

引抜成形を用いた先進熱可塑性複合材料の開発

日大生産工(院) ○藤木 孝郎 日大生産工 邊 吾一
日大生産工 平林 明子

1 緒言

繊維強化プラスチック(FRP)は比強度, 比剛性に優れ, 自動車構造材への適用が検討されている. また, 母材に熱可塑性樹脂を使用した長繊維強化熱可塑性プラスチック(FRTP)の開発^{1,2)}も行われている. 従来のFRTPは, ポリアミド6やその他の熱可塑性樹脂がポリマー化された状態で供給されるため, 粘度が高く短繊維強化ペレットによる射出成形や押し出し成形が一般的であり, 構造部材への適用が困難である. 一方, 現場重合型ポリアミド6は, 最適な活性剤および触媒の選択により, モノマーを重合しながら目的の形状を付与できるため, 低粘度のモノマーを連続繊維と複合化させ, 同時に重合反応を起こさせれば, 一次成形のみで高強度な複合材料を成形できるメリットがある.

本研究では, 現場重合型ポリアミド6を母材とし, モノマーであるε-カプロラクタムに触媒, 活性剤を添加して, ガラス繊維を強化材とするFRTPの引抜成形法を確立することを目的とした. 第一報として, 樹脂とガラス繊維の含浸性, 最適金型温度, 成形品の外観また成形品評価として未反応モノマー残存率について報告する.

2.成形法

2.1 供試材

モノマーのε-カプロラクタム, アニオン触媒, 活性剤の3種類を溶解させ130℃以上の温度に上げることで重合反応が起こり, ポリアミド6となる. しかし, カルボン酸や水などの存在で, 触媒能が失活し重合阻害の原因となる.

強化材には, ガラスロービング(日東紡(株)製RS230 QR-483)を使用し, 繊維体積含有率をおよそ45%となるよう配置した.

2.2 引抜成形法

Fig.1に一般的な引抜成装置概略, Fig.2に本成形の引抜成形装置概略を示す. 一般的な引抜成形法は, 強化繊維を樹脂槽で含浸させ, 金型内に引込み硬化させ連続的に成形が行われる.

しかし, 今回使用するマトリクスの現場重合型ポリアミド6は湿度管理を徹底する必要がある. また, モノマーに触媒と活性剤を添加すると, 数分で重合反応が起こるため, 強化材供給部, 樹脂供給部, 金型部の3つのパートにおいて成形法の検討を行った. 次章にて成形工程の詳細を述べる.

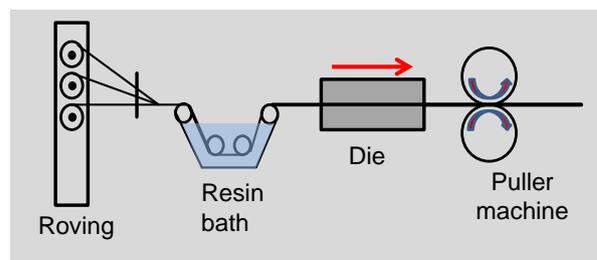


Fig.1 Schematic view of general pultrusion system

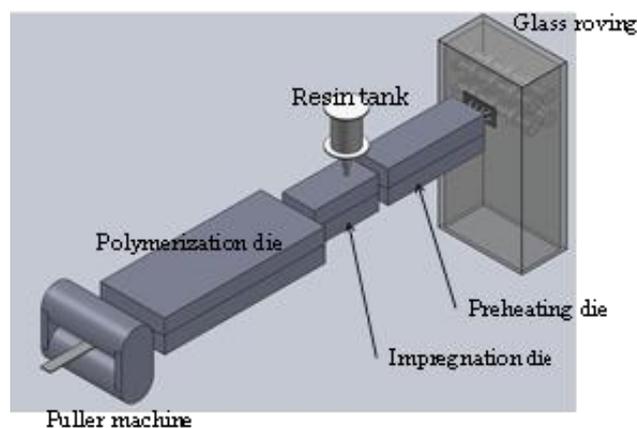


Fig.2 Schematic view of the pultrusion system

Development of pultrusion techniques of advanced FRTP

Takao FUJIKI, Goichi BEN and Akiko HIRABAYASHI

3.成形工程

3.1 強化材供給部

使用するガラス繊維を 80℃、約 15 分間乾燥させ前処理を行った。そのガラスロービングをビニールハウスの要領で覆い、除湿機を用いて湿度 10%以下に管理しているロービングラック内に装着する。そして、直径 2mm の穴を開けたプリフォームガイドを通り、金型にガラス繊維が引込まれる。

3.2 樹脂供給法

Fig.3 に樹脂供給装置を示す。母材であるモノマーの ϵ -カプロラクタムとアニオン触媒のラクタメート塩は共に常温では固体であるが、重合反応させるには一旦溶融しなければならない。そこで溶融方法として、共に密閉された容器に入っている原料 A(ϵ -カプロラクタム + アニオン触媒) と原料 B(ϵ -カプロラクタム + 活性剤) を 110℃ で約 1 時間加熱溶融する。溶融した 2 種類の原料を 110℃ で加熱しておいたステンレス製の樹脂タンクに入れ密閉し、直径 6mm のチューブを通して、樹脂含浸金型へ供給を行う。連続的に引抜成形を行うためには、原料 A と原料 B を順次混合しながら供給する必要がある。しかし今回は、含浸性や金型温度の検討のため、混合樹脂(100ml) による、短時間の引抜成形を行った。

また、樹脂供給は重力のみで行うが、約 200 秒で使い切る注入量であった。



Fig.3 Resin tank

3.3 金型

本引抜成形では繊維中の余分な水分を除去し、重合反応促進のための予備加熱金型、樹脂を繊維に含浸のための樹脂含浸用金型、重合反応を行わせるための重合用金型の 3 つの金型を用いて、順に繊維を通過させ引抜成形を行った。3 種類の金型は共に成形温度が異なるため、約 3mm 程度の隙間を空けた。

予備加熱金型は繊維内に付着している水分により、重合が阻害されるのを防ぐため、また繊維を十分に温めておくことで、樹脂と含浸時により重合を促進させる役割がある。金型内寸法は幅 15mm、厚さ 2mm、長さ 200mm とした。

樹脂含浸金を Fig.4 に示す。金型内寸法は幅 15mm、厚さ 2mm、長さ 85mm の金型を使用した。樹脂タンクに保温されている樹脂は、粘度が数 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ と低いため、重力のみで、直径 6mm のステンレス製のパイプを通り、上型に開けられた直径 6mm の樹脂注入孔より樹脂含浸用金型に注入され³⁾、空気に触れることなく繊維に含浸する。また、入口部分に長さ 2mm の樹脂除去部を設け、含浸阻害、金型外で繊維への樹脂の付着を防止した。

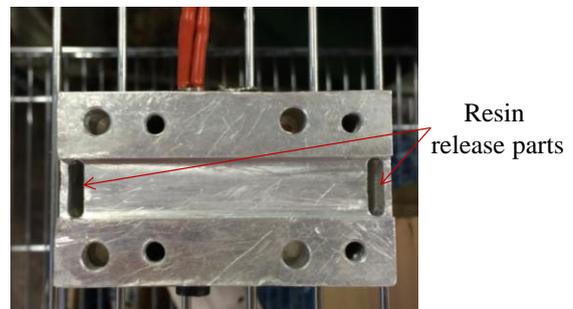


Fig.4 Impregnation lower die

重合用金型内寸法は幅 15mm、厚さ 2mm、長さ 500mm とした。

4.成形条件

4.1 樹脂含浸金型温度

予備実験において現場重合型ポリアミド 6 は、低温度では十分な反応が起こらず、高温度では重合工程時に樹脂含浸金型に詰まってしまい、連続成形が困難であった。

そこで、モノマー、触媒、活性剤を混合してからのゲル化タイム(硬化時間)を測定した。測定法は、樹脂 A と樹脂 B を 110℃ で溶融後、混合を行い、それぞれの温度(90℃、100℃、110℃、120℃)に加熱されている恒温槽で保温し、硬化までをストップウォッチで測定する。測定結果を Fig.5 に示す。測定結果より、3.2 の樹脂供給法でも述べたように、樹脂 A と樹脂 B を混合後、約 200 秒で使い切る注入量としていることから、樹脂含浸金型温度を 110℃ と設定した。

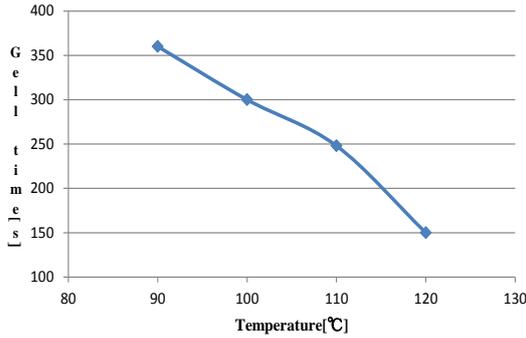


Fig. 5 Gell time

4.2 重合用金型温度

含浸用金型と同様に、重合用金型も成形温度が重要になってくる。そこで、過去に当研究室の中村らによって開発された、現場重合型ポリアミド6を用いたVaRTM成形法の金型温度を参考に160°Cで成形を行ったところ、表面のみしか重合反応が起こらず、十分な成形品を得ることが出来なかった。

そこで、重合用金型にガラス繊維と共に熱電対を挿入し、金型内の繊維温度を測定した。Fig.6に実験で使用した熱電対を示す。

測定結果をTable 1に示す。測定結果よりガラス繊維の熱伝達係数が小さいため、設定値と実測値に大きな誤差が見られた。そこで今回は空気の影響を考慮し、短時間で成形をすることから重合用金型温度を200°Cに設定した。



Fig.6 Thermocouple

Target temperature [°C]	Measured temperature [°C]
160	145
180	151
200	160

4.3 引抜成形条件

引抜成形条件についてTable 2に示す。現場重合型ポリアミド6は大気中での重合において、成形温度にかかわらず、3~6分間で湿気による影響を受け始めることを確認しており、そのことから硬化用金型内を4分以内で通過する引抜速度である130mm/minとした。

また、本論で示した樹脂供給法では、原料Aと原料Bを混合させた時点で重合反応が開始している。そのため、長さ約500mm程度の成形品を得られたが、引抜終了部100mmを除いた400mmの部分を試験片として使用した。

Table 2 Pultrusion molding conditions

Resin tank temperature [°C]	110
preheating die [°C]	180
Polymerization die [°C]	200
Impregnation die [°C]	110
Pulling speed [mm/min]	130
Fiber volume fraction	45

5. 成形品の評価

成形した現場重合型ポリアミド6を用いたガラス繊維強化プラスチックの外観をFig.7に示し、成形品の断面図をFig.8に示す。

外観より成形品の表面、内側共に良好な成形品を得ることが出来た。また、断面写真より母材が低粘度なことから含浸が容易であったことわかる。



Fig.7 Surface of GFRTMP

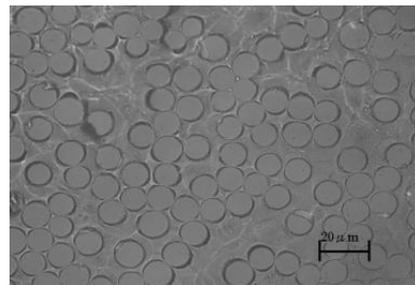


Fig.8 Cross section of specimen

6.未反応モノマー残存率

成形品の評価として未反応モノマー残存率⁴⁾の測定試験を行った。成形した成形品を60mm ずつダイヤモンドカッターで切断し、15×60×2mmの試験片を製作し、試験本数は各3本とした。

未反応モノマー残存率の測定手順を以下に示す。真空乾燥機を使い、60℃で24時間減圧乾燥させ測定した質量を初期質量 M_0 とする。次に乾燥機を使い、80℃の温水に72時間さらす、最後に再度乾燥機を使い60℃で72時間以上熱風乾燥させ測定した質量を抽水後質量 M_1 とし未反応モノマー残存率 Mu 、を式(1)より算出する。

$$Mu = \frac{M_0 - M_1}{M_0} \times 100[\%] \quad (1)$$

Table3に本成形の未反応モノマー残存率、また比較として真空圧の原理を利用して成形を行うVaRTM成形での未反応モノマー残存率を示す。

結果より、金型温度200℃においては、VaRTM成形と比較するとほぼ同等の値を示したと言える。しかし、VaRTM成形140℃の場合と比較すると、高い値を示した。この原因として以下の3点が考えられる。

- 1) VaRTM成形では樹脂Aと樹脂Bを混合し、1分以内で真空内の金型に引込んでいる。一方、本成形では混合した樹脂を使い切るまでに約2分半必要なため、樹脂タンク内ですでに反応が始まってしまっていること。
- 2) 樹脂供給中および含浸金型内でも空気中の水分の影響があること。
- 3) 先行研究よりε-カプロラクタムの重合には最適な温度範囲があるが、本成形では空気の影響を防止するため少しでも早く反応を起こすことを前提として、高温度での成形を実施したこと。

これらのことが、VaRTM成形と比較すると高い未反応モノマー残存率になった原因と考えられる。

しかし樹脂A、樹脂Bをそれぞれ加熱溶融し、真空中で成形直前に順次混合することで、より良い成形品を得られると考える。

Table 3 Content of unreactive monomer

	Pultrison (200℃)	VaRTM (200℃)	VaRTM (140℃)
Content of unreactive monomer[%]	3.1	2.2	0.4

7.結言

現場重合型ポリアミド6とガラス連続繊維を強化材とした、熱可塑性ガラス繊維強化プラスチックの引抜成形方法を検討した。

ガラス繊維の熱伝達係数を考慮した成形温度にすることで、良好な成形品を得ることができた。

しかし、現段階では一定量の混合樹脂を用いているため、引抜成形のメリットである連続成形を行うことは出来ない。そこで、今後は順次樹脂を混合し連続的な引抜成形を目指す。また、成形条件と機械的特性などの検証も行う。

「参考文献」

- 1) 中村幸一、邊吾一、日本複合材料学会誌、37, 5, pp.182-189 (2011)。
- 2) G. Ben, K. Nakamura, N. Hirayama, H. Nishida, Proceedings of the COMPOSITES2012 American Composites Manufacturers Association, (2012)。
- 3) 先端成形加工技術、プラスチック成型加工学会編、シグマ社、p347
- 4) 中村幸一、平山紀夫、西田裕文、日本複合材料学会誌、35, 5, (2009), 195-202
- 5) 複合材料の力学序説、古書院、福田博、邊吾一
- 6) 伝熱工学の学び方、オーム社出版局、西川兼康、北山直方