

熱可塑性CFRPの立体成形技術の確立(第8報)

— 立体成形可能な熱可塑性炭素繊維複合材料用平板の開発 —

林 浩司

Development of CFRTP three dimensional molding technology (VIII)

- Development of CFRTP plate for three dimensional molding -

Koji HAYASHI

立体成形可能な炭素繊維複合材料 (CFRP) 平板を開発するため、ニット組織等からなる CFRP 平板作製の検討を行った。炭素繊維を使用したニット生地は、炭素繊維をポリプロピレン (PP) マトリックス樹脂繊維でカバリングした繊維状中間材料を編成することで作製した。

PP 樹脂は、炭素繊維との接着性が悪く、複合材料とした時に強度が発現しにくい。そこで、初めに、PP 樹脂繊維を調査検討し、物性向上のためには、低粘度 PP 樹脂、及び、改質樹脂を使用した方がいいことを明らかにした。次に、ニット生地のプレス条件の検討を行い、真空加熱プレスが空洞率の低減に有効であることを明らかにした。最後に、炭素繊維を使用したニット生地と、炭素繊維を使用したシートから構成する CFRP 平板を試作して立体成形を行った。この CFRP 平板は、織物からなる CFRP 板と比較して、立体成形性に優れていることを明らかにした。

1. はじめに

CFRP は、比強度等の物性が優れ、スポーツ、航空宇宙分野、圧力容器など各種用途で使用されており、近年、CFRP を自動車へ応用する試みが本格的に始まったところである¹⁻³⁾。このような中、立体構造をもつ熱可塑性 CFRP に関する研究開発が行われているが、現在主に使用されている熱可塑性 CFRP 積層板は、織物を基材としているため生地に伸縮性がなく、複雑な形状に立体成形すると成形時にしわが入りやすいなどの問題があった。

そこで、この課題を解決するため、産業技術センター、及び岐阜県工業技術研究所では、これまでほとんど検討されていない、ニット組織を基材とする熱可塑性の立体成形 CFRP の開発を共同で行っている。

一般に、ニット生地は織物に比較して生地作製が簡便であり、また、ニット生地から作製された CFRP は、織物を基材とした CFRP より、立体成形性に優れると予想されるが、ニット生地は炭素繊維がループを形成しているため炭素繊維の配向が低く、強度等の物性は発現しにくいと推察された。そこで、ニットループ内、及びループ間のマトリックス樹脂中に炭素繊維が入り込んで補強することを期待し、産業技術センター紙業部で、抄紙技術を活用して、炭素繊維と熱可塑性繊維からできたシート(以下「CF シート」)を開発し、ニット間に積層することを考えた^{4,5)}。

一方、これまで繊維部において、マトリックス樹脂となる PP 繊維で炭素繊維をカバリングし、この繊維状中間材料を編成することで、炭素繊維を使用したニット生地を作製できることを示してきた。この中で、PP 繊維の繊度、フィラメントカウント、及び仮より加工の有無について検討し、適切なニット生地作

製条件について明らかにした^{6,7)}。平成 27 年度は、ニット生地を使用した CFRP 平板(以下「ニット CFRP 平板」)において物性が効率的に発現するための、PP マトリックス樹脂の粘度、改質樹脂、及びプレス方法の検討を行った。そして、紙業部で開発した CF シートと、繊維部で開発したニット生地を複合化し、立体成形試験を行うための、ニット生地と CF シートで構成する CFRP 平板(以下「ニット/シート CFRP 平板」)の試作と立体成形を行った。

2. 実験

2. 1 マトリックス樹脂繊維、及び炭素繊維

マルチフィラメント溶融紡糸機(中部化学機械(株) ポリマーメイト V)を使用して、表1に示す条件で、粘度の異なる樹脂から約 400d/36f の PP マルチフィラメント(以下「PP 繊維」)を作製した。また、炭素繊維とマトリックス樹脂との接着性向上を目的に、マトリックス樹脂を改質した同繊度の改質 PP マルチフィラメント繊維(以下「改質 PP 繊維」)を2種類(A、B)作製した。炭素繊維は東レ(株)3K(T300B 3000-50B)を使用した。

表1 溶融紡糸条件

紡糸温度	260℃
口金	36ホール、φ0.35
突出量	23.5g/min.
巻き取り速度	125m/min.
延伸倍率	4倍

2. 2 繊維状中間材料、及びニット生地の作製

意匠撚糸機(オゼキテクノ(株) トライスピ)を使用し、炭素繊維を芯糸として、PP マルチフィラメントでダブルカバリングし、

繊維状中間材料を作製した。5 ゲージの横編み機を使用し、繊維状中間材料から目付約 1200g/m² のゴム編み組織のニット生地を作製した。

2. 3 一方向CFRP (UD材) の作製

予め 190℃に加熱した金型に、厚さが1mmの UD 材が得られるように調整した量の繊維状中間材料をセットし、2MPa で 30 分間プレス成形した。圧力を保持したまま金型温度が 70℃以下になるまで冷却して、一方向 CFRP 材(以下「UD 材」)を得た。

2. 4 ニットCFRP 平板の作製

図1に示す真空加熱プレス機((株)井元製作所)を使用した。代表的なプレス条件を図2に示す。ニット生地その他、必要に応じてPPフィルムを積層した。



図1 真空加熱プレス機

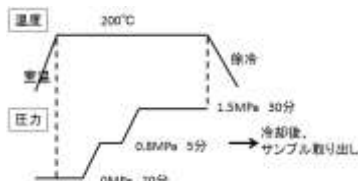


図2 代表的なプレス条件

2. 5 ニット/シートCFRP 平板の作製と立体成形

ニット生地、炭素繊維と熱可塑性繊維から抄紙技術で作製したCFシート、及び厚さ調整のためのPPフィルムを、熱プレス機(アズワン(株) AH-2003C、もしくは(株)井元製作所 IMC-1A46-A、いずれも冷却機能付き)を使用して、図2と同様の条件でプレス加工を行った。

立体成形は、岐阜県工業技術研究所において半球形状(球半径 30mm、電動サーボプレス機使用)、及びオイルパン形状(500t ホットプレス機使用)に成形した。いずれもIRオーブンで平板を予備加熱した。

2. 6 物性評価

引張強度はJIS K 7161、3点曲げはJIS K 7074、Vf及び空洞率はJIS K 7075を準用して評価した。引張強度はサンプル幅 20mm、つかみ間隔 50mm、速度 5mm/min.とし、3点曲げはサンプル幅 20mm、支点間距離、及び試験速度は、試験片の厚さからJISに準じて設定した。ニットCFRP板の引張強度は、ウェール方向の強度を評価し、3点曲げは、ウェール方向が試験片の長手方向になるように試験片を切り出して評価した。試験回数は、UD材の3点曲げはn=6、Vf及び空洞率はn=2、それ以外はn=1とした。UD材のVf及び空洞率は、金型にセットした繊維状中間材料の投入量とVf、及び得られたUD材の厚さから計算した。含浸性の評価は、CFRPをエポキシ樹脂に包埋し、断面を研磨して顕微鏡で観察して行った。各グラフ中のエラーバーは土標準偏差である。

3. 結果及び考察

3. 1 マトリックス樹脂繊維の粘度、及び改質の効果

表2に粘度の異なるマトリックス樹脂繊維から作製した繊維状中間材料のVf、この中間材料で作製したUD材の厚さ、及びVfを示す。粘度が低い方が、UD材作製時、金型からマトリックス樹脂の流出量が多く、そのため薄く、結果UD材のVfが若干高くなっている。

表2 繊維状中間材のVf、UD材の厚さ、及びVf

粘度	繊維状中間材のVf(%)	UD材	
		厚さ(mm)	Vf(%)
高	46.0	1.06	43.6
中	45.6	0.96	48.1
低	46.0	0.93	49.8

図3、4にPP樹脂の粘度を変えた時のUD材の3点曲げ強さと曲げ弾性率を示す。粘度の低い方が、曲げ強さ、曲げ弾性率とも大きくなっている。粘度の低い方が、Vfが若干向上しているものの、それを考慮に入れても有意差が認められる。

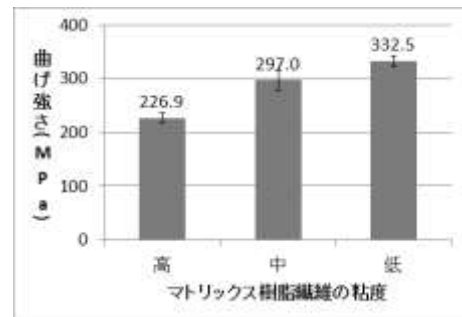


図3 マトリックス樹脂繊維の粘度と曲げ強さ

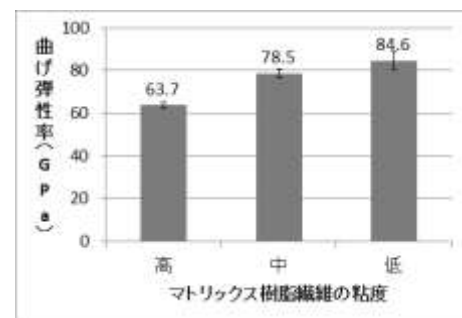


図4 マトリックス樹脂繊維の粘度と曲げ弾性率

図5にUD材の断面写真を示す。粘度の高いPP樹脂から得られたUD材は、炭素繊維の束が、比較的塊となっているのに対し、粘度の低いPP樹脂から得られたUD材は、炭素繊維束がばらばら、マトリックス中に分散しているのが分かる。炭素繊維が分散することで、3点曲げ評価時、炭素繊維とマトリックス樹脂界面での応力集中が避けられ、その結果、強度、弾性率とも向上したと考えられる。3サンプルともPP樹脂の炭素繊維への含浸性は良好であった。

図6、7に改質PP繊維を炭素繊維にカバリングした繊維状中

間材料から得た UD 材の曲げ強さと曲げ弾性率を示す。両繊維とも、低粘度の PP 樹脂をベースに改質した。改質 PP 繊維 A から得られた UD 材の Vf は 57.2%、改質 PP 繊維 B から得られた Vf は 58.3%であった。一般に、PP 樹脂は軽量で、耐薬品性の高い、非常に有望なマトリックス樹脂であるが、極性基を持たないため、炭素繊維との接着性が悪く、得られた CFRP は一般的に物性が低い。このため、PP 樹脂を使用した CFRP は実用化されていない。

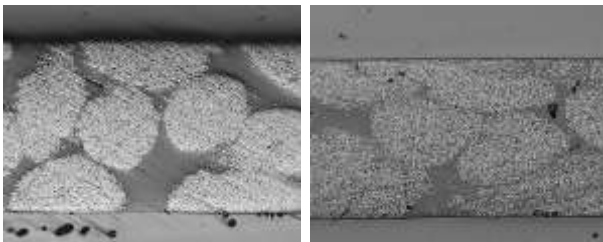


図5 UD材の断面写真(左:粘度高 右:粘度低)

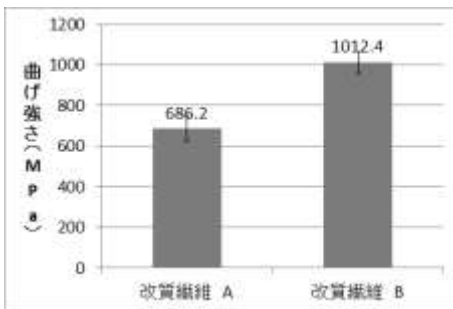


図6 マトリックス樹脂繊維の改質と曲げ強さ

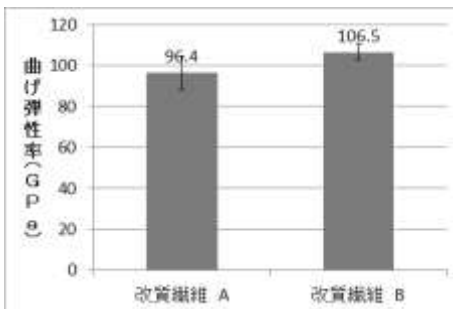


図7 マトリックス樹脂繊維の改質と曲げ弾性率

PP マトリックス樹脂に極性基を導入する方法が種々検討されており、今回、この手法をアレンジすることで、CFRP 化した時の UD 材曲げ強さにおいて、1000MPa を超える、PP ベースの CFRP (UD 材)を得られることが分かった。

3. 2 ニット CFRP 平板の物性

表 3 に積層方法、及びプレス方法を変えて作製したニット CFRP 平板の物性を示す。使用したプレス機はバッチ式であり、工業的にはダブルベルトプレス等の連続式プレス機を用いて平板を作製することになるが、今回は、ニット CFRP 平板が示し得る物性を明らかにするため、ボイド等の欠陥が生じにくい減

圧プレス機を使用して試験を行った。

すべてにおいて、ニット生地は 2 枚使用し、編み目の向きを揃えて積層した。①は、ニット生地だけを積層したサンプルであり、プレス後、プレス機から熱いままサンプルを取り出し急冷した。引張強度、3 点曲げ強さも非常に弱い。サンプル表面にはわずかに窪みが認められ、マトリックス樹脂不足と推察された。②は、樹脂不足を解消するため、ニット生地 2 枚の上下に PP フィルムを設置したサンプルであり、圧力を保持したまま徐冷した。①に比べて、Vf がやや低下しているにもかかわらず、物性は大きく向上している。③は、改質繊維 B を使用したニット CFRP 平板である。UD 材の結果と同様に、改質繊維を使用することで、物性は大きく向上し、引張強度で 94.9MPa、曲げ強さで、149.4MPa の値を示した。マトリックス樹脂に PP 樹脂を使用した織物を基材とする CFRP 平板の 3 点曲げ強さは、産業技術センター環境・化学部が試作測定したところ 103MPa の値を示しており(本研究報告書の「熱可塑性 CFRP の立体成形技術の確立(第 7 報)参照」、ニット CFRP 平板でその値の 75%、改質繊維を使用した CFRP 平板はそれ以上の物性を示すことが示された。

④は減圧方法を改良したサンプルである。①～③は、図 1 の真空加熱プレス機を使用して、減圧チャンバー内にサンプルをセットしてプレスしたものであるが、④は炭素繊維束内の空洞(ボイド)をさらに効率的に無くすために図 8 に示す通り、バッキングフィルムでサンプルを直接覆って減圧し、プレス成形した。④は空洞率が 3.1%と、①の 7.8%に比較して半減している。CFRP の物性は、マトリックス樹脂の炭素繊維束内への含浸に大きく影響を受けることから、この減圧プレス方法を、改質繊維を使用したニット生地に適用すれば、さらに高物性のニット CFRP 平板の作製が期待できる。

表 3 ニット CFRP 平板の物性

平板の構成	引張強度 (MPa)	曲げ強さ (MPa)	Vf (%)	空洞率 (%)	備考
① ニット生地2枚	21.8	29.1	43.1	7.8	
② ニット生地2枚 ニット①上下にPPフィルム	58.4	77.0	39.0	7.0	
③ 改質ニット生地2枚 ニット①上下にPPフィルム	94.9	149.4	37.4	5.8	
④ ニット生地2枚	30.0	46.7	46.7	3.1	減圧方法を改良しボイド率を低減

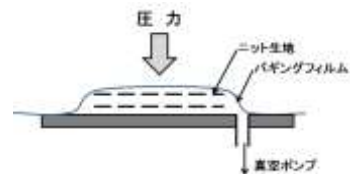


図8 改良した減圧プレス方法

3. 3 ニット/シート CFRP 平板の作製と立体成形

3. 3. 1 半球形状への立体成形と圧縮特性

紙業部における一連の研究で、一定の条件下、炭素繊維からなるニット生地間に、炭素繊維の繊維長 3mm、目付 150g/m²、炭素繊維 53 重量%の CF シートを挟むことで、CFRP 化した時に、

ニット間の層間剥離を生じることなく、3点曲げ強さが向上するという結果が得られている(本研究報告書の「熱可塑性 CFRP の立体成形技術の確立(第9報 参照)」。一方、岐阜県工業技術研究所が行った、半球金型を用いた立体成形の予備試験から、この系においては、ニット生地は4枚積層して使用するのが適当であるとの結論を得ている。そこで、図9、及び表4に示す様に、4枚のニット生地間にCFシートを挟んだ、ニット/シートCFRP平板を作製した。ニット生地4枚は編み目の向きを揃えて積層し、PPフィルムで厚さの微調整を行った。ここで、改質ニット、改質CFシートとは、それぞれ、熱可塑性繊維に改質繊維Bを用いたニット、及びCFシートであり、CFシートには、炭素繊維長3mm、目付150g/m²、炭素繊維53重量%のものを使用した。

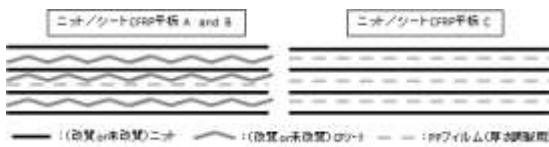


図9 ニット/シートCFRP平板の構成

表4 ニット/シートCFRP平板作製に使用した材料

平板の種類	ニット生地	CFシート (炭素繊維長:3mm、目付:150g/m ² 炭素繊維重量:53%)
ニット/シートCFRP平板 A	未改質	未改質
ニット/シートCFRP平板 B	改質	改質
ニット/シートCFRP平板 C(対照品)	未改質	使用しない

「ニット/シートCFRP平板A」を用いて、半球型に立体成形したサンプルを図10に示す。炭素繊維が立体形状に良く追従しているのがわかる。この成形物の静的圧縮試験を工業技術研究所で行ったところ、最大強度はB(5.6kN) ≧ C(3.0kN) ≧ A(2.8kN)であった。ニット生地を基材としたCFRP平板でも改質繊維の有効性が認められた。一方、積層方法は若干異なるものの、前述のとおり、紙業部における平板の曲げ試験では、CFシートのニット生地間への積層は物性向上に有利に働く結果が得られたが、本静的圧縮試験ではCFシートの優位性は認められなかった。なお本試験は工業技術研究所オリジナルな評価方法であり、圧縮試験機を使用し、半球最上部に圧子を5mm/min.で降下させ、圧子にかかる最大荷重を評価したものである。

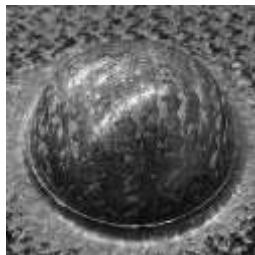


図10 立体成形サンプル(半球型)

3.3.2 オイルパン形状への立体成形

「ニット/シートCFRP平板A」の積層方法で、オイルパン成形用の200mm×250mmの平板を作製した。その平板を用いて、工業技術研究所で立体成形したオイルパンサンプルの写真を図11に示す。ニット/シートCFRP平板は、オイルパンの様なさらに複雑な形状にも追従し、成形することが可能であった。



図11 立体成形サンプル(オイルパン)

4. まとめ

PP樹脂をマトリックスとする立体成形可能なCFRP平板を開発することを目的に検討を行った。

PPは炭素繊維との接着性が悪いいため、使用する樹脂の調査を行い、低粘度樹脂、及び改質樹脂から作製された繊維を使用することで、物性が向上することが分った。ニットを用いたCFRP平板の作製では、プレス後の冷却方法やマトリックス樹脂の量が物性に大きく影響を及ぼすことがわかった。また、減圧プレスはCFRP平板の空洞率減少に有効であることがわかった。

最後に、立体成形試験を行うためのニット/シートCFRP平板の試作を行い、ニット生地からなるCFRP平板は、織物からなるCFRP平板に比較して立体成形性に優れていることがわかった。

【謝 辞】

本研究を実施するにあたり、ご指導ご助言いただきました岐阜大学仲井朝美教授、大谷章夫特任准教授、武野明義准教授に感謝いたします。ニット生地作製に当たり適切なアドバイスをいただきましたミワマサニット(株)三輪芳元様に感謝いたします。

【参考文献】

- 1) 井塚淑夫, 炭素繊維複合化時代への挑戦, 繊維社, 2012.
- 2) 【EU】自動車のCO₂排出量を規制する規則, 国立国会図書館調査及び立法考査局.
- 3) 例えば, サステナブルハイパーコンポジット技術の開発, NEDO, http://www.nedo.go.jp/activities/EF_00038.html
- 4) 神山ら, 岐阜県産業技術センター研究報告No.8, PP53-55, 2014.
- 5) 神山ら, 岐阜県産業技術センター研究報告 No.9, PP41-44, 2015.
- 6) 林ら, 岐阜県産業技術センター研究報告 No.8, PP21-23, 2014.
- 7) 林, 岐阜県産業技術センター研究報告 No.9, PP13-15, 2015.