

平成26年6月2日現在

機関番号：34310
 研究種目：基盤研究 (B)
 研究期間：2011～2013
 課題番号：23360060
 研究課題名 (和文) セルロースナノ繊維及びナノゴム粒子とのハイブリッド変性による CFRP の超長寿命化
 研究課題名 (英文) Fatigue life improvement of CFRP due to hybrid modification of polymer matrix with cellulose nano fibers and nano rubber particles
 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) 14,500,000 円、(間接経費) 4,350,000 円

研究成果の概要 (和文)：

CFRP の疲労寿命を増すため、種々のセルロースナノ繊維 (CNF) をエポキシ母材に混入、分散させた。いずれの CNF も少量 (0.3～0.8wt%) 添加するだけで疲労寿命は顕著に延びた。ナノゴム粒子 (NRP) と CNF を併用すれば、剛性が低下せずに引張り強度を高めることができ、両者の変性にハイブリッド効果が認められた。疲労寿命の伸びも期待できる。極めて細いナノ PVA 繊維ではその効果は著しいが、適切含有率は CNF の半分以下である。サブミクロン繊維によっても疲労寿命は優位に伸びる。CNF による寿命延伸効果は母材/繊維間の剥離強度の適度な向上による。他の母材、ビニルエステルでも CNF 変性により CFRP の疲労寿命は延びる。

研究成果の概要 (英文)：

Epoxy matrix of CFRP was physically modified with different types of cellulose nano fibers (CNF) including bacterial cellulose, whose weight content was about 0.3-0.8wt%. Any types of CNF incredibly extend the fatigue life of CFRP in comparison with the unmodified one. An excessive amount of CNF decreases the life extension effect. When CNF were simultaneously mixed with nano rubber particles, the tensile strength of modified CFRP appreciably increased without scarifying other properties due to a hybrid effect. More fatigue life extension is expected due to an appropriate hybrid modification. 50nm (in diameter) PVA, 500nm glass and 700nm PET fibers were also tested instead of CNF. Those fibers extended the fatigue life of CFRP as well in spite of difference in their mechanical performance. Thin (smaller than 1 μm) fibers are useful as a matrix modifier of CFRP. When an appropriate content of CNF was mixed into epoxy matrix, less fiber debonding occurred. Other resin matrices such as vinylester can be modified with CNF for fatigue life extension.

研究分野：材料・材料力学

科研費の分科・細目：複合材料

キーワード：複合材料, CFRP, 疲労, セルロースナノ繊維, ナノ繊維, エポキシ樹脂, 変性

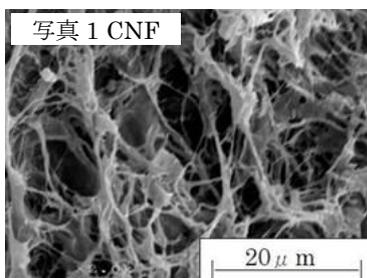
1. 研究開始当初の背景

比強度・比剛性に優れたカーボン繊維強化複合材料 (CFRP) は航空機などの構造材料として用いられている。新型旅客機 B787 では、機体重量の 50% が CFRP (一部 GFRP 含む) である。経済的観点から航空機の運航寿命も延びている。LCA 的にも CFRP の耐久性が重要となり、非破壊検査の難しい CFRP の長寿命化が強く望まれている。

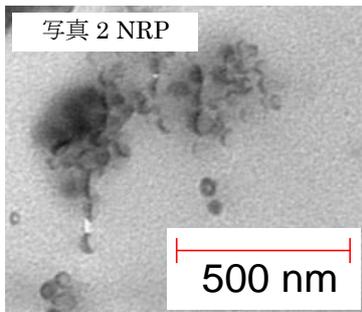
荷重が繰り返し作用する場合、金属材料では繰り返し数の増加とともに材料内部にき裂が発生する。それらは徐々に成長し、やがて材料は破断する。しかし、ある応力以下ではき裂は成長しない。そのため、その応力以下では幾ら荷重が繰り返しても疲労破壊しなくなる。概ね 10⁷ 回あたりに疲労限があるとされている。一方、CFRP の場合、疲労源は無いとされ、効果的な疲労寿命を向上させる方法が望まれている。

2. 研究の目的

CFRPの高サイクル疲労強度を高めるため、(1) 溶剤置換法を用い、CFRPのエポキシ樹脂母材に木質由来のセルロース・ナノ繊維(CNF, **写真1**)を微量混入して変性する方法を確立する。加えて、他の種類：バクテリアセルロース(BC)についても母材の変性効果を確認する……CNF変性により、高サイクル疲労下CFRPの母材に生じるき裂、Fiber Debondingが抑制される。その結果、CFRPの長寿命化が図れる。



(2) CNFと共に、ナノゴム粒子(NRP, **写真2**)をエポキシ樹脂に同時に混入、均一分散させ、母材のハイブリッド変性法の有効性を明らかにする。……CNFだけではCFRPのじん性を高めることは難しい。一方、エポキシ母材をゴム変性すればCFRPのじん性が高まる。しかし、あまり沢山山ゴム粒子を入れればCFRPの剛性、耐熱性が損なわれる。両者を併用すればゴム粒子の量を減らしてもCFRPの高い特性を維持できる可能性がある。また、CFRPの超長寿命にも貢献できると期待される。



(3) CNFの効果を微小モデルによる実験、その場観察により詳細に明らかにし、CFRPの更なる長寿命化、高信頼性化を図る。

(4) CNF製造と樹脂への混入、攪拌が同時にできる、ニーダを用いた安価なCNF変性法を開発する。

3. 研究の方法

CNFは針葉樹パルプから取り出した。また、BCはナタデココから得た。これらは親水性が高い。CNFは水を多量に含んだ状態で保管される。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、①先の研究で開発したエタノール置換法(**図1**)が使える。また、プロセスホモジナイザなどにより、CNFを樹脂中に均一分散させることができる。その後、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。しかし、NRPについてはエタノールは使えない。そこで、②も

う一つの溶剤:MEK(メチルエチルケトン)を用い

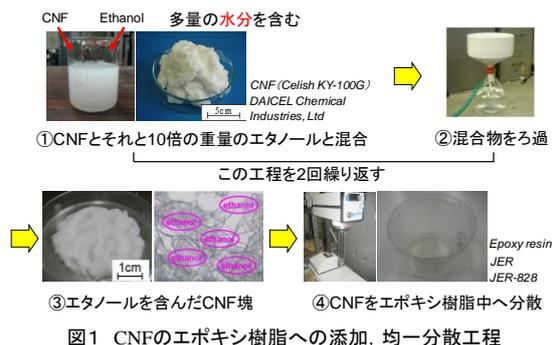


図1 CNFのエポキシ樹脂への添加, 均一分散工程

る方法を新たに取り入れた。

目的(2)に関して、本研究では粒子径が50~100nmのNBR(Nitrile Butadiene Rubber)粒子を用いた。この粒子は表面改質され凝集しやすい。通常は凝集体で提供される。そこで、NRPに損傷を与えないため、MEKを使ってNRPの凝集を解くとともに、①と同様な方法でエポキシ母材に混入させた。

目的(3)に関して、「細く」「長い」繊維であれば、CFRPの疲労寿命が延びるのかどうかを明らかにするため、CNFとは異なる特性を有する4種類の繊維を用い、CFRPのエポキシ母材を「物理的」に変性し、その疲労寿命を比較した。エポキシ母材に分散させる繊維は、①エレクトロスピニング法により紡糸したPVAナノ繊維(nPVAF, **写真3**)、②エアフィルター用に開発された直径500nmのガラス繊維(GF05)、③②との比較のため、直径11μmのガラス繊維(GF11)、④直径700nmのPET繊維、である。

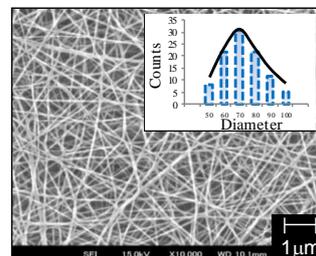


写真3 PVAナノ繊維

目的(4)については、予め小型の

加圧型ニーダに樹脂および漂白された化学パルプを入れ、30分間ニーディングする方法を試した。CFRP サンプルの疲労試験は、電気油圧疲労試験機を用い、応力比 $R=0.1$ の引張り-引張り条件下(実験室環境下)で行った。

4. 研究成果

先の研究で、竹由来の CNF について、エポキシ母材に少量添加するだけで CFRP の疲労寿命が顕著に増すことを明らかにしたが、他の素材から得た CNF や BC を使った場合も同様な効果があるか、など不明な点があった。そこで、木質パルプから得た CNF を用い、疲労評価を行った。その結果、**図2**に示すように、疲労寿命は極めて

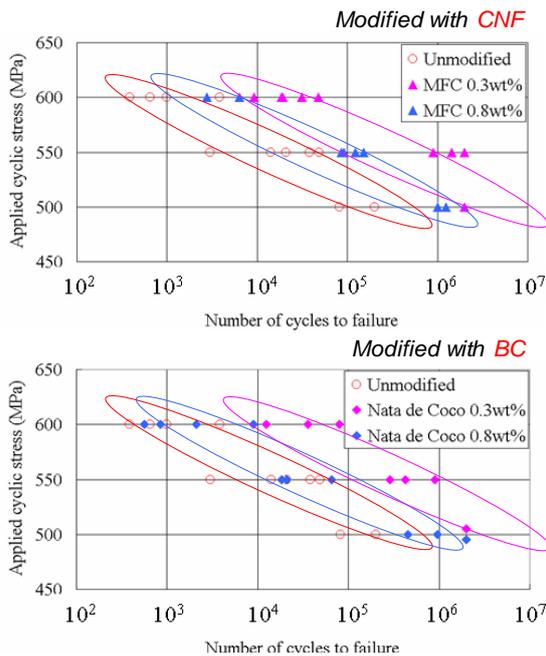


図2 エポキシ母材の CNF および BC による CFRP の疲労寿命延伸効果 (S-N 曲線)

顕著に伸びた。ナタデココから取り出した CNF でも同じように疲労寿命は延びた(いずれもエタノール置換法を使った)。特に興味深いのは、ナタデココから取り出した CNF (BC) でも疲労寿命が最も延びるのは 0.3wt% の時であり、寿命延伸効果は 20 倍以上となる。しかし、これより CNF の量が増えると寿命の延伸効果は減じる。両者の形態(繊維の径、絡み具合)は少し違うが、結果はほぼ同じであった。

NRP と CNF によりハイブリッド変性したエポキシ母材を用いた CFRP の静的特性を**図3**に示す。CNF と併せて変性しなければ、樹脂の剛性が下がり、強度も低下する。しかし、適切な量の CNF を NRP とハイブリッド変性すれば、剛性を維持しつつ静的強度をむしろ高めることができる。本研究では CNF:0.3wt%, NRP:3% の組み合わせが最も良い結果を与えた。これらの組み合わせを用いた予備疲労試験によれば、CNF と NRP の適切な組み合わせにより、疲労寿命も効率的に伸ばすことができる可能性が示された。

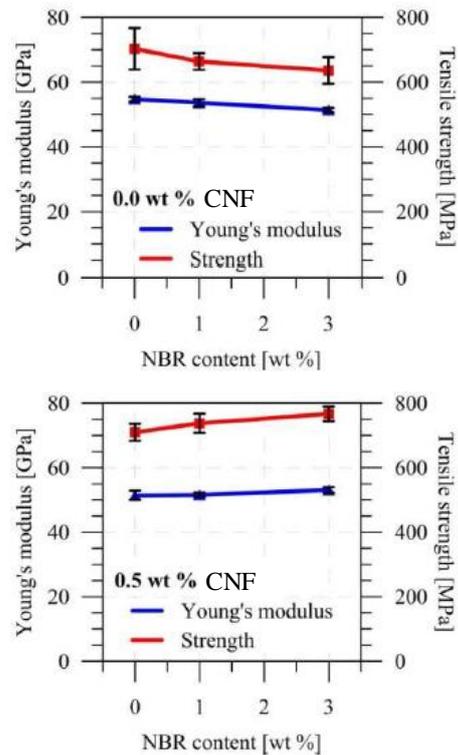
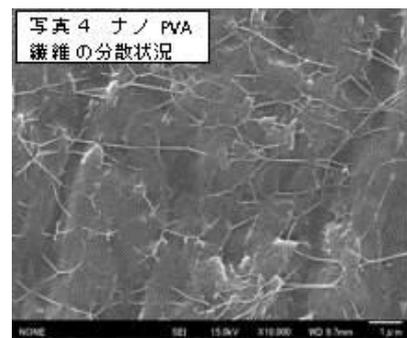


図3 CFRP の静的特性に及ぼす CNF と NRP 同時変性のハイブリッド効果

CNF による CFRP の物理的変性により、何故これほどまでに顕著に疲労寿命が向上するのかを明らかに



するため、各種の「細くて長い」繊維をエポキシ母材に分散させ、疲労試験を行った。**写真4**は nPVAF をエポキシ母材に混ぜた場合の繊維の分散状態を示す。nPVAF がエポキシ樹脂中に均一に分散し、ネットワークを構成していることが分かる。この母材を使った CFRP の疲労寿命曲線を**図4**に示す。繊維径は 50~100nm と細く揃ったナノ繊維を入れた場合、母材の僅か 0.01wt% でも繊維添加の効果が現れる。nPVAF を 0.1wt% 入れた場合、疲労寿命延伸効果は絶大で、未変性の場合に比べて 30 倍以上延びる可能性がある。直径 500nm の GF (**写真5**)を入れた場合も(曲げ疲労ではあるが)100 倍近く疲労寿命は延びる。この時、GF05 の表面は未処理で、樹脂との接着性は良いとは言えない。GF05 より直径が 20 倍以上太い GF11 の場合では、ばらつきを考えると寿命延伸効果はあまり認められない。むしろ、巨視的に応力集中源となり、信頼性を損ねる恐れもある。PET 繊維については、微細繊維添加効果を確認するため、多数の試験片で調べた。

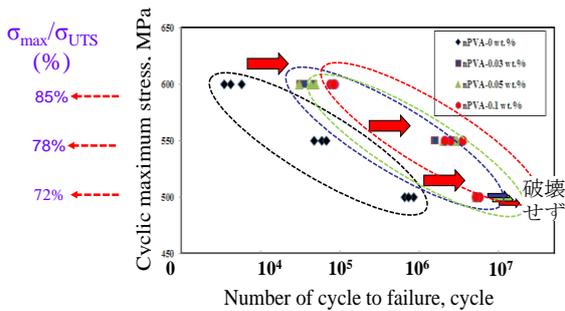


図4 エポキシ母材をn PVAFにより変性したCFRPのS-N曲線

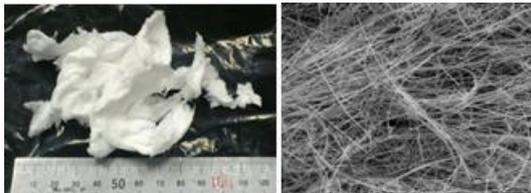


写真5 Glass fiber (GF), 繊維直径:500nm

その結果, 図5に示すようにデータのバラつきを考慮しても微細繊維をエポキシ母材に少量添加(均一分散)するだけで, 確実に疲労寿命が増すことが分かる. これより, ナノ繊維によるCFRP母材の「物理的」変性は, ナノ繊維の種類が何であれ(剛性が高い/低い, 樹脂との界面強度の高/低に関わらず), 強化繊維よりも細くて長け

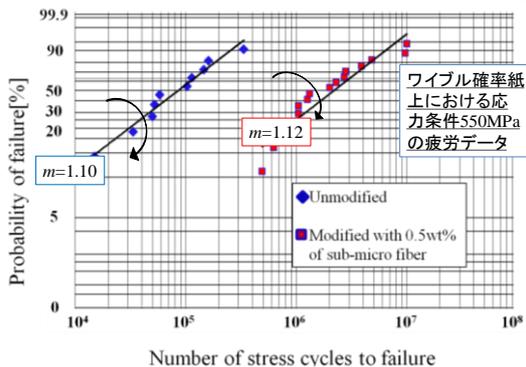
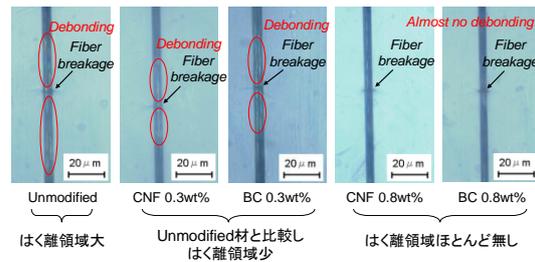


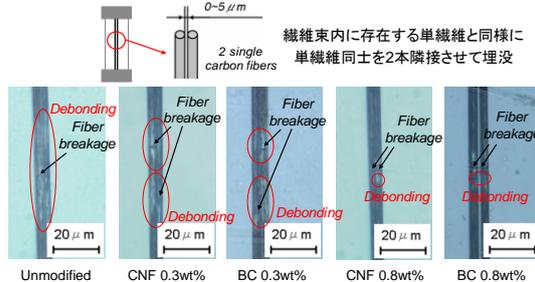
図5 サブミクロンPET繊維添加による疲労寿命向上

れば疲労寿命を極めて増すことがわかった.

母材のナノ繊維による変性効果⇒疲労寿命延伸効果のメカニズムを明らかにするため, 母材中に繊維を一本, あるいは2本埋没させて疲労試験を行った. 試験には電気サーボ試験機を用いた. 結果を写真6に示す. 未変性のエポキシ樹脂では, 繊維の破断に伴い, 破断箇所から内側に一気に剥離が生じる様子が伺い知れる. CNFを0.3wt%入れると, はく離の大きさは減じる. 0.8wt%では繊維が切れてもその個所から剥離は生じない様子が認められる. 2本繊維を入れた場合も同様であるが, この場合, 未変性では1本繊維が破断した際, 残りの繊維も同じところで即時に破断する. 加えて, 剥離も2本の繊維に沿って広がる. 0.8wt%出も繊維破断は2本同時に生じるが, 繊維に沿う剥離は見られない. 一方, 0.3wt%では一本の線が破断しても他方の繊維



はく離領域大 Unmodified材と比較しはく離領域少 はく離領域ほとんど無し



繊維破断時の垂直き裂は界面はく離へ成長 繊維破断時の垂直き裂が隣接する繊維を破断

写真6 繊維破断と破断箇所から広がる界面剥離 (上) 1本埋没, (下) 2本埋没

は同じ個所で直ちに破断することはない. 繊維に沿う剥離も未変性に比べ少ない.

ナノ繊維をCFRPの母材に微量混入し, 均一分散させれば, 見かけの接着強度が増す. 界面強度が適度なら, 繊維破断に伴う内部ダメージも局所的に留められ, 疲労強度が増す.

CFRPの母材を汎用のビニルエステル樹脂(VE)に替えて, ナノ繊維の寿命向上効果を調べた. CNFの脱水にはエステル溶剤置換を用いた. その結果, VEをCNFで変性してもCFRPの寿命が顕著に伸びることが分かった. これより, 高分子系母材のカーボン繊維強化複合材料では「細くて長い」ナノ繊維であれば, これらの微細繊維による母材の変性により耐久性を高めることができることが示唆された.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計15件)

①Mohamed H. Gabr, Kazuya Okubo, Kiyoshi Uzawa, Isao Kimpara, Toru Fujii et.al, Mechanical, thermal, and moisture absorption properties of nano-clay reinforced nano-cellulose biocomposites, Cellulose, Vol.20, No.2 (2013) pp.819-826

②Nguyen Tien Phong, Kazuya Okubo, Toru Fujii et.al, Enhancement of mechanical properties of carbon fabric/epoxy composites using micro/nano sized bamboo fibrils, Materials & Design, Vol.47, 5 (2013) pp.624-632

③Nguyen Tien Phong, Kazuya Okubo, Toru Fujii et.al, Improved fracture toughness and fatigue life of carbon fiber reinforced epoxy composite due to incorporation of rubber nanoparticles, Journal of Materials Science, Vol.48, Issue 17 (2013) pp.6039-6045

④Yoshikazu Maehata, Dai Phu Hyunh, Toru

Fujii, Kazuya Okubo, Effect of a PVA treatment on interfacial shear strength between recycled carbon fiber and PP, Journal of Science and Technology, Vols.51-5A (2013) pp.342-349

⑤ Andrea Betti, Valter Carvelli, Toru Fujii, Kazuya Okubo, Hybrid Modification of Epoxy Resin with Micro-Fibrillated Cellulose and Rubber Nanoparticle: Effects on the Mechanical Properties of Carbon Plain-Weave Reinforced Composites, Int. J. of Aerospace and Lightweight Structures, Vol.3 No.4 (2013) pp.473-486

⑥ Synthesization of CNT on Surface Of C/C Composites to Stabilize the Coefficient of Friction Through Wide Environmental Temperature Range, Kiyotaka Obunai, Kazuya Okubo, Toru Fujii, Journal of Materials Science Research, Vol.2, No.1 (2013) pp.15-22

⑦ Study on the Effect of Matrix Properties on the Mechanical Performance of Carbon Fabric Composites”, Shao, Y. Z., Okubo, K., Fujii, T., Adv. Mate. Research, Vol.646 (2013) pp.38-43

⑧ Nguyen Tien Phong Mohamed H. Gabr, Kazuya Okubo, Bui Chuong, Toru Fujii, Improvement in the mechanical performances of carbon fiber/epoxy composite with addition of nano-(Polyvinyl alcohol) fibers, Composite structures, Volume 99 (2013) pp.380-387

⑨ Nguyen T. P., Okubo, K., Fujii, T., Study on How to Effectively Extract Bamboo Fibers from Raw Bamboo and Wastewater Treatment, J. Mate. Science Research, Vol.1, No.1 (2012) pp.144-155

⑩ 小武内清貴, 大窪和也, 藤井透, 立体網目構造を有する炭素粉末の添加によるC/C複合材料の曲げ強度および破壊じん性の向上, 材料, 61巻, 5号, (2012) pp.468-473

⑪ Nguyen T. P., Okubo, K., Fujii, T., A Study on Effect of Nano Poly-vinyl Alcohol Fibers on Mechanical Properties of CF/EP Composites, Vietnam Journal of Chemistry, Vol.50, No.5A (2012) pp.25 -29

⑫ Koike, J., Okubo, K., Fujii, T., Effect of PVA Treatment on Flexural Properties of Stampable Sheet Fabricated with Bamboo Fibers, Vietnam J. of Chemistry, Vol.50, No.5A (2012) pp.34 -39

⑬ Yoshi, T., Okubo, K., Fujii, T., Modeling of Stiffness Reduction of Vibration Conveyor Springs Subjected to Ultra High Cyclic Loading under High Humidity, Key Engineering Materials, Vols.471-472 (2011) pp.975-980

⑭ Stiffness reduction of woven CFRP and CFRTP spring under ultra-high cyclic fatigue for vibration conveyor, Yoshi, T., Okubo, K., Fujii, T., Advanced Materials Research, Vols. 123-125 (2011) pp.217-220

[学会発表] (計 55 件)

① Andrea BETTI, V. Calvelli, T. Fujii and K. Okubo, Effect of Micro-Fibrillated Cellulose and

Rubber Nanoparticle on Mechanical Properties of Carbon Plain-Weave textile Reinforced Epoxy, 9th International Conference on Fracture and Strength of Solids (2013)
他 54 件

[図書] (計 4 件)

① 藤井透, 西野孝・合田公一・岡本忠(監修), 環境調和複合材料の開発と応用 - 開発から応用まで - (普及版), シーエムシー出版 (ISBN978-4-7813-0330-7) (2011) pp.41-54 (藤井透, 分筆)

② 藤井透, 大窪和也 (分筆), 機能性セルロース次元材料の開発と応用 (セルロースファイバーネットワーク構造を用いた複合材料), シーエムシー出版, ISBN978-4-7813-0807-4 (2013)

③ 藤井透 (編集), 竹の基礎科学と高度利用技術」(普及版), 藤井透, 大窪和也 (分筆), シーエムシー出版, ISBN978-4-7813-0747-3 (2013)

④ 藤井透, 材料技術と製造プロセス タッチパネル開発の最前線 (文筆) ③粘 (接) 着剤とタッチパネルなどへの応用, 情報機構 (2012)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 繊維強化プラスチック用組成物及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: 2012-046521

出願年月日: 2012年3月15日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 1 件)

名称: 繊維強化複合バット

発明者: 藤井透, 大窪和也, 植松峻一, 大森一寛, 御園 和則

権利者: 同志社大学, 美津濃株式会社

種類: 特許

番号: 148214

取得年月日: 2013年8月16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