

# Effects of Matrix Hybridization of Polypropylene and Polyamide on the Bending Properties of Continuous Glass Fiber Reinforced Plastic Laminates

Yusuke ARATANI<sup>\*,\*\*</sup>, Shoi FUKUDA<sup>\*</sup> and Kazuto TANAKA<sup>\*</sup>

(Received Nov 9, 2021)

Polypropylene (PP) has excellent water resistance and low-cost access to use, while polyamide (PA) has excellent interfacial adhesion with glass fibers. In order to develop matrix hybrid composites consisting of all advantages of PP and PA, three-point bending properties of the composites made of various layers of PP and PA were evaluated. When PA, which has excellent interfacial adhesion with fibers, is used as the matrix of the outer layers, the matrix hybrid composites has a high bending modulus. When it is used for the inner layers, it has a high bending strength.

**Key words :** GFRTP, Matrix hybrid Composites, Polypropylene, Polyamide 6, Bending strength

**キーワード :** GFRTP, マトリックスハイブリッド複合材料, ポリプロピレン, ポリアミド6, 曲げ強度

## 連続ガラス繊維強化樹脂複合材料の曲げ特性に及ぼす

### ポリプロピレンとポリアミドのマトリックスハイブリッド化の影響

荒谷 悠介, 福田 翔尉, 田中 和人

#### 1. 緒言

近年, 自動車産業においては, 燃費向上を目的として, 車体重量の軽量化が求められている<sup>1)</sup>. その解決方法の一つとして, 構造部材への連続繊維強化樹脂複合材料 (Fiber Reinforced Plastics: FRP) の適用があげられる. FRP の中でも, 量産自動車への適用の観点から, 経済性に優れるガラス繊維とリサイクル性に優れる熱可塑性樹脂を用いた連続ガラス繊維強化熱可塑性樹脂複合材料 (Glass Fiber Reinforced Thermoplastics: GFRTP) の利用が試みられている<sup>2,3)</sup>. GFRTP の熱可塑性樹脂としては, ポリプロピレン

(PP) とポリアミド (PA) が頻繁に使用されており<sup>4)</sup>, 連続ガラス繊維強化ポリプロピレン (Glass Fiber Reinforced Polypropylene: GFRPP) は, 優れた衝撃特性や耐吸水特性, 耐薬品性, 比較的安価<sup>5)</sup>等のメリットがあり, 連続ガラス繊維強化ポリアミド (Glass Fiber Reinforced Polyamide: GFRPA) は引張や曲げといった機械的特性<sup>6)</sup>や耐熱性に優れている<sup>5,7)</sup>. 一方, GFRPP では, PP とガラス繊維間の接着強度は70%が残留応力によるもので化学結合の寄与は少なく<sup>8)</sup>, ガラス繊維との接着性が弱いことから, 引張や曲げといった機械的特性が低い<sup>6)</sup>欠点を有する. GFRPA で

\* Department of Biomedical Engineering, Faculty of Life and Medical Sciences, Doshisha University, Kyoto  
Telephone & Fax: +81-774-65-6408, E-mail: ktanaka@mail.doshisha.ac.jp

\*\*Performance Polymers Technology Center, Asahi Kasei Corp., Kawasaki-ku, Kawasaki, Kanagawa

は耐吸水特性やコストの面<sup>7)</sup>に課題がある。このように単一マトリックス複合材料では、優れた特性を有する一方で、短所も有することが一般的である。

FRPの中で、2種類以上の異なる強化繊維やマトリックス樹脂を用いた材料は、繊維ハイブリッド複合材料やマトリックスハイブリッド複合材料と呼ばれており、単一の繊維やマトリックス樹脂を用いた複合材料の弱点を補い、両者の長所を生かした設計が可能となる。繊維ハイブリッド複合材料<sup>9-11)</sup>の例としては、炭素繊維の高弾性率とアラミド繊維の高破断ひずみを併せ持たせることを目的として、炭素繊維強化樹脂複合材料 (Carbon Fiber Reinforced Plastics: CFRP) の層とアラミド繊維強化樹脂複合材料 (Aramid Fiber Reinforced Plastics: AFRP) の層の体積比および積層順序が異なる材料の引張特性が評価されている。ここでは、CFRP層に生じたクラックの伝播をAFRP層がおさえることで、各繊維を単体で用いた場合に比べて高い破断応力および破断ひずみを得られることが報告されている<sup>9)</sup>。単一マトリックス複合材料の欠点を補うために開発されたマトリックスハイブリッド複合材料の例としては、熱硬化性樹脂である不飽和ポリエステルとビニルエステルを用いた例が報告されている<sup>12,13)</sup>。不飽和ポリエステルの高強度および高剛性とビニルエステルの高靱性を併せ持たせることを目的として、汎用性樹脂と柔軟性樹脂の積層構成を工夫することで、初期破壊の発生が抑制されると報告されている<sup>12)</sup>。また、エポキシ樹脂とエラストマー樹脂を用いた例では、エポキシ樹脂の高強度とエラストマー樹脂の衝撃特性を併せ持たせることを目的として、マトリックスであるエラストマー層の数を増やすことで、高い衝撃吸収エネルギーを示すとされている。エラストマー層を含むマトリックスハイブリッド複合材料は、単一マトリックス複合材料である炭素繊維強化エポキシ複合材料と比較して、低衝撃試験時の損傷領域は小さく、衝撃後の圧縮試験で得られた残留圧縮強度は同等の値を示すと報告もされている<sup>13)</sup>。

本研究では、GFRTTPの熱可塑性樹脂として多用されるPPとPAをマトリックスとして用いて、両者の欠点を補うことのできるマトリックスハイブリッド

複合材料の開発を目的とし、PPとPAを様々な順序で積層したマトリックスハイブリッド複合材料を作製し、3点曲げ試験を実施した。ガラス繊維との接着強度が弱いPPをGFRTTPの外層や内層に用いることで外層や内層でのガラス繊維と樹脂の接着強度の影響を評価し、PPとPAをハイブリッド化する影響を明らかにした。

## 2. 実験方法

### 2.1 GFRTTPの作製

GFRTTPの強化繊維基材にはガラス繊維(日本電気硝子)を平織に製織したガラスクロス(目付600g/m<sup>2</sup>)を用い、マトリックス樹脂にはPPフィルム(目付95g/m<sup>2</sup>)とPA6フィルム(目付114g/m<sup>2</sup>)を用いた。各GFRTTPの積層構成をFig. 1に示す。GFRTTP内のガラスクロスは後述する3点曲げ試験において圧縮側となる上面から引張側(下面)にかけて1層から5層と称することとし、表面と層間に各フィルム状樹脂を2枚ずつ配置した積層構成としている。PP, PA6のみをマトリックス樹脂として使用した単一マトリックス複合材料([PP]<sub>12</sub>, [PA6]<sub>12</sub>)および、マトリックスハイブリッド複合材料として、[PP]<sub>12</sub>の最外層を

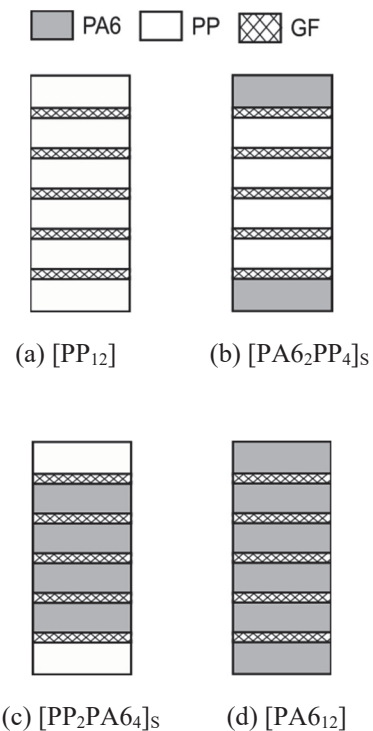


Fig. 1. Stacking sequence of resin for GFRTTP.

PA6 としたものの ([PA6<sub>2</sub>PP<sub>4</sub>]<sub>s</sub>) と [PA6<sub>12</sub>] の最外層を PP としたものの ([PP<sub>2</sub>PA6<sub>4</sub>]<sub>s</sub>) を作製した. プレス射出ハイブリッド成形機 (STIP05-05, 佐藤鉄工所) に設置した平板金型を用いて, 成形温度 260 °C, 無加圧で 300 秒保持した後, 成形圧力 5.0 MPa, 保持時間 300 秒の条件でプレス成形し, 厚さ 2.1 mm, 繊維体積含有率 (Volume fraction of fiber: V<sub>f</sub>) 49% となるように GF RTP を作製した.

2.2 繊維体積含有率測定

各 GF RTP に含まれるガラス繊維の割合を評価するため, 作製した GF RTP から小片を切り出した後, 小型プログラム電気炉 (MMF-2, アズワン) で各 GF RTP のマトリックス樹脂を除去し, V<sub>f</sub> を測定した.

2.3 3点曲げ試験

作製した GF RTP の機械的特性は 3 点曲げ試験により評価した. Fig. 2 に曲げ試験片および試験時の概略図を示す. 曲げ試験片は 2.1 節で作製した GF RTP から, 短冊形の試験片形状 (100 mm × 10 mm × 2.1 mm) を切り出した. 万能精密試験機 (5566 型, インストロン) を用い, 変位速度 1.0 mm/min, 支点間距離 34 mm で 3 点曲げ試験を行った. 曲げ試験中のその場観察や曲げ試験後の試験片側面観察にはデジタルマイクロスコープ (VHX-5000, キーエンス) を用いた.

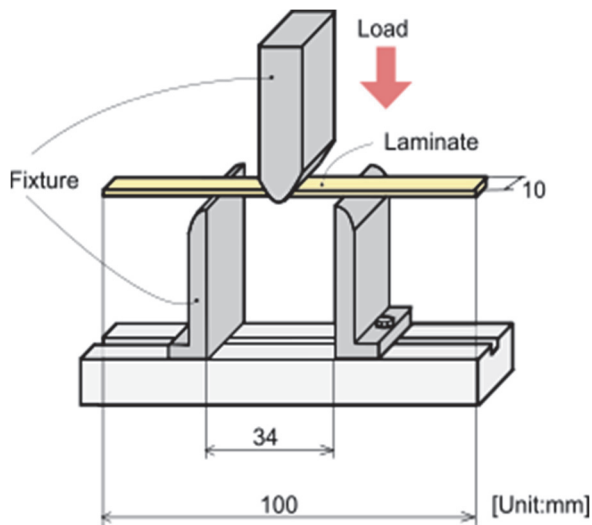


Fig. 2. Schematic drawing of three points bending test.

3. 結果および考察

3.1 繊維体積含有率測定結果

各 GF RTP の繊維体積含有率を Fig. 3 に示す. 全ての GF RTP で目標の繊維体積含有率を上回る結果となった. プレス時に熔融状態の樹脂が端に流れたことで, 高い繊維体積含有率を示したと考えられる.

3.2 3点曲げ試験結果

3 点曲げ試験から得た各 GF RTP の応力-ひずみ線図の一例を Fig. 4 に示す. [PA6<sub>12</sub>] はひずみの増加とともに

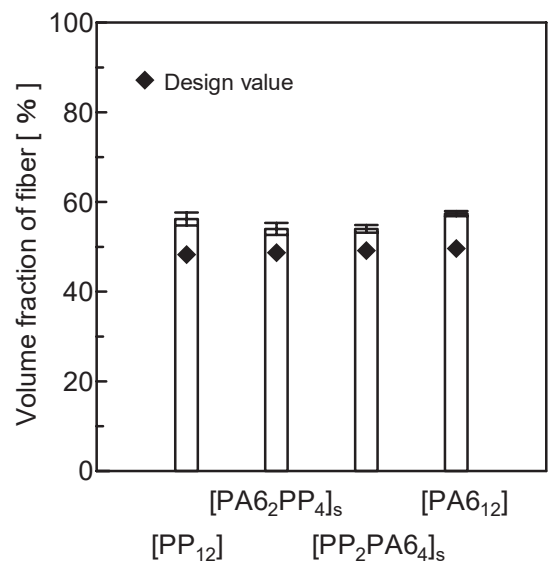


Fig. 3. Fiber volume content of laminates. (N = 5, mean ± S. D.)

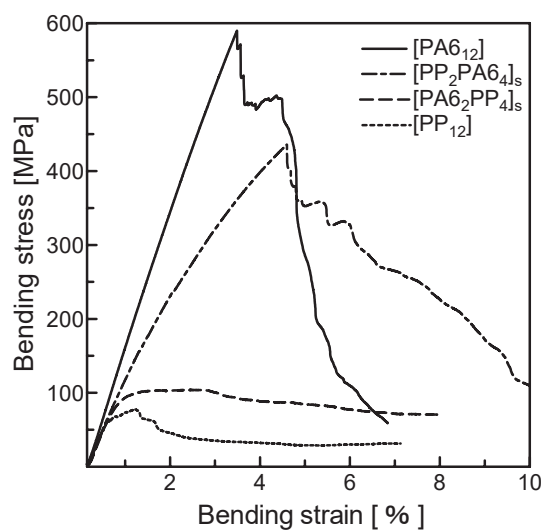


Fig. 4. Stress - strain curves of three points bending test.

に応力が線形的に増加し、最大応力に達した直後に急激な応力低下が見られ、ぜい性的に破壊した。一方、 $[PP_2PA6_4]_s$  は、最大応力に達するまで徐々に勾配が緩やかになり、最大応力後、応力低下と上昇を複数回繰り返した後に徐々に応力が低下していった。 $[PA6_2PP_4]_s$  と  $[PP_{12}]$  は最大応力に達した後に徐々に応力が低下する挙動を示した。これらから求めた各 GFRTTP の曲げ強度と曲げ弾性率の結果を Fig. 5, 6 に示す。Fig. 3 に示したように実際に成形した複合材料の繊維体積含有率は異なるため、PA6 の繊維体積含

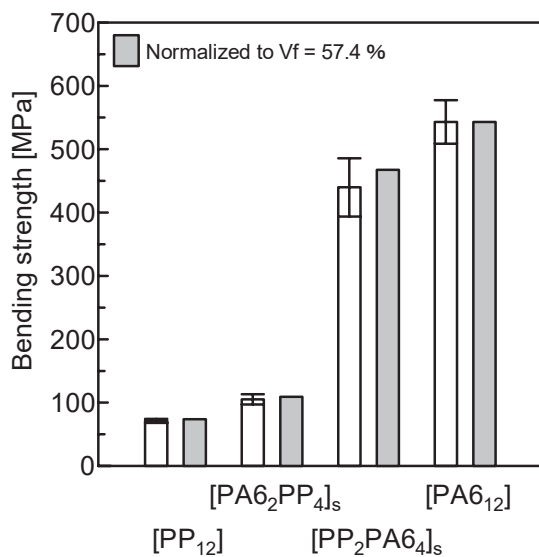


Fig. 5. Bending strength of GFRTTP. (N = 5, mean  $\pm$  S. D.)

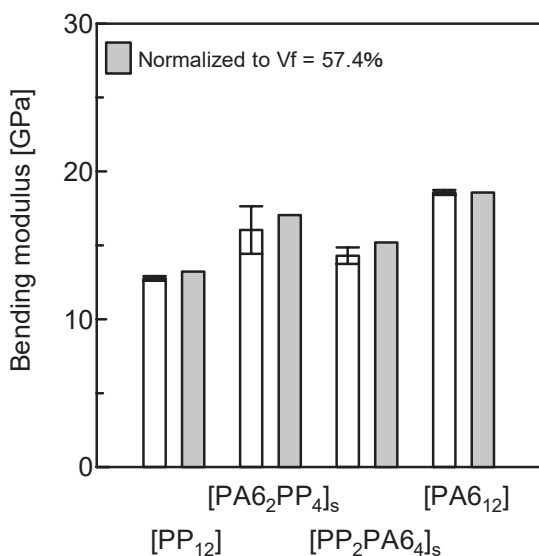


Fig. 6. Bending modulus of GFRTTP. (N = 5, mean  $\pm$  S. D.)

有率 57.4%を用いて、それぞれの結果を下記の式を用いて換算した曲げ強度と曲げ弾性率も Fig. 5, 6 に示している<sup>14)</sup>。

$$\sigma_{cal} = \frac{57.4}{V_f} \sigma \quad (1)$$

$$E_{cal} = \frac{57.4}{V_f} E \quad (2)$$

単一マトリックス複合材料である  $[PA6_{12}]$  と  $[PP_{12}]$  を比較すると、曲げ強度と曲げ弾性率は  $[PA6_{12}]$  の方が高い結果となった。マトリックスハイブリッド複合材料では、 $[PA6_2PP_4]_s$ ,  $[PP_2PA6_4]_s$  が単一マトリックス複合材料の  $[PP_{12}]$ ,  $[PA6_{12}]$  の中間的な曲げ強度と曲げ弾性率を有していた。曲げ強度においては、 $[PP_2PA6_4]_s$  が  $[PA6_2PP_4]_s$  より高い値を示し、 $[PP_2PA6_4]_s$  は  $[PP_{12}]$  の 1.5 倍であるのに対して、 $[PA6_2PP_4]_s$  は 6.2 倍の値を示した。曲げ弾性率においては、 $[PA6_2PP_4]_s$  が  $[PP_2PA6_4]_s$  より高い値を示し、最外層に PA6 を配置した GFRTTP は最外層に PP を用いたものより高い曲げ弾性率を示す傾向が見られた。

### 3.3 GFRTTP の破壊挙動

曲げ試験後の GFRTTP 側面の観察結果を Fig. 7 に示す。Fig. 4 に示した応力-ひずみ線図と試験時に撮影した曲げ試験片の側面のその場観察結果をもとに、GFRTTP の破壊挙動について記述する。 $[PP_{12}]$  では、ひずみ 0.6% 付近において Fig. 7 (a) 上部に示す圧縮側の座屈によりガラスクロス 1 層目と 2 層目の間で層間はく離が生じたことで剛性が低下し、面内方向に層間はく離が進展していった。 $[PA6_2PP_4]_s$  では、ひずみ 0.8% 付近において Fig. 7 (b) に示すように、PP 樹脂をマトリックスとしているガラスクロス 3 層目と 4 層目の間で層間はく離が生じ、面内方向に層間はく離が進展していった。 $[PP_2PA6_4]_s$  ではひずみが 0.6% 付近において Fig. 7 (c) の上部に示す PP 層で層間はく離が生じ、4.6% 付近において引張側の最外層でき裂が生じ、PA6 が含浸しているガラスクロス 4 層目までき裂が進展していった。 $[PA6_{12}]$  ではひずみ 3.6% 付近において Fig. 7 (d) に示すように引張側最外層でき裂が生じた。



以上の結果から、ガラス繊維強化マトリックスハイブリッド複合材料の曲げ強度と曲げ弾性率に及ぼすマトリックスの積層順序の影響について考察する。曲げ強度を比較すると、 $[PP_2PA6_4]_s$  が  $[PA6_{12}]$  に次いで高い値を示し、つぎに  $[PA6_2PP_4]_s$  が続き、 $[PP_{12}]$  は最も低い値を示した。先行研究では、PP に無水マレイン酸変性 PP を添加した FRP において、繊維樹脂界面での接着性向上により高い曲げ強度および曲げ弾性率を示し、破壊形態が層間はく離からせん断破壊に移行したとの報告がある<sup>15)</sup>。また、PA6 にオゾン酸化処

理を施した FRP においても、繊維と樹脂との接着性向上により層間はく離が抑制され、引張側での繊維破断が生じるとの報告がある<sup>16)</sup>。本実験の曲げ試験においても、繊維と樹脂との接着強度の弱い  $[PP_{12}]$  は層間はく離、接着強度の強い  $[PA6_{12}]$  は引張側での板厚方向へのき裂が生じている結果となった。マトリックスハイブリッド複合材料の  $[PA6_2PP_4]_s$  と  $[PP_2PA6_4]_s$  においては、試験の初期段階で PP 層で層間はく離が生じたため、 $[PA6_{12}]$  より低い弾性率を示し、曲げ強度も低い値を示したと考えられる。層間はく離の発生や進展に寄与するせん断応力は GF RTP の中立軸で最大になるため<sup>17)</sup>、繊維樹脂界面の接着強度が弱い PP 層が中立軸にある  $[PA6_2PP_4]_s$  は、 $[PP_2PA6_4]_s$  に比べ、層間はく離の影響を強く受け、低い曲げ強度を示したと考えられる。

曲げ弾性率は、最外層に PA6 を配置した GF RTP は最外層に PP を用いたものより高い値を示す傾向であった。曲げ弾性率は、試験開始直後の変形により求めているため、変形初期の変形抵抗を表すと考えられる。先行研究では、ガラス繊維強化樹脂複合材料 (Glass Fiber Reinforced Plastics: GFRP) と GFRP の 3 倍程度のヤング率を有す CFRP を用いた繊維ハイブリッド複合材料において、GFRP の表面を 10% だけ CFRP で置き換えると、曲げ剛性は GFRP 単独の場合の 1.5 倍強になると報告されており<sup>17)</sup>、主に最外層の引張側や圧縮側の弾性率が反映される。強化繊維と樹脂との接着性が低くなると樹脂から繊維への力の伝達が低下し<sup>18)</sup>、力学的特性が低下するため、本研究の  $[PP_{12}]$ 、 $[PP_2PA6_4]_s$  の場合、最外層に繊維樹脂界面の接着強度が弱い PP が存在するため、強化繊維に応力が伝達できず、低い弾性率を示したと考えられる。一方、 $[PA6_2PP_4]_s$ 、 $[PA6_{12}]$  の場合、PP と比べ繊維樹脂界面の接着強度の強い PA6 が最外層に存在しているため、繊維に応力が伝達でき、高い曲げ弾性率を示したと考えられる。

以上より、マトリックスハイブリッド複合材料において、曲げ弾性率には最外層における繊維樹脂界面の接着強度、曲げ強度には内層における繊維樹脂界面の接着強度が影響していることが明らかとなった。

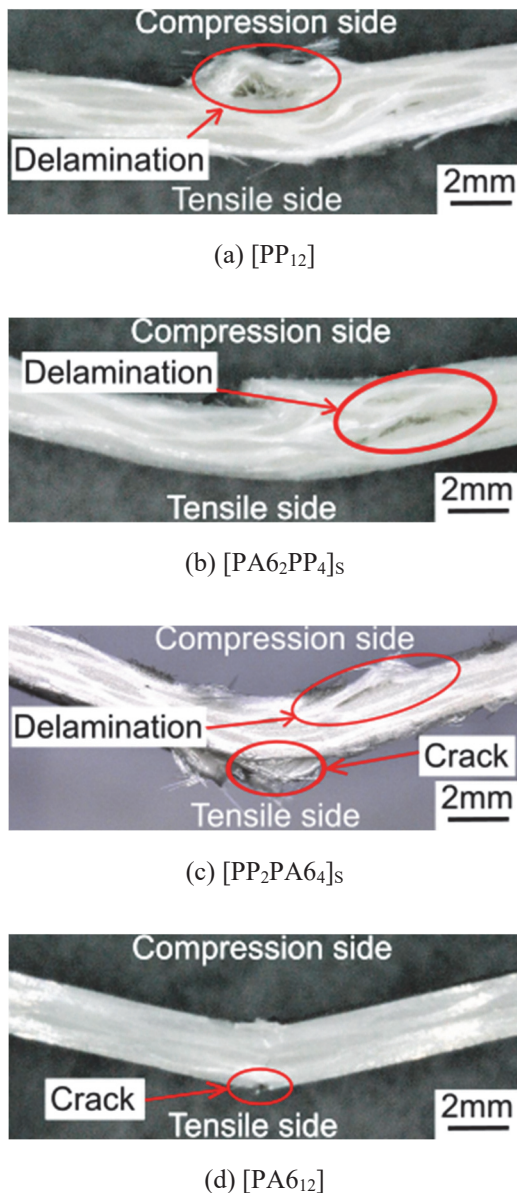


Fig. 7. Side view of specimens after three points bending test.

#### 4. 結言

本研究では、ガラス繊維との接着強度の低い PP と接着強度の高い PA を様々な積層順序で積層したマトリックスハイブリッド GFRTTP を作製し、3 点曲げ試験を行うことで、積層順序が曲げ特性に及ぼす影響を明らかにした。以下に得られた知見を示す。

1. PP および PA を用いたマトリックスハイブリッド複合材料の曲げ強度には、内層の繊維と樹脂との接着性が影響し、外層に PA、内層に PP を用いた GFRTTP は、PP のみを用いた GFRTTP の 1.5 倍、外層に PP、内層に PA を用いた GFRTTP は 6.2 倍の曲げ強度を示す。
2. PP および PA を用いたマトリックスハイブリッド複合材料の曲げ弾性率において、外層の繊維と樹脂との接着性が影響し、外層に PA、内層に PP を用いた GFRTTP は、外層に PP、内層に PA を用いた GFRTTP より高い曲げ弾性率を示す。

#### 参考文献

- 1) J. Takahashi, "Development in Composites Technology for Reduction on Environment Load", *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, **57**[8], 852-855(2008).
- 2) S. Baba, "Continuous Fiber Reinforced Thermoplastics CFRTP-GFRTTP and Market", *Journal of the Japan Society for Precision Engineering*, **81**[6], 503-506(2015).
- 3) K. Friedrich and A. A. Almajid, "Manufacturing Aspect of Advanced Polymer Composites for Automotive Applications", *Applied Composite Materials*, **20**, 107-128 (2013).
- 4) K. Dosaka, "Use of Plastic Materials in Automobiles and Issues Surrounding ASR Reduction", *Material cycles and waste management research*, **29**[2], 108-115(2018).
- 5) S. Yamao, "Fundamentals of Thermoplastic Resins", *Journal of Japan Institute of Electronics Packaging*, **7**[2], 186-193(2004).
- 6) A. Gullu, A. Ozdemir and E. Ozdemir, "Experimental of the Effect of Glass Fibers on the Mechanical Properties of Polypropylene (PP) and Polyamide 6 (PA6) Plastics", *Materials and Design*, **27**, 316-323(2006).
- 7) K. Sakamoto, "耐熱性熱可塑性樹脂", *高分子*, **34**[11], 894-897 (1985).
- 8) J. L. Thomason and L. Yang, "Temperature Dependence of the Interfacial Shear Strength in Glass-Fiber Polypropylene Composites", *Composites Science and Technology*, **71**, 1600-1605(2011).
- 9) S. Amagi and Y. Miyano, "Tensile Properties of Carbon/Aramid Hybrid Unidirectional Reinforced FRP", *Journal of the Japan Society for Composite Materials*, **11**[2], 62-67(1985).
- 10) G. Ben, K. Sakata and W. Ishida, "Comparison of Mechanical Properties of HFRTTP and HFRP Using Same Fabrics", *Journal of the Japan Society for Composite Materials*, **41**[4], 112-121(2015).
- 11) I. Papa, L. Boccarusso, A. Langella and V. Lopresto, "Carbon/glass Hybrid Composite Laminates in Vinylester Resin: Bending and Low Velocity Impact Tests", *Composites Structures*, **232** (2020).
- 12) M. Okano, T. Ito, A. Nakai and T. Morii, "Effect on Mechanical Properties of Mechanical Joint for Resin Hybrid Fiber Reinforced Plastics", 第 17 回機械材料・材料加工技術講演会講演論文集, 211-1-211-2(2009).
- 13) J. Krollmann, T. Schreyer, M. Veidt and K. Drechsler, "Impact and Post-Impact Properties of Hybrid-Matrix Laminates Based on Carbon Fiber-Reinforced Epoxy and Elastomer Subjected to Low-Velocity Impacts", *Composite Structures*, **208**, 535-545(2019).
- 14) K. Yamada, K. Kawabe, S. Yamamoto, N. Matsuda, M. Nishikawa and M. Hojo, "Effect of Ply Thickness and Matrix Resin on Flexural Properties of Thin Ply CFRP Laminates", *Journal of the Japan Society for Composite Materials*, **45**[2], 61-71(2019).
- 15) W. Okumura, H. Hasebe, M. Kimizu, O. Ishida and H. Saito, "Development of Carbon Fiber Fabric Reinforced Polypropylenes - Part 1 : Effect of Content of Maleic Acid and Removal of Sizing Agent -", *Journal of the Society of Fiber Science and Technology*, **69**[9], 177-182 (2013).
- 16) H. Oguma, D. Sakamoto, M. Harada, M. Sekine, N. Hirayama and G. Ben, "Increase of Strength for CFRTP Fabricated with Carbon Fiber Fabrics and Polyamide6 Resin by Ozone Oxidation Treatment", *Journal of the Japan Society for Composite Materials*, **43**[1], 25-32 (2017).
- 17) H. Fukuda, "An Introduction to Composite Dynamics. Chapter 1. Basic Theories of Elastic and Material Dynamics for Composite Dynamics", *Journal of the Japan Society for Composite Materials*, **22**[1], 19-25(1996).
- 18) Y. Kagawa, "Introduction to Strength of Composite Materials. Chapter 9. Interface Problems of Composite Materials and Introduction to Micro Material Design", *Journal of the Japan Society for Composite Materials*, **23**[3], 108-113 (1997).