

## 透明 GF RTP の開発と機械的特性の評価

日大生産工(院) ○金澤 由宇  
日大生産工 平林 明子 平山 紀夫

### 1. 緒言

ガラス繊維強化複合材 (以下GFRP) は比強度・比剛性, また耐食性に優れていることから, ユニットバスや船舶などの各種構造部材として利用されている. 一般に, 連続繊維強化GFRPの母材は熱硬化性樹脂である不飽和ポリエステル樹脂, エポキシ樹脂<sup>1)</sup>などが用いられており, 光透過性を有する材料であることから先行研究<sup>2, 3)</sup>では高機能材料として光透過性を有するGFRPの開発が報告されている.

一方, 近年では熱可塑性樹脂を母材とした連続繊維強化熱可塑複合材 (以下FRTP) がマテリアルリサイクルやケミカルリサイクル可能な材料として注目されている. その中でも現場重合型アクリル樹脂<sup>4)</sup>は透明性, 強度, 含浸性に優れた材料であり, 透明GF RTPの母材として採用可能であると考えられる. また, アクリル樹脂の原料であるMMAモノマーについても, バイオマス原料から発酵法により直接MMAモノマーを製造する新規製造技術<sup>5)</sup>も報告されており, サステイナブルな材料として期待されている.

そこで本研究では, 現場重合型アクリル樹脂を母材とし, リサイクル性に優れ光透過性を有する次世代のガラス連続繊維強化熱可塑性複合材 (透明GF RTP) の開発を目的とし, その特性について評価した.

### 2. 透明化手法

可視光領域で複合材の光透過性を得るためには材料自身の光透過性に加えて, 母材と強化材との界面における屈折, 反射を考慮する必要がある. そこで材料の屈折率を制御し母材と強化材の屈折率を近似する必要がある.

本研究で使用する現場重合型アクリル樹脂はガラスと比較して屈折率が低く, 複合化しても光透過性を有さないため, 材料の屈折率の調整が必要である. しかし, 一般にガラス

繊維の屈折率を変化させることは困難である. 一方, 樹脂の屈折率を制御する方法には, 芳香環を導入する方法, 金属酸化物ナノ粒子の分散, 樹脂のブレンドなどがある. その中でも二酸化ジルコニウム (以下ジルコニア) は比較的高い屈折率を有する金属酸化物であり, 有機ポリマー中にナノサイズで分散することが報告<sup>6)</sup>されているため, MMAモノマーの高屈折率化に適していると考えられる. そこで本研究では, 高い屈折率を有する金属酸化物であるジルコニアを採用し, ガラス繊維との屈折率近似手法を検討した.

### 3. 実験方法および測定方法

#### 3.1 使用材料

母材にはMMAモノマー, (三菱ガス化学(株)製, 屈折率1.41), 強化材にはガラスクロス, WEA22F 105-BS-N (日東紡績(株)製, 目付量215g/m<sup>2</sup>, 屈折率約1.55), チョップドストランドマット (日東紡績(株)製, 目付量450g/m<sup>2</sup>, 屈折率約1.55), 重合開始剤にはパーロイルTCP (日油(株)製) を用いた.

高屈折率化にはジルコニアナノ粒子分散液としてジルコスター AX-HR-10-1 (日本触媒(株)製, ナノ粒子含有率80wt%, 屈折率1.665) を用いた.

#### 3.2 成形方法

成形方法を以下に示す. まず, MMAモノマーにジルコニアナノ粒子分散液および重合開始剤を添加しホモジナイザーにより20000~30000rpmで約3分間攪拌した. 次にフッ素樹脂型内で混合した樹脂にガラス繊維を浸漬させ真空脱泡を行った. ガラスクロスを強化材とするGF RTPは同一方向に4枚を積層, チョップドストランドマットについては2枚を積層した. その後, 成形温度60°C, 1.5時間, 窒素環境下

Development of transparent glass fiber reinforced thermoplastics  
and evaluation of their mechanical properties

Yu KANAZAWA, Akiko HIRABAYASHI and Norio HIRAYAMA

で静置し、厚さ1mm、繊維体積含有率  $V_f$  が約35%のGFRTPを得た。またジルコニアナノ粒子含有率 (wt%) は、成形時間中におけるMMAモノマーの揮発量も考慮したうえで、ジルコニアナノ粒子質量/母材全質量として算出した。

### 3.3 評価方法

ガラスクロスおよびチョップドストランドマットを強化材としたGFRTPについて、ジルコニアナノ粒子含有率ごとに外観評価を行った。また、可視光線透過率測定器 (測定波長550nm) を用いて透過率を測定した。

次にガラスクロスを強化材としたGFRTPについては三点曲げ試験を行いジルコニアナノ粒子の添加による機械的特性への影響を評価した。また、注型により得られたPMMA材についても、三点曲げ試験により評価した。

## 4. 実験結果および検討

### 4.1 光透過性評価

ジルコニアナノ粒子を添加しないGFRTPおよびジルコニアナノ粒子含有率43~46wt%のGFRTPの外観をFig.1, 2に示す。各試験片は同じ背景を使用し、同条件で撮影した。撮影にはデジタルマイクロスコープ (サンコー(株)製, Dino-Lite Premier 500M) を使用した。ガラスクロスでは43~46wt%, チョップドストランドマットでは44~46wt%の含有率で背景の視認性が確認された。しかし、部分的に不透明な場所があり、特にチョップドストランドマットで多く確認された。次に各試験片の可視光線透過率測定器を用いて複数箇所を測定した結果をFig.3, 4に示す。チョップドストランドマットはガラスクロスに比べて可視光線透過率のばらつきが大きく、その差は最大24%であり、測定位置によって透過率が大きく変化することが分かった。これはガラスの屈折率と母材の屈折率が完全には一致しておらず、繊維量や配向の不均一性の影響が顕著にあらわれたためと考えられる。しかし、全体としてGFRTPへのジルコニアナノ粒子添加による光透過性向上は効果的であり、可視光線透過率はガラスクロスにおいて最大52.8%、チョップドストランドマットでは最大で59.0%となることを示した。

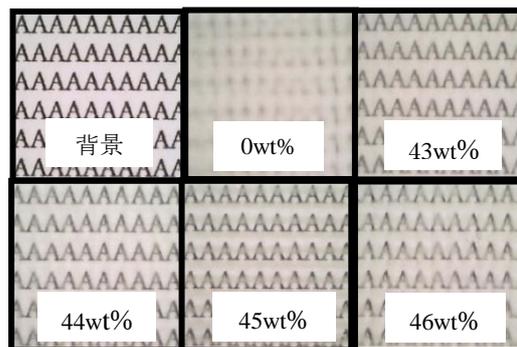


Fig.1 Appearance of GFRTP (Glass fiber fabrics)

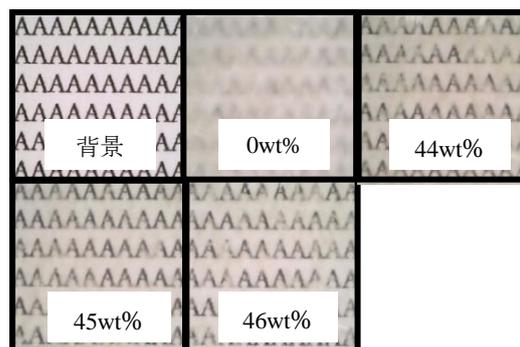


Fig.2 Appearance of GFRTP (Chopped strand mat)

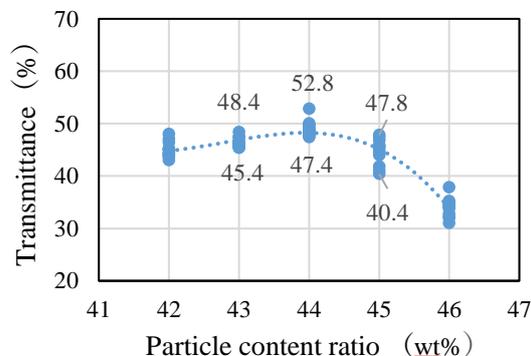


Fig.3 Transmittance distribution (Glass fiber fabrics)

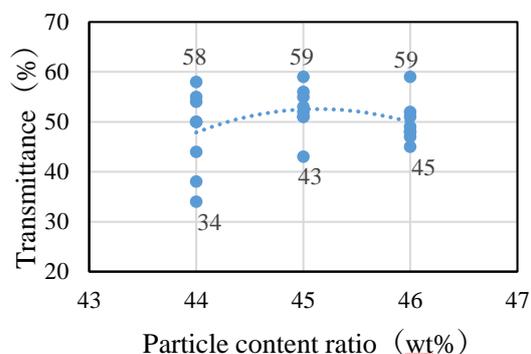


Fig.4 Transmittance distribution (Chopped strand mat)

## 4.2 三点曲げ試験

ジルコニアナノ粒子の添加が機械的特性に及ぼす影響を明らかにするため、ジルコニアナノ粒子を添加していないGFRTP (Zr-0wt%) およびジルコニアナノ粒子含有率45wt%のGFRTP (Zr-45wt%) について三点曲げ試験を行った。強化材はいずれもガラスクロスを強化材である。試験はJIS K 7017に準拠し、試験機には万能試験機AG-25TB (株島津製作所) を用いた。試験片寸法は50×15×1mm, 試験速度は2mm/min, 試験数4として実施した。また母材樹脂へのジルコニアナノ粒子添加の影響を明らかにするためPMMA (Zr-0wt%, Zr-45wt%) を作成し同様に評価を行った。得られた応力ひずみ線図をFig.5に示す。GFRTP (Zr-45wt%) はGFRTP (Zr-0wt%) よりも曲げ弾性率が大きくなるが破断ひずみは低下することが明らかになった。この傾向はPMMAも同様であるが、破断ひずみの低下は顕著となった。またGFRTP (Zr-45wt%) はFig.6に示すように層間剥離を伴う破壊を示し母材樹脂の靱性が低下したことが示唆された。しかし、曲げ弾性率が2GPa程度向上したため、結果として曲げ強さは低下せず従来の熱硬化性樹脂を母材とするGFRPと同等の400MPa程度の曲げ強度 $\sigma$ を示し、構造材料として十分に利用可能であることを示した。

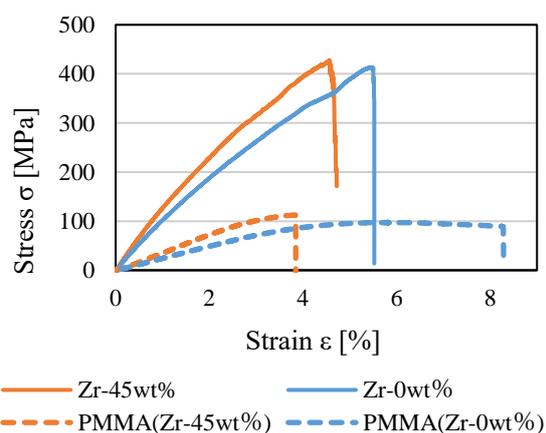


Fig.5 Stress-strain curves

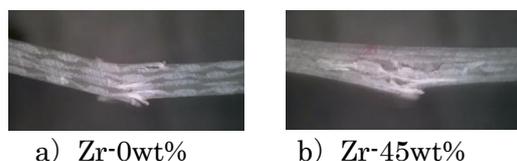


Fig.6 Fracture mode

## 5. 結言

現場重合型アクリル樹脂を母材とし、ジルコニアナノ粒子分散液を添加した光透過性GFRTPの成形を行った。母材重量に対するナノ粒子の含有率が約44~45wt%で可視光線透過率が約50%のGFRTPが得られることを明らかにした。

また、ジルコニアナノ粒子の添加により曲げ破断ひずみが低下するものの、従来のGFRPと同等の強度、弾性率を有する可視光透過率約50%の熱可塑複合材を開発できた。

今後は一方向材での成形、Hazeの測定、材料表面の平滑性、他金属酸化物ナノ粒子の添加等を検討していく。

## 参考文献

- 1) 藤井善通, GFRP の耐食性 (耐久性), 日本接着学会誌, Vol.44, No.2, (2008) pp.67-71.
- 2) 早苗ら, 光透過性GFRPの開発, 富山県工業技術センター研究報告, No.24 (2010) p.46-47
- 3) 伊庭ら, Optically transparent continuous glass fiber-reinforced epoxy matrix composite fabrication, optical and mechanical properties, Composites Science and Technology, Vol.62, No.15 (2002) pp.2043-2052
- 4) 有浦ら, アクリル系現場重合型熱可塑性コンポジットマトリクス. 強化プラスチック, Vol.65, No.8 (2019)
- 5) 宮奥ら, 脱化石資源を実現する国際的事業展開, 生物工学会誌, Vol.90, No.10 (2012)
- 6) 南ら, ジルコニアナノ粒子含有ポリアクリレート薄膜の生成とその光学特性, 高分子論文集, Vol.67, No.7 (2010) pp.397402
- 7) 福田ら, 新版複合材料・技術総覧, (2011) pp.655