

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月15日現在

機関番号：82627

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21360438

研究課題名（和文） 新しい硬化システムを用いたFRP船成形・修復技術の高度化の研究

研究課題名（英文） The research on the advanced technique for FRP boat processing and restoration which used the new curing system

研究代表者

櫻井 昭男（SAKURAI AKIO）

独立行政法人海上技術安全研究所 大阪支所 材料・艀装研究グループ長

研究者番号：20373417

研究成果の概要（和文）：FRP成形は、樹脂粘度、ゲル化時間の予測・調整を誤ると含浸完了前に増粘・硬化が始まり欠陥を生じる。そこで、樹脂硬化剤を封入したマイクロカプセルを樹脂中に分散させ、含浸完了後に、熱、外力などによりカプセルを破壊し、硬化を開始させる手法について検討した。カプセルにはメチルセルロースを用い、液中硬化法で調整した。この硬化剤の貯蔵安定性、硬化性能を確認し、FRPの特性を調べた。さらに二次接着、模型ハル成形に適用し、有効性を確認した。

研究成果の概要（英文）：As for FRP processing, the viscosity rises, the curing begins before the impregnation completes and the flaw occurs, when making a mistake in the estimate and the adjustment of the viscosity and gel time of the resin. Therefore, the authors examined about the technique to distribute the microcapsule which includes an unsaturated-polyester-resin curing agent in the resin, to destroy the capsule after impregnation completion of FRP forming such as the resin infusion molding process, and to begin curing. The capsule shell made with the methyl cellulose was prepared by the submerged hardening method, and investigated the stability in the air, pot life and the characteristics of FRP. Moreover, the capsular curing agent was applied to the secondary adhesion, model hull processing and the validity was confirmed.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	14,400,000	4,320,000	18,720,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・船舶海洋工学

キーワード：FRP、マイクロカプセル、硬化剤、インフュージョン、補修・修理

1. 研究開始当初の背景

風力発電用ブレード等大型FRP構造物の成形法として、インフュージョン成形法が普及してきた。この成形法は高品質な製品を安価で作り出すことができ、また樹脂に含まれるスチレン等の揮散を少なくして作業環境を改善できる。しかしながら、この成形法は図1に示すように、負圧に保持された型内圧力と大気圧との差圧のみを駆動力として樹

脂を含浸させる方法であるため、樹脂の粘度、ゲル化時間の予測を誤ると含浸不良を発生する。初歩的な流動予測ソフトは出始めているが複雑な形状には対応できず、そのため机上試験を繰り返した後に成形を行っているのが現状である。

また、一般に普及しているハンドレイアップ法でモノコック構造である船体を成形する場合や二次接着作業、破損部分の修理にお

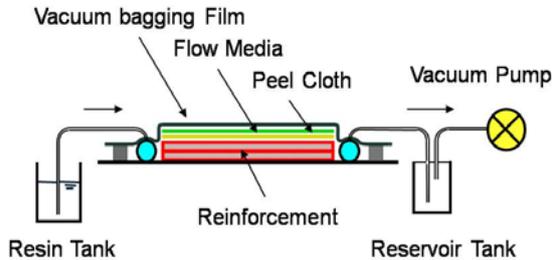
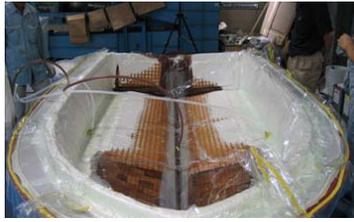


図1 インフュージョン成形

いても、ゲル化時間を念頭に置きつつ含浸作業を行うことになり、かなりの熟練を要する作業である。

このため、作業現場では硬化剤、硬化促進剤、溶剤等の混入量を調整してゲル化時間をコントロールしているが、これはややもすると硬化不良や材料強度低下を招く原因となり、根本的な解決が必要である。すなわち、ゲル化時間を気にすることなく、十分に含浸作業が行えたことを確認した後、何らかのトリガーを作動させて、硬化をはじめさせる方法を開発する必要がある。

一方、マイクロカプセルの調製技術が確立されて50余年が経過したが、マイクロカプセルはその間、情報記録材料、化粧品材料、農医薬材料、塗料材料、文房具材料、土木建築材料、食料品材料などあらゆる分野に適用されると同時に、新規のマイクロカプセルに関する研究開発が行われてきた。最近では、カプセルの微小化と、分散安定性、光学特性、混合性、細胞吸収性等の効果を利用した機能、各種の刺激（pH、熱、圧力、超音波、光、酵素、磁場）応答性を利用した徐放コントロール機能、形状（球形や異形）による機械的特性、光学的特性および粉体特性などを利用した機能など、高機能化・高付加価値化されたマイクロカプセルが開発されるようになってきた。

FRP分野では、以前から、その軽量化を目的として、樹脂の増量剤が用いられている。近年はガラス、アクリルなどのマイクロバルーンの使用が主流となっている。そこで、このマイクロバルーンの中に樹脂の硬化剤を封入したマイクロカプセルを製造して樹脂中に分散させ、熱、紫外線、外力などによりバルーンを破壊し、硬化を開始させることが可能と考えられる。

2. 研究の目的

通常の熱硬化性樹脂を用いたFRP成形作

業は、樹脂原液と硬化剤とを混合攪拌した後含浸作業を行い、樹脂のゲル化が始まるまでに作業を終えなければならない。このため、一般的な成形法であるハンドレイアップ法では、含浸作業時間を確保するため、ポットライフ（樹脂原液に硬化剤を混入してからゲル化が始まるまでの時間）は長く、マトライフ（繊維に含浸後のゲル化時間）は短くしたい。また、インフュージョン成形では、樹脂含浸が完了するまで粘度が変化せず、完了後は樹脂枯れが生じないように、ゲル化までの時間を短縮したい。さらに、二次接着においては、樹脂塗布から圧縮完了までは接着力が生じず張り替えでき、圧縮後は早急に硬化させたい。破損部の修復作業においても同様である。

これらの要求に応えるため、本研究では、上述した含浸作業中は硬化反応が進まず、作業完了後に、硬化反応を開始させる方法について研究開発を目的とする。具体的には、硬化剤（有機過酸化物）を封入した熱破壊性マイクロカプセルを製作し、樹脂内に分散させておく。ハンドレイアップ法、インフュージョン法等で樹脂原液が十分に含浸した後に、熱、紫外線、あるいは外力等によりマイクロカプセルを破壊して、硬化反応を開始させる。そのためのカプセル製作技術とそれを用いたFRPの特性並びに船体成形への適用について検証する。

3. 研究の方法

(1) マイクロカプセル封入硬化剤の製作

① 壁膜材の選定

これまで、有機過酸化物をゼラチンやポリスチレンのように天然もしくは合成した結晶性または無定形の高分子物質を壁膜材とした硬化剤カプセルと不飽和ポリエステル樹脂からなる、常温では安定であり所定温度で硬化性能を有する硬化性組成物が報告されている。しかしながら、有機過酸化物のマイクロカプセル化物において実際は芯物質が徐々に膜物質を溶解し、それ自身の安定性及びそれを配合した不飽和ポリエステル樹脂組成物の安定性が阻害される。また、成形時に補強材との摩擦によるマイクロカプセルの予期せぬ破壊が起これば、性能を保持することは困難である。

そこでより安定でしかも比較的簡便に調整できる壁膜材としてメチルセルロースを取り上げ、これによるマイクロカプセル調整を試みた。

② マイクロカプセル硬化剤の試作

マイクロカプセルの調整法はその材料・目的に応じて、化学的方法、物理化学的方法、機械的方法など多種提案されているが、ここではメチルセルロースの脱水縮合により膜

形成をさせるため、化学的方法のひとつである液中硬化法を採用した。本法は、図2に示すように、芯物質（硬化剤）が分散している壁膜材（メチルセルロース）水溶液を、硬化液（タンニン酸水溶液）と接触させることにより脱水縮合を生じさせ、マイクロカプセルを形成する方法である。ここでは、液滴の均一係数を制御するための攪拌速度・時間との関係把握に努めた。また、カプセル封入硬化剤の大量生産を可能とするための方法についても検討した。

③ マイクロカプセル硬化剤による樹脂の硬化

生成したマイクロカプセル封入硬化剤は空気中及び樹脂中での安定性を調べた。また、硬化性能を示すポットライフについて求めるとともに、硬化剤濃度の影響についても検討した。

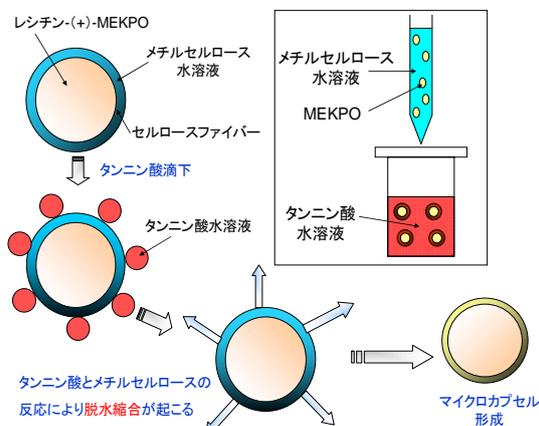


図2 液中硬化法

(2) マイクロカプセル封入硬化剤を用いたFRPの試作

① 試験板製作

カプセル硬化剤を用いたFRPの強度特性を調べるため、試験板を製作した。強化材は580g/m²のガラスロービングクロス2ply、樹脂には硬化剤量の異なる4種類を用い、ハンドレイアップ成形で行った。カプセル破壊は超音波破碎機と型加熱を併用した。

②強度評価

カプセル量を変化させて成形した供試材について、静的引張、静的三点曲げ試験により強度を評価した。

(3) 実船適用の検証

①二次接着と補修

FRP船外板の破口修理を念頭に置き、インフュージョン成形法と組み合わせた手法による作業手順を考慮して、カプセル硬化剤を用いた積層接着試験を行った。

②ハルモデルによる検証

既存のアルミ製模型ボートハル成形型を整備（加熱シートの貼付、断熱覆いの製作、温度コントロールシステムの調整、型表面の研磨、離型処理、面状発熱体の設置等）し、インフュージョン法等による製作実験を行って、作業手順及び成形性の検証を行った。

4. 研究成果

(1) マイクロカプセル封入硬化剤の製作

① 壁膜材の選定

- メチルセルロースは、
- ・水溶性：冷水に溶解
 - ・非イオン性：水溶液中で他の添加物との相溶性があり安定した水溶性をもたらす
 - ・pH安定性：pH3.0～11.0の範囲で安定
 - ・懸濁助剤：懸濁溶液全体の安定度を高める
 - ・界面活性：保護コロイドによる乳化が要求される溶液の界面活性剤としての性質をもつ
 - ・膜形成：油やグリコースを遮断する優れた防護性能を持つ、透明で堅牢かつ柔軟な膜を形成する
- 等の特性があり、壁膜材に適していると考えられる。

② マイクロカプセル硬化剤の試作

マイクロカプセル調整フローチャートを図3に示す。樹脂硬化剤は不飽和ポリエステル樹脂用のMEKPO (methyl ethyl ketone peroxide) を用い、大豆レシチンを乳化剤として、1.5～2.5%メチルセルロース水溶液中にO/W型エマルジョンを形成した。乳化はせん断力負荷を与える回転刃式ホモジナイザーを用いて行った。インフュージョン成形で許容されるカプセル粒径の検討と、その粒径まで分散させるための技術の調査により、ホモジナイザーによるカプセル粒径の制御には少なくとも10000rpm、30分が必要で、空気の巻き込みを防ぐことも重要であり、その条件で行った。

この乳化液を2%タンニン酸水溶液にノズル滴下して生成した固形物を分離し、イソブ

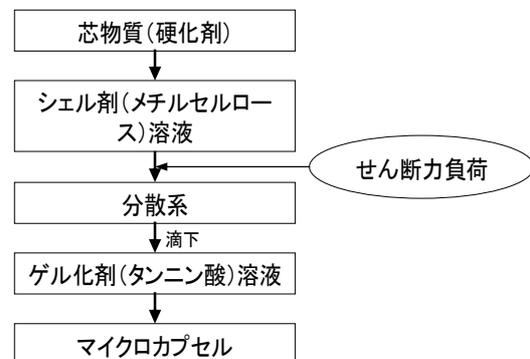


図3 カプセル調整フローチャート

ロピルアルコールで洗浄したものが図4a)、さらに乾燥したものが同図b)である。粒径0.2mm、膜厚0.04mm程度のほぼ均一なカプセルが形成されていることがわかる。

図5はカプセルの収量を、投入するメチルセルロース量および添加する乳化剤量との関係で整理したものである。MEKPOに対して、重量比で大豆レシチン5%、メチルセルロース3~5%程度が、収量効率がよくなることが分かる。

また、シェルマトリックスをノズル滴下した液中硬化法によるマイクロカプセル調整は、カプセルの粒径制御に限界があること、生産性が低いことなどから、上述した液中硬化法によるカプセル調整で収量のよかった配合を元に、液滴合一法でマイクロカプセル硬化剤を試作した(図6)。液中硬化法のものと比較して、微細で壁膜の薄いカプセル調整が可能であることがわかる。

③ マイクロカプセル硬化剤による樹脂の硬化

マイクロカプセル封入硬化剤の特性を表1に示す。放置安定性、樹脂中安定性とも問題なく、ポットライフ試験により硬化剤としての機能が実証された。

そこで、硬化反応に及ぼすマイクロカプセ

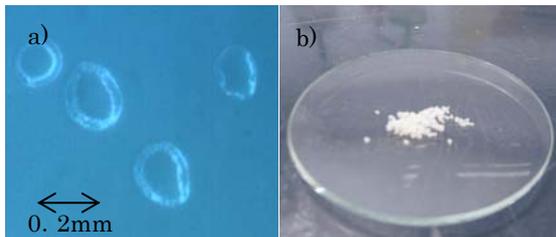


図4 硬化材封入カプセル

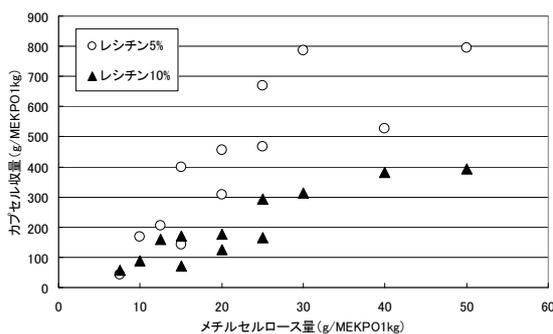
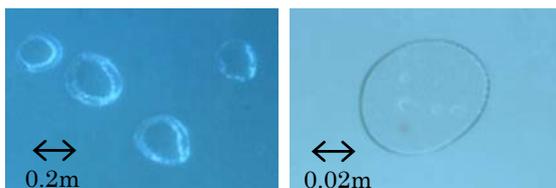


図5 カプセル収量



液中硬化法 液滴合一法

図6 製法によるカプセルの違い

ル封入硬化剤混入量の影響を調べた。混入量を0.5部、1部、2部と変化させて硬化させた樹脂の写真を図7に示す。比較のためカプセル化してない硬化剤を用いた例も併せて示している。積層板ではないため、硬化収縮により一部の試験片にはクラックが生じているが、いずれも完全硬化した。硬化時間はカプセル硬化剤0.5部のものが約60分、カプセル硬化剤1部のものが約30分、通常硬化剤とカプセル硬化剤2部のものが約20分であった。また、カプセル硬化剤量の増加に伴い、カプセル残骸により硬化樹脂全体が白濁化するのが必ずしも均質ではなく、むらも見受けられる。カプセル硬化剤0.5部のものについて拡大してみると、カプセルが必ずしも均一に分散していないことが見受けられた(図8)。

表1 カプセル硬化剤の特性

特性	試験法	結果
放置安定性	常温で2ヶ月放置	変化無し
樹脂中安定性	樹脂中で攪拌放置	8時間以上硬化せず
ポットライフ	カプセルをすりつぶした後、樹脂中に攪拌放置	60分以内に硬化

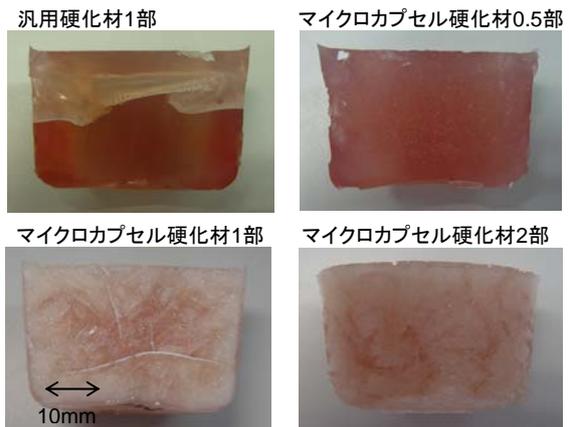


図7 硬化樹脂(硬化材の影響)

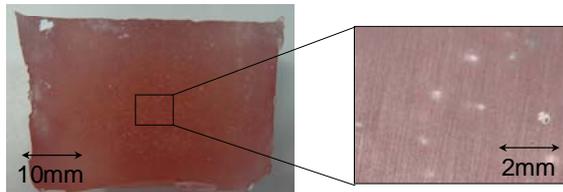


図8 硬化樹脂(カプセル硬化材 0.5部)

(2) マイクロカプセル封入硬化剤を用いたFRPの試作

① 試験板の製作

繊維含有率はいずれもおおよそ50wt%であった。図9に試験板表面の写真を示す。

② 強度特性

試験板の引張強度特性を図10に示す。破断

強さについては硬化剤の違いの影響はほとんど見られないが、弾性率はカプセル硬化剤を用いることにより、汎用硬化剤の約6割に低下した。

図11に示す曲げ強度特性では、強さ、弾性率とも、カプセル硬化剤を用いたものは、汎用硬化剤のもの約8割に低下している。

いずれもカプセル残骸の存在が影響しているものと考えられ、そのためこれまでの液中硬化法によるカプセルよりも微細化（φ0.1mm以下）が可能であり、またほぼ均一なものが得られる液滴合一法によるカプセルの製造に移行した。ただし、微細化に伴い膜厚が薄くなり長期保存性に問題が生じる可能性があるため、低分子量メチルセルロースを膜材とした実験も行い、良好な結果を得た。

(3) 実船適用の検証

① 二次接着と補修

軽量増量剤の使用についての現行技術基準の調査を行い、FRP船の損傷修理技術を分類して、マイクロカプセル硬化システムが適用できる範囲を検討した。その上で、FRP船技術指導書の工事基準に則り、1/16テーパー材の突き合わせ補修継ぎ手を、カプセル硬化

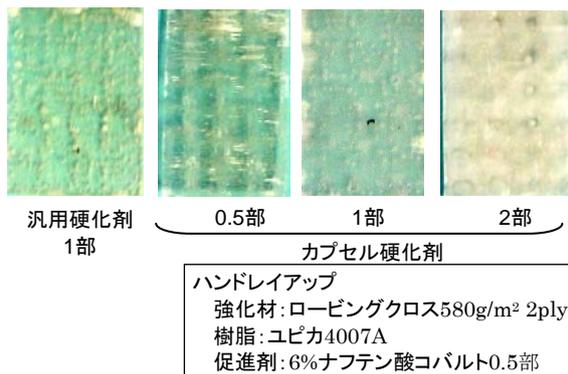


図9 カプセル硬化剤を用いたFRP

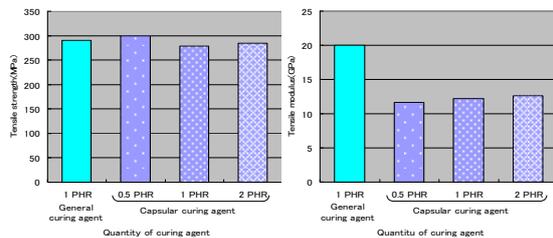


図10 供試FRPの引張強度特性

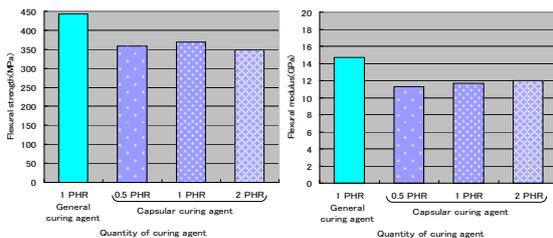


図11 供試FRPの曲げ強度特性

材入り樹脂を用いてウェットレイアップにより製作し、引張せん断試験及び曲げ剥離試験に供した（図12）。その結果、引張せん断強さはFRP母材の約3割、二次接着側に引張応力が作用した場合の曲げ剥離強度はFRP母材の約半分の値であったが、汎用の硬化剤を用いた場合もいずれも同程度で有り、カプセル硬化システムの有効性を確認した。

② ハルモデルによる検証

船長1.2mのアルミ製模型ボートハルを用いてカプセル硬化剤を用いてハンドレイアップ法並びにインフュージョン法により成形を行った。

強化材は580g/m²のガラスロービングクロス2plyと600g/m²チョップドストランドマット3plyのMR構成、並びにWFC8045ノックリンプファブリック2plyの2種類、樹脂にはビニルエステル樹脂を用いた。繊維含有率はいずれもおおよそ50wt%であった。

樹脂含浸後、超音波破碎機と型加熱を併用してカプセル破壊を行ったが、汎用硬化剤に比べて、3倍程度の時間を要し、カプセル壁膜材の反応性、膜厚制御に更なる検討に必要なことがわかった。アルミ型の熱伝導性も関与していると考えられる。

一方、成形品にはカプセル残骸による白濁が見られるが、成形品全体としての剛性、強度は汎用硬化剤を用いた場合と遜色はなかった。



図12 突き合わせ接着部の曲げ剥離試験例



図13 型と成形品例

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計10件）

① 小野正夫、櫻井昭男、山本茂、森野高明、インフュージョン成形によるFRP船ハルの建造技術、第1回日本複合材料合同会議講演論文集、査読無、2010、10-12

② 小野正夫、櫻井昭男、山本茂、森野高明、インフュージョン成形によるFRP船ハルの

試作 (II)、強化プラスチック、査読有、第 56 巻、2010、144-148

③ 小野正夫、櫻井昭男、山本茂、森野高明、レジンインフュージョン成形法による FRP 船建造技術、第 10 回海上技術安全研究所研究発表会講演集、査読無、2010、313-314

④ 小野正夫、櫻井昭男、レジンインフュージョン成形によるサンドイッチ材の疲労試験結果、55th FRP CON-EX 2010 講演要旨集、査読無、2010、75-76

⑤ 櫻井昭男、小野正夫、実船型によるインフュージョン成形実験、日本機械学会交通・物流部門大会講演論文集、査読無、2010、195-198

⑥ 櫻井昭男、小野正夫、マイクロカプセル封入した樹脂硬化剤の開発、第 11 回海上技術安全研究所研究発表会講演集、査読無、2011、23-24

⑦ 櫻井昭男、小野正夫、マイクロカプセル封入した樹脂硬化剤の開発、第 36 回複合材料シンポジウム講演要旨集、査読無、2011、87-88

⑧ 櫻井昭男、インフュージョン法による FRP 船体建造の取り組み、全国工業高等学校造船教育研究会会誌、査読無、第 47 号、2012、11-26

⑨ 櫻井昭男、小野正夫、樹脂硬化剤を内包したマイクロカプセルの開発、第 3 回日本複合材料合同会議講演論文集、査読無、2012、230-233

⑩ 櫻井昭男、小野正夫、マイクロカプセル封入した樹脂硬化剤の開発(第 2 報)、第 12 回海上技術安全研究所研究発表会講演集、査読無、2012、発表予定

[学会発表] (計 1 1 件)

① 櫻井昭男、実船型によるインフュージョン成形実験、日本材料学会複合材料部門委員会コンポジットWG、2009 年 10 月 20 日、日産マリン大分工場 (国東市)

② 櫻井昭男、インフュージョン法による船体建造の取り組み、関西 FRP フォーラム、2010 年 2 月 24 日、中央電気倶楽部 (大阪市)

③ 小野正夫、櫻井昭男、山本茂、森野高明、インフュージョン成形による FRP 船ハルの建造技術、第 1 回日本複合材料合同会議、2010 年 3 月 9 日、キャンパスプラザ京都 (京都市)

④ 小野正夫、櫻井昭男、山本茂、森野高明、レジンインフュージョン成形法による FRP 船建造技術、第 10 回海上技術安全研究所研究発表会、2010 年 6 月 28 日、海上技術安全研究所 (三鷹市)

⑤ 小野正夫、櫻井昭男、レジンインフュージョン成形によるサンドイッチ材の疲労試験結果、55th FRP CON-EX 2010、2010 年 11 月 25 日、ベルサーレ秋葉原 (東京)

⑥ 櫻井昭男、小野正夫、実船型によるインフュージョン成形実験、日本機械学会交通・物流部門大会、2010 年 12 月 2 日、川崎市産業振興会館 (川崎市)

⑦ 櫻井昭男、小野正夫、マイクロカプセル封入した樹脂硬化剤の開発、第 11 回海上技術安全研究所研究発表会、2011 年 6 月 27 日、海上技術安全研究所 (三鷹市)

⑧ 櫻井昭男、小野正夫、マイクロカプセル封入した樹脂硬化剤の開発、第 36 回複合材料シンポジウム、2011 年 10 月 20 日、フォレスト仙台 (仙台市)

⑨ 櫻井昭男、環境に優しい FRP 船の開発をめざして～インフュージョン法による FRP 船体建造の取り組み～、マリンエンジニアリング学会材料工学研究委員会、2012 年 3 月 5 日、ニュージャパンマリン (伊勢市)

⑩ 櫻井昭男、小野正夫、樹脂硬化剤を内包したマイクロカプセルの開発、第 3 回日本複合材料合同会議、2012 年 3 月 8 日、キャンパスプラザ京都 (京都市)

⑪ 櫻井昭男、小野正夫、マイクロカプセル封入した樹脂硬化剤の開発(第 2 報)、第 12 回海上技術安全研究所研究発表会、2012 年 6 月 18 日発表予定、海上技術安全研究所 (三鷹市)

[その他]

ホームページ等

<http://www.nmri.go.jp/osaka/kenkyusyokai2009.pdf>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

櫻井 昭男 (SAKURAI AKIO)

海上技術安全研究所・大阪支所・研究グループ長

研究者番号：20373417

(2) 研究分担者

小野 正夫 (ONO MASAO)

海上技術安全研究所・大阪支所・主任研究員
研究者番号：80399526