

Roll Forming of CFRTP Prepreg and Evaluation of Its Mechanical Property

Kazuto TANAKA^{*}, Ryuma SUKENA^{**}, Syota MIZUNO^{**} and Tsutao KATAYAMA^{***}

(Received July 10,2014)

Carbon Fiber Reinforced Thermoplastics (CFRTP) in which thermoplastic resin were used for the matrix have been expected to reduce the weight of cars since they are superior in specific strength, specific rigidity, productivity, and recyclability. In general, the thermoplastic resin is higher in viscosity than the thermoset resin. Therefore, to impregnate the thermoplastic resin into the reinforcing fibers is becoming a serious issue in molding of CFRTP. From these reasons, CFRTP forming is usually divided into two processes; one is the impregnation process of the resin to reinforcing fibers to produce prepreg sheet and the other is molding process by using the prepreg sheet. In the method of supplying the resin in producing prepreg, non-woven fabric of matrix resin has been expected to shorten the manufacturing time and reduce cost. For the process of producing prepreg, roll forming method has advantages of a continuous process compared to a compression press molding process. In this study, prepreg sheets of CFRTP were produced by using the roll forming method and the effects of process conditions, such as the fiber direction, the roll forming process, the number of times of passing through the roll, the type of resin, and pre-heating temperature, on the impregnating properties of resin and the mechanical properties of prepreg were investigated.

Key words : CFRTP , roll forming, Polyamide 6, prepreg, void content

キーワード : 炭素繊維強化熱可塑樹脂複合材料, ロール成形, ポリアミド6, プリプレグ, ボイド率

CFRTP プリプレグのロール成形とその機械的特性評価

田中和人, 祐名竜馬, 水野翔太, 片山傳生

1. はじめに

熱可塑性樹脂をマトリックスに用いた CFRTP(Carbon Fiber Reinforced Thermoplastics)は高比強度, 高比剛性を有し, 生産性, リサイクル性に優れるため, 自動車の軽量化に貢献できるとして, その利用が期待されている^{1,2)}. 熱可塑性樹脂は, 一般的に, 熱硬化性樹脂と比べて粘度が高く, 樹脂を繊維束内部に含浸させることが難しい. したがって, 連続繊維強化 CFRTP では, 樹脂含浸プロセス

と成形プロセスを分離して, あらかじめ樹脂を含浸させたプリプレグや積層板を製造した後, 二次加工として成形することが多い³⁾. プリプレグや積層板の製造における樹脂供給方法には, 熔融法⁴⁾, パウダーコーティング法⁵⁾, 不織布含浸法^{6,7)}等がある. その中でも, 不織布含浸法は製造時間の短縮や, コストの削減が望めることから利用の拡大が期待されている. 一方, 製造プロセスとしては, プレス成形等によるバッチ処理, あるいはダブルベルトや

* Department of Biomedical Engineering, Doshisha University, Kyoto

Telephone/Fax:+81-774-65-6408 E-mail:ktanaka@mail.doshisha.ac.jp

** Graduate School of Life and Medical Sciences, Doshisha University, Kyoto

*** Department of Biomedical Engineering, Doshisha University, Kyoto

Telephone:+81-774-65-6403, Fax:+ 81-774-65-6825 E-mail:tkatayam@mail.doshisha.ac.jp

ロールを用いた連続成形方法が利用されている⁸⁾。その中でも連続的なプロセスであるロール成形法が望ましいとされているが、不織布含浸法を用いてロール成形したプリプレグ製造における樹脂含浸特性やプリプレグ自体の機械的特性は明らかになっていないのが現状である。そこで本研究では、ロール成形を用いた CFRTP プリプレグの製造諸条件として、ロール進行方向に対する繊維方向、ロールに通す工程、樹脂の種類、予備加熱温度、ロール通し回数が樹脂含浸特性およびその機械的特性に及ぼす影響を明らかにした。

2. 実験方法

2.1 供試材料

マトリックス樹脂には熔融粘度が異なる2つのポリアミド6樹脂(PA6, 宇部興産)を用いた。低粘度タイプ(1013FB)と超低粘度タイプ(1011FB)を目付50g/m²の不織布(クラレ試作品)に加工し使用した。PA6樹脂の融点は示差走査熱量計(DSC-60型, 島津製作所)を用いて測定し、低粘度タイプと超低粘度タイプの融点はそれぞれ209°C, 212°Cであった。

強化材にはFig. 1に示すPAN系炭素繊維のノンクリンプファブリック(NCF, 目付300g/m², 積層構成[0°/90°])を使用した。

2.2 ロール成形

ロール成形の概要をFig. 2に示す。一对のロールに対し、材料を通すType Aの方法と、材料をS字状に沿わせるType Bの二種類の方法を用いた。

供試材である炭素繊維NCFと樹脂不織布を積層し、いずれにおいても繊維体積含有率は V_f 45%とした。ロール送り出し方向が、NCFの最外層の0°材の方向と一致するように、強化材を2層、不織布10枚を用い、2層の強化材の間に4枚、強化材の外側に3枚の不織布を積層し、積層構成が[0°/90°]_sとなるように成形した。今回用いたNCFはポリエステル繊維のステッチで固定されている。ポリエステルの融点である260°Cを越えると、繊維の拘束がなくなるため、最外層の繊維方向が成形するプリプレグ

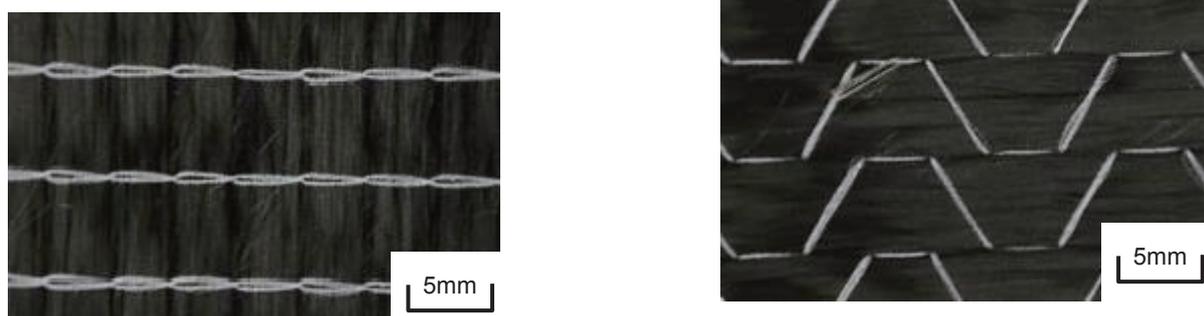
に影響を及ぼす可能性がある。そこで、最外層がロール送り出し方向と直角になるように材料をロールに通す[90°/0°]_sプリプレグも成形した。

Type A, Type Bのいずれの方法を用いた場合でも、ロール温度は250°C, ロール間の初期クリアランスは1.00mm, 送り速度は50mm/sとし、255°Cあるいは270°Cに設定したヒーターに材料を通し、予備加熱した後、ロールに通すというプロセスを、ロール間のクリアランスを1.00mmから0.05mmずつ小さくして繰り返した。成形条件をまとめたものをTable 1に示す。試験片の名称は、Type A, Bの方法を用いたものはそれぞれA, Bと略し、後に付ける1と2は予備加熱温度がそれぞれ255°C, 270°Cであることを示し、樹脂の種類は()の中に樹脂品番の4つ目の数字を用いて示すこととした。つまり、低粘度タイプ(1013FB)では(3), 超低粘度タイプ(1011FB)では(1)となる。ロールへの通し回数はクリアランスを変更するごとに一回とし、樹脂の種類後に数字で示している。ただし、A2(1)10だけは、最終のクリアランス間隔である0.75mmのロールに対して5回通した。

成形時のプリプレグ内部の温度履歴は、K型熱電対およびポータブルマルチロガー(ZR-RX40, OMRON)を用いて測定した。熱電対による測定箇所は積層したプリプレグの厚さ方向の中心部とした。

2.3 プリプレグの加熱・冷却試験

ロール出口でのプリプレグの加熱・冷却過程を模擬するために、ホットプレス成形により成形したプリプレグの加熱・冷却試験を行った。2.1に示した炭素繊維NCFと超低粘度タイプのPA6樹脂不織布を用いてホットプレスにより繊維含有量が V_f 45%となるように、Table 2に示す条件でプリプレグを成形した(HPと称する)。その後、本材料を無負荷にて270°Cで360秒保持し、冷却した(HPR)。



(1) 0° layer surface

(2) 90° layer surface

Fig. 1. Non-Crimp-Fabric.

Table 1. Roll forming conditions of CF/PA6.

Specimen	Roll Type	Resin type	Preheating temperature [°C]	Number of passing [Times]	Final clearance [mm]	Number of passing of final clearance [Times]
A1(3)6	A	Low viscosity	255	6	0.75	1
A1(1)6	A	Super low viscosity	255	6	0.75	1
A2(1)2	A	Super low viscosity	270	2	0.95	1
A2(1)4	A	Super low viscosity	270	4	0.85	1
A2(1)6	A	Super low viscosity	270	6	0.75	1
A2(1)7	A	Super low viscosity	270	7	0.70	1
B2(1)6	B	Super low viscosity	270	6	0.75	1
A2(1)10	A	Super low viscosity	270	10	0.75	5

Table 2. Press molding condition and heating and cooling of CF/PA6.

Specimen	Press molding condition			Heating and cooling condition of press molded prepreg		
	Molding temperature[°C]	Pressure [MPa]	Molding time[s]	Heating temperature[°C]	Heating time[s]	Cooling time[s]
HP	270	2	60	-	-	-
HPR	270	2	60	270	360	30

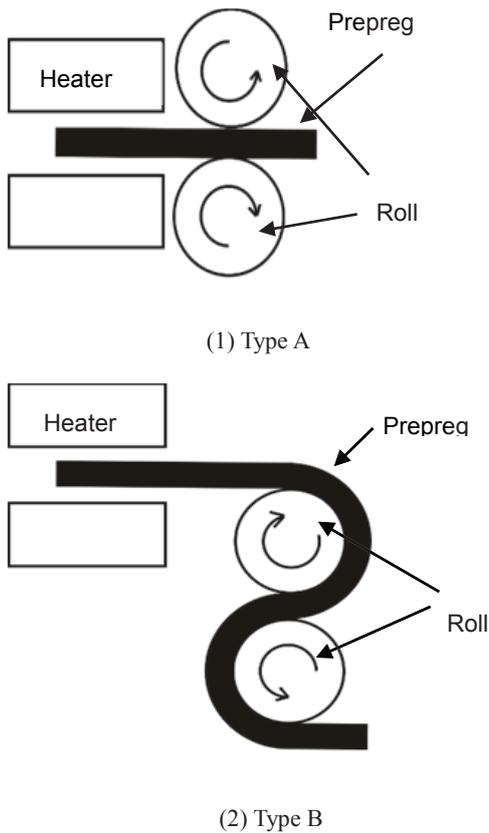


Fig. 2. Schematic drawing of two types of roll forming.

2.4 断面観察およびボイド率測定

成形したプリプレグのボイド率は、断面の共焦点顕微鏡(Optelics, H1200, Lasertec)観察により評価した。断面の三次元画像から、ボイド部は凹部として抽出することが出来る。そこで、断面全体のピクセル数とボイドのピクセル数を算出し、その比率をボイド率と定義した。

2.5 引張試験

JIS-K7164を参照して、プリプレグから切り出した短冊形試験片(長さ170mm×幅10mm)に対して、標点間距離を50mmとして、万能精密試験機(オートグラフAG-100kN, 島津製作所)を用いて、試験速度を1mm/minに設定し、引張試験を実施した。なお、試験片の標点間伸びは、ビデオ式非接触伸び計(DVE-201, 島津製作所)により計測した。

3. 実験結果および考察

3.1 プリプレグに及ぼす加熱冷却過程の影響

ホットプレス成形により成形したプリプレグ(HP)と、このプリプレグに対して加熱・冷却試験を行ったプリプレグ(HPR)の断面をFig. 3に示す。HPではボイドは見られないのに対して、HPRでは、矢印に示すようなボイドが多数見られ、HPと比べて厚さが10%厚くなった。つまり、ボイドのないプリプレグに対して、無負荷状態で加熱・冷却処理を行うと、プリプレグが膨張し、ボイドが発生する事がわかる。

3.2 成形性評価

A2(1)6の条件で成形した $[0^\circ/90^\circ]_s$ と $[90^\circ/0^\circ]_s$ プリプレグの表面観察結果をFig. 4に示す。いずれも大きなうねりなどの繊維の乱れは見られず、ロール送り出し方向と最外層の繊維方向にかかわらず、繊維の乱れの少ないプリプレグが成形できていることがわかる。

A2(1)7の条件で成形したプリプレグの表面観察結果をFig. 5に示す。A2(1)7の条件では成形終了時、繊維が流れ出しているのに対し、A2(1)6の条件では、写真は省略するが、繊維が流れ出ることなくプリプレグを成形する事ができた。そのため、今回の成形条件では0.75mmがロールの最小クリアランスであることがわかる。

3.3 温度履歴測定

予備加熱温度が255°Cと270°Cのそれぞれの場合について、予備加熱からロール成形終了までのプリプレグ内部の温度を計測した結果をFig. 6に示す。材料が、予備加熱のヒーターからロールに達するまでの間、自然冷却により、予備加熱が255°Cのとき、材料内部の温度は223°Cまで低下し、予備加熱が270°Cのとき、252°Cまで低下した。今回の成形条件である、予備加熱温度が255°Cと270°Cのいずれの条件下でも、成形時の材料内部の温度は、マトリックスとして用いた超低粘度樹脂の融点である212°C以上となり、熔融状態でのプリプレグの成形が可能であることがわかる。

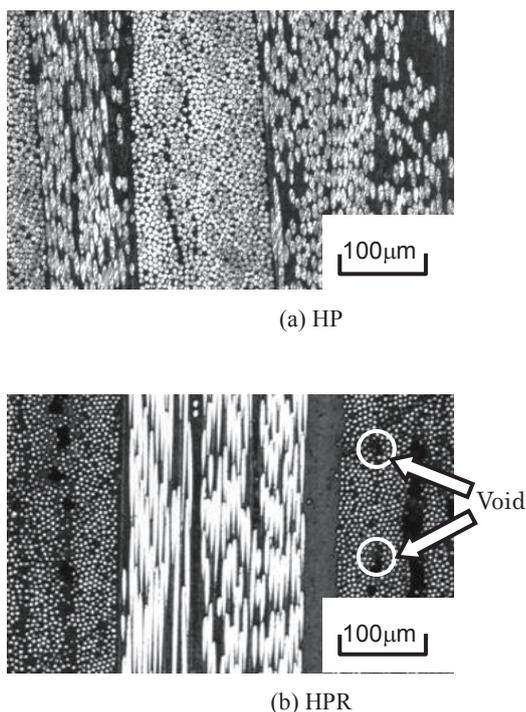


Fig. 3. Cross-section observation (Press forming).

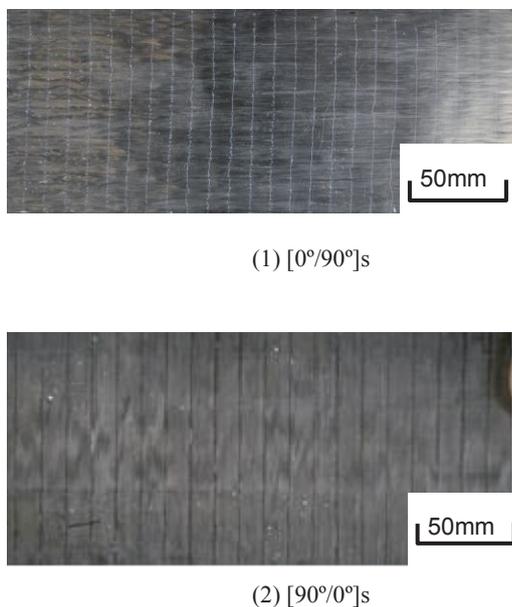


Fig. 4. Surface observation of A2(1)6.

3.4 断面観察およびボイド率測定

A2(1)2, A2(1)4, A2(1)6, A2(1)10 の条件で成形したプリプレグの断面を共焦点顕微鏡により観察

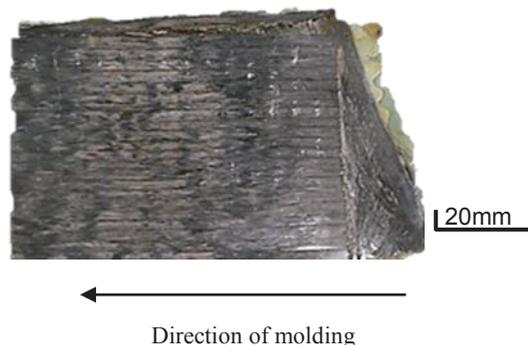


Fig. 5. Surface observation of prepreg for A2(1)7
(Final clearance=0.7mm).

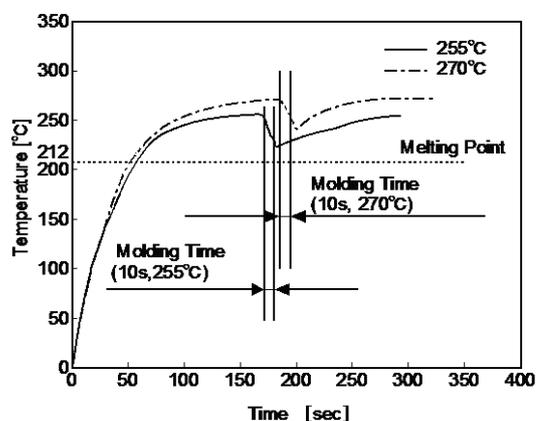


Fig. 6. Temperature history during the molding process.

した結果を Fig. 7 に示す。A2(1)2, A2(1)4, A2(1)6 とクリアランスを小さくすることで、中央の樹脂層厚さが減少すること、最終クリアランスを 5 回繰り返し通した A2(1)10 では、プリプレグ中央の樹脂層は明確でなくなることがわかった。共焦点顕微鏡により計測したボイド率を Fig. 8 に示す。A2(1)2, A2(1)4, A2(1)6 のボイド率は、8.3%, 5.6%, 3.1% となり、クリアランスを小さくすることで、ボイド率が小さくなり、樹脂の含浸が良好になっていることがわかる。

低粘度タイプを用いた A1(3)6 の条件下では、超低粘度タイプを用いた A1(1)6 と比べて 1.68 倍高いボイド率を示し、樹脂の熔融粘度が、プリプレグにおける樹脂の含浸挙動に大きく影響することがわ

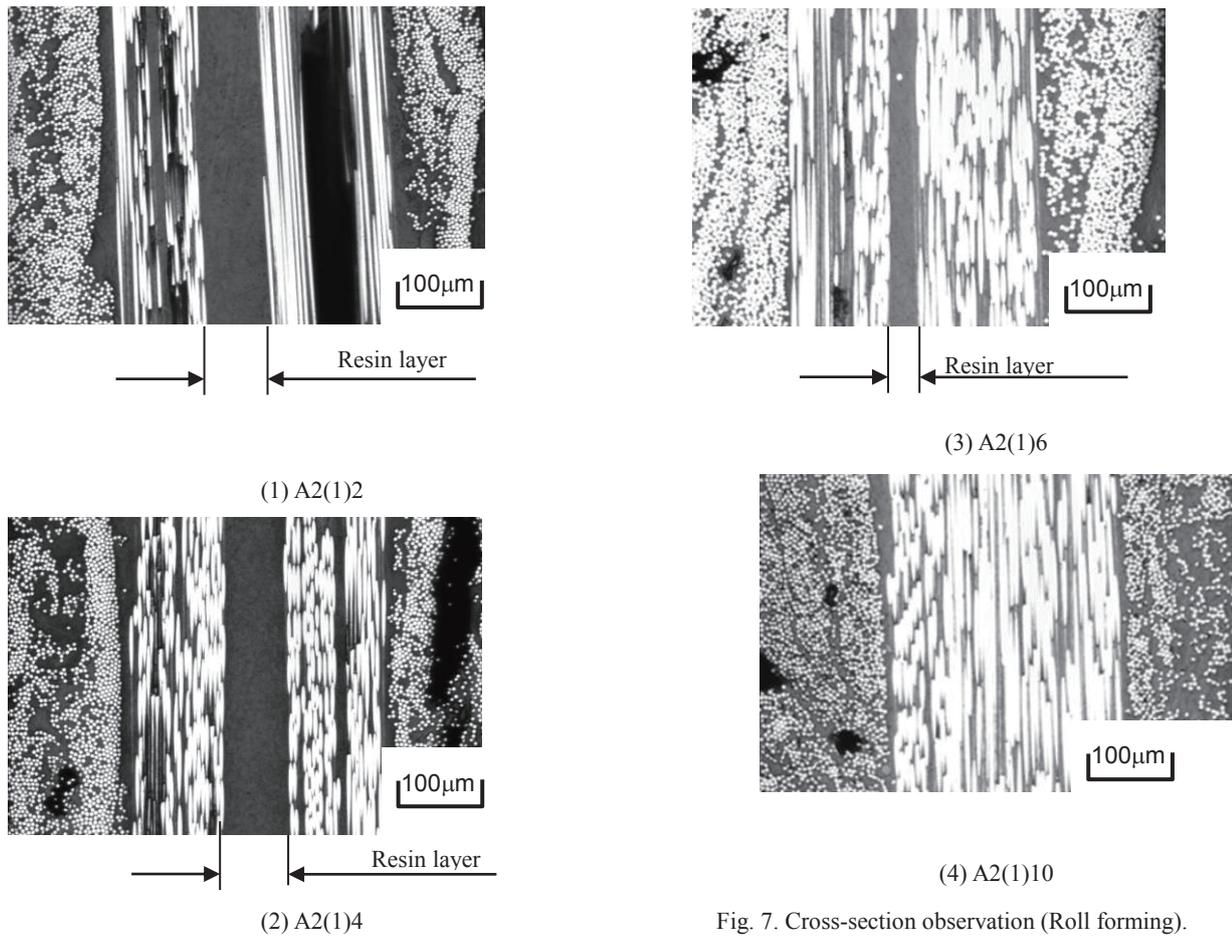


Fig. 7. Cross-section observation (Roll forming).

かる。

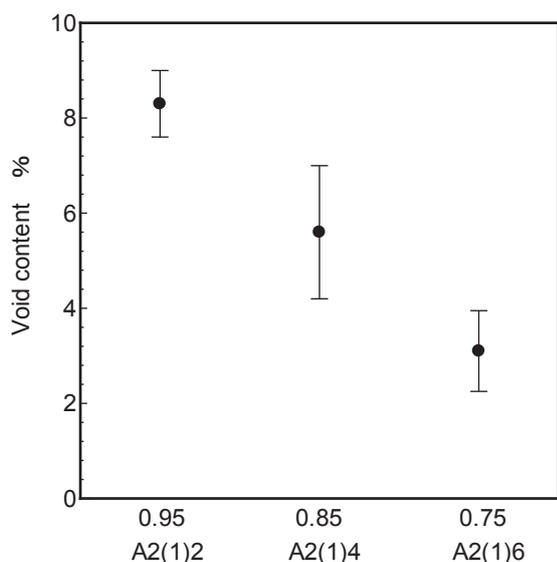
予備加熱温度が 255°Cである A1(1)6 の条件下では、予備加熱温度が 270°Cである A2(1)6 と比べて 1.61 倍高いボイド率を示し、予備加熱温度により、含浸特性が大きく異なることがわかる。また、ロールに材料を通す方法が Type A である A2(1)6 の条件下では、Type B である B2(1)6 と比べて 1.32 倍高いボイド率を示した。Type A のプリプレグの成形方法では、ロール接触長さの部分だけでの加熱と加圧により樹脂が含浸するのに対して、Type B では、ロールに沿わせているために、加熱・加圧される時間が長く、樹脂の含浸が促されたものと考えられる。

ロール通し回数が 6 回である A2(1)6 の条件下では、通し回数が 10 回である A2(1)10 と比べて 1.29 倍高いボイド率を示した。この 2 つの条件で成形したプリプレグの厚さは 0.85~0.82mm であり、最終

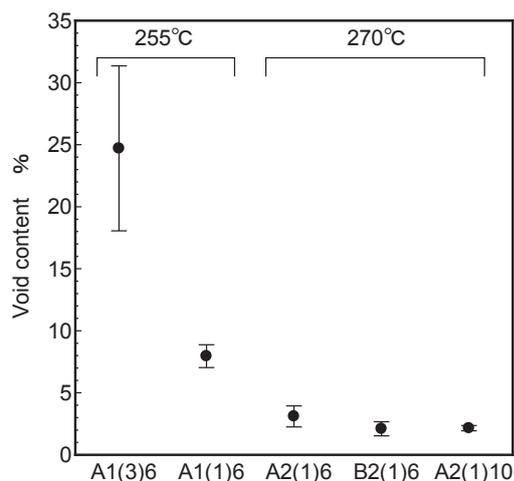
のロールクリアランスである 0.75mm よりも、プリプレグの厚さが大きくなった。3. 1 に示したように、無負荷状態で加熱・冷却処理を行うと本材料では、プリプレグが膨張し、ボイドが発生した。ここで示したロール成形法においてもロール出口を通過後の材料で同様な現象が生じ、プリプレグが厚くなったものと考えられる。本研究でのボイド率は 2.1%が最小であり、ボイド率を 0%にすることはできなかった。成形したプリプレグの厚さは最終ロールクリアランスよりも大きくなっていることから、ボイド率を低減させるためには、冷却時にも加圧することが必要と考えられる。

3.5 引張特性

引張試験により得られた弾性率および引張強度をそれぞれ Fig. 9, Fig. 10 に示す。低粘度タイプを用いた A1(3)6 と超低粘度タイプを用いた A1(1)6 の



(1) Difference of clearance



(2) Difference of molding conditions

Fig. 8. Void content.

弾性率, 引張強度を比較すると, A1(1)6の方がそれぞれ 1.06 倍, 1.20 倍高い値を示した。

予備加熱温度が 255°C である A1(1)6 と予備加熱温度が 270°C である A2(1)6 の弾性率, 引張強度を比較すると, A2(1)6 の方がそれぞれ 1.13 倍, 1.25 倍高い値を示した。

ロールに材料を通す方法が Type A である A2(1)6

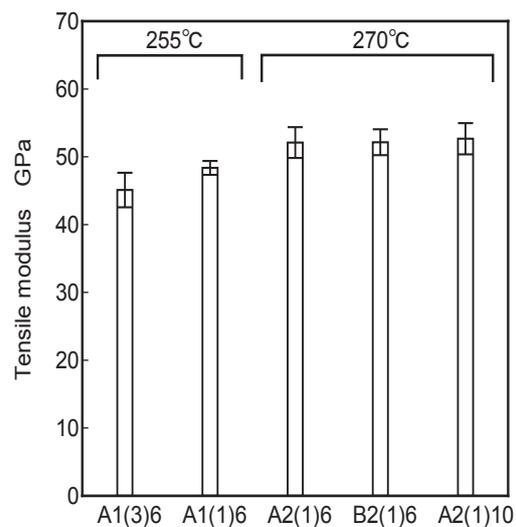


Fig. 9. Tensile modulus (Roll forming).

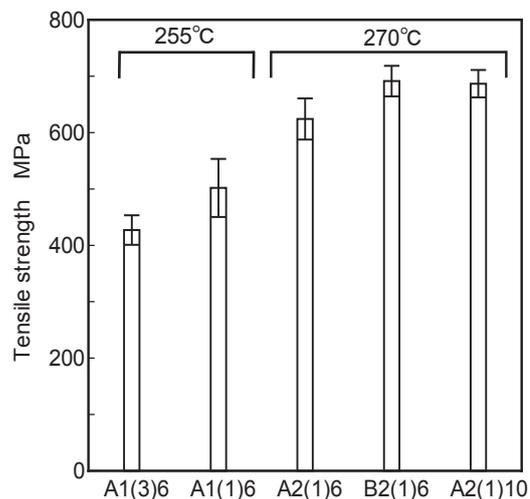


Fig. 10. Tensile strength (Roll forming).

と Type B である B2(1)6 の弾性率, 引張強度を比較すると, 弾性率には違いは見られなかったが, 引張強度は B2(1)6 の方が 1.11 倍高い値を示した。

通し回数が 6 回である A2(1)6 の条件下と通し回数が 10 回である A2(1)10 の弾性率, 引張強度を比較すると, 弾性率には違いは見られなかったが, 引張強度は A2(1)10 の方が 1.10 倍高い値を示した。

いずれも, Fig. 8 に示したポイド率の傾向と一致しており, 高い機械的特性を得るためには, さらなるポイド率の低減が必要であることがわかる。

4. むすび

不織布含浸法を用いたロール成形における諸条件として、ロールに通す工程、樹脂の種類、予備加熱温度、通し回数を取り上げ、これらがプリプレグの樹脂含浸特性および機械的特性に及ぼす影響を明らかにした。得られた知見を以下に示す。

- (1) S字状に材料をロールに沿わせる方法は、一對のロールに対し、材料を通す方法に比べ、ロール面に対してプリプレグの加熱・加圧面積が増加し、ボイド率が低くなり、引張強度は高くなった。
- (2) 超低粘度タイプの樹脂を使用することで低粘度タイプの樹脂と比べてボイド率が低くなり、引張強度は高くなった。
- (3) 予備加熱を 255°C から 270°C に上げることで、ボイド率が低くなり、引張強度は高くなった。
- (4) ロール通し回数を多くするとボイド率が低くなり、引張強度は高くなった。ただし、本条件ではクリアランスを 0.7mm まで小さくすると繊維に乱れが生じ、プリプレグを成形することができなかった。
- (5) 本研究のプリプレグの成形条件ではボイド率が 2.1% までのプリプレグが成形することができた。また、ロールに材料を通した後の冷却時に加圧することで、ボイド率が低くなる可能性があると考えられる。

参考文献

- 1) T. Suzuki and J. Takahashi, "Prediction of Energy Intensity of Carbon Fiber Reinforced Plastics for Mass-Produced Passenger Cars" The Ninth Japan International SAMPE symposium, **14** [9] (2005).
- 2) M. Reyne, "Composite Solutions Thermosets and Thermoplastics" JEC Publications, 209-210 (2006).
- 3) 米山猛, 寺岡達也, 増澤健太, 西原嘉隆, 長島重憲, 吉田春夫, "熱可塑性炭素繊維シートのプレス成形" 塑性と加工, **53** [613], 145-149 (2012).
- 4) R. L. Moyer, "Methods of Making Continuous Length Reinforced Plastic Articles" US3993726 (1976).
- 5) P. Mitschang, M. Blinzler and A. Woginger, "Processing

Technologies for Continuous Fibre Reinforced

Thermoplastics with Novel Polymer Blends" Composites Science and Technology, **63**, 2099 - 2110 (2003).

- 6) K. Tanaka, T. Katayama and K. Uno, "Eco-efficient Manufacturing Process of Fibre Reinforced Thermoplastic" WIT Transactions on the Built Environment, **97**, 203-210 (2008).
- 7) T. Katayama, K. Tanaka, T. Murakami and K. Uno, "Compression Moulding of Jute Fabric Reinforced Thermoplastic Composites Based on PLA Non-Woven Fabric", WIT Transactions on the Built Environment, **85**, 159-167 (2006).
- 8) A. Trende, B.T. Åström, A. Woginger, C. Mayer and M. Neitzel. "Modelling of Heat Transfer in Thermoplastic Composites Manufacturing: Double-belt Press Lamination", Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, **30**, [8], 935-943 (1999).