

2020（令和2年）年度 修士学位論文

CNF を添加した FRP 積層板の曲げ機械特性

Bending property of FRP toughened by CNF

2021年3月10日

高知工科大学大学院 工学研究科基盤工学専攻
航空宇宙工学コース

1235097 井上 光

指導教員 高坂達郎

目次

1. 緒言	1
1-1. 背景	1
1-2. これまでの研究.....	3
1-3. 目的	6
2. 材料	7
2-1. ガラス繊維	7
2-2. 樹脂	8
2-3. CNF	9
3. CNF で処理した GFRP 積層板の 3 点曲げ静的・疲労試験	10
3-1. VaRTM 法.....	10
3-2. 試験片作成.....	12
3-3. 試験方法	14
4. 結果と考察	15
4-1. CNF 含侵によるプリフォームへの影響	15
4-2. 界面処理を施したガラスクロス の SEM 観察	17
4-2-1. 観察箇所と観察方法.....	17
4-2-2. 観察結果	18
4-3. 3 点曲げ静的試験	25
4-3-1 CNF 添加による曲げ強度への影響	25
4-3-2. CNF 添加による靱性への影響.....	26
4-3-3. 3 点曲げ試験後の破面観察.....	30
4-4 3 点曲げ疲労試験.....	33
4-4-1 CNF 添加による疲労寿命への影響	33
4-4-2 疲労試験中の剛性変化.....	34
4-4-3 疲労試験後の破面観察.....	35
5. 結言	39
6. 参考文献.....	40
謝辞	42

目次

Figure 1 Structural material mass ratio of the latest aircraft.....	1
Figure 2. Microdroplet test.....	4
Figure 3. IFSS of CNF-treated GF ⁽¹¹⁾	5
Figure 4. Anchor effect.....	5
Figure 5. CNF layer on the glass fiber.....	5
Figure 6. Muffle furnace (KDF P90G).....	7
Figure 7. Acetone.....	7
Figure 8. Isopropanol.....	7
Figure 9. Ultrasonic cleaning process.....	7
Figure 10. Resin : ARALDITE LY5052, Curing agent : ARADUR 5052 CH.....	8
Figure 11. Desiccator and Pump.....	8
Figure 12. CNF(2wt%) supplied by Kochi Prefectural Paper Technology Center.....	9
Figure 13. CNF dispersed water.....	9
Figure 14. VaRTM process in this experiment.....	10
Figure 15. Picture of VaRTM process in this experiment.....	11
Figure 16. Surface treatment using VaRTM.....	12
Figure 17. Drying furnace(ISUZU : SSR-111S).....	13
Figure 18. Multiple oven.....	13
Figure 19. Servo-hydraulic testing machine (Shimadzu Corporation).....	14
Figure 20. Picture of 3-point bending test.....	14
Figure 21. 3-point bending test.....	14
Figure 22. Average fiber volume fraction (Vf) of GFRP in 3-point bending static test.....	16
Figure 23. Average fiber volume fraction (Vf) of GFRP in 3-point bending fatigue test.....	16
Figure 24 Overview of preform observation points.....	17
Figure 26. FE – SEM(Hitachi, Ltd.).....	17
Figure 27. Sputtering machine.....	17
Figure 28. glass cloth surface of untreatment (0wt%).....	18
Figure 29. The surface of the first glass cloth of the preform treated by CNF 0.001 wt%.....	19
Figure 30. The surface of the 20th glass cloth of the preform treated by CNF 0.001 wt% (b)Center.....	19
Figure 31. The surface of the first glass cloth of the preform treated by CNF 0.01 wt% (a)Inlet.....	20
Figure 32. The surface of the 20th glass cloth of the preform treated by CNF 0.01 wt% (b)Center.....	20
Figure 33. The surface of the first glass cloth of the preform treated by CNF 0.1 wt%.....	21
Figure 34. The surface of the 20th glass cloth of the preform treated by CNF 0.1 wt%.....	22
Figure 35. The surface of the first glass cloth of the preform treated by CNF 0.5 wt%.....	23
Figure 36. The surface of the 20th glass cloth of the preform treated by CNF 0.5 wt%.....	24

Figure 37. Bending strength of 3-point bending static test.....	25
Figure 38. Load-displacement diagram of GFRP 3-point static bending test (CNF 0 wt%)	26
Figure 39. Load-displacement diagram of GFRP 3-point static bending test (CNF 0.001 wt%)	27
Figure 40. Load-displacement diagram of GFRP 3-point static bending test (CNF 0.01 wt%)	27
Figure 41. Load-displacement diagram of GFRP 3-point static bending test (CNF 0.1 wt%)	28
Figure 42. Load-displacement diagram of GFRP 3-point static bending test (CNF 0.5 wt%) (a).....	29
Figure 43. Load-displacement diagram of GFRP 3-point static bending test (CNF 0.5 wt%) (b).....	29
Figure 44. fracture surface of GFRP after 3-point bending static test (CNF0 wt%).....	30
Figure 45. fracture surface of GFRP after 3-point bending static test (CNF 0.001 wt%).....	31
Figure 46. fracture surface of GFRP after 3-point bending static test (CNF 0.01 wt%).....	31
Figure 47. fracture surface of GFRP after 3-point bending static test (CNF 0.1 wt%).....	32
Figure 48. fracture surface of GFRP after 3-point bending static test (CNF 0.5 wt%).....	32
Figure 49. Fatigue life of GFRP treated by CNF	33
Figure 50. Stiffness of GFRP treated by CNF under 308MPa.....	34
Figure 51. Observation points of fracture surface of GFRP after fatigue test	35
Figure 52. Fracture surface of GFRP after fatigue test in 396MPa	36
Figure 53. Fracture surface of GFRP after fatigue test in 352MPa	36
Figure 54. Fracture surface of GFRP after fatigue test in 308MPa	36
Figure 55. Observation point of GFRP after fatigue test.	37
Figure 56. Fracture surface of GFRP after fatigue test	38

1. 緒言

1-1. 背景

複合材料とは2つ以上の材料を組み合わせることで出来る材料である。一般的な複合材料として繊維強化プラスチック(FRP : Fiber Reinforced Plastic)が挙げられる。FRPとは繊維に樹脂を含浸させることでつくられ、強度・軽さ・耐食性に優れるといった特性を持つ複合材料である。また、FRPの用途は多岐にわたり、航空機や自動車のフレームから薬品タンク風力発電装置のブレードなどに使われている。航空機業界に至ってはFRPの適用が活発となっており、図1⁽¹⁾に示すようにBoeing社のboeing787やAirbus社のA350にはその航空機の約50wt%の質量がCFRPやGFRPによって構成されている。

Composite Structure Content of the 787

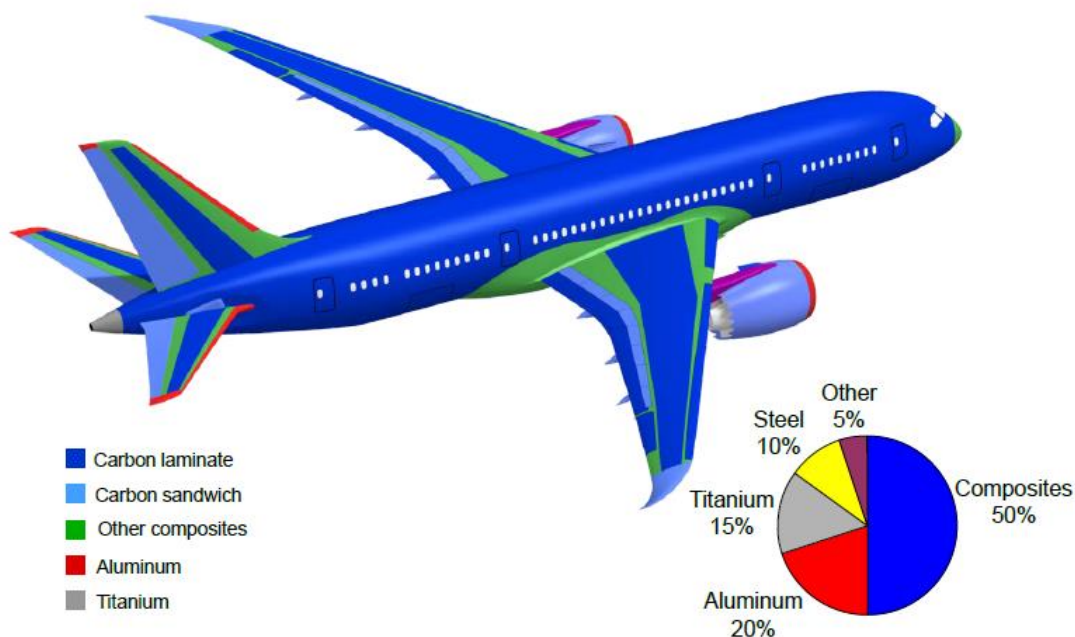


Figure 1 Structural material mass ratio of the latest aircraft

前述したように、複合材料の大きな利点の1つが、強度が高いことである。特に航空宇宙分野においては、アルミニウム合金と大きく異なる利点として、疲労限を持ち、長期耐久性に優れていることが挙げられる。しかし、複合材料の強度の発現メカニズムは、様々な微小な損傷が発展して最終破壊に至るため非常に複雑であり、またその損傷発展メカニズムは強化形態によっても異なる。連続繊維強化、織物強化、短繊維強化など、現在利用されている複合材料の強化形態は非常に多岐にわたり、また成形法にも多くの種類がある。そのため、今日においても、そのメカニズムを明らかにするための研究が盛んにおこなわれており、またより材料の強度・耐久性を向上させるための新しいアイデアが盛んに提案されている。し

かし、俯瞰してみれば、複合材料の強度を向上させるためのキーワードとして共通になるものがいくつかある。それらは繊維強度、樹脂靱性、そして繊維／樹脂界面強度である。これらの強度向上が必ずしも最終強度を向上させるわけではないが、多くの場合は強度を向上させる良い影響を与える。そのため、樹脂靱性や繊維／樹脂界面強度の向上を目的とした研究も多く行われている。

繊維／樹脂界面強度は、接着性を改善させる目的で行われてきた。FRP で多く用いられているガラスやカーボン繊維は無機繊維であり、母材の有機高分子とは接着性が良くない。そのため、特に高い強度が求められる FRP では、繊維表面の改質が行われることが多い。無機－有機界面の接着性向上に主として用いられている手法が、シランカップリング剤による繊維表面処理である。カップリング剤はその分子内に有機材料および無機材料とそれぞれ結合する官能基を併せ持ち、有機材料と無機材料を化学的な結合で結ぶ仲介役を担う。ただし、表面官能基は長期間のうちに空気中の水分と結合してしまうので、繊維の長期保存が難しくなるという欠点もある。一方で近年、FRP 強度向上を目的として母材にナノサイズの繊維や粒子を添加し FRP の強化を図る研究が盛んに行われている。代表的なものとして、ナノシリカ(Nano Silica)や CNT(Carbon Nano Tube)や CNF(Cellulose Nano Fiber)があげられる。

主な報告例として、ナノシリカ添加によって繊維/マトリックス界面の破壊を抑制し、繊維/マトリックス界面結合の改善に顕著な効果を示すと報告されている⁽²⁾。

CNT を添加により CFRP の引張－引張疲労寿命が向上したと報告されている。原因として CNT 添加によって損傷の発現と進行が遅れたことにより、疲労寿命の向上が達成されたのではと述べられている⁽³⁾。また、CNT をカーボンファイバー(CF)表面にグラフトさせることによる強化繊維/マトリックス界面強化も報告されている。CNT がマトリックスに入り込んだことによって、強化繊維/マトリックス界面領域でのインターロッキングとマトリックス/CNT 間の化学的な結合による強化が主な原因として述べられている⁽⁴⁾。

1-2. これまでの研究

ナノ素材の中でも CNF は繊維幅が数 nm～数十 nm の超極細繊維のことで、鉄を上回る強度と軽さを持つことから注目を集めている。また、CNF は将来低コスト化が見込まれることも注目される理由の 1 つである。これは、CNF の原料となるパルプの生産コストが低いということと、資源も豊富に存在することがあげられる。

これまで、マトリックスに CNF を混合し CFRP を作成した研究では、曲げ強度と曲げ疲労寿命ともに向上したとの報告がなされている⁽⁶⁾。また、CNF 自体の繊維長に着目し、CNF の繊維長が FRP の機械特性に与える影響についての研究もなされている⁽⁶⁾。

アルキド樹脂とエポキシ樹脂の両方に CNF を 0～20% 混ぜた研究では、CNF 濃度が上昇するにつれて、引張せん断試験での最大せん断応力が向上していくと報告されている⁽⁷⁾。

また、様々な植物から抽出された CNF の利用例もあり、竹から抽出された CNF を樹脂に混ぜることで、破断ひずみと引張強度ともに向上する報告がなされている。竹 CNF が損傷の伝播を食い止めたことで破断ひずみと引張強度ともに向上したのではないかと述べられている⁽⁸⁾。

また CNF は生分解性であることから、でんぷんなどの自然由来のマトリックスに混ぜることによって、自然由来材料の弱点である機械特性の改善を行う研究などがある⁽⁹⁾。例えば、FRP に自己修復機能を付加させる研究についても CNF をつけた調査がなされている。また、マトリックスへの CNF 添加によって損傷した FRP の修復率が向上する報告がなされている⁽¹⁰⁾。

CNF を樹脂に添加することによって FRP が強化される主な要因として、繊維／樹脂界面強度や、樹脂の靱性の向上があげられているが、詳しいメカニズムはわかっていない。また、樹脂に直接 CNF を直接混ぜ込んでいるため CNF による繊維／樹脂界面強化の定量的な評価がなされていない。さらに、CNF は増粘作用を持っているため、樹脂に混ぜると粘度が増してしまい⁽⁵⁾、成形性の悪化が考えられる。

そこで、本研究では繊維／樹脂界面の強度向上に着目した。繊維／樹脂界面のみに処理を施し、界面強化によって FRP の強化が発揮されるなら、樹脂の含侵性を損なうことなく FRP を作成することができると考えられる。また、CNF をマトリックス中に分散させる工程が省略されるため、製作時間の短縮かつ界面処理の簡略化がされた FRP の成形法として検討でき、工業的にも十分価値があると言える。加えて、FRP の界面強度向上は FRP のもつ疲労強度向上に寄与することが言われており、構造体の薄肉化や軽量化につなげることができると考えられる。最終的には自動車や航空機において、燃料消費率の向上に貢献できると考えられる。

我々はこれまで繊維樹脂界面に着目しマイクロドロップレット法による調査を行ってきた⁽¹¹⁾。マイクロドロップレット法とは、図 2 に示すようにガラス繊維 1 本についての樹脂球を引き抜くことで繊維／樹脂界面強度(Interfacial shear stress : IFSS)を測定するものである。IFSS はロードセルが検出した荷重をドロップレットの埋め込み面積(樹脂球とガラス繊維が

接する面積)で割ることで算出できる。CNF 水に直接ガラス繊維を浸漬し、ガラス繊維表面に CNF を付着させて試験片を作成した。界面処理方法として CNF2wt%を精製水で希釈した CNF 水に 5 秒間浸漬させることでガラス繊維表面に CNF を付着させた。

図 3 に CNF 処理した試験片の界面せん断強度(Interfacial shear strength : IFSS)を示す。CNF 界面処理によりガラス繊維/樹脂界面の IFSS が向上する結果となった。SEM 観察の結果、ガラス繊維表面に CNF を含んだ樹脂の塊を確認できた。IFSS 向上の原因としてガラス繊維周りの樹脂の靱性向上によるものと分かった。また CNF 含有樹脂塊から CNF の引き抜けが確認できた。これは、CNF が樹脂に対して物理的な引っ掛かりとなるアンカー効果が現れたものと考えられる。図 4 にアンカー効果の概要を示す。アンカー効果とは CNF が樹脂に木の根のように入り込み、界面の物理的な結合力を高めるものである。CNF 濃度 0.5wt%ではむしろ IFSS が減少する結果となった。SEM 観察の結果樹脂未含侵の CNF 層が確認された。樹脂未含侵の CNF 層はガラス繊維/樹脂界面より弱く、図 5 に示すようにこの CNF 層が破壊の起点となり IFSS の低下が起こったものと考えられる。

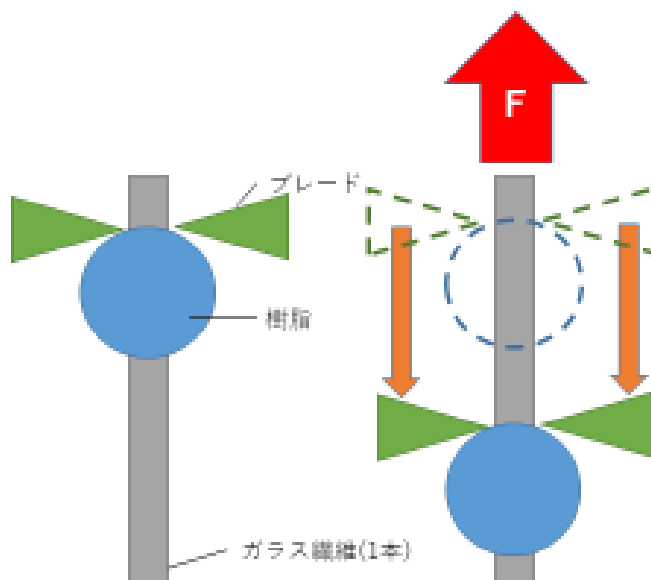


Figure 2. Microdroplet test

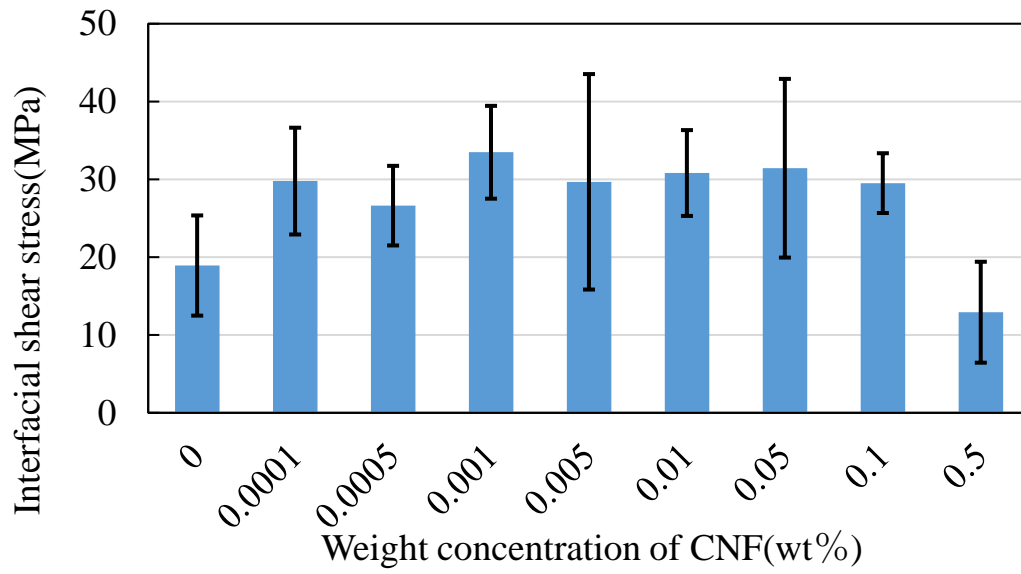


Figure 3. IFSS of CNF-treated GF⁽¹¹⁾

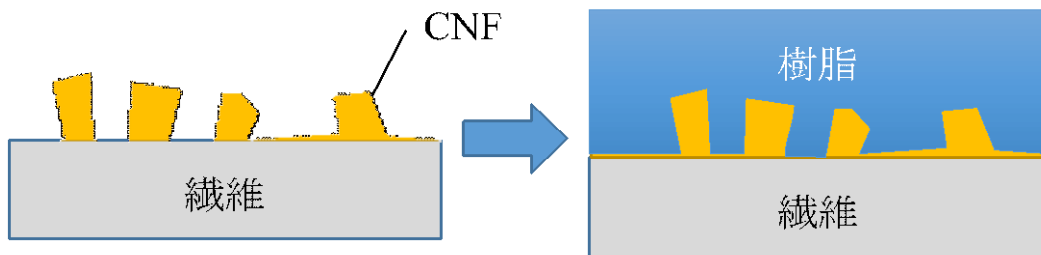


Figure 4. Anchor effect

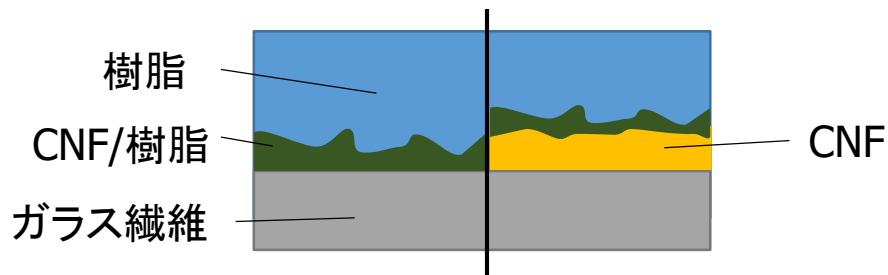


Figure 5. CNF layer on the glass fiber

1-3. 目的

先行研究では、CNF 添加によってガラス繊維／エポキシ樹脂の界面強度が向上することが分かった。そこで本研究では、CNF 添加による GFRP のマクロな静的および疲労強度特性への影響を明らかにすることを目的とする。この目的を達成するために、本研究では CNF 添加処理を行ったガラス繊維織物を用いて積層板を成形し、3 点曲げによって静的および疲労曲げ試験を行った。また、電子顕微鏡を用いて破面観察を行った。

2. 材料

2-1. ガラス繊維

ガラス繊維は強度・耐久性・耐熱性・生産性に優れ、炭素繊維に比べて安価で手に入れることができる。そのため、用途は FRP の強化材のみならず、建築材料として断熱材や防音材に使用されている。本研究では、強化繊維に平織ガラスクロス(日東紡 :KS2750, 繊維直径 9.3 μm , 目付 104 g/m² 密度 2.6g/cm³)を用いて試験片を作成した。ガラス繊維表面には製造段階で、摩擦や屈曲による繊維の損傷を防ぐためにサイジング剤(収束剤)が施されている。このサイジング剤は複合時、界面接着性に影響を与える可能性がある。そのため、以下の手順でサイジング剤を除去した。

1. 350°Cのマッフル炉(図 6 参照)で 1 時間熱処理した。
2. 熱処理後、温度差によるガラスクロスの損傷と炉の酸化を防ぐため、加熱処理後炉からガラスクロスを取り出した。
3. 続いて、アセトン(図 7 参照), イソプロパノール(図 8 参照), 精製水の順で各 10 分間超音波洗浄を行った超音波洗浄の様子を図 9 に示す。
4. アセトンとイソプロパノールは洗浄が終了したら鉄板の上に取り出し、ヒートガンにて乾燥を行った。精製水での洗浄後は、乾燥炉を用いて約 3 時間程度かけて乾燥を行った。



Figure 6. Muffle furnace (KDF P90G)

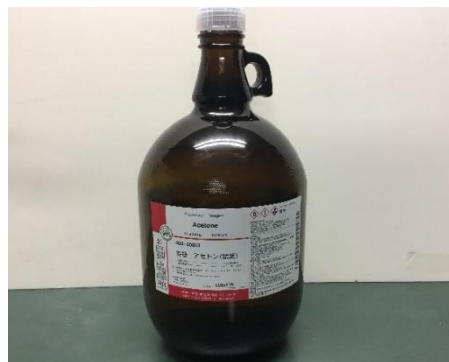


Figure 7. Acetone



Figure 8. Isopropanol



Figure 9. Ultrasonic cleaning process

2-2. 樹脂

本研究では図 10 に示す，熱硬化性樹脂であるエポキシ樹脂(主剤：ARALDITE LY5052，硬化剤：ARADUR 5052 CH)を使用した．実験に用いる際，樹脂と硬化剤は質量比 100：38 で混合した⁽¹²⁾．混合の際主剤と硬化剤が透明になるまで，約 3 分間泡が立たないように丁寧に混ぜ合わせ，約 10 分かけて脱泡を行った，FRP 作成には樹脂の液面が見えるくらいまで脱泡したものを使用する．脱泡に使用した器具を図 11 に示す．



Figure 10. Resin : ARALDITE LY5052,
Curing agent : ARADUR 5052 CH

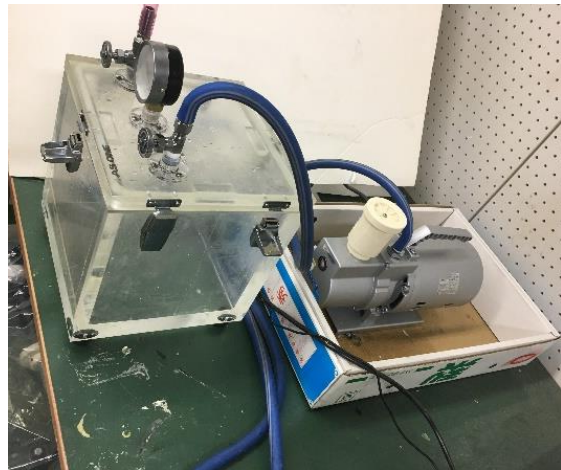


Figure 11. Desiccator and Pump

2-3. CNF^(13~15)

CNF はセルロースナノファイバー(Cellulose Nano Fiber)の略である。セルロースナノファイバーとはセルロース分子が鎖状につながりできた幅 4~20nm のナノ繊維のことである。機械的特性として鋼鉄の 1/5 倍の軽さで 7~8 倍の強度を有している。

セルロースナノファイバーは植物の細胞壁などから得られる植物繊維から抽出される。植物繊維にはヘミセルロース、リグニン、ワックス、ペクチンなどが含まれており、そのまま使用することができないのでこれらを除き除去し解繊する必要がある。方法として、化学的な処理や機械的な処理を施し、植物繊維からナノファイバーを抽出する。機械的な抽出方法として高圧ホモジナイザー、グラインダーやボールミルによるセルロースナノファイバー調製法があるが、化学的な調製法よりも太めの繊維ができることが特徴である。施す処理によって取り出される繊維の太さや長さが変わり、化学的な処理法の一つである TEMPO 酸化では、太さ約 3~4nm 全長 200~400nm アスペクト比が 100 を超えているセルロースナノファイバーを高い回収率で取り出すことができる。また、TEMPO 酸化によって取り出されたセルロースナノファイバーは水との親和性が良く、水の中で凝集せずに分散する性質を持つ。

本実験では図 12 に示す高知県紙産業技術センターより提供していただいた固形分率 2wt% のパルプより精製された CNF を使用した。CNF は通常親水性の物質で樹脂との相性が悪いが、本研究で使用する CNF は樹脂になじむよう表面改質がなされている。ガラス繊維の表面処理には濃度 2wt% の CNF を精製水で薄めて、図 13 に示すような CNF 分散水を作成し使用した。



Figure 12. CNF(2wt%) supplied by Kochi Prefectural Paper Technology Center

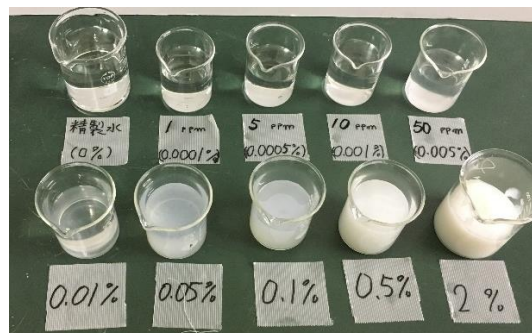


Figure 13. CNF dispersed water

3. CNF で処理した GFRP 積層板の 3 点曲げ静的・疲労試験

本研究で行った 3 点曲げ静的・疲労試験の概要を説明する。

3-1. VaRTM 法

本研究ではガラスクロスへの表面処理と GFRP 積層板の成形を VaRTM 法で行った。VaRTM 法とは FRP 成形法の 1 つで、真空の力によって樹脂を吸い上げ、型に流し込む成形法のことである。従来の FRP の製作方法であるオートクレーブ成型は高温高压の压力容器内でおこなうものであるが、压力容器やプリプレグ等高価な材料や設備を使うことから製作コストが大きくなる問題があった。また製品の作成できる大きさもこのオートクレーブ压力容器の大きさによって制限されてしまい、大型構造物の作成が難しいことも問題として挙げられる。VaRTM 法ではフィルムで覆ったプリフォームに対して液体の樹脂を注入するので、比較的低い温度での成形が可能となる。また、オートクレーブ压力容器のような大掛かりな設備も必要なく、成形品の大きさが压力容器や設備によって制限されることが無くなる。そのため、大型構造部材の一体成型が可能となり、低コストでの作成が可能となっている。

VaRTM 法の概要図を図 14 に、実際に行った VaRTM 成形の様子を図 15 に示す。成形型にシーラントテープで枠を作り、枠内に離型剤を塗った後積層したガラスクロス(プリフォーム)を置いた。インパクトドライバーを使ってステンレス針金からスプリングを作り、スプリングホースと耐油ホースを組み合わせて樹脂の流入口と流出口を作った。本実験ではプリフォームの上に厚さ 5mm のアルミ板を重ねて、試験片表面の平滑化を図った。プリフォームの上に樹脂拡散メディア、アルミ板、真空バックの順で被せ、ポンプで封入した。再度ポンプで硬化剤を加えた樹脂を流し込んだ。プリフォーム全体への含浸を確認した後、型内の樹脂リッチ低減のため注入口をクランプで閉じ、アフターブローを行った。

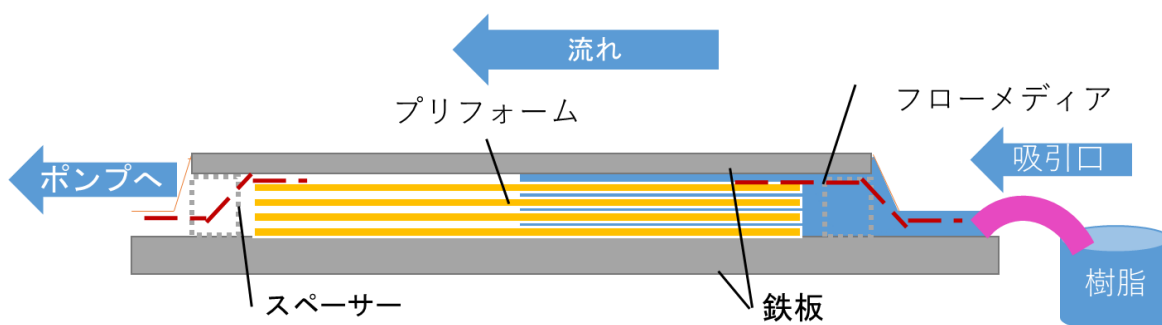


Figure 14. VaRTM process in this experiment



Figure 15. Picture of VaRTM process in this experiment

3-2. 試験片作成

3点曲げ試験で使用する試験片作成手順について説明する.

1. 長さ 145mm, 幅 105mm のガラスクロス を 40 枚積層したプリフォームを使う. 界面処理に使用する CNF 分散水濃度は 0.001wt%, 0.01wt%, 0.1wt%, 0.5wt% の 4 種類用意した.

本研究では図 16 に示すように VaRTM (Vacuum-assisted Resin Transfer Molding) 成形法を応用して真空引きで CNF 分散水を含浸させ, 界面処理を施した. 含浸後 60°C の図 17 に示す乾燥炉で 3 時間乾燥させ, 水を完全に除去した.

2. その後再び VaRTM 法により硬化剤混合済みの樹脂を流し込んだ. 含浸を確認した後, 注入口のホースをクランプで閉じ, アフターブローを行った. その後, 常温常圧下で 20 時間放置して硬化させた. 3 点曲げ疲労試験の試験片作製の際はスペーサーを除去して VaRTM 成型を行った.

3. 樹脂を完全硬化させるために脱型後 80°C に設定したマルチオーブン(図 18)で 2 時間加熱しポストキュアを行った.

4. 硬化後, FRP 板をに示すファインカッターで全長約 80mm, 幅約 15mm, の短冊状に切り出し, 試験片を作成した.

5. 切り出し時水を使うため樹脂が水を吸い, FRP の物性に影響を及ぼす可能性がある. そのため 50°C の乾燥炉で乾燥を行い, 水分を飛ばした.

6. マイクロメータによって試験片の四隅と長辺の中央部分の計 6 ヶ所の厚みを測定した. 測定した 6 か所の厚みを平均しその試験片の厚みとした. ノギスを使って試験片の幅 2 か所測定した. 測定した 2 か所の幅を平均しその試験片の幅とした.

7. 先程求めた試験片の厚みと幅をもとに, ガラス繊維の目付(104 g/m²)とガラスの密度(2.6g/m³)を用いて繊維体積含有率(V_f)を計算した. 今回使用した繊維体積含有率の計算方法は「4-1 CNF 含浸によるプリフォームへの影響」に示す.

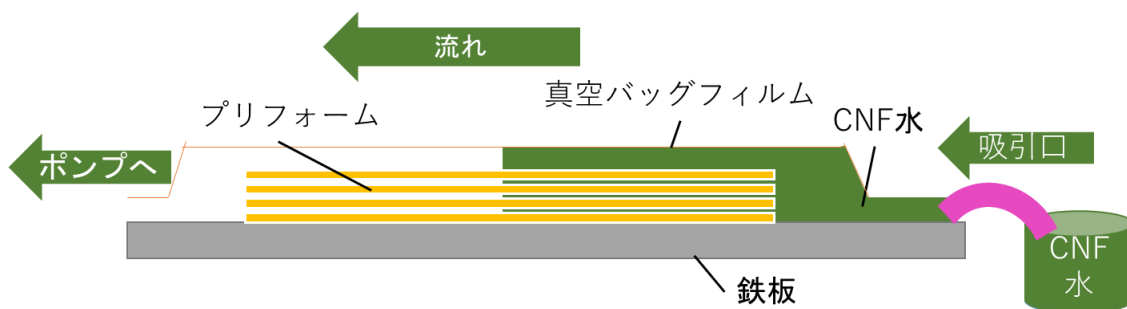


Figure 16. Surface treatment using VaRTM



Figure 17. Drying furnace(ISUZU : SSR-111S)



Figure 18. Multiple oven

3-3. 試験方法

本研究では荷重負荷時, GFRP ガラス繊維/樹脂界面をずらすようにせん断力が作用する 3 点曲げ試験にて調査を行った。3 点曲げ試験は図 19 に示す油圧サーボ式材料試験機(島津製作所)を使用した。支点間距離 60mm, 圧子直径 $\phi 6\text{mm}$ の冶具を使い, 3 点曲げ試験を行った。実験の様子を図 20 に示す。変位制御で 120s かけて 5mm(2.5mm/min)の変位を試験片に与え, 曲げを作用させた。3 点曲げ試験の概要を図 21 に示す。

3 点曲げ疲労試験では, 荷重制御で応力比 0.1, 周波数を 5Hz とした。最大曲げ応力を 3 点曲げ静的試験で得られた無処理(CNF 濃度 0wt%)での曲げ強度 440MPa を基準として, 90wt%(396MPa), 80wt%(352MPa), 70wt%(308MPa)の 3 条件で応力を作用させた。



Figure 19. Servo-hydraulic testing machine
(Shimadzu Corporation)



Figure 20. Picture of 3-point bending test

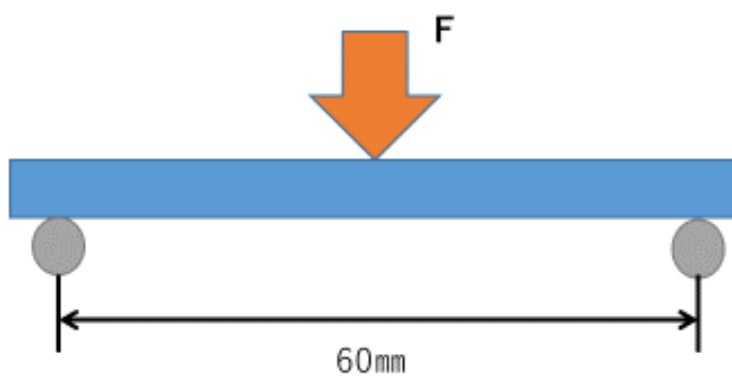


Figure 21. 3-point bending test

4. 結果と考察

4-1. CNF 含浸によるプリフォームへの影響

繊維体積含有率(V_f)とは FRP 中に含まれる繊維の体積割合を表している。 V_f は FRP の強度など機械的特性に大きく影響する。複合材料の複合則にあるように一般的には V_f が高いと強化繊維の物性に近づくため、ヤング率も大きくなり引張強度も大きくなる。反対に V_f が低くなると樹脂の物性に近づくので、ヤング率は小さくなり、引張強度も小さくなる。 V_f の計算に以下の式を利用した。本研究では CNF による強化効果を確認するため V_f 一定となるように試験片を作成した。

$$V_f = \frac{V_{fiber}}{V_{FRP}} = \frac{L \cdot h \cdot w_{glass} / \rho_{glass}}{L \cdot h \cdot t} = \frac{w_{glass}}{\rho_{glass} \cdot t}$$

L : FRP 試験片の全長(mm)

h : FRP 試験片の幅(mm)

t : FRP 試験片の厚さ(mm)

w_{glass} : ガラスクロスが目付(104g/m²)

ρ_{glass} : ガラスの密度(2.6g/cm³)

図 22 に本研究で作成した 3 点曲げ静的試験用 GFRP の V_f を示す。今回用意できた試験片は厚さ 4 mm±0.1 mm であり、CNF 濃度 0wt%~0.1wt%にて V_f 40~41wt%となった。CNF 濃度 0.5wt%の試験片では厚さ約 4.3 mm となり、 V_f は 37.4wt%となった。試験片が厚くなってしまった原因として、これは CNF 分散水の粘度上昇によって、含浸時にプリフォームが膨らんだためだと考えられる。また、含浸・乾燥工程後のプリフォームは、CNF によって繊維束間および層間が接合されたことでプリフォームが剛性を持ち、真空圧による圧縮に強くなったことが考えられる。特に CNF 濃度 0.1wt%以上ではプリフォームが 1 体化していた。このことから、CNF 濃度が高い場合は CNF 含浸処理後のプリフォームを変形させることは難しく、プリフォームの予備成形の段階で CNF を含浸させる本手法が有効であると考えられる。

図 23 に 3 点曲げ疲労試験で使用した GFRP の V_f を示す。3 点曲げ疲労試験においては成形工程でボイドの混入が目立つようになったことから、スペーサーを除去して成形を行った。疲労試験の試験片の厚みは静的試験の試験片より増加し、厚さ 4.15±0.1mm となった。

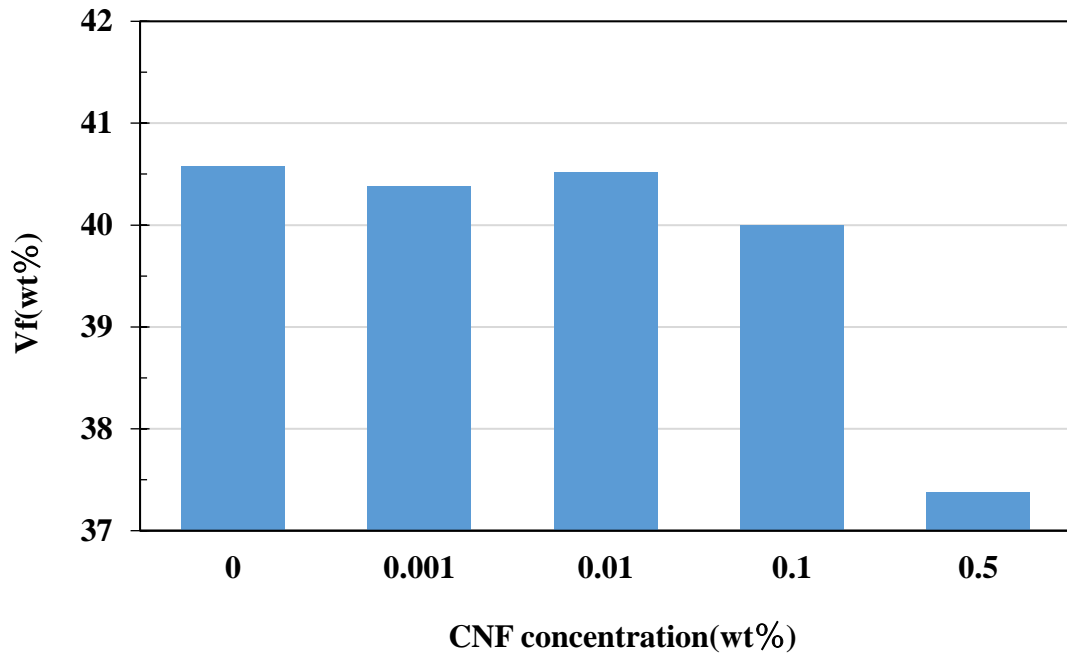


Figure 22. Average fiber volume fraction (Vf) of GFRP in 3-point bending static test

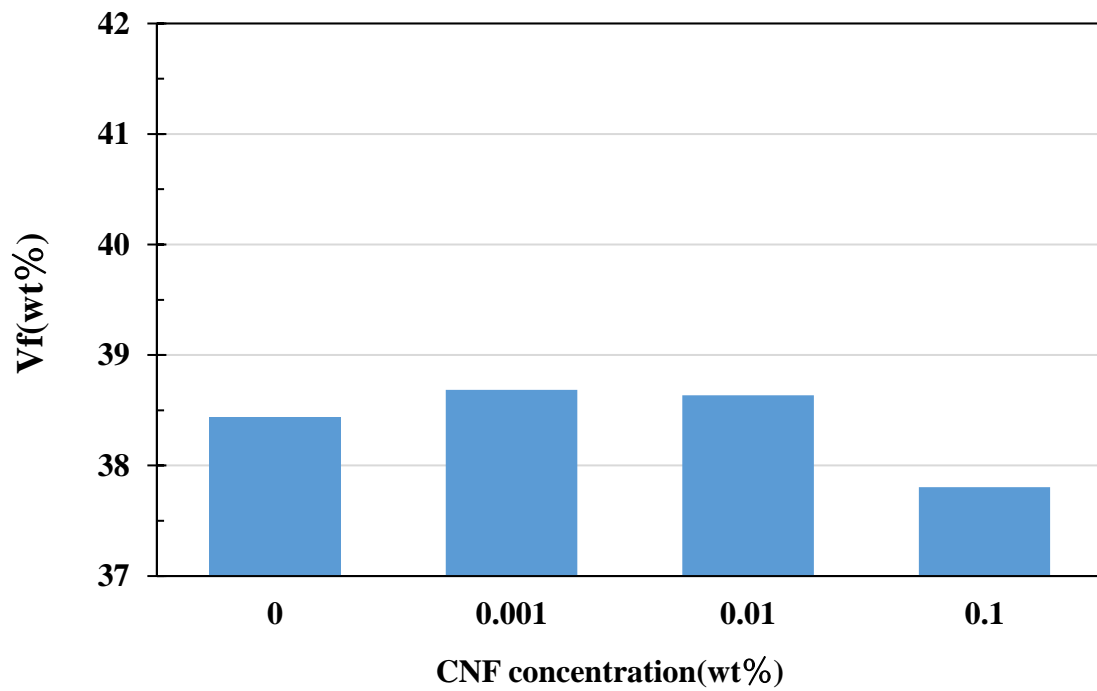


Figure 23. Average fiber volume fraction (Vf) of GFRP in 3-point bending fatigue test

4-2. 界面処理を施したガラスクロスの SEM 観察

4-2-1. 観察箇所と観察方法

本研究では VaRTM 法を応用した表面処理をプリフォームへ施してきた。VaRTM 法による表面処理がプリフォーム内部ではどのような様子なのか調査する必要がある。そこで、CNF 濃度 0.001wt%、0.01wt%、0.1wt%、0.5wt% の 4 条件で表面処理したプリフォームを用意し、プリフォーム内部の観察を行った。観察には FESEM を使い、CNF 処理を施したプリフォームの上面の積層から 1 枚目 10 枚目 20 枚目 30 枚目 40 枚目のガラスクロス表面を観察した。また、1 枚のガラスクロスに (a) 注入口部、(b) 中央部、(c) 出口部の 3 か所に分けて、注入口側から出口側までの表面処理の様子を観察した。観察した箇所の概要を図 24 に示す。繊維表面観察には図 25 に示す FE-SEM(日立製作所)を使用した。スパッタを行う際、図 26 に示すスパッタ装置を使用した。

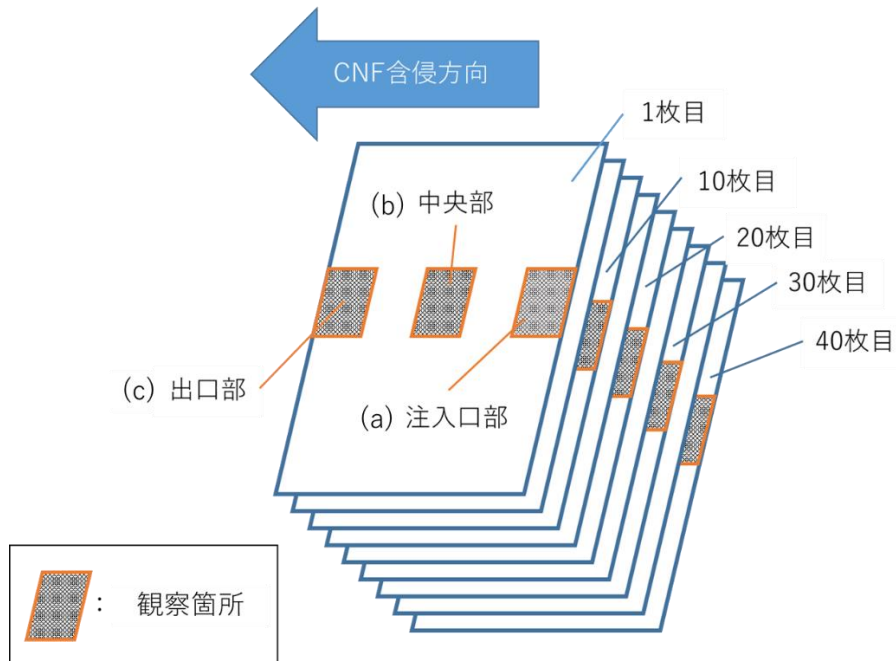


Figure 24 Overview of preform observation points



Figure 25. FE-SEM (Hitachi, Ltd.)



Figure 26. Sputtering machine

4-2-2. 観察結果

図 28 に無処理(0wt%)のガラスクロス表面を示す。なめらかなガラスクロスの表面を確認することができる。図 29 に CNF 濃度 0.001wt%の分散水で表面処理したプリフォーム上面 1 枚目の(a)注入口部(b)中央部(c)出口部の様子をそれぞれ示す。(a)注入口部にて CNF 繊維や CNF が堆積してできたクラスターを確認することができる。これは同プリフォーム 10~40 枚目いずれの(a)注入口部でも確認できた。(b)中央部では(a)注入口部ほどではないが CNF の塊を確認することができる。(c)出口部では(b)中央部よりも CNF 塊が多く見受けられた。これは、出口側で CNF 水溜まりができたことで、CNF の堆積が促されたためと考えられる。図 30 に同プリフォームの中間層である 20 枚目(b)中央部の様子を示す。図 29 に示す 1 枚目(b)中央部と同様に CNF 塊が少ない結果となった。また、30 枚目や 40 枚目の(b)中央部でも 1 枚目と同様に CNF 塊が少ない結果となった。これは VaRTM 法による表面処理の CNF 水注入工程で、ガラスクロスの注入側が CNF をせき止めるフィルターの役割を果たしているといえる。

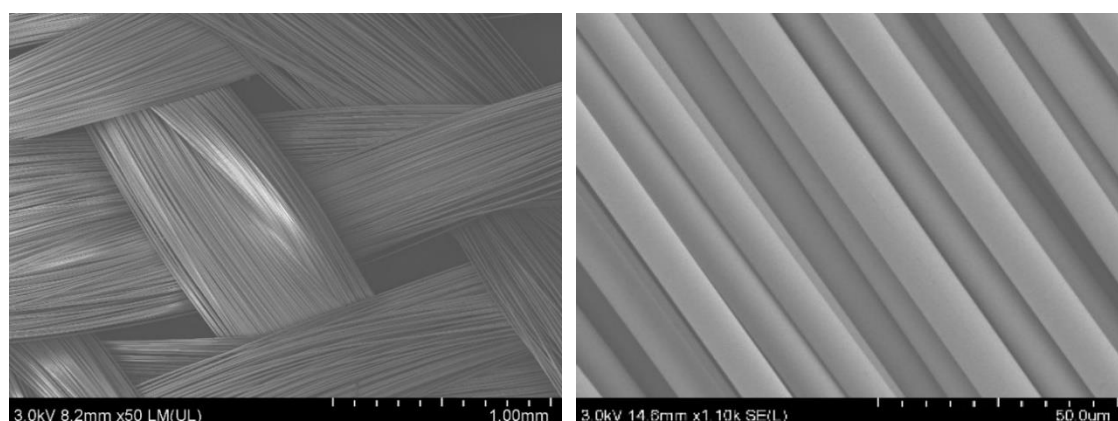
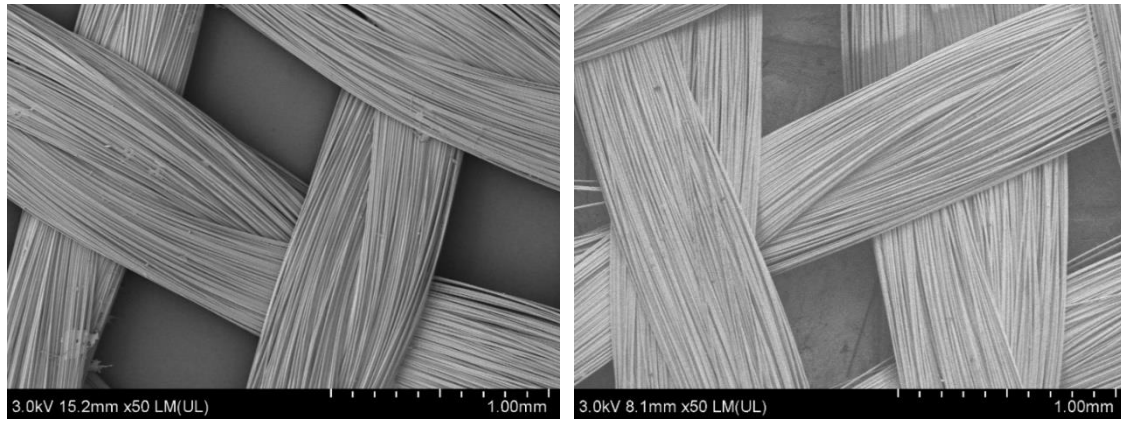
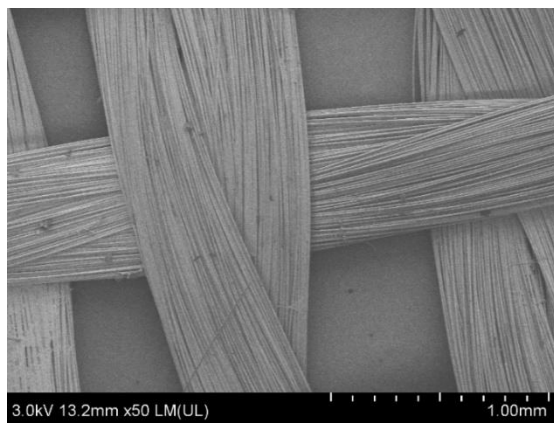


Figure 27. glass cloth surface of untreated (0wt%)



(a)Inlet

(b)Center



(c)Outlet

Figure 28. The surface of the first glass cloth of the preform treated by CNF 0.001 wt%

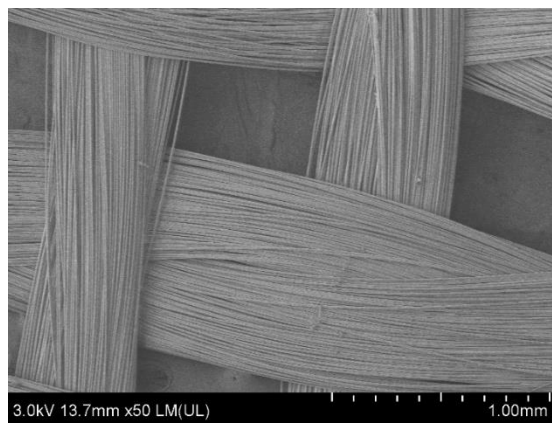


Figure 29. The surface of the 20th glass cloth of the preform treated by CNF 0.001 wt%

(b)Center

図 31 に CNF 濃度 0.01wt%の分散水で表面処理したプリフォーム上面 1 枚目の(a)注入口の様子を示す。CNF 堆積の傾向は CNF 濃度 0.001wt%で処理したプリフォームとおおむね同じであるが、1 枚目の(a)注入口部での CNF クラスタが 0.001wt%よりも大きく繊維束間のブリッジングが増えていることが確認できた。CNF 濃度上昇により、プリフォームへの処理範囲が広がることが分かった。図 32 に同プリフォーム 20 枚目(b)中央部の様子を示す。CNF 濃度 0.001wt%の時と同じく(b)中央部では 1 枚目よりも CNF 塊が少ない結果となった。原因はガラスクロスフィルターの効果であると考えられる。加えて CNF 濃度が薄いため CNF がプリフォームをすり抜けている可能性が考えられる。

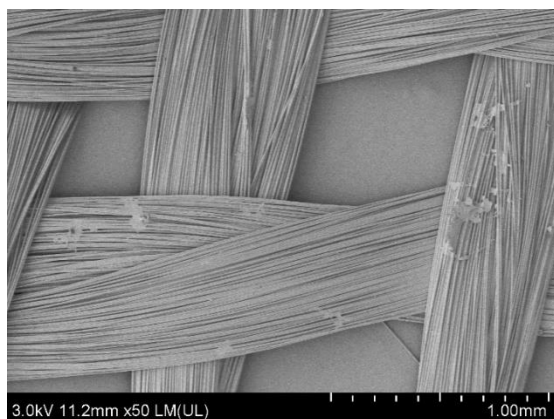


Figure 30. The surface of the first glass cloth of the preform treated by CNF 0.01 wt%
(a)Inlet

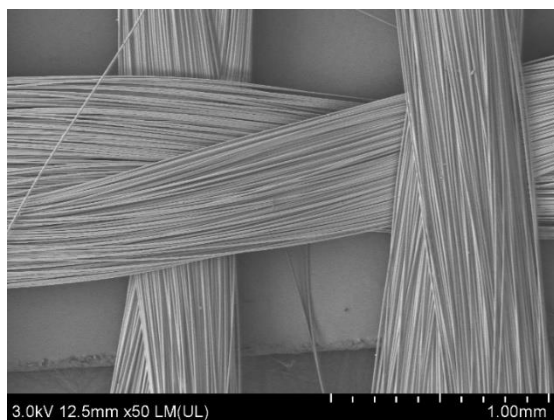


Figure 31. The surface of the 20th glass cloth of the preform treated by CNF 0.01 wt%
(b)Center

図 33 に CNF 濃度 0.1wt% の分散水で表面処理したプリフォーム上面 1 枚目の(a)注入口部 (b)中央部(c)出口部の様子を示す。0.01wt% よりもさらに成長した CNF のブリッジングが確認された。プリフォーム 1 枚目においては出口側に行くにつれ CNF の堆積量が減少していく結果となった。図 34 に同プリフォーム 20 枚目の(a)注入口部(b)中央部(c)出口部の様子を示す。同プリフォーム 1 枚目では出口側に行くにつれ堆積量が減少していったが、プリフォームの中間の層となる 20 枚目では CNF の堆積量に大きな変化はなく、プリフォーム内部まで界面処理が行き届いていることが分かった。0.1wt% はプリフォーム注入口部のフィルター効果の影響は小さいといえる。

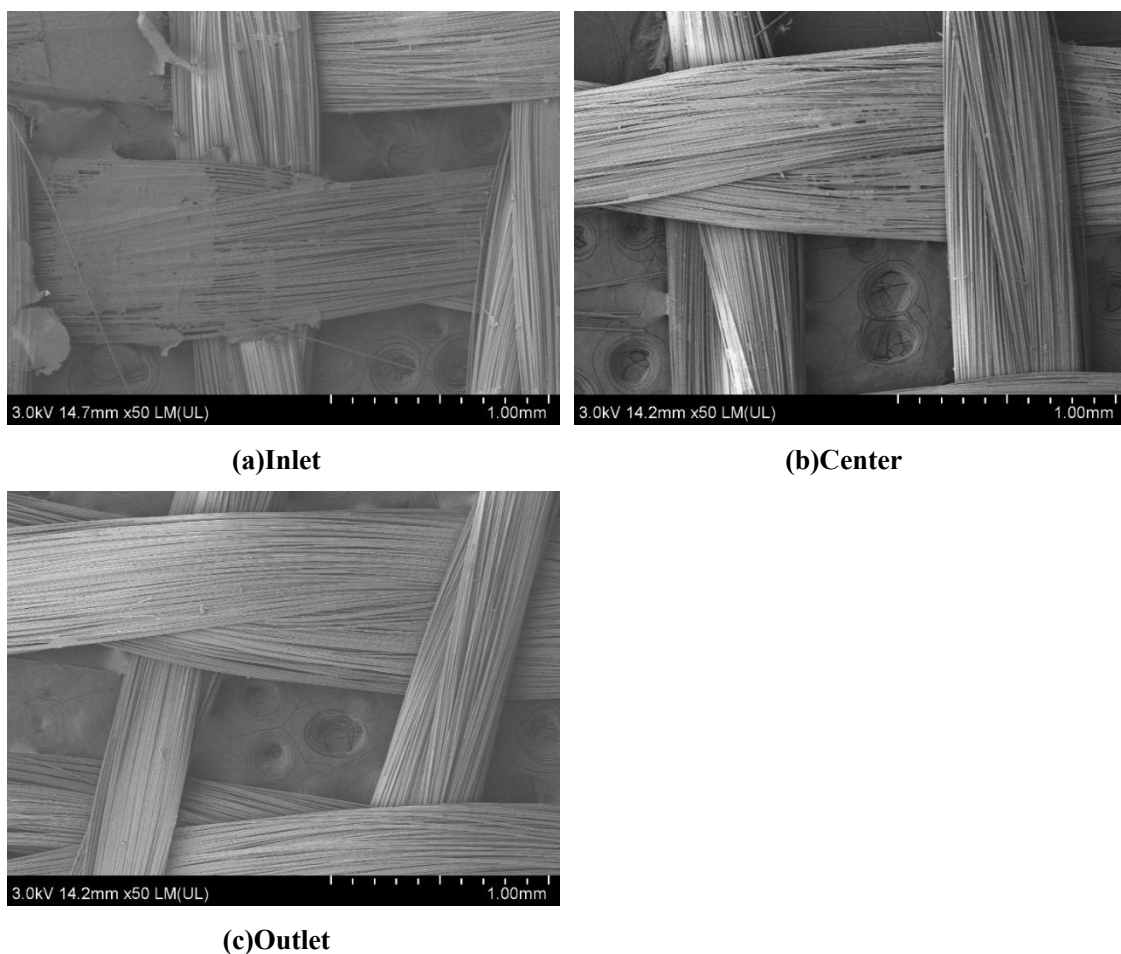


Figure 32. The surface of the first glass cloth of the preform treated by CNF 0.1 wt%

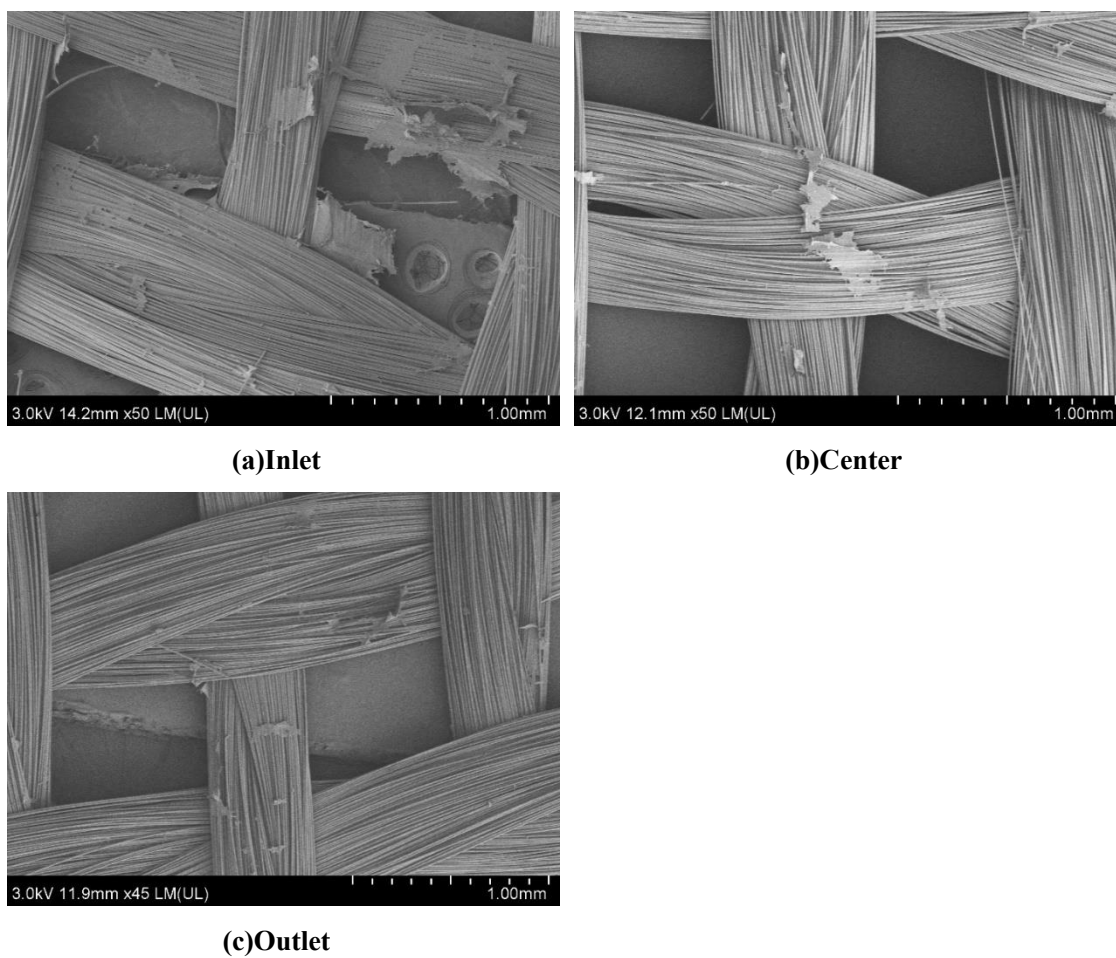


Figure 33. The surface of the 20th glass cloth of the preform treated by CNF 0.1 wt%

図 35 に CNF 濃度 0.5wt% の分散水で表面処理したプリフォーム上面 1 枚目の (a) 注入口部 (b) 中央部 (c) 出口部の様子を示す. (a) 注入口部ではガラスクロスに厚く緻密な CNF のクラスターにより広く覆われていることがわかる. 図 36 にプリフォーム上面から 20 枚目の (a) 注入口部 (b) 中央部 (c) 出口部の様子を示す. CNF 濃度 0.1wt% で処理したプリフォーム 1 枚目の (b) 中央部 (c) 出口部と似た様相となっていた. 図 36 にそれぞれプリフォーム 20 枚目のガラスクロス表面 (a) 注入口部 (b) 中央部 (c) 出口部の様子を示す. プリフォーム内部まで CNF が行き届いていることが確認されたものの, (b) 中央部 (c) 出口部での CNF 塊が少なく 0.001wt% や 0.01wt% と似た堆積の様子であった. 濃度上昇とともにプリフォーム内部の CNF の堆積量が増加することはなく, むしろ減少する結果となった. このことから, CNF 濃度 0.5wt% ではプリフォーム注入口部のフィルター効果の影響を強く受けていることがわかる.

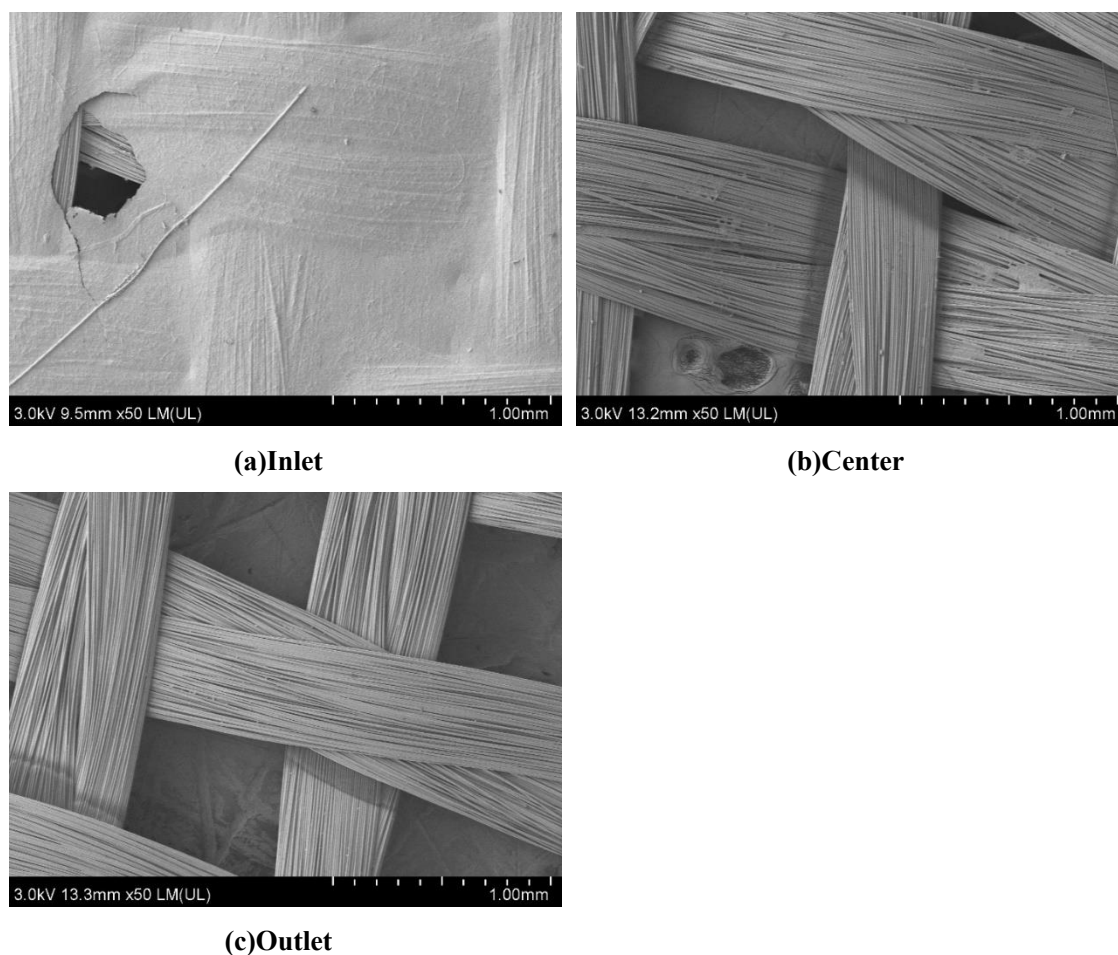
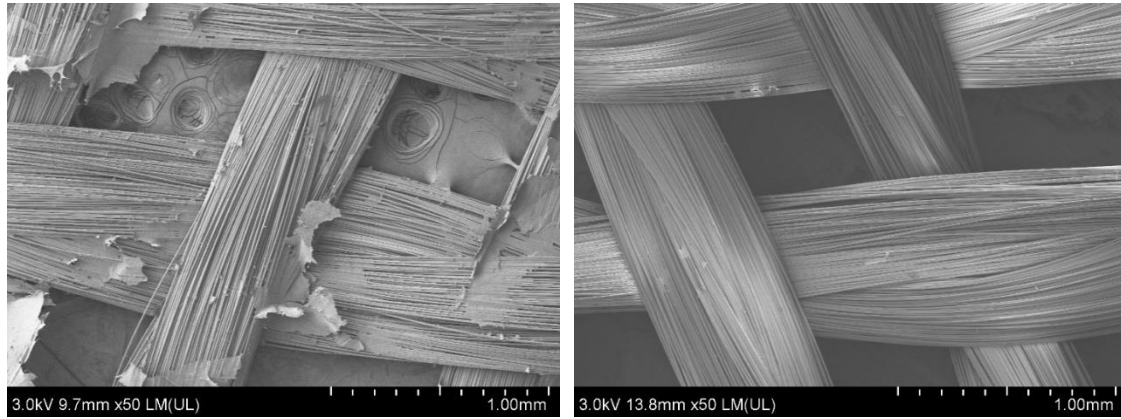
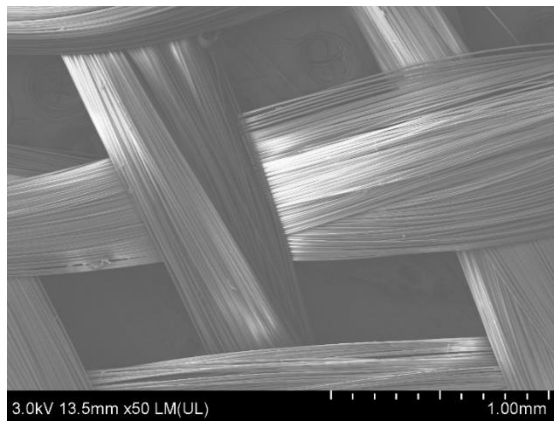


Figure 34. The surface of the first glass cloth of the preform treated by CNF 0.5 wt%



(a)Inlet

(b)Center



(c)Outlet

Figure 35. The surface of the 20th glass cloth of the preform treated by CNF 0.5 wt%

4-3. 3点曲げ静的試験

4-3-1 CNF 添加による曲げ強度への影響

3点曲げ静的試験から得られた各条件の最大曲げ応力を図 37 に示す。図より、無処理のものと比較して CNF 濃度 0.001wt%~0.1wt% の間で曲げ強度が向上する結果となった。CNF による強化効果と思われる。しかし、0.5wt% では逆に強度が低下することが分かった。濃度 0.1wt% では約 5% の曲げ強度の向上が見られた。繊維束に界面処理を施したことにより、繊維長の長い CNF や不織布のように広がった CNF のクラスターが他の繊維を覆い、物理的な架橋が表れたためであるとも考えられる。GFRP の静的強度向上はガラス繊維の界面接着強度向上に加え、この CNF のブリッジングがガラス繊維間の樹脂を強化したことによる影響も考えられる。一方で濃度 0.5wt% では約 6% 減少する結果となった。CNF 濃度 0.5wt% での強度低下の 1 因として、CNF 濃度 0.5wt% ではプリフォームが厚くなり V_f が低下したことが考えられる。これまで、数%~数十%という高い割合で樹脂にナノ素材を混ぜ込む研究^(7,8)がある中で、0.1wt%という低い濃度でも強度向上に効果があることが分かった。

0.001%, 0.01%, 0.1% の 3 条件での曲げ強度向上率は高くても約 5% と過去に報告された研究^(5,6)と比べて強度向上率が小さい結果となった。これは FRP の曲げ強度は強化繊維の強度への依存が大きいため、界面強化によって曲げ強度が大きく上昇しないと考えられる。

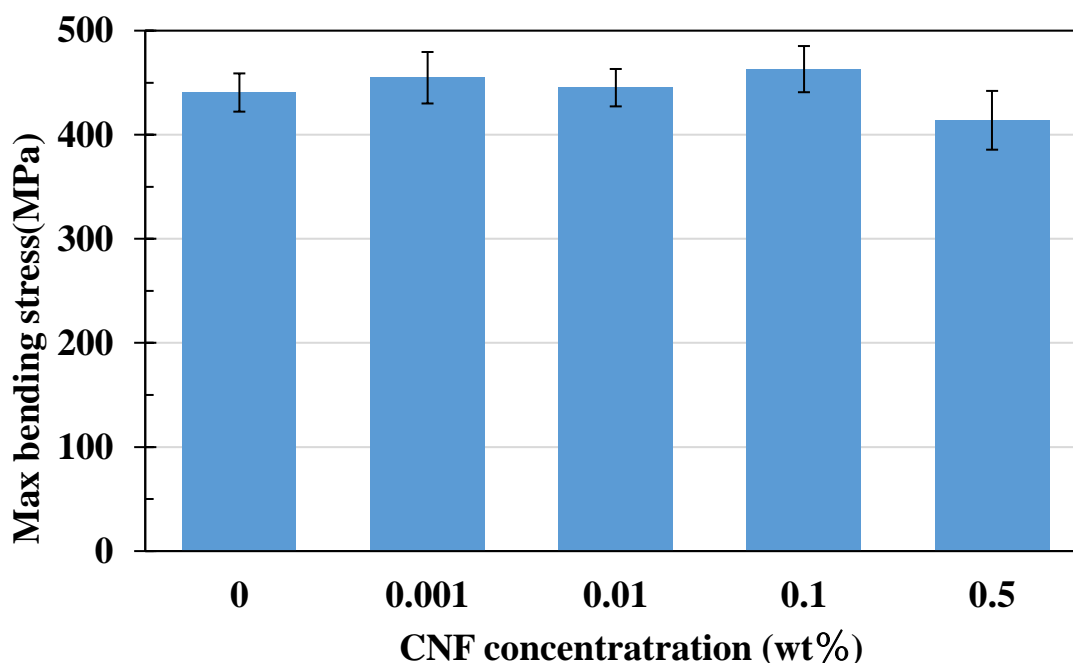


Figure 36. Bending strength of 3-point bending static test

4-3-2. CNF 添加による靱性への影響

CNF 濃度 0wt%~0.5wt%で処理した GFRP の 3 点曲げ静的試験で得られた荷重-変位線図をそれぞれ図 38~43 に示す。散布図の点のプロット間隔は 0.1 秒である。

図 38 に示す 0wt%(無処理)に関して、最大荷重に達すると瞬間的に強度を失っていることがわかる。

図 39 に示す 0.001wt%に関しても最大荷重到達後の損傷進展が瞬間的に進んでいることが確認された。しかし、0wt%と比較して損傷の進展中にわずかな進展の遅れを生じていることが分かった。本実験中最も薄い CNF 濃度 0.001wt%での界面処理であっても靱性への影響が少なからずあることが分かった。

図 40 に示す 0.01wt%においては最大荷重到達してから損傷が大きく進展するまである程度耐える結果となった。

図 41 に示す 0.1wt%では損傷開始時と損傷進展中共に緩やかに荷重低下を起していることが分かった。

図 42, 図 43 に示す 0.5wt%では脆性的な壊れ方をするものと緩やかに荷重低下するものと二つの傾向を示した。試験片切り出し時の切り出す場所に箇所による「4-2. 界面処理を施したガラスクロス の SEM 観察」において示したように、CNF 濃度 0.5wt%での表面処理では CNF の行き届いていない箇所や、CNF が多く堆積し大規模なクラスターを生成しているなど場所により堆積量の差が大きくなっている。プリフォーム内の激しい堆積量の差が、CNF 濃度 0.5wt%で処理した GFRP の特性に大きく影響していると思われる。

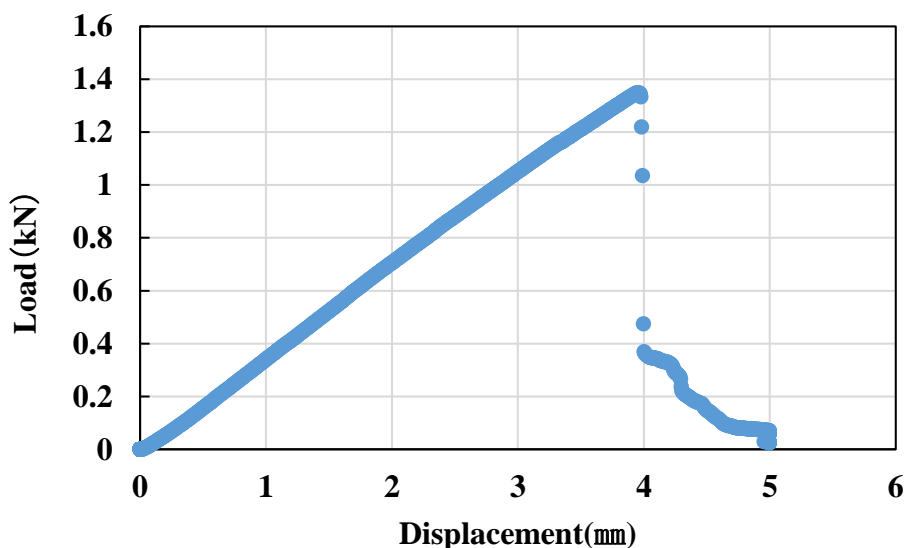


Figure 37. Load-displacement diagram of GFRP 3-point static bending test (CNF 0 wt%)

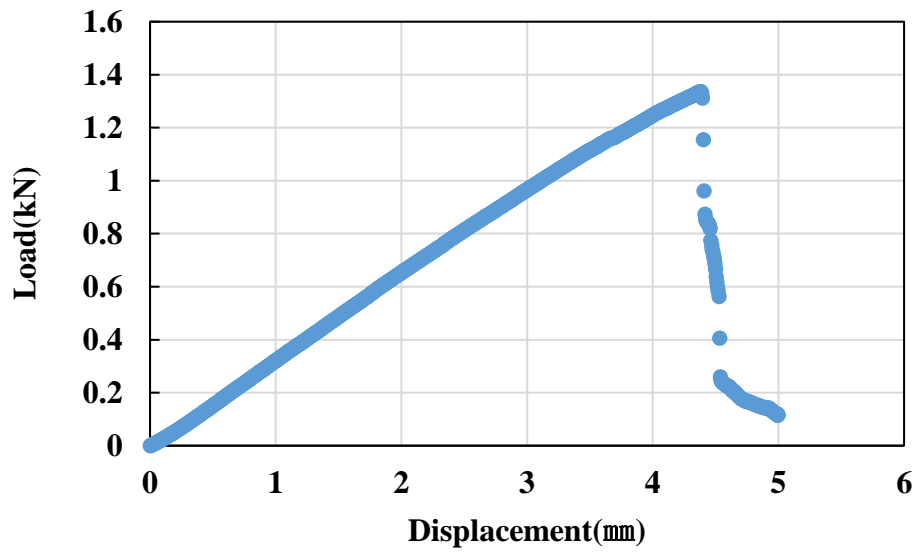


Figure 38. Load-displacement diagram of GFRP 3-point static bending test (CNF 0.001 wt%)

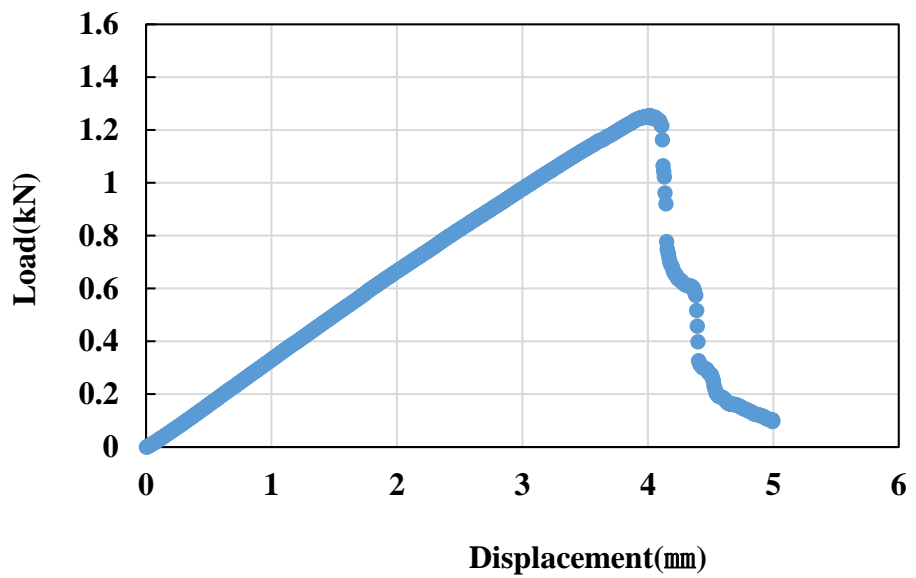


Figure 39. Load-displacement diagram of GFRP 3-point static bending test (CNF 0.01 wt%)

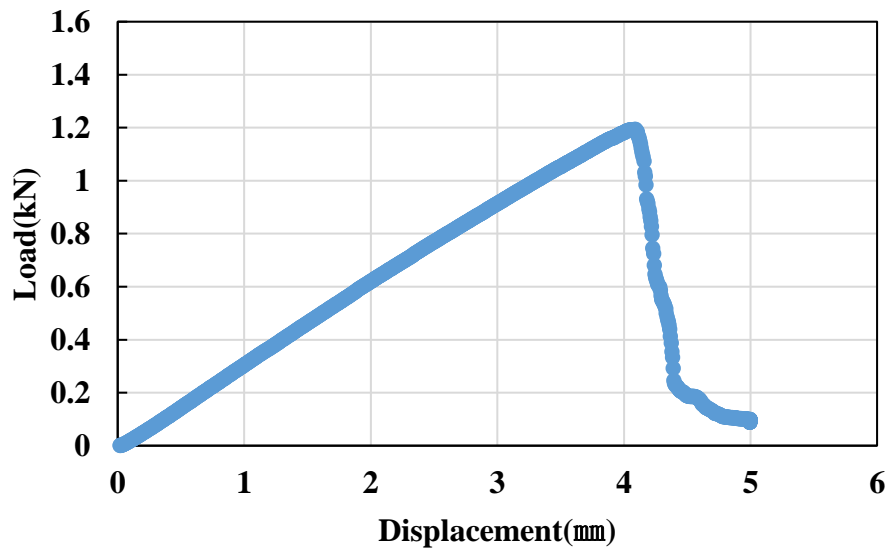


Figure 40. Load-displacement diagram of GFRP 3-point static bending test (CNF 0.1 wt%)

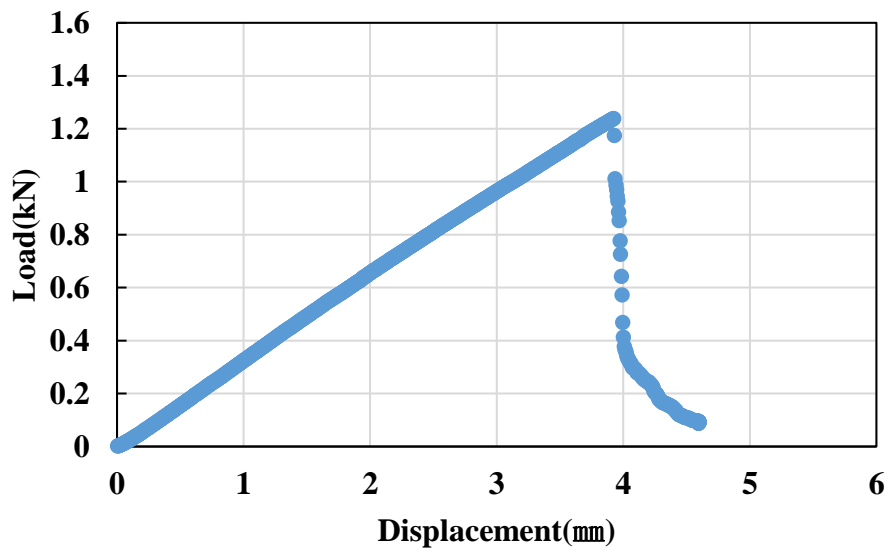


Figure 41. Load-displacement diagram of GFRP 3-point static bending test (CNF 0.5 wt%) (a)

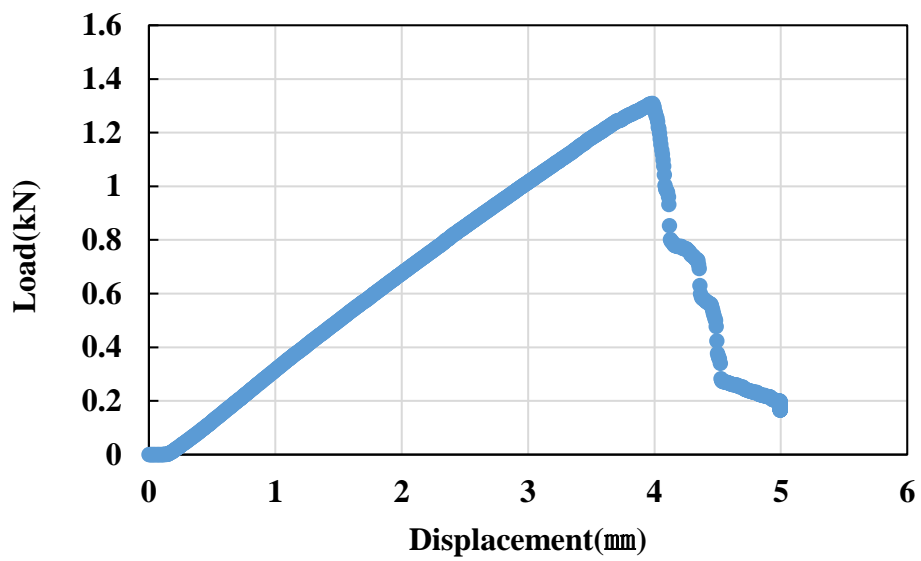


Figure 42. Load-displacement diagram of GFRP 3-point static bending test (CNF 0.5 wt%) (b)

4-3-3. 3点曲げ試験後の破面観察

CNF の表面処理が曲げ強度に与える影響をより詳細に調べるために、FE-SEM を用いて破断後の試験片観察を行った。図 44～図 48 に 3 点曲げ静的試験後の GFRP 破断面の様子を示す。写真に示されているのは繊維束と樹脂の剥離箇所である。

図 44 に示す無処理(0wt%)ではガラス繊維束表面に樹脂が付着していないのが確認できる。これは、ガラス繊維/樹脂界面での界面破壊が起こっていることが考えられる。

図 45 に示す CNF 濃度 0.001wt%では、0wt%と同じくガラス繊維束表面に樹脂が付着していないのが確認できる。0.001wt%の曲げ強度向上の原因としてガラス繊維周りの樹脂が靱性向上したことによるものと考えられる。

図 46 に示す CNF 濃度 0.01wt%では、0wt%と同じくガラス繊維束表面に樹脂が付着していない箇所が目立つが、CNF 繊維を含んだ樹脂が確認された。これはガラス繊維/樹脂界面で凝集破壊が起こったため、CNF を含む樹脂塊を確認することができ、繊維/樹脂の界面強度が向上していることが分かる。

図 47 に示す CNF 濃度 0.1wt%では、ガラス繊維表面に CNF を含む樹脂塊を確認することができ、繊維/樹脂の界面強度が向上していることが分かる。

一方で図 48 に示す CNF 濃度 0.5wt%の写真では、ガラス繊維をまたぐように樹脂身含侵の CNF 層が確認された。これは CNF が繊維上に堆積し肥大化したことで樹脂の含浸を妨げたと考えられる。この未含浸の CNF 層は脆性的な破壊を示すと考えられ、濃度 0.5wt%での強度低下の一因であると思われる。VaRTM 法を用いた真空圧下の樹脂注入でも、緻密に堆積した CNF クラスタへの含浸は難しいことが分かった。

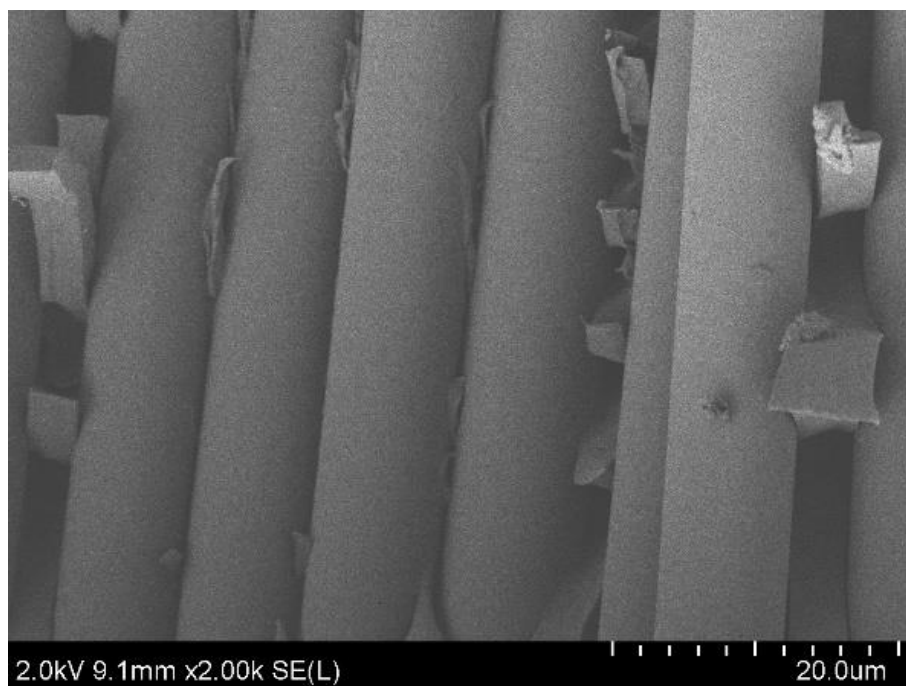


Figure 43. fracture surface of GFRP after 3-point bending static test (CNF0 wt%)

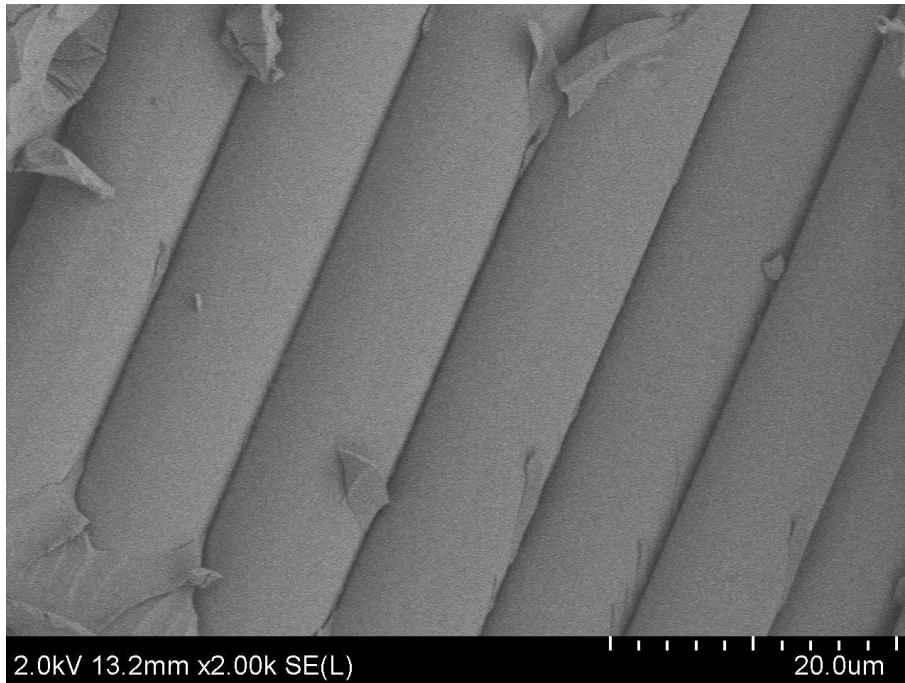


Figure 44. fracture surface of GFRP after 3-point bending static test (CNF 0.001 wt%)

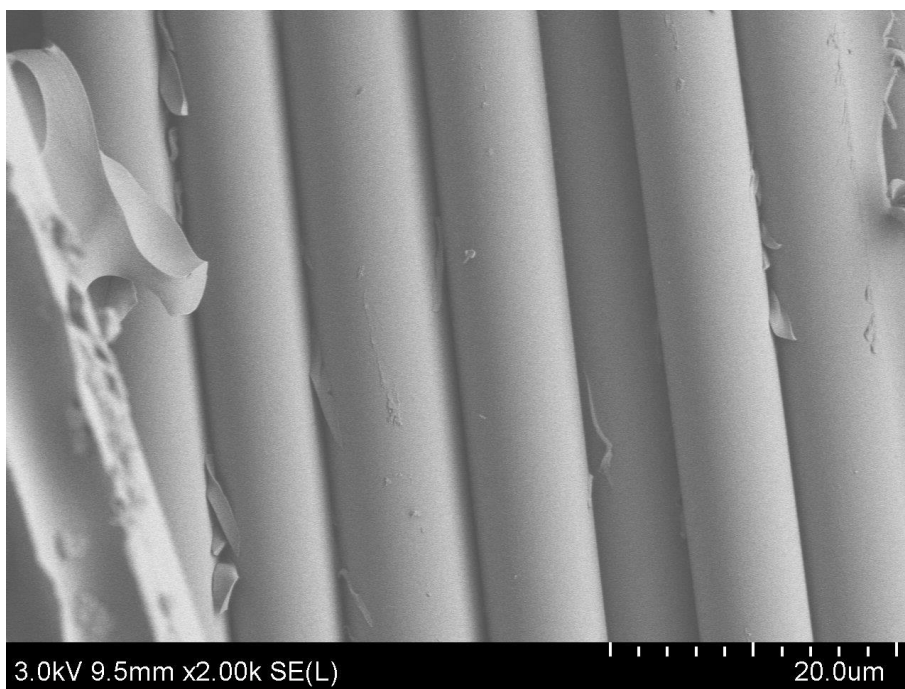


Figure 45. fracture surface of GFRP after 3-point bending static test (CNF 0.01 wt%)

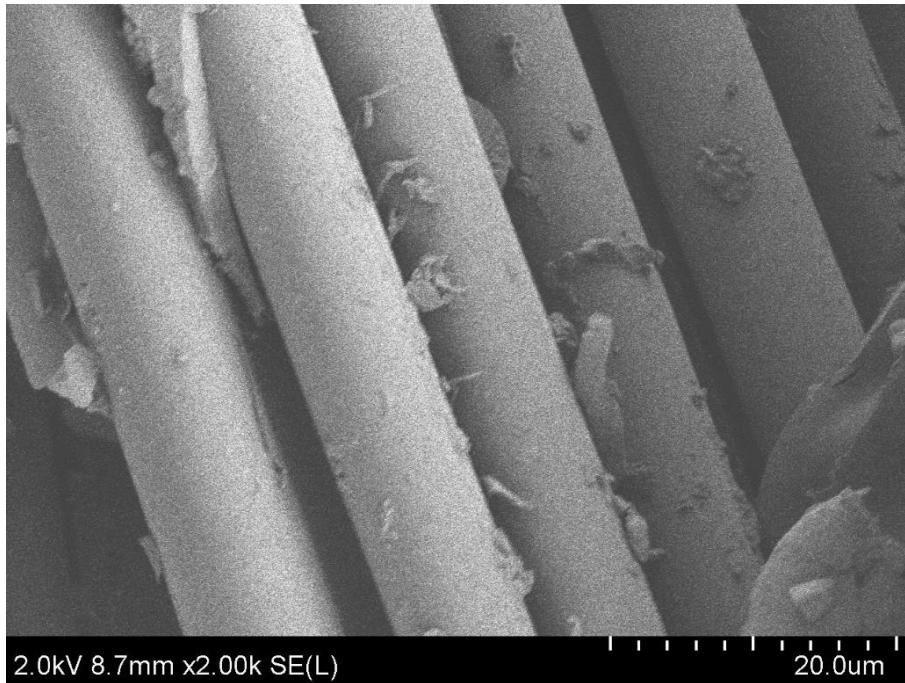


Figure 46. fracture surface of GFRP after 3-point bending static test (CNF 0.1 wt%)

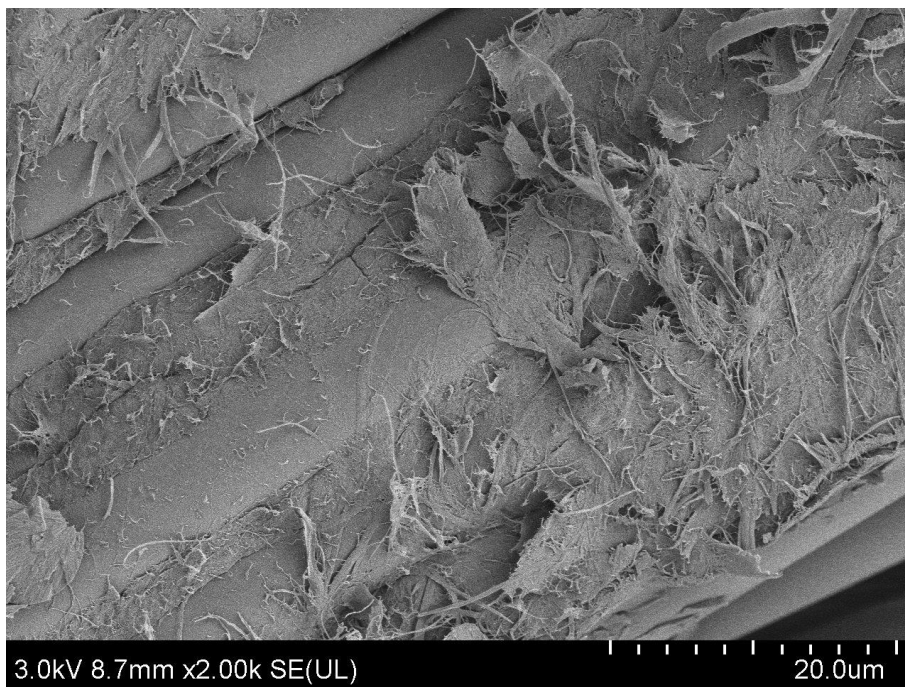


Figure 47. fracture surface of GFRP after 3-point bending static test (CNF 0.5 wt%)

4-4 3点曲げ疲労試験

4-4-1 CNF 添加による疲労寿命への影響

3点曲げ低サイクル疲労試験から得られた CNF 濃度 0, 0.001, 0.01, 0.1wt%GFRP の S-N 線図を図 49 に示す。

図より、濃度が上がるほど破断回数が増加する傾向がみられた。0wt%の無処理の GFRP については破断回数のバラツキが大きく、濃度が上がるほどバラツキが小さくなった。これは、CNF 添加によってプリフォームの繊維束が結合されたことで、疲労による損傷発生が抑制され、ばらつき低減に寄与したものと考えられる。

本研究で得られた疲労寿命はばらつきが大きく、最大応力 396Pa での 0wt%に関しては他の条件と比べて特にばらつきが大きく疲労特性を表しているとはいえない。これは破断応力 440MPa の 90~70%と大きい応力下での試験であったためと考えられる。

最大負荷応力 396MPa の場合には、0.1wt%にて疲労寿命は約 1.4 倍、352MPa では約 5 倍の向上となった。しかし、負荷応力 308MPa では 0wt%と 0.1wt%の疲労寿命にはあまり違いがみられなかった。濃度 0.001wt%の GFRP は無処理よりも疲労寿命が向上する傾向を示したが、0.01wt%の GFRP ではバラツキが小さくなるものの、強度の向上はあまり見られなかった。

これはほかの研究^(6,8)から報告されているように CNF が疲労による損傷の進展を遅らせたのではないかと考えられる。

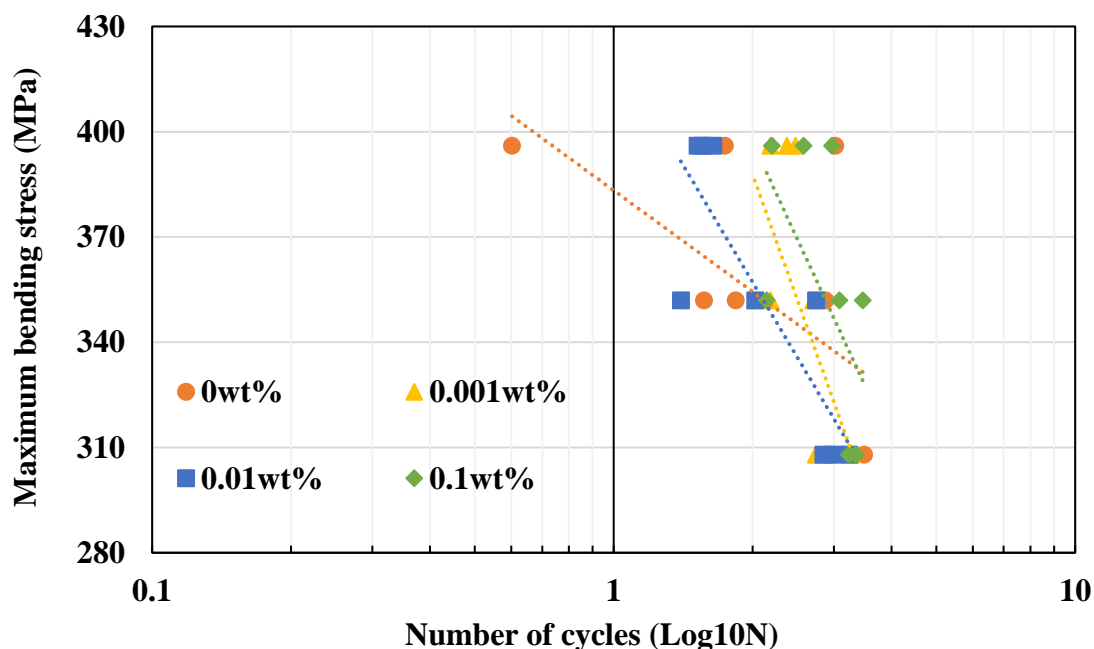


Figure 48. Fatigue life of GFRP treated by CNF

4-4-2 疲労試験中の剛性変化

3点曲げ低サイクル疲労試験から得られた各濃度最大応力 308MPa 負荷時の剛性変化を図 50 に示す。

各濃度の試験片は いずれも，剛性低下を伴って最終破壊に至っていることが分かる。CNF 0% 処理試験片では剛性低下が生じた後，1344 回ほどで 93% まで剛性が低下して破壊した。CNF 0.001% 処理試験片では，剛性低下が急激に進展するまでは 0% 試験片と同様の傾向を見せたが，93% に剛性が低下するまでは完全には破壊しなかった。CNF 0.01% 処理試験片では 93% に剛性が低下するまで，破壊が徐々に進展したことが分かる。CNF 0.1% 処理試験片の破壊進展も CNF 0% 試験片とは異なっており，93% の剛性低下までは CNF 0% 試験片と同様に破壊進展が急激に進むが，66% の剛性低下までは徐々に進行することが分かった。以上の結果から，CNF の添加によって損傷進展が抑制されたことが分かった。

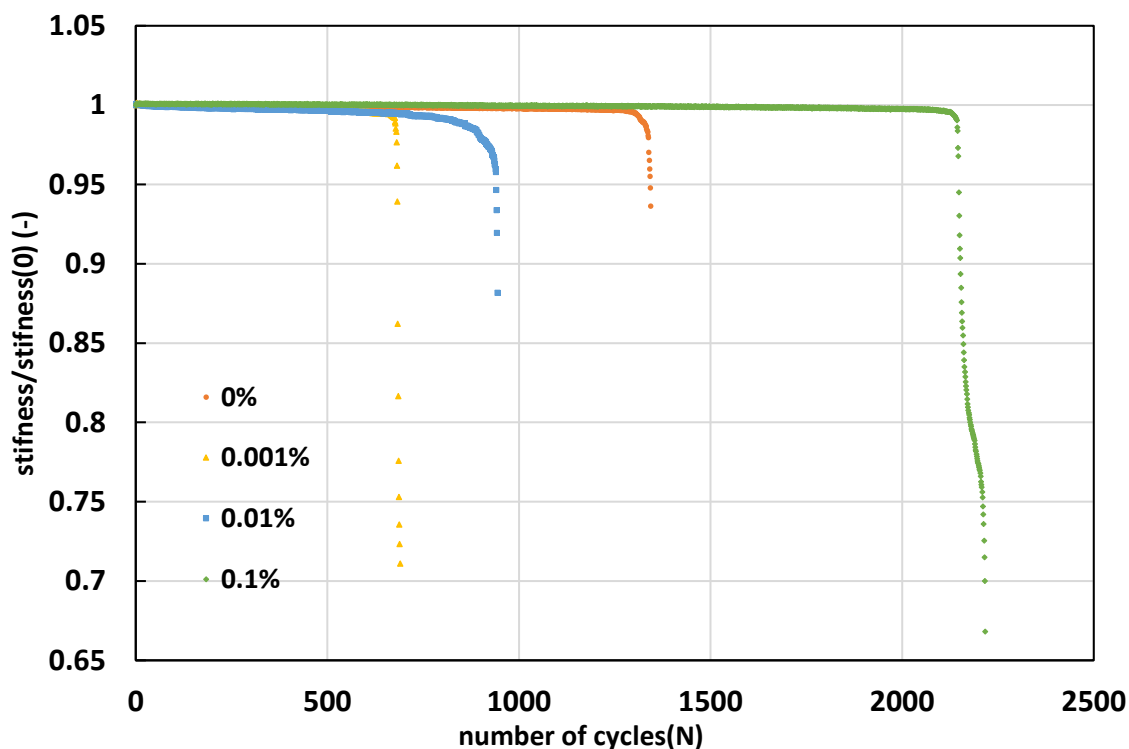


Figure 49. Stiffness of GFRP treated by CNF under 308MPa

4-4-3 疲労試験後の破面観察

3点曲げ疲労試験の後 FE-SEM を用いて破面観察を行った。SEM 観察時の観察方向と観察した箇所を図 51 に示す。観察箇所は赤丸に示す破面に露出した 0 度方向(試験片長手方向)の繊維束表面を見ている。

図 52～図 54 に疲労試験後の破面の様子を示す。写真に示されているのは繊維束と樹脂の剥離箇所である。図 52(a), 図 53(a), 図 54(a)は無処理の剥離面であり, 繊維には樹脂が付着していないことがわかる。一方で図 52(b), 図 53 (b)図 54(b)ではガラス繊維表面に CNF を含む樹脂塊が確認された。疲労試験においても, 繊維/樹脂界面の界面強度が向上していることがわかる。これによって界面の損傷進展が抑制されて, 疲労寿命が向上したと思われる。また, 界面処理を施したことにより, 繊維長の長い CNF や不織布のように広がった CNF のクラスターが繊維束を覆い, 物理的な架橋が表れたためであるとも考えられる。GFRP の疲労強度向上はガラス繊維の界面接着強度向上に加え, この CNF のブリッジングがガラス繊維間の樹脂を強化したことによる影響も考えられる。

本実験中最も濃度が高い 0.1wt% にても強度向上効果が表れたことから, 今後さらに濃度を上げての試験を行っていきたいと考えている。

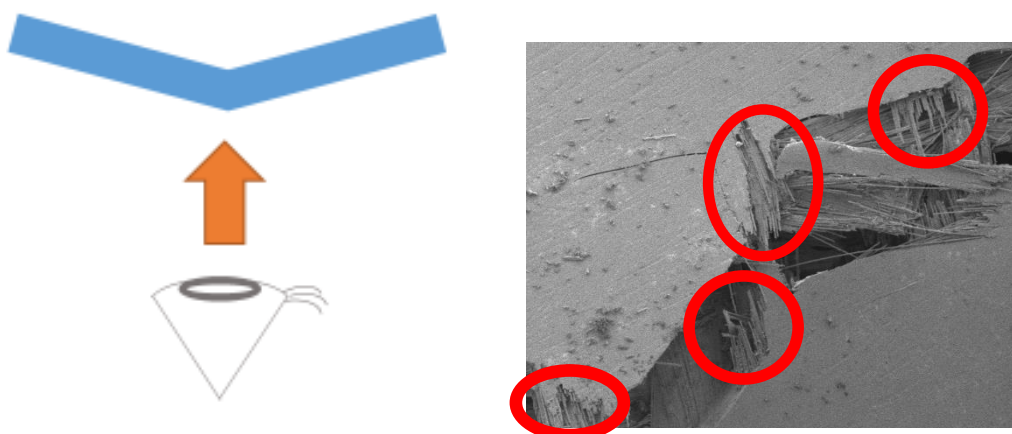
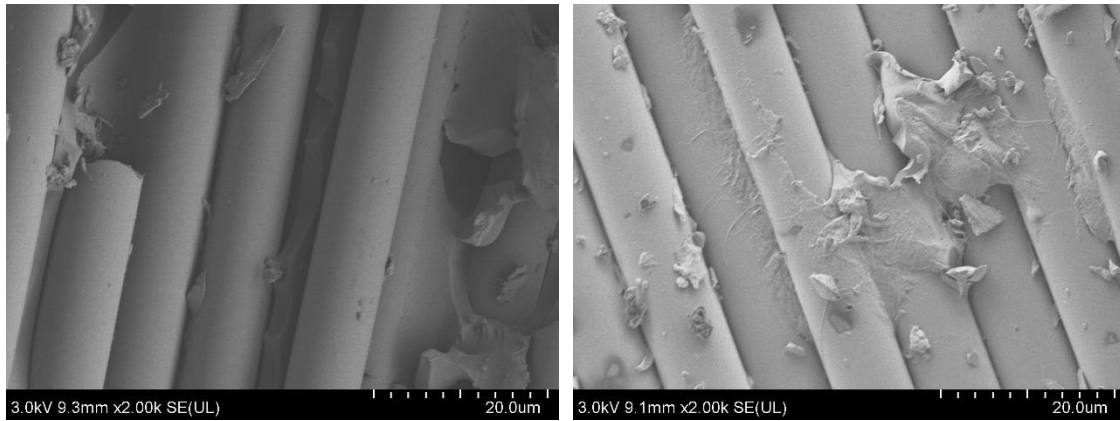


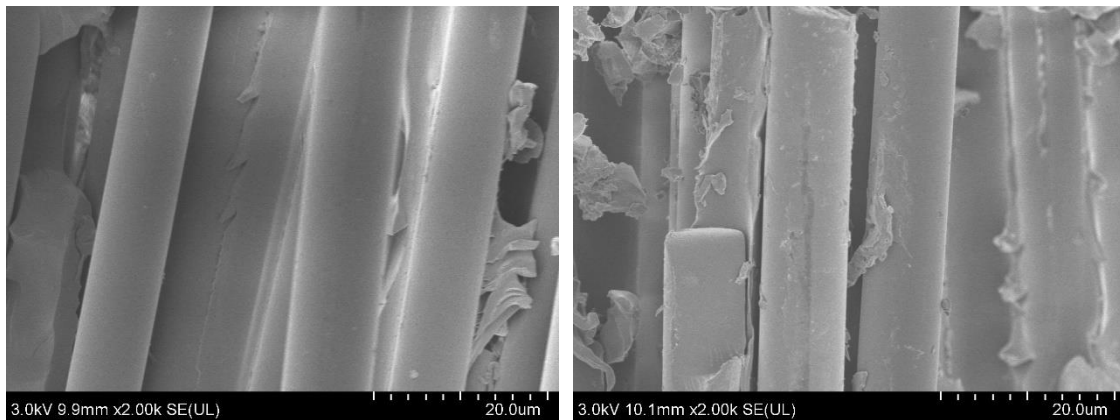
Figure 50. Observation points of fracture surface of GFRP after fatigue test



(a) 0wt%

(b) 0.1wt%

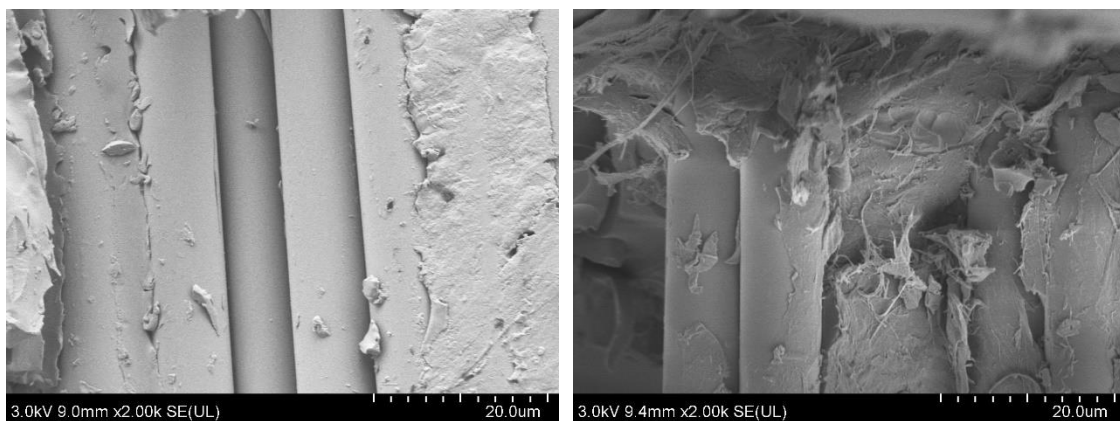
Figure 51. Fracture surface of GFRP after fatigue test in 396MPa



(a) 0wt%

(b) 0.1wt%

Figure 52. Fracture surface of GFRP after fatigue test in 352MPa



(a) 0wt%

(b) 0.1wt%

Figure 53. Fracture surface of GFRP after fatigue test in 308MPa

3点曲げ疲労試験後のGFRP破断部側面の観察を行った。観察場所の概要を図55に示す。図56にGFRP中立面下側(引張側)のGFRP破断部側面を示す。図56(a)に示す0wt%のGFRP側面では破断域から亀裂が伸びており約3mm程であった。

一方で、図56(b)に示す0.1wt%での伸びた亀裂は約5~6mmと長く、亀裂の数も0wt%と比べて多く確認された。また(a)に示す0wt%では破断後の損傷が鉛直に進んでいるのに対し、(c)に示す0.1wt%では破断後の損傷が鉛直方向ではなく蛇行していることがわかる。これは表面処理によって強化された箇所が損傷を抑制したことで、損傷が層間に伝播したためと考えられる。

(a)に示す0wt%では破断による損傷が圧縮側の損傷とつながりそうになっている一方で、(b)に示す0.1wt%では約1mm手前で損傷が止まっていることがわかる。CNF処理によってGFRPの靱性の向上によるものと思われる。

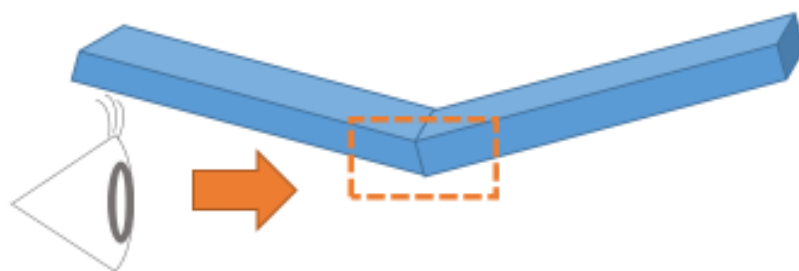
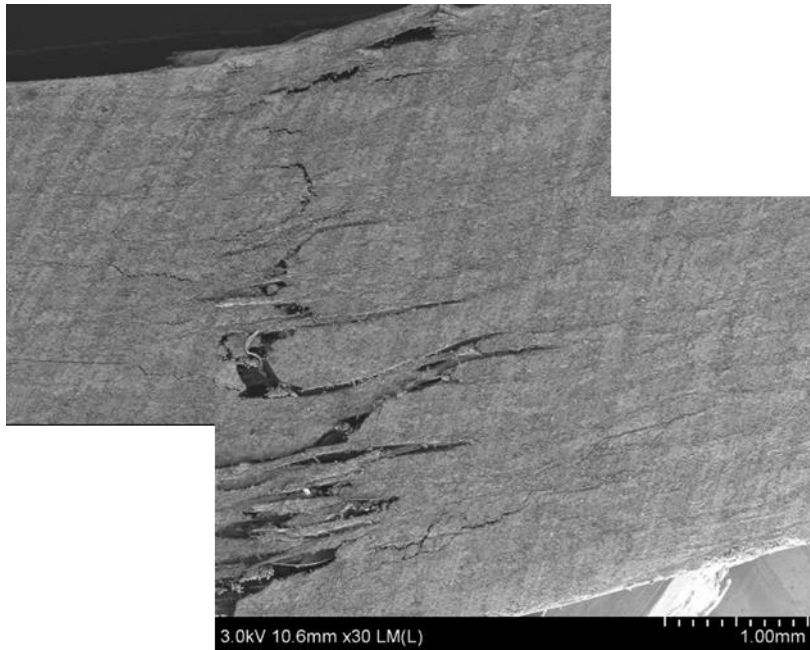
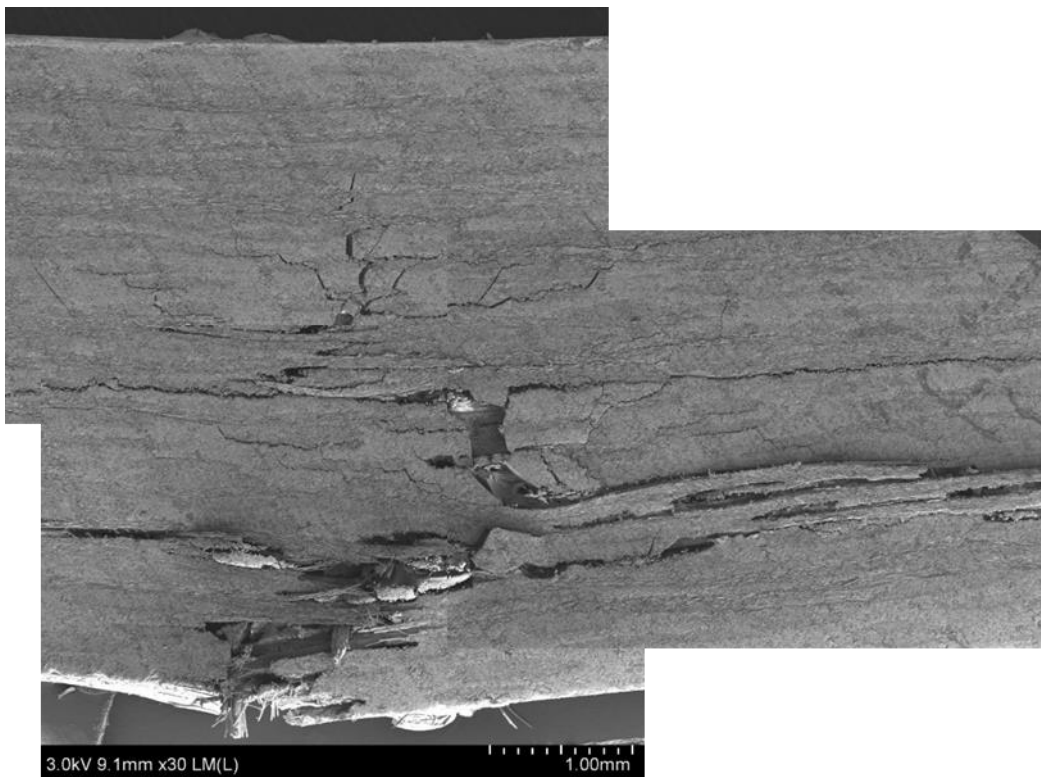


Figure 54. Observation point of GFRP after fatigue test.



(a)0wt%



(b)0.1wt%

Figure 55. Fracture surface of GFRP after fatigue test

5. 結言

本研究では、以下の結果を得た。

- (1) VaRTM 法による界面処理ではプリフォーム内部への浸透することが分かった。しかし、0.5wt%ではプリフォーム注入口側のガラスクロスがフィルター効果によってせき止められ、CNF がプリフォーム内部への侵入を妨げられることがわかった。
- (2) VaRTM 法を用いてガラスプリフォームに界面処理を施した GFRP の静的曲げ強度は CNF 濃度 0.001wt%~0.1wt%間向上し最大約 5%向上したが、CNF 濃度 0.5wt%では曲げ強度が減少した。
- (3) 0.001wt%~0.1wt%での曲げ強度向上は CNF によるガラス繊維/樹脂界面強化とガラス繊維付近の樹脂が高靱性化したためと考えられる。
- (4) SEM 観察の結果 CNF 濃度 0.5wt%の曲げ強度低下原因に、ガラス繊維上の CNF 層が厚くなることで樹脂の含侵を妨げてしまい、未処理のものより曲げ強度が低下することが分かった。
- (5) GFRP の低サイクル疲労寿命については、CNF 濃度の上昇とともに疲労寿命が向上する傾向がみられた。

6. 参考文献

- (1) “Boeing. 787 Aircraft Rescue & Firefighting Composite Structure.” Copyright © 2013 Boeing. All Rights Reserved. (2013).
- (2) Yan Tian,Hui Zhang,Zhong Zhang” Influence of nanoparticles on the interfacial properties of fiber- reinforced-epoxy composites” Composites : Part A 98 ,(2017)
- (3) Fu-Hua Zhang,Email,Rong-Guo Wang, Xiao-Dong He Chao Wang, Li-Ning Ren, “Interfacial shearing strength and reinforcing mechanisms of an epoxy composite reinforced using a carbon nanotube/carbon fiber hybrid Journal of Materials” Science, Volume 44, Issue 13 , pp 3574 – 3577 (2009)
- (4) Anand Gaurav, Kalyan K. Singh “Fatigue Behavior of FRP Composites and CNT-Embedded FRP Composites : A Review”, POLYMER COMPOSITES, DOI 10.1002/pc, pp1785-1808 (2018)
- (5) 林研太 大窪和也 小武内清貴 “母材へのナノ繊維添加による CFRP の界面接着強度および機械的特性の改善” 接着学会誌 Vol.54,No.11,pp402~409,(2018)
- (6) Valter Carvelli1, Aya Tanaka, Toru Fujii, Kazuya Okubo,”CARBON PLAIN WEAVE TEXTILE REINFORCED EPOXYMODIFIED WITH CELLULOSE NANO FIBERS : EFFECT OF CNF LENGTH”21st International Conference on Composite Materials, (2017)
- (7) Xingsheng Li, K.Hanaki, X. Wang, T. Kurashiki and K. Mukoyam, “A promising reinforcement for textile composites : Study on the effect of cellulose nanofiber (CNF) content on the mechanical properties of CNF reinforced epoxy resin”, IOP Conf. Series : Materials Science and Engineering 406, (2018)
- (8) Vu, Cuong; Sinh, Le; Choi, Hyoung; Pham, Tien,”Effect of micro/nano white bamboo fibrils on physical characteristics of epoxy resin reinforced composites” Volume 24,(12),pp5475-5486 ,(2017)
- (9) B. Nasri-Nasrabadi, T. Behzad, and R. Bagheri , “Preparation and Characterization of Cellulose Nanofiber Reinforced Thermoplastic Starch Composites “Chemical engineering .Vol.15, No.2, pp347-354,(2014)
- (10) 藤崎力哉 真田和昭 永田員也 “セルロースナノファイバー含有開繊炭素繊維/エポキシ

シ樹脂積層材料の層間せん断強度と自己修復” 北陸信越支部総会・講演会 講演論文集.54, G033 (2017)

(11)井上光, 高坂達郎, 楠川量啓. “CNF を用いた FRP の繊維/樹脂界面強化に関する研究” 平成 30 年度学士論文 (2018)

(12)HUNTSMAN 「Advanced Materials Araldite LY 5052 / Aradur5052」 [https :
//samaro.fr/pdf/FT/Araldite_FT_LY_5052_Aradur_5052_EN.pdf](https://samaro.fr/pdf/FT/Araldite_FT_LY_5052_Aradur_5052_EN.pdf)

(13) Kumar, Ritesh; Kumari, Sanju; Surah, Shivani Singh; Rai, Bhuvneshwar; Kumar, Rakesh, Sirohi, Sidhharth; Kumar, Gulshan ”A simple approach for the isolation of cellulose nanofibers from banana fibers” Materials Research Express Volume 6 (10) , (2019)

(14)矢野浩之,”構造用 CNF の現状と将来展望工業材料”,「工業材料」, 日刊工業新聞社,volume 68, No.8, pp14~19,(2020)

(15)Isogai, Akira; Saito, Tsuguyuki; Fukuzumi, Hayaka “TEMPO-oxidized cellulose nanofibers” Nanoscale, Volume 3,Issue 1,(2010)

謝辞

本研究を行うにあたり，多くの助言とご指導をいただきました高坂達郎准教授，楠川量啓教授に心から感謝致します． CNF を提供していただいた高知県立紙産業技術センターの皆様，ご指導いただいた岐阜大学 仲井朝美教授ならびに，実験装置の使用に關しましてご協力いただいた京都工芸繊維大学 大谷章夫准教授に深く感謝致します． また，日々の議論を通じて助言や示唆をいただいた Mouhamadou Moustapha SARR ならびに，先端機械・航空材料工学研究室の皆様にも深く感謝致します．