

“柔らかい” 複合材料の特性に関する研究

京都工芸繊維大学 濱田 泰以

(共同研究者) 同 猪田 宮子

同 藤田 章洋

Properties of “Flexible” Composites

by

Hiroyuki Hamada, Miyako Inoda, Akihiro Fujita

Kyoto Institute of Technology

ABSTRACT

The aim of this study was to fabricate “flexible” composite materials. The materials used were 2.5 dimensional warp knitted fabrics by aramid fiber and three kinds of resins. One was a conventional unsaturated polyester resin. The others were epoxy resin; a conventional one and modified one which possess high flexibility.

Three point bending test and vibration test were carried out to evaluate mechanical and damping properties. Firstly basic mechanical properties of 2.5D warp knitted fabric reinforced unsaturated polyester resin were presented.

The bending strength of resin hybrid composites decreased up to 50% compared with, conventional epoxy composites nevertheless high flexibility materials were used.

From the results of damping test resin hybrid composites possess extremely high loss factor. “Flexible” composites were able to fabricate by using knitted fabrics and resin hybrid lamination.

要 旨

強化形態は、伸縮を持たせるため編物構造とした。強化繊維として、製編性の優れたアラミド繊維を用い、厚さを出すため2.5次元構造のたて編地を使用した。汎用エポキシ樹脂と、可撓性を有する変性エポキシ樹脂でハイブリッド化した、編物複合材料を作製し、3点曲げ試験により、その力学的特性の評価を行った。また、制振性の測定も行った。

その結果、編地は異方性を有するため、FRP成形品においてもその影響が大きく、いずれの場合にも、ウェール方向がコース方向に比べ、曲げ特性が高いことが明らかになった。そしてハイブリッド化することにより、編物の持つ柔軟性と合せて吸収、衝撃等を和らげる成形品を作ることができた。

はじめに

繊維強化複合材料、とりわけ高分子材料を、マトリックスとするFRP (Fiber Reinforced Plastics) は、航空宇宙からスポーツ用具にと、その使用範囲を広げている。スポーツ分野での使用は、近年とくに多く、テニス、釣り、ゴルフと多種多様である。しかしながらこれらのほとんどは、伸びの小さいいわゆる“硬い”複合材料を用いている。スポーツ用具としてのFRPの使用を考えると、衝撃的な力に対応した反発係数に相当する“硬さ”は必要であるが、人体の保護に関わる衝撃吸収もまた、重要な要因であると考えられる。そこで本研究は、“柔らかい”複合材料の開発を行い、その成形方法、力学的特性さらに衝撃吸収能力に関わる制振特性を明らかにし、スポーツ用具における、FRPの使用拡大を計ろうとするものである。

本研究の特長は、強化形態として編物(ニット)を取り上げ、マトリックス樹脂として可とう性を

有する、変性エポキシ樹脂とを組み合わせることにある。

まず、編物強化複合材料の現状について述べる。Textile Structural Compositesという言葉がある。これは繊維強化複合材料の中で、とくに繊維加工技術で作上げた織物、編物、組物を強化形態とする、複合材料のことを意味する。その中でも、複合材料の強化形態として織物はよく知られ、プリント基板ほか、さまざまな分野で使用されており、それに関する研究は数多くなされている¹⁻³⁾。

Textile Structural Compositesは、狭義的には織物複合材料を指すものと考えられるが、少し広くその解釈を求めてみると、繊維加工技術の複合材料への応用としてとらえられよう。したがって、織物のほかに、たとえば組物、編物は複合材料の強化形態になりうる可能性があると考えられる。

すでにわれわれ⁴⁻⁶⁾は、組物を強化形態とする複合材料を作製し、その力学的特性について検討してきた。また、それらの結果をもとに、三次元複合材料の強化形態として、組物が有望であることを示してきた^{7,8)}。一方、編物についてみると、編物はもちろん、衣料用繊維加工技術として古くからの歴史を有しており、数多くの編物の構造幾何学的^{9,10)}、および力学的性質^{11,12)}に関する研究がある。しかしながら、編物強化複合材料に関する研究は数少ないのが現状である。

編物で強化された複合材料は一方向、多層強化材と比べてはもちろんのこと織物、組物よりも繊維含有率を上昇させることが、困難であることが注目を浴びなかった原因であろう。したがって、編物複合材料の研究というと、一方向材を編物でステッチするというMWKの研究¹³⁾が、早い段階に試みられた理由であろう。また、平編物ガラス/ポリエステル強化複合材料¹⁴⁾、1×1リブ構造強化複合材料¹⁵⁾の力学的性質について、実験的に

調べた例がある。ごく最近では、平編強化複合材料の異方性¹⁶⁾、よこ編基本組織強化複合材料の疲労性質¹⁷⁾に関する研究が報告されている。

複合材料の用途展開や成形法との組み合わせなどにより、編物も複合材料の強化形態の一角をなすことができるものと思われる。成形法との関連について考えると、編物のもつ柔軟性、型などによく沿う変形特性は、成形法でおおいに利用できるものと考えられる。さらに織物や組物に比べると、編物の生産性が非常に高いことを考えると、編物は複合材料の強化形態としては有望であると思われる。

1. 試料および実験方法

1.1 編物について

編物は、編目の連続的な組み合わせによって作られ、編地は無数の編目から成り立っている。この編目を形成するために、編糸が半環状に湾曲された一部分を一般にループという。ループをどの方向と連続させるかによって、よこ編 (Weft Knit) とたて編 (Warp Knit) に大別される。よこ編は、編糸を横方向に (編地の幅の方向) 移動させてループを作らせる編地である。横方向にループを連結させる場合、編む方向が左右交互に方向が変わり、布の両端に耳ができる。また、編機の幅の範囲内で自由に広くも狭くも設定でき、編成途中でも、幅を変えることもできる。

このループには、ニードルループ (a)、とシンカループ (b) の2通りがあり、またループの縦の方向に並んだ列 (Y-Y') をウェールといい、一条の編糸が横方向に連なって形作る、一例の編目横列 (X-X') をコースという (図1)。

たて編は、糸を縦方向 (長さ方向) にループを作り、連結して編地を作る。しかし、この場合、編成前に編機の中に対応する本数の糸を、ビームに巻き取る整経が必要である。たて編編成作業で、よこ編と著しく異なった点は糸の供給方法

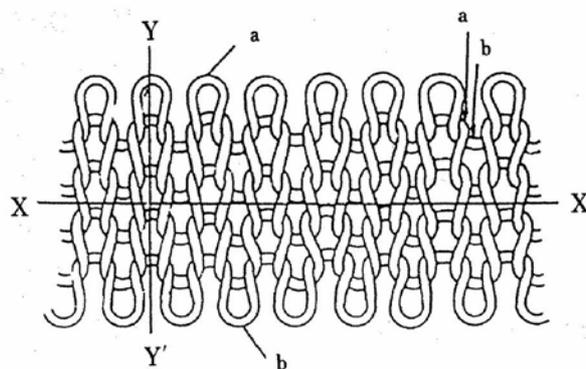


図1 横編の基本組織

で、おさ (箆) を設置して、その糸目に通された糸をその運動によって、編針に供給して編成を行う点である。整経に要する設備、時間、費用の点からみれば、たて編よりもよこ編の方が、コスト的には有利である。しかし、たて編はよこ編にくらべ伸縮性は劣るが、ち密性に富み、ラダリングがおこるといふ欠点はない。

たて編組織の中でも、最も簡単に編まれるのが一枚おさによるものであって、おさによって導かれる一本のたて糸が、ひとつの編目を形成すると、つぎのコースでは、隣の編針にかけられて編目をつくるというように、すべてのたて糸が同一の動作を受けるから、同一コース中にあるすべての編目は、同一編目を形成する (図2)。この編地は薄く、伸縮性は良いが、ほつれやすい。よこ編

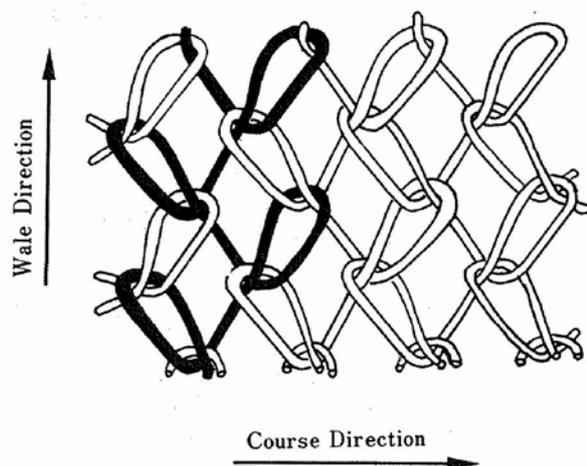


図2 1枚おさたて編の構造であるシグナルデンビーの模式図

の場合、編成時の針の位置によって編目組織が変化するが、たて編の場合、おさの運動の形態を変えることにより、編針への糸の供給の仕方が変化する。異なる組織が得られる。たとえば、2枚おさでは一列の針に通した、おさ2枚を持つ編機で編成されたもので、各おさは、1コースごとに互いに反対方向に左右動を繰り返す。各おさに通されたたて糸は、針に反対方向から対称的に供給された針には、それぞれ反対向きの編目が2重につくられる。1枚おさにくらべ厚く、ほつけない(図3)。

また、2.5次元と呼ばれる編地は、表面組織に2枚おさの編地を持ち、これらの間を表面組織と垂直方向に連結糸を渡すことにより、弾力と厚みを持たせるものである(図4)。

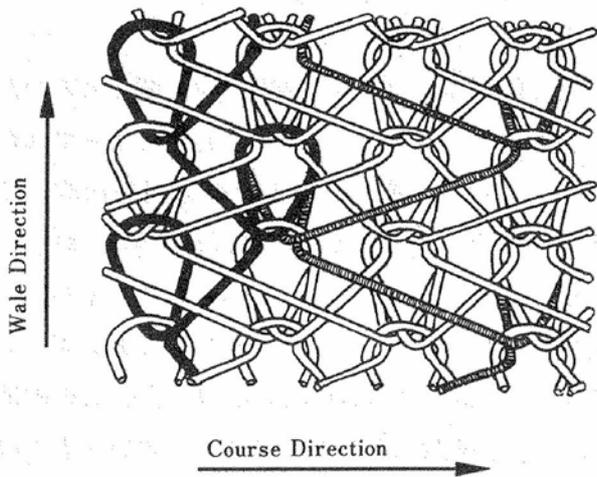
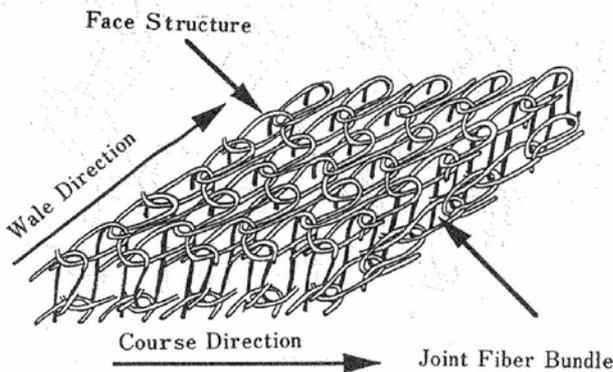


図3 2枚おさたて編の構造である逆ハーフの模式図



(a) 2.5次元たて編物の構造模式図

1.2 試料

本研究で用いた材料は、強化繊維としては製編性に優れるアラミド繊維(テクノーラ T-240 帝人株)である。表面組織が図2に示すaの場合の2.5D編物をType A、図3に示すbの場合をType Bと呼ぶ。用いた樹脂は3種類である。まず2.5D編物複合材料の基本的特性を知るために、従来からよく用いられている、不飽和ポリエステル樹脂を用いた。つぎに柔らかい材料と比較するために、汎用エポキシ樹脂を用いた。これら2つの材料は、硬い材料と言えよう。このエポキシ樹脂を、アクリレートで可撓性を持たせた、変性エポキシ樹脂を柔らかい材料として用いた。この汎用エポキシ樹脂と変性エポキシ樹脂の特性を図5に示す。汎用エポキシ樹脂は、脆性的挙動を示した。一方、変性エポキシ樹脂は、延性的挙動を示し破断せず荷重を除荷すると、試験前の状態に回復した。

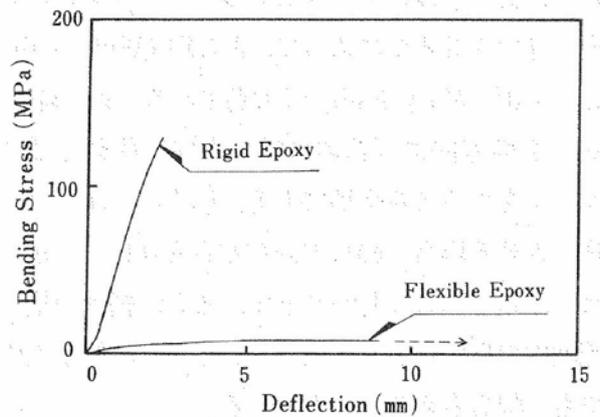
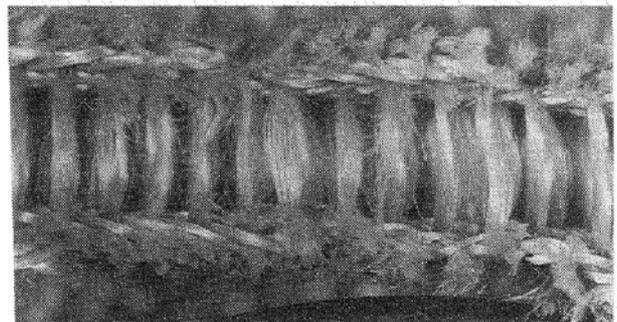


図5 エポキシ樹脂の曲げ応力-変位曲線



(b) 2.5次元たて編物の断面写真

成形法は、ハンドレイアップ法を用い、4 mm 厚のパネルを成形した。成形したパネルは、それぞれの樹脂のみで成形した単一材料、および樹脂のハイブリッド化を行ったハイブリッド材料である。ここで言うハイブリッド化とは、ハイブリッドの成形方法は、ハンドレイアップ法の際に、通常単一材料に用いる樹脂の半分の量を、あらかじめ型内に入れ、その上に2.5D編物をのせて、下面をまず含浸させ、つぎに、もう一種類の樹脂を投入することにより、成形することである。したがって、1つのパネルの一方は硬い樹脂であり、他面は柔らかい樹脂で含浸されている。ここで硬い樹脂には、汎用性エポキシ樹脂を、柔らかい樹脂には変性エポキシ樹脂を用いる。変性エポキシ樹脂は、汎用性エポキシ樹脂を基材としているため、両者の境界面では強固に接着していると考えられる(表1)。

1.3 実験方法

力学的特性は、3点曲げ試験により評価を行った。試験片形状は、長さ70 mm、幅15 mmとし、支点間距離48 mm、クロスヘッドスピード2 mm/minとし、室温において曲げ試験を行った。

つぎに、制振性測定について述べる。本研究において、制振性測定に用いた装置は、ブリュエール&ケアー社製、複素弾性係数測定装置(ME-

3930 Complex Modulus Apparatus)である。この装置は、強制振動による共振法(振動リード法)および減衰振動法による測定が行えるが、本研究では、前者の測定方法を用いた。測定に用いた試験片の形状は、短冊型試験片とし、一端を測定装置に固定して自由長150 mmの片持ち梁とした。片持ち梁とした試験片の自由端に、可変の正弦波強制力を作用させ、試験片を共振状態とし、共振曲線を記録する(図6)。損失係数の算出は、この共振曲線を用いて行った。共振周波数を中心として、その前後において、たわみ振幅が、共振振幅の $1/\sqrt{2}$ になる2点の振動周波数差を Δf とすれば、損失係数は、

$$d = \frac{\Delta f}{f}$$

となる。一般に、たわみ振幅は、自乗の値として対数値として測定される。この場合は、

$$10 \log \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right)^2 = 20 \times (-\log \sqrt{2}) \approx -3.01 \text{ dB}$$

となり、損失係数は、共振ピークから3.01 dB下がったところの振動周波数差を測定して算出した。

測定に用いる試験片の形状は、短冊型試験片であり、一端を測定装置に固定して、片持ち梁として使用する。本研究で採用した試験片寸法は、幅16 mm、厚さ約9 mm、長さ200 mmとした。

表1 編物複合材料の積層構成

Type	Matrix	Reinforcement (Face Structure of Knitted Fabrics)
Type A 	Unsaturate Polyester	Single dembigh
Type B 	Unsaturate Polyester	Back Half
Type R 	Rigid Epoxy	Back Half
Type F 	Flexible Epoxy	Back Half
Type H-R 	Rigid Epoxy/Flexible Epoxy	Back Half
Type H-F 	Flexible Epoxy/Rigid Epoxy	Back Half

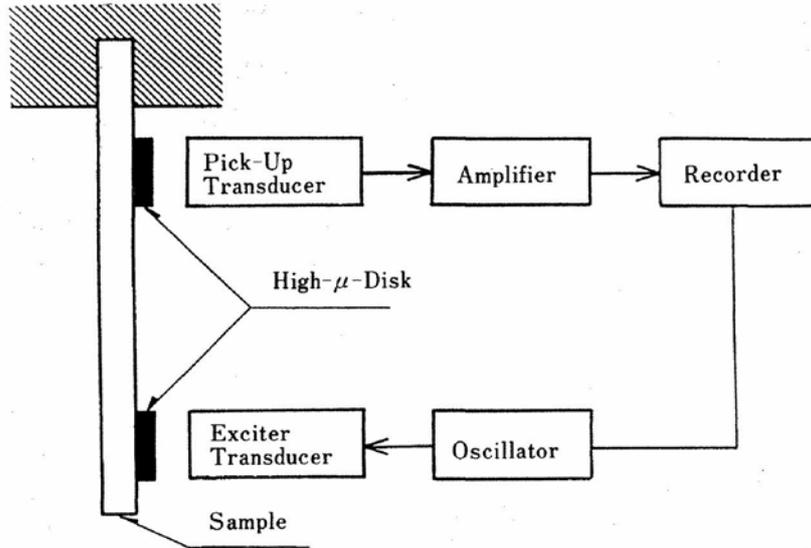


図6 制振性測定装置の概略図

2. 実験結果

2.1 硬い樹脂を用いた場合

図7に、たて編み強化複合材料の、Type AとBの曲げ応力-変位曲線を示す。Type Aにおいては、ウェール方向の試験片の曲線の初期の傾きは、コース方向の試験片よりもわずかに高い値となり、線形的挙動を示した。最大荷重の後両者の挙動は、数回の応力低下を示しながら、たわみ量の増加がみられた。一方Type Bにおいては、コース方向の試験片の応力は、低下を繰り返しながら高くなる傾向を示した。ウェール方向の試験片は、他の試験片にみられた応力低下を示さず、最大応力ののち、たわみ量を増しながら応力が低下し破断した。

曲げ試験の結果を表2に示す。Type Bの弾性率および強度は、Type Aよりも高くなり、ウ

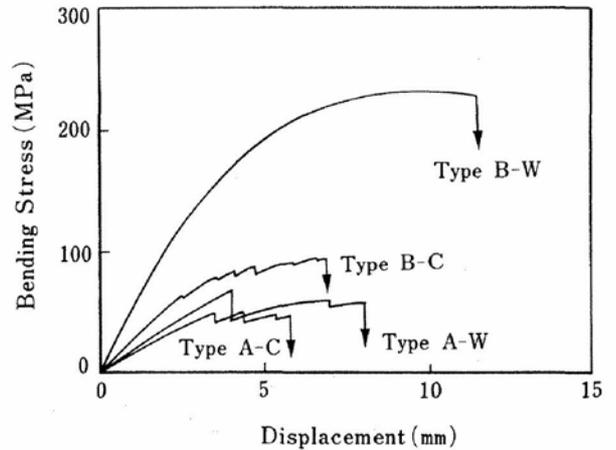


図7 たて編物強化複合材料の Type A と B の曲げ応力-変位曲線

ェール方向の試験片においてこの傾向は顕著であった。また編み方向においては、ウェール方向の試験片の弾性率および強度は、ともにコース方向でも高い値となり、破断ひずみも大きくなる傾向を示した。Type B-W が優れた曲げ特性を示

表2 2.5次元たて編物複合材料の曲げ特性 (不飽和ポリエステル樹脂)

	Bending Modulus (GPa)	Bending Strength (MPa)	Ultimate Displacement (mm)
Type A-C	1.56	50.2	6.04
Type A-W	1.76	67.2	8.34
Type B-C	3.44	95.9	7.54
Type B-W	8.13	236.3	11.93

した。本報告では図2に示したように、Type Aのループは編み方向に対してある一定の角度を保ちながら、コースごとにその角度を変化させている。しかしながらType Bのループは、すべて編み方向となりさらに、各ループ上に2つのニードルループが重なっている。このため、Type Bのウェール方向における、単位当たりの繊維含有量は、他の場合よりも著しく多い編物である。このことがType B-Wの曲げ特性を向上させたものと考えられる。

つぎに、2.5D編地に張力を与え、編密度を変化させたのちに複合材料とした試験片の挙動について述べる。張力を与えない試験片のコース密度は、7.86コース/cmであった。ウェール方向に張力を与え、ひずみ量を10%、さらにコース方向には10%、40%のひずみ量を与えた場合の、コース密度はそれぞれ、7.21コース/cm、8.54コース/cm、10.22コース/cmであった。Type Bにおけるコース密度と、曲げ強度の関係を図8に示す。ウェール方向の曲げ強度は、コース密度が低くなるにつれて向上するが、コース方向においては顕著な差はみられなかった。これは、コース密度が減少すると、ニードルループはより細長くなり、繊維束がウェール方向に配向するため、ウェール

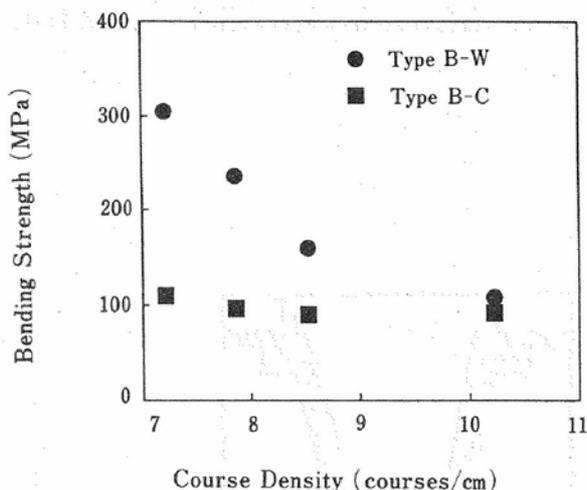


図8 Type Bにおけるコース密度と曲げ強度の関係

表3 2.5次元たて編物複合材料の曲げ特性 (エポキシ樹脂)

Type	Bending Modulus (GPa)		Bending Strength (MPa)	
	C	W	C	W
Type R	3.51	5.87	77.9	187.9
Type F	—	—	—	—
Type H-R	1.19	1.72	38.7	32.1
Type H-F	1.01	1.58	31.0	93.1

方向の曲げ強度が高くなると考えられる。シンカループは、コース方向に傾いているため、ニードルループに比べてループの変化が生じにくい。このため、コース方向においてはコース密度に関係なく、ほとんど一定である。

以上が不飽和ポリエステル樹脂を用いた、2.5D強化複合材料の基本的な特性である。つぎにエポキシ樹脂を使った2.5D強化複合材料の曲げ特性を、表3に示す。

Type Rの試験片の場合、Type Bと比較したところ、強度、弾性率とも値は低い。しかしウェール方向とコース方向の特性を比較すると、ウェール方向の方が高いという傾向は、すでに述べたType Bと同様である。

2.2 柔らかい樹脂を用いた場合

試験片は、図9の写真に示すような状態とな

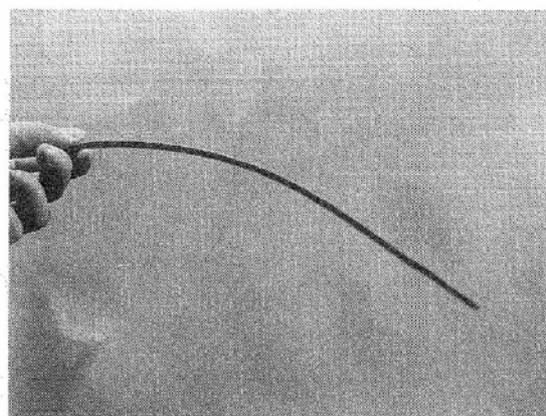


図9 柔軟性エポキシ樹脂を用いた編物強化複合材料

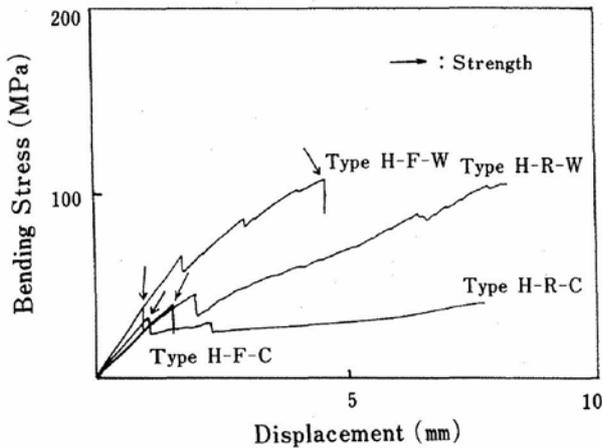


図10 ハイブリッド材の曲げ応力-変位曲線

り、曲げ試験をすることができなかった。

2.3 ハイブリッド化した場合

ハイブリッド材は、圧縮側を硬い樹脂とした場合と、柔らかい樹脂とした場合があり、コース方向、ウェール方向の4種類が考えられる。図10にハイブリッド材の曲げ応力-変位曲線を示す。

Type H-Fは、初期の段階では線形的挙動を示し、ウェール方向の試験片においては、応力低下を繰り返したのち破断した。

一方、Type H-Rの応力増加率は、最初の応力低下を示したのち小さくなり、たわみ量は大きくなる傾向を示した。Type H-R-W, H-R-C, H-F-Cでは、変形が大きくなると、硬い樹脂の領域で試験片は破壊し、(図中矢印)柔らかい樹脂の領域で荷重を受け持っており、変形が進んでも破壊

せず、荷重は増加し続ける。表3に、各試験片の曲げ特性を示す。ここでハイブリッド材の曲げ強度は、前述した硬い樹脂の領域が破壊した際の応力値とした。曲げ弾性率は、各試験片ともにコース方向およびウェール方向において、それぞれほぼ等しい値となった。曲げ強度においては、Type H-Fのウェール方向が高い値を示し、Type H-Rの約3倍の値となった。また、Type H-Fのコース方向は、Type H-Rとほぼ等しい値となった。

2.4 2.5D 編物複合材料の応用

RTM成形法は一般に、大型部品の生産に適しているが、あらかじめ部品の形に繊維を形づくる必要がある。すなわち繊維は、一片ずつ切断し、型の中に投入しなければならず、複雑な形状の場合には、手工業的な技術が必要となる。RTM法が、大型成形品の成形が十分可能であるにも関わらず、その製造工程において、コスト的に高くなるのは、この繊維の予防形にあるといえよう。

このことから、高い変形性能を有する強化形態を用いて、予成形段階を省略した、新しいRTM成形法が考えられる。それは図11に示すように、箱などを成形する際に、型によって繊維を変形させ、型締め後に樹脂を注入する方法である。この方法の成否は、高い変形性能を有する強化形態にある。編物は非常に優れた弾性を有しており、

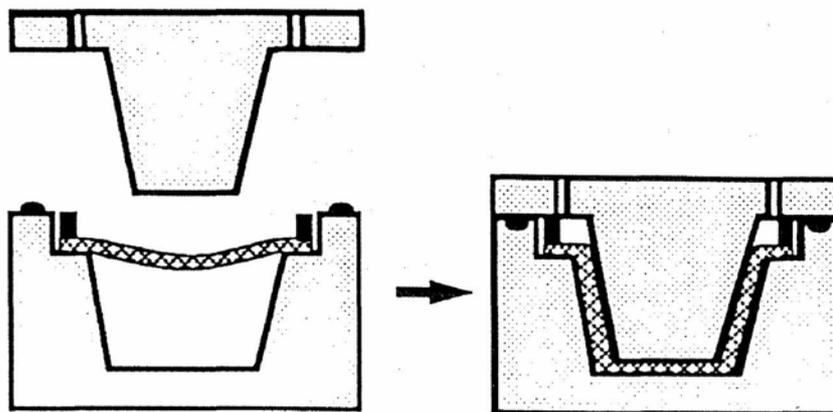


図11 新しいRTM法の概念図

この成形法に最も適しているといえよう。したがって、編地の変形にともなう力学的特性の把握は重要であり、上述した実験結果はこの面からも大いに有効である。

2.5 制振性

一般に、制振性に優れた材料は、損失係数の値が0.05以上であるとされている。しかしながら、近年、さらに損失係数の向上が求められ、0.1以上の値を示す材料が望まれている。

各材料の損失係数と共振周波数との関係を図12に示す。各材料の制振性は、マトリックス樹脂の柔軟性が増すにつれて、向上する傾向を示した。硬い樹脂のみを用いた試験片の損失係数は、約0.02であり、この試験片は制振性に劣ることが明らかとなった。

一方、柔らかい樹脂のみを用いた場合、損失係数は、0.1を大きく上回り、優れた制振性を示した。さらに、マトリックスハイブリッドを行った試験片においても、損失係数は、0.1以上の値を示した。このことから、柔らかい樹脂を用いることは、材料の制振性向上に有効であると考えられる。また、制振性向上に及ぼす編地方向の効果は、コース方向よりもウェール方向において、大きく作用する傾向を示した。これは、コース方向および

ウェール方向の強化形態が、それぞれ一方向材である0°材、90°材と類似であると考えられるため、ウェール方向はコース方向よりもたわみやすくなり、制振性が向上したものと考えられる。最後に、各共振モードにおける共振周波数は、損失係数が向上するにしたがい、低周波数側へ移行する傾向を示した。

3. おわりに

“柔らかい”複合材料の開発を目指して、強化形態に2.5Dの編物を、樹脂には可とう性に優れた変性エポキシと、従来からの脆性的なエポキシ樹脂をハイブリッド化する方法により、新しい高分子系複合材料を作成し、力学的特性、制振性について検討した。その結果、力学的特性を大きく低下することなく、優れた制振性を有する複合材料を開発できた。また、その成形方法にも言及し、新しい方法を提案した。

謝 辞

本研究を行うにあたり、京都工芸繊維大学 繊維学部高分子学科材料力学研究室 前川善一郎教授には、多くの助言をいただきました。また、本学院生および学部生の呉 偉良、後藤彰彦、小滝

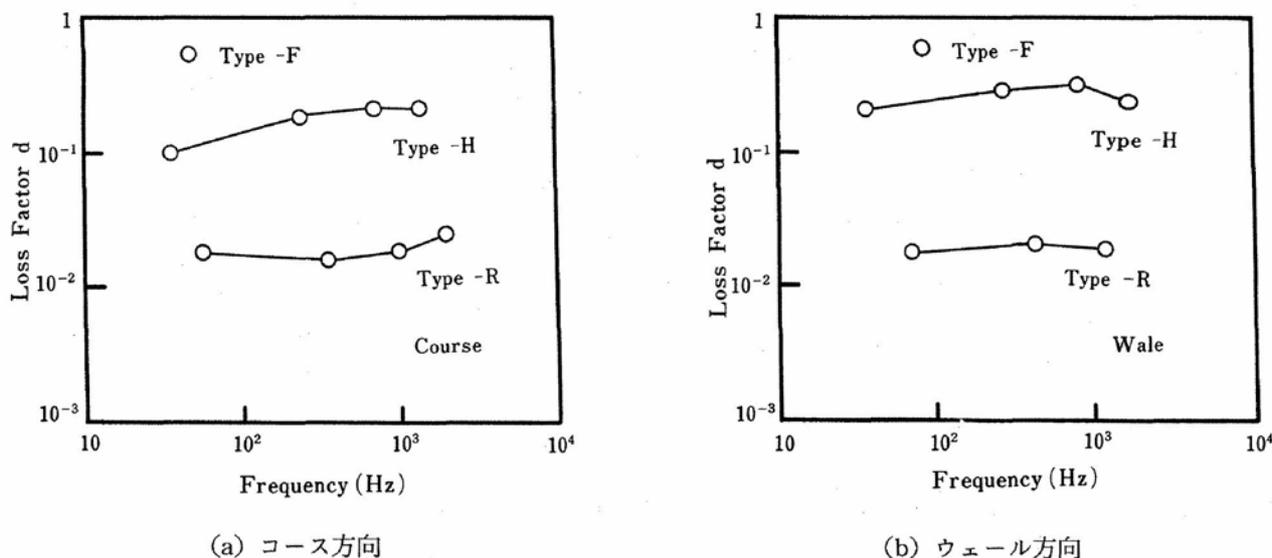


図12 損失係数と共振周波数との関係

雅也の三氏には実験・データ整理等の援助をいただきました。厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) Desai, M. B., F. J. McGarry; *ASTM Bulletin*, **238**, 76 (1959)
- 2) Ishikawa, T., T. W. Chou; *J. of Materials Science*, **17**, 3211 (1982)
- 3) 石川, T. W. Chou; *日本航空宇宙学会誌*, **32**, 362, 171 (1984)
- 4) 前川, 濱田, 横山, 上田; *日本機械学会論文集 A 編*, **54**, 503, 1424 (1988)
- 5) 前川, 濱田, 横山, 小林, 藤田, 魚住; *日本機械学会論文集 A 編*, **57**, 535, 563 (1991)
- 6) Fujita, A., Z. Maekawa, H. Hamada, A. Yokoyama; *J. of Reinforced Plastics and Composites*, **11**, 618 (1992)
- 7) 小林, 前川, 濱田, 横山, 藤田, 魚住; *強化プラスチック*, **38**, 2, 59 (1992)

- 8) Kobayashi, H., N. Nobuhito, Z. Maekawa, H. Hamada, A. Fujita, T. Uozumi; *37 th International SAMPE Symposium*, pp. 1089 (1992)
- 9) Peirce, F. T.; *Text. Res. J.*, **17**, 123 (1947)
- 10) Grosberg, P.; *J. Text. Inst.*, **51**, T 39 (1960)
- 11) Cook, D. L., P. Grosberg; *Text. Res. J.*, **31**, 151 (1961)
- 12) 柳川, 川端, 河合; *繊維機械学会誌*, **23**, T 36 (1970)
- 13) Ko, F. K., C. M. Pastore, J. M. Yang, C. W. Chou; *Proc. of the Third U. S. Japan Conference on Composites* (1986)
- 14) Rudd, C. D., M. J. Owen, V. Middleton; *Composite Science and Technology*, **39**, 261 (1990)
- 15) Krishna, S. R., D. Hull; *The Eighth International Conference on Composites Materials*, 6 A (1991)
- 16) Verpoest, L., J. Dendauw; *37 th International SAMPE Symposium*, 369 (1992)
- 17) Chou, S., H. C. Chen, C. C. Lai; *Composites Science and Technology*, **45**, 283 (1992)