は、高温環境に使用する際、重要な要素の一つである。それらを調べるために、使用温度と相当する材料のガラス転移点(T<sub>g</sub>)を測定して、図4にまとめた。汎用樹脂の PET を使用した CFRTP の耐熱性はエポキシ樹脂よりやや低いが、エンブラの PA66 やスーパーエンブラの PEI を使用した CFRTP は FRP(エポキシを利用)より高い耐熱性を示している。PEI 樹脂を使用した FRTP の T<sub>g</sub> は 230 以上になっている。エンブラとスーパーエンブラを母材とした CFRTP が高耐熱性を示すことが実証された。

また、提案した方法で、木材由来のセルロース樹脂を用いたグリーンコンポジットの成形も成功し、TPU 樹脂を用いたソフトコンポジットの成形も可能になった。

#### 4.4 高コストパフォーマンスの CFRTP リサイクル法の提案

FRP は熱硬化性樹脂なのでリサイクルが非常に困難で、年間廃棄物量約 40 万ト

ンのほとんどが現状、埋め立てられている。いままで、短繊維強化 FRTP にある熱可塑性樹脂は加熱再成形が可能であることから、回収した FRTP を粉砕し、樹脂追加し、得られた FRTP チップを射出成型法で再成形することが研究されている。研究の当初、短繊維強化 FRTP リサイクル法のように、連続繊維強化 CFRTP を粉砕し、樹脂追加し、得られた FRTP チップを射出成型法で再成形することを試みた。リサイクルが可能で、一定な有効性が示された。しかし、射出成型用の FRTP チップまで粉砕することは高コストで、成形したリサイクル FRTP は繊維の長さが短く、劣化した樹脂も混ざっているため、かなり低力学特性になった。ここで、本研究で開発した高繊維含有率(高力学特性)を持つ FRTP の成形法では、溶剤を利用して熱可塑性樹脂を溶かしてプリプレグを作成していることをヒントとして、溶剤リサイクル法を開発した。図5に示したように、回収した廃棄され、大きさがバラバラの FRTP を、ある大きさにカットし(たとえば: 20mm × 20mm)、溶剤に浸漬し、各層分離した強化繊維シートチップと熱可塑性樹脂の溶液を取り出すことができた。その繊維シートチップを振動機にかけると、均一なチップが重なった積層シートになり、それに、回収した熱可塑性樹脂の溶液(新熱可塑性樹脂を部分追加)を注入し、今まで成功した溶液溶剤 FRTP 成形法と同様に、繊維シートチップ状の FRTP(LCFRTP)を成形することができた。

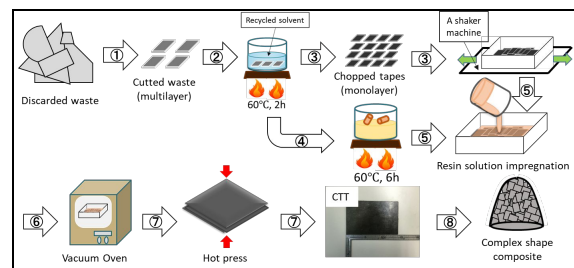


図5 CFRTP の溶剤リサイクル法

図 6.7 は成形した LCFRTP などの弾性率と強度は今までの射出成型法で再成形する FRTP (SCFRTP)より、弾性率が 300%増加し引張り強度も 400%増加している。かつ加工コストも半分以下になり、かなり有効な方法と確認した。

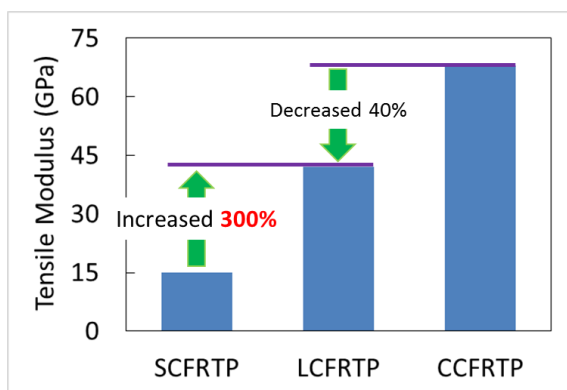


図 6 リサイクル CFRTP の弾性率

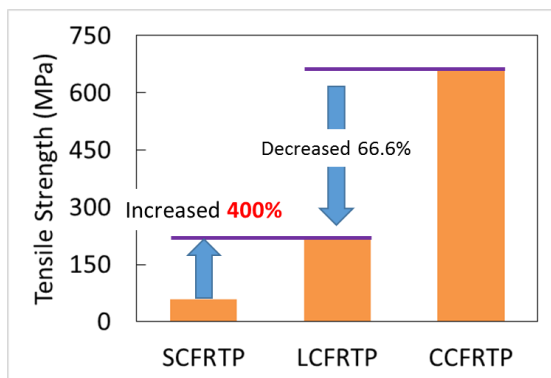


図 7 リサイクル CFRTP の強度

また、それ以外に熱可塑性樹脂 FRTP は熱硬化性樹脂の FRP より耐エロージョン特性の優位性が堅調で、優れていることが判明し、それらを利用して、熱可塑性樹脂の成形特徴を利用して、耐エロージョン特性に優れた PBO 繊維が一方材強化繊維(カーボン)をカバーする新織り構造のハイブリット FRTP を提案した。提案した新型ハイブリット FRTP は一方材 CFRTP の優れた力学特性を持ちながら、PFRP(PBO 繊維強化プラスチック)の高耐エロージョン特性も兼ねていることが分かった。詳細は発表した論文を参照してください。

## 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 19 件) 18 件のみ記載する

1. Bing Liu, Peng Zhu, Anchang Xu and Limin Bao, Investigation of the recycling of continuous-fiber-reinforced thermoplastics, Journal of Thermoplastic Composite

Materials, accepted, DOI: 10.1177 /0892705718759388

2. Liu Bing, Zhu Peng, Bao Limin. Effects of hot water absorption and desorption on solid particle erosion of poly (ethylene terephthalate)-based composites. J Fiber Bioeng Inform. accepted, DOI: 10.3993/jfbim00285.
3. Yu-Chun Chuang, Limin Bao, Pey Yu Chen, Ching-Wen Lou and Jia-Horng Lin, Buffering sandwiches made of thermoplastic polyurethane honeycomb grids: Manufacturing technique and property evaluations, Journal of Sandwich Structures and Materials, accepted, DOI: 10.1177/1099636217739547
4. Fangtao Ruan and Limin Bao, Effect of covering filaments on the compression performance and failure mechanism of unidirectional fiber-reinforced plastic, Polymer Composites, 39(1), 247–253(2018)
5. Limin BAO, Yuki MIURA, Kiyoshi KEMMOCHI, Improving bending characteristics of FRP sandwich structures with reinforcement webs, Advanced Composite Materials, 27, 2, 221-233, 2018
6. Limin BAO, Takuya OKAZAWA, Anchang XU, Jiang SHI, A simple repair method for GFRP delamination using ultraviolet curable resin, Advanced Composite Materials, 27,3,349-259(2018)
7. Peng Zhu, Bing Liu, Limin Bao, Preparation of double-coated TiO<sub>2</sub> nanoparticles using an anchoring grafting method and investigation of the UV resistance of its reinforced PEI film, Progress in Organic Coatings, 104, 81-90(2017).
8. Bing Liu, Anchang Xu, Limin Bao, Erosion characteristics and mechanical behavior of

- new structural hybrid fabric reinforced polyetherimide composites, *Wear*, 368-369, 335-343(2017).
9. Bing Liu, Anchang Xu and Limin Bao, Preparation of carbon fiber-reinforced thermoplastics with high fiber volume fraction and high heat-resistant properties, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 30, 5, 724-737(2017).
  10. Limin BAO, Yanling WANG<sup>1</sup>, Takeichiro BABA, Yasuhiro FUKUDA, Kaoru WAKATSUKI, Hideaki MORIKAWA, Development of a high-density nonwoven structure to improve the stab resistance of protective clothing material, *Industrial Health*, 55, 513-520 (2017)
  11. Bing Liu, Limin Bao, Anchang Xu, Effect of fabric orientation and impact angle on the erosion behavior of high-performance thermoplastic composites reinforced with ductile fabric, *Wear*, 352-353, 24-30(2016).
  12. Fangtao Ruan, Limin Bao. Improved longitudinal compression performance of a unidirectional fiber reinforced composite with a filament covering. *Polymer Composites*, 37(11), 3127-3133(2016).
  13. 鮑力民, 南木 裕司, 板倉 雅彦, 徐 安長, セルロース樹脂と連続繊維を用いた高繊維含有率GFRTTPの開発, 強化プラスチック, 62, 11, 471-477(2016).
  14. BAO Limin, SATO Shunsuke, MORIKAWA Hideaki and SOMA Shinya, Improving stab-resistant textile materials with a non-woven fabric structure, *Journal of Textile Engineering*, Vol.62, No.3, 37-42(2016) DIO: 10.4188/jte.62.37
  15. Limin Bao, Hijjazulkifli Kameel and Kiyoshi Kemmochi, Effects of fiber orientation angles of fiber-reinforced plastic on sand solid particle erosion behaviors, *Advanced Composite Materials*, 25, 81-93(2016).
  16. 鮑力民, 劉兵, 徐安長, 劔持 潔, 高繊維含有率・高耐熱性を有する連続繊維強化FRTPの成形法, 強化プラスチック, 61, 4, 193-197(2015).
  17. BAO Limin, UCHIJO Chika, RUAN Fangtao and KEMMOCHI Kiyoshi, A method for self-healing of CFRP using optical fibers, *Journal of Textile Engineering*, Vol.61, No.3, 23-29(2015)
  18. Jian Shi, Limin Bao and Kiyoshi Kemmochi. Effect of Solvent on Adhesion Property of Glass Fiber Recycled by Superheated Steam. *Advanced Materials Research*, 1125(2015), pp.286-289.
- 〔学会発表〕(計 30 件) 1 件のみ記載する
1. Limin BAO, Textile technology and development of high performance composite material, International Industrial Fiber and Textile Conference, 17-19 Noveber 2017, Zhenzhou, China, Oral & Invited
- 〔図書〕(計 1 件)
1. 山根正睦、熱可塑性 CFRP 技術集, サイエンス&テクノロジー, (2015) 鮑力民執筆 P117-128
6. 研究組織
- (1)研究代表者  
鮑力民 (BAO LIMIN)  
信州大学・学術研究院繊維学系・教授  
研究者番号: 10262700
  - (2)研究分担者  
夏木 俊明 (NATUKI TOSIAKI)  
信州大学・学術研究院繊維学系・准教授  
研究者番号: 10432171
  - (3)連携研究者
  - (4)研究協力者  
劉兵 (LIU Bing)  
信州大学・大学院生