

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 30 日現在

機関番号：13701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560838

研究課題名(和文)炭素繊維強化熱可塑性樹脂複合材料の界面接着性および含浸性評価

研究課題名(英文)Interface and impregnation properties of carbon fiber reinforced thermoplastic composites

研究代表者

仲井 朝美 (Asami, Nakai)

岐阜大学・工学部・教授

研究者番号：10324724

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：連続繊維強化熱可塑性樹脂複合材料は、リサイクル性能、ハイサイクル成形の可能性、優れた力学的特性を有することから、構造材料として使用が期待されている。しかし、樹脂の熔融粘度が高く繊維束内への含浸が困難である、繊維と樹脂の界面特性が低いという問題を有している。界面特性には、化学的な界面接着性とぬれ性が含まれており、界面接着性が低い場合樹脂から繊維への力の伝達が低下、一方ぬれ性が乏しい場合含浸特性が低下し未含浸領域が増加、力学的特性が低下する。本研究では、界面特性・含浸特性を同時に改善し、複合材料の力学的特性を向上させることを目的とした。さらに、In-situ界面評価手法の確立についても実施した。

研究成果の概要(英文)：In recent years, continuous fiber reinforced thermoplastic composites are attracting a lot of attention in various area such as automobile industry and aircraft industry because of the improvement of the fuel efficiency. Thermoplastic composite can be molded in high cycle compared to thermo-setting composite and it has also second workability and recyclability. However, the combination of continuous fiber and thermoplastic resin have disadvantage that impregnation of resin to fiber bundle is difficult because of the high melting viscosity. Also the interfacial properties between carbon fiber and thermoplastic resin are low. In this study, impregnation property and interface property was simultaneously improved and mechanical properties of the composite was improved. The effect of sizing agent on fiber bundle was evaluated and also in-situ polymer blend was proposed. Moreover, evaluation method of in-situ interface, which represent interface in molding was investigated.

研究分野：複合材料工学

キーワード：複合材料 熱可塑性樹脂 界面 含浸 表面処理

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化や石油枯渇問題の観点から環境・エネルギー問題への対策が必要不可欠である。このような背景において、自動車業界では燃費改善効果を目指して車体の軽量化に精力的に取り組んでおり、中でも比強度・比剛性に優れていて軽量化に大きく貢献できる炭素繊維強化熱可塑性樹脂複合材料(CFRTP)への期待は大きい。

連続繊維と熱可塑性樹脂からなる連続繊維強化熱可塑性樹脂複合材料は、熱硬化性樹脂複合材料に比べリサイクル性能を有し、繊維が連続しているため強化繊維の強度を最大に活かすことが出来ることから、構造材料として需要の拡大が期待されている。しかし、熱硬化性樹脂複合材料に比べ樹脂の熔融粘度が高いために、強化繊維束内への含浸が困難であり、含浸不十分の成形品では、力学特性の低下が起こる原因となる。さらに、繊維と樹脂の界面特性が低いという問題を有している。ここで界面特性には、化学的な界面接着性とぬれ性が含まれており、化学的な界面接着性が低い場合、樹脂から繊維への力の伝達が低下し、力学特性が低下する。一方ぬれ性が乏しい場合、含浸特性が低下し、未含浸領域が増加、力学特性が低下する。そこで、界面特性と樹脂の含浸特性の関係を明らかにすることは、CFRTPの成形において大きな意義があるものと考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、CFRTPの界面特性と含浸特性の関係を明らかにし、界面特性・含浸特性を改善し、CFRTPの力学特性を向上させることを目的とする。CFRTPの界面特性評価方法の研究例は少ないため、評価方法の確立は大きな意義があるものと考えられる。

3. 研究の方法

(1) 界面接着性およびぬれ性の向上を同時に達成すること目的とし、炭素繊維に施す表面処理について検討をおこなった。

含浸性の向上を図るため、低分子量PPを塗布した炭素繊維を用いた。母材樹脂には、PPとマレイン酸変性PP(MAPP)樹脂を用いて、各試験片の界面接着性の評価および、一方向材を作製し、含浸状態と力学特性についての評価を行った。得られた結果より界面接着性と含浸特性が力学特性に与える影響について検討をおこなった。

(2) In-situ ポリマーブレンド手法の開発をおこなった。ポリマーブレンドとは複数のポリマーを混合することで、新しい特性を持たせた高分子のことである。このポリマーブレンドの概念を、連続繊維強化 CFRTP に応用することで、これまで両立が不可能であった機能を有する(界面接着性と含浸性、静的特性と動的特性)複合材料の開発を行う。

役割の異なる2種類の繊維を用いて中間材料(Micro Braided Yarn: MBY)を作製し、最適配置および比率を検討した。比較のため、芯鞘構造を有する樹脂繊維、および、2種類の樹脂を予めブレンド・紡糸した繊維を用いてMBYを作製し、比較検討をおこなった。

(3) 異なる熱可塑性樹脂を用いた系、混繊糸など異なる含浸距離を有する中間材料に対して界面接着性およびぬれ性の向上を同時に達成すること目的とした。具体的には、これまで検討してきた結晶性樹脂ではなく、非晶性樹脂を用いた系に適用した。その過程で、成形条件が界面特性に影響を及ぼし、成形品の力学特性に影響を与える、ということが明らかになった。したがって、従来からおこなわれてきた単繊維を取り出して行う界面評価方法では、成形条件の影響を受けて形成された成形品内の界面相(In-situ 界面と称する)の評価は困難である。そこで、連続繊維強化熱可塑性樹脂複合材料における In-situ 界面評価手法の検討・確立についても併せて実施した。

4. 研究成果

(1) 界面接着性の異なる樹脂を用いて複合材料の含浸状態を評価することで、界面接着性と含浸特性の関係について検討した。

(1-1) 界面特性

強化繊維と母材樹脂の界面接着性を評価するため、Micro-droplet 法(MD法)を用いた。MD法は、熱硬化性樹脂をはじめ、熱可塑性樹脂などの繊維/樹脂界面の接着性を評価するために用いられる方法の一つであり、樹脂が強化繊維からはく離する際のせん断力を測定出来るため、単繊維-樹脂界面せん断強度を測定することが可能である。

強化繊維として炭素繊維(T700SC-12000 TORAY Co.,Ltd)を、母材樹脂としてPP樹脂繊維(46.2tex, Daiwabo Polytec Co.,Ltd)およびマレイン酸変性PP(MAPP)樹脂繊維(46.2tex Daiwabo Polytec Co.,Ltd)を組み合わせてMD法を行い、界面せん断強度を評価した。MD法として、複合材料界面特性評価装置HM410(Tohei Sangyo Co.,Ltd)を用いて試験を行った。220°Cに温めたホットプレートを用いて、PPおよびMAPP樹脂繊維を液体状に溶かし、炭素繊維のフィラメント一本の表面に付け、固化したものを試験片として用意した。繊維の引き抜き速度は0.03mm/minとした。

図1にMD法による界面せん断強度の結果を示す。PPを用いた場合に比べ、MAPPを用いることで、界面せん断強度は約477%向上し、界面接着性が向上することが明らかとなった。

(1-2) 含浸特性

CF/PPおよびCF/MAPP連続繊維強化熱可塑性樹脂複合材料を成形し、成形品の含浸評価を行い、含浸特性と界面せん断強度の関係について検討した。複合材料の成形に用いた中間材料として、Micro-Braided yarn (MBY)

を採用した。丸打組機を使用して、炭素繊維体積含有率が40%となるように、中心糸として炭素繊維を長手方向に1本挿入し、樹脂繊維12本を組糸として、樹脂繊維がPPとMAPPの2種類のMBYを作製した。作製したMBYを成形するため金属フレームに32回巻き取った。予め成形温度まで加熱しておいた金型に配置し、成形圧力を10MPa、成形温度を190°C、成形時間を5、20、40minと変化させ、成形品を作製した。得られた試験片は20×200(mm)の一方方向繊維強化平板である。

図2にCF/PPおよびCF/MAPP一方方向材成形品の断面写真と、成形時間増加に伴う樹脂の含浸の進展について示す。図中の繊維束内の黒色の領域は未含浸領域である。PP、MAPP共に成形時間が長くなることで、未含浸領域は減少するが、MAPPの場合、PPと比べ未含浸領域が大きい。図3にCF/PPおよびCF/MAPP一方方向材成形品の断面観察結果から得られた未含浸率と成形時間の関係を示す。成形時間の増加にともない、未含浸率は減少しているが、MAPPは未含浸率が高く、強化繊維に対するぬれ性がPPに比べ低いと考えられる。そこで、炭素繊維に対する樹脂のぬれ性を評価するため、接触角を測定した。図4にCF/PPとCF/MAPPの測定した接触角の写真を示す。それぞれ接触角はCF/PPは26°、CF/MAPPは96°となり、MAPPを用いる事で、ぬれ性は低下したと言える。この結果から、ぬれ性の違いが含浸特性に影響を与える事が示唆される。マレイン酸変性処理を施す事で、繊維/樹脂界面の接着性は向上するが、炭素繊維とのぬれ性が悪くなり、含浸特性が低下したと考えられる。

(1-3) 表面処理の検討

含浸性の向上を図るため、低分子量PPおよびPP-emulsion塗布した炭素繊維を用いた。図5に、表面処理を施した炭素繊維強化複合材料の曲げ強度を示す。PP-emulsionを塗布した炭素繊維表面に塗布することで、CF/PPの界面せん断強度が増加し、力学的特性が大きく改善されることが明らかとなった。CF/MAPPの場合、界面せん断強度は低下するが、含浸特性が向上することで、力学的特性が向上することが明らかとなった。このことから、界面接着性および含浸特性の両方を考慮する必要があると言える。

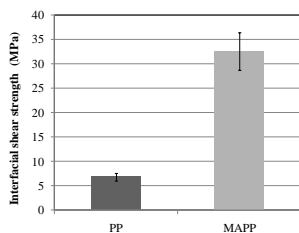


図1 MD法による界面せん断強度の結果

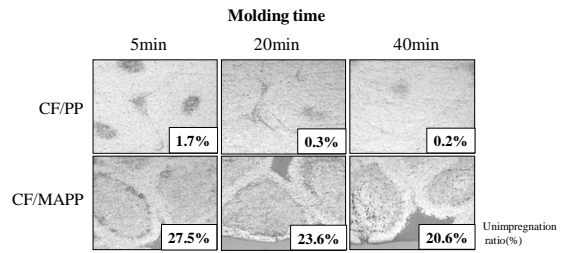


図2 一方方向材成形品の断面写真

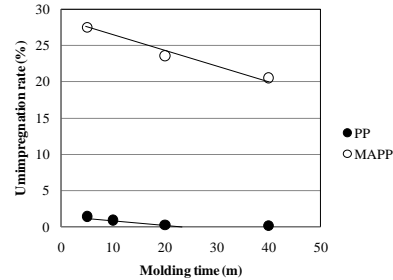


図3 未含浸率と成形時間の関係

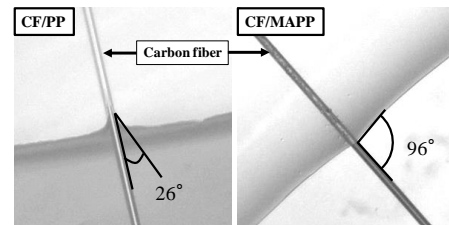


図4 接触角

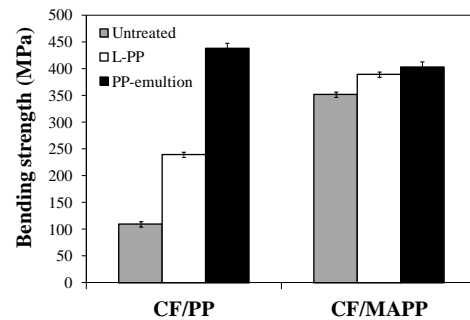


図5 表面処理と曲げ強度

(2) ホモのPP樹脂は含浸性に優れるが、炭素繊維との界面接着性が低い。一方、PP樹脂に対してマレイン酸変性処理(MAPP)を行う事で、界面接着性は向上するが、含浸特性が低下する。上記(1)と同じ材料系に対して、PP繊維およびMAPP繊維を用いてIn-situポリマーブレンドをおこなうことにより、界面接着性およびぬれ性の向上を同時に達成することを目的とした。

図6に本研究で使用した繊維状中間材料を示す。連続繊維強化熱可塑性樹脂複合材料の高含浸性中間材料として組物技術を用いて強化繊維の周りに樹脂繊維を組んだMicro Braided Yarnを採用した。組物技術を用いると、複数の繊維を同時に使用するこ

とができ、またその位置を変えることが可能である。図7に示すように、役割の異なる2種類の繊維を用いて Micro Braided Yarn を作製し、モルフォロジー、界面特性評価、含浸性評価を実施した。比較のため、芯鞘構造を有する樹脂繊維や、予めブレンドした樹脂を紡糸した繊維と比較した。

図8に各試験片の曲げ強度を示す。PP 繊維および MAPP 繊維を用いて In-situ ポリマーブレンドをおこなうことにより、界面接着性およびぬれ性の向上を同時に達成することが可能となった。In-situ ポリマーブレンド手法を用いることにより単に2種類の樹脂が混合した特性が得られるわけではなく、それぞれの繊維の配置によりモルフォロジーが異なり、最適な配置を選択することが重要であることが示唆された。

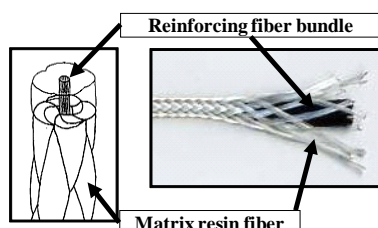


図6 Micro-braided Yarn

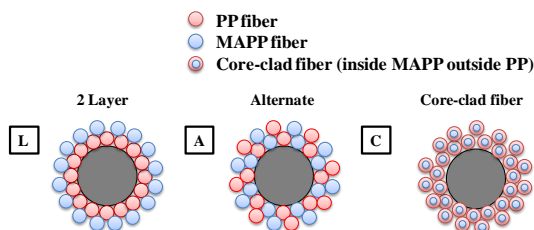


図7 In-situ ポリマーブレンド

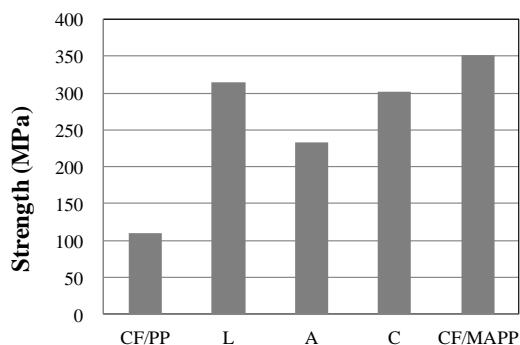


図8 繊維配置と曲げ強度

(3) 熱硬化性樹脂複合材料、熱可塑性樹脂複合材料ともに、成形条件が界面特性に影響を及ぼし、成形品の力学的特性に影響を与える、ということが明らかになってきている。しかし、従来からおこなわれてきた単繊維を取り出して行う界面評価方法では、成形条件の影響を受けて形成された成形品内の界面相(In-situ 界面と称する)の評価は困難である。

本研究の目的は、連続繊維強化熱可塑性樹脂複合材料における In-situ 界面評価手法の検討・確立である。そのため成形条件を変化さ

せ成形した熱可塑性樹脂複合材料(FRTP)を用いて、マイクロドロップレット試験、0° 方向および 90° 方向の曲げ試験の結果を比較・検討した。

(3-1) 実験方法

一方向材料を作製するにあたって、強化繊維として炭素繊維(T700-12k-60E, 800tex, 東レ(株)製)、母材樹脂繊維としてポリエーテルイミド(PEI)繊維を混織した、繊維状中間材料である混織糸を使用した。油圧式プレス機を用いて金型への加熱、材料への加圧、冷却の手順で所定のプレス条件(温度、加圧時間、圧力)にて成形を行った。

単繊維を用いた界面評価手法を検討するため、マイクロドロップレット試験を行った。温度条件が界面特性におよぼす影響を検討するため、ホットプレートの設定温度を 420°C、440°C、460°C、480°C の4段階に変化させた。

成形温度の違いが成形品の力学的特性に及ぼす影響について検討するため、0° 方向繊維に沿って切り出した試験片を用いた3点曲げ試験(0° 曲げ試験と称する)を行った。試験結果から得られた応力-ひずみ線図より、0° 曲げ試験における初期破壊応力、初期破壊ひずみを求めた。0° 曲げ試験における初期破壊は界面破壊であるとみなし、得られた初期破壊応力が界面特性を反映していると考え、界面評価法の一つであるとした。

繊維に直交方向に力を加えることで、界面で破壊が発生するため、90° 方向の曲げおよび引張試験結果は界面特性を反映していると言われている。界面特性を評価するため、90° 方向に切り出した試験片を用いた3点曲げ試験(90° 曲げ試験と称する)を行った。

(3-2) 結果および考察

図9に炭素繊維と PEI 樹脂を用いたマイクロドロップレット試験による界面強度と温度の関係を示す。温度の上昇に伴い界面強度が線形的に増加することが確認できた。これより成形温度が界面強度に与える影響について、単繊維を用いて評価できる可能性が示唆された。

図10に0° 曲げ試験より得られた初期破壊ひずみ、初期破壊応力を示す。初期破壊応力については、強度と同様に未含浸領域が存在しなければ一定となり、初期破壊ひずみについては成形温度の増加に伴い線形的に増加しているのが分かる。

90° 曲げ試験より得られた曲げ強度と成形温度の関係を図11に示す。成形温度の上昇に伴い90° 方向の曲げ強度が線形的に増加することが確認できた。次に、90° 曲げ試験後の破面の SEM 写真の一例として図12(a)に成形温度 330°C の SEM 写真を、図12(b)に成形温度 390°C の SEM 写真を示す。330°C で成形した試験片の繊維表面には樹脂が付着していないのに対し、390°C で成形した試験片の繊維表面には樹脂が付着しているのが分かる。90° 曲げ試験では炭素繊維と直交

方向に力が加わるため繊維含有率、繊維の強度は関係せず、樹脂の強度と樹脂と繊維の界面強度が支配的であると考えられるため、成形温度の増加に伴い界面強度が増加したと考えられる。

図 1 3 に異なる界面評価手法により得られた界面特性間の相関関係の一例として、初期破壊ひずみと 90° 曲げ試験による曲げ強度の関係を示す。90° 曲げ強度が大きいほど得られる初期破壊ひずみが大きく、異なる界面評価手法により得られた界面特性間に相関関係があることが分かる。

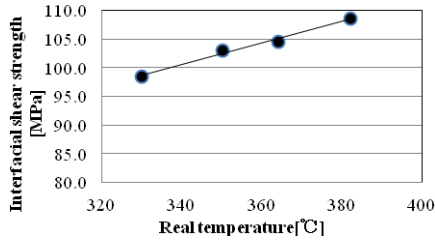


図 9 マイクロドロップレット試験による界面強度と温度の関係

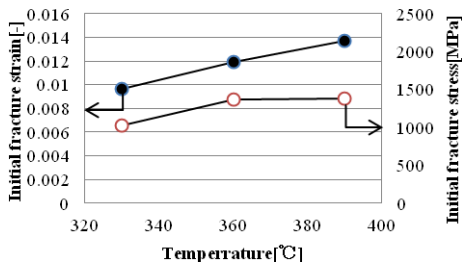


図 10 初期破壊ひずみおよび応力 (0°)

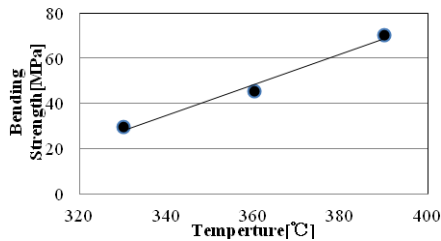
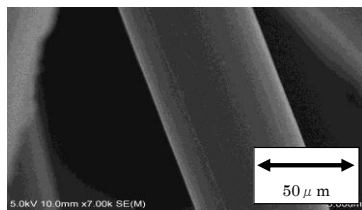
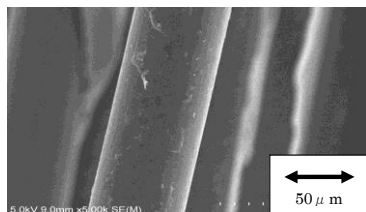


図 11 曲げ強度と成形温度の関係 (90°)



(a) SEM photograph of 330°C specimen (×7000)



(b) SEM photograph of 390°C specimen (×5000)

図 12 90° 曲げ試験後の破面の SEM 写真

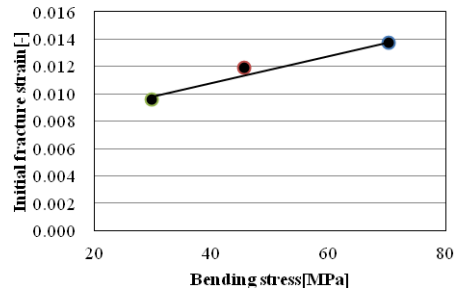


図 13 界面特性間の相関関係の一例

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 6 件)

①連続繊維強化熱可塑性樹脂複合材料の In-situ 界面評価に関する研究、仲井朝美 他、59th FRP CON-EX2014 講演会、2014 年 10 月 2 日、3 日、京都工芸繊維大学 (京都府・京都市)

②連続繊維強化熱可塑性樹脂複合材料の含浸性および界面特性制御、仲井朝美、第 57 会高分子年次大会 (招待講演)、2014 年 05 月 30 日、名古屋国際会議場 (愛知県・名古屋市)

③Development and Processing of Intermediate Material for Continuous Fiber, 19th International Conference on Composite Materials, A.Nakai 他, July 28 – August 2, 2013, Montreal, Canada

④FRTP 成形用繊維状中間材料の開発および加工に関する研究、仲井朝美 他、プラスチック成形加工学会第 24 回年次大会、2013 年 05 月 21 日～2013 年 05 月 22 日、タワーホール船堀 (東京都・江戸川区)

⑤連続繊維強化熱可塑性樹脂複合材料の界面特性と含浸性、仲井朝美 他、第四回日本複合材料合同会議、2013 年 03 月 07 日～2013 年 03 月 09 日、東京大学 (東京都・文京区)

⑥Cooperative relationship between interfacial and impregnation state on continuous fiber reinforcement thermo- plastic composites, Asami Nakai, Inter- face 21 (招待講演)、2012 年 08 月 06 日～2012 年 08 月 08 日、京都工芸繊維大学 (京都府・京都市)

[図書] (計 1 件)

①編集委員長 西敏夫、エヌ・ティー・エス、高分子ナノテクノロジーハンドブック、252-256, 2014

[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 なし

6. 研究組織

(1)研究代表者

仲井 朝美 (NAKAI, Asami)

岐阜大学・工学部・教授

研究者番号：10324724