

博士論文

ガラス繊維／熱可塑性樹脂界面特性の評価
とそれを応用した複合材料の開発

2023年3月

荒谷悠介

目 次

第1章 緒言	
1. 1 運輸部門における二酸化炭素排出量削減に向けた 繊維強化熱可塑性樹脂複合材料の使用	1
1. 2 連続繊維強化熱可塑性樹脂複合材料の課題	
1. 2. 1 繊維強化熱可塑性樹脂複合材料の繊維樹脂界面	
1. 2. 2 繊維強化熱可塑性樹脂複合材料の繊維樹脂界面における化学的結合および、 物理的結合評価ならびに FRTP の機械的特性に及ぼす影響の評価の課題	
1. 2. 2 マトリックスハイブリッド FRTP の課題	
1. 2. 3 FRTP のプレス射出ハイブリッド成形の課題	
1. 3 本論文の目的	
1. 4 参考文献	
第2章 単繊維引抜き試験によるガラス繊維ポリアミド樹脂界面強度に及ぼす 試験片作製時の冷却速度と試験温度の影響	26
2. 1 緒言	
2. 2 供試材及び実験方法	
2. 2. 1 供試材	
2. 2. 2 樹脂単体の特性測定	
2. 2. 3 単繊維引抜き試験	
2. 3 実験結果および考察	
2. 3. 1 樹脂単体の特性評価	
2. 3. 2 室温における単繊維引抜き試験	
2. 3. 3 繊維樹脂界面強度に及ぼす試験温度とサイジング剤の影響	
2. 3. 4 繊維樹脂界面強度に及ぼす試験片作製時の冷却速度とサイジング剤の影響	
2. 4 結言	
2. 5 参考文献	
第3章 ガラス/ポリアミド樹脂界面強度に及ぼす化学結合と温度の影響	39
3. 1 緒言	
3. 2 供試材及び実験方法	
3. 2. 1 供試材	
3. 2. 2 ガラス表面の処理方法	

- 3. 2. 3 ぬれ性試験
- 3. 2. 4 スタッドプル試験
- 3. 2. 5 引張せん断試験
- 3. 2. 6 単繊維引抜き試験
- 3. 3 実験結果および考察
 - 3. 3. 1 ぬれ性試験
 - 3. 3. 2 スタッドプル試験および引張せん断試験
 - 3. 3. 3 単繊維引抜き試験
 - 3. 3. 4 化学結合と試験温度の影響
- 3. 4 結言
- 3. 5 参考文献

第4章 ガラス繊維／ポリアミド樹脂界面せん断強度およびその複合材料の機械的特性に及ぼす界面の化学的結合と物理的結合の影響

56

- 4. 1 緒言
- 4. 2 供試材及び実験方法
 - 4. 2. 1 供試材
 - 4. 2. 2 樹脂単体の特性評価
 - 4. 2. 3 マイクロドロップレット試験
 - 4. 2. 4 FRTP の成形
 - 4. 2. 5 FRTP の機械的特性評価
- 4. 3 実験結果および考察
 - 4. 3. 1 樹脂単体の特性評価
 - 4. 3. 2 マイクロドロップレット試験
 - 4. 3. 3 FRTP の機械的特性評価
 - 4. 3. 4 繊維樹脂界面せん断強度と樹脂特性との関係
 - 4. 3. 5 層間せん断強度における化学的結合と物理的結合の影響
 - 4. 3. 6 繊維樹脂界面せん断強度と曲げ強度との相関
- 4. 4 結言
- 4. 5 参考文献

第5章 ガラス繊維強化熱可塑性樹脂複合材料の繊維樹脂界面に影響を及ぼすポリアミドブレンドの影響

74

- 5. 1 緒言
- 5. 2 供試材及び実験方法

- 5. 2. 1 供試材
- 5. 2. 2 樹脂特性評価
- 5. 2. 3 濡れ性
- 5. 2. 4 単繊維引抜き試験
- 5. 2. 5 樹脂分布観察
- 5. 3 実験結果および考察
 - 5. 3. 1 樹脂特性評価
 - 5. 3. 2 樹脂分布観察
 - 5. 3. 3 ぬれ性試験
 - 5. 3. 4 単繊維引抜き試験
 - 5. 3. 5 GF とブレンド樹脂の界面特性
- 5. 4 結言
- 5. 5 参考文献

第6章 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 90

- 6. 1 緒言
- 6. 2 実験方法
 - 6. 2. 1 GFRTTP の作製
 - 6. 2. 2 繊維体積含有率の測定
 - 6. 2. 3 3点曲げ試験
- 6. 3 結果および考察

第7章 連続ガラス繊維強化樹脂複合材料を用いたプレス射出ハイブリッド成形体の界面接合強度に及ぼすポリプロピレン/ポリアミドマトリックスハイブリッド化の影響 101

- 7. 1 緒言
- 7. 2 供試材及び実験方法
 - 7. 2. 1 供試材
 - 7. 2. 2 GFRTTP の成形
 - 7. 2. 3 プレス射出ハイブリッド成形
 - 7. 2. 4 GFRTTP の機械的特性評価
 - 7. 2. 5 リブ根元引張試験
- 7. 3 結果および考察
 - 7. 3. 1 マトリックスハイブリッド GFRTTP の断面観察
 - 7. 3. 2 GFRTTP の曲げ試験

- 7. 3. 3 リブ根元部引張試験
- 7. 4 結言
- 7. 5 参考文献

第8章 結言

117

関連発表論文

謝辞

第1章 緒言

1.1 運輸部門における二酸化炭素排出削減に向けた繊維強化熱可塑性樹脂複合材料の使用

1994年に気候変動枠組み条約が発効されて以降、温室効果ガス、中でも温室効果の主要因となっている二酸化炭素の排出削減の取り組みが盛んになされている。第21回国連気候変動枠組み条約締約国会議（COP21）において採択されたパリ協定においては、今世紀後半のカーボンニュートラルを実現するために二酸化炭素排出削減に取り組むことを目的としており、産業革命以降の温度上昇を2度より十分低く保つとともに1.5度以内におさめるという努力目標（1.5度努力目標）が盛り込まれている。「IPCC1.5度特別報告書」において、この目標達成のためには2050年近辺までのカーボンニュートラルが必要と報告され、120以上の国と地域が2050年までのカーボンニュートラル実現を表明しており、各国カーボンニュートラル実現に向けた排出量削減目標を定めている（Fig. 1.1）¹⁾。

日本においても2030年度の温室効果ガス排出を2013年比で46%削減するとの目標が定められており、二酸化炭素削減の取り組みがより一層推進されている状況である。日本の二酸化炭素排出量においては、自動車等の運輸部門からの排出量が約17%を占めており、国土交通省より、2030年度の燃費を、2016年度比で32.4%改善する燃費基準が発表されている。この目標を達成するために、ガソリンエンジン車から、電気自動車（EV）やハイブリッド自動車（HV）、プラグインハイブリッド自動車（PHV）等の電動車へのシフトや、水素

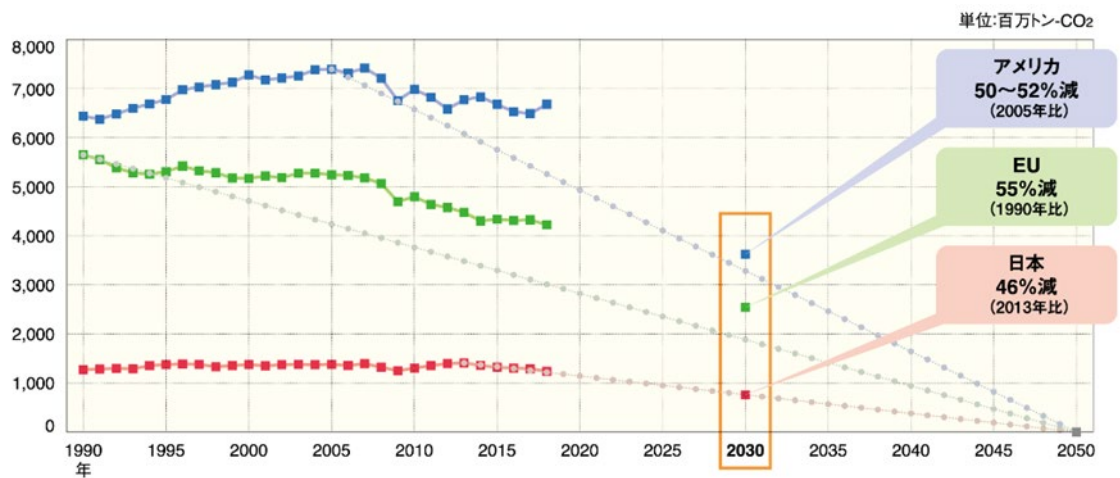


Fig. 1.1 GHG emission trends and 2030 targets for Japan, the U.S., and the EU¹⁾.

燃料やバイオ燃料といったクリーンな燃料の使用に向けて各社開発を行っている。これらの取り組みに加え、燃費改善に向けた重要なアプローチとして、車体重量の軽量化がある。Fig. 1.2 に国土交通省が発表している、自動車重量と二酸化炭素排出量の関係を示す²⁾。ガソリン車において、車体重量が 100kg 減少すれば約 10g-CO₂/km の排出量改善効果が見込まれる。また EV をはじめとする電動車においても、航続距離や消費電力削減に向けた電費改善は重要な課題であり、車体重量の軽量化はますます重要になっている。

車体の軽量化に向けた材料として、ガラス繊維や炭素繊維、天然繊維をはじめとした、連続した強化繊維に樹脂を含浸させた、繊維強化樹脂複合材料 (Fiber Reinforced Plastic, FRP) が注目され、その拡大が図られている³⁾⁻⁸⁾。Fig. 1.3 に強化繊維長と樹脂材料の強度の関係を示す。繊維が連続している FRP は高強度、高剛性等の高物性を発現することができ、この高い物性を生かして、航空機や自動車、工業用ロボットの構造部材等として用いられている。FRP は、エポキシ樹脂等の、熱硬化性樹脂を用いたものが主流となっているが^{9), 10)}、成形の 1 サイクルに数時間かかるといった成形サイクルの長さや、成形中に樹脂が強固な結合を形成するため、リサイクルが困難といった難点がある¹¹⁾。そこで、成形サイクル及びリサイクル性に優れる熱可塑性樹脂を用いた連続繊維強化樹脂複合材料 (Fiber Reinforced Thermoplastic, FRTP) の研究開発が盛んにおこなわれるようになってきている¹²⁾⁻¹⁵⁾。Fig. 1.4 に連続繊維を含む FRTP の成形方法を示す。連続繊維を含む FRTP の成形方法には、Fig. 1.4a に示すような、熱可塑性樹脂を予め織物や一方向材といった連続繊維強化基材に含浸させ、固化させたプリプレグを、熱可塑性樹脂の融点以上に再度加熱し、金型内でプレス成形するとともに、その表面に熱可塑性樹脂の射出成形により、リブやフランジを付

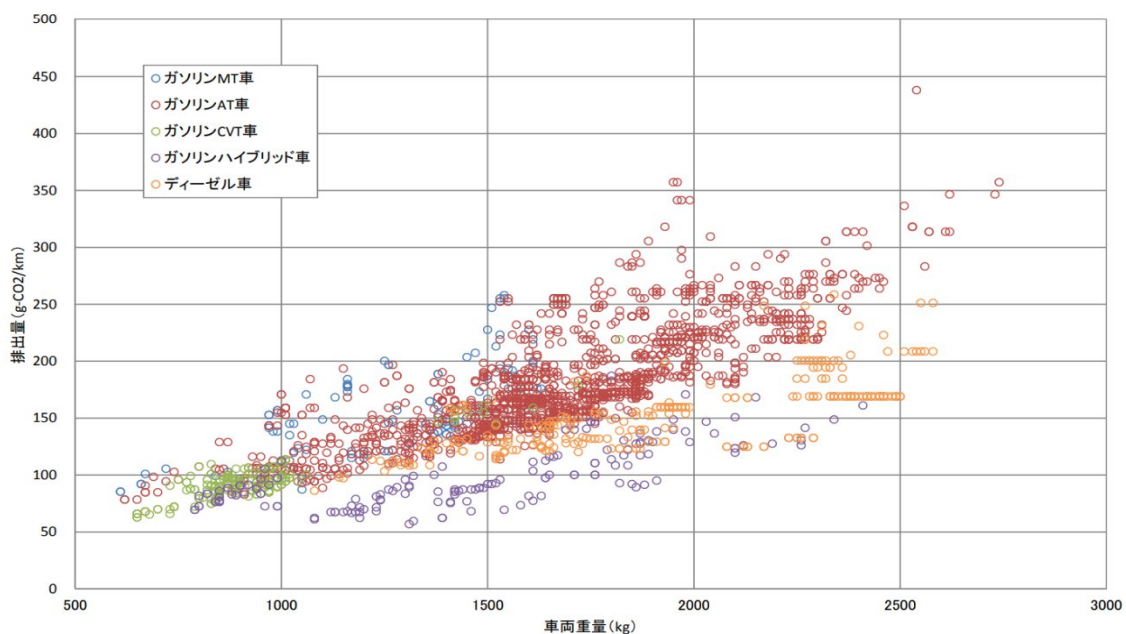


Fig. 1.2 Relationship between vehicle weight and CO₂ emissions²⁾.

与するプレス射出ハイブリッド成形^{16),17)}や、Fig. 1.4bに示すような、熱可塑性樹脂の繊維と連続強化繊維とを混ぜた混織糸からなる織物を金型内に入れ、加熱冷却して成形品を得る方法¹⁸⁾、Fig. 1.4cに示すような、連続強化繊維を一方向に揃えた、一方向材に熱可塑性樹脂を含浸させた薄いテープを加熱加圧しながら貼り付ける方法^{19),20)}、Fig. 1.4dに示すような、強化繊維織物等を設置した金型の中にモノマー状の熱可塑性樹脂を注入してその場で含浸させポリマーに重合する方法²¹⁾等がある。中でも、プレス射出ハイブリッド成形は、成形時間が短く、自動車の量産車に要求される成形サイクルである1分以内を見込めるため、FRTPは量産車への適用が期待されている²²⁾。FRTPはさらに、FRPと比べて高い破壊靱性、耐衝撃性、形状形成の容易さ、原材料の保存可能期間の長さ、硬化後の形状変更の容易さを特徴として有していることから、産業分野で使用が広がっている²³⁾⁻²⁷⁾。中でも、LANXESS社のTepexがメルセデスベンツのエンジンルーム内や、ポルシェのピラーやブレーキペダルに採用される²⁸⁾など、運輸部門においても広がりを見せている。日本においても、ポリアミド6およびガラス繊維織物で構成されるTepexがHondaのClarityに採用される²⁹⁾等注目を浴びている。

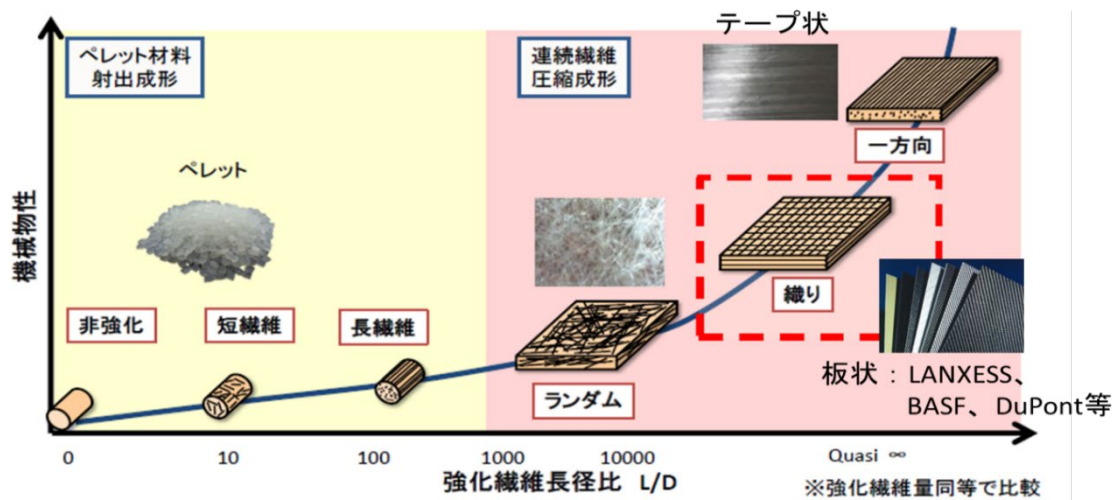
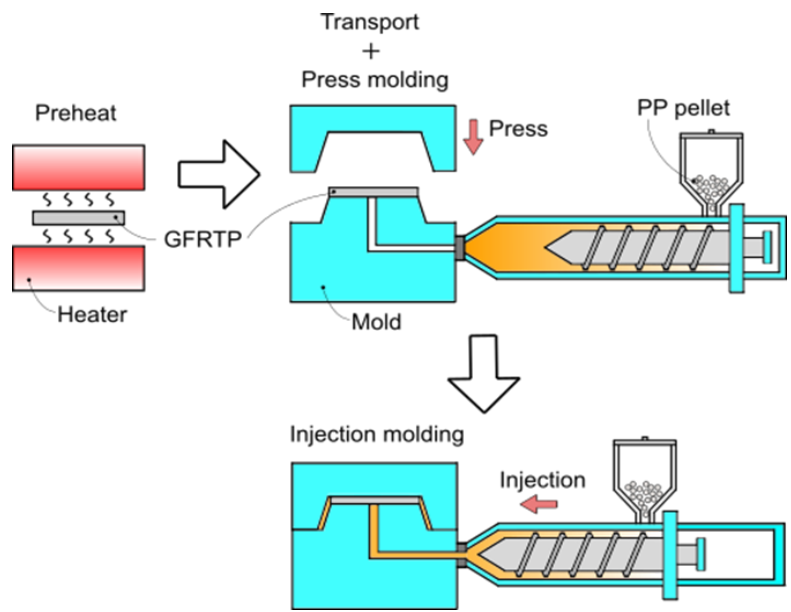
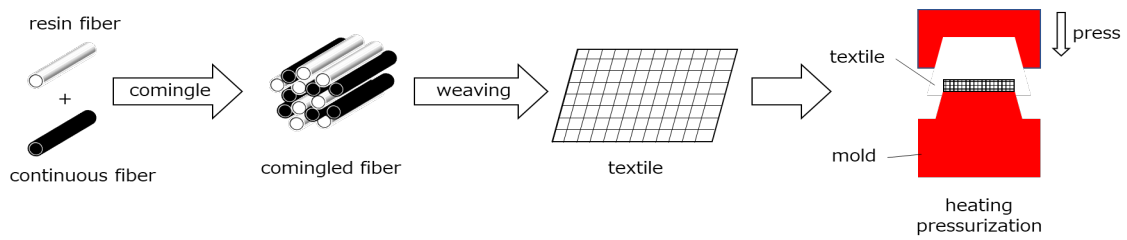


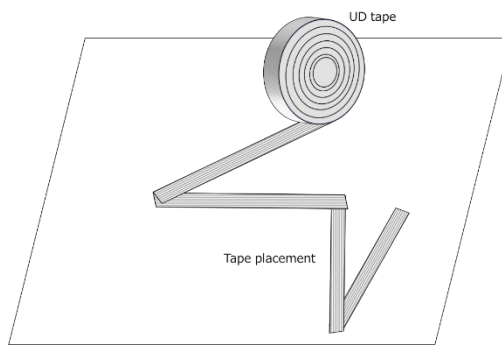
Fig. 1.3 Relationship between reinforcing fiber length and mechanical properties fiber-reinforced plastic composites.



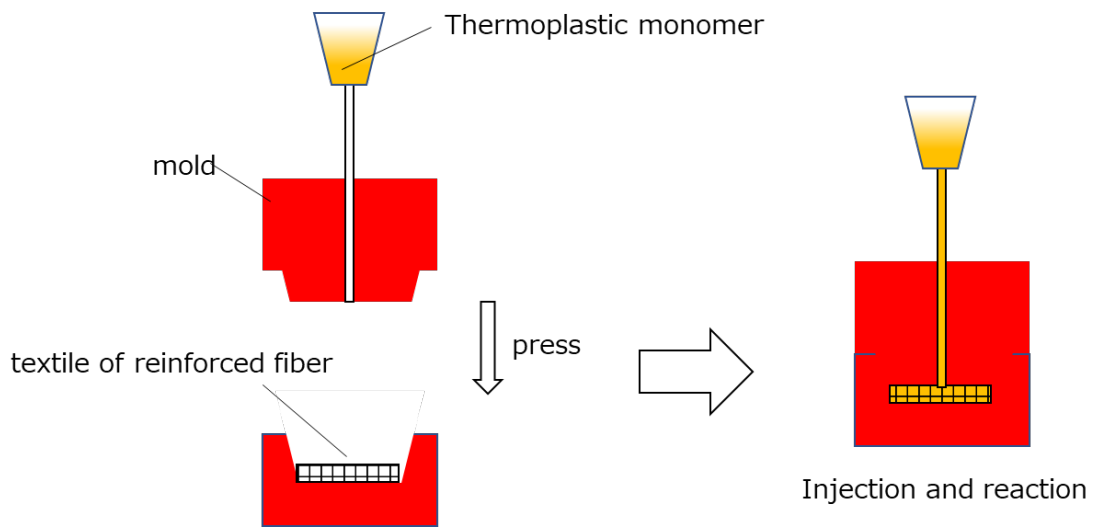
(a) Press and injection hybrid molding



(b) FRTP molding method using comingled filament



(c) FRTP molding method using comingled filament



(d) Reactive processing of textile fiber-reinforced thermoplastic composites

Fig. 1.4 FRTP molding method.

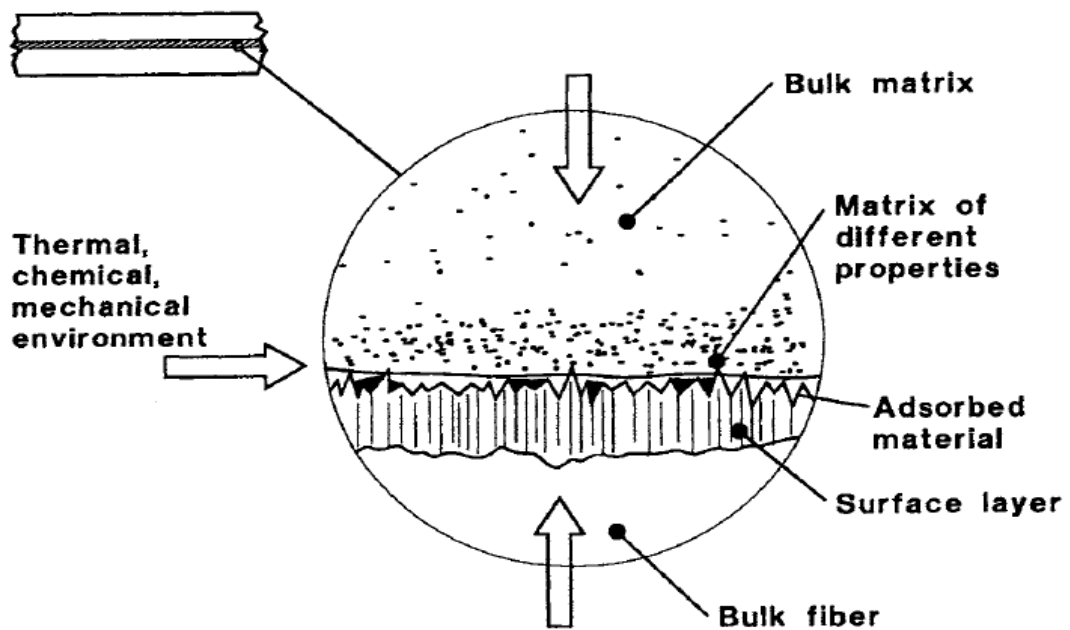


Fig. 1.5 Schematic drawing of fiber/resin interface⁴¹.

1. 2 連続繊維強化熱可塑性樹脂複合材料の課題

1. 2. 1 連続繊維強化熱可塑性樹脂複合材料の繊維樹脂界面

F RTP は連続強化繊維と熱可塑性樹脂とを複合化した材料であるため、連続繊維と熱可塑性樹脂の間には必然的に界面（繊維樹脂界面）が存在する。そのため、F RTP が連続強化繊維を生かすことで高物性を発現するにあたっては、この繊維樹脂界面が非常に重要な役割を果たしている³⁰⁾⁻³⁴⁾。Fig. 1.5 に繊維樹脂界面の模式図を示す。繊維樹脂界面では、F RTP 成形中に共有結合や分子間力といった化学的結合や、ファンデルワールス力やアンカー効果、繊維や樹脂の体積変化による残留応力による繊維が樹脂を締め付ける力等の物理的結合が生じるため、繊維や樹脂単体と比べて非常に複雑な構造となっている^{35), 36)}。熱可塑性樹脂と連続強化繊維との間ではこの繊維樹脂界面における化学的結合や、物理的結合を通して、荷重を伝達しているため、良好な繊維樹脂界面を形成することで強化繊維の高物性を十分に発現できる^{37), 38)}。例えば、炭素繊維に酸化グラフェンを含むサイジング剤を処理した系では、繊維樹脂界面強度の向上に伴い、引張特性が向上したことが報告されている³⁹⁾。また、炭素繊維に ethylene-methyl acrylate-glycidyl methacrylate を処理した研究では、炭素繊維表面の酸素含有官能基が増え、ポリプロピレン樹脂との繊維樹脂界面せん断強度が 157%向上したことおよび、ポリプロピレンにマレイン酸で変性したポリプロピレンを添加し樹脂の改質を行うことで、さらに繊維樹脂界面が改善し、曲げ強度が 139.3%、衝撃エネルギーが 233.9%、引張強度が 126.1%向上することが報告されている⁴⁰⁾。このように繊維樹脂界面強度を向上させることで、F RTP の機械的特性が向上するという理解のもと、F RTP の高強度化にむけて、プラズマ処理、酸化処理といった化学的な処理や、カーボンナノチューブやグラフェンといったナノフィラーの添加をはじめとする、連続強化繊維や樹脂の修飾や改質といった手法により、繊維樹脂界面特性改善に関する研究が行われてきた⁴¹⁾⁻⁴³⁾。しかしながら、繊維樹脂界面結合は非常に微小な領域であるため、繊維樹脂界面特性を支配している、化学的結合と物理的結合を切り分けた詳細な解析は困難であり、その評価は十分になされていない³⁷⁾。そのため、繊維樹脂界面における化学的結合と物理的結合がどの程度 F RTP の機械的特性に影響を及ぼしているかは明らかになっておらず、F RTP の機械的特性を調整する際に、どちらの結合に着目して繊維樹脂界面を設計すればよいかは不明瞭であった。また、繊維樹脂界面強度が F RTP の機械的特性に及ぼす影響に関しては、単一樹脂と繊維を組み合わせた F RTP の物性に関する議論に限定されており、F RTP に複数の樹脂が含まれるマトリックスハイブリッド F RTP を用いる場合や、プレス射出ハイブリッド成形体をはじめとする、F RTP 以外の材料と組み合わせる際に繊維樹脂界面強度が機械的特性に及ぼす影響については明らかになっていない。

繊維樹脂界面特性を評価するには、単繊維と少量の樹脂を用いたモデルコンポジットである、マイクロドロプレット試験や引き抜き試験がよく使用されるが、繊維を樹脂が包

み込む形状となっており、一般的には熱収縮により樹脂が繊維を締め付ける力を無視して化学的結合を評価することが難しい点が、化学的、物理的な結合を切り分けた解析における課題として挙げられる。また、マトリックスハイブリッド FRTP の機械的特性に及ぼす繊維樹脂界面特性の影響に関する研究は少なく、知見があまり蓄えられていないことが課題として挙げられる。プレス射出ハイブリッド成形体等の他の材料と組み合わせた材料については、その接合面に着目して接合強度を議論したものが多く、FRTP の繊維樹脂界面特性が接合強度に及ぼす影響に着目している研究がない点が課題として挙げられる。

本論文ではこの課題に対して下記の3つの研究に取り組んだ。

- (1) 連続強化繊維と熱可塑性樹脂との化学的結合と物理的結合を切り分けた繊維樹脂界面強度評価手法の開発および、FRTPの機械的特性に及ぼす化学的結合と物理的結合の影響
- (2) 2種類の熱可塑性樹脂を有する、マトリックスハイブリッドFRTPの開発および繊維樹脂界面の評価
- (3) プレス射出ハイブリッド成形において射出樹脂と良好な接合強度を有するマトリックスハイブリッドGFRTTPの開発と接合強度に及ぼす繊維樹脂界面強度の影響

(1) では化学的結合と物理的結合が繊維樹脂界面強度に及ぼす影響や、試験時の温度が化学結合に与える影響、また物理的結合と化学的結合のそれぞれが FRTP の機械的特性に及ぼす影響を明らかにした。(2) では繊維樹脂界面の視点をマトリックスハイブリッド FRTP に取り入れて、繊維樹脂界面強度が異なる熱可塑性樹脂を積層して FRTP を作製する際の積層順序の影響や、樹脂のブレンドが繊維樹脂界面せん断強度に及ぼす影響、繊維との界面を形成する樹脂の因子を明らかにした。(3) では、繊維樹脂界面強度の視点をプレス射出ハイブリッド成形における、射出樹脂と FRTP の接合強度に取り入れて、FRTP の表層および内層の繊維樹脂界面強度が、リブ根元部の接合強度に及ぼす影響を明らかにした。

以下では上記3点についてそれぞれの課題の詳細と本論文の目的を述べる。

1. 2. 2 繊維強化熱可塑性樹脂複合材料の繊維樹脂界面における化学的結合および、物理的結合評価ならびに FRTP の機械的特性に及ぼす影響の評価の課題

FRTP の繊維樹脂界面は、繊維樹脂間の応力の伝達を担い、FRTP の高物性発現に重要な役割を果たす^{43), 44)}。繊維樹脂界面特性の研究は、単繊維引抜き試験やマイクロドロップレット試験がその実験の簡便さから多く用いられてきており、繊維樹脂界面せん断強度の測定や、繊維と樹脂の改質等による繊維樹脂界面せん断強度の向上をなされてきた⁴⁵⁾⁻⁴⁹⁾。Fig. 1.6 に単繊維引抜き試験の概略図、Fig. 1.7 にマイクロドロップレット試験の概略図を示す。

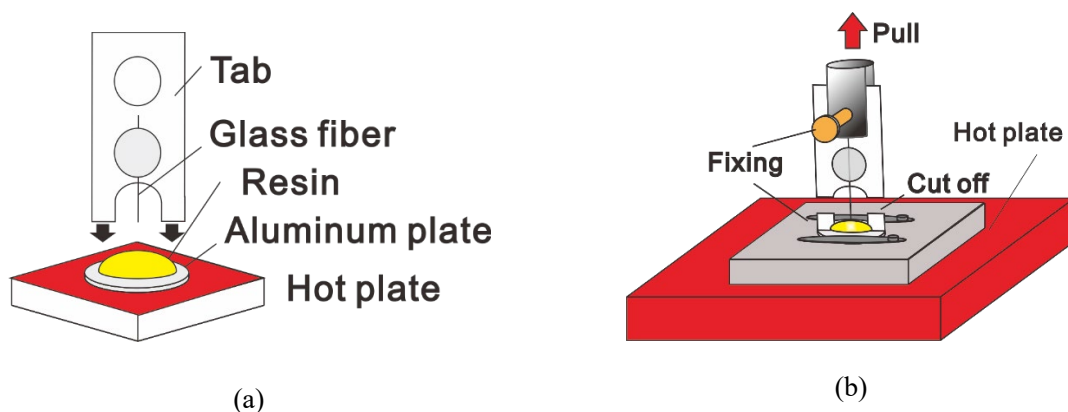


Fig. 1.6 (a) Schematic drawing of fabrication of single fiber pull-out specimen,
 (b) Schematic drawing of single fiber pull-out test.

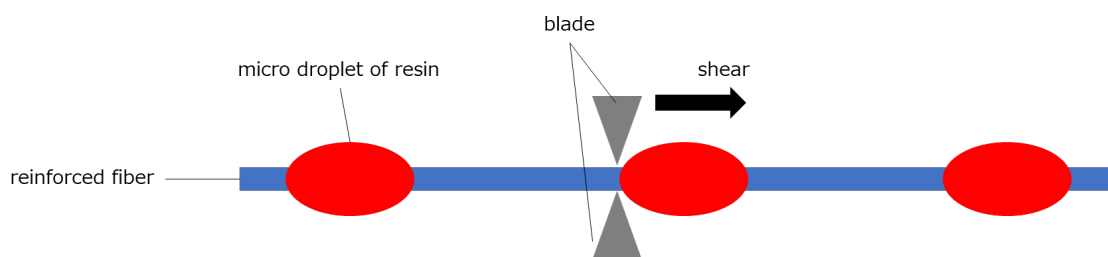


Fig. 1.7 Schematic drawing of microdroplet test.

単繊維引抜き試験による繊維樹脂界面強度評価の研究例は以下のようなものがある。炭素繊維とポリスチレンを用いた研究では、ポリスチレンにマレイン酸変性ポリスチレンを加えて改質した場合と、炭素繊維表面を改質した場合の繊維樹脂界面強度の向上を、単繊維引抜き試験で比較しており、ポリスチレンを改質した場合の方が、繊維樹脂界面強度の向上効果が大きいことを明らかにしている⁵⁰⁾。また炭素繊維とポリプロピレンを用いた研究では、無水マレイン酸により改質したポリプロピレンと未改質のポリプロピレンを用いた場合の、炭素繊維との繊維樹脂界面せん断強度を単繊維引抜き試験により比較し、改質したポリプロピレンを用いた場合の方が、繊維樹脂界面せん断強度が強くなることを報告している⁵¹⁾。またこの報告では試験片の熱処理時間による繊維樹脂界面せん断強度の違いも測定しており、熱処理時間が長いほど、繊維樹脂界面せん断強度が強くなることを明らかにしている。炭素繊維表面を、ポリスチレンをグラフトコーティングして改質した研究では、炭素

繊維表面を改質することにより、マトリックスであるポリスチレンとの濡れ性がよくなり、繊維樹脂界面せん断強度が約3倍になるとの報告がある⁵²⁾。

マイクロドロップレット試験に関する報告は以下のようなものがある。例えば、炭素繊維とポリフェニレンスルフィドを用いた、埋め込み長さによる繊維樹脂界面せん断強度の変化が研究されており、埋め込み長さが大きくなるにつれ、繊維樹脂界面せん断強度が大きくなるが、特定の引き抜き速度(0.02~0.04mm/sec)では埋め込み速度が変わっても繊維樹脂界面せん断強度は変化しないことを報告している⁵³⁾。カーボンナノチューブをグラフトした炭素繊維と、ポリプロピレンを用いた研究では、カーボンナノチューブをグラフトすることで、炭素繊維とポリプロピレンの濡れ性が向上し、繊維樹脂界面強度が53%向上したことをマイクロドロップレット試験により明らかにしている⁵⁴⁾。

1. 2. 1で述べたように、繊維樹脂界面せん断強度を発現する因子として、繊維と樹脂の間の化学的結合と、樹脂が繊維を締め付ける力等による物理的結合が挙げられる。

繊維樹脂界面せん断強度の化学結合は、主に強化繊維のサイジング剤と、熱可塑性樹脂の骨格および末端基との共有結合や水素結合等であると考えられている⁵⁵⁾。繊維樹脂界面せん断強度の化学結合に関しての研究としては、炭素繊維表面への酸化処理により酸素含有官能基を付与することで、ポリカーボネート樹脂との化学結合が促進され、マイクロドロップレット試験により、繊維樹脂界面せん断強度が向上したことが報告されている⁵⁶⁾。

繊維樹脂界面強度の物理結合は、熱可塑性樹脂が冷却される際の結晶化に伴う体積変化により、強化繊維を締め付ける力や、アンカー効果により生じると考えられている^{30), 57)}。繊維樹脂界面強度の物理結合に関しては、ポリアミドと炭素繊維を用いて、試験片の吸水および試験温度が繊維樹脂界面せん断強度に与える影響を、単繊維引き抜き試験により確認する研究がなされており、ポリアミドが吸水する、または高温になることにより膨張し、炭素繊維を締め付けている物理的な結合が弱まることにより、繊維樹脂界面せん断強度が低下することが報告されている^{58), 59)}。また、炭素繊維と poly (phthalazinone ether ketone) (PPEK) を用いて試験片作製温度の影響を確認している研究では、炭素繊維と PPEK の繊維樹脂界面せん断強度の80%は樹脂の残留応力により、繊維を締め付ける力であることが報告されている⁶⁰⁾。また、炭素繊維表面を化学蒸着によりカーボンナノチューブで修飾することで、表面積が大きくなり、アンカー効果が増大することにより繊維樹脂界面強度が向上することも報告されている^{58), 61), 62)}。

これらの研究では、繊維樹脂界面せん断強度に関する報告はされているものの、いずれの試験においても、化学的結合と物理的結合を切り分けて評価はされておらず、どちらの結合が繊維樹脂界面せん断強度試験で得られる強度において支配的な要因となっているかは明らかにされていない。また、繊維樹脂界面における化学的結合と物理的結合がFRTPの機械的特性に及ぼす影響は明らかにされていない。そのため、FRTPの繊維樹脂界面設計時に化学的結合と物理的結合のどちらを向上させるべきかを決定することが困難であった。本

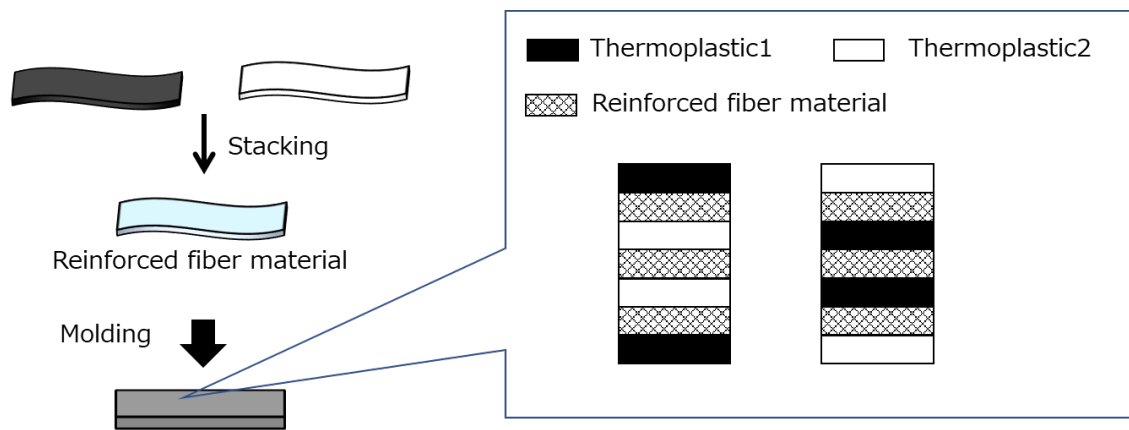
研究では単繊維引抜き試験片作製時の冷却速度、単繊維引抜き試験時の試験温度を変えることで、界面における物理的結合と化学的結合を分離する方法を考案し、物理的結合と化学的結合のそれぞれが単繊維引抜き試験に及ぼす影響について明らかにした。また、ガラス板とポリアミド樹脂棒を用いたスタッドプル試験により、物理的結合の影響が比較的小さな条件下を模擬した実験を実施することでの化学結合の評価が出来る方法を開発した。また、サイジング剤が塗布されたガラス繊維と、サイジング剤を除去することで、化学的結合を積極的に付与していないガラス繊維および、複数のポリアミド樹脂を用いて繊維樹脂界面せん断強度と FRTP の機械的特性を評価し、それぞれを比較する手法を考案し、繊維樹脂界面における物理的結合と化学的結合のそれぞれが、FRTP の機械的特性に及ぼす影響を評価する手法を開発した。

1. 2. 3 マトリックスハイブリッド FRTP の課題

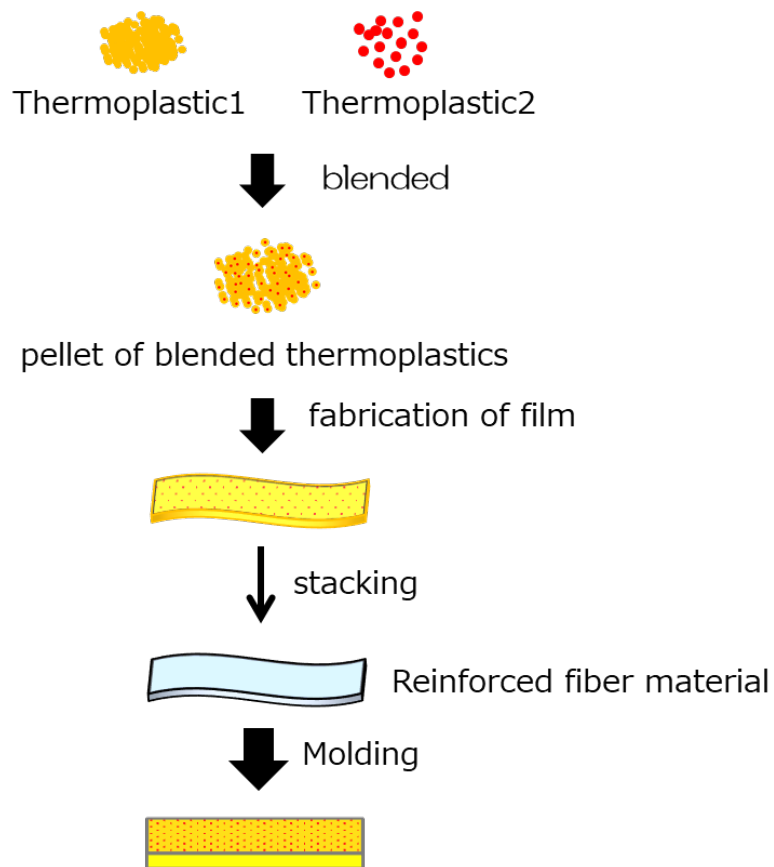
これまで研究が行われてきた FRTP のほとんどは単一の熱可塑性樹脂を用いており、その中でも、ポリプロピレンとポリアミドが頻繁に用いられている⁷⁸⁾。ポリプロピレンを用いた場合は、優れた衝撃特性や耐吸水特性、耐薬品性等のメリットがあり、ポリアミドを用いた場合は、引張や曲げといった機械的特性や耐熱性に優れている。その一方、ポリプロピレンを用いた場合では、繊維樹脂界面における化学的結合の寄与は少なく、ガラス繊維との接着性が弱いことから、引張や曲げといった機械的特性が低く、ポリアミドを用いた場合では、耐吸水特性やコストの面に課題がある。このように単一の熱可塑性樹脂を用いた FRTP では、優れた特性を有する一方で、短所も有することが一般的である。

マトリックスハイブリッド FRTP は、複数種類の熱可塑性樹脂を含む FRTP であり、上記のような単一の FRTP の欠点を補いながら、各熱可塑性樹脂の長所を生かした設計が可能となる⁶³⁾。Fig. 1.8 に積層型およびブレンド型マトリックスハイブリッド FRTP の模式図を示す。マトリックスハイブリッド FRTP には、積層の際に層ごとに異なる熱可塑性樹脂を使用することで作製する積層型の方法や、あらかじめブレンドした熱可塑性樹脂をマトリックスとして使用するブレンド型の方法がある。

積層型マトリックスハイブリッドの報告では、高強度を発現できるエポキシ樹脂と、優れた衝撃特性を発現できるエラストマー樹脂を用いた研究がある。この研究では、エラストマー樹脂の層の数を増やすことで、エポキシ樹脂単一で用いた場合よりも高い衝撃吸収エネルギーを示し、衝撃後の圧縮試験で得られた残留圧縮強度はエポキシ樹脂単一で用いた場合と同等の値を示すと報告がされている^{64), 65)}。



(a)



(b)

Fig. 1.8 (a) Schematic drawing of stacked matrix hybrid FRTP, (b) Schematic drawing of blended matrix hybrid FRTP.

ブレンド型マトリックスハイブリッド FRTP の報告は以下のようなものがある。炭素繊維とポリアミド、ポリプロピレンを用いた研究では、炭素繊維強化ポリアミドにポリプロピレンを 30 %含有したものは、ポリアミドのみの CFRTP より吸水率や寸法変化が低い値を示すことや、引張強度や弾性率が高い値を示すことが報告されている⁶⁶⁾。また、エポキシ樹脂とポリエーテルスルホン、アクリロニトリルブタジエンラバー、炭素短繊維を用いた研究においては、曲げ特性が繊維充填量およびラバー添加量により制御できると報告されている⁶⁷⁾。アクリル樹脂とガラス繊維の FRTP の例では、アクリル樹脂にポリブチルアクリレートを中心とするトリブロックコポリマーを添加することで、衝撃特性が 24%向上することが報告されている⁶⁸⁾。

上述のようにマトリックスハイブリッド FRP や FRTP は単一の樹脂を用いた場合に比べて、優れた物性を発現していることが報告されている。しかしながらこれまで、積層型、ブレンド型いずれにおいても熱硬化性樹脂を用いたマトリックスハイブリッド FRP の研究が主体であり、熱可塑性樹脂のハイブリッドの研究は十分になされていない。また、いずれの研究においてもマトリックスハイブリッド FRTP の繊維樹脂界面に関わる研究は詳細にはされておらず、強度をはじめとする物性は成り行きで発現しているに過ぎなかった。本研究は、積層型、ブレンド型の各 FRTP それぞれについて繊維樹脂界面に着目した。積層型マトリックスハイブリッド FRTP については、連続強化繊維としてガラス繊維織物、マトリックス樹脂としてガラス繊維と繊維樹脂界面強度に優れるポリアミドおよびガラス繊維と繊維樹脂界面強度に劣るポリプロピレンを用いて、各樹脂を層ごとに配置した材料を開発し、各層の繊維樹脂界面せん断強度が、FRTP の物性に及ぼす影響を明らかにした。ブレンド型の FRTP については、複数種類のポリアミドをブレンドした樹脂を用いて、繊維樹脂界面近傍に集まる樹脂と繊維樹脂界面強度の関係を結び付ける方法を考案することで、繊維樹脂界面近傍の樹脂分布が繊維樹脂界面せん断強度に及ぼす影響を明らかにした。

1. 2. 4 FRTP のプレス射出ハイブリッド成形の課題

FRTP を実際に部品形状に成形する際には、FRTP に含まれる熱可塑性樹脂を予め加熱溶解させ（プレヒート）、金型内でプレス成形するとともに、その表面に熱可塑性樹脂の射出成形により、リブやフランジを付与するプレス射出ハイブリッド成形が一般的に用いられている⁶⁹⁾⁻⁷²⁾。Fig. 1.9 にプレス射出ハイブリッド成形の概要を示す。プレス射出ハイブリッド成形では複雑形状を形作ることが可能であることに加え、リブ等を付与できるため、強度剛性が向上し、より軽量化効果が期待できる^{73), 78)}。Fig. 1.10 に熱可塑性樹脂にポリアミド 6, 強化繊維にガラス繊維織物を用いた板厚 2mm の FRTP に、射出樹脂としてポリアミド 6 6 を用いたプレス射出ハイブリッド成形を行った研究でのプレス射出ハイブリッド成形品を示す。この研究では、Fig. 1.10 のように格子状に 25mm 程度のリブを立てた成形品を

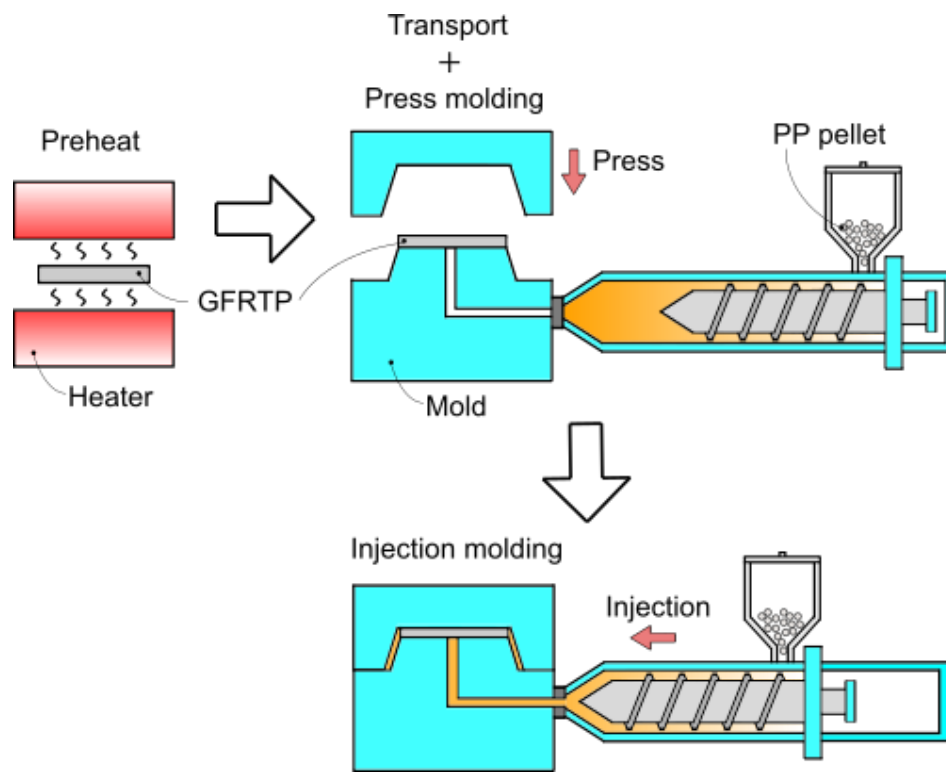


Fig. 1.9 Schematic drawing of press and injection hybrid molding.

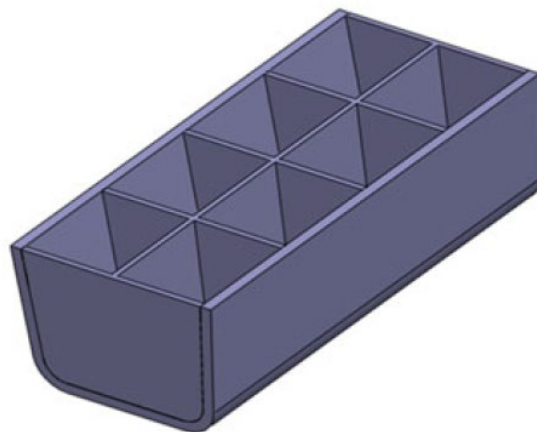


Fig. 1.10 Press and injection hybrid molding product⁷⁴.

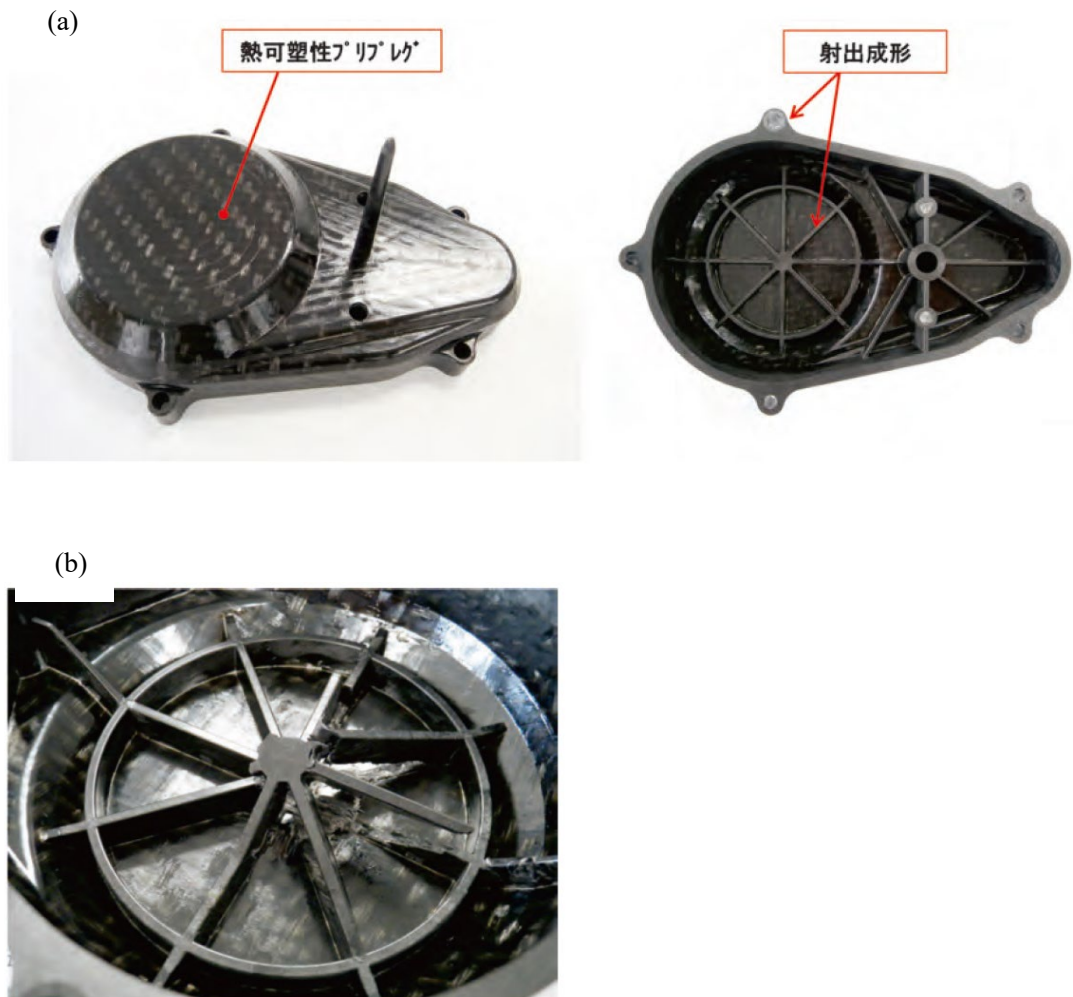


Fig. 1.11 (a) Motorcycle scooter cover molding, (b) Molding after testing⁷⁵.

用いて、プレヒートの温度により、射出樹脂と FRTP との接合界面強度が変わり、曲げ剛性も大きく影響をうけることを報告している⁷⁴。Fig. 1.11 にポリアミド 6 と炭素繊維からなる FRTP を用いてプレス射出ハイブリッド成形を行った研究における、成形品および、圧縮試験後の試験片の写真を示す。この研究では Fig. 1.11(a)に示すような二輪車用スクーターカバーを成形しており、成形品平面部の圧縮によりリブを付加することでの剛性が約 4 倍に向上することを明らかにしている。しかし Fig. 1.11(b)に示すように、リブを付加した際には、FRTP と射出樹脂との接合界面で剥離が生じており、接合界面強度の向上が重要であると述べられている⁷⁵。

このように、プレス射出ハイブリッド成形において、FRTP と射出樹脂の接合界面強度は部材全体の物性に及ぼす影響が大きく^{76), 77)}、この接合界面強度をいかに向上させるかがプ

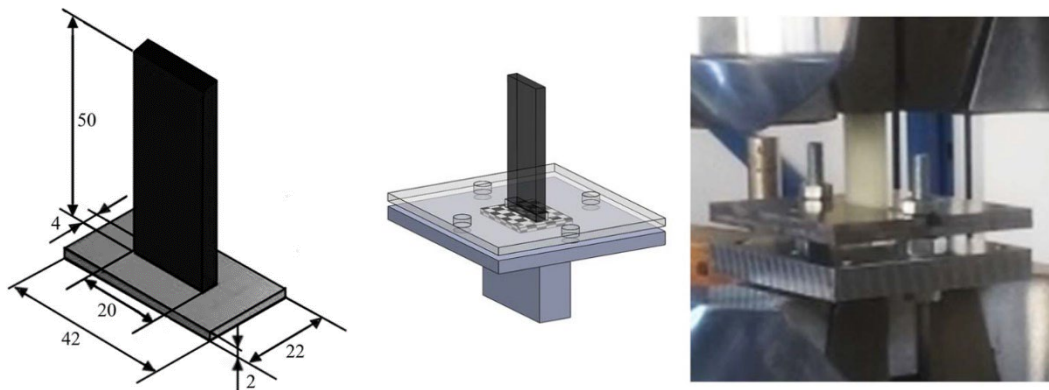


Fig. 1.12 Design of the T-joint specimen and tensile test at rib roots⁷⁹.

レス射出ハイブリッド成形における最大の課題の一つであると言える。これまで、FRTP と射出樹脂の接合界面強度向上については、プレス射出ハイブリッド成形条件や FRTP の工夫することで試みられてきた。

プレス射出ハイブリッド成形条件としては、プレヒート条件や、熔融温度、プレス圧力、成形温度等について研究されている。プレヒート条件についての研究では、FRTP と射出樹脂の接合界面強度を、リブ引きはがし試験により測定しており、接合界面強度は、プレヒート後の FRTP の表面温度に大きく影響されることを明らかにしている⁷⁸⁾。熔融温度とプレス圧力が及ぼす影響についての研究では、T字型試験片を作製して、FRTP と射出樹脂の接合界面強度を確認している。Fig. 1.12 にT字型試験片の模式図を示す。この研究では、熔融温度とプレス圧力が高いと、熱可塑性樹脂同士の接触・拡散が向上し、接合界面強度が向上する一方で、成形時の温度が高すぎると、残留応力が大きくなり、接合界面強度が低下することを報告している⁷⁹⁾。プレス射出ハイブリッド成形温度やプレヒート温度が接合界面強度に及ぼす影響をT字型試験片の引張試験で確かめている論文では、成形時の温度やプレヒートの温度が高いほど、FRTP に含まれている連続強化繊維がリブに侵入する高さが高くなり、接合界面強度が大きくなることを報告している⁸⁰⁾⁻⁸²⁾。

プレス射出ハイブリッド成形における FRTP の工夫についての研究としては、例えば、ポリプロピレンと炭素繊維の FRTP と射出樹脂との界面にポリプロピレンとカーボンナノチューブからなるフィルムを挿入し、プレス射出ハイブリッド成形を実施している論文が報告されており、カーボンナノチューブを加えることで炭素繊維表面の表面積が大きくなり、1wt%の添加で接合界面強度が約 52%向上することが明らかにされている⁷⁷⁾。また、FRTP の表面に抄紙型中間素材を供給することで、強化繊維が射出樹脂のリブに入り込み、接合強度を向上させる研究もなされている。Fig. 1.13 に、FRTP 表面に抄紙中間材を配置した場合に強化繊維がリブに入り込む様子を示す。Fig. 1.13 に示す通り、抄紙型中間材の積層枚数が多いほど、強化繊維がリブ部へ侵入する高さが高くなり、それに伴い接合界面強度

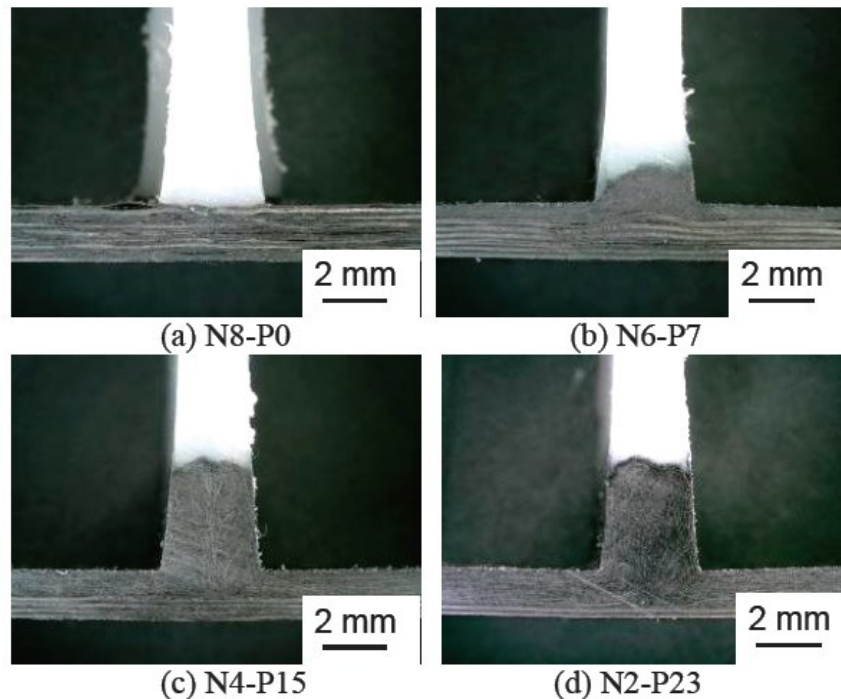


Fig. 1.13 Cross section of rib root of T shape specimen.

が高くなる⁸³⁾. FRTPの表面材にスリット材を用いてプレス射出ハイブリッド成形を行い、界面接合強度を測定している研究では、スリット材の積層枚数が多いほど強化繊維がリブへ入り込む高さが高くなり、接合強度が大きくなることを報告している^{84), 85)}.

しかしながらいずれにおいても、FRTPと射出樹脂との接合界面に着目しており、FRTPの繊維樹脂界面強度が、FRTPの表面と射出成形部の界面に及ぼす影響は議論されてこなかった。本研究では、FRTPの繊維樹脂界面せん断強度と、FRTPと射出樹脂の接合界面強度の関係を検証する手法を考案した。具体的には、連続強化繊維としてガラス繊維、マトリックス樹脂としてガラス繊維との繊維樹脂界面強度が高いポリアミド、ガラス繊維との繊維樹脂界面強度が低いポリプロピレンを用いた積層型FRTPと、ポリプロピレンを射出樹脂に用いたプレス射出ハイブリッド成形を実施し、T字型試験片によるリブ根元引張試験を行った。これにより、積層型マトリックスハイブリッドFRTPの各層の繊維樹脂界面せん断強度の大小がFRTPと射出樹脂の接合界面強度に及ぼす影響を明らかにした。

1. 3 本論文の構成

本論文の構成は以下のようなになる。第1章では、FRTP とその繊維樹脂界面評価の課題、およびマトリックスハイブリッド FRTP とプレス射出ハイブリッド成形における繊維樹脂界面の課題について述べた。第2章と第3章、第4章では、繊維樹脂界面強度の評価と繊維樹脂界面せん断強度が FRTP の機械的特性に及ぼす影響の評価を行った。具体的には、第2章では、単繊維引抜き試験片作製時の冷却速度、単繊維引抜き試験時の試験温度が単繊維引抜き試験に及ぼす影響を明らかにすることで、界面における物理的結合と化学的結合を分離し、物理的結合と化学的結合のそれぞれが単繊維引抜き試験に及ぼす影響を評価する手法を開発した。第3章では、ガラス板とポリアミド樹脂棒を用いたスタッドプル試験により、物理的結合を無視した条件下での化学的結合を評価する手法を開発した。第4章では、サイジング剤が塗布されたガラス繊維と、サイジング剤を除去することで、化学的結合を積極的に付与していないガラス繊維および、複数のポリアミド樹脂を用いて繊維樹脂界面せん断強度と FRTP の機械的特性を評価し、繊維樹脂界面における物理的結合と化学的結合のそれぞれが、FRTP の機械的特性に及ぼす影響を評価する手法を開発した。第5章と第6章では、マトリックスハイブリッド FRTP について評価を行った。具体的には、第5章では、層ごとに繊維樹脂界面せん断強度の異なる樹脂を用いた積層型マトリックスハイブリッド FRTP を開発して、各層の繊維樹脂界面せん断強度が FRTP の物性に及ぼす影響を明らかにした。第6章では、ブレンド型の FRTP の繊維樹脂界面近傍に集まる樹脂を観察し、繊維樹脂界面近傍の樹脂分布が繊維樹脂界面せん断強度に及ぼす影響を明らかにした。第7章では、プレス射出ハイブリッド成形において、FRTP の繊維樹脂界面強度が FRTP とリブとの接合強度に及ぼす影響を評価する手法を開発した。具体的には、連続強化繊維としてガラス繊維織物、マトリックス樹脂としてガラス繊維との繊維樹脂界面強度が高いポリアミド樹脂、ガラス繊維との繊維樹脂界面強度が低いポリプロピレン樹脂を用いた積層型マトリックスハイブリッド FRTP を作製し、射出樹脂にポリプロピレン樹脂を用いたプレス射出ハイブリッド成形を行い、T字型試験片によるリブ根元引張試験による FRTP と射出樹脂の接合界面強度測定を行った。

1. 4 参考文献

- 1) https://www.jama.or.jp/operation/ecology/carbon_neutral_data/pdf/CNData_11.pdf
- 2) https://www.mlit.go.jp/report/press/jidosha10_hh_000228.html
- 3) Y. Li, Q. Li and H. Ma, “The voids formation mechanisms and their effects on the mechanical properties of flax fiber reinforced epoxy composites”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol.72, pp.40-48 (2015)
- 4) W. Tan, F. Naya, L. Yang, T. Chang, B. G. Falzon, L. Zhan, J. M. Molina-Aldareguía, C. González and J. Llorca, “The role of interfacial properties on the intralaminar and interlaminar damage behaviour of unidirectional composite laminates: Experimental characterization and multiscale modelling”, *Composites Part B: Engineering*, Vol.138, pp.206-221 (2018)
- 5) T. Hayashi, T. Kobayashi and J. Takahashi, “Quantification of the void content of composite materials using soft X-ray transmittance”, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, Vol.30, No.11, pp.1522-1540 (2016)
- 6) M. P. M. Dicker, P. F. Duckworth, A. B. Baker, G. Francois, M. K. Hazzard and P. M. Weaver, “Green composites: A review of material attributes and complementary applications”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol.56, pp.280-289 (2014)
- 7) M. Mehdikhani, L. Gorbatikh, I. Verpoest and S. V. Lomov, “Voids in fiber-reinforced polymer composites: A review on their formation, characteristics, and effects on mechanical performance”, *Journal of Composite Materials*, Vol.53, No.12, pp.1579-1669 (2018)
- 8) A. Saleem, L. Medina, M. Skrifvars and L. Berglin, “Hybrid polymer composites of bio-based bast fibers with glass, carbon and basalt fibers for automotive applications”, *molecules*, Vol.25, 4933 (2020)
- 9) I. E. Uflyand, T. F. Irzhak and V. I. Irzhak, “Formation of fiber composites with an epoxy matrix: state-of-the-art and future development”, *Materials and Manufacturing Processes*, Vol.37, pp.723-747 (2022)
- 10) J. Aravind, K. E. R. Roy, M. S. Kasthoori and A. J. K. Nath, “Enhancement of fracture toughness and reduced brittle characteristics of modified CFRP composites by incorporating synergism effect between PC/ABS blend with DGEBA resin systems”, *Polymer-Plastics Technology and Materials*, Vol.61, No.17, pp.1845-1856 (2022)
- 11) K. Mayandi, N. Rajini, N. Ayrilmis, M.P. I. Devi, S. Siengchin, F. Mohammad and H. A. Al-Lohedan, “An overview of endurance and ageing performance under various

- environmental conditions of hybrid polymer composites”, *Journal of Material Research and Technology*, Vol.9, No.6, pp.15962-15988 (2020)
- 12) M. Akonda, H. EL-Dessouky, C. Lawrence and B. Weager, “A novel non-crimped thermoplastic fabric prepreg from waste carbon and polyester fibres”, *Journal of Composite Materials*, Vol.48, No.7, pp.843-851 (2014)
 - 13) A. R. Offringa, “Thermoplastic composites-rapid processing applications”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol.27A, pp.329-336 (1996)
 - 14) M. H. Ameer, Y. Nawab, Z. Ali, A. Imad and S. Ahmad “Development and characterization of jute/polypropylene composite by using comingled nonwoven structures”, *The Journal of The Textile Institute*, Vol.110, No.11, pp.1652-1659 (2019)
 - 15) L. Fu, M. Zhang, Z. Zhai and F. Jiang, “The influence of preheating temperature on the mechanical properties of injection-overmolded hybrid glass fiber reinforced thermoplastic composites”, *Polymer Testing*, Vol.105, 107425 (2022)
 - 16) Y. Yabuya, S. Morisawa and E. Akada, “Formability of hybrid molding using fiber reinforced thermoplastic sheet and resin pellet”, *Mie Prefectural Industrial Research Institute*, No.42, pp.44-49 (2018)
 - 17) A.M. Harte and J.F. Mc Namara, “Overinjection of thermoplastic composites I. Processing and testing of components”, *Journal of Materials Processing Technology*, Vol.182, pp.12-20 (2007)
 - 18) A.C. Long, C.E. Wilks and C.D. Rudd, “Experimental characterisation of the consolidation of a commingled glass/polypropylene composite”, *Composites Science and Technology*, Vol.61, pp.1591-1603 (2001)
 - 19) K. Tanaka, K. Ohno and T. Katayama, “Effects of PP modification and processing time on fiber/matrix interfacial strength for carbon fiber reinforced polypropylene”, *High Performance and Optimum Design of Structures and Materials II*, Vol.166, pp.329-334 (2016)
 - 20) R. Schledjewski and M. Latrille, “Processing of unidirectional fiber reinforced tapes—fundamentals on the way to a process simulation tool (ProSimFRT)”, *Composites Science and Technology*, Vol.63, pp.2111-2118 (2003)
 - 21) K. van Rijswijk and H.E.N. Bersee, “Reactive processing of textile fiber-reinforced thermoplastic composites”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol.38, pp.666-681 (2007)
 - 22) M. Nishi and S. Hayashi, “Simulation technology for press forming of thermoplastic CFRP”, *Bulletin of JSTP*, Vol.1, No.7, pp.483-487 (2018)

- 23) W. Jiang, Z. Huang, Y. Wang, B. Zheng and H. Zhou, “voids formation and their effects on mechanical properties in thermoformed carbon fiber fabric reinforced composites”, *Polymer Composite*, Vol.40, pp.1094-1102 (2019)
- 24) D. Saenz-Castillo, M.I. Martín, S. Calvo, F. Rodriguez-Lence and A. Güemes, “Effect of processing parameters and void content on mechanical properties and NDI of thermoplastic composites”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol.121, pp.308-320 (2019)
- 25) H. Awais, Y. Nawab, A. Amjad, A. Anjang, H. M. Akil and M. S. Z. Abidin “Effect of comingling techniques on mechanical properties of natural fibre reinforced cross-ply thermoplastic composites”, *Composites Part B: Engineering*, Vol.177, 107279 (2019)
- 26) J. W. Kim and J. S. Lee, “The effect of the melt viscosity and impregnation of a film on the mechanical properties of thermoplastic composites”, *materials*, Vol.9, No.6, pp.448-462 (2016)
- 27) W. Tan, B. G. Falzon, L. N. S. Chiu and M. Price, “Predicting low velocity impact damage and Compression-After-Impact (CAI) behaviour of composite laminates”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol.71, pp.212-226 (2015)
- 28) M. A. Valverde, R. Kupfer, T. Wollmann, L. F. Kawashita, M. Gude and S. R. Hallett, “Influence of component design on features and properties in thermoplastic overmoulded composites”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* Vol.132, 105823 (2020)
- 29) https://lanxess.co.jp/uploads/tx_lanxessmatrix/2016-j00002jf.pdf
- 30) Q. Wu, M. Li, Y. Gu, Y. Li and Z. Zhang, “Nano-analysis on the structure and chemical composition of the interphase region in carbon fiber composite”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol.56, pp.143-149 (2014)
- 31) W. Zhao, R. P. Singh and C. S. Korach, “Effects of environmental degradation on near-fiber nanomechanical properties of carbon fiber epoxy composites”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol.40, pp.675-678 (2009)
- 32) J. K. Kim and A. Hodzic, “Nanoscale characterisation of thickness and properties of interphase in polymer matrix composites”, *The Journal of Adhesion*, Vol.79, pp.383-414 (2003)
- 33) L. T. Drzal and M. Madhukar, “Fibre-matrix adhesion and its relationship to composite mechanical properties”, *Journal of Materials Science*, Vol.28, pp.569-610 (1993)
- 34) A. Afaghi-Khatibia and Y.-W. Mai, “Characterisation of fibre/matrix interfacial degradation under cyclic fatigue loading using dynamic mechanical analysis”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol.33, pp.1585-1592 (2002)

- 35) L.-G. Tang and J. L. Kardos, "A review of methods for improving the interfacial adhesion between carbon fiber and polymer matrix", *Polymer Composites* February, Vol.18, No.1, pp.100-113 (1997)
- 36) S.-L. Gao, E. Mader and S. F. Zhandarov, "Carbon fibers and composites with epoxy resins: Topography, fractography and interphases", *Carbon*, Vol.42, pp.515-529 (2004)
- 37) F. Teklal, A. Djebbar, S. Allaoui, G. Hivet, Y. Joliff and B. Kacimi, "A review of analytical models to describe pull-out behavior – Fiber/matrix adhesion", *Composite Structures*, Vol.201, pp.791-815 (2018)
- 38) J. Li and X. H. Sheng, "Surface oxidation of carbon fibre on tribological properties of PEEK composites", *Materials Science and Technology*, Vol.25, No.8, pp.1051-1056 (2009)
- 39) X. Zhang, X. Fan, C. Yan, H. Li, Y. Zhu, X. Li, and L. Yu, "Interfacial microstructure and properties of carbon fiber composites modified with graphene oxide", *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol.4, pp.1543-1552 (2012)
- 40) Y. Liu, X. Zhang, C. Song, Y. Zhang, Y. Fang, B. Yang, X. Wang, "An effective surface modification of carbon fiber for improving the interfacial adhesion of polypropylene composites", *Materials and Design*, Vol.88, pp.810-819 (2015)
- 41) J.-K. Kim and Y.-W. Mai, "engineered interfaces in fiber reinforced composites", *Materials Today*, Vol.2, No.1, pp.22 (1999)
- 42) P. K. Gangineni, B. N. V. S. G. Gupta, S. Patnaik, R. K. Prusty, B. C. Ray, "Recent advancements in interface engineering of carbon fiber reinforced polymer composites and their durability studies at different service temperatures", *Polymer Composites*, Vol.43, pp.4126-4164 (2022)
- 43) A. D. Leon, M. Tank and R. Sweat, "A scalable fiber bundle pullout manufacturing method for data-driven interfacial shear strength measurements of micro and nanomaterials", *Composites Science and Technology*, Vol.222, 109375 (2022)
- 44) J. Koyanagi, H. Hatta, M. Kotani and H. Kawada, "A comprehensive model for determining tensile strengths of various unidirectional composites", *Journal of Composite Materials*, Vol.43, No.18, pp.1901-1914 (2009)
- 45) L. Yang and J.L. Thomason, "Interface strength in glass fibre–polypropylene measured using the fibre pull-out and microbond methods", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol.41, pp.1077-1083 (2010)
- 46) A. Pearson, W. Liao, Y. Kazemi, M. Duncan, E. Slingerland, A. Kakroodi, M. Heydrich, A. Hammami and H. E. Naguib, "Fiber-matrix adhesion between high-density polyethylene and carbon fiber", *Polymer Testing*, Vol.105, 107423 (2022)

- 47) L. Yang and J.L. Thomason, "Development and application of micromechanical techniques for characterising interfacial shear strength in fibre-thermoplastic composites", *Polymer Testing*, Vol.31, pp.895-903 (2012)
- 48) Y. Hou and T. Sun, "An improved method to make the microdroplet single fiber composite specimen for determining the interfacial shear strength", *Journal of Materials Science*, Vol.47, pp.4775-4778 (2012)
- 49) S. Zhandarov, Y. Gorbatkina and E. Mader, "Adhesion pressure as a criterion for interfacial failure in fibrous microcomposites and its determination using a microbond test", *Composites Science and Technology*, Vol.66, pp.2610-2628 (2006)
- 50) J. Li and F. F. Sun, "The effect of nitric acid oxidization treatment on the interface of carbon fiber-reinforced thermoplastic polystyrene composite", *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, Vol.48, pp.711-715 (2009)
- 51) K. Tanaka, K. Ohno and T. Katayama, "Effects of PP modification and processing time on fiber/matrix interfacial strength for carbon fiber reinforced polypropylene", *Transactions on The Built Environment*, Vol.166, pp.329-334 (2017)
- 52) A. Bismarck, M. Pfaffernoschke, J. Springer and E. Schulz, "polystyrene-grafted carbon fibers: surface properties and adhesion to polystyrene", *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, Vol.18, pp.307-331 (2005)
- 53) B. Liu, Z. Liu, X. Wang, G. Zhang, S. Long and J. Yang, "Interfacial shear strength of carbon fiber reinforced polyphenylene sulfide measured by the microbond test", *Polymer Testing*, Vol.32, pp.724-730 (2013)
- 54) J. Wang, D. B. Anthony, C. A. Fuentes, H. G. D. Luca, D. Zhang, A. Bismarck, A. W. V. Vuure, M. S. P. Shaffer and D. Seveno, "Wettability of carbon nanotube-grafted carbon fibers and their interfacial properties in polypropylene thermoplastic composite", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol.159, 106993 (2022)
- 55) M. Ishino, "glass fiber for engineering plastic", Vol.64, No.10, pp.336-341 (2008)
- 56) A. Bismarck, M.E. Kumru, B. Song, J. Springer, E. Moos and J. Karger-Kocsis, "Study on surface and mechanical fiber characteristics and their effect on the adhesion properties to a polycarbonate matrix tuned by anodic carbon fiber oxidation", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol.30, pp.1351-1366 (1999)
- 57) M. R. Piggott, "Why interface testing by single-fibre methods can be misleading", *Composites Science and Technology*, Vol.57, pp.965-974 (1997)
- 58) K. Tanaka, S. Okuda, Y. Hinoue and T. Katayama, "Effects of water absorption on the fiber-matrix interfacial shear strength of carbon nanotube-grafted carbon fiber reinforced polyamide resin", *Journal of Composites Science*, Vol.3, No.1, pp.4-12 (2019)

- 59) K. Tanaka, N. Hosoo, T. Katayama, Y. Noguchi and K. Izui, "Effect of temperature on the fiber/matrix interfacial strength of carbon fiber reinforced polyamide model composites", Vol.3, No.6, pp.16-23 (2016)
- 60) L. Wenbo, Z. Shu, H. Lifeng, J. Weicheng, Y. Fan, L. Xiaofei and W. Rongguo, "Interfacial shear strength in carbon fiber-reinforced poly (phthalazinone ether ketone) composites", Polymer Composites, Vol.34, No.11, pp.1921-1926 (2013)
- 61) K. Tanaka, Y. Hinoue, Y. Okumura and T. Katayama, "Effect of the CNT growth temperature on the tensile strength of carbon fiber", Transactions on Engineering Sciences, Vol.116, pp.273-279 (2017)
- 62) H. Qian, A. Bismarck, E. S. Greenhalgh, G. Kalinka and M. S. P. Shaffer, "Hierarchical Composites Reinforced with Carbon Nanotube Grafted Fibers: The Potential Assessed at the Single Fiber Level", Chemistry of Materials, Vol.20, No.5, pp.1862-1869 (2008)
- 63) M. Bahrami, J. Abenojar and M. Á. Martínez, "Recent progress in hybrid biocomposites: Mechanical properties, water absorption, and flame retardancy", Materials, Vol.13, No. 22, pp.5145-5190 (2020)
- 64) 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, Vol.208, pp.535-545 (2019)
- 65) V. Guna, M. Ilangoan, M.G. Ananthaprasad and N. Reddy, "Hybrid biocomposites", Polymer Composites, Vol.39, pp.30-54 (2018)
- 66) V. Do, H. N. Tran and D. Chun, "Effect of polypropylene on the mechanical properties and water absorption of carbon-fiber-reinforced-polyamide-6/polypropylene composite", Composite Structures, Vol.150, pp.240-245 (2016)
- 67) Y. nishitani and I. Sekiguchi, "Fabrication and physical properties of long and short fiber reinforced ternary blends of epoxy, poly (ether sulfone) and acrylonitrile butadiene rubber", Materials System, Vol.25, pp.53-64 (2007)
- 68) R. Matadi Boumbimba, M. Coulibaly, A. Khabouchi, G. Kinvi-Dossou, N. Bonfoh, P. Gerard, "Glass fibres reinforced acrylic thermoplastic resin-based tri-block copolymers composites: Low velocity impact response at various temperatures", Composite Structures, Vol.160, pp.939-951 (2017)
- 69) A.M. Harte and J.F. Mc Namara, "Use of micromechanical modelling in the material characterization of overinjected thermoplastic composites", Journal of Materials Processing Technology, Vol.173, pp.376-383 (2006)

- 70) W. Hufenbach, A. Langkamp, F. Adam, M. Krahl, A. Hornig, M. Zschoyge and K.H. Modler, "An integral design and manufacturing concept for crash resistant textile and long-fibre reinforced polypropylene structural components", *Procedia Engineering*, Vol.10, pp.2086-2091 (2011)
- 71) A. Liebsch, R. Kupfer, M. Krahl, D. R. Haider, W. Koshukow, M. Gude, "Adhesion studies of thermoplastic fibre-plastic composite hybrid components part 1: thermoplastic-thermoplastic-composites", *Hybrid Materials and Structures*, pp.62-67 (2018)
- 72) R. Giusti and G. Lucchetta, "Modeling the adhesion bonding mechanism in overmolding hybrid structural parts for lightweight applications", *Key Engineering Materials*, Vol.611-612, pp.915-921 (2014)
- 73) L. Fu, M. Zhang, Z. Zhai and F. Jiang, "The influence of preheating temperature on the mechanical properties of injection-overmolded hybrid glass fiber reinforced thermoplastic composites", *Polymer Testing*, Vol.105, 107425 (2022)
- 74) M. Fiorotto and G. Lucchetta, "Experimental investigation of a new hybrid molding process to manufacture high-performance composites", *International Journal of Material Forming*, Vol.6, pp.179-185 (2013)
- 75) S. Asanuma, "Direct injection molding and hybrid molding systems for CFRP molding", *Seikei-Kakou*, Vol.27, No.3, pp.89-93 (2015)
- 76) B. Jiang, L. Fu, M. Zhang, C. Weng and Z. Zhai, "Effect of thermal gradient on interfacial behavior of hybrid fiber reinforced polypropylene composites fabricated by injection overmolding technique", *Polymer Composites*, Vol.41, pp.4067-4073 (2020)
- 77) K. Matsumoto, T. Ishikawa and T. Tanaka, "A novel joining method by using carbon nanotube-based thermoplastic film for injection over-molding process", *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, Vol.38, No.13, pp.616-627 (2019)
- 78) T. Joppich, A. Menrath and F. Henning, "Advanced molds and methods for the fundamental analysis of process induced interface bonding properties of hybrid, thermoplastic composites", *Procedia CIRP*, Vol.66, pp.137-142 (2017)
- 79) R. Giusti and G. Lucchetta, "Analysis of the welding strength in hybrid polypropylene composites as a function of the forming and overmolding parameters", *Polymer Engineering and Science*, Vol.58, No.4, pp.592-600 (2018)
- 80) K. Matsumoto, T. Ishikawa and T. Tanaka, "A novel joining method by using carbon nanotube-based thermoplastic film for injection over-molding process", *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, Vol.38, No.13, pp.616-627 (2019)

- 81) K. Tanaka, R. Noguchi and T. Katayama, "Effects of preheating temperature on the interfacial tensile strength for glass fiber reinforced polypropylene composites made by press and injection hybrid molding", Transactions on The Built Environment, Vol.166, pp.287-296 (2016)
- 82) K. Tanaka, Y. Fujita and T. Katayama, "Press and injection hybrid molding of glass fiber reinforced thermoplastics", Transactions on Engineering Sciences, Vol.90, pp.225-232 (2015)
- 83) K. Tanaka, T. Yamada, T. Katayama, "Evaluation of mechanical property of press and injection hybrid molded CF/PA6 using paper-type intermediate material", Journal of the Society of Materials Science Japan, Vol.67, No.1 pp.114-120 (2018)
- 84) K. Tanaka, Y. Harada, T. Katayama, T. Ishikawa and M. Tomioka, "Press and injection hybrid molding using CF/PP unidirectional slit prepreg and evaluation of bonding strength at rib root", Journal of the Society of Materials Science Japan, Vol.65, No.10 pp.721-726 (2016)
- 85) K. Tanaka, D. Tokura, T. Katayama, T. Ishikawa and M. Tomioka, "Evaluation of mechanical property of press and injection hybrid molded CF/PA6 using cut prepreg sheets", Journal of the Society of Materials Science Japan, Vol.65, No.10, pp.713-720 (2016)

第2章

単繊維引抜き試験によるガラス繊維ポリアミド樹脂界面強度に 及ぼす試験片作製時の冷却速度と試験温度の影響

2. 1 緒言

第1章1. 2. 1節で述べたように、FRTPの界面において接着強度を発現するメカニズムとしては、大きく分けると繊維樹脂間の化学的な結合と樹脂の繊維締め付け力などによる物理的な結合と考えられている。しかしながら、繊維樹脂界面強度を評価した研究において、化学的な結合と物理的な結合のどちらが界面強度において支配的な要因となっているかは明らかにされていない。ガラス繊維強化熱可塑性プラスチック（GFRTTP）においては、ガラス繊維と樹脂の化学結合を形成するために、サイジング剤が用いられており^{1), 2)}、ガラス繊維とポリアミド樹脂を用いた研究では、サイジング剤の有無やサイジング剤の種類を変えることで、ガラス繊維の化学結合が促進され、界面強度が向上する^{3), 4)}ことが報告されていることから、繊維表面のサイジング剤を除去することで、化学的な影響を制御することができると考えられる。また、物理的な結合の中で重要な要素となる樹脂の繊維締め付け力は単繊維引抜き試験片作製時の冷却速度と、単繊維引抜き試験中の温度に影響を受ける⁵⁾と報告されていることから、化学的な結合を付与するサイジング剤を塗布された繊維と、化学的な結合を積極的に付与していないガラス繊維を用いて、試験片作製時の冷却速度と試験中の温度を変化させ評価することで、化学的な結合と物理的な締め付け力を分けて評価できる可能性がある。

本研究では、サイジング剤が塗布されたガラス繊維と、サイジング剤を除去することで、化学結合を積極的に付与していないガラス繊維を用いて、単繊維引抜き試験を実施し、その試験片作製時の冷却速度、単繊維引抜き試験時の試験温度が単繊維引抜き試験に及ぼす影響を明らかにした。これにより、界面における物理的な締め付け力と化学結合を分離し、樹脂の繊維締め付け力と化学結合のそれぞれが単繊維引抜き試験に及ぼす影響について検討することで、単繊維引抜き試験に及ぼす支配的な要因を明らかにした。

2. 2 供試材および実験方法

2. 2. 1 供試材

ガラス繊維には E ガラス (ER1200, 日本電気硝子 (株)) を用いた. 本材料は受け入れの段階で熱可塑性樹脂用のサイジング剤が塗布されている (Sized-GF と称する). 一部の Sized-GF は電気炉により 600 °C で保持時間 3 時間処理することで, サイジング剤を除去したガラス繊維とした (Unsized-GF と称する). マトリックス材料には, ポリアミド 66 樹脂 (PA66, レオナTM, 旭化成 (株), 融点 265 °C) を用いた.

2. 2. 2 樹脂単体の特性測定

冷却速度が PA66 の結晶化度に及ぼす影響について明らかにするため, 10 °C/min, 30 °C/min, 100 °C/min の速度で冷却した樹脂に対して示差走査熱量計 (島津製作所, DSC-60) を用いて昇温速度 20 °C/min で 300 °C まで昇温して, DSC 分析を行った. 得られた融解熱量を完全融解熱量 (188 J/g)⁶⁾ で除した値を結晶化度として算出した.

冷却速度が PA66 の密度に及ぼす影響について明らかにするため, 10 °C/min, 30 °C/min, 100 °C/min の速度で冷却した樹脂に対して乾式自動密度計 (島津製作所, アキュピック II 1340) を用いて密度測定を行った. また, 樹脂の線膨張係数は, 熱機械分析装置 (島津製作所, TMA-60) を用いて求めた. PA66 樹脂ペレットを 5mm×5mm×10mm のブロック状に成形し, 室温から 120°C までの温度上昇に伴う変位から線膨張係数を算出した.

2. 2. 3 単繊維引抜き試験

単繊維引抜き試験の試験片作製概略図を Fig. 2.1 に示す. ガラス繊維束から取り出した単繊維一本をポリエステル製のタブに接着し, ホットプレート上で, 280 °C で溶融させた PA66 に繊維の先端を挿入した後, 空冷することで試験片を作製した.

単繊維引抜き試験は, 電磁力式微小試験機 (マイクロサーボ MMT-11N, ロードセル荷重容量 10 N) を用い, 引張変位速度 1.67×10^{-6} m/s の変位制御下で行った. 単繊維引抜き試験後の繊維表面は, 走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope: SEM, 日本電子, JSM-6390LT) を用いて Fig. 2.2 に示すように観察し, 埋め込み先端からメニスカス部分までの長さである埋め込み長さ l と繊維直径 d を測定した. 界面強度 τ は以下の式 (2) により算出した. ここで, F_{max} は引抜き試験時の最大荷重である.

$$\tau = \frac{F_{max}}{\pi dl} \quad (1)$$

単繊維引抜き試験時の試験温度が界面強度に及ぼす影響を明らかにするため、室温 (25 °C)、80 °C、120 °C の 3 条件で単繊維引抜き試験を行った。高温環境下で単繊維引抜き試験を実施する場合は、Fig. 2.3 に示す概略図のようにホットプレートを試験機のステージに設置し、試験片の温度を制御して実験を行った。

試験片作製時の冷却速度が界面強度に及ぼす影響を明らかにするため、Fig. 2.2 に示したように試験片を作製後、再度 250 °C まで昇温した後、冷却速度を 10 °C/min、30 °C/min、100 °C/min として冷却した試験片も用意した。

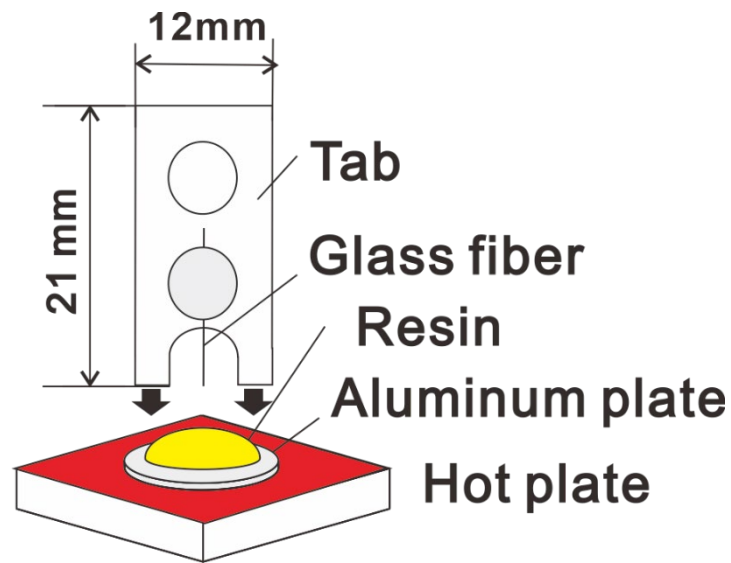


Fig. 2.1 Schematic drawing of fabrication of single fiber pull-out specimen.

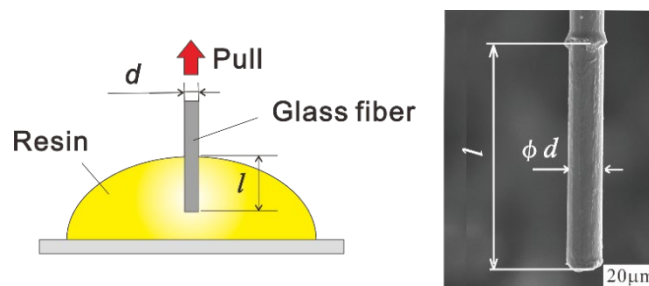


Fig. 2.2 Schematic drawing of fabricating embedded single fiber and SEM image of pulled-out fiber.

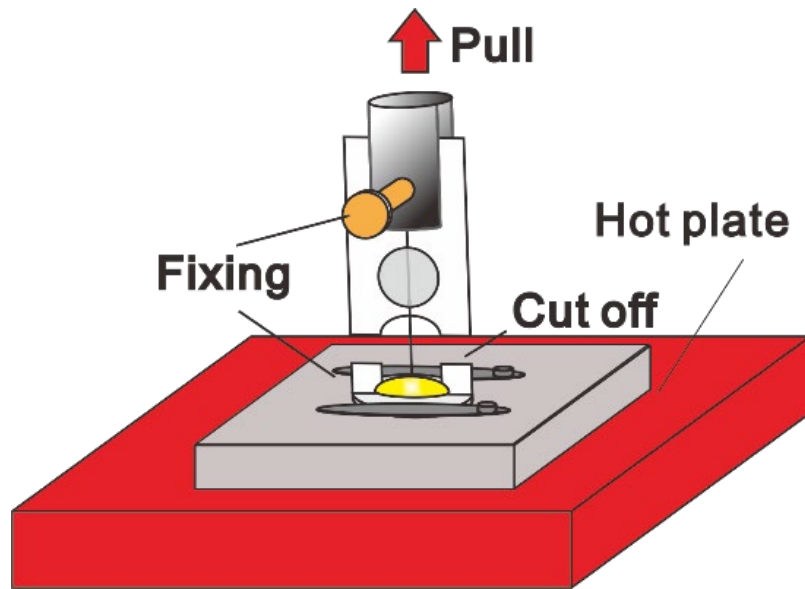


Fig. 2.3 Schematic drawing of single fiber pull-out test at high temperature.

2. 3 実験結果および考察

2. 3. 1 樹脂単体の特性評価

PA66 単体の結晶化度測定結果を Fig. 2.4 に、密度測定結果を Fig. 2.5 に示す。冷却速度が速いほど低い結晶化度を示し、密度は小さい値を示した。ポリプロピレンを用いた研究では、冷却速度を速くすると、結晶化度が低くなる⁷⁾ことが報告されている。

これは、冷却速度が速いほど結晶化する時間が少なく、樹脂の分子鎖が結晶配列をとる前に固定され、非結晶として残るものが多くなる⁸⁾ためである。本研究で用いた PA66 においても、冷却速度が速い条件ほど、結晶化度および密度が低い値を示した。熱機械分析により測定した PA66 樹脂の線膨張係数は、 $90 \pm 5 \times 10^{-6}/K$ であった。

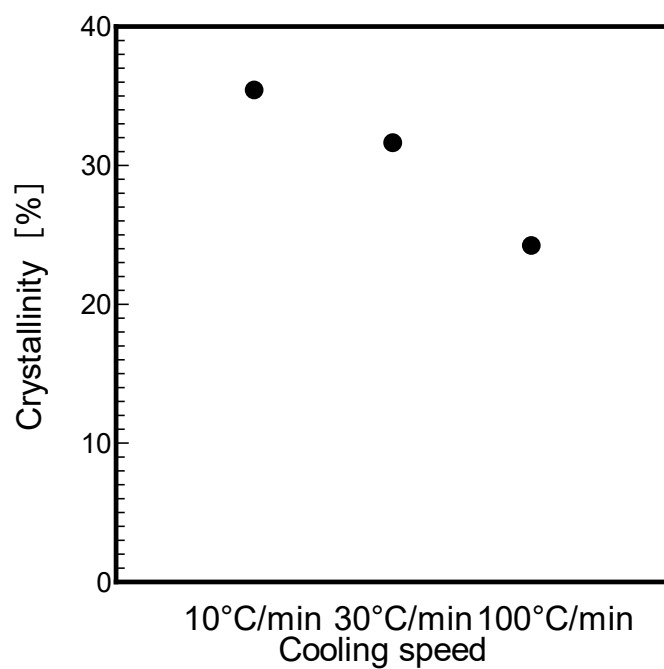


Fig. 2.4 Crystallinity of PA66.

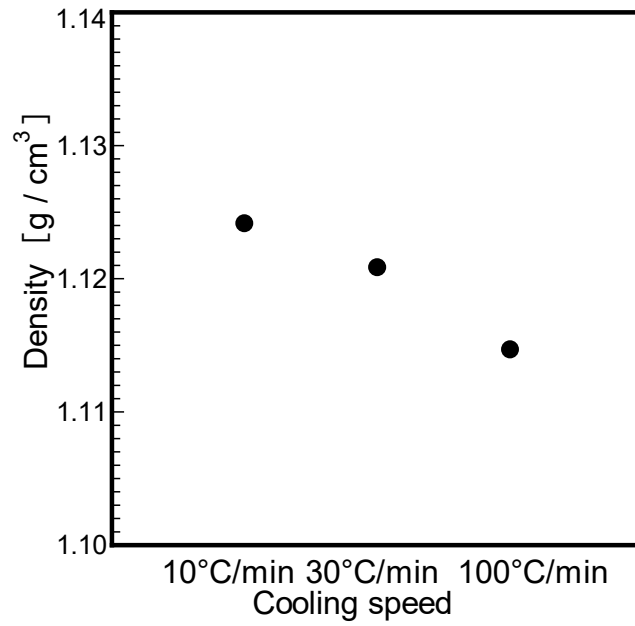


Fig. 2.5 Density of PA66.

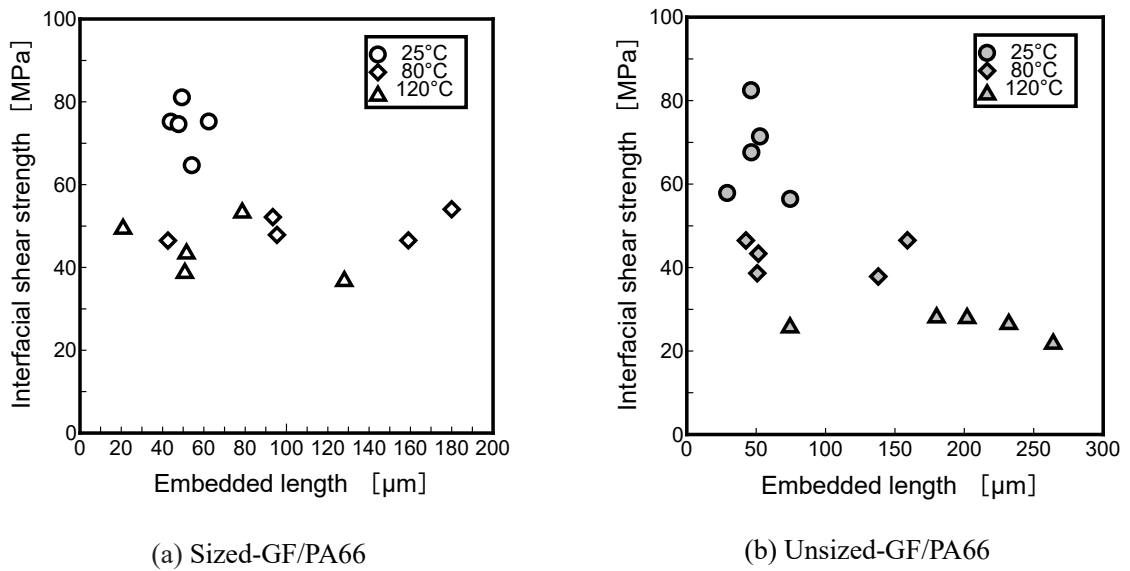


Fig. 2.6 Relationship between embedded fiber length and interfacial shear strength.

2. 3. 2 室温における単繊維引抜き試験

Sized-GF/PA66 と Unsized-GF/PA66 の室温の単繊維引抜き試験における繊維埋め込み長さとの関係を示す。なお、図には、次節で述べる 80 °C、120 °C の試験環境の結果も示している。単繊維引抜き試験での界面強度と埋め込み長さには統一した傾向は現れず、実験を行った範囲の埋め込み長さにおいては、界面強度に及ぼす埋め込み長さの影響は小さかった。

Fig. 2.6 から式 (1) を用いて求めた界面強度を Fig. 2.7 に示す。なお、Fig. 2.7 には、次節で述べる 80 °C、120 °C の試験環境の結果も示している。室温環境において、Sized-GF と Unsized-GF の両者に有意差がないことから、サイジング剤の有無は室温環境下での単繊維引抜き試験における界面強度に影響しないことが分かる。サイジング剤の有無により界面における化学結合は大きく異なると考えられるが、室温環境下での単繊維引抜き試験における界面強度には化学的な結合の影響が表れないことが分かる。

試験片作製時の冷却速度を制御して作製した Sized-GF と PA66 の単繊維引抜き試験片を用いて室温環境下において求めた界面強度を Fig. 2.8 に示す。10 °C/min、30 °C/min の冷却速度で作製した試験片の界面強度には有意差はないものの、100 °C/min の冷却速度で作製した試験片は、これらと比較して低い界面強度を示した。炭素繊維と比容積の異なるポリアミド樹脂を用いた単繊維引抜き試験の研究において、比容積変化が大きい樹脂の試験片では、冷却速度が速い場合での界面強度の低下率が大きく、その原因が比容積変化の大きい樹脂では冷却速度が速くなるにつれて比容積が大きくなり、樹脂の繊維締め付け力が相対的に小さくなるため⁹⁾と報告されている。本研究においても、2. 3. 1 節に示したように冷却速度が速いほど、密度が大きくなる、つまり、比容積が小さくなることで、樹脂の繊維締め付け力が相対的に小さくなり、低い界面強度を示したと考えられる。

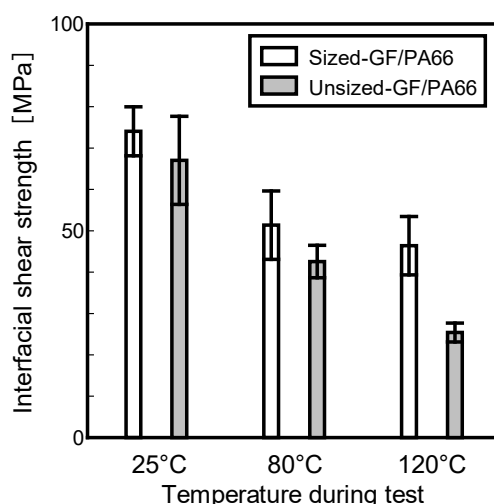


Fig. 2.7 Interfacial shear strength obtained by single fiber pull-out test.
(N = 5, mean ± S. D.)

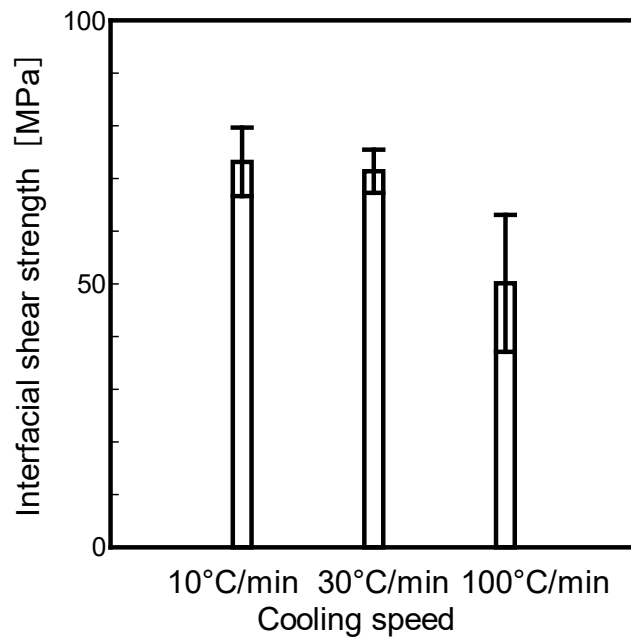


Fig. 2.8 Interfacial shear strength obtained by single fiber pull-out test of Sized-GF/PA66(25°C).
(N = 5, mean ± S. D.)

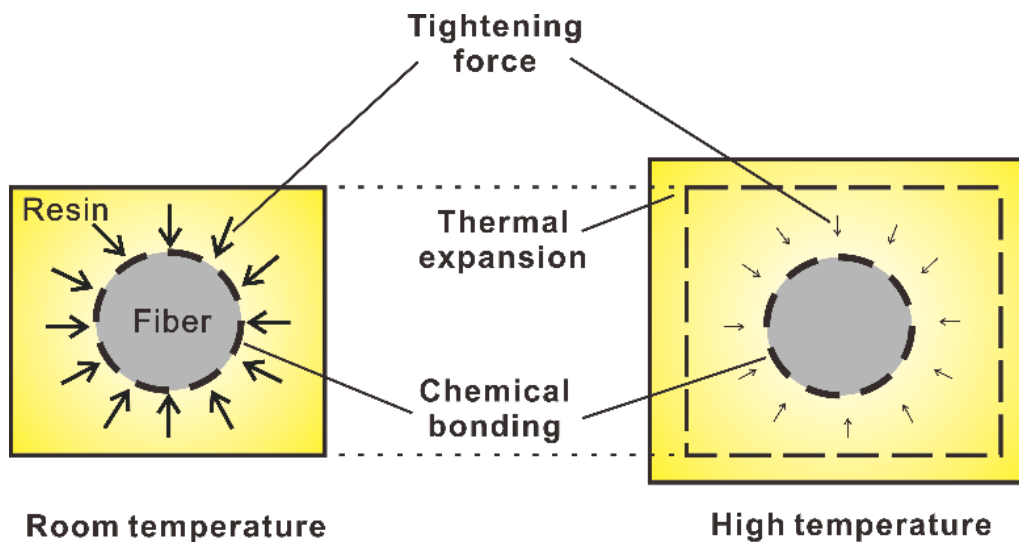


Fig. 2.9 Schematic drawing of decrease in tightening force.

2. 3. 3 繊維樹脂界面強度に及ぼす試験温度とサイジング剤の影響

Sized-GF および Unsized-GF を用いて、80℃、120℃の試験環境で実施した単繊維引抜き試験により求めた界面強度を、先に示した室温の結果と共に Fig. 2.7 に示している。Sized-GF、Unsized-GF とともに、試験温度が高いほど低い界面強度を示した。ポリプロピレンとガラス繊維を用いた積層板の研究において、ガラス転移温度を超える温度環境下での剛性の低下が、樹脂の粘弾性変形の増加による繊維との離れである¹⁰⁾ことや、炭素繊維と線膨張係数の異なる 2 種類のポリアミド樹脂の単繊維引抜き試験において、繊維埋め込み部の樹脂孔の大きさに及ぼす温度の影響を FEM により解析した結果から、高温環境下での界面強度の低下は温度上昇に伴う樹脂の熱膨張による残留応力の緩和である¹¹⁾と報告されている。一般的なガラス繊維の線膨張係数は $5 \times 10^{-6}/K$ ¹²⁾ であり、樹脂の線膨張係数 $90 \pm 5 \times 10^{-6}/K$ と比較して小さい。したがって温度上昇に伴い、繊維と比較して樹脂がより膨張することで、Fig. 2.9 に示すように繊維の樹脂による締め付け力が低下し、低い界面強度を示したと考えられる。

一方、サイジング剤の影響について考えてみると、Fig. 2.7 に示している試験温度が 80℃と 120℃の環境下では Sized-GF を使用した際の界面強度は Unsized-GF を使用した際の界面強度と比較して高い値を示した。サイジング剤に起因したガラス繊維と樹脂の間の化学結合により^{7), 14)}、樹脂が膨張し繊維半径方向への締め付け力が低下した高温環境下においても、界面強度の低下を抑制できたと考えられる。

2. 3. 4 繊維樹脂界面強度に及ぼす試験片作製時の冷却速度とサイジング剤の影響

試験片作製時の冷却速度が 30℃/min と 100℃/min の Unsized-GF を用いて室温(25℃)で行った単繊維引抜き試験により求めた界面強度を、Fig. 2.8 に示した Sized-GF の結果とあわせて Fig. 2.10 に示す。試験片作製時の冷却速度が 30℃/min の条件下では、Sized-GF と Unsized-GF の界面強度に有意差はなかった。室温環境下の、樹脂の繊維半径方向への締め付け力が比較的高い条件下においては化学結合の影響が界面強度に表れないことが分かる。Sized-GF と Unsized-GF のいずれの試験片においても、30℃/min と比べて 100℃/min の条件下の界面強度は低い値を示した。試験片作製時の冷却速度が速い場合、Fig. 2.6 に示したように小さい密度となり、樹脂の収縮が小さくなることから樹脂が繊維半径方向に締め付ける力が小さくなり、界面強度が小さくなったものと考えられる。

一方、試験片作製時の冷却速度が 100℃/min の条件下では、Sized-GF を使用した際の界面強度は Unsized-GF を使用した際の界面強度と比較して高い値を示した。サイジング剤に起因したガラス繊維と樹脂の間の化学結合により^{3), 9)}、樹脂が繊維半径方向に締め付ける力が小さい場合においても高い界面強度を維持できたものである。

以上のことから、高温環境下、あるいは、試験片の冷却速度が速い条件下など、樹脂の繊維締め付け力が低い条件下において、サイジング剤による化学結合の確保が繊維樹脂界面

強度の維持に重要であることが分かる。

また、本研究で実施したように、高温環境下、あるいは、試験片の冷却速度が速い条件下など、樹脂の繊維半径方向への締め付け力が低い条件下において単繊維引抜き試験を実施し、界面強度を評価することで、物理的な結合の影響を比較的抑えた条件下で界面における化学結合の評価が可能であることが分かる。

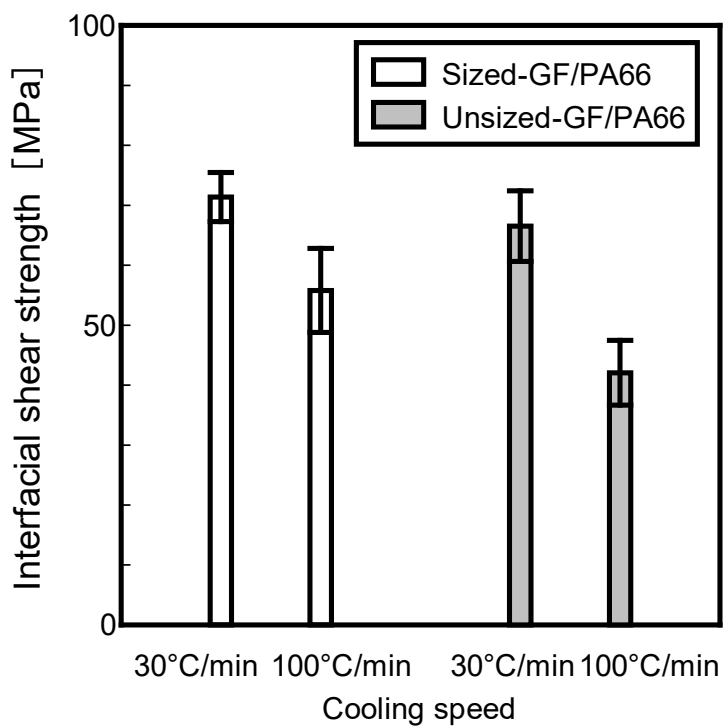


Fig. 2.10 Interfacial shear strength obtained by single fiber pull-out test (25°C).
(N = 5, mean \pm S. D.)

2. 4 結言

本研究では、サイジング剤が塗布されたガラス繊維と、サイジング剤を除去することで化学結合を積極的に付与していないガラス繊維を用いて、単繊維引抜き試験を実施し、その試験片作製時の冷却速度、単繊維引抜き試験時の試験温度が繊維樹脂界面強度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. サイジング剤が塗布されたガラス繊維およびサイジング剤を除去したガラス繊維を用いた 25 °C環境下の単繊維引抜き試験により算出した界面強度に有意差はなく、樹脂の繊維半径方向締め付け力が高い条件下においては化学結合の影響は限定的である。
2. 高温環境下では、サイジング剤の有無にかかわらず、室温環境下と比べて繊維樹脂界面強度は低い値を示すものの、サイジング剤が塗布されたガラス繊維の場合、界面強度の低下率を抑制することができる。
3. 試験片作製時の冷却速度が速い 100 °C/min の条件下では、樹脂の密度は小さい値を示し、サイジング剤の有無にかかわらず冷却速度が遅い場合と比べて低い界面強度を示す。一方、サイジング剤が塗布されたガラス繊維の場合、界面強度の低下率が小さくなる。
4. 高温環境下や試験片の冷却速度が速い条件下など、樹脂の繊維半径方向締め付け力が低い条件下において単繊維引抜き試験を実施し、界面強度を評価することで、物理的な結合の影響を比較的抑えた条件下で界面における化学結合の評価が可能である。

2. 5 参考文献

- 1) R.C. Zhuang, T. Burghardt and E. Mäder, “Study on interfacial adhesion strength of single glass fiber/polypropylene model composites by altering the nature of the surface of sized glass fibers”, *Composites Science and Technology*, Vol.70, pp.1523-1529 (2010)
- 2) Y. Nakanishi and N. Ikuta, “Interphase of FRP and its chemical control”, *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.45, No.12, pp.1307-1315 (1996)
- 3) R. C. Zhuang, J. W. Liu, R. Plonka, Y. X. Huang and E. Mäder, “NaBF₄ as a hygrothermal durability enhancer for glass fiber reinforced polypropylene composite”, *Composites Science and Technology*, Vol.71, pp.1461-1470 (2011)
- 4) K. Noda, M. Otsuji, A. Takahara and T. Kajiyama, “Aggregation structure and molecular motion of (glass fiber/matrix nylon66) interface in short- glass fiber reinforced nylon66 composites”, *Polymer*, Vol.43, pp.4055-4062 (2002)
- 5) M. Nishikawa, S. Goto, M. Hojo and N. Matsuda, “In-situ observation of curing and adhesion process of epoxy resin on a carbon fiber and measurement of resin cure shrinkage using microbond method”, *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol. 67, No4, pp.416-423 (2018)
- 6) E. Chi, M. An, G. Yao, F. Tian and Z. Wang, “The influence of epitaxial crystallization on the mechanical properties of polyamide 66/Reduced graphene oxide nanocomposite injection bar”, *Crystals*, Vol.384, No.7, pp.1-12 (2017)
- 7) R. Nakane, “kessyousei koubunshi no netusyori niyoru hizyuu no hennka”, *The Society of Polymer Science*, Vol.10, No.3, pp.296-299 (1961)
- 8) S. Gao and J. Kim, “Cooling rate influences in carbon fiber/PEEK composites. Part 1. Crystallinity and interface adhesion”, *Composites*, Vol.31, pp.517-530 (2000)
- 9) K. Tanaka, N. Hosoo and T. Katayama, “Effect of temperature on the fiber matrix interfacial properties of carbon fiber reinforced highly heat resistant polyamide resin”, *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.66, No.10, pp.746-751 (2017)
- 10) R. Varatharajan, S.K. Malhotra, L. Vijayaraghavan and R. Krishnamurthy, “Mechanical and machining characteristics of GF/PP and GF/Polyester composites”, *Materials Science and Engineering* Vol.132, pp.134-137 (2006)
- 11) K. Tanaka, N. Hosoo, T. Katayama, Y. Noguchi and K. Izui, “Effect of temperature on the fiber/matrix interfacial strength of carbon fiber reinforced polyamide model composites”, *Mechanical Engineering Journal*, Vol.3, No.6, pp.16-00158 (2016)
- 12) <http://www.centralfiberglass.com/>

第3章

ガラス/ポリアミド樹脂界面強度に及ぼす

化学結合と温度の影響

3. 1 緒言

第1章1. 2. 2節で述べたように、繊維樹脂界面せん断強度を評価する方法として、単繊維引抜き試験やマイクロドロップレット試験が、比較的短い試験片作製時間であることや実験結果の高い再現性などから、多く用いられてきた。また、第一章1. 2. 1節で述べたように、一般的に、繊維樹脂界面せん断強度を発現する因子として、界面における化学結合や樹脂の残留応力により樹脂が繊維を締め付ける力に起因する物理的結合が挙げられる。単繊維引抜き試験片やマイクロドロップレット試験片では、樹脂が繊維を包み込む形状を有していることから樹脂が繊維を締め付ける残留応力が発生し、見かけの界面強度は樹脂の残留応力による締め付け力の影響が大きいと報告されている^{1), 2)}。この締め付け力は前に述べたように試験片作製時や試験環境などの外的環境に影響を受けやすい。以上のように、単繊維引抜き試験やマイクロドロップレット試験において、界面は化学結合だけでなく、外的な影響を受けやすい残留応力の影響をともに受けている状態であるため、界面強度に及ぼす化学結合の影響のみを評価することが困難であった。

本研究では、樹脂が繊維を包み込まない形状で界面強度の評価を行うことで、樹脂の残留応力の影響が小さい状況で、化学結合の影響の評価を試みた。具体的には、ガラス繊維樹脂界面を模擬し、樹脂の残留応力の影響が小さい界面強度の評価方法として、ガラス繊維と似た組成の無アルカリガラス板にアミノシラン処理を施したものと棒状のポリアミド樹脂を用いたスタッドプル試験と引張せん断試験を実施し、界面における化学結合の影響を明らかにした。さらに、ガラス繊維を用いた単繊維引抜き試験の結果とあわせて、試験時の温度が化学結合に与える影響を考察した。

3. 2 供試材および実験方法

3. 2. 1 供試材

スタッドプル試験と引張せん断試験には厚さ 0.7 mm の無アルカリガラス板 (EAGLEXG, アズワン) を用いた. 単繊維引抜き試験に用いるガラス繊維には E ガラス (ER1200, 日本電気硝子 (株)) を用いた. ガラス繊維は受け入れの段階で熱可塑性樹脂用のサイジング剤が塗布されている. ガラスの表面処理剤として, シランカップリング剤であるアミノプロピルトリエトキシシラン (A0439, 東京化成) を用いた. 樹脂にはポリアミド 66 樹脂 (PA66, レオナ™, 旭化成 (株)) を用いた.

3. 2. 2 ガラスの表面処理方法

ガラス板を 25 × 25 mm に切り出し, アセトンで洗浄した後, 400 °C で 30 分間熱処理し, ガラス表面上の有機物を除去した. アミノシラン 0.5 wt% の水溶液にガラス板を室温で 20 時間浸漬させた後, 大気中で 110 °C で 20 分間熱処理することで, アミノシラン処理を施したガラス板とし, スタッドプル試験と引張せん断試験に用いた. 以後, アミノシラン未処理のガラス板を As-received glass, アミノシラン処理を施したガラス板を Treated glass と称する.

ガラス繊維は, 繊維束の状態では, 化学気相蒸着装置 (MPCVD-70, マイクロフェーズ) を

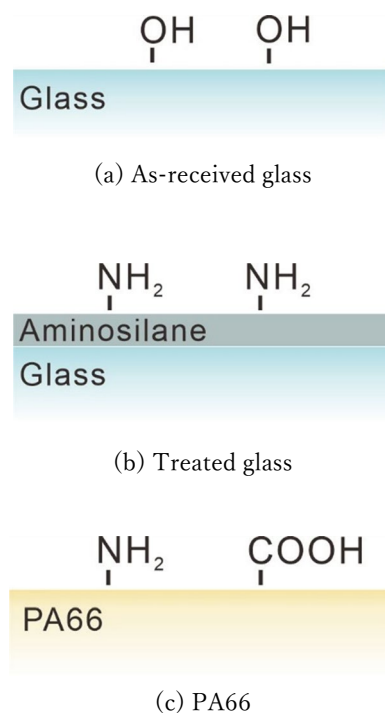


Fig. 3.1 Schematic diagram of surface structure.

用いて 600 °C で 3 時間熱処理することで、サイジング剤を除去したガラス繊維とした。一部のガラス繊維はガラス板の表面処理と同様の過程でアミノシランによる表面処理を行い、単繊維引抜き試験に用いた。以後、サイジング剤を除去したガラス繊維を Unsized GF、アミノシラン処理を施したガラス繊維を Treated GF と称する。Fig. 3.1 に、未処理ガラス、アミノシラン処理ガラス、PA66 の表面構造の模式図を示す。ガラス板にアミノシラン処理を施すことにより、ガラス表面にアミノ基が形成される。

3. 2. 3 むれ性試験

ガラス板へのアミノシラン処理が PA66 とのむれ性に及ぼす影響を評価するため、接触角を測定した。280 °C に加熱したホットプレート上に置いた As-received glass, Treated glass のいずれかの上で、PA66 ペレットを溶融させ、溶融後 5 分後の様子をデジタルマイクロスコープ (VHX-5000, キーエンス) を用いて観察し、得られた画像から $\theta/2$ 法³⁾ を用いて接触角を算出した。

3. 2. 4 スタッドプル試験

ガラス板と PA66 の界面に対して垂直方向の接着性を評価するため、スタッドプル試験を行った。試験片作製時の概要図を Fig.3. 2 に示す。射出成形 (SE50D, 住友重機械工業) により作製した PA66 のダンベル状試験片から、卓上フライスを用いて $3 \times 4 \times 30$ mm の棒状に切り出したものを用いた。Z 軸方向の移動が可能なステージに固定した PA66 棒を、280 °C に加熱したホットプレート上のガラス板に接着した。なお、加熱前の PA66 棒とガラス板が接触した点を基準点としており、基準点で接着している。280 °C で 5 分間保持した後、ホットプレートの電源を切り、空冷することで試験片を作製した。

Fig. 3.3 に試験時の模式図を示す。スタッドプル試験は小型卓上試験機 (EZ-Graph, 島津製作所, 最大荷重容量 500 N) を用い、PA66 棒をチャックし、試験機ステージにガラス板を自作の押さえで固定した後、PA66 棒を変位速度 1.67×10^{-6} m/s (0.1 mm/min) で引張り、破断時の最大荷重 F_{max} を算出した。また、試験時の温度が界面強度に及ぼす影響を評価するため、室温 (25 °C) および高温 (80 °C) の条件で試験を行った。高温環境下で試験をする場合は、Fig. 3.2(b) に示すように、ホットプレートを試験機ステージに配置し、試験片の温度を制御して行った。FRP が用いられている自動車のルーフの温度は最高で 80 °C になると言われていること⁴⁾ から、高温下の試験温度を 80 °C と設定した。

試験後、デジタルマイクロスコープ (VHX5000, キーエンス) を用いて破面を観察し、PA66 棒側の破面から求めた接着面積と最大荷重 F_{max} を用いて界面強度を算出した。

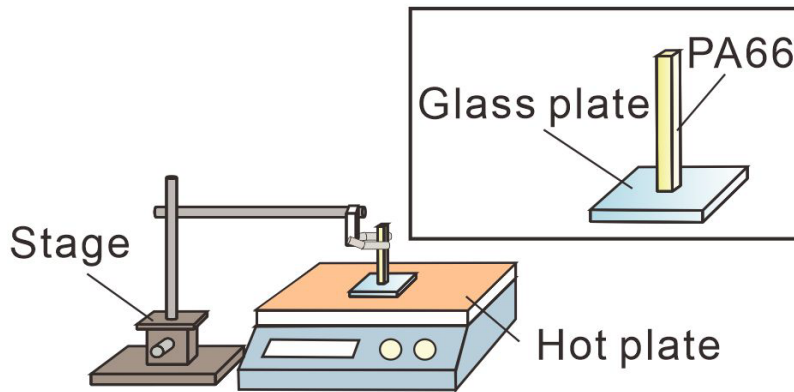
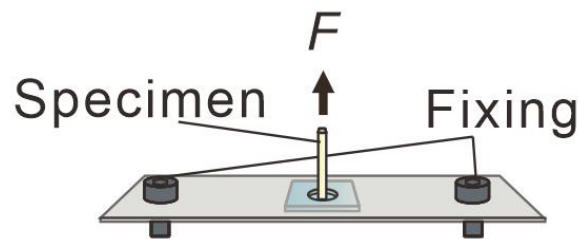
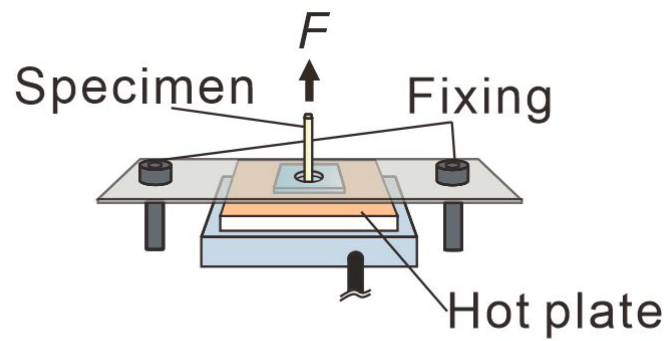


Fig. 3.2 Schematic drawing of preparation of a stud-pull specimen.



(a) Under 25 °C condition



(b) Under 80 °C condition

Fig. 3.3 Schematic drawing of stud pull test.

3. 2. 5 引張せん断試験

せん断方向の荷重に対するガラス板と PA66 の接着性を評価するため、引張せん断試験を行った。Fig. 3.4 に試験片の模式図を示す。3. 2. 4 節に示したスタッドプル試験と同様にダンベル状試験片から $5 \times 4 \times 30$ mm の PA66 棒を切り出し、Fig. 3.2 に示した PA66 棒を 90° 傾けてガラス板に接着した。なお、引張せん断試験時には、荷重軸を調整するため厚さ 4 mm のアルミ板をガラス板に接着している。

引張せん断試験は、スタッドプル試験と同様の条件で、室温 (25°C) で行い、破断時の最大荷重 F_{max} を接着面積で割ることで界面せん断強度を算出した。

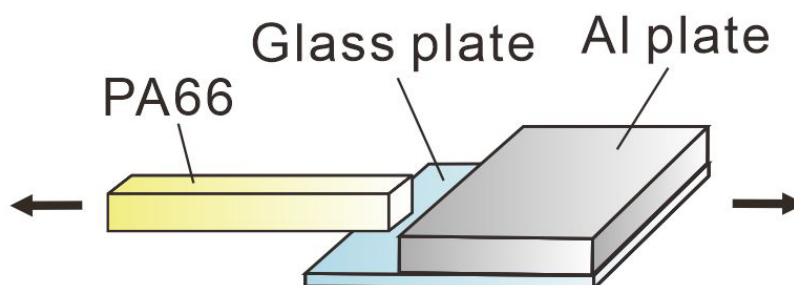


Fig. 3.4 Schematic drawing of tensile shear test.

3. 2. 6 単繊維引抜き試験

単繊維引抜き試験片作製方法の概略図を Fig. 3.5 に示す。ガラス繊維一本を、ポリエステル製のタブに固定した後、 280°C に加熱したホットプレート上のアルミニウムの円盤上で溶融させた PA66 に、マニピュレータを用いて所定の長さのガラス繊維を挿入し、空冷することで試験片を作製した。

単繊維引抜き試験は、電磁力式微小試験機 (MMT-11N, 島津製作所, 最大荷重容量 2.5 N) を用いて、変位速度 1.67×10^{-6} m/s (0.1 mm/min) で実施し、繊維が引抜けた際の最大荷重 F_{max} を算出した。単繊維引抜き試験後の繊維表面は、走査型電子顕微鏡 (SEM, JSM-6390LT, 日本電子) を用いて観察し、樹脂に繊維が埋め込まれていた長さ l , 繊維直径 d の測定を行い、式 (1) により繊維樹脂界面せん断強度 τ を求めた。

$$\tau = \frac{F_{max}}{\pi dl} \quad (1)$$

また、単繊維引抜き試験時の試験温度が界面強度に及ぼす影響を明らかにするため、室温 (25 °C)、高温 (80 °C) の条件で試験を行った。高温環境下で試験をする際は、ホットプレートを試験機ステージに設置し、試験片の温度を制御して行った。

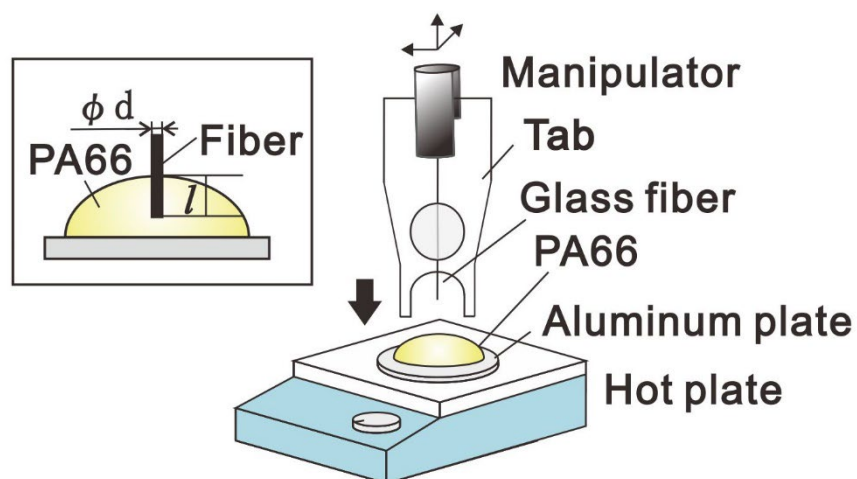


Fig. 3.5 Schematic drawing of preparation of a single fiber pull-out specimen.

3.3 実験結果および考察

3.3.1 ぬれ性試験

ぬれ性試験における観察結果を Fig. 3.6 に、これらから求めた接触角の結果を Fig. 3.7 に示す。Treated glass の接触角は、As-received glass の 1.4 倍の値を示した。ガラス板に様々なシランカップリング剤を処理し、水との接触角測定を行った研究においては、高い反応性を示すアミノシランを用いた場合、反応性の違いにより未処理ガラス板より高い接触角を示した⁵⁾と報告されている。また、サイジング剤を用いて含浸性に優れたプリプレグを作製する研究では、ポリアミドとサイジング剤が反応することにより樹脂粘度が上昇する⁶⁾と報告されている。また、ポリアミド/ポリプロピレンブレンドの相溶化剤として用いる酸化グラフェンに表面処理をして界面に局在化させる研究では、アミノシラン処理により表面エネルギーが変化しポリアミドとのぬれが悪くなること⁷⁾が示唆されている。原因は特定できていないものの、ガラス板へのアミノシラン処理により反応性が変化したこと、アミノシランと樹脂が反応して樹脂粘度が上昇したこと、シラン処理により表面エネルギーが変化したことなどの影響で、ガラス板にアミノシラン処理を施したことにより高い接触角を示したと考えられる。

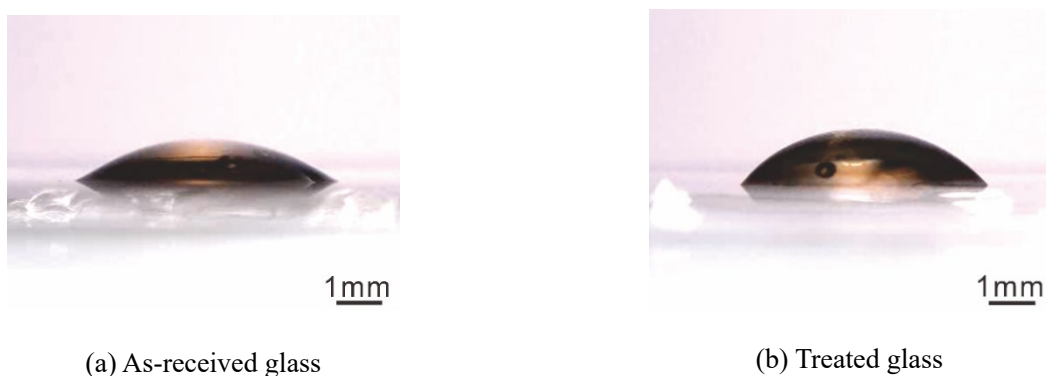


Fig. 3.6 Images of wettability test.

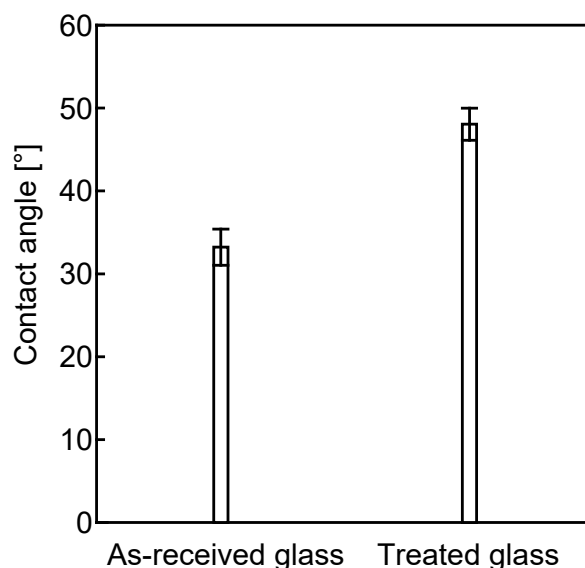


Fig. 3.7 Contact angles of glass plate/PA66.
(N = 5, mean ± S. D.)

3. 3. 2 スタッドプル試験および引張せん断試験

スタッドプル試験により求めた界面強度を Fig. 3.8 に示す。25 °C環境下において、Treated-glass の界面強度は As-received glass の 7.7 倍の値を示した。また検定の結果、As-received glass と Treated glass のいずれにおいても 25 °Cと 80 °C環境下の界面強度に有意差は見られなかったが、Treated glass においては 80 °C環境下の界面強度がやや高い傾向を示した。本試験片は試験片作製時に、280 °Cで 5 分間保持している。ガラスと PA66 の化学結合については、試験片作製時の高温保持時間で反応が完了するものと考えられ、試験時の温度によって反応の促進や結合強度の増加は考えにくい。

Fig. 3.9 に室温環境下での試験後の破面観察写真と模式図を示す。模式図の色の淡い部分は樹脂棒において接着面として測定している範囲の内部にある部分を、色の濃い部分は接着面積範囲外の部分を表している。Fig. 3.7 に示したぬれ性試験の結果と対応して、As-received glass は Treated glass と比較して、PA66 が接着面にぬれ広がっていた。Fig. 3.7 に示したように、As-received glass と PA66 の接触角が Treated glass を用いた場合と比較して低い値を示したことから、Fig. 3.9(a)に示したように As-received glass において PA66 が広がっている原因は、ぬれ性の違いにより試験片作製時に PA66 が接着面にぬれ広がったためであると考えられる。また、As-received glass では、接着面中心部に PA66 が残存せず、ガラス面が露出している様子が観察され、PA66 とガラス板の界面で破壊が生じていた。一

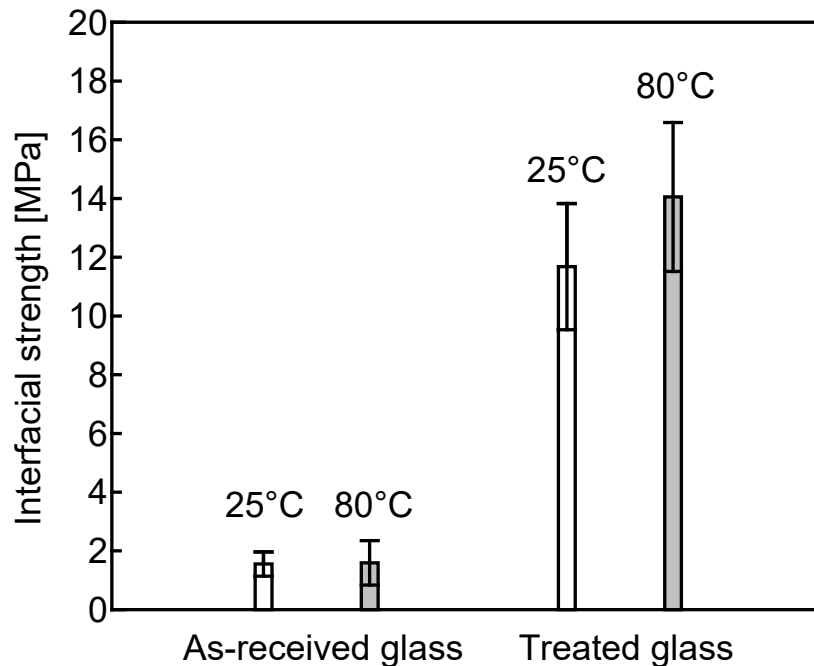


Fig. 3.8 Interfacial strength of glass/PA66 obtained by stud-pull test.
(N = 5, mean ± S. D.)

方, Treated-glass においては, ガラス面に PA66 が残存している様子が観察されたことから, ガラス板へのアミノシラン処理によって PA66 との界面強度が高くなったために, 界面での破壊ではなく PA66 の凝集破壊が起きていると考えられる.

引張せん断試験により求めた界面せん断強度を Fig. 3.10 に示す. Treated glass の界面せん断強度は, As-received glass の 14.1 倍の値を示した. また, 接着面積と界面強度の関係を Fig. 3.11 に示す. スタッドプル試験と同様に, As-received glass では試験片作製時に樹脂が広がり端部にはみ出す傾向が見られたことで, As-received glass と Treated glass それぞれで面積の分布は異なっていた. 一般的に, 接合部材において接着剤がはみ出した場合, 強度が高くなる作用が働く⁸⁾が, 樹脂がはみ出す傾向が見られた As-received glass の方が, Treated glass と比べて小さい強度を示した. また, 接着面積に近い As-received glass と Treated glass の界面強度を比較すると, Treated glass の方が高い値を示していた.

界面に対して垂直方向の荷重がかかるスタッドプル試験, せん断方向の荷重がかかる引張せん断試験のいずれにおいても, ガラス板へのアミノシラン処理により高い界面強度を示すことが分かる.

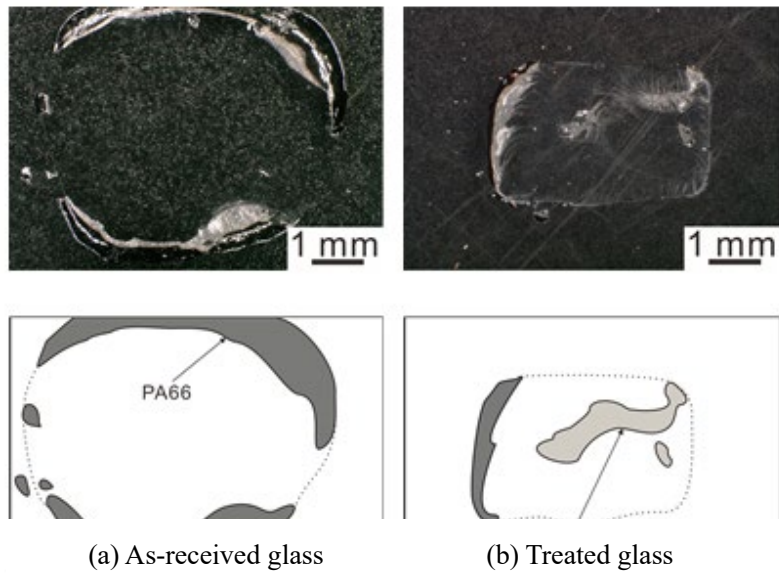


Fig. 3.9 Fracture surface observation images.

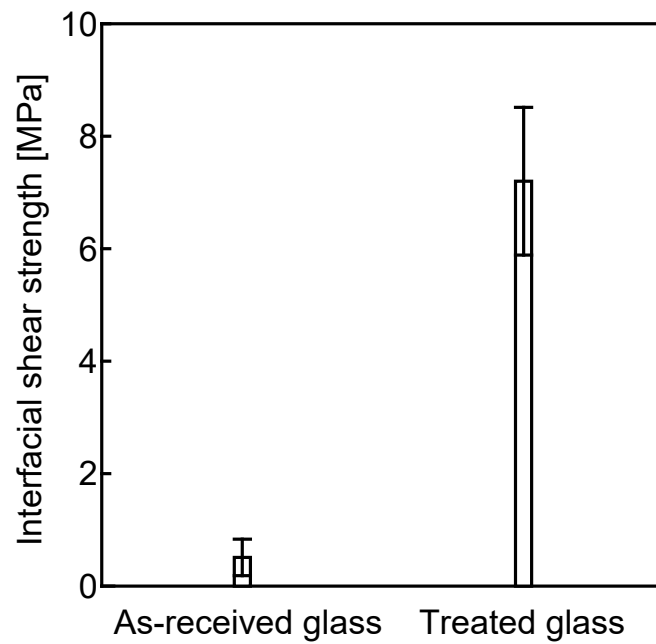


Fig. 3.10 Interfacial shear strength of glass/PA66 obtained by tensile shear test.
(N = 5, mean \pm S. D.)

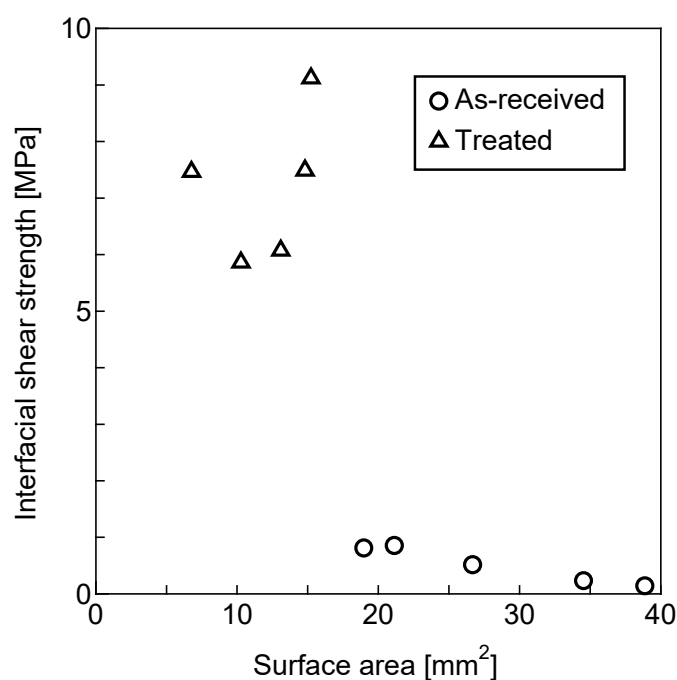


Fig. 3.11 Relationship between surface area and interface strength on tensile shear test.

3. 3. 3 単繊維引抜き試験

単繊維引抜き試験により求めた繊維樹脂界面せん断強度を Fig.3.12 に示す. 検定の結果, 25 °C環境下において Treated GF と Unsized GF の界面せん断強度に有意差は見られないものの, Treated GF の方が高い傾向を示した. また, As-received glass と Treated glass それぞれの 80 °C環境下と 25 °C環境下の界面せん断強度に有意差は見られないものの, 80 °Cの方が低い傾向を示した. Fig. 3.13 に繊維埋込部の表面積と界面せん断強度の関係を示す. 表面積と界面せん断強度には統一した傾向は見られず, 本実験を行った範囲の表面積においては, 界面せん断強度に及ぼす表面積の影響は小さいと考えられる.

25 °C, 80 °C環境下のいずれにおいても, アミノシラン処理を施したガラス繊維の PA66 との繊維樹脂界面せん断強度は未処理ガラス繊維を用いた場合と比較して高い値を示すことが分かる. 本試験ではいずれの条件も試験片作製条件は同じであるため, Unsized GF と Treated GF における残留応力は同等と考えられる. Figs. 3.8, 3.10 に示したようにスタッドプル試験や引張せん断試験において, ガラスへのアミノシラン処理により高い界面強度を示していることから, 本試験で Treated glass が高い値を示したのはアミノシラン処理による影響であると考えられる. また, サイジング剤の有無に関わらず, 80 °C環境下では, 25 °C環境下よりも低い繊維樹脂界面せん断強度を示す傾向があることが分かる.

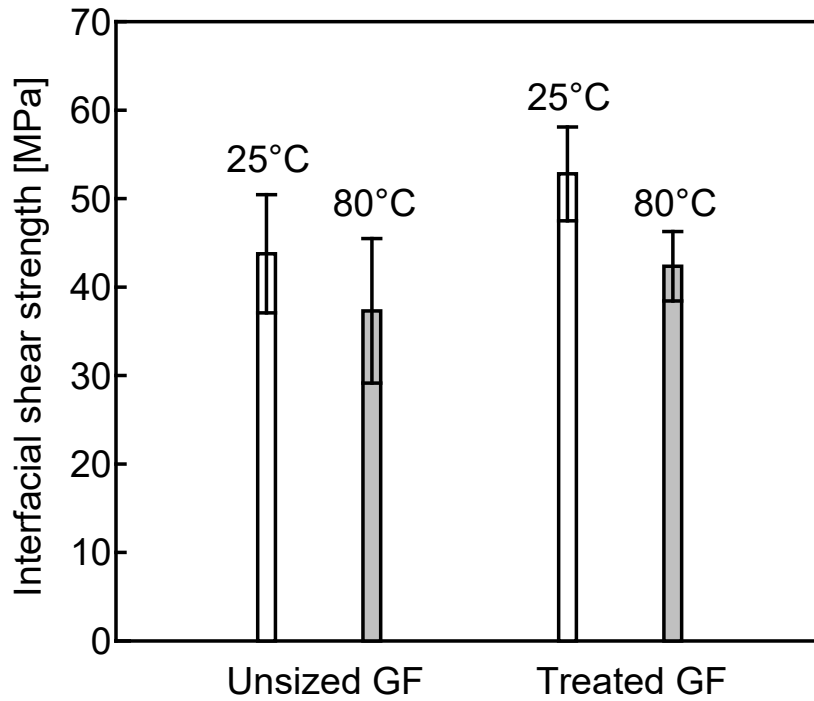


Fig. 3.12 Interfacial shear strength of glass fiber/PA66 obtained by single fiber pull-out test.
(N = 5, mean \pm S. D.)

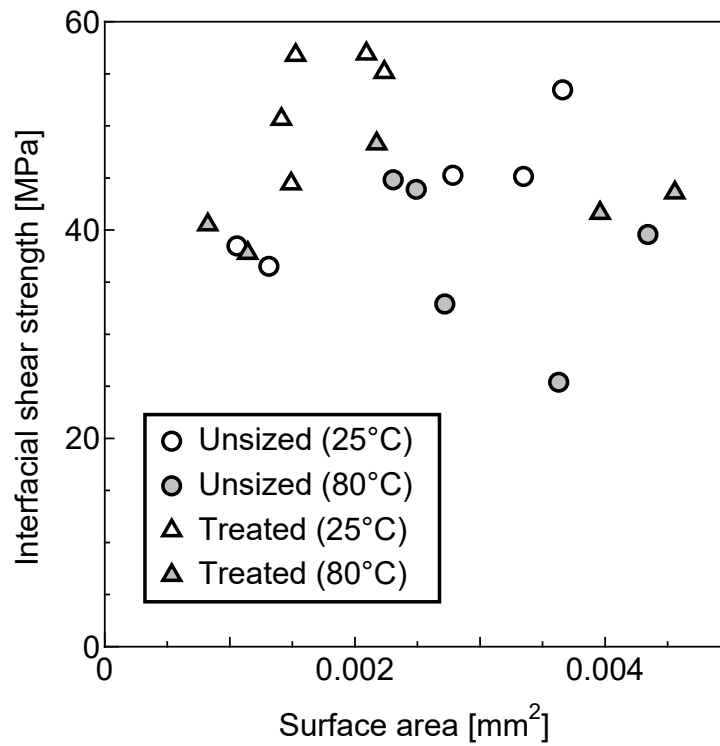


Fig. 3.13 Relationship between surface area and interface strength on single fiber pull-out test.

3. 3. 4 化学結合と試験温度の影響

Fig. 3.14 にスタッドプル試験片，引張せん断試験片，単繊維引抜き試験片の模式図を示す． Fig. 3.12 に示したように単繊維引抜き試験により求めた Treated GF の 80 °C環境下の界面せん断強度は， 25 °C環境下よりも低い値を示した． Fig. 3.14(c)に示したように，単繊維引抜き試験片は，樹脂が繊維を包み込むような形状をしていることから，界面せん断強度は，界面の化学結合の他に樹脂の残留応力による締め付け力の影響を受ける．筆者等は，PA6 の線膨張係数測定や有限要素解析を行い，試験温度が高くなることで樹脂が膨張し，これにより樹脂が繊維を締め付ける力が小さくなり，高温下において繊維樹脂界面せん断強度が小さくなること⁹⁾を示している．本研究の単繊維引抜き試験における 80 °C環境下の界面せん断強度は，PA66 の熱膨張により樹脂の締め付け力が小さくなったために，25 °C環境下より低い値を示したと考えられる． Figs. 3.8, 3.10 に示したスタッドプル試験や引張せん断試験において As-received glass が極端に小さな値を示したのに対し， Fig. 3.12 に示した単繊維引抜き試験における unsized GF ではある程度の界面強度を有していることから，単繊維引抜き試験による界面せん断強度は樹脂の残留応力により維持されていると考えられる．

一方， Fig. 3.14(a)(b)に示したように，スタッドプル試験片や引張せん断試験片は，試験片作製時の樹脂冷却過程で，接着面において主にせん断の残留応力が生じていると考えられる．しかしながら，試験片の形状や接着面に対しての荷重方向を考えると，界面法線方向に生じる樹脂の残留応力の影響が小さい状態で界面強度を評価できると考えられる． Figs.

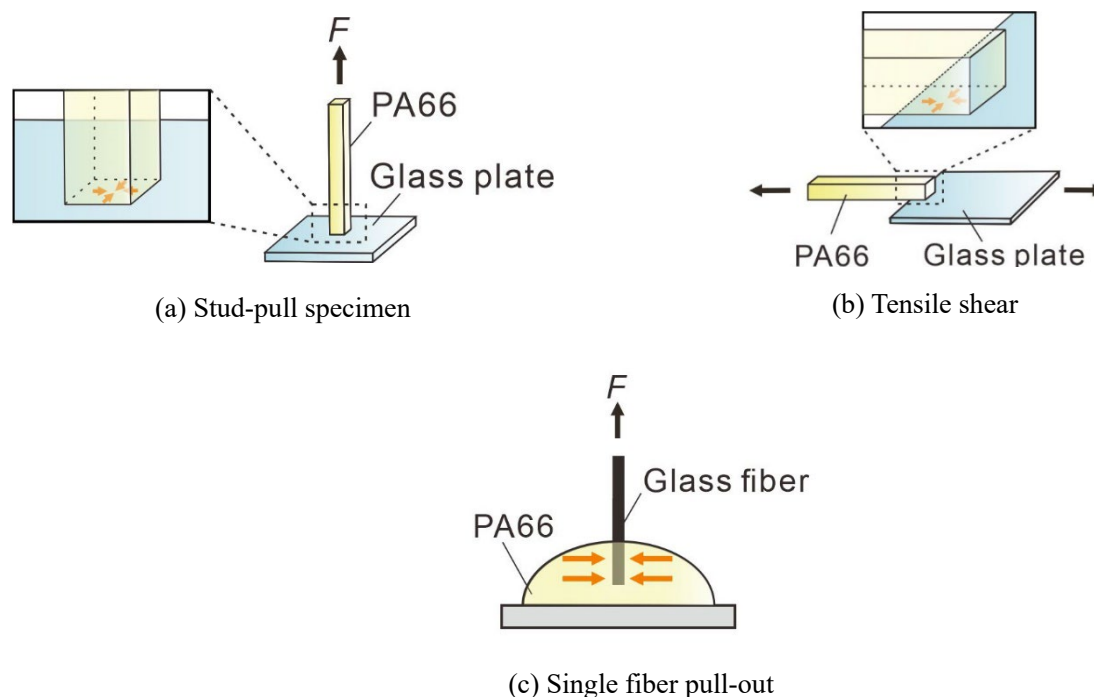


Fig. 3.14 Specimen shape of stud pull test, tensile shear test and pull-out test.

3.8, 3.10 に示したように、スタッドプル試験や引張せん断試験において Treated glass の界面強度は、As-received glass と比較して高い値を示した。Fig. 3.15 に As-received glass あるいは Treated glass と PA66 のそれぞれの結合模式図を示す。Treated glass においてはアミノシランと PA66 は官能基により比較的強い、一次結合である共有結合を作ることができる一方、As-received glass と PA66 の界面では共有結合を作ることが困難であり、As-received glass の界面強度に影響を及ぼしているのは、比較的弱い、二次結合である水素結合やファンデルワールス力であると考えられる。共有結合による結合力は水素結合の数十倍に及ぶ¹⁰⁾と報告されていることから、本研究においても、アミノシランと PA66 が共有結合をしたために、Treated glass の界面強度が高い値を示したと考えられる。

Fig. 3.8 に示したように、スタッドプル試験により求めた Treated glass の 25 °C と 80 °C 環境下の界面強度に有意差は見られなかった。このことは、スタッドプル試験では界面法線方向に生じる樹脂の残留応力の影響が小さいと考えられることと対応している。また、PA66 とガラス界面での共有結合と考えられる化学結合が 80 °C の温度環境で受ける影響が小さいことも分かる。

マイクロドロップレット試験においてガラス繊維やポリプロピレンを用いて熱分析や環境制御をして試験をした研究では、界面せん断強度の値の約 70 % が、界面での残留応力によるものである¹⁾と報告されている。したがって本研究で行った単繊維引抜き試験においても同様に、残留応力の影響を大きく受けていると考えられる。一方で、単繊維引抜き試験と比較して樹脂の残留応力の影響が小さい状態で界面強度を評価できると考えられるスタッドプル試験や引張せん断試験では、界面強度に及ぼす化学的な影響や化学的結合に与える温度の影響を評価できると考えられる。

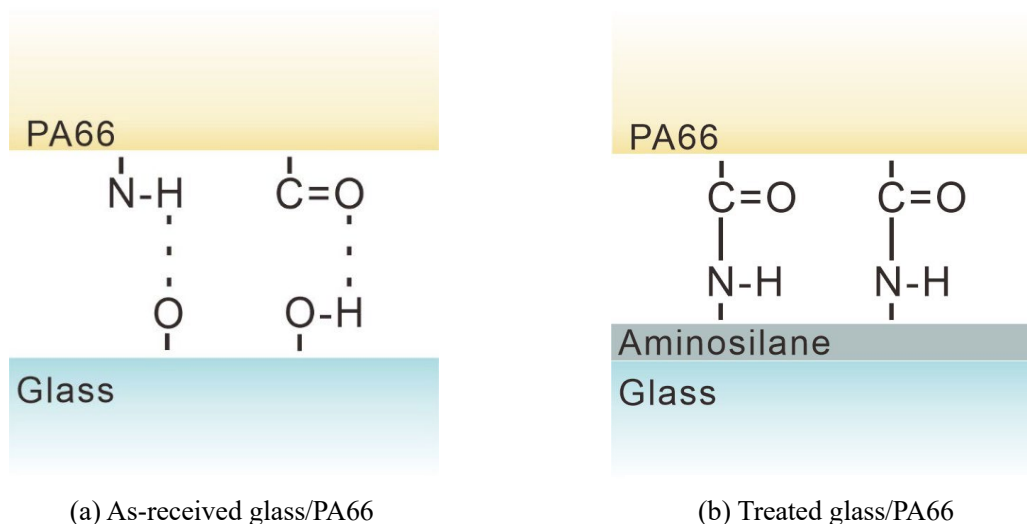


Fig. 3.15 Structural formulae of bonding between glass and PA66.

3. 4 結言

樹脂が繊維を包み込まない形状であるスタッドプル試験と引張せん断試験を用いてポリアミド66樹脂とアミノシラン処理を施したガラス板の界面強度の評価を行い、樹脂の残留応力の影響が小さい状況で、界面における化学結合の影響を明らかにした。さらに、ガラス繊維を用いた単繊維引抜き試験の結果とあわせて、試験時の温度が化学結合に与える影響を明らかにした。以下に得られた知見を示す。

1. 樹脂が繊維を締め付ける残留応力が生じる単繊維引抜き試験と比較して残留応力の影響が小さいと考えられるスタッドプル試験や引張せん断試験において、アミノシラン処理を施したガラス板は、未処理と比較してスタッドプル試験では7.7倍、引張せん断試験では14.1倍の値を示し、これらの試験法により化学結合の影響の評価ができると考えられる。
2. アミノシラン処理を施したガラス繊維とポリアミド66樹脂を用いた単繊維引抜き試験においては、樹脂の残留応力の緩和により25℃環境下と比較して80℃環境下の界面強度は低い値を示すのに対して、残留応力の影響が小さいと考えられるスタッドプル試験では有意差がみられない。
3. アミノシラン処理を施したガラス板とポリアミド66樹脂を用いたスタッドプル試験においては、80℃と25℃環境下の界面強度に有意差がなかったことから、アミノシラン処理を施したガラスとポリアミド66樹脂の界面における化学結合が80℃の温度環境で受ける影響は小さい。

3. 5 参考文献

- 1) J. L. Thomason, L. Yang, "Temperature dependence of the interfacial shear strength in glass-fibre polypropylene composites", *Composites Science and Technology*, Vol.71, pp.1600-1605 (2011)
- 2) L. Wenbo, Z. Shu, H. Lifeng, J. Weicheng, Y. Fan, L. Xiaofei, W. Rongguo, "Interfacial shear strength in carbon fiber-reinforced poly (phthalazinone ether ketone) composites", *Polymer Composites*, Vol.34, No.11, pp.1921-1926 (2013)
- 3) K. Fukuyama, "Characterization of water repellency", *Journal of the Surface Finishing Society of Japan*, Vol.60, No.1, pp.21-26 (2009)
- 4) JIS-D0204 (1967)
- 5) K. Karukaya, K. Takahashi, "Effect of crystallinity and coupling agents on fracture toughness of polypropylene and glass bead filled polypropylene", *Journal of the Japan Society for Composite Materials*, Vol.21, No.3, pp.104-111 (1995)
- 6) Mitsubishi Rayon Co., Ltd, "Fiber-reinforced thermoplastic resin prepreg, molded body of same, and method for producing fiber-reinforced thermoplastic resin prepreg", WO20140084194A1
- 7) A. Kol, S. Kenig, N. Naveh, "Silane-modified graphene oxide as a compatibilizer and reinforcing nanoparticle for immiscible pp/pa blends", *Polymer Engineering and Science*, Vol.60, No.1, pp.180-191 (2020)
- 8) T. Fujii, K. Okubo, T. Matsui, "Effect of fillets on the tensile shear strength of adhesively bonded joints", *Journal of the Adhesion Society of Japan*, Vol.37, No.3, pp.109-118 (2001)
- 9) K. Tanaka, N. Hosoo, T. Katayama, Y. Noguchi, K. Izui, "Effect of temperature on the fiber/matrix interfacial strength of carbon fiber reinforced polyamide model composites", *Mechanical Engineering Journal*, Vol.3, No.6, pp.16-23 (2016)
- 10) K. Nakamae, "Interfacial aspect of the resin-metal adhesion", *Journal of the Surface Finishing Society of Japan*, Vol.66, No.8, pp.338-341 (2015)

第4章

ガラス繊維／ポリアミド樹脂界面せん断強度

およびその複合材料の機械的特性に及ぼす界面の

化学的結合と物理的結合の影響

4. 1 緒言

第1章1. 2. 1節で述べたように、繊維樹脂界面において接着強度を発現する主な要因は、大きく分けると繊維樹脂間の化学的結合と物理的結合であると考えられている。化学的結合は無機材料であるガラス繊維を用いる場合、繊維表面のサイジング剤と樹脂の結合で発現されており¹⁾、物理的結合は樹脂の繊維締め付け力²⁾やアンカー効果などにより発現している。

マイクロドロップレット試験において化学的結合に関して議論している研究では、ガラス繊維表面にサイジング剤として3-glycidoxypropyltrimethoxysilaneを塗布することで、サイジング剤に含まれるエポキシ基がマトリックス樹脂であるエポキシ樹脂と反応して化学的結合を形成し、繊維樹脂界面せん断強度が向上することが報告されている³⁾。また、ポリプロピレンとガラス繊維を用いて繊維樹脂界面における温度の影響を議論している研究では、高温の状態ではガラス繊維表面のサイジング剤が劣化し、化学的結合が弱くなることにより、繊維樹脂界面せん断強度が低下することが報告されている⁴⁾。ポリプロピレンとガラス繊維を用いて、サイジング剤の有無を比較した研究では、ガラス繊維にサイジング剤を塗布することでポリプロピレンとの界面の接着性が向上することが報告されている⁵⁾。

マイクロドロップレット試験において物理的結合に関して議論している研究では、表面処理が施されていないガラス繊維とポリプロピレンを用いて複数の温度環境下で試験を行った場合、試験環境温度が低いと界面の残留圧縮応力が大きくなること、および室温での繊維樹脂界面せん断強度の約70%が締め付け力からなると報告されている²⁾。また、マイクロドロップレット試験における熱可塑性樹脂の熱残留応力についてまとめた研究においては、試験片作製時の樹脂を空冷する過程で、樹脂の結晶化による高密度化などにより樹脂の半径方向に残留応力が発生し、樹脂が繊維を締め付けること⁶⁾が報告されている。

以上のようにモデルコンポジットでは、化学的結合や物理的結合が繊維樹脂界面せん断強度に影響を及ぼすことが明らかにされているものの、化学的結合と物理的結合の各結合

を切り分けた評価はされてはおらず、各結合がどの程度 FRTP の機械的特性に影響を及ぼしているかは明らかになっていない。したがって、FRTP の機械的特性を調整する際に、どちらの結合に着目して繊維樹脂界面を設計すればよいかは不明瞭であった。

ガラス繊維を用いる場合、化学的結合はガラス繊維表面に塗布されたサイジング剤により発現されているため、サイジング剤を除去したガラス繊維を用いることにより物理的結合の寄与分を主に評価できると考えられる。さらにサイジング剤が塗布されたガラス繊維を用いた場合と比較することにより、化学的結合の寄与分を評価でき、化学的結合と物理的結合を切り分けることが可能であると考えられる。また、物理的結合を発現させる樹脂の繊維締め付け力に影響する密度や、化学的結合を発現させる樹脂末端基の濃度が異なる複数の樹脂を用いて、ガラス繊維のサイジング剤が塗布された場合とサイジング剤を除去した場合を比較することにより、物理的結合や化学的結合が繊維樹脂界面せん断強度に及ぼす影響を評価できると考えられる。

そこで本研究では、サイジング剤が塗布されたガラス繊維と、サイジング剤を除去することで、化学的結合を積極的に付与していないガラス繊維を用いて、複数のポリアミド樹脂との繊維樹脂界面せん断強度をマイクロドロップレット試験により測定し、繊維樹脂界面せん断強度におけるポリアミド樹脂の繊維締め付け力などからなる物理的結合と、サイジング剤により発現する化学的結合の影響を明らかにした。また、サイジング剤が塗布されているガラスクロスとこのサイジング剤を除去したガラスクロスを準備し、複数のポリアミド樹脂を用いて成形した FRTP の機械的特性を評価し、その結果とマイクロドロップレット試験から得られた繊維樹脂界面せん断強度を比較することで、繊維樹脂界面における物理的結合と化学的結合のそれぞれが、FRTP の機械的特性に及ぼす影響を明らかにした。

4. 2 供試材および実験方法

4. 2. 1 供試材

マイクロドロップレット試験に使用する繊維には受け入れ段階で熱可塑性樹脂用のサイジング剤が塗布された E ガラス繊維 (ER1200, 日本電気硝子 (株)) を使用した. 物理的結合の寄与分を評価するために, 一部のガラス繊維は, 化学気相蒸着装置 (MPCVD-70, マイクロフェーズ) を用いて空気下にて 600°C で 3 時間熱処理することで, サイジング剤を除去し, 化学的結合を積極的に付与していないガラス繊維を準備した. 以後, サイジング剤が塗布されたガラス繊維を Sized-GF, サイジング剤を除去したガラス繊維を Unsized-GF と称する. 樹脂にはポリアミド 66 (PA66, レオナTM, 旭化成 (株), 末端基濃度: $94\ \mu\text{mol/g}$), ポリアミド 6 (PA6, ウベスタ, 宇部興産 (株), 末端基濃度: $88\ \mu\text{mol/g}$), ポリアミド 612 (PA612, ベスタミド, ダイセル・エボニック (株), 末端基濃度: $100\ \mu\text{mol/g}$), ポリアミド 12 (PA12, ウベスタ, 宇部興産 (株), 末端基濃度: $120\ \mu\text{mol/g}$) を用いた.

F RTP の成形に用いる連続強化繊維基材には, マイクロドロップレット試験時に用いた Sized-GF を平織に製織したガラスクロスを用いた. 一部のガラスクロスは, 化学気相蒸着装置を用いて 600°C で 3 時間, 空気中で熱処理することで, サイジング剤を除去した. 以後, サイジング剤が塗布されたガラスクロスは Sized-GC, サイジング剤を除去したガラスクロスは Unsized-GC と称する. マトリックス樹脂には, マイクロドロップレット試験に用いた四種類の樹脂から作製したそれぞれのフィルムを用いた.

4. 2. 2 樹脂単体の特性評価

マトリックスとして用いた各ポリアミド樹脂に対して, 乾式自動密度計 (アキュピック II 1340, (株) 島津製作所) を用いて, He ガスによる定積膨張法で, 密度を測定した.

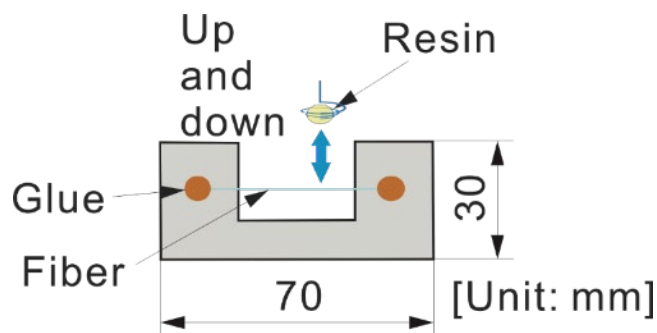


Fig. 4.1 Schematic drawing of preparation of a microdroplet specimen.

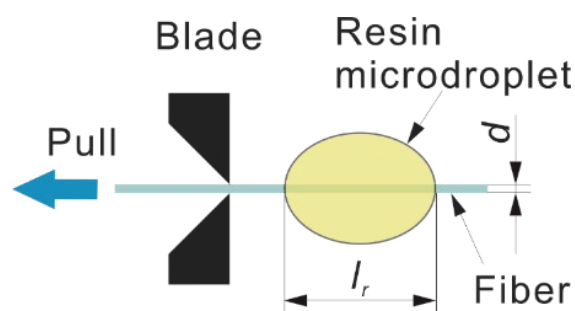


Fig. 4.2 Schematic drawing of microdroplet test.

4. 2. 3 マイクロドロップレット試験

界面における物理的結合と化学的結合が繊維樹脂界面せん断強度に及ぼす影響を明らかにするため、四種類のポリアミド樹脂と、Sized-GF および Unsized-GF を用いてマイクロドロップレット試験を行った。マイクロドロップレット試験の試験片作製概略図を Fig. 4.1 に示す。ガラス繊維束から取り出した単繊維 1 本をアルミニウム製のフレームにエポキシ接着剤を用いて接着し、複合材界面特性評価装置 (HM410, 東栄産業 (株), ロードセル荷重容量 5N) に付属の加熱炉内で熔融させた樹脂をガラス繊維と接触させることで、繊維に球状のドロップを形成させ、 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の速度で空冷し、試験片を作製した。なお、加熱炉内の温度は、PA66, PA6, PA612, PA12 に対して、それぞれ 280°C , 240°C , 230°C , 194°C とした。以後、Sized-GF を用いた試験片をそれぞれ Sized-PA66, Sized-PA6, Sized-PA612, Sized-PA12 と称し、Unsized-GF を用いた試験片を Unsized-PA66, Unsized-PA6, Unsized-PA612, Unsized-PA12 と称する。

マイクロドロップレット試験の概略図を Fig. 4.2 に示す。マイクロドロップレット試験は、複合材界面特性評価装置を用いて埋め込み先端からメニスカス部分までの長さである埋め込み長さ l_r と繊維直径 d を測定し、 $23 \pm 3^{\circ}\text{C}$ の実験室環境下で行った。引張変位速度は $2.0 \times 10^{-6} \text{m/s}$ の変位制御下で行い、ブレード先端間距離 l_b はガラス繊維直径の 2 倍とし、ブレード先端角度 \angle は繊維に対して垂直となるようにした。繊維樹脂界面せん断強度 τ は以下の式 (1) により算出した。ここで、 F_{max} は引抜き試験時の最大荷重である。

$$\tau = \frac{F_{max}}{\pi d l_r} \quad (1)$$

4. 2. 4 FRTP の成形

PA66, PA6, PA612, PA12 の四種類のポリアミド樹脂フィルムをマトリックス樹脂に、強化材には Sized-GC および Unsized-GC を用いて、合計八種類の FRTP を成形した。以後、Sized-GC を用いた FRTP をそれぞれ Sized-[PA66], Sized-[PA6], Sized-[PA612], Sized-[PA12] と称し、Unsized-GC を用いた FRTP を Unsized-[PA66], Unsized-[PA6],

Unsize-[PA612], Unsize-[PA12]と称する。各 FRTP の積層構成は、平織ガラスクロス
を5層とし、繊維体積含有率 (Volume fraction: V_f) 50%を目標としてガラスクロス間と最
外層にポリアミド樹脂フィルムを配置した。

プレス成形機 (STIP05-05, (株) 佐藤鉄工所) に設置した真空機構付き金型を用いて、
成形温度下で窒素置換し、真空にした状態の無加圧下で 300 秒保持した後、同じ温度条件
で 5.0MPa で 300 秒加熱プレスすることで FRTP を成形した。なお、成形時の金型の温度
は、PA66, PA6, PA612, PA12 に対して、それぞれ 300°C, 260°C, 250°C, 229°Cとした。
各 FRTP の V_f を燃焼法で測定するため、作製した FRTP 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 (株)) で各 FRTP の樹脂を除去した。

2・5 FRTP の機械的特性評価

成形した FRTP の機械的特性は、ショートビーム三点曲げ試験と三点曲げ試験により評
価した。JIS K7057 を参考に、各 FRTP から短冊形の試験片寸法 20mm×10mm×2mm に
切り出し、万能精密試験機 (5566 型, インストロンジャパン) を用い、変位速度 1.0mm/min,
支点間距離を 10mm としてショートビーム三点曲げ試験を行った。三点曲げ試験は、各試
験片寸法 100mm×10mm×2mm に切り出し、変位速度 1.0mm/min, 支点間距離を 34mm
として行った。それぞれの試験後の試験片側面は走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron
Microscope: SEM, JSM-6390LT, 日本電子 (株)) を用いて観察した。

4. 3 実験結果および考察

4. 3. 1 樹脂単体の特性評価

四種類のポリアミド樹脂の密度測定結果を Fig. 4.3 に示す。PA6 が最も高い密度の値を
示し、ついで PA66, PA612, PA12 の順に低くなった。

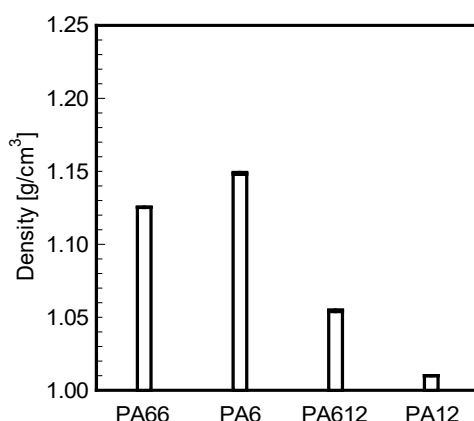


Fig. 4.3 Density of PA66, PA6, PA612 and PA12.
(N=3, mean±S. D.)

4. 3. 2 マイクロドロプレット試験

マイクロドロプレット試験から得られた繊維樹脂界面せん断強度を Fig. 4.4 に示す。Sized-GF を用いた場合、繊維樹脂界面せん断強度は Sized-PA612 が最も高く、ついで Sized-PA66、Sized-PA6、Sized-PA12 の順に低くなった。Unsize-GF を用いた場合、繊維樹脂界面せん断強度は Unsize-PA66 が最も高く、ついで Unsize-PA6、Unsize-PA612、Unsize-PA12 の順に低くなった。ガラス繊維表面のサイジング剤と樹脂との間の化学的結合により^{7), 8)}、Sized-GF を用いた場合では Unsize-GF を用いた場合よりも高い繊維樹脂界面せん断強度が得られたと考えられる。

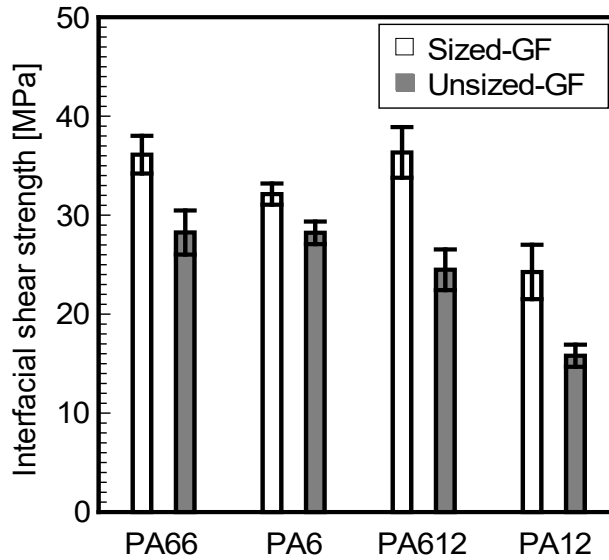


Fig. 4.4 Interfacial shear strength obtained by microdroplet test.
(N=5, mean±S. D.)

4. 3. 3 FRTP の機械的特性評価

各 FRTP の V_f を Fig. 4.5 に示す。また、ショートビーム三点曲げ試験から得られた層間せん断強度を Fig. 4.6 に示す。Fig. 4.5 に示したように、実際に成形した FRTP の V_f の平均値が異なるため、最も高い値である PA6 の $V_f=56.4\%$ を用いて、以下の式 (2) より層間せん断強度の平均値を正規化した。正規化した値を Fig. 4.6 に◇で示している。以下は正規化した値で比較する。

$$\tau_{cal} = \frac{56.4}{V_f} \tau \quad (2)$$

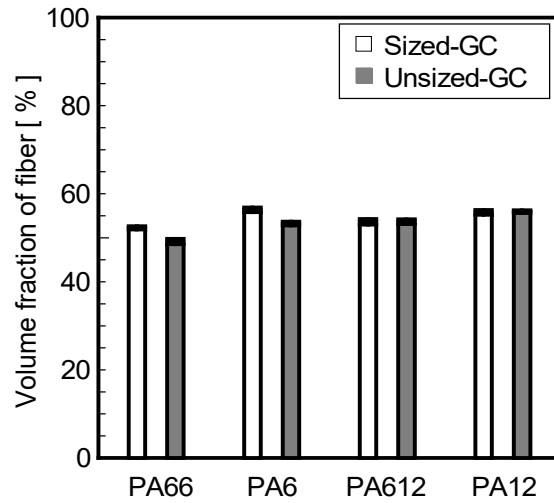


Fig. 4.5 Fiber volume content of laminates.
(N=5, mean±S. D.)

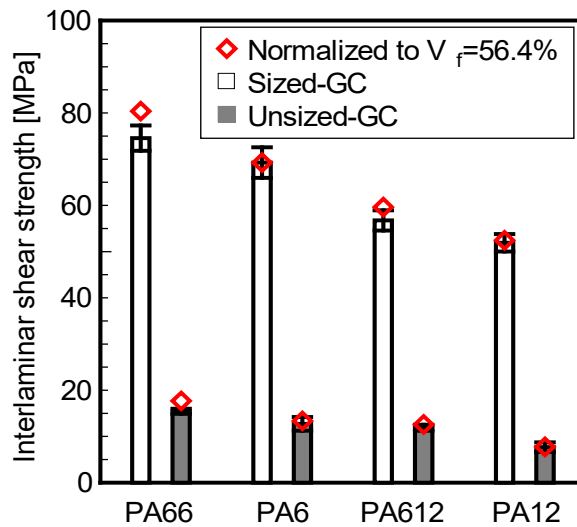


Fig. 4.6 Interlaminar shear strength obtained by short beam bending test.
(N=5, mean±S. D.)

Sized-GC を用いた場合、層間せん断強度は Sized-[PA66]が最も高く、ついで Sized-[PA6]、Sized-[PA612]、Sized-[PA12]の順に低くなった。Unsized-GC を用いた場合の層間せん断強度も同様に、Unsized-[PA66]が最も高く、ついで Unsized-[PA6]、Unsized-[PA612]、Unsized-[PA12]の順に低くなった。

Fig. 4.7 にショートビーム三点曲げ試験後の Sized-[PA66]および Unsized-[PA66]の破面の観察結果を示す。Sized-[PA66]の繊維表面には多くの樹脂が接着している様子が観察さ

れ、繊維近傍の樹脂で破壊が生じている部分が多い一方、Unsize-[PA66]では繊維表面が露出している様子が観察されたことから、繊維樹脂界面での破壊が支配的であったと考えられる。なお、観察結果は省略するが、他の樹脂においても同様に、Sized-GC を用いた場合では繊維近傍の樹脂で破壊が支配的であり、Unsize-GC を用いた場合では、繊維樹脂界面での破壊が支配的であった。

各 FRTP の三点曲げ試験から得られた曲げ強度を Fig. 4.8 に示す。また、各 FRTP の曲げ弾性率を Fig. 4.9 に示す。このとき曲げ強度および曲げ弾性率の平均値を、それぞれ式 (2) により正規化した値を Fig. 4.8, Fig. 4.9 に◇で示している。以下は正規化した値で比較する。

Sized-GC を用いた場合、Fig. 4.8 に示したように、曲げ強度は、Sized-[PA66]が最も高く、ついで Sized-[PA6], Sized-[PA612], Sized-[PA12]の順に低くなった。また、Unsize-GC を用いた場合も同様に、曲げ強度はUnsize-[PA66]が最も高く、ついでUnsize-[PA6], Unsize-[PA612], Unsize-[PA12]の順に低くなった。

Fig. 4.9 に示したように、曲げ弾性率については、Sized-GC および Unsize-GC を用いた場合の両方で、PA66, PA6, PA612 を用いた場合は同程度の曲げ弾性率であった一方、PA12 を用いた FRTP は他の樹脂を用いた FRTP よりも低い曲げ弾性率を示した。繊維と樹脂の接着性が低い場合、樹脂と繊維間の応力伝達が低下し⁹⁾、機械的特性が低下するため、Fig. 4.5 に示したように、PA12 は他の樹脂に比べて特に繊維と樹脂の界面せん断強度が低いことから、本研究においては、PA12 を用いた FRTP は、他の FRTP と比べて低い曲げ弾性率を示したと考えられる。

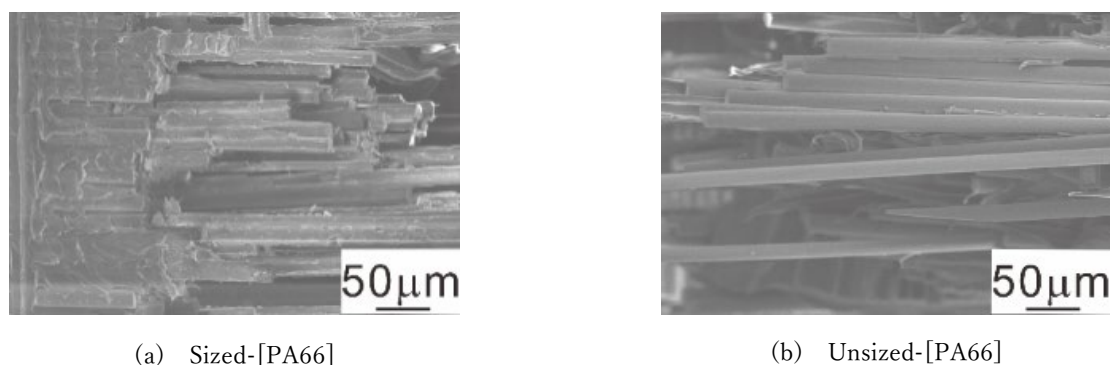


Fig. 4.7 SEM images of fracture surface of specimens after short beam bending test.

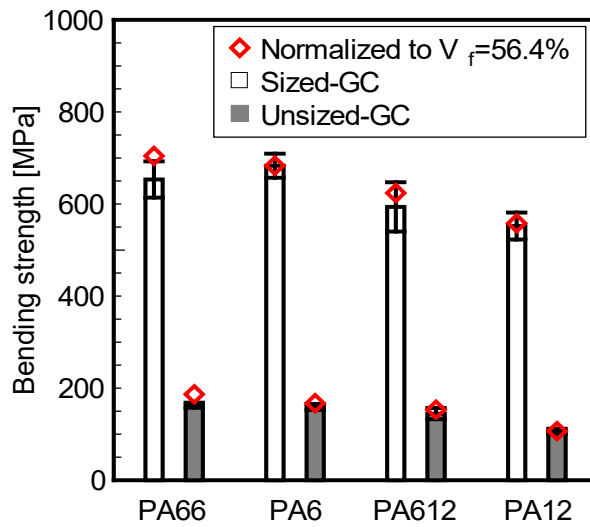


Fig. 4.8 Bending strength of FRTP.
(N=5, mean±S. D.)

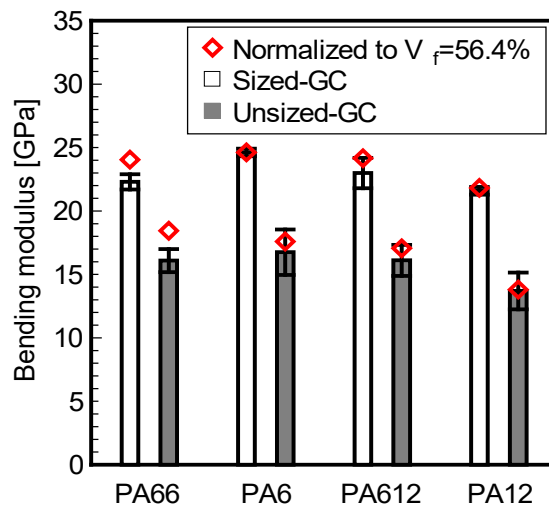


Fig. 4.9 Bending modulus of FRTP.
(N=5, mean±S. D.)

4. 3. 4 繊維樹脂界面せん断強度と樹脂特性との関係

緒言で述べたように、化学的結合はガラス繊維表面に処理されたサイジング剤により発現されていると考えられるため、サイジング剤を除去した Unsize-GF を用いることで物理的結合の寄与分を主に評価できると考えられる。したがって、Unsize-GF を用いた試験片

から算出した繊維樹脂界面せん断強度を、繊維樹脂界面せん断強度における物理的結合の寄与分と考えることができる。また、サイジング剤が塗布された Sized-GF を用いた場合は、Unsize-GF を用いた場合に測定される物理的結合と、サイジング剤により発現する化学的結合の和として繊維樹脂界面せん断強度が測定されると考えられる。つまり、Sized-GF を用いた試験片から算出した繊維樹脂界面せん断強度と Unsize-GF を用いた試験片から算出した繊維樹脂界面せん断強度との差を、繊維樹脂界面せん断強度における化学的結合の寄与分と考えることができる。化学的結合の寄与分を、それぞれの樹脂の Sized-GF を用いた試験片の繊維樹脂界面せん断強度に対する割合として算出した。この割合と各樹脂の末端基濃度の関係を Fig. 4.10 に示す。図中の r は相関係数を示している。樹脂の末端基濃度と繊維樹脂界面せん断強度における化学的結合の寄与分が正の相関を示しておりサイジング剤と結合を作る樹脂末端基の濃度が、化学的結合の寄与に影響していることがわかる。

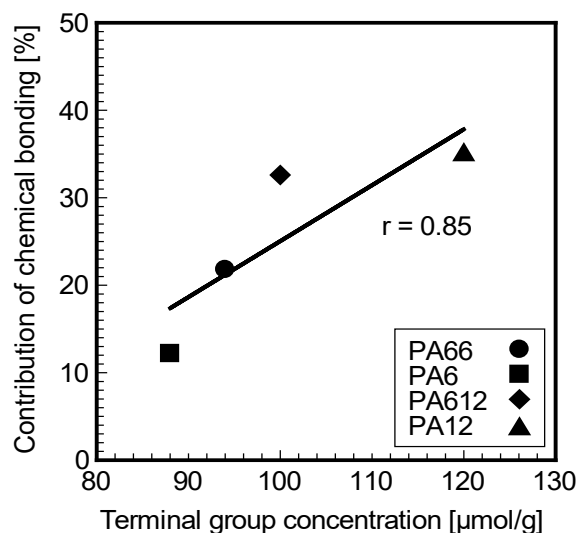


Fig. 4.10 Relationship between contribution of chemical bonding on interfacial shear strength and terminal group concentration of polyamide.

Unsize-GF を用いた場合の繊維樹脂界面せん断強度と樹脂の密度の関係を Fig. 4.11 に示す。図中の r は相関係数を示している。先にも述べたように、Unsize-GF を用いて測定された繊維樹脂界面せん断強度は主に物理的結合により発現していると考えられるため、この結果は物理的結合が特に樹脂の密度と正の高い相関を有することを示している。密度が大きい場合は、試験片作製時の冷却過程において樹脂の収縮が大きくなり、樹脂が繊維を締め付ける力が大きくなる⁶⁾と考えられる。このため、物理的結合と密度との間に正の高い相関が得られたと考えられる。

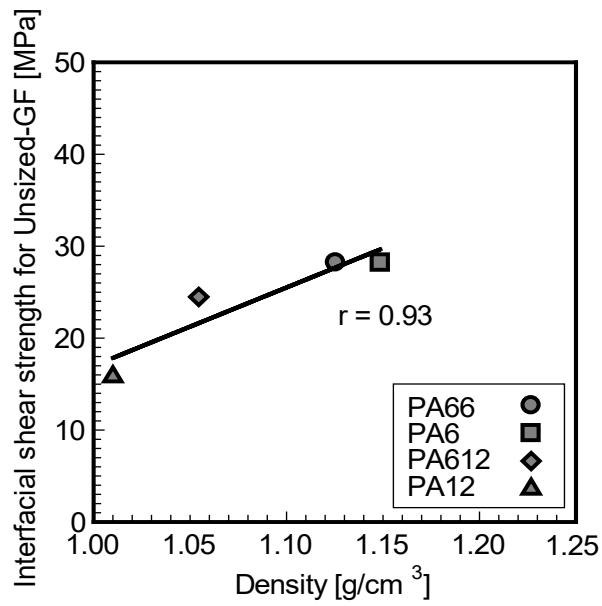


Fig. 4.11 Relationship between interfacial shear strength and density of polyamide.

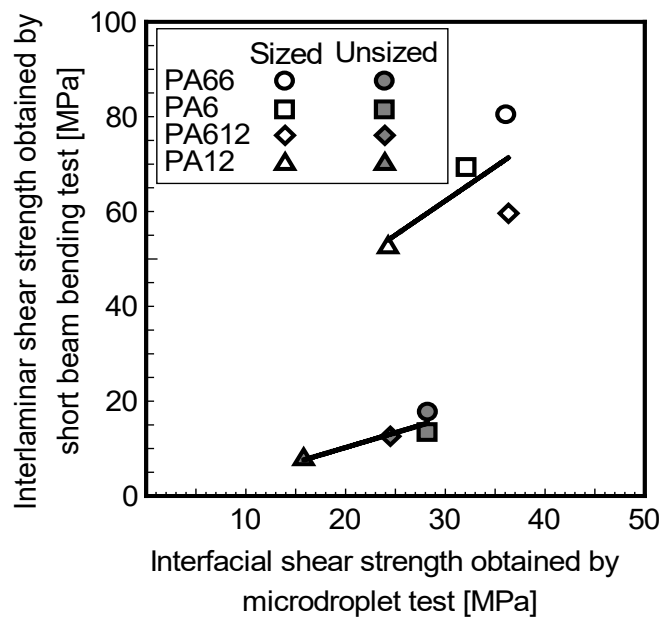


Fig. 4.12 Relationship between interlaminar shear strength and interfacial shear strength.

4. 3. 5 層間せん断強度における化学的結合と物理的結合の影響

Sized-GF あるいは Unsized-GF を用いた場合のマイクロドロップレット試験により求めた繊維樹脂界面せん断強度と Sized-GC あるいは Unsized-GC を用いた場合のショートビーム三点曲げ試験より求めた層間せん断強度との関係を Fig. 4.12 に示す。Sized と Unsized のいずれにおいても、それぞれで正の相関を示した。ショートビーム三点曲げ試験¹⁰⁾は、支点間距離を短くすることで、曲げ応力と比べ、試験片の中立軸のせん断応力を増加させ、層間破壊強度を評価する方法である。破壊は層間の繊維樹脂界面や繊維近傍の樹脂で破壊するため、繊維樹脂界面せん断強度と密接な関連がある。そのため、サイジング剤塗布の有無にかかわらず、繊維樹脂界面せん断強度と層間せん断強度は正の相関を示すことがわかった。

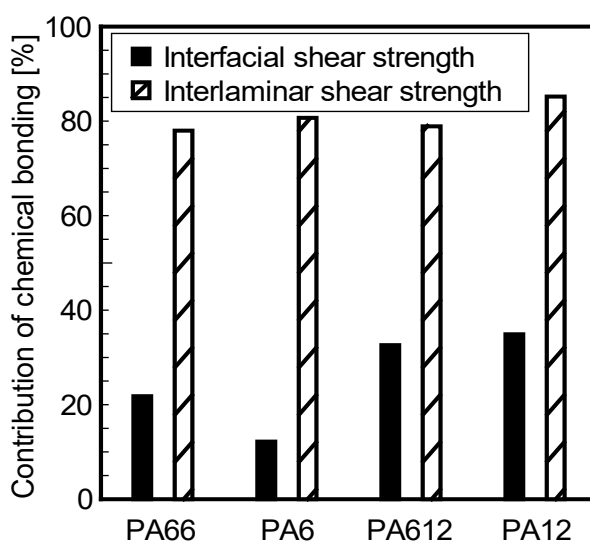


Fig. 4.13 Contribution of chemical bonding on interfacial shear strength and interlaminar shear

Fig. 4.7 に示したように、Sized-GC を用いた場合では繊維近傍の樹脂で破壊が生じていたのに対して、Unsized-GC を用いた場合では繊維樹脂界面での破壊が支配的であった。ガラス繊維にアミノシランを塗布することで、機械的特性が向上することが報告されている¹¹⁾ことから、サイジング剤が塗布された Sized-GC は、Unsized-GC と比べ、繊維樹脂界面に化学的結合が付与されたことで層間せん断強度が向上したものと考えられる。ここで、Sized-GC を用いた場合の、それぞれの樹脂を用いた層間せん断強度において、Unsized-GC を用いた場合と比べて強度が向上した割合を層間せん断強度への化学的結合の寄与分として算出した。各ポリアミド樹脂における、この層間せん断強度に及ぼす化学的結合の寄与分と Fig. 4.10 に示したマイクロドロップレット試験の結果から求めた繊維樹脂界面せん断強度における化学的結合の寄与分を Fig. 4.13 に示す。層間せん断強度に及ぼす化学的結合の

寄与分は、マイクロドロップレット試験から算出した繊維樹脂界面せん断強度における化学的結合の寄与分よりも大きい値を示した。これは、モデルコンポジットであるマイクロドロップレット試験に比べ、FRTPの V_f が大きいことが影響していると考えられる。 V_f が小さく繊維の周りを覆う形状となっているマイクロドロップレット試験は、冷却時に樹脂の締め付け力が大きく生じ、相対的に物理的結合が繊維樹脂界面せん断強度に大きく影響を及ぼすと考えられる。一方、FRTPではモデルコンポジットと比べて V_f が大きいことから、繊維一本に対する樹脂が締め付ける力は弱くなると考えられるため、層間せん断強度においては、物理的結合の影響は小さくなり、化学的結合の影響が大きくなったと考えられる。また、Fig. 4.12に示しているSizedおよびUnsizedの場合の各近似直線においては、Sizedの近似直線のほうがUnsizedの近似曲線よりも傾きが大きい。これは、サイジング剤により化学的結合を積極的に付与したSized-GFを用いた場合の繊維樹脂界面せん断強度が層間せん断強度へ及ぼす影響のほうが、物理的結合が主に測定されるUnsized-GFを用いた場合の繊維樹脂界面せん断強度の影響よりも大きく出ているためだと考えられる。このことから層間せん断強度においては物理的結合よりも化学的結合の影響が大きいと考えられる。

4. 3. 6 繊維樹脂界面せん断強度と曲げ強度との関係

Sized-GFあるいはUnsized-GFを用いた場合の繊維樹脂界面せん断強度とSized-GCあるいはUnsized-GCを用いた場合の三点曲げ試験より求めた曲げ強度との関係をFig. 4.14に示す。ポリプロピレンとポリアミド6を用いた研究では、繊維樹脂界面せん断強度が低い繊維と樹脂の組み合わせでは、繊維樹脂界面での破壊が生じやすくなり、低い曲げ強度を示したと報告されている¹²⁾。そのため、SizedとUnsizedのいずれにおいても、層間せん断強度と同様に、それぞれで正の相関を示した。また、Unsized-GCを用いた場合に比べてSized-GCを用いた場合は高い曲げ強度を示しており、サイジング剤により繊維樹脂界面に化学的結合が付与されたことで曲げ強度も大きく向上した。三点曲げ試験後の試験片の破面は、ショートビーム三点曲げ試験の破面観察結果であるFig. 4.7と同様に、Sized-GCを用いた場合では繊維近傍の樹脂で破壊が生じていたのに対して、Unsized-GCを用いた場合では繊維樹脂界面での破壊が支配的であったことから、サイジング剤の塗布により繊維樹脂界面強度が向上したことが示唆された。

ショートビーム三点曲げ試験により求めた層間せん断強度の場合と同様に、Unsized-GCを用いた場合と比較して、Sized-GCを用いた場合の、それぞれの樹脂を用いた曲げ強度において、サイジング剤を用いることで強度が向上した割合を曲げ強度への化学的結合の寄与分として算出した。各ポリアミド樹脂における、この曲げ強度に及ぼす化学的結合の寄与分とFig. 4.10に示したマイクロドロップレット試験の結果から求めた繊維樹脂界面せん断強度における化学的結合の寄与分をFig. 4.15に示す。曲げ強度に及ぼす化学的結合の寄与分は、層間せん断強度と同様に、マイクロドロップレット試験から算出した繊維樹脂界面せ

せん断強度における化学的結合の寄与分よりも大きかった。

以上より、マイクロドロプレット試験から算出した繊維樹脂界面せん断強度においては、化学的結合の寄与分は物理的結合の寄与分に比べて小さくなる一方、FRTP の場合には、化学的結合を付与することにより機械的特性が大きく向上し、化学的結合の寄与分は物理的結合の寄与分よりも大きくなることからわかる。したがって、FRTP の機械的特性向上には繊維樹脂界面における化学的結合が重要であると考えられる。

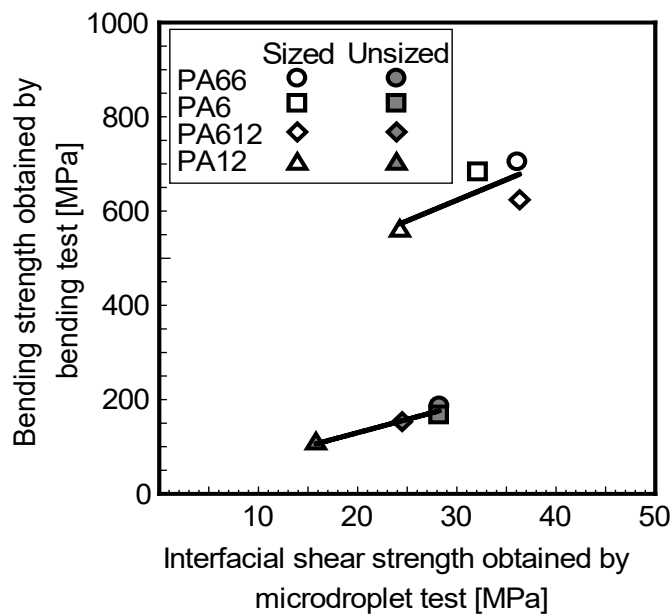


Fig. 4.14 Relationship between bending strength and interfacial shear strength.

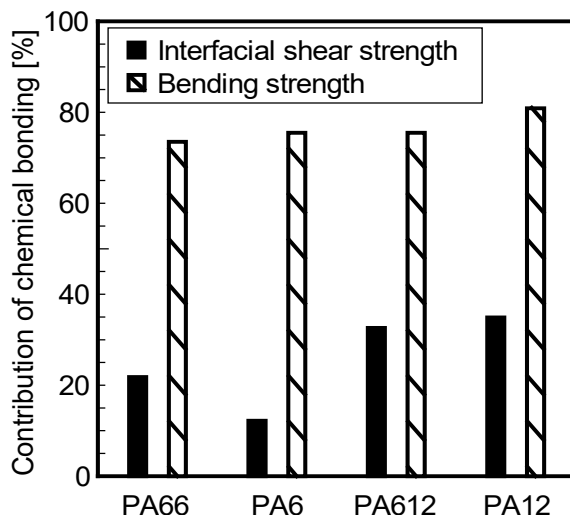


Fig. 4.15 Contribution of chemical bonding on interfacial shear strength and bending strength.

4. 4 結言

マイクロドロップレット試験により複数のポリアミド樹脂との繊維樹脂界面せん断強度を測定し、サイジング剤の影響を比較することで、樹脂の繊維締め付け力などからなる物理的結合と、化学的結合の影響を明らかにした。また、複数のポリアミド樹脂とサイジング剤を塗布または除去したガラスクロスを用いて成形した FRTP の機械的特性評価を実施し、その結果と繊維樹脂界面せん断強度を比較することで、物理的結合と化学的結合のそれぞれが、FRTP の機械的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. マイクロドロップレット試験においては、繊維樹脂界面せん断強度における寄与分は物理的結合のほうが化学的結合よりも大きい。
2. 物理的結合が主に作用していると考えられるサイジング剤を除去したガラス繊維の繊維樹脂界面せん断強度はポリアミド樹脂の密度と正の相関を示した。また、サイジング剤を塗布することにより生じる繊維樹脂界面せん断強度における化学的結合の寄与分は、ポリアミド樹脂の末端基濃度と正の相関を示した。
3. マイクロドロップレット試験から算出された、四種類のポリアミド樹脂を用いた繊維樹脂界面せん断強度と、FRTPの層間せん断強度および曲げ強度とは、ガラス繊維のサイジング剤の塗布にかかわらず正の相関を示した。
4. サイジング剤を塗布したガラスクロスを用いた場合、層間せん断強度および曲げ強度は、サイジング剤を除去したガラスクロスを用いた場合に比べて高い値を示し、層間せん断強度および曲げ強度における化学的結合の寄与分は、物理的結合の寄与分よりも大きい。

4. 5 参 考 文 献

- 1) M. Hirai, S. Nishijima and Y. Toda, "Study on Improving the Interlaminar Shear Strength of Fiber Reinforced Organic Composite Materials", *Journal of Cryogenics and Superconductivity Society of Japan*, Vol.57, No.3, pp.160-167 (2022)
- 2) J. L. Thomason and L. Yang, "Temperature dependence of the interfacial shear strength in glass-fibre polypropylene composites", *Composites Science and Technology*, Vol.71, No.13, pp.1600-1605 (2011)
- 3) S. Safi, A. Zadhoush and M. Masoomi, "Evaluation of interfacial properties of the silane blend sized glass fiber-epoxy composite by the microdroplet test", *Journal of Composite Materials*, Vol.51, No.11, pp.1573-1581 (2017)
- 4) J. L. Thomason, U. Nagel, L. Yang and D. Bryce, "A study of the thermal degradation of glass fibre sizings at composite processing temperatures", *Composites: Part A*, Vol.121, pp.56-63 (2019)
- 5) W. Liu, Y. Zhu, C. Qian, H. Dai, Y. Fu and Y. Dong, "Interfacial modification between glass fiber and polypropylene using a novel waterborne amphiphilic sizing agent", *Composites: Part B*, Vol.241, pp.110029 (2022)
- 6) P. P. Parlevliet, H. E. N. Bersee and A. Beukers, "Residual stresses in thermoplastic composites - a study of the literature -Part I: Formation of residual stresses", *Composites: Part A*, Vol.37, pp.1847-1857 (2006)
- 7) R. C. Zhuang, J. W. Liu, R. Plonka, Y. X. Huang and E. Mäder, "NaBF₄ as a hygrothermal durability enhancer for glass fiber reinforced polypropylene composite", *Composites Science and Technology*, Vol.71, pp.1461-1470 (2011)
- 8) S. Rudzinski, L. Häussler, Ch. Harnisch, E. Mäder and G. Heinrich, "Glass fibre reinforced polyamide composites: Thermal behaviour of sizings", *Composites: Part A*, Vol.42, pp.157-164 (2011)
- 9) Y. Dong, Y. Zhu, Y. Zhao, F. Liu, E. Wang and Y. Fu, "Enhance interfacial properties of glass fiber/epoxy composites with environment-friendly water-based hybrid sizing agent", *Composites: Part A*, Vol.102, pp.357-367 (2017)
- 10) JIS K7057 (2006)
- 11) P. Kiss, J. Schoefer, W. Stadlbauer, C. Burgstaller and V. M. Archodoulaki, "An experimental study of glass fibre roving sizings and yarn finishes in high-performance GF-PA6 and GF-PPS composite laminates", *Composites: Part B*, Vol.204, pp.108487 (2021)
- 12) Y. Aratani, S. Fukuda and K. Tanaka, "Effects of polypropylene/polyamide matrix

hybridization on the interfacial bonding strength of press and injection hybrid molded product using continuous glass fiber reinforced plastic composites”, Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.71, No.5, pp.432-438 (2022)

第 5 章

ガラス繊維強化熱可塑性樹脂複合材料の繊維樹脂界面に及ぼす ポリアミドブレンドの影響

5. 1 緒言

F RTP の母材として用いられる樹脂にはポリアミドやポリプロピレンなど様々なものがあり、それらはそれぞれ利点や欠点がある。例えばポリアミドは機械的特性に優れるが、高い吸水性を持っており、吸水により寸法安定性や機械的特性が低下する。またポリプロピレンは低価格で耐水性に優れるが、機械的特性や繊維との接着性が良くない。これらの欠点を補うために、樹脂をブレンドする研究が行われてきた。ポリアミドとポリプロピレンブレンドを用いた研究では、両者をブレンドした樹脂の吸水量はポリアミド単体と比較して低い値を示した¹⁾と報告されている。また、ポリウレタンにポリアミド 1212 を添加した研究においては、ポリアミド 1212 の添加によって破断伸びが低下することなく引張強度が高い値を示すことや、熱安定性が向上する²⁾と報告されている。

炭素繊維とポリアミド、ポリプロピレンを用いた研究では、炭素繊維強化ポリアミドにポリプロピレンを 30 % 含有したものは、ポリアミドのみの CFRTP より吸水率や寸法変化が低い値を示すことや、引張強度や弾性率が高い値を示すこと³⁾が報告されている。また、エポキシ樹脂とポリエーテルスルホン、アクリロニトリルブタジエンラバー、炭素短繊維を用いた研究においては、曲げ特性は繊維充填量およびラバー添加量により制御できる⁴⁾と報告されている。

F RTP の機械的特性は、樹脂から繊維への応力の伝達を担う繊維樹脂界面⁵⁾の影響を大きく受けることから、F RTP の繊維樹脂界面特性の評価は重要である。しかしブレンド樹脂を用いた F RTP に関する先行研究においては、積層板としての機械的特性評価に着目されているものが多く、ブレンド樹脂が繊維とどのような界面を形成するのかなど、ミクロな視点でのブレンド樹脂と繊維との界面特性については明らかになっていない。

そこで本研究では、様々なポリアミド系樹脂をブレンドした樹脂を用いて、ブレンド樹脂と繊維を用いたモデルコンポジットの樹脂分布観察や単繊維引抜き試験を行い、繊維樹脂界面におけるブレンド樹脂に含まれる各樹脂の配置や、繊維樹脂界面での樹脂配置に影響を及ぼす樹脂の因子、および樹脂のブレンドが繊維樹脂界面せん断強度に及ぼす影響を明らかにした。

5. 2 供試材および実験方法

5. 2. 1 供試材

繊維には E ガラス繊維 (ER1200, 日本電気硝子 (株)) を, 樹脂にはポリアミド 6 (PA6, ウベスタ, 宇部興産 (株)), ポリアミド 612 (PA612, ベスタミド, ダイセル・エボニック (株)), ポリアミド 1010 (PA1010, ベスタミド, ダイセル・エボニック (株)), ポリアミド 12 (PA12, ウベスタ, 宇部興産 (株)) を用いた. ぬれ性試験には, E ガラス繊維を平織に製織したガラス繊維平織物を用いた. 樹脂のブレンドは二軸押し出し混練機 (HK25D-41) を用いて, 重量比 1:1 で作製した. 以後, PA1010 と PA12 をブレンドしたものを PA1010/PA12, PA1010 と PA612 をブレンドしたものを PA1010/PA612, PA6 と PA612 をブレンドしたものを PA6/PA612 と称する. PA1010/PA12 は 220 °C, PA1010/PA612 は 237 °C, PA6/PA612 は 245 °C, いずれも 15 kg/h で押し出し成形を実施した. 以降の実験においては, 単体樹脂 4 種類, ブレンド樹脂 3 種類の合計 7 種類を用いた.

ブレンド樹脂を構成する各樹脂の分布を区別するための電子染色にはリンタングステン酸 (12 タングスト (VI) リン酸 n 水和物, 164-02431, 富士フイルム和光純薬 (株)) を用いた.

5. 2. 2 樹脂特性評価

単体樹脂やブレンド樹脂の結晶化や融解の挙動を明らかにするため, 示差走査熱量計 (DSC-60, (株) 島津製作所) を用いて熱分析を行った. アルミニウムのセルパンに樹脂ペレットを入れ, 240 °C に加熱して熱履歴を除去した後, 降温速度-10 °C/min で結晶化の挙動を, 昇温速度 10 °C/min で融解の挙動を測定した.

また, 単体樹脂とブレンド樹脂の樹脂密度の測定は, 乾式自動密度計 (アキュピック II 1340, (株) 島津製作所) を用いて, He ガスによる定積膨張法で行った.

5. 2. 3 ぬれ性試験

樹脂とガラス繊維のぬれ性を評価するため, 7 種類の樹脂を用いて接触角を測定した. 240 °C に加熱したホットプレート上に置いた平織物の上で, 各種樹脂ペレットを溶融させ, 溶融後 10 分後の様子をデジタルマイクロスコープ (VHX-5000, キーエンス) を用いて観察し, 得られた画像から $\theta/2$ 法⁶⁾を用いて接触角を算出した.

5. 2. 4 単繊維引抜き試験

単繊維引抜き試験片作製方法の概略図を Fig. 5.1 に示す. ポリエステル製のタブに固定したガラス繊維一本を, 240 °C に加熱したホットプレート上のアルミプレート上で溶融させた

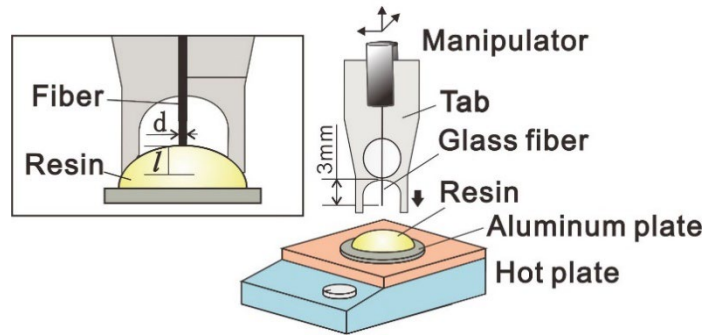


Fig. 5.1 Schematic drawing of preparation of a single fiber pull-out specimen.

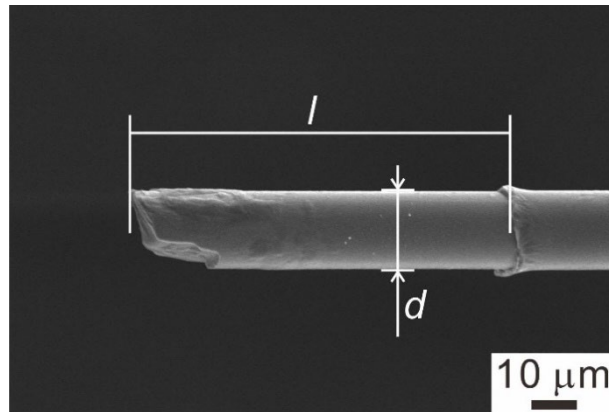


Fig. 5.2 SEM image of a pulled-out fiber.

7種類の樹脂に、マニピュレータを用いて所定の長さ挿入し、空冷することで試験片を作製した。

単繊維引抜き試験は、電磁力式微小試験機（MMT-11N，島津製作所，最大荷重容量 2.5 N）を用いて，変位速度 1.7×10^{-6} m/s (0.1 mm/min) で実施し，繊維が引抜けた際の最大荷重 F_{max} を算出した。単繊維引抜き試験後の繊維は，走査型電子顕微鏡 (SEM, JSM-6390LT, 日本電子) を用いて観察し，Fig. 5.2 に示すように樹脂に繊維が埋め込まれていた長さ l ，繊維直径 d の測定を行い，式 (1) により繊維樹脂界面せん断強度 τ を求めた。

$$\tau = \frac{F_{max}}{\pi dl} \quad (1)$$

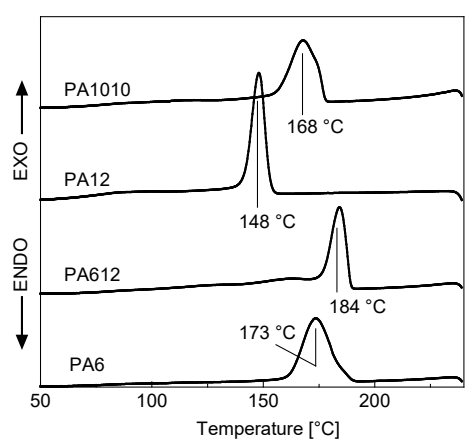
5. 2. 5 樹脂分布観察

ブレンド樹脂のペレットを、剃刀を用いてトリミングしたものと、単繊維引抜き試験片の繊維が埋め込まれている部分の樹脂をトリミングしたものを、エポキシ系接着剤 (ARALDITERT30, ハンツマン・ジャパン) を用いて試料台に固定した後、マイクローム (EMUC6, LEICA) を用いて切削することで断面を作製した。なお、単繊維引抜き試験片はガラス繊維の繊維軸方向と垂直方向に切削している。リンタングステン酸 5 wt%水溶液に試料を 75°Cで 3 時間浸漬させた後、蒸留水に 60°Cで 10 分間浸漬させることで、試料を電子染色した。試料をオスミウムでコーティングした後、電界放出型走査電子顕微鏡 (FESEM, SU8020, 日立ハイテクノロジーズ) を用いて観察した。リンタングステン酸はアミド基に選択的に反応するため、ポリアミド樹脂のアミド基濃度が大きい方がより染色され、FESEMにより明るく観察されることから、コントラスト差によって樹脂分布を明らかにすることが可能であると考えられる。アミド基濃度は PA6 が最も大きく、PA612, PA1010, PA12 の順に小さいため、PA1010/PA12 では PA1010 が、PA1010/PA612 では PA612 が、PA6/PA612 では PA6 が明るく観察される。

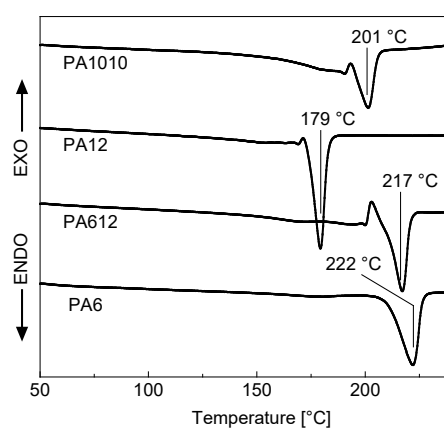
5. 3 実験結果および考察

5. 3. 1 樹脂特性評価

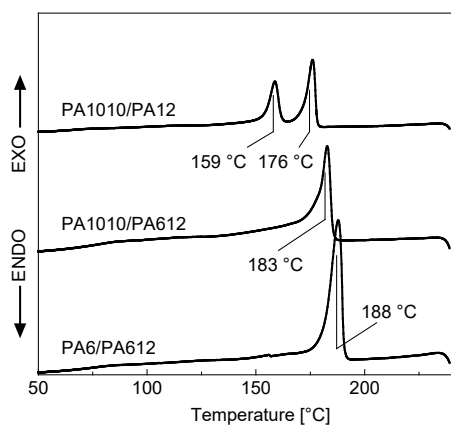
Fig. 5.3 に DSC 測定結果を、これらから求めた各樹脂の結晶化温度 T_c 、融点 T_m を Table 5.1 に示す。結晶化温度は解析により算出した DSC 曲線の発熱ピーク、融点は DSC 曲線の吸熱ピークから求めた。Fig. 5.3(d) に示したように、PA1010 と PA12 のように樹脂単体の融点が大きく異なる場合、ブレンドした樹脂は融解に伴う吸熱ピークが複数現れた。PA1010 の吸熱ピークが 191 °C と、Fig. 5.3(a) に示した PA1010 単体の 201 °C よりも低温にも現れていることから、一部融点降下が生じていると考えられる。高密度ポリエチ



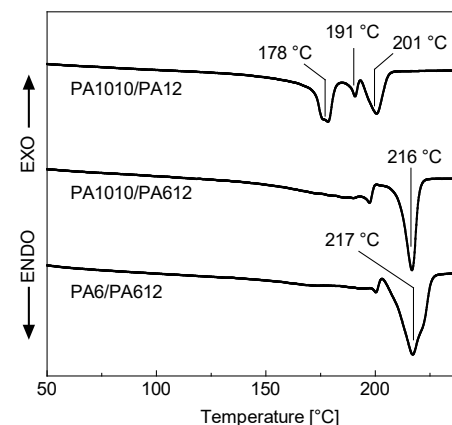
(a) DSC curves of resin in the cooling process



(b) DSC curves of resin in the heating process



(c) DSC curves of blend resin in the cooling process



(d) DSC curves of blend resin in the heating process

Fig. 5.3 DSC curves of resin.

Table 5.1 Melting point and crystallization temperature of the resin.

	PA1010	PA12	PA612	PA6
T_m (°C)	201	179	217	222
T_c (°C)	168	148	184	173

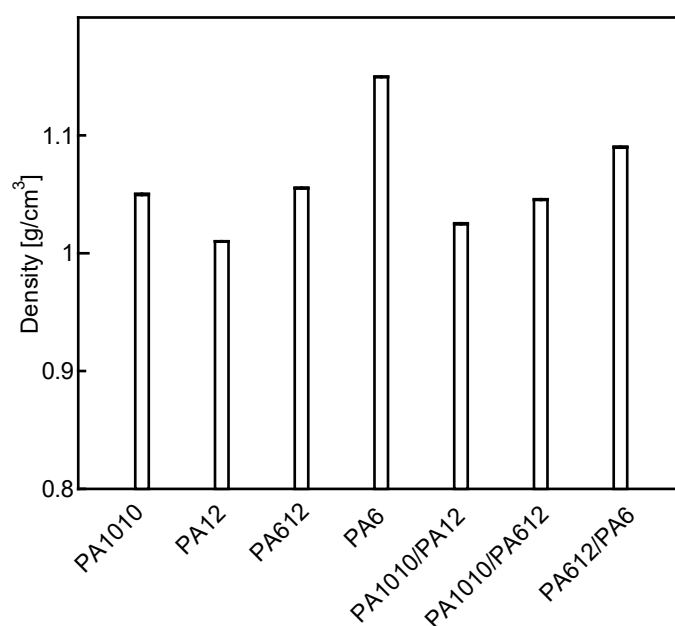
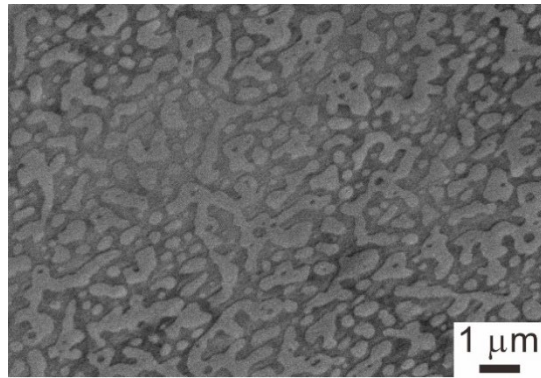


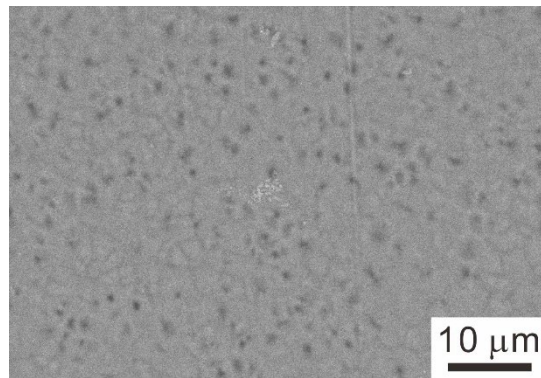
Fig. 5.4 Resin density.

レン (HDPE) と直鎖状低密度ポリエチレンをブレンドしたものを用いて DSC 分析をした研究においては、LLDPE のブレンドにより HDPE の融点降下が生じ、それは HDPE と LLDPE の相溶性によるものである⁸⁾と報告されている。本研究においても、PA12 と PA1010 の相溶性により、PA1010 の融点降下が生じていると考えられる。PA1010/PA612 と PA6/PA612 では、それぞれの融点や結晶化温度の差が小さいためか、明確な 2 つのピークは確認できなかった。

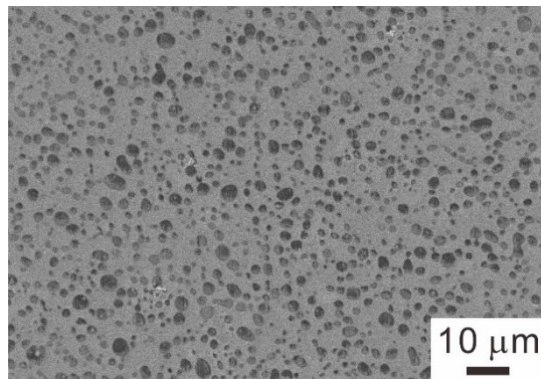
Fig. 5.4 に乾式自動密度計により求めた密度測定結果を示す。PA6 が最も高い密度を有し、PA1010, PA612, PA12 の順に小さくなった。また、ブレンド樹脂の密度は、ブレンドに用いた 2 種類の樹脂単体の密度の平均の値を示した。



(a) PA1010/PA12

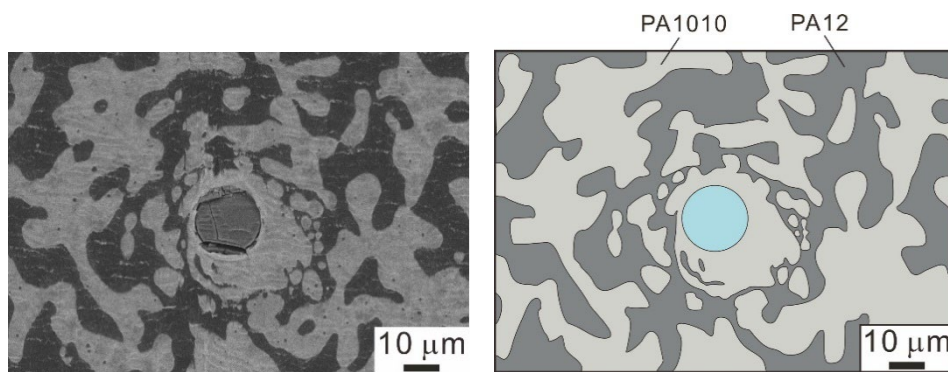


(b) PA1010/PA612

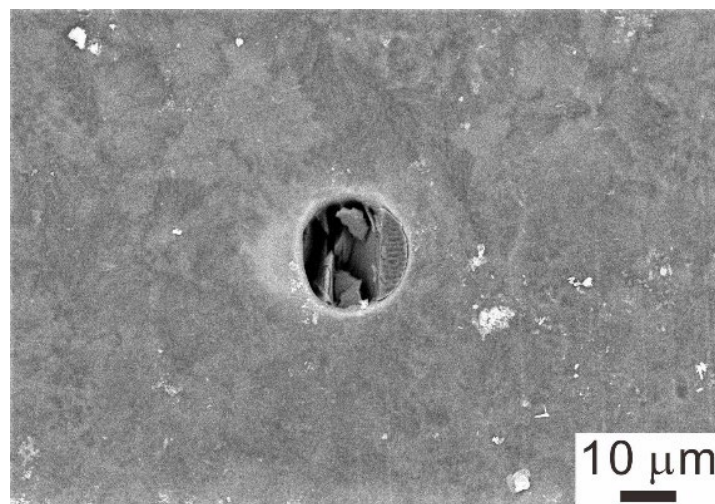


(b) PA1010/PA612

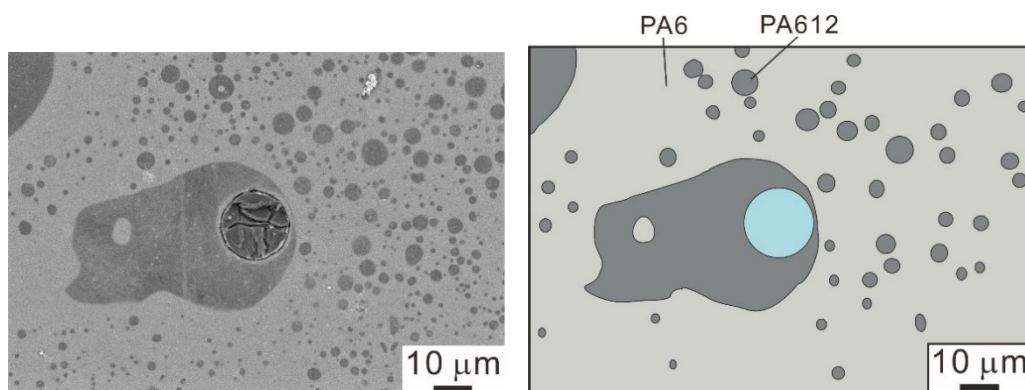
Fig. 5.5 Images of resin distribution in resin pellet.



(a) PA1010/PA12



(b) PA1010/PA612



(c) PA6/PA612

Fig. 5.6 Images of resin distribution in a single fiber pull-out specimen.

5. 3. 2 樹脂分布観察

Fig. 5.5 にブレンド樹脂ペレットの染色した断面観察結果を示す。PA1010/PA12, PA6/PA612 においては、電子染色されたことによる各樹脂の分布を把握することができた。PA1010/PA612 は、観察画像が不鮮明であったため、分布を把握することはできなかった。Fig. 5.5 に示すように、PA1010/PA12 ペレットの樹脂分布においては、暗い部分に比較的明るい島構造の模様が見られ、アミド基濃度の低い PA12 中にアミド基濃度が高いため明るく染色されている PA1010 が分散している様子が観察された。PA6/PA612 ペレットにおいては、明るい部分に比較的暗い島構造の模様が見られた。つまり、アミド基濃度の高い PA6 中に PA612 が分散していた。

Fig. 5.6 にブレンド樹脂を用いて作製した単繊維引抜き試験片の断面観察結果を示す。PA1010/PA12 の単繊維引抜き試験片においては、ペレットと同じような形状で各樹脂が分散しており、GF 周辺には比較的明るい部分が多く存在している様子が観察された。つまり、GF 周辺に PA1010 が多く存在していることがわかる。PA1010/PA612 の単繊維引抜き試験片においては、Fig. 4 に示したペレットの樹脂分布が不鮮明であったように、Fig. 5(a)(c)と比較して不鮮明ではあるが、GF 周辺には比較的明るい部分、つまり PA612 が多く存在している様子が観察された。また、PA6/PA612 の単繊維引抜き試験片において GF 周辺は、暗い部分が多く存在している様子が観察された。つまり、GF 周辺は PA612 が多く存在していることがわかる。各ブレンド樹脂を用いた単繊維引抜き試験片の断面観察結果は、いずれの試料も Fig. 6 に示すように、GF と樹脂の界面部分の樹脂がわずかに明るく観察されたが、これは界面部分のみ過染色になったためであり、GF 周辺や断面全体の樹脂の分布は観察できていると考えられる。単繊維引抜き試験片作製の際、樹脂を空冷する過程では結晶化温度の高い方が先に固化していく。基本的には樹脂表面から樹脂が冷えていくが、ガラス繊維は樹脂と比較して熱伝導性が高いため、GF 周辺からも優先的に固化してゆき、Table 5.1 に示したように各樹脂の結晶化温度を比較すると、樹脂の冷却の過程で結晶化温度の高い樹脂が先に GF 周辺で固化し結晶化が進んだと考えられる。したがって PA1010/PA12 においては結晶化温度の高い PA1010 が GF 周辺に多く存在するように固化したと考えられる。また、PA1010/PA612 においては PA612 が、PA6/PA612 においては PA612 が GF 周辺に多く存在するように固化したと考えられる。GF 周辺以外の部分を見ると、単繊維引抜き試験片はそれぞれの樹脂が凝集し、ペレットと比較して大きな分布になっていた。ポリプロピレンとメタクリル樹脂を用いたブレンドの冷却方法とモルロジーの関係を明らかにした研究においては、ブレンド樹脂の冷却において、樹脂が固化するまでの流動時間が長いほどポリプロピレン分散層が凝集する⁹⁾と報告されている。本研究においては、ペレットは混練後急冷しているのに対し、単繊維引抜き試験片は空冷で作製しており、ペレットと比較して冷却速度が遅いことから、単繊維引抜き試験片の方が冷却時間が長く、樹脂が流動する時間が長い。したがって、PA1010/PA12 の単繊維引抜

き試験片においては分散している明るい部分、つまり PA1010 が、PA6/PA612 の単繊維引抜き試験片においては暗い部分、つまり PA612 が凝集し、大きな分布になったと考えられる。

5. 3. 3 ぬれ性試験

ぬれ性試験により求めた接触角を Fig. 5.7 に示す。樹脂単体については、PA1010 が最も大きく、PA6、PA612、PA12 の順に小さくなった。PA1010 とその他の単体樹脂の間には有意差が見られた。また、PA1010/PA12 ブレンドの接触角は、PA12 単体に近い値を示し、PA1010 と PA1010/PA12 の間には有意差が見られた。PA612/PA1010、PA6/PA612 ブレンドの接触角は、それぞれ単体の接触角のおよそ平均の値を示した。

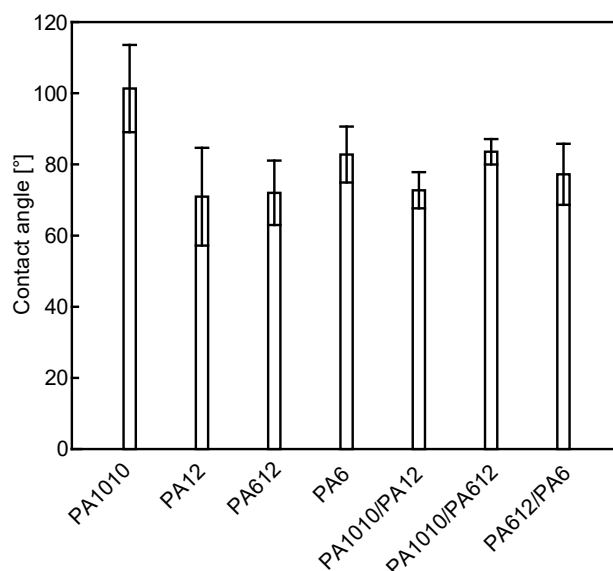


Fig. 5.7 Contact angles of glass fiber/resin.
(n = 5, mean ± S.D.)

5. 3. 4 単繊維引抜き試験

単繊維引抜き試験により求めた繊維樹脂界面せん断強度を Fig. 5.8 に示す。単体の界面せん断強度は PA6 が最も高く、PA1010、PA612、PA12 の順に小さくなった。単繊維引抜き試験により求めた樹脂単体の界面せん断強度は、樹脂の残留応力により樹脂が繊維を締め付ける力の影響が大きい^{10),11)}ことや、樹脂の密度が高いほど残留応力が大きくなる¹²⁾ことが報告されている。Fig. 5.9 に、樹脂密度と界面せん断強度の関係を示す。樹脂密度と界面せん断強度の間には相関がみられることから、本研究においても樹脂密度が大きいほど残留応力による締め付け力が大きくなり、高い界面せん断強度を示したと考えられる。ま

た、PA1010/PA12 の界面せん断強度は PA1010 と近い値を示し、PA1010/PA612 の界面せん断強度は PA612 と近い値を示した。PA612/PA6 については、PA612 と PA6 の中間の値となった。

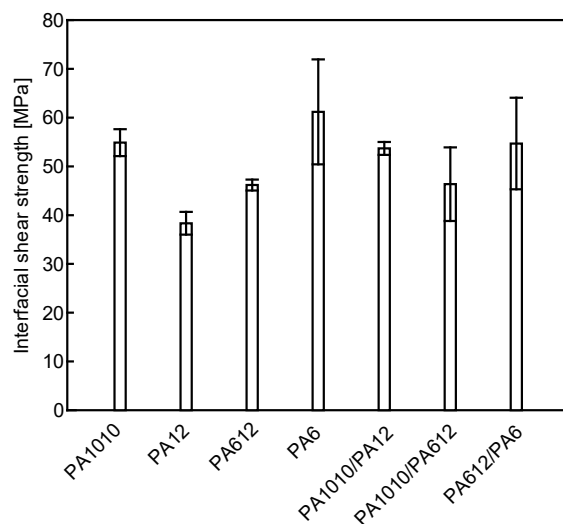


Fig. 5.8 Interfacial shear strength of glass fiber/resin.
(n = 5, mean ± S.D.)

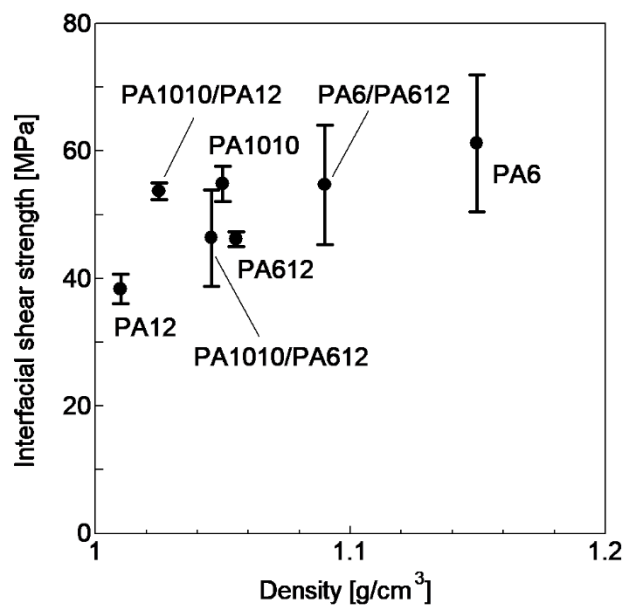


Fig. 5.9 Correlation diagram between Interfacial shear strength and density.

5. 3. 5 GFとブレンド樹脂の界面特性

Table 5.2 に、各樹脂の特性評価の結果や単繊維引抜き試験における界面せん断強度をまとめたものを示す。3・4 節で述べたように、各樹脂単体の密度と界面せん断強度の大きさには相関が見られた。一方、ブレンドした樹脂の密度はそれを構成する樹脂単体の密度の平均の値を示しているものの、PA6/PA612 を除き、界面せん断強度はそれぞれの平均の値ではなく、いずれも繊維樹脂界面において GF 周辺に多く存在している樹脂単体の界面せん断強度に近い値を示していた。Table 5.2 から、GF 周辺に多く存在する樹脂と各樹脂の特性を比較すると、GF とのぬれ性との相関はなく、ブレンド樹脂を構成する樹脂の結晶化温度の高い方の樹脂が GF 周辺に多く存在していることが分かる。PA6/PA612 については、他のブレンドと比較して結晶化温度の差が小さいことや、単繊維引抜き試験による繊維樹脂界面せん断強度の結果にばらつきが大きいことから、繊維樹脂界面せん断強度の平均値としては、それぞれの単体の界面せん断強度の中間の値を示したと考えられる。単繊維引抜き試験において、試験片作製時に用いる樹脂の量は大きく変化していないにもかかわらずブレンドを構成する一方の樹脂の界面せん断強度に近い値を示したことから、単繊維引抜き試験での締め付け力は繊維近傍の樹脂特性が反映されることが考えられる。つまり、ブレンド樹脂と GF の単繊維引抜き試験においては、GF 周辺は均一な分布ではなく一方の樹脂が多く存在しているため、その樹脂の因子が影響し、どちらか一方の樹脂単体の界面せん断強度に近い値を示したと考えられる。

以上より、ポリアミド系ブレンドとガラス繊維の単繊維引抜き試験片の界面周辺は、樹脂の結晶化温度の差が大きい場合は、結晶化温度が高い樹脂が多く存在することが分かった。また、単繊維引抜き試験による界面せん断強度は、界面周辺に多く存在する樹脂の特性を反映することがわかった。つまり、樹脂ブレンドにおいて、結晶化温度を比較し特定の樹脂を界面近傍に集めることで、一方の樹脂の界面特性を反映させることができると考えられる。

Table 5.2 Resin properties and test results

	PA1010	PA12	PA1010	PA612	PA6	PA612
T_m (°C)	205	188	205	221	225	221
T_c (°C)	168	148	168	184	173	184
Contact angle (°)	101 ± 12	71 ± 14	101 ± 12	72 ± 9	83 ± 8	72 ± 9
IFSS (MPa)	55 ± 3	38 ± 2	55 ± 3	46 ± 2	61 ± 11	46 ± 2
	54 ± 1		46 ± 8		55 ± 9	

5. 4 結言

様々なポリアミド系樹脂をブレンドした樹脂を用いて、ブレンド樹脂と繊維を用いたモデルコンポジットの樹脂分布観察や単繊維引抜き試験を行い、樹脂のブレンドが繊維樹脂界面せん断強度に及ぼす影響や、繊維との界面を形成する樹脂の因子を明らかにした。樹脂分布観察においてガラス繊維周辺にはブレンド樹脂を構成する樹脂のうち結晶化温度が高い方の樹脂が多く存在することがわかった。また、ブレンド樹脂を用いた単繊維引抜き試験の結果、繊維樹脂界面せん断強度は、樹脂分布観察においてガラス繊維周辺に多く存在していた樹脂単体との繊維樹脂界面せん断強度と同等の値を示した。界面せん断強度に及ぼす物理的結合が大きく影響するのは樹脂全体ではなく繊維周辺の樹脂物性であると考えられる。つまり、ブレンドにおいて融点の違いを利用することで、樹脂分布を制御し特定の樹脂と繊維の界面特性を発現できる可能性がある。

5. 5 参考文献

- 1) K. Tanaka and K. Nakayama, "Dynamic mechanical properties of polyamide/polypropylene blend", *Kobunshi Ronbunshu*, Vol.50, No.6, pp.497-505 (1993)
- 2) W. Li, J. Liu, C. Hao, K. Jiang, D. Xu and D. Wang, "Interaction of thermoplastic polyurethane with polyamide 1212 and its influence on the thermal and mechanical properties of TPU/PA1212 blends", *Polymer Engineering and Science*, Vol.48, No.2, pp.249-256 (2008)
- 3) V. Do, H. Nguyen-Tran and D. Chun, "Effect of polypropylene on the mechanical properties and water absorption of carbon-fiber-reinforced-polyamide-6/polypropylene composite", *Composite Structures*, Vol.150, pp.240-245 (2016)
- 4) Y. Nishitani, I. Sekiguchi, S. Horiuchi and T. Kitano, "Fabrication and physical properties of long and short fiber reinforced ternary blends of epoxy, poly (ether sulfone) and acrylonitrile butadiene rubber", *Material System*, Vol.25, pp.53-64 (2007)
- 5) L. Aliotta and A. Lazzeri, "A proposal to modify the Kelly-Tyson equation to calculate the interfacial shear strength (IFSS) of composites with low aspect ratio fibers", *Composites Science and Technology*, Vol.186, No.107920 (2020)
- 6) K. Fukuyama, "Characterization of water repellency", *Journal of the Surface Finishing Society of Japan*, Vol.60, No.1, pp.21-26 (2009)
- 7) Y. Takahashi, M. Nishioka, A. Kato, S. Hikasa, H. Iwabuki, K. Nagata and A. Asano, "Nano structure of polyketon/polyamide polymer alloy", *Kobunshi Ronbunshu*, Vol.66, pp.577-584 (2009)
- 8) Y. Ukaji, H. Saito, G. Kikuchi and Y. Moro, "Partial melting and crystallization of hdpe/lldpe blends", *Tosoh Research & Technology Review*, Vol.62, pp.63-68 (2018)
- 9) M. Kasajima and A. Takahashi, "Influence of cooling methods on the two-phases structure of incompatible polymer blends in the "melt-solidification process"", *Kobunshi Ronbunshu*, Vol.40, No.10, pp.667-672 (1983)
- 10) J. L. Thomason and L. Yang, "Temperature dependence of the interfacial shear strength in glass-fibre polypropylene composites", *Composites Science and Technology*, Vol.71, pp.1600-1605 (2011)
- 11) L. Wenbo, Z. Shu, H. Lifeng, J. Weicheng, Y. Fan, L. Xiaofei and W. Rongguo, "Interfacial shear strength in carbon fiber-reinforced poly (phthalazinone ether ketone) composites", *Polymer Composites*, Vol.34, No.11, pp.1921-1926 (2013)
- 12) K. Tanaka, N. Hosoo and T. Katayama, "Effects of temperature on the fiber matrix

interfacial properties of carbon fiber reinforced highly heat resistant polyamide resin”,
Journal of the society of materials science, Vol. 66, No. 10, pp. 746-751 (2017)

第6章

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

6.1 緒言

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¹⁾⁻³⁾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が得られることが報告されている¹⁾。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^{4),5)}。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⁴⁾。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の報告もされている⁵⁾。

本研究では、GFRTMP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。

6. 2 実験方法

6. 2. 1 GFRTP の作製

GFRTP 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 600 g/m²）を用い、マトリックス樹脂には PP フィルム（目付 95 g/m²）と PA6 フィルム（目付 114 g/m²）を用いた。各 GFRTP の積層構成を Fig. 6.1 に示す。GFRTP 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樹脂複合材料（[PP₁₂], [PA6₁₂]）および、マトリックスハイブリッド複合材料として、[PP₁₂]の最外層を PA6 としたもの（[PA6₂PP₄]_s）と [PA6₁₂]の最外層を PP としたもの（[PP₂PA6₄]_s）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_f）49 % となるように GFRTP を作製した。

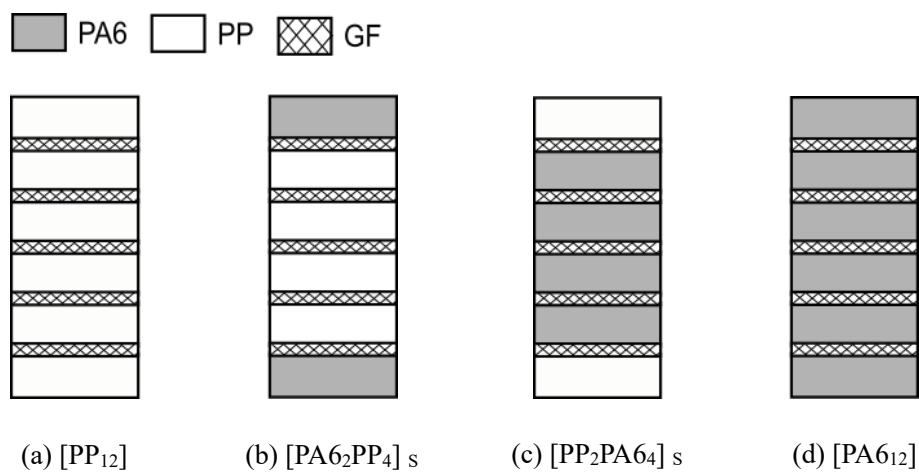


Fig. 6.1 Stacking sequence of resin for GFRTP.

6. 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_f を測定した。

6. 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. 6.2 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6. 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。

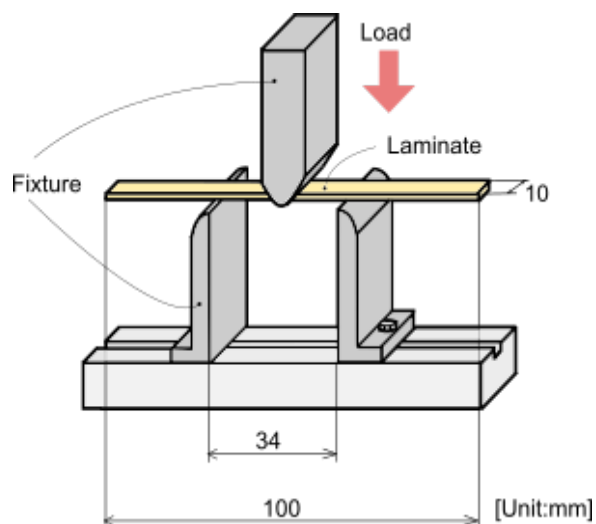


Fig. 6.2 Schematic drawing of three points bending test.

6. 3 結果および考察

6. 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. 6.3 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.

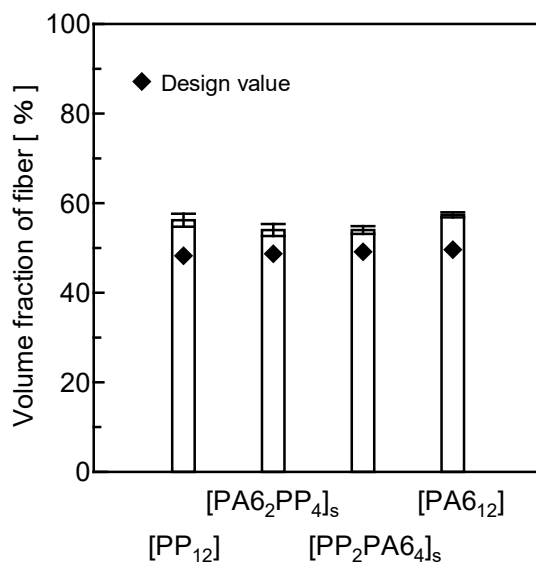


Fig. 6.3 Fiber volume content of laminates.
(N = 5, mean ± S. D.)

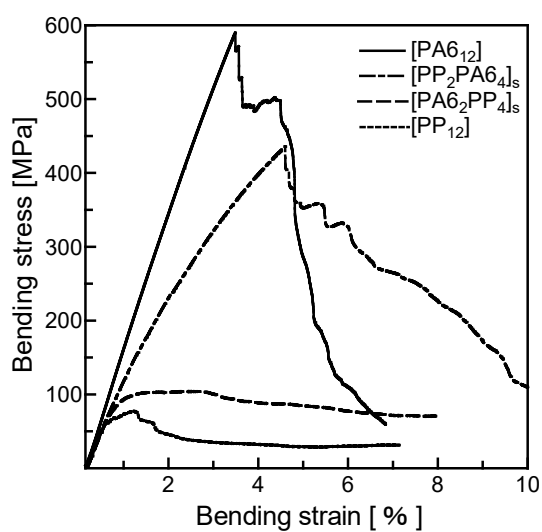


Fig. 6.4 Stress - strain curves of three points bending test.

6. 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. 6.4 に示す。[PA6₁₂]はひずみの増加ととも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、[PP₂PA6₄]_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。[PA6₂PP₄]_sと[PP₁₂]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 GF RTP の曲げ強度と曲げ弾性率の結果を Fig. 6.5, Fig. 6.6 に示す。Fig. 6.3 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. 6.5, Fig. 6.6 に示している⁶⁾。

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

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

単一マトリックス複合材料である[PA6₁₂]と[PP₁₂]を比較すると、曲げ強度と曲げ弾性率は[PA6₁₂]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、[PA6₂PP₄]_s、[PP₂PA6₄]_sが単一マトリックス複合材料の[PP₁₂]、[PA6₁₂]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、[PP₂PA6₄]_sが[PA6₂PP₄]_sより高い値を示し、[PP₂PA6₄]_sは[PP₁₂]の 1.5 倍であるのに対して、[PA6₂PP₄]_sは 6.2 倍の値を示した。曲げ弾性率においては、[PA6₂PP₄]_sが[PP₂PA6₄]_sより高い値を示し、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曲げ弾性率を示す傾向が見られた。

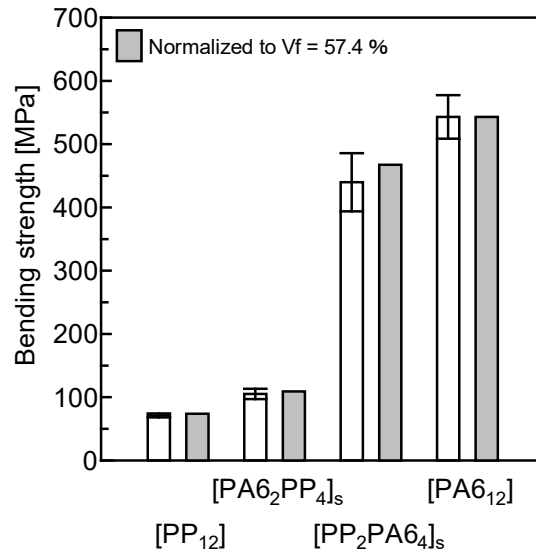


Fig. 6.5 Bending strength of GFRTP.
(N = 5, mean ± S. D.)

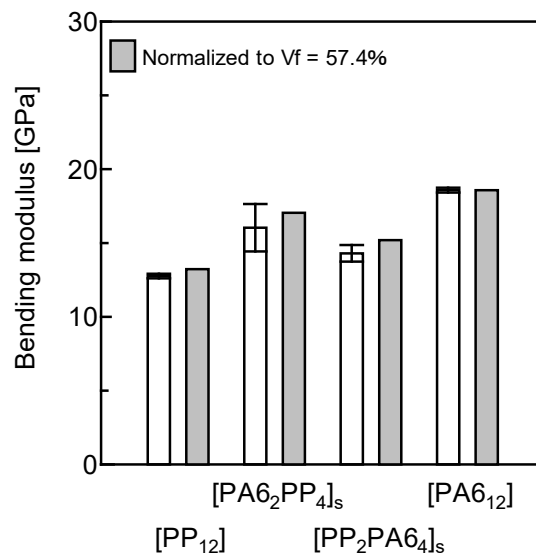


Fig. 6.6 Bending modulus of GFRTP.
(N = 5, mean ± S. D.)

6. 3. 3 GFRTP の破壊挙動

曲げ試験後の GFRTP 側面の観察結果を Fig. 6.7 に示す. Fig. 6.4 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, GFRTP の破壊挙動について記述する. [PP₁₂]では, ひずみ 0.6%付近において Fig. 6.7 (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。[PA6₂PP₄]_sでは、ひずみ 0.8%付近において Fig. 6.7 (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。[PP₂PA6₄]_sではひずみが 0.6% 付近において Fig. 6.7 (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。[PA6₁₂]ではひずみ 3.6% 付近において Fig. 6.7 (d) に示すように引張側最外層でき裂が生じた。

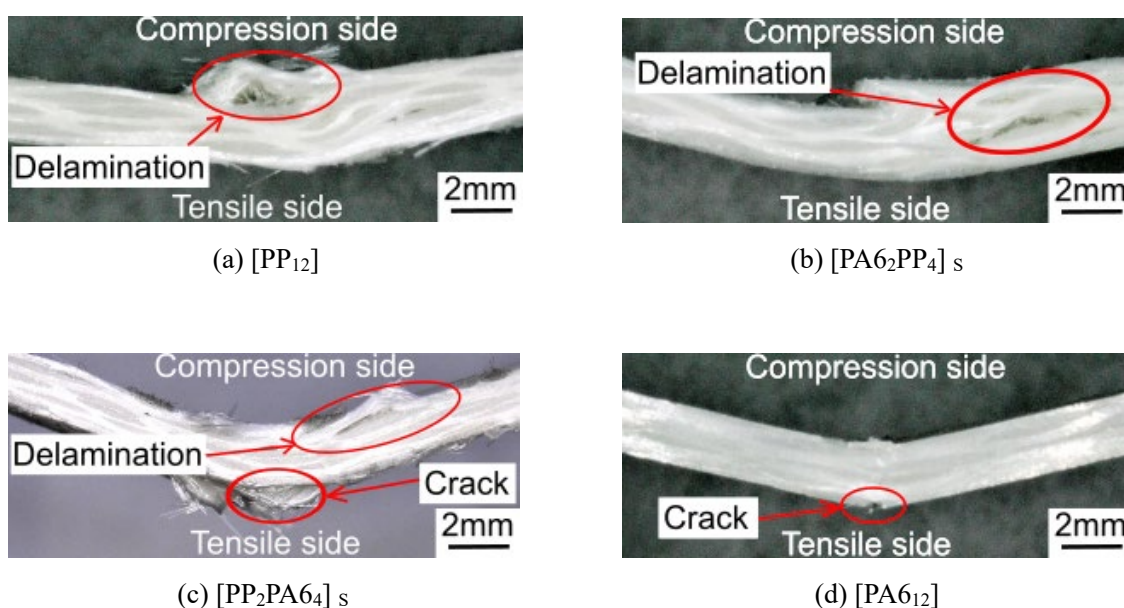


Fig. 6.7 Side view of specimens after three points bending test.

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、[PP₂PA6₄]_sが[PA6₁₂]に次いで高い値を示し、つぎに[PA6₂PP₄]_sが続き、[PP₁₂]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⁷⁾。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⁸⁾。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 [PP₁₂]は層間はく離、接着強度の強い [PA6₁₂]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 [PA6₂PP₄]_s と [PP₂PA6₄]_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、[PA6₁₂]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⁹⁾、繊維樹脂界面の接着強度が弱い PP 層が中立軸にある [PA₆PP₄]_s は、[PP₂PA₆]_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⁹⁾、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¹⁰⁾、力学的特性が低下するため、本研究の [PP₁₂]、[PP₂PA₆]_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、[PA₆PP₄]_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。

6. 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 GF RTP 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GF RTP は、PPのみを用いたGF RTP の1.5倍、外層にPP、内層にPAを用いたGF RTP 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GF RTP は、外層にPP、内層にPAを用いたGF RTP より高い曲げ弾性率を示す。

6. 5 参考文献

- 1) S. Amagi and Y. Miyano, "Tensile Properties of Carbon/Aramid Hybrid Unidirectional Reinforced FRP", *Journal of the Japan Society for Composite Materials*, Vol.11, No.2, pp.62-67 (1985)
- 2) 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*, Vol. 41, No.4, pp.112-121 (2015).
- 3) 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*, Vol.232, No.15, 111571 (2020)
- 4) M. Okano, T. Ito, A. Nakai and T. Morii, "Effect on Mechanical Properties of Mechanical Joint for Resin Hybrid Fiber Reinforced Plastics", *17th the Japan Society of Mechanical Engineers*, Vol.17 pp.211-1-211-2 (2009)
- 5) 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*, Vol.208, pp.535-545 (2019)
- 6) 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*, Vol.45, No.2, pp.61-71 (2019)
- 7) 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*, Vol.69, No.9, pp.177-182 (2013)
- 8) 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*, Vol.43, No.1, pp.25-32 (2017)
- 9) 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*, Vol.22, No.1, pp.19-25 (1996)
- 10) 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*, Vol.23, No.3, pp.108-113 (1997)

第7章

連続ガラス繊維強化樹脂複合材料を用いた

プレス射出ハイブリッド成形体の界面接合強度に及ぼす

ポリプロピレン/ポリアミドマトリックスハイブリッド化の影響

7. 1 緒言

第1章1. 2. 4節で述べたように、GF RTP 部材の成形の一つとして、GF RTP を予め加熱溶解させ、金型内でプレス成形しシェル構造部とするとともに熱可塑性樹脂の射出成形により、リブやフランジを付与するプレス射出ハイブリッド成形がある^{1),2)}。この手法で製造した成形体は、GF RTP の表面と射出成形部の界面で破壊しやすいことが課題とされている^{3),4)}。これまでの研究では、射出樹脂とシェル構造部に用いる CF RTP のマトリックス樹脂との結合の観点から、両者は同一の樹脂を用いている。そのため、例えばポリプロピレン樹脂 (PP) を射出樹脂に用いる場合、シェル構造部の積層板のマトリックスに繊維との接着性で劣る PP を使用することとなり、GF RTP 部が十分な物性を発現しない場合があるといった課題があった。

本研究では、リブ根元部の界面接合特性に優れたハイブリッド成形体に利用することを目的として、GF RTP の外層に射出樹脂と同一の樹脂を、内層に物性の優れる樹脂を配置した GF RTP を開発した。具体的には、GF RTP の外層に機械的特性が低い一方で、安価で耐吸水特性に優れる PP^{5),6)}、内層に耐吸水特性に劣る一方で、連続繊維と複合化した際に機械的特性に優れるポリアミド樹脂 (PA)^{7),8)} を配置したマトリックスハイブリッド GF RTP を開発し、その3点曲げ試験およびショートビーム3点曲げ試験を実施した。ここでは、外層に PP だけでなく、繊維樹脂界面の接着性を改善すべく、無水マレイン酸変性 PP (MAPP) を添加した PP を用いることで、機械的特性に及ぼす樹脂ハイブリッドの影響と MAPP 添加の影響を明らかにした。さらに開発したマトリックスハイブリッド GF RTP を用いて、射出樹脂に PP を用いたプレス射出ハイブリッド成形を実施し、リブ根元部引張試験を行うことで、リブ根元部の接合強度に及ぼすマトリックスハイブリッド化の影響を明らかにした。

7. 2 供試材および実験方法

7. 2. 1 供試材

連続強化繊維基材にはガラス繊維（日本電気硝子）を平織に製織したグラスクロス（目付 600 g/m²）を用いた。マトリックス樹脂にはポリプロピレン（PP）フィルム（目付 95 g/m²，プライムポリマー），無水マレイン酸変性 PP（理研ビタミン）を 5 wt% 添加した PP（M-PP）フィルム，ポリアミド 6（PA6）フィルム（目付 114 g/m²，宇部興産）を用いた。示差走査熱量計（DSC-60，島津製作所）を用いて測定した各フィルムの融点は，PP が 162 °C，M-PP が 166 °C，PA6 が 223 °C であり，ガラス転移温度は，PP は 0 °C，PA6 は 50 °C 程度であると考えられる⁹⁾。PA6 には成形後の断面において樹脂の分布が観察できるようにカーボンブラックにより着色を施した。射出材には射出用ペレット PP 樹脂単体（プライムポリマー）を用いた。

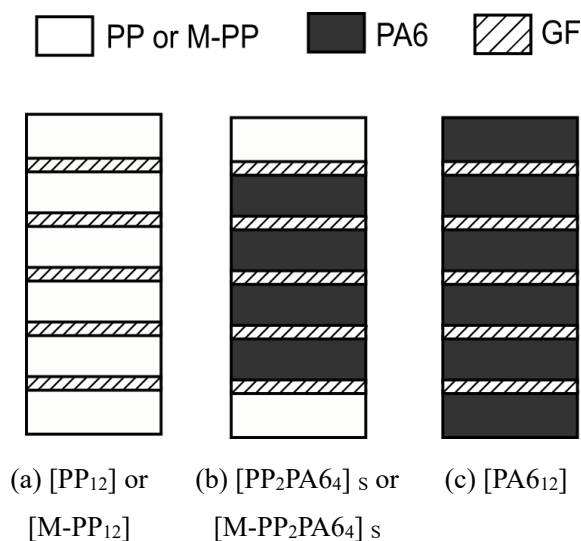


Fig. 7.1 Stacking sequence of resin for GF RTP.

7. 2. 2 GF RTP の成形

PP，M-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 GF RTP（[PP₁₂]，[M-PP₁₂]，[PA₆₁₂]）および，[PA₆₁₂]の最外層を PP あるいは M-PP に代えたマトリックスハイブリッド GF RTP（[PP₂PA₆₄]_s，[M-PP₂PA₆₄]_s）を成形した。各 GF RTP の積層構成を Fig. 7.1 に示す。グラスクロスを 5 層とし，層間と表面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。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，260 °C，無加圧で 300 秒保持した後，260 °C，5.0

MPa で 300 秒加熱プレスすることで GFRTTP を成形した。各 GFRTTP の繊維体積含有率 (Volume fraction: V_f) は燃焼法で測定した結果、その値に有意差はなく、 $54.5 \pm 1.0\%$ であった。

成形したマトリックスハイブリッド GFRTTP の樹脂の分布は、成形した積層板から小片を切り出し、断面を耐水研磨紙で研磨した後に、ダイヤモンドペーストで鏡面仕上げを行い、デジタルマイクロスコープ (VHX-5000, キーエンス) を用いて観察した。

7. 2. 3 プレス射出ハイブリッド成形

Fig. 7.2 に示すように、プレス射出ハイブリッド成形機を利用し、予備加熱用のヒーター (TH-5, Leibrock) で加熱した GFRTTP を $110\text{ }^\circ\text{C}$ に保った金型内に挿入し、Table 1 に示す成形条件でプレス成形を行った後に PP 樹脂単体を射出成形することで、Fig. 7.3 左上に示すように GFRTTP 表面にリブが付与されたプレス射出ハイブリッド成形体を作製した。

GFRTTP には、前節で作製した $[\text{PP}_{12}]$, $[\text{M-PP}_{12}]$, $[\text{PP}_2\text{PA}_6_4]_s$, $[\text{M-PP}_2\text{PA}_6_4]_s$, $[\text{PA}_6_{12}]$ を用い、各 GFRTTP をシェル構造部に用いて作製したプレス射出ハイブリッド成形体を、それぞれ $[\text{PP}_{12}]\text{-H}$, $[\text{M-PP}_{12}]\text{-H}$, $[\text{PP}_2\text{PA}_6_4]_s\text{-H}$, $[\text{M-PP}_2\text{PA}_6_4]_s\text{-H}$, $[\text{PA}_6_{12}]\text{-H}$ と称することとする。なお、ヒーターでの予備加熱は、 $[\text{PP}_{12}]\text{-H}$, $[\text{M-PP}_{12}]\text{-H}$, $[\text{PP}_2\text{PA}_6_4]_s\text{-H}$, $[\text{M-PP}_2\text{PA}_6_4]_s\text{-H}$ については、温度 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 、時間を 480 秒とし、 $[\text{PA}_6_{12}]\text{-H}$ については、温度 $265\text{ }^\circ\text{C}$ 、時間を 600 秒とした。

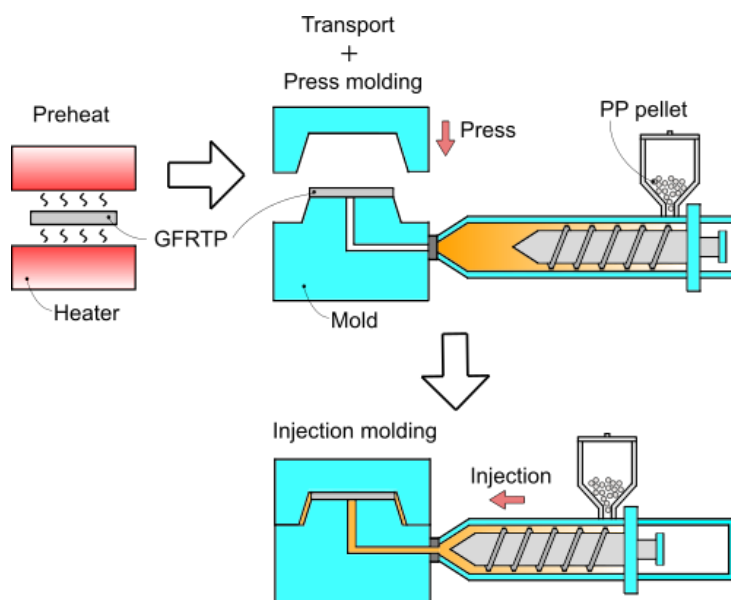


Fig. 7.2 Schematic drawing of press and injection hybrid molding.

Table 7.1 Molding condition of press and injection hybrid molding.

Mold temperature (°C)	Pressure (MPa)		Injection temperature(°C)
	Press	Injection	
Upper 110 Lower 100	10	120	220

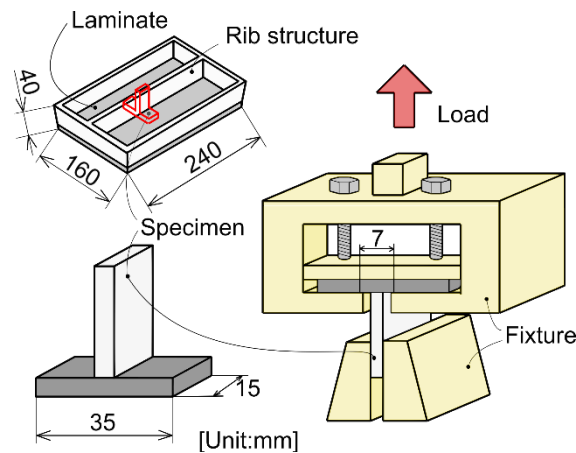


Fig. 7.3 Schematic drawing of T shape specimen and tensile test at rib roots.

7. 2. 4 GFRTP の機械的特性評価

成形した GFRTP の機械的特性を評価するために 3 点曲げ試験およびショートビーム 3 点曲げ試験を行った。3 点曲げ試験は、成形した各 GFRTP から短冊形の試験片寸法 100×10×2.1 (mm) に切り出し、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 で行った。試験後の試験片側面はデジタルマイクロスコープを用いて観察した。ショートビーム 3 点曲げ試験は JIS K7057 に従い, [PP₁₂], [M-PP₁₂], [PA6₁₂] に対し, 試験片寸法 20×10×2.1 (mm), 試験速度 1.0 mm/min, 支点間距離 10 mm で行った。試験後の試験片側面はデジタルマイクロスコープを用いて観察し, 破面は走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope: SEM, JST-6390LT, 日本電子) を用いて観察した。

7. 2. 5 リブ根元部引張試験

プレス射出ハイブリッド成形品のリブ根元部の GFRTP とリブ部の界面接合強度を評価すべく, リブ根元部引張試験を実施した^{10)~12)}。Fig.7.3 下部にリブ根元引張試験片および試験

時の概略図を示している。成形品から 35×15 (mm) の寸法で T 字形状に切り出した試験片に対して、万能精密試験機を用い、固定部間距離 7 mm の自作の治具を用いて、引張変位速度 1.0 mm/min でリブ根元部引張試験を行った。リブ根元部引張強度は、リブ根元部引張試験により得られた最大荷重を、破壊位置に関わらず破断部と想定されるリブ根元部の断面積で除した値とした。リブ根元部引張試験中は試験片側面をデジタルマイクロスコープを用いて観察し、破面は SEM を用いて観察した。

7. 3 結果および考察

7. 3. 1 マトリックスハイブリッド GFRTP の断面観察

Fig. 7.4 に $[PP_2PA6_4]_s$ と $[M-PP_2PA6_4]_s$ のマトリックスハイブリッド GFRTP の断面を示す. 白色部分が PP あるいは M-PP, 黒色部分が, カーボンブラックを添加している PA6 の含浸部分として観察できる. Fig. 7.1(b)に示した積層構成通りの樹脂の配置となっていることが分かる. PP または M-PP と PA6 に挟まれたガラスクロスの上側には上側に配置した樹脂, ガラスクロス下部には下側に配置した樹脂が含浸していた.

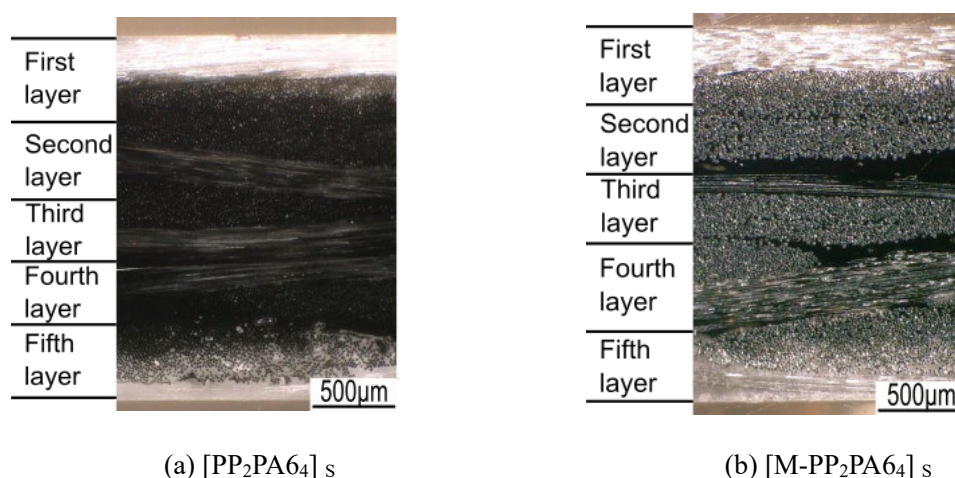


Fig. 7.4 Cross section images of GFRTP.

7. 3. 2 GFRTP の曲げ試験

各 GFRTP の 3 点曲げ試験から求めた曲げ強度を Fig. 7.5 に示す. 単一マトリックス GFRTP では $[PA6_{12}]$ が最も曲げ強度が高く, 次いで $[M-PP_{12}]$ であり, $[PP_{12}]$ が最も低い値を示した. マトリックスハイブリッド GFRTP である $[PP_2PA6_4]_s$, $[M-PP_2PA6_4]_s$ は, $[PP_{12}]$ あるいは $[M-PP_{12}]$ と $[PA6_{12}]$ の中間的な曲げ強度を示し, $[PP_2PA6_4]_s$ は $[PP_{12}]$ の 5 倍, $[M-PP_2PA6_4]_s$ は $[M-PP_{12}]$ の 2.5 倍の値であった. 曲げ試験後の試験片側面を観察した結果を Fig. 7.6 に示す. $[PP_{12}]$ や $[M-PP_{12}]$ では圧縮側のガラス繊維第 2 層と第 3 層の間で層間はく離が顕著に見られ, $[PP_2PA6_4]_s$, $[M-PP_2PA6_4]_s$ では, 圧縮側表面層の PP および M-PP 部での層間はく離と板厚方向へのき裂が観察された. 一方, $[PA6_{12}]$ では目立った層間はく離は見られず, 引張側での破壊が観察された.

ショートビーム 3 点曲げ試験から求めた層間せん断強度を Fig. 7.7 に示す. $[PP_{12}]$, $[M-PP_{12}]$ の層間せん断強度は, $[PA6_{12}]$ に比べて大きく劣る結果となった. 観察結果は後述するリブ根元部引張試験後の GFRTP 側の破面観察結果である Fig. 7.10 と似ているため掲載は

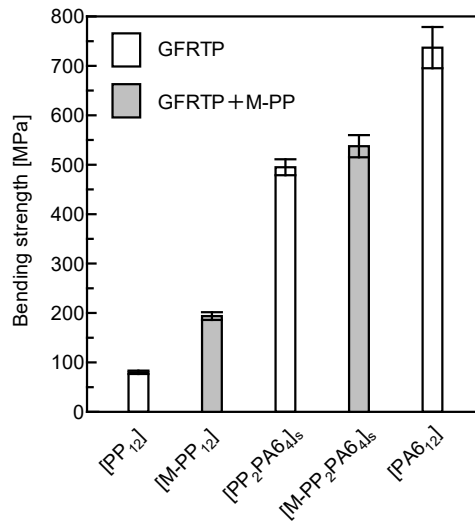


Fig. 7.5 Bending strength of GFRTF.
(N = 5, mean ± S. D.)

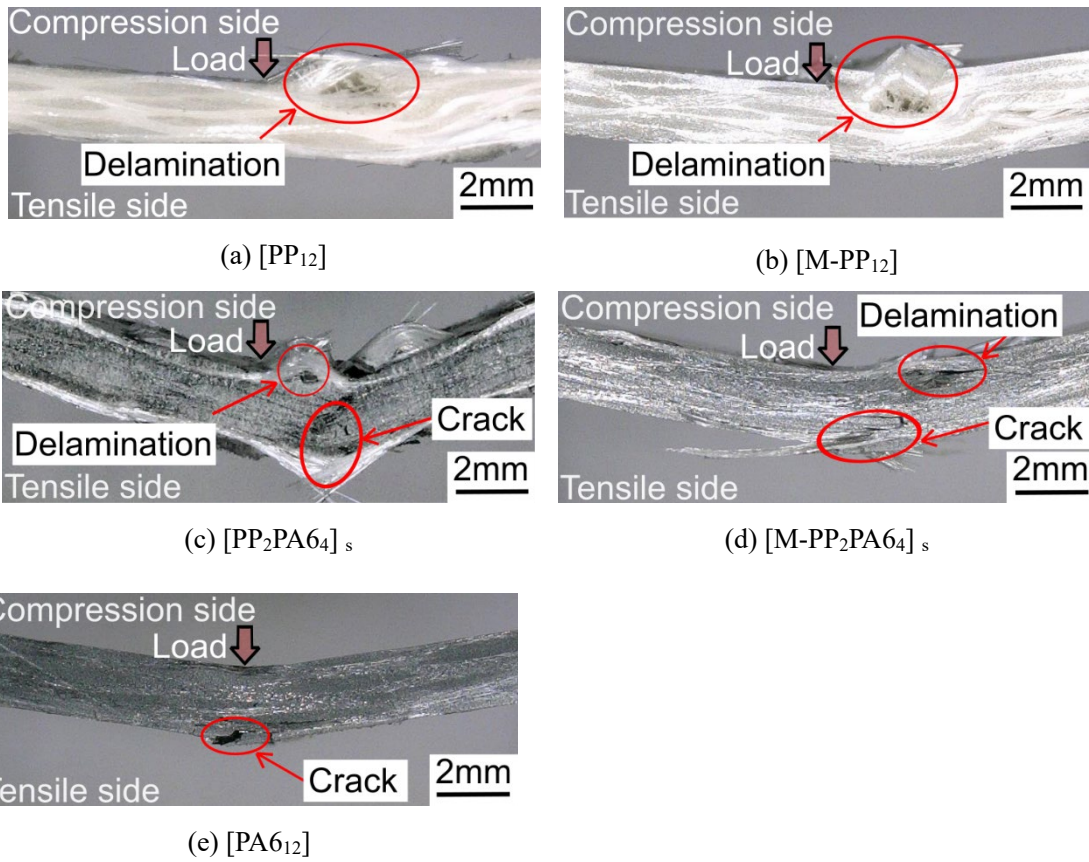


Fig. 7.6 Side view of specimens after three points bending test.

省略するが、[PP₁₂]の破面ではガラス繊維が露出している様子が観察できた。ガラス繊維とPPの繊維樹脂界面せん断強度が低く、界面で破壊が生じやすかったために低い層間せん断強度を示したと考えられる。[M-PP₁₂]や[PA6₁₂]ではガラス繊維表面に樹脂がまとわりついている様子が観察された。[M-PP₁₂]や[PA6₁₂]は[PP₁₂]より繊維樹脂界面せん断強度が高いため¹³⁾、¹⁴⁾、高い層間せん断強度を示したと考えられる。

一般的に曲げ試験においては、はり理論にもとづく、曲げ応力による軸力は表面で圧縮か引張の最大応力を示し、中立軸では0となる。せん断応力は中立軸で最大値を持ち、両表面では0となる¹⁵⁾。FRP材料では層間せん断強度が低いことで曲げ試験において層間はく離が生じやすくなると報告されている^{16),17)}。本研究では、5層の平織ガラスクロスを用いており、層間のせん断応力としては、2層目と3層目の間あるいは、3層目と4層目の間が最も高いせん断応力が生じることになる。[PP₁₂]や[M-PP₁₂]においては、圧縮応力がかかる2層目と3層目の間において層間せん断強度、ミクロには繊維樹脂界面せん断強度が低いため繊維樹脂界面での破壊が生じやすくなり、中立軸付近の2層目と3層目の間で層間はく離が生じ、Fig. 7.5に示したように[PA6₁₂]に比べて低い曲げ強度を示したと考えられる。一方、[PA6₁₂]は高い繊維樹脂界面せん断強度を有するため層間せん断強度に優れ、せん断応力ではなく、引張応力により表面層で破壊が生じたと考えられる。

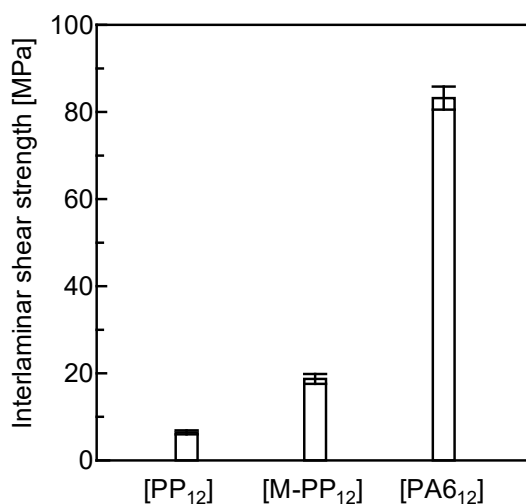


Fig. 7.7 Interlaminar shear strength of GFRTTP obtained by short beam bending test.
(N = 5, mean ± S. D.)

マトリックスハイブリッド GFRTTP である[PP₂PA6₄]_s、[M-PP₂PA6₄]_sでは、Fig. 7.6(c)および(d)に示したように、表面1層目のPPおよびM-PP部での層間はく離が観察された。最大のせん断応力が生じる内層に層間せん断強度に優れたPA6が存在するため層間での破壊は生じず、表面層にかかる圧縮応力により座屈が生じやすくなり、PPやM-PP部ではく離が生

じ、その後引張応力により表面層からき裂が生じたと考えられる。つまり、表面層付近にかかるせん断応力は内層に比べて小さいため、 $[PP_2PA6_4]_S$ 、 $[M-PP_2PA6_4]_S$ では、PPやM-PPが曲げ強度に及ぼす影響は比較的小さく、 $[PP_{12}]$ や $[M-PP_{12}]$ に比べ高い曲げ強度を示したと考えられる。

6. 3. 3 リブ根元部引張試験

プレス射出ハイブリッド成形体から切り出した試験片のリブ根元部引張試験の荷重変位線図の一例を Fig. 7.8 に示す。これらの最大荷重を用いて算出した引張強度の結果を Fig. 7.9 に示す。 $[PA6_{12}]$ -H は試験片の切り出し時に界面で破壊したため、GF RTP 部と射出樹脂である PP との界面接合強度は測定不可能なほど低いと考えられる。M-PP を用いた $[M-PP_{12}]$ -H と $[M-PP_2PA6_4]_S$ -H は、それぞれ $[PP_{12}]$ -H と $[PP_2PA6_4]_S$ -H より高いリブ根元部引張強度を示した。試験後の $[PP_2PA6_4]_S$ -H と $[M-PP_2PA6_4]_S$ -H の GF RTP 側の破面の観察結果を Fig. 7.10 に示す。 $[PP_2PA6_4]_S$ -H ではガラス繊維の表面が露出しており、 $[M-PP_2PA6_4]_S$ -H ではガラス繊維に樹脂がまとわりついている様子が観察された。同様に、 $[PP_{12}]$ -H ではガラス繊維の露出、 $[M-PP_{12}]$ -H ではガラス繊維と樹脂との繊維樹脂界面せん断強度が高い様子が観察された。ガラス繊維強化 PP の界面特性に及ぼす MAPP 添加の影響を評価した研究では、PP に MAPP を添加することで繊維樹脂界面せん断強度が向上しており、GF RTP に MAPP を添加した PP を用いることで、PP に比べ引張や曲げの強度と弾性率は高い値を示し、MAPP の添加量が 5 から 7.5 wt% の場合優れた特性を発現するとの報告がある¹⁴⁾。また、筆者らは、CF RTP の連続繊維基材として CNT 析出平織炭素繊維を使用することで、繊維樹脂界面せん断強度が向上し、リブ根元部引張試験において樹脂破壊が支配的になったため、リブ根元部の引張強度が高い値を示したと報告している¹⁸⁾。本研究においても $[M-PP_{12}]$ -H、 $[M-PP_2PA6_4]_S$ -H では、M-PP とガラス繊維との繊維樹脂界面せん断強度が高いため、き裂が繊維樹脂界面近傍の樹脂部を進展したことで、繊維樹脂界面せん断強度が低く繊維樹脂界面での破壊が支配的であった $[PP_{12}]$ -H、 $[PP_2PA6_4]_S$ -H に比べて高いリブ根元引張強度を示したと考えられる。

マトリックスハイブリッド GF RTP を用いた $[M-PP_2PA6_4]_S$ -H は、単一マトリックス GF RTP を用いた $[M-PP_{12}]$ -H より高いリブ根元部引張強度を示した。Fig. 7.11 に $[M-PP_{12}]$ -H と $[M-PP_2PA6_4]_S$ -H のリブ根元部引張試験時のその場観察結果を示す。Fig. 7.8 の荷重変位線図において、 $[M-PP_{12}]$ -H では変位量 0.25 mm において極大値を取った後荷重が下がり、変位量 0.3 mm で Fig. 7.11 (b) (i) に示すように最外層のガラスクロス内部にき裂が観察された。その後、変位量 0.6 mm において Fig. 7.11 (c) (i) に示すようにリブ根元部の端部でき裂が生じ、最終的に変位量 1.1 mm でリブと GF RTP の界面で破壊が生じていた。 $[M-PP_2PA6_4]_S$ -H では、変位量 0.3 mm で Fig. 7.11 (b) (ii) に示すようにき裂が生じておらず、変位量 0.6 mm において Fig. 7.11 (c) (ii) に示すようにリブ根元部の端部でき裂が生じ、最

最終的に変位量 0.9 mm でリブと GFRTTP の界面で破壊が生じていた。[M-PP₂PA6₄]_S-H は、Fig. 7.4 に示したように、表面は白色の M-PP が含浸しているが、黒色の PA6 樹脂が 2 層目から含浸してきており、そのため高い繊維樹脂界面せん断強度を示し、内部でのき裂が発生しにくかったものと考えられる。

以上より、本研究のように、外層に射出樹脂と同一種類の樹脂、内層に GFRTTP が高強度を発現する樹脂を使用したマトリックスハイブリッド GFRTTP を使用してプレス射出ハイブリッド成形を行うことで、リブ根元部の強度が高く、良好な物性が発現するプレス射出ハイブリッド成形体を得られることが明らかとなった。

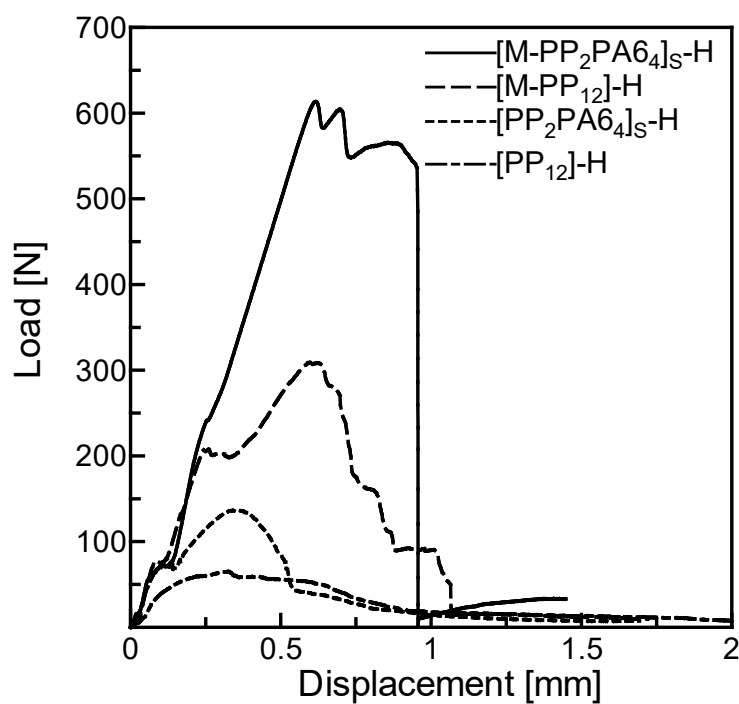


Fig. 7.8 Load - displacement curves of tensile test of rib root specimen.

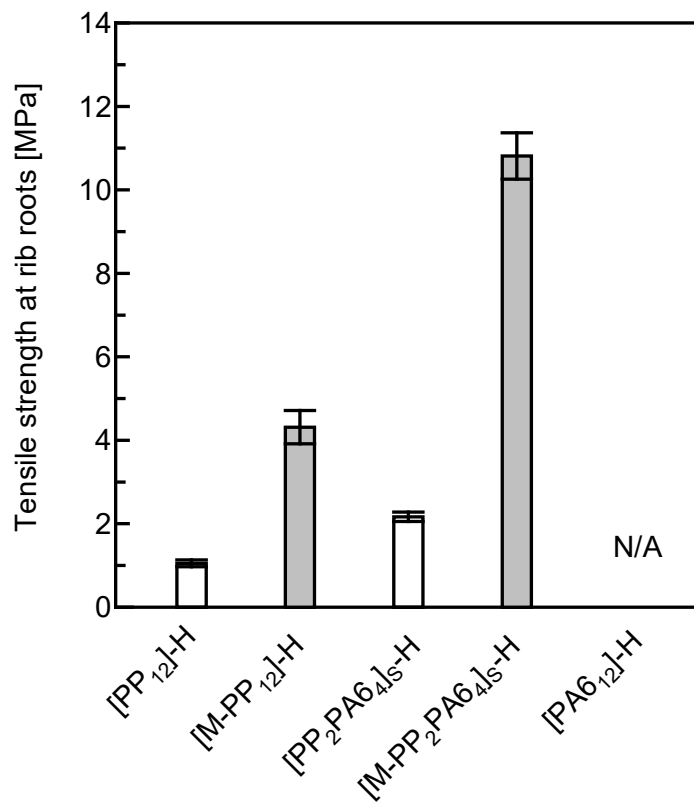
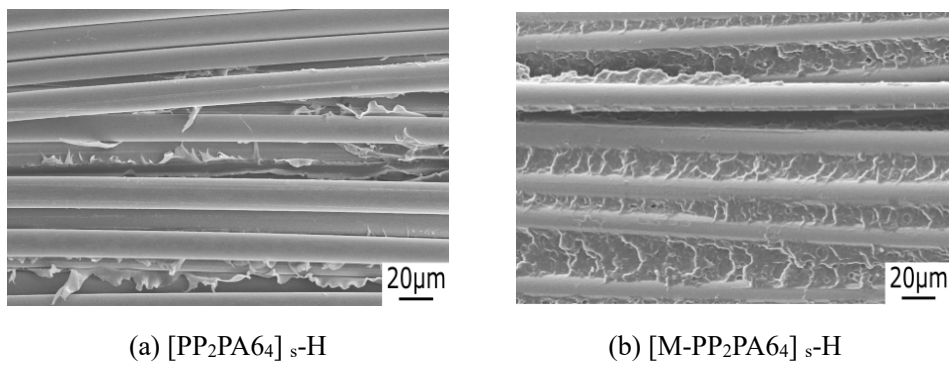


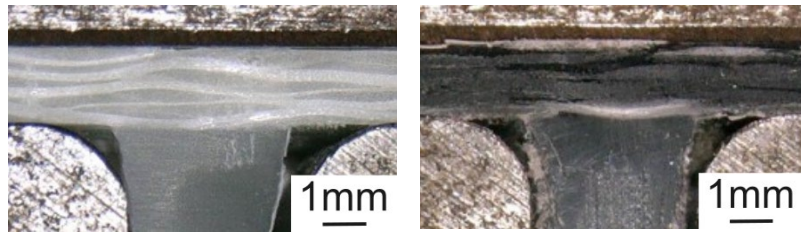
Fig. 7.9 Tensile strength at rib roots.
(N = 5, mean ± S. D.)



(a) [PP₂PA₆₄]_s-H

(b) [M-PP₂PA₆₄]_s-H

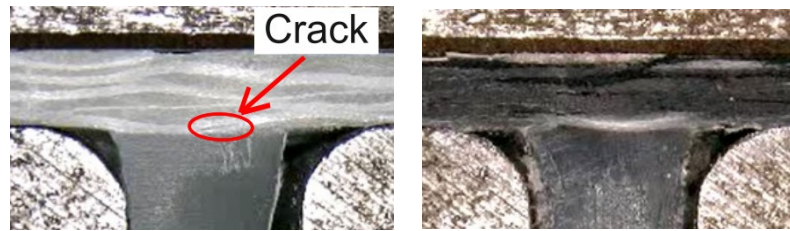
Fig. 7.10 SEM images of fracture surface of rib root specimen.



(i) [M-PP₁₂]-H

(ii) [M-PP₂PA₆₄]_s-H

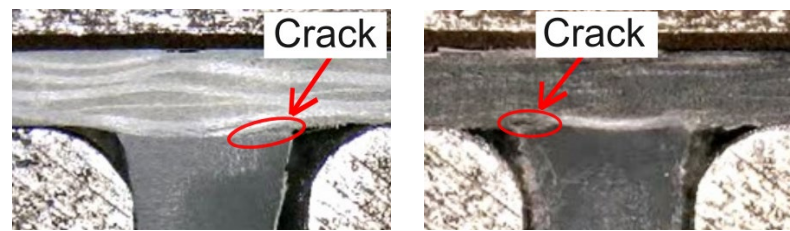
(a) Displacement 0 mm



(i) [M-PP₁₂]-H

(ii) [M-PP₂PA₆₄]_s-H

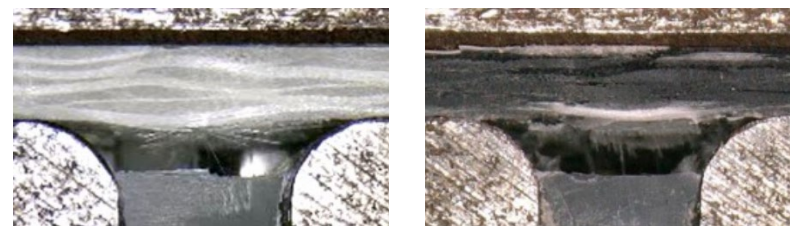
(b) Displacement 0.3 mm



(i) [M-PP₁₂]-H

(ii) [M-PP₂PA₆₄]_s-H

(c) Displacement 0.6 mm



(i) [M-PP₁₂]-H

(ii) [M-PP₂PA₆₄]_s-H

(Displacement 1.1 mm)

(Displacement 0.9 mm)

(d) At fracture load

Fig. 7.11 Side view of the specimens during tensile test.

7. 4 結言

GF RTP のマトリックス樹脂として外層にポリプロピレン樹脂 (PP) または無水マレイン酸変性 PP (MAPP) を添加した PP (M-PP), 内層にポリアミド樹脂 (PA6) を配置し, 連続繊維としてガラス繊維を用いたマトリックスハイブリッド GF RTP を開発し, その機械的特性を評価した. さらに, 開発したマトリックスハイブリッド GF RTP をシェル構造部の表面材に, リブを構成する射出樹脂に PP を用いてプレス射出ハイブリッド成形を実施し, リブ根元部引張試験を行うことで, リブ根元部の接合強度に及ぼす表面材のマトリックスハイブリッド化の影響を明らかにした. 以下に得られた知見を示す.

1. PP と PA6 を用いたマトリックスハイブリッド GF RTP である $[PP_2PA6_4]_s$, $[M-PP_2PA6_4]_s$ は, 単一マトリックス GF RTP である $[PP_{12}]$ と $[PA6_{12}]$ の中間的な曲げ強度を示し, $[PP_2PA6_4]_s$ は $[PP_{12}]$ の 5 倍, $[M-PP_2PA6_4]_s$ は $[M-PP_{12}]$ の 2.5 倍の値を示した.
2. PP を射出樹脂としたプレス射出ハイブリッド成形品のリブ根元部引張試験において, ガラス繊維との繊維樹脂界面せん断強度に優れた特性を有する M-PP を外層のマトリックスとして用いた場合, PP を外層に用いた場合と比較して, 高いリブ根元部引張強度を示した.
3. 外層に M-PP, 内層に GF RTP が高強度を発現する PA6 を使用したマトリックスハイブリッド GF RTP をシェル構造部の表面材に用いることで, M-PP のみを用いた GF RTP の場合より, 高いリブ根元部引張強度を示した.
4. 外層に射出樹脂と同一種類の PP, 内層に PA6 を使用したマトリックスハイブリッド GF RTP をシェル構造部の表面材に用いることで, リブ根元部の強度が高く, 表面材の曲げ強度特性に優れたプレス射出ハイブリッド成形体が得られる.

7. 5 参考文献

- 1) M. Fiorotto and G. Lucchetta, "Experimental investigation of a new hybrid molding process to manufacture high-performance composites", *International Journal of Material Forming*, Vol.6, No.1, pp.179-185 (2013)
- 2) A. M. Harte and J. F. Mc Namara, "Overinjection of thermoplastic composites", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol.182, No.1-3, pp.12-20 (2007)
- 3) M. Ohishi, A. Ohtani and A. Nakai., "Effect of heating condition for prepreg sheet and injected resin on interfacial properties between prepreg and injected part in hybrid molding", *Journal of the Japan Society of Polymer Processing*, Vol.29, No.4, pp.135-141 (2017)
- 4) K. Tanaka, Y. Fujita and T. Katayama, "Press and injection hybrid molding of glass fiber reinforced thermoplastics", *WIT Transactions on Engineering Sciences*, Vol.90, No.7, pp.225-232 (2015)
- 5) 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*, Vol.27, pp.316-323 (2006)
- 6) S. Yamao, "Fundamentals of thermoplastic resins", *Journal of Japan Institute of Electronics Packaging*, Vol.7, No.2, pp.186-193 (2004)
- 7) U. K. Vaidya and K. K. Chawla, "Processing of fibre reinforced thermoplastic composites", *International Materials Reviews*, Vol.53, No.4, pp.185-218 (2008)
- 8) K. Terada, "Carbon fiber reinforced thermo plastics - currently, applications and forecast -", *Journal of the Japan Society for Precision Engineering*, Vol.81, No.6, pp.485-488 (2015)
- 9) S. Honma, "Shashutsuseikei tokusei wo ikasu purasutikku seihin sekkeihou", *The Nikkan Kogyo Shimbun LTD.*, p.6 (2011)
- 10) K. Tanaka, Y. Harada, T. Katayama, T. Ishikawa and M. Tomioka, "Press and injection hybrid molding using CF/PP unidirectional slit prepreg and evaluation of bonding strength at rib root", *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.65, No.10, pp.721-726 (2016)
- 11) K. Tanaka, T. Yamada and T. Katayama, "Evaluation of mechanical property of press and injection hybrid molded CF/PA6 using paper-type intermediate material", *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.67, No.1, pp.114-120 (2018)
- 12) K. Tanaka, D. Tokura and T. Katayama, "Evaluation of mechanical property of press and injection hybrid molded CF/PA6 using cut prepreg sheets", *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.65, No.10, pp.713-720 (2016)

- 13) K. Tanaka, N. Endo, T. Uemura, T. Katayama and K. Uno, "Mechanical property of glass continuous fiber reinforced thermoplastics", The Seventh Asian – Australasian Conference on Composite Materials, WED – SE20 – 04 (2010)
- 14) A. Zheng, H. Wang, X. Zhu and S. Masuda, "Studies on the interface of glass fiber-reinforced polypropylene composite", Composite Interface, Vol.9, No.4, pp.319-333 (2002)
- 15) M. Uemura, "Problems and design criteria of mechanical properties test methods for FRP (II)", Journal of the Japan Society for Composite Materials, Vol.7, No.2, pp.74-81 (1981)
- 16) 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, Vol.22, No.1, pp.19-25 (1996)
- 17) M. Nagai, K. Fukushi, Y. Kamata and K. Kadotani, "Relation between glass materials and mechanical strengths on high density GFRP for cryogenic use", Cryogenics and Superconductivity Society of Japan, Vol.22, No.3, pp.46-52 (1987)
- 18) K. Tanaka, M. Kawabe and T. Katayama, "Evaluation of mechanical properties of press and injection hybrid molded products using CNT grafted plain woven carbon fiber fabric at rib roots", Journal of the Society of Materials Science, Vol.68, No.8, pp.636-642 (2019)

第8章 結 言

F RTP の機械的特性は繊維と樹脂との界面特性に大きく影響を受けると考えられている。そのため、繊維樹脂界面特性の詳細な評価手法の開発や、繊維樹脂界面特性がどの程度 F RTP の機械的特性に影響を与えているかを明らかにすることが求められている。そこで本研究では、繊維樹脂界面特性に影響を及ぼす、化学的結合と物理的結合の評価手法を開発し、それぞれが F RTP の機械的特性に及ぼす影響を明らかにした。また、F RTP の特性向上のために、樹脂を複数用いたマトリックスハイブリッド F RTP を開発し、樹脂が複数含まれる場合の繊維樹脂界面特性を明らかにした。更にプレス射出ハイブリッド成形体のリブ根元強度に及ぼす繊維樹脂界面強度の影響を明らかにした。これら研究を通して、繊維樹脂界面特性の詳細な評価手法の開発を行い、繊維樹脂界面特性がどの程度 F RTP の機械的特性に影響を与えているかを明らかにした。詳細には以下のとおりである。

第2章では、サイジング剤が塗布されたガラス繊維と、サイジング剤を除去することで、化学結合を積極的に付与していないガラス繊維を用いて、単繊維引抜き試験を実施し、その試験片作製時の冷却速度、単繊維引抜き試験時の試験温度を変えることにより、界面における物理的な締め付け力と化学結合を分離した。この研究の結果、①単繊維引抜き試験においては、サイジング剤が塗布されたガラス繊維およびサイジング剤を除去したガラス繊維を用いた 25℃環境下の界面せん断強度に有意差はなく、樹脂の繊維半径方向締め付け力が高い条件下においては化学結合の影響は限定的であること、②80℃や 120℃といった高温環境下では、サイジング剤の有無にかかわらず、室温環境下と比べて繊維樹脂界面強度は低い値を示すものの、サイジング剤が塗布されたガラス繊維の場合、試験温度の影響を受けにくい化学的な結合により、界面強度の低下率を抑制することができること、③試験片作製時の冷却速度が速い 100℃/min の条件下では、樹脂の密度は小さい値を示すため、サイジング剤の有無にかかわらず物理的結合が弱くなり、冷却速度が遅い場合と比べて低い界面強度を示すが、サイジング剤が塗布されたガラス繊維の場合、化学的結合の影響で界面強度の低下率が小さくなること、および④単繊維引抜き試験においては、高温環境下や試験片の冷却速度が速い条件下など、樹脂の繊維半径方向締め付け力が低い条件下において界面強度を評価することで、物理的な結合の影響を比較的抑えた条件下で界面における化学結合の評価が可能であることを明らかにした。

第3章では、樹脂が繊維を包み込まない形状で界面強度の評価を行うことで、樹脂の物理的結合の影響が小さい状況で、化学結合の影響の評価を試みた。具体的には、ガラス繊維樹

脂界面を模擬し、物理的結合の影響が小さい界面強度の評価方法として、ガラス繊維と似た組成の無アルカリガラス板にアミノシラン処理を施したものと棒状のポリアミド樹脂を用いたスタッドプル試験と引張せん断試験を実施し、界面における化学結合の影響を明らかにした。さらに、ガラス繊維を用いた単繊維引抜き試験の結果とあわせて、試験時の温度が化学結合に与える影響を考察した。この研究の結果、①樹脂が繊維を締め付ける残留応力が生じる単繊維引抜き試験と比較して残留応力の影響が小さいと考えられるスタッドプル試験や引張せん断試験において、アミノシラン処理を施したガラス板を用いた場合は、未処理のガラス板を用いた場合と比較してスタッドプル試験では7.7倍、引張せん断試験では14.1倍の値を示し、これらの試験法により化学結合の影響の評価ができると考えられること、②アミノシラン処理を施したガラス繊維とポリアミド66樹脂を用いた単繊維引抜き試験においては、樹脂の残留応力の緩和により25℃環境下と比較して80℃環境下の界面強度は低い値を示すのに対して、残留応力の影響が小さいと考えられるスタッドプル試験では有意差がみられないこと、および③アミノシラン処理を施したガラス板とポリアミド66樹脂を用いたスタッドプル試験においては、80℃と25℃環境下の界面強度に有意差がなかったことから、アミノシラン処理を施したガラスとポリアミド66樹脂の界面における化学結合が80℃の温度環境で受ける影響は小さいことを明らかにした。

第4章では、マイクロドロップレット試験により四種類のポリアミド樹脂との繊維樹脂界面せん断強度を測定し、サイジング剤の影響を比較することで、樹脂の繊維締め付け力などからなる物理的結合と、サイジング剤により発現する化学的結合の影響を明らかにした。また、四種類のポリアミド樹脂とサイジング剤を塗布または除去したガラスクロスを用いて成形したFRTPの機械的特性評価を実施し、その結果と繊維樹脂界面せん断強度を比較することで、物理的結合と化学的結合のそれぞれが、FRTPの機械的特性に及ぼす影響を明らかにした。この研究の結果、①マイクロドロップレット試験においては、繊維樹脂界面せん断強度における寄与分は物理的結合のほうが化学的結合よりも大きいこと、②繊維樹脂界面せん断強度における物理的結合が主に作用していると考えられるサイジング剤を除去したガラス繊維の繊維樹脂界面せん断強度はポリアミド樹脂の密度と正の相関を示し、化学的結合の寄与分は、ポリアミド樹脂の末端基濃度と正の相関を示すこと、③四種類のポリアミド樹脂を用いた、マイクロドロップレット試験から算出された繊維樹脂界面せん断強度とFRTPの層間せん断強度および曲げ強度とは、ガラス繊維のサイジング剤の塗布にかかわらず正の相関を示すこと、および④サイジング剤を塗布したガラスクロスを用いた場合、層間せん断強度および曲げ強度は、サイジング剤を除去したガラスクロスを用いた場合に比べて著しく高い値を示し、層間せん断強度および曲げ強度における化学的結合の寄与分は、物理的結合の寄与分よりも大きいことを明らかにした。

第5章では、様々なポリアミド系樹脂をブレンドした樹脂を用いて、ブレンド樹脂とガラス繊維を用いたモデルコンポジットの樹脂分布観察や単繊維引抜き試験を行い、樹脂のブ

ブレンドが繊維樹脂界面せん断強度に及ぼす影響や、繊維との界面を形成する樹脂の因子を明らかにした。本研究の結果、①樹脂分布観察においてガラス繊維周辺にはブレンド樹脂を構成する樹脂のうち結晶化温度が高い方の樹脂が多く存在すること、②ブレンド樹脂を用いた単繊維引抜き試験の結果、繊維樹脂界面せん断強度は、樹脂分布観察においてガラス繊維周辺に多く存在していた樹脂単体との繊維樹脂界面せん断強度と同等の値を示すこと、および③界面せん断強度に及ぼす物理的結合が大きく影響するのは樹脂全体ではなく繊維周辺の樹脂物性であり、ブレンド樹脂において結晶化温度の違いを利用することで、樹脂分布を制御し特定の樹脂と繊維の界面特性を発現できる可能性があることを明らかにした。

第6章では、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GF RTP 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。この研究の結果、①PP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の影響が大きく、外層にPA、内層にPPを用いたGF RTP は、PPのみを用いたGF RTP の1.5倍、外層にPP、内層にPAを用いたGF RTP は6.2倍の曲げ強度を示すこと、および②PP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の影響が大きく、外層にPA、内層にPPを用いたGF RTP は、外層にPP、内層にPAを用いたGF RTP より高い曲げ弾性率を示すことを明らかにした。

第7章では、GF RTP のマトリックス樹脂として外層にPPまたは無水マレイン酸変性PP (MAPP) を添加したPP (M-PP)、内層にPA6を配置し、連続繊維としてガラス繊維を用いたマトリックスハイブリッドGF RTP を開発し、その機械的特性を評価した。さらに、開発したマトリックスハイブリッドGF RTP をシェル構造部の表面材に、リブを構成する射出樹脂にPPを用いてプレス射出ハイブリッド成形を実施し、リブ根元部引張試験を行うことで、リブ根元部の接合強度に及ぼす表面材のマトリックスハイブリッド化の影響を明らかにした。本研究の結果、①PPとPA6を用いたマトリックスハイブリッドGF RTP である $[PP_2PA6_4]_s$ 、 $[M-PP_2PA6_4]_s$ は、単一マトリックスGF RTP である $[PP_{12}]$ と $[PA6_{12}]$ の中間的な曲げ強度を示し、 $[PP_2PA6_4]_s$ は $[PP_{12}]$ の5倍、 $[M-PP_2PA6_4]_s$ は $[M-PP_{12}]$ の2.5倍の値を示すこと、②PPを射出樹脂としたプレス射出ハイブリッド成形品のリブ根元部引張試験において、ガラス繊維との繊維樹脂界面せん断強度に優れた特性を有するM-PPを外層のマトリックスとして用いた場合、PPを外層に用いた場合と比較して、高いリブ根元部引張強度を示すこと、③外層にM-PP、内層にGF RTP が高強度を発現するPA6を使用したマトリックスハイブリッドGF RTP をシェル構造部の表面材に用いることで、M-PPのみを用いたGF RTP の場合より、高いリブ根元部引張強度を示すこと、および④外層に射出樹脂と同一種類のPP、内層にPA6を使用したマトリックスハイブリッドGF RTP をシェル構造部の表面材に用いることで、リブ根元部の強度が高く、表面材の曲げ強度特性に優れたプレス射出ハイブリッド成形体が得られることを明らかにした。

関連発表論文

第2章

Y. Aratani, S. Okuda and K. Tanaka, “Effects of cooling speed of specimen at preparation, temperature during test and sizing agent on glass fiber/polyamide resin interfacial shear strength”, Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.70, No.9, pp.684-689 (2021)

第3章

Y. Aratani, Y. Kenjo and K. Tanaka, “Effects of chemical bonding and temperature on interfacial strength of glass/polyamide resin”, Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.71, No.5, pp.424-431 (2022)

第4章

Y. Aratani, H. Kobori and K. Tanaka, “Effect of Interfacial Chemical and Physical Bonding on The Interfacial Shear Strength of Glass Fiber/Polyamide Resin Interface and Its Mechanical Properties of Composites”, Journal of the Society of Materials Science, Japan, in Submission

第5章

Y. Aratani, Y. Kenjo, K. Tanaka, “Effect of Polyamide Blend on Fiber/Matrix interfacial Properties of Glass Fiber Reinforced Thermoplastic Composites”, SAMPE Journal, Vol. 58, No. 3, pp.63-70 (2022)

第6章

Y. Aratani, S. Fukuda and K. Tanaka, “Effects of Matrix Hybridization of Polypropylene and Polyamide on the Bending Properties of Continuous Glass Fiber Reinforced Plastic Laminates”, The Harris Science Review of Doshisha University, Vol.62, No.4, pp.225-230 (2022)

第7章

Y. Aratani, S. Fukuda and K. Tanaka, “Effects of polypropylene/polyamide matrix hybridization on the interfacial bonding strength of press and injection hybrid molded product using continuous glass fiber reinforced plastic composites”, *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.71, No.5, pp.432-438 (2022)

謝 辞

本論文をまとめるにあたり，終始ご丁寧なご指導とご鞭撻を下さりました同志社大学生命医科学部医工学科 田中和人教授に心から感謝申し上げます。同教授には入学前からの共同研究を含め約3年半の間，先進的な知見や研究に対する真摯な態度を始めとして様々な学びやご助言を賜り，筆者が生涯忘れられない財産となりました。

また，最新の研究を進めるにあたっては，修士課程に在籍中であった，奥田真太郎氏，福田翔尉氏，見城裕太氏，小堀博貴氏に大変お世話になりました。皆様からの多大なるご協力のおかげで本論文をまとめるに至りました。

また，本論文は筆者が所属している旭化成株式会社 研究・開発本部 サステナブルポリマー研究所（旧高機能ポリマー技術開発センター）次世代自動車材料開発部との共同研究の成果をまとめたものです。業務が多忙な中でも当該研究を継続させてくださり，温かく見守っていただいたこと心から感謝申し上げます。中でも筆者の入社以来の上司である秋山努氏には，本論文の研究に対しても的確なご助言や暖かな励ましを賜りましたこと，深い感謝の意を示します。

最後に，つらいときにもいつも応援し，支えてくれ，私の可能性を信じてくれた妻，いつも心の安らぎをくれる娘に心から感謝します。二人のおかげでなんとか本論文をまとめることができました。