

CFRTP の低コスト成形加工技術の開発 (第2報)

熱可塑性樹脂エマルジョンによる炭素繊維中間材料の開発

池田慎哉, 山口翔大, 佐々木秀和^{*1}, 塚脇 聡, 松田亮治, 青山 進

Development of low-cost molding process of CFRTP II

Development of manufacturing process of CFRTP intermediate material by thermo-plastic resin emulsion

IKEDA Shin-ya, YAMAGUCHI Shota, SASAKI Hidekazu,
TSUKAWAKI Satoshi, MATSUDA Ryouji and AOYAMA Susumu

We made continuous carbon fiber prepreg tapes impregnated with soft nylon copolymer by dipped in nylon copolymer emulsion. To make a EMCF-laminated body, we mutually laminated those tapes and nylon matrix resins, and heated them with a compression molding press. Moreover, it turned out to have their physical property whose same degree of the bending strength, and 1.5-times impact strength characteristics compared with commercially available prepreg-compact. It was able to control the ratio of emulsion resin and matrix resin in the EMCF-composited by changing the volume content of emulsion resin of the EMCF-tape. In addition, we could make each material that had different static physical properties individually which kept high impact strength characteristics. Based on our analysis, we're going to continue research about mechanism of impact strength characteristics revelation.

連続炭素繊維トウへ、ナイロンエマルジョン樹脂(以下「EM 樹脂」と称する)を含浸した柔らかい熱可塑性エマルジョン処理 CF テープ (以下「EMCF テープ」と称する) を、ナイロンマトリックス樹脂 (以下「MR 樹脂」と称する) と交互積層し熱プレス成形した EMCF 成形体は、市販のプリプレグ成形体と同程度の曲げ強度と 1.5 倍程度の衝撃強度を有することがわかった。EMCF テープの EM 樹脂割合を変化させることで、EMCF 成形体中の EM 樹脂と MR 樹脂の比を制御し、高い衝撃強度を保ったまま静的物性の異なる材料を作り分けることができた。今後は、これらの知見をもとに衝撃強度発現メカニズムの解明などの研究を継続する予定である。

キーワード：炭素繊維複合材料，熱可塑性樹脂，耐衝撃性，中間材料，エマルジョン

1. 緒 言

炭素繊維(CF)は軽量かつ高強度(比重:CF1.75, 鉄7.8, 引張強さ:CF3.5GPa, 鉄0.6~1.0GPa)な素材であり、炭素繊維を強化材として用いた炭素繊維強化複合材料(CFRP)は、軽量化を要求される航空機部材では、かなり実用化が進み、例えば2011年に運用が開始されたボーイング787ではエンジンなどを除いた機体部分のほとんどがCFRPを中心とした複合材料でできている¹⁾。

同じく軽量化が要求される自動車関連産業でもCFRP部材の実用化に向けて様々な研究が行われており、特に熱硬化性CFRP(CFRTP)の欠点である成形に手間と時間がかかり成形コストが高くなるという問題を解決できる可能性のある熱可塑性CFRP(CFRTP)が注目されている^{2)~5)}。しかしCF本来の物性を発揮できる連続繊維CFRTP

は、成形工程で粘度の高い熱可塑性樹脂を含浸させることが難しいため、あらかじめ十分な量の樹脂を完全に含浸させたプリプレグを中間材料として用いることが多い⁶⁾。プリプレグは樹脂が完全に含浸しているため硬く⁷⁾積層などのハンドリングの自由度が低い。また樹脂の含浸は高コストな工程であるため材料コストが嵩むなど実用化に向けた課題が多い。汎用エンジニアリングプラスチックのナイロンを用いたCFRTPは耐衝撃強度に関する研究例が少なく、自動車部材への適用には不安を残す。

我々は前報で、高い成形性が期待される柔らかい中間基材であるEMCFテープについて報告した⁸⁾。このEMCFテープとMR樹脂を用いてプレス成形したEMCF成形平板は市販の熱可塑性プリプレグの成形平板と比べて高い耐衝撃性を示すことも併せて報告した。

このEMCF成形品の耐衝撃性についてさらに詳細な研究を行い、熱可塑性プリプレグ成形平板と比べて衝撃吸収エネルギーを1.5倍まで高めることができ、またEMCFテープのEM含有量を制御することで、高い衝撃吸収エネ

^{*1} 東部工業技術センター加工技術研究部

ルギーを保持したまま、静強度の異なる材料を作り分ける技術を開発したので報告する。

2. 実験方法

2.1 EM 処理条件の異なる EMCF テープの作成

図 1 に示す EM 処理装置にサイジング済みの炭素繊維トウ（三菱レイヨン(株)製 TR50S15L）のボビン 8 本を仕掛け、引き揃えながら樹脂含有量 40% の共重合ナイロン樹脂 EM を満たした含浸槽に浸漬し、絞りローラーで絞った後、熱風乾燥炉で乾燥し、冷風で冷却後巻き取り、EMCF テープを作成した。

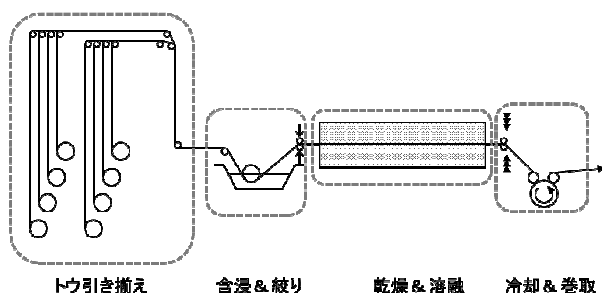


図 1 EM 処理装置の構成図

本装置の絞りローラー部は図 2 に示すように、デジタルマイクロメーターでローラー隙間を変化させることができる。またローラーはシリコンゴム製であり、接触した状態からさらに絞り込んで圧力をかけることが可能である。

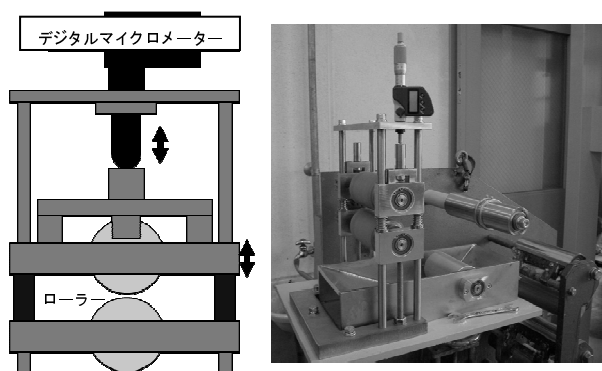


図 2 EM 含浸槽と絞りローラー

本研究で用いた EMCF テープの作成条件は以下のとおりである。

処理速度は毎分 100cm、熱風乾燥炉内の温度は 140℃、絞りローラーの絞り量を変化させる条件は、上下のローラーが軽く接触した状態を 0.00mm として、ローラー隙間を -0.15, 0.00, 0.15mm の 3 通りとした。またローラー隙間 -0.15mm をとした時に、樹脂含有量 20% のエマルジョンでも EMCF テープを作成した。

2.2 EM 処理条件の異なる EMCF テープの成形

2.1 で作成した EMCF テープと MR 樹脂としてナイロン染色堅牢度試験用添付白布をフィルムスタッピング成形と同様の方法で 240×240mm、8 層に交互積層した。最外層は EMCF テープとし、繊維方向は $[0]_8$ とした。この EMCF 積層体を 250×250×1.0mm の平板を成形できる閉鎖型の金型に設置し、235～250℃、6MPa の成形条件で 8 分間熱プレスし、その後金型温度が 100℃ 以下になるまで放冷し EMCF 成形平板を取り出した。EMCF テープから EMCF 成形平板までの成形フローを図 3 に示す。



図 3 EMCF 成形平板を成形するフロー

この成形平板からウォータージェット切断機で 60×10×1.0mm の $[0]_8$ の試験片を切り出し、70℃で 24 時間乾燥させた後、支点間距離 40mm、試験速度 5mm/min の条件で JIS K7074 に準拠した三点曲げ試験を行った。

同様に $[0/90]_{28}$ 成形平板を作成し、ウォータージェット切断機で 120×120×1.0mm の試験片を切り出し、75℃で 24 時間乾燥させた後、落錘衝撃試験を行った。試験は耐衝撃性試験機（東洋精機製作所(株)GRAPHIC IMPACT-TESTER B）を用い、ホルダー径 76mm、ストライカー径 12.7mm、ウェイト重量 6.5kg、落下高さ 100cm の設定で行った。

2.3 種々の樹脂系列のメルトフローレート（MFR）測定

実験に用いたナイロン 6 および EM 中の共重合ナイロンの MFR を、JIS K7210 の方法でセミオートメルトインデクサー（東洋精機(株)製 2A）を用いて測定した。

3. 実験結果と考察

3.1 EM 処理条件の異なる EMCF テープ

絞りローラー隙間と EM 濃度を変えて 200 分の EM 処理で 200m の EMCF テープを作成した。得られた EMCF テープの EM 含量、厚さ、幅は表 1 のようになった。

表 1 EM 処理条件と EMCF テープの性状

試料 記号	ローラー 隙間 (mm)	EM 濃度 (%)	EM 含量 (wt%)	厚さ (mm)	幅 (mm)
EM-A	0.15	40	17.7	0.24	41.8
EM-B	0.00	40	9.4	0.16	51.6
EM-C	-0.15	40	7.5	0.15	53.3
EM-D	-0.15	20	4.3	0.15	48.3

どの条件の場合も、得られた EMCF テープは厚さが±10～20%程度、幅が±2～5%程度の場所によるばらつきがあったが、EM 含有量はほとんどばらつきがなかった。厚さのばらつきはEMCFテープ表面の気泡状の突起の影響が大きく、これは EMCF テープ作成時の乾燥炉内でエマルジョンの水分が突沸するために生じると考えている。

EM 濃度が同じであれば、ローラー隙間が小さいほど EM 含有量と厚さは小さくなり、幅は大きくなることがわかった。EM 濃度を半分にすると EM 含有量はさらに小さくなったが、厚さは変化せず、幅はむしろ小さくなった。これは EM 濃度が薄く水分量が多いために集束効果が大きくなったためと考えている。

EMCF テープの場所による性状やばらつきは、EM 処理条件が同じであればほぼ同じであり、またバッチ間でのばらつきはほとんどなく、望みの性状の EMCF テープを再現よく作成できる技術が確立できた。

3.2 EM 処理条件の異なる EMCF テープの成形

3.1 で得られた EMCF テープをナイロン布と交互積層すると、その EMCF 積層体中の CF、EM、MR の含量の計算値は表 2 のようになる。

表 2 EM 含有量の異なる EMCF 積層体中の成分比

試料記号	CF 割合 (vol%)	EM 割合 (vol%)	MR 割合 (vol%)	EM/(EM+MR) (%)
EM-A	56	19.0	25	43
EM-B	58	9.5	32	23
EM-C	58	7.5	34	18
EM-D	63	4.4	33	12

この EMCF 積層体を 2.1 に示した条件で成形した。得られた EMCF 成形体の炭素繊維含有率 (Vf) の計算値と実測値を表 3 に示す。

表 3 EMCF 成形体の Vf

試料記号	Vf 計算値 (vol%)	Vf 実測値 (vol%)
EM-A	56	66
EM-B	58	67
EM-C	58	68
EM-D	63	71

成形に用いた金型は図 4 のような断面の閉鎖型定容量プレス金型であるが、立壁のクリアランスが 1mm と大きいため、成形時にワークの一部が系外に流出してしまった。その際、CF と比べて流動性の高い樹脂成分が主に流出したため、Vf 実測値が理論値より高めになったと考える。



図 4 EMCF 積層体成形用金型の断面図

3.3 EM/MR 比の異なる EMCF 成形体の物性

3.2 で得られた EMCF 成形体[0/90]_{2s}の 3 点曲げ試験と、EMCF 成形体[0/90]_{2s}の落錘衝撃試験全吸収エネルギーを表 4 に示す。比較のために市販のナイロン 6 系プリプレグ成形体 (Vf=50%) の 3 点曲げ試験カタログデータと、落錘衝撃試験結果も示す。なお、全吸収エネルギーは試験片の厚さで除した J/mm とした。

樹脂成分における EM の割合が大きいほど曲げ強度は小さくなり、MR に比べて低融点で柔らかい EM によって複合材料の強度が低下することがわかった。しかし EM 率が 43%の EM-A でも市販の CFRTP の強度と比べて 20%程度の低下で抑えられている。

全吸収エネルギーは EM 率が一番小さい EM-D ではやや低いが、EM 率 18～43%の広い範囲で市販 CFRTP の 1.3～1.5 倍の高い衝撃吸収性能を示した。

表 4 EMCF 成形体の物性値

試料記号	EM 率 (EM/(EM+MR) (%)	曲げ強度 (MPa)	全吸収 E (J/mm)
EM-A	43	1124	11.82
EM-B	23	1231	10.62
EM-C	18	1472	12.15
EM-D	12	1569	8.93
市販 CFRTP	—	1379	8.11

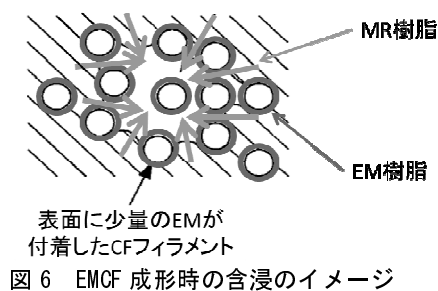
試料記号	EM 率 (%)	断面写真 (EMCF 成形体の厚さ 1 mm)
EM-A	43	
EM-B	23	
EM-C	18	
EM-D	12	

図 5 EMCF 成形体の断面写真

EMCF 成形体[0/90]_{2s}の断面写真を図 5 に示す。この断面写真より、EM 率が最も高い EM-A は EM-B、C に比べ層間の乱れが大きいことがわかる。これは融点が低く成形温度での粘度が非常に低い EM の含有量が多いため、EMCF 層の自由度が高くなったためと考える。これらの断面の乱れは熱プレス成形条件を調整することで減少させることができると考えられる。

3.4 EMCF 成形体の物性発現の考察

市販のプリプレグの Vf は 50～60%程度のことが多いため、プリプレグを中間体として用いる場合は、それ以上の Vf の成形体を作るとは難しいが、EMCF 成形体は表 3 に示したように 70%程度の高い Vf を実現できている。これは EMCF テープの CF 表面に MR と相溶性の高い EM が分散しているため、MR 樹脂の含浸が促進されるため、過剰な MR がなくても容易にボイドなどの成形欠陥がなくなるためと考える。EMCF 積層体の成形時の含浸のイメージを図 6 に示す。



落錘衝撃試験の衝撃吸収エネルギーは、図 7 に示す SS 曲線の面積に相当するため、硬くて粘りがある材料であれば大きくなる。EMCF 成形体は硬い MR と柔らかい EM の 2 つの樹脂を含んでいるため、MR による硬さと EM による柔らかさの両方の性能が出て衝撃吸収エネルギーが高い値となった可能性がある。

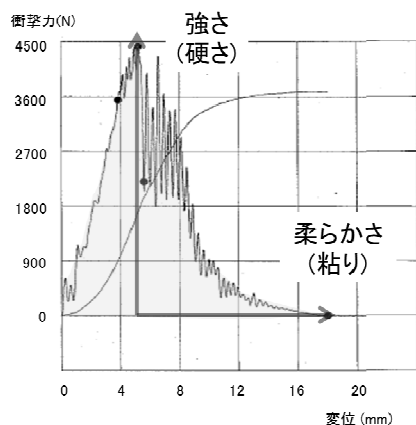


図 7 衝撃全吸収エネルギーのイメージ

これらの衝撃吸収エネルギーの発現の詳細なメカニズムは、今後の研究で明らかにしていく予定である。

4. 結 言

EM 処理装置の改良を行い、望みの性状の EMCF テープを再現よく作り分ける技術を確認した。前報よりも品質の向上した EMCF テープを用いた EMCF 成形体では市販のプリプレグ成形体と比べて 1.3～1.5 倍の衝撃吸収性能を有することを見出した。また EMCF テープの EM 含有量を制御することで、幅広い組成において衝撃吸収性能の高い CFRTP 材料を作ることができた。

今後は、衝撃吸収メカニズムの解明や EM 処理および EMCF 成形技術の向上を行い、実用化へつながる研究開発を行っていく予定である。

文 献

- 1) ボーイング社 web サイト : <http://www.boeing.jp/> ヒシネス部門-紹介/ボーイング民間航空機部門 /787 型機の概要
- 2) 田中和人, 正部祐季, 片山傳生: 単繊維引抜き試験による炭素繊維_ポリアミド樹脂界面の破壊特性評価, 材料, 58(7), 635-641 (2009).
- 3) 田中和人ほか 4 名: 樹脂不織布付多軸多層クロスを用いた CFRTP の電磁誘導加熱プレス成形, 材料, 58(7), 642-648 (2009).
- 4) 田中和人, 柏原 仁, 片山傳生: 連続炭素繊維強化ポリカーボネート樹脂基複合材料の真空高速圧縮成形とその機械的特性評価, 材料, 60(3), 251-258 (2011).
- 5) 橋本雅弘, 岡部朋永, 西川雅章: 単糸分散炭素繊維による熱可塑性プレス基材の開発とその力学特性評価, 日本複合材料学会誌, 37(4), 138-146, (2011).
- 6) (社)日本機械工業連合会, (財)次世代金属・複合材料研究開発協会: 平成 19 年度 熱可塑性樹脂複合材料の機械工業分野への適用に関する調査報告書, 2008, p. 17-23.
- 7) (社)日本機械工業連合会, (財)次世代金属・複合材料研究開発協会: 平成 19 年度 熱可塑性樹脂複合材料の機械工業分野への適用に関する調査報告書, 2008, p. 22.
- 8) 田上真二ほか 3 名: 広島県立総合技術研究所東部工業技術センター研究報告, 26, 1-4 (2013).