

平成 21 年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「軽量で耐衝撃性に優れた安全性の高い先端複合材用繊維基材の開発」

## 研究開発成果等報告書

平成 22 年 3 月

委託者 近畿経済産業局

委託先 財団法人ふくい産業支援センター

## 目 次

第 1 章 研究開発の概要	1
1-1 研究開発の目的および概要	1
1-1-1 研究背景、目的	
1-1-2 研究概要	
1-2 研究体制	2
1-2-1 研究組織および管理体制	
1-2-2 研究員およびプロジェクト管理員氏名	
1-2-3 他からの指導・協力者名及び指導・協力事項	
1-3 成果概要	7
1-3-1 ポリケトン繊維太繊維合系に適したポリケトン繊維の開発	
1-3-2 ポリケトン繊維の合系・サイジング技術開発	
1-3-3 ポリケトン繊維の開織技術開発	
1-3-4 ポリケトン繊維複合プリプレグ開発	
1-4 当プロジェクト連絡窓口	8
第 2 章 ポリケトン原系の改良	9
2-1 研究目的	9
2-2 研究手段、手法	9
2-3 研究結果	10
第 3 章 ポリケトン繊維の合系・サイジング技術開発	12
3-1 研究目的	12
3-2 研究開発手段・手法	12
3-3 研究結果	13
第 4 章 ポリケトン繊維の開織技術開発	16
4-1 研究目的	16
4-2 研究開発手段・手法	16
4-3 研究結果	16
第 5 章 ポリケトン繊維複合プリプレグ開発	18
5-1 研究目的	18
5-2 研究開発手段・手法	18
5-3 研究結果	19
5-3-1 ポリケトン UD 積層板の基本物性評価	19

5-3-2	ポリケトン／炭素繊維ハイブリッド積層板の Izod 衝撃特性評価	20
5-3-3	ポリケトン／炭素繊維ハイブリッド積層板の落錘衝撃特性評価	22
第6章	全体総括	24
6-1	複数年の研究開発成果	24
6-2	研究開発後の課題・事業化展開	25

## 第1章 研究開発の概要

### 1-1 研究開発の背景・研究目的および目標

#### 1-1-1 研究背景、目的

近年、地球環境保全の観点から、石油エネルギー等の消費削減、二酸化炭素の排出削減等が大きな課題となっている。課題解決のために航空機や自動車等の軽量化、その手段の一つとしてスチール代替の複合材適用が検討されてきた。

この複合材候補としては、炭素繊維やガラス繊維強化樹脂などがあり、ここにきて炭素繊維を用いた一方向（UD）プリプレグや織物プリプレグの積層体を中心に航空機への樹脂複合材適用比率も増加し、大きな脚光を浴びている。軽量化には高コストと力学的物性の品質安定性が問題視され、複合材の薄層化と力学物性向上が期待できる開繊技術に注目が集まってきている。この開繊技術には、まず開繊前の元糸が太繊維系（多本集束）である必要があり、炭素繊維は国内では12K（12000本集束）や24K（24000本集束）が開発され、欧州では48Kや50Kまで開発が進んでいる。

しかし、炭素繊維単体の複合材では耐衝撃性が低いため、安全性の問題から有機繊維とのハイブリッド化を行う必要がある。複合相手の有機繊維候補としては「アラミド繊維」などがあるが、吸水による繊維・樹脂間の界面剥離の懸念がある。

そこで、アラミドや炭素繊維より低剛性だが耐衝撃性を持ち、低吸水性の素材特性を持つ新規なスーパー繊維であるポリケトン繊維を複合化する事により、軽量で耐衝撃性に優れた安全性の高い先端複合材用繊維基材を開発する。

ここでいうポリケトン繊維とは、旭化成せんい株が独自の重合技術と紡糸技術により開発した世界初の合成繊維である（商標名CYBERLON™）。エチレンと一酸化炭素を原料とし、ケトン基のみが官能基として存在する共重合ポリマー（化学名 ポリ（1-オキソトリメチレン））を湿式紡糸技術により繊維化したものである。物性比較について、表1-1に示す。

特に本研究においては、ポリケトン繊維がスーパー繊維相当の高強度、高弾性率を持ちながら、高伸度（5～7%）を併せ持つことに着目し、耐衝撃性の向上に寄与するものと考えた。また、アラミド繊維と比較して吸水をほとんどしないという点も、成形時における取り扱い性の向上に欠かせないものであると考える。

表1-1

ポリケトン繊維（CYBERLON™）と他スーパー繊維との物性比較

	CYBERLON™	Aramid		Carbon	Glass	Dyneema
		*K49	*K29	*T300	*Eガラス	*SK60
Type						
繊維度	1670dt /1250f	1580dt /1000f	1670dt /1000f	3K(=2200dt/3000f)、6K他		
単糸径(μm)	10~11	12	12	7	10	12
密度(g/cm³)	1.29 ~1.31	1.45	1.44	1.76	2.51	0.97
引張強度(kg/mm²)	222 ~234	308	298	360	350	279
引張弾性率(kg/mm²)	4,450 ~4,680	11,550	7,190	23,500	7,550	8,990
破断伸度(%)	5~7	2.8	3.6	1.5	3~4	4.0
平衡水分率(%)	0.5~0.6	3.5	7.0			0
融点(°C) /分解点(°C)	約272 /約320	— /500°C ↑	— /500°C ↑	—		150

## 1-1-2 研究概要

新規なスーパー繊維であるポリケトン繊維と炭素繊維との複合化により、軽量で耐衝撃性に優れた安全性の高い先端複合材用繊維基材を開発する。

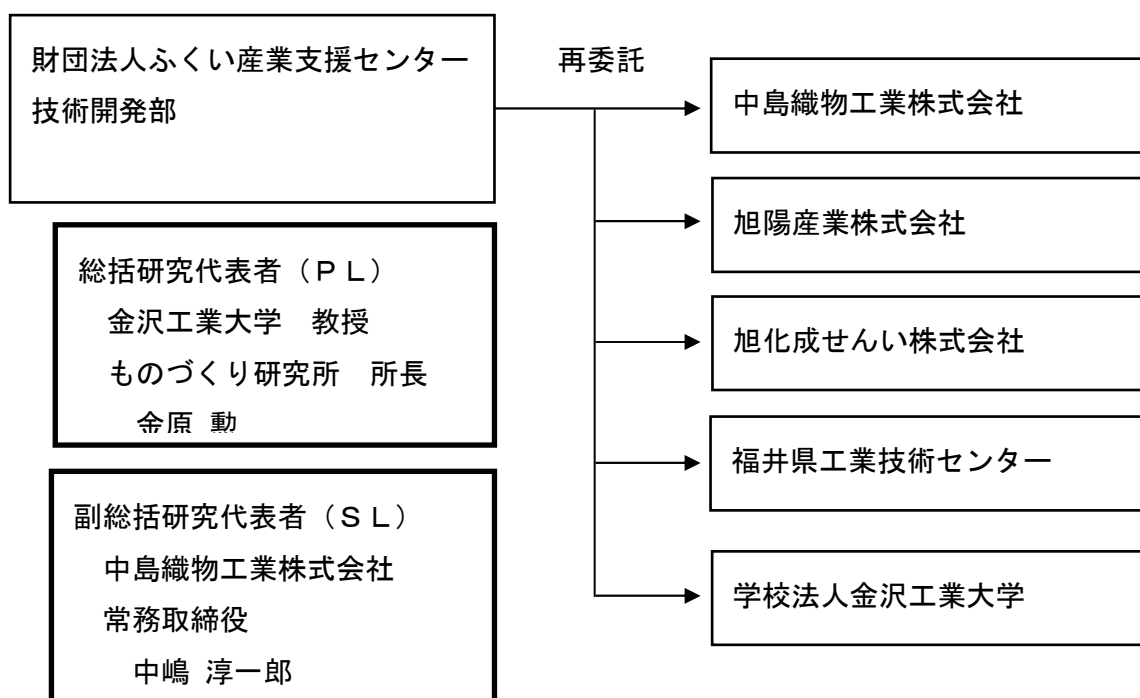
ポリケトン繊維を炭素繊維と開織して複合化するにはポリケトン繊維の太繊維度糸が必要であるが、現在、ポリケトン繊維は細繊維度（最大 1670dtex/1250f 単糸 1250 本集束）のものしか紡糸できていない。開織糸作成には太繊維度合糸技術の確立が必須であるが、太繊維度の合糸および開織では、合糸工程で糸のたるみが生じる、開織工程において単糸ごとの開織ムラが生じる、などの課題がある。

上記技術課題の克服のため、①ポリケトン繊維太繊維度合糸に適したポリケトン繊維の開発、②ポリケトン繊維の合糸・サイジング技術開発、③ポリケトン繊維の開織技術開発、④ポリケトン繊維複合プリプレグ開発、を行う。

## 1-2 研究体制

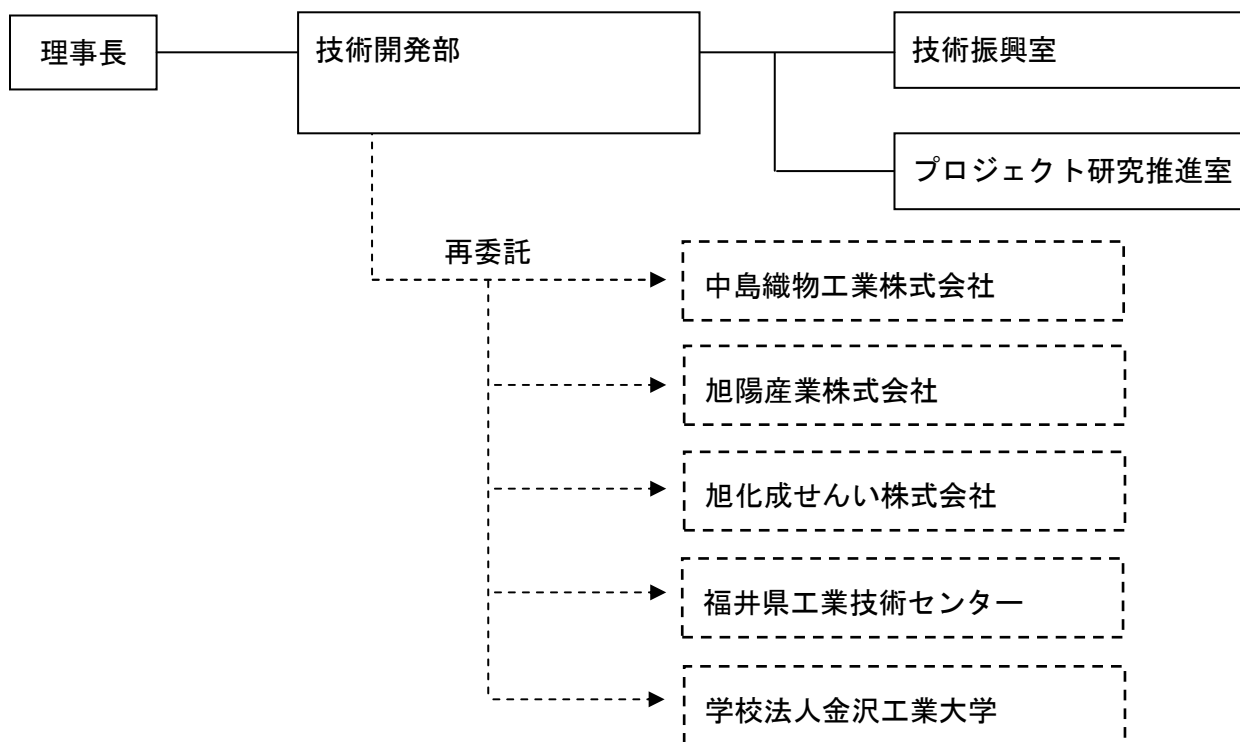
### 1-2-1 研究組織および管理体制

#### (1) 研究組織（全体）



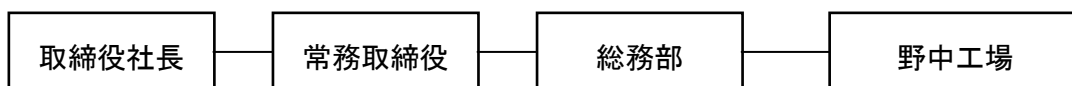
(2) 管理体制

1) 事業管理者 [財団法人ふくい産業支援センター]

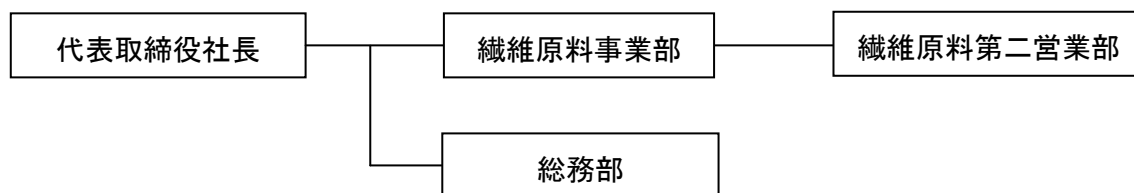


2) 再委託先

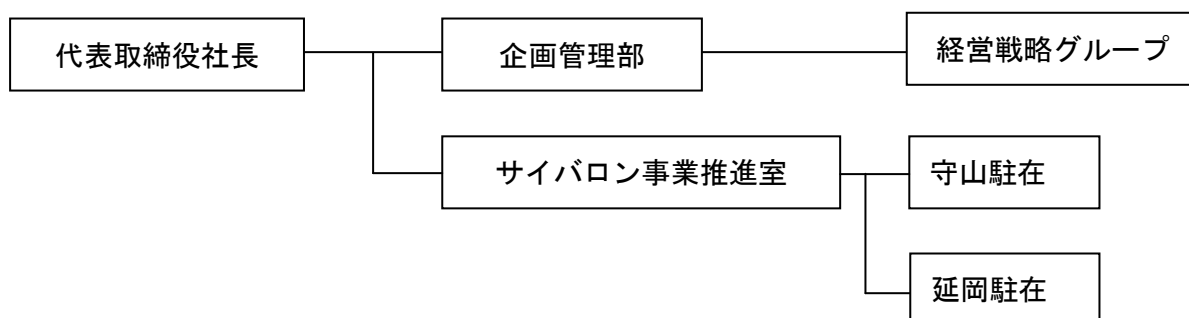
[中島織物工業株式会社]



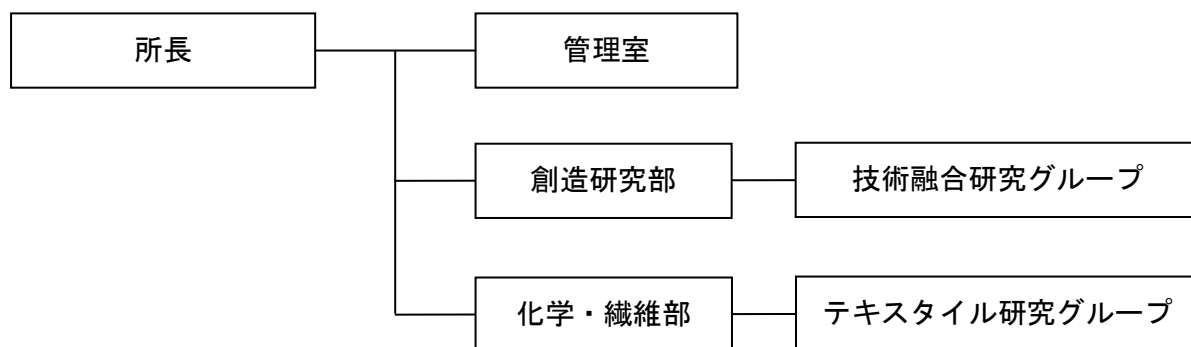
[旭陽産業株式会社]



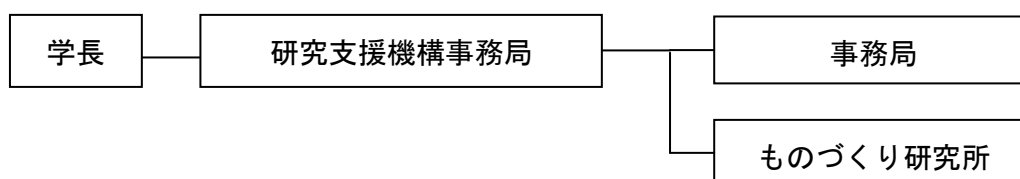
[旭化成せんい株式会社]



[福井県工業技術センター]



[学校法人金沢工業大学]



1-2-2 研究員およびプロジェクト管理員氏名

【管理法人】 財団法人ふくい産業支援センター 技術開発部

プロジェクト管理員

氏名	所属・役職	実施内容
岩佐 進一	プロジェクト研究推進室 室長	⑤
笹山 秀樹	技術振興室 研究員	⑤
富田 尚裕	主事	⑤

【再委託先】

中島織物工業株式会社

氏名	所属・役職	実施内容
中嶋 淳一郎	常務取締役	①、②、③
宇山 徹	研究員	①、②、③
松北 晃治	研究員	①、②、③

旭陽産業株式会社

氏名	所属・役職	実施内容
桐山 佳久	繊維原料事業部 繊維原料第2 営業部長	②、③、④
川端 康弘	繊維原料事業部 繊維原料第2 営業部主任	②、③、④
磯部 敏夫	社長付 課長	②、③、④

旭化成せんい株式会社

氏名	所属・役職	実施内容
岡嶋 真一	サイバロン事業推進室（守山駐在）課長	①、④
谷口 幸仁	サイバロン事業推進室（守山駐在）主査	①、④
鶴岡 健一	サイバロン事業推進室（延岡駐在）課長	①、④

福井県工業技術センター

氏名	所属・役職	実施内容
川邊 和正	創造研究部 主任研究員	②、③、④
村上 哲彦	化学・繊維部 研究員	②、③、④

金沢工業大学

氏名	所属・役職	実施内容
金原 勲	ものづくり研究所 所長	④
斉藤 博嗣	ものづくり研究所 研究員	④



1-2-3 他からの指導・協力者名及び指導・協力事項

(1) 推進委員会委員

氏名	所属・役職	備考
金原 勲	学校法人金沢工業大学 ものづくり研究所 所長	P L
中嶋 淳一郎	中島織物工業株式会社 常務取締役	S P L
宇山 徹	中島織物工業株式会社 研究員	
松北 晃治	中島織物工業株式会社 研究員	
桐山 佳久	旭陽産業株式会社 繊維原料事業部 繊維原料第二営業部長	
川端 康弘	旭陽産業株式会社 繊維原料事業部 繊維原料第二事業部 主任	
磯部 敏夫	旭陽産業株式会社 社長付 課長	
岡嶋 真一	旭化成せんい株式会社 サイバロン事業推進室 (守山駐在) 課長	
谷口 幸仁	旭化成せんい株式会社 サイバロン事業推進室 (守山駐在) 主査	
川邊 和正	福井県工業技術センター 創造研究部 主任研究員	
村上 哲彦	福井県工業技術センター 化学・繊維部 研究員	
笹山 秀樹	財団法人ふくい産業支援センター 技術振興室 研究員	
齊藤 博嗣	学校法人金沢工業大学 ものづくり研究所 研究員	
中久喜 敏男	伊藤忠商事株式会社 繊維カンパニー ブランドマーケティング第二部門 繊維資材・ライフスタイル第二課	アドバイザー
高戸谷 健	宇宙航空研究開発機構 (JAXA) 総合技術研究本部 構造技術開発センター	アドバイザー

(2) 指導・協力事項

氏名	機関名	指導・協力事項
中久喜 敏男	伊藤忠商事株式会社	ユーザーに合わせたプリプレグ作成のための必要な研究者へのアドバイス。
高戸谷 健	宇宙航空研究開発機構 (JAXA)	航空機部材としての適性評価、及び関連する技術指導。

### 1-3 成果概要

#### 1-3-1 ポリケトン繊維太繊維合糸に適したポリケトン繊維の開発

ポリケトン繊維を用いた予備実験で、合糸・開織の阻害要因となっていた繊維撚りがなく、単糸膠着改良した繊維を得た。また、繊維サイジング剤を樹脂との接着性を向上するものに変更することにより、油剤洗浄工程を合理化できた。

合糸・サイジング工程中での単糸巻き付きトラブル解消のため、繊維生産工場にて集束性と帯電防止性を兼ね備えた新規ポリケトン改良糸を開発・供給した。

#### 1-3-2 ポリケトン繊維の合糸・サイジング技術開発

合糸に必要な加工条件の事前検討等を行い、糸供給機構、洗浄・サイジング・乾燥機構、繊維整列・合糸機構、巻取機構で構成される合糸装置の仕様を確定した。装置納入後、各機構での張力安定化など、工業化に向けたオンライン技術の開発を行った。

まず合糸の品質評価法を検討し、次に、装置各機構の一連の工程において、ポリケトン繊維の合糸に必要な基本条件・技術を確立した。

加工速度10m/minで、安定した高品質合糸チーズを得るための合糸条件を確立し、多量巻合糸チーズの巻取条件を確立した。

#### 1-3-3 ポリケトン繊維の開織技術開発

ポリケトン繊維（合糸）を開織する装置の仕様を決定・納入した。均一分散性の高い開織に必要な基本条件・技術を確立した。

また、合糸、開織技術を使用して、ポリケトン繊維複合プリプレグのための積層板評価用プリプレグシート作成とそのシートを使用した評価用積層板を作成した。

#### 1-3-4 ポリケトン繊維複合プリプレグ開発

ポリケトン繊維（合糸）の開織糸を用いたプリプレグの積層板作成にあたり、基礎物性確認のために適正な材料の設計法につき検討し、プリプレグ作成のための樹脂フィルムの仕様を決定、作成した。

ポリケトン/エポキシによるUD/疑似等方性積層板、炭素繊維/エポキシによるUD/疑似等方性積層板、さらに双方の簡易UDプリプレグを用いて、ハイブリッド型の疑似等方性積層板の試作を行った。

上記積層板を試料とし、Izod 衝撃強度を定量的に評価することができた。研究計画時に目標としていた炭素繊維積層板対比1.2倍を大きく上回る衝撃強度を得られることが分かった。

同様に、上記積層板を試料とし、落錘衝撃試験による吸収エネルギーを定量的に評価することができた。研究計画時に目標としていた炭素繊維積層板対比1.2倍を大きく上回る衝撃吸収エネルギーを得られることが分かった。

1-4 当該研究開発の連絡窓口

財団法人 ふくい産業支援センター 技術開発部

〒910-0102 福井県福井市川合鷺塚町 61 字北稲田 10

TEL : 0776-55-1555 FAX : 0776-55-1554

連絡担当者 プロジェクト研究室 室長 岩佐 進一

E-Mail : s.iwasa@fisc.jp

## 第2章 ポリケトン太繊維度合系に適したポリケトン繊維の開発

### 2-1 研究目的

- (1) 炭素繊維との複合化に必要な、開繊性に優れた、ポリケトン繊維の開発ならびに同繊維油剤の選定を行う。
- (2) エポキシ樹脂との接着に適した、ポリケトン繊維の改良を行う。
- (3) 工程性検討結果をもとにした更なる改良を行う。

### 2-2 研究開発手段、手法

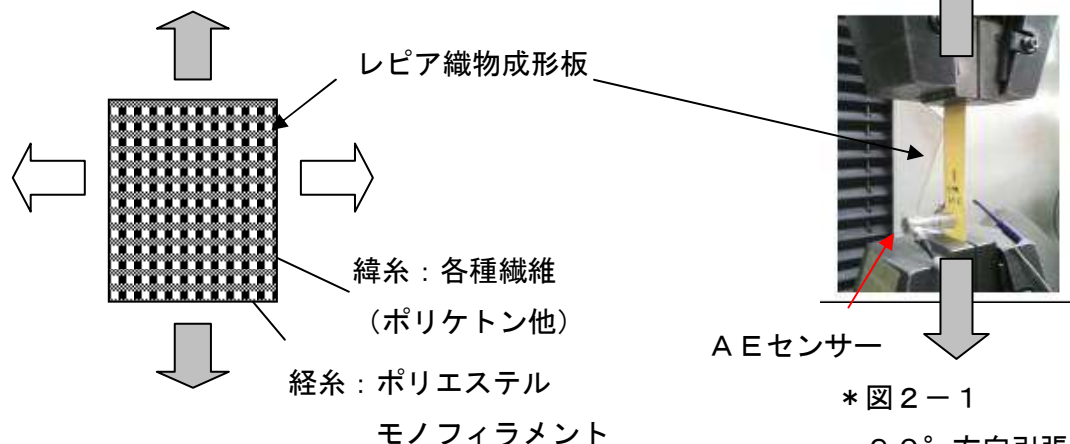
(1) ポリケトン繊維の開繊・合系の予備検討を行ったところ、開繊不良が発生した。原因はa) 繊維の糸長方向に入った撚り(1~2回/m)とb) 単糸膠着(繊維を構成する単糸同士のくっつき)であった。これらの問題を解決するために、ポリケトン繊維の改良を行った。

まず、エポキシ樹脂複合材料に使用される他の強化繊維の油剤分析結果をもとに、繊維油剤としてアルキルエーテル系油剤を選定、ポリケトン繊維に付与し、エポキシ樹脂との界面接着性評価を行った。

評価試料として、アルキルエーテル系油剤を処理したポリケトン繊維を作成、経糸にポリエステルモノフィラメント、緯糸に同ポリケトン繊維や他素材を打ち込んだレピア織物を用意し、ハンドレイアップ法にてエポキシ樹脂を含浸、一方向に5枚積層し成形加工した。

界面接着性評価法として、得られた織物積層成形板の90°方向(経方向)引張特性評価とAE(アコースティックエミッション)評価を行った(図2-1)。AE評価とは、引張評価時に繊維と樹脂の界面剥離音を検知する評価法であり、AE発生応力が高く、AE総カウント数が少ない方が接着性は高い。今回、素材間比較で同一界面接着強度時の界面破壊状態を確認する目的で、界面接着強度が10MPa時のAEカウント数の比較を行った。

**\* 90°方向(経方向)引張：  
緯糸(強化繊維)とエポキシ樹脂との界面接着力評価**



\* 図2-1

90°方向引張試験

(2) 前項で選定したアルキルエーテル系油剤はエポキシ樹脂との濡れ性を向上させた(AE総カウント数減少)が、炭素繊維やアラミド繊維対比では界面接着強度が劣る結果となった。その要因としてポリケトン繊維表面に同油剤が油膜化し、ポリケトン繊維へのエポキシ樹脂の含浸性を阻害していると想定した。そこで、エポキシ樹脂のポリケトン繊維への力学的結合能力をアップさせるべく、繊維表面を粗面化し、エポキシ樹脂の投錨効果(アンカー効果)により接着性をアップさせる繊維表面処理を行い、その効果を確認した。

(3) 前項で選定した、新規表面処理剤で処理したポリケトン繊維は、次合糸・サイジング工程中の各種回転ロールで静電気が発生、単糸毛羽が巻き付くトラブルが発生した。そこで、静電気発生を防止できる制電剤(アニオン系活性剤)を基礎検討により選定、同ポリケトン繊維へ付与し、工程性能を確認した。

### 2-3 研究結果

(1) ポリケトン繊維のa) 繊維無撚り化については紡糸工程変更で、b) 単糸膠着改良については単糸膠着部への物理的な刺激を与える事で、繊維改良を行った。その結果、繊維が無撚りかつ、糸強度保持率が従来繊維対比95%以上、単糸膠着改良率(単糸バラケ率)が50~60%(従来繊維10~20%)の単糸膠着改良糸を生産することが出来た。

また、本単糸膠着改良糸の繊維油剤をアルキルエーテル系油剤に変更した結果、エポキシ樹脂との濡れ性は向上した(AEカウント数は減少)が、界面接着強度は向上していなかった。繊維とマトリックス樹脂のエポキシ樹脂との接着強度は、力学的結合(アンカー効果、濡れ性)、物理的結合(ファンデルワールスカ、水素結合)、化学的結合(共有結合、イオン結合、金属結合)の総合的な作用により決まると考えられる。(2)項にて引き続き改良を行った。

(2) 繊維表面処理剤Aを付与した糸は、アラミド繊維K49並みに界面接着性を上げられる事が判った。

本処理剤は、糸横断面観察より、ポリケトン繊維表面を粗面化し、投錨効果(アンカー効果)によりエポキシ樹脂との接着性を向上させていることが判った。一方、本処理剤によるポリケトン糸の強度低下が懸念されたが、処理剤の付与量及び熱処理条件検討により、処理による強度保持率は85%以上を到達出来る事が判った。

更に界面接着性を向上させる為には、エポキシ樹脂との物理的結合や化学結合を形成し易い官能基の導入検討等が必要であることがわかった。

表 2-1 織物成形板の90°方向引張特性評価結果

緯糸					接着強度 (MPa)	AE カウント数 10MPa 時
糸種	織度	油剤又は サイジング剤	付着量	膠着 改良率		
炭素繊維 - 3K	2200dtex /3000f	エポキシ系サイジング剤 +アルキルエステル系乳化剤	1.93wt%	95%以上	51.7	26
ガラス繊維 Eガラス	2900dtex /800f	シランカップリング剤 +アルキルエステル系乳化剤	0.49wt%	95%以上	34.9	33
アラミド K49	1580dtex /1000f	アルキルエステル系油剤	0.56wt%	95%以上	24.5	43
ポリケトン 繊維	1670dtex /1250f	現行油剤	0.7wt%	20%以下	15.5	573
		アルキルエステル系油剤	0.7wt%	20%以下	15.3	435
				50~60%	15.4	45
		新規処理剤	1.6wt%	50~60%	26.1	37

(3) 前項のポリケトン改良繊維に0.27wt%濃度の制電剤(アニオン系活性剤)を付与する事により、ほぼ静電気発生を抑制し、各種工程ロールへの単糸巻き付きを防止することが出来た。

表 2-2 制電剤濃度と工程ロールの帯電状態

制電剤付与濃度 (wt%)	未処理	0.1	0.17	0.27
工程ロール帯電量 (KV)	30~40	30~40	8~10	0

以上、ポリケトン繊維の無燃り化、単糸膠着改良、サイジング剤選定、単糸巻き付き改良を組合せた、ポリケトン改良糸を供給出来るようになった。

### 第3章 ポリケトン繊維の合糸・サイジング技術開発

#### 3-1 研究目的

ポリケトン16本（×1670dtex 単糸）立てで合糸を行うための装置について仕様検討・開発を行い、工業化に向けた合糸技術および合糸条件を確立する。

#### 3-2 研究開発手段・手法

本装置は、クリール、洗浄、乾燥、原糸整列・合糸、サイジング、乾燥、巻取の各部分で構成される装置である。

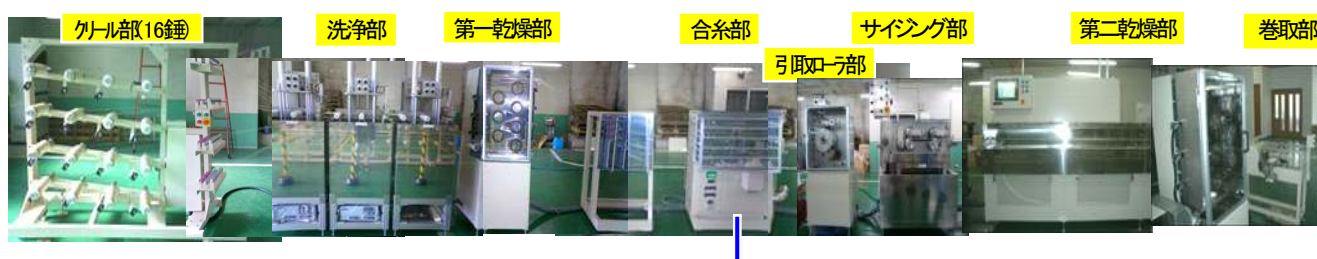


図3-1 合糸装置の概要

導入された合糸装置を用いて合糸を実施する上で、現行合糸状態の良否判定は、合糸状態の観察、あるいは開織・プリプレグ化した後の断面観察に限られている。良好な合糸に必要な、均一に単糸が分散した状態を合糸の段階で判定できるようにするため、合糸評価法の検討を行った。

次図に示すように、ポリケトン16本合糸を風洞管にて開織後に両面テープを横振動部ロールへ挿入し、風洞管後の開織シートと貼り合せ単糸開織状況を評価した。

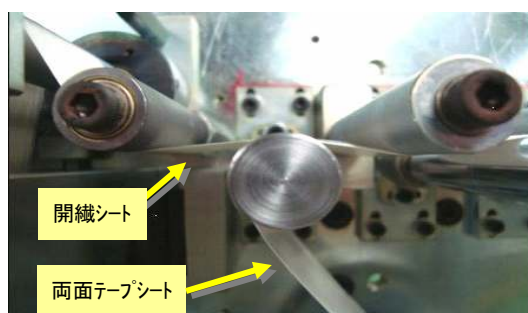


図3-2 テープ固定法による合糸状態判定

テープ固定法を用いて両面テープに開織シートを貼り合せた評価サンプル品により、開織シートの良否が判定し易くなった。

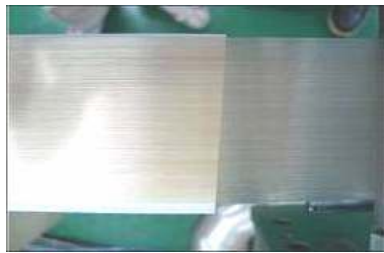
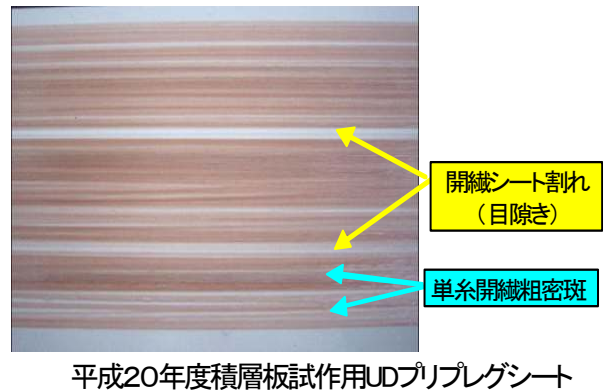


図 3-3 評価サンプル品



平成20年度積層板試作用UDプリプレグシート

図 3-4

### 3-3 研究結果

平成20年度物性評価用積層板作成のために、合糸・開織して試作したポリケトン/エポキシによる簡易UDプリプレグシートを作成した結果、UDプリプレグシートの開織シート割れ（目隙き）および単系開織粗密斑が多発した。

その原因を究明するため開織装置での開織シート状況を調査した結果、風洞管前での単系振れが原因であることが明らかになった。



図 3-5 開織装置での開織シート割れおよび単系開織粗密斑の状況

振れ対策として、風洞管使用段数および繊維配列を変更して合糸チーズを採取し、開織装置での開織シート割れ（目隙き）および単系開織粗密斑の確認を行った。

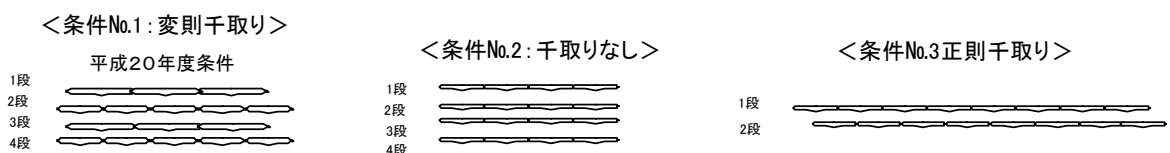


図 3-6 繊維配列（変則千取り、千取りなし、正則千取り）

各条件における合糸装置での風洞管部から横振動部までの単系開織の状況および開織装置での風洞管部と加圧ロール前の単系開織シート状況を図3-7に示す。合糸チーズを使用し、開織装置に



て開織性（開織シート割れ、単糸開織粗密斑）に起因する風洞管前の振れを観察すると、干取り配列なし>変則干取り>正則干取りの順に振れが少なく、更に開織シート割れおよび単糸開織粗密斑も同傾向であることが明らかとなった。

合糸装置の加工速度アップ（5（条件1）、10（条件2）、20m/min（条件3、4））の範囲では、合糸チーズ間での評価結果に顕著な差はなかった。ただし、20m/min. 以上まで速度向上を図る場合には、第一乾燥部と合糸部間での糸振れ対策、および合糸部・引取ロール部の振動対策が必要であることがわかった。

表 3 - 1 合糸各種変動条件と合糸性および合糸チーズの開織評価結果

項目 条件No.	速度 (m/min)	縦振動条件			評価				合糸時の シート張力 (kg)
		振幅量 (mm)	撓み量 (mm/r)	支持点距離 (mm)	合糸性(合糸設備) 開織性	開織性(開織設備)			
					一体化状況	開織性	UDプリプレグ		
1	5	12	4.62	60	○	○	○	○	3.0~3.4
2	10	14	6.21	60	○	○	○	○	4.3~4.6
3	20	15	7.08	60	○	△~○	○	○	6.9~7.2
4	20	20	7.3	106	△	×	△	△~○	8.0~8.6

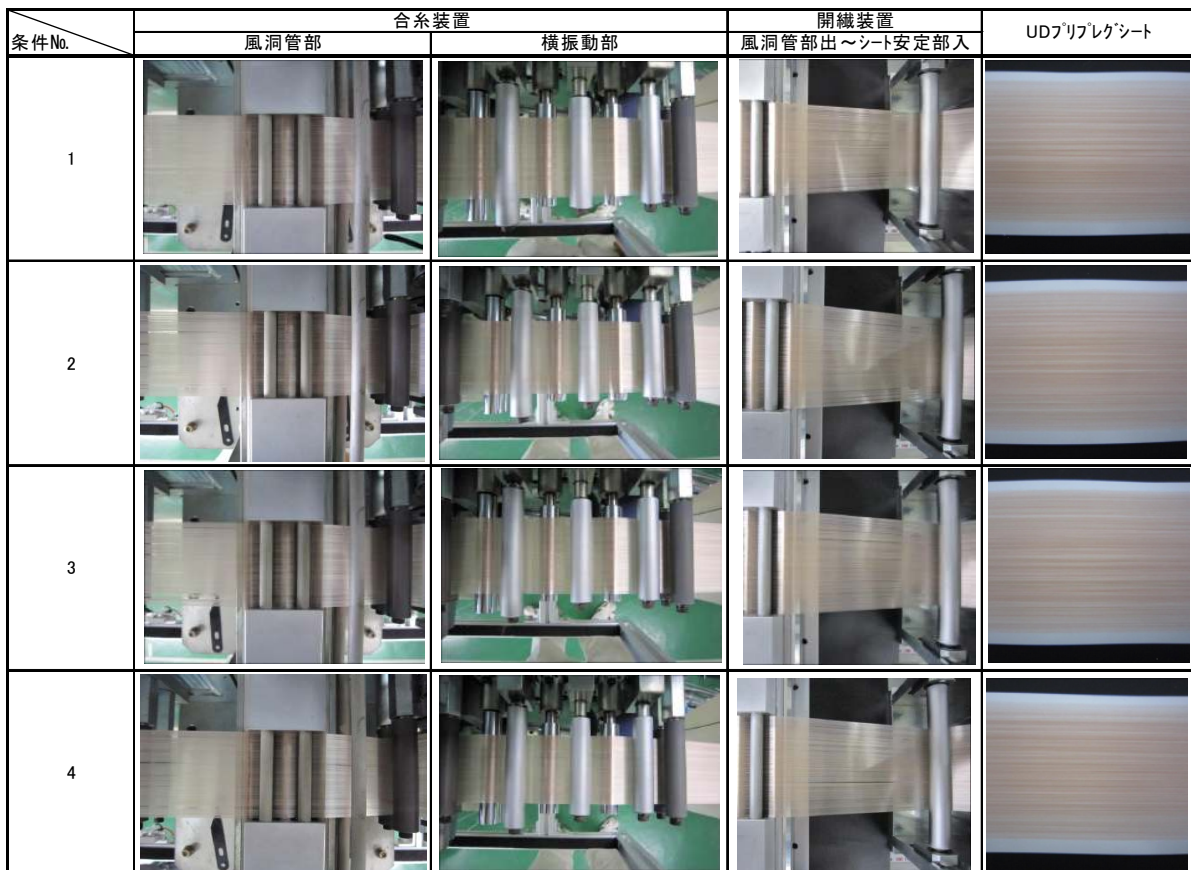


図 3 - 7 合糸装置、開織装置での単糸開織シート並びにUDプリプレグシート状況

テーパード巻合糸チーズでの巻形状を検討して2.5kg巻合糸チーズを採取した結果、チーズ両端が硬く、かつテーパード部の糸乱れも少なく綺麗な合糸チーズが得られた。



図 3 - 8 テーパーエンド巻合糸チーズ側面写真

## 第4章 ポリケトン繊維の開織技術開発

### 4-1 研究目的

ポリケトン単糸 1670dtex/1250f でシート幅 5mm・厚み 40 $\mu$ m、ポリケトン合糸 16本（ $\times$ 1670dtex 単糸）立てで炭素繊維 48K相当（シート幅 80mm、厚み 40 $\mu$ m）の開織を行うための装置について仕様検討・開発を行い、開織技術および開織条件を確立する。

### 4-2 研究開発手段・手法

本装置は、クール、開織、供給、加熱・プレス、冷却、引取、巻取の各部で構成される装置である。

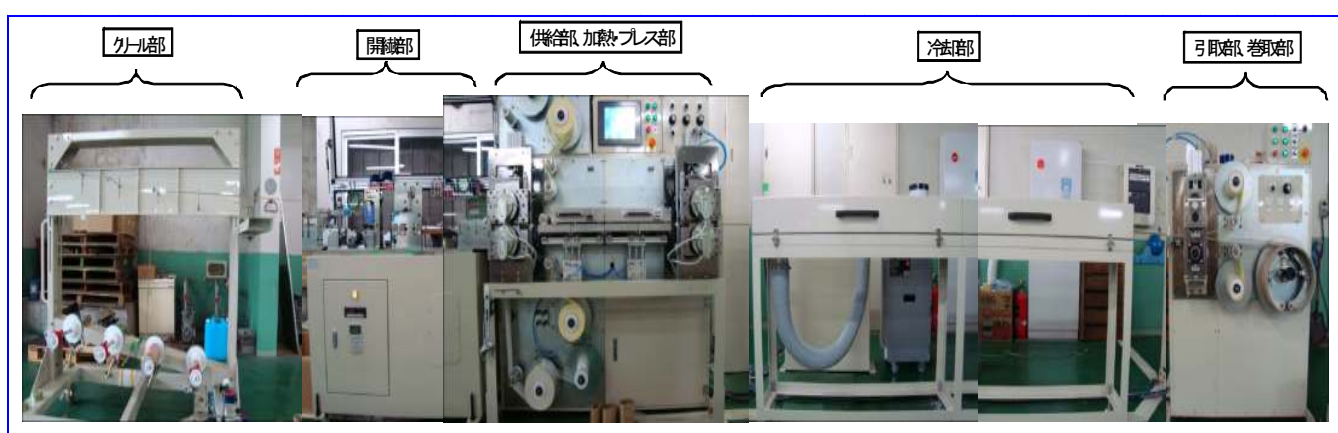


図4-1 開織装置の概要

開織部においては、強化繊維束の開織技術（福井県特許）を応用している。しかし、本開発した一連の装置は、単に細繊維度の単糸開織でなく、太繊維度に引き揃えて合糸された繊維束をさらに並列で開織シート化し、かつ後の供給部にて供給された離型紙付樹脂フィルムを、加熱・プレス部において樹脂含浸し、簡易 UD プリプレグをオンラインで試作することができるものである。

### 4-3 研究結果

平成20年度、物性評価用積層板作成のために、合糸・開織して試作したポリケトン/エポキシによる簡易UDプリプレグシートを作成した結果、開織シート割れ（目隙き）および単糸開織粗密斑が発生した。適正条件を探索し、最終的に単糸開織シートの粗密ムラが解消されたものを得た。

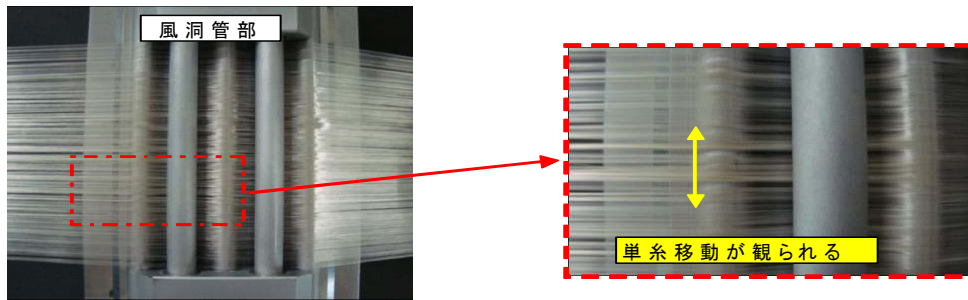


図 4 - 2 平成 20 年度開織状況

項目 経過時間	開織装置		UDﾌﾟﾘﾌﾟﾚｸﾞｼｰﾄ
	縦振動～風洞管前	風洞管出口～ｼｰﾄ安定部前	
0 min			
50min			

図 4 - 3 平成 2 1 年度最終開織状況

## 第5章 ポリケトン繊維複合プリプレグ開発

### 5-1 研究目的

ポリケトン繊維（合糸）の開繊糸、および炭素繊維の開繊糸をもとに、樹脂の均一付着と幅方向に均一な物性のプリプレグを積層したものを試作し、物性の評価を行う。

また、所定の物性を見出すための最適な複合材料設計につき、検討・試作を行う。複合材料として満足する一定以上の界面接着性を持たせつつ、炭素繊維プリプレグ単一積層体対比で Izod 衝撃試験、落錘衝撃試験での衝撃エネルギー吸収量が同厚みの炭素繊維対比 1.2 倍以上となることを目標とする。

### 5-2 研究開発手段・手法

前章で試作したポリケトン／エポキシによる簡易UDプリプレグをハンドレイアップ、オートクレーブ成形することで各種積層板の成形を行った。また、比較対照として、炭素繊維／エポキシについても各種積層板を成形した。さらに、ポリケトン／エポキシ、炭素繊維／エポキシの両方の簡易UDプリプレグを用いて、ハイブリッド型の擬似等方性積層板の試作も行った。ハイブリッド型擬似等方性積層板は、耐候性、曲げ特性を考慮して炭素繊維／エポキシ簡易UDプリプレグを積層板の最外層になるようにし、同じ積層角度に配置した2種の簡易UDプリプレグをペアとして所定の積層角度に積層させたものである。詳細は以下のとおりである。

#### 【供試材料】

##### ・ポリケトン／エポキシ 簡易UDプリプレグ

ポリケトン繊維： CYBERLON™ 1670dtex/1250f、16本合糸、開繊幅 80mm

エポキシ樹脂： ビスフェノールA型、130℃硬化型

樹脂目付 20g/m<sup>2</sup>

簡易UDプリプレグ厚さ： 0.042mm（計算値）

Vf： 60.7%（計算値）

##### ・炭素繊維／エポキシ 簡易UDプリプレグ

炭素繊維： HTA 12K（東邦テナックス）を開繊して使用

エポキシ樹脂： ビスフェノールA型、130℃硬化型

樹脂目付 20g/m<sup>2</sup>

簡易UDプリプレグ厚さ： 0.039mm（計算値）

Vf： 57.7%（計算値）

#### 【各種薄層積層板】（一方向積層板、擬似等方性積層板、ハイブリッド積層板）

一方向： [0<sub>n</sub>]

擬似等方性： [45/0/-45/90]<sub>ns</sub>

ハイブリッド： [(45・45)/(0・0)/(-45・-45)/(90・90)]<sub>ns</sub> (X・・・ポリケトン)



## 【成形条件】

成形温度：130°C×120min

成形圧力：0.5MPa

### 5-3 研究結果

#### 5-3-1 ポリケトン UD 積層板の基礎物性評価

ポリケトン UD 積層板および炭素繊維 UD 積層板の弾性率および強度評価のため、0度引張試験を行った。引張試験は JIS K7165 に準拠し、試験片長さ 250mm（ゲージ間長さ 150mm）、幅 15mm、厚さ約 1.0mm とした。

ポリケトン UD 積層板は一部繊維が破断するものの、試験片は破断せず、繊維直交方向に繊維と樹脂がはく離を生じている様子が見られた。一方、炭素繊維 UD 積層板は試験片がゲージ間で破断し、図に示すように繊維方向に沿ったき裂と繊維直交方向の破断が見られた。

ポリケトン UD 積層板の 0 度引張弾性率は、複合則で求まる値（28.4GPa、繊維体積含有率を 65% とした場合）の 89%であった。一方、炭素繊維 UD 積層板の 0 度引張弾性率は、複合則で求まる値（10.1GPa、繊維体積含有率を 65% とした場合）の 93%であり、いずれの積層板も理論弾性率に近い弾性率を示している。

以上の結果から、本研究で作製されたポリケトン UD 積層板、および炭素繊維 UD 積層板は妥当な基礎物性を有していると言える。



(a) ポリケトン UD 材



(b) 炭素繊維 UD 材

図 5-2 0度引張試験 破壊後の試験片

表 5-1 ポリケトン UD 0度引張特性評価結果

	破断荷重 [N]	引張強度 [MPa]	破断伸び [mm]	見かけの 破断ひずみ [ $\mu\epsilon$ ]	弾性率 [GPa]
平均値	13184.8	885.3	5.06	33706.7	24.3
標準偏差	545.7	36.5	0.20	1340.4	0.7
変動率[%]	4.1	4.1	3.98	4.0	2.9

表 5-2 炭素繊維 UD 0度引張特性評価結果

	破断荷重 [N]	引張強度 [MPa]	破断伸び [mm]	見かけの 破断ひずみ [ $\mu\epsilon$ ]	弾性率 [GPa]
平均値	38321.5	2620.6	3.66	24417.3	140.5
標準偏差	1476.5	82.7	0.09	626.1	2.8
変動率[%]	3.9	3.2	2.56	2.6	2.0

### 5-3-2 ポリケトン/炭素繊維ハイブリッド積層板の Izod 衝撃特性評価

ポリケトン擬似等方積層板、炭素繊維擬似等方積層板およびポリケトン/炭素繊維ハイブリッド擬似等方積層板の耐衝撃性を評価するため、Izod 衝撃試験を実施した。使用した装置は、計装化 Izod 衝撃試験機（試験機秤量：50J、Dynatup POE2000、インストロンジャパン）である。試験片寸法は ASTM D256 に準拠し、長さ 63.5mm (2.5inch)、幅 12.7mm (0.5inch)、厚さ 6.35mm (0.25inch) とした。試験方向は Flatwise とした。

炭素繊維 UD 積層板は試験機の固定部で破断、板厚中央層間近傍で層間せん断破壊を生じた。一方、ポリケトン UD 積層板は固定部で曲げによる塑性変形を生じたものの、試験片は破断せず、わずかに層間はく離が見られた。擬似等方積層板では両者とも試験片は破断せず、曲げによる引張側のみ繊維破断が見られたが、ここでもポリケトン擬似等方積層板は曲げによる塑性変形はわずかであった。Hybrid 擬似等方積層板は、炭素繊維擬似等方積層板とほぼ同等の曲げ塑性変形を生じた。

JIS K7110 および ASTM D256 にそれぞれ準拠して Izod 衝撃強度を算出し、評価結果を求めた。最も高い Izod 衝撃強度を示したのはポリケトン UD 積層板であり、炭素繊維 UD 積層板に比べ 28% 高い。炭素繊維擬似等方積層板に対し、ポリケトン擬似等方積層板は 96% 高く、Hybrid 擬似等方積層板は 85% 高い結果を示した。脆性的な炭素繊維に比べ、破断伸度の大きいポリケトン繊維が破断せず、エネルギー吸収を行っていると考えられる。ただし、破断を生じない試験片では、衝撃子と試験片の摩擦エネルギーが含まれていると考えられるため、考慮の必要がある。

以上の結果より、Izod 衝撃強度を定量的に評価することができた。研究計画時に目標としていた炭素繊維積層板対比 1.2 倍を大きく上回る衝撃強度を得られることが分かった。



炭素繊維 UD 積層板



ポリケトン UD 積層板



炭素繊維擬似等方積層板

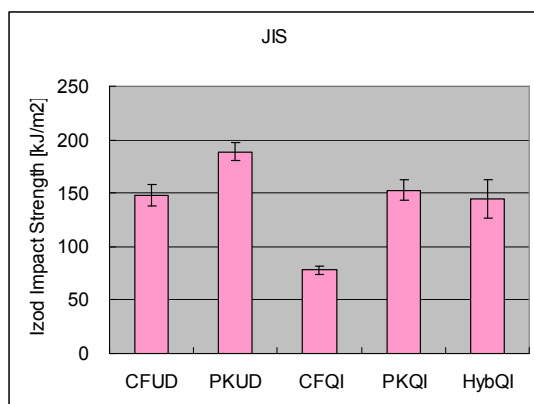


ポリケトン擬似等方積層板

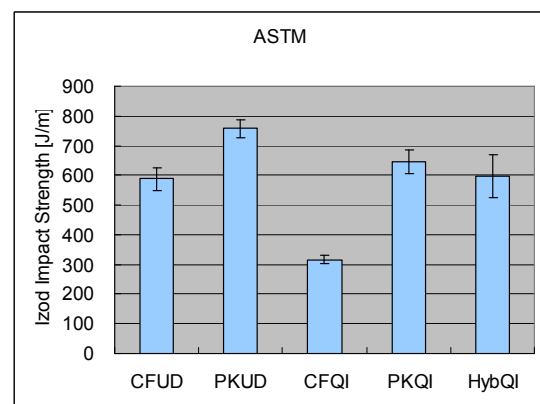


Hybrid 擬似等方積層板

図 5 - 3 Izod 衝撃試験後の試験片



(a) JIS K7110 準拠評価結果



(b) ASTM D256 準拠評価結果

図 5 - 4 Izod 衝撃強度



### 5-3-3 ポリケトン/炭素繊維ハイブリッド積層板の落錘衝撃特性評価

前節で得られた材料基礎物性としての衝撃特性に対し、より実用的な荷重領域における衝撃特性評価として、落錘衝撃試験を実施した。実施した貫通衝撃試験は、先に実施した Izod 衝撃試験に対し、より構造に近い寸法および形状の複合材料積層板を用いた応用評価にあたり、構造としての衝撃エネルギー吸収特性を評価することができるものである。使用した装置は錘型衝撃試験機 (Dynatup 9250HV、インストロンジャパン) で、評価対象は、ポリケトン繊維強化擬似等方積層板、炭素繊維強化擬似等方積層板、および両繊維のハイブリッド積層板である。落錘子重量は 7.124kg、与えた衝撃エネルギーは 120J とした。評価法は ASTM ASTM D3763 に準拠した。

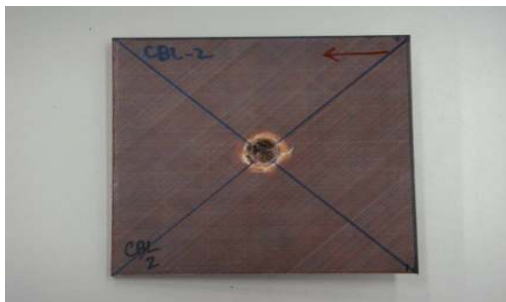


(i) 衝撃側



(ii) 衝撃裏側

(a) 炭素繊維擬似等方積層板



(i) 衝撃側



(ii) 衝撃裏側

(b) ポリケトン擬似等方積層板



(i) 衝撃側



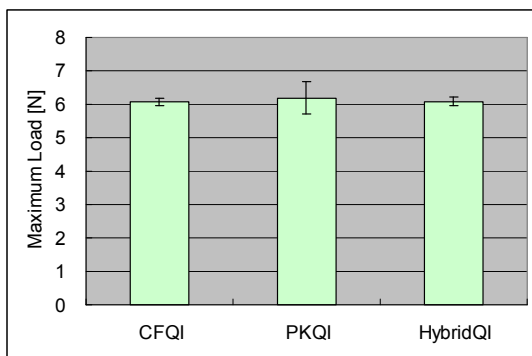
(ii) 衝撃裏側

(c) Hybrid 擬似等方積層板

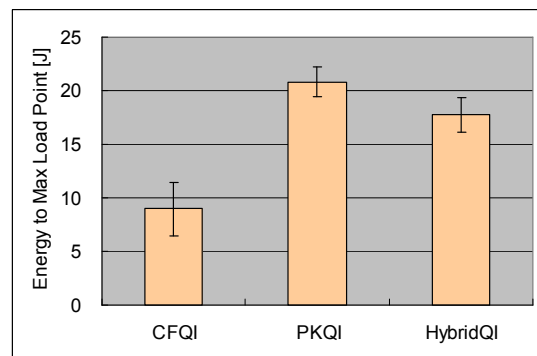
図 5-5 落錘衝撃試験片

炭素繊維擬似等方積層板では衝撃裏側において繊維破断が見られたのに対し、ポリケトン擬似等方積層板では繊維破断はわずかであり、衝撃裏側にて層間はく離が多数見られた。Hybrid 擬似等方積層板は炭素繊維およびポリケトン繊維の両者の中間的な破壊形態を示した。

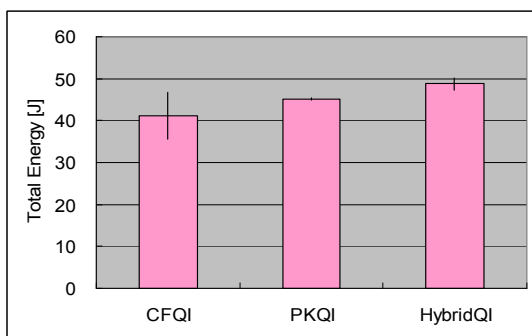
衝撃最大荷重および全吸収エネルギーは、それぞれいずれの試験片においてもほぼ同等の値を示したのに対し、最大荷重までの吸収エネルギーでは、炭素繊維擬似等方積層板に比べポリケトン擬似等方積層板は 132%、Hybrid 擬似等方積層板は 98%高い値を示した。ポリケトン繊維を強化材とする擬似等方積層板では層間はく離が多数見られたことから、脆性的な炭素繊維に比べ、破断伸度の大きいポリケトン繊維が層間はく離を生じることにより、エネルギー吸収を行っていると考えられる。以上の結果より、落錘衝撃試験による吸収エネルギーを定量的に評価することができた。研究計画時に目標としていた炭素繊維積層板対比 1.2 倍を大きく上回る衝撃吸収エネルギーを得ることが分かった。



(a) 衝撃最大荷重



(b) 最大荷重までの吸収エネルギー



(c) 吸収エネルギー

図 5-6 落錘衝撃試験結果

## 第6章 全体統括

### 6-1 複数年の研究開発成果

新規なスーパー繊維であるポリケトン繊維と炭素繊維との複合化により、軽量で耐衝撃性に優れた安全性の高い先端複合材用繊維基材を開発することを目的に、3年間取り組んできた。ポリケトン繊維は、スーパー繊維相当の高強度、高弾性率を持ちながら、高伸度（5～7%）を併せ持つため、耐衝撃性の向上に寄与するものと考えた。また、アラミド繊維と比較して吸水をほとんどしないという点も、成形時における取り扱い性の向上に欠かせないものであると考えた。

ポリケトン繊維、炭素繊維を開織して薄層のプリプレグシートを作製し、それを交互積層してハイブリッド型の擬似等方性積層板を作製し、炭素繊維／エポキシによる擬似等方性積層板と物性を比較評価した。上記積層板を試料とし、Izod 衝撃強度を定量的に評価することができ、研究計画時に目標としていた炭素繊維積層板対比 1.2 倍を大きく上回る衝撃強度を得られることが分かった。同様に、上記積層板を試料とし、落錘衝撃試験による吸収エネルギーを定量的に評価することができ、炭素繊維積層板対比 1.2 倍を大きく上回る衝撃吸収エネルギーを得られることが分かった。ポリケトン繊維を強化材とする擬似等方積層板では層間はく離が多数見られたことから、脆性的な炭素繊維に比べ、破断伸度の大きいポリケトン繊維が層間はく離を生じることにより、エネルギー吸収を行っていると考えられる。

炭素繊維とポリケトン繊維の積層においてシート厚みを合わせて複合化するにはポリケトン繊維の太繊維度が必要であるが、現在、ポリケトン繊維は細繊維度（最大 1670dtex/1250f 単糸 1250 本集束）のものしか紡糸できていない。そのために合糸して太さを合わせる必要があるが、均一に混織するにはポリケトン繊維の単糸膠着、繊維撚りが阻害要因となっていた。これについて改良繊維を投入し、太繊維度ポリケトン繊維の開織性に優れた高品質の合糸が行えるようになった。マトリックス樹脂（エポキシ樹脂）との接着性向上について、紡糸の後加工で仕上げ油剤を付与することで解決した。合糸工程での静電気発生と単糸毛羽巻きつきについては、制電剤の後加工付与により解決した。

太繊維度合糸のための装置（合糸機）の設計・製作を行った。高品質合糸の評価法を確立した上で、適正合糸条件を検討、基礎条件を確立した。合糸において均一混織しているように見えても、それを開織して薄層化していく過程で開織シート割れ（目隙き）および単糸開織粗密斑が発生したため、必要な装置改造を行った後、開織に適した合糸条件を再検討、条件確立した。また、工業生産性を考慮し、10m/min. までの速度で安定的に合糸加工できるようになった。巻取部の改造により 2.5kg までの多量巻合糸チーズの巻取条件を確立した。

空気開織法を用いた開織シートと樹脂フィルムを連続で圧着・加熱・冷却してプリプレグシートを作製する装置（開織機）の設計・製作を行った。空気開織法とは、繊維束をある一定の大きさでたわませた区間に、繊維束の走行方向と直交する方向から空気流を作用させ、繊維束が連続して幅広く、かつ各繊維が均一に分散した状態で開織する方法である。直接的な物理摩擦等を生じないため、繊維へのダメージが少ない。

適正開織条件を検討、基礎条件を確立した。連続で長時間運転すると、開織シート割れ（目隙き）

および単糸開繊粗密斑が発生したため、必要な装置改造を行った後、品質向上に向け均一分散性の高い開繊条件を再検討、条件確立した。

## 6-2 研究開発後の課題・事業化展開

ポリケトン繊維については、繊維へのダメージがより少ない物理的な膠着改良以外の技術検討、繊維生産への応用を図る。

繊維複合材料としてポリケトン繊維単体、およびハイブリッド材により適した樹脂の検討を進めつつ、提供パッケージの検討（サイジング済合糸、サイジング済テープ、等）の後、技術展示会等参加によるニーズ調査を行う。

事業化に際しては、合糸までを製品分野と定め、量産化における多錘立て高速合糸機の開発を行い、サイジング合糸の量産技術開発を行う。

量産機コスト試算の後、試作品供与を通じ、耐衝撃性および軽量化の求められる他の産業分野への適用も視野に入れ、開発を進める。