

研究論文

編物を基材とした炭素繊維強化熱可塑性プラスチックの調製

茶谷悦司*1、福田ゆか*2、池口達治*2

Preparation of the knit-based CF RTP

Etsushi CHAYA*1, Yuka FUKUTA*2 and Tatsuharu Ikeguchi*2

Owari Textile Research Center*1*2

ニットを基材とした炭素繊維強化熱可塑性プラスチック (CF RTP) の調製方法について検討した。まず、編成が困難な炭素繊維糸をナイロン糸でカバリングして保護し、編成できるようにした。次に、カバリングした炭素繊維糸で編成したニット生地を熱プレス条件を最適化することで、空隙などの成形不良の少ない CF RTP の単層板および積層板が得られた。また、引張および曲げ試験の結果から、ニット基材の CF RTP は、方向性が小さく、比較的少ない積層構成で擬似等方材的な挙動を示すことがわかった。

1. はじめに

炭素繊維強化プラスチック (CFRP) は、高い強度と軽量を併せ持つことから、航空宇宙分野において金属材料の代替材料としての使用が拡大している。CFRP は、炭素繊維の一方向材や織物のプリプレグ (炭素繊維に樹脂を含浸させたシート状の中間材料) を裁断し、積層した後オートクレーブで長時間加熱硬化させることで得られる。CFRP の含浸樹脂としては、耐熱性、力学特性のバランスに優れた熱硬化性のエポキシ樹脂がよく用いられるが、樹脂の含浸と硬化に長時間を要し生産効率が悪い。生産性の改善が急務である。課題である生産性を改善し量産化を図ることにより、自動車、家電などの産業分野においても拡大が期待されている。

こうした中で、CFRP 用の基材として、三次元形状を有するテキスタイルプリフォームが注目されている。これは、あらかじめ部材の形状にあわせて炭素繊維を立体的に製織、編成、製紐したものであり、CFRP の生産性や性能向上に寄与し得る¹⁾。これらのうち、ニットを基材とした三次元形状のプリフォームは、一方向材や織物材に比べ伸縮性に富み、金型に対する賦形性に優れていることから、複雑な形状の部材への適用も考えられるが、これを用いた CFRP の成型加工方法や、成型材の物性に関する情報は少ない²⁾³⁾。

そこで本研究では、横編み機で編成したニットを、CFRP 用の基材として適用するための要素技術について検討することとした。まず、編成が困難な炭素繊維を横編み機で編めるようにするため、炭素繊維に熱可塑性合成繊維糸をカバリングして保護する検討を行った。次に、このカバリングした炭素繊維で編成したニット基材を用

いて CF RTP 平板を作成し、一方向材を基材としたものとの物性を比較した。

2. 実験方法

2.1 カバリング炭素繊維糸の調製

炭素繊維糸は、東レ㈱製の T-300-1000 (PAN 系、フィラメント数 1000、番手 600D、CF 糸と表記) を用いた。カバリング糸および引き揃え糸は、東レ㈱製ナイロンウーリー加工糸 (番手 50D、PA6 糸と表記) を用いた。カバリング CF 糸の調製には、意匠撚糸機 (オゼキテクノ㈱製トライツイスター ON-700NF-III) を用い、CF 糸と引き揃えに用いた PA6 糸を、PA6 糸でシングルあるいはダブルでカバリングする糸構造とした (図 1)。

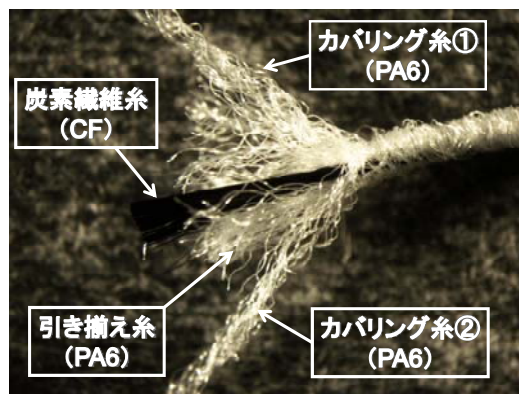


図1 カバリング CF 糸の構造

2.2 カバリング炭素繊維糸の編成

各種番手のカバリング CF 糸を試験筒編み機 (英光産業㈱製 NCR-EW 9 ゲージ) で編成した。

*1 尾張繊維技術センター 素材開発室 (現機能加工室)

*2 尾張繊維技術センター 素材開発室

2.3 PA6 系の熱分析

成形条件の検討に先立ち、PA6 系の熱分析を行った。熱分析は、示差走査熱量計（株式会社島津製作所製 DSC-60）を使用し、昇温速度 10℃/分（室温→250℃）、降温速度 -2℃/分（250℃→170℃）で行った。

2.4 熱プレス機による炭素繊維強化熱可塑性プラスチック (CFRTP) 成形条件

成形には、熱プレス機（株式会社東洋精機製作所製ミニストプレス SNL）を使用した。カバリング CF 系で編成したニット基材をアルミ板とテフロンシートで挟み、これを熱プレス機の熱盤間に挿入し、所定の熱盤温度、圧力で処理することでニット基材の CFRTP 板を調製した。CFRTP の単層板は、熔融温度 240℃、保持時間 5 分、加圧時温度 210℃、加圧力 5 MPa で作製した。積層板は、単層板を所定の枚数、所定の方向に重ね、熔融温度 240℃、保持時間 5 分、加圧時温度 210℃、加圧力 15MPa で作製した。

2.5 CFRTP 板の物性評価

2.5.1 引張試験

引張試験は、引張試験機（株式会社島津製作所製オートグラフ AG-IS）を用いて、以下の条件で行った。

- ・試験片の作製方法：単層板 2 枚を繊維軸方向に対して平行方向、直交方向に積層して成形
- ・試験片の採取方向：繊維軸方向に対して 0°、45°、90° の三方向
- ・試験片の形状、寸法：短冊形、100×25×0.6mm（長さ、幅、厚さ）
- ・試験温度、湿度：20℃、65%RH
- ・試験速度：1 mm/分
- ・ゲージ長：40mm
- ・引張強さ：以下の式で算出

$$\sigma_B = P_B / A_m$$

σ_B ：引張強さ（MPa）、 P_B ：最大荷重（N）、 A_m ：試験片の元の平均断面積（mm²）

2.5.2 曲げ試験

曲げ試験は、引張試験機（オリエンテック製 RTC-1310A）を用いて、以下の条件で行った。

- ・試験片の作製方法：単層板 2 枚を繊維軸方向に対して平行方向、直交方向に積層したものを 2 枚重ねて成形（合計 4 枚積層）
- ・試験片の採取方向：繊維軸方向に対して 0°、45°、90° の三方向（表面で試験）
- ・試験片の形状、寸法：短冊形、100×15×1.0mm（長さ、幅、厚さ）
- ・試験方法：3 点曲げ
- ・支点間距離：ニット基材 40mm、一方向材、20mm

（クッション材使用なし）

- ・試験温度、湿度：23℃、50%RH
- ・試験速度：5 mm/分
- ・曲げ強さ：以下の式で算出

$$\sigma_b = 3P_b L / 2bh^2(1 + 4(\delta / L)^2)$$

σ_b ：曲げ強さ（MPa）、 δ ：荷重 P_b のときのたわみ（mm）、 P_b ：最大荷重（N）、 L ：支点間距離（mm）、 b ：試験片の幅（mm）、 h ：試験片の厚さ（mm）

2.5.3 繊維含有率

CFRTP の繊維含有率は、以下の方法で測定した。

試験片は、単層板を 4 枚積層したものをを用いた。試験は、20%塩酸でマトリックス樹脂を溶解させる方法で行った。試験片の絶乾質量（ W_1 ）と、塩酸でマトリックス樹脂を溶解させた後の残渣（炭素繊維）の絶乾質量（ W_2 ）を測定し、以下の式で繊維質量含有率（ $W_f(\%)$ ）を算出した。

$$W_f = (W_2 / W_1) \times 100$$

また、繊維体積含有率（ $V_f(\%)$ ）、空洞率（ $V_v(\%)$ ）は、以下の式で算出した

$$V_f = W_f \times \rho_c / \rho_f$$

$$V_v = 100 - (V_f + V_r)$$

ここに、 ρ_c ：試験片の密度（g/cm³）、 ρ_f ：試験片に用いられている炭素繊維の密度（g/cm³）、 V_r ：樹脂体積含有率（%）である。

3. 実験結果及び考察

3.1 カバリング炭素繊維系の調製

意匠撚糸機の送り速度とスピンドル回転数の調整、引き揃え糸の本数を増減させることなどでカバリング CF 系の番手は任意に調整可能であった。この方法で得られたカバリング CF 系の番手と外観の例を図 2 に示す。カ

カバリングCF系番手	CF/PA6質量比	外 観
965D	1.6	
1719D	0.5	
2072D	0.4	

図 2 カバリング CF 系の番手と外観

バリング糸および引き揃え糸として用いた PA6 糸は、編成時には CF 糸を保護し、熱プレスして融解させた後には CFRTP のマトリックス樹脂となるものである。PA6 糸の量は、編成性を考慮すると多いほうが有利である半面、成形後の CFRTP の物性面を考慮すると少ないほうが有利であるという、トレードオフの関係にある。このため、編成性、成形性、物性等を総合的に評価しつつ、

適正な番手（炭素繊維／ナイロン質量比）を見出すことが必要となる。

そこでまず各種番手のカバリング CF 糸を試験筒編み機 9G で編成し、編成性を評価した。カバリング糸の番手が 2000D 程度までがこの条件での編成可能番手の上限であることがわかった。次に、カバリング CF 糸で編成したニット地を熱プレスで成形し、PA6 糸の熔融状態、ループの空隙の充填状態、編み組織の流れや乱れを観察した。その結果を図 3 に示す。カバリング CF 糸の番手 965D では編成可能であるものの PA6 が不足しているためループの空隙が樹脂で充填されなかった。また、2072D は編成可能で、熱プレス後にループの空隙が樹脂で充填されるが、樹脂が多すぎるため、加熱熔融時に加圧されると樹脂の流れが過大になり、編み組織の乱れや CF 糸の切断が発生した。このように、編成性と成形性を考慮すると 1719D（炭素繊維／ナイロン質量比＝0.5）程度のものがカバリング CF 糸の番手として適当と考えられるため、以後これを用いて検討を進めることとした。

カバリング CF 糸番手	965D	1719D	2072D
編成後の状態			
プレス成形後の状態			
	マトリックス樹脂不足	適当	マトリックス樹脂過多 (組織くずれ、CF 一部破断)

図 3 カバリング CF 糸の番手と編成性、成形性

3.2 熱プレス機による CFRTP 成形条件の検討

CFRTP の成形過程は、PA6 を加熱熔融させる過程と冷却固化させる過程からなる。PA6 は固化時に粘度変化や体積収縮が起こるため、加圧するタイミングの設定も重要である。また、ボイドなどの成形不良を防止するために、固化時に高い加圧力が必要である。そこで、熔融温度、保持時間、加圧時温度、加圧力などのプレス条件を決定すべく検討した。

まず、CFRTP のマトリックス樹脂となる PA6 の熱分析を行った。融解の開始温度とピーク温度はそれぞれ 184.7℃、216.9℃、固化の開始温度とピーク温度はそれぞれ 211.0℃、201.9℃であった。

次に、熔融温度を決定するために、カバリング CF 糸で編成したニット基材を所定の温度で処理し、熔融状態を観察した。220℃以下では PA6 が熔融せず、250℃以上では気泡が観察されたため、230～240℃が熔融温度として適していると考えられた（図 4）。また、熔融温度 240℃での保持時間は 5 分間が適していた。

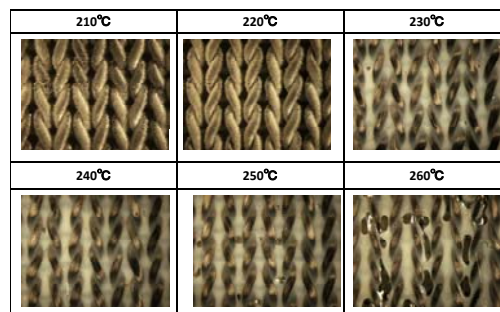


図 4 熔融温度とプレス後の熔融状態
(保持時間 5 分)

加圧時温度を決定するために、カバリング CF 糸で編成したニット基材を 240℃で熔融させ所定の温度まで冷却した後、加圧した。固化の開始温度付近（210℃）まで冷却した後、加圧することが適していた（図 5）。220℃以上では、冷却が不十分で PA6 が熔融状態にあり、加圧により流動するため、炭素繊維編み組織の流れや乱れが発生したと考えられる。200℃以下では、PA6 の固化が進み、流動性を失った後加圧したため、空隙が残ったと考えられる。なお、210℃での加圧力は 5 MPa（単層板）、15MPa（積層板）が適していた。

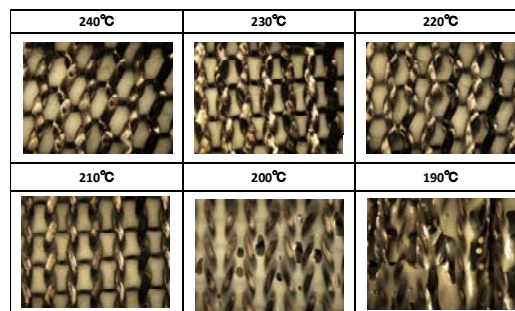


図 5 加圧時温度とプレス後の熔融状態、組織の乱れ
(加圧力 10MPa)

以上の結果より、熔融温度 240℃、保持時間 5 分、加圧時温度 210℃、加圧力 5 MPa（単層）15MPa（積層）が成型条件として適当であることがわかった（図 6）。

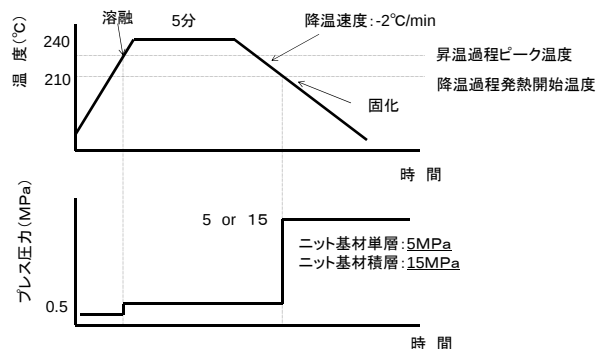


図 6 成形プレス条件

3.3 ニット基材 CFRTP の特性評価

ニット基材の CFRTP の特性評価を行うにあたり、上記 3.2 の条件で単層及び積層板を作製した。また比較材として一方向材（カバリング CF 糸を繊維軸に対して平行に並べたもの）の単層及び積層板も同じ成形条件で作製した。

まず、これら CFRTP の繊維含有率を測定した。表 1 に平行積層した試料の結果を示す。ニット基材の CFRTP は、ループの空隙をマトリックス樹脂で充填する必要があるため、一方向材よりも繊維含有率が低かった。なお、空洞率（CFRTP 中の空洞の占める体積の割合）は、ニット基材のものが若干高かった。

表 1 CFRTP の繊維含有率及び空洞率

試料	繊維質量含有率(%)	繊維体積含有率(%)	空洞率(%)*	備考
ニット基材 平行積層	48.6	34.5	6.4	CFの密度 1.76(g/cm ³)として 計算
一方向材 平行積層	58.1	44.1	4.4	

次に、直交積層した試験片の引張試験と曲げ試験の結果を図 7 と図 8 にそれぞれ示す。ニット基材 CFRTP は、方向性が小さく、比較的少ない積層構成で擬似等方材的な挙動を示すことがわかった。一方、一方向材の CFRTP は、方向により引張および曲げ強さの差が大きく、異方性を示した。

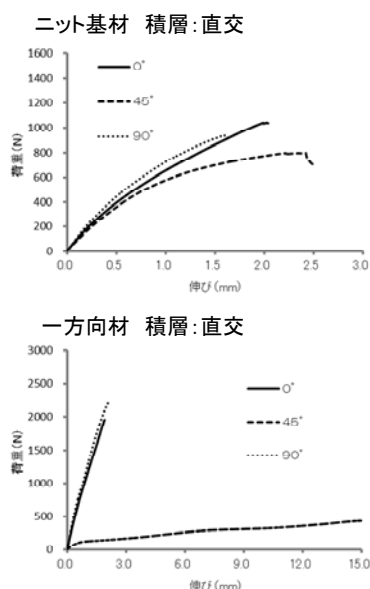


図 7 引張試験結果（荷重－伸び曲線）

また繊維方向に対して平行（0°）に切り出したニット基材試料の引張強さと曲げ強さは、それぞれ 125MPa、175MPa となり、435MPa、809MPa を示した一方向材

の試験片の約 1/4 程度であった。

ニット基材の CFRTP の引張、曲げ強度が劣るのは、繊維含有率が低いこと、炭素繊維が直線的に配向しておらずループ構造であることなどが考えられる。しかし、これらの欠点を改善し一方向材の特性に近づけることは、ニット基材を用いた CFRTP である以上、限界があると思われる。本研究では、平板の特性評価を行ったが、半球、パイプ、さらに複雑な形状へニット基材の CFRTP を適用し、一方向材や織物材を用いたものとの特性比較を行うことで優位点を見出す必要があると考える。

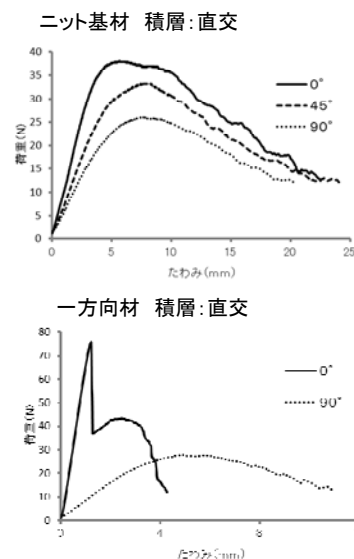


図 8 曲げ試験結果（荷重－たわみ曲線）

4. 結び

本研究の結果をまとめると、以下のとおりである。

- (1) カバリング糸として用いたナイロンウーリー加工糸は、編成時に炭素繊維を保護し、ニット基材を得ることを可能にした。また、熱プレスして融解させた後に CFRTP のマトリックス樹脂となり、ニットを基材とした CFRTP が得られた。
- (2) 熔融温度、保持時間、加圧時温度、加圧力などを最適化することにより、ニット基材の CFRTP 単層、および積層板が得られた。
- (3) 引張および曲げ試験の結果から、ニット基材の CFRTP は、方向性が小さく、比較的少ない積層構成で擬似等方材的な挙動を示すことがわかった。

文献

- 1) 飯塚健治：染色研究, **55**(1), 8(2011)
- 2) 斉藤博嗣, 金原勲：材料システム, **24**, 47 (2006)
- 3) (株)東レリサーチセンター産業技術調査研究室: テクニカル・テキスタイルの用途開発と市場動向, P147(2009), (株)東レリサーチセンター