

熱可塑性テキスタイルコンポジット成形用
繊維状中間材料の開発および応用

Development and application of fibrous intermediate materials
for molding of textile reinforced thermoplastic composites

本近 俊裕

目次

第1章 緒論.....	1
1.1 連続繊維強化複合材料.....	1
1.2 連続繊維強化熱可塑性樹脂複合材料への変遷.....	2
1.3 連続繊維強化熱可塑性樹脂複合材料の材料における課題.....	3
1.4 連続繊維強化熱可塑性樹脂複合材料の成形における課題.....	8
1.5 本研究の目的および構成.....	12
参考文献.....	16
第2章 混織糸の製造条件が混織糸の含浸特性および成形品の力学的特性に及ぼす影響.....	24
2.1 緒言.....	24
2.2 材料および開織混織糸作製方法.....	26
2.3 評価方法.....	27
2.3.1 分散率測定.....	27
2.3.2 繊維束引張試験.....	28
2.3.3 成形方法.....	29
2.3.4 未含浸率測定.....	29
2.3.5 引張試験.....	29
2.4 実験結果および考察.....	29
2.5 結言.....	35
参考文献.....	36
第3章 混織糸の含浸特性およびテキスタイル加工性を両立させる半含浸化の検討.....	38
3.1 緒言.....	38
3.2 供試材料および成形方法.....	39
3.3 中間材料の評価方法.....	41
3.3.1 SEM 観察.....	41
3.3.2 テキスタイル加工性.....	41
3.3.3 熱収縮特性.....	42

3.3.4 含浸特性	43
3.3.5 力学的特性.....	44
3.4 実験結果および考察.....	44
3.4.1 SEM 観察	44
3.4.2 テキスタイル加工性.....	44
3.4.3 熱収縮特性.....	45
3.4.4 含浸特性	45
3.4.5 力学的特性.....	46
3.4.6 PCY の中間材料特性.....	47
3.5 PCY の材料構造メカニズム.....	47
3.5.1 テキスタイル加工性と含浸特性の関係.....	47
3.5.2 材料構造決定メカニズムと PCY の作製条件の関係.....	50
3.6 結言	52
参考文献.....	53
第 4 章 混繊維および半含浸混繊維の材料形態の違いが含浸プロセスへ及ぼす影響	54
4.1 緒言	54
4.2 材料および成形方法.....	55
4.3 実験方法	56
4.3.1 未含浸率測定	56
4.3.2 引張試験	57
4.3.3 理論式との比較	57
4.4 実験結果および考察.....	58
4.4.1 未含浸率	58
4.4.2 引張試験結果	58
4.4.3 理論式との比較	59
4.5 結言	61
第 5 章 混繊維および半含浸混繊維の円筒形状引抜成形への応用.....	62
5.1 緒言	62
5.2 実験方法.....	63
5.3 実験結果および考察.....	65

5.4 結言	72
参考文献.....	73
第 6 章 結論	74

第1章 緒論

1.1 連続繊維強化複合材料

繊維強化複合材料（FRP, Fiber Reinforced Plastic）は強化繊維と母材樹脂を複合化した複合材料であり、軽量かつ高弾性率、高強度の特長を有し、金属材料に比べ高い比弾性率、比強度を示す。強化繊維には高弾性、高強度を有するガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維、バサルト繊維等が使用され、用途によって使い分けられている。FRP の力学的特性を決定づける因子としては強化繊維の種類、連続性、配向角度等が挙げられる。特に強化繊維に連続繊維を用いた連続繊維強化 FRP（c-FRP, continuous Fiber Reinforced Plastic）は、強化繊維自身が有する力学的特性を最大限に発現させることができるため、FRP の中でも特に軽量化に寄与することができる。特に織・編・組に代表されるテキスタイル加工品を強化形態とした c-FRP はテキスタイルコンポジットとも称される。テキスタイルコンポジットはテキスタイルの構造によって任意の力学的特性への設計が可能となる。また、組織化されることで搬送、積層のような取り扱い性の向上にも寄与することができ、ニアネットシェイプ形状を実現することも可能である。

c-FRP が社会実装された事例は多岐に渡る。c-FRP は優れた比剛性、比強度に加えて、耐腐食性等の金属材料では持ちえない特性を活かして、スポーツ用品[1-5]、建造物の構造物材料[6-7]、コンクリートの補強材[8-13]、高圧ガス容器[14-15]、航空機の一次構造物材料[16-18]、自動車の構造物材[19-27]、風力発電のブレード等[28-29]、広く一般産業用途に使用されている。これらの c-FRP に用いられる母材樹脂は熱硬化性樹脂がほとんどを占めている。

熱硬化性樹脂はポリマーの分子内に、まだ化学結合できる部分が残っており、これが熱や硬化剤により再び分子間で化学結合を起こし、3次元構造（網状架橋構造）となる。熱硬化性樹脂を母材樹脂に使用した c-FRP（c-FRTS, continuous Fiber Reinforced Thermosetting Plastic）は連続繊維に容易に含浸し、良好な状態の成形品を作製すること

が可能となるため、成形方法の選択幅が広い。しかしながら、熱硬化性樹脂は一度硬化することで、流動性は失われ、二次加工や再成形することは不可能となる[30]。

1.2 連続繊維強化熱可塑性樹脂複合材料への変遷

熱可塑性樹脂を用いた複合材料は、熱可塑性樹脂複合材料（FRTP, Fiber Reinforced Thermo Plastic）と呼ばれる。c-FRTS の成形には重合、架橋といった化学変化を伴うが、c-FRTP の成形は母材樹脂となる熱可塑性樹脂の溶融、冷却のみで可能であることから、成形サイクルの向上が期待されている[31]。熱可塑性樹脂は、熱硬化性樹脂とポリマーの結合形態が異なる。熱可塑性樹脂は分子の主鎖や側鎖が互いに絡み合うことや、分子間力で引きつけ合うことにより、高分子集合体となる。そのため、熱を加えて分子鎖の運動が激しくなることで、分子鎖同士の絡み合いが解れ軟化をし、流動性を示すようになり、融点に到達することで、一般的に溶融した状態となる。また、冷却することにより固化し、再度加熱することで流動性を持つという可逆的な性質を示す。その流動性を活かし、成形型内で加熱・冷却をおこなうことで、任意の形状・寸法を持つ成形品を作製することが可能である。この性質を活かして c-FRTS では不可能であった曲げ加工や溶着といった二次加工も連続繊維強化熱可塑性樹脂複合材料（c-FRTP, continuous Fiber Reinforced Thermo Plastic）では可能となる。さらに、c-FRTP を粉砕することで射出成形用の長繊維強化ペレットとしても使用可能であり、リサイクル性も期待されている[32]。また、熱可塑性樹脂の分子量は数万～数十万であり、お互いの分子の絡み合いが発生していることから、c-FRTP は c-FRTS よりも耐衝撃性が優れているとされている[33]。

このような背景から、昨今では c-FRTS から、c-FRTP へ移り変わるべく、様々な研究開発が実施されている。

1.3 連続繊維強化熱可塑性樹脂複合材料の材料における課題

複合材料の成形において、強化基材に樹脂を含浸させることがその力学的特性を十分に発揮させるために重要となる．ここで、含浸とは繊維束間および繊維束内の空気と母材樹脂を置換させることを意味し、そのために樹脂が移動する必要がある距離を含浸距離と定義する．以下に含浸が完了するまでに必要な成形時間を算出するための理論式を示す[34].

$$\Delta t = \frac{2k^* \left(\sqrt{\frac{V_a}{V_f}} + 1 \right)}{r_f^2 \left(\sqrt{\frac{V_a}{V_f}} - 1 \right)^3} \cdot \frac{\eta}{\Delta P} \cdot I_d^2 \quad (\text{Eq.1-1})$$

k^* : コゼニーカルマン定数

V_a : 最大体積含有量

V_f : 繊維体積含有量

r_f [m] : 繊維半径

η [Pa・s] : 動粘度

ΔP [Pa] : 成形圧力

I_d [m] : 含浸距離

この理論式に基づくと、含浸時間は、液体の動粘度、含浸距離の2乗、に比例し、成形圧力に反比例する．ここで k^* は実験的に同定される定数であり、材料系のねじれ率や濡れ性に依存する定数である [35]. c-FRTP の成形をおこなうためには、溶融した熱可塑性樹脂を強化基材に含浸させることが必要となるが、熱硬化性樹脂の場合、硬化前の粘

度は数十 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ であるのに対して、熱可塑性樹脂の熔融粘度は数百から数千 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ であり、それに加えて **c-FRTP** は基本的に高い繊維体積含有率であり、一方向に引きそろえた繊維束や繊維束で作製されたテキスタイルなどの強化形態の中に熔融樹脂を含浸させるために、非常に長い成形時間が必要となる[36,37]。そのため、**c-FRTP** の成形時間の短縮が期待されてきた。上記の式を考慮すると、液体の粘度や成形圧力を変化させるのは限界があるため、含浸距離をできる限り短くすることが最も現実的で効率の良い成形時間短縮の方法となる。これまでの研究において、強化繊維の近傍にあらかじめ樹脂材料を配置し含浸距離を短くした、いわゆる中間材料と呼ばれる成形用材料が開発され、その有効性について様々な検討がなされてきた。これまでに検討されてきた代表的な中間材料には、強化繊維を樹脂繊維で被覆した被覆繊維 (Fig. 1-1)、パウダーコーティング繊維 (Fig. 1-2)、混繊維 (Fig. 1-3)、含浸テープ (Fig. 1-4) などがある[38-42]。

この後、一般的にはこれら中間材料を用いてテキスタイルを作製し、金型等に賦形を行った後に熱と圧力を加えて成形が行われる。次より各中間材料の詳細な説明を行うが、その前にこの一連の成形工程において重要な二つの「テキスタイル加工性」について定義する。一つ目は中間材料の「テキスタイルへの加工のしやすさ」である。テキスタイル作製時には中間材料を小径の孔や糸道ガイド類に連続的に通過させる必要があり、中間材料の断面形状の変形能に優れた場合、小径の孔や糸道ガイド類への通過性が良好となるためテキスタイル作製が容易に可能となる。もう一つはテキスタイル自体の加工のしやすさを表す「テキスタイルの賦形のしやすさ」である。金型形状にテキスタイルを賦形する場合、繊維の配向角度や繊維束間距離を変化させることが出来れば良好な賦形が可能となり、それに必要な中間材料における要素が先ほどと同様に中間材料の断面形状の変形能となる。以上に定義したこれら二つのテキスタイル加工性は、中間材料の生産性向上や成形品の形状実現のために必要不可欠な要素であり、そのために中間材料の断面形状の変形能を向上させることは重要となる。

被覆繊維は製紐機やカバリング機によって、強化繊維の周囲を樹脂繊維で被覆することによって作製される。強化繊維周囲に樹脂繊維を巻き付けて製造することから、被覆繊維の繊維束の断面は円形となり、強化繊維束外周に樹脂繊維が配置されることとなる。そのため、被覆繊維は最も含浸距離が長い部類の中間材料に分類される。被覆繊維の中でも製紐法によって作製されたものは **Micro-Braided Yarn** と呼ばれ、その含浸特性についても Fujihara らによって検討されているが、短時間で含浸が完了する材料ではないことが報告されている[43,44]。

パウダーコーティング繊維は、繊維束に樹脂パウダーを付着させた後、加熱をおこなうことで樹脂パウダーを強化繊維に融着させて作製する。パウダーコーティング繊維も被覆繊維と同様に母材樹脂は強化繊維束外周に配置された中間材料であるため、含浸距離が長い材料に分類される。Iyer らや Ramani らの報告によると、樹脂パウダーは強化繊維に付着した後、加熱に伴ってフィルム化し、さらに加熱を続けると熱可塑性樹脂が凝集してドロップレット状になることが報告されている[45,46]。加熱時の融着量が少ないと柔らかいがテキスタイル加工時に樹脂パウダーが脱落しやすく、融着量が多い場合は強化繊維と母材樹脂の複合化に伴って剛直となりテキスタイル加工性が低下する。

混織糸とは、強化繊維と樹脂繊維の2つの原材料から作製された複合糸であり、混織糸に関する研究は Erdem Selver らによる研究を始めとし、混織糸の開発のみならず、混織糸のための樹脂繊維開発や、混織糸を用いた引抜成形法、フィラメントワインディング法への適用等、様々な研究がなされてきた[47-53]。混織糸は強化繊維と母材樹脂が繊維であるため、柔軟性を有する中間材料であり、テキスタイル加工性に優れている。このように、混織糸は c-FRTP の中間素材として高く期待されている材料であると言える。しかしながら、Erdem Selver らの研究等では混織手法としてエア交絡の手法が用いられており、作製された混織糸の分散度合いは高くないことが確認されている[47-53]。つまり、含浸距離が十分に短くないため含浸特性が必ずしも優れず、さらなる成形性向上の

観点から混繊糸の含浸特性を向上させることが混繊糸の有する課題の一つであると言える。また、Saito らの研究では混繊糸を中間材料として成形をおこなった場合、樹脂繊維が加熱時に収縮することで強化繊維の配向が乱れ、力学的特性が低下する問題点も報告されている[54]。

含浸テープは、強化繊維に熱可塑性樹脂を含浸させて作製する中間材料である。熱可塑性樹脂の含浸手法は金型内の融液中にあるピン列に強化繊維を通過させることで接圧を付与させて含浸させる手法、フィルム状や不織布状の熱可塑性樹脂で強化繊維を挟み込みベルトやロールで加熱圧縮することで含浸させる手法や、これらを組み合わせた手法等、多岐に渡る含浸手法が存在する[55-57]。梶田らの研究に見られるように、含浸テープは中間材料の時点ではほぼ含浸が完了しているため含浸特性に優れる中間材料である。しかし強化繊維と母材樹脂がほぼ完全に複合化しているため、剛直なテープとなることからテキスタイル加工性に乏しい[57]。このことに起因して、含浸テープはテキスタイル加工ではなく、自動積層を用いたプリフォームの作製を中心に検討されている[58-61]。

以上のように、中間材料におけるテキスタイル加工性と含浸特性はトレードオフの関係にあると言える。そのため、含浸テープの製造時に含浸度合いを下げることで柔軟性を増加させることでこれらの両立を図った、セミプレグテープと呼ばれる中間材料も開発されている。西田らの研究では、刺繍技術を応用したテーラードファイバープレースメント (TFP, Tailored Fiber-Placement) 法へセミプレグテープを適用し、これらの組合せによって c-FRTP における積層の歩留りを向上させる試みが報告されている[62]。室井らによると剛直な含浸テープではフィラメントワインディング法が困難であったことからセミプレグテープを適用した事例が報告されている[63]。つまり、TFP 法やフィラメントワインディング法といった、中間材料を連続的に配向させるような c-FRTP を実現するためにはセミプレグテープのようにテキスタイル加工性と含浸特性のバランスを

調整することもあると言える。

これらの中間材料の違いは強化繊維束近傍に樹脂を配置するための方法の違いである。一方で、樹脂の配置方法とは別に、含浸距離を短縮する手法として、強化繊維束を開繊する手法が知られている。強化繊維束の開繊方法は強化繊維束に接圧を付与する手法、接圧と超音波を同時に付与する手法、空気流を付与する手法等が存在する[64-66]。強化繊維束が開繊されると繊維束の厚みが減少するため、中間材料作製時点での含浸距離が減少することとなる。この時の模式図を Fig. 1-5 に示す。Fig. 1-5 に示すように、開繊によって強化繊維束の厚みが半分となった場合、繊維束の上下面から樹脂を含浸させる際の含浸距離は半分となる。つまり、前述までの中間材料作製手法と開繊手法を組み合わせることで、より含浸距離の短い中間材料の作製が可能となる。

例えば強化繊維束を開繊し、その間に樹脂繊維を挿入して作製する、開繊混繊法によって作製された混繊糸は、エア交絡の混繊糸と比較して含浸距離は短く、成形時間もより短くなる[67]。含浸テープはあらかじめ樹脂が含浸した中間材料であるので、中間材料としての含浸特性は大きく変わらないが、中間材料製造時点における含浸が容易になるといった長所がある。強化繊維束の開繊を伴って製造された含浸テープは、薄層テープとなるため、曲げ剛性が低く、組物強化材料に適用された事例も報告されているが、薄層テープは1層あたりの厚みが薄いことから、任意の厚みを得るための積層数が増えるという問題が存在している[68,69]。

前述した開繊混繊法によって作製された混繊糸は、セミプレグテープ以外にテキスタイル加工性と含浸特性に優れた中間材料の一つといえる。しかしながら繊維束の開繊時に繊維の損傷が発生することなどの欠点がある。また、開繊混繊法によって作製された混繊糸に関しては学術的な検討が不十分であり、生産速度等の作製条件が混繊糸の含浸特性や力学的特性に及ぼす影響については十分に明らかにされていない。開繊混繊法を用いた混繊糸は、混繊時における炭素繊維の表面処理が混繊糸の各特性について及ぼす

影響についての検討にとどまっている[67]. ここでは他の混繊維と本研究で用いた混繊維を区別するために、開繊混繊法によって作製された混繊維を開繊混繊維 (Spread commingled yarn, Fig. 1-6) と呼ぶことにする. 本手法によって作製された開繊混繊維は炭素繊維と樹脂繊維の分散状態に優れ、炭素繊維の中でも安価な部類に分類されるラージトウにも適用可能である. また、多様な樹脂繊維が使用可能であり、繊維体積含有率 (V_f) の調整および管理も容易であるが、開繊混繊維の生産性を向上させ、製造コストを低減させるためには高速で開繊混繊維を作る技術が必要である.

一方で、開繊混繊維も混繊維の一種であることから、母材樹脂は樹脂繊維であり、一般的な混繊維と同様に成形時に樹脂繊維が熱収縮する課題を有している.

1.4 連続繊維強化熱可塑性樹脂複合材料の成形における課題

前述したように、FRTP は二次加工が可能でリサイクル性にも優れる. その特徴を生かし航空機や自動車の分野では FRTP を用いた雌雄の金型を用いて形状を作製するスタンピング成形を代表とするハイサイクル成形に関する取り組みがおこなわれている. 一方、建築分野では形鋼のような汎用構造部材を低コストで製造できる連続成形技術が注目されている. 鋼製の重量がある汎用構造部材に代わり FRTP を汎用構造部材に適用することができれば、軽量化による輸送コストの削減が可能であり施工時の安全性も向上する. さらに二次加工可能な特性を生かし、曲げや溶融接合を組み合わせることにより、現場での施工の効率化も期待できる.

同一の断面形状を有する長尺の成形品を連続的に生産する連続成形法には、ダブルベルトプレス成形法、連続プレス成形法、引抜成形法等がある[70-72]. ダブルベルトプレス成形法は、2本のスチールベルト間に繊維と樹脂の基材を挟んで、加圧しながら加熱・冷却工程を通過させることで、FRTP 平板を連続的に成形する. ダブルベルトプレス成形法の成形速度は 1 m/min 程度と高い生産性を有するが、成形可能な形状は平板形状に

限定される。

連続プレス成形法はプレス成形と基材送りを交互にくり返し長尺部材を成形する。連続プレス成形法も成形速度は 1 m/min 程度と生産性は高いが、ダブルベルトプレスと同様に成形可能な形状は平板形状に限定される。

c-FRTP の引抜成形法は引抜金型内で樹脂の溶融・含浸・冷却をおこなう成形手法であり、金型出口形状と同一断面を有する成形品を連続的に得ることができる。引抜成形法がその他の c-FRTP の連続成形法と異なり、成形可能な断面形状が平板形状に限定されず、L 形状や C 形状などの形状部材を直接連続成形可能である。また、引抜成形法はシームレスな形状部材も連続成形可能である。中子となるマンドレルの併用によって中空・閉断面の成形品を得られる点は引抜成形法の最大の特長として挙げられる。中空・閉断面構造の断面形状は中実形状と比較して比剛性に優れることが知られており、c-FRTP の優れた比剛性を更に高めることが可能である。このような背景から産業界では引抜成形が注目を集めている。

c-FRTP の引抜成形法は現場重合型熱可塑性樹脂を使用するもの、引抜成形金型内に押出機を用いて熱可塑性樹脂を注入するもの、中間材料を使用するもの、の三種類に大別できる。

現場重合型熱可塑性樹脂は、FRP の成形現場で重合されることからそのように呼ばれている。この樹脂は、初期状態においては低分子量のモノマー混合物であるため容易に強化繊維束に含浸でき、その後速やかに直鎖状高分子へと変換される。そのため、成形時は熱硬化性樹脂と同様に粘度が低いため、強化基材への含浸がしやすく、成形後は熱可塑性樹脂として取り扱うことができ、再溶融して二次加工することも可能である。これまでにこの樹脂を用いた引抜成形に関する検討がいくつかなされている。中村らは、 ϵ -カプロラクタムを用いたポリアミド 6 の引抜成形について検討をおこない、空気中の水分によって ϵ -カプロラクタムのアニオン触媒の重合が阻害されるため、密閉された型

内での成形が好ましいとの結果を得ている[73]. K.Chen, S.Epple らは、密閉された型内での成形をおこなうため、射出機構を用いて樹脂を型内に注入する引抜成形の検討をおこない、一方向材料の成形をおこなっている[74,75]. Van らの研究ではポリアミド6の陰イオン重合を利用した引抜成形に開発により、30 cm/min の成形速度が達成されている[76]. 現場重合樹脂を用いた引抜成形は使用可能な樹脂がポリカーボネート、ポリエステル、ポリウレタン、ポリメチルメタクリレート、ポリアミド6に限定される. 成形温度、樹脂の種類および混合割合で重合反応による樹脂の硬化時間が異なることから、適切な成形条件を導き出すことに多大な労力を有するとともに、成形が可能となる成形条件の設定範囲は狭いと言った問題点も有する.

引抜成形金型内に押出機を用いて熱可塑性樹脂を注入する引抜成形は、引抜成形金型内へ押出機のスクリュウを介して熱可塑性樹脂を注入し、ドライの強化繊維束に熱可塑性樹脂を含浸させる成形方法である. Novo らは押出機により PP 樹脂を樹脂浴槽内に供給し、樹脂浴槽内を通った炭素繊維束を引抜金型から引き抜くことで含浸テープを作製する検討をおこなっている[77]. その結果、CF/PP の含浸テープを成形速度 6 m/min で製造している. このように、押出機を組み合わせた引抜成形法の成形速度は速いが、熱可塑性樹脂は強化繊維の外周側表面から含浸されるため、成形品はテープのような薄肉形状に関する検討しかおこなわれていない.

中間材料を用いた引抜成形は、中間材料を引き揃えて内部がテープ形状である加熱金型に引き入れ、金型内で中間材料の中の母材樹脂を溶融し、テープを通過する際に付与される圧力で含浸をおこなう成形手法である. 含浸後は冷却金型等を用いて熱可塑性樹脂を固化させ、連続的に同一断面形状の成形品を得ることが可能である. 中間材料を使用することでプリフォーム内部にあらかじめ樹脂が配置されていることから、先に述べた二種類の引抜成形よりも肉厚の成形品を得ることが可能である. Alsinani ら、Lapointe らの研究では、炭素繊維とポリエーテルイミドやポリエーテルケトンケトンからなる混

繊維を用いて、直径 4.8 mm のロッド形状の引抜成形が実施され、それぞれ引抜速度は 50 mm/min, 100 mm/min が達成されている[78,79]. また、Wiedmer らの研究によると炭素繊維とポリアミド 12 からなる混繊維を用いて、板厚 3 mm の一方向材が 280 mm/min で成形されている[80]. 一方、成形速度のさらなる高速化を目的として混繊維に代わって含浸済みのプリプレグテープを用いて引抜成形をおこなう検討もおこなわれている. Carlsson ら, ÅSTROÖM らの研究ではガラス繊維とポリプロピレンからなる含浸テープ、炭素繊維とポリエーテルケトンケトンからなる含浸テープを用いてそれぞれ 360 mm/min, 240 mm/min での成形が報告されている[81,82]. これらのように、中間材料を用いた引抜成形は、一方向材を作製することに限定するとある程度速い成形速度での成形が達成されている.

しかしながら、梁のような構造部材であれば長手方向の剛性および強度を高める観点から一方向材の適用は有効であるが、形鋼のような汎用構造部材では長手方向以外の剛性・強度も考慮する必要がある. これを具現化する手法の一つとして強化形態に、混繊維をテキスタイル加工し用いる方法が挙げられる. 混繊維をテキスタイル加工し強化形態とした場合の引抜成形では、Ueda らの研究のようなりベット用の中実のロッドの成形や、Lebel の研究のような L 形状の成形等が報告されている[83,84]. しかしいずれも成形速度は 20 mm/min 程度であり、成形速度は低い. Memon らの研究ではジュートとポリ乳酸からなる混繊維を用いて、組物強化パイプの成形がなされているが、引抜速度は 18 mm/min と低く、成形品断面内に多くのボイドが散見されている[85]. Bechtold らの研究ではガラス繊維とポリプロピレンからなる混繊維を用いて、組物強化パイプの成形を 100 mm/min で実施しているが、成形品断面内に多くのボイドが残留する結果であった[86]. これらの様にテキスタイルを強化形態とした引抜成形ではいずれも中間材料に混繊維が使用されることが多い. その理由は、含浸テープは非常に剛直な材料であるため、テキスタイル加工性が乏しくテキスタイル加工が困難なためである.

以上のことから、**c-FRTP** を汎用構造部材として使用するためには、用途に応じて混繊維系をテキスタイル加工し引抜成形をおこなう方法を選択する必要がある。しかしながら、混繊維系を用いる必要があることから、**c-FRTP** の汎用構造部材の引抜成形の生産性は低く、産業界への適用は困難であると考えられる。テキスタイルを強化形態とした引抜成形法の成形速度を向上するためには、開繊混繊維系やセミプレグテープのようにテキスタイル加工性と易含浸特性を併せ持った中間材料の存在が必要不可欠となる。

1.5 本研究の目的および構成

前節までのまとめおよび本研究の目的を Fig. 1-7 に示す。中間材料は大きく混繊維系に代表される母材樹脂が繊維の形態である繊維状中間材料と、含浸テープに代表される強化繊維と母材樹脂が複合化したテープ状中間材料の2種に大別することができる。テープ状中間材料はテープ積層や一方向へ引き揃えたものが強化形態として用いられているが、テキスタイル加工性の低さからプリフォームにテキスタイルは使用されていない。繊維状中間材料は一方向への引き揃え、もしくはテキスタイルが強化形態として用いられるが、含浸特性の低さから高サイクル成形法への適用には至っていない。丸パイプや角パイプに代表される汎用構造部材を **c-FRTP** で実現するためにはテキスタイルを用いて長手方向以外の強化、高速生産法の確立による生産コストの抑制が重要となるが、テキスタイル加工性と含浸特性を兼ね備えた中間材料が存在しないことに起因して、これの実現には至っていない。**c-FRTP** を高速で生産するためにはスタンピング成形や引抜成形に代表されるハイサイクル成形法が用いられるが、長尺の汎用構造部材をスタンピング成形で成形することは困難である。一方で引抜成形では長尺の汎用構造部材が成形可能であるが、上記事由によりテキスタイルを強化形態とした長尺構造部材の引抜成形法は十分な検討がされていないと言える。

以上のようにテキスタイルを強化形態に用いた **c-FRTP** の生産性を高めるためにはテ

キスタイル加工性および含浸特性に優れた繊維状中間材料が必要となり、この繊維状中間材料を用いたハイサイクル成形法の確立が必要となる。そこで本論文では「含浸特性とテキスタイル加工性を兼ね備えた中間材料の開発」、「高速でテキスタイルコンポジットを連続的に得るための成形技術の構築」の2点を目的とした。そのために、まず、テキスタイル加工性と含浸特性に優れた繊維状中間材料を開発すべく、開繊混繊糸の製造条件の最適化をおこなうとともに、生産性を向上させる指針の構築に取り組んだ。次に、混繊糸特有の課題である母材樹脂繊維が成形時に熱収縮する問題を半含浸化の手法で抑制し、かつ開繊混繊糸のテキスタイル加工性を保持しながら含浸特性を向上させる繊維状中間材料の製造手法を確立することに取り組んだ。この製造手法によって得られた開繊混繊糸、および半含浸化された開繊混繊糸を中間材料とした成形品の引張特性を評価し、実験値と理論式から得られた理論値との比較、成形品断面内の繊維分散状態の評価によって強度発現メカニズムを検討した。さらに、本研究で開発した繊維状中間材料を用いて、高速で中空形状の長尺汎用構造部材を連続的に得るための成形技術を構築することに取り組んだ。

本論文は全6章で構成され、以下にその内容を示す。

1章では、まず本研究の着想にいたる経緯など研究の学術的背景に関して述べている。本研究に関する国内・国外の研究動向についてまとめた後、本論文の目的および構成について記述した。

2章では、振動子を用いた開繊混繊法によって、高含浸性の開繊混繊糸の分散状態を維持しつつ、高速で製造するための指針を得ることを目的とした。そのために、開繊混繊法における振動子の振動数と混繊糸の作製速度が開繊混繊糸の分散状態におよぼす影響を明らかにした。異なる条件で作製された開繊混繊糸の分散状態の評価、成形品の含浸状態および力学的特性の違いについて検討をおこなった。以上の結果より、振動子の振動数を開繊混繊糸の製造速度で除したパラメータで整理することで、優れた開繊混

繊維系を製造するための指針構築に取り組んだ。

3章では、2章で開発した開繊混繊維系の成形時における熱収縮を抑制し、含浸特性およびテキスタイル加工性を兼ね備えた中間材料の開発を目的とし、開繊混繊維系を加熱することで部分的に樹脂含浸させた中間材料である、Partially-impregnated Commingled Yarn (以下 PCY) の検討をおこなった。PCY の作製時における加工温度や速度条件の違いが PCY の形態、テキスタイル加工性、熱収縮性、含浸特性および一方向材の力学的特性に及ぼす影響を明らかにした。それぞれの PCY において SEM 観察、変形抵抗試験および熱収縮試験を実施し、PCY の形態、テキスタイル加工性および成形時における熱収縮率を評価した。また、PCY を用いてプレス成形により一方向材を作製し、一方向材の断面観察および引張試験を実施し、PCY の含浸特性および PCY を中間材料とした一方向材の力学的特性を評価した。これらの結果から、PCY のテキスタイル加工性と含浸特性の両特性を向上させる手法の構築に取り組んだ。

4章では、中間材料の形態の違いが成形品の強度発現におよぼす影響を明らかにすることを目的とした。本章では開繊混繊維系、PCY、含浸テープを中間材料として用いて、プレス成形における成形条件を変更して一方向材を作製し、断面観察によって含浸状態、引張試験によって引張特性を評価した。引張試験によって得られた引張特性を、繊維束の破壊を考慮した理論式より得られた理論値との比較をおこなった。さらに成形品断面内の繊維分散状態を評価し、繊維の分散状態が成形品強度へおよぼす影響の検討をおこなった。

5章では、前章までに開発した開繊混繊維系および PCY からなる組物強化基材を用いて、汎用構造部材であるパイプ形状の成形品を連続成形法的一种である引抜成形法で高速に成形するための指針を得ることを目的とした。そのために開繊混繊維系および PCY を中間材料とした組物強化基材を用いて、成形速度や引抜成形機内のマンドレルの位置の違いが含浸状態や温度履歴に及ぼす影響を評価した。これらの結果を基に、含浸が完了

するまでに必要な成形時間（含浸時間）の検討や冷却時の成形品厚さ方向の熱伝導解析をおこなうことで、高速で引抜成形をおこなうための指針構築に取り組んだ。

6章では、本研究によって得られた知見を示した。

参考文献

- [1] 保原浩明, 小平美帆, “スポーツ用義足の研究動向と足部ソールの開発”, 成形加工, 32.1, 10-14, (2019) .
- [2] 川上大輔, “カーボン繊維”, 繊維学会誌, 66.6, 184-191, (2010) .
- [3] 前田豊, “炭素繊維の応用と市場”, CMC Publishing Co., Ltd, (2008) .
- [4] 仲井朝美, “スポーツ用品と複合材料”, 成形加工, 19.9, 514-517, (2007) .
- [5] 富田誠介, “21 世紀のスポーツと高分子 ゴルフ用品を例にとって”, 高分子, 49.1, 25-27, (2000) .
- [6] 鶴澤潔, 斉藤義弘, 保倉篤, “土木・建築分野への複合材料利用—先進材料と革新製造技術による新たな取り組み—”, 土木学会論文集 A1 (構造・地震工学), 73.5, II1-II9, (2017) .
- [7] 金野智広, et al., “FRP 引抜成形品 『プラアロイ®』 の特徴と太陽光発電用架台への適用事例の紹介”, 旭硝子研究報告, 25-33, (2015) .
- [8] 池田尚治, “土木分野における複合構造の発展”, コンクリート工学, 36.10, 3-8, (1998) .
- [9] 林田道弥, “こんなところに複合材料 土木・建築分野でのピッチ系高弾性炭素繊維の利用”, 日本複合材料学会誌, 25.1, 30-37, (1999) .
- [10] 中辻照幸, “土木建築分野への CFRP の利用”, 高分子, 42.6, 488-488, (1993) .
- [11] 福島敏夫, “建築・土木分野での複合材料の利用の現状と将来 連続繊維強化プラスチック補強コンクリート (FRPRC) を中心として”, 日本複合材料学会誌, 24.6, 212-221, (1998) .
- [12] 長瀧重義, 久田真, “土木コンクリートの技術の変遷と将来展望”, コンクリート工学, 37.1, 4-12, (1999) .

- [13] 内川哲茂, “高性能繊維の土木・建築資材分野への利用動向”, 繊維学会誌, 56.10, 290-294, (2000) .
- [14] 川原正言, “天然ガス自動車用燃料ガス容器の最近の動向”, 圧力技術, 39.1, 24-30, (2001) .
- [15] YOSHIDA T, KOJIMA K, “Toyota MIRAI fuel cell vehicle and progress toward a future hydrogen society.”, The Electrochemical Society Interface, 24.2, 45, (2015) .
- [16] 京野哲幸, “炭素繊維複合材料の航空機部材への展開”, 日本航空宇宙学会誌, 54.635, 356-360, (2006) .
- [17] MARSH G, “Boeing's 787: trials, tribulations, and restoring the dream.”, Reinforced Plastics, 53.8, 16-21, (2009) .
- [18] 中島正憲, “航空機機体の製造技術”, 精密工学会誌, 75.8, 941-944, (2009) .
- [19] 蓮見茂, “小特集 複合材料と応用 自動車部品と複合材料”, 表面技術, 42.10, 991-996, (1991) .
- [20] 栗原雄毅, “自動車産業における高分子基複合材料”, 日本複合材料学会誌, 20.1, 12-18, (1994) .
- [21] 松田雅敏, 木村昌絵, “自動車用繊維材料の現状と動向”, 繊維機械学会誌, 56.8, 327-332, (2003) .
- [22] 木本幸胤, “CFRP の特性と自動車部材への適用事例について”, 成形加工, 20.6, 336-342, (2008) .
- [23] 和田原英輔, 北野彰彦, “炭素繊維強化プラスチックによる自動車の軽量化”, 繊維学会誌, 64.9, 295-301, (2008) .
- [24] 影山裕史, “自動車用 CFRP 技術の最新動向”, まてりあ, 53.12, 612-615, (2014) .

- [25] 石川隆司, “自動車構造部品への炭素繊維強化プラスチック (CFRP) の応用の展望 (CFRTP を中心に)”, 精密工学会誌, 81.6, 489-493, (2015) .
- [26] JACOB A, “Carbon fibre and cars–2013 in review”, Reinforced Plastics, 58.1, 18-19, (2014) .
- [27] OTHMAN R, et al., “Application of Carbon fiber reinforced plastics in automotive industry.”, A review”, J. Mech. Manuf. 1, 144-154, (2018) .
- [28] 前田太佳夫, 木村學, “2. 風車の翼型と最近のブレード技術”, 風力エネルギー, 38.3, 264-267, (2014) .
- [29] 松信隆, “風力発電用ブレードの生産技術”, 風力エネルギー, 44.3, 348-354, (2020) .
- [30] T-W.Chou, F.K.Ko, “Textile Structural Composites”, Composite Materials Series 3 Elsevier, 13-22, (1989) .
- [31] 寺田幸平, “炭素繊維強化熱可塑性プラスチック—現状, 応用分野および課題—”, 精密工学会誌, 81.6, 485-488, (2015) .
- [32] 入澤寿平, “複合材料—炭素繊維強化プラスチックに関する最近の動向 (その二: CFRTP 開発と CFRP リサイクル技術に関する研究動向) —”, 成形加工, 28.7, 260-264, (2016) .
- [33] 米山猛, “連続繊維熱可塑性 CFRP のプレス成形”, ふらすとす, 1.7, 473-477, (2018) .
- [34] Ben G, “Continuous fibre FRTP molding methods and characteristics”, Nikkan Kogyo Shimbun, 183, (2015) .
- [35] 小林訓史, 塚田隆允, 森本哲也, “炭素繊維強化ポリアミド複合材料における樹脂含浸挙動”, 年次大会 2016, 一般社団法人 日本機械学会, (2016) .
- [36] 西田裕文, “熱可塑エポキシ樹脂およびそれを用いた連続繊維強化熱可塑性プラスチックの開発”, 日本接着学会誌, 51.12, 516-523, (2015).

- [37] 田中和人, 平田晃浩, and 片山傳生, “熔融熱可塑性樹脂を用いた RTM による連続繊維強化熱可塑性樹脂複合材料の成形”, 材料, 68.8, 628-635, (2019) .
- [38] 和志武洋祐, 遠藤了慶, “繊維技術をベースにした熱可塑性コンポジットの創製” 繊維学会誌, 69.1, 17-19, (2013) .
- [39] 濱田泰以, et al., “コミングルド・ヤーンを用いた長繊維熱可塑性複合材料の曲げ特性に及ぼす表面処理剤の影響”, 繊維学会誌, 49.2, 79-84, (1993) .
- [40] R.M.Davies, A.Ramasamy, US Patent EP1281498.
- [41] 前川善一郎, “高分子系複合材料の現状と問題点”, 繊維機械学会誌, 45.2, 114-120, (1992) .
- [42] Masuda G, Kageyama K, Matsuo T, Kanai M, “Relationship between Processing Conditions of Unidirectional Prepreg by Melt Impregnation Method and Mechanical Properties of its Carbon Fiber Reinforced Material .”, Journal of the Japan Society for Composite Materials, 44, 166-172 (in Japanese), (2018) .
- [43] Fujihara K., et al., “Influence of processing conditions on bending property of continuous carbon fiber reinforced PEEK composites.”, Composites science and technology, 64.16, 2525-2534, (2004) .
- [44] Sakaguchi M., et al., “The mechanical properties of unidirectional thermoplastic composites manufactured by a micro-braiding technique.”, Composites Science and Technology, 60.5, 717-722, (2000) .
- [45] IYER S, R DRZAL, Lawrence T, “Manufacture of powder-impregnated thermoplastic composites.”, Journal of Thermoplastic Composite Materials, 3.4, 325-355, (1990) .
- [46] RAMANIK, BORGAONKAR H, HOYLE C, “Experiments on compression moulding and pultrusion of thermoplastic powder impregnated towpregs.”, Composites Manufacturing, 6.1, 35-43, (1995) .
- [47] Selver E, Potluri P, Hogg P, et al., “Impact damage tolerance of thermoset composites

reinforced with hybrid commingled yarns.”, *Composites Part B: Engineering*, 91, 522-538, (2016) .

[48] Svensson, N., R. Shishoo, and M. Gilchrist. “Manufacturing of thermoplastic composites from commingled yarns-A review.”, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 11.1, 22-56, (1998) .

[49] Feuillerat L, De Almeida O, Fontanier J C, et al., “Effect of melt spinning on the integrity of poly (ether ether ketone) for commingled yarn based composite preforms.”, *Polymer Degradation and Stability*, 191, 109686, (2021) .

[50] Volk M, Wong J, Arreguin S, et al., “Pultrusion of large thermoplastic composite profiles up to Ø 40 mm from glass-fibre/PET commingled yarns.”, *Composites Part B: Engineering*, 227, 109339, (2021) .

[51] Kim D H, Lee W I, Friedrich K, “A model for a thermoplastic pultrusion process using commingled yarns.”, *Composites science and technology*, 61.8, 1065-1077, (2001) .

[52] Wong J C H, Blanco J M, Ermanni P, “Filament winding of aramid/PA6 commingled yarns with in situ consolidation.”, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 31.4, 465-482, (2018) .

[53] Stolyarov O, Quadflieg T, Haas R, et al., “Commingled composites.”, *Fiber Reinforced Composites*, 439-460, (2021) .

[54] 齋藤大賀, 大谷章夫, and 仲井朝美, “混繊糸織物を中間材料とした GF/PA 66 複合材料ハイサイクル成形における成形条件が力学的特性に及ぼす影響”, *成形加工*, 32.5, 183-189, (2020) .

[55] 松尾達樹, “繊維強化複合材料 先端熱可塑性複合材料のプロセッシング”, *繊維機械学会誌*, 49.8, 393-402, (1996) .

[56] 岩室匡祐, et al., “炭素繊維強化熱可塑樹脂 UD プリプレグテープの樹脂含浸性に及ぼす製造条件の影響”, *一般社団法人 日本機械学会 関西支部講演会講演論文集*, 88, 5-5, (2013) .

- [57] 梶田剛, et al., “溶融合浸法による一方向プリプレグ加工条件とその炭素繊維強化材の機械特性の関係性について”, 日本複合材料学会誌, 44.5, 166-172, (2018) .
- [58] BOON Yi Di, JOSHI Sunil Chandrakant, BHUDOLIA Somen Kumar, “Filament Winding and Automated Fiber Placement with In Situ Consolidation for Fiber Reinforced Thermoplastic Polymer Composites. ”, Polymers, 13.12, 1951, (2021) .
- [59] RISTESKA, Svetlana. “Unidirectional Carbon Fiber Reinforced Thermoplastic Tape in Automated Tape Placement Process. ”, Fiber-Reinforced Plastics, (2021) .
- [60] SCHULZ Malena, JANSSEN Henning, BRECHER Christian, “A digital shadow for the infrared-based tape laying process of tailored blanks out of thermoplastic unidirectional tape. ”, Procedia CIRP, 85, 224-229, (2019) .
- [61] SEBAEY T. A., BOUHRARAM M., O'DOWD N., “Fibre Alignment and Void Assessment in Thermoplastic Carbon Fibre Reinforced Polymers Manufactured by Automated Tape Placement. ”, Polymers 2021, 13, 473, (2021) .
- [62] 西田裕紀, et al., “ミシンステッチを利用した細幅テープ熱可塑中間基材積層法の開発—CF/PA6 一方向積層板の作製と曲げ特性の評価—”, 日本複合材料学会誌, 42.6 , 211-219, (2016) .
- [63] 室井國昌, “熱可塑 UD テープカット材のランダム配向材の成形—高剛性・高強度の複雑形状へ適用可能なコンプレッション成形—”, ふらすとす, 1.7, 478-482, (2018) .
- [64] 特公平 03-031823
- [65] 特開平 01-282362
- [66] 川邊和正, 友田茂, 松尾達樹, “繊維束の開繊技術と複合材料への応用 (第1報) 炭素繊維束の新しい空気開繊方法”, 繊維機械学会誌, 50.3, 68-75, (1997) .
- [67] Mitsuro T, “Development and application of intermediate material for continuous fiber reinforced thermoplastic composites.”, Advanced Fibro-Science Kyoto Institute of technology, Doctoral dissertation, (2013) .

- [68] EL-DESSOUKY, Hassan M, “Spread tow technology for ultra lightweight CFRP composites: Potential and possibilities.”, *Advanced composite materials*, 323-348, (2017) .
- [69] TATSUNO D., et al., “Braid-press forming for manufacturing thermoplastic CFRP tube.”, *International Journal of Material Forming*, 14.4, 753-762, (2021) .
- [70] 西藪和明, 田邊大貴, “複合材料成形技術の最前線 1.熱可塑性 CFRP の欧州での最新の製造事例と研究紹介”, *材料*, 67.6, 653-659, (2018) .
- [71] 馬場俊一, “連続繊維熱可塑性材料 CFRTTP・GFRTTP と市場動向”, *精密工学会誌*, 81.6, 503-506, (2015) .
- [72] 鵜澤潔, 斉藤義弘, 保倉篤, “土木・建築分野への複合材料利用—先進材料と革新製造技術による新たな取り組み—”, *土木学会論文集 A1 (構造・地震工学)*, 73.5, II1-II9, (2017) .
- [73] 中村幸一, et al., “現場重合型ポリアミド 6 をマトリックスとする GFRTTP の機械的特性に及ぼす成形条件の影響”, *日本複合材料学会誌*, 37.5, 182-189, (2011) .
- [74] CHEN K, et al., “Optimization of initiator and activator for reactive thermoplastic pultrusion. *Journal of Polymer Research*.”, 26.2, 1-10, (2019) .
- [75] EPPLE S, BONTEN C, “Production of continuous fiber thermoplastic composites by in-situ pultrusion.”, In: *AIP Conference Proceedings*, 1593, 454-457, (2014) .
- [76] VAN RIJSWIJK K, et al., “Optimisation of anionic polyamide-6 for vacuum infusion of thermoplastic composites: choice of activator and initiator.”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 37.6, 949-956, (2006) .
- [77] NOVO P.J., et al., “Pultrusion of fibre reinforced thermoplastic pre-impregnated materials.”, *Composites Part B: Engineering*, 89, 328-339, (2016) .
- [78] ALSINANI N, GHAEDSHARAF M, LEBEL L L, “Effect of cooling temperature on deconsolidation and pulling forces in a thermoplastic pultrusion process”, *Composites Part B: Engineering*, 219, 108889, (2021) .

-
- [79] LAPOINTE F, LABERGE L L, “Fiber damage and impregnation during multi-die vacuum assisted pultrusion of carbon/PEEK hybrid yarns.”, *Polymer Composites*, 40.S2, 1015-1028, (2019) .
- [80] BECHTOLD G, WIEDMER S, FRIEDRICH K, “Pultrusion of thermoplastic composites-new developments and modelling studies.”, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 15.5, 443-465, (2002) .
- [81] CARLSSON A, ÅSTRÖM B T, “Experimental investigation of pultrusion of glass fibre reinforced polypropylene composites.”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 29.5-6, 585-593, (1998) .
- [82] ÅSTROÖM B T, PIPES R B, “ A modeling approach to thermoplastic pultrusion.II: Verification of models.”, *Polymer composites*, 14.3, 184-194, (1993) .
- [83] UEDAM, UIN, OHTANIA, “Lightweight and anti-corrosive fiber reinforced thermoplastic rivet.”, *Composite Structures*, 188, 356-362, (2018) .
- [84] LEBEL L L, NAKAI A, “Design and manufacturing of an L-shaped thermoplastic composite beam by braid-trusion.”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 43.10, 1717-1729, (2012) .
- [85] MINCHENKOV K, et al., “Thermoplastic pultrusion: A review.”, *Polymers*, 13.2, 180, (2021) .
- [86] BECHTOLD G, WIEDMER S, FRIEDRICH K, “Pultrusion of thermoplastic composites-new developments and modelling studies.”, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 15.5, 443-465, (2002) .

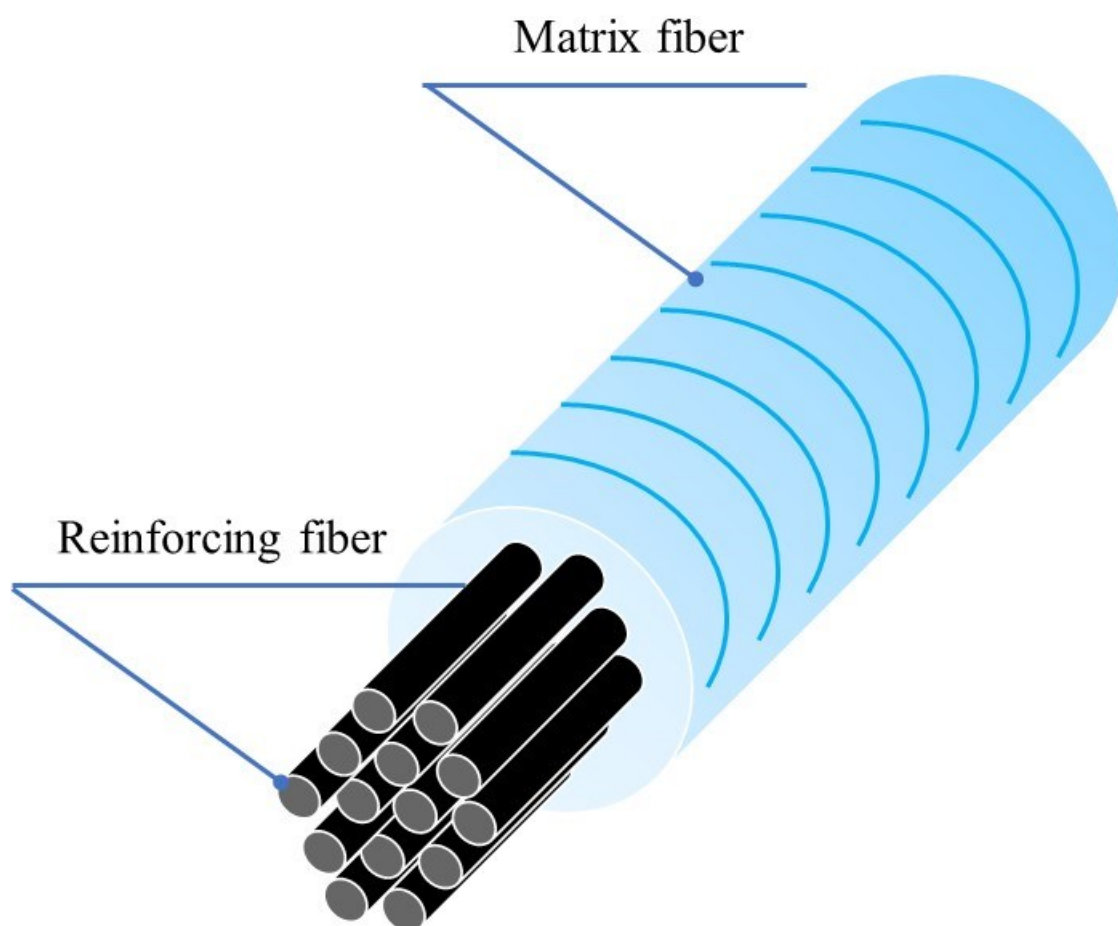


Fig. 1-1 Core-sheath yarn.

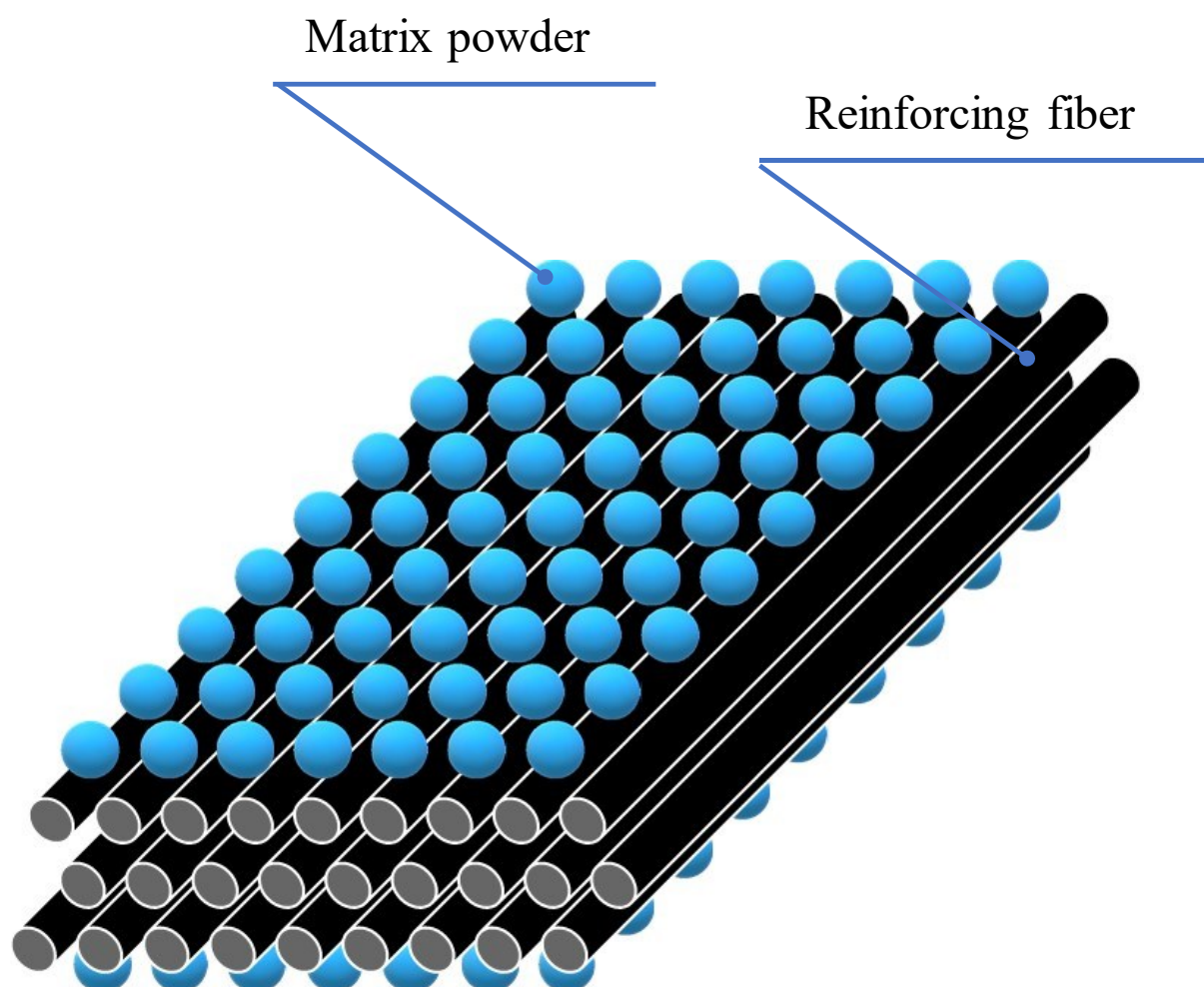


Fig. 1-2 Powder impregnated yarn.

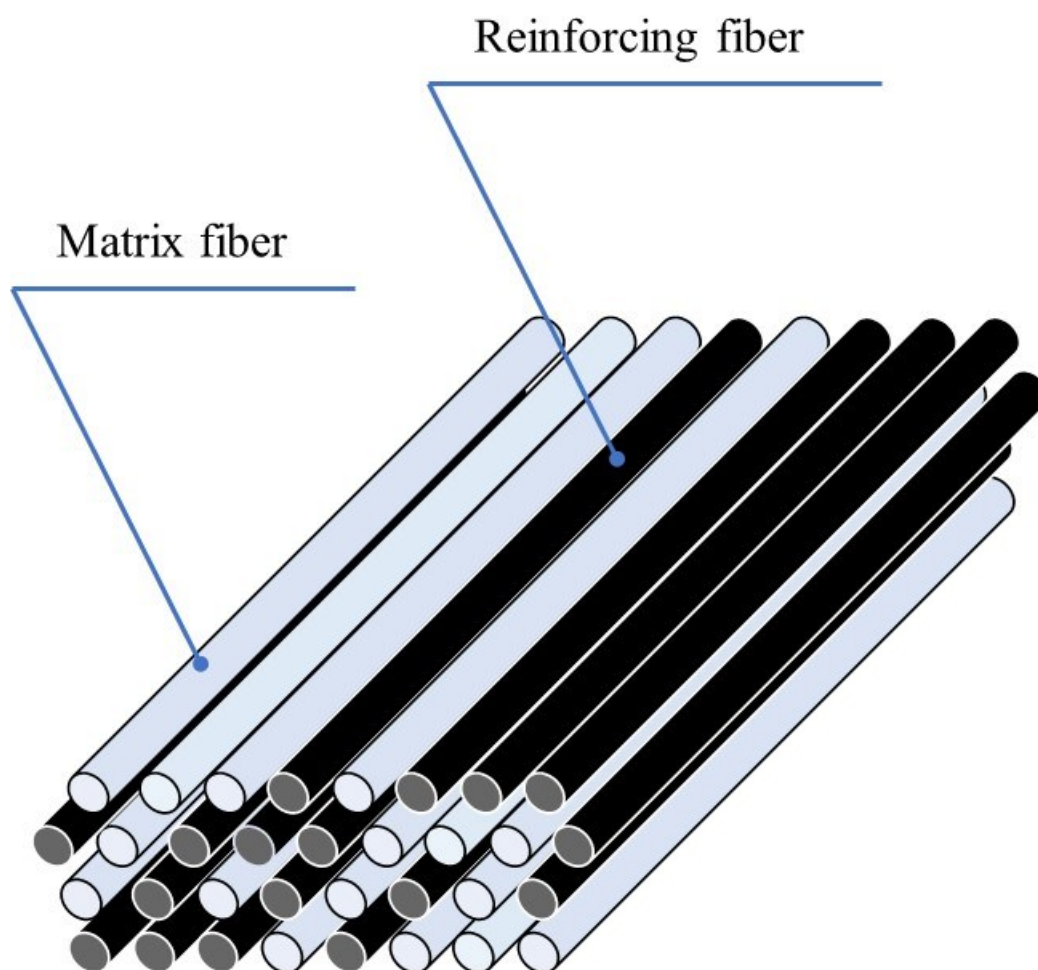


Fig. 1-3 Commingled yarn.

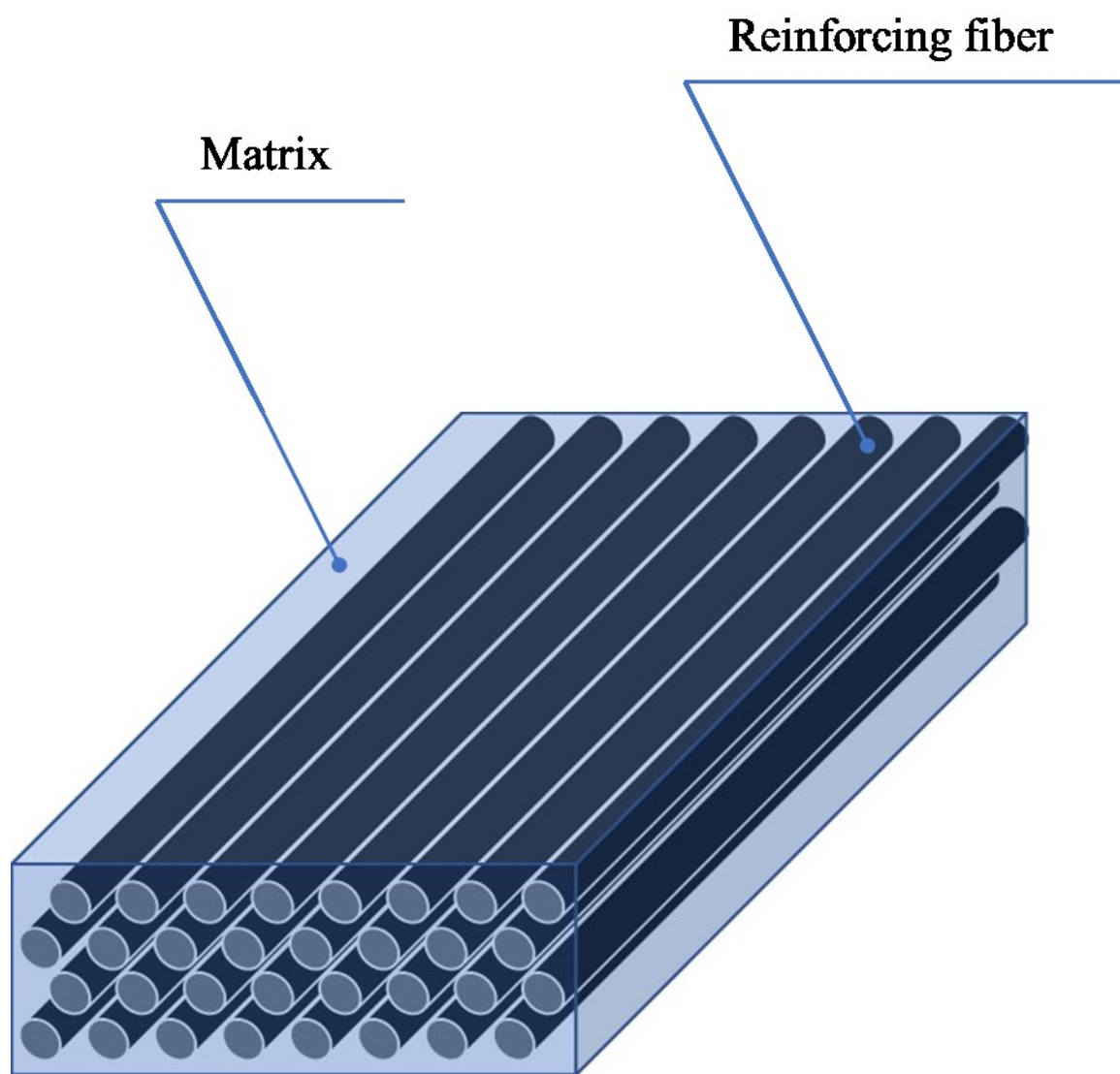


Fig. 1-4 Pre-impregnated tape.

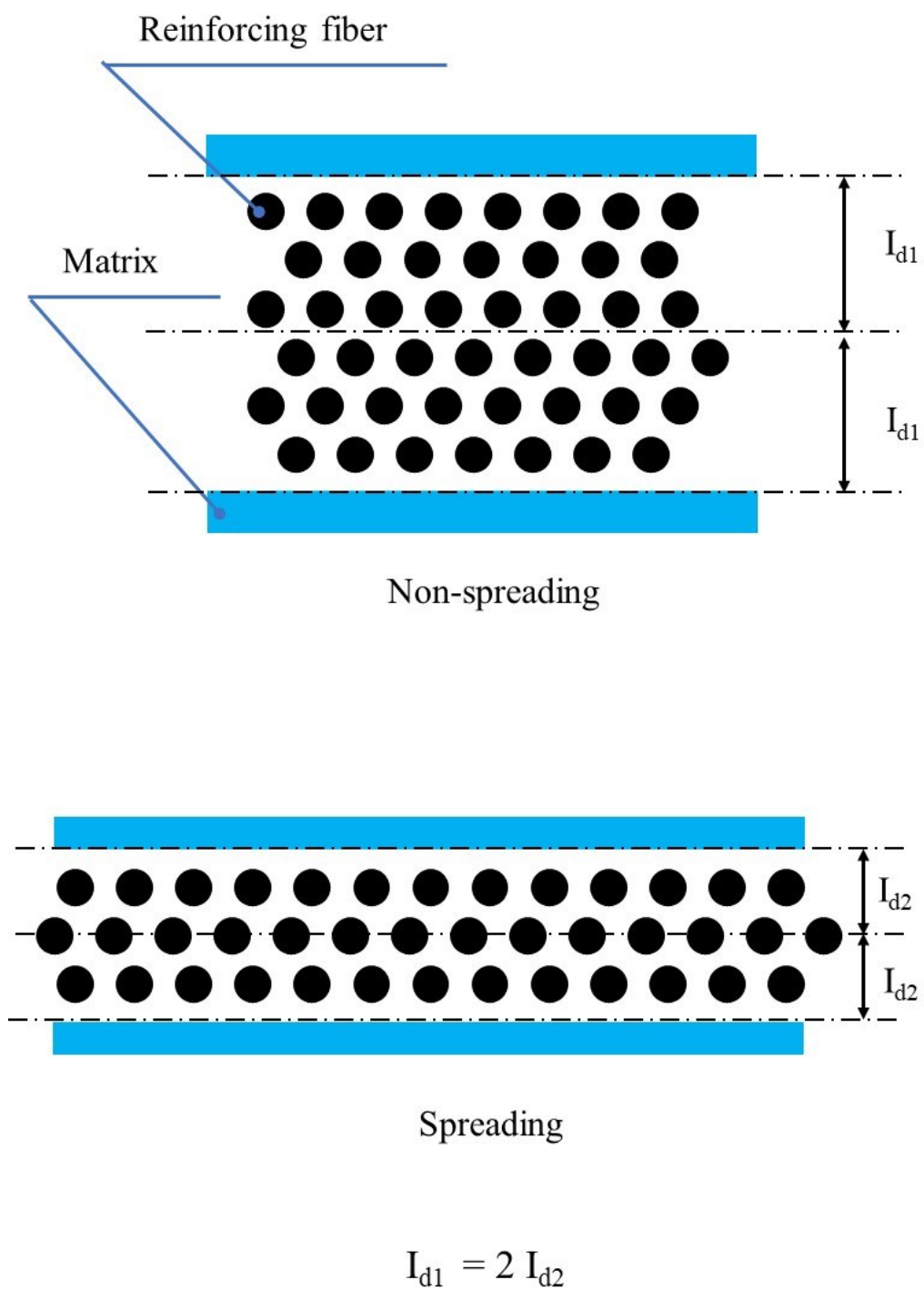


Fig. 1-5 Difference of impregnation distance.

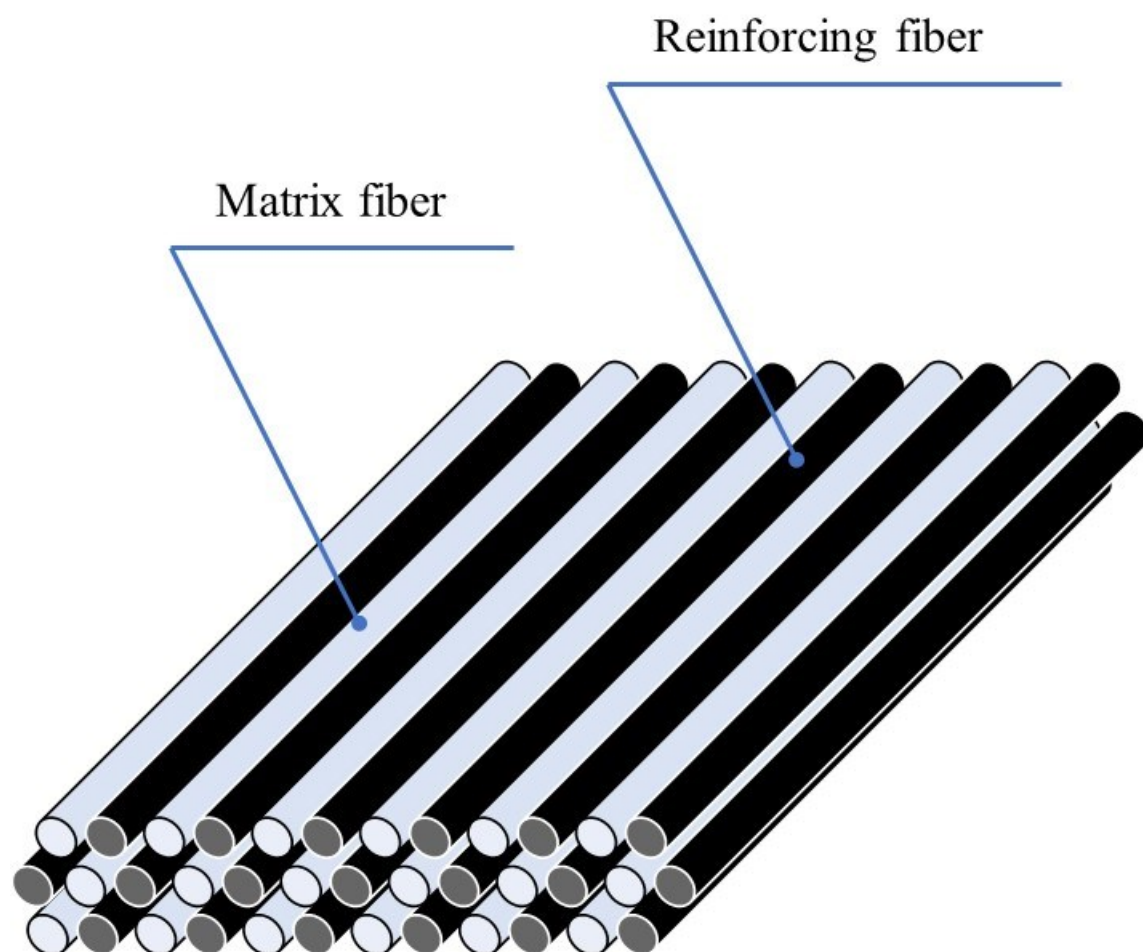


Fig. 1-6 Spread commingled yarn.

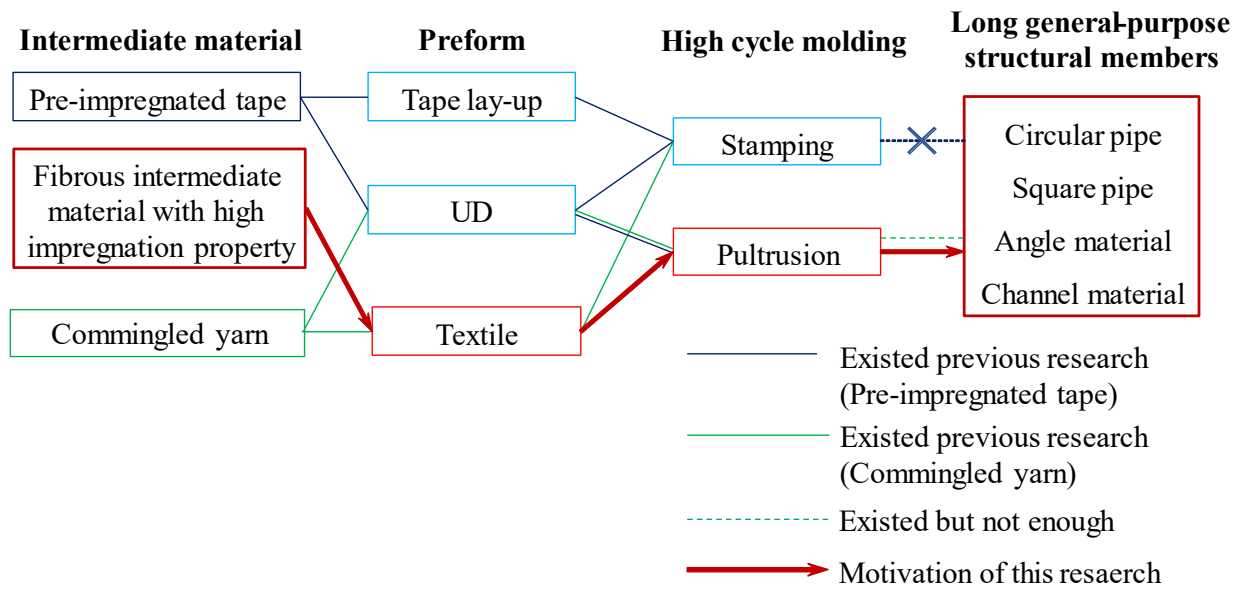


Fig. 1-7 Summary and motivation of this study.

第2章 混繊維系の製造条件が混繊維系の含浸特性および成形品の力学的特性に及ぼす影響

第2章 混繊維系の製造条件が混繊維系の含浸特性および成形品の力学的特性に及ぼす影響

2.1 緒言

第1章で示したように、繊維強化複合材料（FRP, Fiber Reinforced Plastic）は航空機、スポーツから自動車、家庭用電気器具まで幅広く適用され始めている[1,2]。これは従来からのガラスマット強化熱硬化性樹脂複合材料から、短繊維強化熱可塑性樹脂複合材料、そして連続繊維強化熱可塑性樹脂複合材料へと、材料の多様性が一因であると考えられる。また、ガラス繊維からアラミド繊維、炭素繊維と強化繊維の種類が多いことも影響していると考えられる。特に熱可塑性樹脂複合材料（FRTP, Fiber Reinforced Thermoplastic）は、近年の社会の要求であるリサイクル、地球環境保護の観点から大いに期待される材料である。熱可塑性樹脂は熱硬化性樹脂と比較して成形時間が短い点に加え、成形品への二次加工性、リサイクル性の付与などの有利な点が多いことも特長である[3]。

しかしながら熱可塑性樹脂は熔融時の粘度が高いために強化繊維束内への含浸が困難であるという問題が存在している[4,5]。熱硬化性樹脂の硬化前の分子量はおおよそ数百から数千であるのに対して、熔融時の熱可塑性樹脂は数万～数十万と高い値を示している。したがって熱可塑性樹脂を母材とする複合材料は、含浸のために二軸コンパウンド機などを用いた工程を経ることが必要となる。結果として繊維の長さは短くなってしまい、繊維による強化効率は低い。またこの材料の成形方法も射出成形に限定されてきた[5]。

機械特性は強化繊維の繊維長に依存するため、最も機械特性を発現させるためには強化繊維を連続繊維として使用することが有効である。連続繊維強化熱可塑性樹脂複合材料（c-FRTP, continuous Fiber Reinforced Thermoplastic）の創成にあたって、粘度の高い樹脂の繊維束内への含浸問題を解決するためには、最も簡単に考えると繊維の極近傍に樹脂を設置することである。それは樹脂の含浸のために移動する含浸距離を短くすることである。含浸距離の短い素材は、繊維と樹脂という原材料と複合材料の間に位置するの

第2章 混繊維系の製造条件が混繊維系の含浸特性および成形品の力学的特性に及ぼす影響

で、中間材料と呼ばれている。今まで検討されてきた代表的な中間材料は混繊維系 [6,7], パウダーコーティング繊維[8,9], 含浸テープ[10]などがある。これらの中でも混繊維のようにトウやヤーンと同等に取り扱うことができるものは繊維状中間材料と呼ばれる。

混繊維系は強化繊維と樹脂繊維の2つの原材料から作製された複合系である。混繊維系に関する研究は Erdem Selver らによる研究を始めとし、混繊維系の開発のみならず、混繊維のための樹脂繊維開発や、混繊維を用いた引抜成形法、フィラメントワインディング法への適用等、様々な研究がなされており、混繊維系は c-FRTP の中間材料として高く期待されている材料であると言える[11-17]。しかしながら、Erdem Selver らの研究では混繊維手法としてエア交絡の手法が用いられており、作製された混繊維系の分散度合いは高くない傾向が確認される[11,16]。つまり、含浸距離が長いと含浸特性が必ずしも優れず、混繊維系の含浸特性を向上させることが混繊維系の有する課題の一つであると言える。

一方で混繊維系の中でも強化繊維束を開繊し、その間に樹脂繊維を挿入する開繊混繊維法によって作製された開繊混繊維系は、含浸距離が中間材料群の中でも短い部類となるため含浸特性に優れ、母材樹脂が繊維の形態であり柔軟性を有するためテキスタイル加工性に優れた繊維状中間材料である。しかしながら繊維束の開繊時に繊維の損傷が発生するなどの欠点がある。開繊混繊維法によって作製された混繊維系に関しては学術的な検討が不十分であり、生産速度等の作製条件が混繊維系の含浸特性や力学的特性に及ぼす影響については十分に明らかとされていない。

これまでに独自の手法である振動子を用いた開繊混繊維法による新しい開繊混繊維系の開発をおこなっており、混繊維時における炭素繊維の表面処理が混繊維系の各特性について及ぼす影響については検討をおこなってきた[17]。本手法によって作製された開繊混繊維系は炭素繊維と樹脂繊維の分散状態に優れ、炭素繊維の中でも安価な部類に分類されるラージトウにも適用可能である。また、多様な樹脂繊維が使用可能であり、繊維体積含有率 (V_f) の調整および管理も容易である。しかし、開繊混繊維系を汎用的な工業用材料

第2章 混繊糸の製造条件が混繊糸の含浸特性および成形品の力学的特性に及ぼす影響

として使用するためには、炭素繊維と樹脂繊維の高い分散状態を維持しつつ、生産速度を向上させる手法が構築されることが望まれるが、開繊混繊糸の生産速度を向上させると分散状態が低下することが懸念される。

そこで本章においては振動子を用いた開繊混繊法によって、高含浸性の開繊混繊糸の分散状態を維持しつつ、高速で製造するための指針を得ることを目的とし、開繊混繊法における振動子の振動数と混繊糸の作製速度が開繊混繊糸の分散状態におよぼす影響を明らかにした。異なる条件で作製された開繊混繊糸の分散状態の評価、成形品の含浸状態および力学的特性の違いについて検討をおこなった。

2.2 材料および開繊混繊糸作製方法

炭素繊維（T700SC-12000-60E, 800tex, 単糸直径 $7\mu\text{m}$, 東レ（株））およびポリアミド66（PA66）繊維（L235-35, 235 dtex/35f, 単糸直径 $27.4\mu\text{m}$, 旭化成（株））を原材料として使用した。Fig. 2-1 に示す混繊装置を用いて、炭素繊維の繊維束1本に対し、PA66 繊維の繊維束を23本開繊混繊させることで V_f が48.4%となるように開繊混繊糸を作製した。開繊混繊糸作製にあたって、混繊機は炭素繊維送り出し部、樹脂繊維送り出し部、振動部、巻取部に分けることができる。振動部は第一ローラー、振動子、第二ローラーから構成され、振動子を頂点とした二等辺三角形の糸道で炭素繊維が通過し、第一ローラーおよび第二ローラーは直径30 mmの自由回転可能なフッ素コートが施されたローラーであり、振動子は直径15 mmの梨地メッキが施されたリジッドバーである。PA66 繊維は張力を一定に保つため、積極送り出しクリールより送り出され、ストローク4 mmの振動部にて、消極送り出しクリールより送り出された炭素繊維と同時に振動を受けることで混繊され、ワインダーによって巻き取られる。したがって、混繊条件とは開繊混繊糸のワインダーでの巻取速度と混繊時の振動数となる。巻取速度はすなわち開繊混繊糸の作製速度となる。本研究で用いた混繊条件をTable 2-1に示す。開繊混繊糸の作製速

第2章 混織糸の製造条件が混織糸の含浸特性および成形品の力学的特性に及ぼす影響

度 (v) は 3 m/min, 6 m/min, 9 m/min, 12 m/min と変化させ, 付与する振動数 (f) は 500 min^{-1} から 1700 min^{-1} に変化させた. 計 12 種類の異なる条件で開織混織糸を作製した.

ここで, 開織混織糸の分散度合いは作製時に炭素繊維に付与される振動数により変化すると考えられる. そこで, 開織混織時に炭素繊維の単位長さあたりに付与される振動数を f/v と定義し, これを変化させることにした. なお, 付与した振動数は f/v が 50 m^{-1} から 500 m^{-1} となるように設定した. 作製された開織混織糸の外観を Fig. 2-2 に示す. ここで黒糸は炭素繊維, 白糸は PA66 繊維である.

2.3 評価方法

2.3.1 分散率測定

作製した開織混織糸の混織度合いを定量的に評価するために, 開織混織糸を熱収縮チューブに挿入し, 中心温度 400°C の熱風発生器を用いて加熱をおこない, 繊維が密に詰まった円柱を作製した. 収縮後の熱収縮チューブの内径はおおよそ 1 mm であった. この円柱を樹脂に包埋し, 断面を観察した. Fig. 2-3 に断面観察の一例を示す. 炭素繊維のフィラメント群が密集している部分と, 樹脂繊維のフィラメント群の両者が観察できる. Fig. 2-3 の断面において円の中心を通過する 0 deg, 30 deg, 60 deg, 90 deg, 120 deg, 150 deg の 6 本の直線を引き, 各線上の炭素繊維の分散度合 Dra_j , 樹脂繊維の分散度合 Drb_j を式 (2-1) で定義した. Fig. 2-4 に一例として 0 deg, 150 deg の線上に存在する強化繊維部分と樹脂繊維部分の長さ a_{ij} および b_{ij} の測定例を示す.

$$Dra_j \text{ or } Drb_j [\%] = \left[1 - \left(\frac{\sum_{i=1}^n a_{ij} \text{ or } b_{ij}}{n} \cdot \frac{1}{\sum_{i=1}^n a_{ij} + \sum_{i=1}^n b_{ij}} \right) \right] \cdot 100 \quad (\text{Eq.2-1})$$

Dra_j , Drb_j の平均が各線上での混織糸の分散率となることを考慮して, 繊維束全体の分散率はこれらの 6 本の平均であることから, 繊維束全体の分散率 Dr を式 (2-2) と

第2章 混繊維糸の製造条件が混繊維糸の含浸特性および成形品の力学的特性に及ぼす影響

定義した.

$$Dr = \sum_{j=1}^6 (Dra_j + Drb_j) / 12 \quad (\text{Eq.2-2})$$

Fig. 2-5 に炭素繊維束と樹脂繊維束を引き揃えることで作製した分散状態が最も低い開織混繊維糸, Fig. 2-6 に分散状態が高い開織混繊維糸の模式図を示す. Fig. 2-5 の低分散状態の開織混繊維糸の 0 deg 線上の分散率について評価すると, $Dra_1 = Drb_1 = \{1 - (0.53/1 \cdot 1/1.06)\} \cdot 100 = 50\%$ となり, 0 deg 線上の分散率は各放射状の線が 0 deg の線と対称であることを考慮して $Dr = 6(50 + 50)/12 = 50\%$ となる. 一方で Fig. 2-6 のように高分散状態の開織混繊維糸においても同様に 0 deg 線上の a_1 および b_1 の分散率 Dra_1 , Drb_1 を算出すると, $Dra_1 = Drb_1 = \{1 - (0.106 \cdot 5/5 \cdot 1/1.06)\} \cdot 100 = 90\%$ となる. 同様に繊維束全体の分散率は対称性を考慮すると, $Dr = 6(90 + 90)/12 = 90\%$ となる. 以上のように式 (2-1), (2-2) で定義した式を用いて分散率を測定すると, 連続して存在する繊維直径の合計の平均値が小さくなることで分散率は限りなく 100% に近づき, 最小値は 50% となる.

2.3.2 繊維束引張試験

開織混繊維糸作製時の速度を速くした場合, 繊維が損傷する可能性が生じるため, 混織プロセスでの強化繊維の損傷を評価した. 評価は作製した開織混繊維糸を用いて繊維束の引張試験をおこなった ($n = 5$). 試験片長さを 300 mm, 標点間距離を 200 mm とし, 50 mm 長の紙製のタブを用いた. 本研究では, 最大荷重を炭素繊維束の断面積で除した値を繊維束強度と定義した. なお, 断面積は炭素繊維の密度および単位長さ当たりの重さより算出した.

第2章 混繊維糸の製造条件が混繊維糸の含浸特性および成形品の力学的特性に及ぼす影響

2.3.3 成形方法

成形品の含浸状態および力学的特性を評価するため、一方向繊維強化複合材料を作製した。開繊混繊維糸を金属フレームに一方向に引き揃えながら 12 回巻き、加熱圧縮成形法により成形圧力 1.8 MPa、成形温度 290°C、成形時間 5 min の母材樹脂が完全に熔融する条件で成形をおこなった。得られた成形品は、幅 20 mm、長さ 200 mm の一方向繊維強化平板となる。

2.3.4 未含浸率測定

作製した一方向成形品を包埋、研磨し、繊維の長手方向に対して垂直な断面を金属顕微鏡で観察した。得られた断面写真に対して画像解析ソフト ImageJ を用いて二値化をおこない、樹脂が含浸していない領域の面積を測定した。この面積を成形品断面積で除した値を未含浸率とした ($n=3$)。なお、ここでの成形品断面積とは炭素繊維断面積、母材樹脂断面積、空隙領域の和である。

2.3.5 引張試験

成形品の力学的特性を評価するため、一方向成形品の引張試験をおこなった。試験片寸法は幅 20 mm、全長 200 mm、試験条件として標点間距離 100 mm、試験速度 1 mm/min で引張試験をおこなった ($n=3$)。

2.4 実験結果および考察

Fig. 2-7 に開繊混繊維糸の繊維束強度と f/v の関係を示す。 f/v の値が増加しても繊維束強度はほぼ一定の値を示すことが明らかとなった。このことより、混繊時に炭素繊維への単位長さあたりに付与する振動数を増加させても、繊維束強度は低下しないことが明らかとなった。ここで、Fig. 2-7 の繊維束強度における標準偏差は $\pm 0.025 \sim 0.055$ GPa であ

第2章 混織糸の製造条件が混織糸の含浸特性および成形品の力学的特性に及ぼす影響

った。

次に、Fig. 2-8 に分散率と f/v の関係について示す。分散率は f/v が 266 m^{-1} までは増加し、それ以降では減少傾向を示すことが明らかとなった。

次に Fig. 2-9 に成形品の引張強度と未含浸率の関係について示す。Fig. 2-9 より、未含浸率が低下すると成形品の引張強度は増加することが明らかとなった。ここで、引張強度における標準偏差は $\pm 18 \sim 229 \text{ MPa}$ であり、未含浸率が大きい成形品ほど引張強度のばらつきは多い傾向であった。

Fig. 2-10 に成形品の未含浸率と分散率の関係を示す。Fig. 2-10 より分散率が増加すると未含浸率は線形的に減少することが明らかとなった。これは分散率が増加することで、含浸距離が減少し、成形時に含浸に必要な時間が短縮したことに起因すると考えられる。

次に成形品強度と開織混織糸強度の関係を Fig. 2-11 に示す。Fig. 2-11 より開織混織糸の繊維束の引張強度と成形品の引張強度に関する相関関係は確認されなかった。

以上のことから、開織混織糸が成形品の引張強度に及ぼす因子は成形品の未含浸率が最も支配的であり、成形品の未含浸率を減少させるためには開織混織糸の分散率を増加させることが有益であることを明らかにすることができた。また、本研究で用いた装置を使用して開織混織糸を作製する場合、 f/v を 267 m^{-1} に設定することで開織混織糸の分散率を最も増加させることが可能であることが明らかになった。

次に f/v が 266 m^{-1} で分散率が最大の値を示し、 266 m^{-1} 以降で減少していることについて検討した。今回使用した混織装置においては、振動子と炭素繊維とが接触した状態で振動子が単振動することで、振動子を介して炭素繊維と樹脂繊維に繰り返しの振動が付与され混織されていくものと考えられている。 f/v が 266 m^{-1} 以上となる (f, v) の組合せは $(800, 3)$ 、 $(1100, 3)$ 、 $(1400, 3)$ 、 $(1600, 6)$ の4条件であり、振動子と炭素繊維の接触について評価をおこなうべく、簡便化のために開織混織糸作製速度の異なる $(1600, 6)$ を除いた開織混織糸の作製速度 3 m/min の3条件で検討をおこなった。

第2章 混織糸の製造条件が混織糸の含浸特性および成形品の力学的特性に及ぼす影響

Fig. 2-12 に Fig. 2-1 で示した混織装置の振動子および前後のローラー，炭素繊維の位置関係を模式的に表した図を示す．Fig. 2-12 中の R_1 点および R_2 点が第 1 ローラーおよび第 2 ローラー位置であり， P 点は振動子でクランクの回転に伴って上死点時および下死点である P_0 点および P_1 点の間で振幅 r の上下運動をおこなう． R_1 - P - R_2 間の炭素繊維の長さを L とすると， L は式 (2-3) で表される．

$$L = 2\sqrt{a^2 + (h - y_s(t))^2} \quad (\text{Eq.2-3})$$

ここで， $y_s(t)$ は上死点と任意の時間における振動子との距離を示し，クランクの変位を表す式 (2-4) で表すことができる[18]．なお， $t = 0$ の時， $P = P_0$ とする．

$$y_s(t) = r\{1 - \cos(2\pi ft)\} + r^2\{1 - \cos(4\pi ft)\}/4l \quad (\text{Eq.2-4})$$

振動子が上死点時に位置する際， $L = L_0$ とし，振動子が下死点時に位置する際， $L = L_1$ とする．振動数 f が 800, 1100, 1400 min^{-1} の場合の炭素繊維の長さ L と時間との関係を Fig. 2-13 に示す．各振動数の条件において，軌跡長は振動子が上死点から下死点に移動する際に減少し下死点で最小値を示したのち，下死点から上死点に移動する際に増加する．なお，本研究では計算の簡便化のために R_1 , P , R_2 の軸径は考慮せずに軸の中心間の距離を用いて計算し，使用した混織機の寸法より $a = 60 \text{ mm}$, $r = 2 \text{ mm}$, $l = 100 \text{ mm}$, $h = 15 \text{ mm}$ の値を得た．

炭素繊維の送り出しクリールは消極駆動方式であることから炭素繊維は第 1 ローラー (R_1 点) に，巻き取りにより第 2 ローラー (R_2 点) に常時接している．したがって，振動子の移動による軌跡長の減少量が巻き取りによる減少量よりも多かった場合，炭素繊維は振動子に接することなくたるみが発生することとなる．また，振動子が下死点に達し

第2章 混繊糸の製造条件が混繊糸の含浸特性および成形品の力学的特性に及ぼす影響

た後上死点に移動する間に軌跡長は上昇するが、その際巻取り長の直線と交差する。この点から、上死点までの間、炭素繊維は振動子と接することとなる。また、炭素繊維はワインダーによる巻取力でのみ消極的にクリールに備わったボビンから引き出されるため、 L_0 から L_1 にかけて L が減少する領域において、炭素繊維はボビンより供給されず、 R_1 点の炭素繊維は移動しない。以上のことから炭素繊維と振動子の接触について検討をおこなうべく、Fig. 2-13 には巻き取り速度 3 m/min で L_0 から L_1 にかけて線形的に炭素繊維の長さ L が減少する直線（直線 A とする）も併せて示した。この時、任意の時刻において振動子による軌跡長が直線 A の値を上回れば振動子と炭素繊維は接触しており、振動子による軌跡長が直線 A の値を下回れば振動子と炭素繊維は接触していないと言える。

Fig. 2-14 に Fig. 2-13 から振動数 800 min^{-1} を抽出した図を示す。振動数 800 min^{-1} の際の最初の交点を (a) 点、二つ目の交点を (b) 点とする。Fig. 2-14 より、(a) 点 ($t=0.02 \text{ s}$) で炭素繊維と振動子が離れ、(b) 点 ($t=0.033 \text{ s}$) で再度振動子と接触し、下死点においては炭素繊維と振動子が接触していることがわかる。Fig. 2-15 および Fig. 2-16 に Fig. 2-13 から振動数 1100 min^{-1} および 1400 min^{-1} を抽出した図を示す。それぞれ最初の交点を (c) 点および (e) 点、二つ目の交点を (d) 点および (f) 点とする。Fig. 2-15 および Fig. 2-16 においては、それぞれ (c) 点 ($t=0.009 \text{ s}$)、(e) 点 ($t=0.006 \text{ s}$) で炭素繊維と振動子が離れ、下死点においても接触していないことがわかる。また炭素繊維と振動子が再度接触する時間は、それぞれ (d) 点 ($t=0.032 \text{ s}$)、(f) 点 ($t=0.028 \text{ s}$) となる。つまり、振動子が下死点から上死点に向かう際に、振動数が 800 min^{-1} の場合は絶えず振動子と炭素繊維が接触しているのに対し、振動数が 1100 min^{-1} の場合は 16.7%，振動数が 1400 min^{-1} の場合は 28.9%，振動子と炭素繊維の非接触の時間が存在することを意味する。これらをまとめたものを Table 2-2 に示す。Table 2-2 より、この条件下では f/v 値の増加に伴って作製された開繊混繊糸の分散率が低下していることがわかる。実際に炭

第2章 混繊糸の製造条件が混繊糸の含浸特性および成形品の力学的特性に及ぼす影響

素繊維と振動子が非接触となっているかを確認するために、絶えず振動子と炭素繊維が接触している条件（接触条件）と振動子と炭素繊維が接触しない時間が存在する条件（非接触条件）で混繊を実施し、混繊中に混繊機を急停止させた際の第二ローラー付近の様子を Fig. 2-17 に示す。Fig. 2-17 において、接触条件である左側の写真では炭素繊維と PA66 繊維の直進性が保たれているのに対し、非接触条件である右側の写真では炭素繊維にたるみが生じている様子が観察できる。これらの状態を図示すべく、接触条件の模式図を Fig. 2-18 に、非接触条件の模式図を Fig. 2-19 に示す。Fig. 2-18, Fig. 2-19 は上死点である $t = 0$ から Δt だけ時間が経過し、それに伴って振動子が下死点に移行している際の第一ローラー、振動子、第二ローラー、炭素繊維、PA66 繊維の状態を示している。炭素繊維は接圧を受けながらリジッドバーである振動子を通過することで、炭素繊維を幅方向に開繊させる力が作用し開繊される。振動子と炭素繊維が非接触の時間においては振動子と炭素繊維の接圧がゼロとなるため、非接触条件では十分に炭素繊維が開繊されていないと考えられる。

開繊混繊法では炭素繊維を幅方向に開繊させる力が、炭素繊維を介して第二ローラー上で PA66 繊維に繰り返しの接圧と共に付与されることで、混繊されるものと考えられる。しかしながら、非接触条件では Fig. 2-17, Fig. 2-19 に示すように炭素繊維にたるみが生じていることから、非接触の時間においては炭素繊維と振動子の間に接圧が発生しないだけでなく、第二ローラー上でも炭素繊維から PA66 繊維に幅方向に開繊させる力および繰り返しの接圧が生じていないため、炭素繊維と PA66 繊維の分散が進行しなかったと考えられる。

上記のことから 266 m^{-1} 以上において f/v 値を増加させているのにも関わらず分散率が増加しなかったと考えられる。つまり、開繊混繊糸の分散率を増加させるためには振動子と炭素繊維を絶えず接触させることが有益となると考えられる。

振動子が下死点から上死点に向かう際に、常に振動子と炭素繊維が接触する条件は、

第2章 混繊糸の製造条件が混繊糸の含浸特性および成形品の力学的特性に及ぼす影響

振動子の上死点から下死点への移動時間での軌跡長の変化量 ΔL_{max} よりも炭素繊維を巻取る量 vt が上回ればよく、この条件は式 (2-5) , (2-6) で表すことができる.

$$\Delta L_{max} < v/2f \quad (\text{Eq.2-5})$$

$$\Delta L_{max} = 2 \left\{ \sqrt{a^2 + h^2} - \sqrt{a^2 + (h - 2r)^2} \right\} \quad (\text{Eq.2-6})$$

式 (2-4) を f/v 値を基準にして変換すると式 (2-7) となる.

$$f/v < 1/2\Delta L_{max} \quad (\text{Eq.2-7})$$

本研究で使用した混繊機の系においては、式 (2-5) が等式となる f/v 値は 295.3 m^{-1} であり、巻き取り速度が 3 m/min の場合、振動子が下死点から上死点に向かう際に常に振動子と炭素繊維が接触する条件下における最大の振動数は 888 min^{-1} であることが判明した.

以上の検討から、開繊混繊糸の分散率を増加させるためには振動子と炭素繊維を絶えず接触させることが有益となる. 従って、任意の開繊混繊糸作製速度、つまりは開繊混繊糸の巻取速度 V_0 で高分散状態の開繊混繊糸を作製するためには、式 (2-6) および式 (2-7) より、以下の式 (2-8) を満たし、なお且つ限りなく左辺と右辺の値が等しくなる振動数 f を入力すれば良いという指針を得るに至った.

$$f \leq \frac{V_0}{4\{\sqrt{a^2 + h^2} - \sqrt{a^2 + (h - 2r)^2}\}} \quad (\text{Eq.2-8})$$

第2章 混繊維系の製造条件が混繊維系の含浸特性および成形品の力学的特性に及ぼす影響

2.5 結言

本章における検討の結果，開繊混繊維系を中間材料として作製した成形品の引張強度を増加させるためには成形品内の未含浸率を減少させることが有益であり，未含浸率を減少させるためには炭素繊維と樹脂繊維の分散率を向上させることが有益であることを確認した．また，開繊混繊維系の振動子による振動エネルギーを付与する本研究で用いた方式で炭素繊維と樹脂繊維の開繊混繊維系を作製する場合，分散率を向上させるためには振動子と炭素繊維が非接触とならない条件で振動子の振動数を開繊混繊維系作製速度で除した f/v 値を増加させることが重要であることを明らかとした．また，この接触と非接触が切り替わる境界条件を定量的に指し示したことで，開繊混繊維系の分散状態を向上させ，かつ高速で製造するための設計指針を示唆することができた．

第2章 混繊維系の製造条件が混繊維系の含浸特性および成形品の力学的特性に及ぼす影響

参考文献

- [1] 寺田幸平, “炭素繊維強化熱可塑性プラスチック—現状, 応用分野および課題—”, 精密工学会誌, 81.6, 485-488, (2015) .
- [2] Uzawa K, “Composites Science/Technology and New Challenges for Tomorrow's Applications I: Present and Future State of FRP Processing.”, Journal of the Society of Materials Science Japan, 55.1, 131-137, (2006) .
- [3] 梶田剛, et al., “溶融含浸法による一方向プリプレグ加工条件とその炭素繊維強化材の機械特性の関係性について”, 日本複合材料学会誌, 44.5, 166-172, (2018) .
- [4] 西田裕文. “熱可塑エポキシ樹脂およびそれを用いた連続繊維強化熱可塑性プラスチックの開発”, 日本接着学会誌, 51.12, 516-523, (2015) .
- [5] 田中和人, 平田晃浩, and 片山傳生, “溶融熱可塑性樹脂を用いた RTM による連続繊維強化熱可塑性樹脂複合材料の成形.”, 材料, 68.8, 628-635, (2019) .
- [6] 和志武洋祐, 遠藤了慶, “繊維技術をベースにした熱可塑性コンポジットの創製.” 繊維学会誌”, 69.1, 17-19, (2013) .
- [7] 濱田泰以, et al., “コミングルド・ヤーンを用いた長繊維熱可塑性複合材料の曲げ特性に及ぼす表面処理剤の影響.” 繊維学会誌, 49.2, 79-84, (1993) .
- [8] R.M.Davies & A.Ramasamy, US Patent, EP1281498.
- [9] 前川善一郎, “高分子系複合材料の現状と問題点”, 繊維機械学会誌, 45.2, 114-120, (1992) .
- [10] 梶田剛, et al., “溶融含浸法による一方向プリプレグ加工条件とその炭素繊維強化材の機械特性の関係性について”, 日本複合材料学会誌, 44.5, 166-172, (2018) .
- [11] Selver E, Potluri P, Hogg P, et al., “Impact damage tolerance of thermoset composites reinforced with hybrid commingled yarns.”, Composites Part B: Engineering, 91, 522-538, (2016) .

- [12] Feuillerat L, De Almeida O, Fontanier J C, et al. , “Effect of melt spinning on the integrity of poly (ether ether ketone) for commingled yarn based composite preforms.”, Polymer Degradation and Stability, 191, 109686, (2021) .
- [13] Volk M, Wong J, Arreguin S, et al. , “Pultrusion of large thermoplastic composite profiles up to Ø 40 mm from glass-fibre/PET commingled yarns.”, Composites Part B: Engineering, 227, 109339, (2021) .
- [14] Kim D H, Lee W I, Friedrich K, “A model for a thermoplastic pultrusion process using commingled yarns.”, Composites science and technology, 2001, 61.8, 1065-1077, (2001) .
- [15] Wong J C H, Blanco J M, Ermanni P, “Filament winding of aramid/PA6 commingled yarns with in situ consolidation.”, Journal of Thermoplastic Composite Materials, 31.4, 465-482, (2018) .
- [16] Stolyarov O, Quadflieg T, Haas R, et al. , “Commingled composites.”, Fiber Reinforced Composites, 439-460, (2021) .
- [17] Mitsuro Takagi, “Development and application of intermediate material for continuous fiber reinforced thermoplastic composites.”, Advanced Fibro-Science Kyoto Institute of technology, Doctoral dissertation, (2013) .
- [18] Furuhashi Shouichi, “Ch.7 Mechanics of Crank Mechanism, Internal Combustion Engine Editorial Board (ed.) ”, Internal Combustion Engine, 220 , (2011) .

第2章 混織糸の製造条件が混織糸の含浸特性および成形品の力学的特性に及ぼす影響

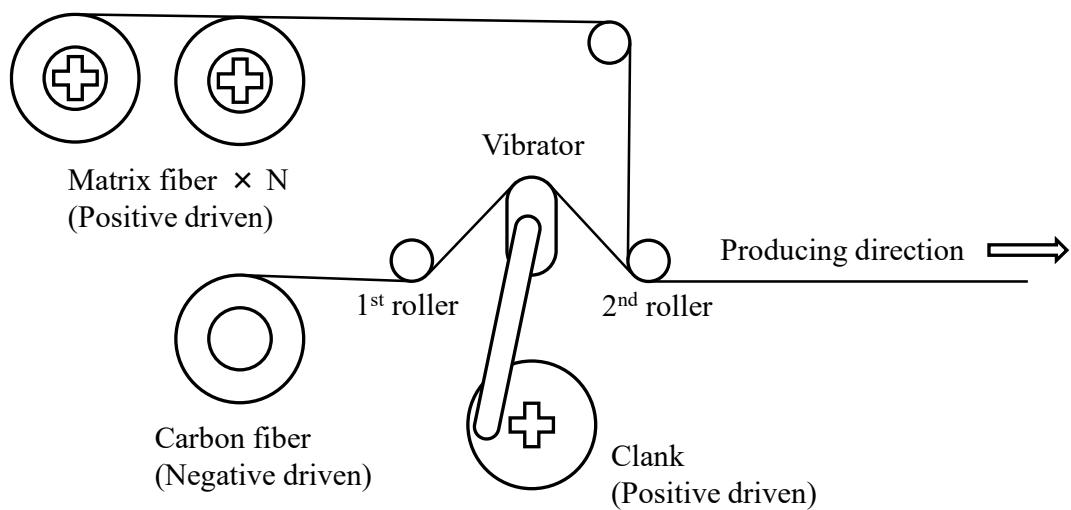
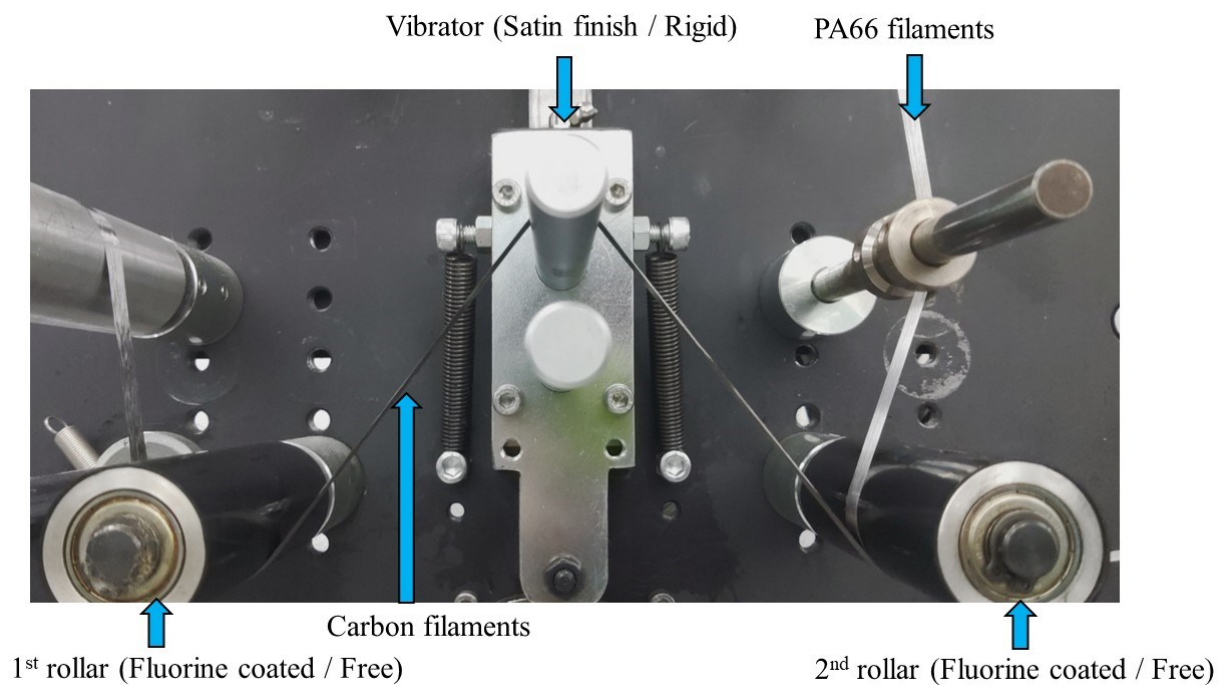


Fig. 2-1 A spread commingling machine
(Upper: Appearance, Downer: Schematic).

第2章 混繊糸の製造条件が混繊糸の含浸特性および成形品の力学的特性に及ぼす影響

Table 2-1 Specimens of spread commingled yarn.

Producing velocity [m/min]	3	3	3	3
Frequency [min^{-1}]	500	800	1100	1400
f/v [m^{-1}]	167	267	367	467

Producing velocity [m/min]	6	6	6	6
Frequency [min^{-1}]	600	800	1100	1600
f/v [m^{-1}]	100	133	183	267

Producing velocity [m/min]	9	9	12	12
Frequency [min^{-1}]	800	1400	800	1700
f/v [m^{-1}]	89	156	67	142

第2章 混織糸の製造条件が混織糸の含浸特性および成形品の力学的特性に及ぼす影響

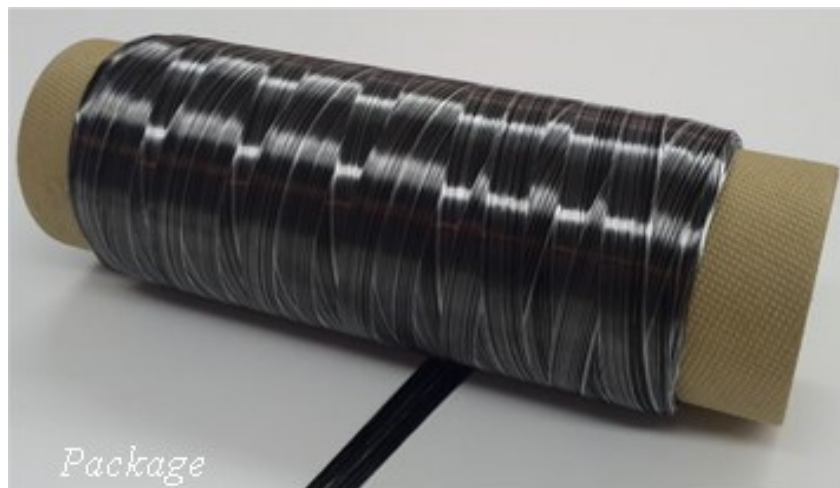


Fig. 2-2 Appearance of spread commingled yarn.

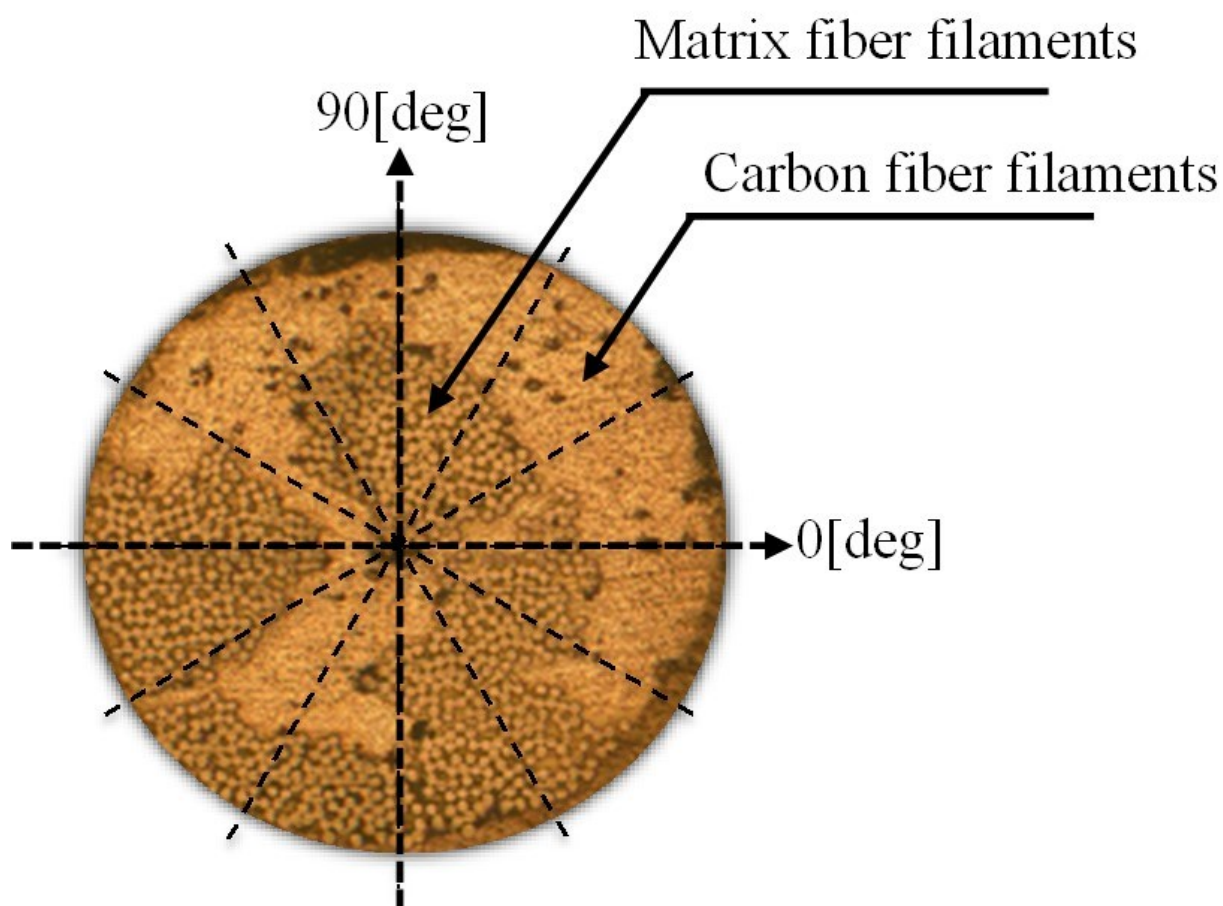


Fig. 2-3 Cross-section of spread commingled yarn.

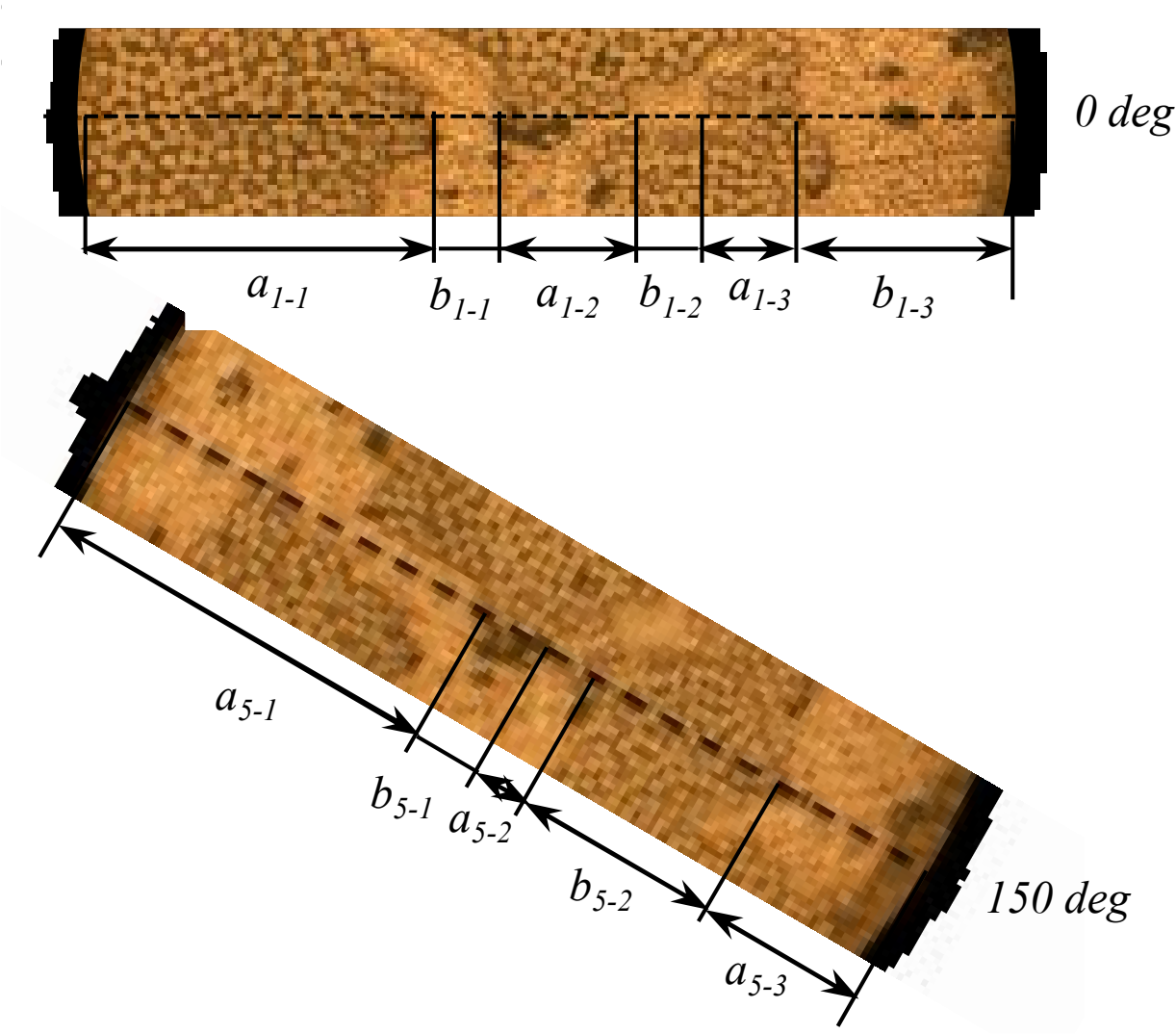


Fig. 2-4 A part of cross-section.

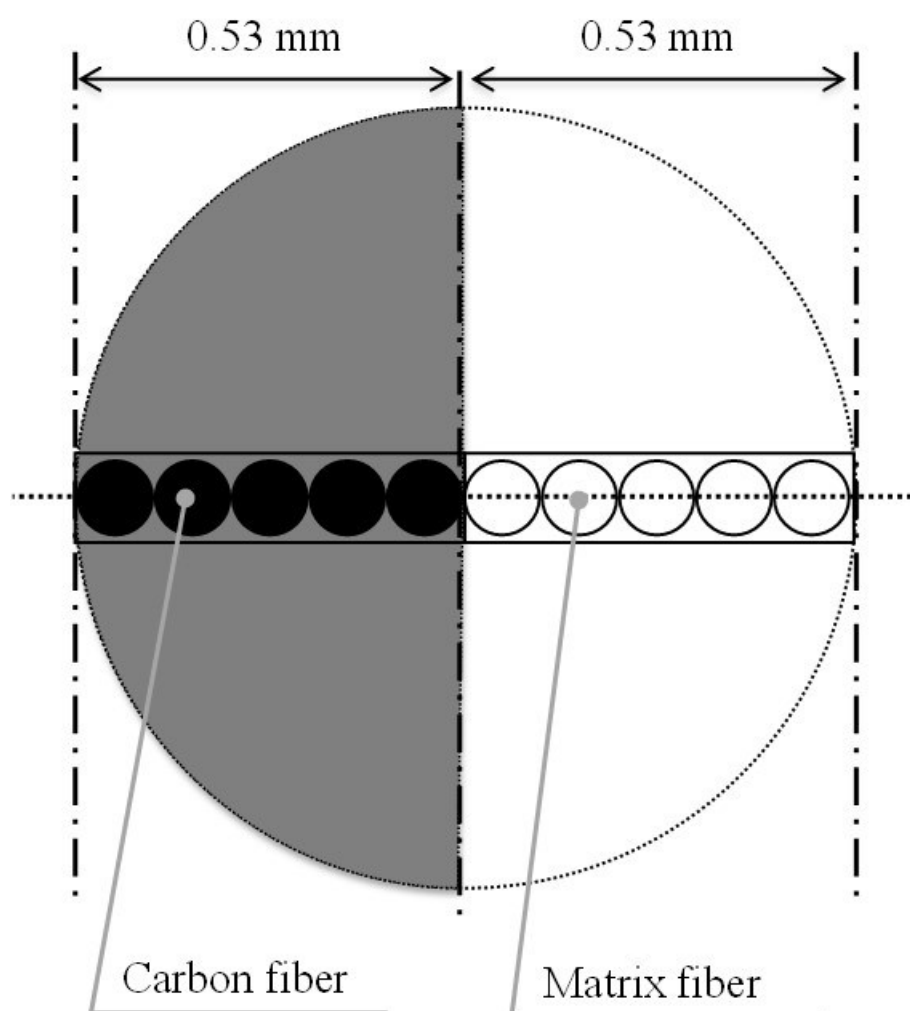


Fig. 2-5 Schematic of low dispersion commingled yarn.

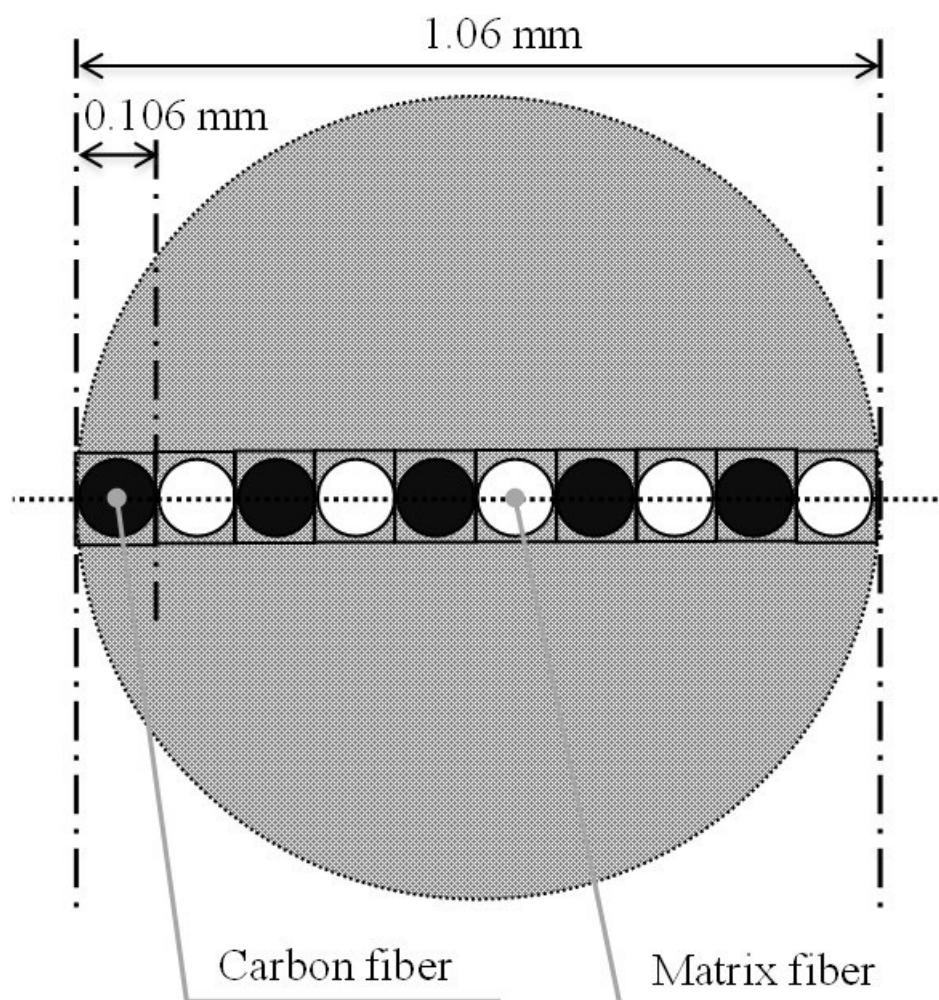


Fig. 2-6 Schematic of high dispersion commingled yarn.

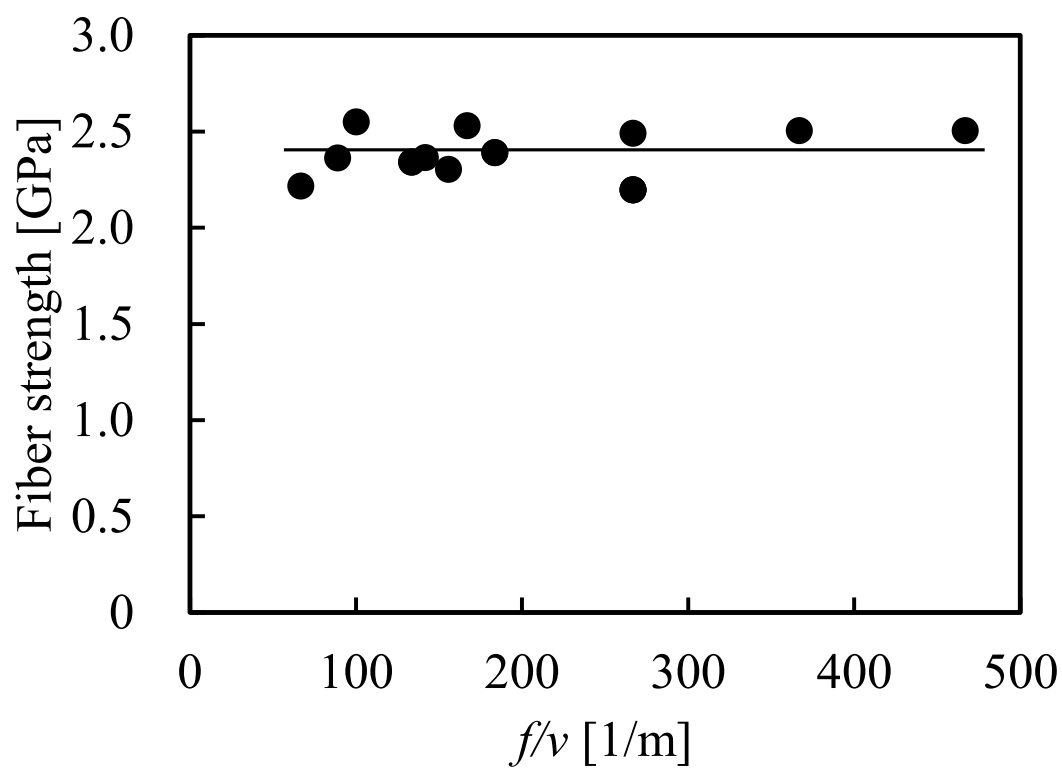


Fig. 2-7 Relationship between Fiber strength and f/v .

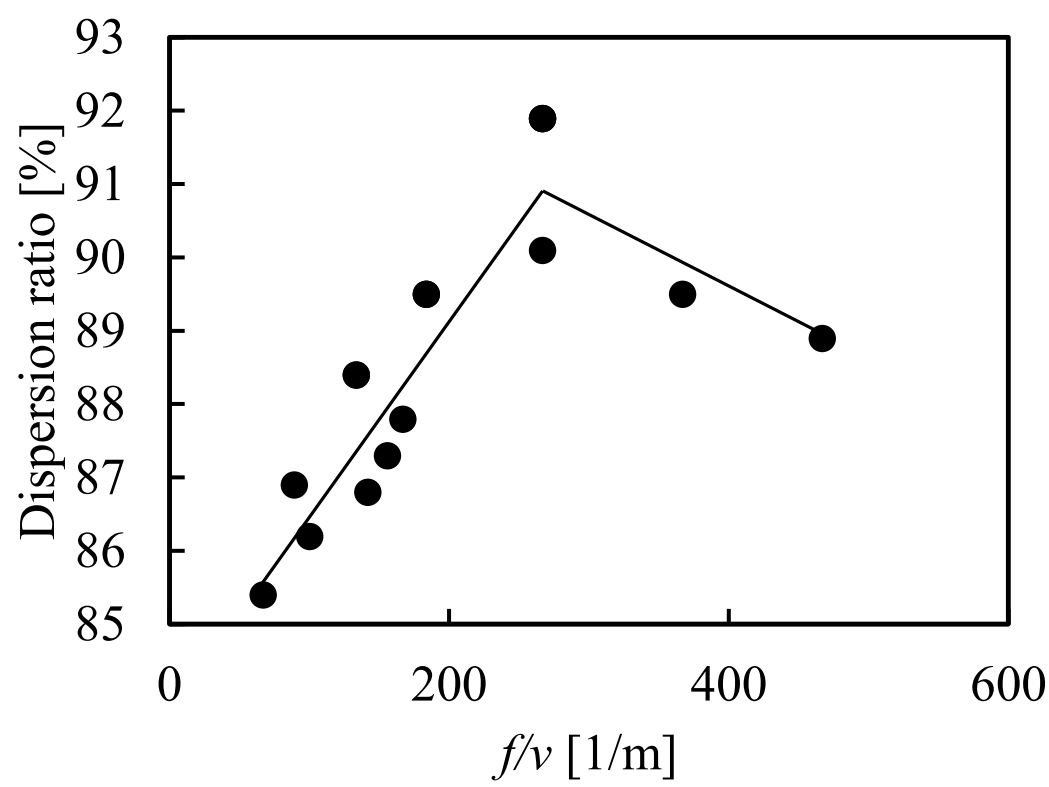


Fig. 2-8 Relationship between dispersion ratio and f/v .

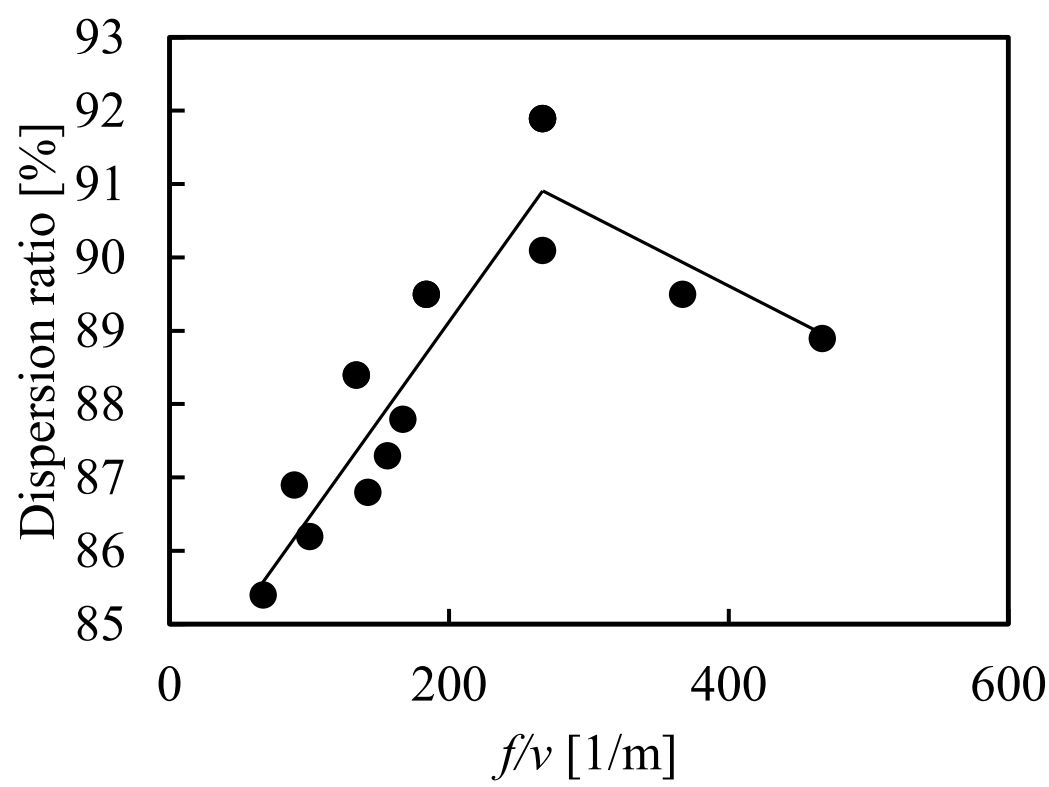


Fig. 2-8 Relationship between dispersion ratio and f/v .

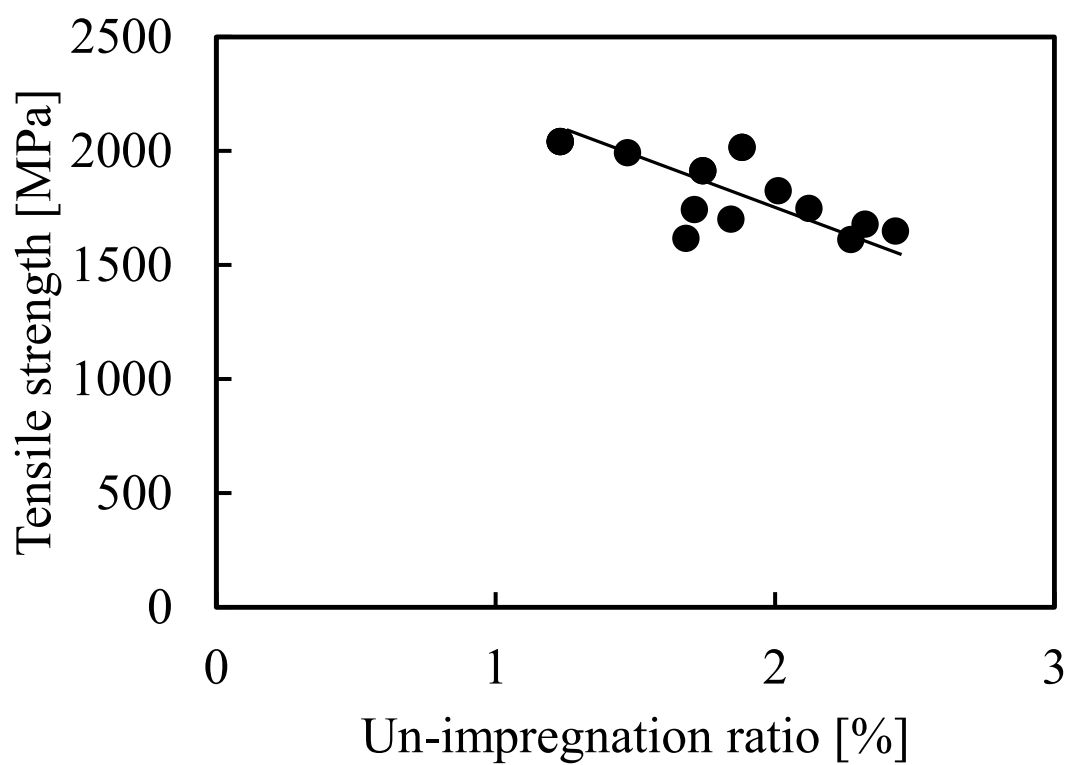


Fig. 2-9 Relationship between tensile strength of UD composite and un-impregnation ratio.

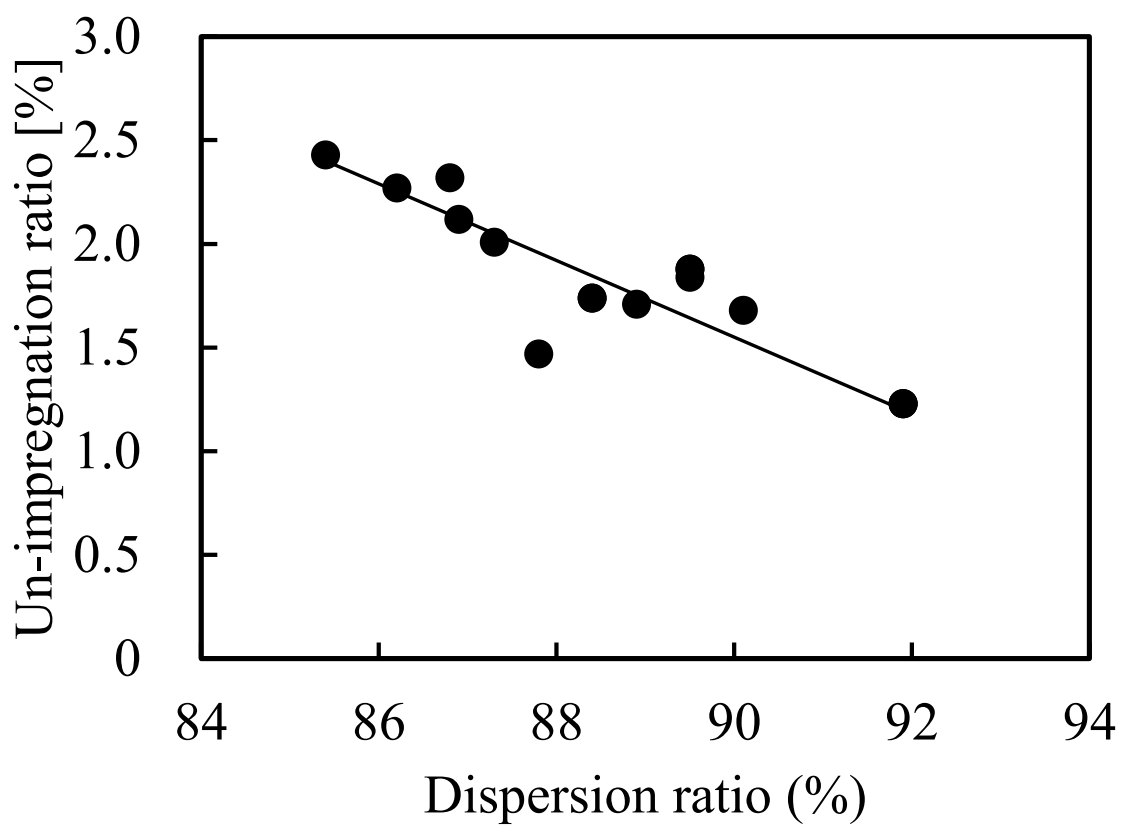


Fig. 2-10 Relationship between un-impregnation ratio and dispersion ratio.

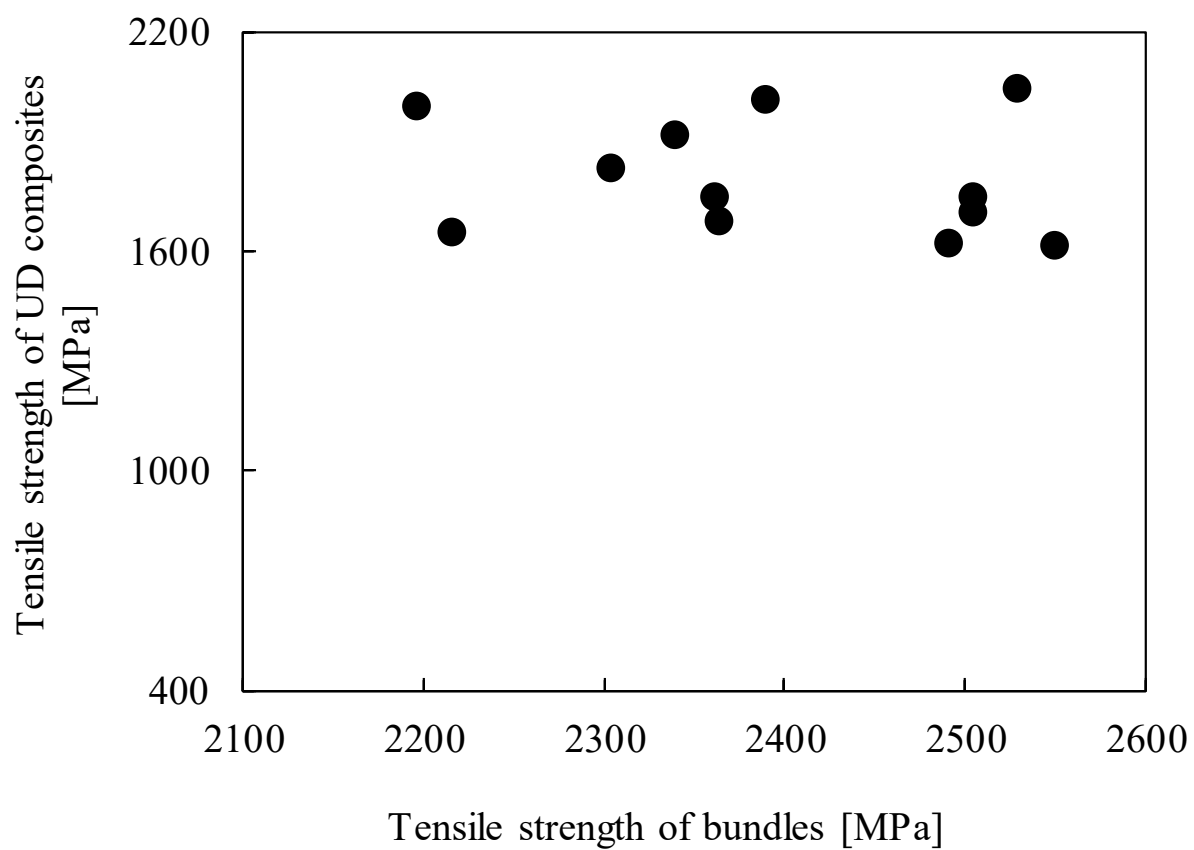


Fig. 2-11 Relationship between tensile strength of UD composites and fiber strength.

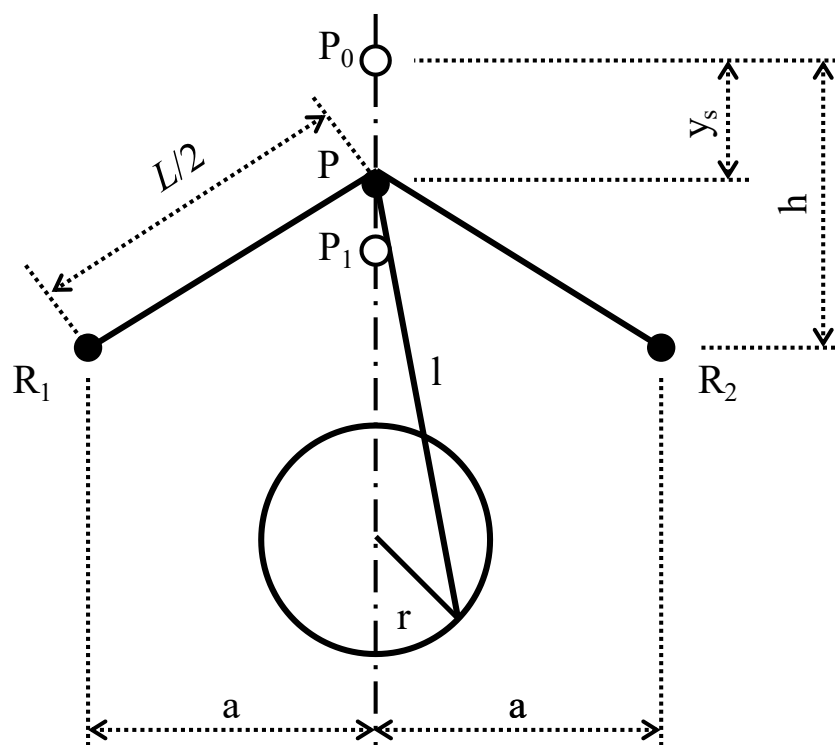


Fig. 2-12 Schematic of crank unit.

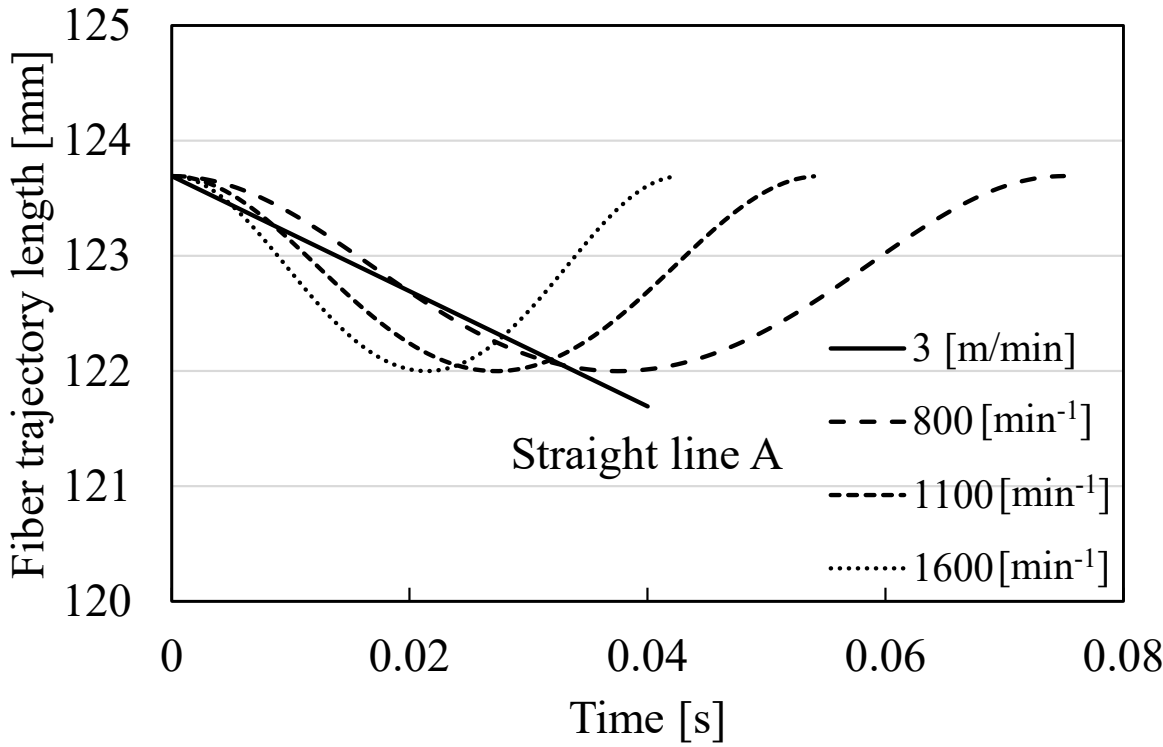


Fig. 2-13 Relationship between fiber trajectory length and time.

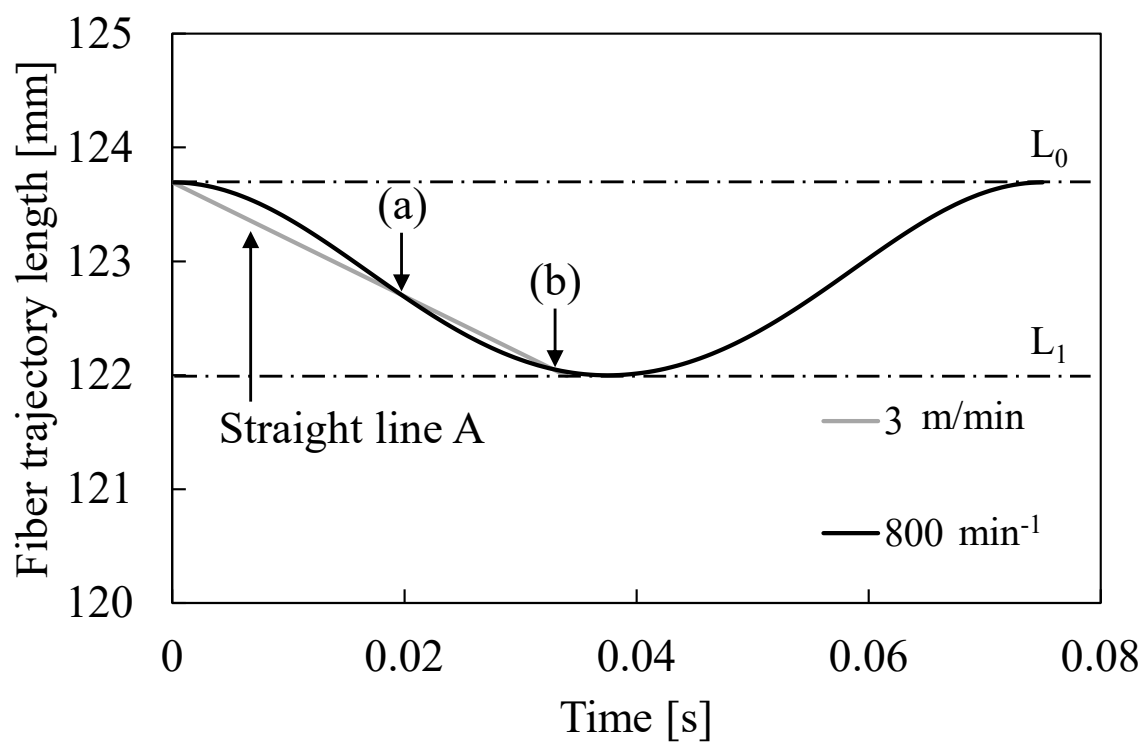


Fig. 2-14 Relationship between fiber trajectory length and time in the case of 800 min⁻¹.

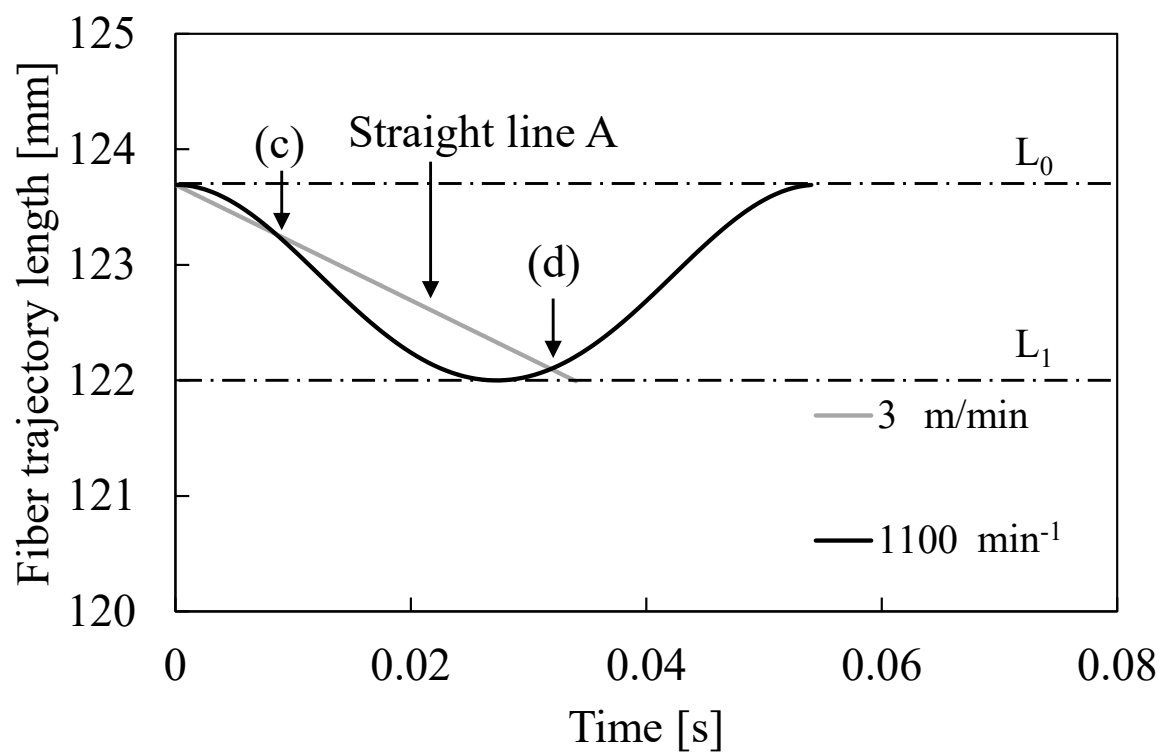


Fig. 2-15 Relationship between fiber trajectory length and time in the case of 1100 min⁻¹.

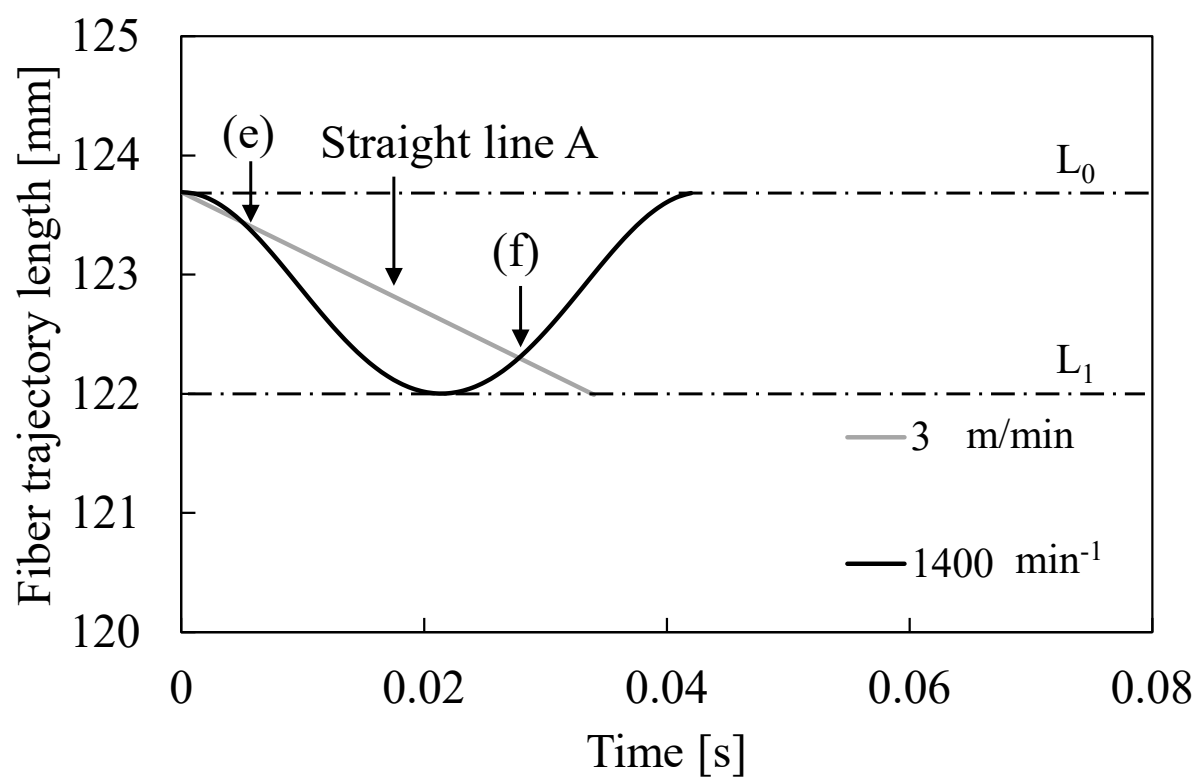


Fig. 2-16 Relationship between fiber trajectory length and time in the case of 1400 min^{-1} .

第2章 混繊糸の製造条件が混繊糸の含浸特性および成形品の力学的特性に及ぼす影響

Table 2-2 Non-contact rate in different frequency.

Producing velocity [m/min]	3	3	3
Frequency [min^{-1}]	800	1100	1400
f/v [m^{-1}]	267	367	467
Non-contact rate [%]	0	16.7	28.9
Dispersion ratio [%]	91.9	89.5	88.9

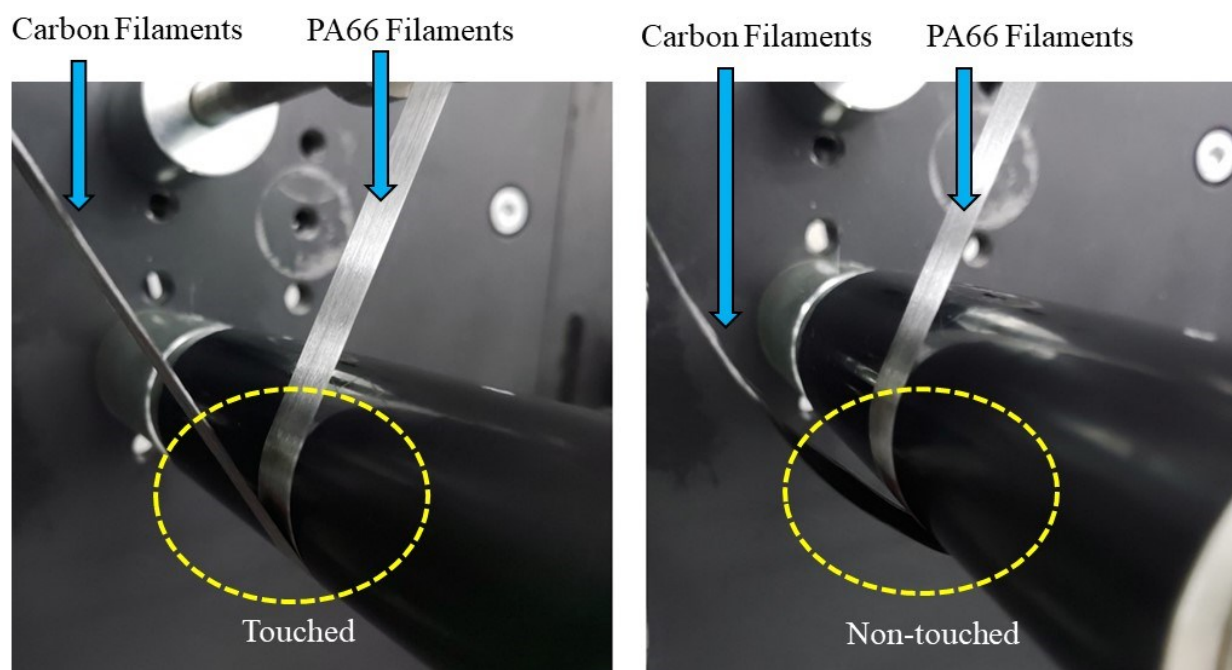
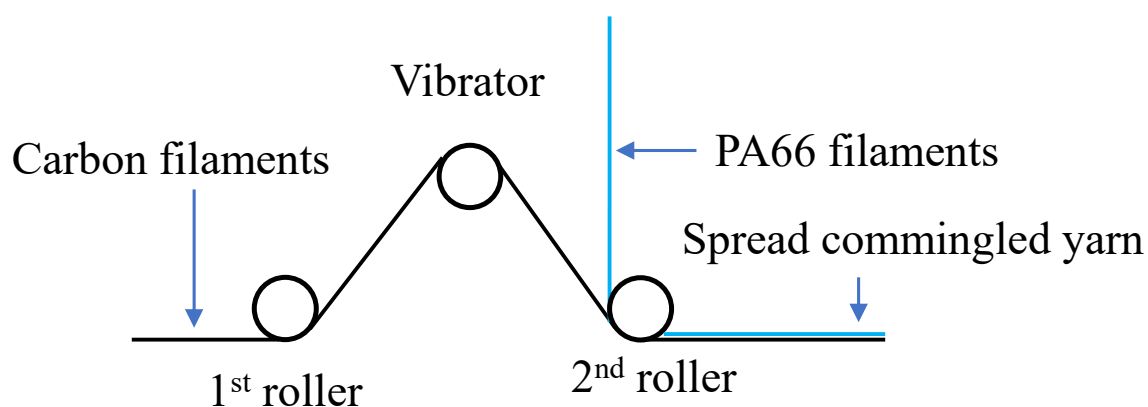
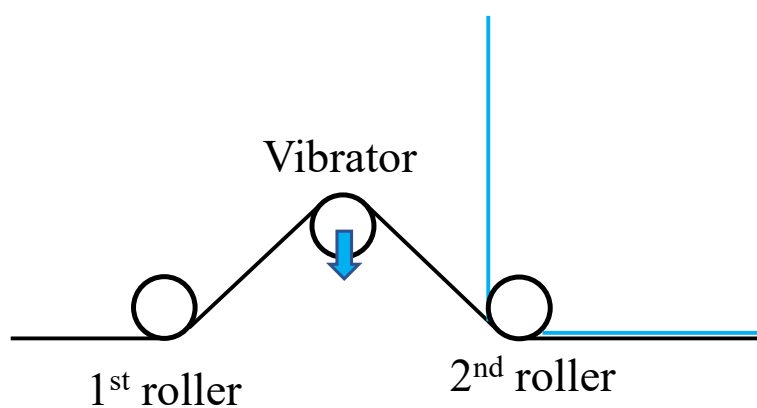


Fig. 2-17 Appearance of 2nd roller
(left: touched condition, right: non-touched condition).



$t = 0$



$t = \Delta t$

Fig. 2-18 Schematic of touched condition.

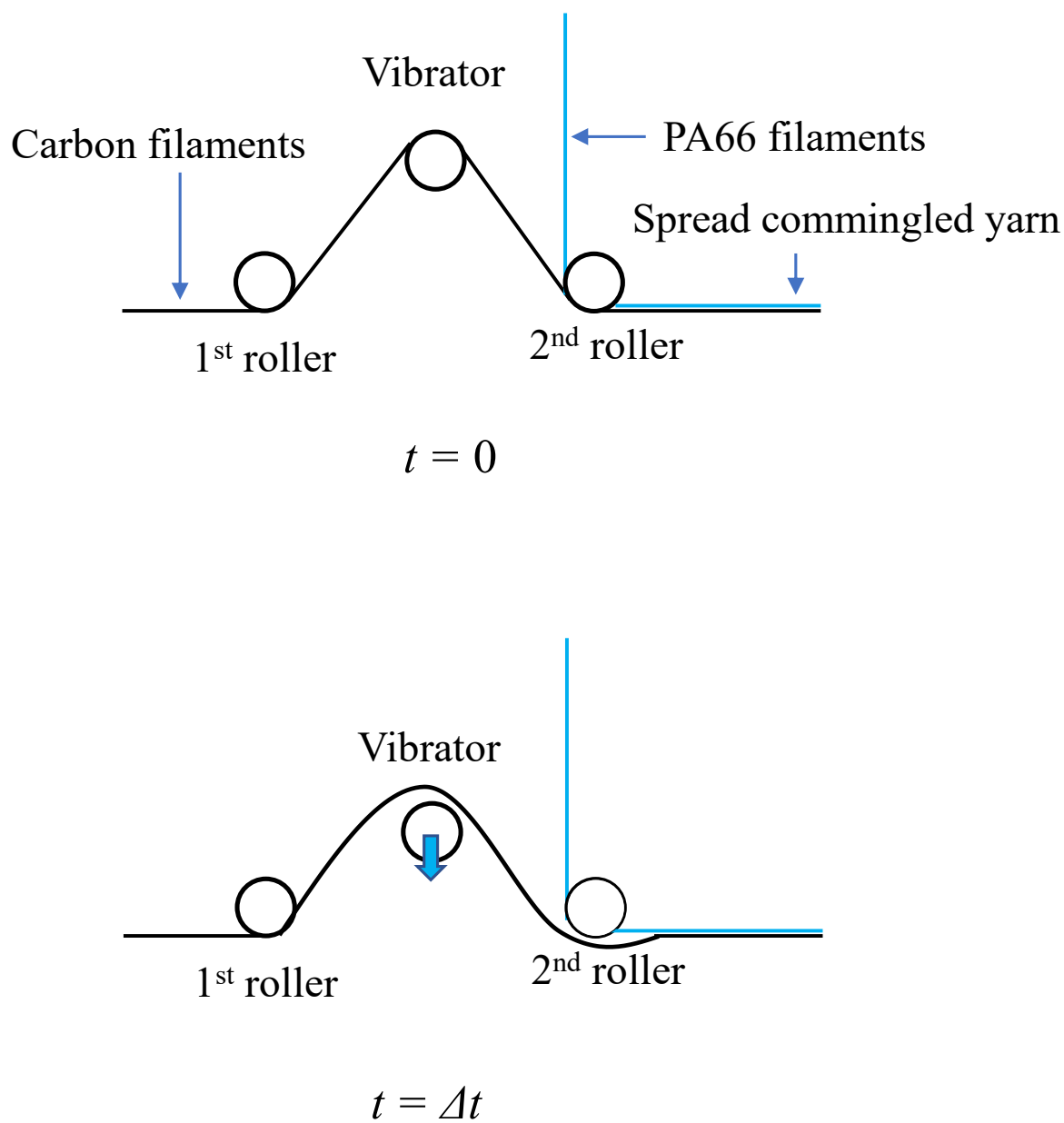


Fig. 2-19 Schematic of non-touched condition.

第3章 混繊維糸の含浸特性およびテキスタイル加工性を両立させる半含浸化の検討

第3章 混繊維糸の含浸特性およびテキスタイル加工性を両立させる半含浸化の検討

3.1 緒言

第2章では分散状態を向上させつつ開繊混繊維糸の生産速度を向上させる設計指針を示唆することができた。開繊混繊維糸は含浸特性、テキスタイル加工性に優れた繊維状中間材料であるが、齋藤らの研究では混繊維糸を中間材料として成形をおこなった場合、樹脂繊維が加熱時に収縮することで強化繊維の配向が乱れ、力学的特性が低下する問題点も報告されている[1]。一方で含浸テープのようなテープ状中間材料は、中間材料作製時に母材樹脂の熔融を経て作製されることから、母材樹脂のひずみが緩和され、混繊維糸と比較すると成形時における熱収縮量は少ないと言える。そのため、成形時の熱収縮を考慮する必要がなく、あらかじめ樹脂含浸が完了していることから成形時の含浸も考慮しなくてもよい反面、強化繊維と樹脂が複合化しているため剛性が高く、柔軟性に乏しくテキスタイル加工に不適な中間材料である[2]。このように中間材料においてはテキスタイル加工性を優先すると含浸特性が損なわれ、含浸特性を優先するとテキスタイル加工性が損なわれる。つまり、開繊混繊維糸はテキスタイル加工性に優れた中間材料であるが、含浸テープと比較すると含浸特性に劣る中間材料であると言えるため、さらなる成形時間の短縮のためには含浸特性をさらに向上させる必要性がある。

含浸テープのテキスタイル加工性を向上させる手法の一つとして、含浸テープの製造時に含浸度合いを低下させることで柔軟性を増加させることでこれらの両立を図った、セミプレグテープと呼ばれる中間材料も開発されている。西田らの研究では、刺繍技術を応用したテーラードファイバープレースメント (TFP) 法へセミプレグテープを適用し、これらの組合せによって c-FRTP における積層の歩留りを向上させる試みが報告されている[3]。室井らによると剛直な含浸テープではフィラメントワインディング法が困難であったことからセミプレグテープを適用した事例が報告されている[4]。つまり、TFP 法やフィラメントワインディング法といった、テキスタイル加工を伴う c-FRTP を実現

第3章 混織糸の含浸特性およびテキスタイル加工性を両立させる半含浸化の検討

するためにはセミプレグテープのようにテキスタイル加工性と含浸特性のバランスを調整することも必要であると言える。しかしながら、セミプレグテープにおいてはテキスタイル加工性と含浸特性を高い次元で両立し、任意に制御する手法は構築されているとは言い難い。

開織混織糸が内包する課題は成形時の熱収縮による繊維配向の乱れの抑制、さらなる含浸特性の向上の2点であり、これらの改善が求められる。そこで本章では、第2章で開発した開織混織糸を加熱することで部分的に樹脂含浸させ、開織混織糸の優れたテキスタイル加工性を維持しつつ熱収縮の影響を抑制した中間材料の検討をおこなった。この手法で作製した中間材料は **Partially-impregnated Commingled Yarn**（以下 **PCY**）と称する。そのため、本章では熱収縮を抑制し、かつテキスタイル加工性と含浸特性を兼ね備えた **c-FRTP** 用中間材料の開発を目的とし、**PCY** の作製条件の違いが **PCY** の形態、テキスタイル加工性、熱収縮性、含浸特性および一方向材の力学的特性に及ぼす影響を明らかにした。**PCY** 製造時における加工温度や速度条件の異なる **PCY** において **SEM** 観察、変形抵抗試験および熱収縮試験を実施し、**PCY** の形態、テキスタイル加工性および成形時における熱収縮率を評価した。また、**PCY** を用いてプレス成形により一方向材を作製し、一方向材の断面観察および引張試験を実施し、**PCY** の含浸特性、および一方向材の力学的特性を評価した。

3.2 供試材料および成形方法

本研究では、強化繊維として炭素繊維（**TR50S-6L**, 400tex, 三菱ケミカル株式会社製）を、樹脂繊維として半芳香族半結晶性ポリアミド樹脂であるポリキシリレンセバカミド（**PA-XD10**）樹脂（**LEXTER 8500**, 224dtex, 融点 215°C, 三菱瓦斯化学株式会社製）を使用した。炭素繊維の繊維束 1 本に対し、**PA-XD10** 繊維の繊維束を 12 本混織し、炭素繊維の繊維体積含有率（ V_f ）が 48.3%になるように開織混織糸を作製した。その後、開

第3章 混繊糸の含浸特性およびテキスタイル加工性を両立させる半含浸化の検討

織混繊糸の両面をヒートローラで加熱，樹脂繊維を熔融させることで，部分的に含浸を促進させた中間材料である PCY とした (Fig. 3-1)．ヒートローラ温度は十分に母材樹脂が熔融する 190℃で一定とし，ヒートローラの周速度を 5 m/min, 10 m/min, 15 m/min, 20 m/min の 4 種類とすることで含浸状態の異なる PCY を作製した．ヒートローラ周速度と PCY の製造速度は等しくなる．

これらの PCY において作製条件の違いが含浸特性および力学的特性に及ぼす影響を評価するために，加熱圧縮成形機を用いて一方向材を作製した．上下のプレス面には電熱ヒータおよび熱電対が組み込まれており，プレス面の温度制御が可能である．また，加圧機構は油圧シリンダによってプレス面が稼動することで加圧をおこなう．本研究では，長さ 210 mm，幅 20 mm の一方向材を作製するために 2 本の試験片を同時成形できる金型を用いた．厚さ 1 mm の一方向材を作製するために，中間材料の V_f および材料寸法から，各 PCY を金属フレームに引き揃えながら一方向に 12 周巻き取り，加熱圧縮成形をおこなった．成形に用いた金型および金属フレームの外観は Fig. 3-2 に示す通りである．

次に成形手順を示す．成形温度に設定した加熱圧縮成形機で金型を成形温度まで昇温した後，成形用材料を挿入した．これに成形圧力を付与し成形をおこなった．成形時間に到達した後，加熱を停止し，上下のプレス面内に水道水を循環させて冷却をおこない，金型温度が 50℃以下になるまで冷却して一方向材を得た．成形温度は各中間材料の含浸特性の差を顕在化させるために，比較的含浸しにくいと考えられる低めの成形温度（樹脂材料の融点 215℃に近い 220℃）とした．成形圧力は 3 MPa，成形時間は 3 min とした．ここで成形時間とは加圧を開始してから，冷却を開始するまでの時間である．

第3章 混繊維糸の含浸特性およびテキスタイル加工性を両立させる半含浸化の検討

3.3 中間材料の評価方法

3.3.1 SEM 観察

走査型電子顕微鏡 (S-4800, 株式会社日立製作所製) を用いて各 PCY の断面を観察し, 材料厚さ比を算出することによって各 PCY の含浸状態の違いについて評価をおこなった. ここで材料厚さ比とは, SEM 観察の結果から測定した各 PCY の厚さを完全含浸が行われた場合の理論厚さで除した比率と定義した. この理論厚さは式 (3-1) より求めることができる.

$$T_{th} = \left(\frac{F_f}{\rho_f} + \frac{F_r}{\rho_r} \right) \cdot \frac{1}{10^6 \cdot w} \quad (\text{Eq.3-1})$$

ここで F : 繊維束の合計繊維度 (g/km), ρ : 密度 (g/cm³), w : 材料幅 (mm) であり, 添え字の f は強化繊維, r は樹脂繊維を意味する. それぞれの値を Table 3-1 に示す. 以上より, 本研究で作製した PCY の理論厚さは 65.7 μm と求めることができる. これにより, 各 PCY の材料厚さ比を求めた. 材料厚さ比が 1 に近づく程, 中間材料の時点での含浸度合いが高くなり, 材料厚さ比が 1 の時の PCY は完全含浸テープとなる.

3.3.2 テキスタイル加工性

中間材料を使用したテキスタイル作製時には, 繊維束の断面形状を変形させながら加工をおこなうため, 緒言で述べた通り含浸テープに代表されるような剛性の高いテープ形状を有する中間材料では, 断面形状が変形できないためテキスタイル加工が困難である. これを踏まえて, 作製条件の異なる各 PCY について, 以下に定義する変形抵抗試験を実施した. ここで変形抵抗試験とは, 中間材料を, 繊維機械の糸道を想定した小径の孔を通過させた際の抵抗荷重を測定するものである. 変形抵抗試験の概要を Fig. 3-3 に示す. 中間材料は引張治具により把持されながら引き上げられ, 材料が絞り治具を通過

第3章 混繊糸の含浸特性およびテキスタイル加工性を両立させる半含浸化の検討

することで中間材料の断面形状が偏平な形状から円形状へと変化させられる。この時に生じる抵抗力を荷重値として計測することで、各 PCY における断面形状の変形に対する抵抗、すなわちテキスタイル加工性を評価し、作製条件の違いが中間材料のテキスタイル加工性に及ぼす影響を明らかにする。Fig. 3-4, Fig. 3-5 に繊度が同一の混繊糸、テープ状材料で変形抵抗試験を実施した際の荷重－変位線図を示す。混繊糸のようなテキスタイル加工性の高い材料であれば、抵抗荷重の変動もなく低い荷重で安定するが、テープ状材料のように硬くテキスタイル加工性の低い材料であれば、抵抗荷重は高く、かつ変動することとなる。抵抗荷重は、テキスタイル加工中における中間材料の断面方向の変形のしにくさを表す値と考え、その値をテキスタイル加工性の指標として評価する試験として用いた。すなわち抵抗荷重が低い中間材料ほど、幅方向に変形しやすい、テキスタイル加工性の高い中間材料となる。なお、本研究では、Fig. 3-4, Fig. 3-5 より立ち上がりの荷重を除去し、変位 50 mm から 200 mm の荷重の平均値を抵抗荷重とした。

3.3.3 熱収縮特性

3.1 で述べた通り、混繊糸は成形時に樹脂繊維が収縮して繊維配向が乱れる問題が存在する。混繊糸を加熱すると、各繊維は熱膨張するが、混繊糸中の樹脂繊維は延伸して作製されているため加熱すると緩和によって収縮し、この時の収縮量は熱膨張量よりも大きいためである。このことから、混繊糸における樹脂繊維の熱収縮は成形品の力学的特性を低下させる要因となっている。本研究で用いた PCY では、開繊混繊糸を加熱溶解させることで樹脂含浸を促進させるとともに、熱収縮の影響を軽減することを目的の 1 つとしている。このことから、作製条件の異なる各 PCY について熱収縮量を評価する必要がある。これを踏まえて、各 PCY について熱収縮試験を実施し、熱収縮率を算出することによって、作製条件の違いが熱収縮率の低下に及ぼす影響について明らかにした。熱収縮試験の模式図を Fig. 3-6 に示す。Fig. 3-6 に示すように PCY を治具に固定し、加

第3章 混繊維糸の含浸特性およびテキスタイル加工性を両立させる半含浸化の検討

熱をおこなうことで母材樹脂が熱により収縮し、加熱前後で標点間距離が変化する。このことから、加熱前後の標点間距離を計測し、熱収縮率を式(3-2)と定義し、熱収縮率を算出した。

$$\text{Shrink ratio}[\%] = \left(\frac{L-L'}{L} \right) \times 100 \quad (\text{Eq.3-2})$$

ここで L : 加熱前の標点間距離, L' : 加熱後の標点間距離であり、標点間距離 L を 300 mm とした。加熱温度は 145°C の雰囲気温度とし、10 分間の加熱をおこなった。

3.3.4 含浸特性

各 PCY を用いて成形した一方向材の含浸状態を評価するために、一方向材の中央部を長手方向に対して垂直に切断し、断面観察をおこなった。研磨機 (IM-P2, アイエムティ株式会社製) を用いて断面を鏡面に研磨した後、光学顕微鏡 (GX41, オリンパス株式会社製) を用いて断面観察をおこなった。断面写真の模式図を Fig. 3-7 に示す。模式図に示す通り、強化繊維束の内部に存在する空隙 (黒色) 領域を未含浸領域、繊維束内以外に存在する空隙 (黒色) 領域をボイドと定義した。次に断面写真を用いた二値化処理の一例を Fig. 3-8 に示す。得られた断面写真を画像解析ソフト (ImageJ) によって空隙とそれ以外の領域で二値化し、未含浸領域およびボイドの面積を測定した。各繊維束内の未含浸領域の断面積を繊維束断面積で除した値を未含浸率とし、ボイド面積を観察断面全体の断面積で除した値をボイド率とした。各一方向材の断面写真ごとに未含浸率とボイド率を測定した。これにより、作製条件の違いが中間材料の成形時における含浸特性に及ぼす影響を明らかにした。

第3章 混繊維糸の含浸特性およびテキスタイル加工性を両立させる半含浸化の検討

3.3.5 力学的特性

作製条件の異なる PCY を用いて成形した一方向材に対して、引張試験を実施した。引張試験にはインストロン型万能試験機(Model 5969 INSTRON 製)を使用し、試験片長さ 200 mm, 試験片幅 20 mm, 標点間距離 100 mm, 試験速度 1 mm/min とした。

3.4 実験結果および考察

3.4.1 SEM 観察

Figs. 3-9(a)-(d)に各作製条件によって得られた PCY の材料断面における SEM 観察写真を示す。Figs. 3-9(a)-(d)より、ヒートローラの周速度が低いと強化繊維束内まで含浸している領域が確認されたが、ヒートローラの周速度の増加に伴い、表面に位置する樹脂が強化繊維束内部まで含浸せず、強化繊維束内の空隙領域が増加していることが確認された。また、ヒートローラの周速度が 5 m/min では PCY の母材樹脂は強化繊維束の中央付近にまで含浸していたが、それ以外の周速度の断面では強化繊維束の表層のみ樹脂が含浸していた。次に SEM 写真から測定した材料の厚さを PCY の理論厚さで除した材料厚さ比とヒートローラの周速度の関係を Fig. 3-10 に示す。この結果より、ヒートローラの周速度の上昇に伴い、材料厚さ比が増加することが確認された。このことから、ヒートローラの周速度が低下すると、中間材料とヒートローラとの接触時間が増加する、つまり樹脂繊維に与えられる熱量が増加するため、強化繊維束内への含浸が促進されることで中間材料の材料厚さ比が減少し、含浸テープに近い形状に形態が変化すると考えられる。

3.4.2 テキスタイル加工性

Fig. 3-11 に PCY における変形抵抗試験の結果から得られた、抵抗荷重とヒートローラの周速度の関係を示す。Fig. 3-11 中の破線は開繊混繊維糸での変形抵抗試験の結果を示し

第3章 混繊糸の含浸特性およびテキスタイル加工性を両立させる半含浸化の検討

ている。各 PCY の抵抗荷重は開繊混繊糸の抵抗荷重と比較するといずれも高い値を示した。PCY の抵抗荷重に着眼すると、ヒートローラの周速度が 5 m/min から 10 m/min にかけて急激に減少した後、10 m/min から 20 m/min では大きな変化を示さず、徐々に低下することが明らかとなった。前項の SEM 観察の結果を考慮すると、ヒートローラ速度 5 m/min で作製した PCY は、母材樹脂が強化繊維に含浸されている領域がより大きいいため、母材樹脂と強化繊維の複合化によって PCY の剛性が高くなったと推測される。

3.4.3 熱収縮特性

Fig. 3-12 に各 PCY における熱収縮試験後の外観写真を示す。Fig. 3-12 より、開繊混繊糸では加熱後に樹脂繊維が収縮することで、炭素繊維と樹脂繊維の間に長さの差が生じ、炭素繊維にうねりが生じている様子が確認された。PCY の熱収縮試験の結果において、Fig. 3-13 に収縮率とヒートローラの周速度の関係を示す。Fig. 3-13 より、開繊混繊糸の収縮率は 10%を超えるが、PCY ではいずれのヒートローラの周速度においてもその値より大きく減少していることが確認された。また、ヒートローラの周速度が 20 m/min では収縮率がおよそ 2%であるが、ヒートローラの周速度が減少するのに伴い熱収縮率は減少し、ヒートローラの周速度が 10 m/min 以下では 0%になることが確認された。これは、PA-XD10 繊維の製造過程において加えられた温度や張力等によって糸に蓄えられたひずみが、加熱によって緩和されたことに起因すると考えられる。このことから、PCY の作製時に樹脂繊維を加熱することで、成形時に生じる熱収縮を抑制することが可能であると考えられる。

3.4.4 含浸特性

Figs. 3-14(a)-(d)に PCY から作製した一方向材の断面写真を示す。これらの断面写真より、ヒートローラの周速度の増加に伴い、一方向材断面に空隙を示す黒色領域が増加す

第3章 混繊維糸の含浸特性およびテキスタイル加工性を両立させる半含浸化の検討

ることが確認できる。次に、各一方向材について未含浸率およびボイド率の測定をおこなった。定量化した未含浸率およびボイド率とヒートローラの周速度の関係を Fig. 3-15 に示す。同じ成形条件で開繊混繊維糸を成形した場合には、未含浸率は 10 %を超えており、ボイド率についても 0.14%であった。これに対して、Fig. 3-15 に示す PCY を用いた一方向材の未含浸率は最大で 2%であり、ボイド率においては 0.01%未満であることが確認でき、開繊混繊維糸よりも低い値となることが明らかとなった。またヒートローラの周速度の低下に伴い、未含浸率が減少することが確認された。特に、ヒートローラの周速度 10 m/min 以下で作製した PCY を用いた一方向材の未含浸率においては、1%以下の値を示していた。未含浸率が 1%以上の複合材料は未含浸領域を起点に破壊が生じることが報告されており[5]、ヒートローラの周速度 10 m/min 以下で PCY を製造することが有益であることが明らかとなった。

3.4.5 力学的特性

Fig. 3-16 に各 PCY から作製した一方向材の弾性率とヒートローラ周速度の関係、Fig. 3-17 に一方向材の引張強度とヒートローラ周速度の関係を示す。いずれの図においても破線は開繊混繊維糸の結果を示す。Fig3-16, Fig3-17 において、各 PCY から作製した一方向材の弾性率、引張強度はいずれも開繊混繊維糸から作製した一方向材の弾性率、引張強度よりも高い値を示した。Fig. 3-16 より、各 PCY を用いて作製した一方向材の弾性率はヒートローラ周速度に関わらず一定の値を示すことが明らかとなった。Fig. 3-17 より、一方向材の引張強度はヒートローラ周速度 5 m/min から 10 m/min にかけて緩やかに低下し、10 m/min 以降で大きく引張強度が低下することが明らかとなった。Fig. 3-15 に示した未含浸率の測定結果より、ヒートローラ周速度 15 m/min 以上で未含浸率が 1%を上回ることが確認されており、ヒートローラ周速度 15 m/min, 20 m/min の PCY を用いた一方向材では内部の未含浸領域が増加することで、引張強度が低下したものと考えられる。

第3章 混繊糸の含浸特性およびテキスタイル加工性を両立させる半含浸化の検討

一方、ヒートローラ周速度 5 m/min, 10 m/min の PCY を用いた一方向材の引張強度には顕著な差はなかったと考える。

3.4.6 PCY の中間材料特性

PCY におけるヒートローラの周速度による各種材料特性の評価結果の概要を Table 3-2 に示す。Table 3-2 より、開繊混繊糸と比較するとヒートローラの周速度の低下に伴いテキスタイル加工性は低下するが、熱収縮は抑制され、含浸特性は向上するため、それとともなって力学的特性は向上することが明らかとなった。Table 3-2 より、ヒートローラの周速度を 10 m/min に制御することで高い力学的特性およびテキスタイル加工性を有する中間材料が得られると考えられる。

3.5 PCY の材料構造メカニズム

3.5.1 テキスタイル加工性と含浸特性の関係

本研究では開繊混繊糸の優れたテキスタイル加工性を維持しつつ熱収縮の影響を抑制し、含浸特性に優れた中間材料である PCY の開発を目的とし、さらには c-FRTP 用中間材料の設計指針の確立を目的としている。そのため、PCY の作製条件の違いによるテキスタイル加工性、熱収縮性、含浸特性および一方向材の力学的特性への影響について検討してきた。前節までの結果によって、ヒートローラの周速度を変更し開繊混繊糸の樹脂繊維に与える熱量を制御することで、含浸特性、テキスタイル加工性に優れた PCY の作製が可能であることが明らかとなった。しかしながら、Fig. 3-11 の結果に示す通り、開繊混繊糸と比較すると PCY の抵抗荷重は高く、母材樹脂に付与する熱量を抑制するためヒートローラ周速度を速くした場合、10 m/min 以上の速度では抵抗荷重がほとんど低下しないことも同時に明らかとなった。テキスタイル加工の種類によってはさらなる PCY の柔軟性が求められることも想定されるため、ヒートローラ温度を下げ母材樹脂に

第3章 混繊糸の含浸特性およびテキスタイル加工性を両立させる半含浸化の検討

付与する熱量を抑制することで、PCY の抵抗荷重を低減しテキスタイル加工性を向上させることが可能であると考えられる．そこで本節では PCY の作製条件がテキスタイル加工性に及ぼす影響に着目し、熱収縮に考慮しつつテキスタイル加工性と含浸特性の両立および向上を目的とした．PCY のテキスタイル加工性を向上させるため、ヒートローラの周速度の変更に加えて、ヒートローラ温度の異なる PCY を作製し、これらについて変形抵抗試験および一方向材の断面観察を実施し、テキスタイル加工性および含浸特性を評価した．

Table 3-3 に本検討のために新たに用いた PCY の作製条件を示す．強化繊維、樹脂繊維等の PCY の構成は前節までの検討で用いたものと同一である．ここでは新たな PCY の作製条件と前節までの PCY の作製条件で比較をおこなった．なお、190℃でヒートローラ周速度 5 m/min のものは、前節までの検討において著しく変形抵抗荷重が高くテキスタイル加工性が低いため、ここでの検討においては除外することにした．新たな PCY の作製条件は、ヒートローラ温度の上下の温度設定を 170℃/180℃、ヒートローラ周速度を 5 m/min, 6 m/min, 7 m/min とし、180℃/185℃の設定では 6 m/min, 7 m/min, 8 m/min の PCY を作製した．ただし、便宜上それぞれを 170℃処理、180℃処理の PCY と呼ぶこととする．前節までの 190℃処理条件では上下のヒートローラ温度が同一でも母材樹脂の熔融状態に目視で差は確認されなかったが、170℃、180℃では上下同一の温度に設定すると PCY の表と裏で熔融状態が異なる現象が観察された．Fig. 3-1 に示すように、開繊混繊糸は下側のヒートローラに接触し、開繊混繊糸の下面側から加熱された後に上側のヒートローラに接触し上面側が加熱される．下面側から加熱された開繊混繊糸は熱伝達により上面の温度も上昇する．そのため下側のヒートローラで加熱される場合と、上側のヒートローラで加熱される場合の開繊混繊糸の初期温度は異なり、後者の方が初期温度は高くなる．したがって、上側のヒートローラ温度を下側よりも低くし、開繊混繊糸の熔融状態が同様になるように温度差を設けた．ヒートローラ周速度については、前

第3章 混繊糸の含浸特性およびテキスタイル加工性を両立させる半含浸化の検討

節の結果より含浸状態の良かった 5 m/min および 10 m/min と同等程度の熱量をヒートローラから開繊混繊糸に付与すればよいと考えた。そこでヒートローラ温度 190 °C、ヒートローラ周速度が 5 m/min と 10 m/min の平均値の 7.5 m/min の条件を基準条件とし、その場合にヒートローラから開繊混繊糸に伝わる熱量と同様になるようなヒートローラ周速度を選定した。それらの速度は 170°C処理では 6 m/min、180°C処理では 7 m/min であり、それぞれ前後 1 m/min の速度条件を追加して検討をおこなった。これらの製造条件で作製した PCY とこれまでの 190°Cのヒートローラで加熱処理して作製した PCY とテキスタイル加工性および含浸特性について比較検討をおこなった。

Fig. 3-18 に抵抗荷重とヒートローラの周速度の関係を、Fig. 3-19 に未含浸率とヒートローラの周速度の関係を示す。Fig. 3-18 より、いずれの加熱温度条件による PCY においても、ヒートローラの周速度が低下すると抵抗荷重が増加することが確認された。また、同じヒートローラの周速度であっても、ヒートローラ温度が低いほど抵抗荷重も低い傾向が確認された。Fig. 3-19 より、それぞれの加熱温度の PCY においてヒートローラの周速度が低いほど一方向材の未含浸率は低下することが確認された。また、180°Cの PCY はヒートローラ温度が 170°Cおよび 190°Cの PCY よりも未含浸率が低い傾向が確認された。次に、未含浸率と抵抗荷重の関係を Fig. 3-20 に示す。Fig. 3-20 において、ヒートローラ温度 170 °Cと 190 °Cの結果を比較すると、未含浸率は同等の値を示しているが、ヒートローラ温度が低い 170°C条件で作製された PCY が 190°Cのものよりも抵抗荷重は低いことが確認された。同様にヒートローラ温度 180°Cと 190°Cの PCY を比較すると、抵抗荷重は同等の値を示しているが、ヒートローラ温度が低い 180°C条件で作製された PCY が 190°Cのものよりも未含浸率は低いことが確認された。これらの結果から、テキスタイル加工性と含浸特性はヒートローラ温度を低下させることによって向上することが明らかとなった。また、170°Cの PCY と 180°Cの PCY の未含浸率と抵抗荷重は Fig. 3-20 に破線で示すように、190°Cの結果とは異なり、170°Cおよび 180°Cの結果は同一曲

第3章 混繊糸の含浸特性およびテキスタイル加工性を両立させる半含浸化の検討

線上で表現できる特性を有するのではないかと考えた。つまり、PCYは190℃で製造した場合と、170℃および180℃で製造した場合で、異なる内部構造を有するPCYとなる可能性が示唆された。

3.5.2 材料構造決定メカニズムとPCYの作製条件の関係

前項にて、PCY作製時におけるヒートローラ温度を低下させることでテキスタイル加工性および含浸特性が向上することが明らかとなった。その原因が内部構造の違いにあると考えたため、各PCYの材料断面についてSEM観察を実施し、PCYの加熱条件の変化が内部構造に及ぼす影響について検討をおこなった。Fig. 3-21に各PCYの代表的な材料断面写真を示す。Fig. 3-21より、ヒートローラ温度が190℃のPCYでは樹脂の含浸した領域が強化繊維束の表層を覆うように形成され、テープ状の形態となっているが、170℃および180℃のPCYでは190℃のものと比較すると複数の層から形成されていることが確認された。以上の結果から、形態の異なるPCYにおけるそれぞれの間材料形態を模式的に表現したものをFig. 3-22に示す。ヒートローラ温度が180℃以下のPCYでは、190℃のものと比較して樹脂繊維が部分的に含浸し、表層に含浸した樹脂層の厚さがより薄かったと考えられる。そのため、繊維束に張力が加わることで集束し、結果として模式図で示したように繊維束内部に樹脂層が複数の層を形成する構造になったと考えられる。一方で、ヒートローラ温度が190℃のPCYでは、加熱時に繊維束の受ける熱量が180℃よりも大きいために、PCY表層付近での含浸が支配的となり形成される樹脂層は厚くなると考えられる。これによって加熱後に繊維束に張力が加わっても構造の変化が生じず、テープ形状を保ったと考えられる。内部構造が複数の層から形成される場合、繊維束内部まで樹脂が含浸した状態となっていることからテープ形状よりも含浸距離が減少しており、式(1-1)で示した含浸時間の予測式と照らし合わせると含浸時間が短縮されることが示唆された。また、変形抵抗試験において、PCYを小径の孔を通過

第3章 混繊糸の含浸特性およびテキスタイル加工性を両立させる半含浸化の検討

させる際に複数の層から形成される内部構造であれば容易に孔の形状に追随したことから、変形抵抗荷重が低下したものと考えられる。以上の PCY の内部構造の違いが Fig. 3-20 の結果における、180°C以下の PCY と 190°Cの PCY の未含浸率と抵抗荷重の関係が異なった理由であると推測することができた。

上記結果に至ったメカニズムについて検討するため、母材樹脂に用いた PA-XD10 の示差走査熱量測定 (DSC) を実施した。昇温速度は 10°C/min とした。測定結果を Fig. 3-23 に示す。この DSC 曲線より、183°C前後から吸熱し、PA-XD10 樹脂が融解し始めることが示された。つまり、DSC 曲線の変曲点である 183°C以前では PA-XD10 の非晶成分が中心に融解し、183°C以降では PA-XD10 の結晶成分も融解することが確認された。このことから、PCY の製造時において、ヒートローラ温度 170°Cおよび 180°Cの条件では、既存の結晶成分が残存したまま非晶成分を中心に含浸がおこなわれたことで、部分的な母材樹脂の塊を形成したと考えられる。一方、PCY 製造時には DSC 測定よりも長い時間加熱し、樹脂繊維が熱源に接触していることを考慮すると、190°Cでもほとんどの結晶が溶融していると考えられるため、ヒートローラ温度 190°Cの条件では PA-XD10 の非晶成分に加えて、結晶成分のほとんどが含浸することで母材樹脂がフィルム形状を形成したものと考えられる。

以上の結果より、半結晶性樹脂を母材樹脂とする PCY の製造条件策定にあたっては、母材樹脂の DSC 測定をおこない、DSC 曲線が下降し始める直前の温度、すなわち樹脂の結晶が溶融し始める温度を同定する必要がある。その温度未満かつこれに近い温度域で多層の内部形状を有する PCY を製造することで、DSC 曲線が下降し始める温度以上で製造した単層のテープ形状の PCY よりも、含浸特性およびテキスタイル加工性を両立させる中間材料となり得ることを示唆できた。

第3章 混繊糸の含浸特性およびテキスタイル加工性を両立させる半含浸化の検討

3.6 結言

本章では2章で開発した開繊混繊糸の成形時における熱収縮を抑制し、含浸特性およびテキスタイル加工性を兼ね備えた中間材料の開発を目的とし、開繊混繊糸を加熱することで部分的に樹脂含浸させた中間材料である、Partially-impregnated Commingled Yarn (以下 PCY) の検討をおこなった。本章における検討の結果、半結晶性樹脂を母材樹脂とした PCY において、高いテキスタイル加工性と含浸特性、高い成形品の力学的特性を兼ね備え、かつ成形時の熱収縮を抑制する PCY の作製条件が存在することを明らかにした。また、PCY の作製時の温度を母材樹脂の結晶成分が溶融せず非晶成分が主に流動する温度、すなわち DSC 曲線が下降する直前の温度にすることによって、PCY が多層構造となることが明らかとなった。一方で PCY の作製時の温度を母材樹脂の結晶成分が溶融する温度、すなわち DSC 曲線が下降する直後の温度以上にすることによって、PCY は単層の内部構造を有することが明らかとなった。多層構造を有する PCY は、単層の内部構造の PCY よりも含浸特性およびテキスタイル加工性が優れていることが明らかとなった。さらに、多層構造を有する PCY の製造条件内で PCY 製造時に付与する熱量を変化させることで、テキスタイル加工性と含浸特性を要求性能に応じて制御することが可能となった。以上の結果より、成形時の熱収縮を抑制し、テキスタイル加工性と含浸特性を兼ね備える中間材料製造のための指針を得ることができた。

第3章 混繊糸の含浸特性およびテキスタイル加工性を両立させる半含浸化の検討

参考文献

- [1] 齋藤大賀, 大谷章夫, 仲井朝美, “混繊糸織物を中間材料とした GF/PA66 複合材料ハイサイクル成形における成形条件が力学的特性に及ぼす影響”, 成形加工, 32.5, 183-189, (2020) .
- [2] 岩室匡祐, et al. , “炭素繊維強化熱可塑樹脂 UD プリプレグテープの樹脂含浸性に及ぼす製造条件の影響”, 一般社団法人 日本機械学会 関西支部講演会講演論文集, 88, 5-5, (2013) .
- [3] 西田裕紀, et al, “ミシンステッチを利用した細幅テープ熱可塑中間基材積層法の開発—CF/PA6 一方向積層板の作製と曲げ特性の評価—”, 日本複合材料学会誌, 42.6, 211-219, (2016) .
- [4] 室井國昌, “熱可塑 UD テープカット材のランダム配向材の成形—高剛性・高強度の複雑形状へ適用可能なコンプレッション成形—”, ふらすとす, 1.7, 478-482, (2018) .
- [5] 林崇寛, “熱可塑性 CFRP の含浸性定量法及び高効率成形プロセスに関する検討”, PhD Thesis, University of Tokyo (東京大学), (2016) .

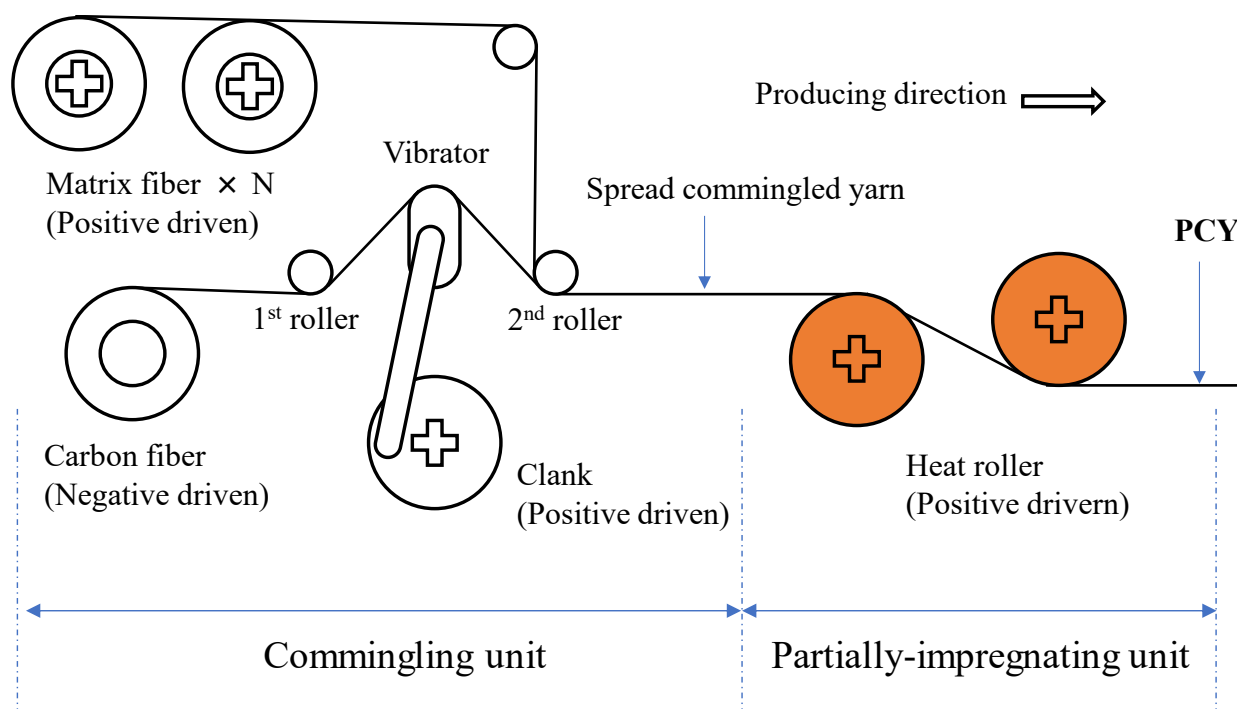


Fig. 3-1 Schematic view of the method for preparing the PCY.

第3章 混繊維糸の含浸特性およびテキスタイル加工性を両立させる半含浸化の検討

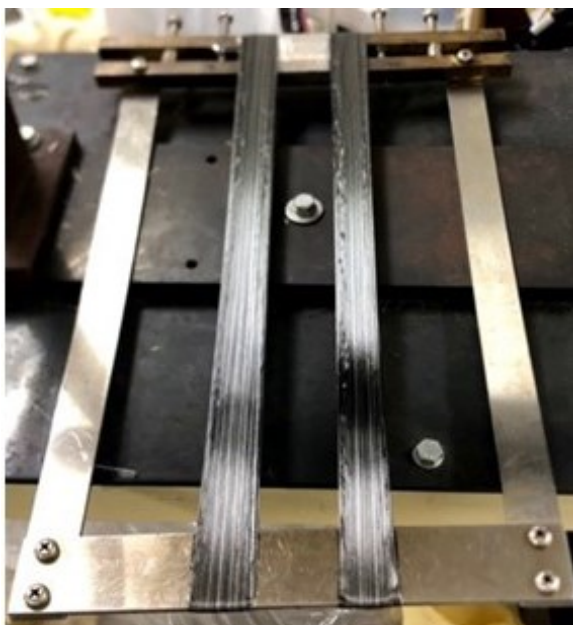
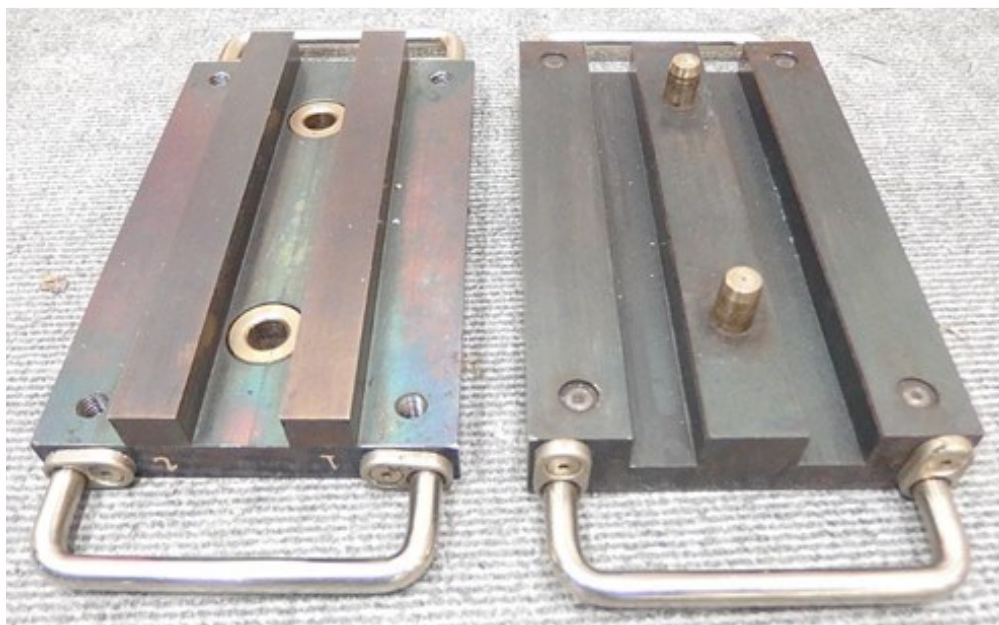


Fig. 3-2 Photographs of molding die and UD preforms.

Table 3-1 Parameters for calculate the theoretical thickness.

CF	F_f	400	g/km
	ρ_f	1.82	g/cm ³
PA	F_r	269	g/km
	ρ_r	1.13	g/cm ³
w (const.)		0.7	cm

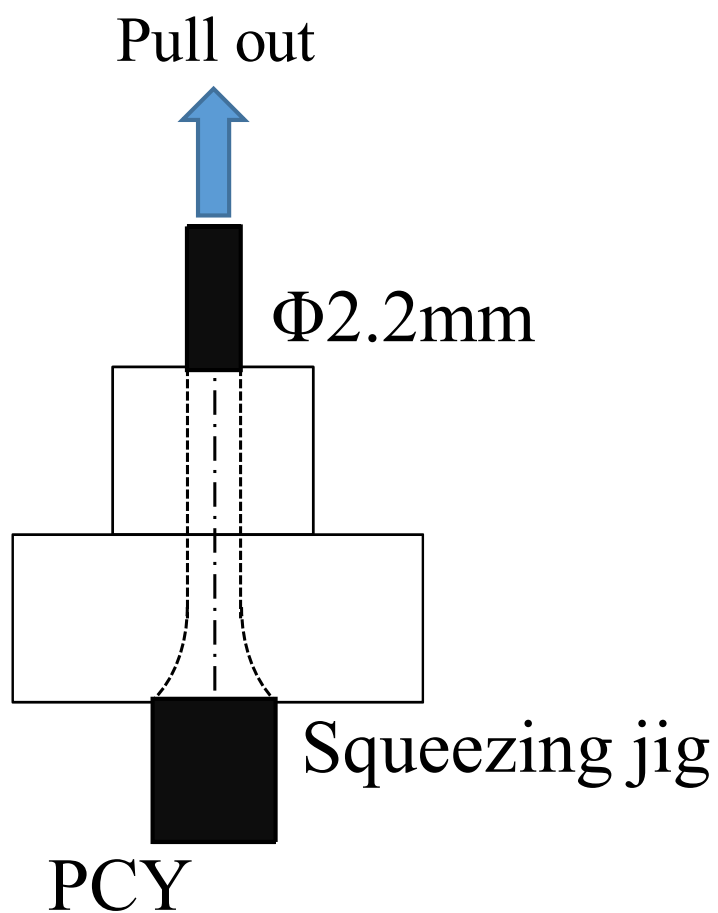


Fig. 3-3 Schematic diagram of deformation resistance test.

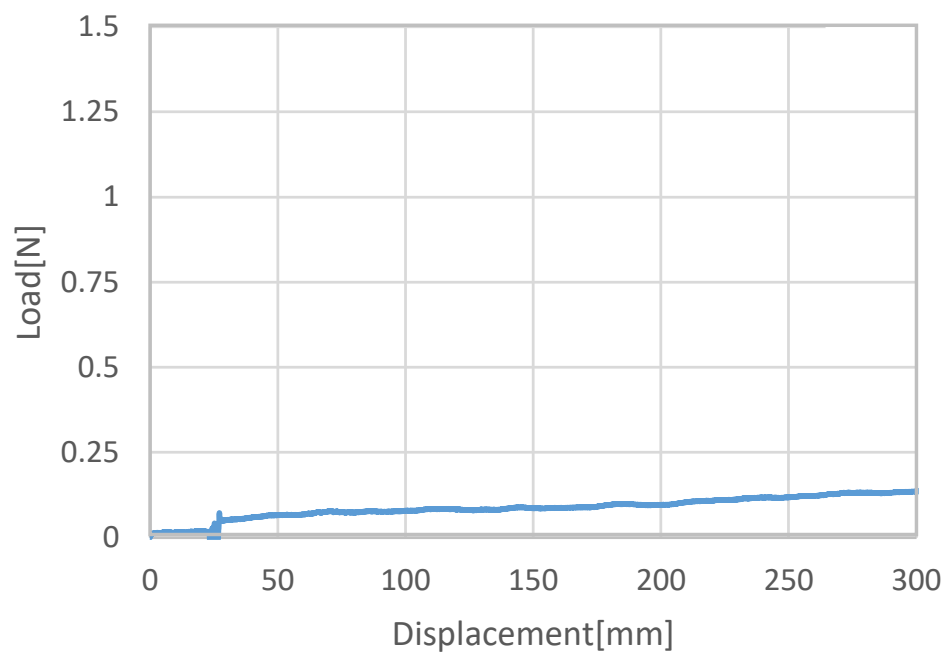


Fig. 3-4 L-D curve (Multi filaments).

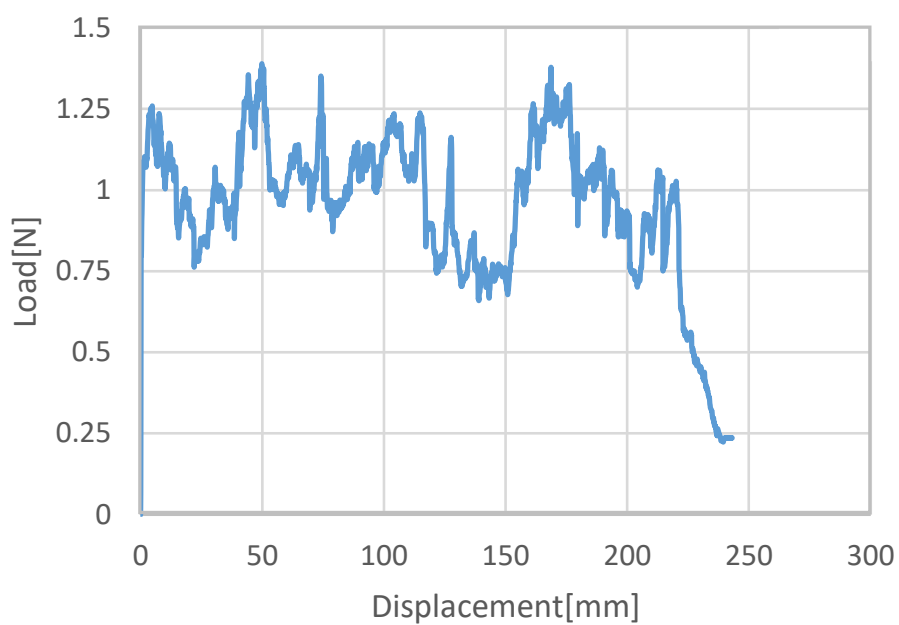
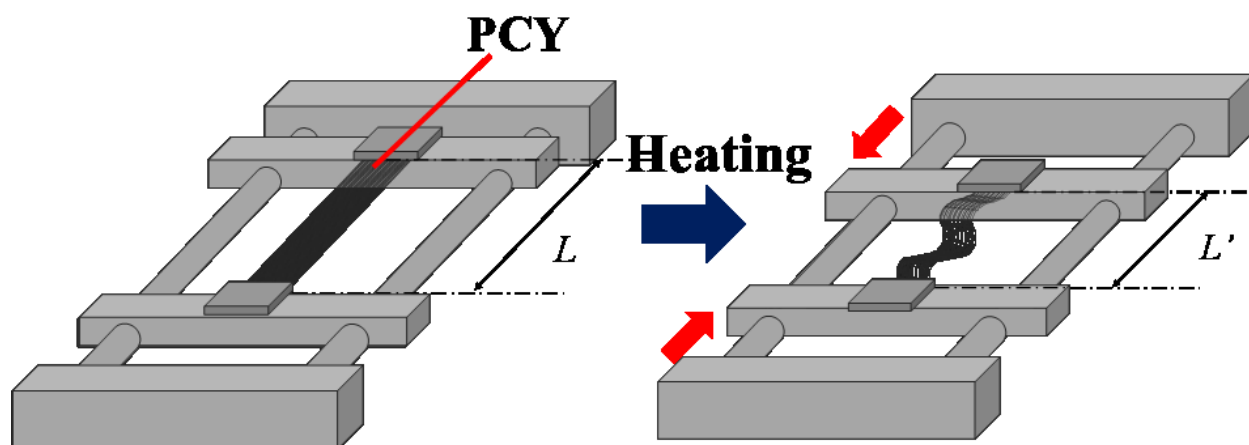


Fig. 3-5 L-D curve (Tape-material).



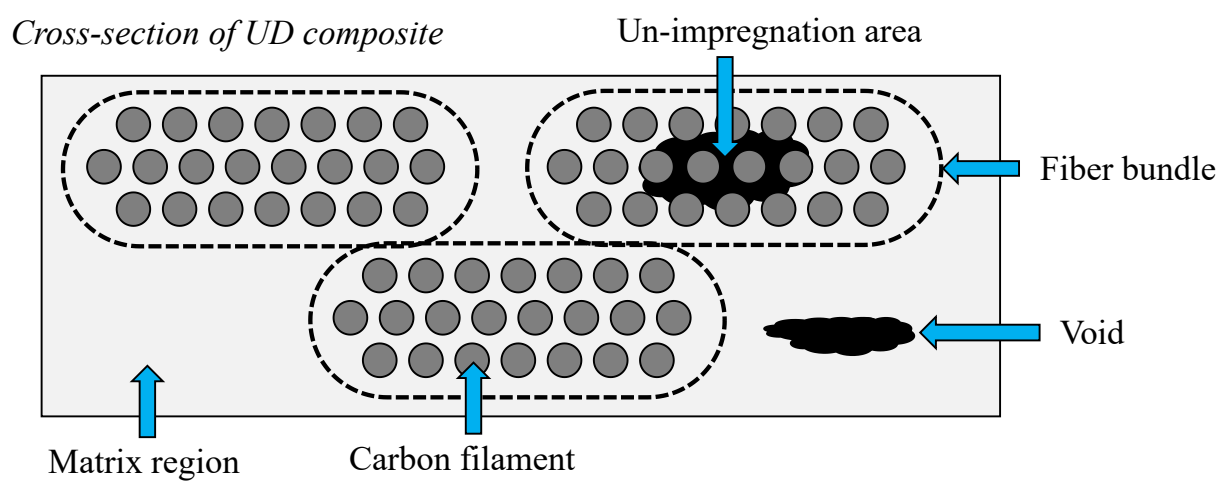


Fig. 3-7 Cross section of unidirectional composite.

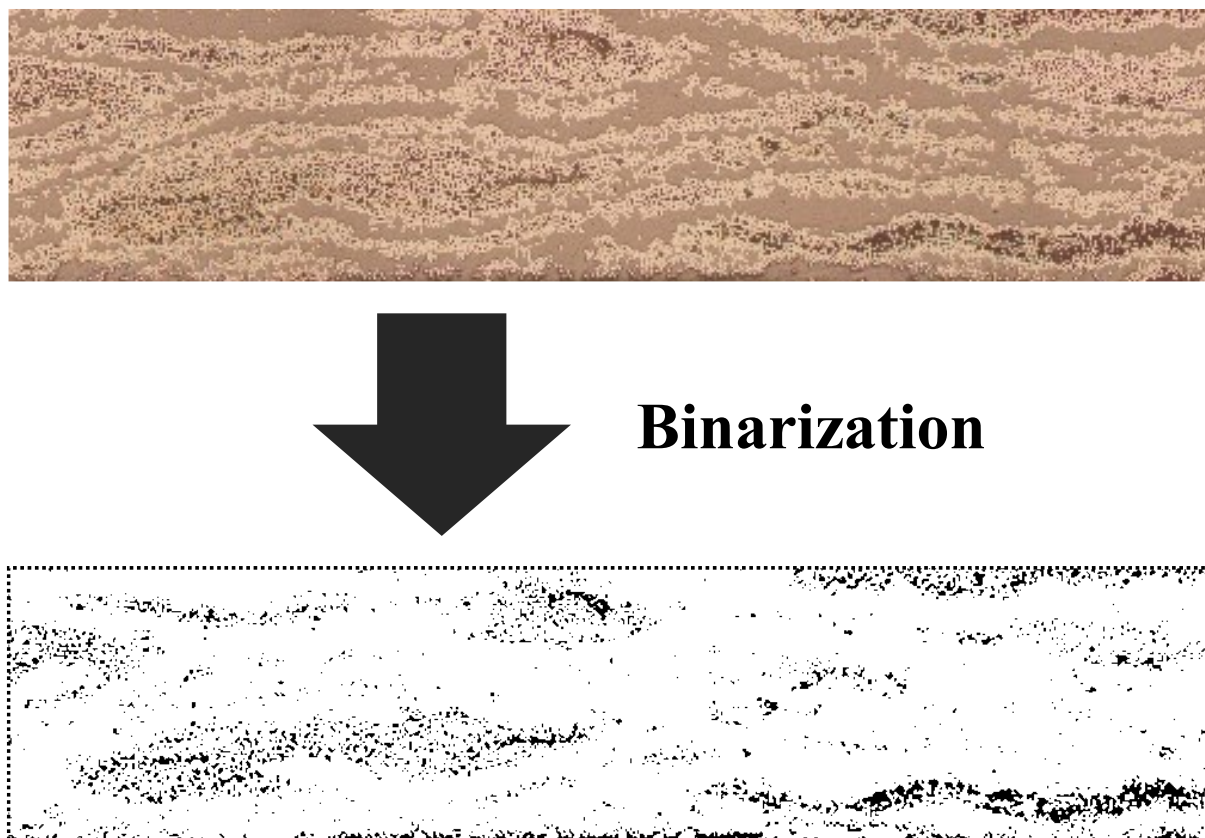
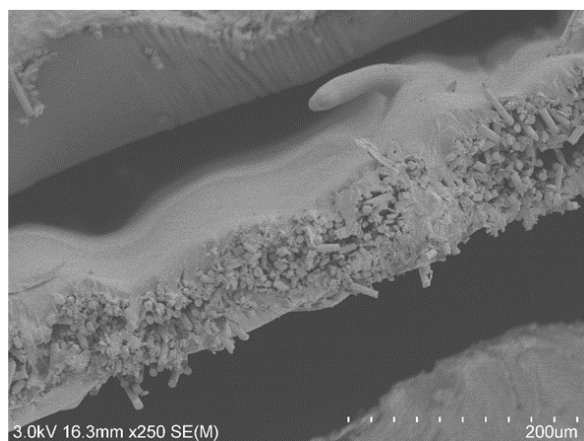
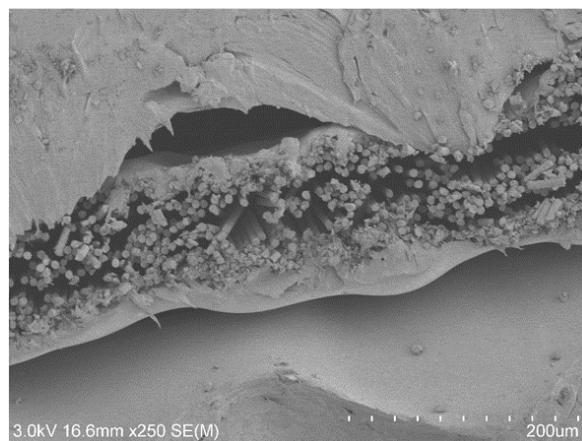


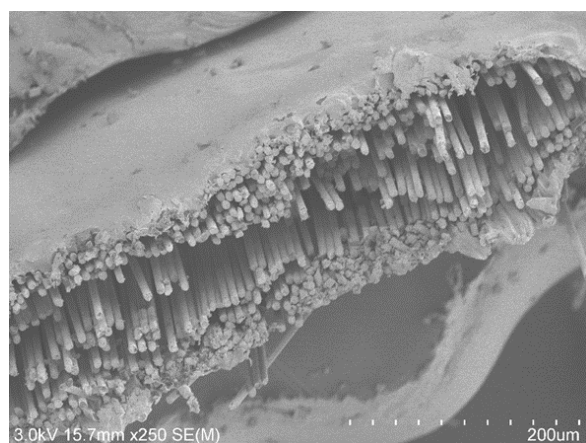
Fig. 3-8 Binarization for cross sectional photo.



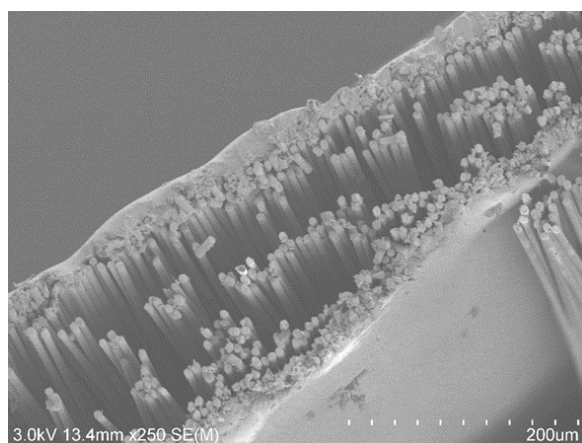
(a) 5m/min



(b) 10m/min



(c) 15m/min



(d) 20m/min

Figs.3-9 Cross-sectional SEM observation of each PCY proceed by different peripheral velocity of heat roller.

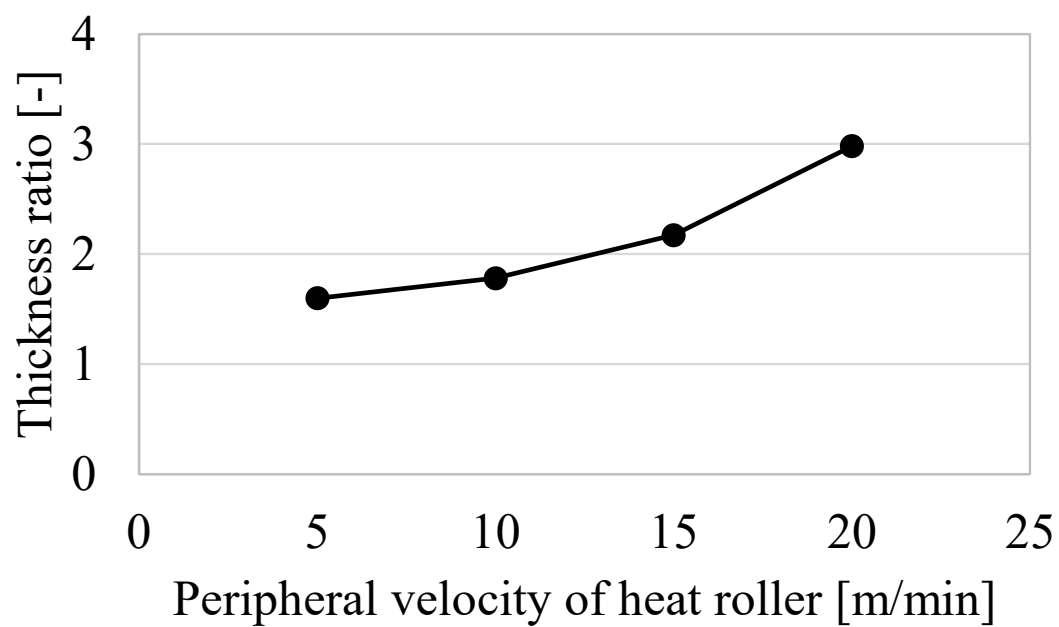


Fig. 3-10 Relationship between thickness of material and peripheral velocity of heat roller.

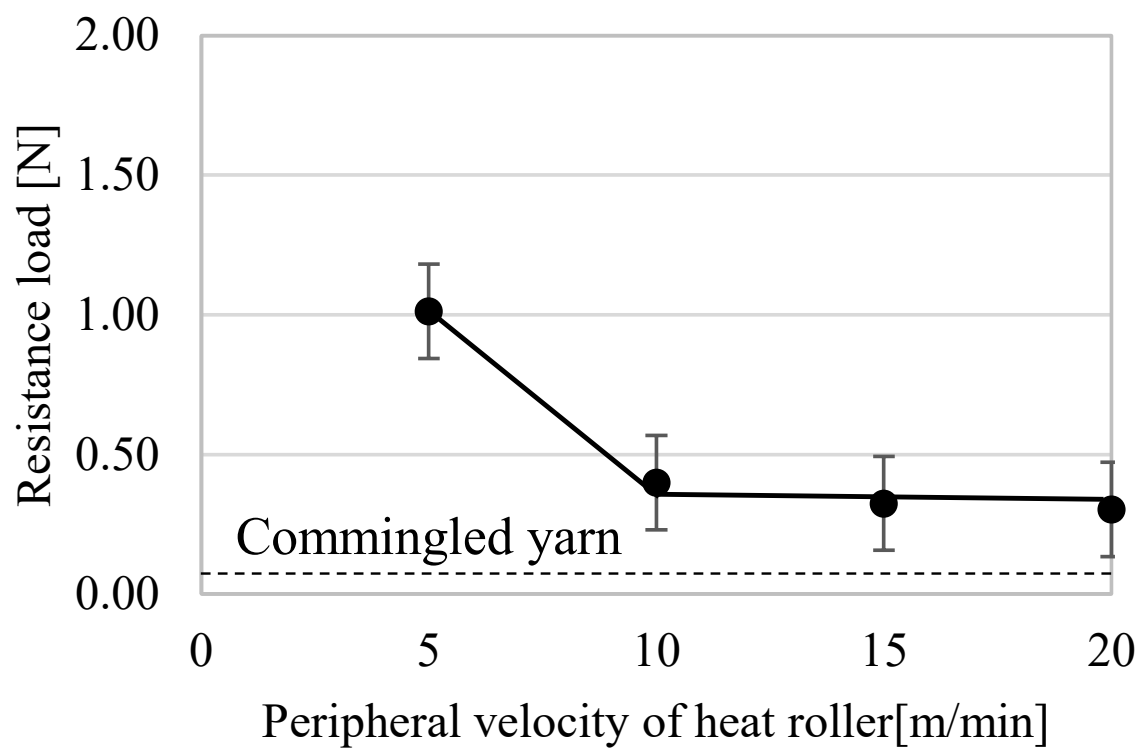


Fig. 3-11 Relationship between resistance load of each PCY and peripheral velocity of heat roller.

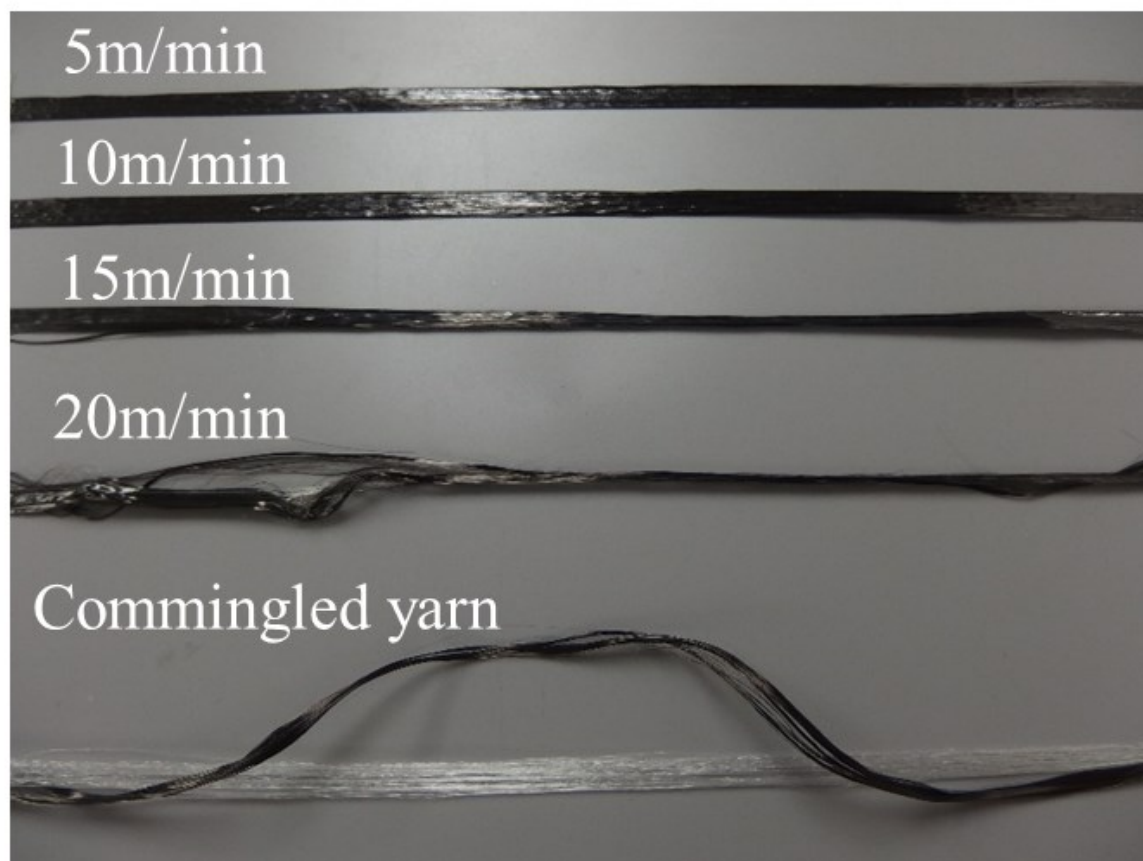


Fig. 3-12 Photograph of each material after the heat shrinkage test.

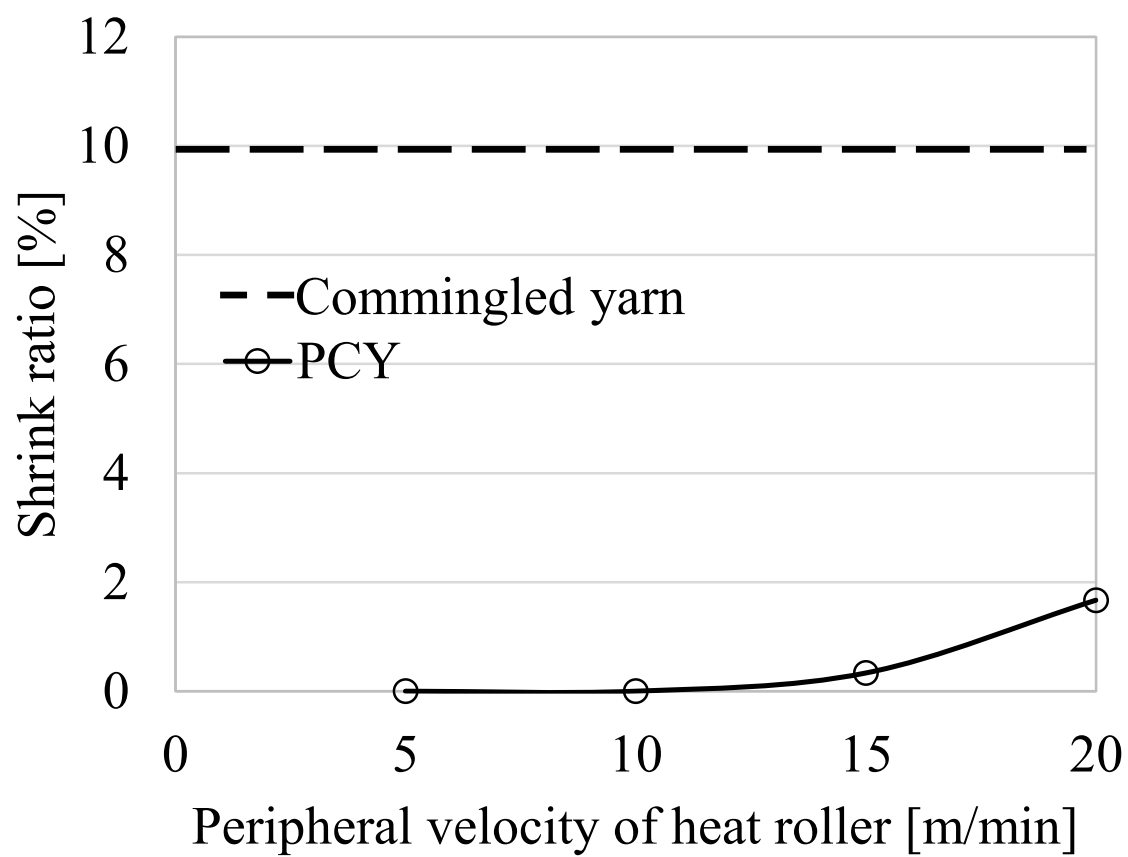
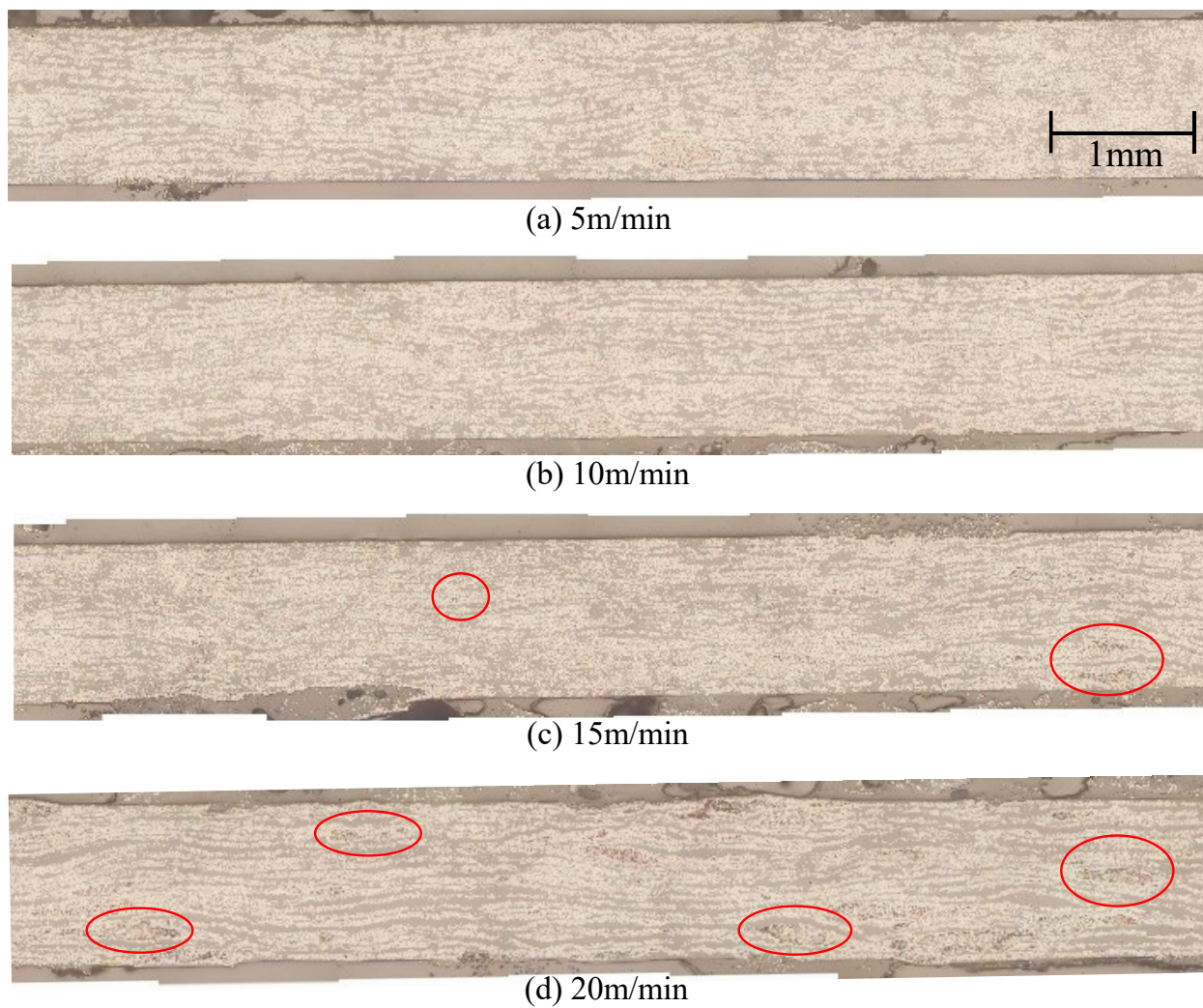


Fig. 3-13 Relationship between shrink ratio and peripheral velocity of heat roller.



Figs.3-14 Cross-sectional photograph of UD-materials.

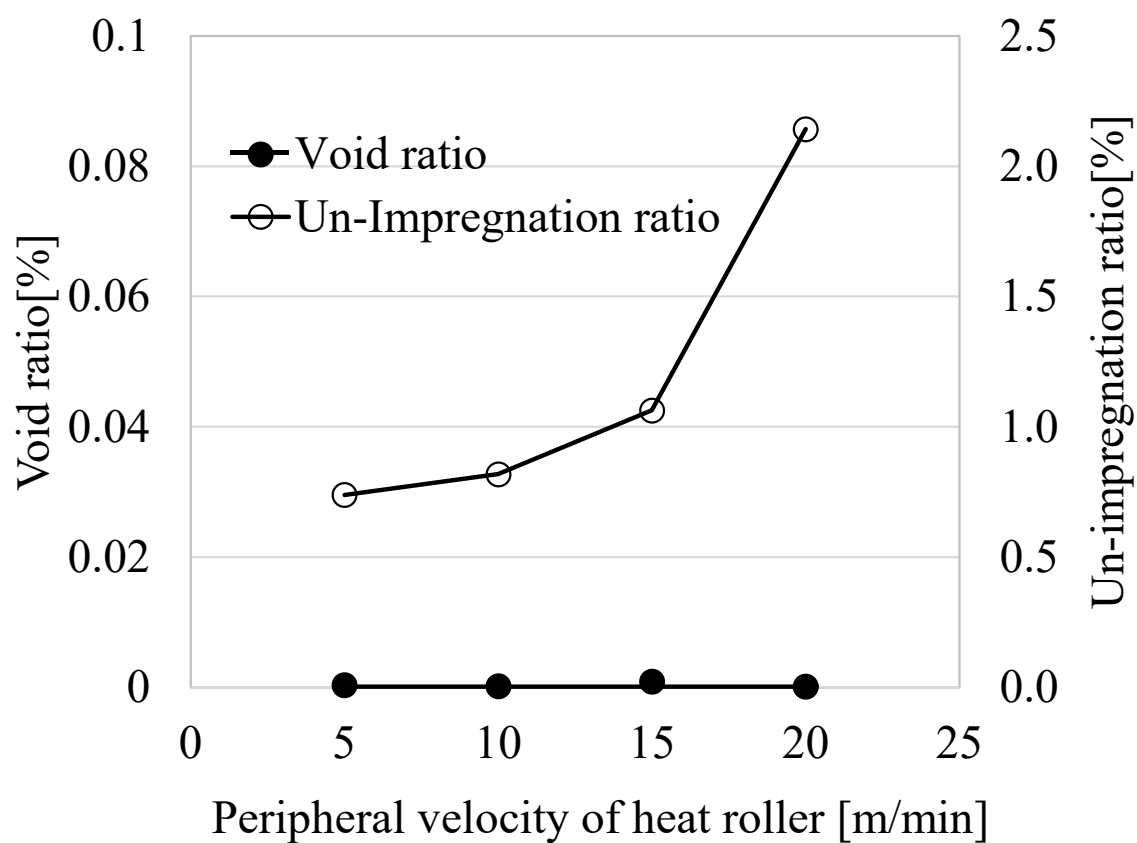


Fig. 3-15 Relationship between void ratio, un-impregnation ratio and peripheral velocity of heat roller.

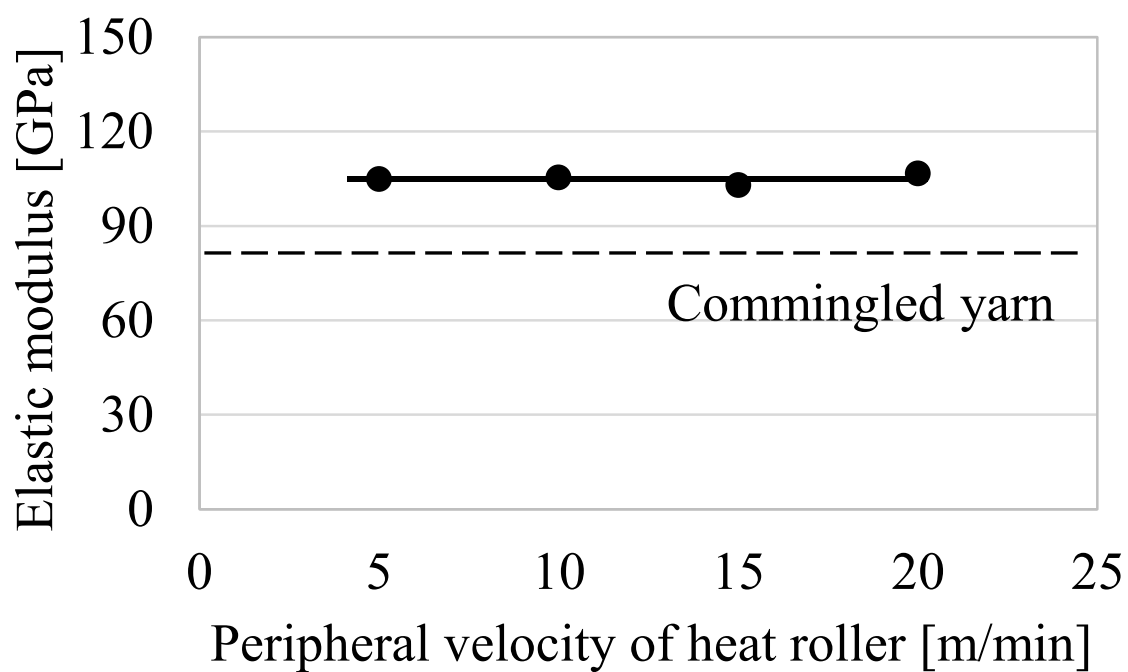


Fig. 3-16 Relationship between Elastic modulus and peripheral velocity of heat roller.

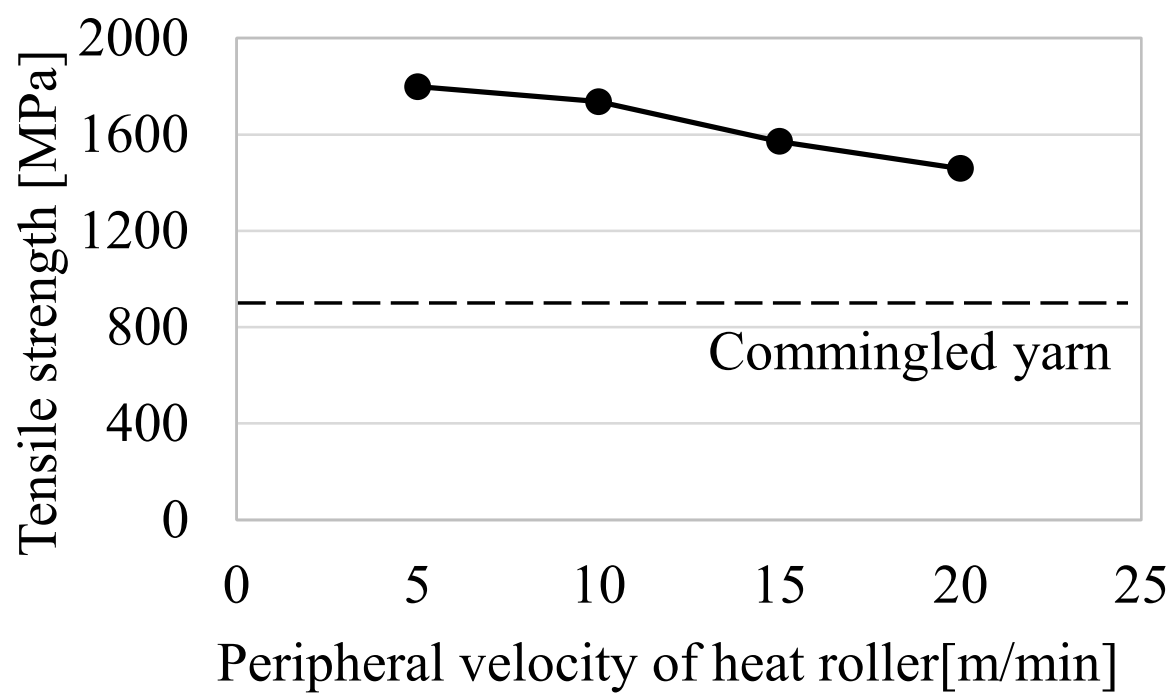


Fig. 3-17 Relationship between tensile strength and peripheral velocity of heat roller.

第 3 章 混織糸の含浸特性およびテキスタイル加工性を両立させる半含浸化の検討

Table 3-2 Process conditions of intermediate materials and various properties.

	5m/min	10m/min	15m/min	20m/min	Commingled yarn
Textile processability	Bad	Great	Great	Great	Excellent
Heat shrinkage	Excellent	Excellent	Great	Good	Bad
Impregnation property	Excellent	Excellent	Great	Good	Bad
Tensile strength	Excellent	Excellent	Great	Good	Bad

Table 3-3 Fabrication condition of each PCY.

Roller temperature (Upper heater / Lower heater)	Roller velocity
170°C (170°C / 180°C)	5, 6, 7 m/min
180°C (180°C / 185°C)	6, 7, 8 m/min
190°C (190°C / 190°C)	10, 15, 20 m/min

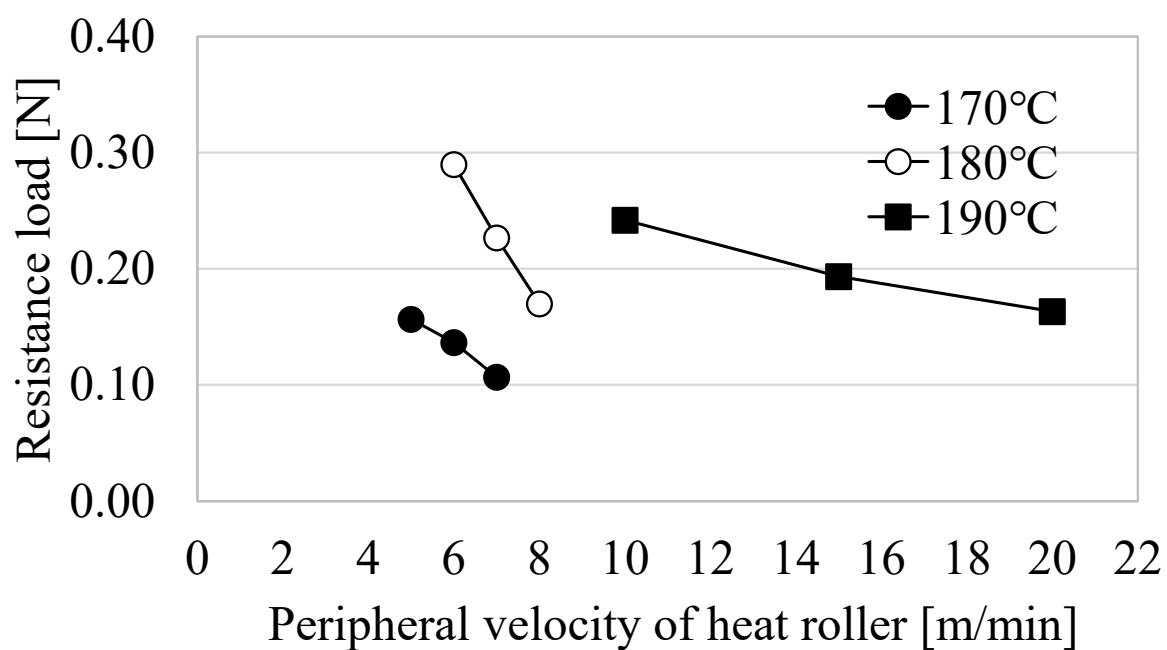


Fig. 3-18 Relationship between resistance load and peripheral velocity of heat roller.

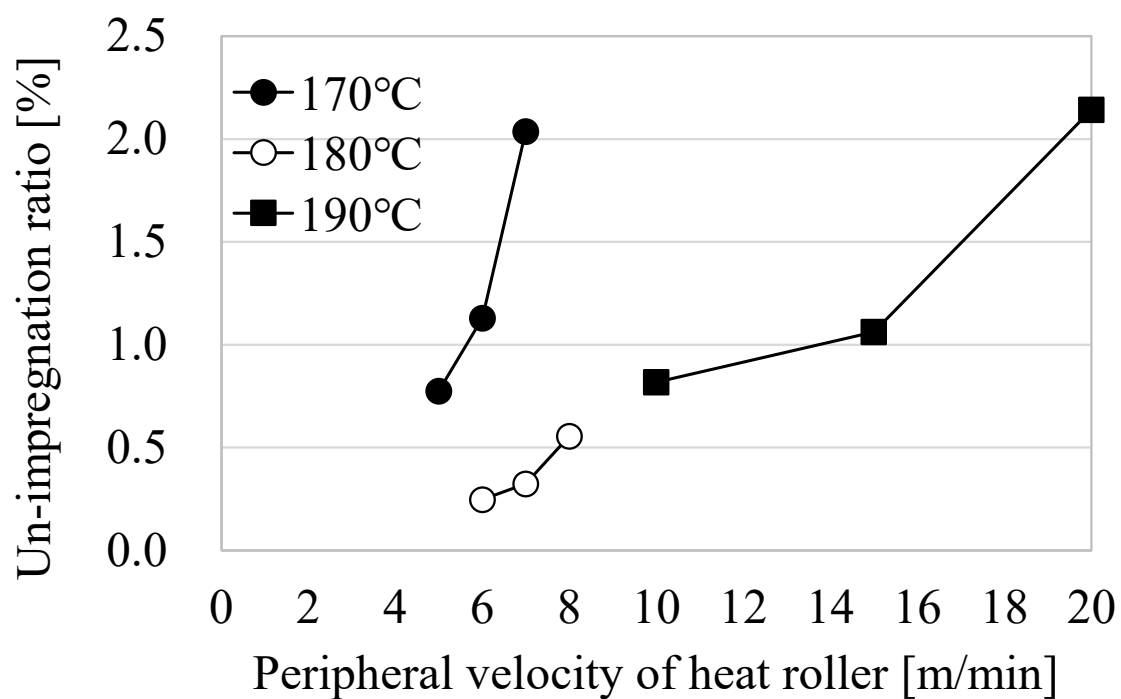


Fig. 3-19 Relationship between un-impregnation ratio and peripheral velocity of heat roller.

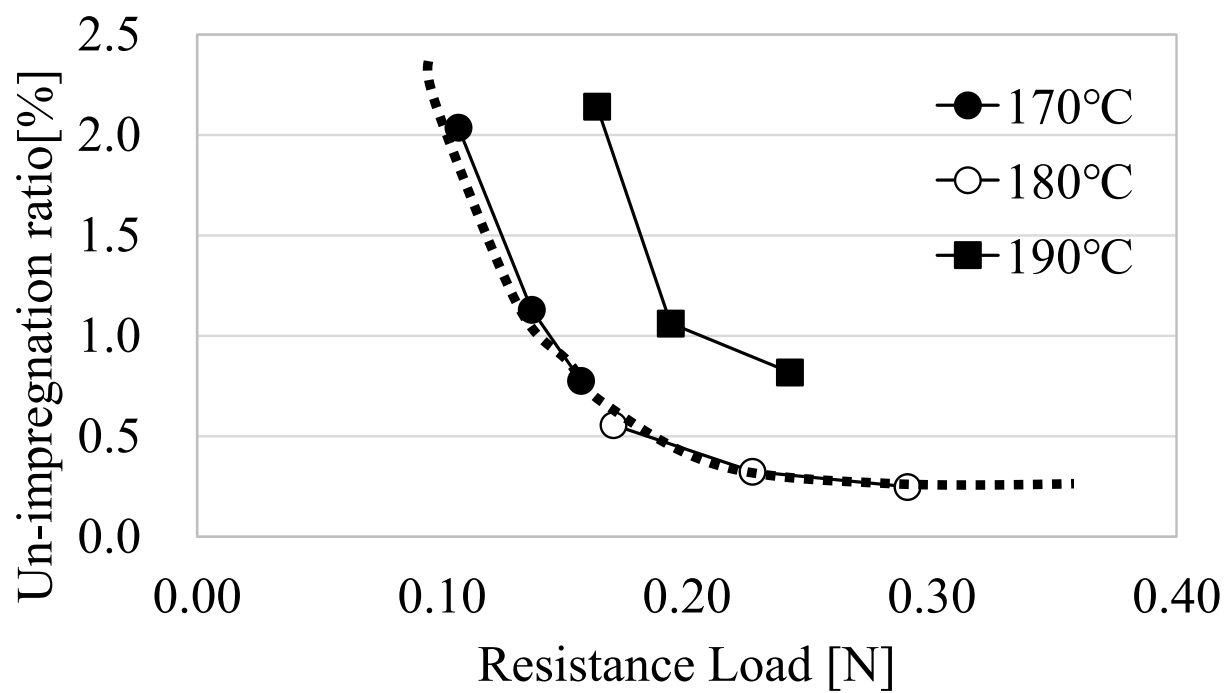


Fig. 3-20 Relationship between un-impregnation ratio and resistance load.

第3章 混繊維糸の含浸特性およびテキスタイル加工性を両立させる半含浸化の検討

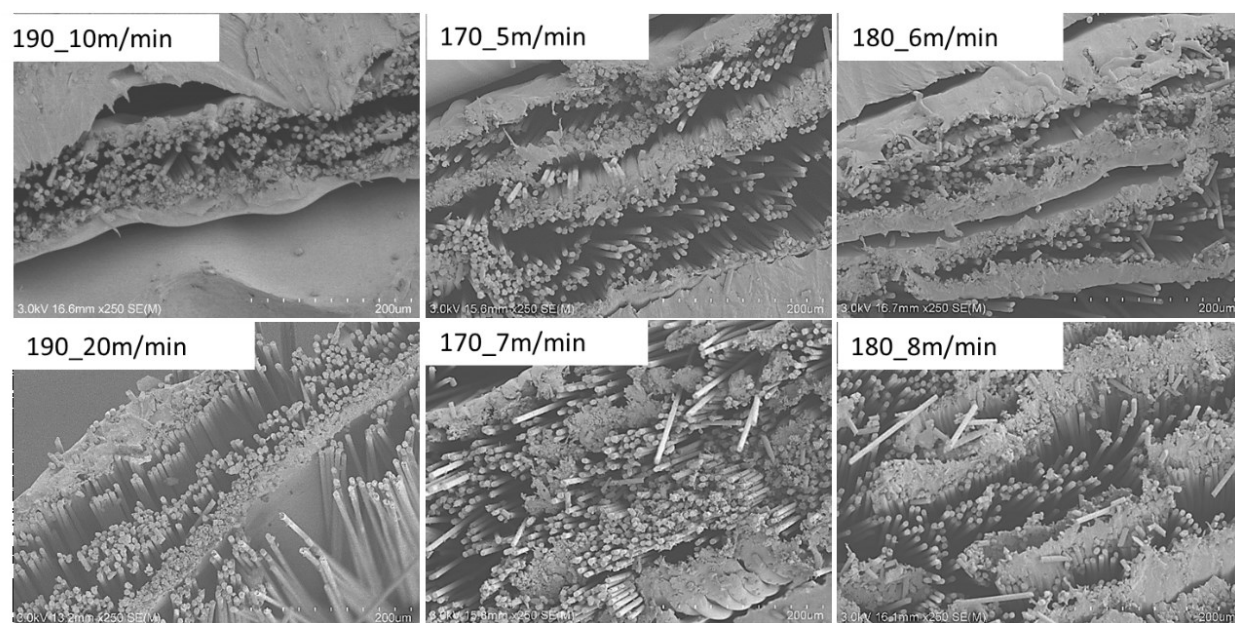


Fig. 3-21 Cross-sectional SEM observation of each PCY.

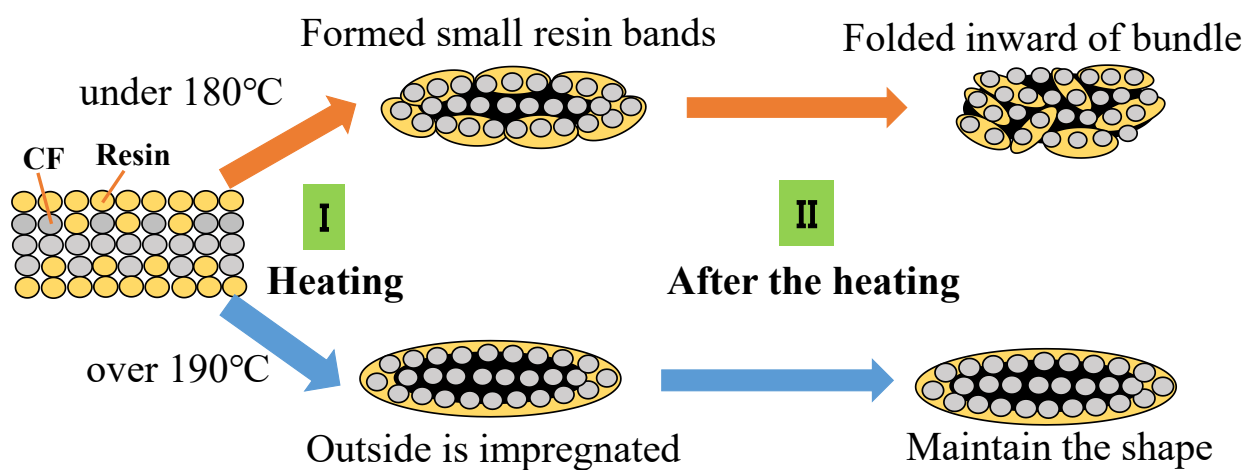


Fig. 3-22 Schematic diagram of structural form in each PCY.

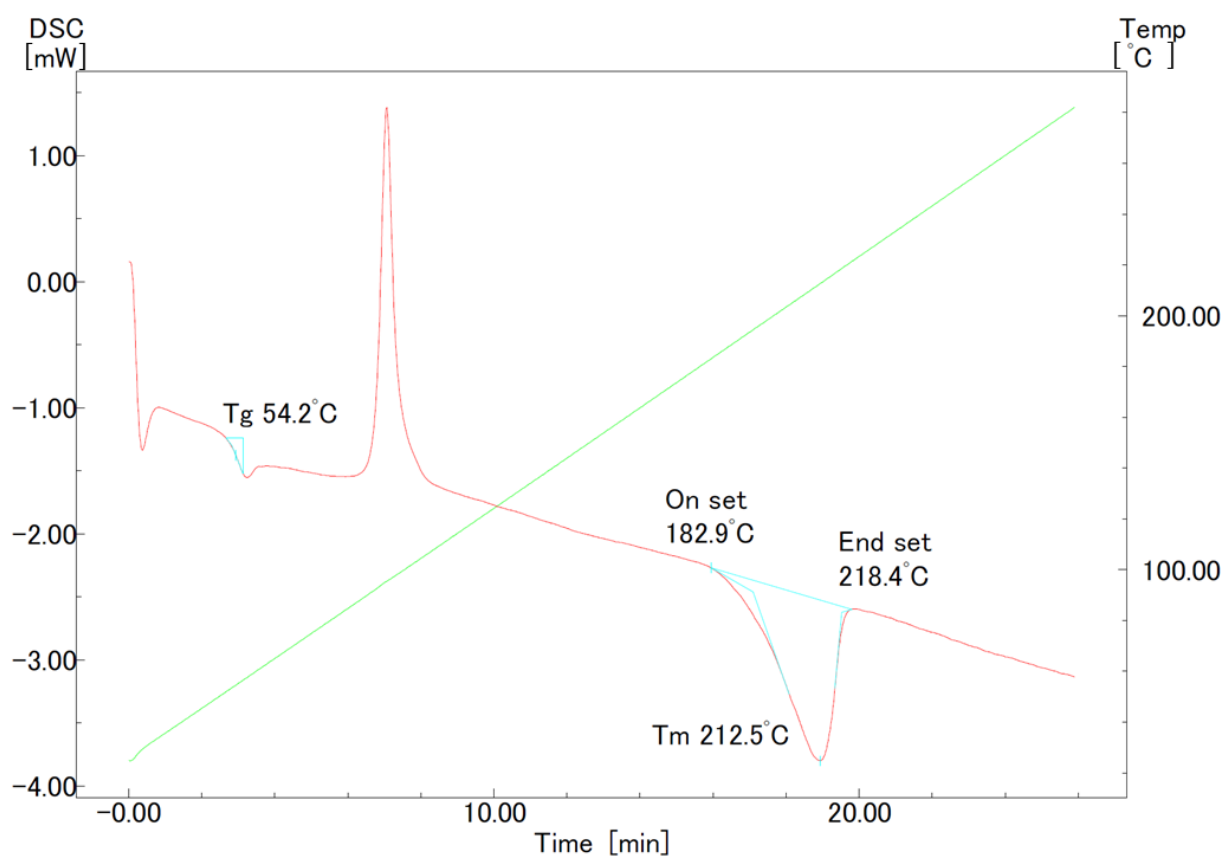


Fig. 3-23 DSC measurement result of matrix resin.

第4章 混繊維糸および半含浸混繊維糸の材料形態の違いが含浸プロセスへ及ぼす影響

4.1 緒言

第3章ではテキスタイル加工性と含浸特性を兼ね備え、成形時の熱収縮を抑制した繊維状中間材料の製造のための指針を得ることができた。第3章では、繊維配向乱れの抑制のために、成形時の熱収縮を抑制した中間材料の検討を実施したが、緒論で述べた通り、開繊工程では開繊時に繊維損傷を伴う。このことを考慮すると、成形品の強度発現は未含浸率や繊維配向のみならず、中間材料作製時の繊維損傷等の影響も考慮する必要があると考えられる。第3章までには成形品の力学的特性を向上させるためには、中間材料の含浸特性を向上させ成形品の未含浸領域を減少させることや、開繊混繊維糸を加熱させることで熱収縮を抑制して成形時の配向乱れを抑制することが、成形品の強度を発現させるために有効であることを明らかにしてきた。しかしながら、開繊混繊維糸およびPCYの繊維損傷については検討していない。そのため、開繊混繊維糸およびPCY共に繊維損傷を加味した理論強度に対する強度発現度合を評価すべきであると考えた。

そこで本章では中間材料の形態の違いが成形品の強度発現におよぼす影響を明らかにすることを目的とした。そのために開繊混繊維糸、PCYおよび含浸テープの3種類の異なる中間材料を使用した。また本章では結晶性樹脂と比較すると、明確な融点が存在せず、ガラス転移温度より高い温度領域において温度上昇に対して緩やかに粘度が低下する非晶性樹脂を母材樹脂とすることで、母材樹脂の結晶化による急激な粘度変化が含浸状態におよぼす影響を排除することを試みた。これら3種類の中間材料を用いて、プレス成形における成形条件を変更して一方向材を作製し、断面観察によって含浸状態、引張試験によって引張特性を評価した。引張試験によって得られた引張特性を、繊維束の破壊を考慮した理論式より得られた理論値との比較をおこなった。さらに成形品断面内の繊維分散状態を評価し、繊維の分散状態が成形品強度へおよぼす影響の検討をおこなった。

4.2 材料および成形方法

本研究では強化繊維として炭素繊維（TR50S-12K，三菱ケミカル株式会社製），樹脂繊維としてポリカーボネート樹脂（S3000，三菱瓦斯化学株式会社製）から構成された開繊維混繊維（Fig. 4-1）および PCY（Fig. 4-2）と，強化繊維として炭素繊維（HTS40-24k，帝人株式会社製），樹脂としてポリカーボネート樹脂（ノバレックス 7022，三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社製）から構成された含浸テープ（Fig. 4-3）を中間材料として使用した．含浸テープは強化繊維束を開繊維し，強化繊維束の上下面から樹脂フィルムを含浸させる手法を用いて製造されたものを用いた．

これらの中間材料を用いて，中間材料の形態の違いが含浸特性および力学的特性に及ぼす影響を評価するために，加熱圧縮成形機を用いて一方向材料を作製した．使用した加熱圧縮成形機（株式会社佐藤鉄工所製）を Fig. 4-4 に示す．上下のプレス面には電熱ヒータが組み込まれており，プレス面の温度制御が可能である．また，加圧機構は油圧シリンダによってプレス面が稼動することで加圧を行う．

本研究では長さ 200 mm，幅 20 mm の成形品を作製するために，Fig. 4-5 に示すような 2 本同時成形用金型を用いた．成形品の厚さが約 1 mm となるように，各種中間材料の繊維体積含有率および材料寸法から使用する中間材料の本数を決定した．開繊維混繊維と PCY は Fig. 4-6 に示すような金属フレームに引き揃えながら一方向に 10 回巻き取り，加熱圧縮成形をおこなった．含浸テープは一方向に 24 本引き揃えたものを，予め設定温度に加熱された金型に設置し，加熱圧縮成形をおこなった．

成形温度に設定した加熱圧縮成形機で金型を成形温度まで昇温した後，成形用材料を設置する．これを所定の成形圧力で加圧する．所定の成形時間経過後，加熱を停止し装置内にて水道水を循環させることで冷却をおこなった．Table 4-1 に成形条件を示す．成形温度を 290℃，成形圧力を 1 MPa とした．成形時間は 1 min，3 min，5 min と変化させて成形をおこなった．ここで成形時間とは加圧してから，冷却を開始するまでの時間で

ある。また、成形品の離型性を向上させるため、成形材料を厚さ 20 μm のステンレスフィルムを離型箔として用いた。さらに、金型およびステンレスフィルムに離型剤 (FREKOTE 700NC HENKEL 製) を塗布した。

4.3 実験方法

4.3.1 未含浸率測定

3 種の間接材料を用いた成形品の含浸状態を明らかにするために、成形品長手方向に対して中央部を垂直に切断し断面観察をおこなった。切断した断面が下になるようにエポマウント樹脂 (リファインテック社製) で包埋した。卓上試料研磨機 (IM-P2, IMT 社製) を用いて断面を研磨した後、倒立金属顕微鏡 (GX41, オリンパス社製) を用いて断面観察をおこなった。成形品の断面写真の一例とその模式図を Fig. 4-7 に示す。写真を基に炭素繊維領域、樹脂領域、空隙領域を模式的に表したものが Fig. 4-7 の右側の模式図であり、模式図において白色領域が炭素繊維、灰色領域が樹脂の溶融によって形成された樹脂領域である。繊維束 (赤線で囲まれた部分) の内部に存在する黒色領域は、樹脂に置換されなかった空隙であり、未含浸領域と定義し、未含浸領域の断面積を繊維束断面積で除した値を未含浸率とした。また、繊維束外に存在する黒色領域は樹脂のみの領域内の空隙であり、ボイド領域と定義した。ボイド領域が静的引張特性におよぼす影響は極めて小さいと考えられるため、本章においてはボイド領域を考慮せずに評価をおこなった。

未含浸領域の定義をもとに、得られた断面写真を二値化し、未含浸率を、画像解析ソフト ImageJ を用いて測定した。断面写真の二値化の一例を Fig. 4-8 に示す。図中の赤色部分が未含浸領域である。この未含浸率を成形品の各断面写真において測定をおこなった。

4.3.2 引張試験

作製条件の異なる PCY を用いて成形した一方向材に対して、引張試験を実施した。引張試験にはインストロン型万能試験機(Model 5969 INSTRON 製)を使用し、試験片長さ 200 mm, 試験片幅 20 mm, 標点間距離 100 mm, 試験速度 1 mm/min とした。

4.3.3 理論式との比較

断面観察および引張試験の結果より、未含浸率のほかに引張強度に影響を与える要因について検討するため、引張試験で得られた応力-ひずみ線図と解析により求めた応力-ひずみ線図を同定し比較した。ここで、複合材料における応力-ひずみ線図は繊維束の破壊プロセスを考慮した以下の式 (4-1) により求めた。その後各ひずみ ε における応力 σ を算出した。

$$\sigma = E_f \cdot \varepsilon \cdot V_f \left\{ 1 - \frac{1}{2} \left(\frac{E_f \cdot \varepsilon}{\sigma_c} \right)^{m+1} \right\} \quad (\text{Eq.4-1})$$

$$\sigma_c = \left(\frac{\sigma_0^m \cdot \tau \cdot L_0}{R_f} \right)^{1/m+1}$$

ここで、 R_f : 繊維径, τ : 界面せん断強度, σ_0 : 代表繊維強度, L_0 : ゲージ長さ, m : ワイブル係数, V_f : 繊維体積含有率である。繊維の弾性率は、引張試験で得られた応力-ひずみ線図と解析により求めた応力-ひずみ線図における初期の弾性域が一致するように値を同定した。また、繊維体積含有率は試験片の断面写真から、画像解析ソフト ImageJ を用いて測定した。本研究ではワイブル係数を引張試験により得られた応力-ひずみ線図に近似できる値に絞り込んだ後、代表繊維強度を変化させ引張試験で得られた応力-ひずみ線図との比較をおこなった。

4.4 実験結果および考察

4.4.1 未含浸率

Fig. 4-9, 4-10, 4-11 に断面観察によって得られた各成形品の断面写真を示す. Fig. 4-9 に開繊混繊維糸, Fig. 4-10 に PCY, Fig. 4-11 に含浸テープを中間材料とした成形品の断面写真を示す. 断面写真より, 開繊混繊維糸では樹脂リッチ部が見られ, 含浸テープではボイドが見られた. Fig. 4-12 に未含浸率と保圧時間の関係を示す. 保圧時間 1 min において, 開繊混繊維糸を用いた成形品では未含浸率は約 0.5%, PCY を用いた場合には約 0.3%, 含浸テープでは 0.1%未満になっていることがわかる. これは各種中間材料における初期の含浸状態の違いによるものであると考えられる. また, 保圧時間が 3 min, 5 min の場合では, いずれの成形品についても未含浸率は非常に低い値であることがわかった.

4.4.2 引張試験結果

Fig. 4-13, 4-14, 4-15 に引張試験から得られた応力-ひずみ線図を示す. Fig. 4-13 に保圧時間 1 min, Fig. 4-14 に保圧時間 3 min, Fig. 4-15 に保圧時間 5 min における各種中間材料を用いた一方向成形品の引張試験より得られた応力-ひずみ線図を示す. 開繊混繊維糸の弾性率は保圧時間 1 min, 3 min, 5 min でそれぞれ 99.0 GPa, 98.9 GPa, 102.9 GPa であることがわかった. PCY の弾性率はそれぞれ 102.2 GPa, 103.9 GPa, 102.6 GPa であることがわかった. 含浸テープの弾性率は保圧時間 1 min において 95.1 GPa であることがわかった. 一方で開繊混繊維糸の引張強度は保圧時間 1 min, 3 min, 5 min でそれぞれ 1414 MPa, 1527 MPa, 1745 MPa であることがわかった. PCY の引張強度はそれぞれ 1638 MPa, 1826 MPa, 1822 MPa であることがわかった. 含浸テープの引張強度は保圧時間 1 min において 1639 MPa であることがわかった. また, 引張強度と保圧時間の関係を Fig. 4-16 に示す. この結果より, 開繊混繊維糸は保圧時間が長くなるほど引張強度は増加した. 一方で, PCY では保圧時間 3 min まで引張強度は増加し, 保圧時間 3 min 以上では変化が

ないことがわかった。

引張強度と未含浸率の関係を Fig4-17 に示す。Fig. 4-17 より、未含浸率が減少することで引張強度が高くなることがわかった。また、開繊混繊維糸では未含浸率の変化がないにもかかわらず、引張強度が増加することがわかった。しかし、未含浸率が 0.05% 付近の開繊混繊維糸の引張強度に着眼すると、未含浸率にほぼ差が無いにも関わらず引張強度に差が生じることがわかった。

4.4.3 理論式との比較

一方向材料の未含浸率が同等であった、保圧時間が 3 min の開繊混繊維糸および PCY、保圧時間が 1 min の含浸テープの応力-ひずみ線図と解析により求めた応力-ひずみ線図の比較結果を、それぞれ Fig. 4-18, Fig. 4-19, Fig. 4-20 に示す。今回解析により応力-ひずみ線図を求める際、ワイブル係数が 8 の時に最もよく近似できたので 8 で固定した。また、代表繊維強度については、代表繊維強度が高いほど強化繊維本来の強度を発現できていると考えることができ、カタログ値では 4900 MPa となっている。これを踏まえて Fig. 4-18, Fig. 4-19, Fig. 4-20 より同定した代表繊維強度は、開繊混繊維糸では $\sigma_0 = 1100$ MPa, PCY では $\sigma_0 = 1700$ MPa, 含浸テープでは $\sigma_0 = 1500$ MPa となった。各中間材料の代表繊維強度がカタログ値よりも低い値を示したのは、中間材料の製作過程で強化繊維が損傷したためだと考えられる。しかし、開繊混繊維糸と PCY は、繊維損傷にほぼ影響しないと考えられる加熱工程以外が同じ製作工程にもかかわらず、 σ_0 の値に差が生じた。この結果より、製作工程以外にも σ_0 の値に影響を与える要因があることが示唆された。

そこで製作工程が加熱工程以外同一である、開繊混繊維糸、PCY を中間材料として用いた、成形品の断面における強化繊維の分散について定量的に評価することを試みた。そのために断面の幅方向の繊維体積含有率 V_f の分布を Fig. 4-21 に示す方法で評価をおこなった。測定する領域は成形金型に起因する成形ムラ等の影響を除外するために、成形

品の両端より 2 mm, 上下面より 0.1 mm の領域を排除した. 任意の幅方向の位置 W を中心とした幅 1 mm の範囲の繊維体積含有率 $V_f(W)$ を左端から 1pixel ごとに測定した. $V_f(W)$ は各保圧時間での開繊維混繊維, PCY を用いた成形品断面において, 炭素繊維と母材樹脂の間に二値化をおこなうことで測定した. Fig. 4-22 に開繊維混繊維の $V_f(W)$ の測定結果, Fig. 4-23 に PCY の $V_f(W)$ の測定結果を示す. いずれのグラフも全体的に W の増加に伴って緩やかに低下した. これは成形金型内における圧力分布差に起因するものであり, 全ての成形品に共通する事象であることから, ここでは考慮しないこととする. Fig. 4-22, Fig. 4-23 より全体の $V_f(W)$ の変動幅は開繊維混繊維を用いた成形品より PCY を用いた成形品の方が少ない様相が見て取れる. これは成形品断面内に樹脂リッチ領域が生じていることに起因すると考えられる.

Fig. 4-22, Fig. 4-23 より $V_f(W)$ の標準偏差および $V_f(W)$ の平均である成形品の炭素繊維体積含有率 V_f を算出した結果を Table 4-2 に示す. PCY を用いた成形品の方が開繊維混繊維を用いた成形品より低い標準偏差を示した. また, PCY, 開繊維混繊維の種類に関わらず保圧時間の増加に伴って, 標準偏差は減少する傾向を示した. 標準偏差の減少は成形品断面内の均一化, つまり繊維の分散が進むことによって生じる.

以上の結果より, 開繊維混繊維に比べて PCY は同一の成形条件で成形した際に強化繊維が分散しやすい中間材料であることが明らかとなった.

本解析では強化繊維が均一に分散していると仮定しているため, PCY と比較して強化繊維が十分に分散していない樹脂リッチ領域が残存する開繊維混繊維の σ_0 が見かけ上低い値を示したと考えられる. これは, 開繊維混繊維の保圧時間が 3 min から 5 min に増加する際に, 引張強度が向上した理由でもあると考えられる.

以上を踏まえると, 成形品の力学的特性は強化繊維の分散状態によって差が生じるため, 同一の含浸状態で, より繊維分散が良好であった PCY の方が開繊維混繊維よりも繊維強度が発現する中間材料であることが明らかとなった. しかし, 強化形態によっては開

混繊維でなければテキスタイル加工できないケースも存在するが、その際は含浸が完了するだけでなく十分に繊維の分散が進行する成形条件を用いることが力学的特性を発現させるために重要であることを明らかにした。

4.5 結言

本章では繊維状中間材料である開混繊維、PCY および含浸テープを用いて一方向材を作製し、中間材料の形態の違いが成形品の強度発現に及ぼす影響について検討をおこなった。引張試験より得られた引張特性と、繊維束の破壊を考慮した理論式より得られた理論値を比較した結果、開混繊維を用いた一方向材料よりも含浸テープおよびPCY を用いた一方向材料の方が同等の含浸状態にも関わらず高い力学的特性を示した。これらの差を検討すべく、加熱工程以外は同一の工程を経て製作される開混繊維とPCY を用いた一方向材料の成形品断面内の繊維体積含有率の分布を評価することで、強化繊維の分散状態を定量的に評価した。その結果、開混繊維とPCY では、PCY の方が強化繊維の分散がしやすい中間材料であることを明らかにし、分散状態が良好な中間材料が強化繊維強度を発現させやすいというメカニズムを明らかにした。

本章での検討の結果、同等の未含浸領域を有する成形品においても、繊維状中間材料を半含浸状態の中間材料にすることで繊維が分散しやすくなるため、より強化繊維の強度を発現させられることを示唆できた。

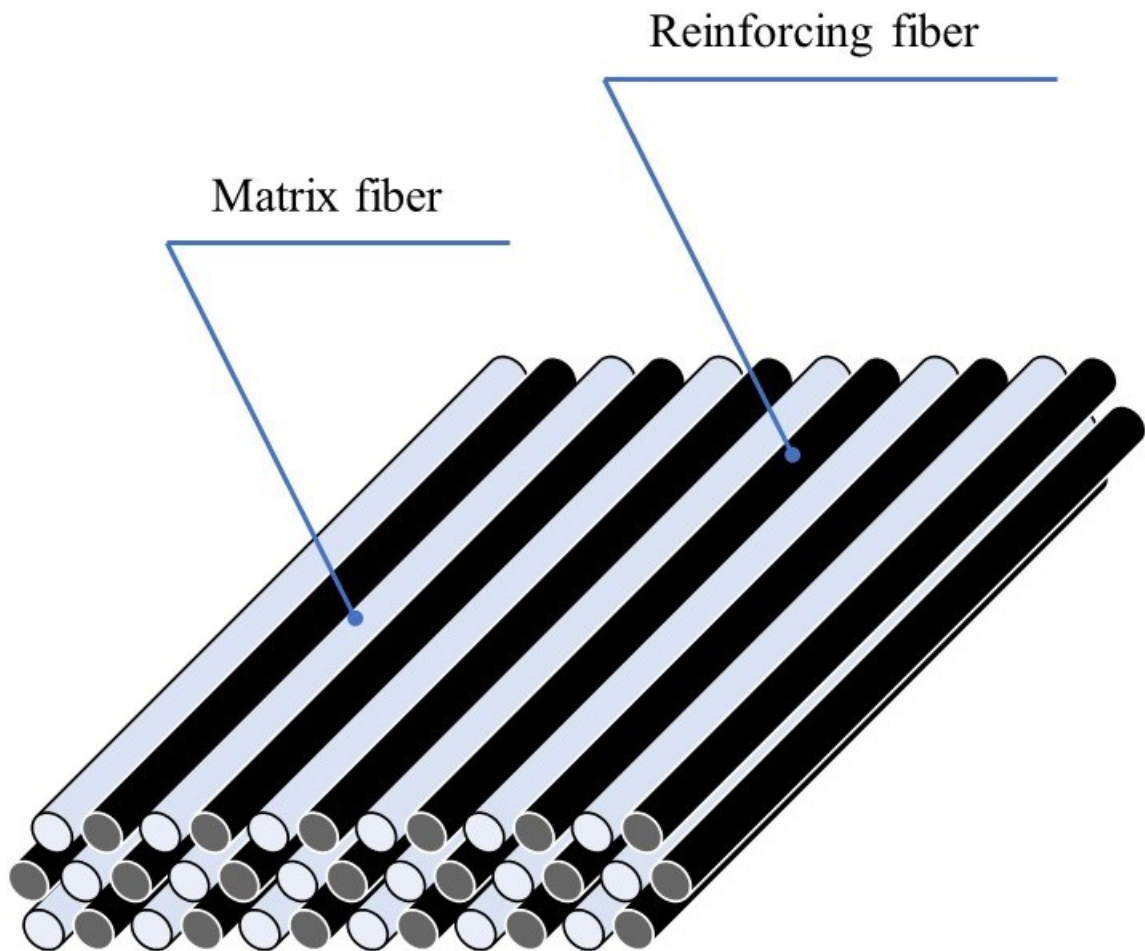


Fig. 4-1 Schematic of commingled yarn.

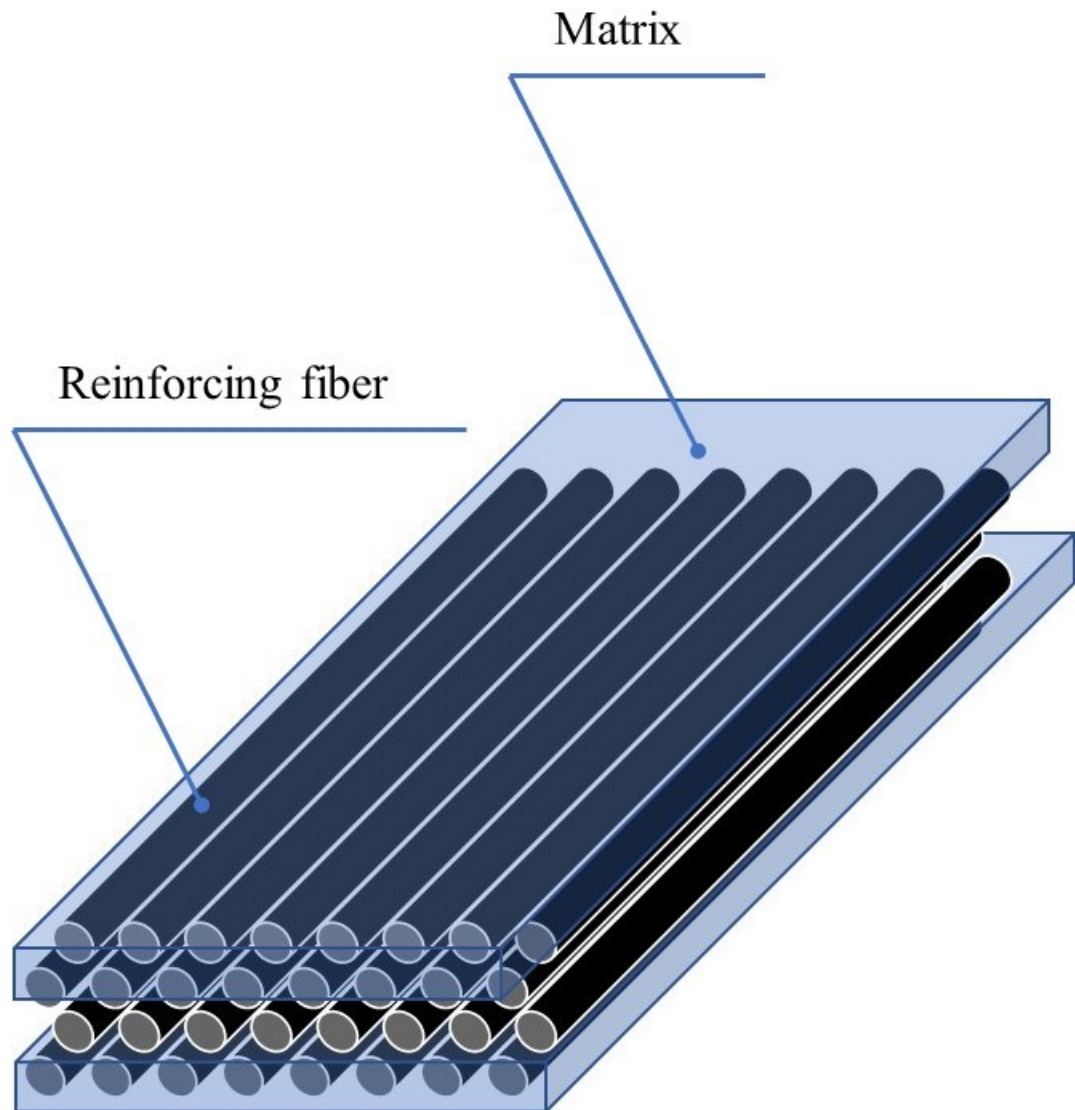


Fig. 4-2 Schematic of PCY.

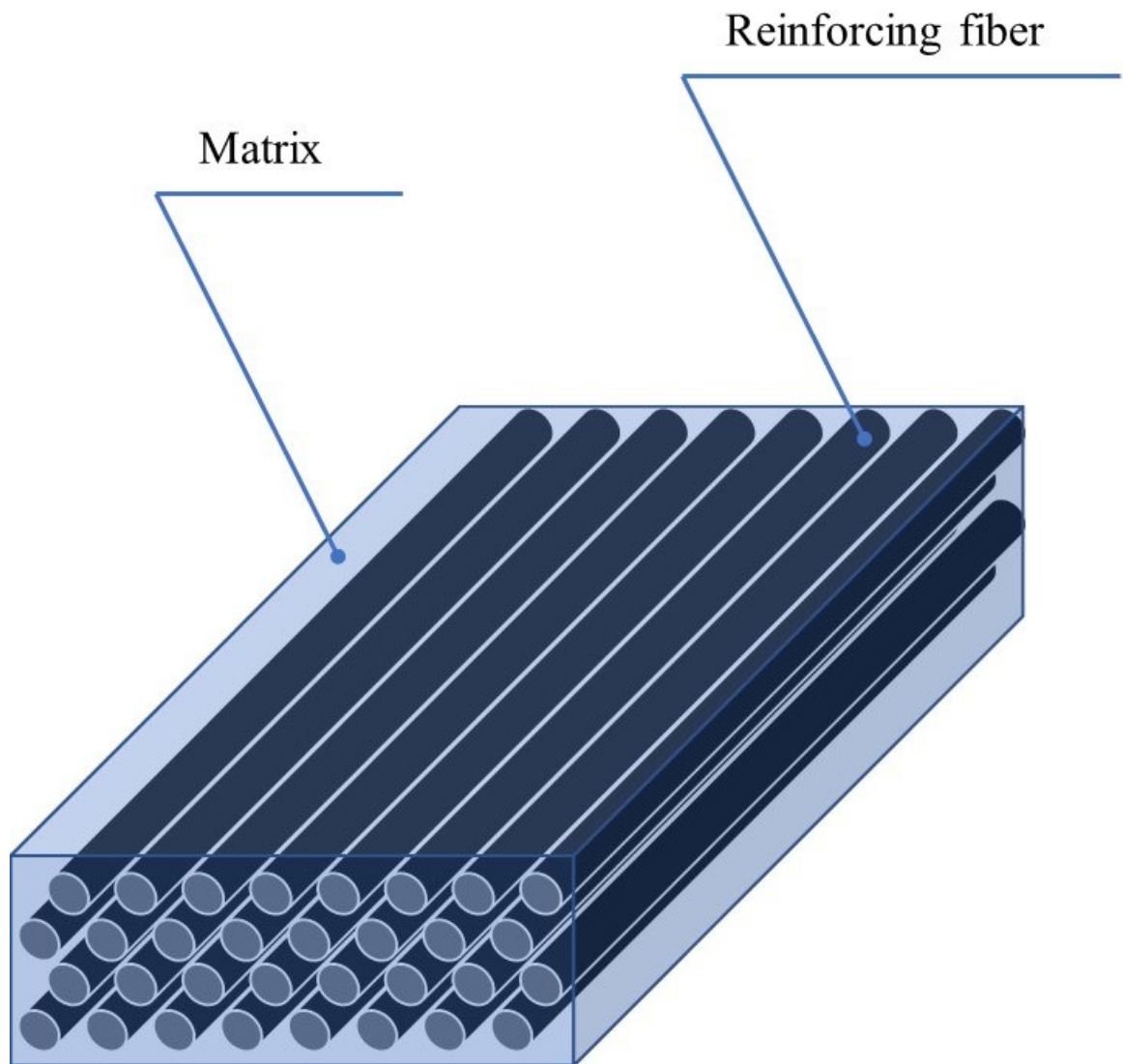


Fig. 4-3 Schematic of impregnated tape.

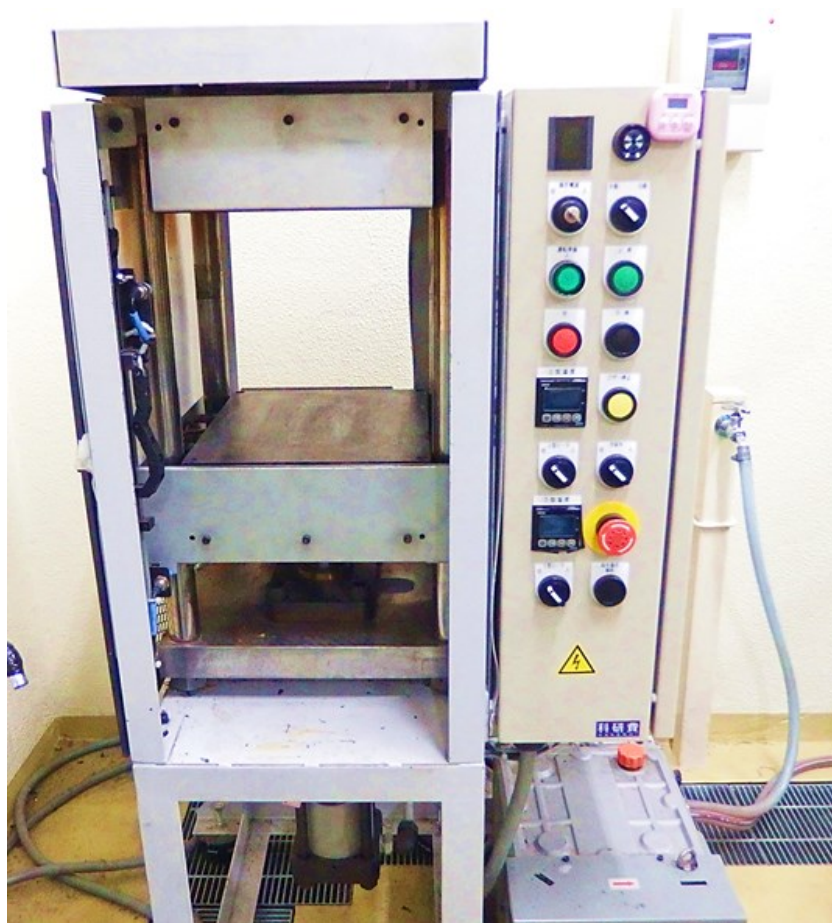


Fig. 4-4 Press molding machine.

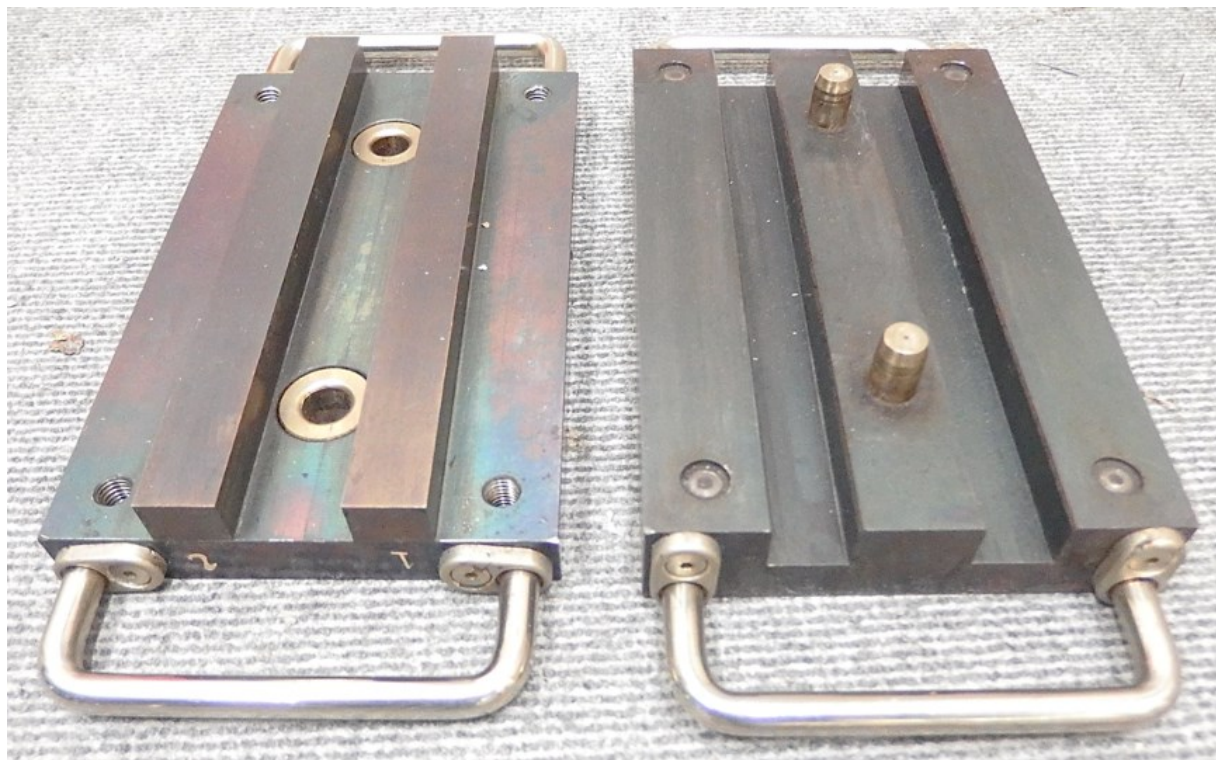


Fig. 4-5 Appearance of molding die.

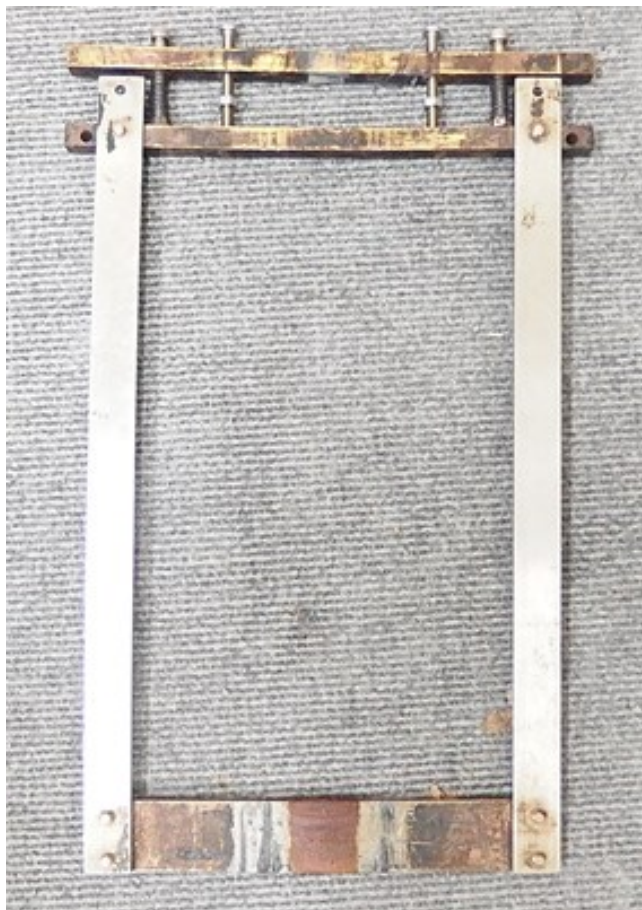


Fig. 4-6 Metal frame for molding.

Table 4-1 Molding conditions.

Molding temperture [°C]	Molding pressure [MPa]	Moldig time [min]
290	1	1
		3
		5

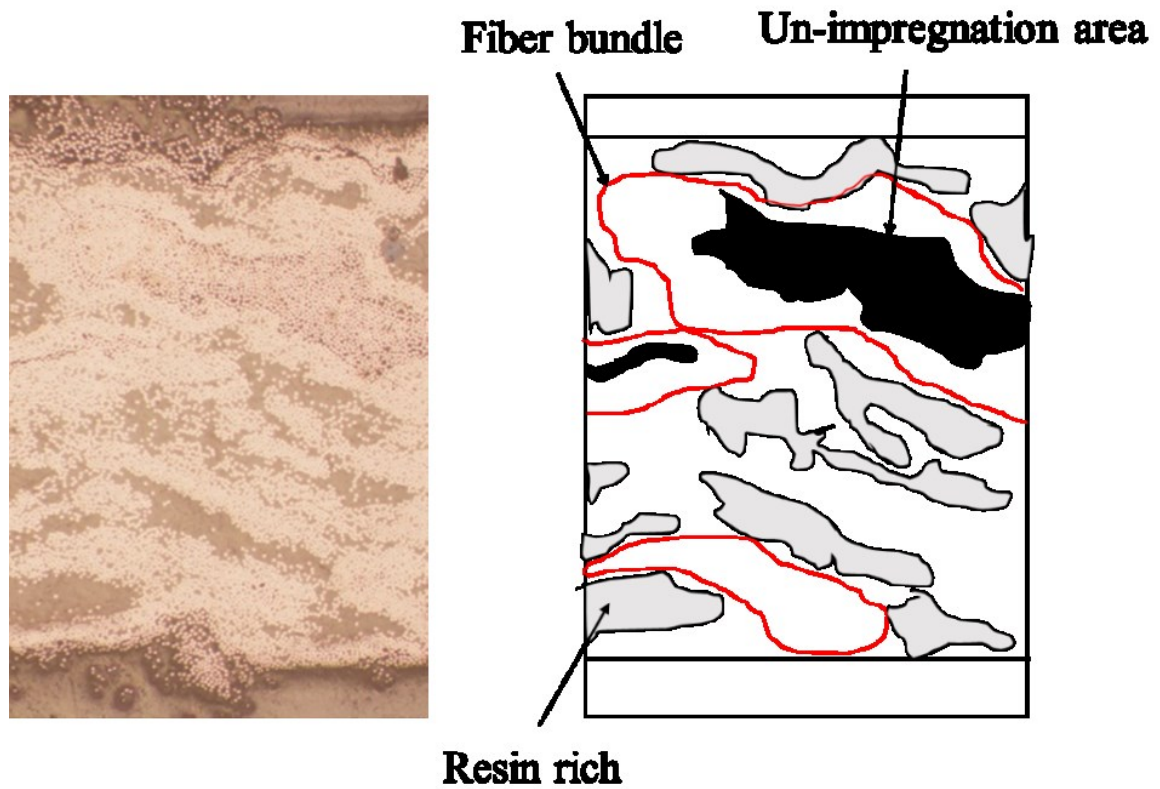


Fig. 4-7 Cross section of photograph and pattern diagram.

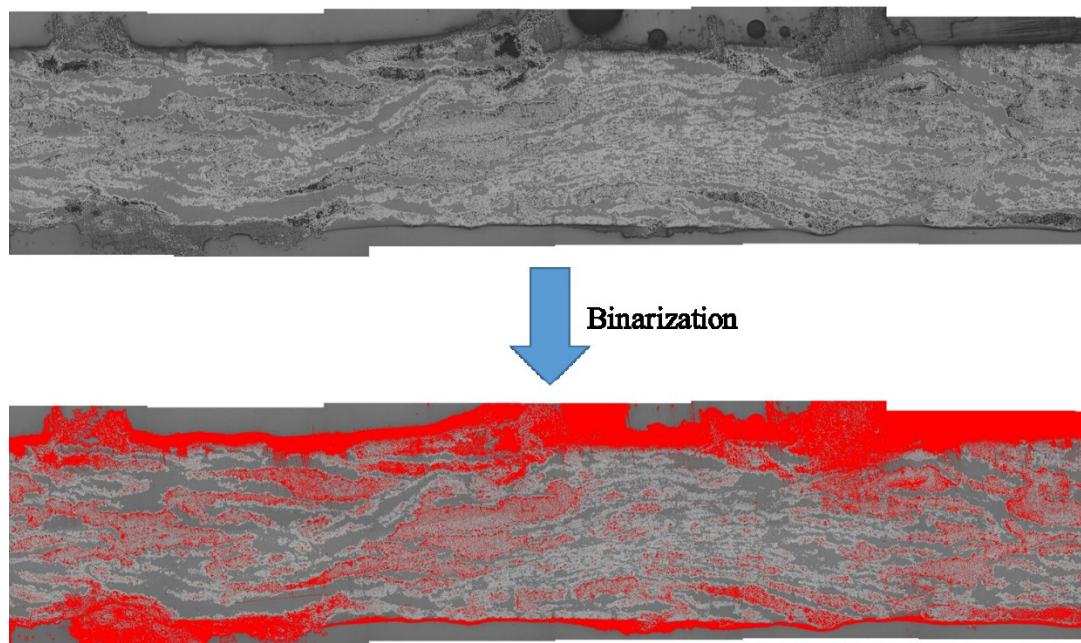


Fig. 4-8 Binarization from cross-section.



1min



3min



5min

Fig. 4-9 Cross-sections of UD composite made from commingled yarn.



1min



3min



5min

Fig. 4-10 Cross-sections of UD composite made from PCY.



1min

Fig. 4-11 Cross-sections of UD composite made from impregnated tape.

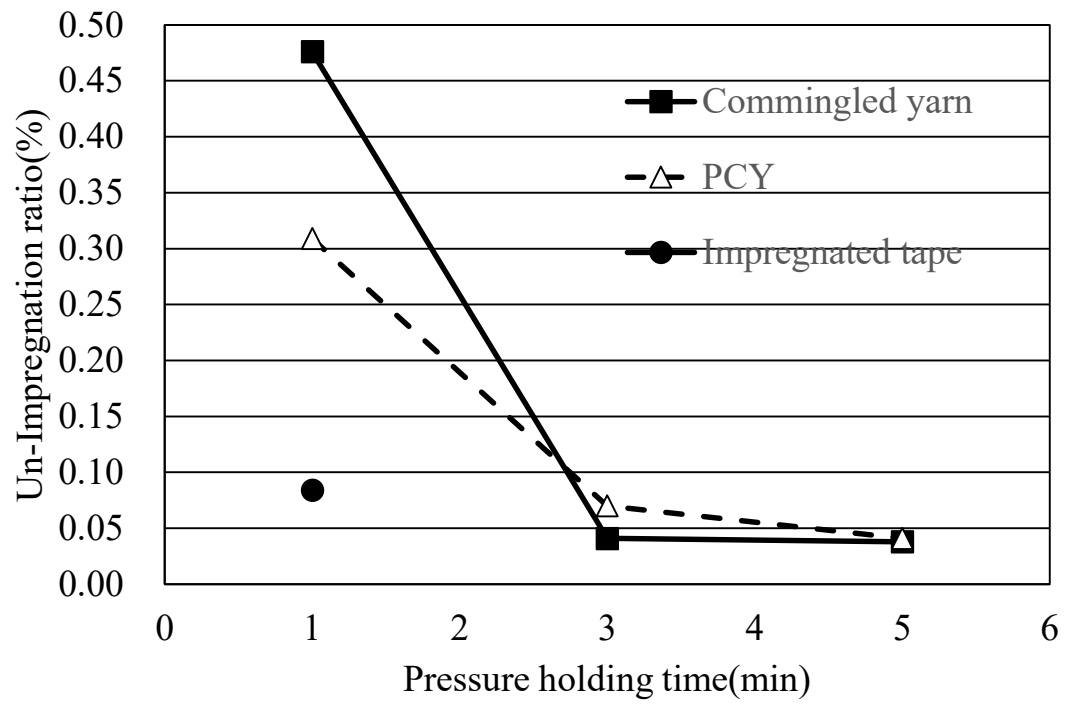


Fig. 4-12 Relationships between un-impregnation ratio and pressure holding time.

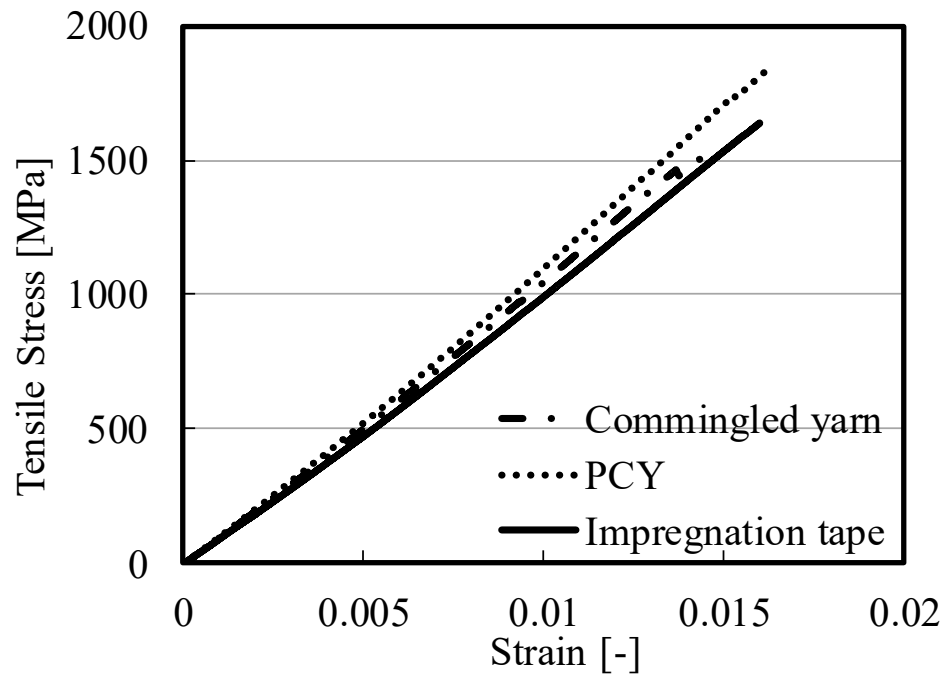


Fig. 4-13 Relationships between tensile stress and tensile strain
(Pressure holding time: 1 min).

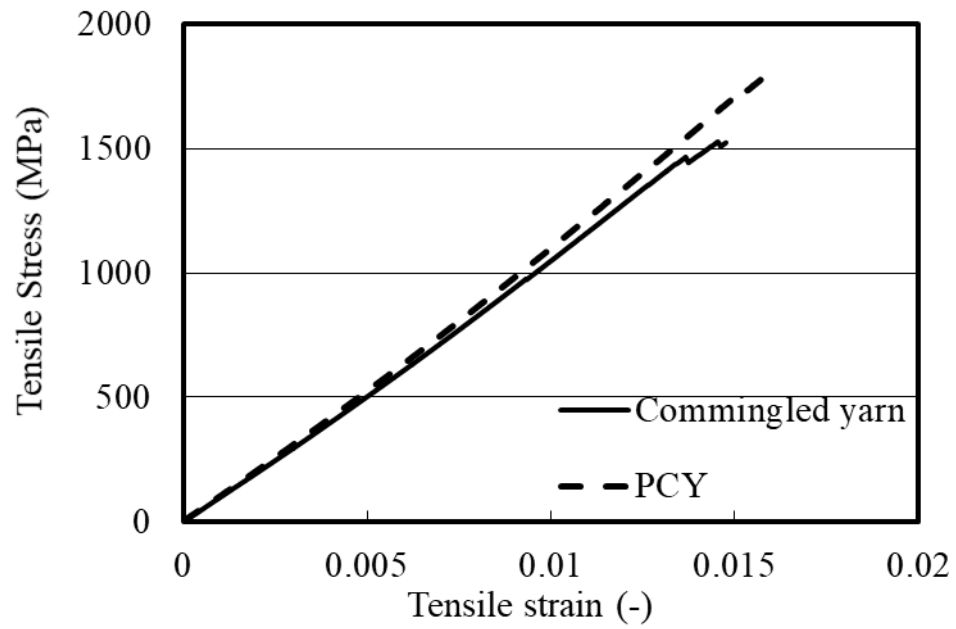


Fig. 4-14 Relationships between tensile stress and tensile strain
(Pressure holding time: 3 min).

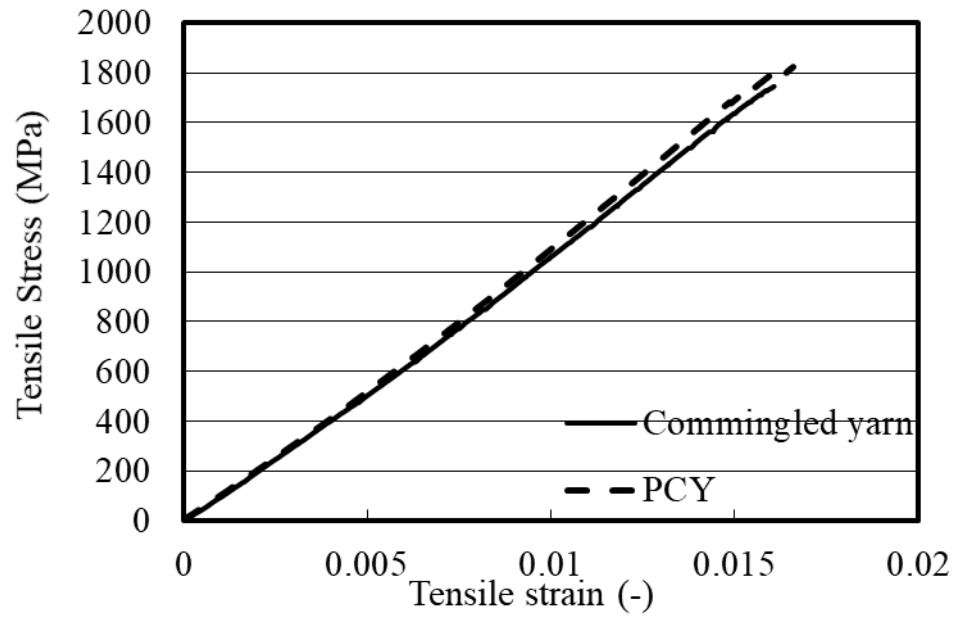


Fig. 4-15 Relationships between tensile stress and tensile strain
(Pressure holding time: 5 min).

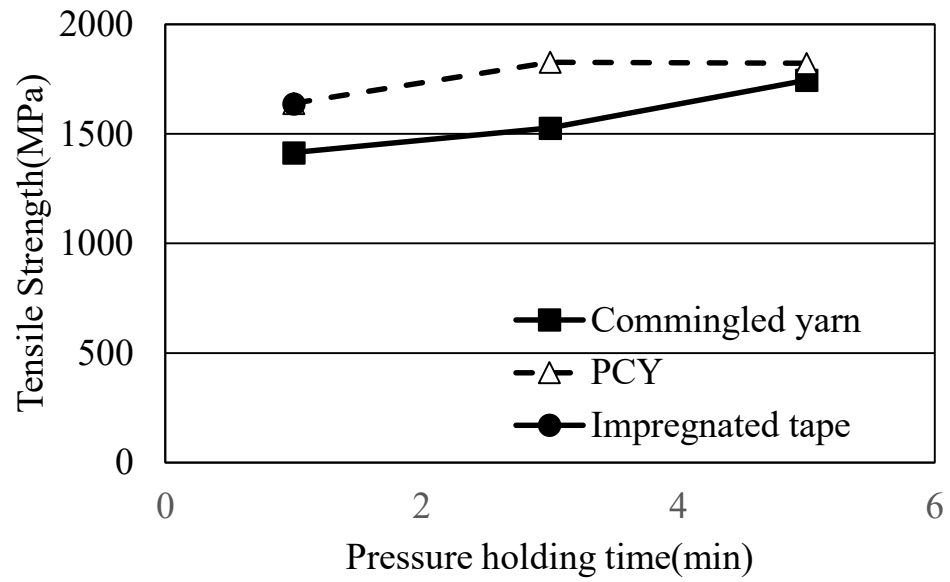


Fig. 4-16 Relationships between tensile strength pressure holding time.

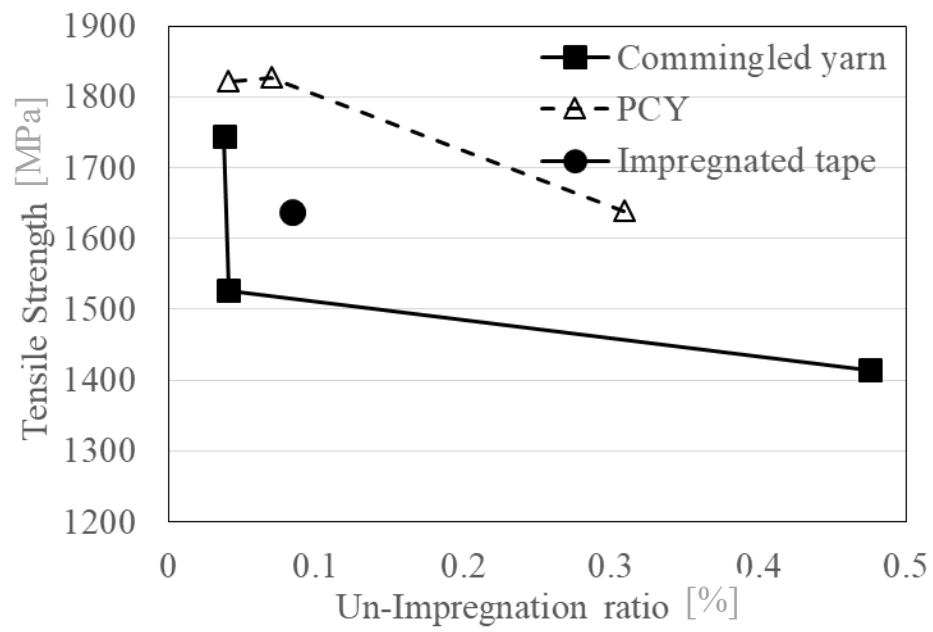


Fig. 4-17 Relationships between tensile strength un-impregnation ratio.

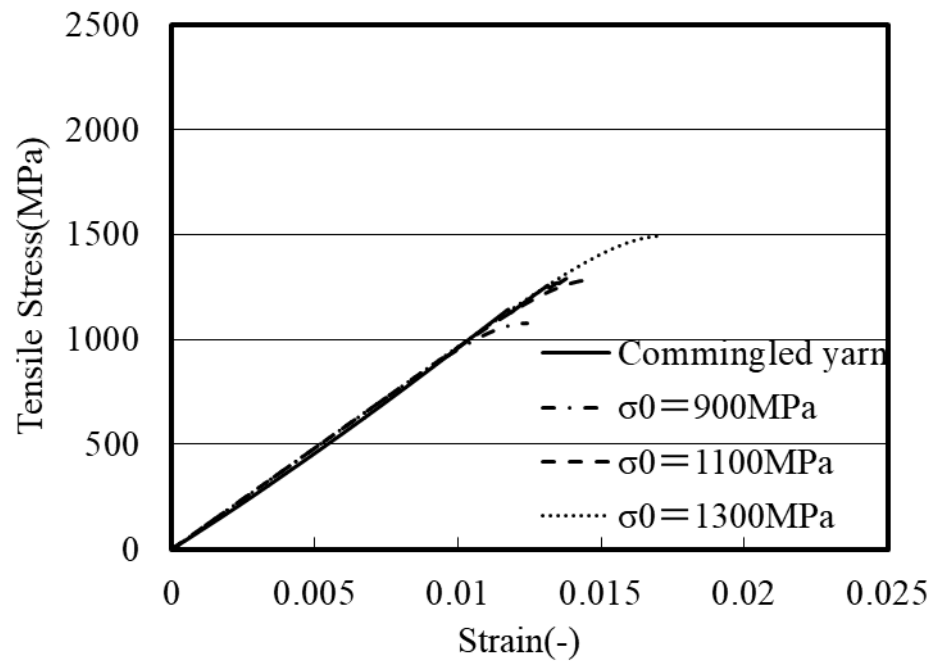


Fig. 4-18 Analytical stress-strain curve of UD composite made from commingled yarn.

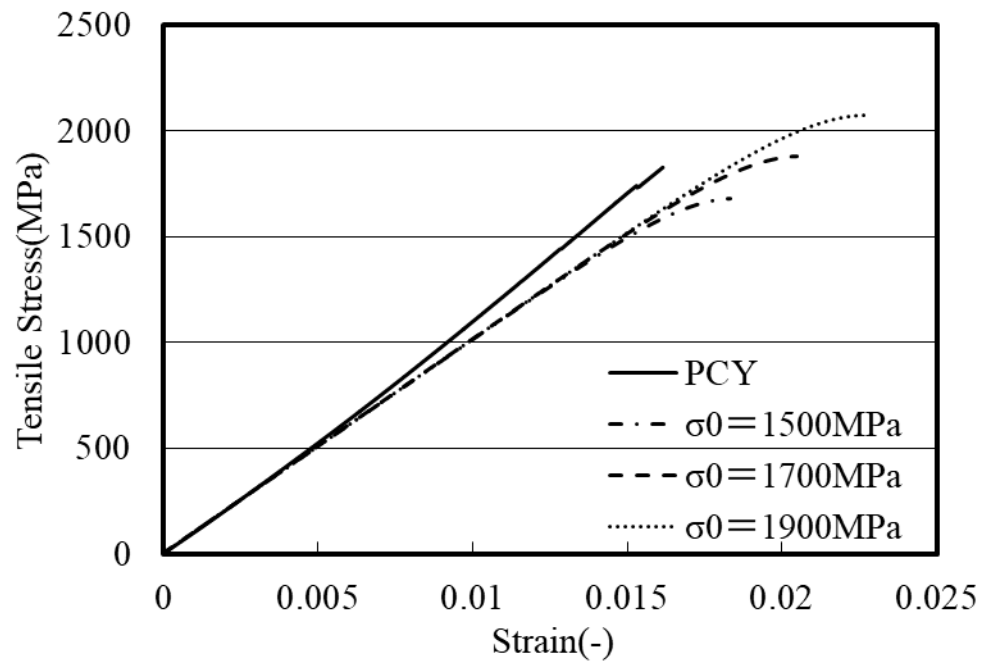


Fig. 4-19 Analytical stress-strain curve of UD composite made from PCY.

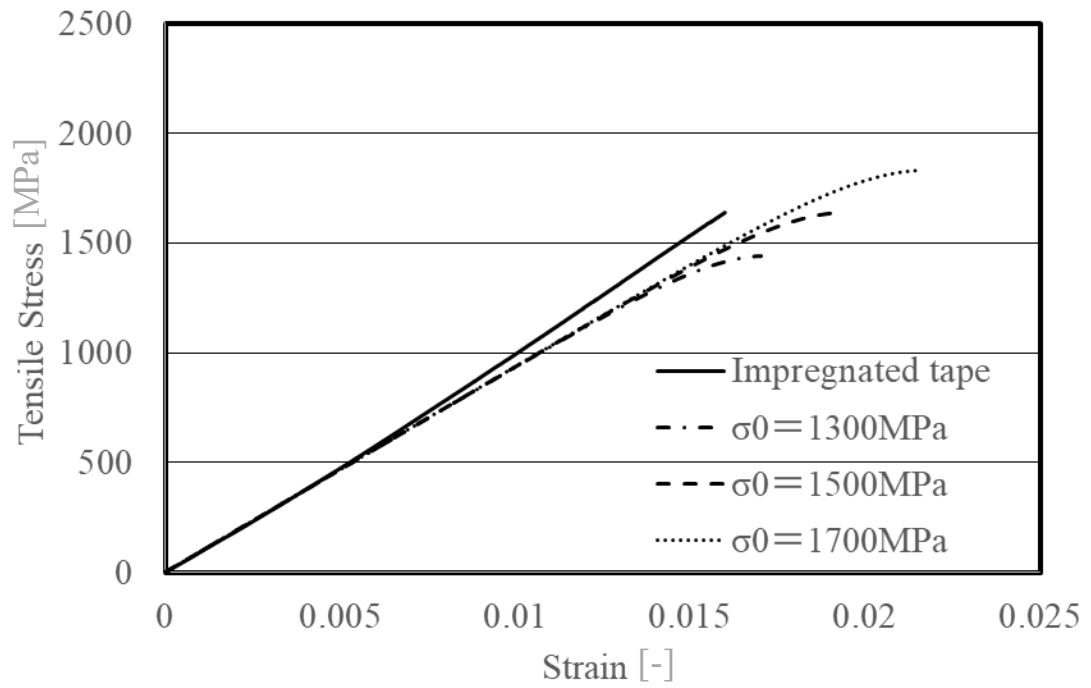


Fig. 4-20 Analytical stress-strain curve of UD composite made from impregnated tape.

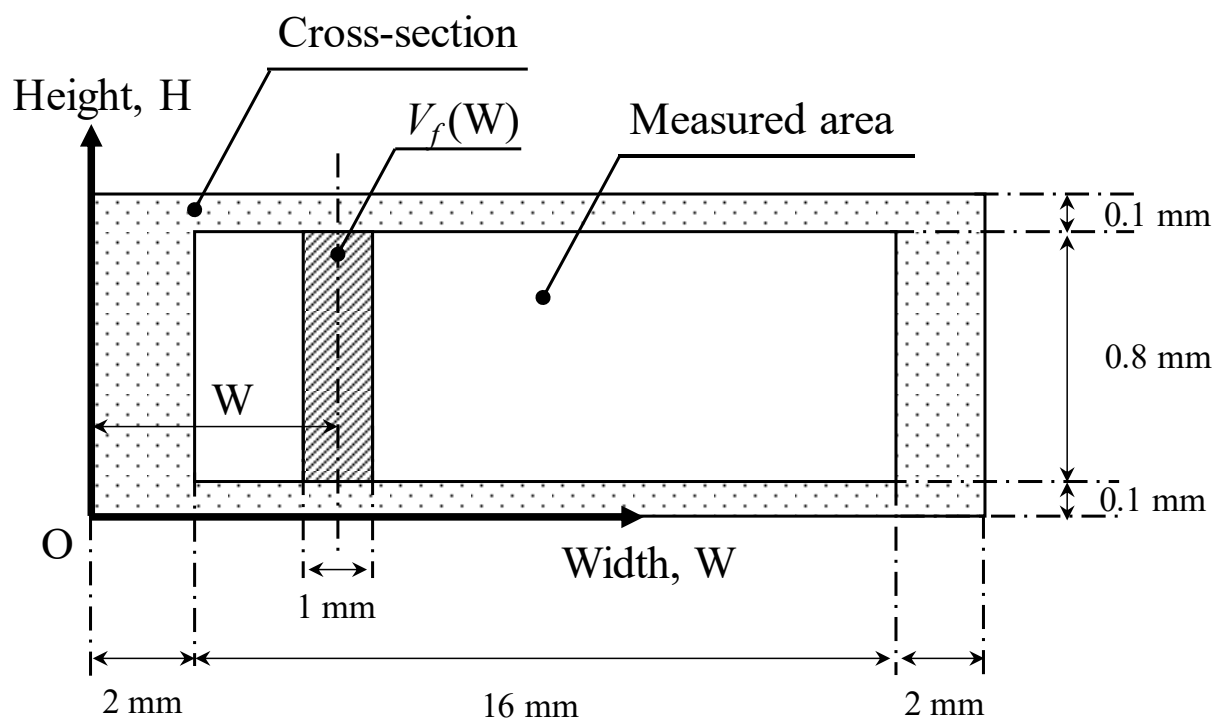


Fig. 4-21 Measurement of $V_f(W)$.

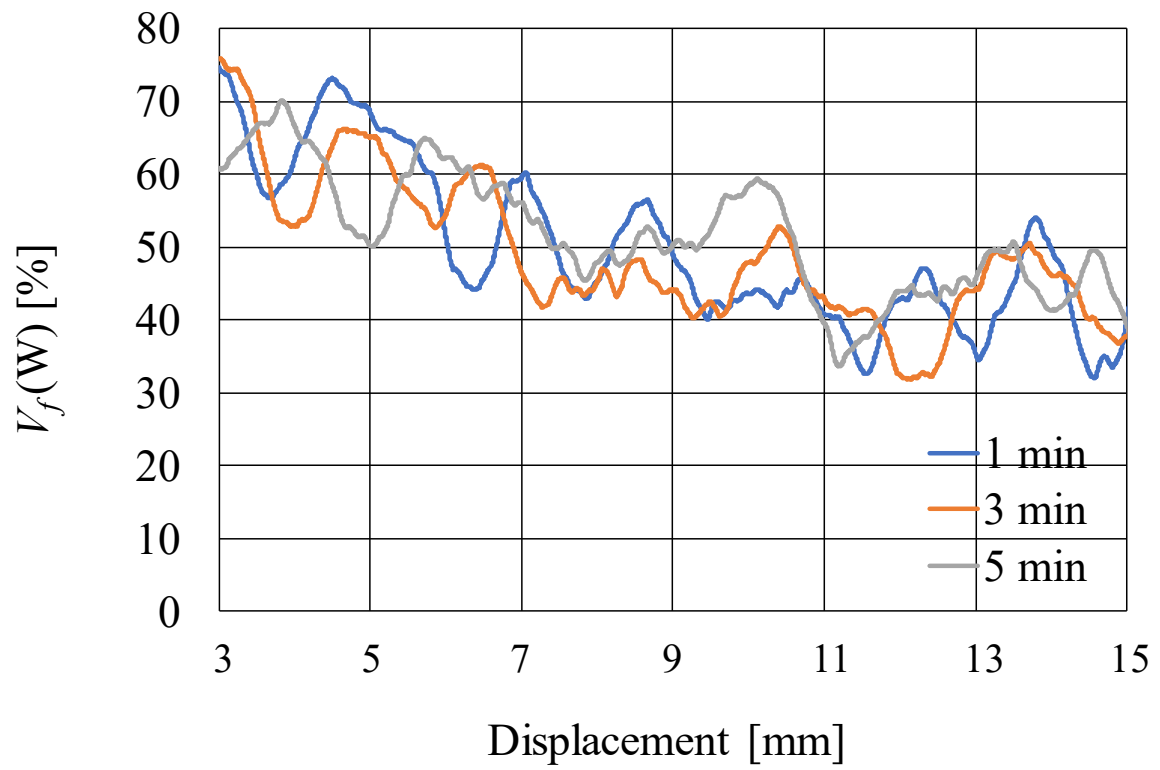


Fig. 4-22 $V_f(W)$ of UD composites made from commingled yarn.

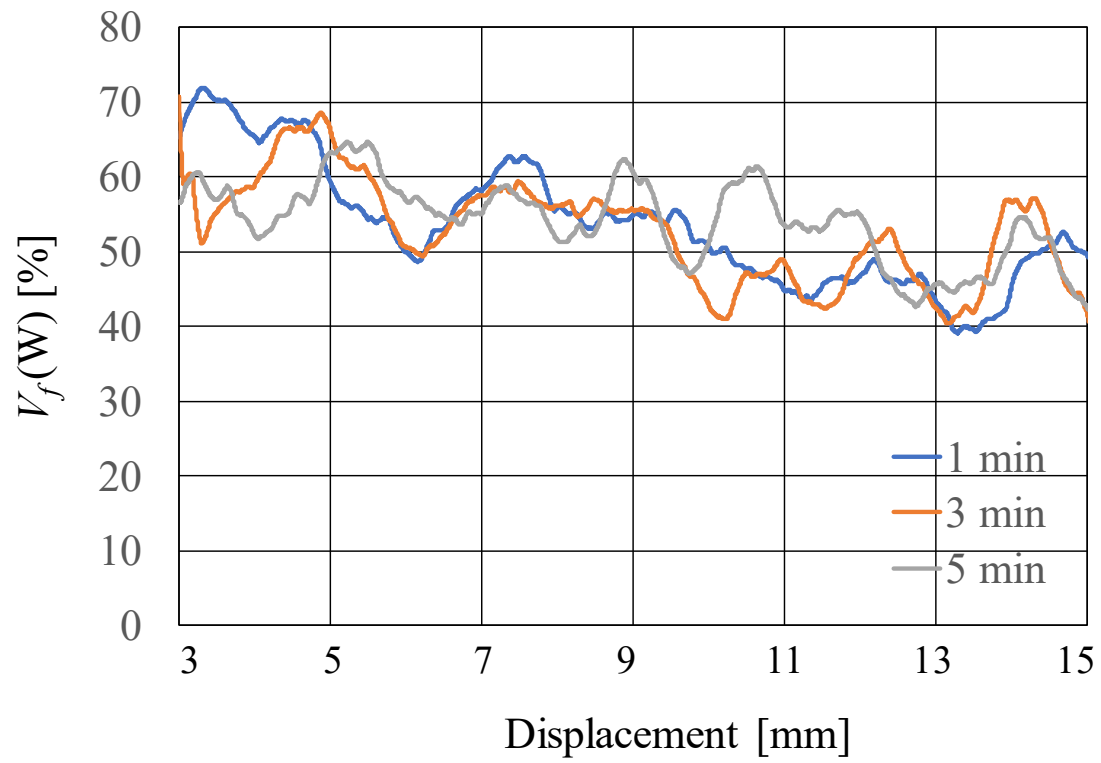


Fig. 4-23 $V_f(W)$ of UD composites made from PCY.

Table 4-2 Each Vf and Standard deviation.

Intermediate material	Molding time, min	V _f , %	STD. deviation
Commingled yarn	1	49.7	10.8
	3	48.8	9.5
	5	50.7	8.7
PCY	1	53.5	8.2
	3	51.6	7.6
	5	52.9	6.5

第5章 混繊維糸および半含浸混繊維糸の円筒形状引抜成形への応用

5.1 緒言

緒論で述べた通り，本研究の目的は **c-FRTP** で長尺の汎用構造部材を高速生産する手法を確立することにある．そのために第4章までに熱収縮を抑制し，かつテキスタイル加工性と含浸特性を兼ね備えた繊維状中間材料および半含浸中間材料である **PCY** の製造指針を構築してきた．**c-FRTP** の引抜成形法は引抜金型内で樹脂の溶融・含浸・冷却をおこなう成形手法であり，金型出口形状と同一断面を有する成形品を連続的に得ることができる．引抜成形法はダブルベルトプレス成形法等の **c-FRTP** の連続成形法と異なり，成形可能な断面形状が平板形状に限定されず，L形状やC形状などの形状部材を直接連続成形可能である．また，引抜成形法はシームレスな形状部材も連続成形可能である．中子となるマンドレルの併用によって中空・閉断面の成形品を得られる点は引抜成形法の最大の特長として挙げられる．このような中空形状の成形品を実現するためにはテキスタイルプリフォームが必要であり，そのためにテキスタイル加工性と含浸特性を兼ね備えた中間材料が必要になることは緒論で述べた通りである．中空形状を実現するテキスタイルプリフォームとしては組物があげられる．

第4章までに開発をおこなってきた開繊維混繊維糸および **PCY** はテキスタイル加工性および含浸特性に優れる繊維状中間材料であることから，組物を強化形態としたパイプ形状の引抜成形法に適した中間材料である．しかし，開繊維混繊維糸および **PCY** 共に新しい材料であるため，これらを中間材料とした成形技術の開発および成形条件の最適化をおこなう必要がある．そこで，開繊維混繊維糸および **PCY** からなる組物強化基材を用いて，汎用構造部材であるパイプ形状の成形品を連続成形法の一つである引抜成形法で高速に成形するための指針を得ることを本章の目的とした．そのために開繊維混繊維糸および **PCY** を中間材料とした組物強化基材を用いて，成形速度や引抜成形機内のマンドレルの位置の違いが含浸状態や温度履歴に及ぼす影響を評価した．これらの結果を基に，含浸が完了

するまでに必要な成形時間（含浸時間）の検討や冷却時の成形品厚さ方向の熱伝導解析をおこなうことで、高速で引抜成形をおこなうための指針構築に取り組んだ。

5.2 実験方法

Fig. 5-1 に組物の一例を示す。組物は主に斜めに配向した組糸（Braiding yarn）からなり、長手方向の組糸の間に中央糸（Middle-ended yarn）を挿入することもできる。組糸の長手方向に対する角度は組角度（Braiding angle）と呼ばれており、力学的特性に影響を及ぼす。組角度を変更することで、繊維の配向角度を任意に設定できるため、要求性能に応じた力学的特性の設計が可能である。

本研究では、中間材料として開織混織糸および PCY を用いた。なお、本章では PCY と区別するために開織混織糸を DRY と称する。両者とも強化繊維として炭素繊維（TR50S-12K，三菱ケミカル株式会社製），樹脂繊維として PA-XD10 繊維（LEXTER8500，三菱瓦斯化学株式会社製）から構成される。炭素繊維の含有量は 48.7vol% であり，樹脂繊維の融点は 215℃ である。これらの中間材料を用いて，マンドレル上に組糸 16 本，中央糸 8 本，組角度 40 deg で組物を作製し，3 層積層した。マンドレルは内側に電熱ヒータを有し，先端に温度センサが設置された外径 15 mm の構造である。

作製した組物を用いて引抜成形をおこなった。本研究で利用した引抜成形機の模式図を Fig. 5-2 に示す。引抜成形機は前述したマンドレル，予備加熱用遠赤ヒータ，成形金型，冷却装置および引取装置の 5 種類の装置により構成される。成形金型は，入口より断面が減少するテーパ部と，断面が変化しないストレート部で構成されており，外径 18 mm，内径 15 mm のパイプ形状の成形品を成形可能である。成形金型の出口から入口側に向かった 100 mm の範囲に水管を設けて通水し，金型出口部で成形品が金型によって冷却されるようになっている。材料の加熱はマンドレルヒータ（Mn），予備加熱用遠赤ヒータ（Pr），金型上下に挿入された伝熱ヒータ（H1~H7）によっておこなわれる。引抜

成形時に設定した温度条件を Table 5-1 に示す。予熱部の設定温度 Pr は遠赤外線ヒータによる非接触の放射加熱であることから、設定温度は他よりも高く設定した。その温度は成形速度 50mm/min の場合に金型の入り口で DRY の母材樹脂である PA-XD10 樹脂融点温度以上となるように決定した成形の初期段階で材料温度を上昇させることを想定し、金型入口部の設定温度 $H1$ および $H2$ は他の金型設定温度よりも高く設定した。 $H3\sim H6$ はマトリクス樹脂の熱劣化が発生しないような温度かつ、PA-XD10 樹脂の粘度が低くなるようにできるだけ高い温度とした。 $H7$ は冷却部の影響を受け、 210°C 以上に温度が上昇しなかったことから設定温度は 210°C とした。マンドレルの設定温度 Mn は実際の温度が設定温度よりも高くなったことから、実温が 285°C 以上となることを懸念して $H3\sim H6$ の設定温度よりも 5°C 低い 280°C とした。なお、 280°C で 30min 間 PA-XD10 樹脂を保持したところ、大きな粘度の変化は確認されなかったことから、Table 5-1 の温度条件では樹脂は劣化しないと考えられる。成形開始前、マンドレル先端は成形金型外に位置し、成形開始後に組物と連動しながらマンドレルは金型出口方向に移動する。成形が進行するとストッパにあたり固定され、所定のマンドレル位置となる。ストッパの位置を変更することで、マンドレルを任意の位置に調整することが可能であるが、金型出口を原点としてマンドレル先端位置をマンドレル位置と定義する。マンドレル先端が金型出口から 40 mm 突き出た状態のマンドレル位置+40、突き出さない状態でありマンドレル先端と金型出口との距離が 55 mm のマンドレル位置-55 の条件で成形をおこなった。また、引抜速度は 30, 100, 200 mm/min の 3 条件とした。以下、試験片名を中間材料の種類、マンドレル位置、成形速度を組み合わせた名称とする。DRY を使用しマンドレル位置-55 で成形速度 100 mm/min の場合、試験片名は DRY_-55_100 となる。

引抜成形によって作製した成形品の含浸状態を評価するため、光学顕微鏡を用いて断面観察をおこなった。Fig. 5-3 に本実験で作製した成形品の断面写真の一部を示す。Fig. 5-3 に示すように、繊維束外の空隙をボイド領域、繊維束内の空隙を未含浸領域と定義

した。ボイド率は成形品の断面積に対するボイド領域が占める割合とし、未含浸率は繊維束の断面積に対する未含浸領域が占める割合とした。これらは画像処理ソフトウェア ImageJ を用いて二値化処理し、測定した。ボイド率および未含浸率を計測することにより含浸状態を定量的に評価した。

成形品の力学的特性を評価するために、4点曲げ試験をおこなった。4点曲げ試験の模式図を Fig. 5-4 に示す。パイプ形状の試験片の圧子点直下における局所破壊を防ぐため、試験片両端に炭素鋼の丸棒を挿入し、支点間距離を 300 mm、荷重点間距離を 100 mm、試験速度を 2 mm/min として試験をおこなった。

5.3 実験結果および考察

Fig. 5-5 に各成形条件で成形した成形品の断面写真を示す。マンドレル位置+40 の条件で DRY と PCY を成形速度 30 mm/min で成形した場合、樹脂の固化によって成形品とマンドレルが固着し、成形品が破断した。DRY および PCY 共にマンドレル位置-55 の場合、成形速度が速くなると繊維束間の空隙の範囲が広くなり、成形速度 200 mm/min では層間はく離が観察された。一方、マンドレル位置+40 の場合、成形速度が速くなっても繊維束間の空隙に大きな変化はなかった。

Fig. 5-6 に各成形条件で成形した成形品の断面写真より算出したボイド率と成形速度の関係を示す。マンドレル位置-55 の場合、成形速度が速くなるとボイド率が増加し、その増加率は 30 mm/min から 100 mm/min よりも、100 mm/min から 200 mm/min の方が高く、また PCY と比較して DRY の方が高かった。マンドレル位置+40 の場合、成形速度が速くなってもボイド率は若干上昇するものの、変化は少なく、DRY と PCY の差もほとんどなかった。Fig. 5-7 に成形品の未含浸率と成形速度の関係を示す。DRY_-55 の場合、成形速度が速くなるのにもなって未含浸率は直線的に増加した。他の条件においても、成形速度が速くなると未含浸率は増加する傾向であった。DRY の方が PCY よりも未含

浸率は高く、マンドレル位置-55の方がマンドレル位置+40よりも未含浸率が高かった。

Fig. 5-8 に4点曲げ試験の結果から得られた、各成形条件における曲げ弾性率と成形速度の関係を示す。DRY_-55の場合、成形速度が速くなるのに伴って曲げ弾性率は直線的に低下した。他の条件においても、成形速度が速くなると曲げ弾性率は低下する傾向であった。PCYの方がDRYよりも曲げ弾性率は高く、マンドレル位置+40の方がマンドレル位置-55よりも曲げ弾性率は高い傾向であった。Fig. 5-9 に各成形条件における曲げ強度と成形速度の関係を示す。いずれの条件でも成形速度が速くなるのにもともなって、曲げ強度は低下した。また、PCYの方がDRYよりも曲げ強度は高く、マンドレル位置+40の方がマンドレル位置-55よりも曲げ強度は高くなった。

Fig. 5-10 に曲げ弾性率と未含浸率およびボイド率を、Fig. 5-11 に曲げ強度と未含浸率およびボイド率の関係を示す。DRY と PCY のそれぞれの直線近似をおこなった結果、ほぼ同一の傾向であったため、両方併せて直線近似した。未含浸率およびボイド率が増加するのにもともなって曲げ弾性率、曲げ強度ともに直線的に低下した。また Fig. 5-12 に示したように、ボイド率と未含浸率の関係を見ると、高い正の相関があったことから、ボイド率が高い成形品は未含浸率も高くなり、どちらも力学的特性に影響を及ぼしていると考えられる。

これまでの結果からすべての条件で成形速度が速くなると曲げ弾性率および曲げ強度が低下した原因は、速度が速い条件ではボイド率および未含浸率が高くなったからであり、PCYの方がDRYよりも未含浸率が低かったのは、PCYは材料の状態で樹脂が炭素繊維の一部に含浸された状態であることから、含浸に必要な時間が短いからであると考えられる。成形時の樹脂が溶融した状態である時間を検討するため、DRY_-55_30, DRY_-55_100 および DRY_-55_200 の成形条件において、組物2層目と3層目の間に被覆熱電対を挿入し、成形中の温度履歴を測定した。Fig. 5-13 にそれぞれの成形条件における成形品の温度履歴を示す。成形品温度は温度測定部が金型の入り口から金型の出口+40の

位置を通過するまで測定した。なお図には温度履歴に加えて金型の構造を示す模式図、母材樹脂融点温度を示す T_m およびガラス転移温度を示す T_g も示している。成形品は成形金型に入ると金型により加熱され、成形金型の入り口から 500 mm 程度まで温度が上昇し続け、最終的に成形品の温度は H3 から H6 の設定温度とほぼ等しい 285°C に加熱されている。その後、冷却ゾーンに差し掛かるまで徐々に成形品の温度は低下し、冷却ゾーンに入ると急激に温度は低下する。DRY_-55_30 は冷却ゾーン内で成形品温度が T_g 以下になり、それ以外の条件では成形品温度が T_g に近くなったのは金型を通過した後であった。成形金型内で樹脂が融点以上の温度となったところから中間材料中の樹脂繊維は炭素繊維に含浸し始める。金型のテーパ部内の断面積の減少による樹脂のバックフローによって材料に作用する圧力で含浸がおこなわれることから、含浸は金型のテーパエンドまでの間でおこなわれる。ここで熔融温度以上の位置からテーパエンドまでの間を真の成形領域、真の成形領域に材料が滞在する時間を真の成形時間と定義する。例として、成形速度 100 mm/min の場合の真の成形領域を Fig. 5-13 に示す。前述したように、真の成形領域で含浸がおこなわれることから、含浸が完全におこなわれるためには真の成形時間を材料の含浸に必要な時間よりも長くする必要がある。また、真の成形時間は成形速度が速くなると短くなることから、実際に含浸に必要な時間と真の成形時間について検討をおこなった。まず、それぞれの中間材料、DRY および PCY の繊維束をエポキシ樹脂に包埋し繊維と直交方向に切断、切断面を研磨し断面観察をおこなった。各繊維束の断面観察の結果を Fig. 5-14 に示す。ここでは含浸距離を以下の通り測定した。まず炭素繊維と樹脂繊維の境において炭素繊維束を囲うように閉鎖曲線を引く。この閉鎖曲線の内側に線をオフセットしていき、オフセットされた曲線でできた領域が極限まで小さくなるようなオフセット距離を含浸距離とし、この距離が最大になる値を含浸距離とした。それぞれの含浸距離の最大値を測定すると、DRY は約 760 μm 、PCY は約 150 μm であった。ここで、含浸時間の予測式[1]である式 (5-1) によりそれぞれの含浸予測時間を

計算した.

$$\Delta t = \frac{2k^* \left(\sqrt{\frac{V_a}{V_f}} + 1 \right)}{r_f^2 \left(\sqrt{\frac{V_a}{V_f}} - 1 \right)^3} \cdot \frac{\eta}{\Delta P} \cdot I_d^2 \quad (\text{Eq.5-1})$$

k^*	: コゼニーカルマン定数
V_a	: 最大体積含有率
V_f	: 繊維体積含有率
r_f [m]	: 繊維半径
η [Pa/s]	: 動粘度
ΔP [Pa]	: 含浸圧力
I_d [m]	: 含浸距離

含浸時間の算出に用いた数値および含浸時間の予測結果を Table 5-2 に示す. ここで, 含浸圧力は, 先行研究で測定した数値 6 MPa とした[2]. 含浸時間は DRY の場合 214 秒, PCY の場合 8.5 秒となった. 成形速度 30 mm/min の場合, 真の成形時間は 690 秒であり, DRY, PCY とともに含浸時間に対して十分に長かったことから, 成形品の含浸状態は良好であった. 成形速度 100 mm/min の場合, 真の成形時間は 183 秒であり, DRY の場合は含浸時間よりも短かいため, 成形品の未含浸率が増加し, PCY の場合は含浸時間よりも長いため, 成形品の含浸状態は良好であった. 成形速度 200 mm/min の場合, 真の成形時間は 85 秒であり, DRY の場合は未含浸率がさらに増加することになった. PCY の場合, 成形速度 200 mm/min においても含浸時間よりも真の成形時間が長いことから, 成形品の含浸状態は良好であった. 以上のことから, PCY は DRY に比較して含浸距離が短く, 含浸時間も短時間であることから, 成形速度を向上した場合でも未含浸率が増加することなく成形可能な材料であるといえる.

次に Fig. 5-13 の温度履歴測定結果から, マンドレル位置-55 の場合に成形品のマンド

レル先端部での温度は、成形速度 30 mm/min の場合、樹脂の T_g に近い 87°C であった。しかしながら、成形速度 100 mm/min 以上の場合、成形品の温度は 150°C 程度であったことから、マンドレル先端での成形品は軟化状態であったと考えられる。また、成形品の冷却は外周側からおこなわれるため、内周側の層の温度はさらに高くなっていることも予測される。このような状態で成形品に引抜力が付与されるため、より温度が高い内周層は延伸方向に変形することにより、組角度も狭角方向に変形し、さらに内周層の径も収縮する。その結果、層間はく離が発生しボイドが増加すると考えられる。このことから、ボイドのない成形品を得るためには、冷却時の材料温度を把握し、成形品が T_g 以下となるよう、マンドレル先端の位置を設定する必要がある。そのため、熱伝導の差分計算にて成形時の成形品の温度履歴を計算した。

計算コストを削減するため、温度履歴の計算は成形品の厚さ方向の熱伝導、すなわち一次元非定常熱伝導計算とした。ここで、成形品外周面における熱伝導方程式の差分表示は式(5-2)で示される[3]。

$$T_{p0}^{i+1} = \left(1 - 2r - 2r \frac{h\Delta x}{k}\right) T_{p0}^i + 2r T_{p1}^i + 2r \frac{h\Delta x}{k} T_m^i + r \frac{q\Delta x^2}{k} \quad (\text{Eq.5-2})$$

$T_{p0}^{i+1}[\text{K}]$: 時間 $i+1$ の成形品外周面温度
$T_{p1}^i[\text{K}]$: 時間 i の成形品厚さ方向 1 要素内部の温度
$T_m^i[\text{K}]$: 時間 i の金型温度
$k[\text{W/mK}]$: 熱伝導率
$h[\text{W/m}^2\text{K}]$: 金型から成形品への熱伝達係数
$r[-]$: フーリエ数 ($r = \alpha \Delta t / \Delta x^2$)
$q [\text{J/m}^3]$: 発熱量
$\Delta x [\text{m}]$: 厚さ方向要素幅
$\Delta t [\text{s}]$: 時間刻み

$\alpha[\text{m}^2/\text{s}]$: 熱拡散係数 ($\alpha=k/\rho C_p$)

ここで、温度 T に付随している、上付き文字 i は時間を示し、下付き文字 m は厚さ方向要素の位置を示す。下付き文字が m の場合は金型温度を示している。下付き文字が $p0$ の場合は成形品外周面、 $p1$ の場合は成形品厚さ方向 1 要素内部を示し、 p に付随する数字は成形品厚さ方向の要素位置を示している。この様に時間 i の隣接する要素の温度および要素内の発熱量から、 Δt 経過した時間 $i+1$ の温度を計算している。

また、成形品板厚内部における熱伝導方程式の差分表示は式 (5-3) で示される[3]。

$$T_{pn}^{i+1} = r(T_{pn-1}^i - T_{pn+1}^i) + (1 - 2r)T_{pn}^i + r \frac{q\Delta x^2}{k} \quad (\text{Eq.5-3})$$

$T_{pn}^{i+1}[\text{K}]$: 時間 $i+1$ の成形品 n 要素の温度

$T_{pn}^{i+1}[\text{K}]$: 時間 i の成形品 n 要素の温度

$T_{pn-1}^i[\text{K}]$: 時間 i の成形品 $n-1$ 要素の温度

$T_{pn+1}^i[\text{K}]$: 時間 i の成形品 $n+1$ 要素の温度

ここで数値計算に用いた比熱 C_p 、密度 ρ 、熱伝導率 k 、金型からの熱伝達率 h の値を Table 5-3 に示す。また、金型温度は実測により得た金型温度を用いた。金型の温度実測値と位置の関係を Fig. 5-15 に示す。図の黒丸は測定で得た温度を示し、その区分線形補間を直線で示している。この区分線形補間した値を金型温度として計算に使用した。計算は金型入り口からの位置 400 mm から開始した。計算開始時の成形品温度は金型温度と同一の温度とした。ここで成形速度と成形位置すなわち金型位置との関係は式 (5-4) で示される。

$$X^i = v \cdot i + 400 \quad (\text{Eq.5-4})$$

X^i [mm] : 時間 i の成形位置

v [mm/s] : 成形速度

i [s] : 成形開始からの時間

成形速度を v とすると、計算開始時点からの時間 i を成形速度で乗じ、計算を開始した位置 400 を加算すると時間 i の成形位置 X^i が得られる。この位置における、金型温度を T_m^i とすることで見かけ上の成形品の移動を再現した。

Fig. 5-16 に各成形速度における計算結果を成形品の温度履歴とともに示す。速度 30 mm/min と 100 mm/min は計算値と実測値はほぼ同じ温度履歴を示していた。速度 200 mm/min は計算値に対し、実測値の温度低下割合が高くなった。実測値の測定はマンドレル位置-55 でおこなったことから、成形の途中で Fig. 5-5 の DRY_-55_200 の断面写真に示したような、層間はく離が発生する。層間はく離でできた隙間は断熱層となるため、成形品内周側への伝熱が断熱されることから、見かけ上肉厚の薄い成形品を冷却することになり、温度の低下割合も高くなると考えられる。そこで、計算の途中で、580 mm の時点以降の厚さを 0.5 mm とすることで、層間はく離の発生を再現し、再度計算をおこなった。Fig. 5-17 に層間はく離を考慮した計算結果と成形品の温度履歴を示す。計算結果ははく離発生後、傾きが変化し実測値と同じような傾向を示した。また、成形速度 200 mm/min の場合に材料温度が T_g 以下となる位置は計算結果から 750 mm であり、その場合マンドレル位置は+105 とする必要があることがわかった。以上のことから、数値計算により成形品の温度履歴を予測することが可能であり、これにより新しい成形条件を決定する場合に、成形品温度を T_g 以下となるようなマンドレル先端の位置を決めるのに有益であると考えられる。

5.4 結言

本章では、開繊維混繊維糸および PCY からなる組物強化基材を用いて、汎用構造部材であるパイプ形状の成形品を、連続成形法の一つである引抜成形法を用いて高速成形するための指針を得ることを目的とした。開繊維混繊維糸および PCY を用いて引抜成形をおこない、中間材料や成形条件の違いが成形品の含浸状態および力学的特性に及ぼす影響について検討をおこなった。PCY は開繊維混繊維糸と比較して短時間で含浸可能な中間材料であることが、含浸が完了するまでに必要な成形時間（含浸時間）の予測式より明らかとなった。中間材料に PCY を使用した場合、開繊維混繊維糸を使用した場合と比較して、成形速度を増加した場合において、力学的特性の減少が少なく、PCY は高速な連続成形法である引抜成形法により適した中間材料であることを確認した。引抜成形速度決定のためには中間材料の含浸時間を把握し、金型内で樹脂が溶融し圧力が作用している真の成形時間を含浸時間よりも長くする必要があることを明らかにした。また、熱伝導計算による引抜成形時における組物強化形態の温度履歴解析をおこない、マンドレルから離型する際の成形品温度をガラス転移温度以下に冷却することが重要であることを明らかにした。以上の結果から、中空形状の引抜成形を高速でおこなうためには、真の成形時間よりも短い含浸時間の中間材料を使用し、マンドレルから離型する際の温度を母材樹脂のガラス転移温度以下にすればよい、という引抜成形条件に関する指針を構築することができた。

参考文献

- [1] Ben G, “Continuous fibre FRTP molding methods and characteristics”, Nikkan Kogyo Shimbun, 183, (2015) .
- [2] Nakai, A, Morino, K. “Molding condition for shortening molding time during pultrusion molding of thermoplastic composites.”, Proceedings of the 21st International Conferences on Composite Materials (ICCM-21), Xi'an, China, (2017) .
- [3] Yunus A, Cengel, Afshin J, “G. Heat and Mass Transfer Fundamentals and Applications Fifth Edition.”, McGraw-Hill, (2015) .

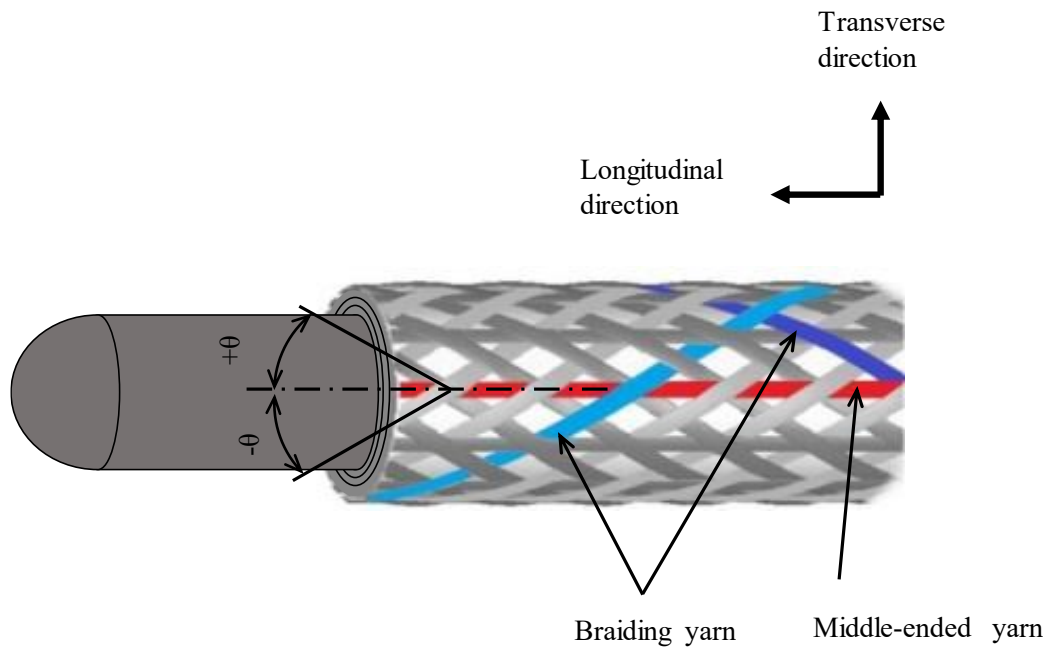


Fig. 5-1 Schematic diagram of braided structure.

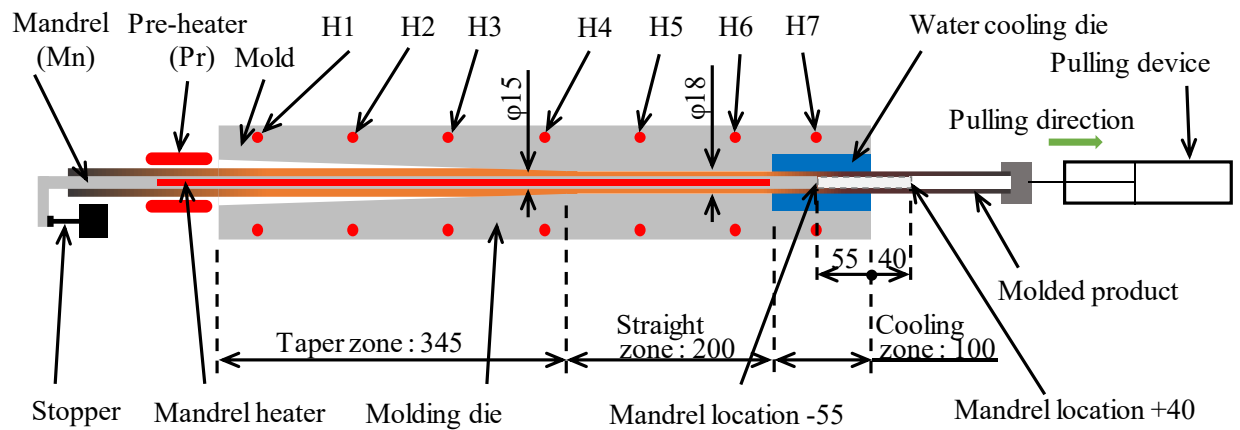


Fig. 5-2 Schematic diagram of the pultrusion molding machine.

Table 5-1 Set temperature of pultrusion molding.

Heater Zone	Mn	Pr	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7
Setting temperature [°C]	280	360	295	290	285	285	285	285	210

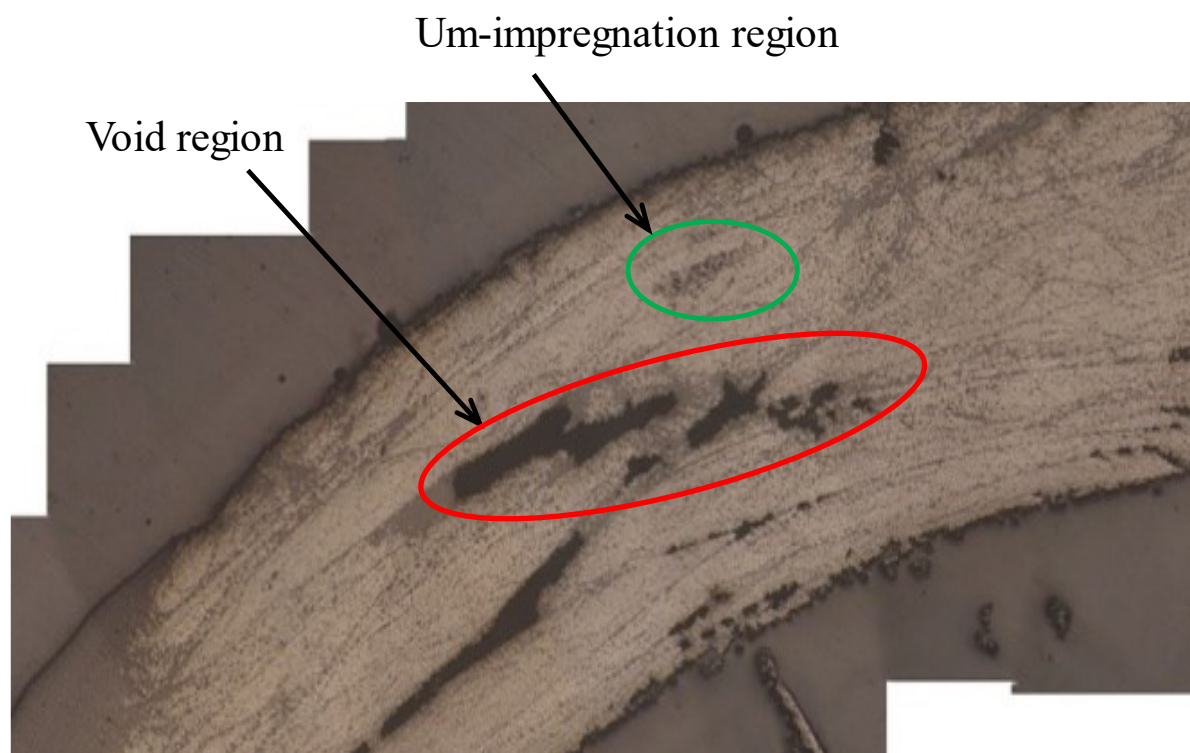


Fig. 5-3 Photograph of part of the cross-section of molded part.

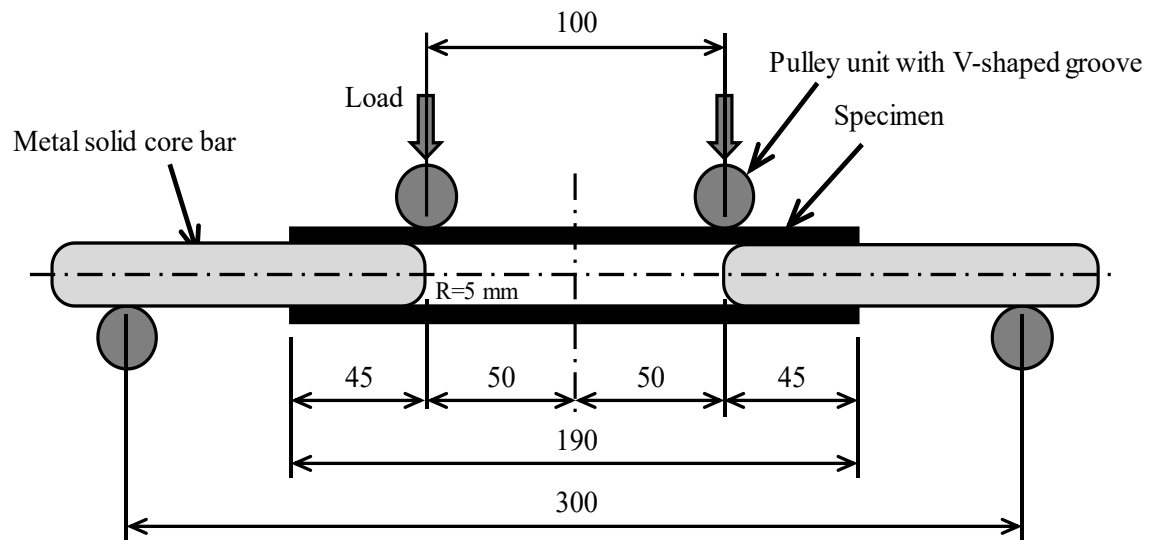


Fig. 5-4 Schematic diagram of the 4-point bending test.

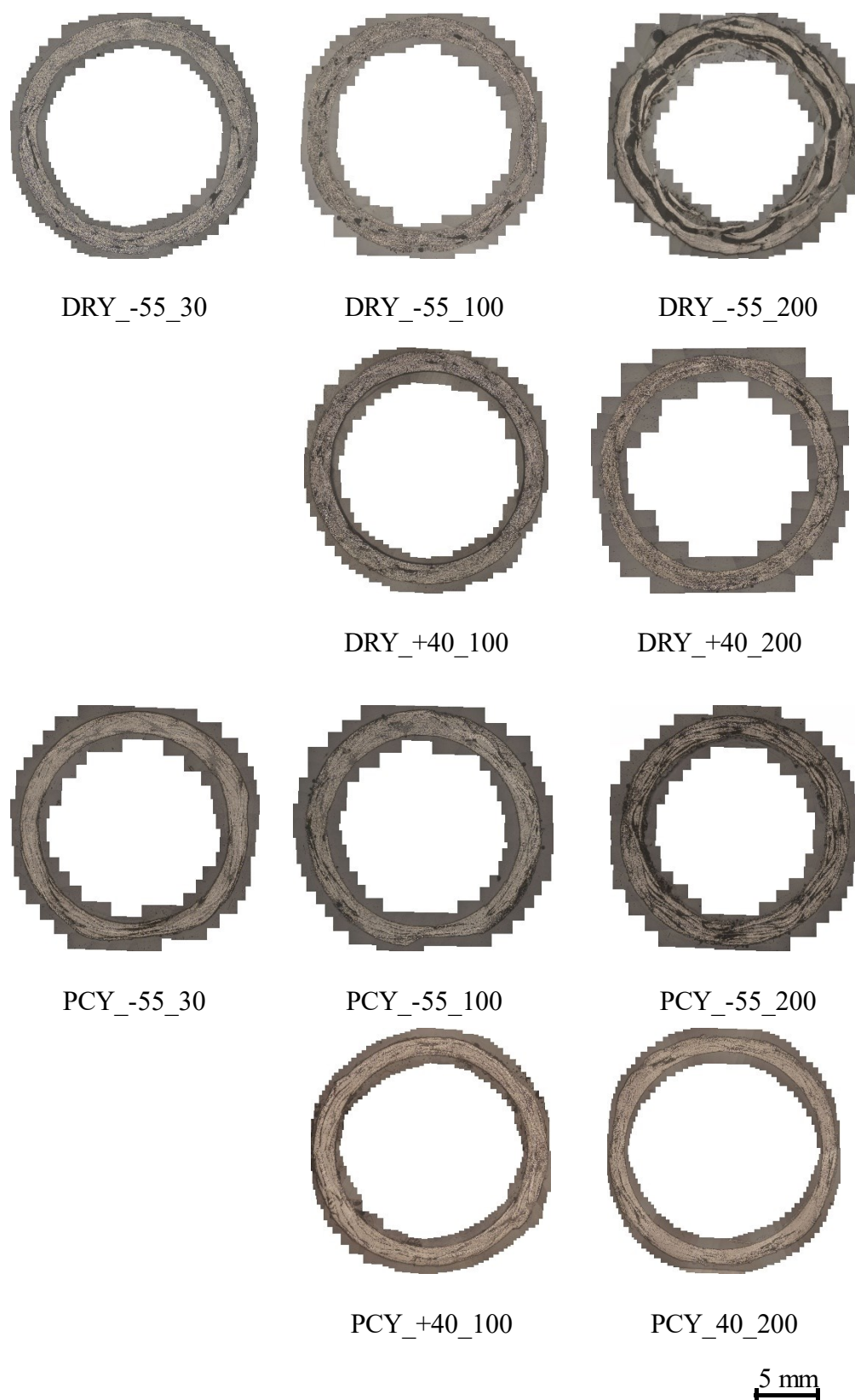


Fig. 5-5 Cross-sectional micrograph of molded products.

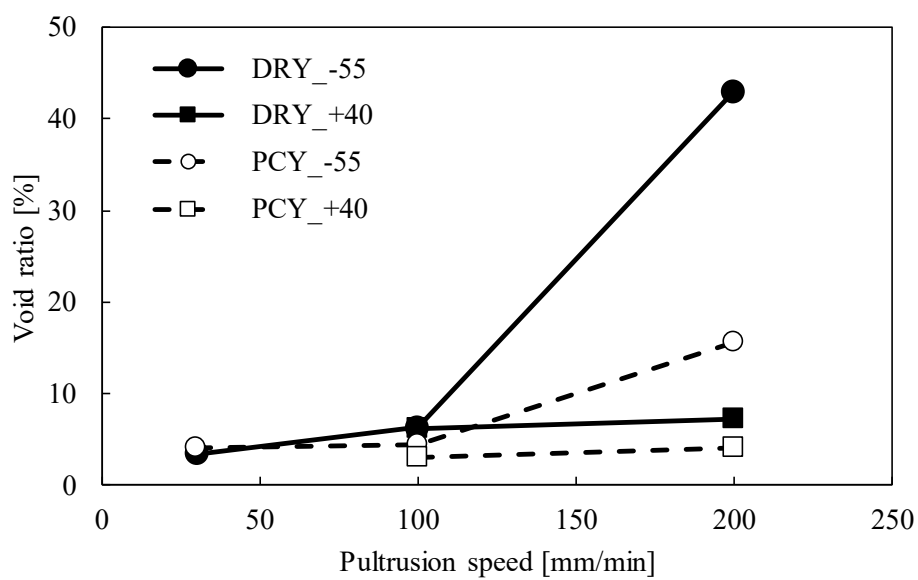


Fig. 5-6 Relationships between void ratio and molding speed.

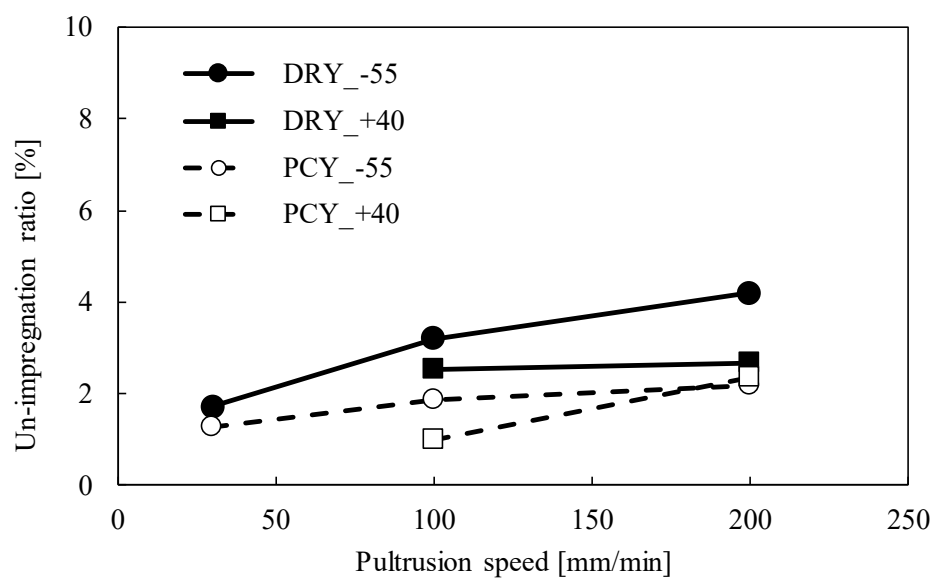


Fig. 5-7 Relationships between un-impregnation ratio and molding speed.

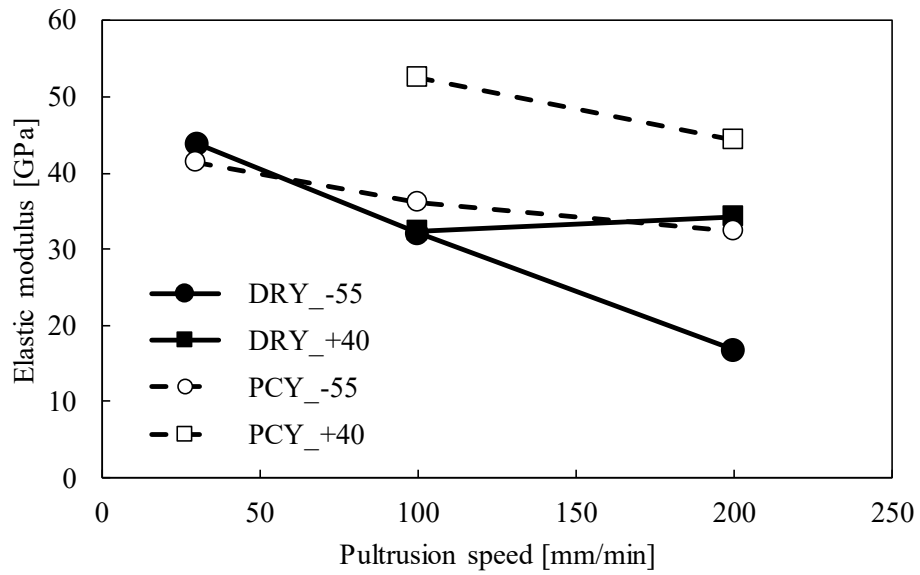


Fig. 5-8 Relationships between elastic modulus and molding speed.

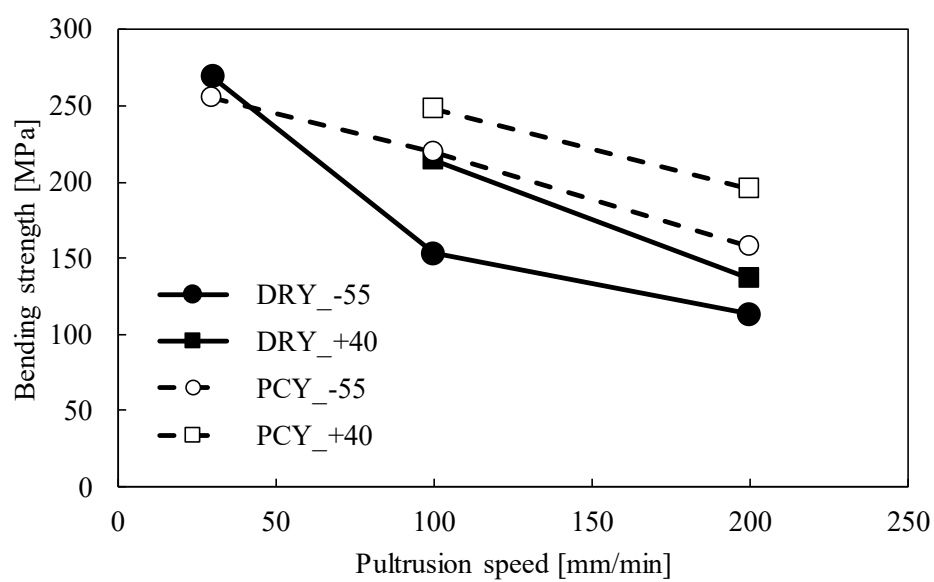


Fig. 5-9 Relationships between bending strength and molding speed.

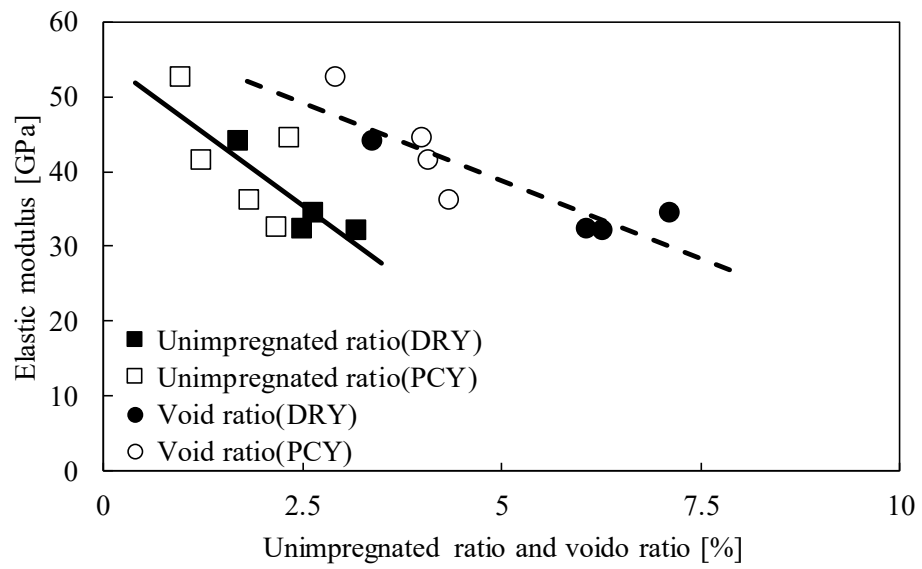


Fig. 5-10 Relationships between elastic modulus and un-impregnation ratio, void ratio.

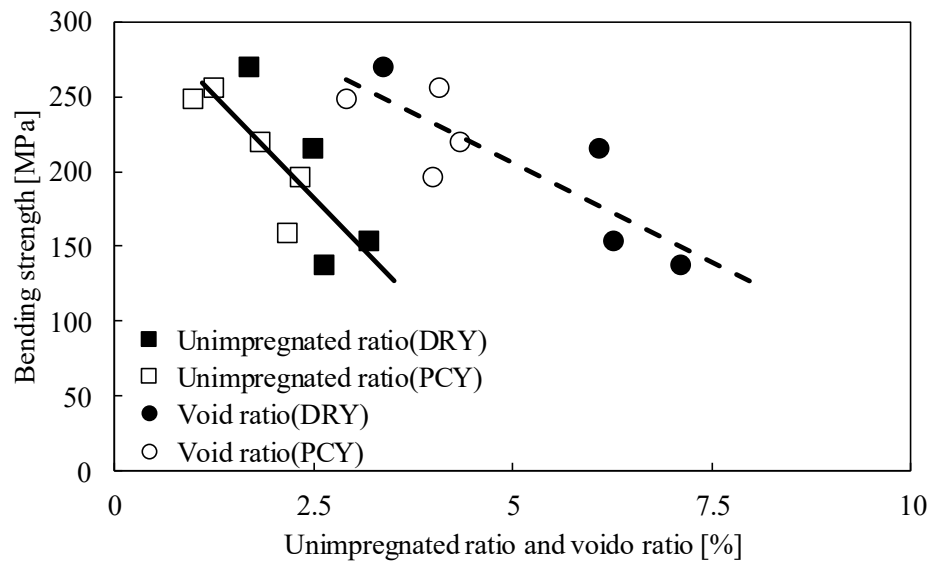


Fig. 5-11 Relationships between bending strength and un-impregnation ratio, void ratio.

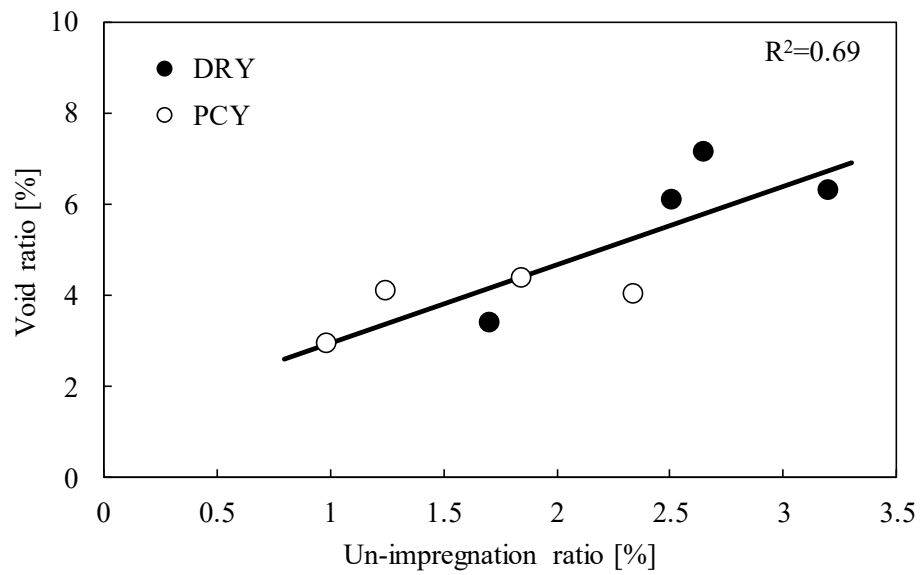


Fig. 5-12 Relationships between void ratio and un-impregnation ratio.

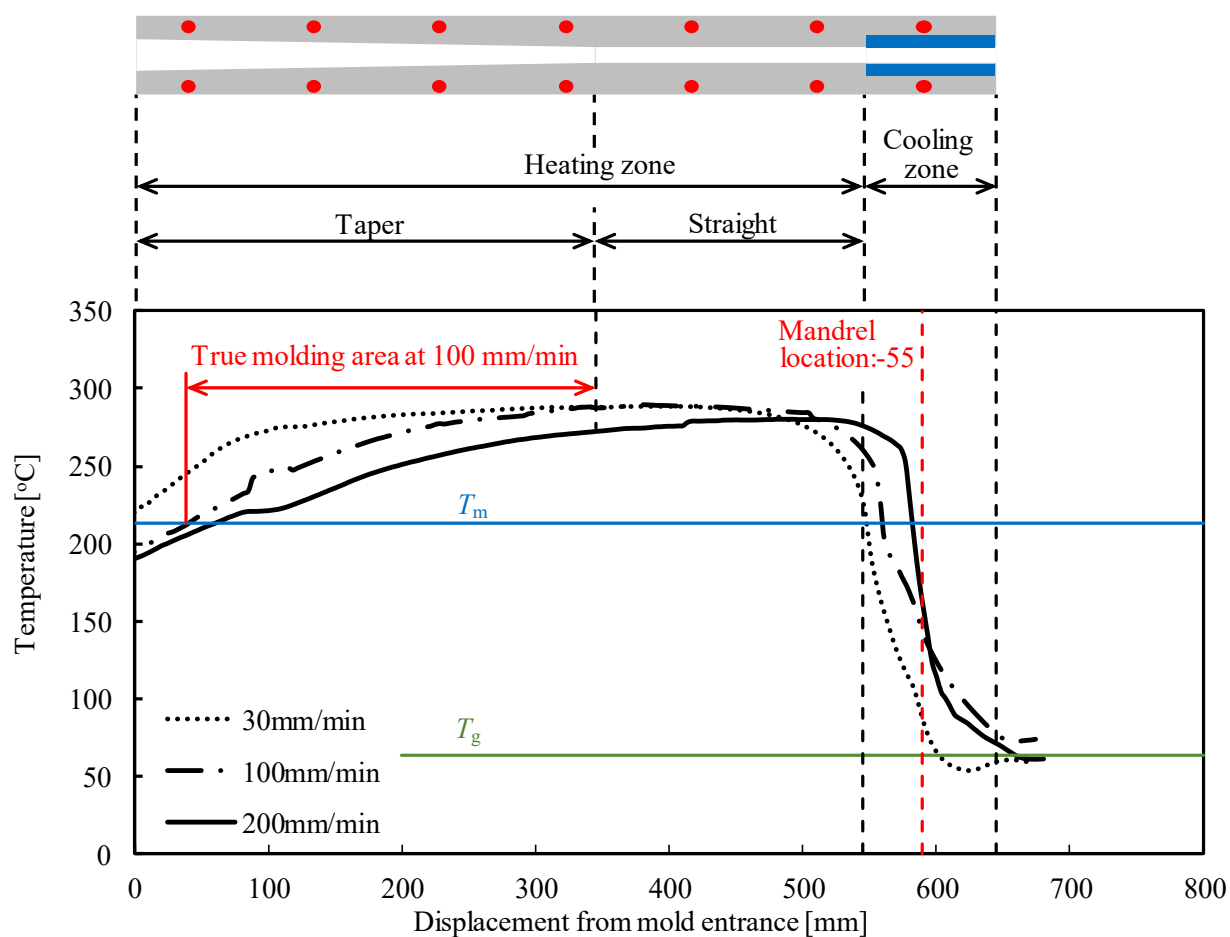


Fig. 5-13 Temperature history for each pultrusion molding speed.

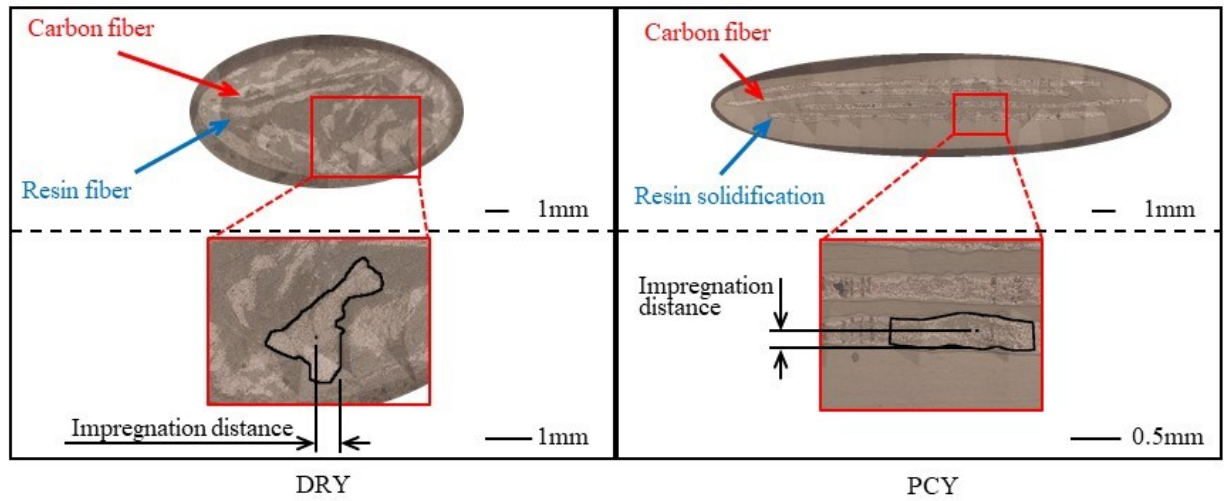


Fig. 5-14 Cross sectional micrograph of fiber bundle.

Table 5-2 Assignment values and impregnation time estimation results.

intermediate material	Max. impregnation distance I_d [m]	Impregnation time Δt [sec]
DRY	760	214
PCY	150	8.5
k^* : 1.656 V_a : 0.91 V_f : 0.487 r_f [m] : 3.5×10^{-6} η [Pa/s] : 147.30 (at 280°C) ΔP [Pa] : 6×10^6		

Table 5-3 Property values used in calculations.

Density ρ [kg/m ³]	Specific heat Cp [J/kg K]	Thermal conductivity coefficient k [W/m K]	Heat transfer coefficient from mold h [W/m ² K]
1440.5	1201.5	0.407	100

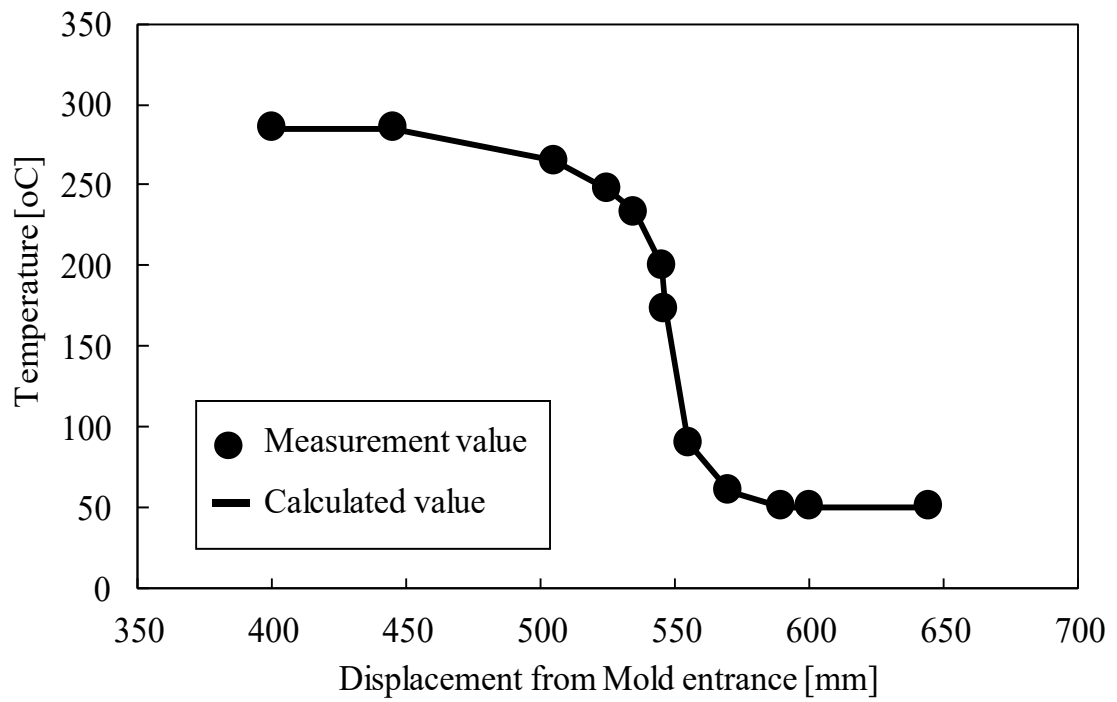


Fig. 5-15 Relationships between mold temperature and displacement from mold entrance.

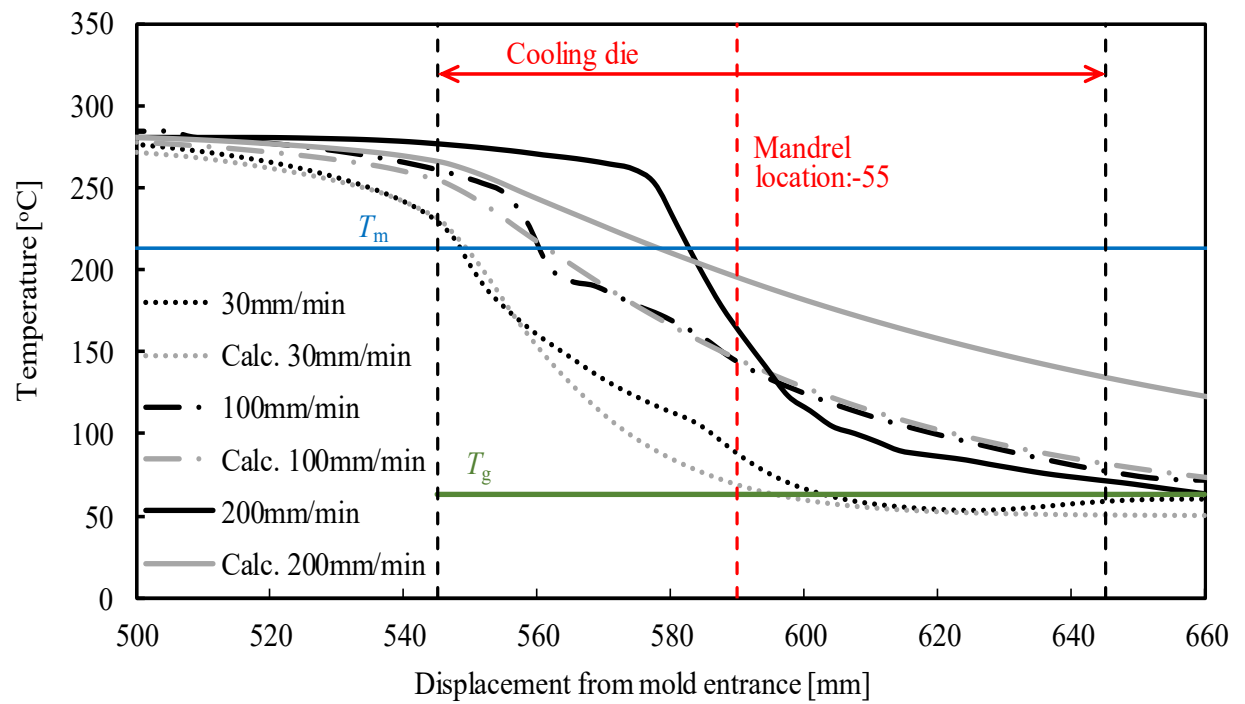


Fig. 5-16 Temperature history and calculated values at the mold outlet.

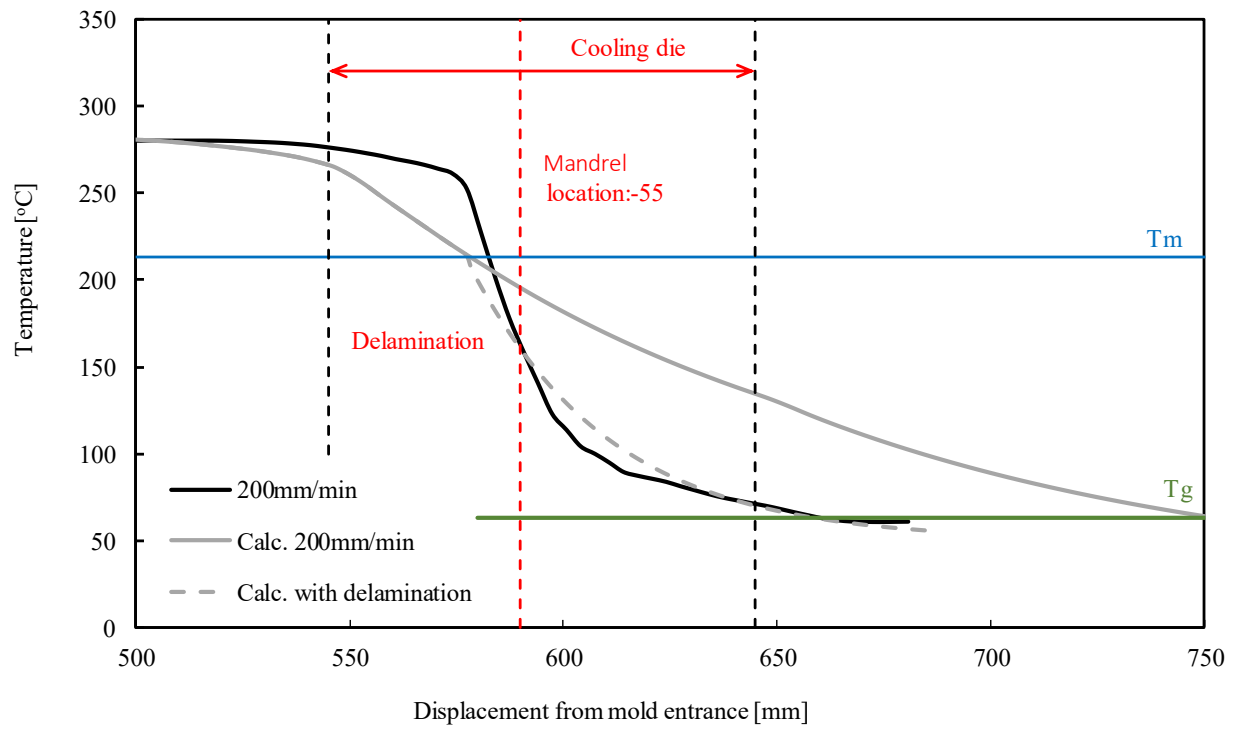


Fig. 5-17 Calculation results of temperature history with interlayer delamination.

第6章 結論

本論文では「含浸特性とテキスタイル加工性を兼ね備えた中間材料の開発」、「高速でテキスタイルコンポジットを連続的に得るための成形技術の構築」の2点を目的とした。そのために、まず、テキスタイル加工性と含浸特性に優れた繊維状中間材料を開発すべく、開繊混繊糸の製造条件の最適化をおこなうとともに、生産性を向上させる指針の構築に取り組んだ。次に、混繊糸特有の課題である母材樹脂繊維が成形時に熱収縮する問題を半含浸化の手法で抑制し、かつ開繊混繊糸のテキスタイル加工性を保持しながら含浸特性を向上させる繊維状中間材料の製造手法を確立することに取り組んだ。この製造手法によって得られた開繊混繊糸、および半含浸化された開繊混繊糸を中間材料とした成形品の引張特性を評価し、実験値と理論式から得られた理論値との比較、成形品断面内の繊維分散状態の評価によって強度発現メカニズムを検討した。さらに、本研究で開発した繊維状中間材料を用いて、高速で中空形状の長尺汎用構造部材を連続的に得るための成形技術を構築することに取り組んだ。これらの検討をおこなった結果、以下の結論を得ることができた。

1章では、まず本研究の着想にいたった経緯など研究の学術的背景に関して述べている。本研究に関する国内・国外の研究動向についてまとめた後、本論文の目的および構成について記述した。

2章では、振動子を用いた開繊混繊法によって、高含浸性の開繊混繊糸の分散状態を維持しつつ、高速で製造するための指針を得ることを目的とした。開繊混繊法において作製速度条件を変化させた開繊混繊糸を作製し、混繊糸の分散状態および繊維損傷、混繊糸を用いた成形品の含浸状態の違いについて検討をおこなった。本章における検討の結果、開繊混繊糸を中間材料として作製した成形品の引張強度を増加させるためには成形品内の未含浸率を減少させることが有益であり、未含浸率を減少させるためには炭素繊維と樹脂繊維の分散率を向上させることが有益であることを確認した。

また、開繊混繊糸の振動子による振動エネルギーを付与する本研究で用いた方式で炭素繊維と樹脂繊維の開繊混繊糸を作製する場合、分散率を向上させるためには振動子と炭素繊維が非接触とならない条件で振動子の振動数を開繊混繊糸作製速度で除した f/v 値を増加させることが重要であることを明らかとした。また、この接触と非接触が切り替わる境界条件を定量的に指し示したことで、開繊混繊糸の分散状態を向上させ、かつ高速で製造するための設計指針を示唆することができた。

3章では、2章で開発した開繊混繊糸の成形時における熱収縮を抑制し、含浸特性およびテキスタイル加工性を兼ね備えた中間材料の開発を目的とし、開繊混繊糸を加熱することで部分的に樹脂含浸させた中間材料である、Partially-impregnated Commingled Yarn（以下 PCY）の検討をおこなった。本章における検討の結果、半結晶性樹脂を母材樹脂とした PCY において、高いテキスタイル加工性と含浸特性、高い成形品の力学的特性を兼ね備え、かつ成形時の熱収縮を抑制する PCY の作製条件が存在することを明らかにした。また、PCY の作製時の温度を母材樹脂の結晶成分が溶融せず非晶成分が主に流動する温度、すなわち DSC 曲線が下降する直前の温度にすることによって、PCY が多層構造となることが明らかとなった。一方で PCY の作製時の温度を母材樹脂の結晶成分が溶融する温度、すなわち DSC 曲線が下降する直後の温度以上にすることによって、PCY は単層の内部構造を有することが明らかとなった。多層構造を有する PCY は、単層の内部構造の PCY よりも含浸特性およびテキスタイル加工性が優れていることが明らかとなった。さらに、多層構造を有する PCY の製造条件内で PCY 製造時に付与する熱量を変化させることで、テキスタイル加工性と含浸特性を要求性能に応じて制御することが可能となった。以上の結果より、成形時の熱収縮を抑制し、テキスタイル加工性と含浸特性を兼ね備える中間材料製造のための指針を得ることができた。

4章では、中間材料の形態の違いが成形品の強度発現におよぼす影響を明らかにする

ことを目的とした。繊維状中間材料である開繊混繊糸、PCY および含浸テープを用いて一方向材料を作製し、中間材料の形態の違いが成形品の強度発現に及ぼす影響について検討をおこなった。引張試験より得られた引張特性と、繊維束の破壊を考慮した理論式より得られた理論値を比較した結果、開繊混繊糸を用いた一方向材料よりも含浸テープおよび PCY を用いた一方向材料の方が同等の含浸状態にも関わらず高い力学的特性を示した。これらの差を検討すべく、加熱工程以外は同一の工程を経て製作される開繊混繊糸と PCY を用いた一方向材料の成形品断面内の繊維体積含有率の分布を評価することで、強化繊維の分散状態を定量的に評価した。その結果、開繊混繊糸と PCY では、PCY の方が強化繊維の分散がしやすい中間材料であることを明らかにし、分散状態が良好な中間材料が強化繊維強度を発現させやすいというメカニズムを明らかにした。以上の結果より、同等の未含浸領域を有する成形品においても、繊維状中間材料を半含浸状態の中間材料にすることで繊維が分散しやすくなるため、より強化繊維の強度を発現させられることを示唆できた。

5 章では、前章までに開発した開繊混繊糸および PCY からなる組物強化基材を用いて、汎用構造部材であるパイプ形状の成形品を連続成形法的一种である引抜成形法で高速に成形するための指針を得ることを目的とした。開繊混繊糸および PCY を用いて引抜成形をおこない、中間材料や成形条件の違いが成形品の含浸状態および力学的特性に及ぼす影響について検討をおこなった。PCY は開繊混繊糸と比較して短時間で含浸可能な中間材料であることが、含浸が完了するまでに必要な成形時間（含浸時間）の予測式より明らかとなった。中間材料に PCY を使用した場合、開繊混繊糸を使用した場合と比較して、成形速度を増加した場合において、力学的特性の減少が少なく、PCY は高速な連続成形法である引抜成形法により適した中間材料であることを確認した。引抜成形速度決定のためには中間材料の含浸時間を把握し、金型内で樹脂が溶融し圧力が作用している真の成形時間を含浸時間よりも長くする必要があることを明らかにした。また、

熱伝導計算による引抜成形時における組物強化形態の温度履歴解析をおこない、マンドレルから離型する際の成形品温度をガラス転移温度以下に冷却することが重要であることを明らかにした。以上の結果から、中空形状の引抜成形を高速でおこなうためには、真の成形時間よりも短い含浸時間の中間材料を使用し、マンドレルから離型する際の温度を母材樹脂のガラス転移温度以下にすればよい、という引抜成形条件に関する指針を構築することができた。

以上の本論文の成果により、含浸特性とテキスタイル加工性を兼ね備えた **c-FRTP** 向け繊維状中間材料を開発することができ、高速でテキスタイルコンポジットを連続的に得るための成形技術の構築に必要な指針を得ることができた。この成果は構造部材の軽量化効果が高いが高価であるため限られた用途にしか適用することができなかった **CFRP** を、安価な汎用構造部材として扱うことを可能にするものであり、構造部材としての **CFRP** の採用が拡大するための一助となるものである。

謝辞

本研究の遂行にあたり、多大な御教示、御指導を賜りました岐阜大学工学部 仲井朝美教授に心より御礼申し上げます。本論文の提出に至るまで長い時間を要してしまいましたが、提出まで真摯に向き合ってください、本当にありがとうございました。

また、本論文をご精読いただき有用なご意見をいただきました本学武野明義教授、新川真人准教授に深く感謝いたします。

本論文をまとめるにあたり、昼夜を問わず献身的にご協力頂きました京都工芸繊維大学工芸科学研究科 大谷章夫准教授、株式会社佐藤鉄工所 大石正樹様、三菱ガス化学株式会社 松本信彦様に心より感謝申し上げます。本学位論文の提出まで面倒を見てくださりまして誠にありがとうございました。この御恩は一生忘れません。

そして、本論文をまとめるにあたり、献身的な協力を惜しまなかった仲井研究室の学生の皆様には言葉で言い表せないほどの感謝の気持ちでいっぱいです。社会人の私にとって研究活動の手となり足となり実験を推進してくれたのは他ならぬ学生の皆様であり、歴代の研究室の諸先輩方に対しても感謝の念を忘れることはありません。

また、種々の有益な御教示を賜りました仲井研究室に携わる全ての皆様に厚く御礼を申し上げます。

さらには長きに渡って、大学で研究を推進する機会を用意頂いた当社カジグループ 梶政隆社長、高木光朗専務取締役、遠藤隆平専務取締役に深くお礼申し上げます。

また、研究活動のために私の業務を負担頂きました当社イノベーション事業戦略室の井出圭亮さん、松島大河さんに厚くお礼申し上げます。貴殿らの協力なくしては、ここまで研究活動に注力することができませんでした。

最後に、何よりも暖かく見守り続けてくれた妻の千尋、息子の虎太郎に心より感謝いたします。