

自動車軽量化のためのCFRTP成形法の研究

Fabricating Method of Carbon Fiber Reinforced Thermoplastics for Lightening Automobiles

東京大学工学部 システム創成学科 環境・エネルギーシステムコース 4年

学籍番号：10770 氏名：田村 学

指導教官：高橋 淳 助教授

1. 序 論

従来大量生産・大量消費活動をしてきた人類であるが、現在は環境・エネルギー問題を無視することができなくなっている。中でも自動車が温暖化に与える影響は大きく、アジアの今後の発展を考えると対策は急務である。このような背景から様々な素材を用いた超軽量自動車が研究開発されており、中でも比強度・比剛性の大きさをから軽量化ポテンシャルの大きなCFRPへの期待が大きい。

CFRPとは炭素繊維強化プラスチックのことで、非常に軽く強い材料である。ただ、従来のCFRPは極めて高価なものであり、軍事・宇宙・航空・F1などコストを度外視した用途への適用に限られていたが、CFの低価格化により量産車への適用可能性が出てきている⁽¹⁾。具体的には、従来のCFRPのマトリックス樹脂として用いられていた熱硬化性樹脂(以下TS)を熱可塑性樹脂(以下TP)へと置き換えるCFRTP(carbon fiber reinforced thermoplastics)の研究により、低コスト化と迅速成形の実現ならびに加工性と修理性の向上への可能性が開けることになる。さらに、短繊維CFに関する研究と理解が進むことで、より多様な迅速成形法の選択、腑形性の向上、そして何よりも3R性の大幅な向上が見込めることから、量販車への適用が現実的となり省エネ・温暖化対策の有力なオプションとなってくる。

さて、CFRPを使用するときには、CFの物性・形状・含有率、樹脂、成形法についてきちんと設計する必要がある。これらの組み合わせから力学性能、成形速度、3R性、品質保証といった各種要素が決定し、それに対する環境負荷、エネルギー消費量、コストといった影響評価を行うことができる。今後量販車に使用していく上で最終的な目標は、短繊維・TPという組み合わせでコスト低下・3R性良好・早い成形速度・十分な力学性能・十分な品質保証という相反する要求項目を、用途に応じて最適に選択することであるが、その判断のための重要な不確定因子がCFとTPの界面接着性である。

以上のような背景から、本研究ではCFRTPを力学的側面から考察する。すなわち、まずCFRTPの力学特性の繊維長さによる理論的限界値を推定し、要求性能へ向けての界面接着性と繊維長の目標値のバランス点を探る。次に、この理論的考察を踏まえて、実際にCFRTPを成形することにより目標達成に向けた界面接着性改善技術を系統的に検討する。具体的には、元来接着性の悪いCFとTPに対し、繊維側と樹脂側のそれぞれの化学的改質ならびに解繊などにより接着性を改善する物理的方法を検討する。

2. 力学特性と理論シミュレーション

CFRPの剛性及び強度の算出には複合則が用いられる。Cox(1952)によれば、一方強化不連続繊維の繊維方向の剛性 E_{11} 及び強度 σ_{11} はそれぞれ(2.1)式により求めることができる⁽²⁾。ここで、 V_f 、 V_m は繊維と母材の体積含有率、 E_f 、 E_m は繊維と母材の剛性、 σ_f は繊維強度、

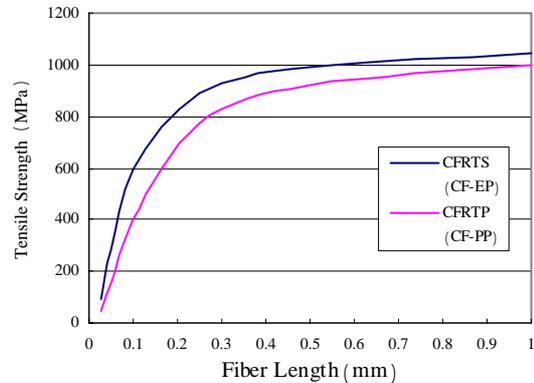


Fig.1 Tensile strength of unidirectional discontinuous CFRP calculated based on Cox's equations

σ'_m は破断時に母材が受け持っていた応力、 $\eta(l)$ は剛性低下率、 l は繊維長、 G_m は樹脂のせん断剛性率、 r は繊維半径、 R は繊維間距離である。連続繊維強化は l すなわち $\eta(l) = 1$ とすれば求まる。なお、界面接着性は十分に強いとしている。

$$\begin{cases} E_{11} = \eta(l)E_fV_f + E_mV_m \\ \sigma_{11} = \eta(l)\sigma_fV_f + \sigma'_mV_m \end{cases} \quad \eta(l) = 1 - \frac{\tanh \beta l/2}{\beta l/2} \quad (2.1)$$

$$\beta = \sqrt{\frac{1}{E_f \cdot \pi r^2} \cdot \frac{2\pi G_m}{\ln(R/r)}} \cdot \frac{R}{r} = \sqrt{\frac{\pi}{4V_f}}$$

Fig.1にCFRTPとCFRTS(本研究では便宜的に炭素繊維強化熱硬化性樹脂をこう呼ぶことにする)の比較結果を示す。なお材料はCF:T300(Toray)、TS:Epoxy/MY720(以下EPと略記)、TP:Polypropylene(出光石油化学、以下PPと略記)を使用した⁽³⁾⁽⁴⁾。シミュレーションによれば、CFRTSとCFRTPの差は材料特性としての違い以外は見られない。

一方、Kelly(1970)は、実際は界面の接着性が不十分であるため強度の低下率は(2.2)式に従うとしている⁽⁵⁾。なお、 $\eta(l)$ は強度低下率、 l_c は限界繊維長である。

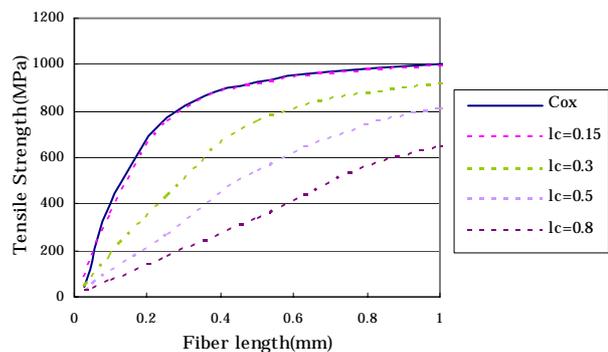


Fig.2 Comparison of Kelly's theory and Cox's theory for the tensile strength of unidirectional discontinuous CFRP

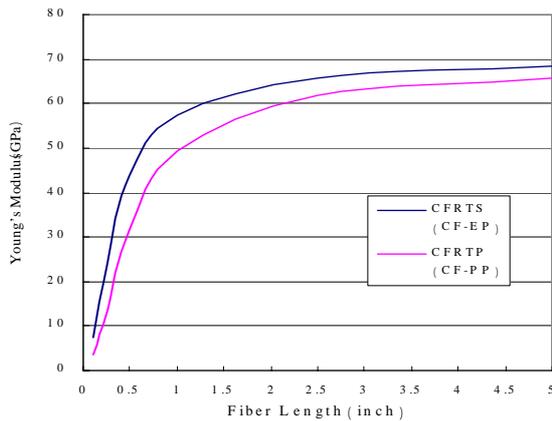


Fig.3 Young's modulus of unidirectional discontinuous CFRP calculated based on Cox's equations (assuming that fiber bundle is not separated)

$$\begin{cases} \eta'(l) = 1 - \frac{l_c}{2l} & \dots (l > l_c) \\ \eta'(l) = \frac{l}{2l_c} & \dots (l < l_c) \end{cases} \quad (2.2)$$

不連続繊維の繊維長に対する強度低下は Fig.2 のようになる。界面の接着性の指標になっている限界繊維長の影響で強度が大きく変化している事がわかる。すなわち、序論で述べたように、接着性の悪いTP とリサイクルを前提とした短繊維の複合材料を設計する上では界面の接着性が非常に重要な要素であることがわかる。

ここまでは繊維がバラバラに接着していると仮定しているが、実際には繊維束として接着している場合も多い。そこで(2.1)式の半径を $r' = \sqrt{\text{filament number} \times d}$ として剛性・強度を求める。剛性の結果を Fig.3 に示す。

3. 界面接着性に関する実験的検討

複合材料の力学特性を考える上で、界面の接着性は非常に重要な要素である(Fig.2)。CF-PP コンポジットは元々非常に界面接着性が悪い材料である。そこで、接着性を上げる技術が必要である。

界面の接着に影響するものとして、(a)吸着とぬれ、(b)内部拡散、(c)静電気吸引、(d)化学結合、(e)力学的接着の5種類の機構があるが、CFRP の場合接着性に最も影響を与えるのは(d)化学結合である⁽⁶⁾。また、接着性のもう一つの要素として含浸性が上げられる。含浸とは繊維の中に樹脂が入っていく状態を指すが、これが行われなければ繊維束の状態で接着することになり、性能が格段に下がる(Fig.3)。CF-PP の界面接着性を上げるためには()含浸をしっかりとせ、()化学結合をしっかりと行うことがポイントである。

そこで、繊維または樹脂もしくはその両方を改質することや成形過程で工夫することにより、接着性を上げることにする。以下に繊維側、樹脂側それぞれに対し、含浸対策と化学結合対策を示す。なお、サイズ材とは繊維を束ねるために施してある表面処理材である。

繊維対策

- () 含浸対策
 - 解繊(繊維をほどく)しておく
- () 化学結合対策
 - PP 用のサイズ材に変える
 - サイズ材とPP を結合させる

繊維を酸化処理する
サイズ材を取り除く

樹脂側の対策

- () 含浸対策
 - 高圧をかけて押し込む
 - 温度を粘度が下がる値まで上げる(300 程度)
 - 分子量を小さくする
- () 化学結合対策
 - マレイン酸等で変性させる
 - 樹脂を酸化処理する

以上のような対策に対し有効な手段を組み合わせ、界面接着性を上げる。ただし、手段によってはコストや成形速度、リサイクル性などが下がる可能性があるため、取捨選択が必要である。このような要素を考慮に入れた上で、(熱硬化性樹脂の採用も視野に入れつつ)研究、導入していく必要があるといえる。

本研究ではこの対策の中から、含浸対策として、繊維を解繊する、樹脂を高圧により押し込む、の2項目を行った。また化学結合対策として樹脂をマレイン酸で変性させる、繊維のサイズ材をPP用のサイズ材に変える、という2項目を行った。具体的には、次の試料を使用した。

- CF: HTA12K(東邦テナックス)
 - PP用CF:試作品(三菱レイヨン)
 - PP: J-900GP(出光石油化学)
 - マレイン酸1%変性PP(旭ファイバーガラス)
 - マレイン酸10%変性PP:ユーメックス1010(三洋化成)
- また、含浸対策を前提とした上で、次の試験片を作成し、接着性の比較を行った。
- .CF+変性無しPP
 - .CF+1%変性PP
 - .CF+10%変性PP
 - .PP用CF+変性無しPP
 - .手で解繊した繊維を用い成形したもの

4. SEMによる接着性の観察

SEM(Scanning Electron Microscope: 走査電子顕微鏡)を用い、破断面を見ることにより繊維と樹脂の接着性と含浸具合を観察した。接着性の写真および考察を試験片ごとに示す。なお、取れた写真に関しては多種多様なものが存在するが、ある程度の傾向がみられるので、試料を見たときの一般的な傾向に関しては文章により補足することにする。

.CF+変性無しPP(Fig.4)

繊維の解繊のみを行った試験片である。破断した繊維の表面はつるつるであることから、繊維と樹脂は全く接着せずすっぱり抜けてしまっていることを意味している。このような状態では限界繊維長は非常に長く、力学性能は全く出ないものと思われる。この試験片に関しては樹脂が繊維と接着していると思われるものは一本もなく、CFとPPの相性の悪さを再確認できる。引抜けているところが多いため、破断面には多くの穴を確認した。

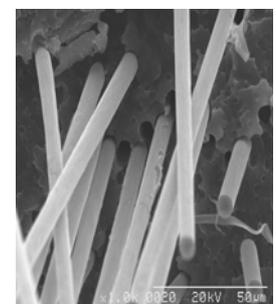


Fig.4 Fiber interface (no denatured PP)

・ CF+1%変性 PP (Fig.5)

マレイン酸で1%変性したPPを用いた試験片である。試験片1における印象とあまり変わらず、引抜けた穴は多少少なくなったもののやはり目立った。Fig.5における繊維表面の様子は試験片1のそれとほとんど変化がなく、樹脂のかけらと思われるものが少しずつ付着しているように見受けられた点だけ異なった。

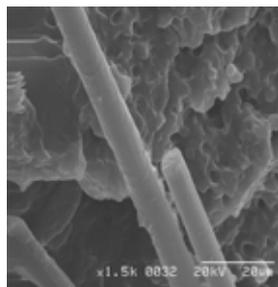


Fig.5 Fiber interface (1% denatured PP)

・ CF+10%変性 PP (Fig.6)

マレイン酸10%で変性したPPを用いた試験片3は全く違う様子を見ることができた。試験片3では引抜けた穴はほとんど気にならず、繊維表面にかなり樹脂が接着している様子を確認することができる。また繊維が束になっているものについても比較的良く接着している。しかし他の試験片に比べ、接着されているものが発見される領域とそうでないものが発見される領域の差が比較的大きいことから、成形技術の向上を図る必要があると思われる。一方でマレイン酸変性10%材は成形後かなり硬化しているように見え、まるで熱硬化性樹脂のようにも見えるため、リサイクルを考える上ではあまり有意義ではないと思われる。

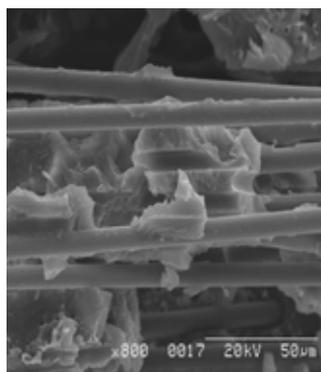


Fig.6 Fiber interface (10% denatured PP)

・ PP用CF+変性無しPP (Fig.7)

変性していないPPにPP用の繊維を挿入し成形した試験片である。その接着状況は他のものに比べて最もよく、ほとんどの部分が接着していた。Fig.7は中でもよく接着していた繊維で、変性無しのPP樹脂でもよく接着していたことが見て取れる。また、ここで用いたPPは粘性があるのだが、それにもかかわらず繊維束でも十分に接着している。解繊をしないで内部まで含浸するかどうかは定かではないが、ある程度解繊した今回の成形では十分に内部まで接着していると思われる。この繊維は接着性に関して非常に良い成果を与えていると思われ、今後更なる開発や樹脂との組み合わせなどを試みるにより十分な性能を発揮する可能性を秘めていると思われる。

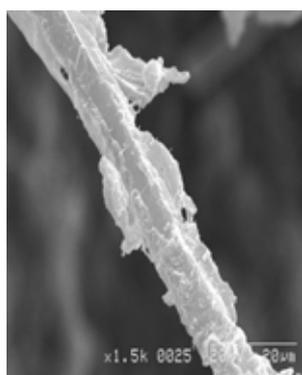


Fig.7 Fiber interface (denatured fiber)

・ 手で解繊した繊維を用い成形したもの (Fig.8)

手で解繊した繊維は解繊が不十分であるため束になって存在している。Fig.8はその繊維の典型例である。なお、繊維同士が樹脂のようなもので接着しているように見えるが、これは恐らく元々繊維に付着していたEP用のサイズ材であり、解繊具合が不十分であるとこのようになり性能が出ないと思われる。

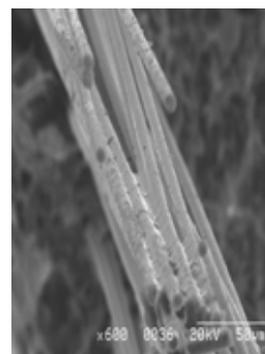


Fig.8 Fiber interface (not enough loosen fibers)

5. 結論

まず理論計算から、CFRTP、CFRTSによらず繊維が十分に解繊していれば1mm程度で連続繊維CFRPの95%の性能を発揮できるが、解繊していないと最大5inch(127mm)必要であることが明らかとなった。よって、短い繊維を使用する時は解繊と樹脂の含浸が必須であること、また繊維と樹脂の界面接着性により大幅に性能が変わるため界面接着性を上げることが最重要項目であることが具体的に明らかとなった。

次に上述の結果を踏まえ、界面の接着性と樹脂の含浸度を上げることを目的とした実験により、解繊して圧力をかければ樹脂を含浸させることは可能であることが明らかになった。また、マレイン酸変性は界面の接着性向上に有効であるが、10%程度は必要であることが判明した。さらに、繊維のサイズ材に関する改質は有効な手段であることも明らかとなった。

本研究においては以上のような結論を得た。従って今後の展開として、界面変性の新たな組み合わせを試みることや、別の樹脂で試みるなどがあげられる。また、同条件の試験片を作成する技術を確認し各種試験(引張・曲げ・衝撃・疲労・圧縮・引抜きなど)のデータを集積することや、短繊維材料・擬似等方材料についても試みる必要があると思われる。

さらに「炭素繊維の物性・形状・含有率・樹脂・成形法」の最適な決定により、「3R性・成形性・力学性能・品質保証」といった要素を決定し、「環境負荷・コスト」などをLCAなどにより評価することが必要である。最終的には、各要素技術を開発した上で、目的にあった最適な組み合わせを評価・採用するための支援システムを構築したい。

参考文献

- (1) FRP入門,(財)強化プラスチック協会,2002.
- (2) Cox, H. L., The elasticity and strength of paper and other fibrous materials, J. appl. Phys. 3, 72-9 (1952).
- (3) 工業材料2002年10月別冊,プラスチック成形材料データブック,日刊工業新聞社,Nov. 2002.
- (4) Leslie N. Phillips, Design with Advanced Composite Materials, Springer-Verlag, 245-286.
- (5) Kelly. A., Interface effects and the work of fracture of a fibrous composite. Proc. R. Soc. Lond., A 319, 95-116 (1970).
- (6) D・ハル,複合材料入門,培風館(1983).