

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 25 日現在

機関番号：33302

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25820345

研究課題名(和文) 繊維・樹脂間のぬれ性を考慮した新たな浸透性評価理論の構築

研究課題名(英文) Development of a new theory of permeability evaluation considering wettability between fiber and resin

研究代表者

斉藤 博嗣 (Saito, Hiroshi)

金沢工業大学・工学部・准教授

研究者番号：70367457

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：繊維に対する樹脂の充填予測が重要な技術課題となっている繊維強化プラスチック(FRP)では、Darcyの法則に基づき繊維に対する樹脂の浸透性が評価されているが、構成材料の変化に応じて個別に浸透性を測定する必要がある。本研究では、繊維・樹脂間のぬれ性と、樹脂に対する繊維基材の浸透性の間に存在する相関性を評価した。微視的な繊維束内への浸透はぬれ性の向上とともに向上し、見かけの浸透性と逆相関性を示した。繊維束周りと繊維束内の2つのスケールにおける浸透挙動を評価した結果、繊維束単位の微視的領域における浸透性が、従来測定されている巨視的な繊維織布の浸透性を支配することが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Prediction of a resin impregnation behavior is technically important in fiber reinforced plastics (FRP) as a structural material. Permeability, which is a parameter of an easiness of impregnation, is evaluated by the Darcy's Law. Now, the only way to evaluate permeability is empirical methods, in which resin is flown into reinforcements. Thus, individual measurement is necessary if a material system was changed. In this study, we focused on the correlation between permeability and wettability of material system. Microscopic resin impregnation behavior was improved with increasing of wettability, and it showed inverse correlation with apparent permeability. Therefore, we evaluated the resin impregnation behavior in different scales, which were inside and circumference of fiber bundles. We found that the microscopic permeability inside fiber bundle was predominant rather than the macroscopic permeability measured with reinforcement fabric.

研究分野：複合材料工学

キーワード：複合材料 浸透性 ぬれ性 毛管現象 マルチスケール

1. 研究開始当初の背景

(1) 近年、ガラス繊維や炭素繊維に代表される高強度繊維と樹脂とを組み合わせた繊維強化プラスチック (FRP) は、航空機をはじめとする、軽量かつ高剛性、高強度が要求される構造への積極的な適用が報告されている[1]。中でも、環境負荷を抑制するために高燃費化の要求が年々厳しくなっている自動車産業では、車体軽量化に対する切り札として、我が国や欧州をはじめとする各国が自動車用 FRP 構造材料の研究開発を進めている[2-4]。研究代表者は、2011~2014 年度経済産業省 戦略的基盤技術高度化支援事業「車両用部材の多品種中小ロット生産に対応した連続炭素繊維強化熱可塑性樹脂シートの開発」に研究分担者として参加した。同事業では、熱可塑性樹脂を含浸させた連続炭素繊維を積層し、プレス機により後加工が可能なスタンパブルシートの作製を目標としている。中でも、繊維に対する熱可塑性樹脂の充填 (= 含浸) は連続繊維であるが故に最も大きな技術的課題である。さらに、2013~2022 年度(予定)には、研究代表者の所属機関が、文部科学省 地域資源等を活用した産学連携による国際科学イノベーション拠点整備事業 (COI STREAM) に採択され、次世代インフラシステム等に、炭素繊維複合材料を始めとする革新材料を社会実装することを目指し、連続成形・製造技術等の革新技术開発が強力に推進されている。このように、同事業においても、連続繊維への樹脂含浸は大きな研究課題としてクローズアップされている。

(2) これらの事業で共通の検討課題である繊維への樹脂含浸は、樹脂に対する繊維および繊維織布 (= 基材) の通しやすさ (= 浸透性) により定量的に評価される。樹脂に対する繊維基材の浸透性は、Darcy の法則に基づき評価される材料パラメーターであり、体積流速、樹脂が流動可能な空隙の断面積、流体の粘度、圧力勾配により定義される。定量的に求めた浸透性を用いることにより、成形時の繊維基材に対する樹脂含浸過程を数値シミュレーションにより予測することが可能となる。従って、成形対象が複雑化、大型化する傾向にある中で、浸透性は重要な材料設計パラメーターとなっている。特に、ヨーロッパにおいて大学および研究機関、繊維材料メーカーが中心となり、種々の繊維基材と樹脂に関する浸透性のラウンドロビン試験を行い、膨大な測定結果のデータベースを構築する取り組みが行われている[5]。

(3) 一方、元来は土木工学分野において液体と被浸透物の土砂との浸透性を対象に実験的に導かれた Darcy 則では、複合材料分野で用いられる繊維基材の織り形態や繊維 / 樹脂間の界面特性が材料パラメーターとして考慮されない。従って、わずかな織り形態や

表面処理の相違により、大きく異なる値を取り、先に述べたヨーロッパにおける浸透性のラウンドロビン試験のように、個々の材料について実験的に確認せざるを得ないのが現状である。従って、FRP の成形に関する浸透性は、実験的、統計的な調査が中心であり、理論的、体系的な議論が不十分であると言える。

(4) この課題に対し、研究代表者は繊維基材と樹脂との馴染みやすさであるぬれ性に着目し、簡易な確認試験を行った。はじめに、同じ繊維を用いた繊維基材の表面処理を変化させ、繊維基材上に樹脂滴を作り、液滴と繊維基材との角度である接触角を測定し、樹脂とのぬれ性を表面エネルギーとして求めた。次に、真空補助含浸法 (VARTM 法) を応用し、繊維基材を封入した透明なプラスチック製の型内部を真空とし、そこに樹脂を流すことにより、繊維基材中を流れる樹脂の流動速度から浸透性を実験的に評価した。ぬれ性の異なる繊維基材を用いて、樹脂の浸透試験を行った結果、ぬれ性と浸透性との間に相関性が認められた。従って、ぬれ性を評価する上で考慮すべき重要なパラメーターの一つであると研究代表者は考えた。

2. 研究の目的

(1) 繊維・樹脂間のぬれ性と、樹脂に対する繊維基材の浸透性の間に存在する数理的相関性を求め、ぬれ性を考慮した新たな浸透性評価理論を構築する。

(2) 構築した新たな浸透性評価理論を、別の材料系を用いて実験的に検証する。

3. 研究の方法

(1) 繊維基材に対する表面処理法を検討した。繊維基材には、一方向に引き揃えられたガラス繊維束、および平織ガラス繊維織布等を使用した。市販の構造用ガラス繊維基材は、あらかじめシランカップリング処理等の表面処理が施されているものが多い。そのため、表面処理状態の基準化を意図し、繊維基材に対する表面処理法は、(A)ぬれ性が最も良いもの、(C)最も悪いものおよび(B)その中間の3水準とした。すなわち、(A)アセトン等の有機溶媒による表面処理除去を行なったもの、(B) (A)に対しシリコン系離型剤等による樹脂とのぬれ性低下処理を行ったもの、(C) (A)に対しシランカップリング剤による樹脂とのぬれ性向上処理を行ったもの、である。樹脂には、大型 FRP 構造の成形に用いられるエポキシアクリレート樹脂、および同樹脂と同程度の粘度を有する鉱物油およびグリセリン溶液等を用いた。鉱物油およびグリセリン溶液は浸透中に化学的な粘度変化が少なく、浸透試験に適していると考えた。また、これらの樹脂粘度を粘度計により測定した。

(2) (1)で選択した材料系を用いて、繊維一本および織物等の繊維基材と樹脂とのぬれ性を接触角測定により実験的に評価した。前者では、繊維基材表面に樹脂滴を直接形成する液滴法を、後者は一端を沈めた繊維基材に生じる力の釣り合いから接触角を求めるWilhelmy法を用いた。ぬれ性を定量的に示すパラメータとして、Young-Dupré式により導かれる固/液界面での付着エネルギー W_a を仮定した。付着エネルギーに加えて、繊維束における毛管圧力を求め、浸透性に関連性の高いパラメータとして評価した。

(3) (1)で選択した材料系を用いて、浸透性評価試験を行なった。浸透性評価試験は、(1)で表面処理を施した繊維基材を、研究代表者が保有するアクリル製の型に充填して密閉した。型には樹脂の注入口と排出口が設けられており、排出口を真空ポンプに接続し、型内部を真空にすることにより、樹脂注入口に接続した樹脂ポットから大気圧により樹脂が型内部に流入する。樹脂の浸透過程をビデオカメラ等により撮影し、経過時間に対する樹脂の浸透距離を測定した。(2)で評価した繊維基材と樹脂のぬれ性と、実験的に求めた従来理論に基づく浸透性の間に存在する、物理的な相関性を実験的に求めた。

(4) (3)で得られた繊維束周りに樹脂が浸透する際の巨視的な見かけの樹脂浸透と、毛管現象により繊維束内に樹脂が浸透する際の微視的な浸透挙動の相関性を検討するため、樹脂圧力を制御することにより、微視的浸透が支配的な条件と巨視的浸透が支配的な条件をつくり、両者の樹脂浸透挙動を比較した。

4. 研究成果

(1) 繊維/樹脂間のぬれ性を変化させるために、(A)シランカップリング剤で処理されたガラスクロス、(B)シランカップリング剤をアセトンで除去したガラスクロス、(C)(B)を離型処理したガラスクロスの3種類を作製した。それぞれの材料のぬれ性を、接触角・表面張力測定装置(FTA1000)を用いて測定した結果を図1に示す。また、接触角を元に、それぞれの材料の付着エネルギーを求めた結果を図2に示す。

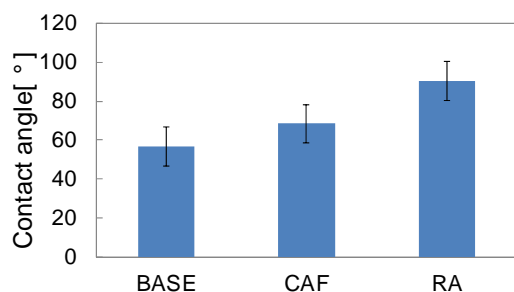


図1 界面処理を施したガラスクロスの接触角測定結果

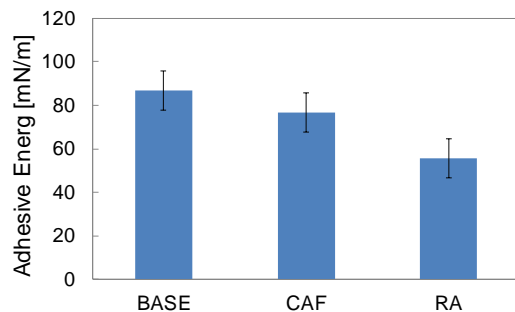


図2 界面処理を施したガラスクロスの付着エネルギー

ここで、BASE、CAF、RAはそれぞれ上記の(A)、(B)、(C)に相当する。この結果より、ガラスクロスに施した界面処理により、当初想定したぬれ性の変化を与えることができたことがわかる。

(2) (1)で作製したガラスクロスを用いて、樹脂浸透性を実験的に評価した。浸透性評価試験では、長さ500mm×幅300mm×厚さ5mmのキャピティを有するアクリル製型に、目付量203g/m²のガラスクロス20枚を充填し、真空ポンプにより型内部を真空にした状態で、グリセリンを浸透させ、Darcy則を用いて浸透性を測定した。ぬれ性を変化させたガラスクロスを用いて測定した浸透性の実測値を図3に示す。

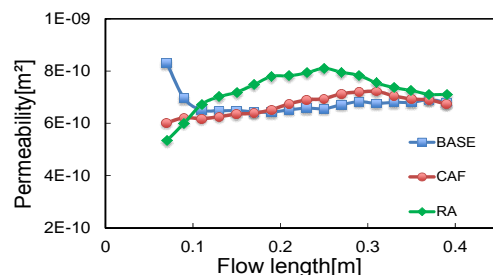


図3 ぬれ性の変化による浸透性への影響

図より、評価に用いた材料の中で最も付着エネルギーの高いガラスクロスである(A)(BASE)の浸透性が最も低く、最も付着エネルギーの低い(C)(RA)の浸透性が最も高いことがわかる。

(3) (2)で評価した浸透性と(1)で測定した付着エネルギーの相関性評価を行なった結果を図4に示す。なお、これらの結果には、研究代表者が過去に行なった、エンジンオイルによる同様の評価の結果が含まれている。

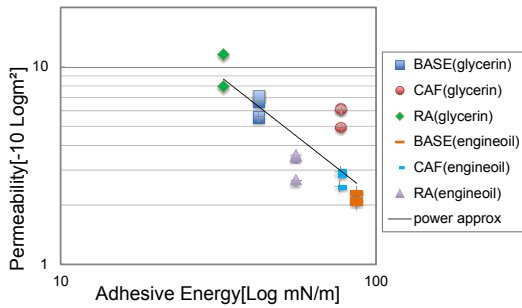


図4 浸透性とガラスクロスへの付着エネルギーの相関性

この結果より、付着エネルギーの増加に伴い、浸透性が低下する傾向が見られた。しかし、この傾向は一般的なぬれ現象とは反すると考えられる。そこで、ガラスクロス内部の樹脂充填を確認するために、浸透性評価に用いたそれぞれのガラスクロスにビニルエステル樹脂を含浸させ、固化させたものの断面観察を行なった。観察結果を図5に示す。

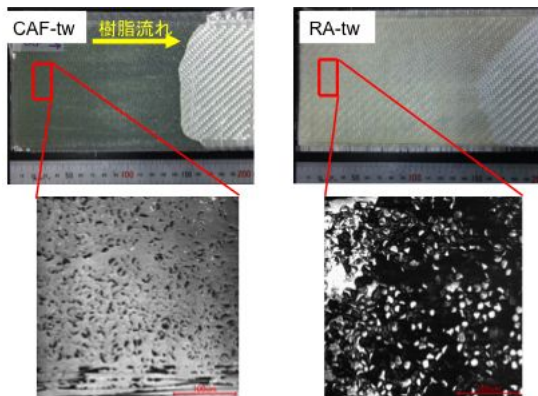


図5 樹脂充填後のガラスクロスの断面観察結果

図より、明らかに付着エネルギーの小さい(C)(RA)ではガラスクロスに樹脂が含浸していない。この結果から、繊維基材レベルの見かけの樹脂浸透と、繊維束レベルでの毛管現象による微視的な樹脂浸透は互いに相関性を有するものの、異なる現象としてあつかう必要があると考えられる。

(4) 繊維束周りに樹脂が浸透する際の巨視的な見かけの樹脂浸透と、毛管現象により繊維束内に樹脂が浸透する際の微視的な浸透挙動の相関性を検討するため、樹脂圧力を制御することにより、微視的浸透が支配的な条件と巨視的浸透が支配的な条件をつくり、両者の樹脂浸透挙動を比較した。評価に用いた試料および装置を図6に示す。

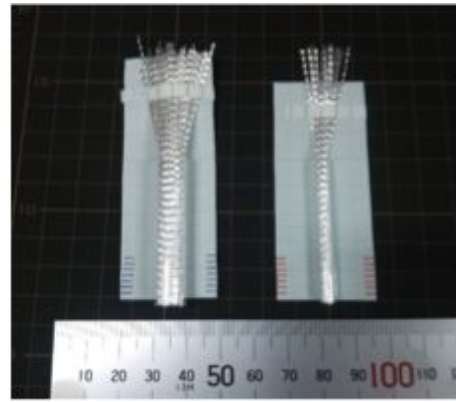


図6 繊維束内外の浸透性評価装置

真空ポンプに接続されたガラス管内にガラス繊維を充填し、真空レギュレータを用いてガラス管内に浸透させるグリセリンの圧力を調整した。樹脂圧力は2,5,10[kPa]に設定した。グリセリンを赤色インキにより着色し、ガラス繊維束の内部およびガラス管とガラス繊維束の間隙に浸透するグリセリンの浸透距離をそれぞれ目視により測定した。測定結果を図7に示す。

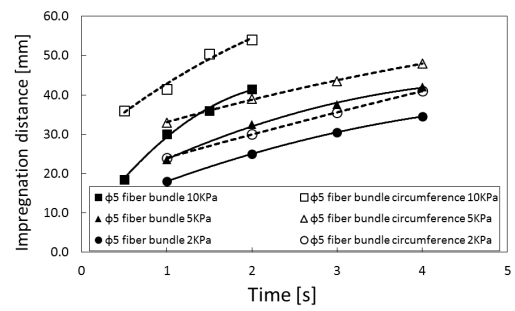


図7 樹脂圧力を変化させた際の繊維束内外における樹脂浸透速度

樹脂圧力により巨視的な浸透が支配的な条件下では、繊維束周りの浸透速度が繊維束内の浸透速度を上回り、その関係は測定に用いた10kPaまでの圧力範囲で変化がなかった。以上の結果より、繊維束単位の微視的領域における浸透性が、従来測定されている巨視的な繊維織物の浸透性を支配することが明らかとなった。

<引用文献>

[1] 平松 徹, トコトンやさしい炭素繊維の本 (今日からモノ知りシリーズ), 日刊工業新聞社.

[2] TECABS,
http://ec.europa.eu/research/transport/pdf/turin1009_1700_en.pdf (2015年6月24日アクセス)

[3] 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 研究評価委員会, 「自動車軽量化炭素繊維強化複合材料の研究開発」中間評価報告書, 平成17年9月.

[4] 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 研究評価委員会, 「サステナブルハイパーコンポジット技術の開発」中間評価報告書, 平成22年11月.

[5] R. Arbter, J.M. Beraud, C. Binetruy, L. Bizet, J. Bréard, et al., Experimental determination of the permeability of textiles: A benchmark exercise, Composites: Part A, 42 (2011) pp.1157-1168.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0件)

〔学会発表〕(計 2件)

平野郁哉、齊藤博嗣、金原 勲、繊維束の浸透性に樹脂圧力が及ぼす影響、日本機械学会北陸信越支部第44回学生員卒業研究発表講演会、2015年3月6日、新潟工科大学

川西啓介、齊藤博嗣、高橋知之、分子動力学に基づく繊維/樹脂間のぬれ性の評価、第6回日本複合材料会議(JCCM-6)、2015年3月4日～6日、東京理科大学葛飾キャンパス

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等

金沢工業大学 金原・田中・齊藤研究室 ～
複合材料構造信頼性研究室～

<http://www2.kanazawa-it.ac.jp/compos/top.html>

金沢工業大学 教育・研究業績 齊藤博嗣
http://kitnet10.kanazawa-it.ac.jp/researcherdb/gyousekiIndex/GIADACH_0001.html

金沢工業大学 研究室ガイド 齊藤博嗣研究室

<http://kitnet.jp/laboratories/lab00016/>

index.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

齊藤 博嗣 (SAITO, Hiroshi)

金沢工業大学・工学部機械工学科・准教授

研究者番号：70367457

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

坪崎 克也 (TUBOSAKI, Katsuya)

新保 武尊 (SHINBO, Takeru)

平野 郁哉 (HIRANO, Ikuya)