

現場重合型ポリアミド6とハイブリッド織物を用いたFRTPの機械的特性の評価

日大生産工(院) ○大関 輝

日大生産工 邊 吾一 防衛大学校 工藤 亮

1. 緒言

強化繊維プラスチック (FRP) は、軽量化を目的とした金属代替材料として幅広い分野で使用されている。このFRPのマトリックスである熱硬化性樹脂は、いったん硬化すると分子が架橋構造をとるため、加熱しても再溶解することができない。そのため、リサイクルやリユースが簡単ではない。

一方、繊維強化熱可塑性プラスチック (FRTP) は、架橋構造を持たない直鎖状の高分子マトリックスであるため、加熱により再溶解ができ、二次賦型が可能である。そのためリサイクルやリユースが可能であり、環境負荷の少ない材料として自動車部材への応用が検討されている。

FRTPを自動車用の構造部材に適用するには、金属材料よりも比強度・比剛性に優れた材料である必要があり、連続繊維を高い繊維含有率で強化した高強度なFRTPを製作しなければならない。しかし、FRTPのマトリックスである熱可塑性樹脂は、高分子であるため融点以上に加熱しても粘性が高く、繊維束内部へ樹脂を充填するためには高温・高圧力・長時間が必要であり、低粘度な樹脂を注入するだけで済むFRPの成形とは異なり、簡易な設備ではできないが、その一方で、RTM法を用いて連続繊維を高い繊維含有率で強化した高強度なFRTPの製造方法が検討されてきた^{1,2)}。

本研究では、今後、幅広い分野でFRTPを適

用するためにガラス繊維とカーボン繊維の層間ハイブリッド材を補強材とし、マトリックスとして現場重合型ポリアミド6を用いたハイブリッドFRTP (以下、HFRTと略す) を成形するとともに成形条件と機械的特性の関係性について検討した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材

本研究で使用した現場重合型PA6は、アニオン重合触媒として ϵ -カプロラクタム・ナトリウム塩、活性剤としてヘキサメチレンジイソシアネートをそれぞれ用いて、モノマーの ϵ -カプロラクタムを重合させることによって得た。重合時のモノマー融液の粘度は110°Cで3~4 mPa・sである。

強化繊維には、ガラス繊維織物 (WEA22F-BX) とカーボン繊維織物 (CF3302H) を用いた。ガラス繊維は、織り密度がたて20本/25mm・よこ20本/25mmの平織クロスであり、目付け質量が215g/m²で厚さが0.210mmである。カーボン繊維は、織り密度がたて12.5本/25mm・よこ12.5本/25mmの綾織クロスで目付け質量が198g/m²、厚さが0.220mmである。ただし、このカーボン繊維の表面に付着している集束剤に含まれているカルボン酸成分³⁾が、 ϵ -カプロラクタムの重合を阻害する可能性がある。これはアニオン触媒のナトリウムカチオンとカルボン酸が塩を形成すると触媒能を喪失し、重合反応

Mechanical properties of FRTP using hybrid fabrics and *in situ* polymerizable polyamide6 with VaRTM

Hikaru OZEKI, Goichi BEN and Akira KUDOU

が停止するからである。従って、本研究では、カーボン繊維に付着している集束剤中のカルボン酸による重合阻害を防止する方法として、アセトン洗浄による集束剤の除去を行った。洗浄は、すすぎを1分間行い、その後2時間、繊維を漬け置きした。

2.2 成形

ϵ -カプロラクタムのアニオン触媒は、空気中の水分により触媒能が失活し、重合が阻害される可能性がある。したがって、HFRTTPの成形として、密閉された型内で成形、水分管理が可能で、比較的簡便な真空ポンプシステムにより樹脂の注入が可能なるVaRTM法 (Fig. 1) を採用し成形を行った。

VaRTM法では、成形を開始する前に、金型を所定の温度に加熱した後、金型内部を真空ポンプにより大気圧から-90kPa減圧を行った。次に、乾燥機で原料A (主剤+活性剤) と原料B (主剤+促進剤) を110°Cに加熱し、熔融を行った。熔融後、原料Aと原料Bを素早く混合してモノマー融液とし、所定の温度の金型内部へと注入した。

本研究では成形温度が機械的特性および成形性に及ぼす影響を調査するため、金型温度を120, 140, 160, 200°Cと変化させて成形を行った。HFRTTPは板厚が3.00mmで平織ガラスクロス10plyを内側に、その外側に綾織カーボンクロス2plyずつ用いた計14plyで構成された対称積層材でVfは平均で42%となった (Fig. 2)。また、金型温度で色の違いはほとんど見受けられず、ボイドやひけ等の外観不良は観察されなかった (Fig. 3)。

2.3 含浸距離の測定

成形温度に対する樹脂の含浸速度を明らかにするため樹脂の充填口からの含浸距離を測定した。含浸距離は充填口からフローフロントまでの距離を45° 間隔で8点測定し、それらの平均から算出した。

2.4 3点曲げ試験

成形したHFRTTPの強度および弾性率を評価するため、JIS K 7017に準じて3点曲げ試験を行った。試験片の寸法は、厚さ $t=3$ [mm]、幅 $b=15$ [mm]、長さ $l=100$ [mm]で支点間距離は80 [mm]である。

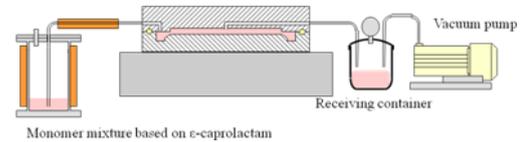


Fig.1 Schematic view of VaRTM for HRTP using in situ polymerization polyamide 6 as matrix.

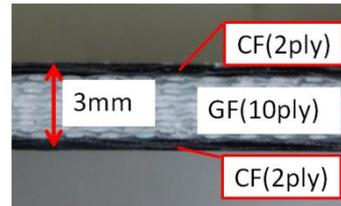


Fig.2 Laminate configuration and thickness.



(a)Face side. (b)Back side.

Fig.3 Molding.

2.5 SEM観察

成形したHFRTTPの強化用繊維と樹脂との接着状態を評価するために、曲げ破断部においてSEM観察を行った。

3. 実験結果

3.1 含浸距離の測定

成形温度と含浸距離との関係性をFig. 4に示す。また、Fig. 4はすべての成形領域を樹脂が含浸した場合を1とした比で表されている。実験結果より成形温度が上昇するにつれて、含浸距離は短くなっているのが分かる。これは成形温度の上昇により樹脂の反応が促進されたためだと考えられる。

3.2 3点曲げ試験

Table1に曲げ試験の結果を示す。曲げ強さと曲げ弾性率の両方とも標準偏差が小さく、試験結果の妥当性がうかがえる。Fig. 5に成形温度140°CにおけるCFRTTP, GFRTTPとHFRTTPの応力ひずみ線図を示す。CFRTTPとGFRTTPの両方ともHFRTTPで用いた織物を14ply使用してそれぞれ成形した。HFRTTPの応力はひずみに対しておおよそ線形的に増加し、最大曲げひずみの値はCFRTTPとおおよそ一致した。また、曲げ強さと曲げ弾性率の

実験結果(485MPa and 35.9GPa)は、次の式(1)、(2)で計算された理論値(487MPa and 33.6GPa)とおおよそ一致した。

$$F_{\text{HFTRP}} = F_{\text{CFTRP}} \times 4/14 + F_{\text{GFTRP}} \times 10/14 \quad (1)$$

$$E_{\text{HFTRP}} = \frac{2b \left\{ \int_0^{t/2-h} E_{\text{GFTRP}} \eta^2 d\eta + \int_{t/2-h}^{t/2} E_{\text{CFTRP}} \eta^2 d\eta \right\}}{(bt^3/12)} \quad (2)$$

ここで F [MPa]を曲げ強さ、 E [GPa]を曲げ弾性率、 t [mm]と h [mm]をそれぞれ板全体とCF層の厚み、 b [mm]を幅とする。

Fig. 6に成形温度120°Cから200°CまでのHFTRPの曲げ特性の変化を示す。型温が高温の領域において曲げ強さと曲げ弾性率は高い値を示している。これはマトリックス中の未反応モノマーが少ないためだと考えられる。

3.3 SEM観察

Fig. 7に曲げ試験後のHFTRPをSEMで観察した結果を示す。圧縮側と引張側、両方においてCF層が破壊していた。通常のハイブリッド材の曲げ試験では圧縮側で層間剥離を伴って破壊が先行し、全体の破壊にいたるが、本ハイブリッド材では引張側と圧縮側で同時に破壊し、圧縮側での層間強度が大きいことが示された。

Table 1 Bending strength and modulus of HFTRP.

Molding temperature 140 °C		
Numbers.	Bending strength (MPa)	Bending modulus (GPa)
1	474	36.2
2	504	35.9
3	464	36.0
4	481	35.9
5	498	35.8
6	486	35.3
Ave.	485	35.9
Standard deviation	13.6	0.275

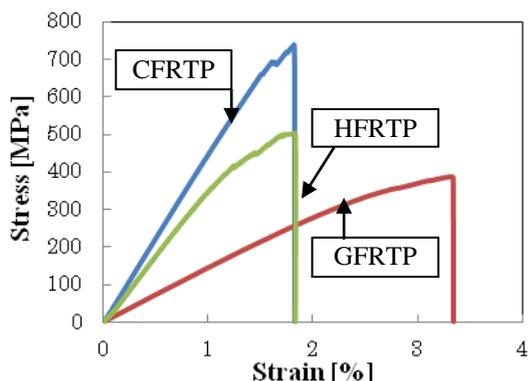


Fig.5 Stress-strain relations of CFRTP, GFTRP and HFTRP.

また、Fig. 7(c)より繊維に樹脂が多く付着していることが観察でき、本研究で成形したHFTRPの接着性は良好であると推察できる。

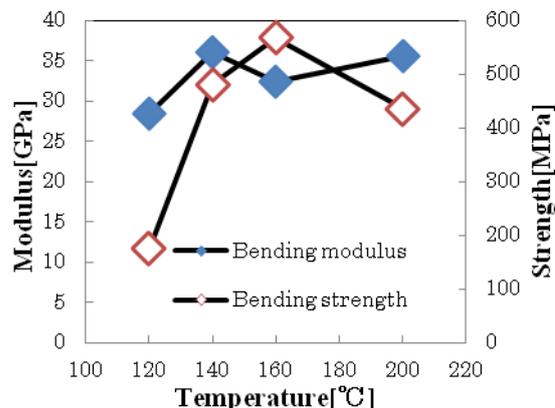
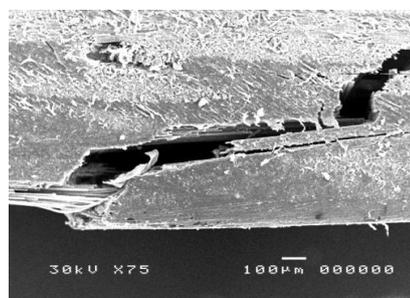
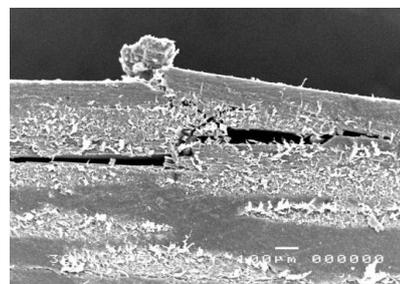


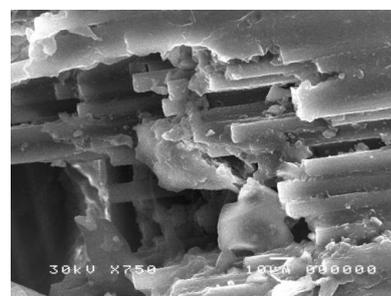
Fig.6 Bending properties of HFTRP at various molding temperatures.



(a) Tensile aspect.



(b) Compressive aspect.



(c) Fracture surface.

Fig.7 Results of SEM observation of HFTRP.

4. 結言

FRTPを幅広い分野に適応するために、現場重合型ポリアミド6をマトリックスとしたハイブリッドFRTPを成形し、3点曲げ試験およびSEM観察を行った。以下に結言を示す。

1) HFRTTPの成形において、PA6の融点(225℃)より低い温度で成形することができた。また、重合時のモノマーの粘度が非常に低いため通常の成形より短い時間で(1分以内)で成形することができた。

2) HFRTTPにおいて曲げ強さと曲げ弾性率の試験結果は複合則と積層理論を用いた値とおおよそ一致した。SEMでの観察結果も踏まえてHFRTTPの層間強度は高いことが確認された。

3) HFRTTPの曲げ特性と含浸距離は成形温度に依存し、その成形温度は140℃前後が最適であることが示された。

「参考文献」

- 1) 中村幸一, 邊吾一, 平山紀夫, 西田裕文, 日本複合材料学会誌, 37, 5, (2011), 182-189
- 2) G.Ben, K.Nakamura, N.Hirayama, H.Nisida, Proceedings of the COMPOSITES2012 American Composites Manufacturers Association, (2012).
- 3) 平山紀夫, 莊司明子, 西田裕文, 邊吾一, 日本複合材料学会誌, 35, 2, (2009), 74-81