

現場重合型熱可塑性ウレタン樹脂をマトリックスとする FRTP の VaRTM 成形と機械的特性の評価

日大生産工(院) ○安西 守人 日大生産工 坂田 憲泰 平山 紀夫
第一工業製薬(株) 塩路 雄大 山田 欣範 北川 貴士

1. 緒言

運輸部門における二酸化炭素の排出量割合のうち約9割が自動車となっており、自動車では二酸化炭素の排出量を削減するために燃費の向上が課題となっている。自動車の燃費向上の手段の一つに車両の軽量化があり、比強度と比剛性に優れる繊維強化プラスチック（FRP）の適用が検討されている²⁾。FRPには熱硬化性樹脂をマトリックスとする繊維強化熱硬化性プラスチック（FRTS）と熱可塑性樹脂をマトリックスとする繊維強化熱可塑性プラスチック（FRTP）の二種類がある。FRTPは加熱による再溶融が可能のため、高速成形やリサイクルの面で注目されているが、一般的に熱可塑性樹脂は成形時の粘度が高く、繊維への含浸が困難であるという課題がある。近年、低粘度なモノマーの状態繊維束内に含浸させ、その後ポリマーへと重合させる現場重合型熱可塑性樹脂が開発され、代表的な現場重合型熱可塑性樹脂に、εカプロラクタムを用いた現場重合型ポリアミド6や現場重合型アクリル系樹脂があるが、これらをマトリックスとするFRTPはFRTSと比較すると耐熱性は低くなっている。一方、第一工業製薬(株)が開発した現場重合型熱可塑性ウレタン樹脂はT_gが170℃となっており、ハンドレイアップ法で成形した現場重合型熱可塑性ウレタン樹脂をマトリックスとする炭素繊維強化熱可塑性プラスチック（CFRTP）は優れた高温特性、耐クリープ特性、層間破壊靱性を有しているが報告されている³⁾。しかし、現場重合型熱可塑性ウレタン樹脂は初期の粘度は低いが、増粘速度は速いため、VaRTMなどの樹脂注入成形においては、樹脂の含浸距離が課題となる。そこで、本研究では現場重合型熱可塑性ウレタン樹脂をマトリックスとするガラス繊維強化熱可塑性プラスチック（GFRTP）をVaRTMで成形するために、成型型の昇温条件が樹脂の含浸性に及ぼす影響について検討した。そして、成形したGFRTPの曲げ試験と引張試験を行い、それらの結果をエポキシ樹脂

をマトリックスとするGFRPと比較した結果について報告する。

2. 使用材料

強化材には310×410mmに切断した平織ガラスクロスWEA 22F-BX（日東紡績(株)）を11枚用いた。

現場重合型熱可塑性ウレタン樹脂にはH-6FP17-KL（第一工業製薬(株)）、エポキシ樹脂にはXNR/H/A6805（ナガセケムテックス(株)）を用いた。現場重合型熱可塑性ウレタン樹脂の主剤と硬化剤の配合比は100:181とし、主剤に硬化剤を添加した後、攪拌機で1分間混合したものを用いた。現場重合型熱可塑性ウレタン樹脂の室温、50℃、120℃における粘度と時間の関係を図1に示す。いずれの温度も300s経過後から粘度の増加がはじまり、温度が高いほど粘度が急増を開始する時間は早くなっている。

エポキシ樹脂は主剤、硬化剤、促進剤の配合比を100:100:2とし、混合後に脱泡を行ったものを用いた。

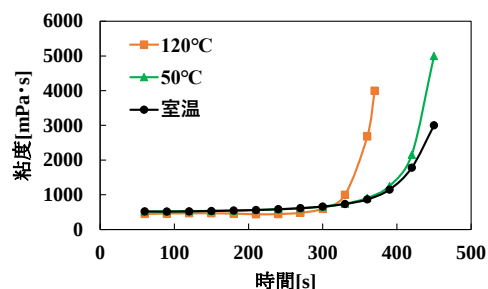


Fig.1 各温度における粘度と時間の関係

3. 成形方法

本研究におけるVaRTMの概略図を図2に示す。現場重合型熱可塑性ウレタン樹脂をマトリックスとするGFRTP（以降、PU）の成形で検討した金型内の昇温方法を図3に示す。昇温は、金型内を120℃一定で1時間保持したPU-120C、樹脂の増粘速度を遅らせるために初期の金型内温度を100℃、50℃、30℃とし、樹脂注入と

同時に金型内を120℃まで昇温させ、その後に1時間保持したPU-100、PU-50、PU-30の4通りについて検討を行った。なお、金型内は真空ポンプで-0.04MPaに減圧している。

エポキシ樹脂をマトリックスとするGFRP（以降、EP）の成形では、樹脂粘度を低下させるため、金型内への注入前に60℃に加熱したものをを用いた。金型温度は85℃一定とし、樹脂注入後の保持時間は4時間とした。

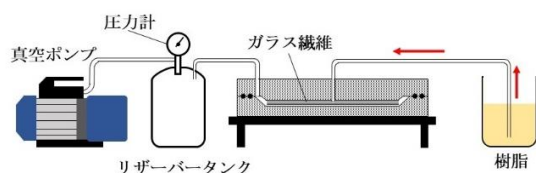


Fig.2 VaRTMの概略図

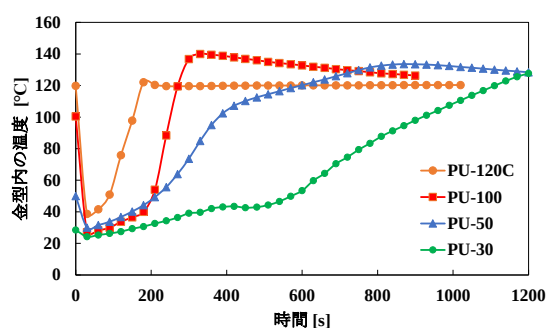


Fig.3 金型内の温度と時間の関係

4. 昇温方法と樹脂の含浸距離の関係

成形後のPUをFig.4に示す。PU-120CとPU-100では、金型温度が高く、樹脂の増粘速度が速いため、樹脂は平織ガラスクロスの外縁側に到達する前に硬化した。金型内の初期温度が低いPU-50とPU-30では、樹脂は四隅には到達していないが、概ね平織ガラスクロス全体に含浸し、今回の条件において最適な昇温方法はPU-50であることがわかった。また、金型内への注入前に樹脂を室温（25℃）に加熱することでFig.5に示すようにPU-50の条件においても金型四隅まで樹脂を到達することができた。以降、本条件で成形したPUをPU-50Hと呼ぶ。

PUとEPの板厚と燃焼法で求めた繊維体積含有率（Vf）をTable 1に示す。PUの板厚は金型の初期温度が低いほど小さくなっており、これにともなって繊維体積含有率も低下している。これは金型の初期温度が低いほど最高温度までの温度差が大きくなるため、金型の熱膨張が大きくなり、上型と下型のクリアランスが増加したことが原因と考えられる⁴⁾。

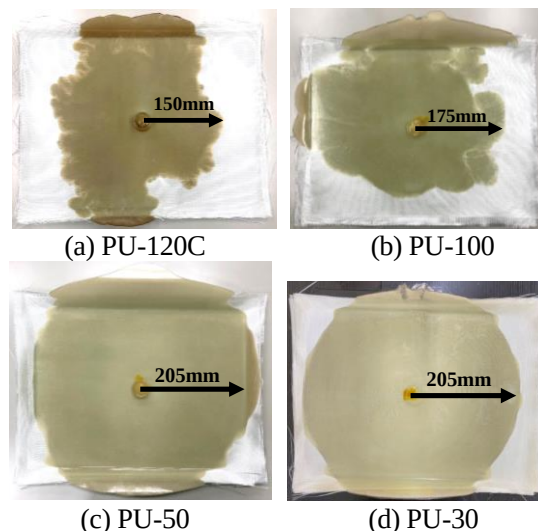


Fig.4 樹脂の含浸距離の比較

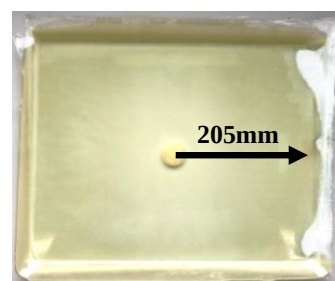


Fig.5 PU-50Hの樹脂の含浸状況

Table1 板厚と繊維体積含有率

	板厚[mm]	Vf [%]
PU-120C	3.26	28.0
PU-100	3.43	26.7
PU-50	3.50	25.8
PU-30	3.54	25.4
PU-50H	3.57	26.0
EP	3.25	28.3

5. 三点曲げ試験

5.1 試験方法

三点曲げ試験はJIS K 7017に準拠して行い、試験機には万能試験機（AG-25TB, 株式会社島津製作所）を用いた。試験速度は2mm/minとし、圧子および支持具径は5mmとした。試験片は長さ100mm、幅15mmとし、試験本数は各5本とした。

5.2 結果及び考察

各試験片の代表的な応力-ひずみ線図をFig.6に、曲げ弾性率と曲げ強度の比較をFig.7とFig.8に示す。繊維体積含有率が同等のPU-120CとEPを比較すると、曲げ弾性率は樹脂

の弾性率の差でEPの方がPU-120Cより高くなっている³⁾。しかし、破断ひずみはPU-120Cの方が大きくなるため、曲げ強度はPU-120Cの方がEPより若干高い値となった。また、初期の金型温度が低いほどPUの曲げ弾性率と曲げ強度は低下する傾向にあるが、これは金型の熱膨張による繊維体積含有率の低下が原因と考えられる。

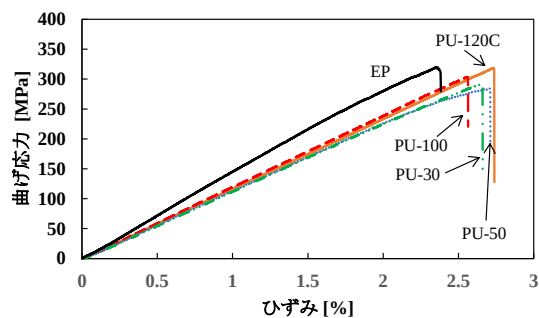


Fig.6 応力-ひずみ線図の比較

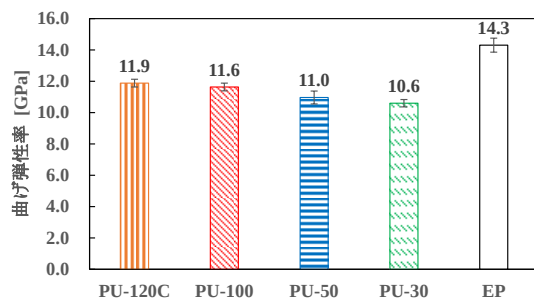


Fig.7 曲げ弾性率の比較

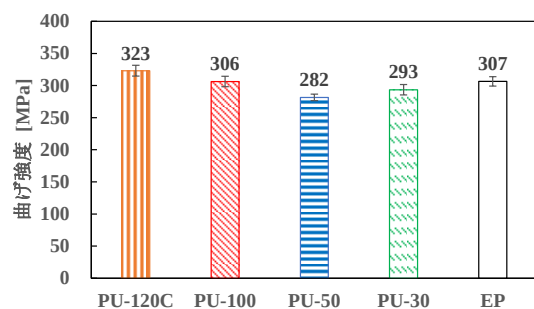


Fig.8 曲げ強度の比較

6. 引張試験

6.1 試験方法

引張試験はJIS K7164 に準拠して行い、試験機にはサーボパルサー (EHF-EG100kN-20L, 株式会社島津製作所) を用いた。試験速度は2mm/minとした。試験片は長さ250mm, 幅25mmとし、両端に長さ50mm, 幅25mm, 板厚2mmのアルミニウム製のタブを接着した。試験本数は各3

本とした。PUの供試体にはPU-50Hのみを用いた。

6.2 結果及び考察

PU-50HとEPの代表的な応力-ひずみ線図をFig.9に、弾性率と引張強度の比較をFig.10とFig.11に示す。三点曲げ試験の結果と同様に、弾性率はEPの方が高くなったが、引張強度はPU-50Hの方が若干高い値となった。

試験後の試験片の破壊様相をFig.12に、走査型電子顕微鏡による破面観察の結果をFig.13に示す。EPの破面付近には広い範囲に白化が観察されたが、これはせん断応力により樹脂が損傷したものと考えられる⁵⁾。破面観察結果像から、PU-50HはEPと比較して、繊維への樹脂の付着量が多く、熱可塑性ウレタン樹脂は繊維との接着性が良好であることが確認できる。

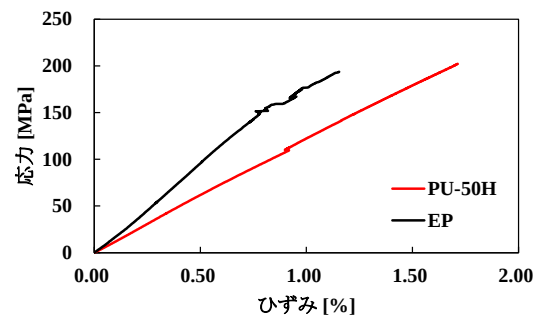


Fig.9 応力-ひずみ線図の比較

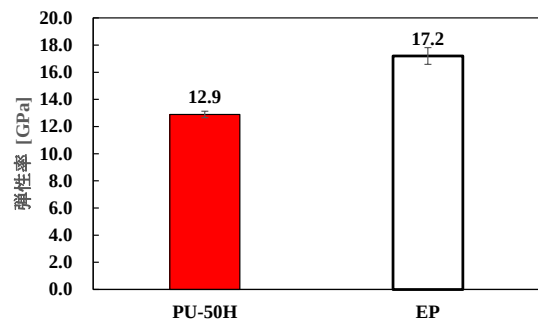


Fig.10 弾性率の比較

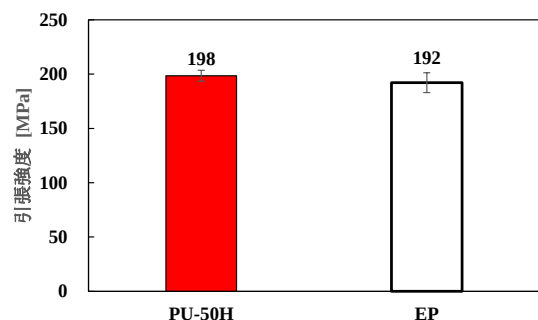


Fig.11 引張強度の比較

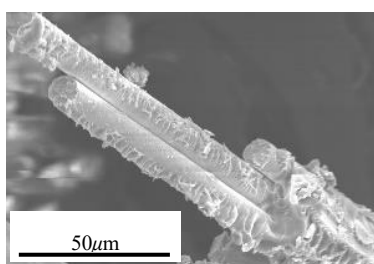


(a) PU-50H

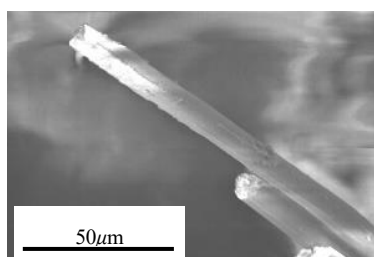


(b) EP

Fig.12 破断部の比較



(a) PU-50H



(b) EP

Fig.13 SEM観察結果

7. 結言

現場重合型熱可塑性ウレタン樹脂を用いてGFRTMのVaRTM成形と三点曲げ試験および引張試験を行った結果、以下の結論を得た。

- 1) VaRTM成形における現場重合型熱可塑性ウレタン樹脂の含浸距離は、金型の初期温度の影響を受け、金型温度を低くすることで含浸距離は長くなる。
- 2) 樹脂の注入前に現場重合型熱可塑性ウレタン樹脂を室温程度に加熱することで、樹脂の含浸距離は向上する。
- 3) 初期の金型温度が低いほど金型の熱膨張が大きくなる。そのため、上型と下側のクリアランスが増加し、PUの繊維体積含有率は低下する。
- 4) 繊維体積含有率が概ね同じPU-120CとEPでは、曲げ弾性率はEPの方が高くなるが、曲げ強度はPU-120Cの方が高くなる。
- 5) PU-50Hの引張強度はEPより高くなる。

参考文献

- 1) 国土交通省，運輸部門における二酸化炭素排出量，https://www.mlit.go.jp/sogoseisaku/environment/sosei_environment_tk_000007.html（参照 2022-9-7）
- 2) 北野一郎，自動車向け FRP と CFRTM，68-3（2020），https://pub.nikkan.co.jp/uploads/magazine_introduce/pdf_5e462528c1943-7.pdf（参照 2022-9-7）
- 3) 平山紀夫，西田裕文，杉田勇史，鶴澤潔，山田欣範，強化プラスチック，66-11，519（2020）
- 4) 坂田憲泰，佐々木裕太郎，平山紀夫，西田裕文，強化プラスチック，62-6，242（2016）
- 5) 杉本直，邊吾一，平山紀夫，日本複合材料，42-6，203-210（2016）