

# CNFを用いた高性能不連続熱可塑性CFRPの開発

長谷部裕之\* 奥村航\*

一定の長さに切断した炭素繊維(以下、不連続炭素繊維)を基材とした熱可塑性炭素繊維複合材料(以下、不連続熱可塑性CFRP)の高性能化を目的とし、マトリックスの熱可塑性樹脂を疎水化セルロースナノファイバー(以下、CNF)で補強する手法を検討した。現場重合型樹脂である熱可塑エポキシモノマーにCNFを添加・攪拌し、CNFをモノマー中に分散させた。さらに、そのモノマーを不連続炭素繊維基材に含浸させ、加熱によりモノマーを重合することで不連続熱可塑性CFRP板を試作した。試作した不連続熱可塑性CFRP板の力学的性質を評価した結果、CNFを添加した不連続熱可塑性CFRP板は未添加のものと比較して曲げ強さが向上した。また、中間層に外層より長さの短い不連続炭素繊維を配置することで、不連続熱可塑性CFRP板の曲げ強さのバラツキとボイドを抑制することができた。この技術を応用し、土木分野で法面のアンカー補強に用いられる支圧板を不連続熱可塑性CFRP板で試作したところ、CNF未添加の支圧板に対してボイドを抑制できるとともに圧縮強さが1.7倍に向上した。

キーワード：セルロースナノファイバー、現場重合樹脂、不連続炭素繊維、熱可塑性CFRP

## Development of High-Performance Discontinuous CFRP by Adding Cellulose Nanofibers

Hiroyuki HASEBE and Wataru OKUMURA

In order to improve the performance of thermoplastic carbon fiber composites (herein, "discontinuous CFRTP") based on carbon fiber cut to a certain length (herein, "discontinuous CF"), a method of reinforcing thermoplastic resin matrices with hydrophobic cellulose nanofibers (herein, "CNF") was investigated. CNF was added to a thermoplastic epoxy monomer, which was an in-situ polymerized thermoplastic resin, and stirred to disperse CNF in the monomer. The monomer was then impregnated into discontinuous CF substrate, and the monomer was polymerized by heating to make a discontinuous CFRTP plate. The mechanical properties of the prototyped discontinuous CFRTP plates were evaluated. The results showed that the bending strength of the discontinuous CFRTP plates with CNF was higher than that of the sheets without CNF. In addition, by placing discontinuous carbon fibers with shorter lengths than the outer layer in the intermediate layer, the variation in flexural strength and voids in the discontinuous CFRTP plates were suppressed. Using this technology, a support plate used for anchor reinforcement of a slope in the civil engineering field was fabricated using the discontinuous CFRTP plate. Voiding was suppressed and the compressive strength was 1.7 times higher than that of the plate without CNF.

Keywords : cellulose nanofiber, in-situ polymerizable resin, discontinuous fiber, carbon fiber reinforced thermoplastic

### 1. 緒 言

熱可塑性樹脂をマトリックス樹脂とした炭素繊維複合材料(以下、CFRP)は、軽量か高強度で錆びにくい特徴を有することから自動車分野や航空機分野での使用が期待されている<sup>1)6)</sup>。特に、一定の長さに切断した炭素繊維(以下、不連続炭素繊維)を基材として成形される不連続熱可塑性CFRPは、立体成形における金型追従性(賦形性)が良好であるという利点を活かし、複

雑形状成形に用いられている<sup>6)</sup>。しかしながら、炭素繊維織物などを基材とする連続繊維基材の熱可塑性CFRPと比較し、図1に示す様に炭素繊維の疎密が生じやすく、そのため物性のバラツキが大きくなったり、ボイドが生じ易くなり、強度低下が課題となっている。

一方、我々は表面を疎水化したセルロースナノファイバー(以下、CNF)を現場重合型熱可塑エポキシモノマーに添加・分散させた後、モノマーを重合させることでCNFが分散した熱可塑性ポリマーを得る手法<sup>7)</sup>および現場重合型エポキシモノマーを用いてCFRPを得

\*繊維生活部

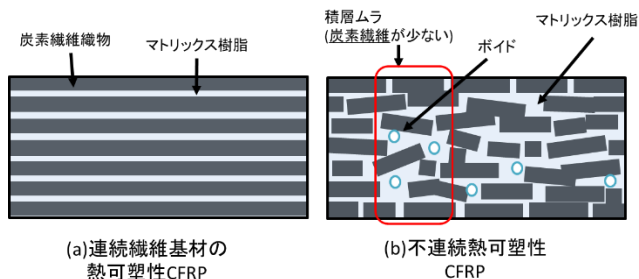


図1 不連続熱可塑性CFRPのボイドの発生

る製造方法を報告した<sup>8)</sup>。報告の中でCNF未添加の熱可塑性CFRPと比較して、曲げ強さや衝撃強度が向上することを明らかにした。この力学的性質の向上の要因をCFRPにおける炭素繊維織物の層間のマトリックスが均一に分散されたCNFによって補強されたためと考察している。そのため、連続繊維基材の熱可塑性CFRPよりマトリックス樹脂の補強効果が期待できる不連続熱可塑性CFRPに適応することで課題解決を図った。

そこで本研究では、不連続熱可塑性CFRPの高性能化を目的に、マトリックスである現場重合型熱可塑性エポキシ樹脂をCNFで補強する手法を検討した。また、短い炭素繊維を試料の中間層に配置することで、炭素繊維の疎密を解消し、物性のバラツキの低減を図った。さらに、成果を応用するため、土木分野で法面のアンカー補強に用いられる支圧板を不連続熱可塑性CFRPで試作し、その物性を評価した。

## 2. 不連続熱可塑性CFRP板の開発

### 2. 1 実験方法

#### 2. 1. 1 熱可塑性エポキシ樹脂へのCNF添加

材料には中越パルプ工業(株)の疎水化CNF nanoforest-M(固形分10 wt%, エタノール分散)と、ナガセケムテックス(株)の熱可塑性エポキシモノマー XNR6850Aを用いた。40℃に加熱した熱可塑性エポキシモノマーに0.5~1.0%のCNFを添加し、攪拌しながら100℃まで加熱した後、100℃に保温した状態で30min攪拌した。その後、105℃の真空乾燥機で60min減圧、脱泡した。

#### 2. 1. 2 不連続熱可塑性CFRP板の作製

不連続熱可塑性CFRP板の成形工程を図2に示す。炭素繊維基材として繊維長50mm、現場重合型熱可塑性エポキシ樹脂が含浸された小松マテーレ(株)のCABOMA KBチップ(以下、CFRPチップ)を用いた。樹脂乾燥機

(DP63P・ヤマト科学(株))を用いて、180℃、30min予備加熱した後、複合材料成形機(HTS50・アサイ産業(株))に取り付けられた200×200mmの金型にCFRPチップおよびナガセケムテックス(株)の重合触媒XNH6850EYを重量比50:1で加えた熱可塑性エポキシモノマーを投入し、成形温度180℃、成形圧力4MPa、30minで成形することで不連続熱可塑性CFRP板を得た。試作に供した材料構成を表1に示す。試料1~試料3の厚みは約2mm、試料4,5の厚みは約4mmになるように設定した。また、試料5は、外層に50mmのCFRPチップ、中間層に25mmのCFRPチップとするサンドイッチ構造とした。

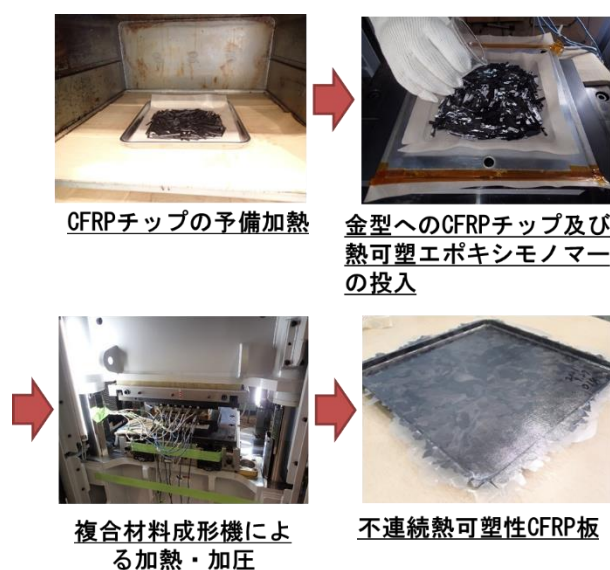


図2 不連続熱可塑性CFRP板の成形工程

表1 不連続熱可塑性CFRP板の材料構成と厚み

試料	CFRPチップ		モノマーに対するCNF添加量		厚み
	繊維長	投入量	重量分率	投入量	
1 (ブランク)	50 mm	105 g	—	—	2 mm
2	50 mm	100 g	0.5wt%	6 g	2 mm
3	50 mm	100 g	1.0wt%	6 g	2 mm
4	50 mm	200 g	0.5wt%	12 g	4 mm
5	外層	50 mm	0.5wt%	12 g	4 mm
	中間層	25 mm			

#### 2. 1. 3 不連続熱可塑性CFRP板の評価

試作した不連続熱可塑性CFRP板に対して万能試験機(AG-100KNplus・(株)島津製作所)を用いて3点曲げ試験を行った。幅35mm、長さ60mmの試料を支点間距離t(試料の厚み)×16mm、試験速度5mm/minで行い、5回の平均値を求めた。内部観察の評価は、試料を樹脂

に包埋した後、観察面を研磨し、金属顕微鏡(DP73, GX71・オリンパス(株))を用い断面観察により行った。炭素繊維体積含有率( $V_f$ )測定は、試料の密度と試料中の炭素繊維の重量より算出した。試料の密度は、水中置換法により測定した。また、試料中の炭素繊維の重量は、試料をマッフル炉内で420 °C、8時間加熱して、樹脂を分解除去した後、炭素繊維の重量を測定することで求めた。

## 2. 2 結果と考察

得られた不連続熱可塑性CFRP板の曲げ試験結果を図3に示す。疎水化CNFの添加量が増加するに伴い、曲げ強さが増加する傾向が見られる。最大曲げ強さを示した試料3は、ブランクに対して曲げ強さが約27%向上した。次に、試料の厚みの違いによる曲げ強さに注目すると試料2と試料4との曲げ強さに大きな変化は見られなかったが、図3のエラーバーより試料4の方においてバラツキが小さくなることが確認できた。これは、2 mmから4 mmに厚みが増えたことで炭素繊維の配置の疎密が均質化されたためと考えられる。また、外層と中間層に長さの違うCFRPチップを使った試料5に注目すると、全て同じ長さのCFRPチップで作製した試料4と比べて曲げ強さに大きな変化は見られなかったが、バラツキがさらに小さくなった。

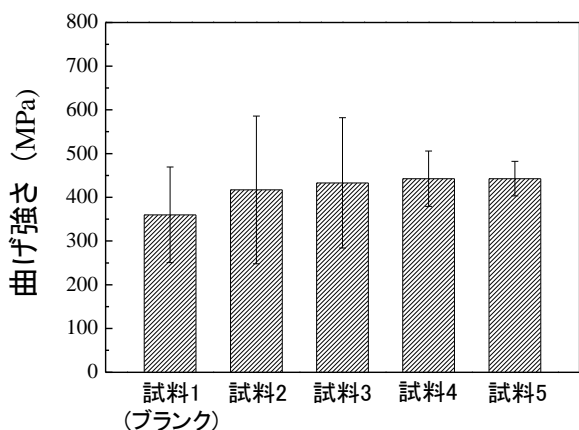


図3 不連続熱可塑性CFRP板の曲げ試験結果

試料4と試料5についてバラツキの変化について考察する。断面を観察した結果を図4に示す。また、 $V_f$ 測定で得られた $V_f$ 、および内部の空洞(ポイド率;  $V_v$ )を表2に示す。図4より、試料4は厚み方向(上下方向)に繊維のうねりが観察されたのに対して、試料5は繊維のうねりの低減が確認できた。試料4、試料5ともに大きなポイドは観察されず、 $V_f$ 、および $V_v$ に大きな差は見ら

れなかった。上述の曲げ試験結果と併せて考えると、中間層に流動しやすい短い炭素繊維を配置することで、炭素繊維が粗の部分に短い炭素繊維が流動して疎密が解消され、疎密に起因していた炭素繊維のうねりが低減することで曲げ強さのバラツキが小さくなったものと考察した。

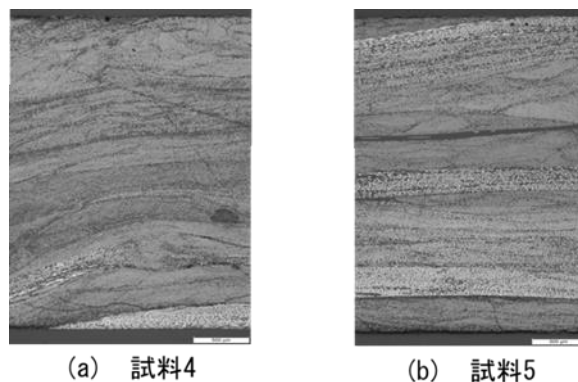


図4 不連続熱可塑性CFRP板の断面

表2 不連続熱可塑性CFRP板の $V_f$  測定結果

試料	$V_f$ (%)	$V_v$ (%)
4	46.9	0.3
5	47.1	$\geq 0$

## 3. 不連続熱可塑性CFRPの支圧板への応用

### 3. 1 実験方法

#### 3. 1. 1 不連続熱可塑性CFRP支圧板の作製

CNFの添加と外層と中間層に長さの違う炭素繊維を配置することで曲げ強さの向上とバラツキの軽減の効果があつたため、土木分野で法面のアンカー補強に使用される支圧板への応用を検討した。不連続熱可塑性CFRP支圧板は油圧成形機(MBO300・(株)丸七鉄工)に取り付けられた320×320×40 mmの金型に50 mmのCFRPチップ、触媒を添加したCNF添加エポキシモノマー300 gを投入し、成形温度150 °C、成形圧力14.7 MPa、15 minで成形することで試作した(図5)。CNFの添加量は0.5 wt%とした。また、外層と中間層に長さの違うCFRPチップにするため外層に50 mmのCFRPチップ2.4 kg、中間層に25 mmのCFRPチップ1.6 kgとするサンドイッチ構造とした。

#### 3. 1. 2 不連続熱可塑性CFRP支圧板の評価

力学的性質を評価するため圧縮試験を行った。試料サイズは、幅18 mm、長さ18 mm、高さ40 mmであり、



図5 不連続熱可塑性CFRP支圧板

圧縮試験は、万能材料試験機(UH-1000 kNI・(株)島津製作所)を用い、 $\phi 100$  mmの圧縮板で把持し、試験速度2 mm/minで行った。 $V_f$ 測定は上述と同様に試料の密度と試料中の炭素繊維の重量より算出した。

### 3. 2 結果と考察

圧縮試験の結果を図6に示す。比較のためCFRPチップのみでCNF未添加の熱可塑性CFRP支圧板の圧縮試験結果を併せて示す。CNF0.5 wt%添加した支圧板の圧縮強さは384 MPa、CNF未添加の支圧板の圧縮強さは231 MPaであり、1.7倍の強度向上が見られた。一方、CNF0.5 wt%添加した支圧板の圧縮弾性率は5.7 GPaに対してCNF未添加の支圧板の圧縮弾性率は2.0 GPaであり、弾性率も向上も見られた。

断面観察した結果を図7に示す。CNF0.5 wt%添加した支圧板のボイドはほとんど観察されなかったが、CNF未添加の支圧板は小さなボイドが全面にわたって観察された。得られた $V_f$ および $V_v$ を表3に示す。CNF0.5 wt%添加した支圧板の $V_f$ は、48.5 %、CNF未添加の支圧板の $V_f$ は、46.7 %であった。また、CNF0.5 wt%添加した支圧板の $V_v$ は、1.0 %、CNF未添加の支圧板の $V_v$ は、6.2 %であった。CNF未添加の支圧板でボイド率が顕著に高くなった理由としては、中間層の炭素繊維を流動させることができず、炭素繊維の疎密を解消できなかったことから炭素繊維の疎の部分ボイドになったと推察される。さらに前述の試料2と試料4の関係と併せて考察すると、炭素繊維を流動できる場合は不連続熱可塑性CFRPの板厚が厚くなるにつれ均質化するが、CNF未添加の支圧板の様に炭素繊維を流動できない場合は板厚が厚くなるとむしろ炭素繊維の疎密が顕著になると推察される。

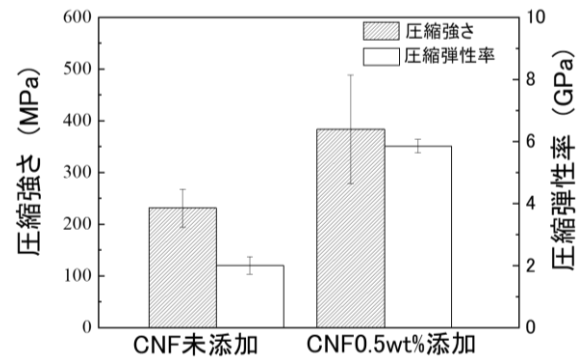


図6 不連続熱可塑性CFRP支圧板の圧縮試験結果

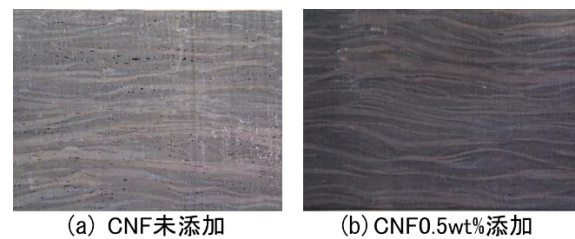


図7 不連続熱可塑性CFRP支圧板の断面

表3 不連続熱可塑性CFRP支圧板の $V_f$  測定結果

試料	$V_f$ (%)	$V_v$ (%)
CNF未添加	46.7	6.2
CNF0.5wt%添加	48.5	1.0

### 4. 結 言

不連続熱可塑性CFRPの高性能化を目的に、マトリックスとなる現場重合型熱可塑エポキシ樹脂を疎水化CNFで補強した不連続熱可塑性CFRPを試作・評価し、以下の結果が得られた。

- (1)CNFを1.0 wt%添加した不連続熱可塑性CFRPの曲げ強さはブランクに対して約27%向上した。
- (2)中間層に短い不連続炭素繊維を配置することで曲げ強さのバラツキとボイドを軽減することができた。
- (3)試作した不連続熱可塑性CFRP支圧板は、ボイド率1%になるとともに従来の支圧板に対して圧縮強さが1.7倍に向上した。

### 謝 辞

本研究は、JST, A-STEPトライアウトタイプ(標準), JPMJTM20ND(セルロースナノ繊維および現場重合型熱可塑性樹脂を用いた高性能不連続炭素繊維複合材料の開発)の支援を受けたものです。

## 参考文献

- 1) 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. 2008, no. 64, 9, p. 295-301.
- 2) 和田原英輔, 北野彰彦. 炭素繊維強化ポリプロピレンの繊維長および繊維/樹脂界面制御に関する研究. 複合材料学会誌. 2013, no. 39, 3, p. 113-119.
- 4) 鶴沢潔, 高橋淳. 最新動向: リサイクル, ナノ繊維強化複合材料, 新成形法—FRPのリサイクラー. 日本複合材料学会誌. 2008, no. 34, 6, p. 245-250.
- 5) 高橋淳. 最新動向: リサイクル, ナノ繊維強化複合材料, 新成形法—ライフサイクルアセスメント—. 日本複合材料学会誌. 2008, no. 34, 6, p. 251-255.
- 6) 高橋淳. 熱可塑性樹脂によるCFRPの新展開. 機能紙研究会誌. 2018, no. 56, p. 3-10.
- 7) 長谷部裕之, 奥村航. セルロースナノファイバーによる高性能CFRPの開発. 石川県工業試験場研究報告. 2022, no. 71, p. 33-37.
- 8) Wataru Okumura, Hirofumi Nishida, Katsuhiko Nunotani, Estsurou Sugimata, Hiroyuki Hasebe, Daisuke Mori, Kiyoshi Uzawa. Development of CFTP Intermediate Substrates using In-site Polymerizable Thermoplastic Epoxy Resin. Journal of Fiber Science and Technology. 2021, vol. 77, no. 7, p. 188-195.