

4.1 はじめに

CFRPは金属を代替する構造材料としての地位にあるため、補強材料である炭素繊維の力学的性質を正確にかつ目的に適うように評価することが品質保証の点でも、CFRPの性質を推察するうえでも重要である。炭素繊維は直径が $5\sim 7\mu\text{m}$ の極細い繊維形態であるため、力学的性質は引張特性として試験する以外に方法がなく、専ら引張強さ、引張弾性率、引張破断伸びが測定されている。一般に繊維の引張試験は、ヤーン形状又はヤーンを構成する単繊維形状で行われるが、炭素繊維の場合にはやや状況が異なり補強材料としての性能を正しく評価できるように試験片を選んでいる。

試験片形状	適用範囲	参考規格・標準例
単 繊 維 (フィラメント, モノフィラメントとも呼ぶ。)	繊維の性能の把握。主として理学的立場。 CFRPの性能の推察には不適当。	JIS R7601 ¹⁾ ASTM D3379 ²⁾
ヤ ー ン (多数本のフィラメントから構成される糸。 マルチフィラメント糸 ストランド、トウとも呼ぶ。)	フィラメントワインディングなどの成型加工工程において加える荷重、張力の限界の判定に有用である。把持部分における試料の切損が起りやすいため及び繊維束内の単繊維の強さ、弾性率及び試長のバラツキの影響が大きいため強さは著しく低く評価される。繊維強さの評価方法としては不適当である。	炭素繊維を対象にした規格・標準は見当たらない。 一般の繊維に関するASTM D2256などが適用される。
樹脂含浸ストランド	ヤーンをエポキシ樹脂に含浸したのち加熱硬化した細い棒状の複合材料を試験片に用いる。CFRP用補強材料の評価に適する。	JIS R7601 ASTM D4018 ³⁾ LN/DIN 29965 ⁴⁾ NFT 25-101 ⁵⁾
積 層 板	CFRPの引張試験用試験片を用いCFRPの引張強さを繊維含有率で除して繊維の強さを求める。	ASTM D3039 ⁶⁾⁷⁾

現在、最も広く用いられているのは樹脂含浸ストランド試験片を用いた強度試験方法であり、再現性、試験の時間、コスト及びこのデータをCFRPの引張特性の推定に使用できる点など全てにわたって好ましい方法である。樹脂含浸ストランド法の基本はガラス繊維に関するASTM D2343にある。この方法の炭素繊維への応用については、その発達過程で多様化し細部において差異を生じており標準化が望ましい。試験方法の標準化のためには、(1)正しい値を与える、(2)再現性がある、(3)どのような炭素繊維にも適用できる、(4)特別の装置を必要とせず誰でもが使える、(5)試験の経費がかからない等の要件を満足することが望ましい。また、樹脂含浸ストランド法による試験が各社の出荷検査あるいは受入検査として採用され固定化している実態を考慮すると、標準化に際してはクリティカルな因子は明確に規定しなければならないが影響の小さい因子については規定をゆるくすることが現実的である。

本研究は、樹脂含浸ストランドを試験片とする試験方法について大阪工業技術試験所及び炭素繊維懇話会技術委員会参加6社(東レ、呉羽化学工業、日本カーボン、三菱レイヨン、昭和電工、東邦ベスロン)が各社の方法の比較対比とラウンド・ロビン試験を通じて強度試験の支配因子を摘出し、その結果を標準化に反映することを目的とした。筆者は実験の企画立案と推進を担当し、4.2にまとめた通り試験片の作製及び試験条件に関して有用な知見を得た。この結果は日本工業標準JIS R7601-1980及び解説の制定のために使用された。

1984年JIS R7601の見直しのため進藤昭男博士を委員長とする原案作成委員会が編成され、筆者も委員に列した。上述のラウンド・ロビン試験において同一試料を用いても試験者が異なると引張弾性率に差を生じ、その原因が解明されないままになっていた。筆者は炭素繊維の引張試験時の荷重-伸び関係の特殊性、即ち荷重が高くなると伸び難くなり弾性率が高くなる性質に原因すると考え、光学式非接触型伸び計を用い荷重-伸び関係の精密な測定を行つた。その結果は4.3にまとめた通りであり、弾性率を計算する伸び領域の規定の重要性を認識した。この結果はJIS R7601-1986及び解説の制定のために使用された。

4.2 樹脂含浸ストランド試料による引張試験⁸⁾

FRPに用いるガラス繊維系の強さ試験方法のひとつに樹脂含浸ストランド法がある⁹⁾。この方法は、ガラス糸をエポキシ樹脂配合物に浸せきした後、オープン中で加熱して得られる一種のFRPを試験片に用いるものである。炭素繊維に対してこの方法を最初に適用したのはUnion Carbide社であり¹⁰⁾、補強繊維の引張性質の評価に有用であることが一般に認識されて以来、繊維の製造者、使用者に広く用いられるようになった。我が国においては、日本科学技術連盟において試験方法の標準化に関する先駆的検討がなされ¹¹⁾、この中で村山らはUnion Carbide社の知見をもとに樹脂含浸ストランド法の条件検討を行い、炭素繊維の強度試験方法の基礎を定めた¹²⁾。

試験方法の概要は、炭素繊維ヤーンをエポキシ樹脂配合物の溶液に含浸し、樹脂を単繊維間にしみ込ませた後余剰の樹脂を除去して樹脂付着量を一定にコントロールする。このためには樹脂の粘度を小さくすること、ジグザグローラあるいはダイを用いることが行われている。樹脂含浸したヤーンは棒に巻きつけた後オープン中で熱処理して硬化し針金状の複合材料試験片とする。引張試験は通常の定歪速度引張試験機を用いて行う。試料の把持はエアチャックが好ましい。チャック面と試料の間の滑りの防止のためアスベスト、ゴム、サンドペーパーなどが用いられる。また端部をボール紙、アルミ板あるいは樹脂ブロックで補強することもある。引張強さ及び引張弾性率は、破壊荷重並びに荷重-伸び及び繊維断面積から算出する。試験方法の概要を図4-1に示す。

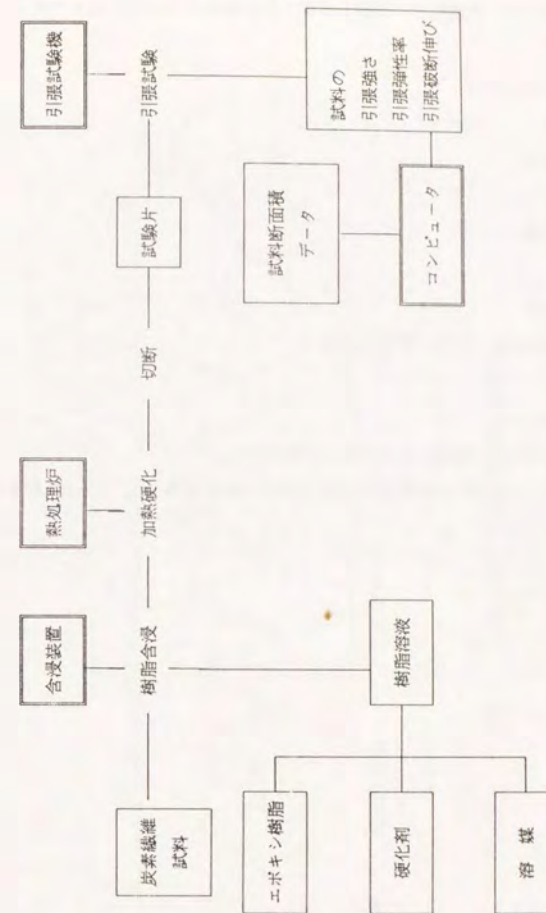


図 4-1 樹脂含浸ストランド試験片の作製方法

この方法において、試験結果に影響を及ぼす因子をあげると次の通りである。

試験片の調製

- (1) 樹脂配合物の組成
- (2) 硬化状態
- (3) 樹脂含有率
- (4) 空洞（ポイド）
- (5) 試験片の湾曲

試験条件

- (1) 引張試験機
- (2) 試料の把持方法、チャック面の材質
- (3) 試長
- (4) 伸びの検出方法

これらの因子について試験した結果を以下に述べる。

本研究で主として使用した設備及び試験片作製の状況を図 4-2 から図 4-6 に示す。

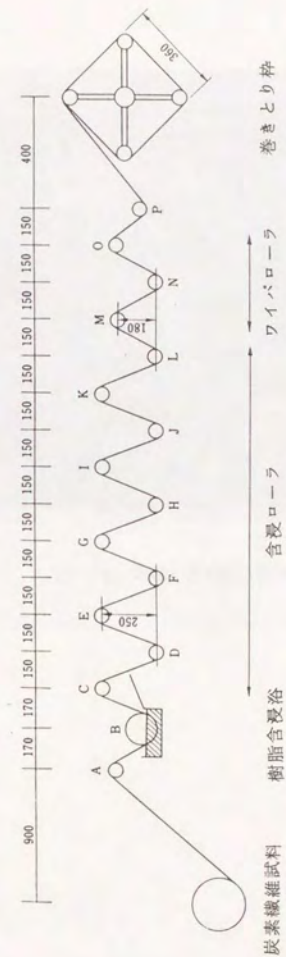


図 4-2 樹脂含浸装置の概要図

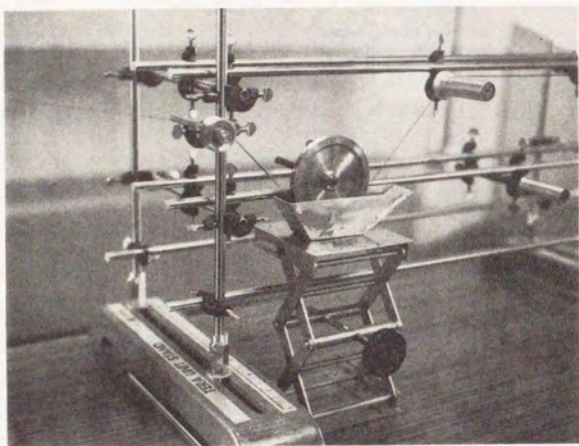


図 4-3 樹脂含浸浴

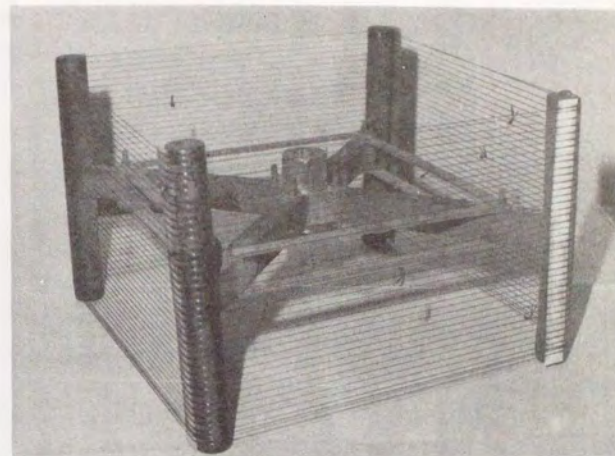


図 4-4 枠に巻きとり熱処理した試料

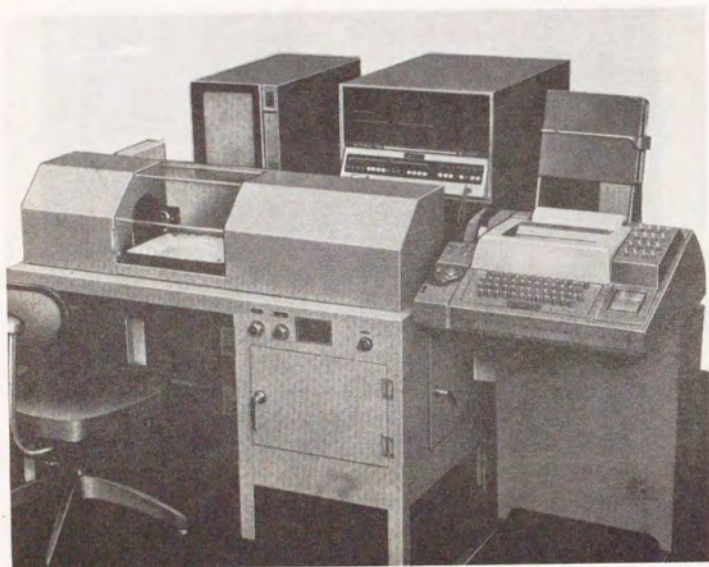


図4-5 引張試験機

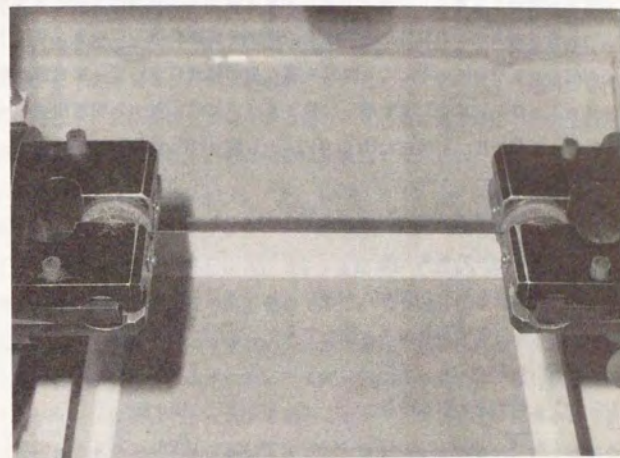


図 4-6 引張試験の状況

4.2.1 含浸用樹脂配合物組成の影響

含浸用樹脂は繊維束を一体化し、負荷時に多数本の単繊維に荷重が均等にかかるようにする機能が求められ繊維との接着が良好であること及び樹脂硬化物がある程度かたく、強い必要がある。この目的からするとエポキシ樹脂が適しており、各社ともエポキシ樹脂配合物を用いている。ここでは4種の樹脂組成について、炭素繊維試料として高強度タイプのトレカT300を用い、強さ及び弾性率に対する樹脂組成の影響を調べた。試験片の作製及び引張試験は図4-2から図4-6に示す装置を用いた。

処方1	“エビコート”828	80部
	3ふつ化ほう素モノエチルアミン	3
	メチルエチルケトン	16
処方2	“ベークライト”ERL 4221	100部
	3ふつ化ほう素モノエチルアミン	3
	アセトン	4
処方3	“エビコート”828	100部
	4,4'-ジアミノジフェニルスルホン	20
	3ふつ化ほう素モノエチルアミン	1.5
	アセトン	50
処方4	“エビコート”828	100部
	無水メチルナジツク酸	90
	ベンジルジメチルアミン	1~2
	アセトン	7

処方1は最も単純な系であり、樹脂溶液の保管寿命が長く長期使用に耐える。しかし硬化樹脂が硬く、脆くて高強度・高伸度系には適しない。処方2はシクロペンテンエポキシ化合物を触媒硬化する系であり、粘度が低いため溶媒を添加する必要がなく硬化時のガス発生が小さいため試験片中の空洞生成が少なく、試験結果の再現性がよい。130℃硬化物は架橋密度が低く硬化樹脂に伸びがあり、高強度・高伸度系にも使用できる。シクロペンテンエポキシ基の立体構造上グリシジルエーテル基(エビコート828)に比べ炭素繊維表面官能基との反応性が低く、接着性がやや悪いようである。この樹脂は塗料に用いられるが構造用FRPのマトリックスとしては使用されず、

特殊な処方に属する。処方3はCFRP用に実用されるもののひとつであり、処方1の粘度を高くしてプリプレグマトリクスに適しており、硬化物も処方1に比べ脆さが改良されている。しかし粘度が高く、樹脂含浸ストランド用には希釈用溶媒を多量に加える必要があり、硬化時の脱溶媒処理に注意を要する。処方4はフィラメントワインディング用としてCFRPにも実用されている。吸湿によつて酸無水物が加水分解し、反応性を低下させることがある。触媒のベンジルジメチルアミンの添加量によつて反応性が変わり、硬化条件を変更する必要がある。他の処方に比べ硬化反応が遅く、長時間熱処理する必要がある。硬化樹脂は比較的やわらかい。

試験の結果を表4-1に示す。3N-1AA1の3Nは炭素繊維としてトレカT300-3000フィラメントの無撚り糸を、1は樹脂処方1を、AAは試験片作製及び引張試験担当がAであることを示している。なお、Aは東レである。最後の1は3N-1AAを2種の条件で試験した場合の区分記号である。引張強さについて3N-1AA1、引張弾性率について3N-1AA2を除いて、含浸樹脂の種類によらず同じ強さ及び弾性率を与えることが判つた。強さについて3N-1AA1の場合は、硬化樹脂が硬いためチャックフェイスに硬いアスベストを用いるとチャック部分での圧潰が起り易いためと考えられる。アスベストより軟いネオプレンゴム板を用いると、強さは他の実験番号とほぼ同水準の値を与える。

表 4-1 含浸樹脂の種類と引張強さ・弾性率

実験 NO.	3N-1AA1	3N-1AA2	3N-2AA	3N-3AA	3N-41AA	3N-42AA
処方	1		2	3	4-1	4-2
エビコート 828	80		—	100	100	100
ベークライト ERL 4221	—		100	—	—	—
BF ₃ ・MEA	3		3	1.5		
DDS	—		—	20	—	—
NMA	—		—	—	90	90
BDMA	—		—	—	1	2
アセトン	—		4	50	7	7
メチルエチルケトン	16		—	—	—	—
硬化条件	200°C, 40min		130°C 30min	80°C, 1hr +200°C, 2hr	100°C, 2hr +150°C, 2hr +180°C, 2hr	100°C, 2hr +150°C, 2hr
チャックフェース	アスベスト	ゴム	アスベスト	アスベスト	アスベスト	アスベスト
樹脂含有率 %wt	48		40	39	38	38
引張強さ MPa	3040	3310	3370	3190	3310	3480
同変動率 %	9.2	4.1	5.2	8.3	4.6	5.4
引張弾性率 GPa	231	242	232	230	231	229
同変動率 %	1.6	1.9	1.8	2.1	1.0	1.9

CF: “トレカ” T300B-3000 40B

弾性率の算出の基礎となる伸びは、クロスヘッド移動量を装置コンプライアンス補正係数で補正して求めた。3N-1AA2 の場合引張弾性率が 242 GPa と他に比べて高いが、チャックフェースをゴム板にしたにもかかわらずアスベストの補正係数を使用したためにおこつたと考えられる。このようにトレカ T300B-3000 糸については含浸樹脂組成が変わつても、引張強さ及び引張弾性率に影響しないことを明らかにした。

次にトレカ T300-3000 フィラメント有燃糸 (3T) について同様の実験を行つた。試験片の作製及び強度試験条件は 3N シリーズと同一である。ただし、引張試験時のチャックフェースは、全ての実験にアスベスト板を用いた。得られた結果を表 4-2 に示す。この炭素繊維の引張強さは 3200~3500 MPa が正常な値であり、この値より低い場合の理由を考察した。

実験番号	引張強さ (MPa)	理 由
3T11AA	3000	試験片の表面にピーズ状樹脂硬化物を多発し、チャック部分での切断が多い。変動率も高目 (7.8%)。
3T2AA	3490	正 常
3T3AA	3200	正 常
3T43AA	2400	樹脂含有率が低い。樹脂処方 4 のエビコート 828/メチルナジック酸無水物/ベンジルジメチルアミン系と図 4-2 の含浸装置の組合せの場合樹脂液粘度が 90 cps でも樹脂が付着しにくい。溶媒の添加量を 5 部におさえ 2110 cps まで粘度を高めてようやく樹脂含有率が 30% と適切な水準に到達する。
3T45AA1	2960	150°C, 2 時間加熱では、樹脂が充分硬化していない。
3T45AA2	3410	150°C, 4 時間加熱によつて硬化が進み、適正な引張強さを与える。

このように試験片の性状が引張強さに著しく影響すること及び含浸樹脂の組成と含浸装置の組合せの適、不適のあることが分る。

表 4-2 樹脂処方と試験片の性状及びストランド強さ・弾性率

実験NO.	3I-11AA	3I-2AA	3I-3AA	3I-43AA	3I-44AA	3I-45AA1	3I-45AA2
処方	1-1	2	3	4-3	4-4	4-5	
エビコート 828	80	-	100	100	100	100	
ペークライト ERL 4221	-	100	-	-	-	-	
BF ₃ ・MEA	3	3	1.5	-	-	-	
DDS	-	-	20	-	-	-	
NMA	-	-	-	90	90	90	
BDMA	-	-	-	1	2	2	
アセトン	-	4	100	23	50	5	
メチルエチルケトン	20	-	-	-	-	-	
樹脂粘度 32°C, cps	340	130	30	90	35	2110	
硬化条件	200°C 40min	130°C 30min	200°C 40min	100°C, 4hr +150°C, 2hr	90°C, 2hr +150°C 4hr	150°C 2hr 4hr	
ビーズ状付着物	多発	なし	なし	なし	なし	なし	なし
含浸状態	良	良	良	樹脂不足	樹脂不足	良	良
樹脂含有率 %wt	38	38	31	24	23	30	30
引張強さ MPa	3000	3490	3210	2410	2450	2960	3410
同変動率 %	7.8	4.2	5.6	14.3	16.0	5.4	4.5
引張弾性率 GPa	233	232	224	222	222	227	227
同変動率 %	2.1	1.6	2.0	1.4	1.6	2.2	2.0

4.2.2 樹脂の硬化状態の影響

樹脂含浸ストランド試験片を用いた引張試験において、含浸樹脂の硬化が不充分の場合引張強さが低くなるとの考えを述べた。この点を確認するため、同じ樹脂系（処方4）について硬化触媒添加量及び加熱条件を変更して樹脂の硬化状態が引張強さに及ぼす影響を調査した。結果を表4-3に示す。触媒1部添加した場合150°C、2時間加熱では硬化不十分であり強さが低い（2870 MPa）、180°C、2時間追加加熱処理して硬化を進めると3310 MPaの正常な強さを与える。また加熱条件を150°C、2時間とした場合でも、触媒添加量を2倍にして硬化反応を促進すると正常な強さ（3480 MPa）を与える。これらの知見から、この試験方法では含浸樹脂の硬化の必要性が確認された。

また村山は、エビコート828-BF₃MEA系（処方1）を用い硬化温度と強さ、弾性率の関係について検討し図4-7に示す結果を報告しており、硬化が不充分の場合強さ、弾性率共に低くなり、とくに強さに対し影響が大きいことを明らかにしている¹²⁾。

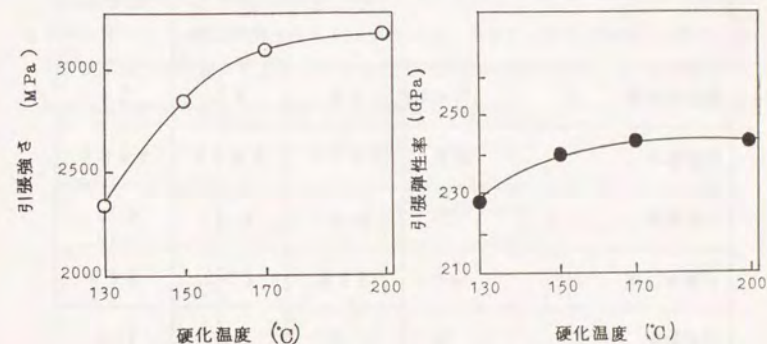
図 4-7 硬化温度と強さ・弾性率の関係¹²⁾（村山ら）

表 4-3 硬化条件とストランド法引張強さ・弾性率

実験 NO.	3N-41AA1	3N-41AA	3N-42AA
処方	4-1		4-2
エビコート 828	100		100
NMA	90		90
B DMA	1		2
アセトン	7		7
硬化条件	100°C. 2hr +150°C. 2hr	100°C. 2hr +150°C. 2hr +180°C. 2hr	100°C. 2hr +150°C. 2hr
樹脂含有率 %wt	38	38	38
引張強さ MPa	2870	3310	3480
同変動率 %	8.3	4.6	5.4
引張弾性率 GPa	228	231	229
同変動率 %	1.6	1.0	1.9

4.2.3 試験片の樹脂含有率の影響

樹脂含有率には適正な範囲がある。低すぎる場合にはボイドを内在し正常な強さを与えない。樹脂含浸ストランド試験片の硬化時に含浸した糸に圧力を加えることができないため、単繊維間に存在する空気除去が難しくボイドを生じ易い。とくに樹脂含有率の低い場合、含浸樹脂粘度の高い場合、含浸樹脂液に溶媒を多く含む場合にこの傾向が顕著である。進藤らは試験片の樹脂含有率と引張強さの間に図 4-8 に示す関係を得ており、樹脂含有率 30 以上で安定した強さが得られると報告している¹⁾¹³⁾。本実験でも表 4-2 について述べた通り樹脂含有率が 30 を下廻ると強さは低くなり、しかもバラツキが多くなることを明らかにした。そうかと云つて樹脂が過剰に付着した場合には、硬化時にビーズ状の硬化物が試験片の表面に付きやすい。ビーズの付いた試験片は引張試験時につかみ部分で破断を起こし正常な値を与え難い。ビーズの発生は樹脂の硬化中の粘度変化挙動に関係があるようで、処方 1 のエビコート 828/3 ふつ化ほう素モノエチルアミン系でその傾向が大きい。

なお、図 4-8 中の樹脂含有率 0 での強さが糸束の強さであり、マトリクス樹脂でかためた場合の 1/5 の強さを与えるにすぎない。衣料用、産業用繊維に一般的に用いられている糸束試験片による引張試験は 複合材料用強化材としての炭素繊維の引張強さの評価方法としての妥当性に欠けることが分る。

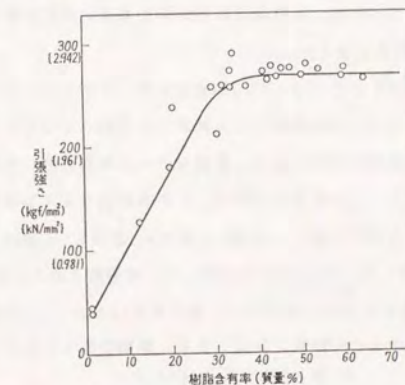


図 4-8 樹脂含有率と引張強さとの関係¹³⁾ (進藤ら)

4.2.4 試験片の空洞（ボイド）の影響

上に述べたように樹脂含浸ストランド法による引張試験において樹脂の組成よりも試験片の作り方のほうが結果に大きい影響を及ぼすことが判つた。そこで同一炭素繊維試料を用いて試験片を5ヶ所で作製し、試験片の作り方の効果を調べることにした。炭素繊維はトレカT300-6000フィラメント撚り数15回/m(6T)及び0回/m(6N)を用い、樹脂処方及び作製条件は各社がルーチン試験に使用しているものをそのまま適用した。試験片作製に用いた樹脂含浸装置を図4-9に示す。いずれも連続含浸式であり、樹脂が繊維束内部によくしみ込むようにジグザグローラ又はダイス若しくは両方を使用している。樹脂を含浸した後棒に巻き取り、乾燥器の中で加熱処理する点も共通している。引張試験はA(東レ)が実施した。得られた結果を表4-4に示す。

6T, 6Nは3T, 3Nに比べやや強さが低く、3000~3200MPaが正常な強さであり、6T/6N-1BA及び6T/6N-43DAがやや低強度で変動率も大きい結果を与えた。この実験で引張試験にはアスベスト板をチャックフェイスに用いたが、4.2.1(表4-1)で述べたように処方1即ち6T/6N-1B材に対してはアスベスト板は不適切であるため強さが低かつたと考えられる。チャックフェイスをネオプレンゴム板に変えて追加試験したところ、6T-1B材及び6N-1B材の引張強さ、変動率は夫々2970MPa, 2.7%及び3020MPa, 4.3%と強さは高くなり、バラツキが減少した。このようにA, B, C, Eが作製した試験片は同水準の強さ、弾性率を与えるが、Dは6T, 6N共通して低強度を与えた。

低強度を与える試験片は、6T/6N-43D以外にも折つた時ささくれだつて単繊維数百本単位に分れるのに対し、高強度を与える試験片は刃物で切つたような鋭利な破れ方をする。このような破壊の様相の差は、繊維束内への樹脂含浸の良否に関係しており、前者はボイドを内在している場合に起る。この点を調べるため試験片を室温硬化型不飽和ポリエステル樹脂で包埋し、研磨して断面の観察を行つた。結果を図4-10に示す通り、6T/6N-43D材はボイドが著しく、低強度と対応している。

CFRPの機械性能に対する空洞の影響はよく知られているが¹⁴⁾、本試験においても、試験片に空洞が存在すると引張強さが低くなり、繊維の強さを正しく表わさないことが分つた。

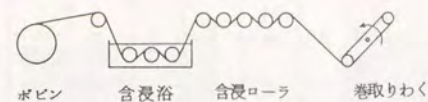


図4-9-1



図4-9-2



図4-9-4

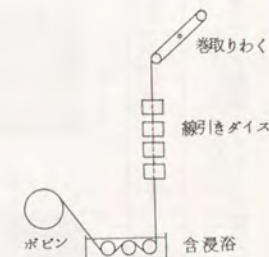


図4-9-3

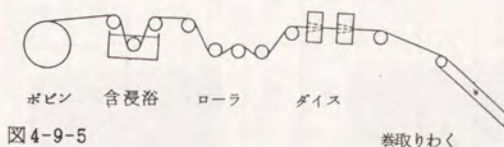


図4-9-5

図4-9 樹脂含浸装置

表 4-4 樹脂含浸ストランド調製方法の差と引張強さ・弾性率

実験NO.	6T-2-AA	6N-2-AA	6T-1-BA	6N-1-BA	6T-3-CA	6N-3-CA	6T-43DA	6N-43DA	6T-44EA	6N-44EA
試験片作者	A		B		C		D		E	
含浸装置	図4-9-3		図4-9-2		図4-9-5		図4-9-4		図4-9-4	
処方	2		1		3		4-3		4-4	
炭素繊維試料	6T	6N	6T	6N	6T	6N	6T	6N	6T	6N
樹脂含有率 %wt	38	39	51	61	29	40	36	41	40	42
樹脂含浸性	良	良	不良	良	良	不良	不良	不良	良	良
引張強さ MPa	3180	3050	2780	2970	3000	3020	2930	2720	3090	3150
同変動率 %	3.3	4.9	8.7	7.6	4.9	5.3	7.5	9.9	5.5	3.6
引張弾性率 GPa	226	229	230	230	224	224	229	228	224	224
同変動率 %	1.9	1.6	2.2	2.7	2.5	1.3	1.6	2.1	1.6	2.1

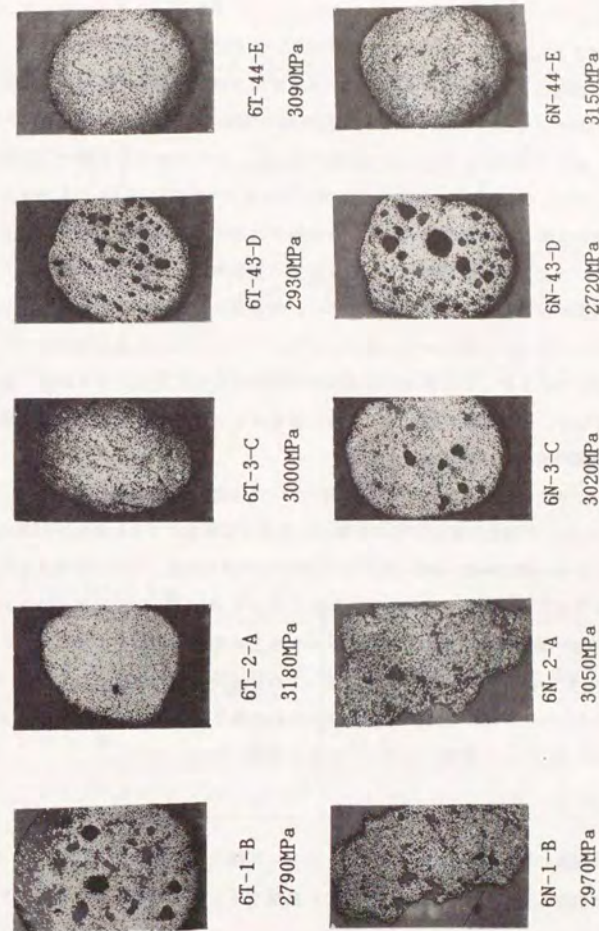


図 4-10 試験片の断面写真

4.2.5 試験片末端の補強

樹脂含浸ストランド試験片そのままを引張試験に供する場合、チャック部分でのスリップを生ずることがある。スリップを防ぐため、チャックフエースに加硫ゴム、アスベスト、皮革又は研磨布を使用する。この他端末にタブを接着しタブを介して引張ることも行われている。CFRP積層板の引張強さ測定には、チャック部分をGFRPまたはアルミ製タブで補強することが一般的であり⁷⁾、ストランド法試験でも同様に考えて間違いない。ただ、CFRPの場合には破壊荷重が30から50kNにも達するので補強は必須であるが、樹脂含浸ストランド試験片は高々300Nゆえ、スリップしないようにチャック面を選べば補強しなくとも正しい値を与える。樹脂含有率が高くなると試験片表面に樹脂硬化物のピーズができる。補強板なし試験片の場合には、チャックで把持したときピーズ部分が応力集中点となりチャック内で圧潰し切断することが認められる。これを防止するためには補強板の利用は有効である。また最近、繊維の高強度化が進み、しかも繊維が大きくなると破壊荷重が500Nを越える。この場合には何らかの端部補強が必要になってくる。

進藤はアルミ板を用いた試験片の端部補強について検討し、図4-11にJIS R7601として示した補強方法を使用した場合、補強なし試験片よりも高強度を与えることを認めている。結果を表4-5に示す。DIN29965では、1975年頃はナイロンのような熱可塑性樹脂による端部補強を例示していたが、1985改正案では2枚のボール紙で試料の掴み部分を挟んで接着するような方法を用いるようになっている。ASTM D4018では端部補強“あり”と“なし”の試験片の両方を規定しており、“あり”の場合にはナイロンのような熱可塑性樹脂による端部補強を例示している。またNFT25-101はエポキシ樹脂の注型タブによる補強を規定している。

本研究では端部の補強の効果はラウンド・ロビン試験で一例実験を行つたにすぎないし試長の効果も交絡しているから明確には結論を下しにくい、強さは高目を与えるようである(表4-7参照)。

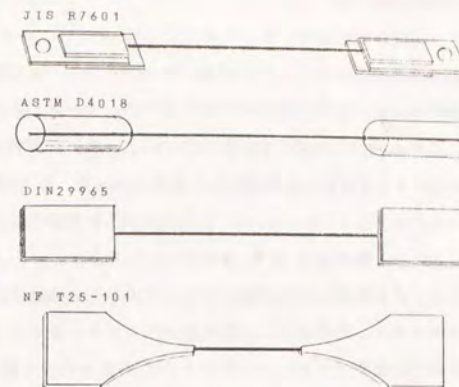


図4-11 試験片の端部補強方法^{1) 3) 4) 5) 13)}

表4-5 端部補強の有無と破断強力¹³⁾

端部補強の有無	あり	なし		
把持の方法	アルミタブ	クランプ時に試料をはさむ材料		
	両面法	研磨布	ABS板	サンドペーパー
測定数	27	45	6	12
平均破断荷重(N)	316	299	298	264

4.2.6 引張試験条件

引張試験条件としては試験機、試長、引張速度、チャックフェイス材質がある。また引張弾性率の試験方法として歪量を伸び計で求める方法とクロスヘッド移動量から求める方法がある。これらの関係を調査するためラウンド・ロビン試験を行った。プログラム1は1ヶ所(A)で作製した試験片を3ヶ所(A, B, E)が強度試験するもの、プログラム2は5ヶ所(A, B, C, D, E)で作製した試験片を作製者自身及びAが試験するものである。結果を表4-6及び表4-7に示す。

プログラム1については試験機、引張速度、チャックフェイス材質及び弾性率試験方法を比較することができる。引張強さは一例を除いて良好な一致を示し、同一炭素繊維試料を3種類の処方の樹脂で含浸し3ヶ所で8回の測定を行って個々の測定値(平均値)が全平均値3300 MPaの $\pm 5.7\%$ 以内におさまっている。3T45AA1は $n = 40$ の測定結果として2960 MPaを与え3300 MPaに対しては10%低く有意差と云えるが、その理由はよく分らない。

引張強さの歪速度依存性は小さい。これは後述するように炭素繊維が弾性体であり粘性項の影響が小さいためと考えられる。歪速度5 mm/分と60 mm/分の測定値に有意差はなく、この結果はJIS R7601-1980解説中に引用されている進藤らの知見と矛盾しない¹⁾¹³⁾。例外があるためやや説得力を欠くものの、引張強さについてはこの実験の範囲では試験条件に影響されないと云うことができる。引張弾性率は初期変形を扱うため強さ測定に比べ安定しているはずのところ、測定者間の差が予想外に大きい結果を与えた。Aは試料間差が大きい。Bは安定した結果を与えa法とb法間に差がない。Eは安定した結果を与えるが同じb法で求めてBの結果より15 GPa高い値をだしている。

プログラム2については試験機、試験片の端部補強、試長、引張速度、チャックフェイス材質及び弾性率試験方法を比較することができる。試験条件よりも試験片作製の影響のほうが大きいため、試験条件だけを抜き出して比較するのが難しいが、要点は次のようになる。

- 試験機間の差はない。
- 試験片の端部補強は6T45DDと6T43DAの比較であるが試長の効果と交絡している。引張強さの試長依存性は小さく、ここで問題にすべき125 mmと

200 mmでは大きい差がないとの進藤ら及び村山らの実験結果を参照すると^{1),12),13)}, 6N/6N43DDが約250 GPa強度が高いのは端部補強によるものと云える。

- 樹脂処方1についてチャックフェイスの硬さの影響のあることは表4-4に関連して指摘したが、6T/6N1B材の試験にアスベスト+サンドペーパーを用いると測定者BもAと同結果が得られることから、硬いマトリクス樹脂系に硬いチャックフェイスを用いた場合引張強さが低目になることが確認された。
- 引張弾性率に関しては、歪量をエクステンソメータとクロスヘッド移動量の両方で求め比較したが一定の関係が見出せず検討の余地を残している。次項4.3で述べるが弾性率を計算する伸び領域規定がなかったことに原因すると考えられる。

表 4-6 引張強さ・弾性率の交差試験結果

試験 No.	3T2AA	3T2AB	3T2AB1	3T2AE	3T3AA	3T3AB	3T3AB1	3T3AE	3T45AA1	3T45AB1	3T45AB2	3T45AE1
試験片作製者	A											
合設装置	図 4-9-3											
処方	2											
引張試験担当	A	B	E	E	A	B	E	E	A	B	E	E
試験片端部補強	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
チャックフエース	75x25	75x25/75x25	75x25	75x25	75x25	75x25/75x25	75x25	75x25	75x25	75x25/75x25	75x25	75x25
試長	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
引張速度	mm/min	5	5	5	60	5	5	5	60	5	5	5
弾性率試験方法	a	a	b	b	a	a	b	b	a	a	b	b
測定個数	40	5	5	5	40	5	5	5	40	5	5	5
樹脂含有率 %w	38	38	38	38	31	31	31	31	30	30	30	30
ポイド	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
引張強さ MPa	3490	3260	—	3410	3210	3310	—	3180	2960	3270	—	3230
引張弾性率 GPa	232	223	221	238	224	224	221	239	227	227	223	239

注) CF: トレカ T300-3000-40A
 弾性率試験方法の a, b は JIS R7601-1980 (4.1)A 法および (4.2)B 法に規定するものであり, a は引張試験の荷重-伸び関係から読み取る方法, b は試料に伸び計を取り付け測定する方法である。
 * 表 4-1 の処方 (4-1, 4-2) と類似の樹脂系であるが, 樹脂量, 硬化条件などが異なる。
 4-3: エピコート 828 100 部, NMA 90 部, BOMA 2 部, アセトン 5 部の樹脂系で樹脂粘度は 2110 センチポイズ (23°C), 硬化条件は 150°C, 4hr である。
 4-4: エピコート 828 100 部, NMA 90 部, BOMA 2 部, アセトン 5 部の樹脂系で樹脂粘度は 2110 センチポイズ (23°C), 硬化条件は 150°C, 4hr である。

表 4-7 引張強さ・弾性率の交差試験結果

試験 No.	6T2AA 6N2AA	6T1B8 6N1B8	6T1B1 6N1B1	6T1BA 6N1BA	6T3CA 6N3CA	6T43D 6N43D	6T43D 6N43D	6T44E 6N44E	6T44E 6N44E	6T44E 6N44E	6T44E 6N44E	6T44E 6N44E
試験片作製者	A	B	C	A	C	D	D	E	E	E	E	B
合設装置	図 4-9-3	図 4-9-2	図 4-9-5	図 4-9-4	図 4-9-4	図 4-9-4	図 4-9-4	図 4-9-4	図 4-9-4	図 4-9-4	図 4-9-2	図 4-9-2
処方	2	1	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
引張試験担当	A	B	C	A	C	D	D	E	E	E	E	B
試験片端部補強	なし	なし	なし	なし	なし	あり	あり	なし	なし	なし	なし	なし
チャックフエース	75x25 75x25/75x25	75x25 75x25/75x25	75x25 75x25/75x25	75x25 75x25/75x25	75x25 75x25/75x25	75x25 75x25/75x25	75x25 75x25/75x25	75x25 75x25/75x25	75x25 75x25/75x25	75x25 75x25/75x25	75x25 75x25/75x25	75x25 75x25/75x25
試長	200	200	200	200	200	125	200	200	200	200	200	200
引張速度	mm/min	5	5	60	10	60	—	60	5	60	5	5
弾性率試験方法	a	a	b	a	a	b	a	a	b	a	a	b
測定個数	30	15	5	20	7	30	20	20	5	20	15	5
樹脂含有率 %w	38	51	51	51	29	36	36	40	40	40	45	45
ポイド	なし	少しあり	少しあり	少しあり	少しあり	あり	あり	なし	なし	なし	—	—
引張強さ MPa	3180	2800	—	2780	3000	3200	2930	2970	3090	2930	—	—
引張弾性率 GPa	226	220	229	230	227	235	229	227	224	220	225	225
樹脂含有率 %w	39	61	61	61	40	41	41	42	42	42	56	56
ポイド	なし	なし	なし	なし	少しあり	あり	あり	なし	なし	なし	—	—
引張強さ MPa	3050	2870	—	2970	3050	2960	2710	3130	3150	2850	—	—
引張弾性率 GPa	229	224	229	230	224	237	228	228	224	226	232	232

注) CF: トレカ T300-6000-50A, 6N トレカ T3008-6000-50B
 弾性率試験方法の a, b は JIS R7601-1980 (4.1)A 法および (4.2)B 法に規定するものであり, a は引張試験の荷重-伸び関係から読み取る方法, b は試料に伸び計を取り付け測定する方法である。
 * 表 4-1 の処方 (4-1, 4-2) と類似の樹脂系であるが, 樹脂量, 硬化条件などが異なる。
 4-3: エピコート 828 100 部, NMA 90 部, BOMA 1 部, アセトン 23 部の樹脂系で樹脂粘度は 35 センチポイズ (23°C), 硬化条件は 100°C, 4hr + 150°C, 2hr である。
 4-4: エピコート 828 100 部, NMA 90 部, BOMA 2 部, アセトン 50 部の樹脂系で樹脂粘度は 35 センチポイズ (23°C), 硬化条件は 90°C, 2hr + 150°C, 4hr である。

4.2.7 樹脂含浸ストランド法使用上の留意点

炭素繊維の引張特性を樹脂含浸ストランド法によつて試験する場合測定値に影響する因子として試験片の調製と試験条件の選択がある。本研究の結果として引張強さに対しては、試験片の調製の影響が試験条件の選択よりも大きいことが明らかになった。試験実施上の留意点をあげる。

(1) 試験片の調製

- (1-1) 含浸樹脂はエポキシ樹脂配合物であればなんでもよい。ただし、この知見は引張強さ 3200 MPa 以下の試料について当てはまり、最近開発されている高強度系には樹脂として硬化物の伸びの大きい処方を選ぶ必要がある。
- (1-2) 樹脂の硬化が不十分で軟い時には強さが発現しない。化学反応上硬化を完全にするという意味ではないが、測定条件下には樹脂硬化物として強さ、剛性、繊維との接着性を発揮しうる状態に硬化を進めておく必要がある。
- (1-3) 樹脂含有率は適正な範囲をとる必要がある。今回用いた試料に関しては 30% 以上でなければならない。
- (1-4) 樹脂含有率が過少の試験片は空洞（ボイド）を生じ強さを適切に表わさない。樹脂含有率が適正な範囲にあつても単繊維間への含浸が不十分であると空洞を生じ強度が低くなる。含浸性を良くするためには樹脂配合物の粘度を下げ、機械的にしごきを加えることが行われている。粘度を下げるため溶媒を添加するが、溶媒は硬化時の発泡の原因となり低温下で予め乾燥しておくことが必須である。またガラス繊維に比べ炭素繊維は樹脂含浸性が悪いようであり、樹脂含浸後の繊維をジグザグ配列した回転ロールを通過させるとかダイスを通過させることが必要である。含浸性の良否は簡便には試験片を指で折つてみると分る。
- (1-5) 樹脂含有率が過剰の場合硬化中にビーズ（小玉）状の樹脂硬化物を生じ試験片表面に付着する。このビーズは引張試験時にチャック部分で試験片を把握した時繊維束を押し潰す作用をし、チャック内破断の原因となり低強度の原因となる。従つて樹脂含浸後の糸は、表面をペーパータオルで拭うかダイスを通過させるかして過剰の樹脂を除去する必要がある。
- (1-6) 試験片は真直でないといけない。枠に巻いて硬化するため時として曲つたものが得られるが、選別によつて湾曲した試験片は排除する必要がある。本研究

では予め選別した試験片についてのみ試験したので、湾曲の効果は明らかでない。

- (1-7) 試験片の端部補強は原理上有効と考えられる。しかし本研究では一例、しかも試長と交絡しており端部補強の効果についての結論を下せない。チャックフェイス材質を選択することで T300-3K、-6K 試料では端部補強をすることなしでも問題なく試験したが、今後繊維の高強度化及び高線度化に伴い破壊荷重が高くなり把持部分でのスリップを無視しえなくなり、端部補強の必要が生ずると考える。

(2) 試験条件

- (2-1) 引張速度 5 mm/分 と 60 mm/分の間に引張強さの差が無く、かなり広い範囲をとりうる。
- (2-2) チャックフェイス材質は試験片の把握が良好で滑りがなくかつ押し潰さないものであればなんでもよく、アスベスト、サンドペーパー、皮革、ゴムあるいはその組合せが用いられる。樹脂硬化物が硬い系（処方 1）ではチャックフェイス材質は軟いゴム板が硬いアスベストよりもよい結果を与えている点注目すべきである。

引張弾性率は、歪量の求め方として (a) クロスヘッド移動量から求め装置コンプライアンスを補正する方法及び (b) 伸び計を直接試験片にとりつける方法を比較する目的でラウンド・ロビン試験を行つたが、良好な一致を見なかつた。次項でその理由について考察するが、当時引張歪が大きくなると引張弾性率が高くなる点に対する配慮がなく、弾性率計算歪領域を規定しなかつたことにあると考える。この点は 1986 年 JIS R7601 改正時に見直され、解説にも盛り込まれて公布されたから、今後はこの点への注意が払われることになる。

試験方法の標準化が未了であるために試験者によつて引張特性値に差を生ずることが間々ある。炭素繊維の売買の場合このことは大きい問題であり、従来から彼等のラウンド・ロビン試験によつて乖離を埋めることに努めている。その手法としては、

- 1 ロットから 12 ボビン程度の試料を選ぶ。
- A が試験片を作成し A が測定する。
- A が作成した試験片を B が測定する。
- B が試験片を作成し B が測定する。

。Bが作成した試験片をAが測定する。

結果の判定は各ボビンについて $n=5$ で求めた個々のボビンの平均値と全ボビン平均値としてのロット値の両方で行うほか樹脂含有率、空洞、湾曲の有無、破壊様相など総合的に対比する。

4.2.8 試験方法間の比較

本研究においては試験方法間の比較試験は実施していないが、文献にもとづいて試験片に単繊維、繊維束、樹脂含浸ストランド及び積層板を用いた場合の引張強さの関係について述べる。単繊維及び繊維束と樹脂含浸ストランド及び積層板は試験片としては全く性質の違うもので、前者は繊維であるが後者は複合材料である。

単繊維の引張強さは欠陥に依存する¹⁵⁾。繊維束の強さは束を構成する単繊維の強さの分布に関する統計的過程として説明される^{16) 17)}。樹脂含浸ストランドと積層板は本質は同一の複合材料である。複合材料の引張強さは、繊維の平均強さの他に強さ及び弾性率の分布、マトリクス樹脂と繊維の存在比率、マトリクス樹脂の弾性的・塑性的性質、繊維と樹脂間の接着力及び摩擦力、ボイドや表面の欠陥など多くの要素に関しきわめて複雑である。強さを決める因子の異なる試験方法相互の比較は余り意味のないことかもしれないが、繊維の強さから複合材料の強さを計算で求めることが広く行われているし、強化材としての繊維の強さをどのようにして表現するのが妥当かという議論もあるので、ここでは上述の単繊維、繊維束、樹脂含浸ストランド及び積層板を試験片に用いて得られる引張強さを対比し、夫々の強さの意味を明らかにする。

単繊維の引張強さは内部及び表層の欠陥によつて決まるから、強さは試長に依存する。JIS R7601あるいはASTM D3379では単繊維試験片の試長は20~30mmがとられているが、これは天然繊維の試験方法にならつたものと考えられる。引張強さの試長依存性についての研究例として、HughesはCourtaulds社製10000フィラメントアクリル繊維を焼成して得た炭素繊維について単繊維強さを測定し図4-12に示す結果を報告している¹⁶⁾。炭素繊維の場合、破壊伸びが小さく降伏しないことと関係して試長依存性が他の繊維に比べて大きい。

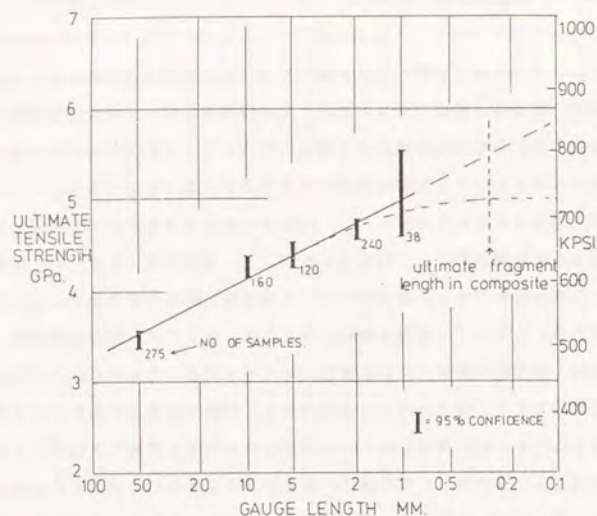


図 4-12 単繊維法引張強さの試長依存性 (Hughes ら)

次に繊維束の強さについてみると、束の強さは常に単繊維強さの平均値より低い値をとる。これは繊維束を負荷したとき先ず最初に最も強さの低い単繊維が切断し、それに伴い繊維束の断面積が小さくなり応力が高くなるために起こる現象であり、単繊維の強さの分布によつて低下の程度が変わる。単繊維の強さが正規分布する場合、束強さと標準偏差の関係は図 4-13 のようになる^{16) 17)}。

Hughes は図 4-12 に示した試料について樹脂含浸ストランド試験片による引張強さを求め、単繊維強さと複合材料強さの関係を明らかにした。複合材料の場合、単繊維相互がマトリクス樹脂によつて接着しているため繊維の実効試長は短く 1mm 以下といわれている。ここでは試長 0.3 mm と仮定し、平均単繊維強さ 5500 MPa を外挿値として得ている。次に単繊維の強さの変動率実測値 14% から繊維束強さは 4130 MPa となる。一方樹脂含浸ストランド試験片による繊維強さの平均値は 4300 MPa でありよい一致をみた¹⁶⁾。このように単繊維を試験片とした場合には、JIS や ASTM の試長 20 ~ 30 mm では繊維強さを過少評価することに注意しなければならない。現在、

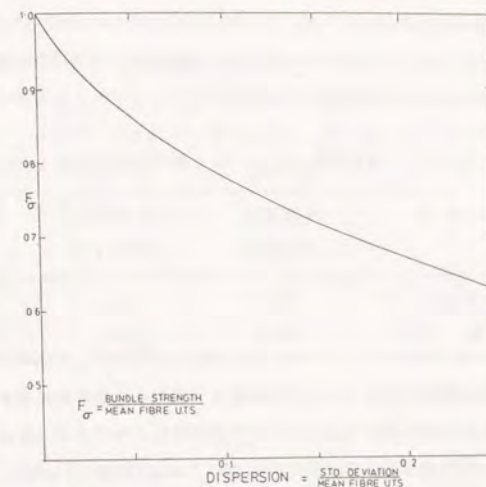


図 4-13 単繊維強さのパラッキと繊維束強さの関係 (Coleman)

樹脂含浸ストランドを試験片とする炭素繊維の引張試験についてはすでに述べた通り炭素繊維の製造者と使用者の両方に広く受け入れられている。ところが、この方法による繊維強さがそのまま積層板の強さに反映されないことに疑問が抱かれた。樹脂含浸ストランド法の場合、繊維の持っている強さをそのまま測定するべく樹脂組成を選び、樹脂含有率を高目にとり、繊維と引張軸の角度は 0° になっているし、試験片の切り出しが不要なため表面欠陥の発生が抑えられている。これに対し積層板の場合、一旦プリプレグをつくり積層したのち硬化して積層板を得、ここに把持用 GFRP タブを接着したうえ切削加工によつて試験片を作製する。プリプレグ経路のためマトリクス樹脂組成に制限があり部品製作の実用的配合を選んでいるため硬化樹脂の伸びが低くなりがちであること、糸の配列が必ずしも 0° にはないこと、単繊維の緩みやたるみを完全に除外しえないことがある。積層工程を通るため積層角度が 0° から外れる

機会がある。できあがった積層板は繊維含有率が60～65%vol（樹脂含有率27～32%wt）となり単繊維の相互作用を無視しえないこと、試験片切り出し時に繊維と引張軸の角度を0°に保証しえないことなど多くの点で積層板では強度・弾性率が低下する原因を含んでいる。

Weidnerは、Hercules社AS4について樹脂含浸ストランド試験片と積層板試験片の比較を行ない次の結果をえている。

図4-8 樹脂含浸ストランド法と積層板法の比較（Weidner）

試 験 片	引張強さ (MPa)	引張弾性率 (GPa)	引張破断伸び (%)
樹脂含浸ストランド	4120	245	1.62
積 層 板	3630	234	1.50

この結果から樹脂含浸ストランド法は強さ・弾性率を高目に評価するとして、積層板法の妥当性を強調している。しかし同じ研究報告の中で、タブ材の接着剤としてFM1000（177℃硬化）の代わりにFM123-2（121℃硬化）を用い、かつピールブライを併用することによりタブ接着の際の試験片研磨による繊維の損傷を防止できストランド法並みかそれ以上の強さを得ており、積層板試験片が妥当という根拠を弱くしている。むしろ試験方法が未確立のために起こった問題という印象を強くする。この研究は積層板試験片の使用が好ましいことを明らかにするために行われたが、意図に反して樹脂含浸ストランド試験片及び積層板に同じ樹脂（この場合3501-5A）を用いると繊維の引張強さは同じ値を与えることを明らかにした結果になっている。

表4-9 積層板法における接着剤とピールブライの影響（Weidner）

タブ接着剤 ピールブライの使用	FM132-2		FM1000	
	有	無	有	無
引張強さ(MPa)	4480	4090	3800	3630
引張弾性率(GPa)	237	230	230	234
引張破断伸び(%)	1.77	1.69	1.57	1.50

4.3 引張弾性率試験方法

炭素繊維の引張試験における弾性率測定方法、即ち伸び量測定には2種の方法がある。一は、試験片に直接伸び計を取り付けて計測する方法であり、他はクロスヘッドの移動量を読み装置のコンプライアンスを補正する方法である。単繊維試験片は、伸び計を取り付けることが出来ないから専ら後者の方法によっているが樹脂含浸ストランド試験片は両方法とも用いられている。樹脂含浸ストランド法について2種の方法の得失を比較すると次の通りである。

伸び計による方法

- 伸びを直接計測するため精度が高い。
- 伸び計は試験片破壊時のショックで破損する懸念があり、通常破壊直前で一旦機械を止め、伸び計を取り外し、再スタートするなど手間がかかる。
- 試験片をナイフ刃（それほど鋭くはない）で掴むため試験片に傷がつく懸念がある。弾性率測定用と強さ測定用の使い分けが必要のこともある。
- ゆるく掴むと、滑りの懸念がある。
- 試験片が細い棒状で、市販の伸び計では掴みにくい。カウンタウエイトなどバランスをとるための装置が必要である。
- 試験の自動化が難しい。

クロスヘッド移動量による方法

- 装置系、掴み具、試験片そのものの伸びの補正をする必要がある。
- 試験片掴み部分での滑りの検出が難しい。
- 強さと弾性率を一時に測定できる。
- 操作が簡単で、試験の処理効率が高い。
- 試験の自動化に適している。

炭素繊維及びその複合材料の引張荷重-伸びの関係の中で注目に値する点は、伸びが大きくなるにつれて引張弾性率が高くなることにある。Curtisらは、炭化糸と黒鉛化糸の単繊維の弾性率を振動法によつて測定し荷重と共に弾性率が高くなることを報告している¹⁸⁾。Beetzらも同様の現象を認めている¹⁹⁾。前項で述べた樹脂含浸ストランド試験片について英AEREのHughes、英BNFLのDowning、独URANITのSartor、独MANのHeislerら、米UCCのBanisaukasが同様の現象を認めている²⁰⁾。積層板についてはvan Dreumelら、石川ら、Vangerkoらの報告がある^{21) 22) 23)}。

この知見を炭素繊維の試験方法に反映しているのはドイツの航空材料規格 LN/DIN 29965であり、360 mN×繊維度(tex)の点とこの点からチャートのフルスケールの5%を減じた点を結ぶ勾配を弾性率と定義している。しかし、炭素繊維の高強度・高伸度化が進むにつれ、このような定義では不都合になり、1985年 LN/DIN Sonderfaser 研究部会では400 mN×繊維度と800 mN×繊維度の2点間の正接弾性率を用いるように変更する案が検討されている。

1986年のJIS R7601改正時にはこの点が盛り込まれ、次のように定義することになった。

荷重-伸び曲線において切断時の荷重の20%から60%の範囲内の曲線の上で、荷重の増加分 ΔP によつて生ずる伸びの増加分 ΔL を読みとる。ただし荷重の増加分 ΔP の大きさは、切断時の荷重の20%以上30%以下とする。

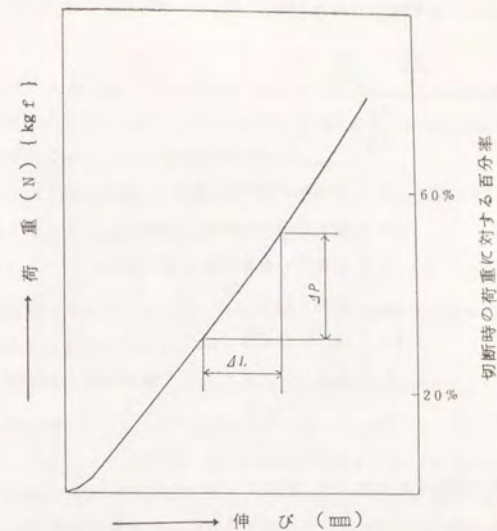


図 4-14 引張弾性率の算出域 (JIS R7601-1986)

引張弾性率は、次の式によつて算出し、その平均値を有効数字3桁まで求める。
伸び計による場合

$$E = \frac{\Delta P}{A} \times \frac{L}{\Delta L} \dots\dots\dots (4.1)$$

ここに、 E : 引張弾性率 (N/mm²) { kgf/mm² }

ΔP : 荷重の増加分 (N) { kgf }

A : 試験片の繊維断面積 (mm²)

L : 試長 (mm)

ΔL : 伸びの増加分 (mm)

クロスヘッド移動量から求める場合

$$E = \frac{\frac{dP}{A} \cdot \frac{L}{dL}}{1 - \frac{dP}{dL} \times K} \dots\dots\dots (4.2)$$

ここに、 E : 引張弾性率 (N/mm²) { kg f/mm² }

dP : 荷重の増加分 (N) { kg f }

A : 試験片の繊維の断面積 (mm²)

L : 試長 (mm)

dL : 伸びの増加分 (mm)

K : 装置コンプライアンス補正係数 (mm/N) { mm/kg f }

伸び計と試験片又は掴み具と試験片の滑りを完全に除去することができず、炭素繊維のように伸びの小さい材料では伸び量の測定の精度に問題がある。伸びと弾性率の関係を正確に把握するためには原理的に滑りのない方法を用いなければならない。進藤らは、試験片に荷重をかけたときの伸びをカセットメータで読みとる方法が炭素繊維樹脂含浸ストランドに適用できることを述べている²⁴⁾。この方法は測定が間欠的ではあるが、原理に忠実で高い精度が期待できる。筆者らはこの方法を発展させ自動化と高精度化した装置を作製し、各種炭素繊維の荷重-伸び関係を精密に試験した。

4.3.1 光学式非接触型伸び計を用いた引張弾性率試験²⁵⁾

試料はトレカ T300, T400, T800 (以上炭化系) 及び M40, M46 (黒鉛系) を用い、4.2.1 項処方 2 即ち次のエポキシ樹脂配合物に含浸したのち 130℃, 35 分間加熱硬化した樹脂含浸ストランドを試験片に用いた。

樹脂	“ベークライト” ERL 4221 (UCC)	100 部
触媒	三みつ化ほう素モノエチルアミン (橋本化学)	3
溶媒	アセトン	4

荷重-伸び試験装置は長さ計、光学式標点検出装置、検出装置の自動昇降装置及び引張試験機を組み合わせたものである。

イ. 長さ計	リニヤスケール	ATII - N1000 型 (三豊製作所)
	表示器	GLP - 1705 型 (同 上)

リニヤスケールは、ガラス板上に 20 μm 間隔の明暗を印刷した本尺と同様の仕様のパーニアの組合わせから構成されている。一面から光束を照射し裏面で受光することによつて位置を検出することができる。ここで用いたものは有効長 1000 mm, 最少読み 1 μm である。

ロ. 標点検出装置 ファイバセンサ (リード電機)

発光部からでた光束が試験片にとりつけた標点紙片に当たると反射する。反射光を受光部で感知し電気信号に変換する方式をとっている。光は発光ダイオードからファイバスコープ (直径 1 mm) を通つて照射され、また反射光は出側ファイバスコープに隣接した受側ファイバスコープを通つてフォトダイオードで電気信号に変換され、リニヤスケールに伝達して位置をデジタル表示する仕組みになっている。

ハ. 自動昇降装置

上下送りネジ、ヘッド、モータの組合わせからなり、ヘッドにリニヤスケールのパーニア及びファイバセンサの発・受光部が取り付けられている。標点近傍はゆつくりと、中間部分はすみやかにヘッドが移動する速度調節機構を設けた。

ニ. 引張試験機テンシロン	UTM - 4	(東洋ボールドウィン)
	ロードセル	TLB - 100 L - FB (同 上)
	試料把握	空気チャック式

装置全体写真を図 4-15 に、また主要部位組立図を図 4-16 に示す。

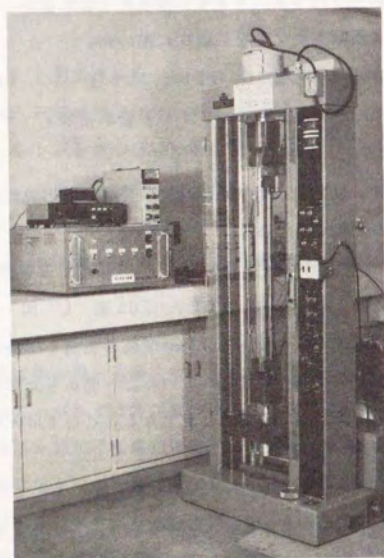


図 4-15 引張弾性率試験装置の外観

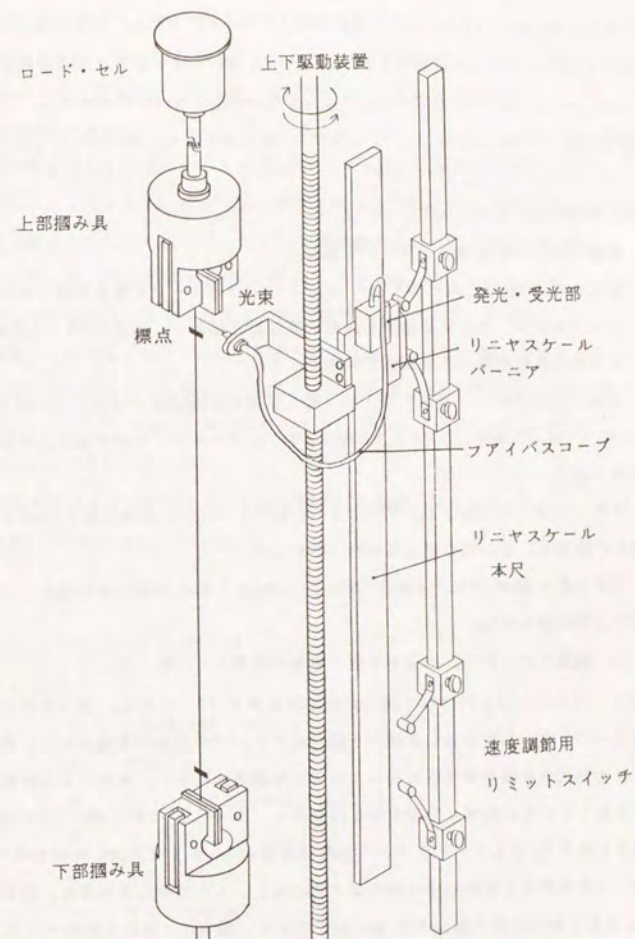


図 4-16 引張弾性率試験装置の主要部分

炭化系の破断伸びは1.5～1.9%, 黒鉛化系では0.5%以下ゆえ、精度を高めるためには試長を長くすることが必須である。HughesやSartorは試長4 mあるいは6 mを用いたと述べているが、本研究では引張試験機の制約から60 cmを用いた。なお通常の樹脂含浸ストランド法では、15 cm乃至20 cmであるから3～4倍に長くなっている。

伸びの測定は次のようにして行つた。

- イ. 試験片を引張試験機のチャックで掴む。
- ロ. 試長約600 mmの2点に幅5 mm, 長さ10 mmの紙テープを貼り標点とする。
- ハ. 自動昇降装置, 標点間距離検出装置, 長さ計を起動し, 荷重3.9 N (0.4 kg f)の標点間距離を読む。この距離を試長とする。
- ニ. 4 mm/秒の速度でクロスヘッドを下降し試験片に荷重をかける。T300 - 1000 - 50 Aの場合, 9.8 N (1.0 kg f)で一旦クロスヘッドの移動を止め標点間距離を測る。
- ホ. 次に19.6 N (2.0 kg f), 29.4 N (3.0 kg f)……と破壊荷重の80%まで段階的に載荷し, その時の標点間距離を読む。
- ヘ. 破壊荷重の80%から, 今後は9.8 N (1.0 kg f)毎に段階的に除重し, その時の標点間距離を読む。
- ト. 同一試験片についてこのような加・除重の往復を4回繰り返す。

T300 - 1000 - 50 Aについて得られた結果を表4-10に示す。微少な伸びの測定上注意すべき点として前述した滑りと試料のクリープの有無の確認がある。滑りについては光学式非接触型伸び計を用いているため原理的にない。負荷による試料の残留歪の有無をみるため加重・除重試験を行つた。表4-10の最下欄に3.9 N時の標点間長さを試長 l_0 として示したが、一旦破壊荷重の80%まで負荷した後3.9 Nまで除荷して標点間長さを測定する操作を4回繰返し, 5回の測定値を得た。試長約600 mmに対し測定値間の差は0.05 mm以下であり, 残留歪は無いと結論できる。このように試験装置に原因する滑りとクリープがないことが確認されたから, 表4-10の結果に対する考察を加える。

加重時の荷重-伸び関係と除重時の荷重-伸び関係は全く同一である。また4回繰返し時にも同一の軌跡を示すことから, 炭素繊維は弾性体であることが分る。

次に荷重-伸び関係をみると, 図4-17に示すように直線ではなく, 荷重又は伸び

が大きくなると $\Delta P/\Delta l$ が大きくなることが認められる。これは応力剛化現象 (Stress Stiffening) として知られている現象でありアラミド繊維 Kevlar 29, 49についても観察されているが, 通常の金属, 高分子材料, ガラス繊維などには見られない挙動である。

応力剛化現象を定量化するため表4-10の相隣る9.8 Nの荷重差の2点について $\Delta P/\Delta l$ として正接弾性率を求め, 伸びに対してプロットして図4-18を得た。図中加・除重4回都合8回についての弾性率を計算し, バラツキを線で示した。バラツキは大きい, 伸びと弾性率に比例関係のあることが伺われる。バラツキの原因として微少伸び量を分母にするためごく僅かな差でも商に大きく影響すること及び荷重測定精度が ± 0.98 N (± 0.1 kg f)と長さ測定精度に比べ低い点を挙げることができる。そこで分母の伸び量を3倍, 即ち29.4 N (3.0 kg f)毎の2点間の勾配を求めたところ, 図2-19に示す通りバラツキを小さくすることができ伸びと弾性率の間の直線関係がよりはつきりする。

引張弾性率-伸び及び荷重-伸びの関係は, 経験式として式(4.3)及び式(4.4)と表わすことができる。

$$E = E_0 + E_1 \epsilon \quad \dots\dots\dots (4.3)$$

$$P = (E_0 \epsilon + \frac{1}{2} E_1 \epsilon^2) a \quad \dots\dots\dots (4.4)$$

ここで,

E	引張弾性率 (GPa)
P	荷重 (N)
E_0	伸び0%時の引張弾性率 (GPa)
E_1	E- ϵ 線の勾配 (GPa)
ϵ	伸び (%)
a	試料の断面積 (mm ²)

T300 - 1000 - 50 Aを例にとると, 式(4.3), 式(4.4)は夫々次のように表わすことができる。0.4 kg f (3920 N)負荷時の試長を基準とし, 伸び零としたから, 式(4.4)にこの項を加えなければならない。

表 4-10 "トレカ" T 300 - 1000 - 50 A の荷重 - 伸びおよび引張弾性率

測定 回数	1回目				2回目				3回目				4回目				伸びE		△E の 平均値 (%)	引張弾性率 d) (10 ⁴ kgf/cm ²)			
	加重		減重		加重		減重		加重		減重		加重		減重		R (%)	X		Max	Min		
	伸びE (%)	△E (%)	伸びE (%)	△E (%)	伸びE (%)	△E (%)	伸びE (%)	△E (%)	伸びE (%)	△E (%)	伸びE (%)	△E (%)	伸びE (%)	△E (%)									
1.0	0.075	0.125	0.084	0.122	0.076	0.121	0.077	0.126	0.071	0.121	0.079	0.122	0.074	0.119	0.078	0.120	0.077	0.013	0.122	22.7	22.7	21.5	
2.0	0.200	0.120	0.206	0.121	0.197	0.123	0.203	0.124	0.192	0.120	0.201	0.120	0.193	0.120	0.198	0.122	0.199	0.014	0.121	22.5	22.5	21.8	
3.0	0.320	0.120	0.327	0.120	0.320	0.116	0.327	0.115	0.312	0.118	0.321	0.120	0.313	0.120	0.320	0.116	0.320	0.015	0.118	22.9	23.5	22.5	
4.0	0.440	0.114	0.447	0.113	0.436	0.117	0.442	0.117	0.430	0.114	0.441	0.114	0.429	0.115	0.436	0.116	0.438	0.018	0.115	23.5	23.9	23.1	
5.0	0.554	0.116	0.560	0.117	0.553	0.113	0.559	0.115	0.544	0.119	0.555	0.112	0.544	0.115	0.552	0.113	0.553	0.016	0.115	23.5	24.1	22.7	
6.0	0.670	0.114	0.677	0.114	0.666	0.113	0.674	0.115	0.663	0.110	0.667	0.112	0.659	0.111	0.665	0.110	0.668	0.018	0.113	23.9	24.6	23.5	
7.0	0.784	0.114	0.791	0.114	0.779	0.113	0.787	0.111	0.773	0.110	0.782	0.110	0.770	0.111	0.775	0.110	0.780	0.021	0.113	23.9	24.6	23.5	
8.0	0.893	0.109	0.896	0.105	0.888	0.109	0.896	0.111	0.882	0.105	0.892	0.108	0.879	0.109	0.888	0.113	0.890	0.019	0.109	24.8	25.7	23.9	
9.0	1.001	0.108	1.010	0.107	1.001	0.106	1.005	0.107	0.987	0.107	1.000	0.108	0.984	0.108	0.991	0.110	0.997	0.026	0.108	25.0	26.2	23.7	
10.0	1.108	0.106	1.117	0.105	1.107	0.104	1.112	0.106	1.094	0.108	1.108	0.102	1.092	0.105	1.101	0.105	1.105	0.025	0.105	25.7	26.5	24.6	
11.0	1.214	0.109	1.222	0.101	1.211	0.104	1.218	0.097	1.202	0.104	1.210	0.096	1.197	0.106	1.206	0.097	1.210	0.025	0.102	26.5	28.2	25.0	
12.0	1.323		1.323		1.315		1.313		1.306		1.306		1.303		1.303		1.312	0.020					24.8

試験片 (mm)	1回目	2回目	3回目	4回目	5回目	平均
試片 1, b)	595.746	595.785	595.763	595.768	595.793	595.771
$\Delta 1, c)$ (mm)	—	0.040	0.017	0.022	0.047	—

注: a) ロット No. 224025
 b) 荷重 0.4 kgf 時の原点間距離
 c) (a 回目) - (1 回目)
 d) 引張弾性率 (kgf/mm^2) = $\frac{\text{荷重間隔 (一定)} (\text{kgf})}{\Delta E (\%) \times \text{断面積} (\text{mm}^2) \times 10^{-2}}$

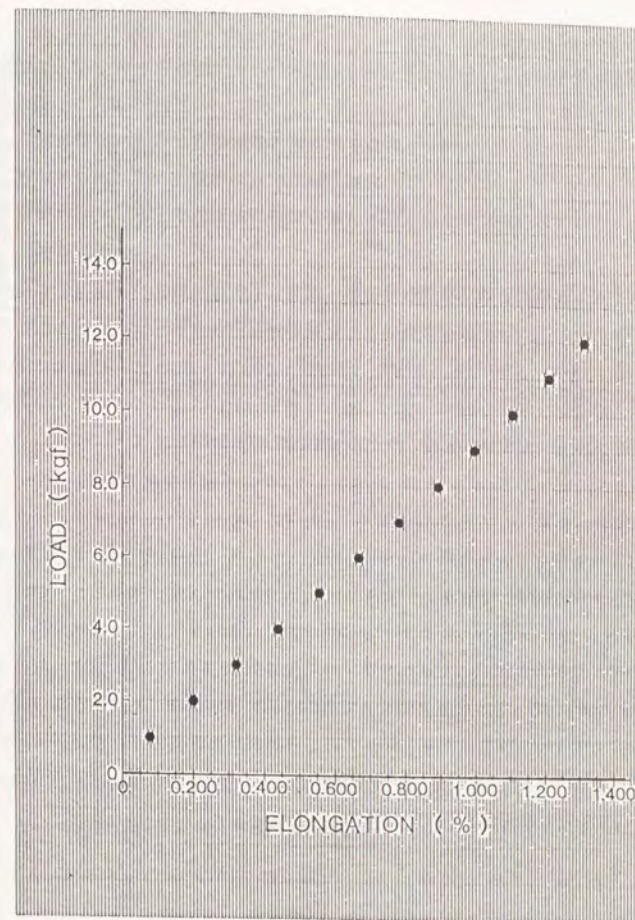


図 4-17 T 300 - 1000 - 50 A の荷重 - 伸びの関係

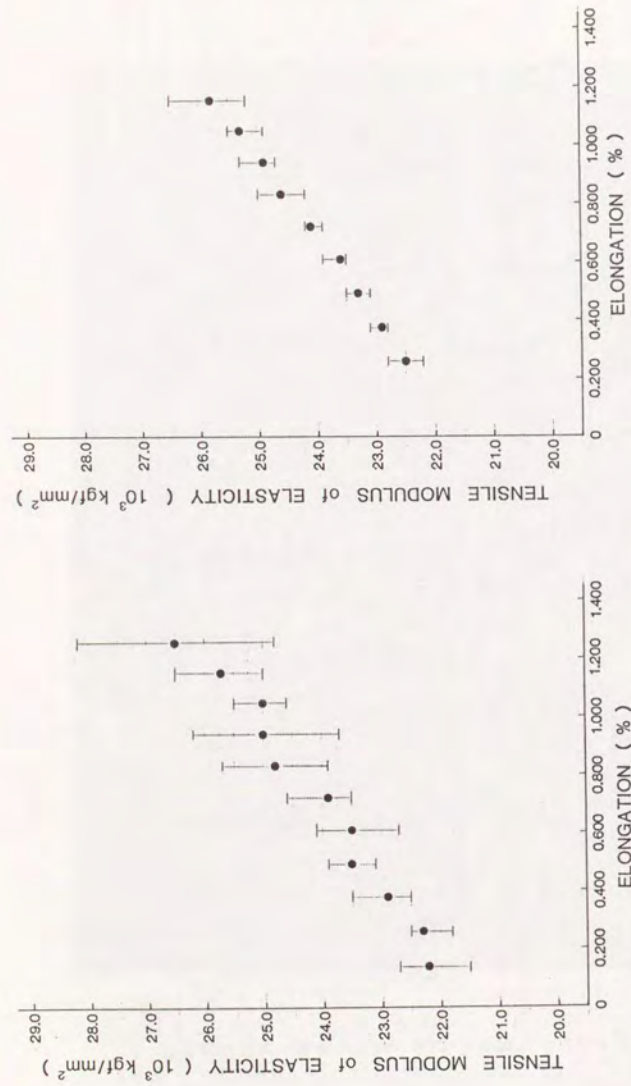


図 4-18 T 300 - 1000 - 50 A の引張弾性率 - 伸びの関係
9.8 N 間隔で弾性率を求めた場合

図 4-19 T 300 - 1000 - 50 A の引張弾性率 - 伸びの関係
29.4 N 間隔で弾性率を求めた場合

$$E = 210.7 + 36.3 \epsilon \quad (\text{GPa})$$

$$P = 3.9 + 78.0 \epsilon + 6.66 \epsilon^2 \quad (\text{MPa})$$

引張荷重, 伸び弾性率に関する式 (4.3) 及び (4.4) は次の場合に有効に利用される。

- 任意の伸びにおける炭素繊維の弾性率を計算する。
- 繊維の破断荷重から破断伸びを正確に計算する。
- 試験方法によつて弾性率算出領域が異なる場合当然結果が一致しない。この調整に使用できる。

このようにして炭素繊維の伸び, 荷重, 弾性率の関係を精密に把握することができるようになつたので, 種々の市販炭素繊維にこの技術を適用した。PAN系炭化糸としてトレカ T 300 - 3000, T 400 - 6000, T 800 - 12000, Grafil EXAS (Hysol-Grafil社), Magnamite AS4 (Hercules社), Hitex (Hitco社), ベスフアイト HTA-7 (東邦ベスロン社, Celanese社 Celion HTA-7と同一)。PAN系黒鉛化糸としてトレカ M40 - 6000, M46 - 6000。ビッチ系黒鉛化糸として Thorne1 P55S, P75S (AMOCO社) について得られた結果を図 4-20 及び図 4-21 に示す。伸びと弾性率の関係が夫々の特徴をよく表わしているのでこの性質を選んで図示した。トレカ炭化糸は強さ・弾性率が夫々異なるが $\epsilon - E$ の勾配は T 300, T 400, T 800 共略同一である。Magnamite AS4 はトレカに近い。他の PAN 系炭化糸は勾配がやや高目であり, 炭素繊維製造の履歴を反映しているのであろう。黒鉛化糸の勾配は炭化糸より大きいこと, Thorne1 P75S は P55S と比べ伸び零の弾性率はほぼ同じ値であるにも拘らず勾配が 4 倍にも達する。各試料について得られた E_0 及び E_1 の値を表 4-11 に示す。

E_0 , E_1 は試料に固有であり炭素繊維のキャラクターライズに使用できる。

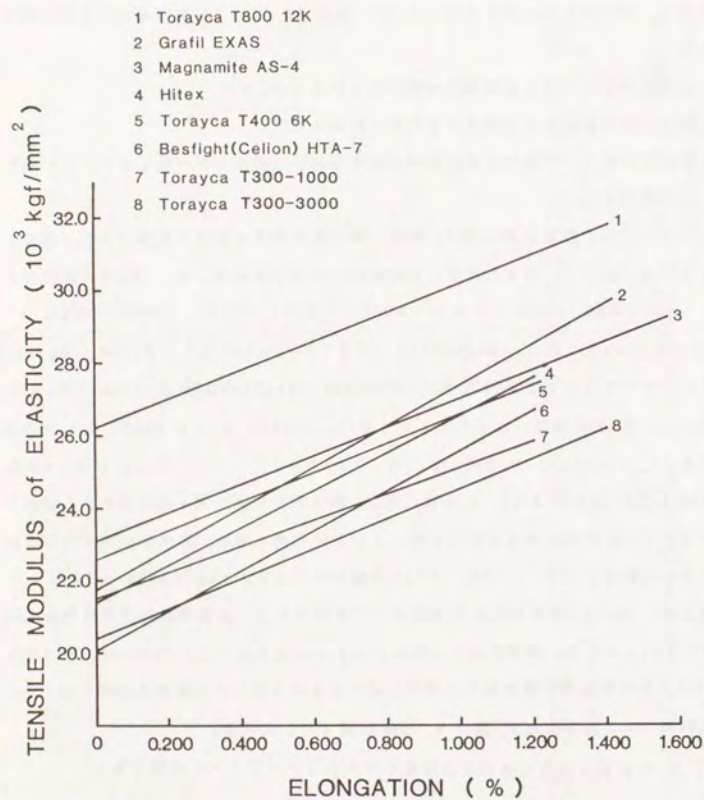


図 4-20 各種炭化系の引張弾性率 - 伸びの関係

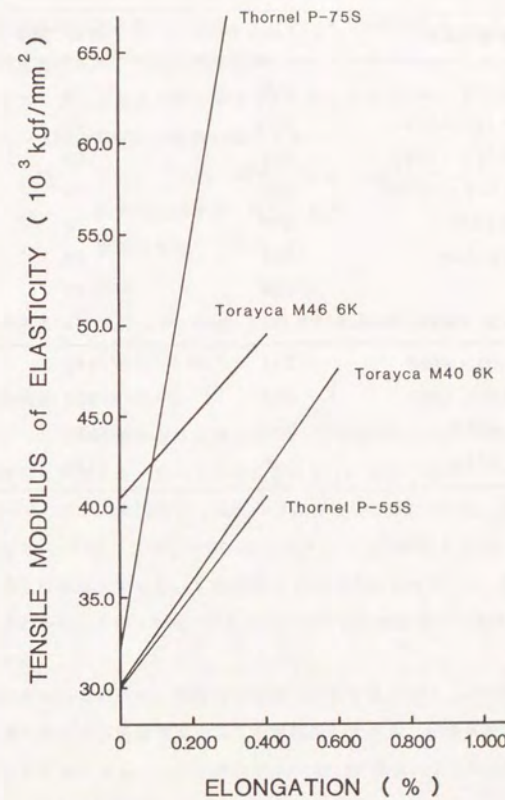


図 4-21 各種黒鉛化系の引張弾性率 - 伸びの関係

表 4-11 各各種炭素繊維の伸び零弾性率 E_0 及び勾配 E_1

炭素繊維試料	E_0 (GPa)	E_1 (GPa/1%)
トレカ T300 - 1000	210	36
トレカ T300 - 3000	200	40
トレカ T400 - 6000	222	38
トレカ T800 - 12000	257	39
Grafil EXAS	213	56
Magnamite AS4	225	38
Hitex	209	51
ベスフアイト HTA - 7	196	54
トレカ M40 - 6000	297	282
トレカ M46 - 6000	397	221
Thornel P55S	294	257
Thornel P75S	315	1130

4.3.2 他の試験方法との比較

炭素繊維樹脂含浸ストランド試験片を用いた引張弾性率の試験方法として、本研究の光学式非接触伸び計による方法、クロスヘッド移動量から求める方法及び伸び計による方法を比較した。光学式非接触伸び計による方法は原理からみても、また実験結果からみても正しい荷重-伸び関係を与えることが分つていたので、これを基準に用いた。他の2法の試験条件は次の通りである。

試料	トレカ T300-6000-50A/Bakelite ERL 4221-BF ₃ ·MEA
炭素繊維断面積	0.226 mm ²
樹脂含有率	37%
試長	150 mm
試験装置	Instron Type 1128 及び Extensometer Model 2630-006 (試長 50 mm)
引張速度	10 mm/分

クロスヘッド移動量から求める方法は、引張試験を行い、伸び量としてクロスヘッド移動量と連動するチャートの移動量を取り、荷重-時間チャートを描かせる。このチャート上の 10 kN 間隔の 2 点間の見掛けの伸び ΔL を読む。一方同一試料について試長を 80, 140, 200, 400 mm と変更して引張試験を行い、装置コンプライアンス補正係数 K を求めた。 K は試長と $\Delta L/\Delta P$ をプロットし、試長零の時の外挿値として与えられ、0.0045 mm/N となる。これらの値を用い引張弾性率 E は式 (4.2) から求める。

伸び計を用いる方法は、試験片に直接伸び計を取り付け、一度負荷したのち除荷して荷重零の時の伸び量が零であることを確認したうえ、引張試験を行い、荷重-伸びチャートを描かせる。このチャート上の 10 kN 間隔の 2 点間の伸び ΔL を読み、式 (4.1) から E を求める。

得られた荷重-伸び関係図と引張弾性率を図 4-20 及び表 4-12 に示す。図 4-20 の中で点は光学式非接触伸び計を用いて得られた結果である。クロスヘッド移動量による方法の場合には、伸び 0.6% (破壊荷重の約 70% に相当する) までは伸びと共に勾配が大きくなるが、これを越えると逆に勾配がゆるくなる。装置系の伸びによる部分もあるが、高荷重域での把持部分での滑りがあるためと考えられる。伸び計を

用いる場合には全域に渡つて良い一致がみられる。表 4-12 では伸び計を用いる方法で僅かな差があるが、チャート上の線の読み方及びペンのドリフトによる。光学式非接触伸び計の場合には、デジタル表示によつていたのでこの問題はない。

この実験から伸び域 0.3 ~ 0.6 % であれば、いずれの方法を用いても誤差の範囲で妥当な引張弾性率を与えること、及びクロスヘッド移動量による方法の場合高伸び域での計算は低目の値を与えるから好ましくないことが分つた。弾性率の計算域の規定には、荷重のほうが伸びより測定しやすく計測上の精度が高いので、破壊荷重の何 % とすることが好ましい。JIS 改訂においてはこの考え方を反映し、破壊荷重の 20 % から 60 % の範囲内で計算することが定められた。

表 4-12 引張弾性率試験方法の比較

荷重 伸 び	kN %	100	200	300	400	500	600
		0.19	0.36	0.54	0.72	0.90	1.06
引張弾性率 GPa							
光学非接触伸び計		230	238	242	250	257	259
クロスヘッド移動量		225	237	240	240	247	247
伸び計		217	234	241	241	255	255

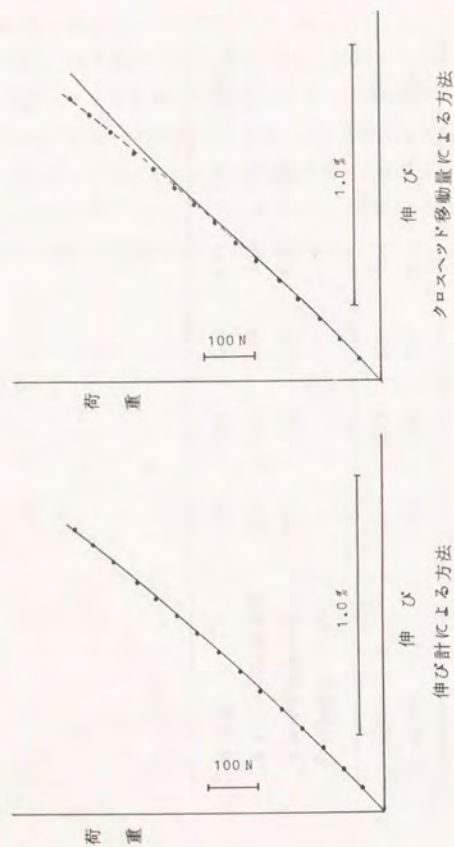


図 4-22 炭素繊維樹脂含浸ストランド試験片の荷重-伸び関係
 図中 ----- は光学式非接触伸び計による測定結果

4.4 おわりに

本章では炭素繊維の引張特性の試験方法について述べた。本章で行った研究の成果をまとめると次の通りである。

- (1) 樹脂含浸ストランド試験片を用いる引張強さ試験方法について、試験片及び試験条件の適正化を行つた。
- (2) 同上の試験片を用いて引張負荷時の荷重と伸び及び弾性率の関係を精密に測定し、伸びの増加（又は荷重の増加）に伴つて引張弾性率が大きくなることを認めた。この現象は炭素繊維の引張弾性率の表示の時伸び領域を規定する必要があることを示している。
- (3) 上記の結果は日本工業標準 JIS R 7601-1980 “炭素繊維試験方法”の制定及び 1986 年度改訂に利用された。

この分野に関する今後の研究課題について 4.5 に付言する。

4.5 今後の課題

CFRP に使用する炭素繊維の引張試験方法としては樹脂含浸ストランド試料を用いる方法が適当であり、方法自体は JIS R 7601 の規定に従えばよい。今後の研究課題は、(1)樹脂の選定 (2)試験片の把持方法 (3)伸びの測定方法にあると考える。先ず樹脂については、炭素繊維の強度が大きくなり、破断伸びが大きくなり、トレカ T 1000 の場合引張強さ 7000 MPa、破断伸び 2.4% に達するに至つた。CFRP についてマトリクス樹脂の伸びが充分大きくないと引張強さの発現がよくないとの知見があり、T 1000 の場合樹脂の破断伸びは 10% 以上あることが望ましい²⁶⁾。この知見は炭素繊維ストランド試料についてもあてはまる。ところで、伸び 10% 以上のエポキシ樹脂は、CFRP に用いると一般に圧縮強さ、曲げ強さ、層間せん断強さが低く、耐熱性もよくない。従つて実用的な意味に乏しい。実用の樹脂は、各性能のバランスをとるため、破断伸びでみても適当なレベルがあり、3~5% 程度であらう。高強度炭素繊維は、繊維の潜在的な強さは、例えば 7000 MPa であつたとしても、実用するときには減殺されて 6000 MPa の力しかでないことになつてしまう。ここで問題になるのは、繊維の強さが樹脂によつて変わるため、本来の強さを測定するのに特異な樹

脂をもつてすることが妥当か否かの点である。繊維製造側からすると、強さの変動をモニターできる樹脂でなければならず、繊維の本来の強さを100パーセント測定しうるものが好ましい。一方、使用側からすると現実無視ということになり、繊維製造者のデータはCFRPの性質の予測に使用できないということになる。本研究で取り上げたT300の3500 MPaの時代から比べると、今日では高強度化が一段と進み、もう一度「繊維の引張強さとはなにか」について論議する必要があるが生じている。

繊維が高強度化し、しかもコストやブリブレッグへの加工のし易さから糸束が太くなり、12000フィラメント、更には36000フィラメントといった方向をとりつつある。引張試験を行うに当つては、破断荷重が大きくなり、試験片の把持方法を考慮しないと、滑りを起したり、掴み部分での異常破壊を惹起しやすくなる。JIS R7601の検討過程では、T300-3000及び6000フィラメント糸を試料に用いたため、掴み部分の検討はそれほど重要な意味をもっていなかったし、事実深くは研究しなかった。この点についても見直しが必要な時期に至っている。

炭素繊維の引張弾性率は米国Amoco Performance Products社のThornel P120が827 GPaであり、最も高い²⁷⁾。日本でもピッチ系炭素繊維について800 GPa、PAN系について600 MPaの製品が現れている²⁸⁾²⁹⁾。高弾性率糸は、一般に強度が低目、破断伸びは0.5%以下であり、伸びの測定が難しい。試料は直径1 mm以下の細い棒であり、平板試料用のエクステンソメータの取付けは簡単ではなく、エッジ部分での滑りが皆無とは云い難い。昨今進歩している光学式非接触伸び計の利用も一計と考える。

炭素繊維の引張試験方法は、概ね形は出来上り、ISOでも標準化作業が進み、1989年バリ大会においてItem525をDraft Proposalに進級させ、各国の意見集約段階に至っている³⁰⁾。しかし、ここに述べたように、炭素繊維の高性能化に伴って色々と新しい課題が生れてきており、試験方法の研究を一層進めないと、モノに追いつけない状況を招来しかねない。

参 考 文 献

- 1) JIS R7601, 炭素繊維試験方法(1980, 1986改訂).
- 2) ASTM D3379, Tensile strength and Young's modulus for high modulus single filament materials (1975).
- 3) ASTM D4018, Tensile properties of continuous filament carbon and graphite yarns, strands, rovings and tows (1981).
- 4) LN/DIN 29965, Kohlenstoffasern, Hochfeste Kohlenstoffilamentgarne, Technische Lieferbedingungen (1970, 1985改訂案).
- 5) NF T25-101, Fibres de Carbone, Fabrication d'éprouvettes et essai de traction sur meche impregnée (1982).
- 6) ASTM D3039, Tensile properties of fiber-resin composites (1976).
testing
- 7) J. Weidner, Unidirectional tensile of high strain fibres, 3rd International Conf. European Chapter SAMPE, Paper 13 (1983).
- 8) J. Matsui, A. Shindo, On the testing of tensile properties of carbon fibers by the resin impregnated strand method-An introduction to the Japanese Industrial Standard for testing carbon fibers, J. Industrial Fabrics, 2, 45-56 (1984); Presented at 20 Internationale Chemiefasertagung für die Textil-industrie, Dornbirn Austria (1981).
- 9) ASTM D2343, Tensile properties of glass fiber, strands, yarns, and rovings used in reinforced plastics (1967).
- 10) Union Carbide Corp., Standard Testing Methods WC-2551, Determining tensile strength and Young's modulus of graphite fibers (1970).
- 11) 第3年度日科技連複合材料研究会フィラメント試験法分科会報告書(1972).

- 12) 村山和永, 三橋峯男, 炭素繊維ストランドの力学特性と一方向強化樹脂の力学特性, 第15回材料研究連合講演会要旨集, 1A07 p.13~14 (1971).
- 13) 進藤昭男, 沢田吉裕, 炭素繊維の性能評価方法に関する研究Ⅲ, ストランド法引張試験における試料の調製と固定, 炭素繊維標準試験方法研究会資料(1978).
- 14) 吉田等, 複合材料の欠陥と信頼性評価, 第1回次世代産業基盤技術シンポジウム, 金属・複合材料技術予稿集, p.95~105 (1983).
- 15) K. Noguchi, T. Hiramatsu, T. Higuchi, K. Murayama, Fracture surface of carbon fibers, International Carbon Conf. Bordeaux, Proceeding, p.178-179 (1984).
- 16) J. D. H. Hughes, H. Morley, E. E. Jackson, Carbon fibre composites which approach theoretical strength, AERE-R8727 (1977); J. Phys., D. Appl. Physics, 13, 921~936 (1980).
- 17) C. Zweben, Tensile strength of fiber reinforced composites, Basic concept and recent development, "Composite Materials testing and design", A. Simpson Ed., ASTM STP 460, p.528-539 (1969).
- 18) C. J. Curtis, J. M. Milne, W. N. Reynolds, Non-Hookean behaviour of strong carbon fibres, Nature, 220, 1024~1025 (1968).
- 19) C. P. Beetz, Jr., G. W. Budd, Strain modulation measurements of stiffening effects in carbon fibers, Rev. Sci. Instrument, 54, 1222-1226 (1983).
- 20) 私信
- 21) W. H. M. van Dreumel, J. L. M. Kamp, Non-Hookean behaviour in the fibre direction of carbon fibre composites and the influence of fibre waviness on the tensile properties, J. Composite Materials, 11, 461-469 (1977).
- 22) 石川隆司, 松嶋正道, 林洋一, 一方向強化炭素繊維複合材料の繊維方向の非線形特性 日本複合材料学会誌 12, 8-15 (1986).
- 23) H. Vangerko, A. J. Baker, The stiffness of unidirectionally reinforced CFRP as a function of strain rate, strain magnitude and temperature, Composites, 16, 19-22 (1985).
- 24) 進藤昭男, 沢田吉裕, カセットメーターによるヒズミ測定からの弾性率測定, 炭素繊維標準試験方法研究会資料(1978).
- 25) 温品恭彦, 松井醇一, 伊藤基, 複合材料補強用繊維の強伸度特性, 第1報, PAN系高強度炭素繊維の強伸度特性, 繊維学会昭和60年度年次大会研究発表会講演要旨集 1D04, p.39 (1985); 第2報, 各種無機系, 有機系繊維の強伸度特性, 繊維学会昭和60年度秋季研究発表会講演要旨集, 2D09, p.101 (1985); 第3報, 炭素繊維及びその複合材料の強伸度特性, 繊維学会昭和61年度年次大会研究発表会講演要旨集 4C11, p.116-118 (1986);
Y. Nukushina, J. Matsui, M. Itoh, On the stress to strain response of carbon fiber by a precise strain measuring technique, 繊維学会誌, 42, T182-T187 (1986).
- 26) 山根祥司, 平松 徹, 樋口富壮, Torayca T1000 Ultra high strength carbon fiber and its composite properties, 32nd Intern. SAMPE Symp. p.928 (1987).
- 27) I. M. Kowalski, New high performance domestically produced carbon fibers 32nd Intern. SAMPE Symp. p.953 (1987).
- 28) 佐藤公隆, 松本光昭, 吉村徳男, 石油ビッチ系炭素繊維-ビッチ系高強度化へのアプローチ, 日本複合材料学会誌 15, 98 (1989).
- 29) 角田 敦, 小野恵三, 河津幸夫, PAN based high modulus graphitized carbon fiber Torayca M60J, 34th Intern. SAMPE Symp. p.2579 (1989).
- 30) プラスチック工業連盟・高分子素材センター・日本規格協会, ISO/TC61-Plastics 第38回バリ年次大会報告書 (1989).

5.1 はじめに^{1)~14)}

プリプレグ (prepreg) とは、繊維強化樹脂を成型するための中間材料のひとつであり、繊維に未硬化状態の樹脂を含浸したものである。
プリプレグは繊維の形状から次のように分類することができる。

繊維の形態	プリプレグ
一方向に並んだヤーン	一方向材, UDプリプレグ*
一本のヤーン	トウ材, ヤーンプリプレグ
織物	織物材, クロスプリプレグ
ランダム配向した短繊維	短繊維材, SMC**

* UD : Unidirectional の略

** SMC : Sheet Molding Compound の略

繊維と樹脂には多様な組合わせがありうるし、2種以上の繊維の混合もある。



また最近、長繊維補強繊維と熱可塑性樹脂、例えばナイロン、ポリプロピレン、PES、PEEKの組合わせからなるプリプレグも開発されている。

CFRP製品の品質を安定にするためには、原料であるプリプレグの品質及び成型加工工程の安定化が求められる。CFRP製品の品質としては形状・寸法・質量・異物混入、機械性質、耐環境性などがある。

複合材料は金属と違い、はじめから複雑な形状を作りだせるところに特徴がある。逆に一旦でき上がった形状を加工によつて修正することが難しいともいえる。炭素繊維の繊維軸方向及びその直角方向の線膨張の異質性は成型加工の点では仲々厄介な性質であり、積層構成の選択を誤るとソリやネジレを生じたり、残留応力のため亀裂や層間剝離を招来することさえある。プリプレグの性質としては繊維配列の不整、樹脂含有率の不均一が直接関係する他、タック (粘着性)、ドレープ性 (柔軟で形に沿い易い性質) によつても積層時の不具合が生ずるので管理項目として取り上げる必要がある。

CFRPを翼舵面等に用いるときは薄板状であり、ハニカムサンドイッチ構造をとることが多い。若し板厚に不均一があると2枚の薄板を並べて接着した際表面に段を生ずるから表面を平坦にすると接着部分の接着剤厚さに差を生じ、結果として接着強さ即ち耐久性に問題を残す。薄板の板厚はプリプレグの単位面積当り質量に依存し、従つて繊維及びマトリクス樹脂の単位面積当り質量による。硬化過程を考えると硬化中に絞りだされる樹脂の量 (樹脂フロー) も関係する。

CFRPの異物、例えば毛羽玉、硬化樹脂の屑、金属の屑や砂塵などは機械性質に効く外、例えば医療用X線機器部品では誤診の原因になるから存在は絶対許されない。プリプレグ中の異物の他に糸-糸間の隙間やオーバーラップ、揮発分、水分はCFRPの空洞の原因となり機械性質を左右する。空洞はまね成型加工工程に関係がありタックの高いプリプレグは積層時の空気の抱き込みが多く空洞を生じやすいし、硬化時の昇温と減圧・加圧のタイミングのとり方にもよる。硬化のモニタリングはCFRP製品の品質管理上注目を集めているが、プリプレグの側でも樹脂の粘度・流動性の温度・時間依存性、硬化速度の指標としてのゲルタイム、あるいは示差走査熱量計による熱分析値などの管理で欠陥発生を抑止に努めている。

CFRPの機械的、熱的、電気的性質は繊維含有率に支配されるものが多く、複合則によつて整理されることは周知の通りである。CFRPの繊維含有率は、プリプレグの

繊維含有率と樹脂フローで決まり、硬化方式によるところが大きい。近年複雑な多層一体化構造部品が作られたり、数百プライ積層した肉厚部品の必要が生じてきたためプリプレグから樹脂を絞りださない非ブリード成型法が増えつつある。このためにはプリプレグの樹脂含有率を低くしておく必要がある。一方積層の省力化、作業ミスの防止の立場から自動積層機が導入される気運にあるが、作業効率上タツクのコントロールが重要な因子となり、プリプレグの樹脂分を減少してタツクを維持することが求められている。

GFRPの機械的性質、なかでも温度、湿度等環境条件の異なる雰囲気下の性質は樹脂硬化物の性質に依存する部分が多い。硬化が完全に進行しているか、組成は正しいか、樹脂及び硬化剤の純度はどうかといった化学的要素を見落とすわけにはいかない。これらの特性はクロマトグラフィ（LC, GPC）、熱分析（DSC）、熱機械分析（TMA, TBA）、熱重量分析（TGA）、分光分析（IR, UV）、核磁気分析（NMR）などの精密な機器分析手法によって調査され品質管理に活用されている。

ここでは、炭素繊維とエポキシ樹脂のプリプレグ試験方法に関する日本工業標準の制定を目的とした炭素繊維懇話会及び工業技術院標準部の高分子素材センターへの委託事業において実施した研究のうち、個人の判定の要素の大きい樹脂流れ、ゲルタイム及びタツクの3項目について行った実験結果をまとめた。

（注：アンダーラインを付した用語はプリプレグの品質管理上の項目である。）

5.2 樹脂流れ試験方法

5.2.1 樹脂流れ（樹脂フロー）試験方法の設定

プリプレグの硬化過程における加熱と加圧によつて樹脂が流動する。流動性を評価するため、モデル的な硬化条件での樹脂流れ試験を行い、プリプレグの製造、保管の管理及び硬化条件決定の参考に供する。樹脂流れは硬化前後の試験片の質量の変化によつて定義する。表5-1に示す組成のプリプレグを用いて樹脂流れに対する試験条件の影響を調査した。試験方法は次の通りである。

- (1) プリプレグ試料から試験片（100 mm × 100 mm）を切り出す。
- (2) 試験片を所定の枚数（2又は4）積層する。
- (3) 積層した試験片の質量（ W_1 ）を0.0001 gまで測定する。
- (4) 図5-1に示すように試験片、多孔テフロン離型フィルム、ガラスクロス及びポリエチレンテレフタレートを積層する。

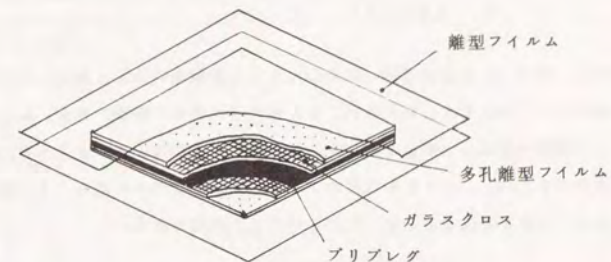


図 5-1 樹脂流れ試験片の積層方法

- (5) 予め試験温度 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ に加熱した熱プレスのプレス板の間に上の積層物を入れ、加熱加圧する。温度、圧力及びプレスに挿入してから加圧するまでの時間、全時間を変更して加熱条件と樹脂流れの関係をみた。
- (6) 所定時間経過したのち、圧力を下げ、積層物を取りだし、ガラスクロス、フィル

ムを除去する。試験片の周辺にはみだして硬化した樹脂も繊維を除去しないように注意深く取り除く。

- (7) 硬化後の試験片の質量 (W_2) を 0.0001 g まで測定する。
 (8) 樹脂流れを次式で算出する。

$$\text{樹脂流れ, \%} = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots (5.1)$$

ここで, W_1 : プリブレグ試験片質量 (g)
 W_2 : 樹脂流れ試験後の試験片質量 (g)

揮発分を除去したプリブレグ試験片を考慮した場合は次式による。

$$\text{樹脂流れ, \%} = \frac{W_1 \left(1 - \frac{VC}{100}\right) - W_2}{W_1 \left(1 - \frac{VC}{100}\right)} \times 100 \quad \dots\dots\dots (5.2)$$

ここで, VC : 揮発分 (%)

結果は, 表 5-2 及び図 5-2 に示したように試験条件として規定しなければならない項目がいくつかある。試料枚数, 多孔離型フィルムの種類, 温度, 圧力は規定することは容易であるが, 試料を熱プレスに入れてからの加圧タイミングを一定に保つことはむずかしい。しかもこの加圧のタイミングが樹脂流れに最も大きく影響するから, 手合わせなどを通じて一定化につとめることが望まれる。

表 5-1 供試プリブレグの明細

プリブレグの形態

一方向材

炭 素 繊 維

“トレカ” T 300 B-6000-50 B

マトリクス樹脂

成 分	商 品 名	製 造 者	配合割合
エビス型 低粘度	エビコート 828	油化シエル	35 部
高粘度	アラルダイト 6061	日本チバガイギー	15
フェノールノボラック型	エビクロン N-740	大日本インキ	35
クレゾールノボラック型	YDCN-702	東都化成	15
ジシアンジアミド	—	日本カーバイト	4
トリジメチルアミノ メチルフェノール	DMP-30	Rohm & Haas	0.3

プリブレグの性質

プリブレグ重さ	330 g/m ²
繊維重さ	190 g/m ²
繊維含有率	58 % wt
樹脂含有率	42 % wt
揮 発 分	0.6 % wt (130 °C, 40 分)
水 分	0.2 % wt (150 °C, 10 分)

硬 化 温 度

130 °C

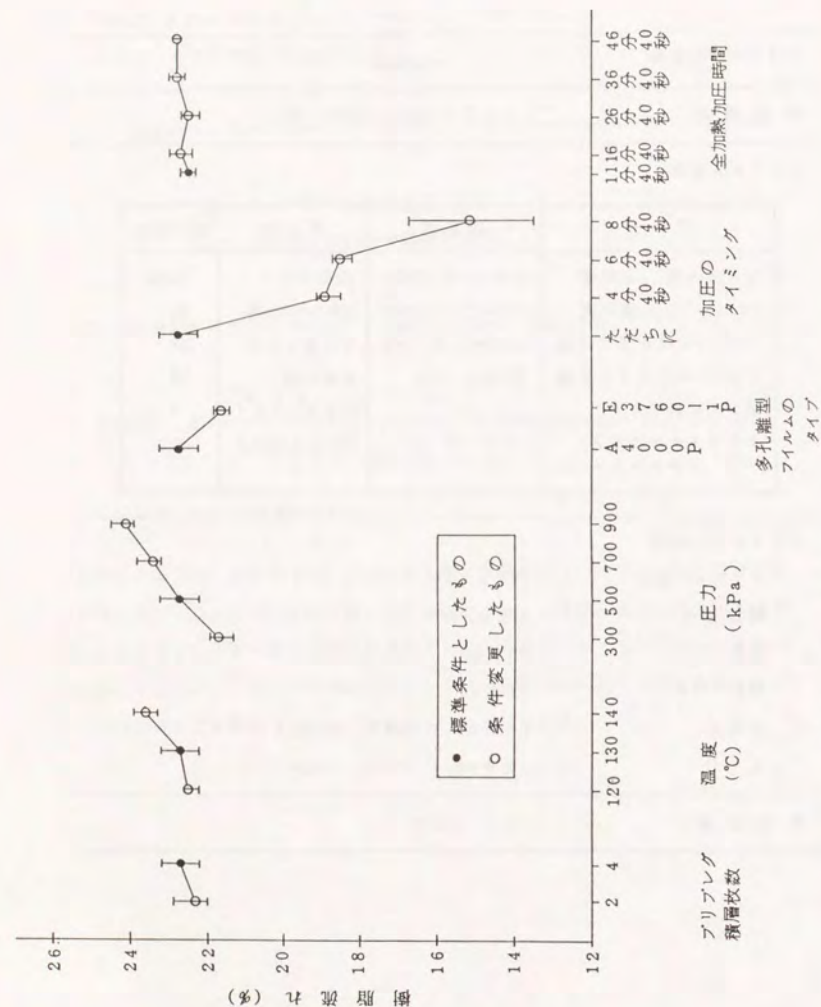


図 5-2 樹脂流れの試験条件との関係

表 5-2 試験条件と樹脂流れの関係

試験水準	項 目	変更条件	樹脂流れ (%)			
			測 定 値			平均値
1	標準条件 ^{*1}		22.6	22.2	23.2	23
2	積層枚数	2 枚	22.9	22.1	22.0	22
3	温 度	120 °C	22.6	22.6	22.2	23
4	温 度	140 °C	23.6	23.3	23.9	24
5	圧 力	300 kPa	21.9	21.9	21.3	22
6	圧 力	700 kPa	23.8	23.3	23.2	23
7	圧 力	900 kPa	23.9	24.5	23.9	24
8	多孔離型フィルム ^{*2}	A 4000 P	21.4	21.6	21.8	22
9	挿入後加圧までの時間 ^{*3}	4 分 40 秒	19.1	18.5	19.1	19
10	挿入後加圧までの時間	6 分 40 秒	18.7	18.6	18.2	19
11	挿入後加圧までの時間	8 分 40 秒	16.7	13.5	15.1	15
12	加圧時間合計 ^{*4}	16 分 40 秒	22.9	22.3	22.5	23
13	加圧時間合計	26 分 40 秒	22.6	22.1	22.4	22
14	加圧時間合計	36 分 40 秒	22.9	22.7	22.5	23
15	加圧時間合計	46 分 40 秒	22.7	22.8	22.6	23

*1 標準条件は次の通り

積層枚数	4 枚
温 度	130 °C
圧 力	500 kPa
多孔離型フィルム	リリースフィルム E3760-19 (Richmond 製)
挿入後加圧までの時間	直ちに
加圧時間合計	11 分 40 秒 ^{*4}

*2 リリースフィルム A 4000 P (Airtech 製)

*3 水準 9, 10, 11 は、それぞれゲルタイム - 2分, ゲルタイム及びゲルタイム + 2分

*4 標準条件, 水準 12 から 15 は、それぞれゲルタイム + 15分, + 10分, + 20分, + 30分, + 40分

以上の実験結果を参考にして、JIS K7071では、樹脂流れ試験方法を次のように定めた。

- (1) 試験片はプリプレグ試料から裁断用型板を用いて $100 \times 100 \text{ mm}$ に切りだし2層又は4層積層したものとする。一方向材の場合は直交4層積層とする。
- (2) 試験片の質量 (W_1) を 0.001 g まで測定する。
- (3) 離型フィルム、ガラスクロス3枚、多孔離型フィルム、試験片、多孔離型フィルム、ガラスクロス3枚、離型フィルムの順に積層する(図 5-1 参照)。
- (4) 所定の硬化温度 $\pm 3^\circ\text{C}$ に加熱されている熱プレスの間に前項の積層試験片を入れ、直ちに加圧する(規定の圧力になるまでを5秒以内とする)。圧力は $400 \sim 500 \text{ kPa}$ とし、加圧時間はゲルタイム+5分とする。
- (5) 所定時間経過後積層試験片を熱プレスから取り出し、離型フィルム、ガラスクロス及び多孔離型フィルムを取り去り、さらに試験片の端部に流れ出した樹脂を取り去る。
- (6) 試験片の質量 (W_2) を 0.001 g まで測定する。
- (7) 樹脂流れを式 (5.1) 又は (5.2) に従って1の桁まで計算する。
- (8) 試験片の個数は3とし、それぞれの樹脂流れ及び平均値を報告する。

ASTM D3531では揮発分を考慮した場合、試験片だけでなく工程(3)で作製した積層試験片の硬化前後の質量を測定することを規定している⁶⁾。本研究で用いた揮発分が0.6%の試料についてJIS法と比較した結果両法に差がないことを確認した。またDIN 29971は工程(5)の硬化後試験片から流れ出した樹脂の除去の任意性を排除するため、試験片を $70 \times 70 \text{ mm}$ 又は直径 50 mm の円形に切り抜くことを規定している¹²⁾。この点についても比較試験の結果JIS法と差のないことを認めている。

5.2.2 JIS K7601樹脂流れ試験方法の適用試験

このようにして制定された試験方法の適用範囲を調査するため試験片の個数、試験設備(プレス)、試験場所のほか対象とするプリプレグの形態(一方向材と織物材)、樹脂の粘度、樹脂含有率を変化した場合の樹脂流れに対する影響を実験によって明らかにした。

本研究で用いた材料は 5.2.1 と異なり主として航空機部品に用いられている 177°C 硬化型エポキシ樹脂系であり、テトラグリシジルアミノジフェニルメタンとジアミノジフェニルスルホンを主成分としている。樹脂流れが樹脂の粘度に影響されると考え低粘度品と高粘度品を調製し実験に供した。定速昇温した場合の樹脂粘度の変化の様子を図 5-3 に示す。試験設備は岩本製作所製コーンプレート型回転粘度計レオベクシアナライザを用い、ディスク間距離最小 $10 \mu\text{m}$ 、昇温速度 $1.5^\circ\text{C}/\text{min}$ とした。

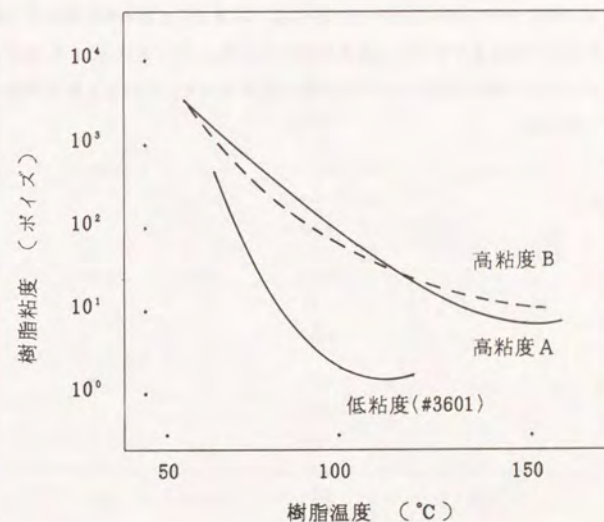


図 5-3 プリプレグ樹脂の粘度-温度-時間挙動

低粘度樹脂の最小粘度は 112℃において 1.5 ポイズ、高粘度樹脂 A は 143℃において 9.6 ポイズであつた。

またプリブレグの形態としては一方向材と織物材を用いた。織物材の場合“トレカ” T300-3000 平織クロス、繊維重さ 200 g/m² のタイプ #6343 を基材に使用した。

5.2.2.1 試験片の数について

JIS K7601 は ASTM D3531 及び DIN 29971 の規定と同様に「試験片の数は 3 とし、その平均値で樹脂流れを表す」という内容をそのまま採用している。ここでは n=3 の妥当性を調べた。調査の方法として 8 種類のプリブレグについて n=5 又は 6 の試験を行い、その中から n=3 を抜き取った場合にどのような結果を与えるかをみた。結果は表 5-3 に示す通りであり、例えば一方向材、低粘度樹脂、樹脂含有率 30.1% についてみると n=6 の平均値 10.6% と、6 個の測定値から 3 個を抜き取って平均した値のうち起りうる最大及び最小の値、10.7 及び 10.2% は大きく違わないと云えるし、他の試料についても同様の結果を得た。このことから試験片の数は妥当と云える。

表 5-3 樹脂流れ試験片の数とその平均値の比較

プリブレグ	樹脂粘度	樹脂含有率	樹脂流れ %			
			個々の値		n=5 又は 6 の平均値	n=3 の平均値
一 方 向 材	低	30.1 %	10.7	10.4	10.6	起りうる最大値 10.7
			10.8	10.0		起りうる最小値 10.2
			10.7	10.2		
	低	36.6	18.2	18.5	18.3	18.5
			18.4	17.8		}
			18.5			18.1
	低	41.1	23.3	23.7	23.7	23.8
			23.8	23.7		}
			23.9			23.6
	低	45.5	28.1	28.2	28.3	28.4
			28.2	28.5		}
			28.4			28.2
織 物 材	低	50.7	35.1	34.9	34.8	35.0
			34.7	34.8		}
			34.6	35.1		34.7
	高 A	37.8	17.5	17.9	17.6	17.6
			17.5	17.3		}
			17.4			17.4
	高 B	40.2	19.3	19.3	19.2	19.3
			18.8	19.1		}
			19.3			19.1
織 物 材	低	35.0	13.6	13.4	13.5	13.7
			13.5	13.1		}
			13.9			13.3

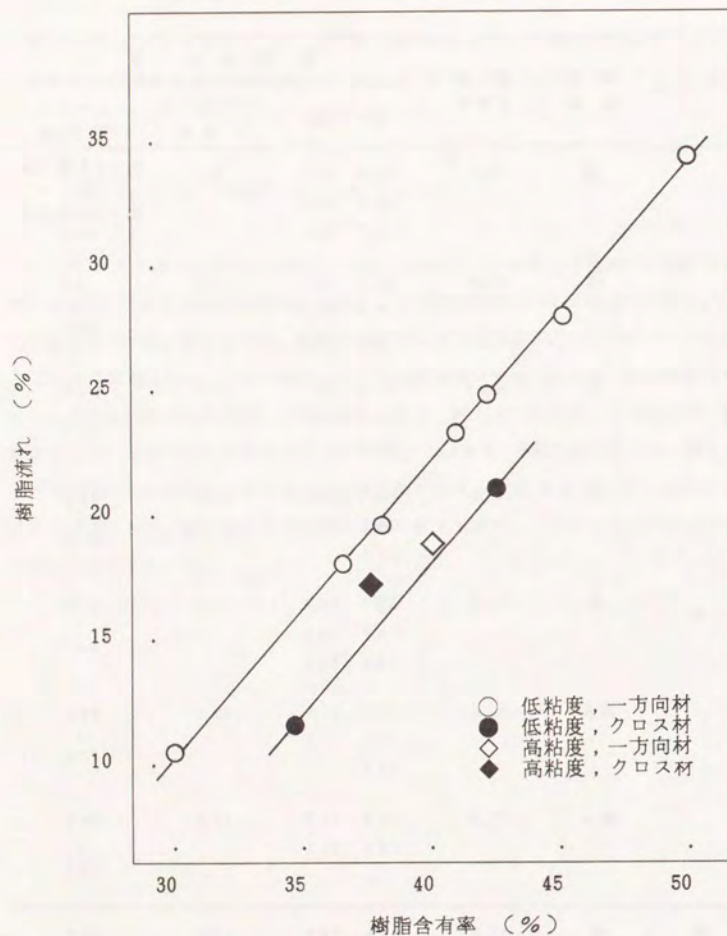


図 5-4 プリプレグの形態、樹脂粘度及び樹脂含有率と樹脂流れの関係

5.2.2.2 試験設備について

樹脂流れの試験設備として注目すべきは熱プレスである。4本柱、油圧駆動、電熱熱板加熱型で容量が37トンと60トンの2種類のプレスを用い、同一条件下に樹脂流れを測定した時の機差を調査した。37トンプレスでは同一試料について13回の繰返し試験を行い再現性の良いことを確認してある。結果を表5-4に示すが、60トンプレスをを用いると約3%樹脂流れが大きくなった。

表 5-4 プレスの比較結果

一方向材		樹脂流れ (%)	
樹脂粘度	樹脂含有率	37トンプレス	60トンプレス
低	41.1%	個々の値	26.4, 26.5
		略	26.7, 26.8
			26.6
		平均値	23.5, 23.8, 23.5
			23.7, 23.4, 23.4
		23.8, 23.6, 23.6	
		23.9, 24.0, 23.8	
		23.9	

図 5-2 及び表 5-2 に樹脂流れに対する圧力の効果を調査した結果を示したが、圧力が300 kPa から900 kPa と3倍になっても樹脂流れは2.4%変化するにすぎず、今回の実験でプレスの容量が大きくなり圧力調節が難しくなったとするには大きすぎる差が生じた。この原因はこれまでの実験の限りでは不明である。しかしプレス機種間差のあることが分つたから、将来ラウンド・ロビン試験によつてその程度を把握しておく必要があると考える。

5.2.2.3 試験場所について

上述のように試験設備によつて結果に差を生ずることがありうる。そこでプリプレグの経時変化の調査を兼ねて東レ（T）と横浜ゴム（Y）両社で樹脂流れを測定し、設備及び試験者を包含した試験場所の比較を行った。その結果、表 5-5 に示すように、両社間でよい一致が認められることが明らかになった。

5.2.2.4 プリプレグの形態、樹脂粘度及び樹脂含有率について

試験方法からみて樹脂粘度の低いほど、また樹脂含有率の大きいほど樹脂流れの大きいことは容易に類推できるが、定量的に把握しておく必要がある。実験結果は表 5-3 に示した通りであり、樹脂含有率と樹脂流れの関係として整理すると図 5-4 のようになる。図 5-4 より樹脂流れは樹脂含有率に正比例すること、樹脂粘度に依存すること、一方向材に比べ繊維材は樹脂流れが小さく補強材構造にも関係することが明らかになった。この知見はプリプレグの樹脂含有率、成型条件と硬化板の樹脂含有率を関係づける上で興味があり、実際に用いられているオートクレーブあるいはプレス、ゴム製モールドの熱膨張、収縮フィルムラッピングによる硬化との対応を調査することによつて、所望の繊維含有率の CFRP を得るための成型条件の設定に役立つと考えられる。

表 5-5 樹脂流れ試験場所の比較

試料：一方向材、低粘度樹脂、樹脂含有率 41.1%

保管場所 保管期間	番号	室温保管 (23±2℃)		冷蔵庫保管 (5~10℃)		冷凍庫保管 (-18℃以下)	
		T 社	Y 社	T 社	Y 社	T 社	Y 社
製造直後	1	23.3	23.7				
	2	23.7	23.8				
	3	23.8	23.0				
	4	23.7	22.7				
	5	23.9	23.1				
	×	23.7	23.3				
1 週間	1	24.2	24.3	24.4	22.9	24.0	22.9
	2	23.9	23.2	23.9	22.9	24.1	21.1
	3	24.3	23.5	23.8	21.7	23.3	21.2
	4	23.8	23.0	23.6	20.5	24.0	21.7
	5	23.8	22.7	23.5	22.2	23.4	21.8
	×	24.0	23.3	23.8	22.0	23.8	21.9
2 週間	1	24.2	22.6		23.1		23.1
	2	23.8	23.3		23.0		23.3
	3	24.0	23.2		22.9		23.2
	4	23.9	23.0		23.0		23.4
	5	23.5	23.5		22.9		23.8
	×	23.9	23.1		23.0		23.4
3 週間	1	23.7	23.1	24.0	22.5	23.7	24.1
	2	23.3	22.6	23.9	23.0	23.5	23.1
	3	23.2	22.8	24.0	23.4	23.3	24.0
	4	23.5	23.0	23.3	23.2	23.6	23.6
	5	23.4	23.2	23.7	23.3	23.7	23.3
	×	23.4	22.9	23.8	23.1	23.6	23.6
4 週間	1	23.4	23.8		23.1		23.8
	2	23.5	22.5		23.4		23.3
	3	23.1	23.1		23.3		23.1
	4	22.9	23.0		23.5		23.4
	5	24.2	23.0		23.1		22.9
	×	23.4	23.1		23.3		23.3
6 週間	1		21.9	24.0	23.0	24.0	23.4
	2		21.6	23.5	23.6	24.3	23.3
	3		22.5	24.2	23.4	23.7	23.2
	4		22.4	23.8	23.3	23.9	23.2
	5		22.8	23.5	23.2	23.4	23.5
	×		22.2	23.8	23.3	23.9	23.3

5.3 ゲルタイム（ゲル化時間）試験方法

ブリブレグ中のエポキシ樹脂配合物の硬化反応性を簡単に調べる方法としてゲルタイムの試験がある。エポキシ樹脂が硬化する中間段階で、急激に粘度が増大しゼリー状になることをゲル化と云い、ゲル化に至る反応時間をゲルタイムと云う。ゲルタイムの試験方法としてブリブレグから樹脂を絞りだし、その硬化挙動を粘度で判定する方法⁷⁾、樹脂の電気容量及び誘電損失係数の変化で判定する方法⁹⁾、樹脂の粘度を電気抵抗の変化で判定する方法（イオングラフィング法）¹⁸⁾、示差走査熱量分析時の発熱量によつて判定する方法⁸⁾などが提案されている。本研究では粘度変化による方法について実験した。

5.3.1 試験方法

(1) ホットプレート法

ブリブレグから絞りだした樹脂をホットプレート上で木又は竹棒でつついて、樹脂の曳糸性を調べることによつてゲルタイムを判定する方法であり、樹脂そのもののゲルタイムの試験方法として一般に用いられており、ブリブレグに対しても広く採用されている。

試験方法は次の通りである。

- ① ゲルタイム測定用溝付プレート（図 5-5）をあらかじめプレスにのせ、 $130 \pm 3^\circ\text{C}$ に加熱しておく。
- ② 試料から $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ のブリブレグ片を切りだし、厚さ約 2.5 mm になる枚数積層し、試験片とする。
- ③ 試験片のひとつの端面を残してアルミハクで包む。
- ④ 溝付プレートの上に、離型フィルム、アルミハクで包んだ試験片、離型フィルムの順にのせる。
- ⑤ 直ちに $300 \sim 400 \text{ kPa}$ （ $3 \sim 4 \text{ kgf/cm}^2$ ）の圧力をかけ、試験片から樹脂

を溝に流し出すと同時に時間計測を開始する（図 5-6）。

- ④ 竹棒を用いて溝に流れ出た樹脂の曳糸性を調べる。樹脂が糸を曳かなくなつたところを終点とし、その時間をゲルタイムとする。

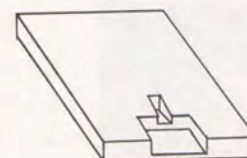


図 5-5 ゲルタイム測定用溝付プレート



図 5-6 曳糸性の調べ方

(2) ゲルタイム試験器法

温度のバラツキを狭くし、しかも少量の試料でゲルタイムを測定する方法である。結晶の融点測定器の直径 25 mm の熱板上に 2 枚のカバーガラスにはさんだブリブレグ試料（ $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ ）を置き、ガラス板の上からつついて樹脂の流動性を調べ、流動しなくなつた点をもつてゲルタイムとする。ゲルタイム試験器として市販されている機器もあり、温度精度がすぐれているので普及していくと考える。試験は次のようにして行つた。

- ① 日新科学（株）製のゲルタイム試験器を用いた。熱板、温度計からできた簡単な装置である（図 5-7 参照）。
- ② 試料から $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 程度の試験片を切り出す。
- ③ 試験器の熱板温度を $130 \pm 1^\circ\text{C}$ に加熱する。
- ④ 試験器の熱板上に顕微鏡用カバーガラスをおき、この上に試験片、その上からもう一枚のカバーガラスをおき、ただちに時間計測を開始する。
- ⑤ カバーガラスの上から断続的に押さえ、カバーガラス内に流出した樹脂の動きを観察し、動きが止まつたところで時計を止め、その時間をゲルタイムとする。



図 5-7 ゲルタイム試験器

5.3.2 結果と考察

樹脂の粘度変化によるゲルタイム測定の問題点は、ゲル化の判定が定量化されておらず“曳糸性を棒でつついて調べ、樹脂が糸を曳かなくなつたところを終点”とするとか“カバーガラスの下のプリプレグを押しつけたとき動かなくなる点を終点とする”ことになっている。官能的な判定によるので検査員の個人差のあることは避けがたい。3種類の異なつたエポキシ樹脂配合物のプリプレグを5名の検査員が試験した結果を図5-8に示した。判定差は、大きい場合±50～60秒、小さい場合±20秒程度ある。

この結果を参考に、JIS K7071では、ゲルタイムの試験方法として本研究で取り上げた粘度変化を曳糸性で判定する方法とイオングラフイング法を採用した。イオングラフイング法は参考のため付録として示す。

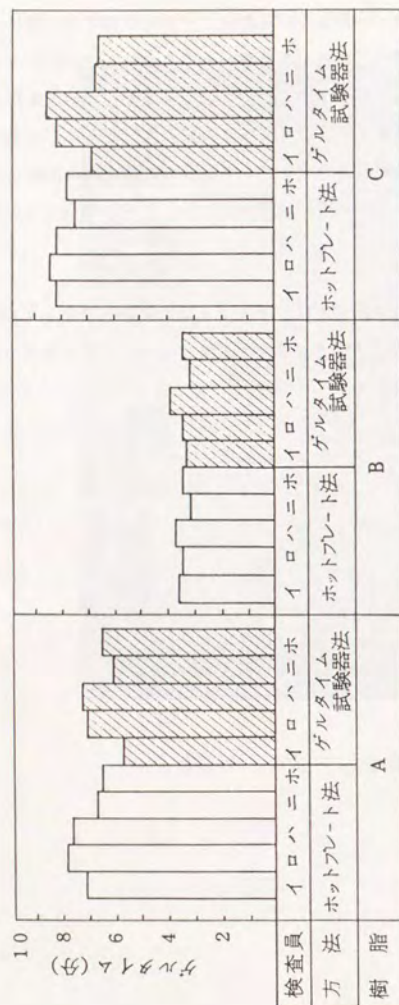
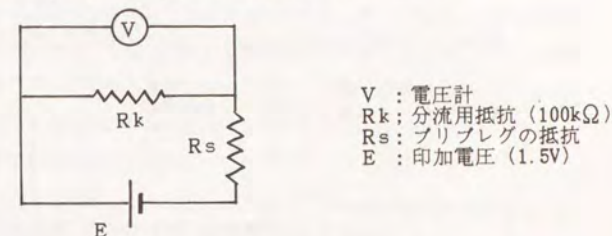


図 5-8 ゲルタイムの試験方法別、検査員別測定結果の比較

付録 ゲル化時間測定のためのイオングラフィング法 (JIS K7071)

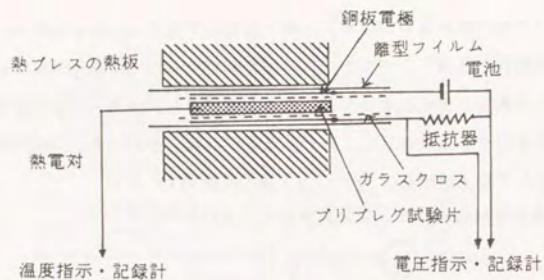
ゲル化時間の判断に試験者の主観が入り個人差を生ずることを避けるため、樹脂の曳糸性や流動性以外の性質によつてゲル化時間を判定することが試みられている。伊藤は、プリプレグ樹脂の加熱によつて半固態から液態さらに固態と状態に変化するに伴い電気抵抗が変化する点に注目して、ゲル化時間の測定を行つた。この方法はイオン・グラフィング法と呼ばれ、JIS K7071に採用された。原理を示す回路図を付録図1に、試験装置模式図を付録図2に示す。



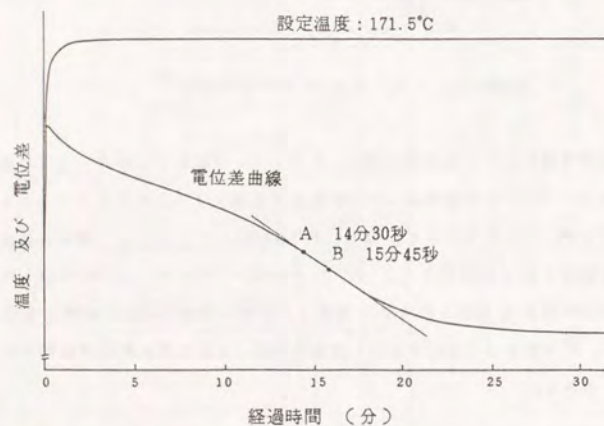
付録図1 イオングラフィング法回路図¹⁸⁾

薄い銅板製電極間にガラス繊維布で絶縁したプリプレグ試験片を挟み、上下の電極を電圧計に結び、プリプレグ積層品の中央に熱電対を挿入する。このようにセットしたプリプレグをプレス熱板間に置き、直ちに約30 kPaの圧力をかけ、同時に温度と電圧の記録を開始する(付録図2)。177℃硬化型プリプレグトレカP3601についての測定結果の例を付録図3に示す。温度上昇に伴い樹脂の流動性が増し電位差が大きくなる。経時によつて反応が進行し流動性が減少すると共に電位差は徐々に小さくなること分る。

加熱時間-電位差曲線上の変曲点近傍に接線をひき、変曲点を挟んでA点及びB点を定めJIS K7071に従つて求めたゲル化時間との対応を調査した結果、A点がゲル化時間に一致することが明らかにされている。このようにイオングラフィング法は樹脂のゲル化時間の決定に有用であり、曳糸性又は流動性による判定に比べ客観的であつて、今後広く用いられると考える。



付録図2 イオングラフィング法説明図



付録図3 イオングラフィング曲線の例(伊藤)

5.4 タック試験方法

タックとはプリプレグの表面に手指を触れたときの粘着性を表す言葉である。タックはプリプレグの積層作業上重要な性質であり、プリプレグを剝離紙から剥ぐ時の剥ぎ易さ、プリプレグをマンドレルや金型にくつつける時のくつつき易さ、一旦マンドレルや金型にくつつけたプリプレグの上に新しいプリプレグを積層する時のくつつき易さ、あるいは積層し損つてプリプレグを剥ぎたい時の剥ぎ易さなどに関係している。対象が多様であるだけでなく、プリプレグのドレープ性(柔軟性)、表面の粗滑、樹脂の多少、作業温湿度に影響される他に作業者の好みもあり定量化の難しい項目である。従つてタックと云われる言葉の中にタック、粘着、接着が混在している。

タック、粘着、接着は区分し難い特性であるが、JIS Z 0109-1981 粘着テープ・粘着シート用語では次のように定義している¹⁹⁾。

タック	非常に軽い力で短時間に被着体に粘着する力。
粘着	接着の一種で、一時的な接着。一般には永久接着に対して用いる語。特徴として水、溶剤、熱などを使用せず、常温で短時間わずかな圧力を加えただけで接着することができ、また凝集力と弾性をもっているので強く接着する反面、硬い平面板からはがすこともできる。
接着	同種又は異種の固体の面と面とをはり合せて一体化した状態。

タックの試験方法として上述のJIS Z 0237 では球転法だけを取上げ、ピール強さ及びラップ・シエア強さは粘着力試験方法として区分している²⁰⁾。ここではタック及び粘着力の試験方法をまとめて表 5-6 に示す。本研究では官能判定、ラップシエア、ピール、球転及びタックテストのプリプレグタック評価への適用性を検討した。

表 5-6 タック試験方法の種類

試験方法	原理と判定基準	特 徴
官能判定	手指及び掌による触感	個人差が大きい。
ラップシエア	ブリブreg同志又はブリブregと他の材料を貼り合せ、引張り切るに要する力によつて評価する。	粘着力と凝集力を同時に評価する。 ブリブregの厚さ及び剛性が結果に影響する。
ピール	貼り合せ材の剥離に要する力によつて評価する。	同 上
フープ形状	ブリブregにフィルム又は紙の輪の一端を接着し、他端を上へ引張つて、剥れる瞬間のフープの形状（長径/短径比）によつて評価する。	きわめてタックの高い材料に適するが、実用されているブリブreg程度のタックには適しない。
自然剥落	垂直な金属製の壁にブリブregを貼る。このブリブregの上に壁に平行に鉄片を貼り、自然落下するまでの時間で評価する。	実用されているブリブreg程度のタックでは壁又は鉄片とブリブregがくつつかない。
球 転	ブリブregの上に球又は円柱を置き、一端をあげて傾斜したときに球が転りはじめる角度によつて評価する。	粘着テープのタック測定に用いられている。
タックテスター	ブリブreg同志又はブリブregと他の材料を貼り合せ、上下に引き剥す力によつて評価する。	粘着力と凝集力を同時に評価する。

5. 4. 1 試験方法

(1) 官能判定法

ブリブregの表面を手指及び掌で直接軽く触れ次いで引き剥すときの触感としてタックの相対順位を決めた。

(2) ラップシエア法

ブリブreg及び相手材フィルムを幅10 mm、長さ約200 mmの短冊状に切り、図5-9に示すようにオーバーラップ長20 mmで貼り合せた試験片を作る。試験片の両端を引張試験機のチャックで掴み、貼り合せ部分を引張り切るに要する力を測定した。引張試験機は東洋ボールドウィン製テンシロンUTM-4L型を用い、引張速度10 mm/分、雰囲気温度20 ± 2 °C、65 ± 2 %RHとした。テフロン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン6などのフィルムを相手材に用いた結果、テフロンのように極めて接着力（又は粘着力）が小さく容易に剥れるものがある。ブリブregに比べてフィルムが薄いため試験片を引張るとフィルムの両端が捲れて幅が細くなり、貼り合せ部分の幅方向の端部から剥れる現象が観察された。このようにフィルムを相手材とするラップシエア法では妥当な接着力（又は粘着力）を測定することができないので、本実験では同種類のブリブreg間の力を測定した。

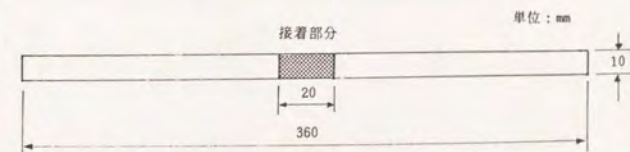


図 5-9 ラップシエア法試験片

(3) ビール法

ブリブregに相手材フィルムを貼り合せた後幅25 mm、長さ270 mmの短冊状に切り試験片とする。試験片のブリブreg側をステンレススチール製ジグ表面に両面接着テープを介して接着する(図 5-10)。

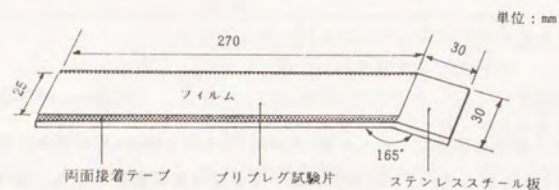


図 5-10 ビール法ジグにセットした試験片

試験片を貼りつけたジグを図 5-11 に示すように引張試験機に取り付け、ブリブregとフィルムの剥離に要する力を測定した。試験機及び雰囲気温度はラップシエ法の場合と同一であり、引張速度は300mm/分とした。相手材フィルムの材質は、ひとの手指とブリブreg表面のタックに近いものとしてポリ塩化ビニリデン及びポリエチレンテレフタレートがある。手指よりもややタックの小さいものとしてポリプロピレンがある。ポリエチレンテレフタレートは薄いグレードが入手できなかったため本実験ではポリ塩化ビニリデン(“サランラップ”)とポリプロピレンを使用した。

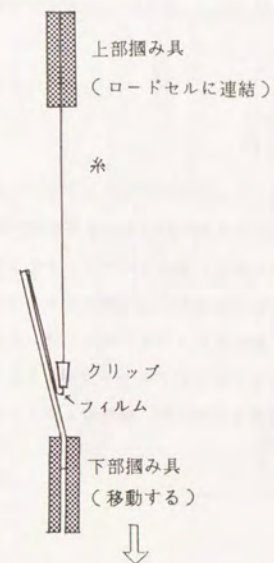


図 5-11 ビール法試験の方法

(4) 球転法

幅 100 mm，長さ 300 mm の金属板上に両面接着テープを用いてブリブREG を平滑に貼る。端から 20 mm の位置に球又は円柱を置き，10 秒間静置した後，一端をジャッキを用いゆつくりと持ち上げていく。球又は円柱が転がり落ちる限界角度を読む。

(5) タックテスター法²¹⁾

タックテスターは配合ゴムの粘着性評価に使用されており，東洋精機製作所が製造販売している。試験の原理は試料取付け輪⑩及び試料台⑬に取付けた試験片を付加ウェイト⑨によつて圧着したのち，直流サーボモータ②を作動して⑩を上へ引き上げ試料間を引き剥すのに要する力を力量計⑥で読みとることからなっている。タックに影響を与える因子として，試料のコンディショニング，圧着荷重，上昇速度，雰囲気温度があり，試験方式としてブリブREG 同士を接着するかブリブREG と金属板あるいはフィルムなどとの間を接着するかの別，線接着とするか面接着とするかの別がある。

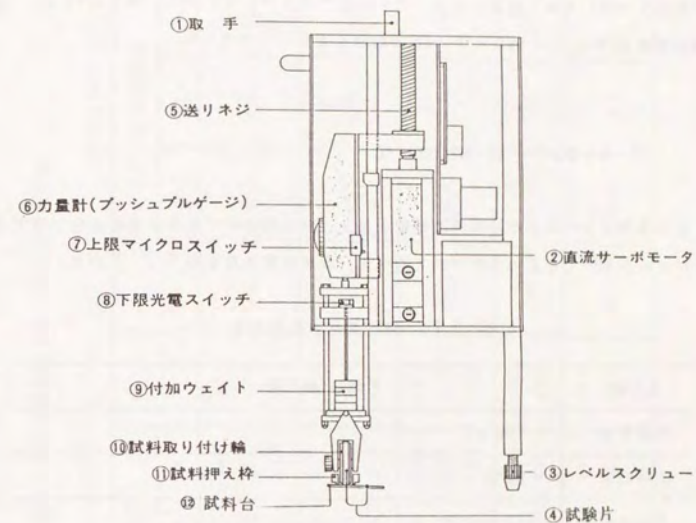


図 5-11 タックテスターの機構

5.4.2 タックテスター法の試験条件の検討

タックテスターをブリブレグのタック試験に適用するためには測定条件とタック値の関係を把握しておく必要があり、“トレカ”ブリブレグP305，厚さ0.15 mm，繊維含有率65%wt（P305-15-65と表記）を用いて調査した。

5.4.2.1 経時変化

試料準備後どの程度の時間内に測定するか，試料保管時に表面の剝離紙をつけたままがよいか剥いでもよいかについて調べた。なお試験条件を表5-7に示す。

表 5-7 経時変化の試験条件

方 法	片面 - 線圧着
圧着荷重	500 gf
圧着時間	30 秒
下降速度	30 mm/分
上昇速度	10 mm/分
試 料	剝離紙を剥いだ状態（無）及び剝離紙をつけたまま（有）
温 度	23℃±2℃

結果を図5-12及び表5-8に示す。

- タック値は，試料の放置と共に低下する。
- ブリブレグに剝離紙をつけたまま放置し，試験の直前に剥がすほうがタック値の低下は少ない。
- 剝離紙を剥がしてただちに試験するのと，剥がしてから1～2時間放置して試験するのとでは，タック値に差があるが，バラツキや再現性は放置の有無には関係ない。

表 5-8 剝離紙を剥いでからの放置のタック値に対する影響

表中はタック値(gf)

試 験	試験片	くりかえし測定				\bar{X}	\bar{Y}	個々の測定値の			
		1	2	3	4			Max	Min	R	
直 後	1	431	480	453	464	457	440	480	392	88	
	2	402	456	440	455	438					
	3	392	431	421	419	416					
2時間放置	1	333	330	316	352	333	330	359	298	61	
	2	301	359	303	352	329					
	3	328	298	309	319	314					
直 後	1	398	379	398	388	391	390	419	350	69	
	2	370	419	364	417	393					
	3	382	383	390	350	376					
1時間放置	1	361	330	362	348	353	380	414	330	84	
	2	386	400	414	398	400					
1時間放置	1	441	408	450	432	433	400	450	351	99	
	2	371	378	351	382	371					
	3	392	356	422	408	395					

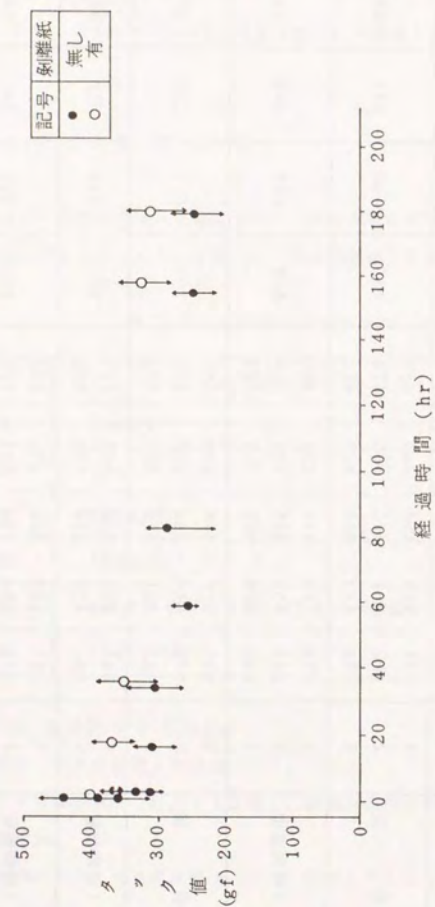


図 5-12 試料の放置及び剥離紙の有無とタック値の関係

5.4.2.2 圧着荷重, 上昇速度の影響

タック値測定に影響の大きいと考えられる圧着荷重と上昇速度について調査した。試験条件を表 5-9 に示す。

表 5-9 圧着荷重, 上昇速度の試験条件

方 法	片面 - 績圧着法
圧着荷重	100, 200, 300, 400, 500 gf
圧着時間	30 秒
下降速度	30 mm/分
上昇速度	5, 10, 15, 20 mm/分
試 料	剥離紙を剥いで 2 時間放置
温 度	23 ± 2 °C

結果を図 5-13 及び表 5-10 に示す。

○ 圧着荷重の大きいほど, 上昇速度の大きいほどタック値は高くなる。

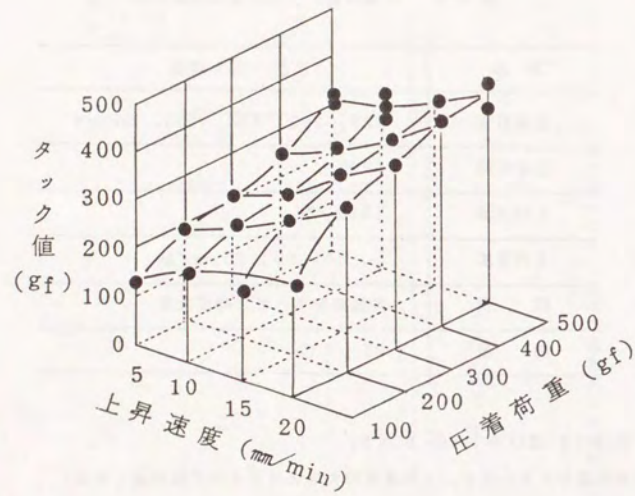


図 5-13 圧着荷重及び上昇速度とタック値の関係

表 5-10 圧着荷重及び上昇速度とタック値の関係

表中はタック値 (gf)

圧着荷重 (gf)	上昇速度 (mm/分)					タック値 (gf)				
	5	10	15	20		100	200	300	400	500
	\bar{X}	\bar{X}	\bar{X}	\bar{X}		130	190	210	250	320 ; 300
	R	R	R	R		24	35	49	49	126 ; 40
						190	240	260	300	330 ; 310 ; 360
						60	68	79	51	61 ; 57 ; 60
						200	300	340	350	390
						80	80	36	44	38
						260	370	400	440	470 ; 410
						44	76	71	40	62 ; 128

5.4.2.3 環境温度の影響

この方式によるタック測定は樹脂の粘着性と樹脂の凝集力の両性質を同時に評価している。従つて温度依存性に対しては図 5-14 に模式的に示す関係が成立すると考えられる。

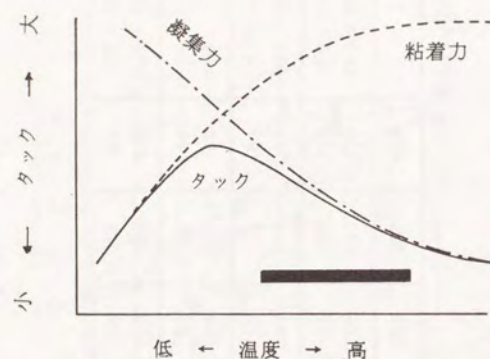


図 5-14 タックの温度依存性模式図

予備的に、3種のプリプレグ (P305-5-55, P3051-17-65, P6035-17-70) について、 $2 \sim 5.5^{\circ}\text{C}$ におけるタック値を求めたところ、圧着してもくつつかず値としては0であつた。

次に7種のプリプレグについて $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, $34 \pm 2^{\circ}\text{C}$ の2条件で、両面法、片面法によるタック値を測定した結果を図 5-15 に示す。温度域は図 5-14 中の ■ に相当し、温度が高くなると官能的なタックは増大するにも拘らずタックテスターによる測定値は低下する。このことは、とりまなおさずタックテスターがタックを評価しているのではなく樹脂の凝集力を評価していることを意味しており、このテスターの応用の限界が分る。

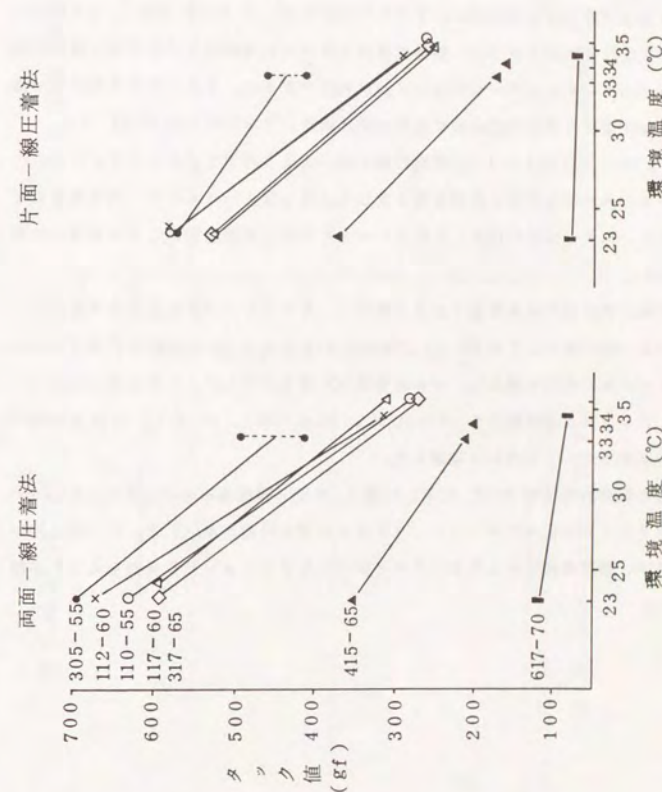


図 5-15 タック値に及ぼす環境温度の影響

5.4.2.4 片面法, 両面法; 線圧着法, 面圧着法の比較

原理的にはどの方法を用いてもよい。方法間の対比を行つて相対的な地位を明らかにした。5.4.2.3 で得られた結果をプロットし直すと、環境温度 23°C , 34°C 共、線圧着法で片面法と両面法には良好な対応がある(図 5-16 参照)。また片面-線圧着法と面圧着法の比較では、接触面積が大きい面圧着法はタックの高い材料に対し力量計がスケールオーバーしてタック値が判定できない。しかしタック値の低い領域では、線圧着法と面圧着法の間に良好な対応関係が見られる(図 5-17)。

5.4.1(3) ビール法によるタック試験の項で述べたようにポリエチレンテレフタレートフィルムが人の手指に似た表面性質を有していると考えられるから、相手材としてステンレス・スチール板の代りにこのフィルムを使用し線圧着法によつて両者の比較を行つた。

面圧着法の場合相手材が金属であると堅くて、プリブレグがかた当りをするため、接触面積を一定に保つことが難しい。手指のやわらかさ及び表面特性を代用するため、相手材にゴム柱の使用を試みた。ゴムは市販の文具の消しゴム(商品名 Rader S-80, シードゴム工業製)を $10 \times 10 \times 20 \text{ mm}$ に切断し、図 5-11 の⑩試料取付け輪に両面接着テープを用いて接着した。

これらの試験結果は表 5-12 に示した通り、片面・線圧着法でのステンレス・スチール板とポリエチレンテレフタレート・フィルムの間には差がないこと。ゴム柱を用いた面圧着法が、線圧着法よりも値のバラツキが小さくクッションの効果のあることが認められた。

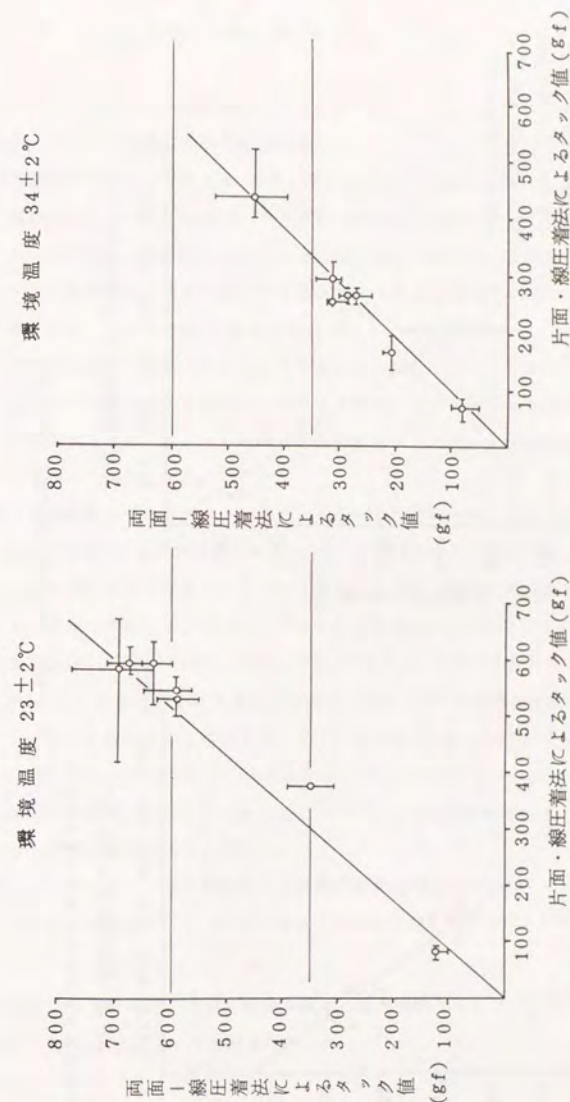


図 5-16 両面法と片面法の比較結果

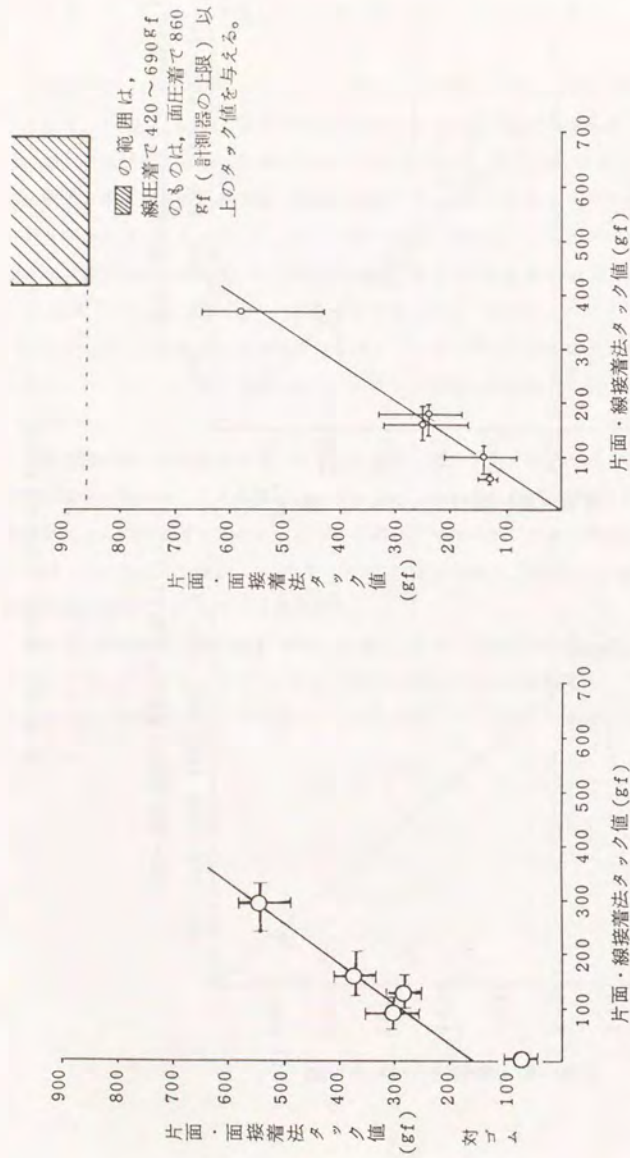


図 5-17 線圧着法と面圧着法の比較結果

5.4.3 試験方法間の比較

ブリブレッグのタック試験方法として官能判定、ラップシエア、ピール、球転及びタックテスターの各方法を取り上げ比較した。

- (1) 官能判定によつて大 (No. 15), 中 (No. 13, 14 及び F2), 小 (No. F1) の 5 種類のブリブレッグについて、ラップシエア、ピール及びタックテスター法によつてタックを測定した結果を表 5-12 及び図 5-18 に示す。官能判定によるタックの序列と他の方法で得られたタック値は同一である (ポリプロピレンフィルムを相手材とするピール法で No. 13 が低く評価されている点を除けば)。このようにいずれの方法によつてもタックを定量化することが可能である。しかし、ラップシエア法はタックの差を大きく評価する傾向にあるし、ピール法 (ポリ塩化ビニルフィルムを相手材とする) 及びゴム柱を用いた面接着タックテスター法はタックの差を小さく評価する傾向にある。
- (2) 官能判定とタックテスター法によるタックの関係を図 5-19 に示す。本図は A から J まで 10 名の判定者が No. 1 から 12 の試料について官能判定し、タックの大きい順に並べたものをタックテスター法のタック値で整理した結果である。判定者 C, D, J はベテランで、ブリブレッグからの成形加工に通曉しているにも拘らず他人と異なる判定をくだしている。共通して No. 10 及び 11 をタックが大としており P305 と P3052 の樹脂組成の差を検知しており、触感の好みや経験を反映しているように思う。この 3 名を外して整理するとタック値 450 gf 以上の領域 (タック大) では 90%, 170 gf 以下 (タック小) では 70% がタックテスター法タック値と官能判定間に一致をみている。しかし 250 ~ 360 gf の中間領域では 30% しか一致しておらず判定の難しいことが分る。
- (3) タックテスター法と球転法の比較結果を表 5-13 に示す。両者間に一定の傾向がなく、球転法はブリブレッグのタック試験には適していないと判断される。

JIS K7071 では、タック試験方法は、参考規格としてタックテスター法の原理に基く一般的な方法として規定された。

表 5-12 各種タック試験方法の比較

 $n = 10$

試験方法 ブリブレグ 番 号			ラツプシエ	ビ ー ル		タ ッ ク テ ス タ ー		
				塩化ビニ リデンフ イルム	ポリプロ ピレンフ イルム	線 接 着 法		面接着法
						対ステン レス	対ポリエ ステルフ イルム	対ゴム
一 方 向 ブ リ ブ レ グ	15	\bar{X}	9,149	394	259	279	266	500
		Max	10,240	432	288	320	310	545
		Min	8,430	360	224	248	235	460
		R	1,810	72	64	72	75	85
		(CV%)	(5.8)	(5.4)	(9.8)	(9.4)	(9.8)	(6.3)
	14	\bar{X}	5,549	202	117	172	155	343
		Max	6,400	216	128	210	202	375
		Min	4,910	192	104	148	116	308
		R	1,490	24	24	62	86	67
		(CV%)	(8.5)	(4.8)	(9.4)	(14.8)	(16.2)	(8.5)
	13	\bar{X}	3,318	177	48	131	122	261
		Max	4,110	200	56	160	145	286
		Min	2,230	160	40	106	97	221
		R	1,880	40	16	54	48	65
		(CV%)	(24.8)	(9.4)	(13.2)	(12.3)	(13.7)	(6.6)
ク ロ ス ブ リ ブ レ グ	F2	\bar{X}	768	179	91	103	94	278
		Max	850	184	104	125	128	325
		Min	530	172	72	85	70	218
		R	320	12	32	40	58	107
		(CV%)	(15.4)	(3.4)	(13.0)	(13.0)	(21.6)	(10.6)
	F1	\bar{X}	283	16	3	測定感度 以下であ り検出で きず	同 左	35
		Max	385	22	4			40
		Min	190	12	3			30
		R	195	10	2			10
		(CV%)	(24.9)	(30.6)	(-)			(11.3)

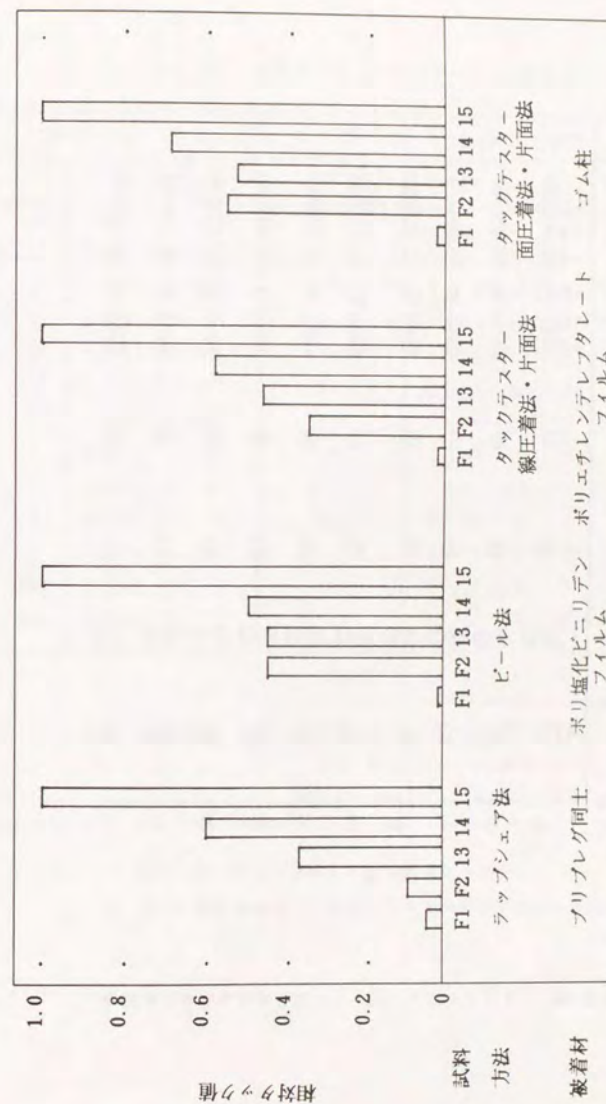


図 5-18 各種タック試験方法の比較

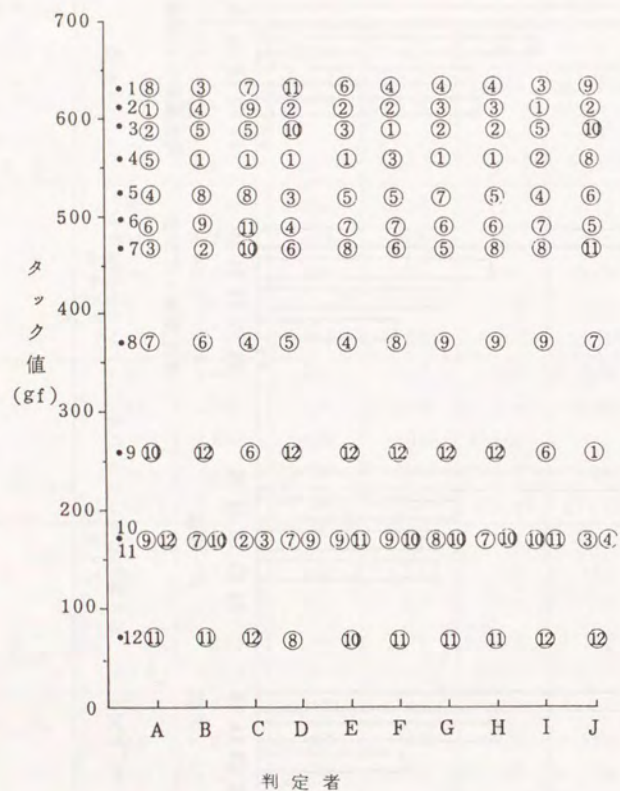


図 5-19 タックテスター法タック値と官能判定の比較結果

表 5-13 球転法とタックテスター法の比較結果

試料		タックテスター タック値 (gf)	限界角度 (°)					
番 号	明 細		円柱のグレード				球のグレード	
			1	2	3	4	1	2
1	P 305-5-55	630	6	8	6	4	6	35
2	P 305-10-55	610	—	44	15	11	26	11
3	P 305-12-60	590	—	42	15	8	11	5
4	P 305-15-60	560	—	—	37	7	54	9
5	P 305-17-60	520	—	44	25	8	24	13
6	P 3611-15-63	490	—	84	22	11	20	9
7	P 3051-17-64	470	—	—	22	13	23	11
9	P 6113-15-70	260	6	5	4	4	8	5
10	P 3052-15-67	170	8	5	5	4	11	5
11	P 3052-17-67	170	6	5	4	4	10	6
12	P 6053-17-70	70	7	6	4	4	8	6
円柱, 球の明細		グレード	1	2	3	4	1	2
		質量 g	27	47	74	173	8	22
		直径 mm	12	16	20	30	12	17
		長さ mm	30	30	30	30	—	—

注) ○ 表中—は, 円柱が移動しなかったことを示す。

○ タック値は線接着・片面法, 対ステンレス・スチールの値

5.5 ブリブレグ試験方法の応用例-ブリブレグの保管寿命の判定への利用

ブリブレグの試験方法の制定の意義のひとつにブリブレグの保管に伴う劣化の判定方法の標準化がある。エポキシ樹脂配合物は低温下にも重合反応が進むためエポキシ樹脂を用いたブリブレグは保管あるいは積層作業中に少しづつ性質が変化する。保管時には変化をできるだけ抑制するため冷凍庫を用いるのが普通であるし、輸送時にも冷凍車又は冷凍コンテナが使用される。複合材料を製造する工程では積層時のタックとドレープ性、硬化時の樹脂流れとゲル化挙動への影響があるので、ブリブレグを冷凍庫から出してからの履歴を温度と時間の積として管理することが行われている。近年面板と桁の一体化構造物の成型が行われ、部品寸法が大きくなると共に、積層工程に時間がかかるようになり、ブリブレグの寿命管理の重要性が大きくなってきている。保管寿命の定義として、積層作業に注目したタックライフ、硬化時の樹脂流れに注目したフローライフ及び積層板の力学的性質の変化の有無に着目したメカニカルライフの3通りがある。

JIS K7071 ブリブレグ試験方法に従ってブリブレグの経時に伴う変質を調査した結果を述べる。実験は 5.2.2 で用いた 177℃硬化型エポキシ樹脂一方向ブリブレグ、低粘度、樹脂含有率 41.1% について行つた。この樹脂系は室温保管時のタックライフが 2 週間である。試料を室温 (25℃)、冷蔵庫内 (5~10℃) 及び冷凍庫内 (-18℃以下) で保管した場合のタック、樹脂流れ、ゲル化時間及び示差走査熱量分析による熱的性質の変化を調査した。

ブリブレグの室温保管に伴うタックの変化は表 5-14 に示す通りであり、2 週間でタックがなくなってしまう。

表 5-14 ブリブレグのタックの経時変化

ブリブレグ P 3060-15 保管条件 25℃								
放置日数(日)	0	3	8	10	15	20	22	27
官能判定	大	大	大	大	中	なし	なし	なし
タックテスター*)								
第1回	180	160	—	210	230	(18日) (290)	420	(25日) (440)
第2回	150	170	180	240	310	410	—	450

*) 片面・線接着法、圧着荷重 500 g_F、圧着時間 30 秒、下降速度 30 mm/分
上昇速度 10 mm/分

官能判定では明らかに 15 日前後でタックが減少することが認められる。しかし、タックテスターでは樹脂の重合の進行に伴う凝集力増大効果が反映され、タック値は経時に伴って大きくなり官能判定と相反する結果となつた。タックテスターの限界であり、ここでは官能判定の結果に従つた。

ブリブレグの保管に伴う樹脂流れの変化は表 5-15 に示す通りである。室温下では 5 週間で樹脂流れが僅かに小さくなるが、冷蔵庫中及び冷凍庫中では変化は認められない。図 5-20 に室温保管時の変化を示す。

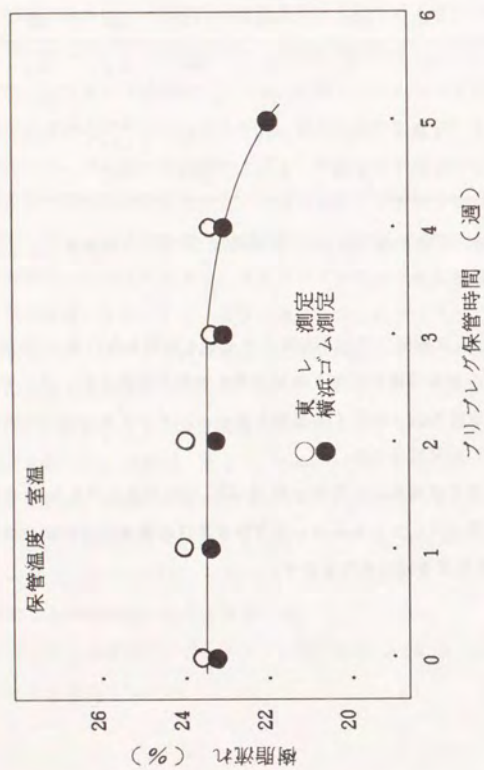


図 5-20 室温保管時の樹脂流れの経時変化

プリブレグの保管に伴うゲル化時間の変化を JIS K 7071 の曳糸性法及びイオングラフィング法によつて調査した結果が伊藤によつて報告されている。結果を表 5-15 に示す。室温下保管の場合ゲル化時間が短くなるが、冷凍庫内で保管すれば 5 週間後にも変化のないこと、冷蔵庫保管はその中間にあることが分る。¹⁸⁾

表 5-15 保管に伴うゲル化時間の経時変化 (伊藤)

保管場所 判定法 保管期間	室温保管 (25℃)		冷蔵庫保管 (5~10℃)		冷凍庫保管 (-18℃以下)	
	曳糸性法	イオングラフィング法	曳糸性法	イオングラフィング法	曳糸性法	イオングラフィング法
製造直後	15'02"	15'00"	—	—	—	—
1 週間	14'07"	14'30"	14'36"	14'00"	14'58"	15'00"
2 週間	13'39"	14'00"	14'22"	15'00"	14'49"	14'30"
3 週間	13'19"	13'00"	14'19"	—	14'44"	13'30"
4 週間	12'36"	12'50"	14'10"	15'20"	14'34"	—
5 週間	12'19"	12'30"	14'11"	14'20"	14'38"	14'50"

本実験の結果から曳糸性法とイオングラフィング法の間によい一致が認められる。

室温保管時の変化の様子を図 5-21 に示す。

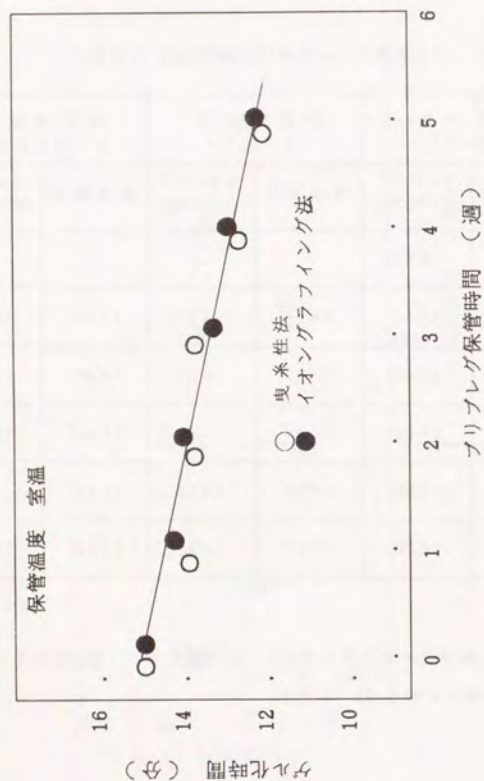


図 5-21 室温保管時のゲル化時間の経時変化 (伊藤)

示差走査熱量分析 (Differential Scanning Calorimetry, DSCと略) は物質の熱の受授を測定する方法であり、プリプレグ樹脂の場合にはガラス転移温度、硬化反応の開始温度、硬化反応に伴う発熱量などを知ることができ、通常等速昇温時の発熱曲線を測定する。本実験の結果の一例と試験条件を図 5-22 に示した。5℃近傍の変曲点が未硬化樹脂のガラス転移温度 T_g である。反応は 120℃附近から開始している。データの整理は発熱ピークに沿って描いた接線と基線の交点の温度 T_i 及び発熱曲線上の 170℃と 270℃を結ぶ直線で囲まれる面積を発熱量のパラメータ H を用い、経時に伴うこれらの性質の変化を調査した。結果を表 5-16 に示す。室温下での経時に伴って T_g が高くなること、 T_i は変化しないこと、 H は低下傾向にあるが変化はそれほど顕著ではないことが分つた。

表 5-16 室温下保管に伴う熱的性質の経時変化

保管期間	T_g (°C)	T_i (°C)	H (相対値)
製造直後	5	187	1.00
1 週間	5	184	1.05
2 週間	5	186	0.96
3 週間	7	186	1.01
4 週間	12	185	0.97
6 週間	12	185	0.91

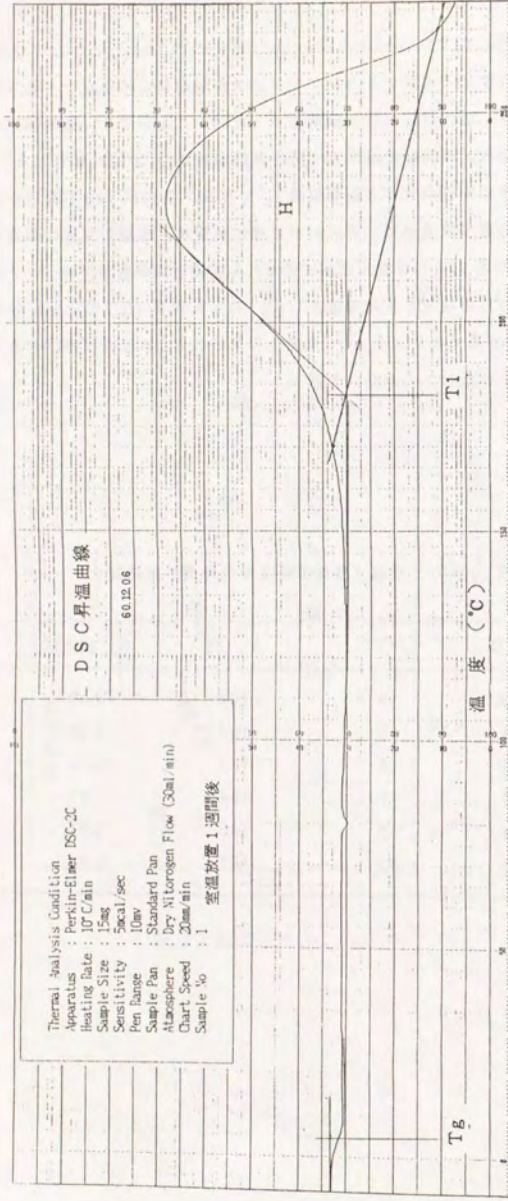


図 5-22 示差走査熱量分析結果の例

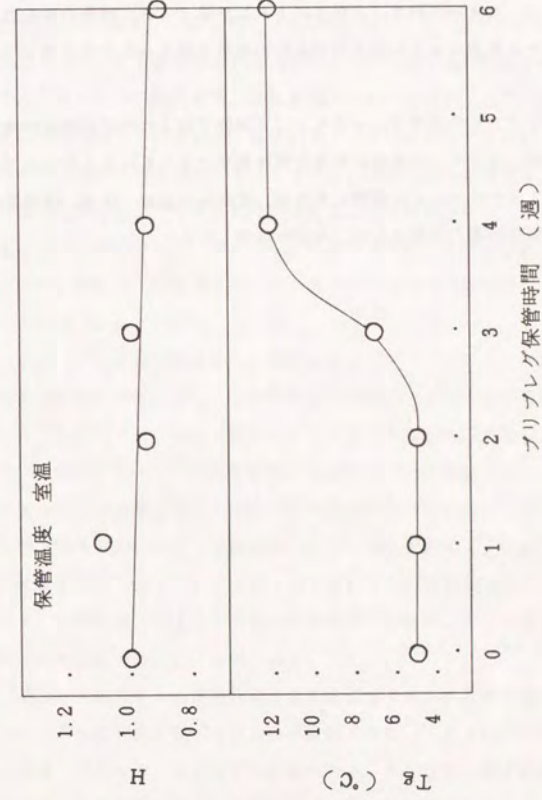


図 5-23 室温保管時のガラス転移温度 T_g 及び発熱量 H の経時変化

- プリプレグの保管寿命の判定について調査した結果次の事項が明らかになった。
- 樹脂の経時に伴う重合の進行は、先ずタックの減少となつて表われガラス転移温度の上昇と対応する。タックの減少は反応の比較的初期段階であり、この状態で樹脂の流動性、反応性は製造直後に比べて余り変化していないことが分る。
 - 更に経時が進むと、本実験の例では室温下に5週間放置すると、樹脂の流動性及び反応性に影響する程度の変化が起り硬化条件の変更を要することを示唆している。
 - プリプレグのタックライフ及びフローライフは本研究で取上げた試験項目中樹脂流れ、ゲル化時間、タック、示差走査熱量分析を組合せることにより判定ができる。メカニカルライフについては樹脂の重合度、硬化時の温度・圧力・時間及び積層板の性質の関係把握の必要があり、今後の課題である。

5.6 お わ り に

本章ではプリプレグの樹脂流れ（樹脂フロー）、ゲルタイム及びタックの試験方法の安定化について検討した。

樹脂流れは、積層したプリプレグの両面に多孔離型フィルムを貼り合せ、更に両面にガラス布を積層し、熱プレス中で加熱・加圧したときに流れ出す樹脂量を硬化前後のプリプレグの質量から求める方法によつて試験する。樹脂流れに影響を及ぼす因子は、プリプレグの積層枚数、多孔離型フィルムの規格、加圧のタイミング、圧力、温度、硬化時間などがあるが、影響の大きいものは熱プレスに挿入してからどの位の時間を経て加圧するかのタイミングである。試験方法を記述する上で抽象的な表現にならざるを得ない。この点は標準試料による交差試験を行つて検査員の手合せをする必要がある。樹脂流れは、プリプレグの樹脂含有率、樹脂の粘度、補強繊維の形態（一方向材と織物材）に影響され、なかでも樹脂含有率は樹脂流れの主要支配因子であることが分つた。

ゲルタイム試験方法として、積層したプリプレグを熱プレスに入れて加圧することにより樹脂分を絞りだし、この樹脂が所定温度でゲル化する時間を曳糸性観察で判定する方法及び2枚のガラス板間にプリプレグ片を挟み、熱板の上で加熱しつつプリプレグを棒でつついて可動性を観察する方法について検討した。これらの方法の問題点は曳糸性あるいは可動性の判定の基準がないところにあり、検査員間の差が生ずる。この方法も交差試験による検査員の手合せを必要とする。樹脂の硬化に伴う電気抵抗の変化を利用したイオングラフィング法はゲル化点の判定をより客観的に行うことができ、条件を選べば上述の方法で求めたゲル化時間とよく一致した結果を与え、ゲルタイムの試験方法として有望である。

タック（粘着性）は積層作業上重要な性質であるにも拘らず適切な試験方法がなく手指による官能判定に頼っているのが現状である。プリプレグ同志あるいはプリプレグと金属、フィルム、ゴムなどを貼り合せ、これを引き剥すに要する力を測定することでタックを定量化化することができる。引き剥し方法によつてタックテスター法、ラップシエア法、ピール法がある。これらの方法では粘着力と凝集力を分離することができず、必ずしもタックのみを表現し得ないところに問題が残る。しかし現在用いられている官能判定を計数化しうる点では一歩前進であり、実績の積み重ねによつて適用範囲を明確化していくことが望まれる。

5.7 今後の課題

プリプレグ試験方法の今後の課題をあげると、部品の大型化、複雑化に伴い成形方法が多様化してきており、それに見合ったプリプレグの開発と試験方法が要望されている。例えば厚い部品を作るために、硬化時に樹脂を流しださない非ブリード法が主流になりつつある。プリプレグに対する要求は、繊維含有率を高くし、しかも単繊維間に樹脂が均一に含浸していることである。この場合、新たに樹脂の含浸の程度を定量する必要があり、水銀充填式体積膨張計(デイトメータ)を応用した試験方法が考案されている²³⁾。また自動積層機の利用に伴いテープ状に切断したプリプレグが必要になつてきた。自動積層機は積層時の位置決めを数値制御式で行つており、プリプレグの幅に高い精度を要求する。プリプレグの幅について、これは新しい試験項目であり、薄くて、やわらかくて、不定形とも云うべき物品の寸法を機械加工品並の精度で測定する技術を開発しなければならない。

近い将来に一方向プリプレグを所定の角度、枚数で積層した成形材料が一般化すると予想される。現在、すでに $0^\circ/90^\circ$ 直交積層プリプレグはスポーツ用品に実用されている。積層角度と枚数を保証するための試験方法が必要になり、超音波法やマイクロ波透過法の適用が考えられる^{24) 25)}。

プリプレグの試験についても、古典的な方法からの脱却の時期に来ており、新しい考え方を導入しなければならないと云っている。

参考文献

- 1) MIL-T-23944 (WEP) Tape, preimpregnated, bias, non woven continuous glass filament reinforced phenolic resin (1964).
- 2) ASTM C613 Resin content of carbon and graphite preprags by solvent extraction (1967, 1980改訂).
- 3) AMS 3894 Graphite fiber tape and sheet, Epoxy resin impregnated for hand lay-up (1972).
- 4) ASTM D3529 Resin solids content of carbon fiber-epoxy prepreg (1976).
- 5) ASTM D3530 Volatiles content of carbon fiber-epoxy prepreg (1976).
- 6) ASTM D3531 Resin flow of carbon fiber-epoxy prepreg (1976).
- 7) ASTM D3532 Gel time of carbon fiber-epoxy prepreg (1976).
- 8) J.F. Carpentar, Assessment of composite starting materials: Physiochemical quality control of prepregs, A1AA 77-476, p. 438-444 (1977).
- 9) J. S. Chen, Chemical fingerprinting of incoming composite materials, Preprint Soc. Manufacturing Engineers, paper EM78-403 (1978).
- 10) C. A. May, D. K. Hadad, C. E. Browing, Physiochemical quality assurance methods for composite matrix resins, Polymer Eng. & Sci., **19**, 545-551 (1979).
- 11) JIS C6487 多層印刷回路用プリプレグ(ガラス布基材エポキシ樹脂) (1980).
- 12) A. C. Loos, G. S. Springer, Curing of epoxy matrix composites, J. Composite Materials, **17**, 135~169 (1983).
- 13) DIN 29971 (Entwurf), Unidirektionalgelege-Prepreg aus Kohlenstoffasern und Epoxidharz Technische Lieferbedingungen (1983).

- 14) MIL-STD-1944, Polymer matrix composites (1985).
- 15) NASA RP1142, NASA/Aircraft industry standard specification for graphite fiber/toughened thermoset resin composite material (1985).
- 16) Boeing CAC, BMS 8-168 Epoxy preimpregnated graphite tapes and woven fabrics-250F(121C) cure (1978).
- 17) プラスチック標準試験方法研究会 炭素繊維複合材料研究委員会, 炭素繊維複合材料研究報告第1報, p. 9~27 (1985).
- 18) 高分子素材センター, 昭和60年度通産省工業技術院委託 新素材の標準化に関する調査研究成果報告書, p. 17~63 (1986).
- 19) 酒谷芳秋, 複合材料の成形加工技術, 第1回次世代産業基盤技術シンポジウム, 金属・複合材料技術, 予稿集, C-2, p. 79-94 (1983).
- 20) JIS Z 0109 粘着テープ・粘着シート用語 (1981).
- 21) JIS Z 0237 粘着テープ・粘着シート試験方法 (1980).
- 22) A. M. Gillanders, S. Kerr, T. J. Martin, Int. J. Adhesion and Adhesives, p. 125~134, (January 1981).
- 23) B. Thorfinnson, I. F. Biermann, Control and measurement of prepreg impregnation for elimination of voids in composite parts, 8th Intern. Conf. SAMPE European Chapter, p. 159 (1987).
- 24) 阿部利彦、栗山 卓、戸袋邦明、超音波によるCFRPの内部観察、日本複合材料学会誌 15, 174 (1989).
- 25) ト部 啓、ミリ波偏波回転法による繊維強化複合材料の繊維配向検出、製品科学研究所報告 第107号 p. 23 (1987).

第6章 炭素繊維及びその複合材料の品質管理制度

6.1 はじめに

航空機は飛行安全、整備性、運用等の見地から、部品からシステムに至る広範囲に渡って高い信頼性と高度の性能機能が求められる。材料についてみると、航空機の運用期間中にその材料に要求される機能を果たすることを保証する必要がある。しかし耐疲労性、耐環境性、耐衝撃性などの性質は部品の設計及び製作に依存するところが多く、材料自身が保証できる範囲には限界がある。材料の性能、機能、寸法や質量などを含む品質が使用者の要求を満足することを保証するためには、その品質が生み出され、確認されてきた活動を体系化し、体系として保証することが行われている。この考え方は米軍規格 MIL-Q-9858A, MIL-Q-5923C, MIL-I-45208A として成文化されており、各国、各団体、各社共この思想に従って品質保証活動を行っている。日本においては防衛庁仕様書 DSP Z9001, Z9002 及び Z9003 が制定されているし、航空機メーカーも同様の社内規則を設けて保証活動に当たっている。複合材料及びその原料に対してもこの制度に合致した品質保証が求められる。

防衛庁仕様書によると化学製品、燃料、コモディティ化している物品は品質保証制度の適用範囲外に置かれている。航空機メーカーもこれにならっている。しかし炭素繊維複合材料は航空機の構造部品に用いられるため、その原料が繊維であり樹脂でありコモディティ化した化学製品であつても、従来から適用されている品質保証体系下に組み入れないわけにはいかない。このようにして複合材料の品質保証方法の研究が開始されたが、材料の新規性のためデータ蓄積に乏しいこと、企業機密及び国家機密に属する事項の多いこと、従来の金属材料とは組成、性質、加工法、検査方法など全てについて全く異つた学術領域に属することなどの理由によつて、当初は供給者、使用者の双方共手探りの状態にあり、共通認識を得るための努力が続けられた。例えばアルミ合金 2024 の組成は Cu 4.5%, Mn 0.6%, Mg 1.5% と精度が 0.1% の桁で管理

されている。一方炭素繊維のCは93～97%にあつても強度特性を一定に保つことができるし、樹脂についてもC, H, N, Oのような主要元素が1～2%変動しても、また不純物として含有される金属元素が0.1%の桁で変動しても力学的、熱的、電気的性質はほぼ一定に保たれる。このように化学製品は元素組成と物理的性質の間に金属ほどの厳密な関係のないところが特徴であり、化学に従事する者の常識となつている。しかし金属材料の上に構築された機械工学に従事する者にとっては同じことが、樹脂とは曖昧なものであり胡散臭いものと受けとられ易く、従つて原料の受入れから加工工程の全てを金属材料以上にシビアに管理しないと品質が保証できないと云うことになる。品質保証の出発点は先ずこのような学際領域での彼我の理解を深め、なにを評価パラメータに取り上げるかというところから議論が始まつた。

もうひとつの問題点は、敗戦後日本に導入された品質管理の概念がTQCとして発展する過程で、生産者が製品を経済的に作り出すことに重点が置かれるようになり、繊維や樹脂はこのような観点での品質管理制度が適用されてきた。航空機、原子力、舟艇などは事故発生時の社会的影響が甚大であり、繊維分野での品質保証・品質管理とは考え方をやや異にしている。歴史があるだけに両者間の調和は難問である。

品質保証は製造者の全ての機能に関係し、生産、販売、研究、検査、購買、物流、管理など関連する組織が有機的に夫々の担当部分の役割を担つていかなければならない。筆者は品質保証体制の整備に関し次の事項を担当した。

- (1) 品質保証・品質管理上の要求を複合材料に適用するための解釈
- (2) 品質関連事項の体系化と成文化。既存社内規則との整合。
- (3) 品質保証・品質管理体系の官及び航空機メーカーによる承認取得
- (4) 材料の認定取得のための技術試験の推進

その結果として炭素繊維関連材料の品質管理体制を確立し、航空機、宇宙機器用途への実用を可能にした。炭素繊維“トレカ”T300はBoeing 737-300, 757, 767, Airbus A300-600, A310をはじめ内外で広く使用されている。炭素繊維織物“トレカ”クロス及び“トレカ”プリプレグは国産品化に成功し、それまではアメリカ製品を使用していたBoeing 767への採用をはじめとして練習用戦闘機T-4, 航空機エンジンV2500などに採用されるに至つた。

6.2 炭素繊維関連材料への適用標準

品質保証体系は開発要素の大小及び対象とする物品の規模並に複雑性によつて適用の程度が異なる。防衛庁仕様書を例にとると適用の程度には、次の3水準がある。

DSP Z9001 品質保証共通仕様書

DSP Z9002 品質管理共通仕様書

DSP Z9003 検査制度共通仕様書

これらの関係は次のように表わすことができる。

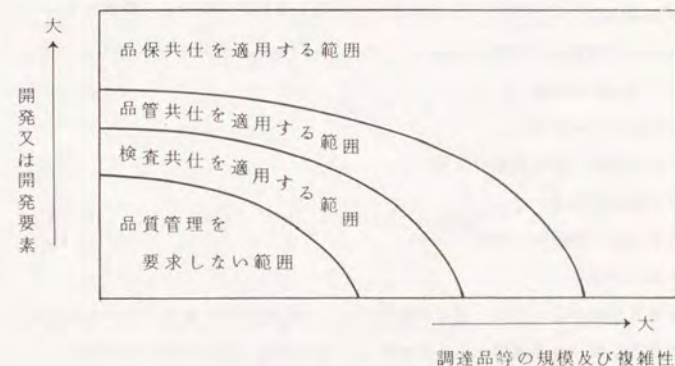


図 6-1 品質管理仕様書の適用範囲 (DSP Z9001 解説)

CFRP及びその原料に対しては、DSP Z9002 品質管理共通仕様書が適用され、やや厳しいと感ずるが、実用の実績が乏しいこと及び部品に要求される品質が高度であるためと考えられる。米国航空局の指導方針も同様に品質管理共通仕様書級の適用を要求している。DSP Z9002 で要求される品質管理上の項目を示すと次の通りである。

○ 品質管理体系の設定と維持

- 品質管理手順書
- 品質管理記録
- 検査等の手順
- 図面、技術要求事項、契約要求事項の管理
- 測定器、試験装置
- 外注品の管理
- 材料、物品の管理
- 工程中の検査
- 特殊工程
- 完成品の検査
- 抜取検査
- 物品の取扱い・保管・出荷
- 不具合品の処理
- 検査状態の表示
- 技術審査・技術試験の管理
- 官給品の管理
- 貸付品・寄託品の管理
- 是正措置

品質管理制度の点からは、複合材料についても金属材料の場合と同一であるが、材料に固有の性質は当然考慮する必要がある。CFRPについて留意点をあげると、

- (1) 半硬化状態の樹脂をプリプレグの原料とするため、経時に伴っていくつかの性質が変化する。プリプレグの保管、成形加工時の温度-時間管理を厳密に行う必要がある。
- (2) プリプレグの積層設計は、複合材料の性能に直接関係する。積層工程は一部では自動積層機が導入されているものの、まだ手作業が多く、作業者の教育訓練による技能水準の維持が重要である。
- (3) 成形品の性質は硬化条件に依存する。硬化条件は昇温プロフィールを設定し一定温度になつたところで圧力を加えるようにしているが、樹脂の流動性と加圧のタイミングにはオートクレープ内の温度むらや成形のパツチ毎の差が微妙に影響する。

(4) CFRPの特徴として、性能の異方性、脆性、引張・圧縮に比べての剪断特性のアンバランス、有機系マトリクスのもつ環境効果の大きい点などがあるが、これらがクーボンの試験、構造要素や部品の試験を難しくしている。CFRP独自の試験方法、判断基準がまだ確立していないので、試験結果の意味の解釈が難しい。

(5) 複合材料の初期欠陥は金属より大きいのが、繰り返し荷重下の損傷の成長過程は緩やかであり、金属より大きな損傷寸法が許容されるといわれる。他方、複合材料の欠陥は多様かつ不定で、NDIによる検出が困難な上、どの程度までが許容されるかを規定するのも難しい。

このような事情から各段階の試験で証明された量産品の仕様を決定すると、設計も製作方法も材料の検査方法も一切変更しないことによつて品質を保証するという考え方がとられる。

6.3 炭素繊維プリプレグについての実施例⁹⁾

6.3.1 “トレカ”プリプレグ品質管理体系

DSP Z9002に要求される品質管理上の項目を満足するため“トレカ”プリプレグの品質に関する事項を社内規則として体系化し成文化した。

炭素繊維、織物、プリプレグ、CFRPなどの全ての“トレカ”製品に対する品質管理の方針は全社規模の社内規則である規程G100-236「トレカ製品の品質管理について」として制定し、プリプレグへの適用は所管工場の規則滋G103「トレカプリプレグ品質管理規則」として制定した。品質管理の実施の手順は、図6-2に示す基準、標準として制定した。以下にその詳細について述べる。

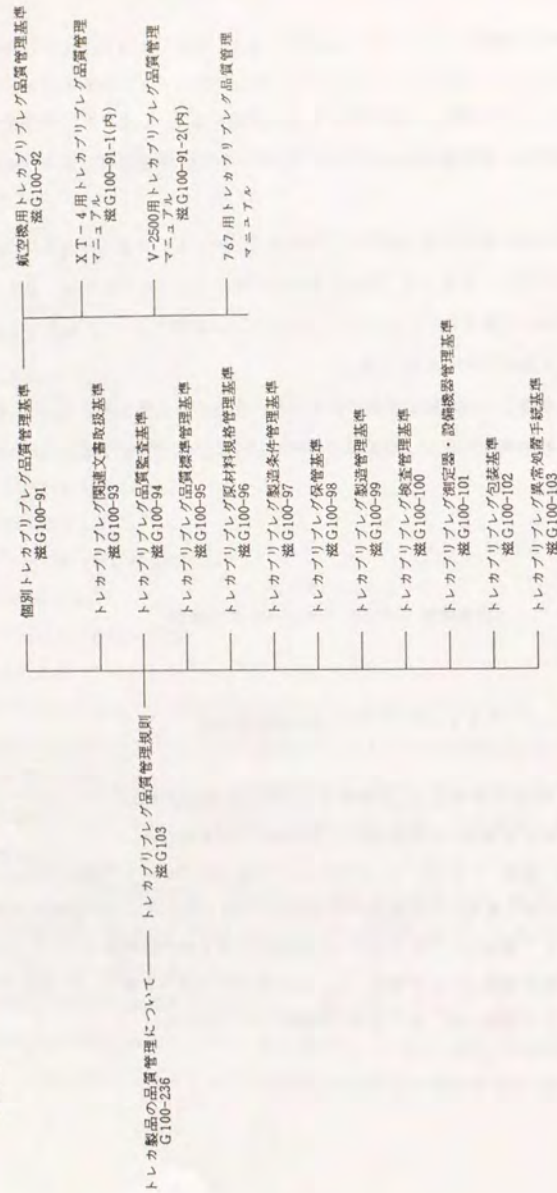


図 6-2 “トレカ”プリプレグ品質管理社内規則体系

6.3.2 プリプレグの品質目標

CFRPに求められる品質目標が決まると、成型加工方法を考慮してプリプレグの品質目標を決定することができる。プリプレグの品質目標として規定すべき項目をあげると、

(1) 均一性：強化繊維の配列の乱れ、樹脂含浸の不良部分、異物の混入など成型品の欠陥の原因の許容限界。

(2) 物理的性質：プリプレグの幅、厚さ、長さ、繊維含有率など成型品の寸法、質量、繊維含有率に直接関係する特性。

(3) 化学的性質：プリプレグ樹脂の組成、重合度、分子量分布、反応性、樹脂に含まれる水分や揮発分など硬化反応及び硬化樹脂の物性に影響を及ぼす特性。

(4) 加工性：プリプレグの積層作業及び硬化温度や加圧のタイミングなど成型加工作業の安定性についてのパラメータとして、タック（粘着性）、ドレープ（柔軟性）、樹脂流れ、樹脂のゲル化時間、樹脂粘度の温度・時間依存性あるいはこれらを総合して判定したプリプレグの可使用寿命などの特性。

(5) 機械的性質：強化繊維及びマトリクス樹脂に依存するところが大きい。CFRPの繊維含有率、ボイド含有率、内部欠陥、繊維と樹脂の接着力にも依存する。通常は一方積層板の引張、圧縮、せん断、曲げ特性を規定するが、樹脂の性質に関する温度、水分、油、太陽光、火焰などの環境因子依存性を要求することもある。実用特性に近いものとして交差積層板試験片を用いて孔又は切り欠きがある場合の強度特性をみるとか、面圧特性、耐衝撃性を調べるのが求められる場合もある。

ここにあげた品質目標は、プリプレグのカスタマから「材料規格」あるいは「材料仕様書」として開示されるのが一般である。製造者側は、生産実績、設備能力、経済性等を考慮して品質目標を具体的に表現した品質標準を設定する。社内規則滋G100-95トレカ品質標準管理基準書は、この品質目標の設定、成文化、改廃、維持、配布に関する規則を定めたものであり、品質標準は「品質標準書」として発行するように定めた。

6.3.3 原料の管理

原料の品質はプリプレグの品質に直接関係するため、原料の管理はプリプレグの品質管理上重要な意味を持つている。主要な原料は炭素繊維又はその織物、樹脂、硬化剤、触媒である。これらの原料の決定に際しては、その品質だけでなく、品質を作りだした背景となる原料製造者の品質管理能力を考慮して選定するようにした。品質と価格の点からある原料を選んだとして、粗原料の品質がバラついたり、製造設備が一定していなかつたり、製造条件あるいは検査条件が変動するのでは、たまたまそのバッチの原料が目標とする品質になつたにすぎず、品質の安定性についての保証はないに等しい。むしろある瞬間の品質を見るよりも、製造者の品質に対する考え方を知ることのほうが原料決定上意味のある場合が多い。プリプレグの品質は手間と時間をかけて決定されるものゆえ、一旦原料を選定すると、以降特殊な事情のない限り変更しないし、製造方法・条件についても変更しないことを要求することを決定した。これらの点を確実にするため社内規則第100-96 プリプレグ原材料規格管理基準書に基づいて「原材料規格書」を制定すると同時に、原料製造者との間に「原材料納入仕様書」を取り交し品管上の要求を伝達することを制度化した。

6.3.4 製造の管理

プリプレグの製造は、金属材料を加工して部品を作るとかプリプレグからCFRPを作る工程に比べると手作業の要素が少なく、製造装置に依存する部分が多い。従つて製造の管理を行うためには製造設備の管理と製造工程の管理の両方を行う必要がある。

(1) 製造設備の管理

プリプレグの製造設備としては調合樹脂を作るための設備、調合樹脂を剝離紙上に薄膜状に塗布する設備、炭素繊維に樹脂を転写・含浸する設備がある。この他に建屋並に調合樹脂、樹脂フィルム、プリプレグ製品の保管のための低温倉庫が必要である。先に述べた通りエポキシ樹脂は硬化剤又は触媒と混合すると室温においてすら徐々に反応するため、半硬化状態を一定に保つためには各工程の温度を一定に

管理することが必須である。最近の加工設備は全て電子機器を用いた自動制御を備え、温度の管理は制御機器の精度の管理に等しいと考えて間違いはない。従つて設備の精度管理は、定められた周期で検出器、制御機器、記録計などが正しく作動していることを検査し、確認することになる。また、日常の生産行為の中で製品の品質を監視することにより、逆に設備の異常を早期発見することもある。設備の点検、修理などによつてなにか変更することが、予測外の効果を発して製品の品質に反映されないとも限らないので、設備に手を加えた場合には必ず記録に残し、製造再開時には記録を参照し問題のないことを充分確認することが行われる。また、プロセスや設備の大幅な変更、改造はカスタマの再認定の対象になり、事前に承認を取得することが必要である。

作業室、冷蔵庫、冷凍庫の温度管理についても同様で、とくに製品は長期保管することがあるため温度記録を残すなどして品質の安定性の証拠資料としている。

温度、時間、圧力、質量などの計測機器の精度を維持するために、機器の検定制度をとっている。検定用標準器は、計量研究所、電総研など国立研究所及びこれらと連携する機関によつて精度を保証することになつており、標準器類の管理も重要な項目のひとつである。これらの手順は、社内規則第100-101トレカプリプレグ測定器・設備機器管理基準書として制定し、設備の保全に関する細則をつくり、実施記録を採るようにした。

(2) 製造工程の管理

物品の製造は、いくら設備が自動化されたとはいえ、作業者が所定の設備を用い、定められた条件下に原料を加工することから成つてゐるため、作業に従事する人に「なにをするか」、「なにが大切か」を理解してもらうことが重要である。「なにをするか」という点については、作業内容を明示した作業指導書をもつて伝達する。「なにが大切か」という点については、ひとえに品質に対する認識の涵養にあり、OJTを通じての教育訓練、必要であれば資格認定制度を採用し、技能レベルと知識レベルを一定に保つ体制をつくりあげた。

作業指導書としては、各工程毎に管理すべきパラメータを摘出し、管理範囲を明示した「製造条件書」を用いる。原料の規定、樹脂配合の明細、用いる設備、加工条件など直接の加工工程に関する事項、配合樹脂や樹脂フィルムの保管方法・可使用時間など製造工程に関する事項を網羅した。製造条件書は、品種毎に作成される

ため、製造工程一般について定めた「作業標準書」を補完的に用いる。作業標準書の中には、作業の手順、機器の運転、識別方法、作業場の清浄管理—ブリブレグ製造建屋内での防塵衣・防塵靴の着用、喫煙や喫飯の禁止、清掃方法—などを規定し、作業者の教育訓練用テキストにも用いるようにした。

ブリブレグの品質は、抜取検査によつて品質標準に対する合否を判定するが、抜取検査であるため製品全てが品質標準に合格していると云うのは難しい。ブリブレグのような連続生産品で、しかも装置産業的な要素のある物品については、検査は品質の確認のために行われ、品質の維持はあくまでも製造の管理で達成される。設備の精度が確保されていることを前提とすれば、製造工程が規定通り運営されたという証拠がすなわち品質の証拠である。従つて工程管理上の主要項目の観察結果は、作業が正しく行われたことの唯一の証拠になるので、全て「工程記録」として記録にとどめ必要な期間保存している。設備の計装化が進んでいるため日記記録計が多用されるが、クリール部分での糸切れや毛羽の状態、製品の外観品位など作業者に観察させ記録させるようにした。

6.3.5 検査の管理

ブリブレグの場合原材料の受入検査、調合樹脂及び樹脂フィルムについての工程中間品検査、ブリブレグ製品の製品検査を行う。製品検査は出荷検査でもあり、ときとしてカスタマ検査員立合いのもとに実施し、源泉検査方式をとることがある。

検査の実施に当つては滋G100-100トレカブリブレグ検査管理基準書に基づいて「検査標準書」を制定し、検査の一般事項を規定した。この中で検査の手順、合否判定の基準、記録様式、製造部署及び販売部署への連絡方法、検査員の教育訓練と認定手順、検査印、検査状態の識別方法など実務上の細部を記述した。検査の方法に関しては検査標準書でカバーされる部分もあるし、カスタマの材料仕様書に固有のものもあり、通常プロジェクト毎にマニュアルを作成し、サンプリング、試験方法、合否判定の基礎となる品質標準及びカスタマの要求値、報告書・記録・帳票の様式、源泉検査申請手順などを1冊にまとめてミスのないようにした。例えば滋G100-91-1(内)XT4用トレカブリブレグ品質管理マニュアルはこれに相当する。

試験方法は、検査の最も重要な部分であり、方法の妥当性が検証されていなければならない。ISOやASTMの制定においては、試験方法の精度を確認するためのラウンドロビン試験の実施が義務づけられている。JISも類似の考え方を採っており、このような国家又は国際標準類を使用することが望ましい。

測定器・試験設備の精度管理は、製造設備の場合と同様に重要であり、国家規格と連携した管理が求められる。例えばCFRPの機械性質測定用の材料試験器のロードセルは、日本海事協会の検定を毎年受検しているし、天秤、温度計、恒温槽、プレス、ノギス、マイクロメータなどの精度は社内工務関係部門による検定を実施している。なお、試験・検査のために次に示す機器、設備を導入し整備した。

- (1) 試験片の作製 空調・防塵したブリブレグ積層室、硬化のためのオートクレーブ・熱プレス、試験片切削加工のためのダイヤモンドカッター・フライス盤・テンシルカッター・サンドブラスターなど
- (2) 化学的性質試験 赤外分光光度計(日立製作所)、示差走査熱量計(Perkin Elmer社)
- (3) 機械的性質試験 10t及び50t材料試験器(Instron社)、疲労試験器(MTS社)
- (4) 耐環境性試験 恒温・恒湿槽
- (5) 非破壊試験 超音波探傷器(キャノン社)

この他に化学分析を専門とする東レ・リサーチセンター(弊に分析依頼する項目としてゲルパーミエーションクロマトグラフィー及び液体クロマトグラフィー(Waters社)、社内研究機関の保有する設備としてアコウスティック・エミッション(Dunegan社)、貫通衝撃試験機(Effective Technology社)の利用なども行い、多岐にわたる試験検査を行っている。

6.3.6 包装、保管、輸送の管理

ブリブレグ製品は品質劣化を防止するため低温下(-18℃以下)に保管し、輸送する。ところが使用するためには低温から室温に戻さなくてはならないし、このとき大気中の湿気が梱包の表面に結露するため、外装は防水性能のあるプラスチックフィルム

ムで包装しブリブregが吸水しないようにしなければならない。この外輸送時の荷ぐずれの防止や搬送機械で扱い易い形状をとる必要があり、専門家の知識を入れて包装仕様を決定した。保管及び輸送は、冷凍産業の発達に伴いたいして難しい課題ではなくっており、冷凍倉庫、冷凍車輛が利用できる。これらの設備は厚生省の冷凍食品の保管、輸送に関する政令、指導に合格するように設計されており、ブリブreg製品に対してもそつくりそのまま活用するようにした。

6.3.7 不具合品の管理

製造中に発見された不具合や検査によつて不合格と判定された物品は、検査担当課の指示により使用禁止の識別のためのタグ又は捺印を行い、正常品との混合を避けるため保管場所を区別する。このような不具合品を次工程で使用してよいか、カスタマに出荷してよいか、発生原因はなにか、再発防止策をどのようにするかについての手順を取り決めた。滋G100-103トレカブリブreg異常処置手続基準書には、不具合発生時の連絡ルート、指示系統、不具合物品の表識と隔離、物品の処分方法に関する検討委員会の構成と権限、原因究明と再発防止策の立案と実施責任者、関係する技術文書類の改訂、使用する書式など規定した。

重要なことは、不具合品の再発の防止であり、この点は品管、検査、生産、技術、必要とあれば原料メーカ、研究、販売まで参加し、原因の解明と二重、三重の防止策を作りあげる必要がある。幸いこのような根幹にかかわる事故は、今日まで生産段階の製品では発生しておらず、異常処置手続は机上研究に止っている。

6.3.8 品質管理体制の維持

以上述べた品質管理上の業務は、社内規則に従いラインを通じて指示されるが、制度上の欠陥が無いわけではないし、机上の空論で実務運営上きわめて実行の難しいものもある。また、うつかりして忘れていたとか、独自の判断におちいつていることもある。品質管理体制の運用状況を調査し、是正するために、社内品質監査委員会をも

うけ定期的なチェックを実施している。この外に官、カスタマーの監査も行われ、つねに品管要求事項を正しく守り、これを通じて製品の品質安定化につとめている。

文書が多くなり、設備の精度管理にコストがかかるが、この制度の導入によつて不良品が減少し、苦情が少なくなり、総合的には製造原価の低減にも貢献していると考ええる。炭素繊維ブリブregはまだ実用経験がそれほど多くないので、なにか不具合が起つた場合ブリブregに原因するのか成型加工に由来するかの判断が下しにくい。しかし、ここに述べた多くの品質証拠によつて原因を明らかにできると共に、目標とする品質の妥当性の判断にも活用することができ、今後の技術発展上からは望ましいことである。

6. 4 品質管理制度に関する研究の成果

本章では炭素繊維及びその複合材料の品質保証体系についてプリプレグの品質管理を例に取り上げて述べた。本章で行った研究の成果をまとめると次の通りである。

- (1) 航空機の品質保証に用いられている制度を複合材料に適用するための解釈を行い、製造者、使用者及び監督官庁の共通の理解を得た。
- (2) 社内の品質関連事項の体系化と成文化を行い社内規則としてオーソライズした。またこの制度を実務的に運用した。
- (3) この品質管理制度は官及び航空機メーカーの審査を受け承認を取得した。
- (4) 炭素繊維、織物及びプリプレグの技術試験を実施し製品の認定を取得した。
“トレカ”糸は Boeing, Rolls-Royce, British Aerospace など。
“トレカ”織物は Boeing, 三菱電機 など。
“トレカ”プリプレグは Boeing, 三菱電機, 川崎重工業, 富士重工業, 石川島播磨重工業 など。
- (5) 今後の展望として航空宇宙産業の他に原子力, 車輛, 医療機器産業など体系的な品質保証を必要とする分野への材料提供の可能性を開いた。

参 考 文 献

1. 米軍規格
MIL-Q-9858A Quality program requirement (1953, 1963改訂).
MIL-Q-5923C Quality control requirements, General (1950, 1961改訂)
MIL-I-45208A Inspection system requirements (1960, 1963改訂).
2. 防衛庁仕様書及び解説 (1982)
DSP Z9001 品質保証共通仕様書
DSP Z9002 品質管理共通仕様書
DSP Z9003 検査制度共通仕様書
3. 防衛庁調達実施本部編, “航空機等検査官ハンドブック”, p.107 ~ 116 防衛庁調達実施本部 (1983).
4. 信頼性管理便覧編集委員会編, “品質保証のための信頼性管理便覧”日本規格協会 (1985).
5. 新版品質管理便覧編集委員会編 “新版品質管理便覧”日本規格協会 (1985).
6. W. G. Cook, A. G. Downhill, Quality control of carbon fibre materials, “Carbon fibres in engineering” M. Langley ed., chapter 7, p. 223-242, McGraw-Hill (1973).
7. R. A. Weinberger, A. R. Smoroff, B. L. Riley, US Navy certificate of composite wing for the F18 and advanced Harrier aircraft, AIAA77-466, p. 396-407 (1977).
8. 則竹佑治, 新井裕, 山内文彦, 荒田昇, 豊平重孝, 香田忠男, 最上慶治, 阿部豊, 炭素系複合構造実機用供試体評価試験, CFRPの航空機構造への適用, 防衛技術 2 <2> 16-44 (1981).
9. 松井醇一, 炭素繊維プリプレグの品質管理手法について, 第22回飛行機シンポジウム講演集 1C2 p. 114-117 (1984).

航空機や原子力機器のような機器、設備はそれを使用しようとした場合、いつも完全にその性能を発揮する必要がある、システムとしての信頼性が要求される。本研究で取り上げた炭素繊維及びその複合材料とシステムの信頼性の関係は、次のように考えられる。

- (1) 材料に存在する不良及び欠陥の種類、程度、存在量を把握し一定範囲内におさめることによつて、機器やシステムの故障発生確率を要求値以下に保たなければならない。即ち品質管理体制の整備による品質保証の実施が要求される。
- (2) 材料の性質を承知し企画、設計、及び製作時にそれを充分配慮しなければならない。即ち無知とか無理に原因する故障の排除に務めることが要求される。そのためには評価試験項目の設定と試験方法の標準化が前提となり、材料データベースの構築が重要である。
- (3) 機器やシステムの使用者は使用説明書に記載された条件下に使用する以外に、思いもかけない環境下での運用を余儀なくされることがある。このような場合を想定して材料の寿命を予測することが事故の防止及び保全上重要である。CFRPの場合マトリクスが樹脂であるため金属とは耐環境性に差があり、多様な条件下での性能劣化のデータが求められる。また亀裂・層間剥離の進展に関する知見の集積は益々重要になりつつある。

このように信頼性に対する要求の高まる中でCFRP製部品は、軽量、高強度、高剛性、機能性を生かした分野での応用が進んできた。用途の展開を支えるためには、システムとしての信頼性の中で材料が分担すべき事項を処理することが必須であり、本研究では、次の3テーマを取り上げ、6章にまとめた。

テーマ1 - CFRPの力学的性質を支配する素材要因の研究(第1及び2章)

テーマ2 - CFRP、炭素繊維及びプリプレグの試験方法の研究及び標準化
(第3、4及び5章)

テーマ3 - 炭素繊維関連材料の品質保証体系に関する研究(第6章)

機械材料としてのCFRPは、金属と比較すると有機質と無機質、不均質と均質、異方性と等方性のような組成及び微細構造の点、並に機械的、物理的、化学的性質において異なっている。また機械部品の製作についてみると、金属の場合は与えられた材料を用いて設計し製作するのに対し、CFRPは材料の設計が必須であり、素材及び積層構成の選択が構造の設計と同じ位部品の性質とコストに影響する。第1章では引張強さ及び引張弾性率の異なる炭素繊維から作製したCFRPの繊維軸(0°)方向及び直角(90°)方向の引張、圧縮及びせん断弾性率・強さを測定することにより、CFRPの性質に対する強化繊維の寄与を明らかにした。すなわち、CFRPの 0° 引張弾性率、 0° 圧縮弾性率及び 0° 引張強さは、炭素繊維の引張弾性率及び引張強さに支配され、複合則によつて概ね説明することができる。 0° 圧縮強さ、 0° 層間せん断強さ、面内せん断弾性率・強さ、 90° 引張弾性率・強さ及び 90° 圧縮弾性率・強さは、炭素繊維の引張性質とは直接の関係はなく、樹脂及び界面の性質が支配的である。これらの性質は、炭素繊維の引張弾性率が高くなると低下する傾向にあるが、これは繊維製造時の熱処理温度に関係し、熱処理温度が高くなつて繊維そのものの圧縮強さ及び界面の接着強さが低下したことによる。この点は第1章5節において述べた通り別途実施した炭素繊維の表面処理とCFRPの機械的性質の研究の結果などから裏付けられている。

CFRP製部品を大気中で長期使用する際、水分、温度、太陽光などの環境条件がマトリクス樹脂に及ぼす影響を無視することはできない。なかでも問題になるのは、吸湿によつてエポキシ樹脂が可塑化し、耐熱性が低下するため、高温下の圧縮強さが低くなり、思つたほどの軽量化効果が発揮されないところにある。第2章においては、CFRPの吸湿挙動、吸湿による耐熱性の低下及び屋外暴露による劣化挙動について実験した。CFRPの吸湿は、水の拡散が律速であり、Fickの拡散方程式によつて整理できる。また拡速定数は、雰囲気温度が高くなると大きくなり、温度依存性はArrheniusの式が成立する。しかし 120°C における脱着の拡散定数は、Arrhenius

式から予測される値より一桁大きく、水の状態が関係することを示唆している。吸湿による耐熱性の低下は、示差走査熱量分析法によるガラス転移温度の変化として検知できる。エポキシ樹脂の種類を変えた CFRP 試料についての測定から、吸湿及び吸湿に伴う耐熱性の低下挙動が樹脂の種類に固有であることを明らかにした。

次に屋外暴露試験は、マトリクス樹脂の種類及び塗装の有無について実施した。別途ウェザオメータによる促進暴露試験を行い、屋外暴露との比較を行った。エポキシ樹脂は種類が多いため、一概に云うわけにはいかないが、本研究で使用した航空機など機械部品用の 180℃ 硬化型エポキシ樹脂は光化学的酸化をうけ易く、約 3 ヶ月の屋外暴露によつて劣化し、粉末化して剥落し始める。9 ヶ月経過すると表面の樹脂層は、ほとんどなくなり、炭素繊維が露出して手指で触れると繊維が離脱するに至り、実用に耐えなくなる。しかし強度的には、 $\pm 45^\circ$ 材の室温下の引張弾性率、強さ共初期値に比べて低下しない。樹脂の劣化は、ウレタン塗料の塗装により防止でき、5 年間暴露しても外観の変化はなく、勿論強度的な劣化も起らない。このように塗装によつて CFRP の長期的屋外での使用時の耐久性が保証できることを明らかにした。ただし塗装をしても CFRP は吸湿するため、耐熱性の低下を防止することはできない。

このような複合材料を構成する素材にたちかえつた研究が、CFRP の品質の向上及び安定化のための管理項目の設定に重要である。

試験方法の制定と標準化は、データベースの基礎であるばかりでなく、品質保証の要目のひとつであつて、試験方法の整備状況がその材料の成熟の程度を表していると言ふことができる。炭素繊維関連材料については、米国が先行しており、日本、ドイツ、フランス、イギリスなどがそれを追う状況下にある。第 3 章から第 5 章においては、日本工業標準の制定のための調査研究を軸にして実施した CFRP、炭素繊維及びプリプレグの試験方法に関する研究の結果を述べた。

第 3 章では CFRP の試験方法として、圧縮特性及び繊維含有率の試験方法を取り上げた。一方向 CFRP の 0° 方向圧縮強さの試験は難しく、荷重導入部分の圧潰及び負荷中の座屈の防止のため種々の方法が考案されている。本研究では、試験方法の比較検討を行い、正しい結果の得られる方法を探索した。プラスチックや GFRP に用いられている ASTM D690 ダムベル型試験片は、削り込みの部分が応力集中点になり易

く一方向材に適さない。両端部をタブ補強した短冊型試験片は、ASTM D3410 の場合、厚さ 2 mm、試長 12.7 mm、細長比 6.5 であり、Boeing 社が開発しのに NASA が採用した方法では厚さ 1.2 mm、試長 4.8 mm、細長比 4.0 であるから、前者は座屈を起しやすく、圧縮強さは Boeing 社法に比べ 10～15% 低い結果を与える。試験片作製の難易、ジグのコスト、操作なかでも高温・低温雰囲気下の操作性について一長一短がある。日本工業標準原案は、原理として ASTM D3410 法及び Boeing 社/NASA 法の両方が採用されているが、試験片の厚さは 2 mm、試長は 6 mm 及び 8 mm、細長比は 3 及び 4 と座屈を防止する形状となつている。

CFRP の繊維含有率試験方法として、試料をガス焰中に直接入れることにより、樹脂のみを熱分解して分解ガスを燃焼除去する方法を考案した。CFRP の繊維含有率は、樹脂の選択的薬品分析法によつて測定されており、ASTM D3171 では硝酸又は硫酸一過酸化水素による酸化分解及びカ性カリ-エチレングリコールによる加アルコール分解による方法が規定されている。薬液分析法は、時間がかかる、操作が危険、廃液処理が必要、酸化分解法の場合炭素繊維の酸化減量が同時に起るといつた問題点がある。筆者が考案したガス焰中燃焼法は、1 回の試験が僅か 5 分で終了し迅速、薬品の使用に伴う危険、汚染がない、特別な器具を必要としない、測定精度は薬液分析法と同等である。ただし、この方法は可燃性樹脂についてのみ適用でき、航空機部品に広く用いられているテトラグリシジルジアミノジフェニルメタン-ジアミノジフェニルスルホン系の 180℃ 硬化型エポキシ樹脂やポリイミド樹脂、ビスマレイミド樹脂は燃焼時に炭素化するため使用できない。適用範囲に注意すれば本方法はきわめて簡便であり、有用である。CFRP の繊維含有率試験方法のひとつとして日本工業標準原案に採用され、JIS K7075 として公布の予定である。

第 4 章では炭素繊維の引張特性の試験方法について述べた。試料は、繊維束（ストランド）にエポキシ樹脂を含浸した後、加熱して硬化した細い棒状の CFRP である。樹脂の種類、樹脂含浸設備、試料の性状（樹脂含有率、空洞含有率、樹脂の硬化の程度、樹脂ビーズの付着、試料の曲りなど）及び引張試験の条件（試長、引張速度、試験片の掴み方など）について実験し、妥当な結果を与える条件の範囲を明らかにした。試長や引張速度よりも試料の良否が、結果の再現性に影響を及ぼす。この知見に基づ

いて引張強さ・弾性率試験方法を制定し、ラウンドロビン試験を実施したところ、引張強さはよい一致をみたが、引張弾性率は測定者間に差がある。

炭素繊維に固有の現象として、負荷応力が大きくなると共に引張弾性率が高くなる応力剛化現象がある。本研究では、光学式非接触型歪み測定装置を用いて応力-歪関係を精密に試験した。引張弾性率 E は、歪み ϵ に比例し、次式によつて表すことができる。

$$E = E_0 + E_1 \epsilon$$

ここに E_0 は歪み 0 における弾性率、 E_1 は $E - \epsilon$ 直線の勾配である。12種類の炭素繊維試料について E_0 及び E_1 を測定し、この値が試料に固有であり、繊維のキャラクターライズに用いられることを明らかにした。

ラウンドロビン試験における引張弾性率の不一致は、弾性率を算出する歪（あるいは応力）の範囲がまちまちであつたためと考えられる。この知見に基づき JIS R7601 の 1986 年改訂時には弾性率の計算域についての規定を追加した。

このように、本研究の結果は炭素繊維の試験方法に関する日本工業標準 JIS R7601 の制定及び改訂に使用されたほか、国際標準 ISO の日本提案（TC 61/SC 13/WG 6 N 11 E/F Item 525-1986 及び N 29 Item 525-1987）の骨子となつた。なお、ISO では、のちに原案作成者がオランダの Godfried 氏に変わり、欧州標準（EN）案と日本案の折衷案が作成され、現在 ISO 加盟国の賛否・修正投票に付されている。

第 5 章ではプリプレグの試験方法を取り上げた。プリプレグは CFRP を製造するための中間材料であるから、その品質は CFRP の品質に直接影響する。したがつてプリプレグの品質管理項目は、CFRP の品質との関連で設定されている。そのなかに、成形加工性に関する項目があり、プリプレグを積層する際の粘着性（タック）及び柔軟性（ドレブ）並に硬化時の樹脂の流動性（樹脂流れ）及び硬化速度（ゲルタイム）がある。これらの項目は検査員の判定に委ねられるところが大きく、変動要因についての検討が不十分である。本研究では、タック、樹脂流れ及びゲルタイムの試験方法について、今日まで提案されている方法の比較、試験条件、種々の試料への適用性などを調査して、試験方法制定のための資料を得た。この結果を踏まえて日本工業

標準原案が起案され、ラウンドロビン試験によつて妥当性が確認されたのち JIS K 7071 として公布された。タックの定量化は難題であつて、まだ満足できる試験方法が無い。本研究ではラップシエア、プリプレグとプラスチックフィルムとのピール、球又は丸棒が転がり始める傾斜角及び 2 枚貼り合せ材の垂直引き剥しと手指による官能判定との対応を調査した。これらの方法で、ある程度計数化できるし、官能判定との対応も認められるが、粘着力と凝集力の区分のできないところに問題を残したままになつている。本研究は、この分野によりやく一步を踏み入れた段階にあり、今後なすべき課題が多い。

第 6 章においては、炭素繊維関連材料の品質管理制度について述べた。航空機に用いられる材料を例にとると、材料の品質が規格値を満足しても、それが作り出されてきた工程の品質管理体制が不備であると実機に採用されることはないし、性能を証明するための飛行試験の対象にすらなりえない。このようにある用途分野では、品質イテール品質管理体制という考え方がとられている。

品質管理上の要求は米軍 MIL-Q-9858A、防衛庁 DSP Z 9001 あるいは航空機メーカーの品質管理仕様書に規定されており、制度自体は CFRP であるからといって特別視すべきところはない。しかし CFRP 及びその原料である炭素繊維糸、織物、プリプレグが化学製品であること、材料、加工方法及び試験方法のいずれにしても開発の途上にあること、実際に構造物に使用した経験が多くないことなどのため、既成の品質管理手法の適用方法について研究する必要がある。炭素繊維材料の原料の規格、加工の方法・設備・条件、検査の方法・機器、製品の品質、不具合品の処置と是正措置など管理上の要点を検討し、手順を成文化することによつて品質管理体制を整備した。この体制は監督の任にある官庁及び航空機メーカーによつて承認され、さらに製品の品質が規格値を満足することが確認された結果、1983 年には CFRP 部品を搭載したボーイング 757・767、エアバス A 310 が商業飛行に就航したほか多くの航空機、宇宙機器に炭素繊維複合材料が用いられるに至つた。

本研究は、複合材料を品質保証の視点から取り上げ、機械材料としての地位を確立する上での基盤をつくりあげた点に工業的な意味がある。

以上

謝 辞

本論文をまとめるにあたり、長期にわたって懇切なご指導をたまわった東京大学工学部船舶海洋工学科 金原勲教授に厚くお礼を申し上げます。また本論文の作成にあたり、有益なご助言をいただいた東京大学工学部船舶海洋工学科 町田進 教授、野本敏治教授及び影山和郎助教授並びに工学部航空学科 近藤恭平教授に厚くお礼を申し上げます。

本研究を行うにあたり、激励とご鞭撻をいただいた東京大学 林毅名誉教授（もと高分子素材センター理事長）にお礼を申し上げます。

本研究の遂行にあたり試験方法の標準化などにつきご指導をいただいた進藤昭男博士（もと大阪工業技術試験所）、東京医科歯科大学 宮入裕夫教授、滋賀女子短期大学 温品恭彦教授、石川島播磨重工業株式会社 犬竹紀弘氏、日立化成工業株式会社 星郁夫氏及び呉羽化学工業株式会社 奥田謙介博士にお礼を申し上げます。

複合材料の品質保証制度については、お名前をあげることは差し控えさせていただきますが、内外の官民の多数の先輩からご指導いただいたことを記し、感謝の意を表します。

本研究を実施する機会を与えていただいた東レ株式会社 芦田恵一氏（もと常務取締役）、飯田敏博常務取締役及び松田滋主幹に感謝いたします。

最後に本研究を行うにあたり、有益な助言、討議及び実験上のご協力をいただいた栗田敏毅、野村晋、石井義明、伊藤基、上林信則の各氏をはじめ東レ株式会社の関係各位に感謝いたします。

以 上

