ISSN 2186-5647

4-19

現場重合型PA6をマトリックスとしたFRTPの熱膨張に関する研究

日大生産工(院)　○鈴木　真央
日大生産工　　　邉　吾一　　平林　明子

1 緒　言

繊維強化プラスチック（FRP）は強度や剛性に優れており，軽量であることから燃費向上を目的とした自動車構造部材として適応が検討されてきた．さらに，近年では，繊維強化熱可塑性プラスチック（FRTP）がFRP同様，軽量であることなどの利点に加え，リサイクルやリユースがしやすい材料として自動車構造部材への適応が検討されている．

本研究では，FRTPを構造用部材に使用する際に設計上重要となる熱膨張係数（CTE）について現場重合型のPA6をマトリックスとしたFRTPを使用し検討した結果を報告する．

2 実験方法および測定方法

2.1 実験方法

2.2.1 供試材

本研究で使用した現場重合型PA6は，原料モノマーであるε−カプロラクタムを触媒，活性剤を用いて重合させることにより得た．

強化繊維は，綾織炭素繊維織物（CO6347B：東レ株式会社）と平織ガラス繊維織物（WEA22F：日東紡績株式会社）を用いた．

2.2.2 成形

ε−カプロラクタムの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．そのため，密閉された型内で成形出来，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VaRTM法（Fig.1）を採用し，成形を行った．

本研究ではCFRTP，GFRTP，HFRTPの合計3種類のFRTPの成形を行った．各FRTPの積層構成はCFRTPがCF13枚，GFRTPはGF15枚，HFRTPは最外層にCF2枚ずつとGF10枚の対象積層構成とした．さらに，各FRTPの繊維体積含有率（Vf）においてCFRTPはギ酸を使用した溶解法を，GFRTPは燃焼法を使用しそれぞれ測定を行った．各Vf値は，CFRTPは40.1%，GFRTPは39.1%となった．HFRTPにおいては理論値で40%とした．Fig.2に成形品の一例としてHFRTPを示す．

2.2 測定方法

2.2.1 結晶化度

現場重合型PA6は一般的なPA6に比べ結晶化度が高いことが報告されている．また，一般的に，結晶化度が高い場合結晶化度が低いものに比べ熱膨張係数が小さくなることが知られているため，現場重合型PA6と一般的なPA6フィルムの結晶化度を測定した．

2.2.2 熱膨張係数

熱膨張係数の測定はレーザー干渉計方式熱膨張計を使用した．測定サンプルは各サンプルにおいて3サンプルずつ用意し，成形品に対して横方向に12mmの大きさで測定装置の設置面にサンプルが点接触するように加工したものを使用した．測定条件は，1つのサンプルにおいて−20℃～140℃まで2℃/minの速度で昇温し，その後自然冷却するサイクルを3回行った．しかし，1回目の測定には測定誤差が含まれているため，2回目と3回目の測定データのみを使用し検討を行った．

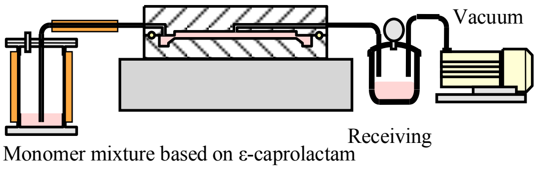

Fig.1 Schematic view of VaRTM facility

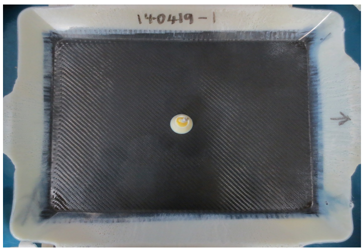

Fig.2 HFRTP

Study on Coefficient of thermal expansion with Fiber reinforced thermoplastics using in-situ polymerizable polyamide 6 as a matrix

Mao SUZUKI, Goichi BEN and Akiko HIRABAYASHI

3 実験結果および検討

3.1 PA6における熱膨張係数の検討

PA6の結晶化度はDoleの式より（1）式で算出した．このとき，$\Delta H_m^{100\%}$=188J/g とした．

$$\mathrm{DC}[\%] = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^{100\%}} \times 100 \qquad (1)$$

各PA6の結晶化度と熱膨張係数の測定結果は，現場重合型PA6は41%，67×10^{-6}[/K]，一般的なPA6フィルムは26%，74×10^{-6}[/K]であった．ただし，熱膨張係数の測定値はTg以下（60℃以下）の平均値とした．したがって，Tg以下において結晶化度の高い現場重合型PA6の方が一般的なPA6よりも熱膨張係数が小さくなることがわかった．

3.2 FRTPの熱膨張係数の検討

Fig.3に3種類の各FRTPの0℃～60℃の熱膨張係数を示す．また，3種類全てのサンプルにおいて熱膨張係数の温度依存性は非常に小さいことが明らかになった．

3.3 理論値算出

測定結果との比較を行うために理論値を算出した．理論値の算出は，（2）式の複合則により一方向材CFRTPとGFRTPのL方向の熱膨張係数の値を計算し，次に各FRTPのT方向の熱膨張係数を（3）式のSchaperyの式を使用し求める．このとき，Table1に示した材料物性値を使用した．これによって求めた一方向材FRTPの値を（4）式を利用して，クロスプライとして織物材の熱膨張係数を算出した．(4)式中のDには（5）式を使用した．

$$\alpha_c^L = \frac{\alpha_m(1-f)E_m + \alpha_f f E_f}{(1-f)E_m + f E_f} \qquad (2)$$

$$\alpha_c^T = \alpha_m(1-f)(1+\nu_m) + \alpha_f f(1+\nu_f) - \alpha_c^L \alpha_c^{LT} \qquad (3)$$

$$\alpha = \left\{ \sum_{i=1}^{n} Q_i^L t_i (\alpha_i^L + \alpha_i^T \nu_i^{TL}) \sum_{i=1}^{n} Q_i^T t_i - \sum_{i=1}^{n} Q_i^T t_i (\alpha_i^T + \alpha_i^L \nu_i^{LT}) \sum_{i=1}^{n} Q_i^L t_i \nu_i^{TL} \right\} / D \qquad (4)$$

$$D = \sum_{i=1}^{n} Q_i^L t_i \sum_{i=1}^{n} Q_i^T t_i - \left(\sum_{i=1}^{n} Q_i^T t_i \nu_i^{LT}\right)^2 \qquad (5)$$

式（2）～（5）において，αは熱膨張係数，Eはヤング率，νはポアソン比，tは構成材料の板厚，fはVfとし，Lは繊維方向，Tは繊維垂直方向を示す．ここで，算出した理論値と各FRTPの測定結果の比較を行った．理論値と各FRTPの測定平均値の一覧をTable2に示す．両値の比較を行うとCFRTPとHFRTPは理論値の値より測定値の方が大きい値を示しているが，GFRTPの値のみ理論値の値より測定値の方が小さい値となった．

3.4 成形品収縮率及び層間応力の算出

測定した熱膨張係数より，成形後の熱収縮率およびHFRTPにおける熱層間応力の算出を行った．熱収縮率においては，現場重合型PA6の樹脂単体のみでは0.8%となり，FRTPにおいてはCFRTP 0.07%，GFRTP 0.18%，HFRTP 0.17%となった．さらに，HFRTPの熱層間応力ではCF層に−27MPa，GF層では11MPaとなりHFRTPの破壊応力の数%となった．

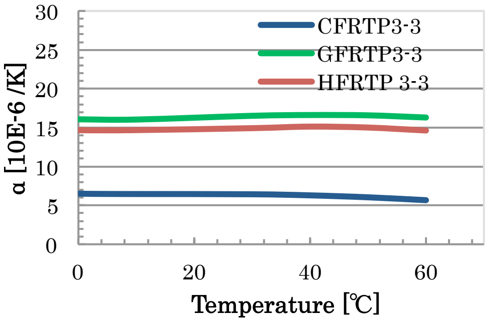

Fig.3 Representative results of average CTEs

Table1 Material properties

MATERIAL	α [E-06/K]	E [GPa]	ν
Carbon fiber L	−0.4	230	0.30
Carbon fiber T	10	20	0.03
Glass fiber	4.9	76	0.22
PA6	67	2.8	0.38

Table2 The calculated CTE and experimental value

MATERIAL	Experimental α [E-06/K]	Calculated α [E-06/K]
CFRTP	6.1	4.7
GFRTP	16.0	19.5
HFRTP	14.5	12.2

4 結　言

現場重合型PA6をマトリックスとしたFRTPを自動車構造用部材として適応を検討する際に設計上重要となる熱膨張係数に関して検討を行った．以下に，結言を示す．

1）現場重合型PA6は一般的なPA6に比べTg以下において結晶化度が高いことから熱膨張係数の値は小さくなった．

2）熱膨張係数の温度依存性は強化繊維を入れることにより非常に小さくなった．

3）3種類のFRTPの測定値は理論値の値と小さな差異が生じた．これは，織物を一方向材の0°/90° に積層したものとしてモデル化したためであると考えられる．

4）設計上に重要なFRTPの熱膨張係数について明らかにした．

「参考文献」省略