

同じ強化材を用いた HF RTP と HFRP の力学特性評価

日大生産工(院) ○石田 亘 日大生産工 邊 吾一
日大生産工 坂田 憲泰

1. 緒言

繊維強化プラスチック(fiber reinforced plastics : 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。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り、加熱しても再溶解することができないため、リサイクルやリユースが困難である。一方、熱可塑性樹脂をマトリックスとした繊維強化熱可塑性プラスチック(fiber reinforced thermoplastics : 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、加熱により再溶解を行うことができ、二次賦型が可能のため、サステナブルな材料として自動車部材への応用が検討されている。

本研究では、炭素繊維の高価格と少ない生産量を考慮し、FRTP を幅広い分野で適用するために、ガラス繊維と炭素繊維の層間ハイブリッド材を補強材とし、マトリックスに現場重合型ポリアミド6を用いたハイブリッドFRTP(以下、HF RTP)を成形した。さらに、速硬化型エポキシ樹脂をマトリックスとしたハイブリッドFRP(以下、HFRP)の圧縮特性と引張特性を比較した結果について報告する。

2. 試供体

本研究で使用した現場重合型ポリアミド6は、重合触媒と重合活性剤をそれぞれ用いて、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℃で3~4 mPa・sと低く、ゲル化時間は1分以内であった。エポキシには、速硬

化型エポキシ樹脂(憐ナガセケムテックス, HICY-11)を用い、主剤と硬化剤を100:20の割合で混合することにより得た。混合後の粘度は、40℃で750 mPa・s、80℃で45 mPa・sとなっており、ゲル化時間は6分以内であった。強化繊維には、ガラス繊維織物(WEA22F-BX)と炭素繊維織物(CO6347B)を用いた。ガラス繊維織物は、織り密度が縦20本/25mm、横20本/25mmの平織クロスで、目付け質量は215 g/m²、厚さは0.21 mmである。炭素繊維織物は、織り密度が縦12.5本/25mm、横12.5本/25mmの綾織クロスで、目付け質量は198 g/m²、厚さは0.22 mmである。

3. 成型方法

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。そのため成形は、密閉された型内で行う必要があるため、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が注入できる VaRTM 法(Fig.1)を用いた^{1,2)}。HF RTP の成形では、成形を開始する前に、金型を140℃に加熱し、真空ポンプを用いて金型内部を大気圧から-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℃に加熱し、溶解を行った。溶解後、原料Aと原料Bを素早く混合してモノマー融液とし、140℃に加熱した金型内部へ注入した。成形後のHF RTP は内側に平織ガラスクロス10ply、外側に綾織炭素繊維クロス2plyずつ用いた計14plyで構成された対称積層材で、板厚が3mm、繊維体積含有率(V_f)は平均で42%となった。

Comparison of mechanical properties of HF RTP and HFRP using same CF and GF fabrics

Wataru ISHIDA, Goichi BEN and Kazuhiro SAKATA

HFRP は HFRTTP と同じ積層構成、成形工程とし、金型温度と樹脂温度のみ、それぞれ 80℃と 50℃に変更した。HFRP の V_f は HFRTTP と同じで 42 % となった。

引張試験片を作製するには成型時に金型内部に 1.5 mm のアルミ板を敷きその上にガラス繊維織物を 5 ply, 外側に炭素繊維織物を 1 ply ずつ用いた計 7 ply 積層した。成型後の板厚は約 1.7 mm となり、HFRTTP と HFRP の V_f は 40% となった。両成形品ともボイドやひけ等の不良は観察されなかったが、速硬化型エポキシの方が現場重合型ポリアミド 6 より粘度が高いため、樹脂の含浸領域は HFRP の方が小さくなった。

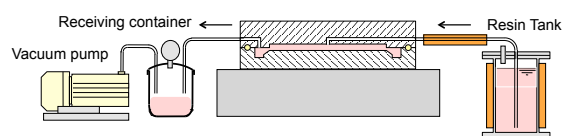


Fig.1 Schematic view of VaRTM.

4. 実験方法

4.1 圧縮試験

成形した HFRTTP と HFRP の静的圧縮特性を評価するために、JIS K 7076 に準じて静的圧縮試験を行った。試験片寸法は、厚さ $t=3$ mm, 幅 $b=12.5$ mm, 長さ $l=80$ mm で、短冊型試験片の両端に同質で試験片と同厚のタブを接着した。標点間部は 7 mm で、その表裏にゲージ長さ 1 mm のひずみゲージを貼り付け、それらの平均値を圧縮ひずみとした。また、試験は HFRTTP と HFRP の他に GFRTTP, CFRTTP, GFRP, CFRP についても行い、試験片本数は各 5 本となっている。なお、タブ内や試験片端部で破壊した結果はデータから除外した。

4.2 引張試験

成形した HFRTTP と HFRP の引張特性を評価するために、JIS K 7164 に準じて引張試験を行った。試験片寸法は、厚さ $t=1.5$ mm, 幅 $b=25$ mm, 長さ $l=250$ mm で、評点間距離は 150 mm とし、試験片本数は各 5 本とした。

5. 実験結果

5.1 圧縮試験

HFRTTP と HFRP の実験結果を Table 1 に、代表的な応力-ひずみ線図を Fig.2 に示す。HFRTTP の圧縮強度の平均値(297 MPa)は、HFRP の圧縮強度の平均値(318 MPa)より 6.6 % 低くなった。これは現場重合型ポリアミド 6 単体の曲げ強度が 119 MPa に対し、速硬化型エポキシ樹脂単体の曲げ強度のカタログ値が 135 MPa となっているため、樹脂単体の強度の差と推察される。一方、HFRTTP の破断ひずみの平均値(1.22 %)は、HFRP の破断ひずみの平均値(1.25 %)と概ね一致する結果となった。また、破壊後の HFRTTP と HFRP を Fig.3 に示すが、HFRTTP では、まず圧縮側の CFRP 層で数カ所の繊維破断と剥離が発生し、その後全体破壊する結果となった。一方、HFRP では、まず CFRP 層が圧縮破壊し、その直後に GFRP 層と引張側の CFRP 層が破壊した。

GFRTTP と CFRTTP, HFRTTP の代表的な応力-ひずみ線図を Fig.4 に示す。HFRTTP の破断ひずみ(1.22 %)は CFRTTP の破断ひずみの平均値(1.22 %)と概ね一致した。GFRTTP と CFRTTP の実験結果の平均値(226 MPa, 450 MPa)から、複合則を用いて計算した HFRTTP の圧縮強

Table 1 Compression of compressive test results between HFRTTP and HFRP

	HFRTTP			HFRP		
	Young's modulus [GPa]	Compressive strength [MPa]	Failure strain [%]	Young's modulus [GPa]	Compressive strength [MPa]	Failure strain [%]
1	27.9	293	1.16	26.9	296	1.25
2	26.0	303	1.23	27.9	309	1.22
3	27.9	293	1.27	29.7	331	1.24
4	27.3	298	1.18	28.8	340	1.29
5	27.7	299	1.28	27.2	312	1.25
Ave.	27.3	297	1.22	28.1	318	1.25
C.V.	2.6%	1.3%	3.8%	3.7%	5.0%	1.6%

度の計算値は 290 MPa となり、実験結果と概ね一致する結果となった。同様に、HFRP の場合も GFRP と CFRP の実験結果の平均値 (243 MPa, 453 MPa) から複合則を用いて計算した結果 308 MPa となりほぼ一致する結果となった。

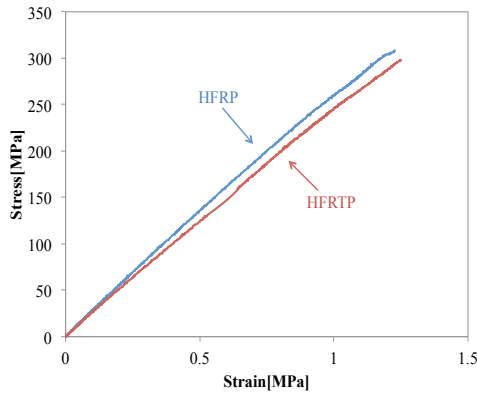


Fig.2 Stress-strain curves of HFRTTP and HFRP

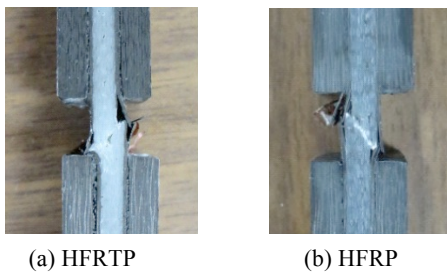


Fig.3 Specimens after compression test.

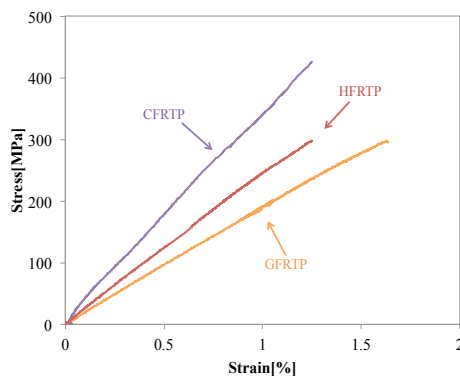


Fig.4 Stress-strain curves of GFRTP, CFRTP and HFRTTP

5.2 引張試験

HFRTTP と HFRP の実験結果を Table 2 に、代表的な応力-ひずみ線図を比較した結果を Fig.5 に示す。

HFRTTP の引張強度の平均値(315 MPa)は、HFRP の引張強度の平均値(326 MPa)と概ね一致する結果となった。一方、HFRTTP の破断ひずみは HFRP より 4.4%大きくなる結果となった。また、GFRTP 及び CFRTP の強度とヤング率の理論値を式(1)及び式(2)の複合則を用いて算出した。

$$F_c = \alpha F_{fu} V_f + (F_m)_{\varepsilon_{fu}} V_m \quad (1)$$

$$E_c = \alpha E_f V_f + E_m V_m \quad (2)$$

ここで、 α は繊維形態で決まる係数で、本研究ではクロス材を使用しているため 0.5 とした³⁾。実験値と理論値を比較した結果を Table 3 に示す。実験結果と計算結果のヤング率は概ね一致する結果となったが、引張強度は実験結果の方が 20 %小さくなった。この誤差の原因として、(i)一方向材の理論を使用していること、(ii)積層段階の繊維のよれや、ネスティング等が考えられる。織物 CFRP には引張り荷重が作用した場合、ポアソン効果により経糸内に板厚方向に圧縮力が生じるが、対の層によって打ち消されるため、経糸には主に引張り荷重が作用する。しかし、本研究では、経糸がずれており、経糸内に圧縮力とせん断力が作用するというネスティングが発生したため、理論値より低下したと考えられる。

Table 2 Comparison of tensile test results between HFRTTP and HFRP

	HFRTTP			HFRP		
	Young's modulus [GPa]	Tensile strength [MPa]	Failure strain [%]	Young's modulus [GPa]	Tensile strength [MPa]	Failure strain [%]
1	25.7	321	1.23	29.0	326	1.13
2	25.7	320	1.24	29.0	335	1.19
3	28.8	295	1.06	31.0	338	1.07
4	28.2	332	1.23	27.8	319	1.16
5	26.7	305	1.16	28.2	315	1.14
Ave.	27.0	315	1.19	29.0	326	1.14
C.V.	4.7%	4.1%	5.8%	3.9%	2.7%	3.4%

GF RTP と CF RTP, HF RTP の代表的な応力-ひずみ線図を Fig.6 に示す. HF RTP の破断ひずみ(1.19 %)は CF RTP の破断ひずみの平均値(1.18 %)と概ね一致した. また, CF RTP の破断時の GF RTP の応力の平均値 (200 MPa) から複合則を用いて求めた計算値は 314 MPa となり実験値(315 MPa)とほぼ一致した. 同様に, HFRP の場合も GF RTP と CF RTP の実験結果の平均値(199 MPa, 611 MPa) から複合則を用いて計算した結果 317 MPa となりほぼ一致する結果となった.

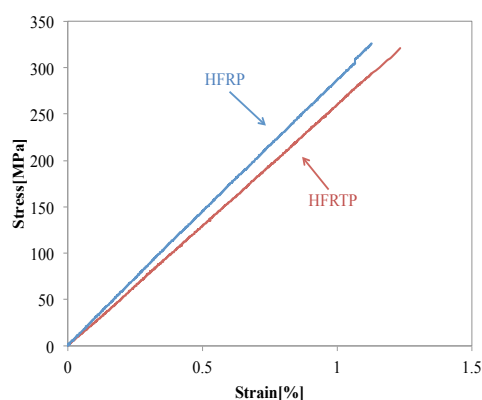


Fig.5 Stress-strain curves of HF RTP and HFRP

Table 3 Comparison of experimental and theoretical value

	Experimental value	Theoretical value	Difference [%]
Tensile strength [MPa]	317	395	20.0
Young's modulus [GPa]	27.0	26.8	0.74

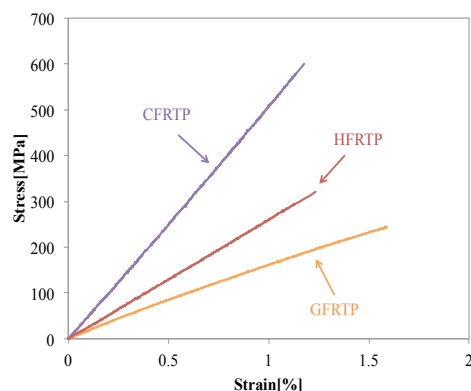


Fig.6 Stress-strain curves of GF RTP, CF RTP and HF RTP

6. 結言

- (1) 圧縮試験の結果, HF RTP と HFRP の破断ひずみは概ね一致する結果となったが, 樹脂の強度の差から, HF RTP の圧縮強度は HFRP より 6.6%低くなる結果となったと推察される.
- (2) HF RTP の引張強度の平均値は, HFRP の引張強度の平均値と概ね一致する結果となったが, HF RTP の破断ひずみは HFRP より 4.4%大きくなった.
- (3) 複合則を用いて HF RTP と HFRP の引張強度とヤング率を計算した結果, ヤング率は実験値と概ね一致する結果となったが, 引張強度は実験値の方が 20 %小さくなった. この原因としては, 繊維のよれ, ネスティング等が考えられる.

参考文献

- 1) K.SAKATA, G.BEN and H.NISHIDA : Comparison of mechanical properties between FRTP using in-situ polymerizing ϵ -caprolactam and FRP using fast curable epoxy resin , Proceedings of the 19th international conference on composite materials, 2013(Canada), USB.
- 2) 邊吾一, 大関輝, 他 5 名 : カーボン繊維と現場重合熱可塑性樹脂を用いた CF RTP の機械的特性と成形条件, 日本複合材料学会誌, 39, 4(2013), 127-134.
- 3) 藤井太一, 複合材料(III)複合材料の力学(弾性的応力と変形挙動), 材料, 第 25 巻, 71.
- 4) Y.Nukushina, J.Matsui, M.Itoh, On the stress to strain response of carbon fiber by a precise strain measuring technique, SEN-1 GAKKAISHI, 1985, T182-187