

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 20 日現在

機関番号：34310

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289012

研究課題名(和文) ナノ繊維による炭素繊維強化複合材料の超長寿命化機構の解明とプリプレグの開発

研究課題名(英文) Mechanisms of fatigue life extension of CFRP due to nano fibers and development of prepreg using nano fiber modification

研究代表者

藤井 透 (Fujii, Toru)

同志社大学・理工学部・教授

研究者番号：20156821

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,900,000円

研究成果の概要(和文)：ナノ繊維(NF)を熱硬化性樹脂母材に微量添加・分散するとCFRPの耐久性は飛躍的に向上する。それは、母材がNF付近でクレーズ等により塑性変形し、CF/母材界面の応力が緩和されるからである。これによりCF/樹脂間の見かけの接着強度が増す。き裂等の損傷の発生・成長が抑えられ、耐久性が増す。NFは繊維界面に付着していれば効果は現れない。また、NFはCFをまったく程度に長くなければ効果は表れない。CNF変性したエポキシを用いたプリプレグを開発した。CNFがCF束内部に入るため解繊CFを使用する必要がある。また、smGFを使った高い性能を有するCF-SMCの開発できた。NF変性はFRTPにも有効である。

研究成果の概要(英文)：The fatigue life of CFRP is well improved by modifying the polymer matrix with nano fibers such as Cellulose Nano Fibers due to an increase of observed adhesive strength between carbon fiber (CF) and polymer matrix. When nano fibers (NF) are well dispersed in the matrix, the physical modification of matrix becomes significant while they stick on CF, their effect disappears. NF must be enough longer to slide across two adjacent fibers. If nano fibers stick on the CF surface, the physical modification effect does not happen. Plastic deformation due to nano/micro crazing is induced at NF ends. Stress concentration at the CF/matrix interface becomes low. Then, fatigue life is extended. UD prepreg was successfully developed using loosed fiber tows. CF-SMC using vinyl ester was also developed using sub-micron glass fibers whose mechanical properties are greater than those of commercially available CF-SMC. The applicability of nano fibers was also demonstrated using PP matrix for CFRTP.

研究分野：複合材料

キーワード：セルロースナノファイバー ナノファイバー 高分子系複合材料 炭素繊維 CFRP 機械的特性 耐久性 CFRTP

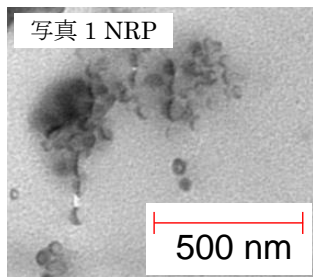
1. 研究開始当初の背景

先の研究で、セルロース・ナノ繊維 (CNF) を CFRP のエポキシ母材中に分散させることにより引張り-引張り疲労荷重下での寿命が大きく伸びることが明らかになった。モード I 層間破壊じん性値も増す。CNF をエポキシ母材の僅か 0.3wt% 混入するだけで、高サイクル疲労寿命は 10 倍以上も増す。繊維長の長い (エレクトロスピンニング) ナノ PVA 繊維によっても CFRP の疲労寿命は顕著に向上することが分かっている。

破断した CFRP 表面を調べると、CNF 添加により炭素繊維表面に樹脂が強固に付着していることがわかった。CNF を添加しない場合、繊維表面はスムーズで界面破壊 (剥離) の進行が読み取れる。これにより、『エポキシ母材へのナノ素材添加は見かけの樹脂/繊維界面強度の向上をもたらす』ように思える。その結果から、樹脂母材にナノ繊維 (NF) を少量添加・分散させることにより疲労寿命が向上するのは、「NF により繊維/母材樹脂界面強度が上がる」からと説明されようとしているが、CNF と PVA では形態も剛性も大きく異なるため、NF 添加による疲労寿命向上のメカニズムは明確には説明されていない。

2. 研究の目的

直径 50nm のナノゴム粒子 (NRP) によりエポキシ母材を変性 (写真 1) すれば、CFRP の層間破壊じん性値が 70% 以上高められる。これは NRP が核となってエポキシ母材中でクレーズからポイドを形成することによると考えられている。ナノ繊維 (NF) によりもたらされる疲労寿命向上についても同様な考察ができるが、ナノ繊維 ⇒ ナノクレーズ ⇒ ナノポイド形成の具体的過程とナノ繊維の役割等については不明である。また、ナノ繊維添加の効果を有効活用する方策も求められている。そこで本研究では、



- ① CFRP の耐久性向上には、どのような NF (CNF) が適しているのか、すなわち、NF についても CFRP の耐久性 (ここでは、曲げ) 向上に及ぼす繊維のアスペクト比の影響はあるのか。
- ② 高分子母材に NF を微量添加することにより、繊維/樹脂界面の見かけの接着特性向上のメカニズム解明
- ③ CNF 変性したエポキシ樹脂を用いた炭素繊維プリプレグの開発
- ④ 樹脂母材の NF 変性により、じん性が上がることを利用した新たな短炭素繊維強化樹脂複合材料 SMC の開発
- ⑤ 母材の NF 変性は熱可塑性樹脂 (TP) を

用いた CFRTP にも有効かを予備的に解明する試みを実施した。

3. 研究の方法

(1) 目的①を達成するため、針葉樹パルプから湿式微粒化装置により CNF を抽出した。微粒化装置での解繊時間、圧力を調整することにより繊維長が変わる。本研究では図 1 に示す、長さの異なる二つの CNF を用いた。

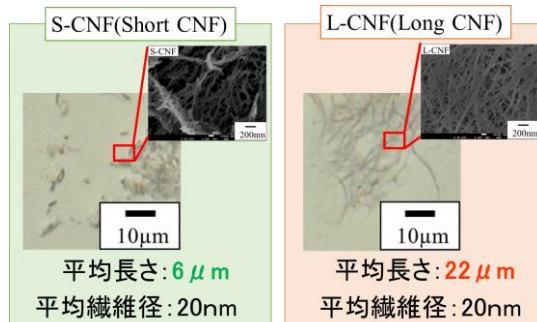


図1 長さの異なる二つの CNF

CNF は純粋セルロースで構成されるため、親水性が高く、水を多量に含んだ状態で保管される。そのため、そのままでは CNF をエポキシ等の樹脂母材に混入、均一分散できない。エポキシ樹脂の場合、目的①に対して、先の研究で開発したエタノール置換法 (図 1) が使える。エタノール置換され、エタノールを多量に含んだ CNF をエポキシ樹脂に投入すれば、エタノールはエポキシ樹脂の (一種の) 希釈剤となってその粘度を下げる。その結果、プロセスホモジナイザや超音波ホモジナイザなどにより、CNF をエポキシ樹脂中に均一分散させることができる。CNF を分散させた後、真空乾燥機によりエポキシ樹脂からエタノールを蒸発させることができる。

CFRP の強化材には T700 クラスの平織炭素繊維布を用いた。サンプルを取り出すための CFRP 積層板は手積み法により成形した。本試験結果は、目的②を達成するためにも有効である。曲げ疲労試験を行った。

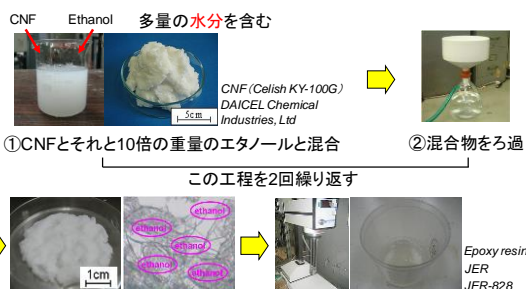


図2 エタノール置換法による CNF 添加

(2) 目的②については、樹脂に NF を微量添加すると炭素繊維/樹脂界面の見かけの接着強度が上がるということが既に分かっている。しかし、そのメカニズムについては不明である。NF を炭素繊維に付着させるとアンカー効果で接着強度が上がると想像される。そこで、本研究では、NF (ここでは、直径 700nm の短

PET 繊維を用いた) を予め炭素繊維布に塗布した後、未変性のエポキシ樹脂を用いた CFRP の疲労試験を行い、NF 変性エポキシ樹脂 CFRP との比較を行った。実験では、エタノールで水置換を行い、エタノール中に微量分散した NF を噴霧器で平織炭素繊維布に予め塗布した。以下、試験片の作成方法は (1) と同じである。

(3) 目的③を達成するため、CNF 変性されたエポキシ樹脂を用いて一方向 (UD) プリプレグを製作した。工業化を念頭に、針葉樹を用

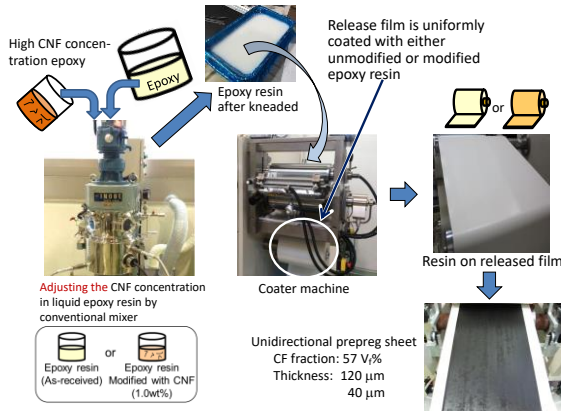


図3 一方向(UD)CF プリプレグの製造

いた化学パルプとエポキシ樹脂を加圧式ニーダに入れ、CNF 解繊と同時にエポキシ樹脂への分散を同時に行った。

炭素繊維束が厚いとフィルター効果により CNF が束の内部にまで入らないと考えられる。そこで、解繊糸を使ったプリプレグも用意した。

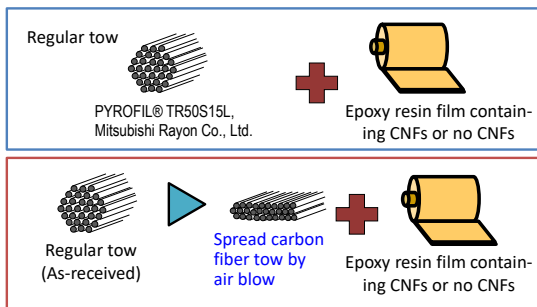


図4 二つの UD プリプレグ

(4) ガラス繊維を用いた短繊維強化 SMC は幅広く使われている。自動車産業では、より剛性、強度の高い SMC が求められている。しかし、短炭素繊維では両端から早期に亀裂が発生し、連続繊維の場合に比べて高い性能が得られていない。目的④を達成するため、成形性の高い CF-SMC を作成し、その強度特性を明らかにする。CF-SMC は成形性、コスト面から母材にはビニルエステル (VE) が使われる。この場合、水性エマルジョン状態の CNF は使えない。そこで、NF 添加材として直径 500nm ~ 2μm のサブミクロンガラス繊維 (smGF) を用いた。強化材には T700 相当の 3K ヤーン短繊維をランダム配向したマットを用いた。

(5) 目的⑤を達成するため、CF/PP-FRTP の PP 母材に NF を微量混入させた試験片を用意し

た。(4)と同様、水性エマルジョンの CNF は使えないので、smGF を用いて PP 変性を行った。2 軸混練押出機を用い、smGF を 0.1~0.5% 程度分散・含有した PP ペレットを予め作成し、これから薄いシートを作っておいた。この時、マレイン酸変性 PP も適宜添加した。次いで、平織炭素繊維布と PP シートを交互に挟み、ホットプレスして FRTP 積層板を製作した。これより引張試験片を作成、強度等について検討した。

4. 研究成果

(1) CFRP の機械的特性に及ぼす NF 繊維長の影響

図 5 に CFRP の静的強度に及ぼす NF (ここでは CNF) 長さの影響を示す。平均繊維長が 6μm 以下と短い場合、CFRP の静的強度は明ら

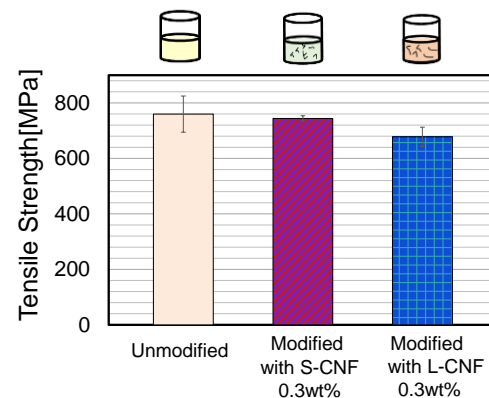


図5 CFRP の引張強度に及ぼす CNF 繊維長の影響

かに低下する。一方、22μm と長い場合、強度の低下は見られない。一方、疲労荷重に対しては、図 6 に示すように、いずれの CNF も効果が認められるが、長い CNF では、その効果は顕著である。炭素繊維の直径が 7~8μm ため、CNF 繊維長が 22μm あれば炭素繊維を横断して NF が存在し得る。疲労破壊は、1. き裂/界面はく離の発生、2. 成長、3. それらが大きくなると、炭素繊維間の応力の再配分が阻害され、炭素繊維が破断 → CFRP の破断となる。長い CNF では、素繊維間のき裂の発生・成長を抑えるため、特に耐久性が増したと考えられる。一方、静的強度の場合、短い NF ではむしろ欠陥源になったと推測される。

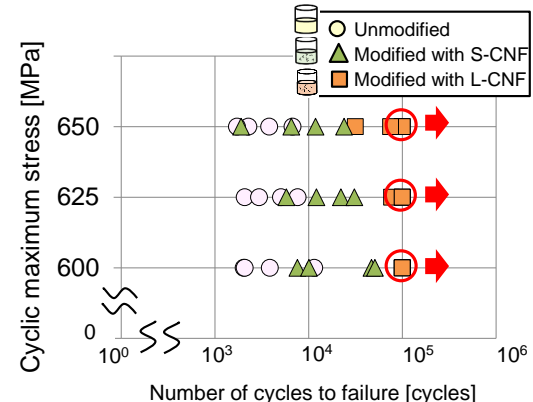


図6 CFRP の曲げ強度に及ぼす CNF 繊維長の影響

SEM 観察によれば、長 CNF では層間破壊した破面に炭素繊維を覆う樹脂が観察される。一方、未変性エポキシ母材では、炭素繊維が露出している。長 CNF でも NF 同士が絡み合い、見かけの繊維径が太ければ、見かけの界面接着力向上は認められない。

(2) 見かけの接着強度向上のメカニズム

図 7 に試験片作成の様子を示す。図より、噴霧により比較的長い CNF が強化材 (CF 布) 上に網目状に直接くっ付いている様子が見られる。図 8 は同試験片を用い、目違い引張試験

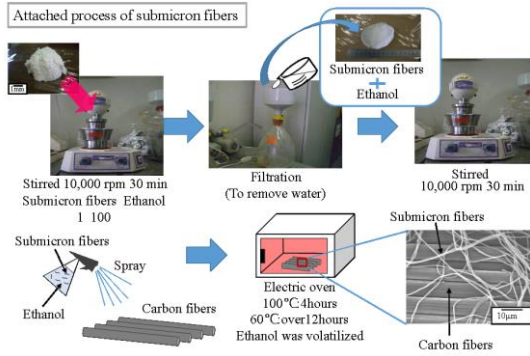


図7 平織CF上にNFを噴霧、塗布する

験をおこなった。その結果、図 7 のように NF を炭素繊維に直接接触させた場合、界面強度は未変性 CFRP の場合と同様であった。一方、予め母材に NF を分散させておいた場合、その強度は 2 倍以上も増すことが分かった (図 8)。樹脂と繊維の界面に NF がある場合、母材層内での NF によるクレーズ、塑性変形があまり誘因されず、結果として見かけの接着強度も上がらないと考えられる。

(3) CNF 変性エポキシ樹脂を活用する

図 9 に、CNF 変性したエポキシ樹脂を用いたプリプレグにより製作した疑似等方性

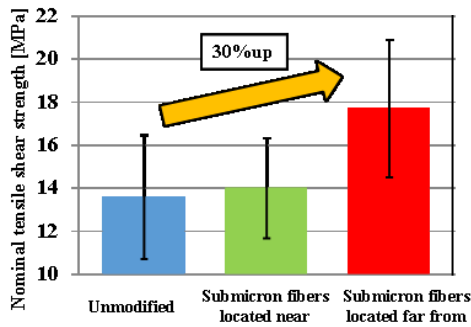


図8 CFRPの界面強度にNF位置の影響

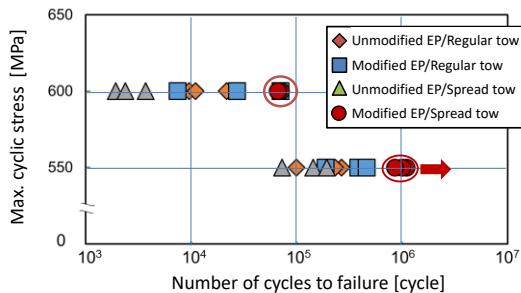


図9 CNF変性したエポキシ樹脂を用いたプリプレグにより製作した疑似等方性CFRP平板のS-N 曲線とCNF変性の効果 (Stress ratio: 0.1, Frequency: 5Hz)

CFRP 平板の (引張りー引張り) 耐久性に及ぼす CNF 変性の効果を示す。図より、耐久性向上の面で、CNF 変性は実用的にも意義あることがわかる。この場合、繊維束内への CNF の浸透を考えると、解繊繊維を用いる必要性が重要である。CNF の繊維束内への浸透により、Fiber debonding の発生、成長が抑制される。

(4) 高性能な CF-SMC を開発

図 10 に NF (ここでは、smGF を用いた) 変性したビニルエステルを用いた短炭素繊維ランダムマット CFRP (CF-SMC) の静的引張強

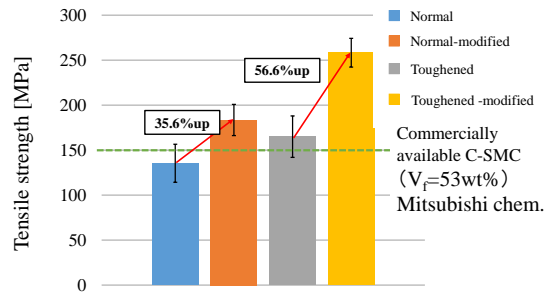


図10 CF-SMCの引張強度に及ぼすsmGFの効果

度に及ぼす smGF 変性の効果を示す。汎用のビニルエステルでも smGF を母材に僅か 0.5% 含有で引張強度の向上が認められた。耐久性についても同様で、引張りー引張り繰り返し荷重下の S-N 曲線では、図 11 に見られるように、汎用、高じん化 VE いずれの場合も

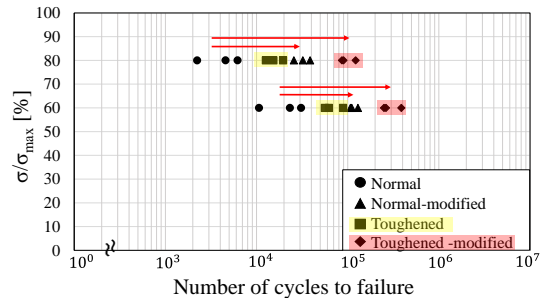


図11 CF-SMCの引張り-引張り疲労に及ぼすsmGFの効果

CF-SMC の疲労寿命は数倍程度伸びることが明らかとなった。

図 12 は、短炭素繊維を一本未変性、変性 VE 中に埋没した試験片の繊維方向の引張り応力増加に伴う繊維廻り、付近の損傷の発生、

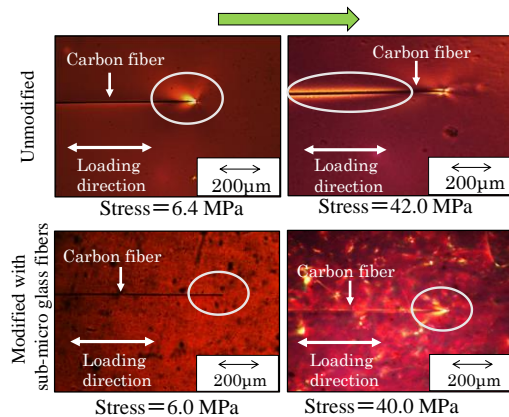


図12 短炭素繊維埋没試験片の引張り負荷に伴う炭素繊維周りの損傷発生・成長に及ぼすsmGFの効果

進展を示す。図からわかるように、未変性 VE では、応力の増加に伴い、早い段階から炭素繊維先端ではく離・き裂が発生することが認められる。繊維束に沿う Fiber debonding も明瞭である。一方、変性 VE では、未変性 VE でき裂が発生した応力で損傷の発生は認められない。応力が高くなったときでも、炭素繊維先端に損傷の発生が認められるが、Fiber debonding は無い。加えて、smGF 先端登美らせる箇所で輝点が認められ、局所的損傷（クレーズやボイド）が伴っていることが示唆される。これらの損傷は、炭素繊維周りに均等に生じており、炭素繊維/樹脂界面の応力を緩和していると考えられる。このことが、NF により、炭素繊維/樹脂間の見かけの接着強度を高めたメカニズムと考えられる。

(5) CFPP (Carbon Fiber reinforced PP) についても NF はその機械的特性向上に効果があるかについて、予備的試験を行った。その結果、FRTP の静的強度について、NF 変性はある程度のあることが認められ、PP など、汎用熱可塑性樹脂を母材とする CFRTP でも、NF による母材改質の効果のあることが分かった。

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 9 件)

- ① Shao, Y., Okubo, K., Fujii, T., Shibata, O., Fujita, Y., “Effect of physical modification of matrix by nano (polyvinyl alcohol) fibers on fatigue performance of carbon fiber fabric-reinforced vinylester composites”, *Journal of Composite Materials*, Vol.50 (2016) 4065-4075 (査読有)
- ② Umeki, R., Tanaka, A., Okubo, K., Fujii, T. et al., “A new unidirectional carbon fiber prepreg using physically modified epoxy matrix with cellulose nano fibers and spread tows”, *Composites: Part A*, Vol.90 (2016) 400-409 (査読有)
- ③ Carvelli V., Betti, A., Fujii, T., “Fatigue and Izod impact performance of carbon plain weave textile reinforced epoxy modified with cellulose microfibrils and rubber nanoparticles”, *Composites: Part A* Vol.84 (2016) 26-35 (査読有)
- ④ Nguyen, H., Carvelli, V., Fujii, T., Okubo, K., “Cement mortar reinforced with reclaimed carbon fibres, CFRP waste or prepreg carbon waste”, *Construction and Building Materials* Vol.126 (2016) 321-331 (査読有)
- ⑤ Shao, Y., Betti, A., Carvelli, V., Fujii, T., Okubo, K., Shibata, O., Fujita, Y., “High pressure strength of carbon fibre reinforced vinylester and epoxy vessels”, *Composite Structures*, Vol.140 (2016) 147-156 (査読有)
- ⑥ Fujitani, R., Okubo, K., Fujii, T., “Improvement of fatigue life and prevention

of internal crack initiation of chopped carbon fiber reinforced plastics modified with micro glass fibers”, *Proc. SPIE 9800, Behavior and Mechanics of Multifunctional Materials and Composites* (2016) SPIE-3-22 (査読無)

- ⑦ Shao, Y., Yashiro, T., Okubo, K., Fujii, T., “Effect of cellulose nano fiber (CNF) on fatigue performance of carbon fiber fabric composites”, *Composites: Part A*, Vol.76 (2015) 244-254 (査読有)
- ⑧ Shao, Y., Okubo, K., Fujii, T., Shibata, O., Fujita, Y., “Effect of matrix properties on the fatigue damage initiation and its growth in plain woven carbon fabric vinylester composites”, *Composites Science and Technology*, Vol.104 (2014) 125 -135 (査読有)
- ⑨ Shao, Y., Okubo, K., Fujii, T., Shibata, O., Fujita, Y., “Study on Effect of Matrix Properties on Fatigue Damage Initiation of Woven Carbon Fabric Vinylester Composites”, *Mechanics and Materials*, Vol.541-542 (2014) 243-249 (査読有)

[学会発表] (計 5 件)

- ① Tanaka, A., Okubo, K., Fujii, T. : Mechanical properties of center hole notched CFRP fabricated by using modified matrix with CNF, 9th Int. Conf. on Green Composites, Nov. 3rd (2016) Kobe Univ. (Kobe)
- ② Tanaka, A., Okubo, K., Fujii, T. : Mechanical properties of CFRP modified with CNF -Influence of length of added CNFs on static strength, fracture toughness and fatigue life-, US-Japan Conf. 2016, Aug. 1st (2016) Hokkaido Univ. (Sapporo)
- ③ Carvelli, V., Fujii, T., Okubo, K. : Damage mechanism in open hole carbon textile reinforced epoxy composites, 17th ECCM, June 26 (2016) Munich, Germany
- ④ 藤井 透、ATP 招待講演：“山椒は小粒でぴりりと辛い！セルロースナノファイバーを如何に活用するか？”、日本化学会 2016 年度春季年会、3 月 25 日 (2016) 同志社大学 (京都府京田辺市)
- ⑤ Carvelli, V., Betti, A., Fujii, T. : Key note presentation: “Fatigue Performance of Micro-Fibrillated Cellulose and Rubber Nanoparticle Hybrid Epoxy Resin Reinforced Carbon Plain Weave Composites”, 20th International Conference on Composite Materials, July 23 (2015) Copenhagen, Denmark

[図書] (計 3 件)

- ① 藤井 透、大窪和也他、ポリマーナノコン

ポジットの開発と分析技術（分筆：第4章 セルロースナノファイバーコンポジット 1. CNF コンポジットの開発）（シーエムシー出版）（2016）232（96-104）（査読なし）

- ② 藤井 透、大窪和也他、セルロースナノファイバー技術資料集（分筆：第8章非木材セルロースナノファイバーコンポジットの開発）（シーエムシー出版）（2016）248（98-108）（査読なし）
- ③ Gabr, M. H., Okubo, K., Fujii, T., “Mechanical and Morphology Properties of Cellulose Nanocomposites”, Chapter 14, Handbook of Polymer Nanocomposites. Processing, Performance and Application (Springer Ltd.) (2015) 601 (250-263)（査読なし）

○出願状況（計 1件）

名称：繊維強化繊維強化熱可塑性樹脂材料及びその製造方法

発明者：大窪和也、藤井 透、大谷亮介

権利者：同志社大学

種類：特許

番号：（公開）2017-008237

出願年月日：2015年6月24日

国内外の別：国内

○取得状況（計 1件）

名称：繊維強化プラスチック用組成物および炭素繊維強化プラスチック

発明者：藤井透、大窪和也

権利者：同志社大学

種類：特許

番号：6018768

取得年月日：2016年10月07日

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://amsel.doshisha.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤井 透 (FUJII, Toru)

同志社大学・理工学部・教授

研究者番号：20156821

(2) 研究分担者

大窪 和也 (OKUBO, Kazuya)

同志社大学・理工学部・教授

研究者番号：60319465