

博士学位論文

熱可塑性エポキシ樹脂を母材とする
CFRTP の静的および疲労特性の改善
と実用に関する研究

2017年11月

同志社大学大学院
理工学研究科 機械工学専攻

西田 裕紀



熱可塑性エポキシ樹脂を母材とする CFRTP の静的および
疲労特性の改善と実用に関する研究

目 次

第1章 序論.....	1
1.1 繊維強化プラスチックとは.....	2
1.1.1 炭素繊維.....	3
1.1.2 繊維形態.....	3
1.1.2.1 連続繊維.....	4
1.1.2.2 テキスタイル.....	4
1.1.2.3 ウェブ.....	4
1.1.2.4 短繊維 (切断・粉砕).....	5
1.1.3 マトリックス樹脂.....	5
1.1.3.1 熱硬化性樹脂.....	5
1.1.3.2 熱可塑性樹脂.....	5
1.2 従来の研究.....	8
1.2.1 CFRTP の作製方法.....	8
1.2.1.1 フィルムスタッキング法.....	9
1.2.1.2 混交織織物法.....	9
1.2.1.3 カバーリング法.....	10
1.2.1.4 パウダー法.....	10
1.2.1.5 混織法.....	11
1.2.1.6 樹脂溶解法.....	11
1.2.1.7 現場重合法.....	11
1.2.2 CFRTP の自動積層方法.....	11
1.2.2.1 溶融積層法 (レーザー, ホットガス, 赤外加熱法, 超音波溶着等).....	12
1.2.2.2 非溶融積層法 (ミシンステッチ法).....	12
1.3 本研究の目的.....	13
1.4 本論文の構成.....	14
参考文献.....	15
第2章 熱可塑性エポキシの分子量の違いによる炭素繊維との界面特性の変化.....	23
2.1 緒言.....	24
2.2 熱可塑性エポキシ樹脂の特性.....	24
2.3 各種試験用試験片の作製方法.....	26
2.3.1 材料および高分子量化手法.....	26
2.3.2 炭素繊維/母材間の界面特性把握試験用試験片.....	26

2.3.3	動的粘弾性特性把握試験用試験片	27
2.3.4	ノッチを有する炭素繊維束埋没試験用試験片	29
2.4	各種試験方法	30
2.4.1	分子量の測定	30
2.4.2	炭素繊維/母材間の界面特性把握試験	33
2.4.3	動的粘弾性特性把握試験	33
2.4.4	炭素繊維束近傍における静的き裂進展経路の把握試験	34
2.5	各種試験結果および考察	35
2.5.1	界面せん断強度	35
2.5.2	正接損失($\tan\delta$)の測定	36
2.5.3	炭素繊維束近傍におけるき裂進展経路	38
2.6	結言	39
	参考文献	40
第3章	熱可塑性エポキシを母材とする平織 CFRTP の引張特性	43
3.1	緒言	44
3.2	各種試験用試験片の作製方法	45
3.2.1	熱可塑性エポキシ樹脂板	45
3.2.2	引張試験用試験片	45
3.2.3	熱可塑性エポキシ樹脂単体の3点曲げ試験用試験片	46
3.2.4	単繊維埋没試験用試験片	46
3.2.5	熱可塑性エポキシ樹脂単体の破壊じん性試験用試験片	47
3.2.6	熱可塑性エポキシ樹脂単体のき裂先端状態把握試験用試験片	47
3.2.7	両サイドにノッチを有する炭素繊維束埋没試験用試験片	48
3.3	各種試験方法	49
3.3.1	分子量の測定	49
3.3.2	静的引張試験	49
3.3.3	熱可塑性エポキシ樹脂単体の3点曲げ試験	49
3.3.4	炭素繊維近傍における母材き裂発生状態の把握試験	50
3.3.5	熱可塑性エポキシ樹脂単体の破壊じん性試験	51
3.3.6	熱可塑性エポキシ樹脂単体のき裂先端開口角度測定試験	51
3.3.7	炭素繊維束近傍におけるき裂連結確率の把握試験	52
3.3.8	引張疲労試験	53
3.4	各種試験結果および考察	53
3.4.1	静的引張強度および DIC 法を用いた表面ひずみ評価	53
3.4.2	熱可塑性エポキシ樹脂単体の静的3点曲げ強度	56
3.4.3	炭素繊維近傍における母材き裂の発生状態	57

3.4.4	熱可塑性エポキシ樹脂単体の破壊じん性値とき裂先端開口角度	58
3.4.5	炭素繊維束近傍におけるき裂の連結確率	60
3.4.6	引張疲労寿命および試験後の破面観察	60
3.5	結言	64
	参考文献	65
第4章	熱可塑性エポキシを母材とする平織CFRTPの圧縮と曲げ特性	67
4.1	緒言	68
4.2	各種試験用試験片の作製方法	68
4.2.1	圧縮試験用試験片	68
4.2.2	静的3点曲げ試験および片振り3点曲げ疲労試験用試験片	69
4.2.3	ENF (End. Notched. Flexure) 試験用試験片	70
4.3	各種試験方法	70
4.3.1	分子量の測定	70
4.3.2	圧縮試験	70
4.3.3	静的3点曲げ試験	72
4.3.4	ENF試験	73
4.3.5	片振り3点曲げ疲労試験	73
4.4	各種試験結果および考察	74
4.4.1	圧縮強度および試験後の側面観察	74
4.4.2	静的3点曲げ強度および試験後の側面および破面観察	75
4.4.3	Mode-II層間破壊じん性値および試験後の破面観察	77
4.4.4	曲げ疲労寿命および試験後の側面と破面観察	78
4.5	結言	83
	参考文献	84
第5章	ミシンステッチを利用した細幅テープ熱可塑中間基材積層法の開発—CF/PA6 一方向積層板の作製と曲げ特性の評価—	85
5.1	緒言	86
5.2	ミシンステッチを利用した細幅テープ中間基材積層法	87
5.3	ステッチ積層による一方向積層板の作製	88
5.3.1	供試材	88
5.3.2	テープ中間基材の積層法	89
5.3.3	積層板の成形	91
5.4	一方向積層板の曲げ特性評価	93
5.4.1	実験方法	93
5.4.2	静的3点曲げ試験結果	93

5.4.3 破面観察	94
5.4.4 テープ積層板の曲げ特性と繊維含有率の相関	96
5.5 結言	98
参考文献	99
第6章 自動積層装置の開発と熱可塑性エポキシを母材とする CFRTP への展開	101
6.1 緒言	102
6.2 CFRTP テープ自動積層装置の開発	102
6.3 自動積層装置による一方向積層板の作製	104
6.3.1 供試材	104
6.3.2 テープ中間基材の積層法	105
6.3.3 積層板の成形	106
6.4 一方向積層板の繊維体積含有率の測定および曲げ特性評価	106
6.4.1 実験方法	106
6.4.2 繊維体積含有率の測定結果	107
6.4.3 静的3点曲げ試験の結果	107
6.5 廃棄物の量およびプロセス時間の算出	109
6.6 熱可塑性エポキシ樹脂をマトリックスとする CFRTP テープの静的3点曲げ 試験	109
6.6.1 積層板の作製方法	109
6.6.2 分子量の測定	112
6.6.3 静的3点曲げ試験	112
6.6.4 静的3点曲げ強度および側面観察結果	112
6.7 結言	114
参考文献	115
第7章 結論と今後の展望	117
7.1 本論文の結論	118
7.2 今後の展望	121
研究実績	122
謝辞	126

—第1章—

序論

1.1 繊維強化プラスチックとは

持続可能な社会の実現のために、再生可能なエネルギー利用や3R(リデュース, リユース, リサイクル) や省エネルギー化がある。地球温暖化問題への国際的取り組みは1994年に発行された国連気候変動枠組条約をはじめとし、その条約の実効性を高めるために京都議定書が2005年に発効された。その後、2020年以降の将来枠組みを見据え2015年にパリ協定が採択され、発効に向けて取り組みがなされている¹⁻³⁾。これらの背景を受け、運輸部門においては自動車の燃費向上による温室効果ガスの削減が強く求められている⁴⁾。Fig.1-1に自動車における各国のCO₂排出量目標値の変遷を示す。

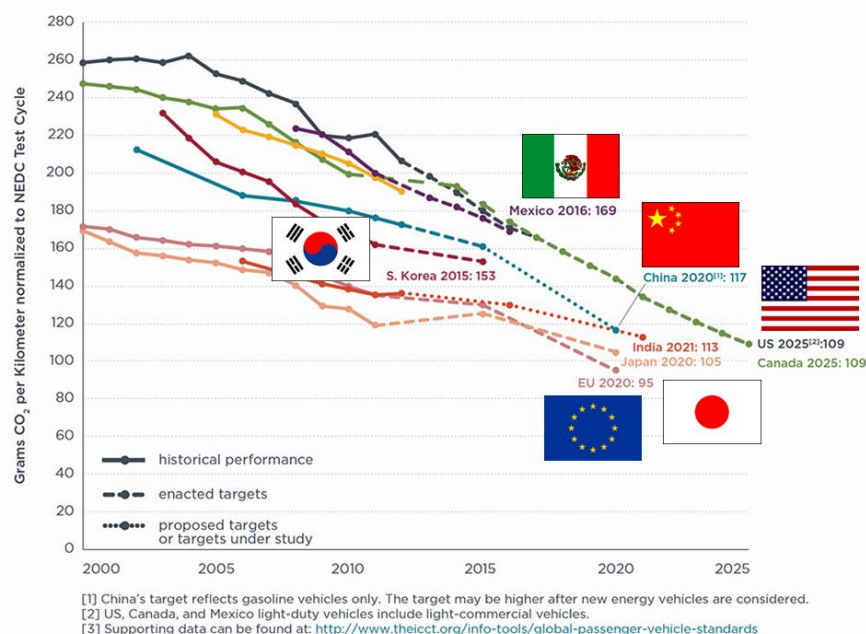


Fig. 1-1 Grams CO₂ per Kilometer normalized to NEDC Test Cycle each Country⁴⁾.

近年の省資源・省エネルギー、あるいは高性能化の要求に応じて、航空・宇宙・エレクトロニクス・自動車などの各分野では、既存の材料の特性・機能の限界を超えて、より優れた性能を有するものが求められるようになってきている。このような新素材の開発ニーズの高まりを背景に、異種素材を複合化させ、それぞれの単体では達成できないような優れた性能を発揮する“複合材料”の研究開発が活発に行われている。複合材料の中で、金属材料の代替品として繊維強化プラスチック (Fiber Reinforced Plastics ; FRP) が注目されている。FRPが軽量、高強度、高剛性の優れた特徴を持つ工業用材料として世に登場したのは1940年代初頭のアメリカ合衆国において初めてガラス繊維強化プラスチックが航空機材料として使用されその有用性が実証された⁵⁻⁶⁾。また、炭素繊維強化プラスチック (Carbon Fiber Reinforced Plastics ; CFRP) はその優れた特性から持続可能な社会を実現する手段の一つとして注目されている。軍用途や釣り竿やゴルフシャフトなどのスポーツ用品に使用され始めた。その後、1990年代からは航空機の二次構造材の一部に使われはじめ、他にも建築物や橋梁など社会インフラなど、一般産業用途と拡大している⁵⁻³⁷⁾。

2011年には主翼を含めて機体重量の50%がCFRPで作られたボーイング787が就航した²⁵⁾。その結果、従来のアルミニウム合金を多用した航空機と比べ、25%の燃費向上を達成している。CFRP

は耐食性が高いため、メンテナンス性にも優れている。また、防錆対策として客室の湿度を低く保つ必要がないため実用上有効である。

自動車分野においても、CFRPの適応拡大が期待されていたが、材料コストや既存製造プロセスからの転換が必要であり、多くの技術的課題があるため、スポーツカーやカスタムパーツ等での使用にとどまっていた。しかし近年、BMWから「i3」が発売されて、車体の軽量化のためにCFRPが再び注目されている²⁶⁻³⁰⁾。

国内では自動車¹⁶⁾や一般産業機械¹⁹⁾、航空機²⁰⁻²²⁾などを対象とした調査やテキスタイル・プリフォーム複合材料の成型方法¹⁵⁾や加工技術¹⁷⁾やリサイクル技術¹⁸⁾に対する調査が行われている。また、炭素繊維以外の強化繊維を含んだ繊維強化プラスチックの特許出願動向も調査している²³⁾。海外ではアメリカのUSCARプロジェクト³⁸⁾や欧州のTAPASI, 2プロジェクト³⁹⁾など組織的な研究開発が行われている。しかし、量産自動車へのCFRP適応には多くの課題がある。その理由の一つに複合材料特有の材料の組み合わせの多さがある。

CFRPは炭素繊維とマトリックス樹脂からなり、それぞれの組み合わせにより様々な特徴を持たせることができる材料である。次に、CFRPを構成する材料の特徴を記載する。

1.1.1 炭素繊維

炭素繊維はPAN系とピッチ系に大別される¹⁰⁾。

PAN系炭素繊維の特長は「軽く」て「強い」ことである。その比重は1.8前後と、競合他素材の比重、鉄：7.8、アルミ：2.7、ガラス繊維：2.5と比較して非常に小さい。比強度(引張強度を比重で割った値)は鋼の約10倍、比弾性(引張弾性率を比重で割った値)は、鋼の約7倍と優れた機械的特性を有する。さらに、耐疲労特性、錆びない、線膨張係数が小さい(寸法安定性に優れる)、化学的・熱的に安定、電磁波シールド性・X線透過性に優れる、などの優れた特性を有することから、さまざまな用途に用いられている⁴⁰⁻⁴³⁾。

ピッチ系炭素繊維は1963年に群馬大学の杉本教授が発明した⁴⁴⁾。ピッチ系炭素繊維の特徴は、原料ピッチの調整、焼成条件の制御により50GPa~900GPa超の広範囲な弾性率領域で、様々な品種を作り分けることができる。また、熱伝導度が低い、摺動特性に優れる、などの優れた特性を有する^{44,45)}。

1.1.2 繊維形態

炭素繊維の形態としては加工方法や最終製品の形状などから様々な形態がある。繊維形態の例をFig.1-2に示す。

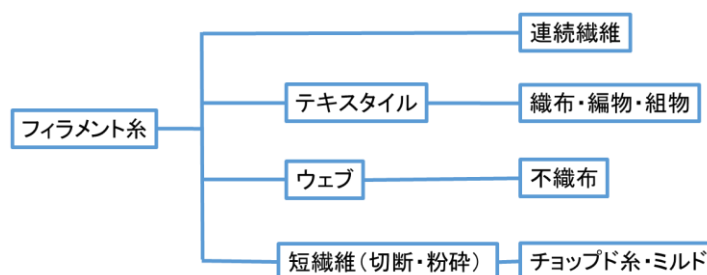


Fig. 1-2 Classification by fiber form.

1.1.2.1 連続繊維

連続繊維ではフィラメント糸がある。フィラメント糸は多数のフィラメントから構成される糸であり、特にヨリがかかっていないものをトウという。トウを構成するフィラメントの数によりレギュラートウとラージトウに分けられ、フィラメント数が24,000本までのものをレギュラートウと呼ぶことが多い。一方向材を作製する場合に樹脂の含浸性を高めるためにトウを薄く広げる開織技術が用いられ、それを開織トウという。トウを開織する方法⁴⁶⁻⁵³⁾としてはトウあるいは織物をロール等に接触させる方法⁴⁶⁻⁴⁸⁾が、三菱レイヨン、東レから開示されている。また、さらにそのロールを振動させる方法⁴⁹⁾、トウまたは織物に流体を噴射する方法⁵⁰⁻⁵¹⁾が東レから開示されている。さらにはトウをたるませた状態で交差方向から気流を通過させる方法⁵²⁾が福井県から開示されている。

1.1.2.2 テキスタイル

フィラメント糸を織物や組物、編物に加工した形態のものをテキスタイルと呼ぶ。

織物とはたて繊維束(経糸)を平行に並べ、それに対して直角方向によこ繊維束(緯糸)を一定の法則に従って交錯させ平面をつくりあげたものの総称である。たて繊維束とよこ繊維束の交錯する方法を変えることによって、複数の織物組織を作製することができる。平織は交差周期が最も短く、繊維束交差部が隣り合っており、綾織や朱子織は交差部が少ない構造を有している。平織の特徴は、繊維束交差部の数が織物の中で最も多いことから、安定的で、型崩れしにくいことが利点である。一方で、繊維束の交差による屈曲(クリンプ)の度合いが大きいことから、複合材料の力学的特性の低下を招く要因にもなる。近年はクリンプの度合いが小さいノンクリンプファブリック(NCF)も開発され一方向材として使用されている。

組物の最大の特徴は組糸と呼ばれる繊維束が、組物内で切断することなく連続して配向していることにある。前川らの研究では組物の端部においても繊維束は途切れることがないため、複合材料に適用した場合高い力学的特性を発揮する⁵⁴⁾。

編物は連続したループが形成される強化形態であり、その方向によってよこ(Weft)編物とたて(Warp)編物の2種類に分類される。よこ編物は繊維産業界で最も一般的な編物であり、ループは繊維束がよこ方向に移動しながら形成される。この場合横方向はcourse方向とも呼ばれ、たて方向はmachine方向、warp方向、wale方向などと呼ばれる。最も単純なよこ編構造の特徴はその高い伸縮性にあり、前述の織物以上に複雑形状への賦形性に優れる⁵⁵⁻⁵⁷⁾。たて編物は多数の繊維が同時にループを形成するという点でよこ編物とは異なる。たて編物では、織物で言うたて糸が互いに左右のたて糸と絡み合っテループを形成する。

1.1.2.3 ウェブ

不織布はフィラメント糸を積層し、シート状に広げ(ウェブ)、繊維間を織ることなく、物理的、化学的に結合することにより作られる。製造方法には比較的長い数センチ～十数センチの繊維長を用いる乾式不織布製造方法と数センチ以下の繊維を用いる湿式不織布製造法がある。不織布の構造と特徴は一本ごとに独立に分散された繊維が化学的あるいは物理的な絡み合いにより形成された3次元の繊維集合体である。そのため、多孔性であり内部に空隙を多く含むことが構造的

徴の一つであり、通気性、ろ過性、保湿性などの基本的特徴がある。目的や用途に合わせて、多様な原料や製法の組み合わせによって布状、レザー状、綿状、紙状など、様々な形状にすることが可能であり、しなやかなものから強靱なものまで作ることができる。連結点で隣接する繊維と接合されているので裁断面からのほつれがないのは長所の一つであるが、織物と比べドレープ性がなく、大変形に対する回復性に欠ける^{58,59)}。

1.1.2.4 短繊維 (切断・粉碎)

短繊維ではフィラメント糸を一定の長さに切断した形態のものをチョップドファイバーと呼ぶ。このチョップドファイバーの長さ (100 ミリ～数ミリ) により、フェルトやマット、射出用のファイラーなどに使い分けられる。さらに短く粉状 (数十～数百 μm) にすりつぶしたものをミルドファイバーと呼ばれる。ミルドファイバーは導電性、静電防止・耐摩耗性・寸法安定性などの種々の特徴を付与する目的で樹脂やゴムなどの添加剤として使用される⁶⁰⁾。

1.1.3 マトリックス樹脂

マトリックス樹脂は熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂に大別される。

1.1.3.1 熱硬化性樹脂

一般的な熱硬化性樹脂は Fig.1-3 (a) に示すような常温で比較的低粘度なモノマー、またはオリゴマー状態で、これらを加熱し硬化させることにより分子構造が網目状になった架橋構造体を形成する。この架橋構造体を有するため、ガラス転移点以上に加熱しても熔融状態になることがない。また、この構造のため再熔融による 2 次加工は不可能であり、溶媒に溶解することもない。架橋構造が緻密になるほどプラスチックの耐熱性、耐薬品性などが向上する反面、もろくなる傾向がある。化学反応により架橋するため、成形サイクルは比較的長い。耐熱性に優れ表面硬度も高いがもろいことが欠点である⁶¹⁾。具体的にはエポキシ樹脂、フェノール樹脂、ビニルエステル、不飽和ポリエステル、ポリイミド、ビスマレイミドなどある。これらの熱硬化性樹脂を母材とした炭素繊維複合材料を炭素繊維強化熱硬化性樹脂 (Carbon Fiber Reinforced Thermo-Set ; CFRTS) と呼ぶ。

1.1.3.2 熱可塑性樹脂

一般的な熱可塑性樹脂は Fig.1-3 (c) に示すように常温では固体である。また、その熔融時の粘度は常温の熱硬化性樹脂のそれに比べてはるかに高い。熱可塑性樹脂は熱硬化性樹脂と異なり、架橋構造を持たない直鎖状の高分子である。一般に分子量が 10,000 を超えるものを高分子と呼び、加熱により分子の活動が活発になり軟化熔融する。そのため、再熔融可能であり、2 次加工も可能である。また適当な溶媒を加えると溶解するものも多い。高分子 (重合体, ポリマー) は単量体 (モノマー) や数個の単量体からなるオリゴマーが化学的に多数連結されたものである。この重合体 1 分子中に連結された単量体数を重合度といい、

$$(\text{重合体の分子量}) = (\text{単量体の分子量}) \times (\text{重合度})$$

で表される。

重合体の分子量は通常分布を持っており、一般に平均分子量や平均重合度で示される。平均値

の出し方の違いにより、数平均分子量 (Mn) や重量平均分子量 (Mw) がよく用いられ、次のように定義される。

単位体積中に分子量 M_i の分子が N_i 個存在する場合、数平均分子量 Mn は式 (1-1) によって、重量平均分子量は式 (1-2) によって定義される。

$$Mn = \frac{\sum M_i N_i}{\sum N_i} \quad (1-1)$$

$$Mw = \frac{\sum M_i^2 N_i}{\sum M_i N_i} \quad (1-2)$$

また、重合体の分子量分布は Mw/Mn で示され、その値が大きい場合、広い分子量分布を持つことを示している。

一般に分子量が高いものほど、軟化温度が高く、熔融粘度も高く、溶媒に対する溶解性が乏しくなる。また、引張強さなどの力学的性質の向上が見られる。したがって分子量は大きくないと十分な強度が発現しないが、大きすぎても強度の増加傾向が頭打ちとなるばかりか、溶解性の減少や熔融粘度の増加のため成形が困難になる⁶¹⁾。

一例として Fig.1-4 にメチルイソブチルケトンの高分子の平均重合度の違いによる物性の変化を示す⁶¹⁾。

熱可塑性プラスチックには結晶性と非晶性の材料があり、耐溶剤性や硬度は概して前者の方が優れている。しかし、硬化時の収縮量は後者の方が小さい⁶¹⁾。熱可塑性樹脂は Fig.1-5 に示すように汎用プラスチック、エンジニアリングプラスチックやスーパーエンジニアリングプラスチックと称され、耐熱性や力学特性で分類されている。さらに従来熱硬化性樹脂であるエポキシの重合機構を制御することにより熱可塑性樹脂の特徴を有する熱可塑性エポキシ樹脂が開発された⁶²⁻⁶⁴⁾。その特徴を次に示す。

熱可塑性エポキシ樹脂は Fig.1-3 (b) に示すようにモノマー又はオリゴマー状態であるため加温することにより比較的 low 粘度となる。そのため、強化繊維間への含浸性が優れる。また、加熱により高分子量化し、その分子鎖は非架橋で直鎖状構造であるため一般の熱可塑性樹脂と同様に再加熱により再熔融可能であり、2次加工性にも優れ、溶媒に可溶である⁶²⁻⁶⁷⁾。熱硬化性樹脂と比べ架橋構造を有さないため機械的特性は、その分子量に依存することが知られている⁶⁵⁾。これら熱可塑性樹脂を母材とした炭素繊維複合材料を炭素繊維強化熱可塑性樹脂 (Carbon Fiber Reinforced Thermo-Plastics ; CFRTP) と呼ぶ。

これらの特徴を Table 1-1 にまとめた。

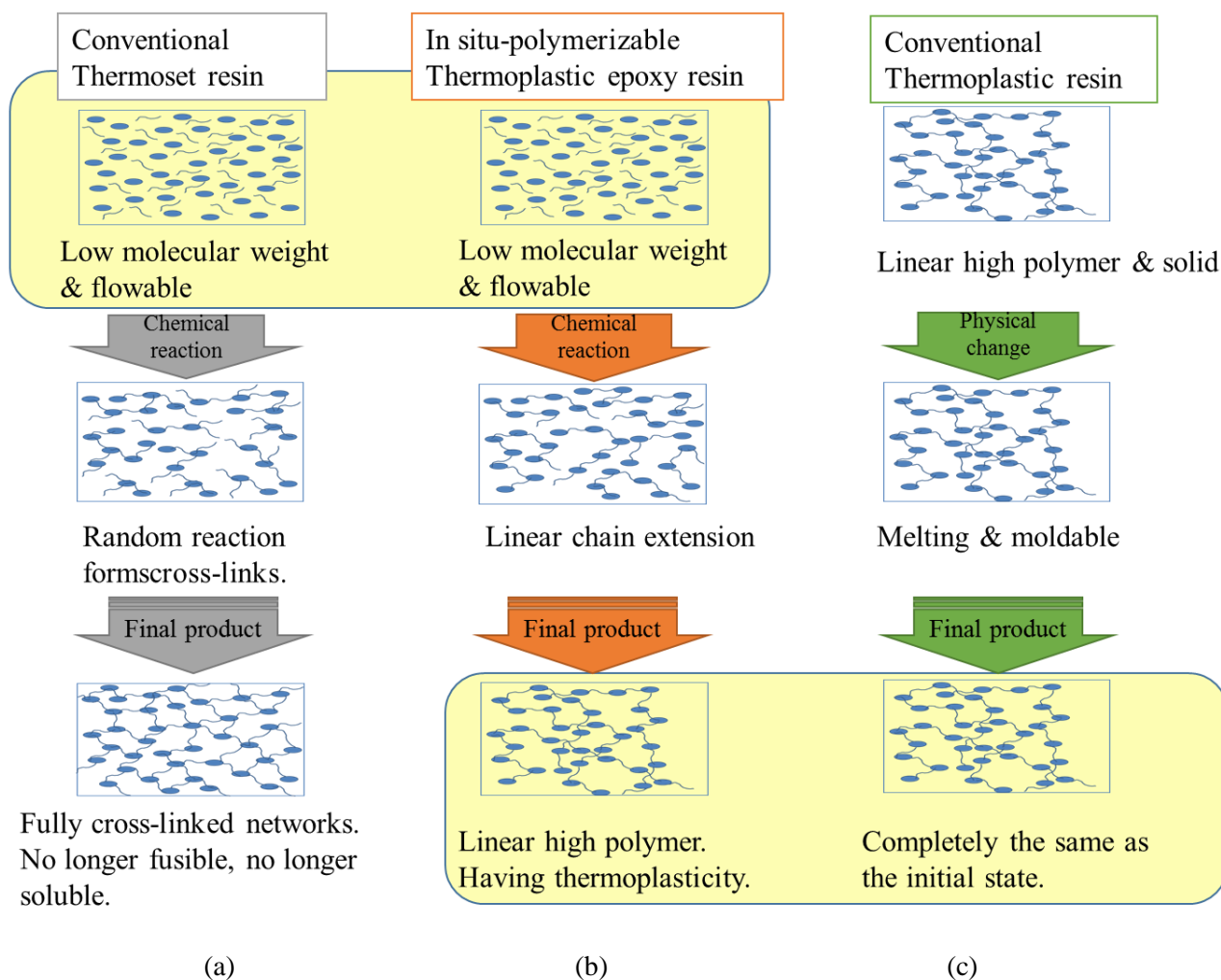


Fig. 1-3 Comparison of matrix resins.

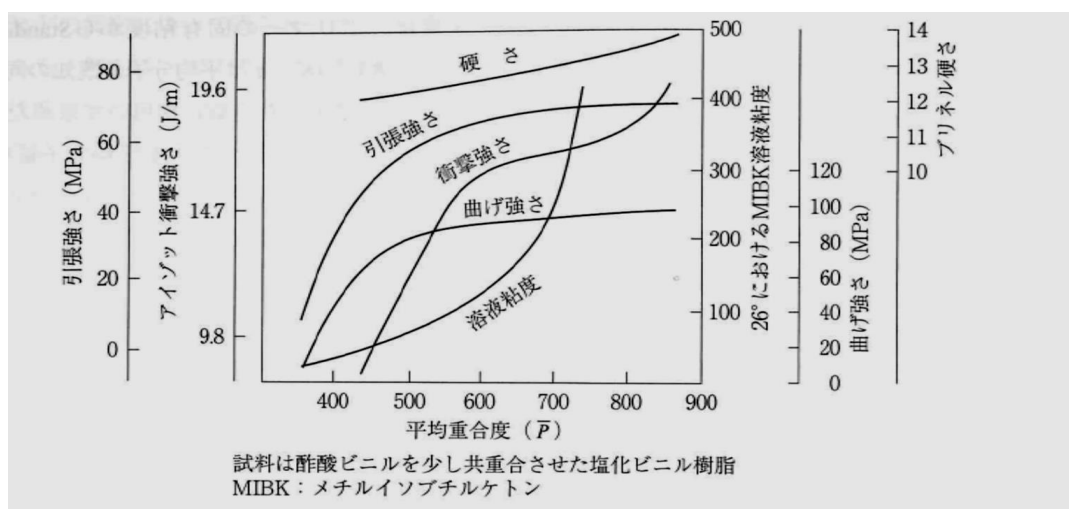


Fig. 1-4 Changes in physical properties due to difference in average polymerization of MIBK polymer ⁽⁶¹⁾.

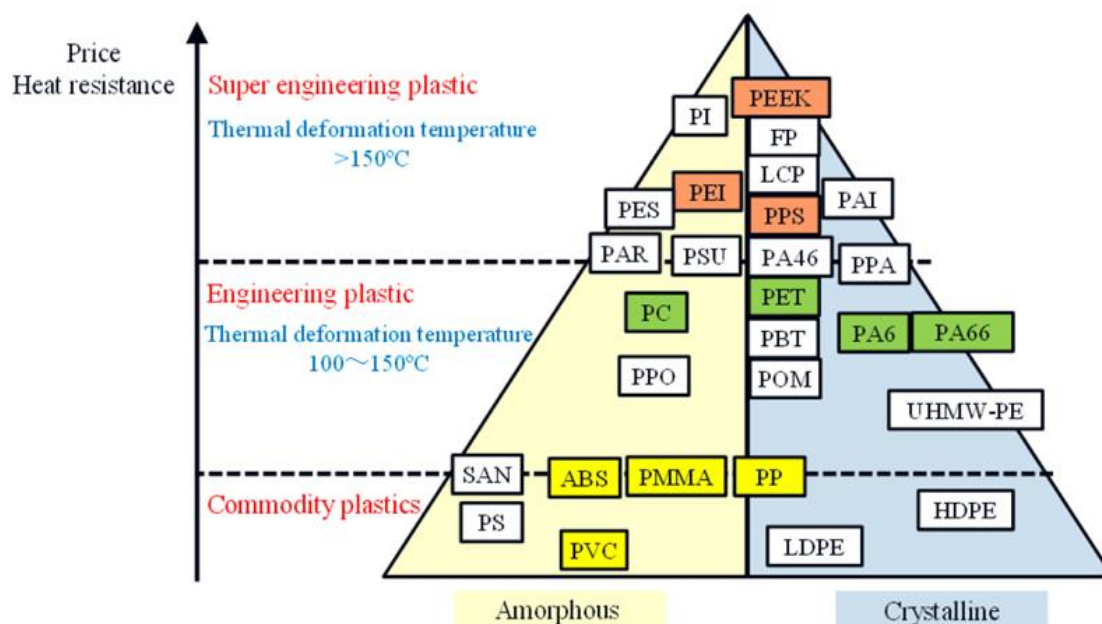


Fig. 1-5 Comparison of various thermoplastics¹²⁹⁾.

Table 1-1 Characteristics of matrix resin.

	Conventional Thermoset resin	In situ-polymerizable Thermoplastic epoxy resin	Conventional Thermoplastic resin
Viscosity	○ (r.t.)	○ (80°C)	× (At any temperature)
Impregnability	○	○	×
2 nd Formability	×	○	○
Solubility	×	○	○
Heat resistance	○	△	△
Impact resistance	×	○	○
Recyclability	×	○	○
Productivity	×	○	○

1.2 従来の研究

1.2.1 CFRTP の作製方法

前述のように CFRTP は CFRTS と比べて短時間成形が可能であり、リサイクルも比較的容易である^{26,27), 68-71)}。しかしながら、従来の熱可塑性樹脂を繊維強化する場合、熱硬化性樹脂と比較して熱可塑性樹脂と強化繊維との接着性が不十分であり、複合材料としての機械的特性が十分に得られない^{72,73)}。また、強化繊維に樹脂を含浸させる工程において高温・高圧の非常に高いエネルギーが必要である問題点があげられる^{74,75)}。熱可塑性樹脂を母材とした複合材料は炭素繊維が開発された当初から、射出成形用の強化材として長く検討されてきた⁷⁶⁻⁷⁹⁾。しかし、成形法の特徴から強化繊維の繊維長が短くなってしまい、炭素繊維の特徴である優れた強度と剛性を十分に生かすことができていない⁸⁰⁾。

近年では直接炭素繊維を成形機に投入することで繊維長を長く保持する検討が多数なされてい

る⁸¹⁻⁸³⁾。しかし、それでも織物などの連続繊維に比べ強度や剛性が低い。炭素繊維を連続繊維として使用する場合、前述のように熱可塑性樹脂の熔融粘度が高いため炭素繊維に含浸させることが困難である^{74,75)}。また、常温で固体である熱可塑性樹脂をマトリックスとする場合、それらを合わせた中間材料は柔軟性に乏しくなる。これらの問題点を解決するために、材料開発や成形法などの研究開発が活発に行われた⁸⁴⁻¹¹⁷⁾。

次にそれらの例を示す。

1.2.1.1 フィルムスタッキング法

フィルムスタッキング法⁸⁴⁻⁹³⁾は Fig.1-6 に記載したように強化繊維とフィルムを重ねて、高温高圧をかけることによりフィルムを溶解させ、強化繊維へ押し込む方法である。この方法の利点として、強化繊維とフィルムの種類を任意に選ぶことができ、その配合比を比較的簡単に変更できる点にある。

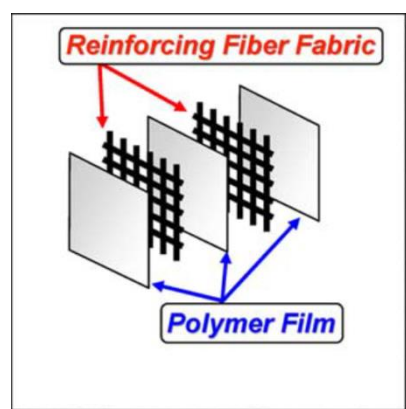


Fig. 1-6 Schematic illustrations of film stacking method⁹²⁾ .

1.2.1.2 混交織織物法

混交織織物法⁹²⁾は Fig.1-7 に記載したように強化繊維と樹脂繊維を織物の経糸、緯糸として交互に織る方法で、フィルムスタッキングに比べ繊維束と樹脂の距離が若干短いことである。

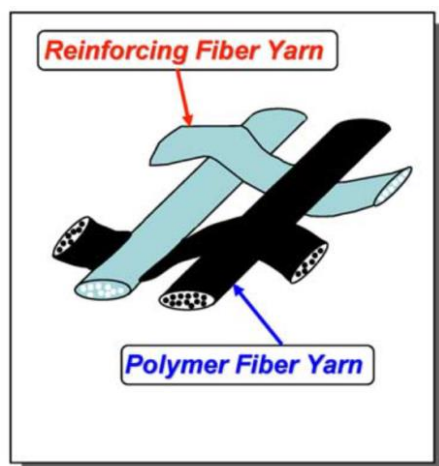


Fig. 1-7 Schematic illustrations of co-woven method⁹²⁾ .

1.2.1.3 カバーリング法

カバーリング法^{92,94-96)}はFig.1-8に記載したように繊維束をマトリックス樹脂で囲むことにより繊維束ごとに樹脂を供給することができる。この方法では繊維束の折損をある程度防止することができるため、組物や編物に使用することが容易になる利点がある。混交織織物法より、繊維束と樹脂の距離が短い。

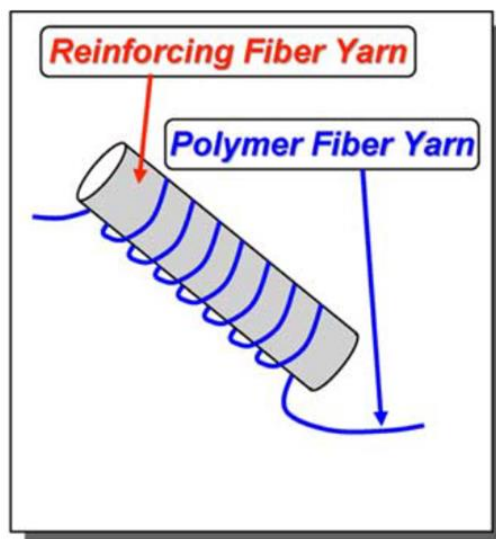


Fig. 1-8 Schematic illustrations of plied matrix method⁹²⁾.

1.2.1.4 パウダー法

パウダー法^{92,97-99)}は Fig.1-9 に記載したように織物や繊維束に微細樹脂粒子を付着させる方法である。繊維束と樹脂の距離はカバーリング法に比べ繊維束と樹脂の距離が若干近い。しかし、樹脂の粒子が大きい場合は粉碎し微細化する必要がある。また、微細樹脂粒子を繊維に付着させた後、熔融させるまでの間で微細樹脂粒子が滑落してしまう恐れがある。

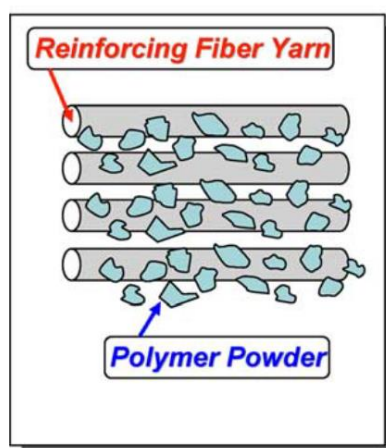


Fig. 1-9 Schematic illustrations of powder method⁹²⁾.

1.2.1.5 混織法

混織法^{92,100-107)}は Fig.1-10 に記載したように強化繊維と樹脂繊維を糸レベルで混合する方法で繊維と樹脂の距離がとても近い。しかし、混合する際に強化繊維の折損が起こる場合があり、またその混合を均一に行うことがとても困難である。

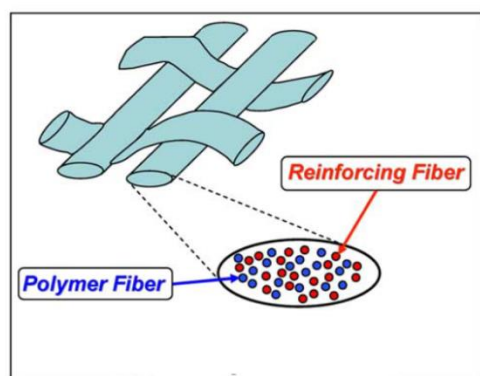


Fig.1-10 Schematic illustrations of commingled yarn method⁹²⁾.

1.2.1.6 樹脂溶解法

樹脂溶解法^{108,109)}はマトリックス樹脂を溶媒に溶解させ、粘度を低下させることで強化繊維への含浸性を高めた方法である。含浸性は改善されるが、樹脂により溶媒が限定され、溶媒によっては強化繊維上に塗布されているサイジング剤に影響を及ぼす可能性がある。また、含浸後に溶媒を完全に除去する必要があり、溶媒が残存すると、2次賦形を行うために加熱した際、ボイドが発生する又はガスが発生するなどの弊害がある。

1.2.1.7 現場重合法

現場重合法は Fig.1-3(b)で示したように低分子量で低粘度の状態では強化繊維に樹脂を含浸させるため、高い含浸性を有し、その後加熱することにより高分子化する。使用できる樹脂は他の方法に比べ限定的である。代表的なものに現場重合型 PA6 や現場重合型熱可塑性エポキシ樹脂がある。しかし、現場重合型 PA6 の促進剤は大気中の水分により失活するため大気中で十分に反応させることが難しく、残存モノマーによる物性低下が起こる可能性がある¹¹⁰⁻¹¹⁴⁾。一方、現場重合型熱可塑性エポキシは大気中においても促進剤は安定している。熱可塑性エポキシの研究例もいくつかある^{62-67, 115, 116)}。しかし、その樹脂を母材とする CFRTP の分子量の影響については言及されていない。現場重合法はその樹脂の物性が分子量に依存することが知られている。その特徴と詳細については本論文の第2章から第4章で述べる。

1.2.2 CFRTP の自動積層方法

航空機の翼や水素タンクやパイプ等の大型構造物や長尺物に対し、熱硬化性樹脂を母材とする CFRTP テープを用いた自動テープ積層 (Auto Tape Layup, ATL) や自動テープ配置 Auto Tape Placement, ATP) 装置が用いられている。これらの装置は CFRTP テープの自己粘性 (タック性) により所望の位置にローラーなどで押し付けることで積層又は配置を行っている。しかし CFRTP

テープにはタック性が無く、積層や配置を行うためにはマトリックス樹脂を溶融させることにより固定する又は、他の方法により固定する必要がある。

熱可塑性樹脂を母材とする CFRTP テープを加熱しながら、金型に何層にも貼り付けるように積層成形する方法が考案されている²²⁾。このような ATL や ATP の加熱源には半導体レーザー¹¹⁷⁻¹²⁶⁾、または高温に加熱した窒素などの不活性ガス (ホットガス)^{127,128)}が用いられている。次に熱源を用いる溶積層融法と熱源を用いない非溶融積層法について紹介する。

1.2.2.1 溶融積層法 (レーザー, ホットガス, 赤外加熱法, 超音波溶着等)

溶融積層法にはレーザー, ホットガス, 赤外加熱法, 超音波溶着等がある。半導体レーザー¹²⁴⁾には波長が 940 nm ~ 980 nm 程度のものが採用されており、数 kW 級の大容量のものが用いられるため、プリプレグテープを瞬時に加熱することが可能である。一方で、ホットガスによる加熱¹²⁷⁾では、不活性雰囲気中で加熱することが可能であるため、母材の高温酸化などを防ぐことが可能な利点があるが、これらの加熱源に共通する課題は、大容量の電源電力設備が必要であり、局所的な加熱範囲に限られ、エネルギー効率が低く、導入コストが非常に高いということである。そのため、これらの加熱源を用いた ATL や ATP は航空機製造業などでの使用に留まっており²²⁾、熱可塑性 CFRP の産業界への更なる普及および製造コストの削減のためには、エネルギー効率に優れており、導入コストも比較的安価な連続積層技術の確立が求められる。近年は積層成形時の加熱挙動や成形条件を詳細に調査した事例も示されている¹²⁹⁾。他にも、超音波溶着により熱可塑基材を固定しながら積層する手法^{130,131)}が提案されている。これらの加熱による溶融積層法では、高温加熱による基材樹脂の熱劣化や急速な加熱冷却に伴う結晶化度の変化などにより、機械的性質の低下を招く恐れがある^{123,126)}。また、超音波溶着法では、溶着が部分的である上に、溶着部全域において強化繊維のゆがみやたるみなどの配向不整が生じやすい。さらに、このような不整を抑制するため溶着条件を弱めれば、接合強度の低下により、成形前の搬送工程で基材がはがれやすくなることも考えられる。

1.2.2.2 非溶融積層法 (ミシステッチ法)

層間剥離強度を高める方法としてプリプレグや強化繊維の層間方向のミシステッチ技術はすでに知られている¹³²⁻¹³⁴⁾。また、強化繊維を配置する方法としてミシステッチを利用した自動繊維積層 (Auto Fiber Placement, AFP) が考案されている。また、書者らはミシステッチを利用した CFRTP テープの積層法が考案した¹³⁵⁻¹³⁷⁾。これらの詳細については本論文の第5章と第6章で述べる。

1.3 本研究の目的

前述したように、CFRPの需要は様々な分野で拡大しつつあり、特に生産性やリサイクル性に優れたCFRTPの産業分野への適用拡大が期待されているが、高い熔融粘度の熱可塑性樹脂を強化繊維に含浸させるために例えばフィルムスタッキング法では高温・高圧の高いエネルギーを必要している^{74,75)}。また、含浸性が機械的特性に及ぼす影響を把握するために多くの研究がなされている⁸⁴⁻¹¹⁶⁾。熱可塑性エポキシ樹脂は、低粘度で低分子量の状態では強化繊維に含浸させた後に高分子量化させるため、高温・高圧の成形システムが不要であり、より低エネルギーでの生産が可能である。熱可塑性エポキシ樹脂の重量平均分子量は重合温度と重合時間に依存することが知られている⁶⁷⁾。また、樹脂の機械的特性は重量平均分子量に依存し、それぞれの機械的特性には重量平均分子量の最適値が存在することも知られている^{64,66)}。さらに、熱可塑性エポキシを母材としたCFRTPの機械的特性に関する報告^{62-67, 115,116,138)}や熱可塑性エポキシ樹脂のガラス転移点(Tg)を高めるために主骨格に芳香族を導入する取り組みもなされている^{66, 67)}。しかし、それらの取り組みでは限られた分子量条件での検討しかなされておらず、記載されている機械的特性も限定されている。

一般に自動車や一般産業機械などにCFRTPを適応しようとする場合、疲労試験など材料の信頼性に関わる評価が必須である。しかしながら、熱可塑性エポキシ樹脂を母材とするCFRTPの静的特性および疲労特性に及ぼす母材の分子量の影響については言及されていない。また、重合条件により熱可塑性エポキシ樹脂を母材としたCFRTPの特性が変化することを把握した上で使用する必要がある。一般に熱可塑性樹脂は高分子量化することによりその機械的物性値は向上する⁶¹⁾。しかし、CFRTPを構造物に適用する際に必要以上の高分子量化をしてしまうと、重合時間が長くなりタクトタイムが長くなる。したがって、使用目的に応じて必要な特性が発現する条件を明確にする必要がある。著者が熱可塑性エポキシ樹脂を母材に選択した理由は、優れた含浸性を有するだけでなく、分子量のコントロールが他の熱可塑性樹脂に比べ、比較的簡単に行えることに加え、低粘度状態で添加物を加え、樹脂を改質することも可能であるためである。

また、CFRTPの産業分野への用途拡大のために自動化技術は必須である。CFRTPを圧縮成形する際に中間材料としてプリプレグシートやテープが用いられる。これらの中間材料を自動で効率よく積層する技術がCFRTPに限らず、CFRTSも含めたCFRP全般で欧米が先行して研究開発している^{22,117-129)}。CFRTPテープやシートはCFRTSの様に表面にタック性がないため、従来のCFRTS用に開発されたATLやATPなどの自動積層法をそのまま用いることができないため、CFRTP用のATLやATP装置が必要となる。これらの技術もやはり欧米に先行開発されている²²⁾。先に述べたBMW社の「i3」の様に、自動化により量産化が実現されつつあるが、国内にはそのようなCFRTの成形加工に関する学術研究および産業分野において欧米諸国と比較して、大幅に後れをとっている。

これらの課題を解決するために、本研究では熱可塑性エポキシ樹脂を母材とするCFRTPの静的および疲労特性の改善とそれを用いた自動積層技術の開発およびその実用性を検証することを目的とした。その目的のために本論文では、現場重合型熱可塑性エポキシ樹脂をマトリックスとしたCFRTPの静的および疲労特性と自動積層技術の2つに着目し、以下の7章の内容から構成される研究を行った。

1.4 本論文の構成

本論文は以下の7章により構成される。

第1章 序論

第2章 熱可塑性エポキシの分子量の違いによる炭素繊維との界面特性の変化

第3章 熱可塑性エポキシを母材とする平織 CFRTP の引張特性

第4章 熱可塑性エポキシを母材とする平織 CFRTP の圧縮と曲げ特性

第5章 ミシンステッチを利用した細幅テープ熱可塑中間基材積層法の開発

第6章 自動積層装置の開発と熱可塑性エポキシを母材とする CFRTP への展開

第7章 結論と今後の展望

第1章では序論として複合材料を構成する繊維と樹脂について述べ、それから成る CFRTP 中間材料やその積層方法のこれまで得られている知見と課題を述べ、本研究の必要性と本研究を行うに至った経緯を述べた。

第2章では使用した熱可塑性エポキシ樹脂の特徴を述べ、その後、複合材料の母材として熱可塑性エポキシを用いる場合を想定し、熱可塑性エポキシの重量平均分子量の違いによる炭素繊維との界面せん断強度の変化、その接着特性や特徴と母材の高分子量化が $\tan\delta$ や母材から発生したき裂の進展経路に与える影響を評価した。複合材料の破壊は Fig.1-11(a)(b) に示すように複雑である¹³⁹⁾。まず、マイクロドロプレット試験や動的粘弾性特性を測定することで繊維樹脂界面の接着性を評価した。

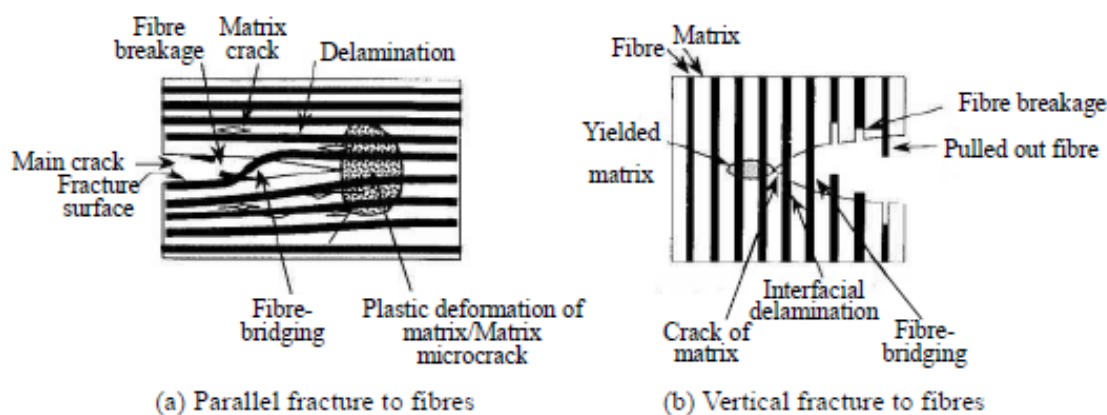


Fig.1-11 Schematic diagram of fracture of composites¹³⁹⁾

第3章では熱可塑性エポキシを母材とする平織 CFRTP の引張特性に及ぼす重量平均分子量の影響を検討した。その際、試験片表面の主ひずみを画像相関 (DIC) 法を用いて測定することで重量平均分子量の違いによる主ひずみの分布の変化やモデル試験片を用い炭素繊維周辺の母材の状態を調査した。引張疲労試験においては引張疲労損傷に伴う剛性およびヒステリシスループ勾配の変化の2つを評価指標として用い、母材の重量平均分子量が引張疲労寿命に及ぼす影響を調査した。

第4章では熱可塑性エポキシを母材とする平織CFRTPの圧縮特性および曲げ特性に及ぼす分子量の影響を評価した。曲げ特性の評価では静的3点曲げ試験と片振り3点曲げ疲労試験を実施し、それらに及ぼす分子量の影響を検討した。

第5章ではミシステッチを使用した積層方法の提案とその方法を用いた積層体の評価をした。具体的には従来のシート材料を用いた場合とテープ材料をミシステッチした場合の比較を行い、それぞれの積層体からなる積層板の3点曲げ試験を行うことで本開発法の実用性を検証した。

第6章では第5章で提案した積層方法の自動装置化を行った。ミシステッチを利用した自動積層装置を使用してテープ積層した場合と手動でシートを積層した場合のそれぞれの積層体から作られた積層板の3点曲げ試験を行い、装置の実用性を検証した。また、自動化による積層速度およびテープ化による歩留まり向上の効果と供試材として一方向熱可塑性エポキシを母材としたCFRTPテープを用いた場合の検討をした。

第7章は結論であり、本研究で得られた成果をまとめ、今後の展開を述べた。

参考文献

- 1) “環境問題対策”, 経済産業省産業技術環境局, (2015).
- 2) “COP21の成果と今後”, 環境省地球環境局国際地球温暖化対策室, (2016).
- 3) 石垣友明“COP22の成果と今後の気候変動交渉の見通し”地球産業文化研究所(GISPRI)COP22報告シンポジウム, (2016).
- 4) The Society of Motor Manufacturers and Traders (SMMT) website. https://www.smmt.co.uk/wp-content/uploads/sites/2/GlobalPVstd_Aug2013_lg1.jpg, (accessed on 7 October, 2017).
- 5) 堂山昌男, 山本良一, “材料テクノロジー17複合材料”, (東京大学出版会), (1984).
- 6) 末益博志, “入門複合材料の力学”, 日本複合材料学会, (培風館), (2009).
- 7) 植村益次, 福田博, “ハイブリッド複合材料”, (シーエムシー出版), (2002).
- 8) 福田博, 邊吾一, “複合材料の力学序説”, (古今書院), (1989).
- 9) 平松徹, “よくわかる炭素繊維コンポジット入門”, (日刊工業新聞社), (2015).
- 10) 福田博, 邊吾一, 末益博志, “新版 複合材料・技術総覧”, (株式会社産業技術サービスセンター), (2011).
- 11) 森本尚夫, “強化プラスチックの進歩”, (海青社), (2008).
- 12) 邊吾一, 石川隆, “先進複合材料工学”, (培風館), (2005).
- 13) 宮内裕夫, “複合材料入門 - 基礎と応用 -”, (裳華房), (1997).
- 14) “次世代自動車のための先進複合材料創成技術に関する研究開発”, 新エネルギー・産業技術総合開発機構, (2003).

- 15) “テキスタイル・プリフォーム高度化による炭素繊維強化複合材料の機械工学分野への適用拡大に関する調査報告書”, 日本機械工業連合会, (2011).
- 16) “自動車軽量化炭素繊維強化複合材料の研究開発”新エネルギー・産業技術総合開発機構, (2008-2012).
- 17) “炭素繊維複合材料の加工技術に関する実態調査報告書”三菱化学テクノロジー, (2013).
- 18) “炭素繊維・複合材料のリサイクル技術等に関する調査報告書”, 三菱総合研究所, (2010).
- 19) “熱可塑性複合材料の機械工業分野への適応に関する調査報告書”, 日本機械工業連合会, (2008).
- 20) “航空機産業における先進複合材料の適応拡大の課題調査”, 新エネルギー・産業技術総合開発機構, (2005).
- 21) “航空機産業における先進複合材料の適応拡大の課題調査(その2)”, 新エネルギー・産業技術総合開発機構, (2006).
- 22) “熱可塑性樹脂複合材料の航空機分野への適用に関する調査報告書”, 日本機械工業連合会, (2009).
- 23) “特許出願技術動向調査報告書(概要)繊維強化プラスチック”, 特許庁, (2017).
- 24) 出井裕, “次世代航空機に求められる材料と製造技術” 精密工学会誌, 75, 937-940, (2009).
- 25) ボーイング社, “ホームページ”, <http://www.boeing.jp/> (accessed on 15 November, 2017).
- 26) 浜田基彦, “CFRTP でクルマを造る”, 日経 Automotive Technology, 5, 64-69, (2012).
- 27) 高田憲一, “CFRP が大衆車並みに搭載”, 日経ものづくり, 10, 36-55, (2014).
- 28) 山崎真明, 関戸俊英, 山口晃司, “ハイサイクル RTM 成形方法の開発”, 成形加工, 19, 645-648, (2007).
- 29) 林達彦, “BMW 社「i3」「i8」の軽量化技術”, 日経 Automotive Technology, 3, 14-15, (2014).
- 30) BMW website. [Http://www.bmw-i.jp](http://www.bmw-i.jp), (accessed on 15 November, 2017).
- 31) A. Erber, S. Spitko, “Expanded role for thermoplastic composites”, Reinforced Plastics, 58, 4, 29-33, (2014).
- 32) P. Brady, M. Brady, “Automotive composites: which way are we going?”, Reinforced Plastics, 51, 10, 32-35, (2007).
- 33) M. Brady, P. Brady, “Automotive composites –the search for efficiency, value and performance”, Reinforced Plastics, 51, 1, 26-29, (2007).
- 34) R. Stewart, “Automotive composites offer lighter solutions”, Reinforced Plastics, 54, 2, 22-28, (2010).
- 35) G. Marsh, “Composites poised to transform airline economics”, Reinforced Plastics, 57, 3, 18-24, (2013).
- 36) J. Klimke, D. Rothmann, “Carbon composite materials in modern yacht building”, Reinforced Plastics, 54, 4, 24-27, (2010).
- 37) M. Brady, P. Brady, “Technology developments in automotive composites”, Reinforced Plastics, 54, 6, 25-29, (2010).
- 38) USCAR, “ホームページ”, <http://www.uscar.org/guest/index.php> (accessed on 15 November, 2017).
- 39) TAPAS, “ホームページ”, <http://www.tapasproject.nl/en/> (accessed on 15 November, 2017).

- 40) “PAN 系各社の炭素繊維開発の歴史”炭素繊維協会ホームページ, <http://www.carbonfiber.gr.jp/tech/pdf/rekisi.pdf>(accessed on 15 November, 2017).
- 41) “PAN 系炭素繊維の現状と将来”, 第30回複合材料セミナー, 炭素繊維協会, (2017).
- 42) “PAN 系炭素繊維の現状と将来”, 第29回複合材料セミナー, 炭素繊維協会, (2016).
- 43) “PAN 系炭素繊維の現状と将来”, 第28回複合材料セミナー, 炭素繊維協会, (2015).
- 44) “ピッチ系炭素繊維の現状と将来”, 第30回複合材料セミナー, 炭素繊維協会, (2017).
- 45) “ピッチ系炭素繊維の現状と将来”, 第29回複合材料セミナー, 炭素繊維協会, (2016).
- 46) 特開昭 60-9961 (三菱レイヨン).
- 47) 特開平 11-217450 (東レ).
- 48) 特開 2003-268669 (東レ).
- 49) 特開 2004-225183 (東レ).
- 50) 特開平 8-232135 (東レ).
- 51) 特開平 8-337960 (東レ).
- 52) 特開平 11-172562 (福井県).
- 53) 特開平 7-145556 (日本石油).
- 54) 前川善一郎, 濱田泰以, 横山敦士, 上田祐男, “組物複合材料 (第1報, 平打組物構造を有する帯板の引張特性)”, 日本機械学会論文集 A 編, 54, 1424-1429, (1988).
- 55) 茶谷悦司, 福田ゆか, 池口達治, “編物を基材とした炭素繊維強化熱可塑性プラスチックの調整”, あいち産業科学技術総合センター研究報告, 90-93, (2012).
- 56) 林浩司, 中島隆康, 立川英治, “熱可塑性 CFRP の立体成形技術の確立 - 立体成形可能な熱可塑性炭素繊維生地の開発 - ”, 岐阜県産業技術センター研究報告, 8, 25-27, (2014).
- 57) 藤田浩行, 東山幸央, 中野恵之, 古谷 稔, “縫合技術を利用した炭素繊維織物強化複合材料の開発”, 兵庫県立工業技術センター研究報告書, 19, 79-80, (2010).
- 58) 篠原俊一, 加藤哲也, 向山康司, 福岡強, “不織布活用のための基礎知識”, (日刊工業新聞社), (2012).
- 59) 住井義征, “不織布の製法と応用”, 高分子, 39, 438-439, (1990).
- 60) 前田豊監修, “炭素繊維の最先端技術”, (シーエムシー出版), (2007).
- 61) 大阪市立工業行研究所プラスチック読本編集委員会, “プラスチック読本第20版”, プラスチック技術協会共編, (プラスチックスエージ), (2010).
- 62) 平山紀夫, 友光直樹, 西田裕文, 管克司, “熱溶融エポキシ樹脂を使用した FRP の開発”, 強化プラスチック協会誌, 50, 103-106, (2004).
- 63) 西口隆公, “熱溶融エポキシ樹脂とその応用”, 日本接着学会誌, 40, 401-406, (2004).
- 64) T.Imanishi, H.Nishida, N.Hirayama and N.Tomomitsu, “In situ polymerizable thermoplastic epoxy resin and high performance FRTP using it and fiber fabrics”, Proceedings of 16th International conference on composite materials, 194-195, (2007).
- 65) 辻村豊, “常識を覆す熱可塑性エポキシ樹脂と高強度 FRP への応用”, プラスチックス 61, 142-145, (2010).

- 66) 西田裕文, “新しいコンポジットの創製を目指して”, 日本接着学会誌, 47, 361-368, (2011).
- 67) 西田裕文, “熱可塑エポキシ樹脂およびそれをういた連続繊維強化熱可塑性プラスチックの開発”, 日本接着学会誌, 51, 361-368, (2015).
- 68) 大楠恵美, “素材開発から見た自動車構造材の軽量化”, 三井物産戦略研究所レポート, 1-2, (2012).
- 69) 寺田幸平, “炭素繊維強化熱可塑性プラスチック - 現状, 応用分野および課題 -”, 精密工学会誌, 81, 485-488, (2015).
- 70) 福島敏夫, 坂山和久, 橋本壮一郎, “熱可塑性樹脂による連続繊維強化プラスチック(FRTP)のリサイクル化可能なコンクリート用補強材への応用”, コンクリート工学年次論文報告集, 20, 277-282, (1998).
- 71) H. Zushi, T. Odai, I. Ohsawa, K. Uzawa and J. Takahashi, “Mechanical Properties of CFRP and CFRTP after Recycling” Proceedings of 15th International Conference on Composite Materials, (2005).
- 72) 平野啓之, 村松秀隆, 井上隆, “炭素繊維強化ポリプロピレンの繊維長および繊維/樹脂界面制御に関する研究”, 日本複合材料学会誌, 39, 113-119, (2013).
- 73) 圖子博昭, 田村学, 大澤勇, 鶴沢潔, 高橋淳, 安田浩, “炭素繊維一方向強化ポリプロピレンの力学特性評価”, 日本複合材料学会誌, 32, 153-162, (2006)
- 74) 小林訓史, 田中敦, “一方向炭素繊維強化熱可塑性樹脂基複合材料の成形中における樹脂含浸挙動”, 日本複合材料学会誌, 38, 51-57, (2012).
- 75) Satoshi Kobayashi, Takamasa Tsukada, Tetsuya Morimoto, “Resin impregnation behavior in carbon fiber reinforced polyamide 6 composite: Effects of yarn thickness, fabric lamination and sizing agent”, Composites Part A, 101, 283-289, (2017).
- 76) Tseng, H. C., Chang, R. Y. & Hsu, C. H., “Improved fiber orientation predictions for injection molded fiber composites”, Composites Part A, 99, 65-75, (2017).
- 77) Li, F., Hua, Y., Qu, C. B., Xiao, H. M. & Fu, S.Y., “Greatly enhanced cryogenic mechanical properties of short carbon fiber/polyethersulfone composites by graphene oxide coating”, Compos. Part A, 89, 47-55, (2016).
- 78) Shaayegan, V., Ameli, A., Wang, S. & Park, C. B., “Experimental observation and modeling of fiber rotation and translation during foam injection molding of polymer composites”, Compos. Part A, 88, 67-74, (2016).
- 79) Kawai, M., Takeuchi, H., Taketa, I. & Tsuchiya, “A Effects of temperature and stress ratio on fatigue life of injection molded short carbon fiber-reinforced polyamide composite”, Compos. Part A, 98, 9-24, (2017).
- 80) F. Rezaei, R. Yunus, N.A. Ibrahim, “Effect of fiber length on thermomechanical properties of short carbon fiber reinforced polypropylene composites”, Materials and Design, 30, 260 -263, (2009).
- 81) Nakao, R., Inoya, H. & Hamada, H., “Mechanical Properties of Injection Molded Products Fabricated by Direct Fiber Feeding Injection Molding”, Energy Procedia, 89, 307-312, (2016).
- 82) Mathurosemontri, S., Uawongsuwan, P., Nagai, S. & Hamada, H., “The Effect of Processing Parameter on Mechanical Properties of Short Glass Fiber Reinforced Polyoxymethylene Composite by Direct Fiber Feeding Injection Molding Process”, Energy Procedia , 89, 255-263 , (2016).

- 83) Yan, X., Shen, H., Yu, L. & Hamada, H., “Polypropylene-glass fiber/basalt fiber hybrid composites fabricated by direct fiber feeding injection molding process”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 134, 45472, (2017).
- 84) Huda, M.S., Drzal, L.T., Mohanty, A. K. & Misra, M. “Effect of fiber surface-treatments on the properties of laminated biocomposites from poly (lactic acid) (PLA) and kenaf fibers”, *Compos. Sci. Technol.* 68, 424–432, (2008).
- 85) Hamada, H., Fujihara, K. & Harada, A., “Influence of sizing conditions on bending properties of continuous glass fiber reinforced polypropylene composites”, *Compos. Part A*, 31, 979–990, (2000).
- 86) Gamstedt, E.K. & Talreja, R., “Fatigue damage mechanisms in unidirectional carbon-fibre-reinforced plastics”, *J. Mater. Sci.*, 34, 2535–2546, (1999).
- 87) Ali, R., Iannace, S. & Nicolais, L., “Effects of processing conditions on the impregnation of glass fibre mat in extrusion/calendering and film stacking operations,” *Compos. Sci. Technol.*, 63, 2217–2222, (2003).
- 88) Mayer, C., Wang, X. & Neitzel, M., “Macro- and micro-impregnation phenomena in continuous manufacturing of fabric reinforced thermoplastic composites”, *Compos. Part A*, 29, 783–793, (1998).
- 89) Gamstedt, E. K., Berglund, L. A. & Peijs, T., “Fatigue mechanisms in unidirectional glass-fibre-reinforced polypropylene”, *Compos. Sci. Technol.*, 59, 759–768, (1999).
- 90) Wakeman, M. D., Zingraff, L., Bourban, P. E., Månson, J. A. E. & Blanchard, P., “Stamp forming of carbon fibre/PA12 composites - A comparison of a reactive impregnation process and a commingled yarn system”, *Compos. Sci. Technol.*, 66, 19–35, (2006).
- 91) Cender, T. A., Simacek, P. & Advani, S. G., “Resin film impregnation in fabric prepregs with dual length scale permeability”. *Compos. Part A*, 53, 118–128, (2013).
- 92) Fujihara, K., Huang, Z. M., Ramakrishna, S. & Hamada, H., “Influence of processing conditions on bending property of continuous carbon fiber reinforced PEEK composites”, *Compos. Sci. Technol.*, 64, 2525–2534, (2004).
- 93) Jespersen, S. T., Wakeman, M. D., Michaud, V., Cramer, D. & Månson, J. A. E., “Film stacking impregnation model for a novel net shape thermoplastic composite preforming process”, *Compos. Sci. Technol.* 68, 1822–1830, (2008).
- 94) 茶谷悦司, 福田ゆか, 池口達治, “編物を基材とした炭素繊維強化熱可塑性プラスチックの調製”, *あいち産業科学技術総合センター 研究報告*, 90-93, (2012).
- 95) 藤田浩行, 東山幸央, 中野恵之, 古谷 稔, “縫合技術を利用した炭素繊維織物強化複合材料の開発”, *兵庫県立工業技術センター研究報告書*, 79-80, (2010)
- 96) Sakaguchi, M., Nakai, A., Hamada, H. & Takeda, N., “The mechanical properties of unidirectional thermoplastic composites manufactured by a micro-braiding technique”, *Compos. Sci. Technol.*, 60, 717–722, (2000).
- 97) J.H. Chen, E. Schulz, J. Bohse, G. Hinrichsen, “Effect of fibre content on the interlaminar fracture toughness of unidirectional glass/fibre polyamide composite”, *Composites Part A*, 30, 747-755, (1999).

- 98) A. K. Mohanty, L. T. Drzal & M. Misra, “Engineered natural fiber reinforced polypropylene composites influence of surface modifications and novel powder impregnation processing”, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 16, 999-1015, (2002).
- 99) Xu, Z., Yang, T., Nakamura, M., Yang, Y. & Hamada, H., “Effect of Carbon Powder Surface Treatment on Carbon Fiber Reinforced PA Composites”, *Energy Procedia* 89, 15–23 (2016).
- 100) Kim, D. H., Lee, W. Il & Friedrich, K., “A model for a thermoplastic pultrusion process using commingled yarns”, *Compos. Sci. Technol.* 61, 1065–1077, (2001).
- 101) Karger-Kocsis, J. & Czigány, T., “Effects of interphase on the fracture and failure behavior of knitted fabric reinforced composites produced from commingled GF/PP yarn”, *Compos. Part A*, 29, 1319–1330, (1998).
- 102) Lauke, B., Bunzel, U. & Schneider, K., “Effect of hybrid yarn structure on the delamination behaviour of thermoplastic composites”, *Compos. Part A*, 29, 1397–1409, (1998).
- 103) Gilchrist, M. D., Svensson, S. & Shishoo, R., “Fracture and fatigue performance of textile commingled yarn composites”, *J. Mater. Sci.* 33, 4049–4058, (1998).
- 104) Long, A. C., Wilks, C. E. & Rudd, C. D., “Experimental characterization of the consolidation of a commingled glass/polypropylene composite”, *Compos. Sci. Technol.* 61, 1591–1603, (2001).
- 105) Lin Ye, Klaus Friedrich, Joachim Kästel and Yiu-Wing Mai, “Consolidation of unidirectional CF/PEEK composites from commingled yarn prepreg”, *Composites Science and Technology*, 54, 349-358, (1995).
- 106) Bourban, P. E., Bernet, N., Zanetto, J. E. & Manson, J. A. E., “Material phenomena controlling rapid processing of thermoplastic composites”, *Composite Part A* 32, 1045–1057, (2001).
- 107) Miller, A. H., Dodds, N., Hale, J. M. & Gibson, A.G., “High speed pultrusion of thermoplastic matrix composites” *Compos. Part A*, 29, 773–782, (1998).
- 108) B. Liu, A. Xu, L. Bao, “Preparation of carbon fiber-reinforced thermoplastics with high fiber volume fraction and high heat-resistant properties”, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 30, 724-737, (2015).
- 109) A. Xu, L. Bao, M. Nishida, A. Yamanaka, “Molding of PBO Fabric Reinforced Thermoplastic Composite to Achieve High Fiber Volume Fraction”, *Polymer Composites*, 34, 953–958, (2013).
- 110) 中村幸一, 平山紀夫, 西田裕文, “現場場重合型ポリアミド6をマトリックスとするFRTPの機械的特性”, *日本複合材料学会誌*, 35, 195-202, (2009).
- 111) 中村幸一, 邊吾一, 平山紀夫, 西田裕文, “現場場重合型ポリアミド6をマトリックスとするGFRTTPの機械的特性”, *日本複合材料学会誌*, 37, 182-189, (2011).
- 112) 大関輝, 邊吾一, 工藤亮, “現場場重合型ポリアミド6とハイブリット織物を用いたFRTPの機械的特性の評価”, *日本大学生産工学部第45回学術講演会講演概要*, 795-798, (2012).
- 113) Goichi Ben and Kazuhiro Sakata, “Fast fabrication method and evaluation of performance of hybrid FRTPs for applying theto automotive structural members”, *Composite Structures*, 133, 1160-1167, (2015).

- 114) A.Hirabayashi, G.Ben and H.Ozeki, “Heat resistance properties of FRTP composed of in-situ polymerization PA6 and CF and GF fabrics”, Proceedings of 19th International conference on composite materials, (2013).
- 115) 谷口憲彦, 西脇剛史, 平山紀夫, 西田裕文, 川田宏之, “熱可塑性エポキシ樹脂をマトリクスとする一方向繊維強化複合材料の衝撃引張り特性評価”, 日本機械学会論文集 A 編, 75, 26-31, (2009).
- 116) Patcharat, W. & Asami, N. “A Study on The Processing Ability of Carbon Fiber Reinforced Thermoplastic Epoxy Resin Composites by Using Pultrusion Technique”, Proceedings of 21th International conference on composite materials, (2017).
- 117) S. Jjoannes, “continuous fiber reinforced thermoplastic joining, a laser-welded seam multi-axial mechanical characterization and modeling”, Proceedings of 15th European Conference on Composite Materials, (2012).
- 118) V. Wippo, P. Jaeschke, U. Stute, D. Kracht and H. Haferkamp, “The influence of carbon fibers on the temperature distribution during the laser transmission welding process”, Proceedings of 15th European Conference on Composite Materials, (2012).
- 119) V. Wippo, P. Jaeschke, M. Brueggmann, O. Suttmann and L. Overmeyer, “Advanced Laser Transmission Welding Strategies for Fiber Reinforced Thermoplastics”, Proceedings of 8th International Conference on Laser Assisted Net Shape Engineering, (2014).
- 120) Stokes-Griffin, C. M. & Compston, P., “A combined optical-thermal model for near-infrared laser heating of thermoplastic composites in an automated tape placement process”, Compos. Part A, 75, 104–115, (2015).
- 121) Schaefer, P. M., Gierszewski, D., Kollmannsberger, A., Zaremba, S. & Drechsler, K. , “Analysis and improved process response prediction of laser- assisted automated tape placement with PA-6/carbon tapes using Design of Experiments and numerical simulations”, Composite Part A, 96, 137–146, (2017).
- 122) Comer, A. J., D. Ray, W. O. Obande, D. Jones, J. Lyons, I. Rosca, R. M. O, “First steps towards an advanced simulation of composites manufacturing by automated tape placement”, Int. J. Mater. Form. , 7, 81–92, (2014).
- 123) Ray D, Comer A, Lyons J, Obande W, Jones D, Higgins R, McCarthy M, “Fracture toughness of carbon fiber/polyether ether ketone composites manufactured by autoclave and laser-assisted automated tape placement”. J. Appl. Polym. Sci., 132, 1–10, (2015).
- 124) Comer A, Ray D, Obande W, Jones D, Lyons J, Rosca I, O'Higgins R, McCarthy M, “Mechanical characterization of carbon fibre-PEEK manufactured by laser-assisted automated-tape-placement and autoclave”, Composite Part A , 69, 10–20 (2015).
- 125) Murray B, Doyle A, Feerick P, Semprimoschnig C, Leen S, Ó Brádaigh C, “Rotational molding of peek polymer liners with carbon fibre/peek over tape-placement for space cryogenic fuel tanks”, Materials and Design, 132, 567–581, (2017).
- 126) C. M. Stokes-Griffin & P. Compston, “The effect of processing temperature and placement rate on the short beam strength of carbon fibre-PEEK manufactured using a laser tape placement process”, Composites Part A, 78, 274-283, (2015).

- 127) N, Nanami, T.Sato, T. Ikeda and T. Ishikawa, “Flexural performance and process conditions of thermoplastic composite laminates processed by automated tape placement” Proceedings of 20th International Conference on Composite Materials, (2015).
- 128) Qureshi, Z., Swait, T., Scaife, R. & El-Dessouky, H. M., “In situ consolidation of thermoplastic prepreg tape using automated tape placement technology: Potential and possibilities”, Composite Part B, 66, 255–267, (2014).
- 129) 田邊大貴, “熱可塑性 CFRP の直接加熱による融着接合および連続積層成形に関する研究”, 博士論文, (2016).
- 130) Henning Frank, Andrew Burkhar, David R. Cramer, S. T. J. “Unidirectional continuous-fiber-reinforced thermoplastic crush tubes – Part A: Specimen production based on a novel rapid tape- placement process”, J. Plast. Technol. 4, 1–22 (2012).
- 131) D. R. Cramer, N. J. Beidleman, C. R. Chapman, D. O. Evans, M. K. Passmore & M. L. Skinner, U. S. Patent 8048253, (2011).
- 132) M.Ravandi, W.S.Teo, L.Q.N.Tran, M.S.Yong, and T.E.Tay, “The effects of through-the-thickness stitching on the Mode I interlaminar fracture toughness of flax/epoxy composite laminates,” Materials and Design, 109, 659–669, (2016).
- 133) C. H. Kim, D. H. Jo, and J. H. Choi, “Failure strength of composite T-joints prepared using a new 1-thread stitching process,” Composite Structures, 178, 225–231, (2017).
- 134) L. Francesconi and F. Aymerich, “Numerical simulation of the effect of stitching on the delamination resistance of laminated composites subjected to low-velocity impact,” Composite Structures, 159, 10–120, (2017).
- 135) 西田裕紀, 松葉朗, 河野洋輔, 藤井敏男, 山下弘之, 田島良, 藤原宗徳, 荻原慎二, “ミシンステッチを利用した細幅テープ熱可塑中間基材積層法の開発 - CF/PA6 一方向積層板の作製と曲げ特性の評価 - ”, 日本複合材料学会誌, 42, 211-219, (2016).
- 136) H. NISHIDA, A. MATSUBA, Y. KOUNO, T. FUJII, H. YAMASHITA, R.TAJIMA, M. FUJIWARA, K.OKUBO and T.FUJII, “DEVELOPMENT OF AUTOMATIC PLACEMENT MACHINE FOR CFRTTP TAPES USING MACHINE STITCHING”, Proceedings of 2016 SPE Automotive Composites Conference & Exhibition (ACCE), (2016).
- 137) Ichiro Shimohara, Ikeda Shinya, Matuba Akira, Yosuke Kono, Hironori Nishida, and Tetsuro Kondo: Japanese Patent No. 5660563, (2015).
- 138) Naito and H. Oguma, “Tensile properties of novel carbon/glass hybrid thermoplastic composite rods”, Composite Structures, 161, 23–31, (2017).
- 139) 三木 光範, 元木 信弥, 福田 武人, 北条 正樹, “複合材料(機械システム入門シリーズ)”, (共立出版株式会社), (1997).

— 第2章 —

熱可塑性エポキシの分子量の違いによる
炭素繊維との界面特性の変化

2.1 緒言

第1章で示したように炭素繊維強化熱可塑性プラスチック (Carbon Fiber Reinforced Thermo-Plastic ; CFRTP) は、炭素繊維強化熱硬化性プラスチック (Carbon Fiber Reinforced Thermo-Set ; CFRTS) と比べて短時間成形が可能であり、リサイクルも比較的容易である¹⁻⁶⁾。しかしながら、従来の熱可塑性樹脂を繊維強化する場合、熱硬化性樹脂と比較して熱可塑性樹脂と強化繊維との接着性が不十分であり、複合材料としての機械的特性が十分に得られない^{7,8)}。また、樹脂と強化繊維からなる複合材料においてその界面特性は複合材料の物性を決める重要な要因であり、今まで多くの研究がなされている⁸⁻¹³⁾。例えば、圖子らは炭素繊維とポリプロピレンの界面接着性を高めるため、ポリプロピレンをマレイン酸変性した⁸⁾。しかし、それは熱硬化性エポキシの界面せん断強度に対し非常に低く、複合材料としての物性も低い。また、ポリプロピレンの長所である、吸水性の低さなどが若干損なわれた。また、小熊らは炭素繊維および樹脂フィルム表面にオゾン処理を施すことにより炭素繊維とポリカーボネート¹²⁾やナイロン6¹³⁾との界面接着性を高めた。しかし、炭素繊維や樹脂フィルムをオゾン処理する際にそれら単体の強度を低下させているため、界面特性が向上した割に、複合材料としての強度は向上していない。先行研究より複合材料の界面の力学特性には、母材の動的粘弾性特性が大きく影響することが知られている¹⁴⁻¹⁷⁾。一般に高分子系母材では強化材との界面特性を調整することは容易ではない。近年、炭素繊維との相性が良いとされている (熱硬化性) エポキシ樹脂の重合形態を制御することにより、3次元架橋構造を有さない熱可塑性エポキシ樹脂が開発され¹⁸⁾、FRPの母材として使用した研究もいくつか発表された¹⁹⁻²⁸⁾。熱可塑性エポキシ樹脂は、低分子で低粘度の状態に強化繊維に含浸させた後に高分子量化させるため、強化繊維に樹脂を含浸させる際、例えばフィルムスタッキング法²⁹⁾のような高温・高圧の成形システムが不要であり、より低エネルギーでの生産が可能である。また、熱可塑性エポキシ樹脂の重量平均分子量は重合温度と重合時間に依存することが知られている²⁴⁾。さらに、その樹脂の機械的特性は重量平均分子量に依存し、それぞれの機械的特性には重量平均分子量の最適値が存在することも知られている^{21,23)}。つまり、熱可塑性エポキシ樹脂は重量平均分子量を成形条件により変更できる自由度を有する。しかし、それらが強化繊維としての炭素材料を相手材とする場合の界面特性に及ぼす影響についてはあまり知られていない。

そこで本章では、使用する熱可塑性エポキシ樹脂の特徴を述べ、その後、複合材料の母材として熱可塑性エポキシを用いる場合を想定し、熱可塑性エポキシの重量平均分子量の違いによる炭素繊維との界面せん断強度の変化、その接着特性や特徴と母材の高分子量化が $\tan\delta$ や母材から発生したき裂の進展経路に与える影響を明らかにした。

2.2 熱可塑性エポキシ樹脂の特性

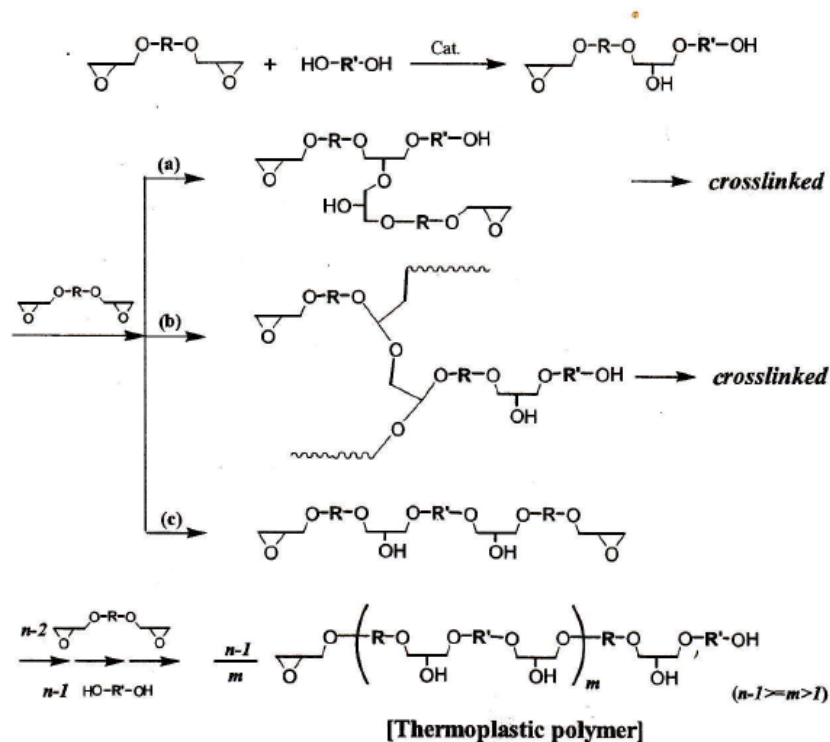
第1章で概要を説明したが、本章ではより詳細な特徴を示す。

現場重合型熱可塑性エポキシ樹脂はナガセケムテックス株式会社が開発した樹脂¹⁸⁾であり、最大の特徴は、低分子量で低粘度の液状であり、加熱により高分子量化させることで熱可塑性樹脂の特徴を有することである。この低分子量で低粘度の液状である特性が母材として強化繊維へ含浸する際に非常に有用である。

また、従来熱硬化性樹脂である熱硬化性エポキシは一般に Fig.2-1(a)(b) のような反応機構で重合

することで架橋するのに対し、熱可塑性エポキシは Fig.2-1(c) のような反応機構で重合する²⁴⁾。具体的には、2官能エポキシ樹脂と2官能フェノール性化合物とを官能基の比率が1:1となるように配合し、特殊な触媒を用いることによりフェノール性OH基のエポキシ基への付加反応が生じ、結果的に得られたポリマーは直鎖状となり熱可塑性樹脂の特性を示す²⁴⁾。また、熱可塑性エポキシ樹脂のT_gは直鎖状ポリマーの母骨格依存することが知られており、様々な母骨格が検討されている。その結果、母骨格に嵩高い構造を導入すると分子構造の回転の自由度を制限するため高T_g化することが示されている²⁴⁾。

本研究では熱可塑性エポキシは Fig.2-2 に示すビスフェノール A タイプの母骨格²⁰⁾を有するものを用いた。



- (a) Case of an alcoholic hydroxyl group added to the epoxy group.
- (b) Case of ring-opening polymerization by the epoxy group.
- (c) Case of a phenolic hydroxyl group added to epoxy group.

Fig. 2-1 Mechanism of polymerization²⁴⁾.

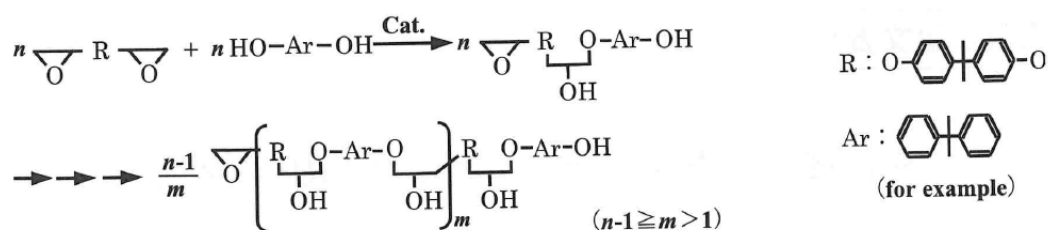


Fig. 2-2 polymer unit of Thermoplastic Epoxy (DENATITE XNR 6850A, ACCELERATOR XNH 6850B)²⁰⁾.

2.3 各種試験用試験片の作製方法

2.3.1 材料および高分子量化手法

強化繊維には平織炭素繊維布 (TR 3110-MS, 三菱レイヨン (株)), 母材には Fig.2-3 に示す熱可塑性エポキシ樹脂 (DENATITE XNR 6850A, ACCELERATOR XNH 6850B, ナガセケムテックス (株)) を用いた. それらの特性を Table2-1 に示した²⁵⁾. 高分子量化する際の DENATITE XNR 6850A : ACCELERATOR XNH 6850B のいわゆる仕込み比を 50:1 とした. まず, DENATITE XNR 6850A の必要量を取りわけ, 80℃~100℃に電気炉で加熱することで粘度を低下させた. 次に ACCELERATOR XNH 6850B も同温度に加熱した後,十分に攪拌しながら混ぜ合わせた. その後, 高分子量化させるために 80℃から 150℃に設定した電気炉に 10 分~360 分加熱した.



(a) DENATITE XNR 6850A, ACCELERATOR XNH 6850B
 (b) State of DENATITE XNR 6850A at r.t.

Fig. 2-3 Thermoplastic epoxy resin.

Table 2-1 Properties of thermoplastic epoxy resin and accelerator²⁵⁾.

	DENATITE XNR6850A	ACCELERATOR XNH6850B
Chemical classification	Formulated epoxy resin	Aromatic phosphoric acid ester
Aspect	White paste	White powder
Viscosity at 25°C	220 Pa·s	Solid
Specific Gravity at 25°C	1.17	1.10

2.3.2 炭素繊維/母材間の界面特性把握試験用試験片

Fig.2-4 にマイクロドロプレット試験片³⁰⁻³²⁾の概略図を示す. 第 2.3.1 節に記載した平織炭素繊維布から炭素繊維を 1 本取り出し, 市販のビニールテープを用いて炭素繊維の両端を型紙に仮止めした. 炭素繊維の両端に市販のエポキシ系接着剤を塗布し, 炭素繊維の両端を型紙に固定した. その後, 約 200℃に加熱したはんだごてを用いて樹脂粒 (ドロプレット) を炭素繊維に付着させた.

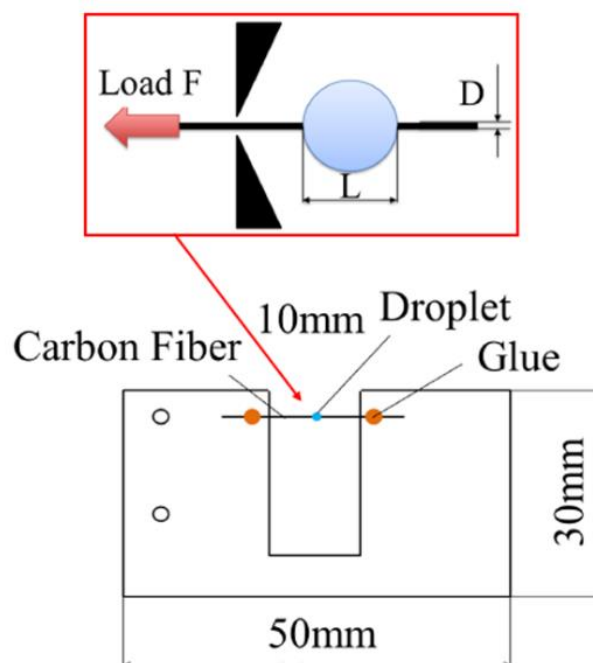


Fig. 2-4 Schematic view of specimen for micro-droplet test.

2.3.3 動的粘弾性特性把握試験用試験片

第2.3.1節に記載した方法で混ぜ合わせた熱可塑性エポキシ樹脂を第2.3.1節に記載の平織炭素繊維布にハンドレイアップ法で含浸させ、所定の時間および温度をかけることで樹脂を高分子量化させ、熱可塑性エポキシプリプレグを作製した。作製したプリプレグの一例を Fig.2-5 に示す。このプリプレグを 245 mm×245 mm に切り出した後、50 °C で約 12 時間かけて乾燥させた。乾燥させたプリプレグを 10 層積層し、金型内に配置後、高周波加熱装置 (第一高周波 (株) 出力 : 25kW) 2 台で金型を 175°C-195°C, 6-12MPa の条件下でプレス機 (C 型油圧プレス ; 定格荷重 1000kN, (株) 大阪ジャッキ製作所) でプレス成形した。その後、加圧力を保持し、水冷式冷却装置 (金型冷却水制御装置, 日新精機 (株)) にて常温まで冷却した。Fig.2-6 に積層板作製方法の概略図を示す。また、Fig.2-7 に積層板の成形条件の一例を示す。繊維体積含有率を約 45vol% とした。この平織 CFRTP 積層板とアルミ板をダイヤモンドカッター (EH-2, (有) 井上工機) とフライス盤を用いて Fig.2-8 に示すような形状に切断加工した。加工した CFRTP 板をアルミ板, および M6 のボルト, ナット, ワッシャ, アルミカラーを用いて Fig.2-9 に示すように試験片状に締結した。カラーの寸法は, 内径 6.2mm, 外径 7.8mm とした。アルミ板を粘弾性の無い線形弾性体とみなし, アルミ板および CFRTP 板に接着したひずみゲージを用いて, CFRTP 板に生じる応力とひずみの位相差を測定した。

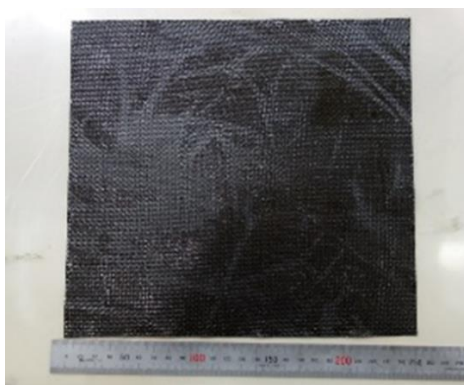


Fig. 2-5 Plain-woven carbon fiber/thermoplastic epoxy prepreg.

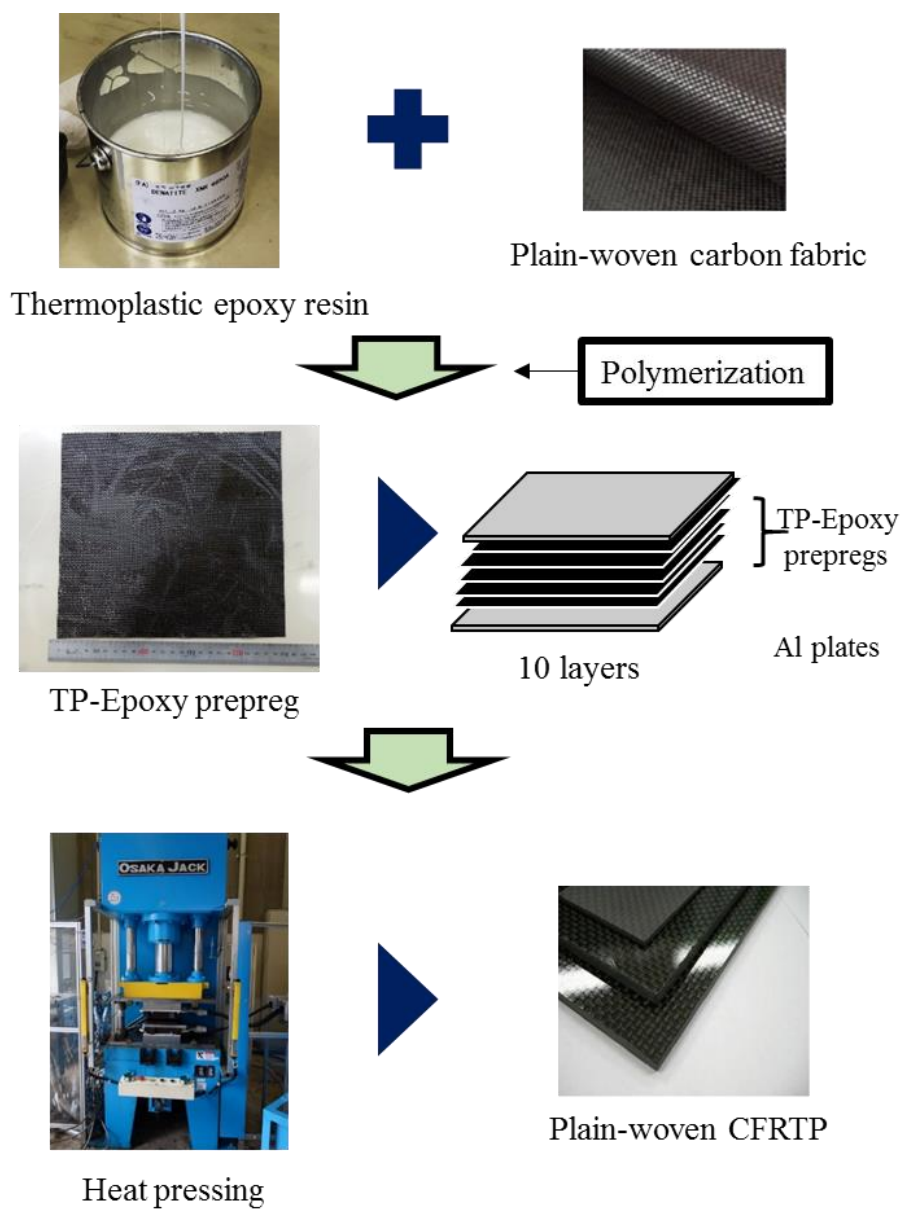


Fig. 2-6 Fabrication method of plain-woven CFRTP laminate.

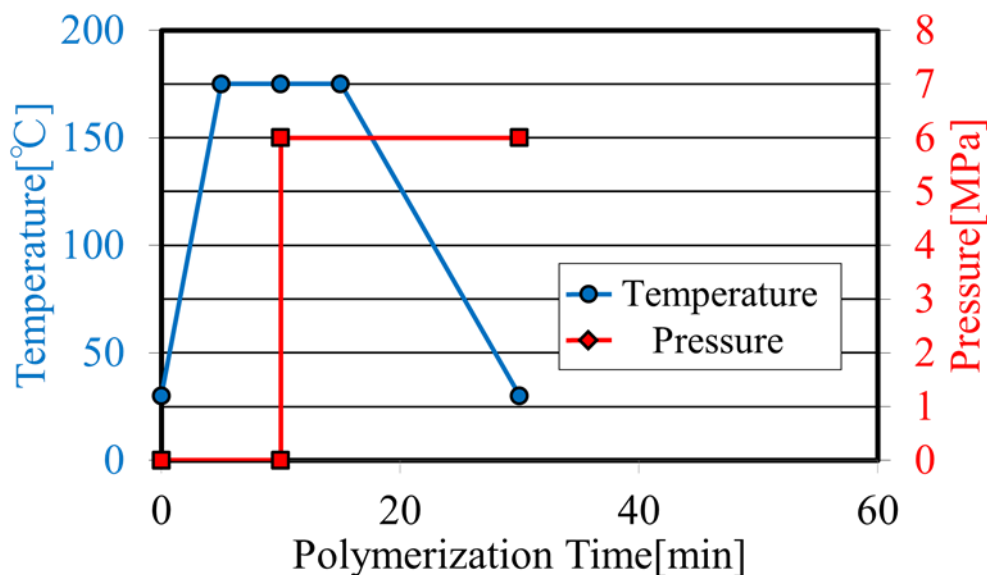


Fig. 2-7 Molding condition of plain-woven carbon fiber/thermoplastic epoxy laminate.

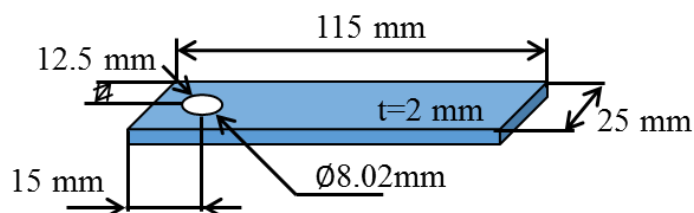


Fig. 2-8 Geometry of CFRTP and AL plate for measurement of $\tan \delta$.

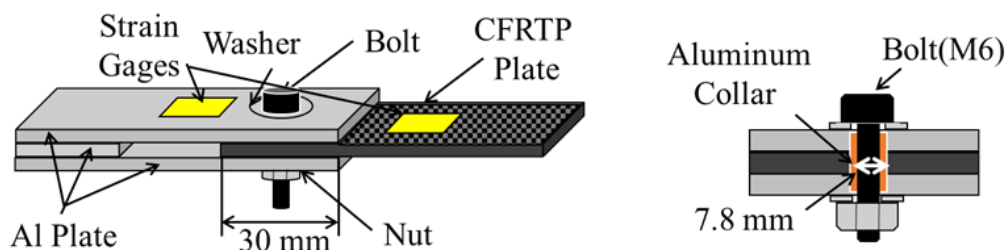


Fig. 2-9 Schematic view of specimen for measurement of $\tan \delta$.

2.3.4 ノッチを有する炭素繊維束埋没試験用試験片

炭素繊維束埋没試験片の作製工程を Fig.2-10 に示す. 第 2.3.1 節に記載した平織炭素繊維布から炭素繊維束を 1 本取り出し, それに約 5g の錘によりテンションを与えた炭素繊維束をアルミ板に配置後, 第 2.3.1 節に記載した方法で混ぜ合わせた熱可塑性エポキシ樹脂を流し込んだ. 電気炉内で所定の温度を与えることで樹脂を高分子量化させた後, 試験片の幅方向中央に炭素繊維束が配置されるように切り出した. 試験片形状は長さ 70mm×幅 20mm の短冊状とし, 試験片の厚さは約 0.5mm であった. 切削には卓上ダイヤモンドカッター (K-110 PCB カッター, ホーザン(株)) を用いた. 試験片の長手方向中央側面片側に卓上ダイヤモンドカッターを用い, き裂長さ 5mm の予き裂を導入し, その先端にカミソリの刃で鋭い予き裂を導入した. 両端にはサンドペーパーのタブ

を市販の接着剤で貼り付けた。作製した試験片の概略図を Fig.2-11 に示す。画像相関 (DIC) 法により試験片の表面の主ひずみ分布を観察するために、試験片の表面を市販の白色スプレーでコーティングした。十分に乾燥した後、市販の黒色スプレーを試験片表面にごく少量吹きつけ、表面にドットを形成させた (Fig2-11 参照)。

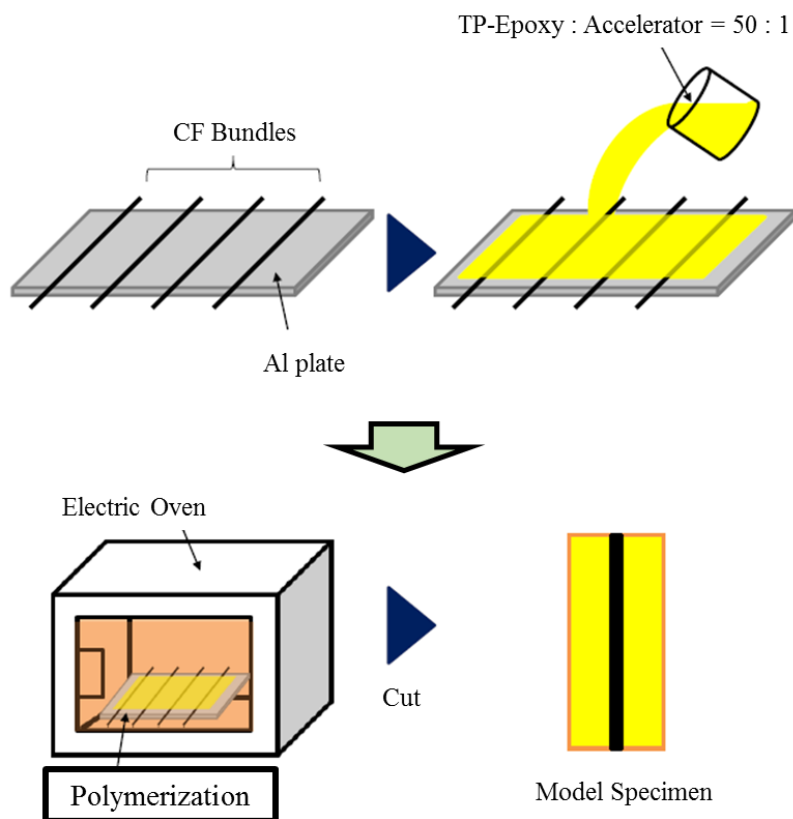


Fig. 2-10 Fabrication method of model specimen with carbon fiber bundle.

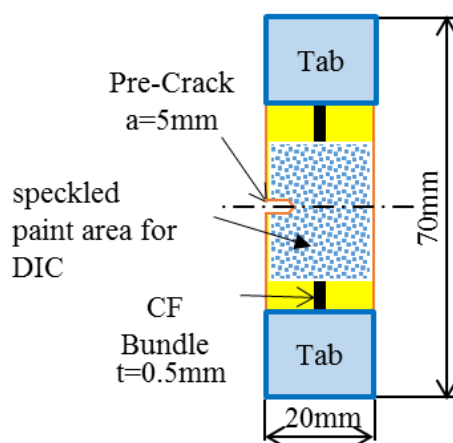


Fig. 2-11 Schematic view of specimen for observing path of crack propagation.

2.4 各種試験方法

2.4.1 分子量の測定

熱可塑性エポキシ樹脂の分子量の測定には Fig.2-12 に示すゲル浸透クロマトグラフ^{33,34)}(Gel

Permeation Chromatography; GPC) (CLASS-LC10,島津製作所 (株)) と GPC カラム (Styragel HR4E, Styragel HR5E,waters) を用いた. 溶媒にはテトラヒドロフラン (THF) を用いた. なお, この GPC 法では質量分析計のように, 直接ポリマーの分子量を求めることはできない. そこで, Table 2-2 に示す分子量が既知の標準物質を試料ポリマーと同条件で分析し, その溶出時間を求めた. このときの溶出時間とその分子量の値をもとに較正曲線を作製した. その後, THF に溶解した熱可塑性エポキシ樹脂を GPC カラムに注入し, 標準ポリマー換算分子量を算出した. 本研究では, この方法により算出した標準ポリマー換算分子量を熱可塑性エポキシ樹脂の重量平均分子量とし, 使用したロットごとの重量平均分子量を逐次測定した. その一例を Fig.2-13 に示す. また, 各試験に用いた熱可塑性エポキシ樹脂の重量平均分子量を Table 2-3 に示す. これらの結果を利用することにより加熱温度および加熱時間により重量平均分子量の条件を変更した. 高分子量化条件の例を Fig.2-14 に示す.



Fig. 2-12 Apparatus for measurement of weight-average molecular weight of matrix.
(Gel Permeation Chromatography; GPC)

Table 2-2 Retention time and weight-average molecular weight of standard polystyrene.

Retention Time[min]	Weight-Average Molecular Weight[-]
12.480	500,800
13.441	156,000
14.381	66,000
15.342	28,500
16.451	10,100
17.139	5,050
17.524	3,250
18.373	1,320

(Polystyrene Polymer Laboratories Ltd.)

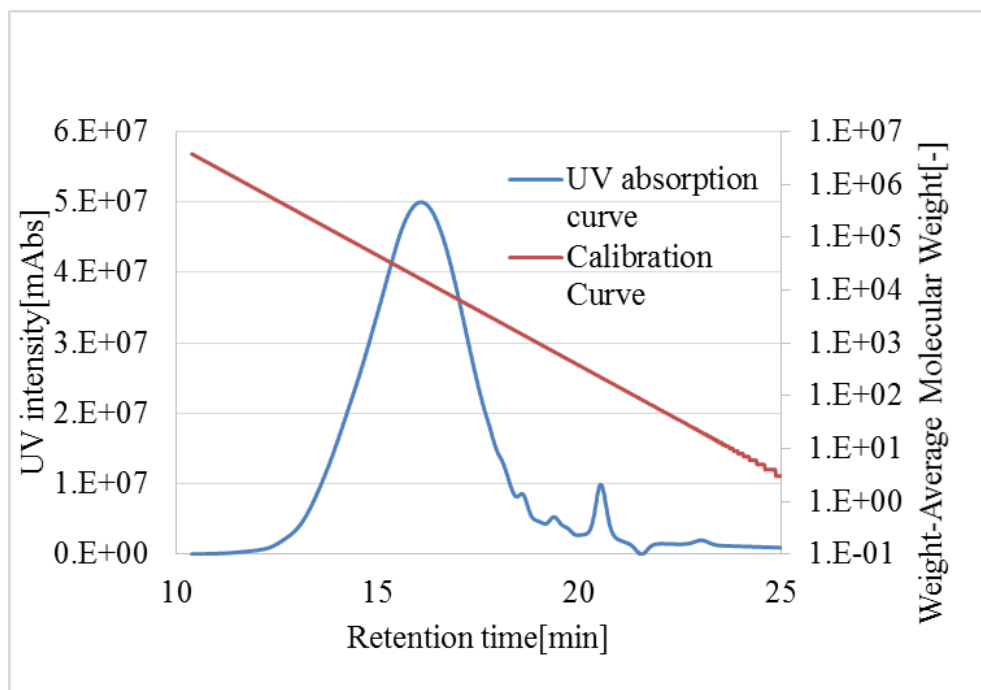


Fig. 2-13 Example of UV absorption curve and Calibration curve.

Table 2-3 Weight-average molecular weight (Mw) of specimens used for each tests.

Micro-droplet	25,000	34,000	53,000	70,000	90,000
Measurement of $\tan \delta$	46,000	80,000	122,000		
Crack Propagation	35,000	73,000			

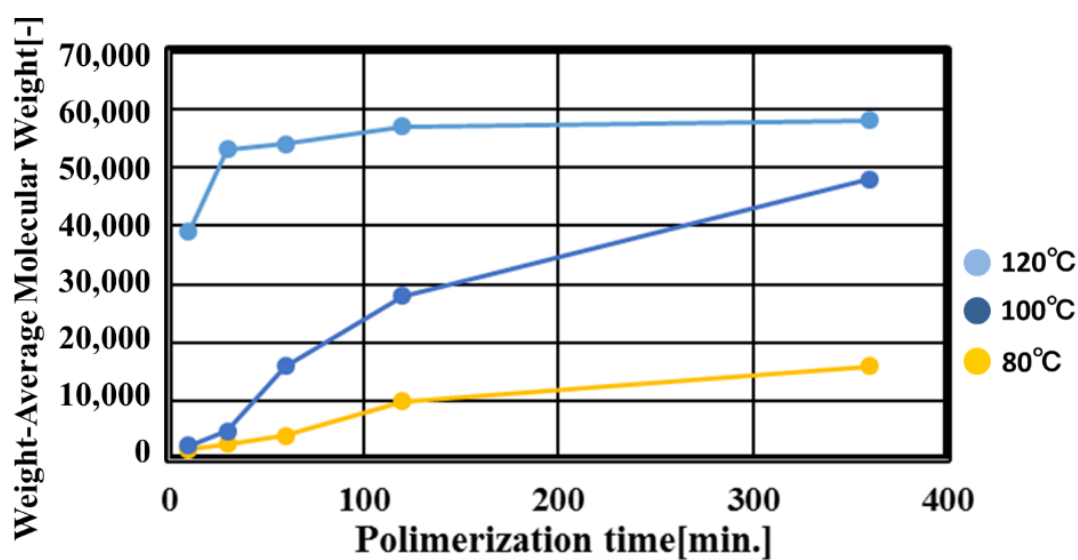


Fig. 2-14 Example of Mw vs. Polymerization time of each temperature.

2.4.2 炭素繊維/母材間の界面特性把握試験

炭素繊維/母材間の界面特性把握試験には第 2.3.2 節に記載した形状の試験片および Fig.2-15 に示す複合材界面特性評価装置 (HM410, 定格荷重 20mN:東栄産業 (株)) を用いた. 試験速度を 0.12 mm/min, 各条件における試験数を 20 以上とした. 炭素繊維/母材間の界面せん断強度 τ は式 (2-1) により算出した³¹⁾.

$$\tau = \frac{F}{\pi DL} \quad (2-1)$$

τ : 界面せん断強度 [MPa]

F : 引抜荷重 [N]

D : 繊維径 [mm]

L : 接着長さ [mm]



Fig. 2-15 Apparatus for micro-droplet test.

2.4.3 動的粘弾性特性把握試験

試験には第 2.3.3 節に記載した形状の試験片および Fig.2-16 に示す電気油圧式材料試験機 (サーボパルサ, 定格荷重 50kN:島津製作所 (株)) を用い, 荷重制御により繰り返し負荷を与えた. 応力比を 0.1, 繰り返し周波数を 2Hz とし, CFRTP 板円孔部への繰り返し最大負荷荷重を 30MPa, その波形を正弦波とした. 試験片に与えた正弦的応力とひずみより, ヒステリシスループを描いた. このヒステリシスループより, ヒステリシス損失 U_H を算出し, 正接損失 $\tan\delta$ は式 (2-2) を用いて算出した¹⁴⁾.

$$\tan \delta = \frac{U_H}{\pi \sigma_0 \varepsilon_0} \quad (2-2)$$

U_H : ヒステリシス損失 [MPa]

σ_0 : 平均応力振幅 [MPa]

ε_0 : 平均ひずみ振幅 [-]



Fig. 2-16 Apparatus for measurement of $\tan\delta$ test.

2.4.4 炭素繊維束近傍における静的き裂進展経路の把握試験

炭素繊維/母材界面付近に存在する母材き裂の進展経路をより微視的に把握するために、第 2.3.4 節に記載した片側き裂を導入した炭素繊維束埋没試験片を使用して、静的引張試験を実施した。試験には Fig.2-17 に示す小型卓上試験機 (EZ テスト, 定格荷重 500N: (株) 島津製作所) を用い、クロスヘッドスピードは 1mm/min とした。試験中の試験片表面をハイスピードカメラ (Nikon D3300) を用いて 2 秒ごとに撮影した。この画像データを画像解析ソフト (Vic2D-2009)³⁵⁾に取り込み、表面のプロットの移動量から試験片表面の主ひずみ分布を導出した。



Fig. 2-17 Apparatus for static tensile test of model specimen.

2.5 各種試験結果および考察

2.5.1 界面せん断強度

Fig.2-18 に界面せん断強度と母材の重量平均分子量との関係を示す。エラーバーは標準偏差を示しており、破線は各プロットの近似曲線、点線は近似曲線の接線を示している。Mw=34,000 および Mw=53,000 の母材と炭素繊維間の界面せん断強度は、Mw=25,000 の場合のそれに対して、それぞれ約 5%、30%向上した。一方、Mw=70,000 および Mw=90,000 の場合の母材と炭素繊維間の界面せん断強度は、Mw=53,000 の場合のそれと同程度であり、Mw=25,000 と Mw=90,000 のそれぞれで接線引いた場合、界面せん断強度は Mw=55,000 付近で大きく変化する変曲点を有することを明らかにした。Fig.2-19 に示す走査型電子顕微鏡 (JSM7001FD:日本電子データム (株)) を用いてマイクロドロップレット試験後の炭素繊維表面の状態を観察した結果を Fig.2-20(a)(b)(c) に示す。試験後の炭素繊維表面は、Mw=25,000 の場合、繊維表面に母材が残存せず平滑な引き抜き面が観察され、Mw=53,000、および Mw=90,000 の場合では繊維表面に母材が残存した状態が観察された。

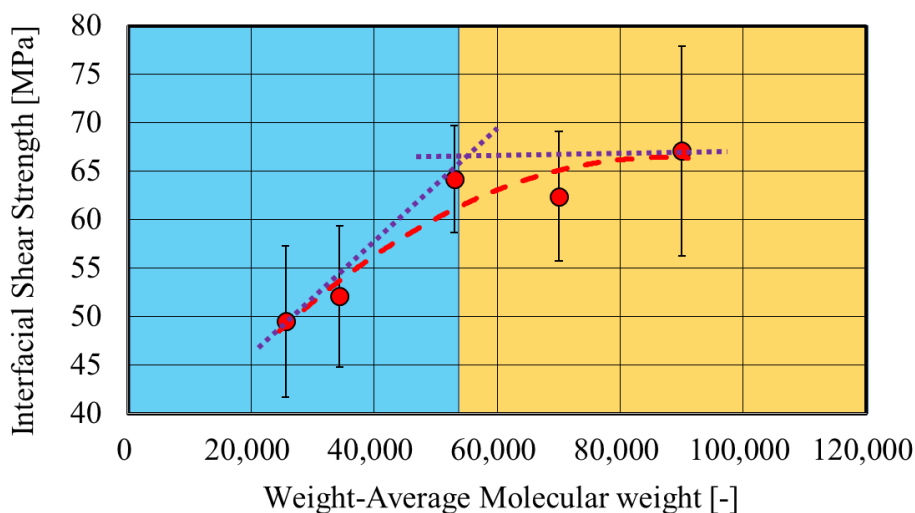


Fig. 2-18 Interfacial shear strength vs. Mw.

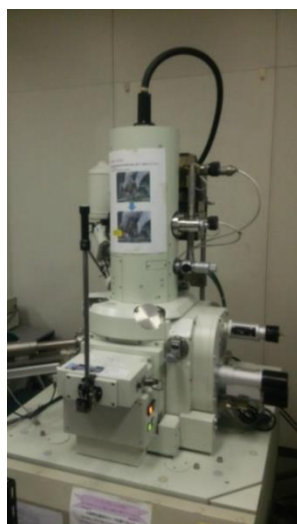
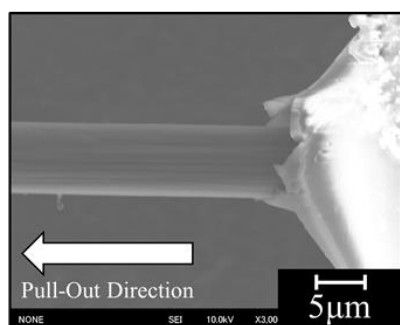
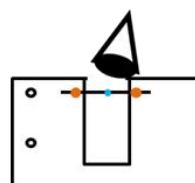
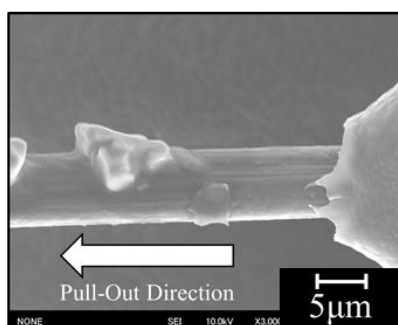


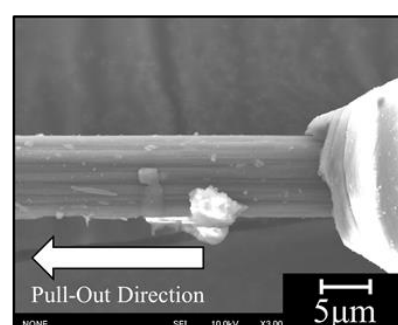
Fig. 2-19 Scanning Electron Microscope.



(a) Mw=25,000



(b) Mw=53,000

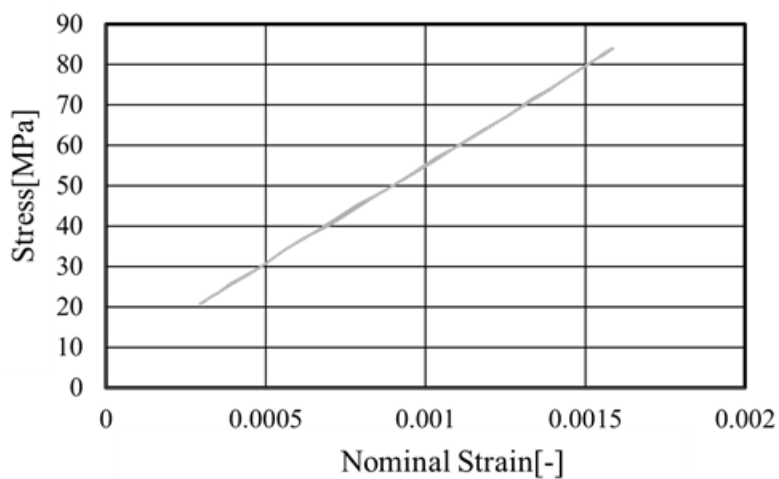


(c) Mw=90,000

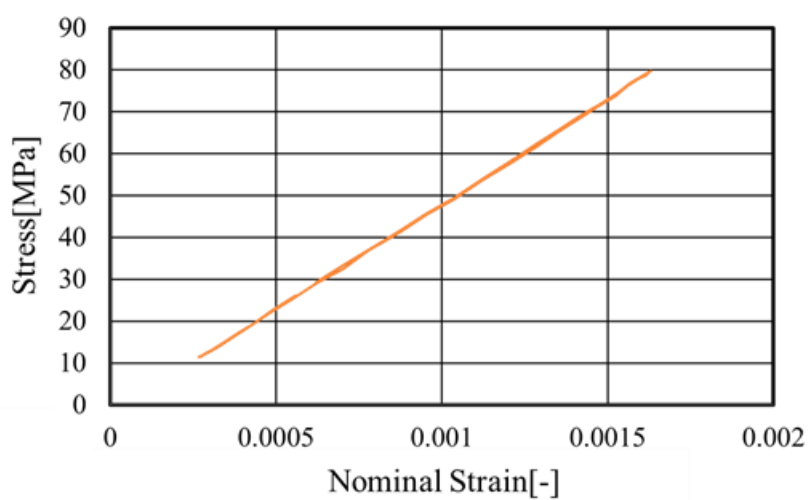
Fig. 2-20 States of carbon fiber surfaces after micro-droplet test.

2.5.2 正接損失($\tan\delta$)の測定

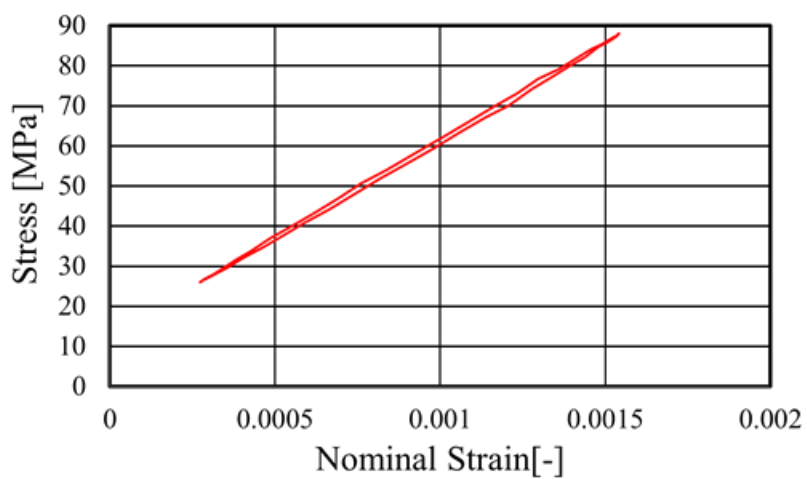
Fig.2-21(a)(b)(c) に動的粘弾性測定試験により得られたヒステリシスループを示す. $M_w=46,000$, $M_w=80,000$ および $M_w=122,000$ の場合におけるヒステリシス損失は, それぞれ $0.236[\text{KPa}]$, $0.563[\text{KPa}]$ および $1.462[\text{KPa}]$ であった. これらの値をもとに第 2.4.3 節に記載した式 (2-2) を用い, 算出した正接損失 $\tan\delta$ と母材の重量平均分子量との関係を Fig.2-22 に示す. 熱可塑性エポキシ樹脂の重量平均分子量の増加に伴い, 母材の $\tan\delta$ は向上した. 一般に, $\tan\delta$ の向上により, Fig.2-23 に示すような表面の微細な凹凸から樹脂自身が変形を伴い引き抜ける際のヒステリシス現象により界面じん性が向上することが知られている³⁶⁾. 本検討においても高分子量化による $\tan\delta$ 向上により炭素繊維と熱可塑エポキシ樹脂の界面じん性が向上したため, 炭素繊維表面に高分子量化した熱可塑性エポキシ樹脂が残存したと考えられる.



(a) Mw=46,000



(b) Mw=80,000



(c) Mw=122,000

Fig. 2-21 Hysteresis loops.

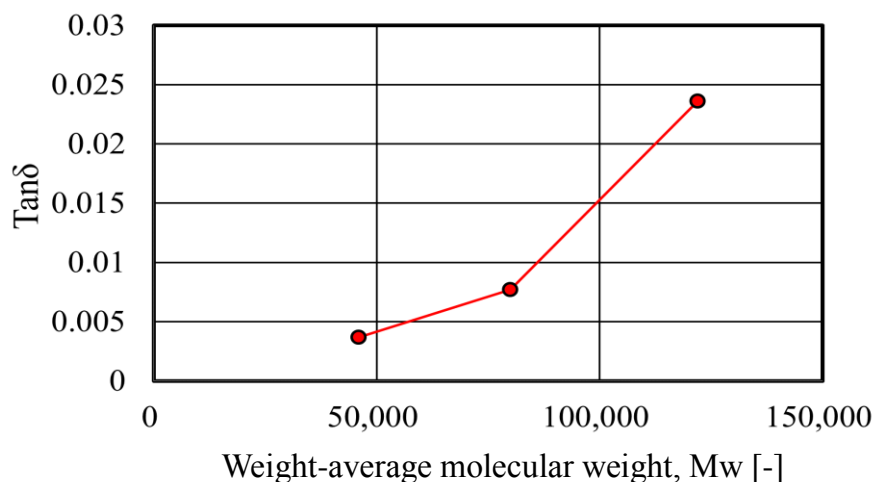
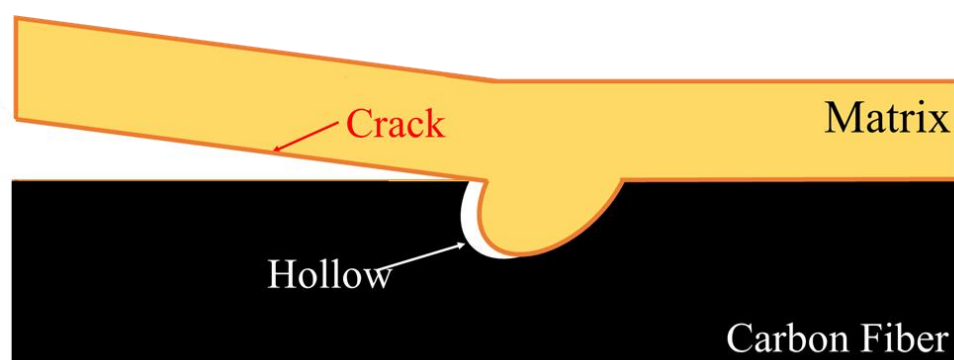
Fig. 2-22 Tangent of loss angle ($\tan\delta$) vs. Mw.

Fig. 2-23 Illustration of Energy loss of deform matrix which was filled in context of CF surface.

2.5.3 炭素繊維束近傍におけるき裂進展経路

第 2.4.4 節に記載したハイスピードカメラおよび画像解析ソフトを用い、予き裂の炭素繊維束表面に到達時、試験片の破断直前および破断後の試験片の状態の試験片表面の主ひずみ分布を Fig.2-24 に示す。第 2.5.1 節の界面せん断強度の向上率が変化した $M_w=55,000$ より低い $M_w=35,000$ およびそれより高い $M_w=73,000$ の破断荷重はそれぞれ 11MPa, 19MPa であった。母材の重量平均分子量の低い $M_w=35,000$ の場合では、試験片に負荷した荷重が破断荷重の約 23%に達した際に、き裂は炭素繊維束表面に到達した。その後、荷重が破断荷重の約 66%に達した際に、き裂は炭素繊維束に沿う方向に進展しはじめ、破断荷重の約 99%まで繊維束に沿って進展した直後に破断に至った。一方、母材の重量平均分子量の高い $M_w=73,000$ の場合では、試験片に負荷した荷重が破断荷重の約 28%に達しても、き裂は進展せず、荷重が破断荷重の約 42%に達した際にき裂は炭素繊維束表面に到達した。その後、徐々に試験片への負荷を増大させると、繊維束に沿って主ひずみが増大し、最終的にき裂は炭素繊維束に垂直な方向に進展し破断に至った。一般的に、荷重方向に対しトランスバース方向の母材き裂/繊維の剥離は、最も弱い層で発生する。繊維と母材との間の界面強度が弱い場合、引張荷重が増加するにつれて、繊維束を切断することなく、荷重の初期段階

で繊維束に沿って成長する。一方、繊維と母材との間の界面強度が強い場合、応力は樹脂から繊維に十分に再配分され、その結果、繊維束を横切って切断し、複合材の最終的な破断をもたらすことが知られている^{37,38)}。よって、母材の高分子量化によりき裂の進展方向が変化した理由は、第2.5.1節に記載した母材の高分子量化に伴う炭素繊維/母材間の界面せん断強度の向上によるものであると考えられる。

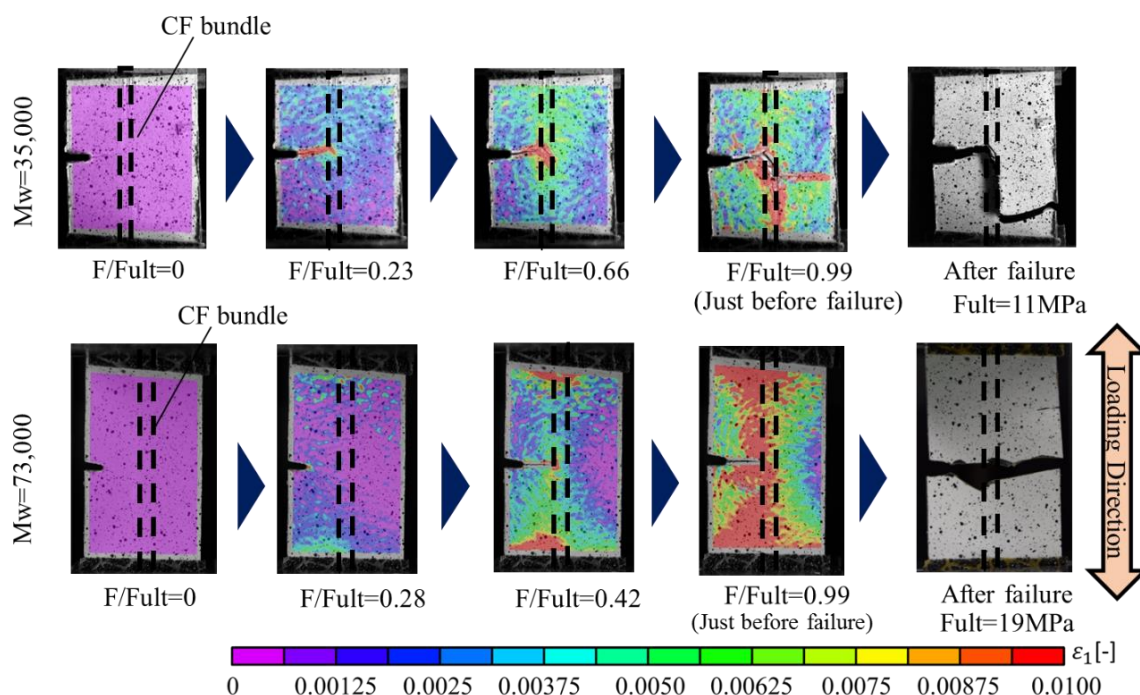


Fig. 2-24 Paths of matrix crack propagation around carbon fiber bundle.

2.6 結言

本章では複合材料の母材として熱可塑性エポキシを用いる場合を想定し、熱可塑性エポキシの重量平均分子量の違いによる炭素繊維との界面せん断強度の変化、その接着特性や特徴と母材の高分子量化が $\tan\delta$ や母材から発生したき裂の進展経路に与える影響を調査した。それにより得た知見を以下に示す。

- (1) 熱可塑性エポキシ母材を高分子量化することによって、炭素繊維/母材間の界面せん断強度は向上することがわかった。その向上率は $Mw=25,000$ の場合に対し $Mw=53,000$ の場合は約 30%であり、 $Mw=55,000$ 付近に向上率が大きく変化する、変曲点が存在することを明らかにした。
- (2) マイクロドロプレット試験後の炭素繊維表面状態は $Mw=25,000$ の場合、繊維表面に母材が残存せず平滑な引き抜き面が観察され、 $Mw=53,000$ 、 $Mw=90,000$ の場合では繊維表面に母材が残存した状態が観察された。
- (3) 熱可塑性エポキシを母材とする CFRTP の母材の重量平均分子量の増加に伴い、ヒステリシス損失は大きくなり、 $\tan\delta$ も向上した。
- (4) 母材の高分子量化による界面せん断強度の向上に伴い、母材のき裂が繊維束に達した後の進展経路が異なることを明らかにした。

参考文献

- 1) 浜田基彦, “CFRTP でクルマを造る”, 日経 Automotive Technology, 5, 64-69, (2012).
- 2) 高田憲一, “CFRP が大衆車並みに搭載”, 日経ものづくり, 10, 36-55, (2014).
- 3) 大楠恵美, “素材開発から見た自動車構造材の軽量化”, 三井物産戦略研究所レポート, 1-2, (2012).
- 4) 寺田幸平, “炭素繊維強化熱可塑性プラスチック - 現状, 応用分野および課題 -”, 精密工学会誌, 81, 485-488, (2015).
- 5) 福島敏夫, 坂山和久, 橋本壮一郎, “熱可塑性樹脂による連続繊維強化プラスチック(FRTP)のリサイクル化可能なコンクリート用補強材への応用”, コンクリート工学年次論文報告集, 20, 277-282, (1998).
- 6) H. Zushi, T. Odai, I. Ohsawa, K. Uzawa and J. Takahashi, “MECHANICAL PROPERTIES OF CFRP AND CFRTP AFTER RECYCLING”, Proceedings of 15th International Conference on Composite Materials, (2005).
- 7) 平野啓之, 村松秀隆, 井上隆, “炭素繊維強化ポリプロピレンの繊維長および繊維/樹脂界面制御に関する研究”, 日本複合材料学会誌, 39, 113-119, (2013).
- 8) 圖子博昭, 田村学, 大澤勇, 鶴沢潔, 高橋淳, 安田浩, “炭素繊維一方向強化ポリプロピレンの力学特性評価”, 日本複合材料学会誌, 32, 153-162, (2006)
- 9) L. T. Drzal, M. Madhukar, “Fiber-matrix adhesion and its relationship to composite mechanical properties”, JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, 28, 569-610, (1993).
- 10) T. Yamamoto, K. Uematsu, T. Irisawa, Y. Tanabe, “Enhancement of Surface Adhesion between Thermoplastic Resin and Carbon Fiber Using Polymer Colloids”, The Journal of Adhesion, Published online: 21 May 2016. DOI: 10.1080/00218464.2016.1189332.
- 11) A. Asadi, M. Miller, R. J. Moon, K. Kalaitzidou, “Improving the interfacial and mechanical properties of short glass fiber/epoxy composites by coating the glass fibers with cellulose nanocrystals”, eXPRESS Polymer Letters, 10, 587-597, (2016).
- 12) 小熊広之, 熊谷知哉, 坂本大輔, 関谷正裕, 平山紀夫, 邊吾一, “連続炭素繊維強化ポリカーボネートのオゾン酸化処理による強度向上”, 日本複合材料学会誌, 42, 178-184, (2016).
- 13) 小熊広之, 坂本大輔, 原田雅典, 関谷正裕, 平山紀夫, 邊吾一, “ポリアミド6と炭素繊維織物を用いたCFRTPのオゾン酸化処理による強度向上”, 日本複合材料学会誌, 43, 25-32, (2017).
- 14) 小川明, “レオロジー概論”, (山海堂), (1991).
- 15) 漆崎文男, 山口洋, 水町浩, “ポリビニルアルコール水溶液ゲルの粘着性と粘性”, 薬学雑誌, 106, 491-497, (1986).
- 16) M.K.Jensen, A.Bach, O.Hassager, A.L.Skov, “Linear rheology of cross linked polypropylene oxide as a pressure sensitive adhesive”, International Journal of Adhesion & Adhesives, 29, 687-693 (2009).
- 17) 石田初男, “界面領域工学-複合材料特性の科学的設計法-”, 繊維学会誌 (繊維と工業), 44, 56-60, (1988).

- 18) Nagase ChemteX Corporation, Process for Production of Thermoplastic Cured Epoxy Resin with Transparency to Visible Light, and Thermoplastic Epoxy Resin Composition. United States Patent Application Publication, Pub. No. US 2014/0194590 A1; 2014.
- 19) 平山紀夫, 友光直樹, 西田裕文, 管克司, “熱溶融エポキシ樹脂を使用した FRP の開発”, 強化プラスチック協会誌, 50, 103-106, (2004).
- 20) 西口隆公, “熱溶融エポキシ樹脂とその応用”, 日本接着学会誌, 40, 401-406, (2004).
- 21) T.Imanishi, H.Nishida, N.Hirayama and N.Tomomitsu, “In situ polymerizable thermoplastic epoxy resin and high performance FRTP using it and fiber fabrics”, Proceedings of 16th International conference on composite materials, (2007).
- 22) 辻村豊, “常識を覆す熱可塑性エポキシ樹脂と高強度 FRP への応用”, プラスチックス, 61, 142-145, (2010).
- 23) 西田裕文, “新しいコンポジットの創製を目指して”, 日本接着学会誌, 47, 361-368, (2011).
- 24) 西田裕文, “熱可塑エポキシ樹脂およびそれを用いた連続繊維強化熱可塑性プラスチックの開発”, 日本接着学会誌, 51, 361-368, (2015).
- 25) 平山紀夫, 荘司明子, 西田裕文, 邊吾一, “Tg レスエポキシ樹脂を使用した CFRP の機械的特性”, 日本複合材料学会誌, 35, 74-81, (2009).
- 26) Patcharat, W. , Asami, N. “A STUDY ON THE PROCESSING ABILITY OF CARBON FIBER REINFORCED THERMOPLASTIC EPOXY RESIN COMPOSITES BY USING PULTRUSION TECHNIQUE”, Proceedings of 21th International conference on composite materials, (2017).
- 27) 谷口憲彦, 西脇剛史, 平山紀夫, 西田裕文, 川田宏之, “熱可塑性エポキシ樹脂をマトリクスとする一方向繊維強化複合材料の衝撃引張り特性評価”, 日本機械学会論文集 A 編, 75, 26-31, (2009).
- 28) Naito and H. Oguma, “Tensile properties of novel carbon/glass hybrid thermoplastic composite rods”, Composite Structures, 161, 23–31, (2017).
- 29) K.Fujihara, Z.M.Huang, S.Ramakrishna , H.Hamada, “Influence of processing conditions on bending property of continuous carbon fiber reinforced PEEK composites”, Compos. Sci. Technol., 64, 2525–2534, (2004).
- 30) M.Nishikawa, T.Okabe, K.Hemmi, N.Takeda, “Micromechanical modeling of the micro bond test to quantify the interfacial properties of fiber-reinforced composites”, International Journal of Solids and Structures, 45, 4098–4113, (2008).
- 31) 播摩一成, 山田浩明, 梶岡信由, 高垣有紀, 仲井朝美, 大谷章夫, 濱田泰以, “炭素繊維強化ポリプロピレンの界面せん断強度と機械的特性”, 科学・技術研究, 5, 163–168, (2016).
- 32) 佐藤光桜, 今川えりな, 小柳潤, 石田雄一, 小笠原俊夫, “マイクロドロップレット試験を用いたカーボン繊維強化耐熱高分子基複合材料の界面強度評価”, 日本複合材料学会誌, 43, 33–39, (2017).
- 33) 大阪市立工業行研究所プラスチック読本編集委員会, “プラスチック読本第 20 版”, プラスチック技術協会共編, (プラスチックスエージ), (2010).
- 34) 中村茂, “ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる高分子材料の分析”, 分析化学 16 , 748–757, (1967).
- 35) Correlated Solutions, Inc., VIC-2D, Irmo, SC, USA: <http://www.correlatedsolutions.com>, 2012.

- 36) M. M. S.Dwaikat, C.Spitas, V.Spitas, “A model for elastic hysteresis of unidirectional fibrous nano composites incorporating stick-slip.” Mater. Sci. Eng. A 530, 349–356, (2011).
- 37) 平方寛之, 藤井透, “エポキシ接着剤の疲労き裂進展中における破壊形態の変化と二次き裂進展”, 日本機械学会論文集(A編), 67, 93-99, (2001).
- 38) 内藤公喜, 藤井透, “高じん性化エポキシ系接着剤のモード I 荷重下における疲労き裂進展特性(き裂進展挙動に及ぼすガラスビーズ混入/ゴム変性,接着層の厚さの影響)”, 日本機械学会論文集(A編), 63, 34-41, (1997).

— 第 3 章 —

熱可塑性エポキシを母材とする 平織 CFRTP の引張特性

3.1 緒言

第1, 2章で示したように炭素繊維強化熱可塑性プラスチック (Carbon Fiber Reinforced Thermo-Plastic ; CFRTP) は、強化繊維に樹脂を含浸させる工程において高温・高圧力の非常に高いエネルギーが必要である問題点があげられる¹⁻³⁾。小林らは母材にポリプロピレンを用いた長繊維熱可塑性樹脂基複合材料を micro-braiding 法により作製し、加熱圧縮成形を様々な条件で行い、成形条件と繊維束への樹脂含浸性との関係および樹脂含浸性が力学的特性に及ぼす影響を明らかにするため、実験および解析により検討を行った。その結果、十分な含浸を行うためには一定以上の圧力および温度と加圧保持時間が必要なことを明らかにした^{4,5)}。近年、現場重合型樹脂が開発された⁶⁻²³⁾。代表的なものに、現場重合型ポリブチレンテレフタレート^{6,7)}、現場重合型 PA6⁸⁻¹²⁾や現場重合型熱可塑性エポキシ¹³⁻²³⁾がある。現場重合型ポリブチレンテレフタレートは環状のポリブチレンテレフタレートのオリゴマーを加熱により液状化し、強化繊維へ含浸させる方法であり、重合するための触媒添加したオリゴマーを加熱含浸後、高分子量化させる。しかし、このオリゴマーを低粘度化させるためには 190℃以上の高温に加熱する必要があるため、簡便な設備では成形が困難である^{6,7)}。現場重合型 PA6 はモノマーである ϵ -カプロラクタムの開環重合により、高分子量化する⁸⁾。 ϵ -カプロラクタムは熔融時の粘度が低く、強化繊維への含浸性に優れ、高分子量化反応が非常に速いことが知られている。しかし、現場重合型 PA6 の促進剤は大気中の水分により失活するため、大気中で十分に反応させることが難しく、また、一般的な炭素繊維表面のサイジング剤の構成要素として用いられているカルボン酸との反応により一部失活することが知られている¹⁹⁾。さらに、残存モノマーによる物性低下が起こる可能性がある⁸⁾。一方、炭素繊維との相性が良いとされている (熱硬化性) エポキシ樹脂の重合形態を制御することにより、3次元架橋構造を有さない熱可塑性エポキシ樹脂は大気中でも安定して反応し、その反応速度は温度によりある程度制御することができる²⁰⁾。熱可塑性エポキシ樹脂を母材とした CFRTP を構造物に適用する際に必要以上の高分子量化をしてしまうと、重合時間が長くなりタクトタイムが長くなる。従って、最適な分子量の選択が必要である。先行研究では、熱可塑性エポキシを母材とする CFRTP の機械的特性の評価が行われ、熱硬化エポキシを母材としたそれに対し、劣っていないことが報告された¹⁶⁾。また、熱可塑性エポキシ樹脂を母材とする一方向繊維強化 CFRTP の衝撃引張特性評価が行われた²¹⁾。これにより、熱可塑性エポキシ樹脂を母材とした場合、同一ひずみ速度における引張強度、破断ひずみは既存の熱硬化性エポキシ樹脂を母材とする CFRP と同等以上であることが示された。しかしながら、CFRTP の機械的特性および疲労特性に及ぼす母材の分子量の影響については言及されていない。これらのことから、最適な母材の分子量を選択するためには CFRTP の機械的特性および疲労寿命に及ぼす熱可塑性エポキシ母材の分子量の影響を把握することが必要である。

そこで本章では、熱可塑性エポキシを母材とする平織 CFRTP の引張特性に及ぼす重量平均分子量の影響を調査した。その際、試験片表面の主ひずみを画像相関 (DIC) 法²⁴⁾を用いて測定することで重量平均分子量の違いによる主ひずみの分布の変化も評価した。第1章の Fig.1-11 (a)(b) に示したような複数ある複合材料の破壊要因²⁵⁾のうち母材の破壊と繊維樹脂界面の破壊に着目し、母材単体でのモデル試験や複合材料中の母材破断を想定して炭素繊維を埋没したモデル試験片に引張負荷をかけることで炭素繊維周辺の母材の状態を調査した。また、第2章で記載したマイクロドロップレット試験や界面特性に及ぼす正接損失 ($\tan\delta$) の影響も考慮し引張特性を評価した。さら

に、母材から発生した微細な損傷が連結する確率を把握するモデル試験を異なる重量平均分子量下で行い、それぞれの場合の微細なき裂が連結し大欠陥となる確率を定性的に評価した。引張疲労試験においては引張疲労損傷に伴う剛性およびヒステリシスループ勾配の変化の2つを評価指標として用い²⁶⁾、母材の重量平均分子量が引張疲労寿命に及ぼす影響を調査した。

3.2 各種試験片の作製方法

3.2.1 熱可塑性エポキシ樹脂板

第2章の第2.3.1節に記載した熱可塑性エポキシ樹脂を用い、Fig.3-1に示すガラス板とシーラントテープで構成された容器に流し込み、高分子量化させるために80℃～150℃に設定した電気炉に10分～360分加熱した。その後、容器から取り出した樹脂板を各試験に供した。

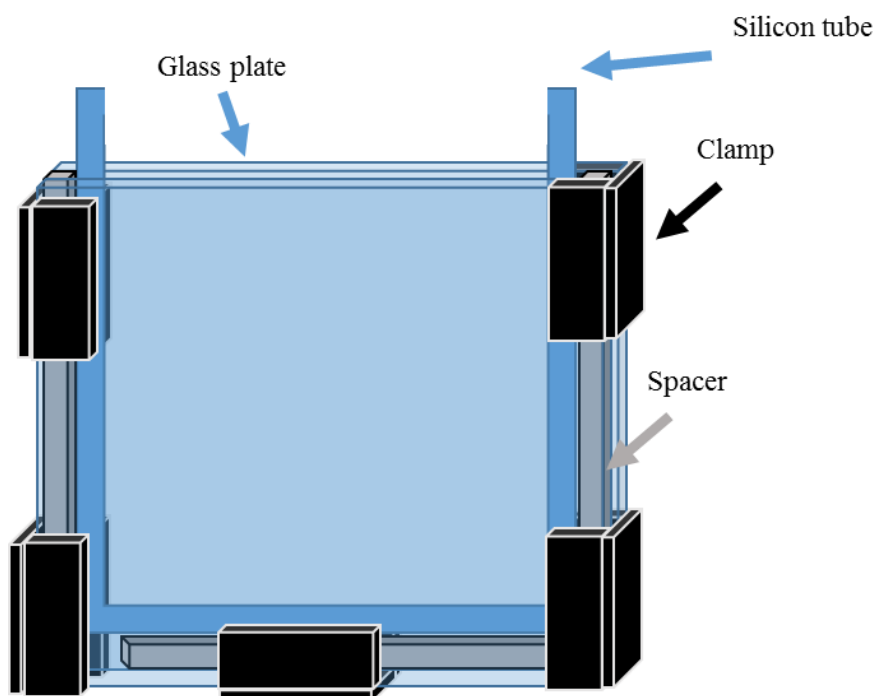


Fig. 3-1 A molded container of resin plate.

3.2.2 引張試験用試験片

第2章の第2.3.1節に記載した平織炭素繊維布と熱可塑性エポキシ樹脂を使用し、第2.3.3節に記載した方法で熱可塑性エポキシプリプレグを作製した。平織炭素繊維布の積層数を10とした。第2.3.3節に記載した熱プレスを用いて積層板を作製し、繊維体積含有率を約45vol%とした。静的引張試験片および引張疲労試験片は、炭素繊維の配向方向が試験片の長手方向に対して0°、90°となるように、長さ200mm×幅25mmの短冊状に切り出し、試験片の厚さ約2mmであった。平織CFRTP積層板の切削にダイヤモンドカッター（EH-2, (有)井上工機）を用いた。試験片の両端にはFig.3-2に示すようにGFRPタブを市販の接着材を用い接着した。画像相関（DIC）法により試験片の表面の主ひずみ分布を観察するために、第2章の第2.3.4節と同様の方法で静的引張試験片の表面にドットを形成させた（Fig.3-2参照）。

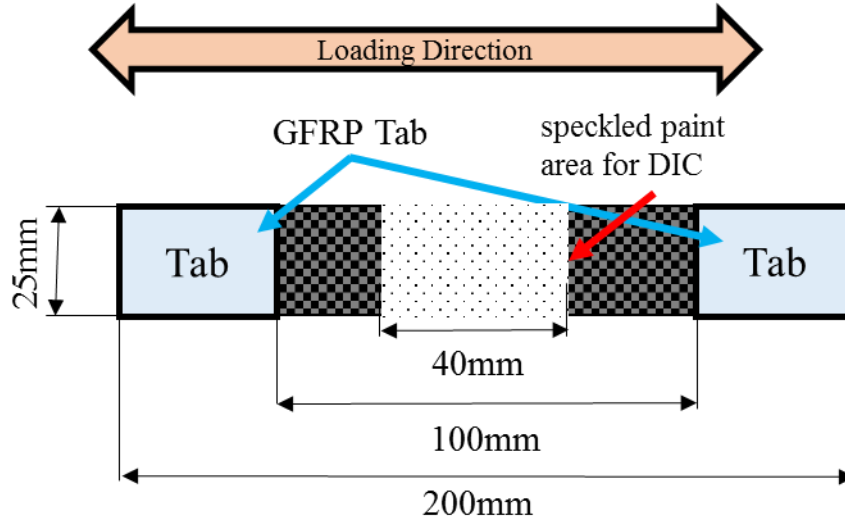


Fig. 3-2 Specimen for static tensile test.

3.2.3 熱可塑性エポキシ樹脂単体の3点曲げ試験用試験片

熱可塑性エポキシ樹脂単体の3点曲げ試験用の試験片は第3.2.1節で作製した樹脂板を用い、切削には第3.2.2節に記載のダイヤモンドカッターを用いた。試験片形状はFig.3-3に示した長さ52mm×幅6mmの短冊状とし、試験片の厚さは約4mmであった。

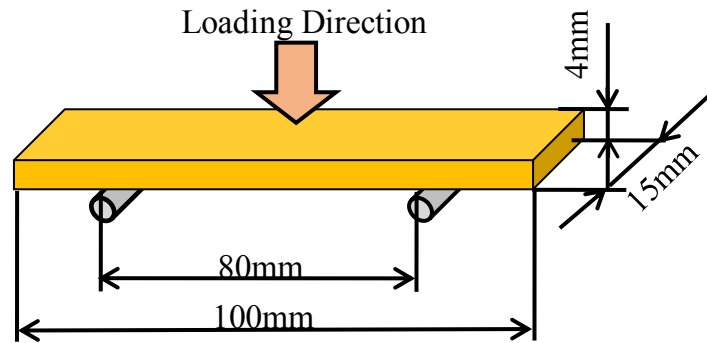


Fig.3-3 Specimen for static three-points bending test of neat resin.

3.2.4 単繊維埋没試験用試験片

単繊維束埋没試験片の成形工程および試験片の概略図を Fig.3-4 に示す。第2章の第2.3.1節に記載した平織炭素繊維布から炭素繊維を1本取り出し、それに約5gの錘によりテンションを与えた状態でアルミ板に配置後、熱可塑性エポキシ樹脂を流し込んだ。電気炉内で所定の温度と時間を与えることで母材を高分子量化させた後、試験片の幅方向中央に炭素繊維が配置されるように切り出した。試験片形状は長さ70mm×幅20mmの短冊状とし、試験片の厚さは約0.5mmであった。両端にはサンドペーパーのタブを市販の接着剤で貼り付けた。切削には卓上ダイヤモンドカッター(K-110 PCB カッター, ホーザン(株))を用いた。

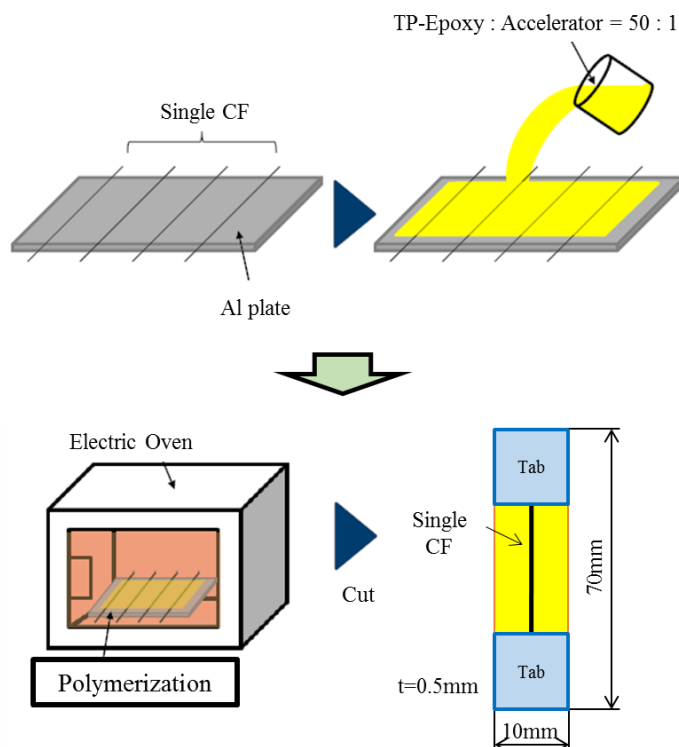


Fig. 3-4 Fabrication method of model specimen with single carbon fiber.

3.2.5 熱可塑性エポキシ樹脂単体の破壊じん性試験用試験片

熱可塑性エポキシ樹脂単体の破壊じん性試験用の試験片は第 3.2.1 節で作製した樹脂板を用い、切削には第 3.2.2 節に記載のダイヤモンドカッターを用いた。試験片形状は Fig.3-5 に示した長さ 52mm×幅 6mm の短冊状とし、試験片の厚さは約 12mm であった。第 3.2.4 節に記載のダイヤモンドカッターで試験片中央部に約 6mm の予き裂を導入し、その先端にカミソリの刃で鋭い予き裂を導入した。

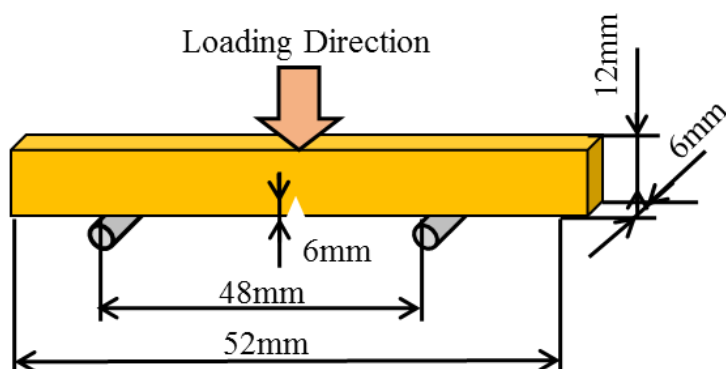


Fig. 3-5 Specimen for Fracture Toughness tests of neat resin.

3.2.6 熱可塑性エポキシ樹脂単体のき裂先端状態把握試験用試験片

離型用のセロファンを敷いたアルミ板に、第 2 章の第 2.3.1 節と同様の方法で混ぜ合わせた熱可塑性エポキシ樹脂を流し込んだ。電気炉内で所定の温度を与えることで樹脂を高分子量化させた

後、試験片を切り出した。試験片形状は長さ 70mm×幅 20mm の短冊状とし、試験片の厚さは約 0.5mm であった。切削には第 3.2.4 節に記載の卓上ダイヤモンドカッターを用いた。試験片の長手方向中央側面片側に市販のハサミを用い、き裂長さ 2mm の予き裂を導入し、その先端にカミソリの刃で鋭い予き裂を導入した。両端にはサンドペーパーのタブを市販の接着剤で貼り付けた。作製した熱可塑性エポキシ樹脂単体の試験片の概略図を Fig.3-6 に示す。

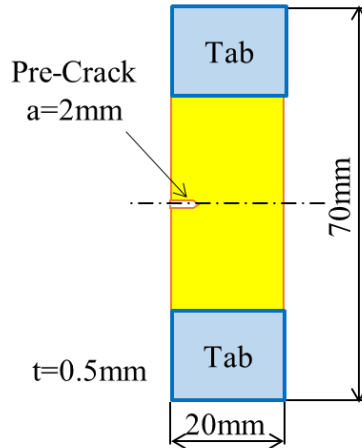


Fig. 3-6 Schematic view of specimen of crack-tip-opening angle (CTOA) of neat resin.

3.2.7 両サイドにノッチを有する炭素繊維束埋没試験用試験片

この試験片は第 2 章の第 2.3.4 節と同様の方法で作製した。試験片形状は長さ 70mm×幅 20mm の短冊状とし、試験片の厚さは約 0.5mm であった。切削には第 3.2.4 節に記載の卓上ダイヤモンドカッターを用いた。試験片の長手方向中央両側面に卓上ダイヤモンドカッターを用い、Fig.3-7 に示すようなき裂長さ 1.5mm の予き裂を導入し、その先端にカミソリの刃で鋭い予き裂を導入した。さらに、2つのき裂の位置は、試験片の長手方向中央より両側に 0.5mm および 1.5mm ずつ (予き裂間距離 1mm および 3mm) のオフセットを設けた試験片も作製した。両端にはサンドペーパーのタブを市販の接着剤で貼り付けた (Fig.3-7 参照)。

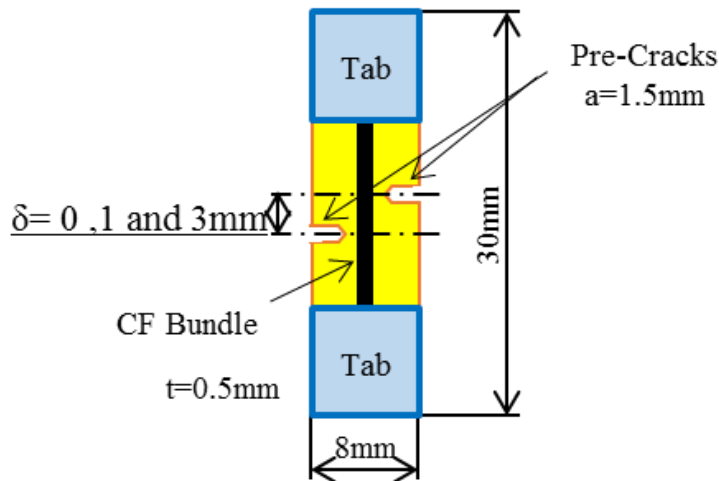


Fig. 3-7 Schematic view of specimen for investigation of probability of matrix crack connection.

3.3 各種試験方法

3.3.1 分子量の測定

第2章の第2.3.2節に記載した分子量の測定方法と同様の方法により測定した。また、各試験に用いた熱可塑性エポキシ樹脂の重量平均分子量を Table 3-1 に示す。

Table 3-1 Weight-average molecular weight (Mw) of specimens used for each test.

Static tensile	37,000	63,000	84,000		
Neat resin bending	34,000	54,000	63,000	94,000	
Neat resin fracture toughness	43,000	57,000	67,000	96,000	
crack-tip-opening angle (CTOA)	53,000	61,000	75,000	86,000	93,000
Model specimen with single carbon fiber	41,000	89,000			
Probabilities of crack connections	42,000	60,000	95,000		
Tensile fatigue	32,000	62,000~66,000		101,000~117,000	

3.3.2 静的引張試験

静的引張試験は JIS K 7164 に準拠して行った²⁷⁾。試験には第 3.2.2 節に記載した形状の試験片および Fig.3-8 に示す精密万能試験機 (AG-1 100kN, 定格荷重 100kN:島津製作所 (株)) を用いた。試験速度を 1 mm/min, 各条件における試験数を 5 とした。試験中の試験片表面を第 2 章の第 2.4.4 節と同様にハイスピードカメラで撮影し, 画像データを画像解析ソフト²⁸⁾ (Vic2D-2009) に取り込み, 表面のプロットの移動量から試験片表面の主ひずみ分布を導出した。



Fig. 3-8 Apparatus for static tensile tests.

3.3.3 熱可塑性エポキシ樹脂単体の 3 点曲げ試験

熱可塑性エポキシ樹脂単体の 3 点曲げ試験は JIS K 7171 に準拠して行った²⁹⁾。試験には第 3.2.3 節に記載した形状の試験片および Fig.3-9 に示す精密万能試験機 (AG-1 100kN, 定格荷重 100kN:島津製作所 (株)) を用いた。試験速度を 5 mm/min, 各条件における試験数を 5 とした。



Fig. 3-9 Apparatus for three-point bending tests and fracture toughness tests.

3.3.4 炭素繊維近傍における母材き裂発生状態の把握試験

炭素繊維近傍での母材き裂の発生状態をより微視的に観察するために、Fig.3-10 に示した自作の試験機を用いて、第 3.2.4 節に記載した形状の試験片に長手方向の強制変位を付与した状態で、Fig.3-11 に示す偏光顕微鏡 (MT9430, メイジテクノ (株)) を用いてその場観察することにより炭素繊維周辺での母材き裂の発生状態を観察した。

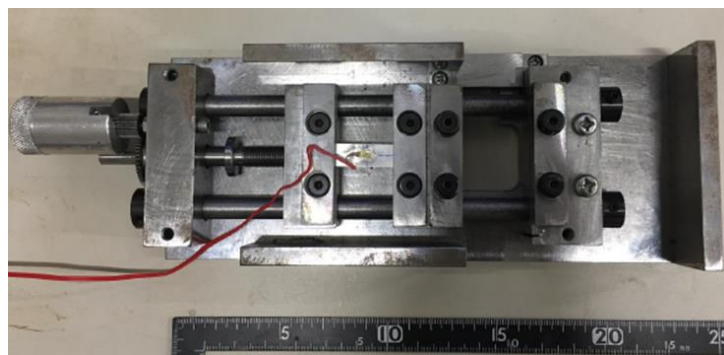


Fig. 3-10 Apparatus for applying displacement to model specimen.



Fig. 3-11 Polarizing microscope.

3.3.5 熱可塑性エポキシ樹脂単体の破壊じん性試験

熱可塑性エポキシ樹脂単体の破壊じん性試験は ASTM D 5045-93 に準拠して行った³⁰⁾。試験には第 3.2.5 節に記載した形状の試験片および第 3.3.2 節に記載した精密万能試験機を用いた (Fig.3-9 参照)。支点間距離を 48 mm, 試験速度を 10 mm/min, 各条件における試験数を 5 とした。Mode-I 破壊じん性値の導出には以下の式 (3-1) および (3-2) を用いた³⁰⁾。

$$K_{Ic} = \left(\frac{P_c S}{BW^2} \right) f(x) \quad (3-1)$$

P_c : 臨界荷重[kN]

B : 試験片厚さ[mm]

W : 試験片幅[mm]

S : 支点間距離[mm]

ただし, $f(x)$ は以下の式で算出した。

$$f(x) = 1.5x^2 \frac{\frac{1}{3} \{1.99 - x(1-x)(2.15 - 3.93x + 2.7x^2)\}}{(1+2x)(1-x)^2} \quad (3-2)$$

ただし, $x = \frac{a}{W}$, $S/W=4$ とする。

a : 初期き裂長さ[mm]

3.3.6 熱可塑性エポキシ樹脂単体のき裂先端開口角度測定試験

熱可塑性エポキシ樹脂単体のき裂先端開口角度³¹⁾に対する重量平均分子量の影響を把握するため, 第 3.2.6 節に記載の試験片および第 3.3.4 節に記載の自作の試験機を用いて, 手で試験片に長手方向の強制変位を付与した状態で, 第 3.3.4 節に記載の偏光顕微鏡を用いてその場観察することによりき裂が進展する直前の先端の状態を観察した。撮影した写真から Fig.3-12 に示すデジタルマイクロスコープ (VHX-2000, (株) キーエンス) を用い, き裂開口角度を測定した。



Fig. 3-12 Digital microscope.

3.3.7 炭素繊維束近傍におけるき裂連結確率の把握試験

炭素繊維/母材界面付近に存在する複数の母材き裂の連結確率を把握するために、第3.2.7節に記載した両側き裂を導入した炭素繊維束埋没試験片を使用して、静的引張試験を実施した。試験には Fig.3-13 に示す小型卓上試験機 (EZ テスト, 定格荷重 500N: (株) 島津製作所) を用い、クロスヘッドスピードは 1mm/min とした。本研究では、試験片の幅方向両端に導入したき裂が進展し、連結する場合の確率を算出した。Fig.3-14(a)(b) に前述の 2 つの予き裂が連結した場合 (Fig.3-14(a)) および連結しなかった場合 (Fig.3-14(b)) の一例を示す。各条件における試験数を 10 とした。き裂連結確率は式 (3-3) を用いて算出した。

$$P = \frac{N_{connected}}{N} \times 100 \quad (3-3)$$

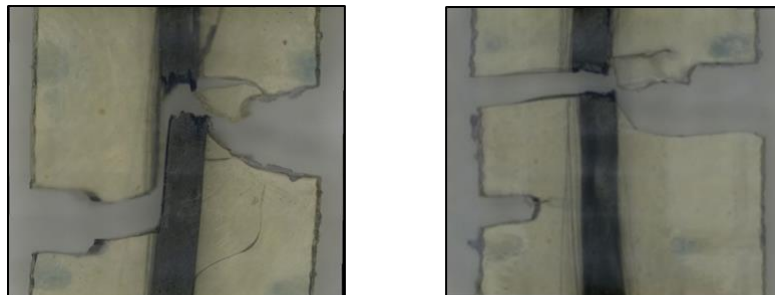
P: き裂連結確率 [%]

N : 試験数 [-]

$N_{connected}$: 連結数 [-]



Fig. 3-13 Apparatus for static tensile test of model specimen.



(a) Connected

(b) Unconnected.

Fig. 3-14 Example of specimens after static tensile test of double pre-crack model specimen.

3.3.8 引張疲労試験

引張疲労試験は JIS K 7083 に準拠して行った³²⁾。試験には第 3.2.2 節に記載した形状の試験片および Fig.3-15 に示す電気油圧式材料試験機 (サーボパルサ, 定格荷重 50kN:島津製作所(株)) を用いた。荷重制御により繰返し張力負荷下で引張-引張疲労試験を行った。応力比を 0.1, 繰返し周波数を 5Hz とし, 繰返し負荷荷重の波形を正弦波とした。繰返し最大応力は各条件における静的引張強度の 80%, 75%, 70% とし, 各条件における試験数を 3 以上とした。



Fig. 3-15 Apparatus for tensile fatigue test.

3.4 各種試験結果および考察

3.4.1 静的引張強度および DIC 法を用いた表面ひずみ評価

Fig.3-16 に静的引張強度と弾性率に対する母材の重量平均分子量との関係を示す。熱可塑性エポキシ母材の重量平均分子量の増加に伴い, CFRTP の静的引張弾性率および強度は向上した。Mw=84,000 とすると, CFRTP の静的引張弾性率は Mw=37,000 のそれに対して約 20% 向上した。しかし, 第 2 章で示した界面せん断強度の変曲点である Mw=55,000 以降の変化は無視できる程度であり, 主な弾性率の向上は変曲点以下であった。Mw=84,000 とすると, CFRTP の静的引張強度は Mw=37,000 のそれに対して約 70% 向上した。次に, DIC 法を用いた画像解析結果を Fig.3-17 に示す。第 2 章で示した界面せん断強度の変曲点 (Mw=55,000) 前後では試験片表面に生じる主ひずみ分布に違いが見られた。母材の重量平均分子量が変曲点より低い Mw=37,000 の場合では, 引張応力が $\sigma=400\text{MPa}$ に達した際に, 局所的な主ひずみの増加を確認することができた。一方, 母材の重量平均分子量が変曲点より高い Mw=63,000, Mw=84,000 の場合では, 引張応力が $\sigma=600\text{MPa}$ に達しても, 局所的な主ひずみの変化は見られなかった。次に試験後の試験片表面を第 3.3.6 節に記載

したデジタルマイクロスコープを用いて観察した。観察結果を Fig.3-18 に示す。Mw=37,000 場合、試験片表面において多数の母材き裂を確認することができた。一方、Mw=84,000 の場合では、Mw=37,000 の場合と比較して試験片表面における母材き裂の発生は抑制されていた。

また、静的引張試験後の試験片の破面の状態を Fig.3-19 に示す走査型電子顕微鏡 (JSM7001FD: 日本電子データム (株)) を用いて観察した。その結果を Fig.3-20 (a)(b) に示す。Mw=37,000 場合、炭素繊維表面に母材が残存せず平滑な繊維表面が観察された。また、繊維/母材間の界面はく離および脆性的な破面の状態も観察された。一方、Mw=84,000 の場合では繊維表面に母材が残存した状態が観察された。また、炭素繊維/母材間の界面はく離は分子量が低い Mw=37,000 の場合と比較して抑制され、延性的な破面も観察された。

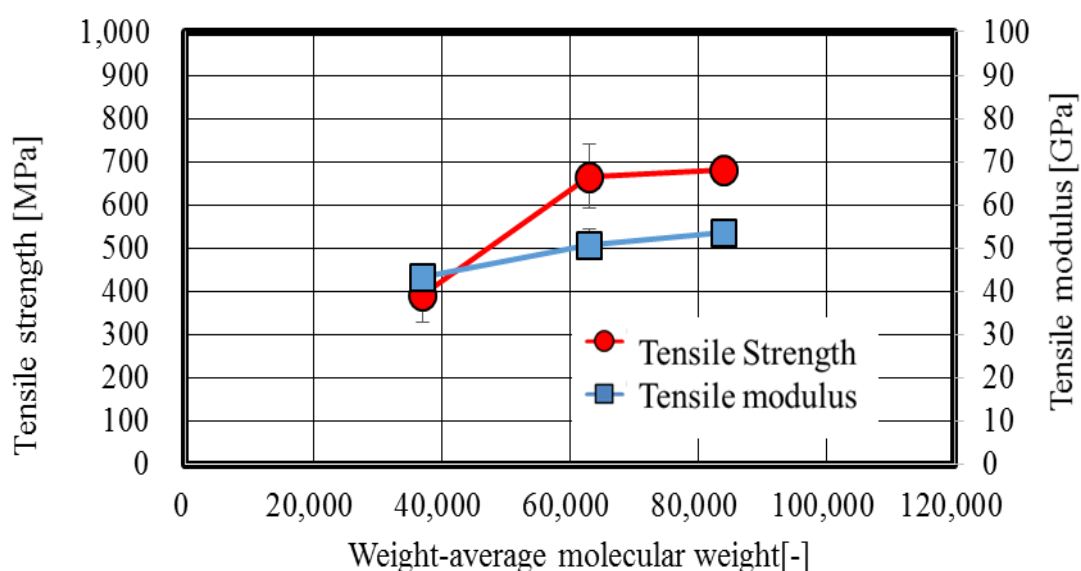


Fig. 3-16 Static tensile strength/modulus vs. Mw.

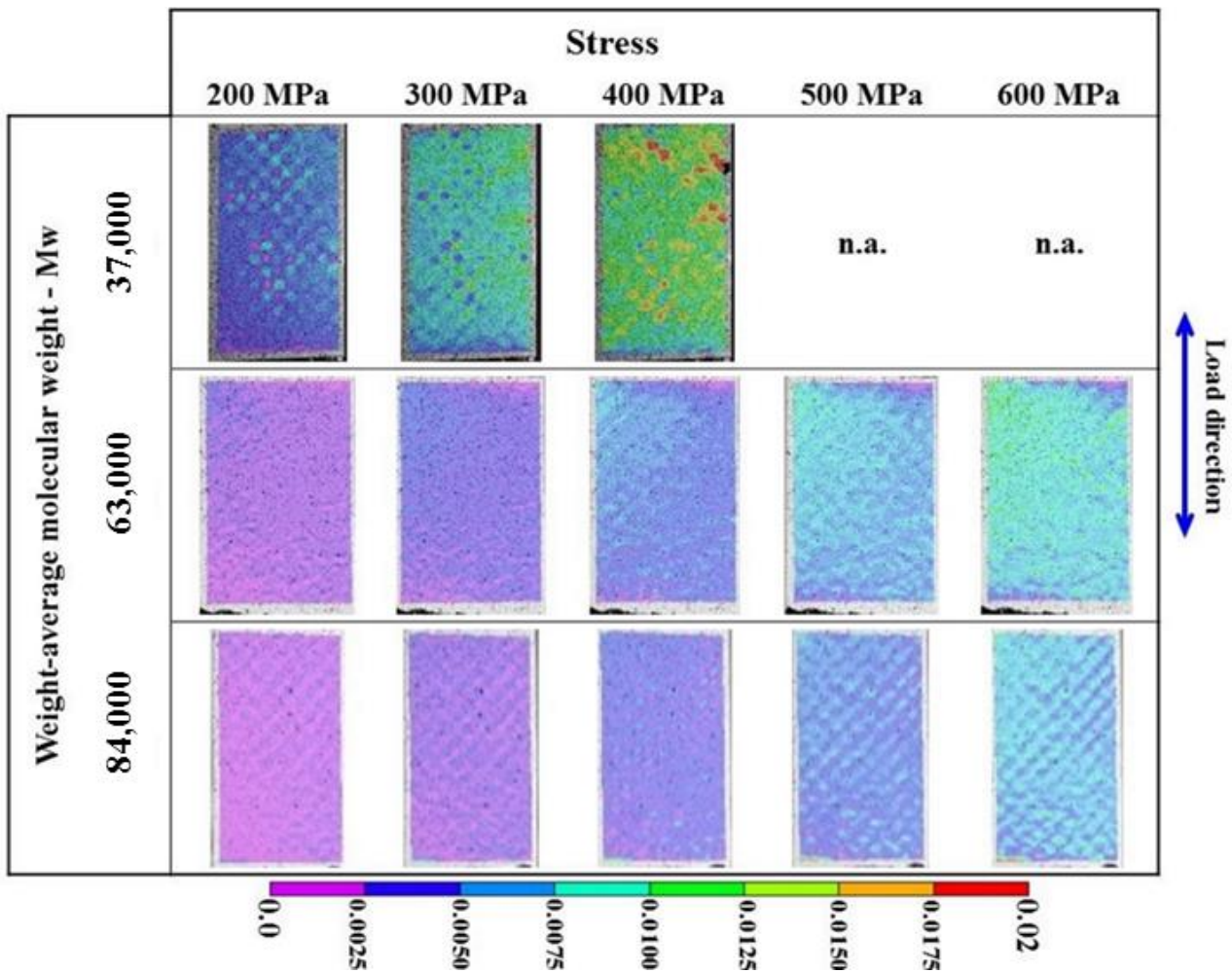


Fig. 3-17 Maximum principal strain component distribution by DIC on the specimen surface for different quasi-static tensile stress levels.

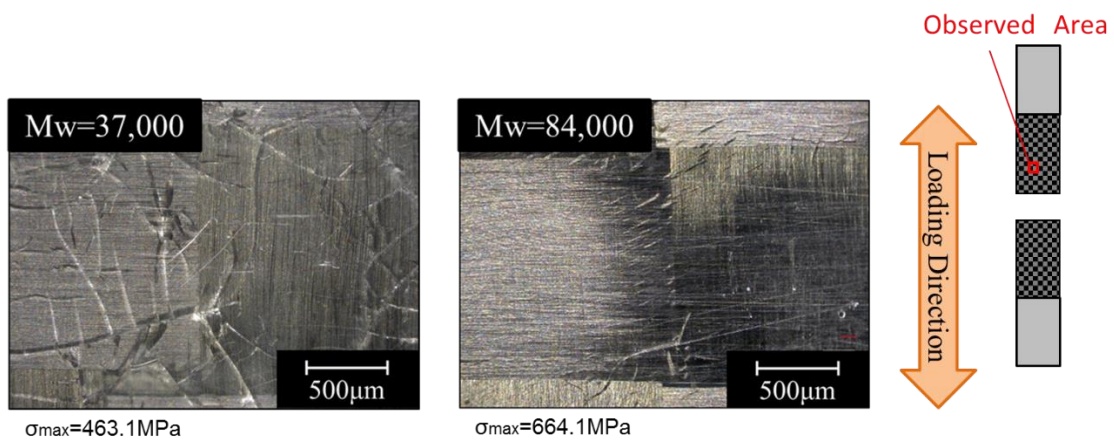


Fig. 3-18 Matrix cracks at surface of specimen after static tensile test.

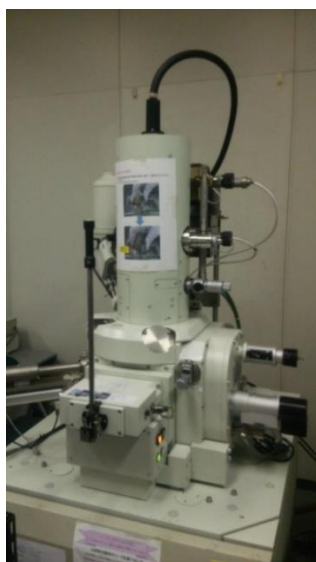


Fig. 3-19 Scanning Electron Microscope.

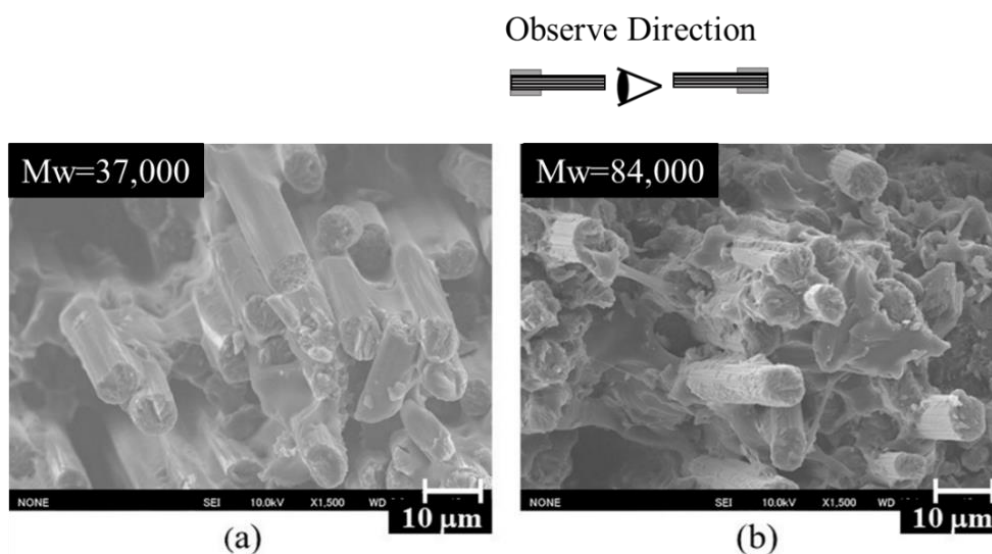


Fig. 3-20 Fracture surface after static tensile failure.

3.4.2 熱可塑性エポキシ樹脂単体の静的3点曲げ強度

前節において静的引張試験後の試験片表面の母材き裂の様相が異なったため、樹脂単体の強度と分子量の関係を把握するために、熱可塑性エポキシ樹脂単体の静的3点曲げ試験を行った。その結果を Fig.3-21 に示す。重量平均分子量の向上に伴い、静的3点曲げ強度が向上していることがわかる。重量平均分子量が $M_w=34,000$ の場合に対し、 $M_w=94,000$ とすることで曲げ強度は約 2.7 倍向上した。また、Fig.3-22 に応力-ひずみ曲線を示した。この結果より、静的3点曲げ強度の向上に伴い、破断ひずみも大きくなっていることがわかる。重量平均分子量が $M_w=34,000$ の場合に対し、 $M_w=94,000$ とすることで破断ひずみは約 3.5 倍向上した。

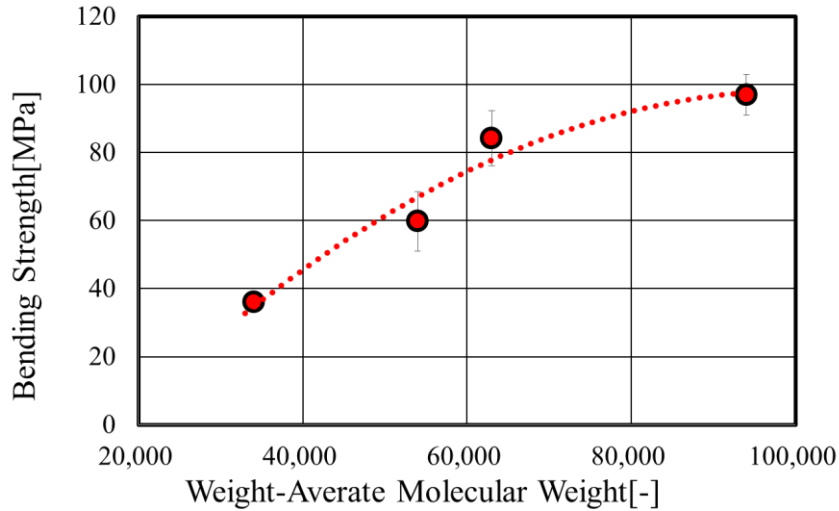


Fig.3-21 Static bending strength of neat resin vs. Mw.

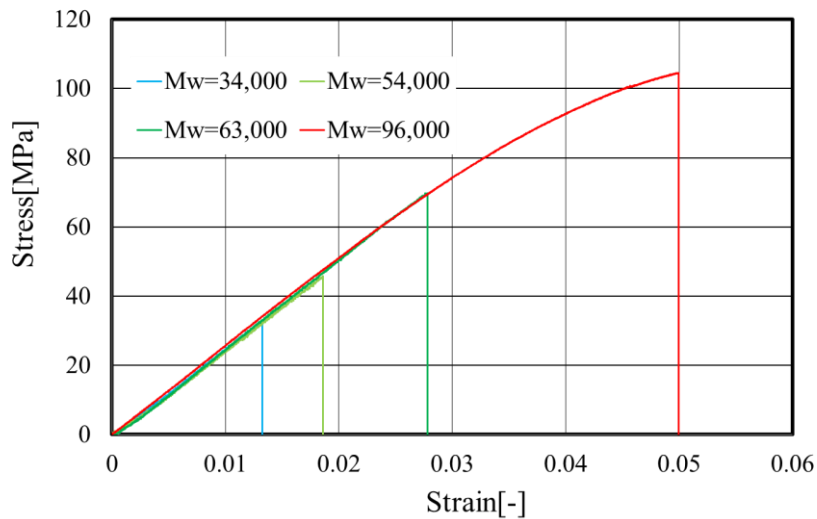


Fig.3-22 S-S curves of TP-Epoxy neat resin vs. Mw.

3.4.3 炭素繊維近傍における母材き裂の発生状態

次に、炭素繊維近傍における母材のき裂発生状況の把握試験を実施した。Fig.3-23に単繊維埋没試験片を用いて観察した炭素繊維周辺の母材き裂の発生状態を示す。母材の重量平均分子量が $M_w=43,000$ の場合、試験片に0.25%の伸びひずみを付与した際に、母材き裂が発生した。その後、伸びひずみが1.50%に達した直後に破断した。一方、母材の重量平均分子量が $M_w=89,000$ の場合、試験片に0.25%の伸びひずみを付与した際には母材き裂の発生は確認されなかった。試験片に付与する伸びひずみを徐々に増加させると1.50%の伸びひずみを付与した際に、母材き裂が発生した。その後、伸びひずみが4.60%に達した直後に破断した。前節の熱可塑性エポキシ樹脂単体の3点曲げの試験の結果と同様に、母材の重量平均分子量が高い場合では炭素繊維近傍でも母材き裂の発生は遅延されたと考えられる。

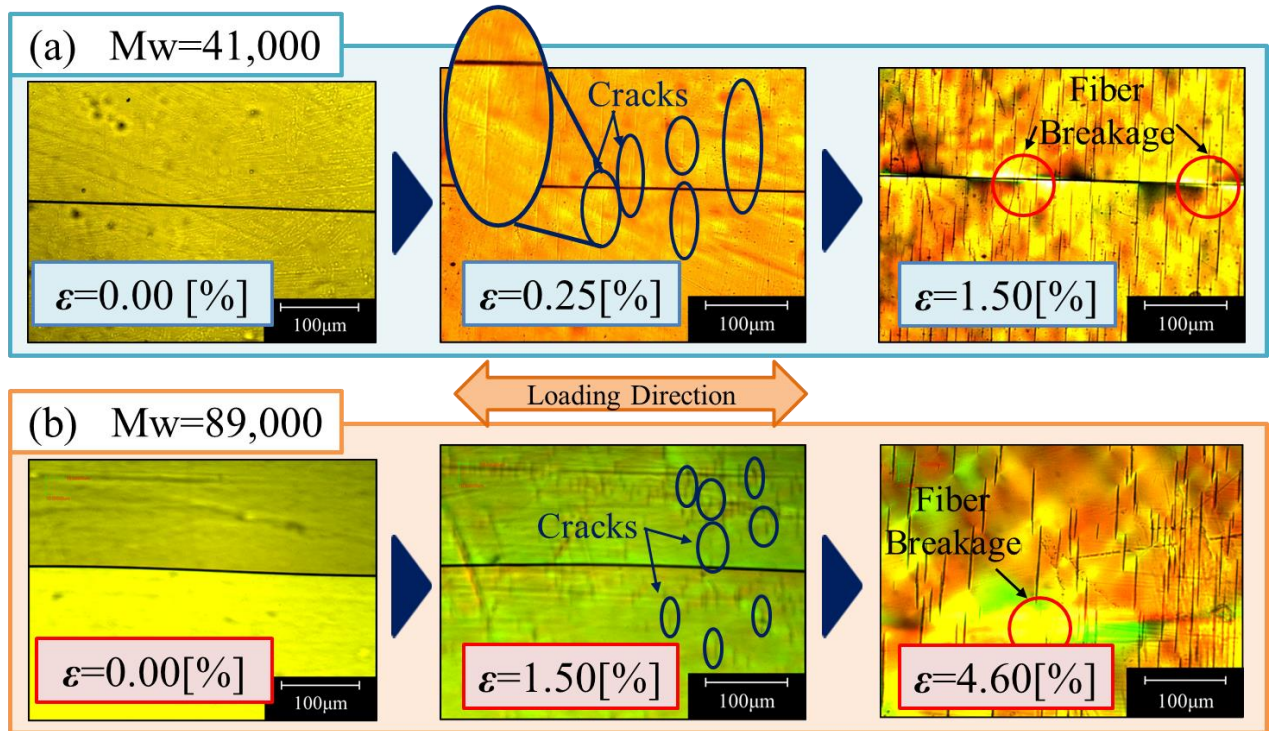


Fig. 3-23 States of matrix cracks around carbon fiber.

3.4.4 熱可塑性エポキシ樹脂の破壊じん性値とき裂先端開口角度

次に母材に発生した初期き裂の成長を考慮するために熱可塑性エポキシ樹脂の破壊じん性値とき裂先端開口角度を測定した。熱可塑性エポキシ樹脂の破壊じん性試験により得られた結果を Fig.3-24 に示す。エラーバーは標準偏差を示す。重量平均分子量の向上に伴い Mode-I 破壊じん性値が向上していることがわかる。Mw=95,000 の場合、Mw=43,000 の場合に対し破壊じん性値は約 2.5 倍に向上した。一般の熱可塑性樹脂は分子量向上により破壊じん性値が向上すること³²⁾が知られており、そのため、き裂先端に塑性領域が発生し応力集中が緩和された。本来は塑性変形が伴う場合は小規模降伏条件が成立しないため、応力拡大係数で議論することはできないが、今回は簡易的に応力拡大係数で整理した。次に熱可塑性エポキシ樹脂のき裂先端開口角度を測定した。き裂開口角度と重量平均分子量の関係を Fig.3-25 に示す。エラーバーは標準偏差を示す。また、各分子量におけるき裂進展直前の先端の状態を撮影した写真を Fig.3-26(a)(b)(c) に示す。重量平均分子量 Mw=53,000 以下の試験片は自作の試験機 (Fig.3-10 参照) を用いて、試験片に手で長手方向の強制変位を付与するとすぐに破断したため、き裂先端開口角度の測定は不可能であった。Mw=75,000 以降は破線で示すようにほぼ一定であった。Fig.3-26(a)(b) ではき裂先端に若干の塑性領域が観察できた。Fig.3-26(c) ではき裂先端からとても広い領域で塑性変形が起こっていた。更に、分子鎖の絡み合いの解消により発生したボイド^{33,34)}が塑性変形により拡張し³⁵⁾デジタルマイクロスコプで確認できるサイズまで成長していることが観察された。つまり、高分子量化により分子鎖の絡み合いの確率が増加し、塑性変形が広い領域で発生した。さらに、分子鎖が長くなることで絡み合いが解消しにくくなり、ボイドが形成するまでに要するひずみが大きくなったと考えられる。

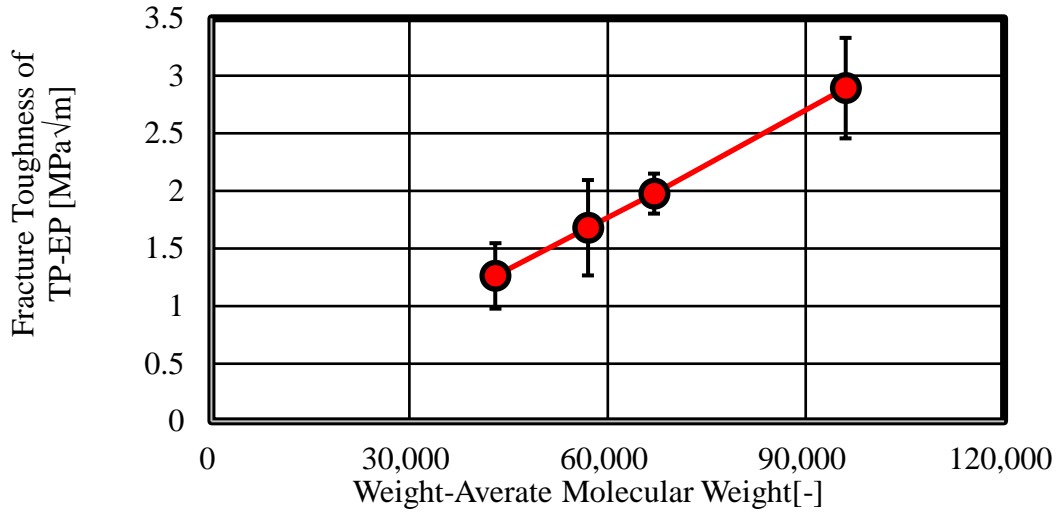


Fig. 3-24 Mode- I interlaminar fracture toughness of TP-EP vs. Mw.

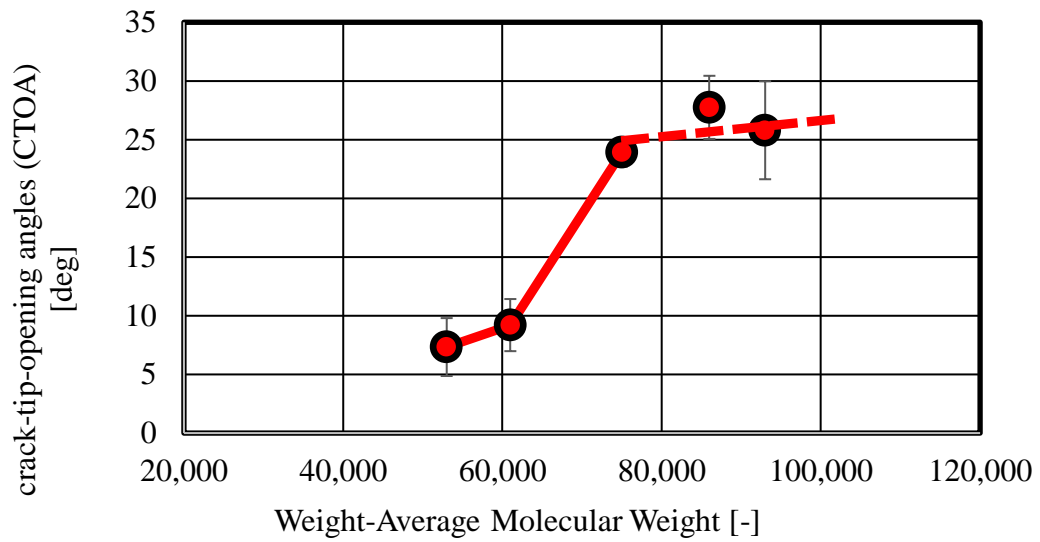


Fig. 3-25 Crack-tip-opening angles (CTOA) of TP-EP vs. Mw.

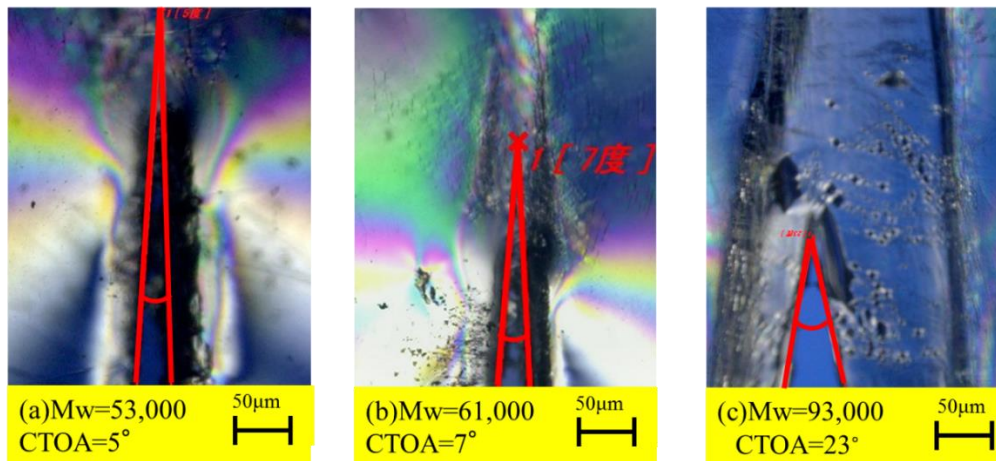


Fig. 3-26 Crack-tip-opening angle (CTOA) of each Mw of TP-EP.

3.4.5 炭素繊維束近傍におけるき裂連結確率

Fig.3-27 に両側き裂を有する炭素繊維束埋没試験片のき裂連結確率の変化を示す。初期き裂間の距離 $\delta=0\text{mm}$ の場合では、母材の重量平均分子量の違いによるき裂の連結確率の変化は見られなかった。一方、 $\delta=1\text{mm}$ および 3mm の場合では、母材の重量平均分子量の増加に伴い、き裂の連結確率は低下した。これは、母材の高分子量化に伴う界面せん断強度の向上により、き裂進展経路が変化したためであると考えられる。つまり、第3.4.1節で述べた母材の重量平均分子量が低い場合のひずみ分布において確認された局所的なひずみの増大は、母材中に生じた複数の微小なき裂が互いに連結したことにより、局所的に大きな欠陥が生じたためであると考えられる。すなわち、母材の高分子量化によって局所的に生じる大きな欠陥の発生を抑制し、欠陥付近に生じる応力集中を抑制することができたために、熱可塑性エポキシを母材とする CFRTP の静的引張特性は向上したと考えられる。

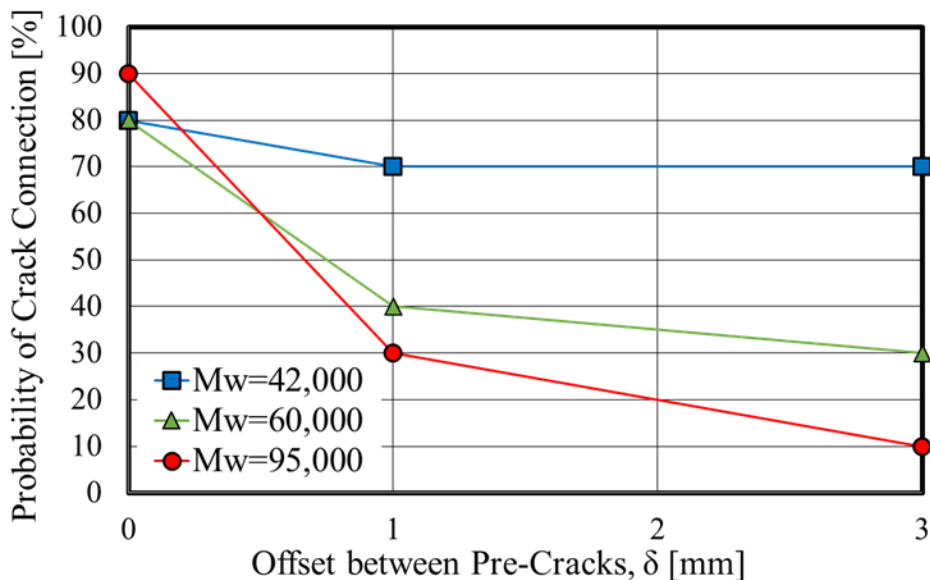


Fig. 3-27 Comparisons of probabilities of crack connections.

3.4.6 引張疲労寿命および試験後の破面観察

第2章で述べた界面せん断強度の変曲点 $Mw=55,000$ 以下の重量平均分子量の1つの群(Low)および変曲点以上の2つの群 (Middle, High), の3つの群にここでは分類する。疲労試験は各群の静的引張強度 σ_u の80%, 75%, 70%で行った。その結果を比較のため、Fig.3-28 に各応力レベル σ_{max} で正規化して整理した。母材の重量平均分子量が High の群では、CFRTP の引張疲労寿命は Low の群のそれに対して静的荷重の70%の場合を相対的にみると、約 10^4 から 10^6 へと約100倍向上した。変曲点よりも高い分子量を持つ Middle および High の群は Fig.3-28 に示したフィッティングカーブに対し良い相関を示し、両方の群で決定係数 R^2 は0.98であった。一方、変曲点より低い分子量の Low の群では R^2 は0.7より低く、フィッティングカーブの信頼性が変曲点以上の2つに対し低く、分子量によりそれらの様相が異なることが判明した。Fig.3-29(a)(b)に Low および Middle の群の静的荷重の70%繰り返し荷重を与えた際のヒステリシスループを示す。Fig.3-29(b)は Fig.3-29(a)に対し、いずれのサイクルにおいても広い面積を示した。一般に疲労破壊に至るまでの損傷過程は応

力-ひずみサイクル曲線から得られる剛性低下曲線で示される³⁷⁾が、第 2 章の第 2.5.2 節で示したように熱可塑性エポキシを母材とする CFRTP を高分子量化すると、ヒステリシスの作用が大きくなるので、単純な負荷過程での剛性変化ではなく、ヒステリシスの部分を全体包括した損傷の指標が必要であると考えた。その指標として、Fig.3-30 に示すような応力ひずみ線図の最大値と最小値の 2 点を結ぶ勾配としてヒステリシスループ勾配を定義し、一般的な剛性低下曲線と比較することでその有用性を検討した。Fig.3-31 に Low および Middle の群の静的荷重の 70%繰り返し荷重を与えた際のヒステリシスループから算出した剛性およびヒステリシスループ勾配をプロットした結果の一例を示す。また、各プロットのフィッティングカーブおよび決定係数 (R^2) も示す。いずれの分子量群の場合もヒステリシスループ勾配を用いた時の決定係数は大きく、特に変曲点以降の群では、よりそれが大きいことを明らかにした。そのため、界面破壊が先行する高分子量化した熱可塑性エポキシを母材とする CFRTP の系では界面近傍の母材部のヒステリシスが界面き裂の進展抵抗を支配し、剛性低下曲線のような単純な負荷過程での剛性低下だけではなくヒステリシスの部分も包括したヒステリシスループ勾配が疲労損傷の程度を示す指標として有効であると思われる。

次に、引張疲労試験後の試験片の破面の状態を第 3.4.1 節に記載の走査型電子顕微鏡を用いて静的引張試験の 75%で繰り返し負荷を与えた場合の破断面を観察した。その結果を Fig.3-31 (a)(b) に示す。引張疲労試験の場合、High の群では、Fig.3-31(b) に示すようにマトリックスは炭素繊維との良好な接着性を依然として有するが、Low の群では、Fig.3-31(a) に示すように、その破面断面の繊維上に残留樹脂はあまり見られなかった。

以上のことから、熱可塑性エポキシを母材とする CFRTP の疲労損傷は、き裂の発生による剛性低下とき裂近傍の母材部のヒステリシスによるエネルギー損失を包括した現象であり、特に母材を高分子量化した際のき裂進展には、き裂の前方にあるひずみエネルギーのヒステリシス損失を生む事が付随的に必要となるため、内部き裂は進みにくくなり、結果として引張疲労寿命は向上したと考えられる。

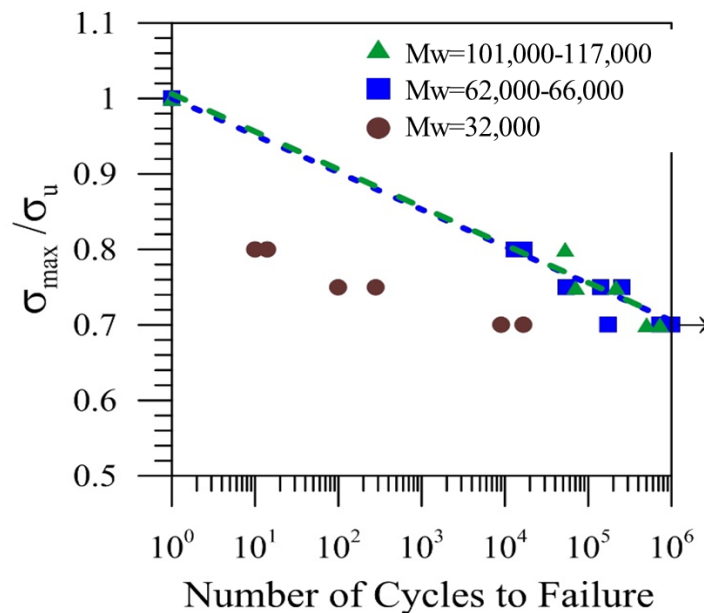
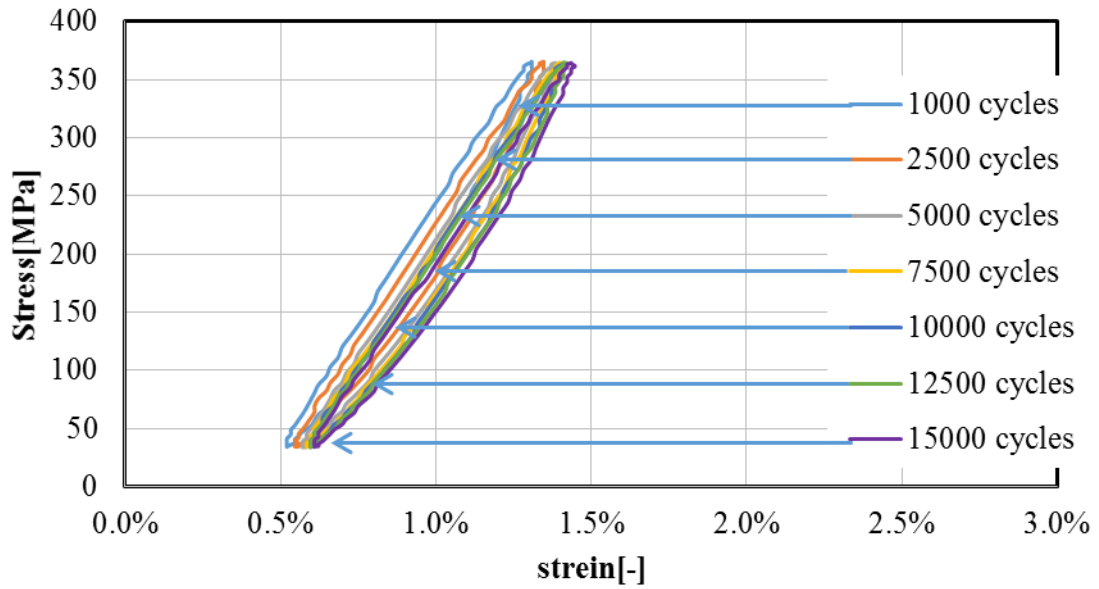
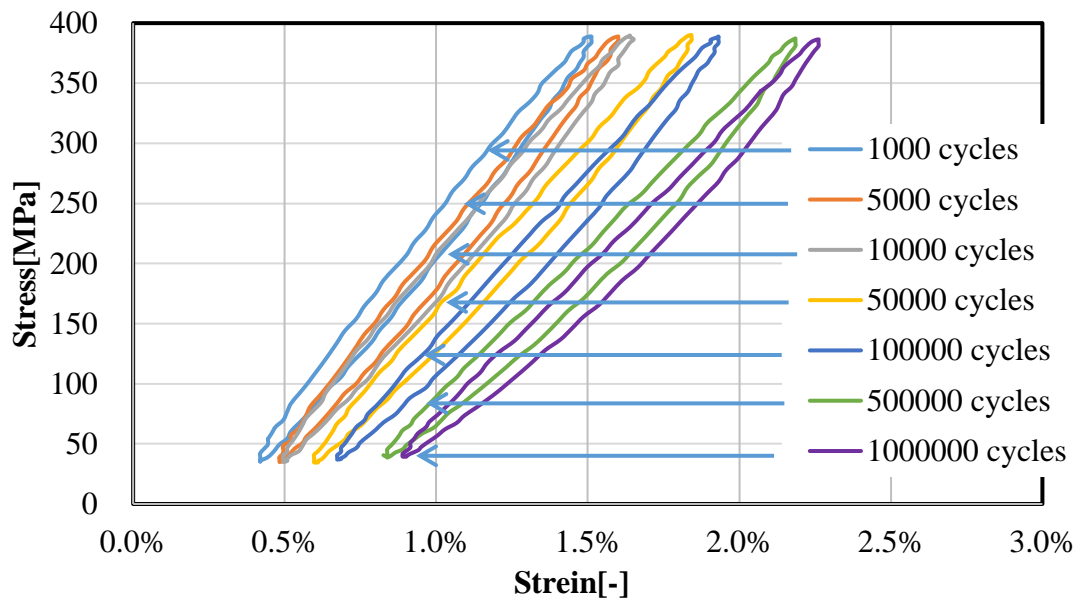


Fig. 3-28 Tensile fatigue life diagram: normalized maximum stress in the cycle (σ_{max} / σ_u) vs. number of cycles ('→' means no failure after 1 million cycles).



(a) Mw=32,000



(b) Mw=66,000

Fig. 3-29 Hysteresis loop stress level 70% of σ_u .

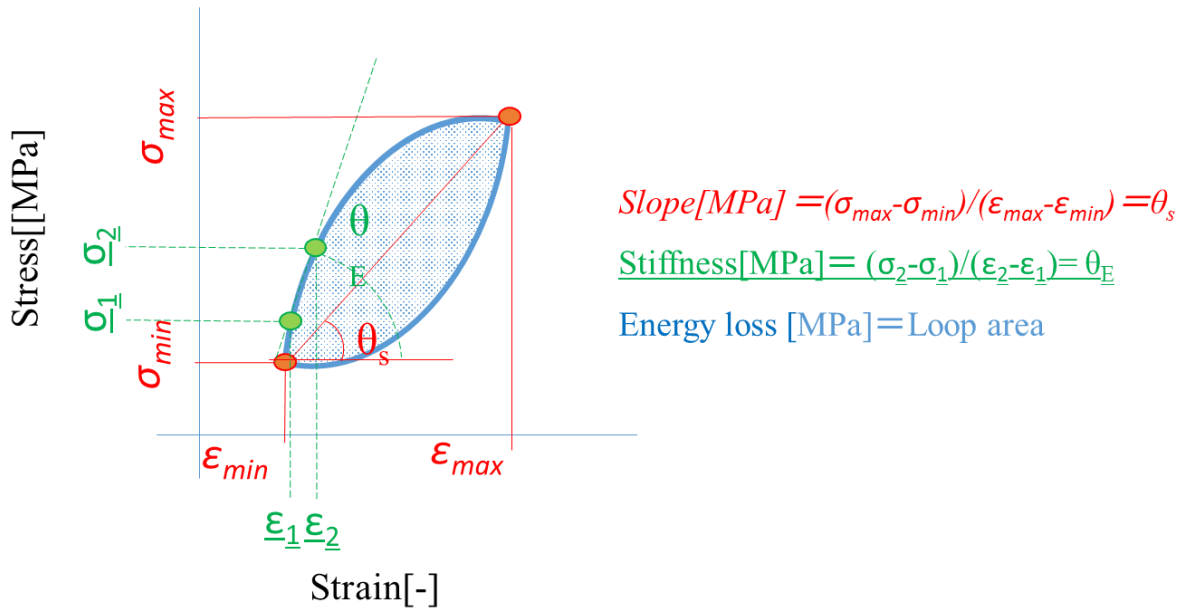
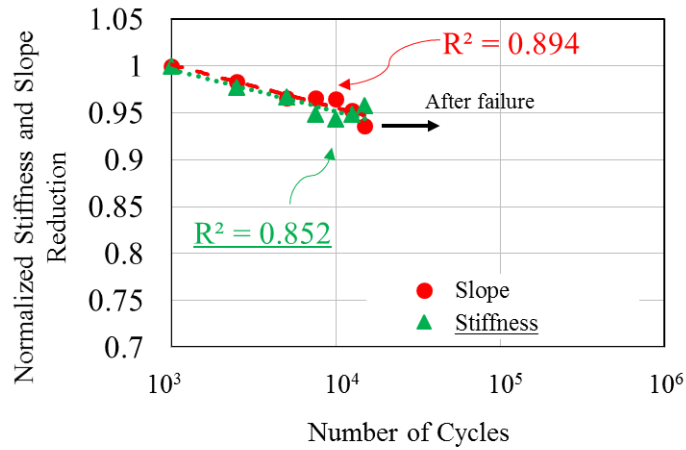
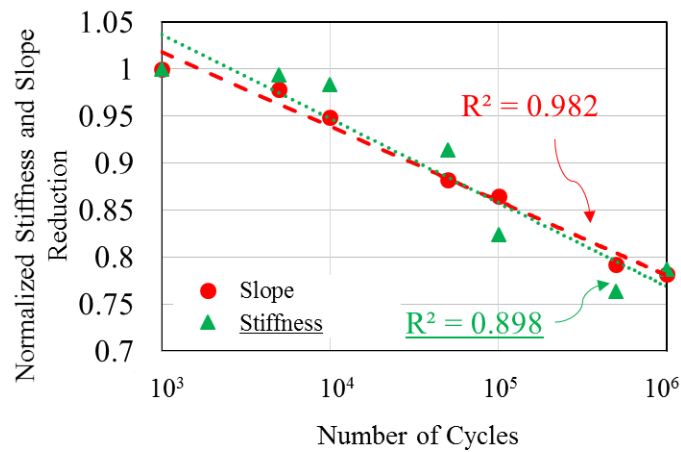


Fig. 3-30 Explanation of Hysteresis loop slope, Stiffness and Energy loss in Hysteresis loop.



(a) Mw=32,000



(b) Mw=66,000

Fig. 3-31 Comparison of slope and stiffness of each hysteresis loop (Normalized with 1000 cycles) ('→' means failure).

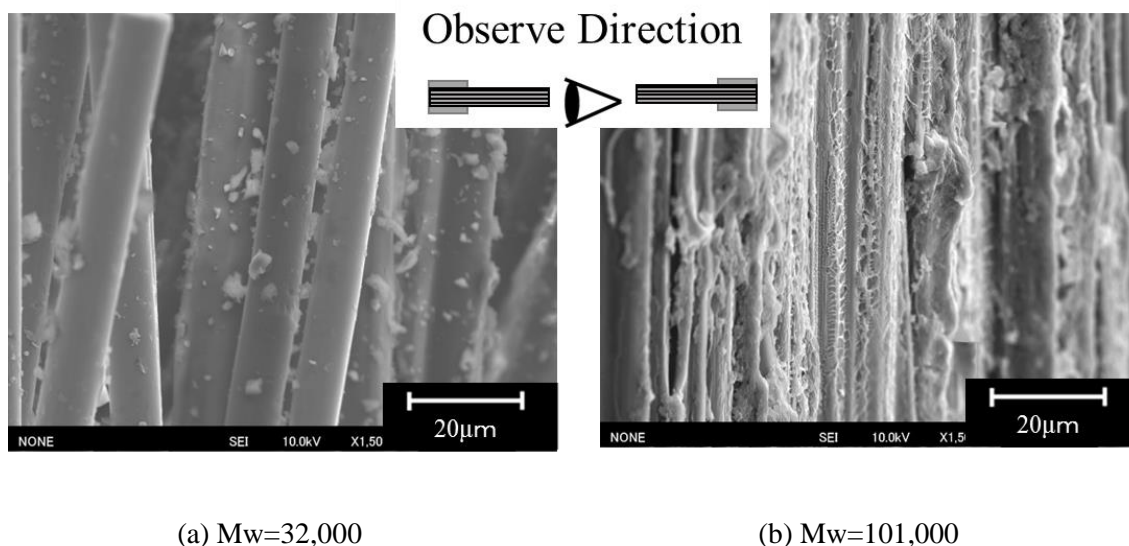


Fig. 3-32 Fracture surfaces after tensile fatigue tests, load level 75% of σ_u .

3.5 結言

- (1) 熱可塑性エポキシを母材とする CFRTP の母材の重量平均分子量が高い場合では炭素繊維近傍での母材き裂の発生は遅延された。
- (2) 熱可塑性エポキシ樹脂単体の Mode-I 破壊じん性値は $M_w=95,000$ の場合、 $M_w=43,000$ のそれに対し約 2.5 倍に向上した。モデル試験片によりき裂開口角度を測定したところ、高分子量化によりそれは大きくなり、 $M_w=75,000$ 以上では広い領域で塑性変形が起こっていた。
- (3) 熱可塑性エポキシを母材とする CFRTP の母材き裂の連結確率は、2 つの予き裂のオフセットしている場合に母材の重量平均分子量の増加に伴い低下した。
- (4) 熱可塑性エポキシを母材とする CFRTP の静的引張強度は $M_w=84,000$ とすると、 $M_w=37,000$ のそれに対して約 70% 向上することを明らかにした。また、その際の試験片表面に生じる主ひずみは $M_w=37,000$ の場合では、引張応力が $\sigma=400\text{MPa}$ に達した際に、局所的な増加を確認することができた。一方、 $M_w=63,000$ や $M_w=84,000$ の場合では、引張応力が $\sigma=600\text{MPa}$ に達しても、局所的な主ひずみの変化は見られなかった。界面せん断強度の変曲点以上の重量平均分子量を有する試験片の破面には繊維表面に母材が残存しており、延性的な破面も観察された。
- (5) 母材の高分子量化によって局所的に生じる大きな欠陥の発生を抑制し、欠陥付近に生じる応力集中を抑制することができたために、熱可塑性エポキシを母材とする CFRTP の静的引張特性は向上したと考えられる。
- (6) 熱可塑性エポキシを母材とする CFRTP の引張疲労損傷は、き裂の発生による剛性低下と界面近傍の母材部のヒステリシスによるエネルギー損失を包括した現象であり、特に母材を高分子量化した際のき裂進展には、き裂の前方にあるひずみエネルギーのヒステリシス損失を生む事が付随的に必要となるため、内部き裂は進みにくくなり、結果として引張疲労寿命は向上したと考えられる。

参考文献

- 1) 浜田基彦, “CFRTP でクルマを造る”, 日経 Automotive Technology, 5, 64-69, (2012).
- 2) A. Erber, S. Spitko, “Expanded role for thermoplastic composites”, Reinforced Plastics, 58, 29-33, (2014).
- 3) 寺田幸平, “炭素繊維強化熱可塑性プラスチック - 現状, 応用分野および課題 -”, 精密工学会誌, 81, 485-488, (2015).
- 4) 小林訓史, 田中敦, “一方向炭素繊維強化熱可塑性樹脂基複合材料の成形中における樹脂含浸挙動”, 日本複合材料学会誌, 38, 51-57, (2012).
- 5) Satoshi Kobayashi, Takamasa Tsukada, Tetsuya Morimoto, “Resin impregnation behavior in carbon fiber reinforced polyamide 6 composite: Effects of yarn thickness, fabric lamination and sizing agent”, Composites Part A, 101, 283-289, (2017).
- 6) Li, Minggang, Siqi Li, Jie Liu, Xin Wen, and Tao Tang, “Striking Effect of Epoxy Resin on Improving Mechanical Properties of Poly(butylene Terephthalate)/recycled Carbon Fibre Composites.” Composites Science and Technology, 125, 9-16, (2016).
- 7) Mohd Ishak, Z. A., Y. W. Leong, M. Steeg, and J. Karger-Kocsis, “Mechanical Properties of Woven Glass Fabric Reinforced in Situ Polymerized Poly(butylene Terephthalate) Composites.” Composites Science and Technology 67 390-398, (2007).
- 8) 中村幸一, 平山紀夫, 西田裕文, “現場場重合型ポリアミド6をマトリックスとするFRTPの機械的特性”, 日本複合材料学会誌, 35, 195-202, (2009).
- 9) 中村幸一, 邊吾一, 平山紀夫, 西田裕文, “現場場重合型ポリアミド6をマトリックスとするGFRTTPの機械的特性”, 日本複合材料学会誌, 37, 182-189, (2011).
- 10) 大関輝, 邊吾一, 工藤亮, “現場場重合型ポリアミド6とハイブリット織物を用いたFRTPの機械的特性の評価”, 日本大学生産工学部第45回学術講演会講演概要, 795-798, (2012).
- 11) Goichi Ben and Kazuhiro Sakata, “Fast fabrication method and evaluation of performance of hybrid FRTPs for applying theto automotive structural members”, Composite Structures, 133, 1160-1167, (2015).
- 12) A.Hirabayashi, G.Ben and H.Ozeki, “Heat resistance properties of FRTP composed of in-situ polymerization PA6 and CF and GF fabrics”, Proceedings of 19th International conference on composite materials, (2013).
- 13) 平山紀夫, 友光直樹, 西田裕文, 管克司, “熱溶融エポキシ樹脂を使用したFRPの開発”, 強化プラスチック協会誌, 50, 103-106, (2004).
- 14) 西口隆公, “熱溶融エポキシ樹脂とその応用”, 日本接着学会誌, 40, 401-406, (2004).
- 15) T.Imanishi, H.Nishida, N.Hirayama and N.Tomomitsu, “In situ polymerizable thermoplastic epoxy resin and high performance FRTP using it and fiber fabrics”, Proceedings of 16th International conference on composite materials, (2007).
- 16) 辻村豊, “常識を覆す熱可塑性エポキシ樹脂と高強度FRPへの応用”, プラスチックス 61, 142-145, (2010).
- 17) 西田裕文, “新しいコンポジットの創製を目指して”, 日本接着学会誌, 47, 361-368, (2011).
- 18) 西田裕文, “熱可塑エポキシ樹脂およびそれを用いた連続繊維強化熱可塑性プラスチックの開発”, 日本接着学会誌, 51, 361-368, (2015).

- 19) 平山紀夫, 荘司明子, 西田裕文, 邊吾一, “Tg レスエポキシ樹脂を使用した CFRP の機械的特性”, 日本複合材料学会誌, 35, 74-81, (2009).
- 20) Patcharat, W. & Asami, N. “A STUDY ON THE PROCESSING ABILITY OF CARBON FIBER REINFORCED THERMOPLASTIC EPOXY RESIN COMPOSITES BY USING PULTRUSION TECHNIQUE”, Proceedings of 21th International conference on composite materials, (2017).
- 21) 谷口憲彦, 西脇剛史, 平山紀夫, 西田裕文, 川田宏之, “熱可塑性エポキシ樹脂をマトリクスとする一方向繊維強化複合材料の衝撃引張り特性評価”, 日本機械学会論文集 A 編, 75, 26-31, (2009).
- 22) Naito and H. Oguma, “Tensile properties of novel carbon/glass hybrid thermoplastic composite rods”, Composite Structures, 161, 23–31, (2017).
- 23) Nagase ChemteX Corporation, Process for Production of Thermoplastic Cured Epoxy Resin with Transparency to Visible Light, and Thermoplastic Epoxy Resin Composition. United States Patent Application Publication, Pub. No. US 2014/0194590 A1; 2014
- 24) M.A. Sutton, J.J. Orteu, H.W. Schreir. “Image correlation for shape, motion and deformation measurements basic concepts, theory and applications.”,(Springer Science),(2009).
- 25) 三木 光範, 元木 信弥, 福田 武人, 北条 正樹,”複合材料 (機械システム入門シリーズ)“, (共立出版株式会社), (1997)
- 26) V. Carvelli, A. Betti, T. Fujii, “Fatigue and Izod impact performance of carbon plain weave textile reinforced epoxy modified with cellulose microfibrils and rubber nanoparticles. ”,Composites Part A, 84, 26-35, (2016).
- 27) 日本工業規格 JIS K 7164:2005 プラスチック-引張特性の試験方法-第4部:等方性および直交異方性繊維強化プラスチックの試験条件
- 28) 日本工業規格 JIS K 7171:2016 プラスチック-曲げ特性の求め方
- 29) Correlated Solutions, Inc., VIC-2D, Irmo, SC, USA: <http://www.correlatedsolutions.com>, 2012.
- 30) ASTM D5045-93:プラスチック材料の平面歪み破壊靱性および歪みエネルギー解放率
- 31) Mahmoud, S. & Lease, K., “The effect of specimen thickness on the experimental characterization of critical crack-tip-opening angle in 2024-T351 aluminum alloy”, Eng. Fract. Mech. **70**, 443–456, (2003).
- 32) 日本工業規格 JIS K 7083 : 1993 炭素繊維強化プラスチックの定荷重引張-引張疲れ試験方法.
- 33) 石川 優,“高分子材料の強じん性化”高分子論文集, 47, 83-97, (1990).
- 34) 足立 忠晴, 石川 優, 永田 員也, 浦川 理, 真田 和昭, 宮保 淳, 白石 浩平, 松尾 雄一 “プラスチックの破損・破壊メカニズムと耐衝撃性向上技術”, (サイエンス&テクノロジー), (2017).
- 35) Mahajan, D. K., Singh, B. & Basu, S., “Void nucleation and disentanglement in glassy amorphous polymers.” Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys. **82**, 11803, (2010).
- 36) A. Gagel, B. Fiedler, K. Schulte., “On modelling the mechanical degradation of fatigue loaded glass-fibre non-crimp fabric reinforced epoxy laminates.” Composites Science and Technology, **66**, 657-64, (2006).
- 37) Gude, M., Hufenbach, W. & Koch, I., “Damage evolution of novel 3D textile-reinforced composites under fatigue loading conditions”, Compos. Sci. Technol. **70**, 186–192, (2010).

— 第4章 —

熱可塑性エポキシを母材とする平織 CFRTP の圧縮と 曲げ特性

4.1 緒言

第3章で熱可塑性エポキシを母材とする CFRTP の引張特性と母材の重量平均分子量の関係を明らかにし、そのメカニズムを解明した。しかし、実部品は引張だけでなく圧縮や曲げ方向にも荷重を受ける。そこで本章では圧縮特性と曲げ特性を評価した。

複合材料は一般に引張荷重に対し圧縮荷重が低いことが知られている¹⁾³⁾。またその破壊形態については多くの研究がなされている⁴⁾⁵⁾。熱可塑性エポキシを母材とした CFRTP に対しても圧縮試験が行われている⁶⁾が、それを用いた圧縮特性に及ぼす重量平均分子量の影響は未知である。第3章および本章で明らかにした引張特性や圧縮特性に加え、ENF 試験により熱可塑性エポキシを母材とした CFRTP の Mode-II 破壊じん性値に及ぼす重量平均分子量の影響を明らかにし、第2章で行った各種モデル試験の結果を考慮して熱可塑性エポキシを母材とする CFRTP の曲げ特性と母材の重量平均分子量の関係を明らかにする。

4.2 各種試験用試験片の作製方法

4.2.1 圧縮試験用試験片

第2章の第2.3.1節で記載した平織炭素繊維布と熱可塑性エポキシ樹脂を使用し、第2.3.3節で記載した方法で熱可塑性エポキシプリプレグを作製した。平織炭素繊維布の積層数を10とした。第2.3.3節で記載した方法で積層板を作製し、繊維体積含有率を約45vol%とした。試験片はJIS K 7076 A法に準拠した⁷⁾。圧縮試験片はFig.4-1に示すダイヤモンドカッター (MC-120, マルトー製) を用いて、炭素繊維の配向方向が試験片の長手方向に対して0°、90°となるように、長さ78mm×幅12.5mmの短冊状に切り出し試験片の厚さは約2mmであった。切り出した試験片の側面を紙やすり(280番、600番、1000番、バフ研磨の順で使用)を用いて研磨した。試験片両面部にそれぞれ単軸ひずみゲージを張り付けた (Fig.4-2 参照)。

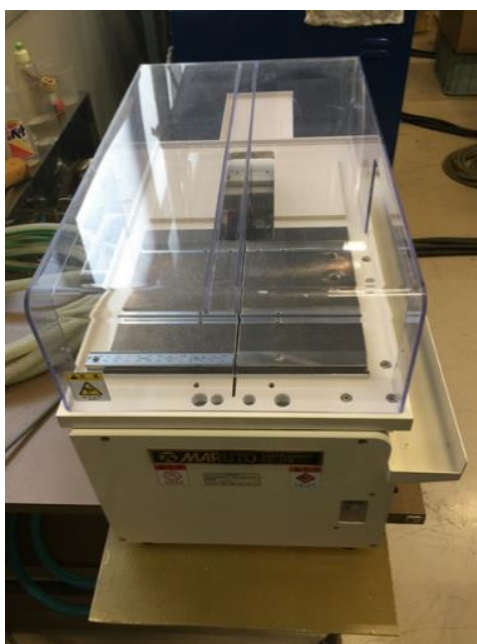


Fig. 4-1 Diamond cutter.

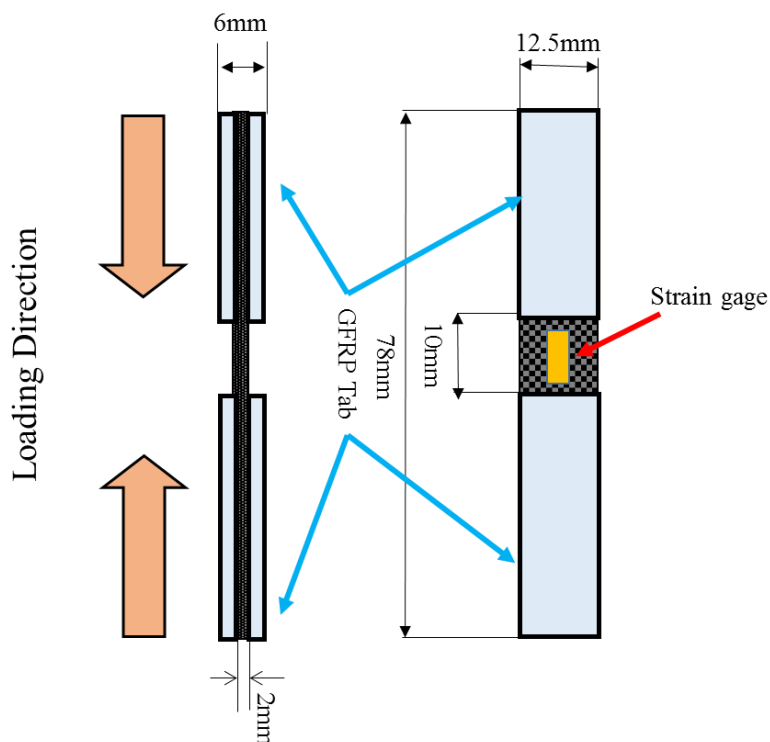


Fig. 4-2 Specimen for compression tests.

4.2.2 静的3点曲げ試験および片振り3点曲げ疲労試験用試験片

第2章の第2.3.1節で記載した平織炭素繊維布と熱可塑性エポキシ樹脂を使用し、第2.3.3節で記載した方法で熱可塑性エポキシプリプレグを作製した。平織炭素繊維布の積層数を10とした。第2.3.3節で記載した方法で積層板を作製し、繊維体積含有率を約45vol%とした。平織CFRTP積層板の切削にはダイヤモンドカッター (EH-2, (有)井上工機) を用いた。試験片形状はJIS K7074に準拠し⁸⁾, 平織CFRTP積層板を静的3点曲げ試験片および片振り3点曲げ疲労試験片の形状に切り分けた。静炭素繊維の配向方向が試験片の長手方向に対して0°, 90°となるように、長さ100mm×幅15mmの短冊状に切り出し、試験片の厚さは約2mmであった (Fig.4-3 参照)。

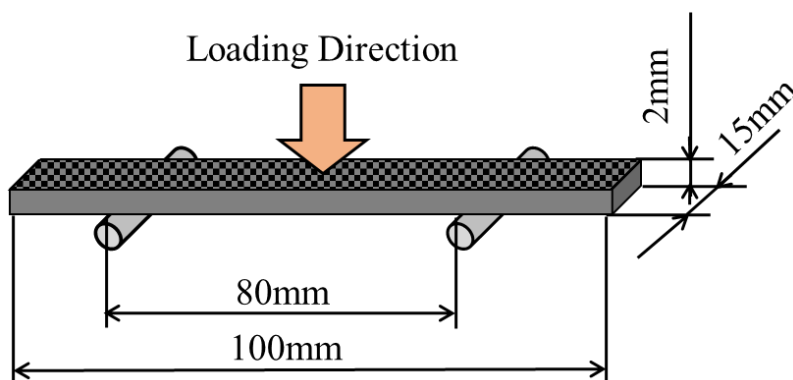


Fig. 4-3 Specimen for static and fatigue three-points bending tests.

4.2.3 ENF (End. Notched. Flexure) 試験用試験片

第2章の第2.3.1節で記載した平織炭素繊維布と熱可塑性エポキシ樹脂を使用し、第2.3.3節で記載した方法で熱可塑性エポキシプリプレグを作製した。平織炭素繊維布の積層数を20とし、10層目と11層目の間にカプトンフィルム(東レ・デュポン(株), カプトン50H)を挿入した。第2.3.3節で記載した方法で積層板を作製し、繊維体積含有率を約45vol%とした。試験片はJIS K 7086に準拠した⁹⁾。炭素繊維の配向方向が試験片の長手方向に対して0°、90°となるように、長さ160mm×幅25mmの短冊状に切り出し、試験片の厚さは約4mmであった。カプトンフィルム挿入長さは試験片の長手方向片側端部から50mmとした(Fig.4-4参照)。

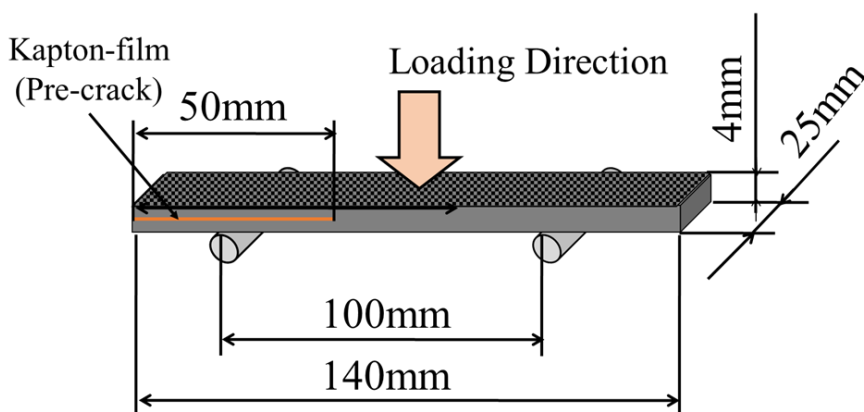


Fig. 4-4 Specimen for ENF test.

4.3 各種試験方法

4.3.1 分子量の測定

積層板の重量平均分子量は第2章の第2.3.2節に記載のGPC法により積層板ごとに逐次測定し、各種試験に用いた試験片の分子量をTable 4-1に示した。

Table 4-1 Weight-average molecular weight (Mw) of specimens used for each tests.

Compression	21,000	51,000	72,000	111,000
Static bending	36,000	54,000	63,000	100,000
End Notched Flexure(ENF)	14,000	54,000	63,000	108,000
Bending fatigue	36,000	54,000	100,000	

4.3.2 圧縮試験

圧縮試験はJIS K 7076に準拠した⁷⁾。試験には第4.2.1節に記載した形状の試験片およびFig.4-5に示す万能試験機((AG100KNE, 島津製作所製, 定格荷重: 100kN)と試験治具はFig.4-6に示すキ字形試験治具を用いた。試験速度は1mm/minとし圧縮荷重を加え、圧縮強度を測定した。

試験後の試験片側面をFig.4-7に示すデジタルマイクロスコープ(KH-7700, ハイロックス社製)を用い観察した。



Fig. 4-5 Apparatus for compression tests.

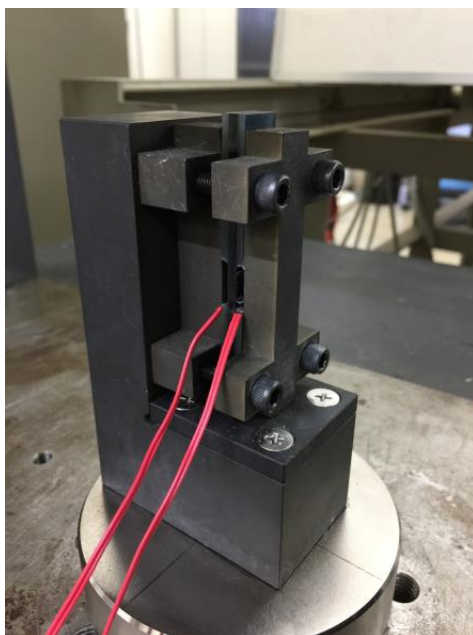


Fig. 4-6 Jig for compression tests.



Fig. 4-7 Microscope.

4.3.3 静的3点曲げ試験

静的3点曲げ試験は JIS K 7074 に準拠した⁸⁾。試験には第 4.2.2 節に記載した形状の試験片および Fig.4-8 に示す精密万能試験機 (AG-1 100kN, 定格荷重 100kN:島津製作所 (株)) を用いた。試験速度を 5 mm/min, 各条件における試験数を 5 とした。試験後の試験片に生じた内部損傷の観察には Fig.4-9 に示す X 線 CT スキャナ (SkyScan1172, (株) 東陽テクニカ) を用いた。



Fig. 4-8 Apparatus for static three-points bending and ENF tests.



Fig. 4-9 X-Ray CT scan.

4.3.4 ENF 試験

ENF 試験は JIS K 7086 に準拠した⁹⁾。試験には第 4.2.3 節に記載した形状の試験片および第 4.3.2 節に記載した精密万能試験機を用いた。試験前に、試験片のカプトンフィルム挿入部を市販のカッターナイフで開くことで、予き裂を導入した。試験速度を 0.5 mm/min, 各条件における試験数を 5 とした。Mode-II 層間破壊じん性値 G_{IIc} は式 (4-1) および (4-2) により与えられる。

$$a_1 = \left[\frac{C_1}{C_0} a_0^3 + \frac{2}{3} \left(\frac{C_1}{C_0} - 1 \right) L^3 \right]^{\frac{1}{3}} \quad (4-1)$$

$$G_{IIc} = \frac{9a_1^2 P_C^2 C_1}{2B(2L^3 + 3a_1^3)} \quad (4-2)$$

a_0 : 初期き裂長さ [mm]

P_C : 初期限界荷重 [N]

C_0 : 初期弾性部分の荷重点コンプライアンス [mm/N]

C_1 : 初期限界荷重における荷重点コンプライアンス [mm/N]

a_1 : 初期限界荷重におけるき裂進展長さの推定値 [mm]

L : 荷重点と支持点の間の距離 [mm]

B : 試験片幅 [mm]

4.3.5 片振り 3 点曲げ疲労試験

片振り 3 点曲げ疲労試験には第 4.2.2 節と同様の試験片および Fig.4-10 に示す電気油圧式材料試験機 (サーボパルサ, 定格荷重 2kN:島津製作所(株)) を用い, 荷重制御により片振り 3 点曲げ疲労試験を行った。支点間距離を 80mm, 応力比を 0.1, 繰返し周波数を 2Hz とし, 繰返し負荷荷重の波形を正弦波とした。繰返し最大応力は各条件における静的 3 点曲げ強度の 80%, 70%, 60% とし, 各条件における試験数を 3 以上とした。



Fig. 4-10 Apparatus for three-points bending fatigue tests.

4.4 各種試験結果および考察

4.4.1 圧縮強度および試験後の側面観察

Fig.4-11 に圧縮強度と母材の重量平均分子量との関係を示す。エラーバーは標準偏差を示す。熱可塑性エポキシ母材の重量平均分子量が $M_w=72,000$ までは増加に伴い、CFRTP の圧縮強度は向上した。 $M_w=111,000$ では若干低下した。母材の重量平均分子量を $M_w=72,000$ とすると、CFRTP の圧縮強度は $M_w=21,000$ のそれに対して約 50 % 向上した。圧縮試験後の試験片の側面の状態を第 4.3.2 節に記載のデジタルマイクロスコープ用いて観察した。その結果を Fig.4-12(a)(b)(c)(d) に示す。Fig.4-12(a) に示した $M_w=21,000$ の圧縮試験後の破壊の様相を示す。試験片の全体にわたり多くの層間剥離が観察され、母材も脆性的な破壊を示した。低分子の場合に層間剥離が先行する理由として、平織炭素繊維を強化繊維としているため、圧縮荷重により繊維のクリンプを起点に層間剥離が起こり、それは第 2 章で説明した界面せん断強度の変曲点 ($M_w=55,000$) 以下において樹脂の接着性が低いためであると考えた。一方、Fig.4-12(c)(d) の変曲点以上の場合には、一方向材の繊維方向圧縮時に見られるキंकバンド¹⁰⁾ に似た様相の破壊を示した。また、Fig.4-12(b) に示した $M_w=51,000$ の圧縮試験後の破壊の様相は変曲点付近であったため、Fig.4-12(a) と Fig.4-12(c)(d) の中間の破壊の様相を示した。

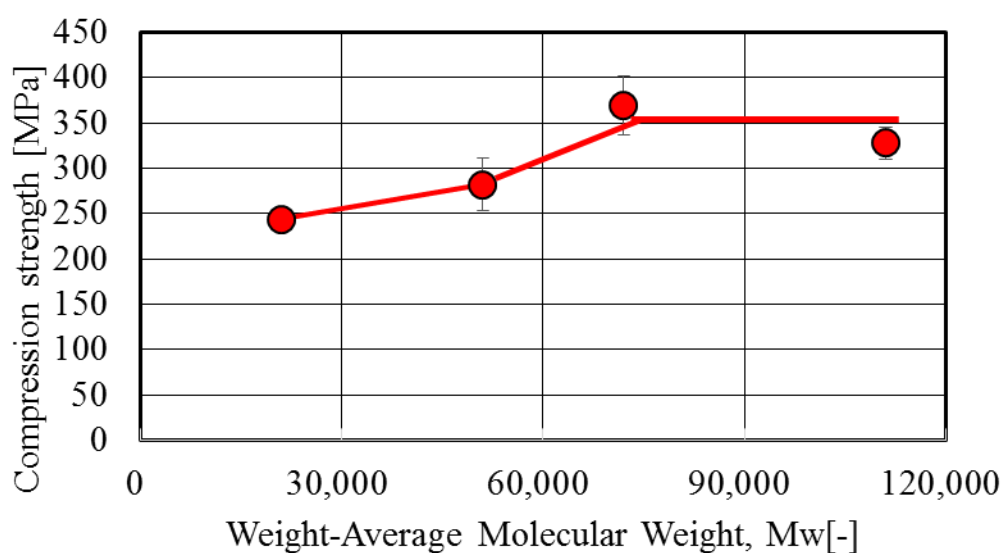


Fig. 4-11 Compression strength vs. M_w .



Fig. 4-12 Compression fatigue failure mode.

4.4.2 静的3点曲げ強度および試験後の側面および破面観察

Fig.4-13 に静的曲げ強度と母材の重量平均分子量との関係を示す。熱可塑性エポキシ母材の重量平均分子量の増加に伴い、CFRTP の静的曲げ強度は向上した。母材の重量平均分子量を $M_w=100,000$ とすると、CFRTP の静的3点曲げ強度は $M_w=36,000$ のそれに対して約 60 % 向上した。また、 $M_w=55,000$ 程度において曲げ強度の向上率が変化する変曲点の存在も確認することができた。この結果も第2章で示した界面せん断強度や第3章で示した引張強度と傾向がよく一致していた。静的曲げ試験後の試験片の破面の状態を走査型電子顕微鏡 (JSM7001FD: 日本電子データム(株)) 用いて観察した。その結果を Fig.4-14(a)(b)(c) に示す。母材の重量平均分子量が低い $M_w=36,000$ の場合、繊維表面に母材が残存せず平滑な繊維表面が観察された。また、繊維/母材間の界面はく離および脆性的な破面の状態も観察された。一方、母材の重量平均分子量が高い $M_w=54,000$ および

Mw=100,000 の場合では繊維表面に母材が残存した状態が観察された。また、繊維/母材間の界面はく離は重量平均分子量が低い場合と比較して抑制され、延性的な破面も観察された。試験後の試験片の内部の損傷を第4.3.3節に記載したX線CTスキャナを用いて観察した結果を Fig.4-15 (a)(b) に示す。その結果、母材の重量平均分子量が低い Mw=36,000 の場合、層間はく離が確認されたが、母材の重量平均分子量が高い Mw=100,000 の場合では、層間はく離は見られなかった。以上の結果から、母材の高分子量化により第2章や第3章で示したように、母材のき裂発生を抑制したこと、および界面せん断強度の向上により、き裂進展経路が変化し、母材中に生じた複数の微小なき裂の連結を抑制できたことにより、結果的に大きな欠陥への成長を遅延させたため、CFRTP の曲げ特性が改善されたと考えられる。

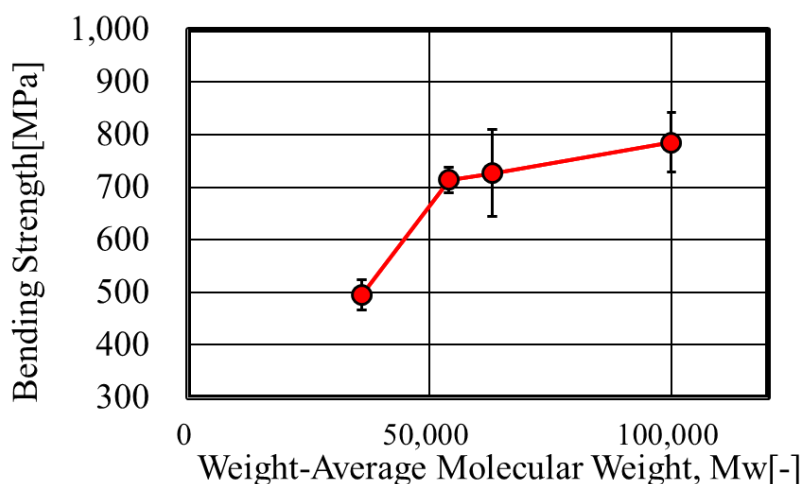


Fig.4-13 Static bending strength vs. Mw.

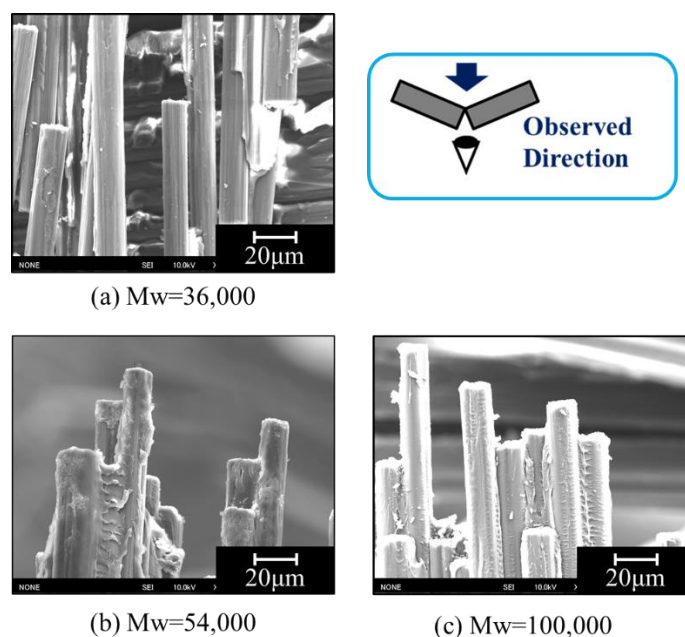


Fig.4-14 States of fracture surfaces after static three-points bending test.

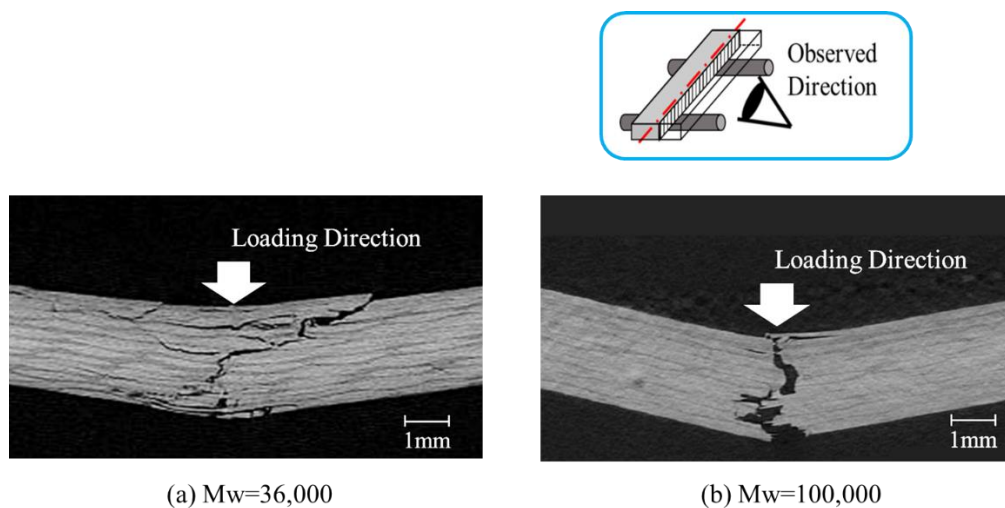


Fig.4-15 X-ray images of specimen after static three-points bending test.

4.4.3 Mode-II 層間破壊じん性値および試験後の破面観察

Fig.4-16 に Mode-II 層間破壊じん性値と母材の重量平均分子量との関係を示す。母材の重量平均分子量の増加に伴い、Mode-II 層間破壊じん性値は向上した。また、Fig.4-17 (a)(b)(c) に ENF 試験後の試験片の予き裂先端付近のき裂進展面の状態を第 4.4.2 節に記載した走査型電子顕微鏡を用いて観察した結果を示す。母材の重量平均分子量が低い $M_w=14,000$ の場合では、炭素繊維/母材間の界面はく離を伴う脆性的な破面の状態が確認された。母材の重量平均分子量が高い $M_w=108,000$ の場合では、局所的な界面はく離が観察されたが、繊維表面に母材が残存した状態が確認され、延性的な破面も観察された。Mode-II の微小破壊は樹脂の 45° 方向のせん断によるマイクロクラックが発生し、それが開口しながら連結することで層間き裂が進展する。そのためマイクロクラックの開口の段階では、第 3 章で示したように高分子量化することにより母材が延性的に破壊することで、微細き裂先端の曲率半径が増大し応力集中が緩和^{11,12)}され、層間き裂の進展を抑制したため Mode-II 破壊じん性値が向上したと考えられる。

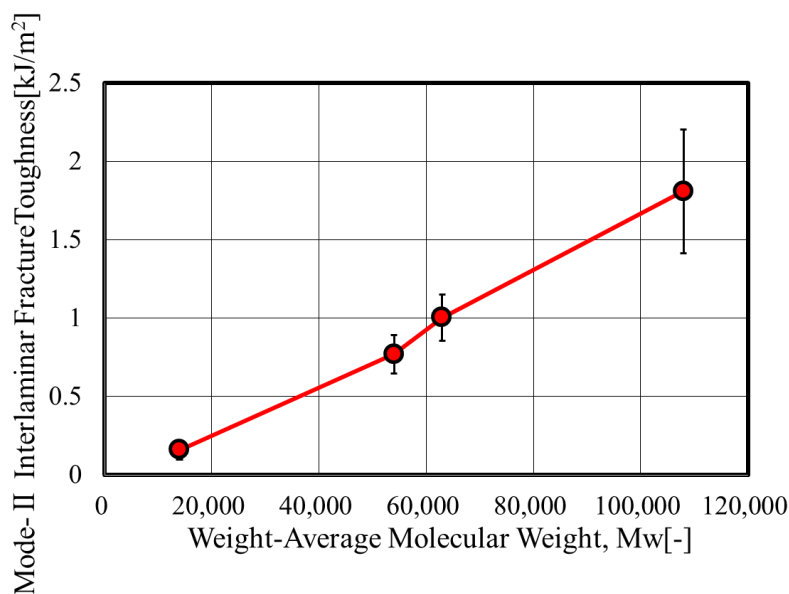


Fig.4-16 Mode-II interlaminar fracture toughness vs. Mw.

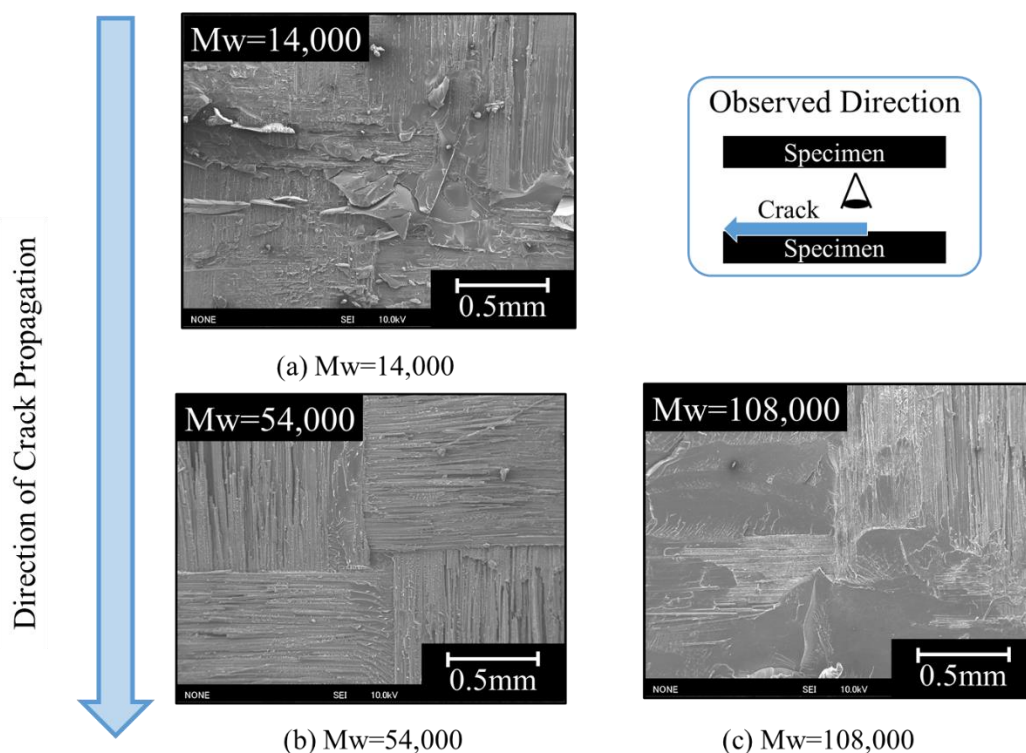


Fig.4-17 States of crack propagation surfaces after ENF test.

4.4.4 曲げ疲労寿命および曲げ疲労試験後の試験片破断面の評価

Fig.4-18 に平織 CFRTP 片振り 3 点曲げ疲労試験により得られた S-N プロットを示す。疲労試験の繰り返し応力レベルは静的曲げ強度 σ_u の 80%, 70%, 60% としているため、各応力レベル σ_{max} で正規化 (σ_{max}/σ_u) して Fig.3-19 に整理した。母材の重量平均分子量を $Mw=100,000$ とすると、CFRTP の 3 点曲げ疲労寿命は $Mw=36,000$ のそれに対して約 10 倍向上した。Fig.4-20(a)(b) に $Mw=36,000$ の繰り返し応力レベルが 80% で曲げ疲労試験を行った際の途中止め観察結果を示す。Fig.4-20(a) に 1 サイクル後の様子をを示した。マイクロクラックやクレイズ^{11,12)}と思われる樹脂の白化が観察された。その後、Fig.4-20(b)の 10 サイクル後にはその領域が広がり破断した。Fig.4-21(a)(b) に $Mw=100,000$ の繰り返し応力レベルが 80% で曲げ疲労試験を行った際の途中止め観察結果を示す。Fig.4-21(a) に 100 サイクル後の様子をを示した。マイクロクラックやクレイズと思われる樹脂の白化が観察された。その後、Fig.4-21(b)は 1000 サイクル後であり、更にその領域が広がり破断した。曲げ疲労試験後の試験片側面のき裂進展の状態をデジタルマイクロスコープ (VHX-2000, (株) キーエンス) を用いて観察した。結果を Fig.4-22(a)(b) に示す。また、第 4.3.3 節に記載した X 線 CT スキャナを用いて試験片の内部の損傷を観察した結果を Fig.4-23(a)(b) に示す。それらの結果、母材の重量平均分子量が低い $Mw=36,000$ の場合では、層間はく離が確認されたが、母材の重量平均分子量が高い $Mw=100,000$ の場合では、層間はく離は見られなかった。次に曲げ疲労試験後の試験片を第 4.4.2 節に記載した走査型電子顕微鏡を用いて観察した。結果を Fig.4-24(a)(b) に示す。静的 3 点曲げ試験と同様に、母材の重量平均分子量が低い場合、繊維表面に母材が残存せず平滑な

繊維表面が観察された。また、炭素繊維/母材間の界面はく離および脆性的な破面の状態も観察された。一方、母材の重量平均分子量が高い場合では繊維表面に母材が残存した状態が観察された。また、炭素繊維/母材間の界面はく離は重量平均分子量が低い場合と比較して抑制され、延性的な破面も観察された。

これらのことから第2章、第3章の内容も考慮すると、母材の高分子量化により、層間き裂および炭素繊維/母材界面の進展を抑制することができたため、曲げ疲労寿命が向上したと考えられる。

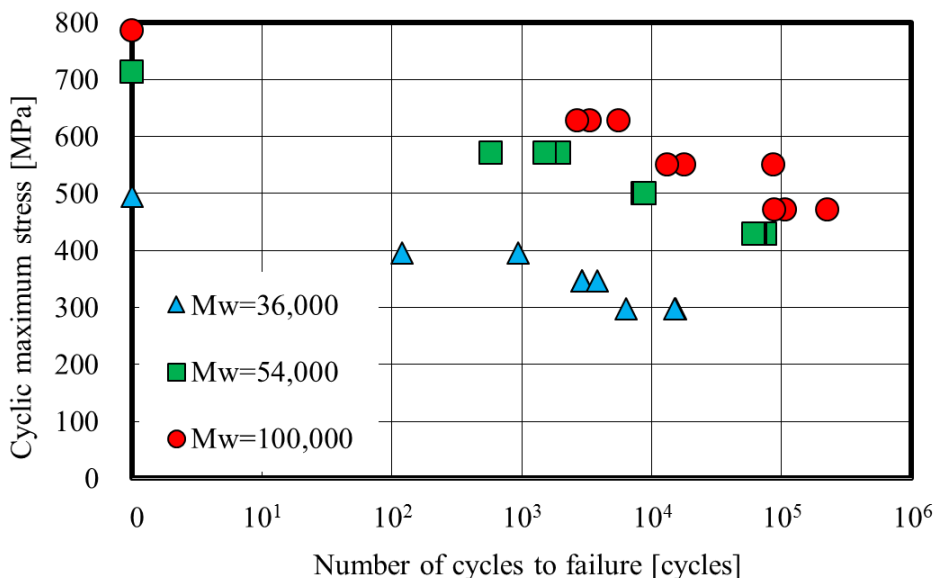


Fig. 4-18 Bending fatigue life S-N plots.

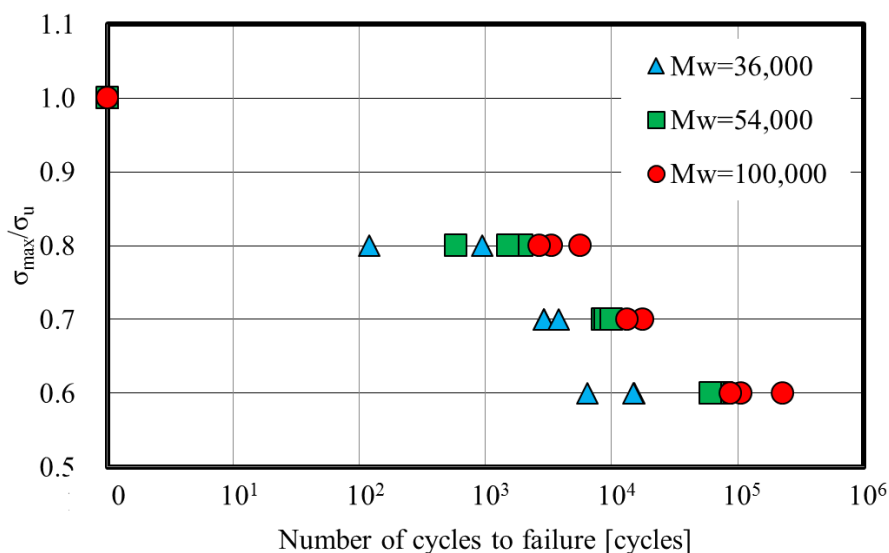
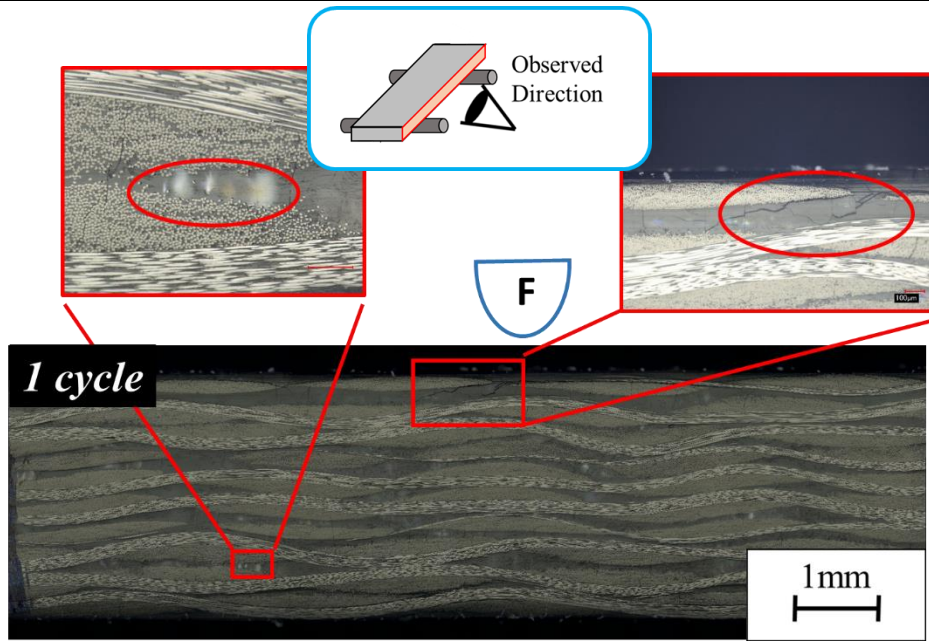
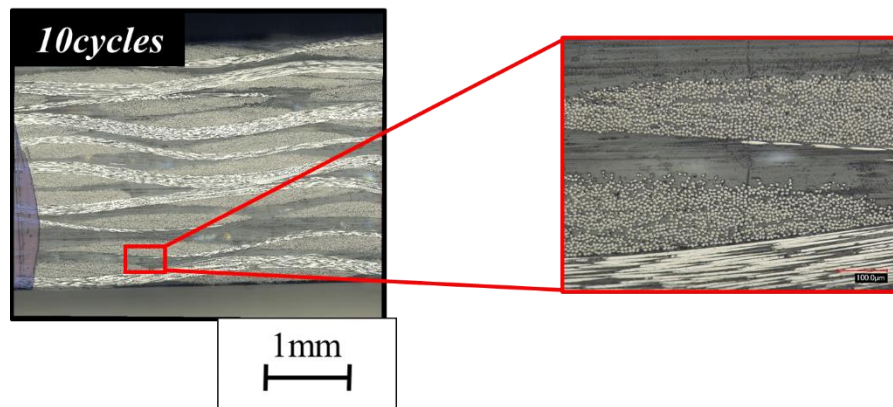


Fig. 4-19 Bending fatigue life diagram: normalized maximum stress in the cycle (σ_{\max} / σ_u) vs. number of cycles.

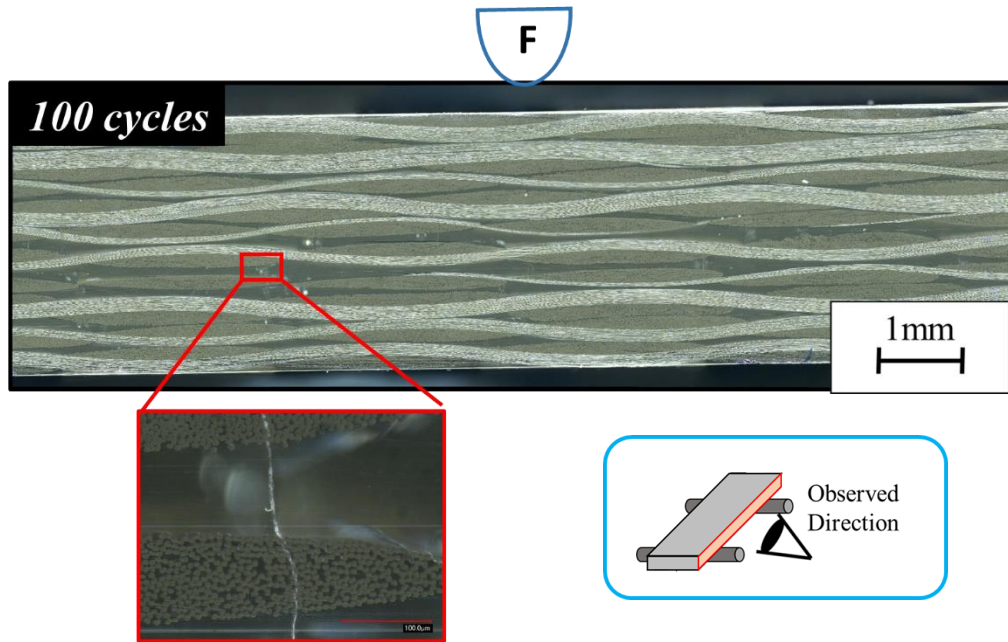


(a) After 1 cycle

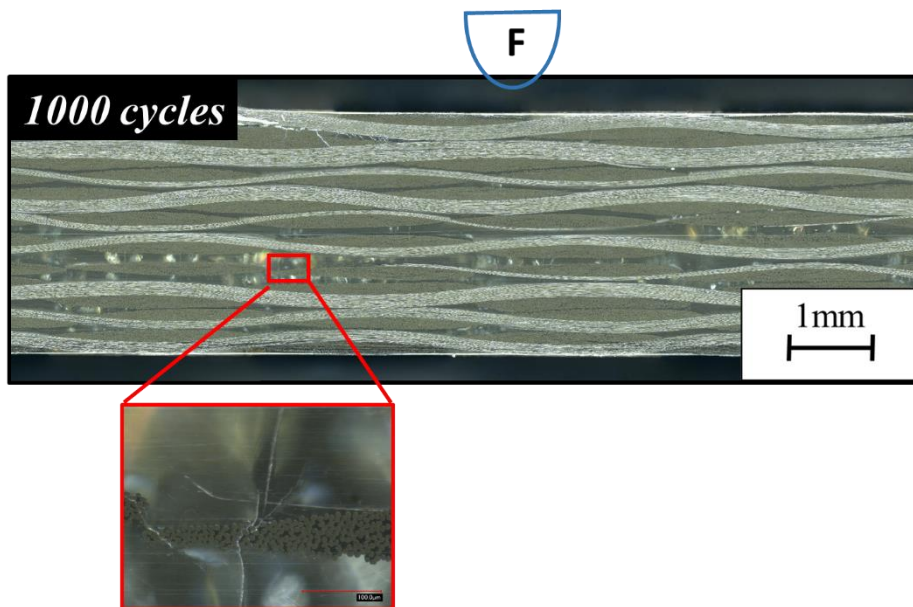


(b) After 10 cycles

Fig. 4-20 Side view of CFRTP under the each cycles at $M_w=36,000$ ($\sigma_{max}/\sigma_u=0.8$).



(a) After 100cycles



(b) After 1,000cycles

Fig. 4-21 Side view of CFRTP under the each cycles at Mw=100,000 ($\sigma_{\max}/\sigma_u=0.8$).

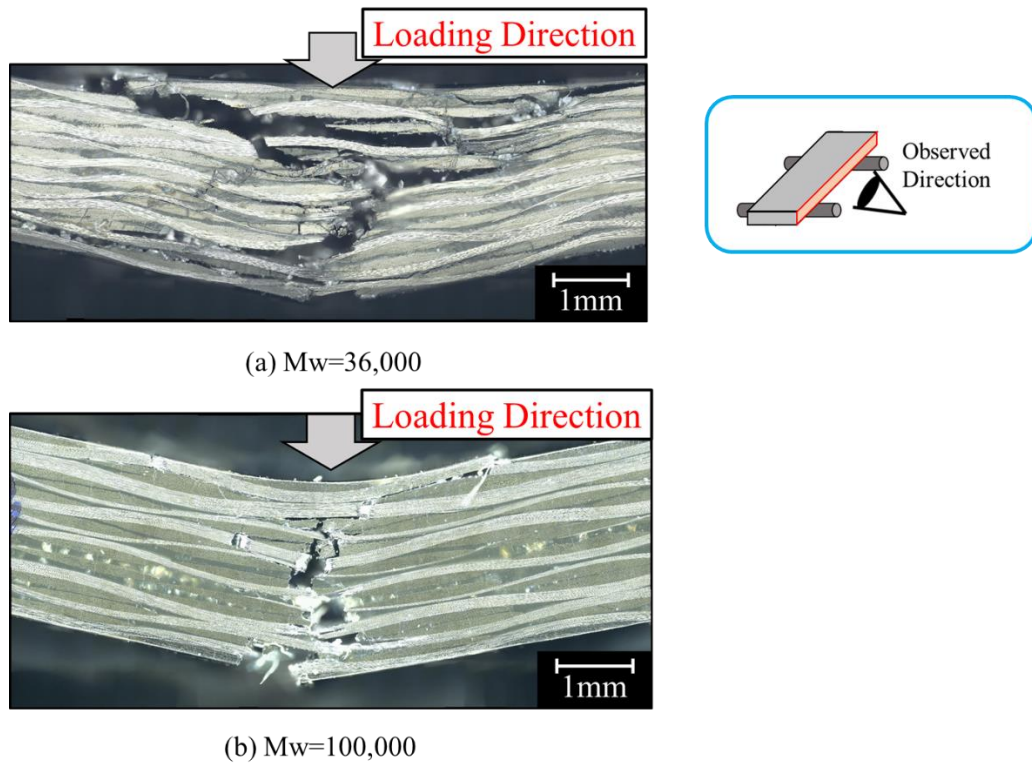


Fig. 4-22 Differences of fatigue failure mode at each Mw.

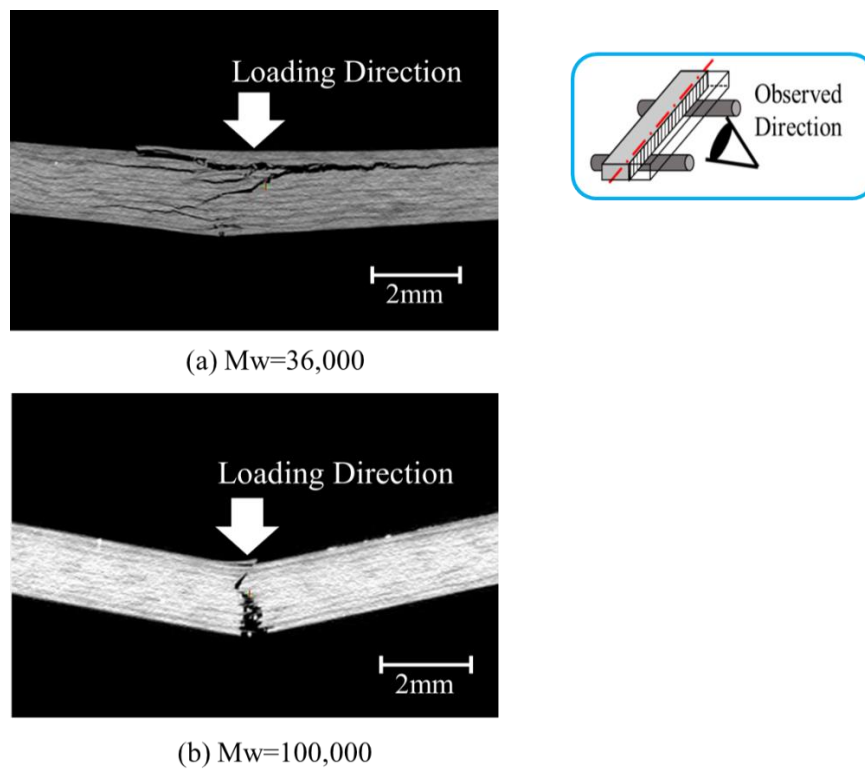


Fig. 4-23 X-ray images of specimen after three-points bending fatigue test.

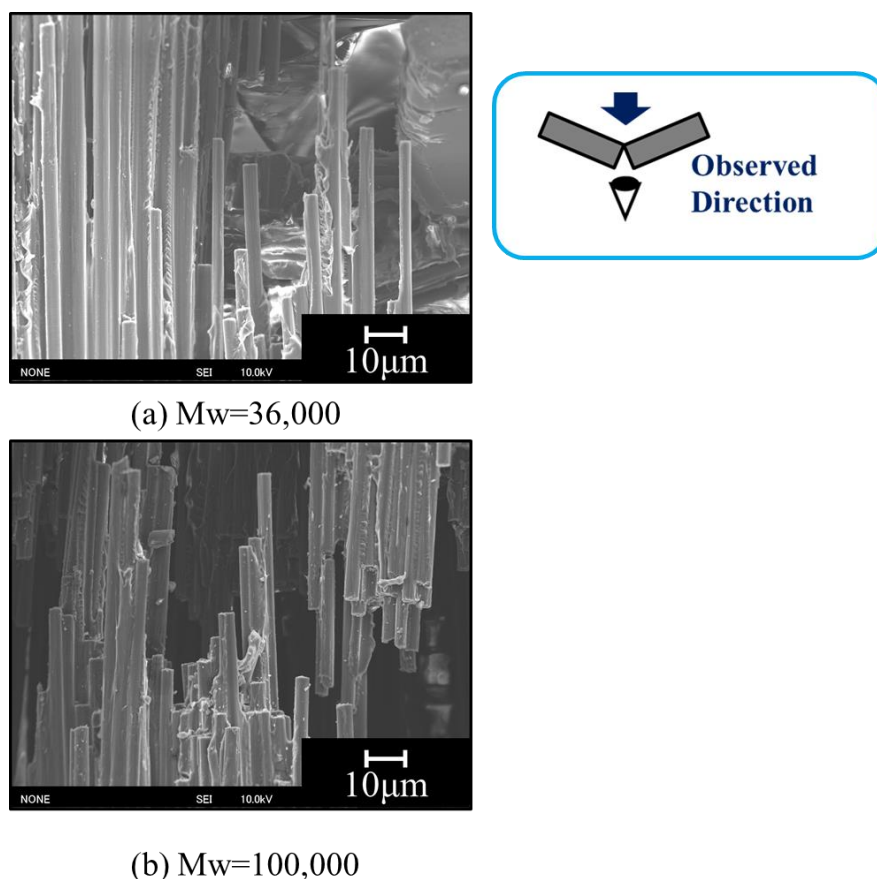


Fig. 4-24 States of carbon fibers after three-points bending fatigue test.

4.5 結言

本章では圧縮特性および曲げ特性を評価した。得られた知見を以下に示す。

- (1) 熱可塑性エポキシ母材の重量平均分子量が $M_w=72,000$ までは増加に伴い、CFRTP の圧縮強度は向上することが分かった。その破壊様相は第2章で示した界面せん断強度の変曲点より低いものでは、試験片の全体にわたり多くの層間剥離が観察され、母材も脆性的な破壊を示した。一方、変曲点より高いものでは、一方向材の繊維方向圧縮時に見られるキンクバンド¹⁰⁾に似た様相の破壊を示した。
- (2) 熱可塑性エポキシ母材の重量平均分子量の増加に伴い、CFRTP の静的曲げ強度は向上した。母材の重量平均分子量を $M_w=100,000$ とすると、CFRTP の静的3点曲げ強度は $M_w=36,000$ のそれに対して約60%向上した。その破壊様相は第2章で示した界面せん断強度の変曲点($M_w=55,000$)より低い $M_w=36,000$ では、繊維表面に母材が残存せず平滑な繊維表面が観察された。一方、変曲点より高い $M_w=100,000$ では、繊維表面に母材が残存した状態が観察された。また、試験片側面観察の結果、変曲点より低い $M_w=36,000$ では、層間はく離が確認されたが、変曲点より高い $M_w=100,000$ では、層間はく離は見られなかった。母材の高分子量化により母材のき裂発生を抑制したこと、および界面せん断強度の向上により、き裂進展経路が変化し、母材中に生じた複数の微小なき裂の連結を抑制できたことにより、結果的に大きな欠陥への成長を遅延させたため、CFRTP の曲げ特性が改善されたと考えられる。

- (3) 母材の重量平均分子量の増加に伴い、Mode-II 層間破壊じん性値は向上した。ENF 試験後の試験片の予き裂先端付近のき裂進展面の状態を確認したところ母材の重量平均分子量が低い $M_w=14,000$ の場合では、炭素繊維/母材間の界面はく離を伴う脆性的な破面の状態が確認された。母材の重量平均分子量が高い $M_w=108,000$ の場合では、局所的な界面はく離が観察されたが、繊維表面に母材が残存した状態が確認され、延性的な破面も観察された。
- (4) 母材の重量平均分子量を $M_w=100,000$ とすると、CFRTP の3点曲げ疲労寿命は $M_w=36,000$ のそれに対して約10倍向上した。繰返し応力レベルが80%で曲げ疲労試験を行った際の途中止め観察の結果、 $M_w=36,000$ では1サイクル後に微細なクラックやクレイズと思われる樹脂の白化が観察された。 $M_w=100,000$ では100サイクル後にそれらが観察された。これらの破壊様相は第2章で示した界面せん断強度の変曲点 ($M_w=55,000$) より低い $M_w=36,000$ では、繊維表面に母材が残存せず平滑な繊維表面が観察された。一方、変曲点より高い $M_w=100,000$ では、繊維表面に母材が残存した状態が観察された。また、試験片側面観察の結果、変曲点より低い $M_w=36,000$ では、層間はく離が確認されたが、変曲点より高い $M_w=100,000$ では、層間はく離は見られなかった。これらのことから母材の高分子量化により、層間き裂および炭素繊維/母材界面の進展を抑制することができたため、曲げ疲労寿命が向上したと考えられる。

参考文献

- 1) 福田博, 邊吾一, 末益博志, “新版 複合材料・技術総覧”(株式会社産業技術サービスセンター), (2011).
- 2) 邊吾一, 石川隆, “先進複合材料工学”(培風館), (2005).
- 3) 末益博志, “入門複合材料の力学”, 日本複合材料学会(培風館), (2009).
- 4) Drzal, L.T., and M. Madhukar, “Fiber-Matrix Adhesion and Its Relationship to Composite Mechanical Properties.” *Journal of Materials Science* 28:569–610, (1993).
- 5) Ueda, Masahito, Kento Mimura, and Tae-Kun Jeong. “In Situ Observation of Kink-Band Formation in a Unidirectional Carbon Fiber Reinforced Plastic by X-Ray Computed Tomography Imaging.” *Advanced Composite Materials*, 3046, (2014).
- 6) 上田翔也, 平山紀夫, “熱可塑性エポキシ樹脂をマトリックスに用いた FRTP の衝撃特性の評価”, 日本大学生産工学部第49回学術講演会講演概要, 409-410, (2016).
- 7) 日本工業規格 JIS K 7076:1991 炭素繊維強化プラスチックの面内圧縮試験方法.
- 8) 日本工業規格 JIS K 7074:1988 炭素繊維強化プラスチックの曲げ試験方法.
- 9) 日本工業規格 JIS K 7086:1993 炭素繊維強化プラスチックの層間破壊じん(靱)性試験方法.
- 10) 松尾 剛, 影山和郎, “熱可塑性 CFRP の繊維方向圧縮破壊メカニズムに関する一考察”, 日本複合材料学会誌, 40, 98-105, (2014).
- 11) 石川 優, “高分子材料の強じん性化”高分子論文集, 47, 83-97, (1990).
- 12) 足立 忠晴, 石川 優, 永田 員也, 浦川 理, 真田 和昭, 宮保 淳, 白石 浩平, 松尾 雄一, “プラスチックの破損・破壊メカニズムと耐衝撃性向上技術”, (サイエンス&テクノロジー), (2017).

— 第5章 —

ミシンステッチを利用した細幅テープ熱可塑中間基材
積層法の開発
—CF/PA6 一方向積層板の作製
と曲げ特性の評価—

5.1 緒言

高価な CFRTP を量産車に適用するためには、大幅なコスト削減が必要である。従来、プリプレグなどの中間基材は幅広なシート状態で用いられることが多く、必要部位のカット後に大量の廃材が生じるため、これが材料コスト増加の一要因となってきた。そこで、Fig.5-1 に示すように、細幅なテープ状基材を用いて適所に適量だけ使用すれば、廃材の大幅な削減による材料歩留まりの改善が期待できる。航空機の翼や水素タンクやパイプ等の大型構造物や長尺物に対し、熱硬化性樹脂を母材とする CFRTS テープを用いた自動テープ積層 (Auto Tape Layup, ATL) や自動テープ配置 (Auto Tape Placement, ATP) 装置が用いられている。これらの装置は CFRTS テープの自己粘着性 (タック性) により所望の位置にローラーなどで押し付けることで積層又は配置を行っている。しかし CFRTP テープにはタック性が無く、積層や配置を行うためにはマトリックス樹脂を溶融させることにより固定する又は、他の方法により固定する必要がある。細幅テープ状熱可塑性中間基材を自動で積層する ATL (Automatic Tape Laying) 法¹⁾として、ホットガスやレーザーなどで中間基材を加熱溶融しローラーで圧着する方法²⁻¹³⁾や、超音波溶着により熱可塑性基材を固定しながら積層する手法^{14,15)}が提案されている。しかし、加熱圧着積層では、高温加熱による基材樹脂の熱劣化や急速な加熱冷却に伴う結晶化度の変化などにより、機械的性質の低下を招く恐れがある^{8,11)}。また、超音波溶着法では、溶着が部分的である上に、溶着部全域において強化繊維のゆがみやたるみなどの配向不整が生じやすい。さらに、このような不整を抑制するため溶着条件を弱めれば、接合強度の低下により、成形前の搬送工程で基材がはがれやすくなることも考えられる。

上記を背景として、今回は刺繍分野で実績のある工業用ミシンに注目し、ミシンステッチ (縫合) することにより、基材を加熱溶融させることなく、適所に適量の細幅テープ状熱可塑性中間基材を迅速かつ正確に積層する手法を開発した¹⁶⁻¹⁸⁾。本章では、開発した基材積層法の概要を示すとともに、細幅 CF/PA6 一方向セミプレグテープをミシンステッチ積層して得られる一方向積層板に対して、静的曲げ試験を行い、本積層法の有効性を検証した。

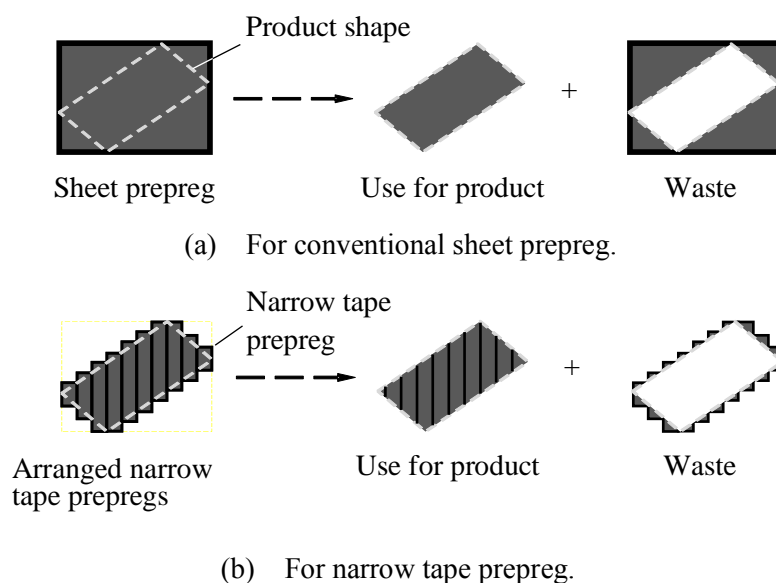


Fig. 5-1 Schematic illustrations how the material waste is reduced by using narrow tapes.

5.2 ミシステッチを利用した細幅テープ中間基材積層法

今回開発したミシステッチによる細幅テープ熱可塑性中間基材積層法の概要図をFig.5-2に示す。基盤となる樹脂製の布あるいはフィルム上に、目的とする製品形状の輪郭に合わせて、細幅テープ基材を所定の方向にミシステッチすることにより固定し、固定後には基材を切断する。ここで、基材は目的の製品形状を覆うのに必要最小限の量とし、製品外の余長部分（廃棄部分）が最小となるように基材の長さを調整する。これを基材の幅方向に繰返し、基材が製品形状の全輪郭を覆った段階で、1層分の基材配置が終了する。この一連の作業を、目的の積層構成に応じて繊維配向を変えながら必要な回数繰り返して、積層工程が完了する。

また、本方法を実際の製造現場で適用するには、これらの工程を自動で迅速に実施可能な積層機械が必要となる。次項以降で述べる今回の積層体作製では、Fig.5-3に示すタジマ工業製コンポジットファイバー縫付機TCWM-T01を使用した。本機は刺繍用ミシンを改良したもので、可動式XYテーブルと、ドライ状態のCFトウ（ポビン）を設置可能な360°可変のロータリーテーブルを有し、所定の位置で所望の繊維配向となるよう制御しながら、CFトウのステッチ固定を自動で効率よく行うことができる。今回の実験時には、プリプレグなど中間基材に対応した材料供給機構や切断機構がなく、一部の積層工程を手作業で行う必要はあったが、中間基材に合わせた改造を行うことにより、一連の全工程を自動化できる。このように、今回提案する基材積層法の特徴は、実績のある刺繍用ミシンの技術を利用することで設備コストを抑制できること、自己粘着性のない熱可塑性基材を加熱工程なしで強固に固定できること、自動で高速かつ正確な積層ができるなどの点にある。その一方で、樹脂基布やステッチ糸など副資材の増加や、通針に伴う強化繊維の折損および成形品の機械的特性低下などの懸念がある。特に、機械的特性の低下は製品の機能や信頼性に大きな影響を与えるため、ステッチはできる限り製品外の余長部分で行うこと、製品内でステッチを行う場合は応力が高い部位での通針を避けるなどの対策が必要となる^{*1}。

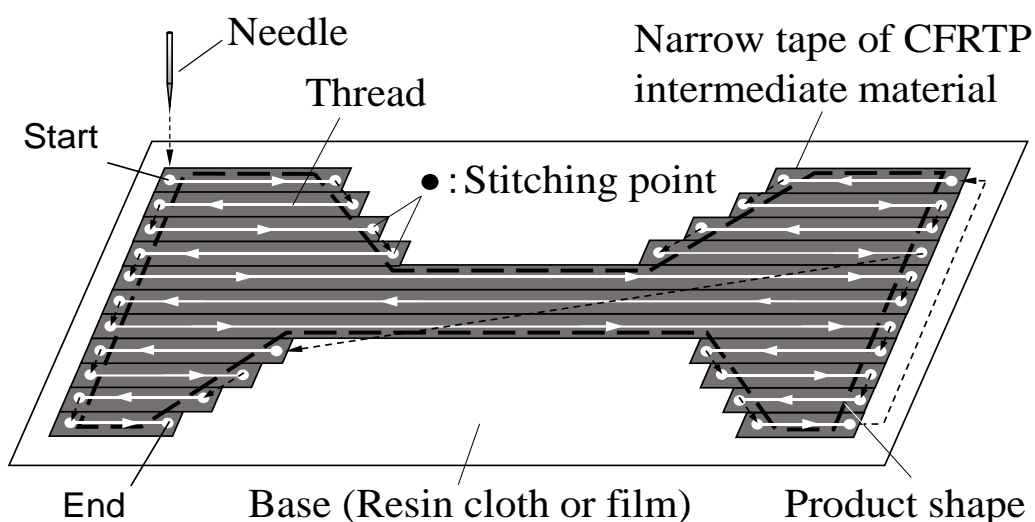


Fig. 5-2 Schematic illustration of narrow CFRTP tapes laid up on a sheet of base cloth /film by machine stitching.

*1 一方、ガラスなどの強化繊維をステッチすることで、層間はく離強度が増すことが期待されることから¹⁹⁾、本方法により、耐衝撃性を高めることができる可能性もある。

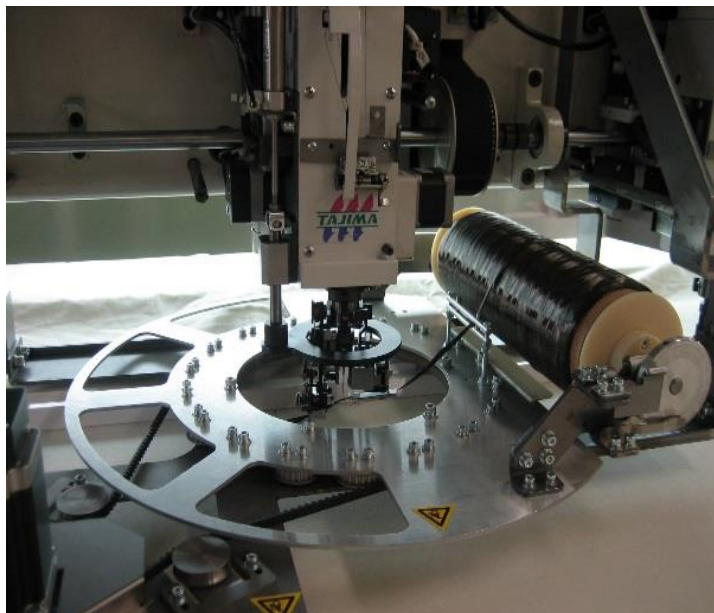


Fig. 5-3 Automated fiber placement machine using machine stitching.

5.3 ステッチ積層による一方向積層板の作製

細幅テープ熱可塑中間基材積層法では、上述の通針による成形品の機械的特性低下の恐れ以外に、細幅テープの整列の問題がある。すなわち、所定の幅の成形品を得るためには、細幅テープを必要本数、樹脂基布上に所望の方向に並べ置きしなければならない。しかし、基材上にテープを一方向に並べて置こうとすれば、テープ幅寸法のばらつきや、基材自身が柔軟性や変形を有する場合には積層時に安定しにくいことなどが関係して、ステッチング工程でテープ間に隙間や重なりが生じやすく、その結果、成形品の機械的特性が低下する恐れがある。そこで、今回は、開発した基材積層法の有効性を検証するための第一段階として、これら細幅テープ基材の整列に伴う問題が成形後の機械的特性に及ぼす影響に注目した。同一の材種で基材形態のみが異なるシート状および細幅テープ状の2種類の基材を用い、最も単純な積層構成である一方向積層板を作製した。細幅テープ基材から作製した積層板からは、テープ基材整列の影響のみを評価できるよう、通針の影響を受けない部位から試験片を切出して繊維方向に静的曲げ試験を行い、従来のシート基材を成形した積層板の試験結果と比較検討した。

5.3.1 供試材

中間基材として、炭素繊維 (TR50S (目付 133g/m²), 三菱レイヨン (株)), マトリックス樹脂がPA6 からなる一方向基材を使用した。基材断面の観察写真を Fig.5-4 に示す。PA6 樹脂は炭素繊維の表面のみに付着しており、内部には含浸していないセミプラグ状態であるため、厚さ方向に一定の柔軟性を有している。また、納入時の基材形態は、Fig.5-5(a) に示すように幅 280mm のシート状であった。今回、テープとシートの両基材を同一材料とするため、Fig.5-5(b) のように紙管に巻かれた状態のままスリッターにより幅 15mm に切断し、これを細幅テープ基材として使用した。なお、作製したテープ基材の幅寸法のばらつき範囲は、長さ 1m 当たり 0.3mm 程度であった。

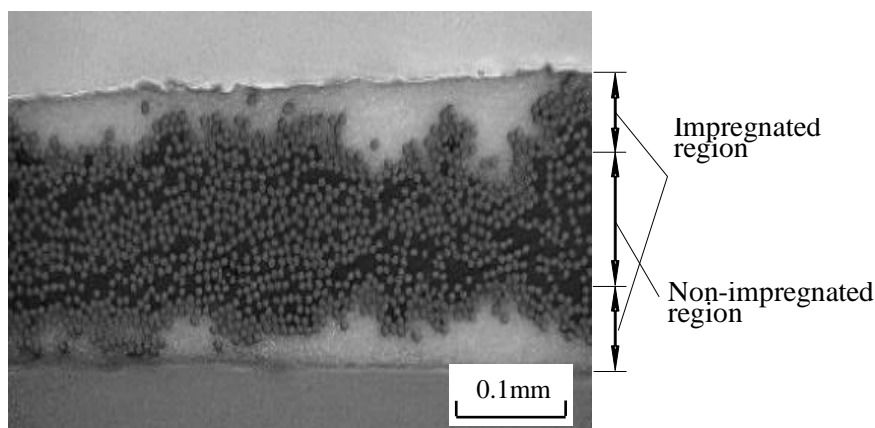
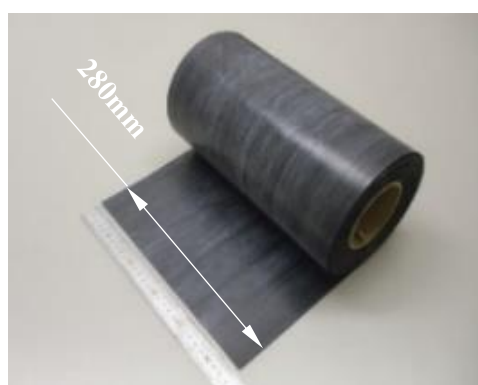
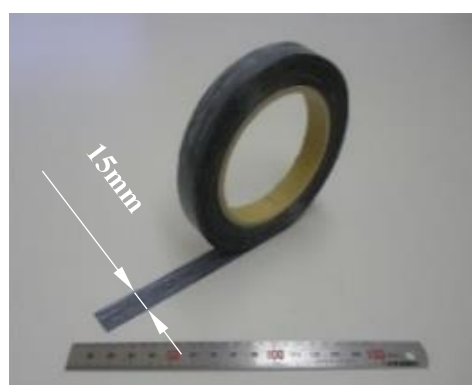


Fig. 5-4 Micrograph of the cross section of CF/PA6 intermediate material.



(a) Original sheet.



(b) Tape cut from the original sheet.

Fig. 5-5 Appearance of CF/PA6 intermediate material.

5.3.2 テープ中間基材の積層法

第5.2節で述べたように、今回使用した Fig.5-3 の縫付機では、基材の切断と整列に関する作業を自動で実施できなかったため、手作業にてテープ基材を長さ 260mm に切断し、Fig.5-6 のように、一層分計 18 枚の基材を厚さ 50 μ m の PA6 フィルム上に並べて設置した。その後、Fig.5-3 の機械を用いてテープ両端付近の幅中心部をミシンステッチにより固定した。さらに、この基材上に同様のステッチ積層を計 8 層にわたって繰り返し行い、8 層分の積層体を作製した。なお、今回は試験片作製時に通針の影響を受けないよう、ステッチ点は端部付近のみとしている。このように、作製した積層体には基盤のフィルムやステッチ糸など基材以外の副資材も含まれるが、これらはマトリックス樹脂と同じ PA6 であるため、加熱成形後には異材を含まない CF/PA6 複合材料を作製できる。また、細幅テープ基材積層時における整列の影響を検討するため、Fig.5-7(a)(b) のような異なる 2 種類の積層形態を用いた。各層のテープ継目が重ならないよう、テープ幅半分オフセットして積層したものを Type A、継目が揃うよう積層したものを Type B とした。なお、曲げ試験に用いる板厚約 2mm の積層板を得るためには、16 層分の基材積層が必要である。そこで、8 層の積層体を 2 つ作製し、互いの PA6 フィルムが内側となるよう重ね合わせて使用した。

完成した積層体 (8層) の例として, Type Aのステッチ点近傍における表面観察写真をFig.5-8に示す. これより, 目視上の大きな隙間や重なりなどはなく, テープ基材が良好に固定および積層されていることがわかる. また, 積層体をカッターにより切断し, テープ継目付近の切断面を顕微鏡により観察した. その結果をFig.5-9(a)(b) に示す. このように詳細に観察すると, 積層形態の異なる Type AとBの間でわずかに違いがあった. Fig.5-9(a) のType Aでは, 薄い樹脂フィルム上に柔らかいテープ基材を積層しているにもかかわらず, テープ継目部の隙間も小さく, 安定した積層状態となっている. 一方, 同列上に基材を積層したFig.5-9(b) のType Bでは, 通針時に受ける荷重により基材が傾きやすく安定に欠けており, 基材設置を手作業で行ったことも関係して, 継目部の隙間もやや大きい傾向があった.

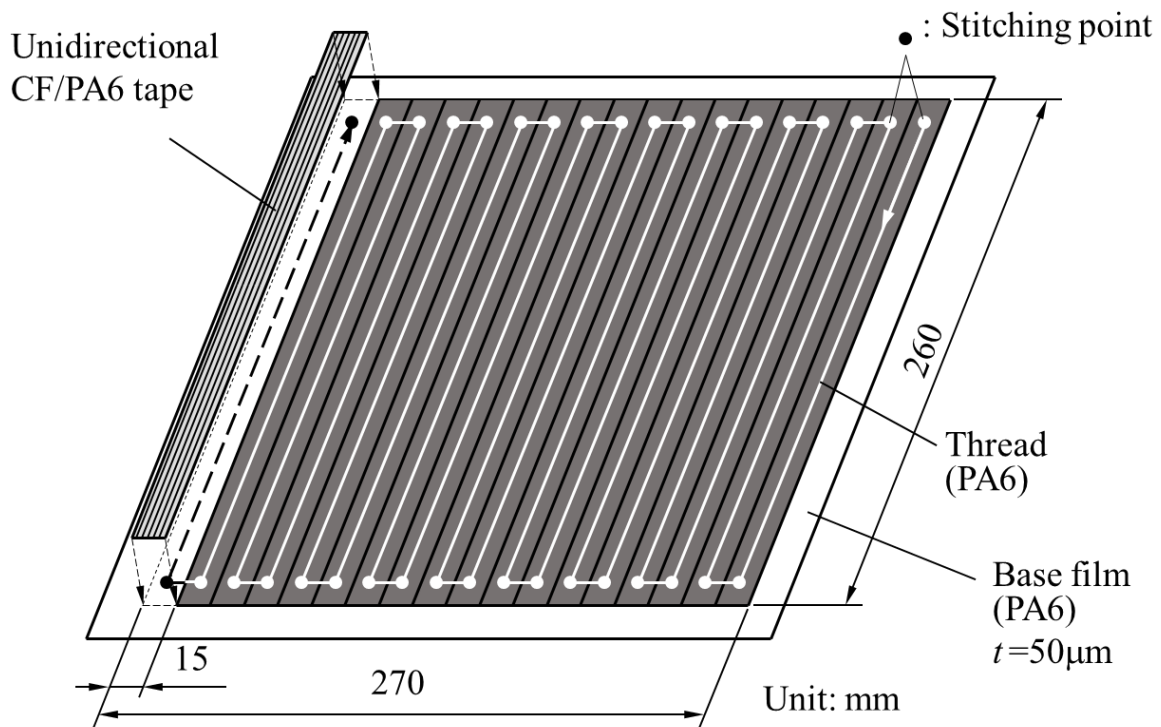


Fig. 5-6 Schematic illustration of stacked CF/PA6 tapes for fabricating unidirectional laminate.

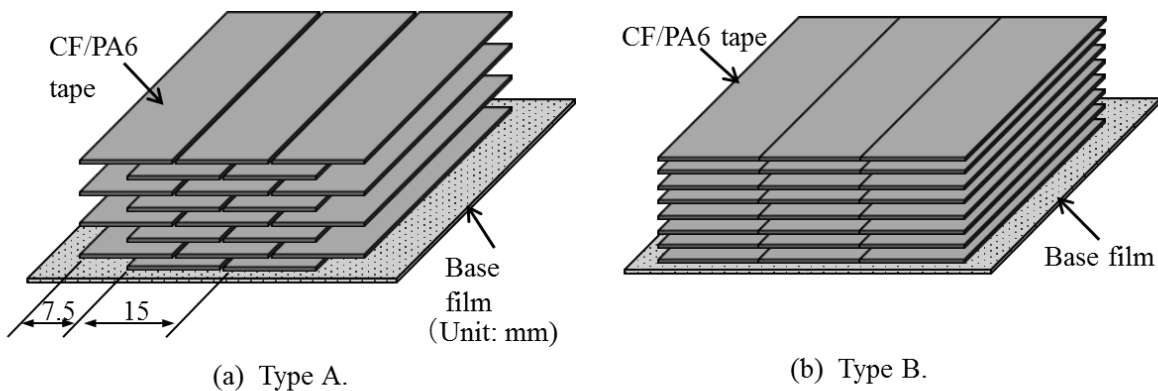


Fig. 5-7 Schematic illustrations of stacking pattern of CF/PA6 tapes.

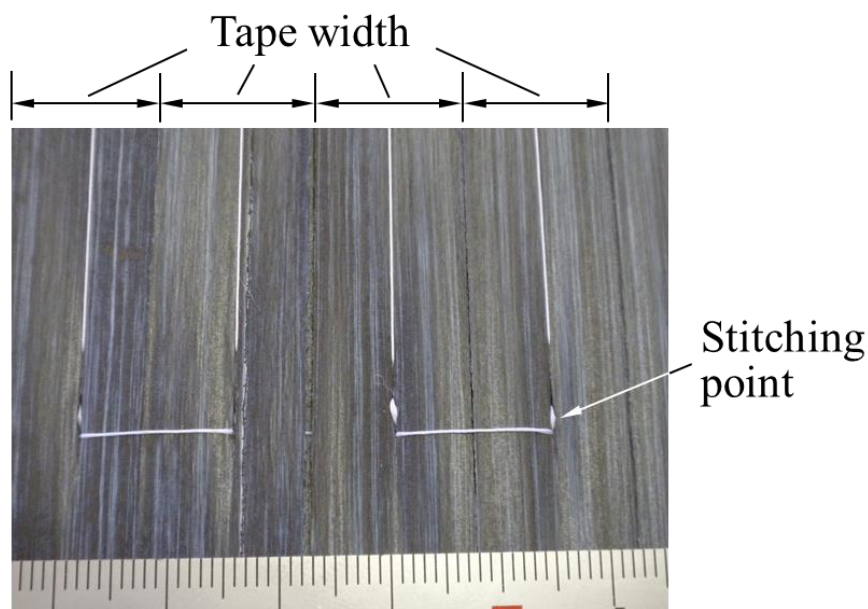


Fig. 5-8 Stacked CF/PA6 tapes near the stitching points (Type A).

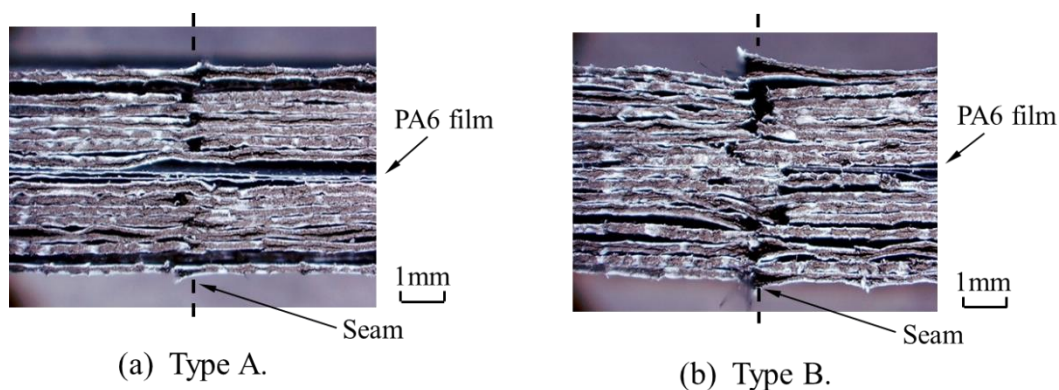


Fig. 5-9 Cross sectional micrographs of stacked CF/PA6 tapes.

5.3.3 積層板の成形

作製したテープ基材の積層体および同一積層数のシート基材を、平板成形用金型に投入できるようキャビティ部寸法（長さ250mm×幅250mm）に合わせて切出し、50℃で8時間乾燥した後、温度250℃、圧力3MPaで5分間プレス成形を行って一方向積層板を作製した。ここで、圧縮成形時に材料が金型外に流動して強化繊維の配向が乱れるのを防ぐため、成形金型は密閉式を採用した。以下、作製した積層板をそれぞれテープ積層板およびシート積層板と称する。

両積層板ともに目視による外観上の差異はほとんど無く、ほぼ同様の様相であった。テープ積層板において、テープ継目付近に相当する部分の表面を顕微鏡観察した結果をFig.5-10(a)(b)に示す。これより、基材テープの継目が重複していないType A (Fig.5-10(a))では、継目部においても繊維の乱れが少ない良好な成形状態である。一方、継目を一箇所に揃えたType Bでは、Fig.5-10(b)のように、強化繊維の隙間部への移動により、繊維配向の不整や樹脂リッチ領域の形成などが局所的に生じや

すい傾向があった。

各積層板の比較的内部から、テープ幅と同寸法である15mm四方の試料を切り出し、燃焼法により繊維含有率 V_f をそれぞれ5点ずつ測定した。それらの平均値をTable 5-1に比較して示す。これより、シート積層板に対して、テープ積層板では V_f 値がType Aで約4%、Type Bで約6%程度それぞれ低下しており、テープ継目を揃えたType Bの方が V_f の低下がやや大きいことがわかる。

次に、各積層板の断面を光学顕微鏡により観察した結果をFig.5-11に示す。全ての積層板において、マトリックス樹脂の未含浸や顕著なボイドといった成形不良は見当たらない。さらに、全積層板に共通して空洞率は0.5%以下であり、今回製作した積層板の成形状態は良好であることがわかる。

Fig. 5-11(a) および (b) の両テープ積層板の板厚中央部において、積層時に使用したPA6フィルムによるものと思われる層状の樹脂リッチ領域が生じている。これより、テープ積層板では、フィルムやステッチ糸など副資材の使用によって樹脂含有量が増加し、Table 5-1で示した V_f 値の低下が生じたものと考えられる。さらに、Type Bでは、積層時にテープ継目部で隙間が生じやすいことから、結果として基材テープの配列間隔がType Aと比べてわずかに大きくなり、金型のキャビティ寸法に合わせて積層体を切り出した後には、樹脂フィルム上の基材の量が相対的に少なくなるため、成形後の V_f 値が比較的大きく低下したと思われる。また、本図はテープの継目付近を観察したものであるが、Fig.5-11(b) に示すように、隙間が生じやすいType Bでは、板厚方向にも強化繊維や樹脂の流動が生じていることがわかる。一方、Fig.5-11(a) のType Aにおいては、このような顕著な材料の流動は観察されなかった。

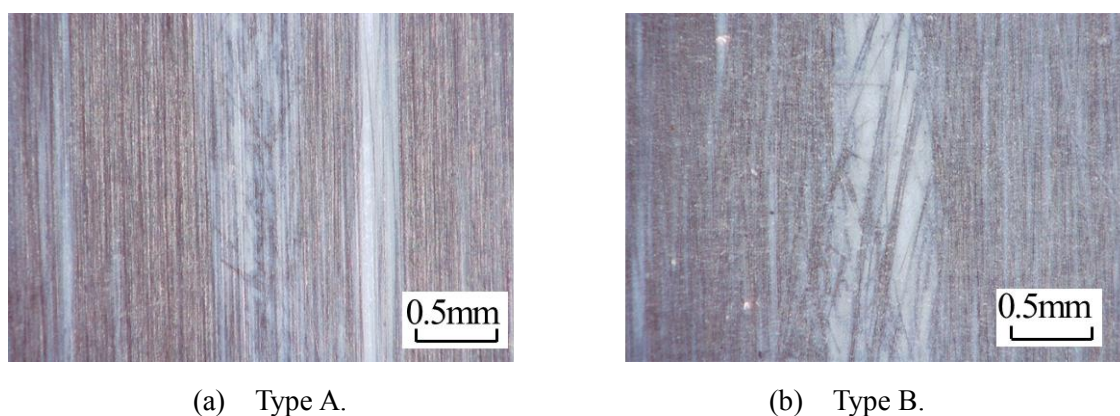


Fig. 5-10 Micrographs of the surface at the seam of tape lay-up laminates.

Table 5-1 Fiber volume fraction of CF/PA6 laminates. (%)

	Tape lay-up		Sheet lay-up
	Type A	Type B	
Fiber volume fraction, V_f	54.8	52.8	58.6

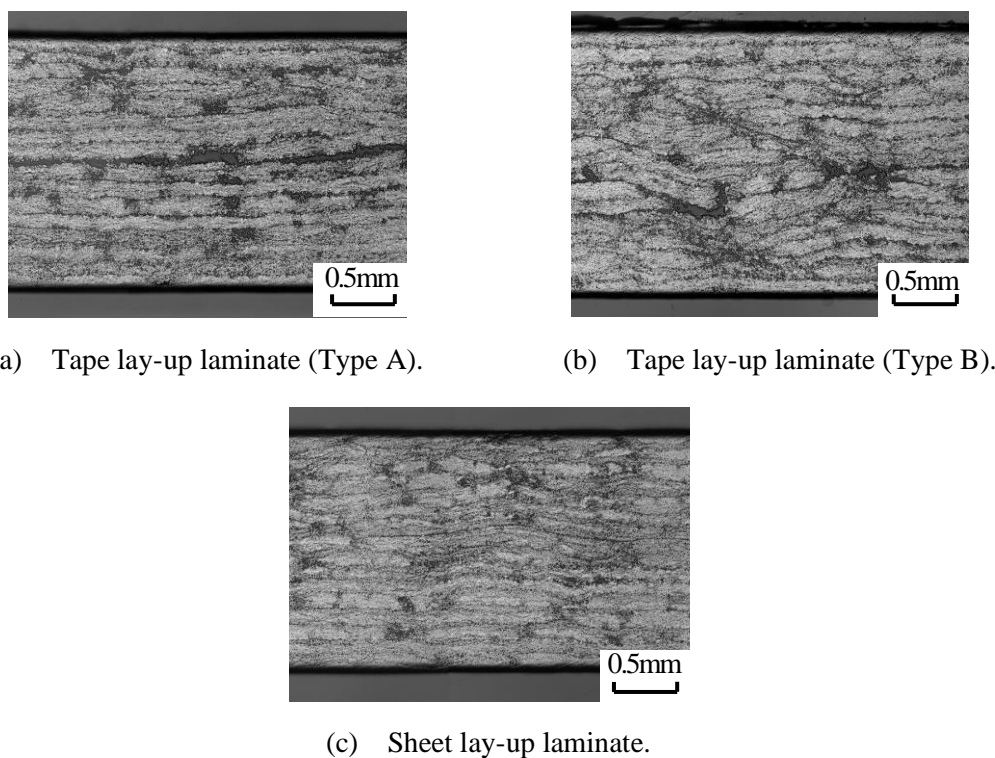


Fig. 5-11 Micrographs at the cross section of CF/PA6 laminates.

5.4 一方向積層板の曲げ特性評価

5.4.1 実験方法

成形された各積層板から、曲げ試験片として、試験片の長手方向が繊維方向(0°)となるよう、幅15mm、長さ100mmの短冊状に切り出した。板厚は約2mmである。ここで、曲げ試験結果がTable 5-1の V_f 測定結果と正しく関連付けられるよう、曲げ試験片は V_f 測定試料と隣接する位置から切り出した。なお、テープ積層板においては、通針の影響を受けないよう、積層板の比較的内部側から切り出しを行った。また、試験はJIS K 7074に基づき、支点間距離80mm、試験速度5mm/minの条件で静的3点曲げ試験を行った。

5.4.2 静的3点曲げ試験結果

静的3点曲げ試験で得られた荷重-変位曲線から、はりの曲げ理論により求めた負荷点における試験片表面上の応力-ひずみ曲線の例をFig.5-12に示す。今回作製したテープ積層板の応力-ひずみ関係はシート積層板とほぼ同様の挙動を示している。ただし、詳細に比較すると、曲げ弾性率および曲げ強度ともにテープ積層板の方がわずかに小さいことがわかる。

そこで、曲げ試験により得られた曲げ弾性率 E および曲げ強度 σ_U を、シート積層板の値 E^{sheet} および σ_U^{sheet} によりそれぞれ基準化してFig.5-13に示す。エラーバーは標準偏差を示す。これより、テープ積層板の曲げ弾性率および曲げ強度はいずれもシート積層板の各値よりも10%程度小さい結果となった。ただし、ばらつき範囲はテープおよびシート両積層板の間で大きな違いはなく、繊維方向の曲げ特性に対して、本積層法の適用による顕著な低下は生じていないことがわかる。

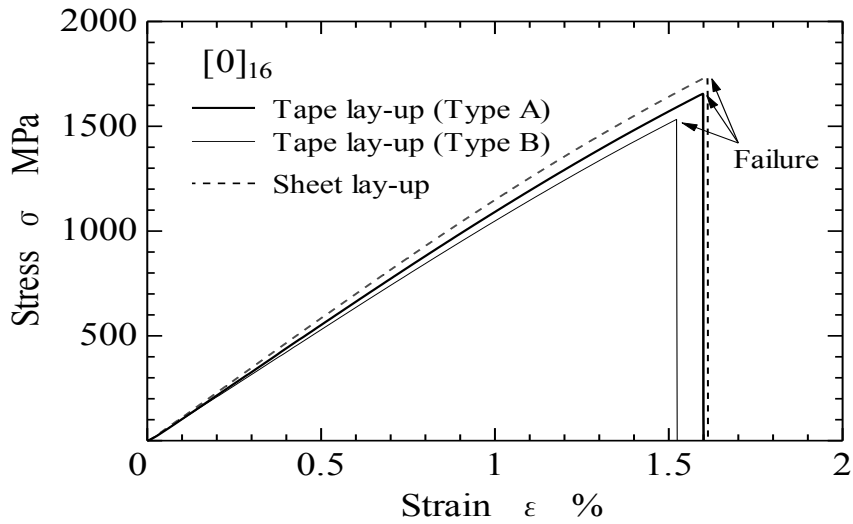


Fig. 5-12 Stress-strain curves of the bending test.

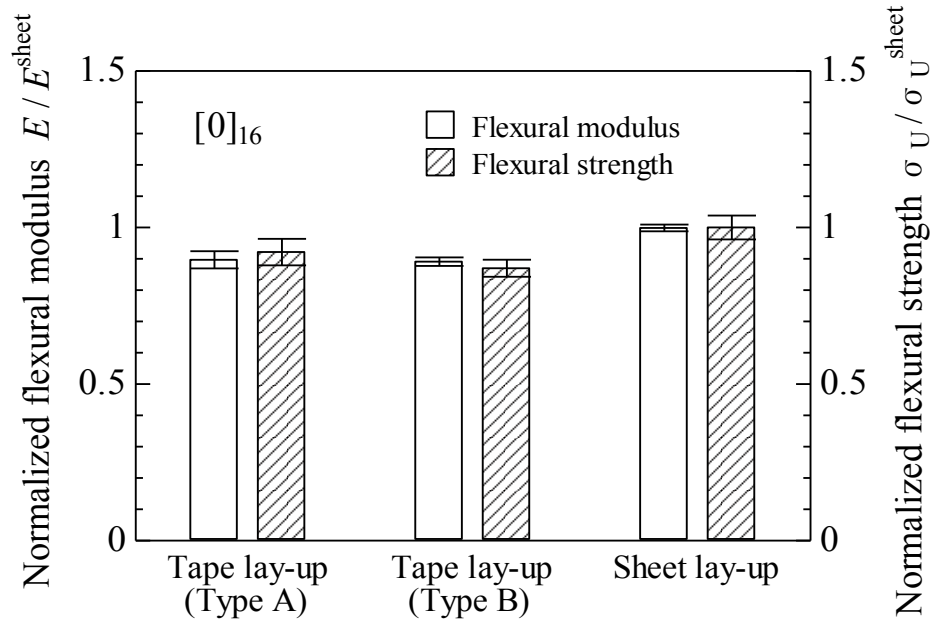
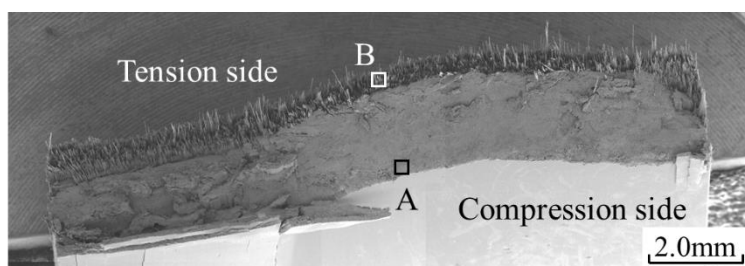


Fig. 5-13 Comparison in flexural properties between tape lay-up and sheet lay-up

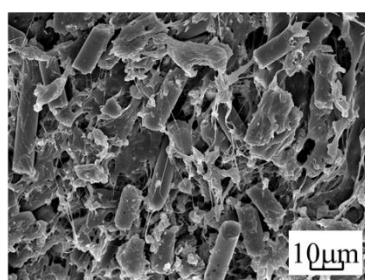
5.4.3 破面観察

曲げ試験により分断した試験片の破面に対して、走査型電子顕微鏡による観察を行った。テープ積層板の観察結果をFig.5-14(a)(b)(c)に、シート積層板の結果をFig.5-15(a)(b)(c)にそれぞれ示す。なお、テープ積層板の破面形態はType AとBでほぼ同様であったため、ここではType Bのみの結果を示した。まず、Fig.5-14(a)に示したテープ積層板の破面全体写真に注目すると、引張側と圧縮側の領域で明確に破面が異なっており、CF/エポキシ^{20~22}やCF/PEEK²³など従来の報告例と同様の、典型的な一方向積層板の曲げ破壊形態を示している。さらに、圧縮側破面を詳細に観察したFig.5-14(b)で

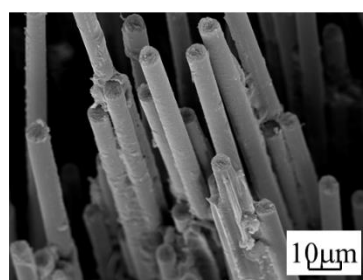
は、マイクロバックリングにより破壊したと思われる炭素繊維の微細な破片が多数観察される一方、Fig.14(c) に示した引張側では引抜けを伴った繊維破断が支配的であった。この破面形態は、Fig.15(a)(b)(c) のシート積層板でもほぼ同様であり、中間基材を従来のシートからテープ状に変えても、曲げ破壊形態は変化していないことがわかる。



(a) Entire fracture surface.

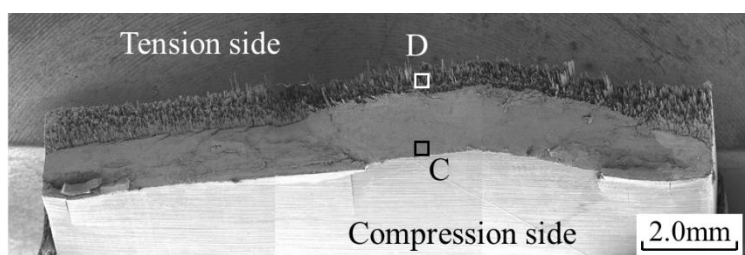


(b) Detail of A
(Compression side).

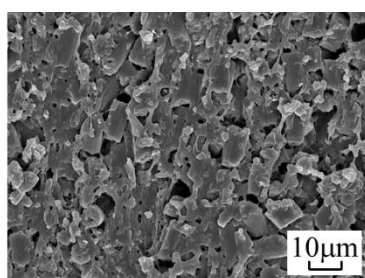


(c) Detail of B
(Tension side).

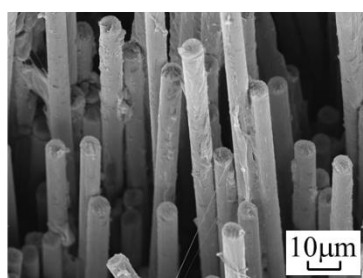
Fig.5-14 SEM images at the fracture surface of tape lay-up laminate (Type B).



(a) Entire fracture surface.



(b) Detail of C
(Compression side).



(c) Detail of D
(Tension side).

Fig.5-15 SEM images at the fracture surface of sheet lay-up laminate.

5.4.4 テープ積層板の曲げ特性と繊維含有率の相関

第5.4.2節において、テープ積層板の曲げ特性はシート積層板のそれに対してわずかに低下することを示したが、両者の繊維含有率は異なっており、本来は同じ V_f 値の下で比較する必要がある。そこで、テープ積層板と同じ V_f 値におけるシート積層板の曲げ弾性率および曲げ強度を複合則により推定し、テープ積層板の実験値と比較を行った。なお、一般に強度については関係因子が多く、複合則のみによる強度推定は本来難しいが、今回はあえて弾性率と同様に推定を試みた*2。まず、曲げ試験により得られたシート積層板の曲げ弾性率 $E (=E^{\text{sheet}})$ 、曲げ強度 $\sigma_U (= \sigma_U^{\text{sheet}})$ および繊維含有率 V_f の各実測値およびマトリックス樹脂の弾性率 $E_m = 2.6 \text{ GPa}^{24)}$ から、式(5-1)により強化繊維自身の見かけ上の軸方向曲げ弾性率 E_f を算出した。次に、 E_f および E_m にそれぞれ破断ひずみ $(\varepsilon_U = \sigma_U/E)$ を乗じて、繊維とマトリックスの各最大応力値 σ_{fU} および σ_{mU} をそれぞれ求めた。それらの結果をTable 5-2に示す。これら表中のパラメータ値と式(5-1)および(5-2)により、任意の V_f 値におけるシート積層板の曲げ弾性率 E および曲げ強度 σ_U を推定した。

$$E = V_f E_f + (1 - V_f) E_m \quad (5-1)$$

$$\sigma_U = V_f \sigma_{fU} + (1 - V_f) \sigma_{mU} \quad (5-2)$$

その値をシート積層板の実験値 E^{sheet} および σ_U^{sheet} によりそれぞれ基準化し、実験値と比較してFig.5-16およびFig.5-17にそれぞれ示す。エラーバーは標準偏差を示す。まず、Fig.5-16の曲げ弾性率に注目し、テープ積層板の2つの実験値 (Type A, B) をそれぞれ同一 V_f 値のシート積層板の推定値と比較すると、いずれも両者の差は小さく、ほぼ近い値であることがわかる。これはすなわち、テープやシートなど中間基材の形態や、積層時における整列の影響は主に V_f の違いとして現れており、 V_f で整理することにより、テープとシート両積層板の結果がほぼよい一致を示すものと考えられる。このような V_f 依存性は、Fig.5-17に示した曲げ強度についても同様に現れており、繊維方向に対して行った今回の実験結果では、曲げ強度の推定についても複合則が適用でき得ることを示している。

ただし、Fig.5-16およびFig.5-17両図のデータを詳細に検討すると、テープ積層板の実験値がシート積層板の推定値よりもわずかに低い傾向にある。この原因は明確ではないが、曲げ変形時の面外(層間)せん断応力が最大となる板厚中央部に柔らかい樹脂リッチ領域が形成されていることに加え、テープ継目部に生じる繊維配向の局所的な不整などが関係し、曲げ弾性率や曲げ強度がごくわずかに低下したものと考えている。しかし、その差は顕著ではなく、曲げ特性に大きな影響を及ぼす程度ではないことがわかる。

以上の結果から、テープ積層板の曲げ弾性率および曲げ強度の相対的な低下については、本積層法に伴う V_f の低下が最も大きな要因である。ただし、この V_f の低下を考慮すれば、テープ積層板の曲げ特性はシート積層板と本質的に同等であり、通針の影響がない部位においては、本細幅テープ積層法は積層板の繊維方向における機械的特性に顕著な影響を及ぼさない。さらに、今回のテープ

*2 一方向強化積層板について、強度の場合も式(5-2)のような複合則が成立するとは限らない。しかし、実験結果によれば、応力と強化繊維含有率の関係が直線状になることから、狭い含有率範囲では、強度についても同複合則が成り立つものと考え、式(5-2)の直線式を当てはめた。

積層に使用した樹脂フィルムおよびステッチ糸による樹脂体積増加分をシート積層板に加えた場合の平均的な V_f 値を計算すると54.5%程度となり、今回のType Aテープ積層板のそれと近い値になることを確認している。これはすなわち、本テープ積層工程において、基盤となる樹脂フィルムを成形後除去可能にするなど、 V_f の低下を防ぐ技術的工夫を行うことで、曲げ特性を改善できる可能性を示唆している。以上のことから、ミシステッチによる細幅テープ基材積層法は、従来手法と比較して機械的特性を大きく損なうことなく、低コスト化と廃棄物低減を実現できる熱可塑基材積層法として、その実用性が期待できる。

ただし、今回行った検討は一方向積層板の繊維方向についてのみであり、その実用性を明確に実証するためには、テープ継目の影響を受けやすいと予想される繊維垂直方向や多方向積層板に加えて、通針が機械的特性に及ぼす影響など、今後さらなる検討が必要と考えられる。

Table 5-2 Flexural modulus and ultimate stress of both fiber and matrix in sheet lay-up laminate.

Flexural modulus (GPa)		Ultimate stress (MPa)	
Fiber, E_f	Matrix, E_m	Fiber, σ_{fU}	Matrix, σ_{mU}
194	2.6 ²⁴⁾	2925	39

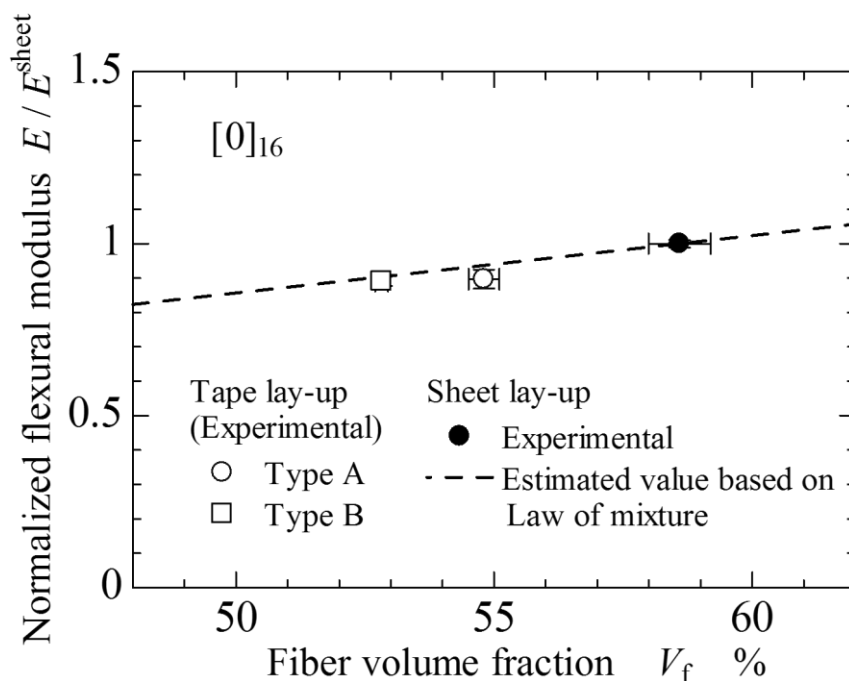


Fig. 5-16 Flexural modulus vs. V_f .

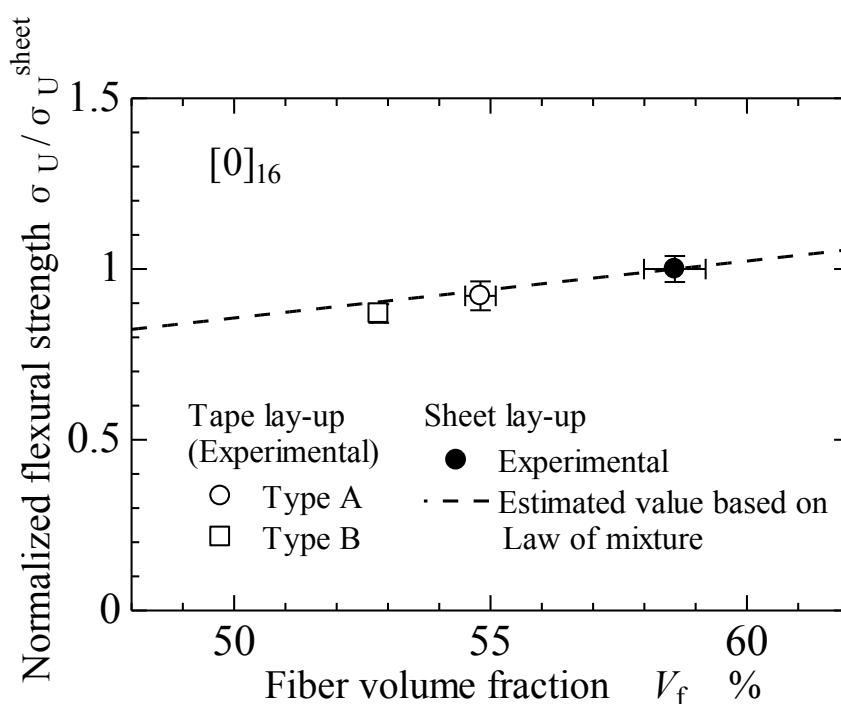


Fig. 5-17 Flexural strength vs. V_f .

5.5 結言

ミシンステッチを利用して、適所に適量の細幅テープ状熱可塑性中間基材を加熱溶融させることなく、迅速かつ正確に積層する手法を開発した。それにより細幅テープCF/PA6基材を積層し、ホットプレスにより一方向積層板を成形して、繊維方向に静的3点曲げ試験を行い、以下の結論を得た。

- (1) 細幅テープ基材をミシンステッチ積層して得られた積層板の繊維含有率は、通常のシート状基材を成形した積層板のそれに比べて4~6%程度低下した。これは、本積層工程における樹脂製副資材の追加によるものである。
- (2) テープ積層板繊維方向の曲げ弾性率および曲げ強度は、繊維含有率の低下を考慮すれば、シート積層板のそれらと同等である。通針がない部位においては、本細幅テープ積層法は積層板における繊維方向の機械的特性に顕著な影響を及ぼさない。
- (3) 樹脂製副資材を削減することにより、テープ積層板の繊維含有率および機械的特性を改善することが可能である。
- (4) ミシンステッチを利用した細幅テープ熱可塑性中間基材積層法は、材料を有効活用し、廃棄物低減を図る手法として、その実用性が期待できる。

参考文献

- 1) “熱可塑性樹脂複合材料の航空機分野への適用に関する調査報告書”, 日本機械工業連合会, (2009).
- 2) S. Jjoannes, “continuous fiber reinforced thermoplastic joining, a laser-welded seam multi-axial mechanical characterization and modeling”, Proceedings of 15th European Conference on Composite Materials, (2012).
- 3) V. Wippo, P. Jaeschke, U. Stute, D. Kracht and H. Haferkamp, “The influence of carbon fibers on the temperature distribution during the laser transmission welding process”, Proceedings of 15th European Conference on Composite Materials, (2012).
- 4) V. Wippo, P. Jaeschke, M. Brueggmann, O. Suttmann and L. Overmeyer, “Advanced Laser Transmission Welding Strategies for Fiber Reinforced Thermoplastics”, Proceedings of 8th International Conference on Laser Assisted Net Shape Engineering, (2014).
- 5) Stokes-Griffin, C. M. & Compston, P., “A combined optical-thermal model for near-infrared laser heating of thermoplastic composites in an automated tape placement process”, *Compos. Part A*, 75, 104–115, (2015).
- 6) Schaefer, P. M., Gierszewski, D., Kollmannsberger, A., Zaremba, S. & Drechsler, K., “Analysis and improved process response prediction of laser-assisted automated tape placement with PA-6/carbon tapes using Design of Experiments and numerical simulations”, *Composite Part A*, 96, 137–146, (2017).
- 7) Comer, A. J., D. Ray, W. O. Obande, D. Jones, J. Lyons, I. Rosca, R. M. O., “First steps towards an advanced simulation of composites manufacturing by automated tape placement”, *Int. J. Mater. Form.*, 7, 81–92, (2014).
- 8) Ray D, Comer A, Lyons J, Obande W, Jones D, Higgins R, McCarthy M, “Fracture toughness of carbon fiber/polyether ether ketone composites manufactured by autoclave and laser-assisted automated tape placement”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 132, 1–10, (2015).
- 9) Comer A, Ray D, Obande W, Jones D, Lyons J, Rosca I, O'Higgins R, McCarthy M, “Mechanical characterization of carbon fibre-PEEK manufactured by laser-assisted automated-tape-placement and autoclave”, *Composite Part A*, 69, 10–20 (2015).
- 10) Murray B, Doyle A, Feerick P, Semprimoschnig C, Leen S, Ó Brádaigh C, “Rotational molding of PEEK polymer liners with carbon fibre/PEEK over tape-placement for space cryogenic fuel tanks”, *Materials and Design*, 132, 567–581 (2017).
- 11) C. M. Stokes-Griffin & P. Compston, “The effect of processing temperature and placement rate on the short beam strength of carbon fibre-PEEK manufactured using a laser tape placement process”, *Composites Part A*, 78, 274-283, (2015).
- 12) N, Nanami, T. Sato, T. Ikeda and T. Ishikawa, “Flexural performance and process conditions of thermoplastic composite laminates processed by automated tape placement” Proceedings of 20th International Conference on Composite Materials, (2015).

- 13) Qureshi, Z., Swait, T., Scaife, R. & El-Dessouky, H. M., “In situ consolidation of thermoplastic prepreg tape using automated tape placement technology: Potential and possibilities”, *Composite Part B*, 66, 255–267, (2014).
- 14) Henning Frank, Andrew Burkhar, David R. Cramer, S. T. J. “Unidirectional continuous-fiber-reinforced thermoplastic crush tubes – Part A: Specimen production based on a novel rapid tape- placement process”, *J. Plast. Technol.* 4, 1–22 (2012).
- 15) D. R. Cramer, N. J. Beidleman, C. R. Chapman, D. O. Evans, M. K. Passmore & M. L. Skinner, U. S. Patent 8048253, (2011).
- 16) 西田裕紀, 松葉朗, 河野洋輔, 藤井敏男, 山下弘之, 田島良, 藤原宗徳, 荻原慎二, “ミシンステッチを利用した細幅テープ熱可塑中間基材積層法の開発 - CF/PA6 一方向積層板の作製と曲げ特性の評価 - ”, *日本複合材料学会誌*, 42, 211-219, (2016).
- 17) H. NISHIDA, A. MATSUBA, Y. KOUNO, T. FUJII, H. YAMASHITA, R.TAJIMA, M. FUJIWARA, K.OKUBO and T.FUJII, “DEVELOPMENT OF AUTOMATIC PLACEMENT MACHINE FOR CFRTP TAPES USING MACHINE STITCHING”, *Proceedings of 2016 SPE Automotive Composites Conference & Exhibition (ACCE)*, (2016).
- 18) Ichiro Shimohara, Ikeda Shinya, Matuba Akira, Yosuke Kono, Hironori Nishida, and Tetsuro Kondo: Japanese Patent No. 5660563, (2015).
- 19) K. Dransfield, C. Baillie & Yiu-Wing Mai, “Improving the delamination resistance of CFRP by stitching—a review”, *Compos. Sci. Technol.*, 50, 305-317, (1994).
- 20) E. S. Greenhalgh, “Failure Analysis and Fractography of Polymer Composites”, (Woodhead Publishing Limited, Cambridge), (2009).
- 21) D. Purslow, “Some fundamental aspects of composites fractography”, *Composites*, 12, 241-247, (1981).
- 22) 金原 勲, H. Chul KIM, 大沢 勇, 竹鼻三雄, “一方向 CFRP の三点曲げ破面のフラクトグラフィ”, *材料*, 28, 1160-1166, (1979).
- 23) D. Purslow, “Fractography of fibre-reinforced thermoplastics, Part 3. Tensile, compressive and flexural failures”, *Composites*, 19, 358-366, (1988).
- 24) 福本 修, “ポリアミド樹脂ハンドブック”, (日刊工業新聞社), (1988).

— 第6章 —

自動積層装置の開発と熱可塑性エポキシを母材とする CFRTPへの展開

6.1 緒言

本章では第5章で提案した積層方法¹⁴⁾の自動装置化を行い、ミシンステッチを利用した自動積層装置を使用しテープ積層した場合と手動でシートを積層した場合のそれぞれの積層体から作られた積層板の曲げ評価を行うことで自動化による積層速度およびテープ化による歩留まり向上の効果の評価する。また、供試材として熱可塑性エポキシを母材とするCFRTPを用いた場合の評価も行う。

自動装置化を行う際にはその装置を用いた製品の生産速度を向上させるだけではなく、その装置のコストもとても重要なポイントである。前章でも述べたが従来のテープ状熱可塑性中間基材を自動で積層するATL (Automatic Tape Laying) 法として、提案されているホットガスやレーザーなどで中間基材を加熱溶融しローラーで圧着する方法⁵⁻¹⁶⁾や、超音波溶着により熱可塑性基材を固定しながら積層する手法^{17,18)}は技術的な課題もさることながら、装置のコストが非常に高い。自動装置化により生産速度が向上しても、設備費が嵩むと全体としてコスト低減効果は低くなる。

本章の目的は、CFRTPテープ用に最適に設計された高度なATP法を開発することである。安価な産業用刺繍機を改造することにより、機械ステッチングを用いて迅速かつ低コストの自動積層装置を開発した。本章ではまず、開発したCFRTPテープ自動積層装置の概要について述べる。続いて、従来のシート材を供試材とし手作業で積層した積層体とテープ材を供試材とし、本自動積層装置を用い積層した積層体のそれぞれから作製した積層板の曲げ特性を比較した。更に、本装置をある自動車部材作製に使用した場合の材料廃棄および処理時間の削減に及ぼす影響について考察した。最後に第2章から4章にかけて説明した熱可塑性エポキシを母材とする一方向プリプレグを供試材として一方向積層板および直交積層板を作製した場合の評価を実施し考察した。

6.2 CFRTP テープ自動積層装置の開発

実際の製品プロセスにCFRTPテープ自動積層装置を適用するために、CFRTPテープ専用の装置が必要である。本章では、前章で使用した、Fig.6-1に示す刺繍ミシンをベースにしたタジマ工業株式会社製のテーラードファイバープレースメント機¹⁹⁾(TCWM-T01)を改良し、Fig.6-2に示す高速自動テープ配置機を開発した。可動式のXYテーブルと360°の可変回転テーブルを備え、材料カッター (Fig.6-3(a)) やフィーダー (Fig.6-3(b)) など、CFRTPテープ用に最適に設計された2つのデバイスを備えている。

このCFRTPテープ自動積層装置を使用することにより、以下の利点を得ることができる：

- 安価な刺繍機を改造して製作したCFRTPテープ自動積層装置であるため、設備投資のコストを抑えることができる。
- 非接着性のCFRTPテープは、材料の溶融プロセスなしに基板にしっかりと固定できる。
- CFRTPテープを迅速かつ自動的に配置し積層することが可能である。

しかし、CFRTPテープ自動積層装置で作製した積層体は機械的特性を低下させる懸念がある。これは、基布/フィルムや縫合糸などの樹脂の副資材の使用による繊維体積率の低下、また、通針に伴う炭素繊維の折損が考えられる。特に、機械的特性の低下は製品の機能や信頼性に大きな影響を与えるため、ステッチはできる限り製品外の余長部分で行うこと、製品内でステッチを行う場合は応力が高い部位での通針を避けるなどの対策が必要となる。

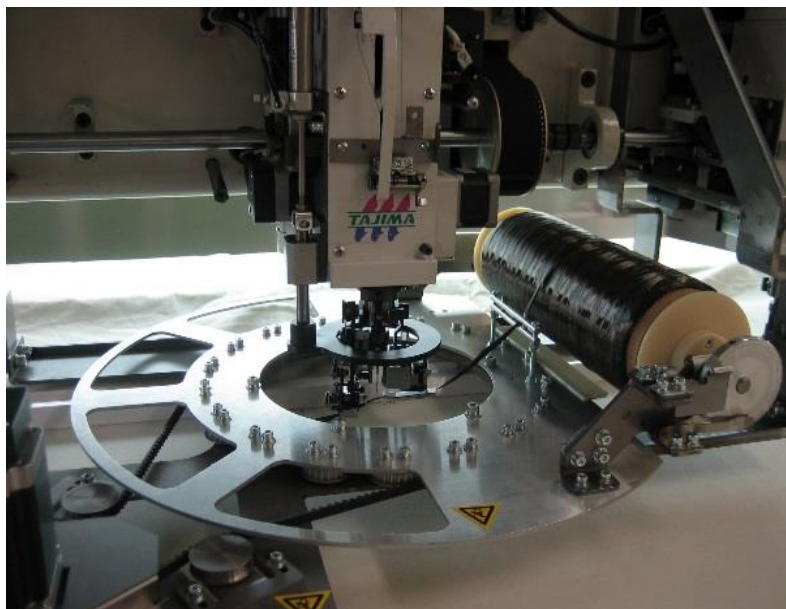


Fig. 6-1 Automated fiber placement machine using machine stitching.

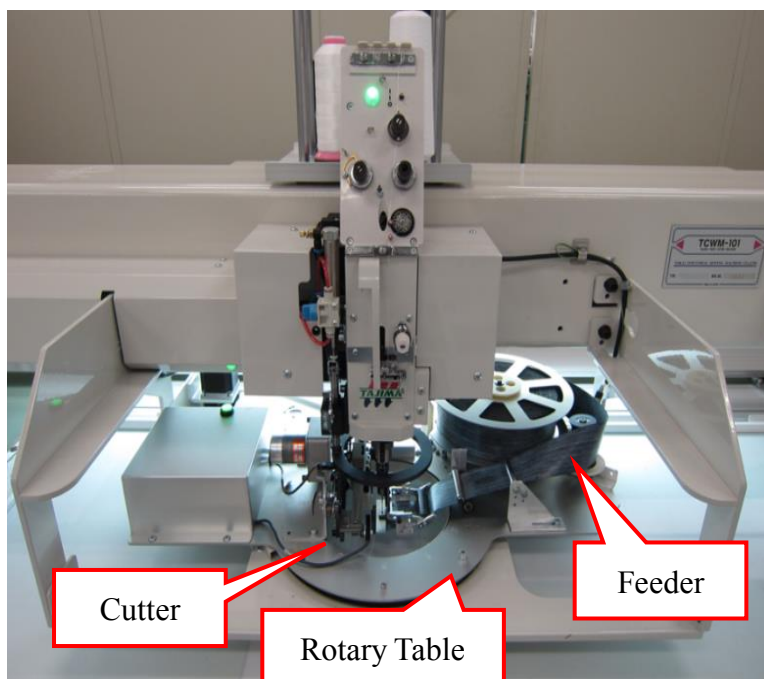
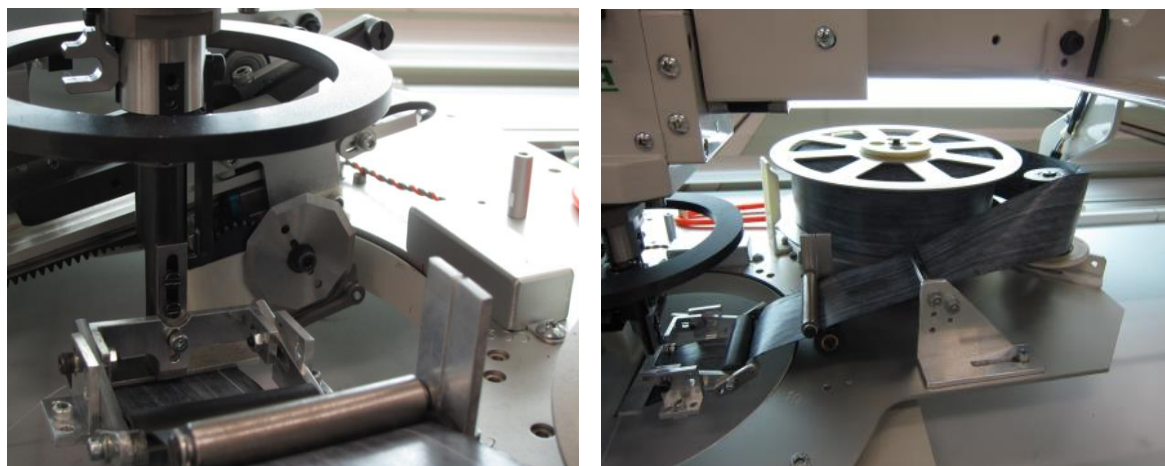


Fig. 6-2 Advanced automated tape placement machine using machine stitching.



(a) Material cutter.

(b) Material feeder.

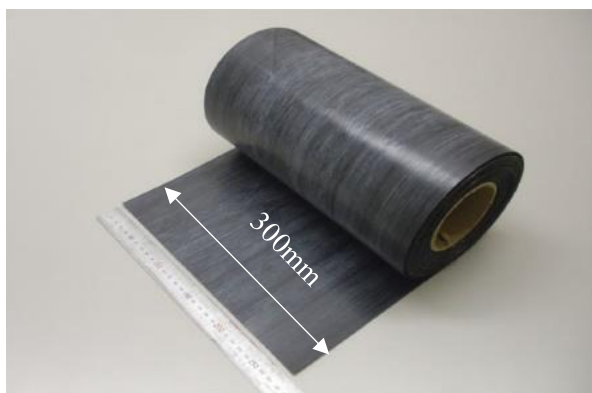
Fig. 6-3 Consist apparatus of advanced automated tape placement machine.

6.3 自動積層装置による一方向積層板の作製

第 5 章と同様のテープ材を供試材とし、CFRTP テープ自動積層装置を用い積層した積層体および従来のシート材を供試材とし、手作業で積層した積層体のそれぞれから積層板を作製した。

6.3.1 供試材

第 5 章と同様の CF/PA6 の一方向中間基材を用いた。納入時の基材形態が、Fig.6-4(a) に示すように幅 300mm のシート状のものから、テープとシートの両基材を同一材料とするため、Fig.6-4(b) のように紙管に巻かれた状態のままスリッターにより幅 50mm に切断し、これを細幅テープ基材として使用した。なお、作製したテープ基材の幅寸法のばらつき範囲は、長さ 1m 当たり 0.3mm 程度であった。



(a) Original sheet material.



(b) Tape material slit from the original sheet.

Fig. 6-4 Appearance of CF/PA6 intermediate material.

6.3.2 テープ中間基材の積層法

Fig.6-5 に示すように、テープ基材を PA6 のベースフィルム上に置き、CFRTP テープ自動積層装置によって両端付近を固定し、最後に約 300mm の長さに切断した。同様に、ベースフィルム上に合計 6 本のテープを平行に配置した。

Fig.6-6 に、本章で用いたテープ積層パターンを示す。1 層目に対し 2 層目はテープの幅の半分つまり 25mm オフセットさせて積層し 3 層目は 1 層目と同様になるようテープのつなぎ目をずらした。最終的に 8 層のテープをベースフィルム上に積層した。さらに、曲げ試験のために厚さ 2mm の積層板を製造するために、8 層の積層テープを 2 枚使用して両ベースフィルムを合わせて合計 16 層積層した。

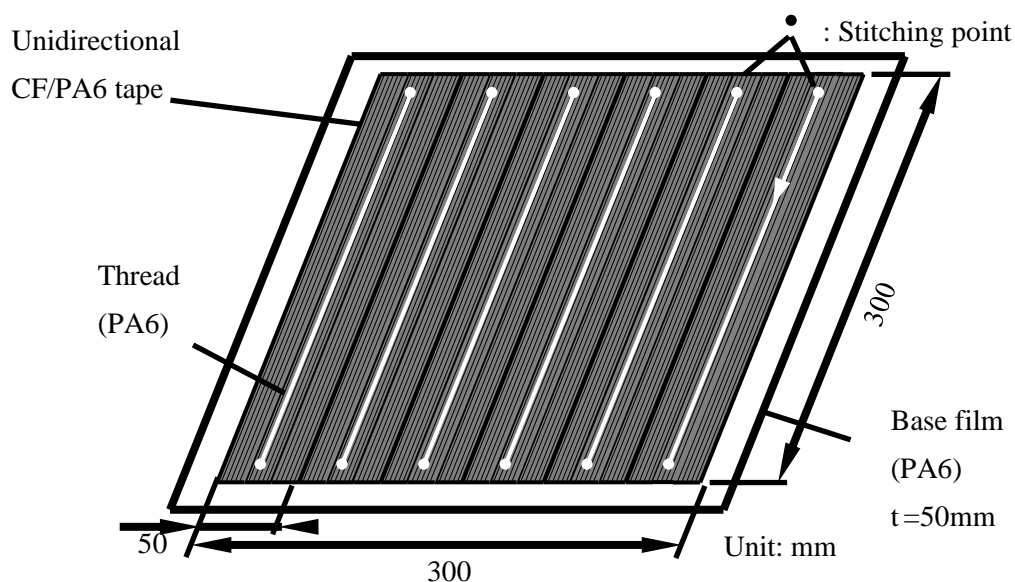


Fig. 6-5 Schematic illustration of placing CF/PA6 tapes to fabricate unidirectional laminate.

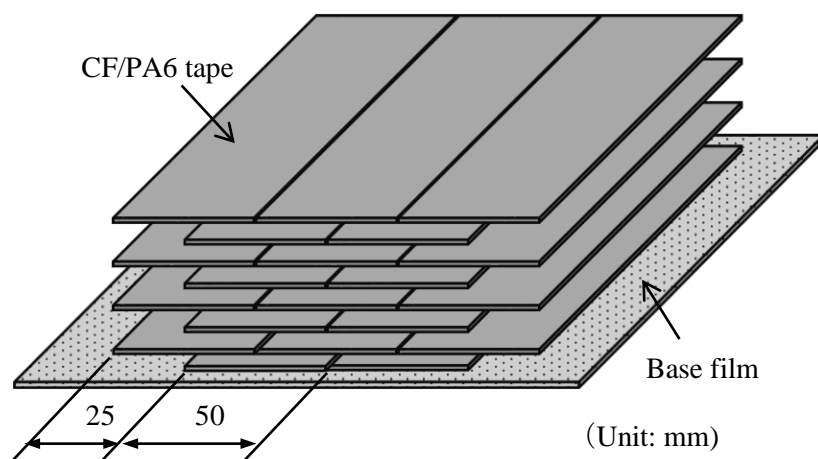


Fig. 6-6 Schematic illustrations of stacking pattern of CF/PA6 tapes.

6.3.3 積層板の成形

作製したテープ基材の積層体および同一積層数のシート基材を、それぞれ平板成形用金型に投入できるようキャビティ部寸法（長さ250mm×幅250mm）に合わせて切出し、50℃で8時間乾燥した後、Fig.6-7に示すように温度250℃、圧力3MPaで5分間プレス成形を行って一方向積層板を作製した。ここで、圧縮成形時に材料が金型外に流動して強化繊維の配向が乱れるのを防ぐため、成形金型は密閉式を採用した。以下、作製した積層板をそれぞれテープ積層板およびシート積層板と称する。

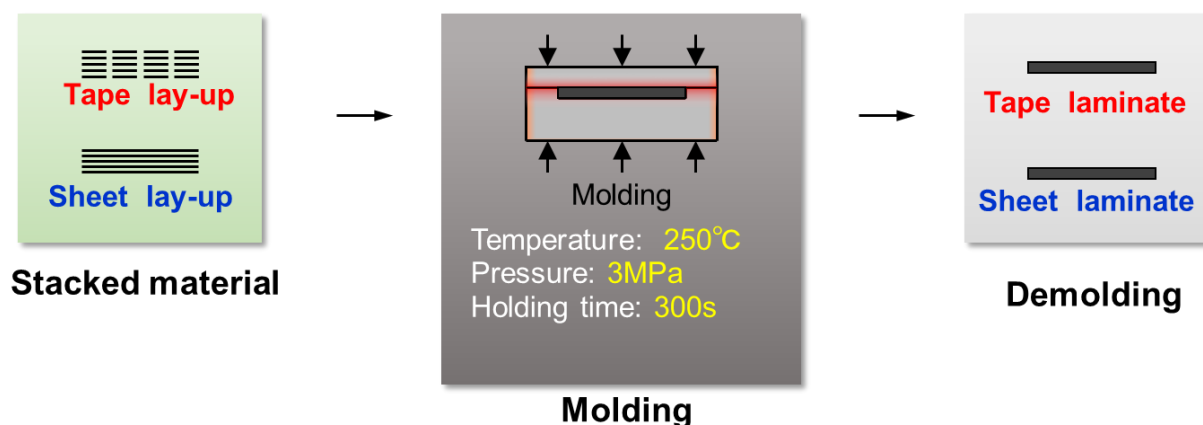


Fig. 6-7 Schematic illustrations of molding process and condition.

6.4 一方向積層板の繊維体積含有率の測定および曲げ特性評価

6.4.1 実験方法

各積層板の比較的内部から、テープ幅と同寸法である15mm四方の試料を切り出し、JIS K 7075に準拠し燃焼法²²⁾により繊維含有率 V_f をそれぞれ5点ずつ測定した。

また、両方の積層体から、縦方向が繊維方向（0°）と平行になるように約2mmの厚さの100×15mmの矩形に曲げられた試験片を切り出した（Fig.6-8参照）。試験はJIS K 7074²³⁾に準拠して、支点間距離80mm、試験速度5mm/minの条件で静的3点曲げ試験を行った。

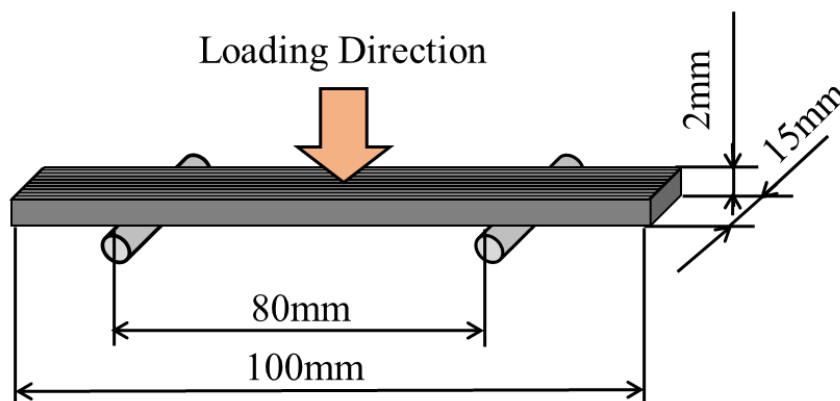


Fig. 6-8 Specimen for three-points bending tests.

6.4.2 繊維体積含有率の測定結果

Table 6-1は、テープおよびシート積層体の繊維体積率 V_f を測定した結果を示す。テープ積層体の V_f は、シート積層体の V_f より5%小さいことが分かる。これは、テープ積層板のベースフィルムやスッチ糸がテープ基材のマトリックスと同じPA6の樹脂で作られているため、樹脂量が増え、相対的に V_f が低下したものと思われる。

Table 6-1 Fiber volume fraction of CF/PA6 laminates. (%)

	Tape type	Sheet type
Fiber volume fraction, V_f	53	58

6.4.3 静的3点曲げ試験の結果

Fig.6-9に静的3点曲げ弾性率および強度を示す。エラーバーは標準偏差を示す。曲げ弾性率 E および強度 σ_U は、それぞれシート積層体の値 E_{sheet} および σ_{Usheet} によって正規化した値である。この結果から、テープ積層体の静的3点曲げ弾性率および強度の両方が、シート積層板のよりも約5%小さくなっていることを明らかにした。Table 6-1 に示したように、テープ積層体の V_f は5%減少していることから、第5章の第5.4.4節で用いた手法により、テープ積層体と同じ V_f 値でのシート積層体の静的3点曲げ弾性率および強度を複合則によって、同じ V_f 下でのテープおよびシート積層体の静的3点曲げ特性を比較した。

静的3点曲げ試験により得られたシート積層板の曲げ弾性率 $E (=E^{sheet})$ 、静的3点曲げ強度 $\sigma_U (= \sigma_U^{sheet})$ および繊維含有率 V_f の各実測値およびマトリックス樹脂の弾性率 $E_m (=2.6GPa^{24})$ から、式 (6-1)により強化繊維自身の見かけ上の軸方向曲げ弾性率 E_f を算出した。次に、 E_f および E_m にそれぞれ破断ひずみ $(\epsilon_U = \sigma_U/E)$ を乗じて、繊維とマトリックスの各最大応力値 σ_{fU} および σ_{mU} をそれぞれ求めた。それらの結果をTable 6-2に示す。これら表中のパラメータ値と式 (6-1) および (6-2) により、任意の V_f 値におけるシート積層板の静的3点曲げ弾性率 E および静的3点曲げ強度 σ_U を推定した。

$$E = V_f E_f + (1 - V_f) E_m \quad (6-1)$$

$$\sigma_U = V_f \sigma_{fU} + (1 - V_f) \sigma_{mU} \quad (6-2)$$

その値をシート積層板の実験値 E^{sheet} および σ_U^{sheet} によりそれぞれ基準化し、実験値と比較した。正規化された静的3点曲げ弾性率 E / E^{sheet} および強度 $\sigma_U / \sigma_{Usheet}$ の値は、Fig.6-10の繊維体積率に対してプロットされている。エラーバーは標準偏差を示す。これらはテープ積層体の実験値および同じ V_f 下でのシート積層体の推定値である。この結果から、静的3点曲げ弾性率および強度の両方に有意差は見られない。これは、テープ積層体の静的3点曲げ弾性率および強度の低下が、樹脂フィルムおよび糸の副材料を使用することによる V_f の減少に依存することを意味する。つまり、テープとシート積層

体の静的3点曲げ特性は、同じ V_f 値の下では実質的に等しいので、繊維積層体の繊維体積分率の低下を防止するために何らかの技術的改善が行われれば、テープ積層体の機械的特性が改善されることが期待される。具体的には副資材の量を見込み、 V_f の高いテープ基材を使用する。又はステッチ糸を細くする、積層後にベースフィルムを除くなど、 V_f の低下を低減させることが考えられる。

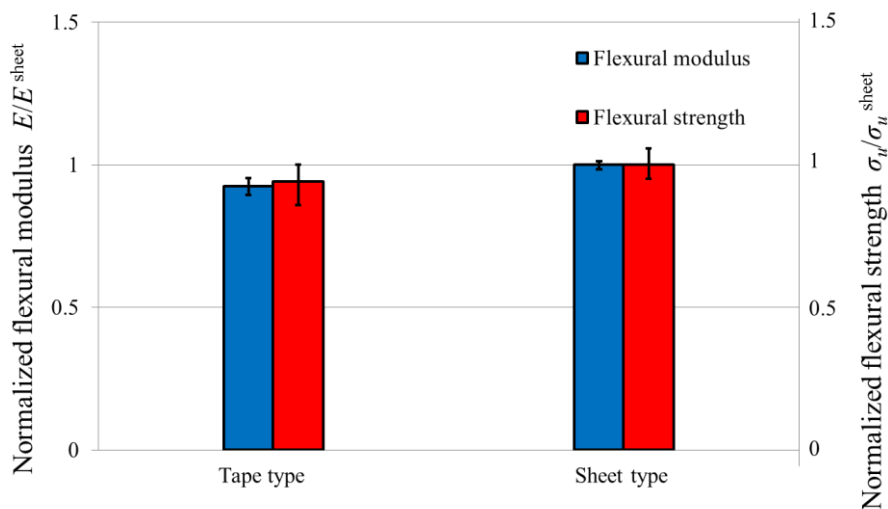


Fig. 6-9 Comparison in flexural modulus/strength between tape and sheet laminates.

Table 6-2 Flexural modulus and ultimate stress of both fiber and matrix in sheet lay-up laminate.

Flexural modulus (GPa)		Ultimate stress (MPa)	
Fiber, E_f	Matrix, E_m	Fiber, σ_{fU}	Matrix, σ_{mU}
194	2.6 ²⁴⁾	2925	39

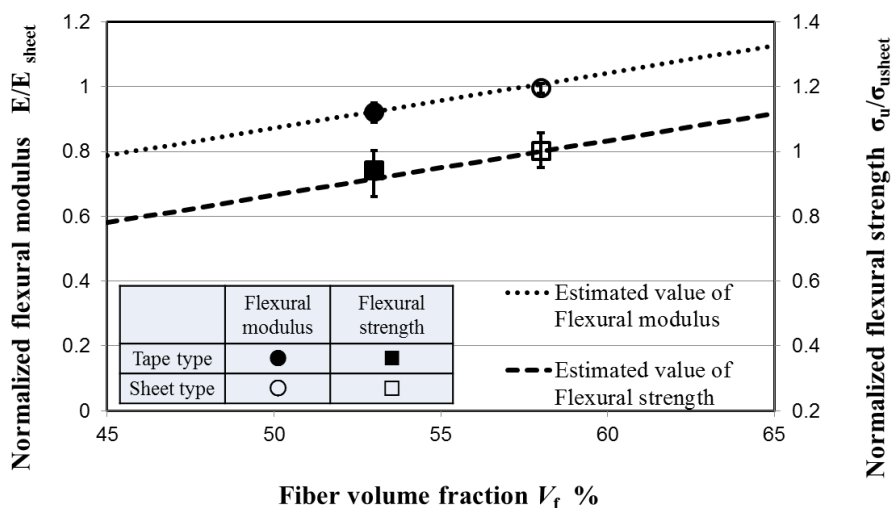


Fig. 6-10 Flexural modulus/strength vs. V_f .

6.5 廃棄物の量およびプロセス時間の算出

CFRTP テープ自動積層装置の生産性を評価する目的で、特定の自動車部品であるトランスバースメンバーを題材に、CFRTP テープ自動積層装置を使用した際の材料廃棄物量およびプロセス時間を推定した。トランスバースメンバーは Fig.6-11 に示すように、前輪の後ろに左右のフレームを固定して操縦安定性を向上させるための自動車部品の1つであり、現在の鋼を CFRTP に変換することにより同じ剛性で60%の軽量化効果があることが示されている^{20,21)}。

1100×420mm のサイズを有する 25 層のブランクの製造における CFRTP テープ自動積層装置使用時の材料廃棄物およびプロセス時間を評価した。これらは、従来のシート状材料による手動ラミネーションと比較²⁾して、Table 6-3 に示した。このことから、CFRTP テープ自動積層装置を用いたテープ配置は、手動シート積層と比較して、材料廃棄物およびプロセス時間をそれぞれ 50% および 75% 削減できることが分かる。したがって、CFRTP テープ自動積層装置は、自動車業界向けの低コスト、高速かつ低環境負荷製造プロセスとして有効な方法となり得る。

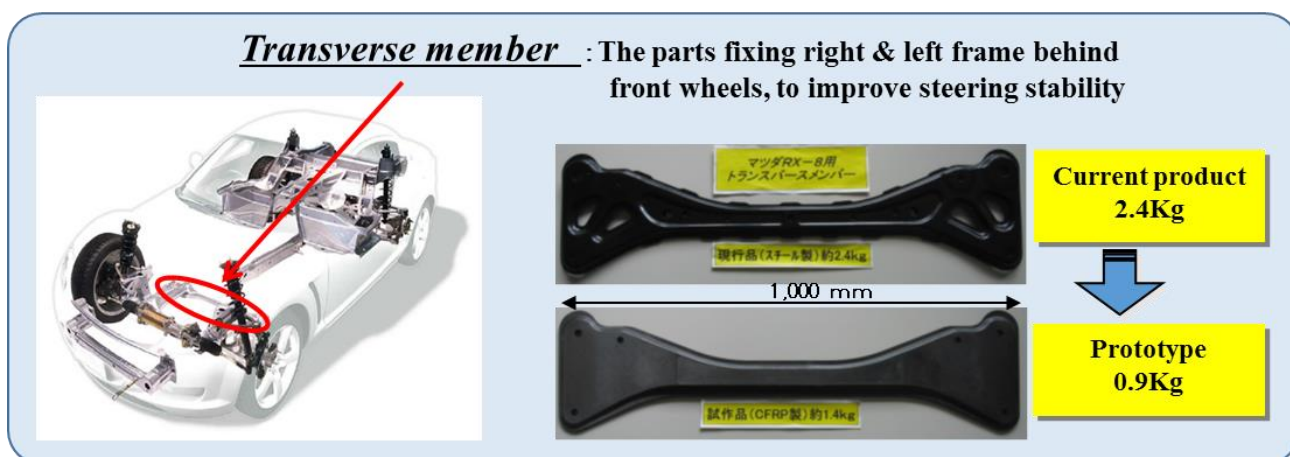


Fig. 6-11 A trial for light-weighting using CFRTP in an automotive part (transverse member)²⁾.

Table6-3 Material waste and processing time²⁾.

	Material waste (kg)	Processing time (min)
Sheet type	2.6	480
Tape type	1.3	130

6.6 熱可塑性エポキシ樹脂をマトリックスとする CFRTP テープの静的 3 点曲げ試験

6.6.1 積層板の作製方法

炭素繊維/熱可塑性エポキシ (CF/TPEP) の一方向 (UD) 中間材料 (NT-preg, 新日鉄住金マテリアルズ(株)) を用いた。Fig.6-4 と同様に幅 500mm のシート状のものからテープとシートの両基材を同一材料とするため、カッターナイフにより幅 50mm に切断し、これを 120°C で 60 分間、電気炉で加熱することにより高分子量化させてテープ基材として使用した。Fig.6-12 に示すように、テープ基材を PA6 のベースフィルム上に置き、ミシンステッチ法により両端付近を 2 点固定し、最後に

約 300mm の長さに切断した。同様に、ベースフィルム上に合計 6 本のテープを平行に配置した。作製した積層体を Fig.6-13 に示す。積層はほとんど隙間なく、良好であった。Fig.6-14 に、本章で用いたテープ積層パターンを示す。1 層目に対し 2 層目はテープ向きを 90°回転させて積層し 3 層目は 1 層目と同様の繊維方向になるようにした。最終的に 8 層のテープをベースフィルム上に積層した。さらに、曲げ試験のために厚さ 2mm の積層板を製造するために、8 層の積層テープを 2 枚使用して両ベースフィルム側を合わせて合計 16 層積層した。その際、ベースフィルムは取り除いた。

作製したテープ基材の積層体および同一積層数のシート基材を、それぞれ平板成形用金型に投入できるようキャビティ部寸法 (長さ250mm×幅250mm) に合わせて切出し、50°Cで8時間乾燥した後、Fig.6-7に示すように温度195°C、圧力3MPaで5分間プレス成形を行って一方向積層板を作製した。作製した積層板をFig.6-15に示す。ステッチ糸は熔融せず残っており、繊維の乱れも起こっていないことから、良好な成形が行われた。ここで、圧縮成形時に材料が金型外に流動して強化繊維の配向が乱れるのを防ぐため、成形金型は密閉式を採用した。以下、作製した積層板をそれぞれテープ積層板およびシート積層板と称する。

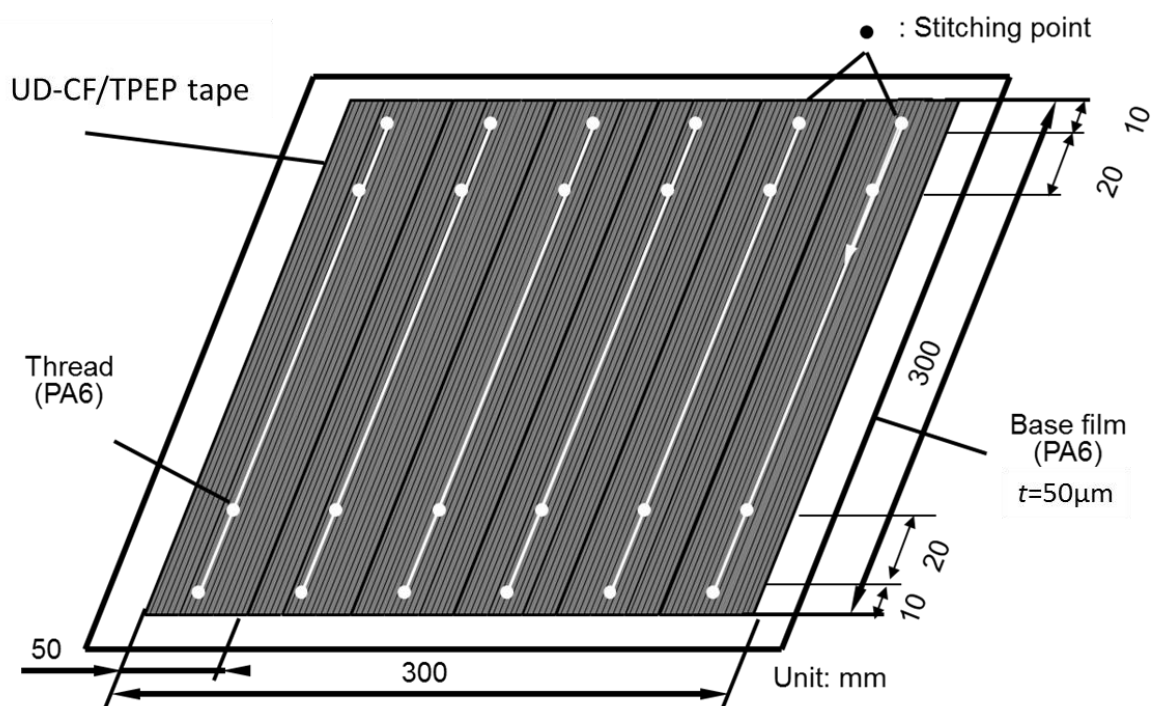


Fig. 6-12 Schematic illustration of placing CF/TPEP tapes to fabricate unidirectional laminate.

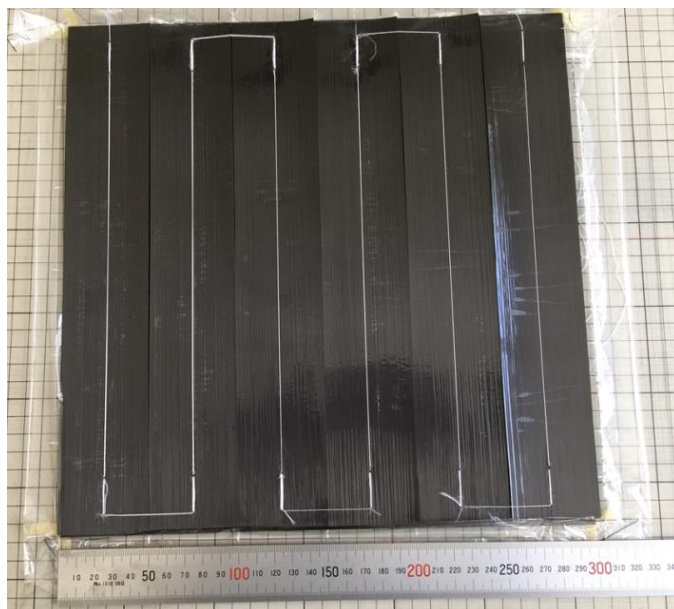


Fig. 6-13 Laminated fabric using CF/TPEP tapes.

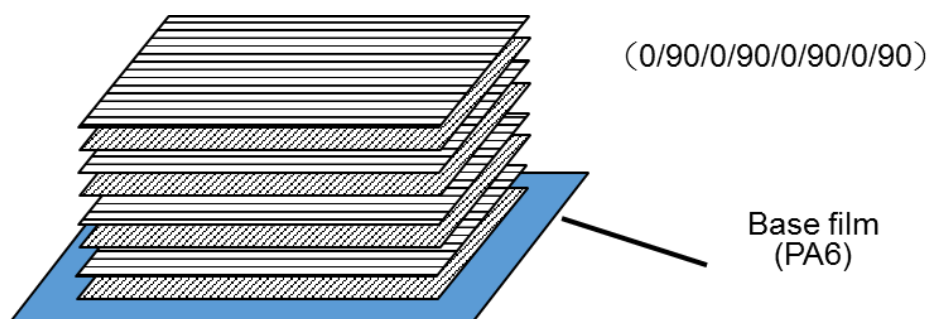


Fig. 6-14 Schematic illustration of laminates method.

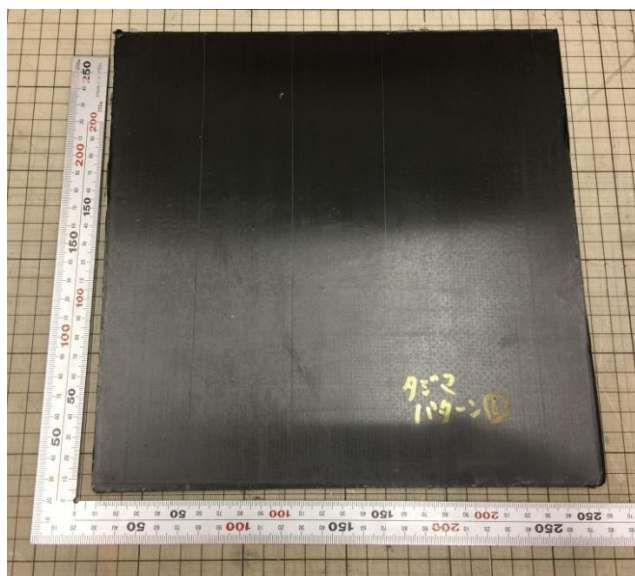


Fig. 6-15 Laminated plate using CF/TPEP tapes.

6.6.2 分子量の測定

積層板の重量平均分子量は第2章の第2.3.2節に記載のGPC法により積層板ごとに逐次測定し、各種試験に用いた試験片の分子量をTable 6-4に示した。

Table 6-4 Weight-average molecular weight (Mw) of specimens used for bending test.

UD-CF/TPEP bending	17,000	41,000	69,000
Stitched UD-CF/TPEP bending	52,000		

6.6.3 静的3点曲げ試験

成形された各積層板から、曲げ試験片として、試験片最外層の長手方向が繊維方向(0°)となるよう、幅15mm、長さ100mmの短冊状に切り出し、厚さは約2mmであった。テープ積層板においては、通針の影響を受けないよう、積層板の比較的側面から切出しを行った。また、試験はJIS K 7074²³⁾に基づき、支点間距離80mm、試験速度5mm/minの条件で静的3点曲げ試験を行った。

6.6.4 静的3点曲げ強度および側面観察結果

静的3点曲げ試験の結果をFig.6-16に示した。エラーバーは標準偏差を示す。熱可塑性エポキシを母材とする平織炭素繊維強化複合材料では、層間せん断強度においてMw=55,000に変曲点が存在したが、一方向(UD)炭素繊維強化複合材料を用いた場合、曲げ強度はMw=69,000まで直線的に上昇した。テープ基材を用いたものは第5章と異なり、ベースフィルムを除いたため、物性の低下がほとんど起こらず、その強度は重量平均分子量に依存していることがわかった。次に各試験片の曲げ試験後の側面観察結果のうちUD-CF/TPEPシート基材を用いたものをFig.6-17(a)(b)(c)に示した。また、UD-CF/TPEPテープ基材を用いたものをFig.6-16に示した。側面観察の結果より母材の重量平均分子量が低いFig.6-17(a)は層間に剥離が見られるが、分子量が向上するに従い層間剥離はあまり発生していなかった。これは第4章で示した現象と類似の結果となった。Fig.6-17(b)(c)は圧子の直下で座屈破壊が発生した。

Fig.6-18の側面観察の結果はFig.6-17の結果とよく一致しており、一方向材の場合は平織クロスを用いた場合よりも重量平均分子量の低いMw=20,000からMw=40,000の間で破壊様式が変化することを明らかにした。

以上の結果より、織物と一方向材のいずれにおいても分子量を向上させることで層間剥離を抑制することができたことから、第2章および第4章で示したように母材の高分子量化による炭素繊維と母材の界面強度向上と層間剥離の抑制により圧縮荷重が支配的となり、結果的に一方向材においても静的3点曲げ強度が向上したと考えられる。また、第5章で示したようにベースフィルムを除くことで、物性の低下がほとんど起こらなかったため、熱可塑性エポキシを母材とするCFRTPテープに対しても開発した自動積層装置は有効であることを明らかにした。

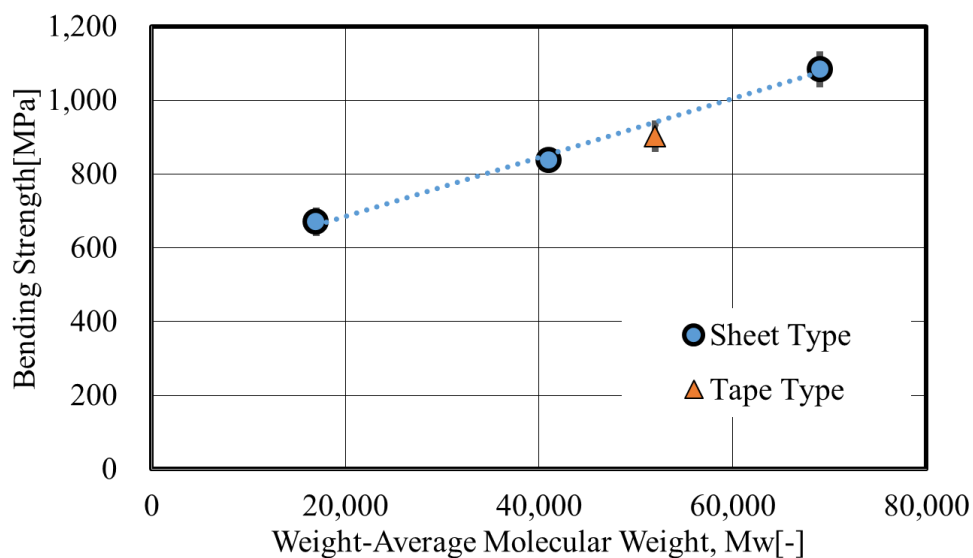


Fig. 6-16 Static bending strength vs. Mw.

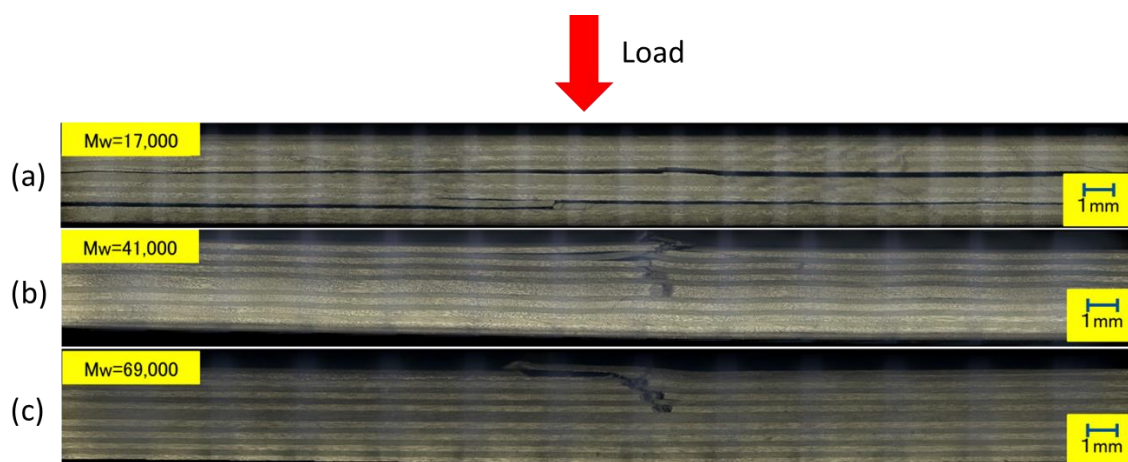


Fig.6-17 Side view of sheet type UD-CF/TPEP Bending failure of each Mw.

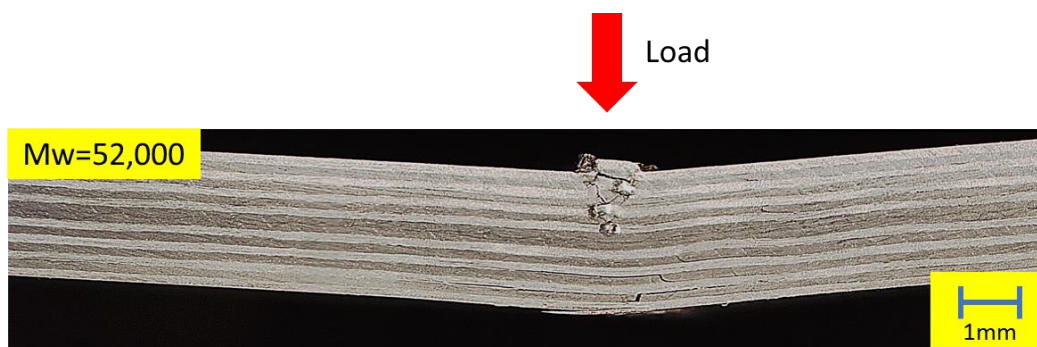


Fig.6-18 Side view of tape type stitched UD CF/TPEP Bending failure of each Mw.

6.7 結言

熱可塑性炭素繊維強プラスチック(CFRTP)の材料歩留まり向上を目的とし、安価な刺繍用ミシンにCFRTPテープに専用の機構を組み込むことで、CFRTPテープ基材の自動積層装置を開発した。それによりCF/PA6のテープ基材を積層し、ホットプレスにより一方向積層板を成形して、繊維方向に静的3点曲げ試験を行いその実用性を検証したところ、以下の結論を得た。

- (1) 開発した CFRTP テープ自動積層装置を使用することにより次のことが可能となった。
 - 安価な刺繍機を改造して製作した CFRTP テープ自動積層装置であるため、設備投資のコストを抑えることができる。
 - 非接着性の CFRTP テープは、材料の熔融プロセスなしに基板にしっかりと固定できる。
 - CFRTP テープを迅速かつ自動的に配置し積層することが可能である。
- (2) CFRTPテープ基材をミシンステッチ積層して得られた積層板の繊維含有率は、通常のシート状基材を成形した積層板のそれに比べて4~6%程度低下した。これは、本積層工程における樹脂製副資材の追加によるものである。
- (3) テープ積層板繊維方向の曲げ弾性率および曲げ強度は、繊維含有率の低下を考慮すれば、シート積層板のそれらと同等である。
- (4) 樹脂製副資材を削減することにより、テープ積層板の繊維含有率および機械的特性を改善することが可能である。また、熱可塑性エポキシを母材とするCFRTPを用いた場合、フィルムを取り除くと物性の低下はほとんど起こらなかった。
- (5) 開発したCFRTPテープ自動積層装置を用いた場合、従来のCFRTPシートを手動で積層する場合と比べ、トランスバースメンバーを想定すると50%の廃棄材料の削減と75%の作業時間の削減ができる可能性がある。
- (6) 織物とUDのいずれにおいても分子量を向上させることで層間剥離を抑制することができたことから、母材の高分子量化による炭素繊維と母材の界面強度向上と層間剥離の抑制により静的3点曲げ強度が向上したと考えられる。

参考文献

- 1) 西田裕紀, 松葉朗, 河野洋輔, 藤井敏男, 山下弘之, 田島良, 藤原宗徳, 荻原慎二, “ミシンステッチを利用した細幅テープ熱可塑中間基材積層法の開発 - CF/PA6一方向積層板の作製と曲げ特性の評価 -”, 日本複合材料学会誌, 42, 211-219, (2016).
- 2) H. NISHIDA, A. MATSUBA, Y. KOUNO, T. FUJII, H. YAMASHITA, R. TAJIMA, M. FUJIWARA, K. OKUBO and T. FUJII, “DEVELOPMENT OF AUTOMATIC PLACEMENT MACHINE FOR CFRTP TAPES USING MACHINE STITCHING”, Proceedings of 2016 SPE Automotive Composites Conference & Exhibition (ACCE), (2016).
- 3) 西田 裕紀, 松葉朗, 河野洋輔, 藤井敏男, 松永尚徳, 山下弘之, 松本 満則, 田島 良, 藤原 宗徳, “CFRTP テープ自動積層装置の開発, 西部工業技術センター研究報告, 57, 33-34, (2014).

- 4) Ichiro Shimohara, Ikeda Shinya, Matuba Akira, Yosuke Kono, Hironori Nishida, and Tetsuro Kondo: Japanese Patent No. 5660563, (2015).
- 5) S. Jjoannes, “continuous fiber reinforced thermoplastic joining, a laser-welded seam multi-axial mechanical characterization and modeling”, Proceedings of 15th European Conference on Composite Materials, (2012).
- 6) V. Wippo, P. Jaeschke, U. Stute, D. Kracht and H. Haferkamp, “The influence of carbon fibers on the temperature distribution during the laser transmission welding process”, Proceedings of 15th European Conference on Composite Materials, (2012).
- 7) V. Wippo, P. Jaeschke, M. Brueggmann, O. Suttman and L. Overmeyer, “Advanced Laser Transmission Welding Strategies for Fiber Reinforced Thermoplastics”, Proceedings of 8th International Conference on Laser Assisted Net Shape Engineering, (2014).
- 8) Stokes-Griffin, C. M. & Compston, P., “A combined optical-thermal model for near-infrared laser heating of thermoplastic composites in an automated tape placement process”, *Compos. Part A*, 75, 104–115, (2015).
- 9) Schaefer, P. M., Gierszewski, D., Kollmannsberger, A., Zaremba, S. & Drechsler, K., “Analysis and improved process response prediction of laser-assisted automated tape placement with PA-6/carbon tapes using Design of Experiments and numerical simulations”, *Composite Part A*, 96, 137–146, (2017).
- 10) Comer, A. J., D. Ray, W. O. Obande, D. Jones, J. Lyons, I. Rosca, R. M. O., “First steps towards an advanced simulation of composites manufacturing by automated tape placement”, *Int. J. Mater. Form.*, 7, 81–92, (2014).
- 11) Ray D, Comer A, Lyons J, Obande W, Jones D, Higgins R, McCarthy M, “Fracture toughness of carbon fiber/polyether ether ketone composites manufactured by autoclave and laser-assisted automated tape placement. *J. Appl. Polym. Sci.*, 132, 1–10, (2015).
- 12) Comer A, Ray D, Obande W, Jones D, Lyons J, Rosca I, O’Higgins R, McCarthy M, “Mechanical characterization of carbon fibre-PEEK manufactured by laser-assisted automated-tape-placement and autoclave”, *Composite Part A*, 69, 10–20 (2015).
- 13) Murray B, Doyle A, Feerick P, Semprimoschnig C, Leen S, Ó Brádaigh C, “Rotational molding of peek polymer liners with carbon fibre/peek over tape-placement for space cryogenic fuel tanks”, *Materials and Design*, 132, 567–581 (2017).
- 14) C. M. Stokes-Griffin & P. Compston, “The effect of processing temperature and placement rate on the short beam strength of carbon fibre-PEEK manufactured using a laser tape placement process”, *Composites Part A*, 78, 274-283, (2015).
- 15) N, Nanami, T.Sato, T. Ikeda and T. Ishikawa, “Flexural performance and process conditions of thermoplastic composite laminates processed by automated tape placement” Proceedings of 20th International Conference on Composite Materials, (2015).

- 16) Qureshi, Z., Swait, T., Scaife, R. & El-Dessouky, H. M., “In situ consolidation of thermoplastic prepreg tape using automated tape placement technology: Potential and possibilities”, *Composite Part B*, 66, 255–267, (2014).
- 17) Henning Frank, Andrew Burkhar, David R. Cramer, S. T. J. “Unidirectional continuous-fiber-reinforced thermoplastic crush tubes – Part A: Specimen production based on a novel rapid tape- placement process”, *J. Plast. Technol.* 4, 1–22, (2012).
- 18) D. R. Cramer, N. J. Beidleman, C. R. Chapman, D. O. Evans, M. K. Passmore & M. L. Skinner, U. S. Patent 8048253, (2011).
- 19) タジマグループ HP : <http://www.tajima.com/jp/>(accessed on 15 November, 2017).
- 20) 松永尚徳, 西田裕紀, 山下弘之, 藤井敏男, 大川正巳, 松葉 朗, 河野洋輔, “トランスバースメンバーの開発・試作”, 西部工業技術センター研究報告, 55, 5-8, (2012).
- 21) 松永 尚徳, 山下 弘之, 藤井 敏男, 松葉 朗, 河野 洋輔, 西田 裕紀, “CFRTP のプレスシミュレーション”, 西部工業技術センター研究報告, 56, 1-4, (2013).
- 22) 日本工業規格 JIS K 7075:1991 炭素繊維強化プラスチックの繊維含有率および空洞率試験方法
- 23) 日本工業規格 JIS K 7074:1988 炭素繊維強化プラスチックの曲げ試験方法.
- 24) 福本 修, “ポリアミド樹脂ハンドブック”, (日刊工業新聞社), (1988).

—第7章—

結論

7.1 本論文の結論

本研究では熱可塑性エポキシ樹脂を母材とする CFRTP の静的および疲労特性の改善とそれを用いた自動積層技術の開発およびその実用性を検証することを目的とした研究を行い、以下のような結論を得た。

第1章では自動車や航空機等の輸送機器の省エネルギー化を目的に、構造材料の軽量化が進んでいるなかで、金属に代わる材料として期待されている CFRP を構成する材料と CFRTP の現状を記述した。さらに熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂に対して現場重合型樹脂の位置づけや特徴を示した。また、熱可塑性樹脂の分子量に対する物性の変化の一例も示した。熱可塑性エポキシを母材とする CFRTP の課題として、その機械的特性や疲労特性に及ぼす重量平均分子量の影響が未知であること。さらに、熱可塑性エポキシの分子量を変えた場合の静的な基本特性と疲労現象との関係や、その疲労損傷の推定指標も未知であることを挙げた。また、CFRTP の産業分野への用途拡大のために必要な自動化技術について記述した。特に、CFRTP を圧縮成形する際の中間材料を自動積層する技術に焦点を当て、現状の課題を示した。本研究ではそのような背景を考え、熱可塑性エポキシ樹脂を母材とする CFRTP の静的および疲労特性の改善とそれを用いた自動積層技術の開発およびその実用性を検証することを目的としそれを実現するために、現場重合型熱可塑性エポキシ樹脂をマトリックスとした CFRTP の静的および疲労特性と自動積層技術の2つに着目し、7章の内容から構成される本論文の概要を記述した。

第2章では使用した熱可塑性エポキシ樹脂の特徴を述べ、その後、複合材料の母材として熱可塑性エポキシを用いる場合を想定し、熱可塑性エポキシの重量平均分子量の違いによる炭素繊維との界面せん断強度の変化、その接着特性や特徴と母材の高分子量化が $\tan\delta$ や母材から発生したき裂の進展経路に与える影響を評価した。その結果、熱可塑性エポキシ母材を高分子量化することによって、炭素繊維/母材間の界面せん断強度は向上し、 $M_w=55,000$ 付近に向上率が大きく変化する、変曲点が存在することを明らかにした。また、熱可塑性エポキシを母材とする CFRTP の母材の重量平均分子量の増加に伴い、ヒステリシス損失は大きくなり、 $\tan\delta$ も向上することで炭素繊維との接着性が向上すると考えられる。

第3章では熱可塑性エポキシを母材とする平織 CFRTP の引張特性に及ぼす重量平均分子量の影響を検討した。その際、試験片表面の主ひずみを画像相関 (DIC) 法を用いて測定することで重量平均分子量の違いによる主ひずみの分布の変化やモデル試験片を用い炭素繊維周辺の母材の状態を調査した。引張疲労試験においては引張疲労損傷に伴う剛性およびヒステリシスループ勾配の変化の2つを評価指標として用い、母材の重量平均分子量が引張疲労寿命に及ぼす影響を調査した。その結果、静的引張試験においては局所的に生じる大きな欠陥の発生を抑制し、欠陥付近に生じる応力集中を抑制することができたために、熱可塑性エポキシを母材とする CFRTP の静的引張特性は向上したと考えられる。熱可塑性エポキシを母材とする CFRTP の疲労損傷は、き裂の発生による剛性低下と界面近傍の母材部のヒステリシスによるエネルギー損失を包括した現象であり、特に母材を高分子量化した際のき裂進展には、き裂の前方にあるひずみエネルギーのヒステリシス損失を

生む事が付随的に必要となるため、内部き裂は進みにくくなり、結果として引張疲労寿命は向上したと考えられる。

第4章では熱可塑性エポキシを母材とする平織CFRTPの圧縮特性および曲げ特性に及ぼす分子量の影響を評価した。曲げ特性の評価では静的3点曲げ試験と片振り3点曲げ疲労試験を実施し、それらに及ぼす分子量の影響を検討した。その結果、熱可塑性エポキシ母材の重量平均分子量が $M_w=72,000$ までは増加に伴い、CFRTPの圧縮強度は向上しその破壊の様相は界面せん断強度の変曲点前後で異なることを明らかにした。静的曲げ強度は母材の高分子量化により母材のき裂発生を抑制したこと、および界面せん断強度の向上により、き裂進展経路が変化し、母材中に生じた複数の微小なき裂の連結を抑制できたことにより、結果的に大きな欠陥への成長を遅延させたため、CFRTPの曲げ特性が向上したと考えられる。

第5章ではミシステッチを使用した積層方法の提案とその方法を用いた積層体の評価をした。具体的には従来のシート材料を用いた場合とテープ材料をミシステッチした場合の比較を行い、それぞれの積層体からなる積層板の静的3点曲げ試験を実施し、本開発法の実用性を検証した。その結果、細幅テープ基材をミシステッチ積層して得られた積層板の繊維含有率は、通常のシート状基材を成形した積層板のそれに比べて4~6%程度低下した。これは、本積層工程における樹脂製副資材の追加によるものであった。テープ積層板繊維方向の曲げ弾性率および曲げ強度は、繊維含有率の低下を考慮すれば、シート積層板のそれらと同等であることを明らかにした。ミシステッチを利用した細幅テープ熱可塑性中間基材積層法は、材料を有効活用し、廃棄物低減を図る手法として、その実用性に期待できることが分かった。

第6章では第5章で提案した積層方法の自動装置化を行った。ミシステッチを利用した自動積層装置を使用してテープ積層した場合と手動でシートを積層した場合のそれぞれの積層体から作られた積層板の静的3点曲げ試験を行い、装置の実用性を検証した。また、自動化による積層速度およびテープ化による歩留まり向上の効果と供試材として熱可塑性エポキシを母材としたCFRTPを用いた場合の検討をした。その結果、開発したCFRTPテープ自動積層装置を使用することにより次のことが可能となった。

- 安価な刺繍機を改造して製作したCFRTPテープ自動積層装置であるため、設備投資のコストを抑えることができる。

- 非接着性のCFRTPテープは、材料の溶融プロセスなしに基板にしっかりと固定できる。

- CFRTPテープを迅速かつ自動的に配置し積層することが可能である。

また、開発したCFRTPテープ自動積層装置を用いた場合、従来のCFRTPシートを手動で積層する場合と比べ、トランスバースメンバーを想定すると50%の廃棄材料の削減と75%の作業時間の削減ができる可能性があることを明らかにした。

また、熱可塑性エポキシを母材とするCFRTPテープをミシステッチ法により積層し、その静的3点曲げ強度を従来の熱可塑性エポキシを母材とするCFRTPシートと比較したところ、副資材をできるだけ除くことにより、強度の低下はほとんど起こらなかった。また、熱可塑性エポキシ樹脂

を母材とする CF RTP の繊維強化形態の異なる織物と一方向材のいずれにおいても分子量を向上させることで層間剥離を抑制することができたことから、母材の高分子量化による炭素繊維と母材の界面強度向上と層間剥離の抑制により静的3点曲げ強度が向上したと考えられる。

以上の各章で得られた結果より、

熱可塑性エポキシを母材とする CF RTP の静的特性は、母材の高分子量化により母材のき裂発生を抑制したこと、および界面せん断強度の向上により、き裂進展経路が変化し、母材中に生じた複数の微小なき裂の連結を抑制できたことにより、結果的に大きな欠陥への成長を遅延させたため向上したと考えられる。疲労損傷は、き裂の発生による剛性低下と界面近傍の母材部のヒステリシスによるエネルギー損失を包括した現象であり、特に母材を高分子量化した際のき裂進展には、き裂の前方にあるひずみエネルギーのヒステリシス損失を生む事が付随的に必要となるため、内部き裂は進みにくくなり、結果として疲労寿命は向上したと考えられる。

それらの特性は界面せん断強度の変曲点 ($M_w=55,000$) 前後で大きく異なるものが多いため、熱可塑性エポキシを母材とする CF RTP を静的負荷および疲労負荷がかかる構造体として使用する際には $M_w=55,000$ 以上に高分子量化する必要があることを明らかにした。

また、ミシステッチを利用した CF RTP テープ自動積層法は設備投資コストを低減しながら非接着性の CF RTP テープは、材料の溶融プロセスなしに迅速かつ自動的に配置し基板にしっかりと積層することが可能なため、樹脂副資材による V_f 低下および、通針による繊維の折損を制御すれば、非常に実用的であることを明らかにした。

本研究ではこれらを通じて、熱可塑性エポキシ樹脂を母材とする CF RTP の静的および疲労特性の改善を行うとともに、その実用の可能性を広げるようなミシステッチを利用した CF RTP テープ自動積層手法を確立する有用な技術開発を行った。

7.2 今後の展望

熱可塑性エポキシ樹脂が比較的新しい樹脂であるため、それを母材とした CFRTP の溶着性やエネルギー吸収特性、耐環境特性など未知の特性の解明や自動車や建築物、福祉、スポーツやホビーなどの具体的な適応が考えられる。

また、一般の熱可塑性樹脂に比べ、熱可塑性エポキシは低分子状態で添加剤を加えることができるため改質が容易にでき、さらなる高機能化の可能性もある。

自動積層では従来の熔融積層タイプもふくめ、量産自動車に対応する速度で積層出来ない。従来の熔融積層タイプは多軸ロボットに取り付けるため、1つのユニットしか使用できないが、本研究で開発したミシステッチ法による自動積層法は X-Y テーブルを共通化してマシンヘッドを複数個同時に使用することにより、同じ積層パターンを同時に多数作製できる可能性がある。

本研究で着目した CFRTP の機械的特性に及ぼす母材の分子量の影響が、他の熱可塑性樹脂でも検証され、提案した自動積層手法が共に CFRTP 産業のさらなる普及の一助となれば幸いである。

研究業績

1. 査読付き投稿論文

- 1) 西田裕紀, 松葉朗, 河野洋輔, 藤井敏男, 山下弘之, 田島良, 藤原宗徳, 荻原慎二, “ミシンステッチを利用した細幅テープ熱可塑中間基材積層法の開発 - CF/PA6 一方向積層板の作製と曲げ特性の評価 -”, 日本複合材料学会誌, 42, 211-219, (2016).
- 2) 西田裕紀, 永井奎祐, 大窪和也, 藤井透, “高分子量化した熱可塑性エポキシを母材とする CFRTP の機械的特性”, 強化プラスチック誌, 63, 290 -296, (2017).
- 3) Hironori Nishida, Kazuya Okubo, Toru Fujii, Valter Carvelli, “Improvement of bending strength of carbon fiber/ thermoplastic epoxy composites- Effects of molecular weight of epoxy on carbon fiber/matrix interfacial strength and connection of cracks in matrix -”, Open Journal of Composite Materials, 7, 207-217, (2017).
- 4) 西田 裕紀, 永井 奎祐, 大窪 和也, 藤井 透, “熱可塑性エポキシの分子量の違いによる炭素繊維との界面せん断強度の変化”, 日本接着学会誌, 53, 375-380, (2017).
- 5) Keisuke NAGAI, Hironori NISHIDA, Kazuya OKUBO and Toru FUJII, “Static and fatigue bending properties of CFRTP with highly polymerized thermo-plastic epoxy for matrix”, Advanced Composite Materials, (Under review)
- 6) 西田 裕紀, 大窪 和也, 藤井 透, “熱可塑性エポキシ母材の高分子量化による平織炭素繊維複合材料の疲労寿命の向上に関する研究”, 同志社大学ハリス理化学研究報告, (Under review)
- 7) Hironori Nishida, Valter Carvelli,, Kazuya Okubo, Toru Fujii, “Quasi-static and fatigue performance of carbon fibre reinforced highly polymerized thermoplastic epoxy”, Composite Part B, (Under review)

2. 国際会議(査読付き口頭発表)

- 1) H. NISHIDA, A. MATSUBA, Y. KOUNO, T. FUJII, H. YAMASHITA, R.TAJIMA, M. FUJIWARA, K.OKUBO and T.FUJII, ” DEVELOPMENT OF AUTOMATIC PLACEMENT MACHINE FOR CFRTP TAPES USING MACHINE STITCHING”, Proceedings of 2016 SPE Automotive Composites Conference & Exhibition (ACCE), Novi, USA, 9/2016.
- 2) Keisuke NAGAI, Hironori Nishida, Kazuya OKUBO, Toru FUJII, “Static and fatigue bending properties of CFRTP with highly polymerized thermo-plastic epoxy for matrix”, Proceedings of 10th Asian-Australasian Conference on Composite Materials, Busan, Korea, 10/2016.

- 3) Hironori Nishida, Keisuke Nagai, Souichirou Imagawa, Kazuya Okubo, Toru Fujii, Valter Carvelli, “HIGHLY-POLYMERIZED THERMOPLASTIC EPOXY REINFORCED CARBON TEXTILE COMPOSITES: EFFECT OF THE MOLECULAR WEIGHT ON THE MECHANICAL PERFORMANCE”, Proceedings of 21TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON COMPOSITE MATERIALS, Xi’an, China, 8/2017.

3. 国内会議(口頭発表)

- 1) 西田裕紀, 永井奎祐, 大窪和也, 藤井透, “CFRTP の機械的特性に及ぼす熱可塑性エポキシ樹脂の分子量の影響”, 日本機械学会第 23 回機械材料・材料加工技術講演会(M&P2015), 広島, 11/2015.
- 2) 永井奎祐, 西田裕紀, 大窪和也, 藤井透, “CFRTP 母材への高分子量化した熱可塑性エポキシ樹脂の応用 —母材樹脂の高分子量化による CFRTP の静的および曲げ疲労特性の改善—”, 第 7 回日本複合材料会議(JCCM-7), 京都, 3/2016.
- 3) 永井奎祐, 西田裕紀, 大窪和也, 藤井透, “高分子量化した熱可塑性エポキシ樹脂を CFRTP の母材として応用する際のその機械的特性に及ぼす粘弾性効果に関する研究”, 2016 年度 JCOM 若手シンポジウム, 山口, 8/2016.
- 4) 西田裕紀, 永井奎祐, 大窪和也, 藤井透, “高分子量化した熱可塑性エポキシを母材とする CFRTP の機械的特性”, 61st FRP CON-EX2016 講演会(第 61 回 FRP 総合講演会・展示会), 広島, 11/2016.
- 5) 西田裕紀, 今川宗一郎, 大窪和也, 藤井透, “熱可塑性エポキシを用いた CFRTP の母材の高分子量化による曲げ強度の改善 —界面強度およびき裂連結確率の変化—”, 第 1 回 複合材料界面科学研究会シンポジウム, 京都, 4/2017.
- 6) 今川宗一郎, 西田裕紀, 大窪和也, 藤井透, ““高分子量化した熱可塑性エポキシ樹脂を母材とする CFRTP の機械的特性—表面ひずみおよびモデル試験片上での母材き裂の連結確率の評価—”, 第 42 回複合材料シンポジウム, 宮城, 9/2017.
- 7) 西田裕紀, Valter Carvelli, 大窪和也, 藤井透, “熱可塑性エポキシ複合材料の引張疲労荷重下でのヒステリシスループ勾配を用いた損傷評価”, 第 9 回日本複合材料会議(JCCM-9), 京都, 3/2018.予定

4. 国内会議(ポスター発表)

- 1) 永井奎祐, 西田裕紀, 大窪和也, 藤井透, “CFRTP の機械的特性に及ぼす熱可塑性エポキシ樹脂の分子量の影響”, 2015 年度先端複合材料研究センターシンポジウム, 京都, 11/2015.

- 2) 永井奎祐, 西田裕紀, 大窪和也, 藤井透, “CFRTP 母材への高分子量化した熱可塑性エポキシ樹脂の応用 - 母材樹脂の高分子量化による CFRTP の静的および曲げ疲労特性の改善 -”, 同志社大学複合材料研究センター2015 年度末研究成果発表会, 京都, 2/2016.
- 3) 永井奎祐, 西田裕紀, 大窪和也, 藤井透, “高分子量化した熱可塑性エポキシを母材とする CFRTP の機械的特性”, 第 8 回自動車用途コンポジットシンポジウム, 京都, 11/2016.
- 4) 永井奎祐, 西田裕紀, 大窪和也, 藤井透, “高分子量化した熱可塑性エポキシを母材とする CFRTP の機械的特性”, 2016 年度先端複合材料研究センターシンポジウム, 京都, 11/2016.
- 5) 西田裕紀, 永井奎祐, 大窪和也, 藤井透, “高分子量化した熱可塑性エポキシを母材とする CFRTP の機械的特性”, 61st FRP CON-EX2016 講演会(第 61 回 FRP 総合講演会・展示会), 広島, 11/2016.
- 6) 永井奎祐, 西田裕紀, 大窪和也, 藤井透, “炭素繊維強化熱可塑性エポキシ複合材料の機械的特性に関する研究-母材の高分子量化による静的および疲労特性の向上-”, 同志社大学複合材料研究センター2016 年度末成果発表会, 京都, 3/2017.
- 7) 西田裕紀, 今川宗一郎, 大窪和也, 藤井透, “熱可塑性エポキシを用いた CFRTP の母材の高分子量化による曲げ強度の改善 -界面強度およびき裂連結確率の変化-”, 第 1 回 複合材料界面科学研究会シンポジウム, 京都, 4/2017.
- 8) 今川宗一郎, 西田裕紀, 大窪和也, 藤井透, “熱可塑性エポキシ樹脂 CFRTP の母材の高分子量化に伴う引張強度の向上 - 表面ひずみ分布および母材き裂の連結確率の変化 -”, 第 9 回自動車用途コンポジットシンポジウム, 京都, 11/2017.
- 9) 今川宗一郎, 西田裕紀, 大窪和也, 藤井透, “熱可塑性エポキシ樹脂 CFRTP の母材の高分子量化に伴う引張強度の向上 - 表面ひずみ分布および母材き裂の連結確率の変化 -”, 2017 年度先端複合材料研究センターシンポジウム 京都, 11/2017.

5. 講演

- 1) 西田裕紀, “CFRTP の機械的特性と母材樹脂を炭素繊維に含浸させる取り組みと広島県での成形事例 ～フィルムスタッキングから現場重合型熱可塑性エポキシまで～”, 技術情報協会セミナー CFRTP の含浸・成形加工技術, 東京, 10/2016.
- 2) 西田裕紀, “高分子量化した熱可塑性エポキシを母材とする CFRTP の機械的特性”, 日本材料学会 第 252 回 複合材料部門委員会, 広島, 2/2017.

- 3) 西田裕紀, 松葉朗, 河野洋輔, 藤井敏男, 山下弘之, 田島良, 藤原宗徳, 松本満則, “ミシンステッチを利用した熱可塑細幅テープ基材のテーラードプレースメント技術の開発”, 2017 年度日本複合材料学会 定時社員総会, 東京, 6/2017.

6. 著書(分担執筆)

- 1) 西田裕紀, 永井奎祐, 大窪和也, 藤井透, “樹脂/強化繊維の複合化技術” 第2章 炭素繊維/樹脂の含浸性向上と界面制御, 第11節 熱可塑性エポキシを母材とする CFRTP の機械的特性, 技術情報協会, (2018).

7. 受賞

- 1) 最優秀ポスター賞
西田裕紀, 永井奎祐, 大窪和也, 藤井透, “高分子量化した熱可塑性エポキシを母材とする CFRTP の機械的特性”, 61st FRP CON-EX2016 講演会(第61回 FRP 総合講演会・展示会), 広島, 11/2016.
- 2) ポスター賞
西田裕紀, 今川宗一郎, 大窪和也, 藤井透, “熱可塑性エポキシを用いた CFRTP の母材の高分子量化による曲げ強度の改善 -界面強度およびき裂連結確率の変化-”, 第1回 複合材料界面科学研究会シンポジウム, 京都, 4/2017.
- 3) 日本複合材料学会 技術賞
西田裕紀(広島総研), 松葉朗, 河野洋輔, 藤井敏男, 山下弘之, 田島良(タジマ工業), 藤原宗徳, 松本満則(東海工業ミシン), “ミシンステッチを利用した熱可塑細幅テープ基材のテーラードプレースメント技術の開発”, 6/2017.

8. その他

- 1) 学会報告
西田裕紀, 他14名, ”21回国際複合材料会議報告”, Session7.Applications の一部執筆, 日本複合材料学会誌
- 2) 座談会
西田裕紀, 他9名, “新春座談会「将来, 夢 etc.を自由に語る」”, (強化プラスチック協会誌 2018年1月号に掲載予定)

謝 辞

本研究を遂行し本論文をまとめるにあたり，同志社大学理工学部藤井透教授，大窪和也教授には終始多大な御教示，御指導を賜りました。藤井教授には，学会で博士課程進学のお誘いをいただき，進学のきっかけを与えていただきました。また，毎月の定例会議では多くのアドバイスを頂き，世のため人のためになる研究活動を常に心がけて行うことの大切さをご指導して頂きました。大窪教授には，幾度もの原稿添削や学会発表練習を通して技術者として必要不可欠な技術文章の書き方や学会発表の技術を熱心に指導して頂きました。また，短い時間ではありましたがミラノ工科大学の Valter Carvelli 氏にも御指導を賜りました。構造工学研究室に所属した3年間における数多くの貴重な経験は，今後の私の技術者としての財産として残ることは間違いありません。ここに深く感謝の意を表し，お礼の言葉とさせていただきます。

本研究は，文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成支援事業(平成25年～平成29年，同志社大学)，同志社大学先端複合材料研究センターの支援を受けました。ここに記して感謝の意を表します。

本研究を進めるにあたり，ミシNSTETCHを用いたテープ積層技術および自動積層装置の開発の際にタジマ工業株式会社の田島良氏，藤原宗徳氏，東海工業ミシン株式会社の松本満則氏に大変お世話になりました。また，その論文執筆の際には東京理科大学の荻原慎二教授に大変お世話になりました。ここに深く感謝いたします。

本研究は，ナガセケムテックス株式会社から熱可塑性エポキシ樹脂の供与を受けました。ここに記して感謝の意を表します。

博士課程進学に際し，推薦状を書いていたいただいた広島総合技術研究所西部工業技術センター元センター長の坂元康泰氏，当時の業務配分やメンタルヘルスに気を使っていたいただいた元炭素繊維プロジェクト室長の山下弘之氏，博士課程に進学するにあたり多くお相談に乗っていただき，さらに論文の執筆方法の指導もしていただいた元炭素繊維プロジェクトメンバーの藤井敏男氏，論文執筆や海外発表の指導や研究に関する細やかなアドバイスを頂いた元炭素繊維プロジェクトメンバーの松葉朗氏には大変お世話になりました。また，就職して間もない私に，研究者としての学位の大切さを説いていただき，博士課程進学に興味を抱かせていただいた元西部工業技術センターの玉井正弘氏，山本晃氏には大変お世話になりました。ここに深く感謝いたします。

また，現炭素繊維プロジェクト室長の佐野誠氏，現炭素繊維プロジェクトメンバーの松永尚徳氏，大川正巳氏，河野洋輔氏をはじめ，西部工業技術センターの皆様には在学中の業務における多大なるご配慮およびご支援いただきました。ここに厚く感謝申し上げます。

本研究の立ち上げから携わっていただき，月に1度程度しか登校することができない私の代わりに先生との打ち合わせや後輩の指導を熱心に行いながら，私の無茶なお願いにいやな顔一つせずに

博士前期課程の2年間、研究の土台を共に築きあげてきた永井奎祐君（2016年度博士前期課程卒業）、学部生時代からの2年間研究活動以外にも様々なことを教えてくれた今川宗一郎君（2017年度博士課程前期1年生）に深く感謝致します。また、（2015年度本学学部4年生）谷村翔太郎君、（2017年度本学学部4年生）喜田祐生君に感謝いたします。彼らの協力なしでは、この研究は遂行し得なかったと思います。また、あまり研究室に在室しない私をいつも温かく受け入れてくれた研究室の卒業生並びに現役学生の皆さんに深く感謝いたします。

最後に、私が社会人として博士課程進学するにあたり、進学を強く後押ししてくれ、終始私の学生生活を支え応援してくれた妻・美香、土日を学業に充てるが多くなかなか遊べなくても笑顔で支えてくれた長男・陽翔、次男・伊織、そして妻のお父さんお母さん、私の両親に感謝の言葉を述べて結びとさせていただきます。

西田 裕紀