ナノファイバーが FRP の力学特性に与える影響

日大生産工(院) ○佐藤 宏祐 日大生産工 邉 吾一 日大生産工 平林 明子

1 緒言

繊維強化プラスチック(Fiber Reinforced Plastics, FRP)は、ガラス繊維や炭素繊維を強化材として、不飽和ポリエステル(UP)やエポキシをマトリクスとした複合材料であり、自動車や航空機分野などの軽量化が要求される工業分野の構造材料として使われている。

近年, 高機能・高性能化の要求から, ナノ 材料を用いた高分子基複合材料の開発が盛ん になっている. 高分子基複合材料の多くはナ ノフィラーなどの様々な異種材料を組み合わ せるコンポジットにより得られている. 2000 年代にカーボンナノチューブ(Carbon nanotube, CNT) をフィラーとして高分子母 材中に分散させた高分子基複合材料の研究開 発が行われたが、それらの研究で明らかにな ったことは、強度や剛性の発現は極めて限ら れており期待されたほどの機械的特性は得ら れなかったことであった1). この理由として 粉末状のCNTを高分子中に均一に混練させる ことが困難なことが挙げられる20.一方,エ レクトロスピニング法からナノファイバー不 織布を創製し、強化材とする研究も行われて いる. ナノファイバーとは, 繊維径が1nm~ 1μm, アスペクト比(繊維長/繊維径)が100 以上のファイバー状の物質である. ナノファ イバーの特徴には、まず超比表面積効果が挙 げられる. また、ナノファイバー内部の高分 子が真っ直ぐ並ぶことにより生じる超分子配 列効果やナノサイズ効果が知られ,

高性能フィルターや燃料電池など幅広い分野での利用が期待されている³⁾.これらの効果に着目し、著者らは過去の研究⁴⁾で、界面強さが低いケナフ繊維と植物由来のUPを用いたグリーンコンポジットの界面にナノファイバーを応用している。その結果、界面接着性が改善し、FRPの力学特性が向上することを実験的に検証している。

本研究では、ポリアミド6 (Poly Amide 6, PA6) を用いてエレクトロスピニング法によりナノファイバー不織布を創製し、ガラス繊維強化プラスチック (GFRP) の界面に挿入したFRPを成形した。そして、静的引張試験と破断面のSEM観察をすることにより力学特性を評価し、ナノファイバーの影響について検討した。

2 ナノファイバーの創製2.1 エレクトロスピニング法

本研究ではエレクトロスピニング法(以下, ES法)を用いた。ES法は溶液紡糸法であり、ポリマー溶液にプラスの高電圧を印加させ、アース電極でマイナスに帯電したターゲット上にポリマー溶液を塗布する過程で繊維化を起こさせる方法である。この場合にノズル先端から引出されたポリマー溶液は溶媒が揮発し、電気的な延伸を径てナノファイバー化されていく。Fig.1にES法の概要を示す。

Effects of Nanofibers to mechanical characteristic of FRP

Kosuke SATO, Goichi BEN and Akiko HIRABAYASHI

Table 1 Electrospinning condition of PA6 nanofibers

Material	PA6	
Solvent	Formic Acid	
Concentration (wt %)	19.75	
Temperature (°C)	25	
Humidity (%)	20~30	
Target speed (m/min)	7	
Traverse speed (cm/min)	25	
Syringe speed (mm/min)	0.008	
Distance to target (cm)	17	
Voltage (kV)	25	
Diameter of the needle (mm)	0.7	
Fiber diameter (nm)	40~150	

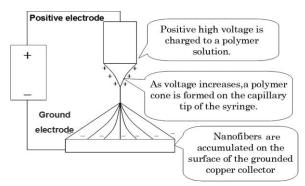
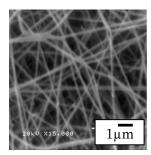


Fig.1 Electrospinning method

2.2 ナノファイバーの創製条件

ES 法を用いたナノファイバーの創製の特徴の1つに、溶解できる樹脂であればナノファイバー化が可能であることが上げられる. 本研究ではPA6(東レ製、アミラン CM1007)をナノファイバーの原料とした.

ES 法でナノファイバーを創製する場合、ポリマー溶液を作製する必要がある.濃度や溶媒の揮発速度などがナノファイバー創製の重要な要素となる.Table 1 に PA6 ナノファイバーを創製するポリマー溶液と ES 装置の諸条件 6 を示す.Fig.2 に Table 1 の条件で創製したナノファイバーの SEM 画像を示す



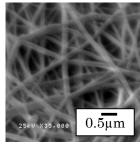


Fig.2 SEM observation results of PA6 nanofibers

オノファイバー不織布を挿入した GFRP の成形方法

GFRP の構成材料には、母材に UP (PC-740, DH マテリアル製)、強化繊維にガラス繊維織物 (WEA-22F, 日東紡製)を用いた. ガラス繊維織物は、織り密度が縦 20 本/25 mm, 横 20 本/25 mm, 横 20 本/25 mm の平織クロスで、目付け質量は 215 g/m²、厚さは 0.21 mm である. GFRP の界面にナノファイバーを挿入させる以手順を示す.

1)ES装置を用いてTable 1の条件によりナノファイバーの不織布を創製. 2)寸法 300×300×1mmの金型内にガラス繊維を三枚積層しその上に1)で創製したナノファイバー不織布を挿入し、その上にさらにガラス繊維を三枚積層し樹脂を含浸させた. 3)金型全体をフィルムで密封し、ホットプレスを用いて

Table 2 Result of tensile test

	Tensile Strength	Young's Modulus	Failure Strain
	[MPa]	[GPa]	[%]
No nanofibers	207.9 (4.76)	21.2 (3.13)	1.30 (9.09)
PA6 nanofibers 0.4wt%	207.4 (2.56)	21.5 (1.26)	1.24 (4.25)
PA6 nanofibers 4.0wt%	208.6 (4.11)	22.1 (2.81)	1.23 (6.30)

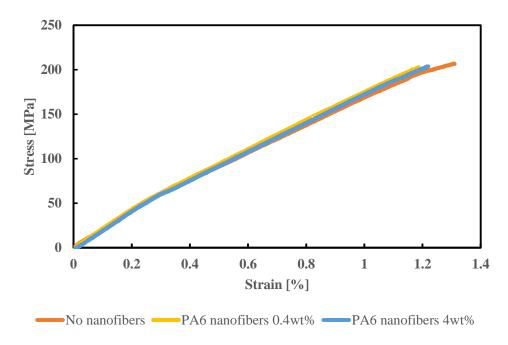


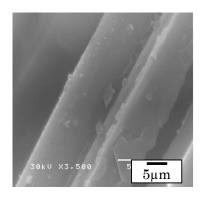
Fig.3 Stress-strain curves

圧力を3MPaとし、室温で90分間硬化させた。成形品はナノファイバー不織布を挿入していない「No nanofiber」、重量比を変えてナノファイバー不織布を挿入した「PA6 nanofibers」の3種類用意した。成形品のGFRPの繊維体積含有率は48%、PA6ナノファイバーの量は成形したGFRPの樹脂量に対して0.4wt%、4wt%である。

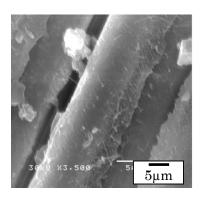
4. 試験方法及び結果

4.1 静的引張試験

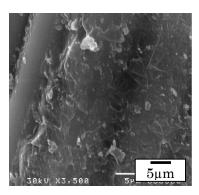
評価はJIS K 7164 に準拠した. 試験片寸 法は長さ250mm, 幅25mm, 厚さ1mmと し, 評点間距離150mmとなるように両端に同 じ材料のタブを接着した. 引張速度を 1mm/minとし、試験は成形した種類ごとに各 5本行った. 代表的な応力-ひずみ線図をFig.3 に示す. また、引張試験の結果をTable 2に示す. なお表中の括弧内は変動係数を示す. Fig.3、Table 2より試験片の引張強さはナノファイバー不織布を挿入して微量のナノファイバー不織布を挿入した「PA6 nanofibers 0.4wt%」、その10倍の量を使用した「PA6 nanofibers 4.0wt%」の機械的特性はどちらも大きな変化は見られなかった. これは、ファイバー径が40~150nmと細いナノファイバーを不織布として使用可能なため分散性が良



(a) No nanofibers



(b) PA6 nanofibers 0.4wt% Fig.4 SEM image of fracture surface



(c) PA6 nanofibers 4.0wt%

く,強度の大きな低下を招かないためと考えられる.

4.2 破断面観察

測する.

引張試験後の破断面の様子をSEM により 観察した.一般にガラス繊維とUPは接着相生 が良いことからFig4. (a) より, ガラス繊維 の周りにUPマトリクスが多く付着しているこ とが確認出来た. また, PA6ナノファイバー 不織布を挿入した「PA6 nanofibers 0.4wt%」「PA6 nanofibers 4.0wt%」の破断 面をFig4. (b), (c) に示す. まず, UPマ トリクス内にPA6ナノファイバーを観察する ことができることから硬化熱で溶けていない ことが確認出来る. また, ガラス繊維の周り にPA6ナノファイバーが絡まっていることで 樹脂が多く付着していることが確認出来た. これは他の複数の研究からも指摘されるよう にナノ材料の追加が界面の強さを改善するこ とで重要な役割を演ずると報告されている. 例えば、PLA/BF複合材料に(Micro fibrillated cellulose, MFC) を添加するこ とで界面でのせん断強度および破壊じん性が 向上すると報告されている5.このことか ら, 今後の展望では静的試験だけでなく, 動 的試験も視野に入れ検討する必要があると推

5. 結 語

- 1. $x \nu \rho h u x u^2 = \nu \phi 法 を 用 n u t,$ 40~150nmのPA6ナノファイバーを創製した.
- 2. ガラス繊維と不飽和ポリエステルの界面 に創製した PA6 ナノファイバー不織布を 挿入した結果,機械的特性の低下は引き起 こさない. SEM 観察の結果、繊維と樹脂 との界面にナノファイバーが多く付着し ていることが確認出来た.

文 献

- (1) 大竹尚登、榎本和城,安原鋭幸:日本複合 材料学会誌、28, (2002), pp220~227
- (2) 島村佳伸,井上翼、小笠原俊夫,後藤健: 強化プラスチックス, Vol61, No.5, (2015)
- (3) 本宮 達也: ナノファイバーテクノロジー 新産業発掘戦略と応用、(株)シーエムシー 出版, (2004), pp.20~23
- (4) Goichi BEN 他: Mechanical Properties of Kenaf Composites Coated with Several Nanofibers, Reinforced plastics & composites, Volume 32, Number 20, 2013
- (5) 山下直也,大窪和也、藤井透:第34回 FRP シンポジウム講演要旨集,pp118~122