現場重合型ポリアミド6をマトリックスとする FRTPの 機械的特性に及ぼす成形条件の影響

日大生産工(院) 〇中村幸一 日大生産工 邉吾一 日東紡績㈱ 平山紀夫 ナガセケムテックス㈱ 西田裕文

1緒 言

繊維強化熱可塑性プラスチック(FRTP)の成 形工程では、マトリックスの熱可塑性樹脂を融点 以上に加熱・溶融し、強化繊維束内部へ樹脂を充 填する含浸工程を経た後、脱型を行うためにソリ やネジレが生じない温度まで成形品を冷却する 工程が必要となる.この冷却工程において、熱可 塑性樹脂が結晶性高分子である場合は、溶融状態 から急速に冷却すると結晶化が十分に起こらず、 非晶質な状態で固化するため、結晶性高分子が本 来有する高い機械的特性や耐熱性が発揮されな い可能性がある.

これまでに著者らは、FRPのように連続繊維を 高い含有率で充填でき、優れた機械的特性を実現 可能なFRTPの開発を行ってきた^{1)~3)}.そして、 このFRTPのマトリックスとして、ε-カプロラク タムのアニオン開環重合を利用した現場重合型 ポリアミド6(以下,I-PA6と呼ぶ)を採用し、そ の機械的特性を評価した⁴⁾.このI-PA6は、成形過 程でモノマーからポリマーへ重合すると同時に 結晶が形成するため結晶化度が高いことが期待 される.

そこで、本研究では、I-PA6をマトリックスと するFRTP(以下、I-CFRTPと呼ぶ)の結晶化度 と機械的特性に与える成形条件の影響を明らか にすることを目的として、成形温度を変化させた I-CFRTPを作製し、その結晶化度と機械的特性を 評価した.更に、既に高分子のポリアミド6をマ トリックスとするFRTP(以下、C-CFRTPと呼ぶ) と機械的特性の比較・評価を行なった.

2 実 験

2.1 供試材

2.1.1 マトリックス樹脂および強化繊維

本研究で使用したI-PA6は, ε -カプロラクタム のアニオン触媒として ε -カプロラクタム・ナトリ ウム塩と重合活性剤としてヘキサメチレンジイ ソシアネート(以下,HMDIと略す)を用いた. 比較材料として使用した既に高分子のポリアミ ド6には、宇部興産㈱製UBEナイロン1015Bを用 いた.強化繊維は、どちらのFRTPもアセトン洗 浄処理4を行った炭素繊維織物(日東紡績㈱製 3302B)を用いた.

2.1.2 I-CFRTPの成形

本研究では、比較的簡便な真空ポンプシステム により樹脂の注入が可能なVARTM法を採用し、 I-PA6およびI-CFRTPの作製を行なった. Fig.1に 本研究で用いた ε -カプロラクタムのVARTM成 形システムの概略図を示す.



Monomer mixture based on ϵ -caprolactam

Fig.1 Schematic drawing of VARTM system.

本VARTM成形では、I-CFRTPの成形条件と結 晶化度および機械的特性の関係を調査するため に金型温度を140℃,160℃,180℃,200℃と変化さ せて成形を行なった.

本VARTM成形によるI-CFRTPの成形手順を以下に述べる. 先ず,金型内部に炭素繊維織物を幅 b=200mm,長さl=300mmに裁断したものを13枚 重ねて装填した後,所定の温度に金型を加熱し, 金型内部を真空ポンプにより10Paまで減圧した. 次に、110℃で加温溶融させた ϵ -カプロラクタム・ナトリウム臨液に触媒である ϵ -カプロラクタム・ナトリウム塩と活性剤であるHMDIを混合したモノマー融液を金型内部へ注入し、5分間加熱を続けた後, 金型からI-CFRTPを脱型し成形を終了した.

Effect of Molding Condition on Mechanical Properties of Fiber Reinforced Thermoplastic Using In Situ Polymerizable Polyamid6 as the Matrix.

Koichi NAKAMURA, Goichi BEN, Norio HIRAYAMA and Hirofumi NISIDA

2.1.3 C-GFRTPの成形

C-CFRTPのマトリックスであるポリアミド6 は融点以上に加熱しても溶融粘度が高いため, シート状に加工した熱可塑性樹脂フィルムと強 化基材をプレス成形機により高温に加熱・加圧 して成形する方法(以下,フィルムスタッキン グ法と呼ぶ)を採用した.この成形に使用した ポリアミド6のフィルムは,原料ペレットをイ ンフレーション成形法でフィルム状に加工した ものを用いた.(以下,フィルム材と呼ぶ)

以下に、本フィルムスタッキング法の成形手順を述べる.先ず、フィルム材と炭素繊維織物 13 枚を交互に積層し、3mmのスペーサーを用いてプレス成形を行なった.プレス成形の条件 は、プレス機の熱板の温度を240℃に設定し、圧 力1MPaで5分間加熱および加圧し、加圧した 状態を保持したまま 30℃まで冷却した.熱板の 冷却時間は5分間で、冷却速度は42℃/minであった.

2.2 融解熱および結晶化度の測定

前章で述べたように I-CFRTP のマトリック ス樹脂は,重合と同時に結晶化が進むため,高 い結晶化度を有する事が期待される.このマト リックス樹脂の結晶化度を評価するために, I-CFRTP および C-CFRTP の融解熱の計測を行 なった.

計測は、I-CFRTP および C-CFRTP のマトリ ックス樹脂をアルミパンに 10mg 精秤して、示 差走査熱量計 (SII㈱製 DSC6220)を使用し、 窒素流量 40ml/min の雰囲気下で熱的性質を測 定した.測定条件は、昇温速度 20 $^{\circ}$ C/min で室温 から 250 $^{\circ}$ まで昇温し、結晶の融解熱を計測した. 結晶化度は、計測した融解熱から結晶化度 (*DC*)を(1)式により算出した.

$$DC = \left(\bigtriangleup H_{\rm m} / \bigtriangleup H_{\rm m}^{100\%} \right) \times 100 \ (\%) \tag{1}$$

ここで、 ΔH_m は融解熱、 $\Delta H_m^{10\%}$ は結晶化度 100%のポリマーの融解熱の理論値であり、Dole ら 5 によって報告されているポリアミド6の融解 熱 188J/gを用いた.

2.3 未反応モノマー残存率および吸水率の測定

I-CFRTPのマトリックス樹脂の成形温度と重 合状態の関係を調査するために、マトリックス 樹脂中に含まれる未反応モノマー残存率の測定 を行なった.

試験片は、成形板から切断した後、60℃で24

時間減圧乾燥し、この乾燥後の試験片の重量を 初期重量(*M*₀)とした.その後、80℃の温水に 72時間浸漬し、未反応モノマーの抽出を行なった.

この浸漬を行なった後の試験片重量を浸漬後 重量 (M_2) とした.次に,再度 60℃で 72 時間 真空乾燥し,再乾燥した試験片の重量を抽出後 重量 (M_1) とした.これらの測定重量を用いて, (2) 式から未反応モノマー残存率 (M_u) を求 めた.また,吸水率は,抽出後重量 (M_1) と浸 漬後重量 (M_2) を用いて, (3) 式から吸水率 (Ma) を求めた.

$$Mu = \frac{M_0 - M_1}{M_0} \times 100 \ (\%) \tag{2}$$

$$Ma = \frac{M_2 - M_1}{M_2} \times 100$$
 (%) (3)

2.4 3点曲げ試験

作製したI-CFRTPおよびC-CFRTPの強度お よび弾性率を評価するために,JIS K 7017に準 じた3点曲げ試験による強度,弾性率の測定を行 なった.試験片のサイズは,厚さt=3mm,幅b= 15mm,長さl=100mmで曲げスパンは80mmで ある.

3 実験結果と考察

3.1 結晶化度

I-CFRTP および C-CFRTP のマトリックス樹 脂の結晶化度と成形温度の関係を Fig.2 に示す. Fig.2 から, I-CFRTP の結晶化度は,成形温度 が低いほど高くなり,140℃で成形を行った I-CFRTP の結晶化度は,C-CFRTP の結晶化度 の2倍程度であることがわかる.

一方,200℃で成形した I-CFRTP の結晶化度 は C-CFRTP と変わらず 20%程度であった.こ れは,一般に温度が高いほど結晶核が形成され にくいことから,高い温度で成形された I-CFRTP のマトリックス樹脂は結晶核が少なく, 結晶化が進まなかったと推察される.



Fig.2 Degree of crystallinity of I-CFRTP of various mold temperatures.

3.2 未反応モノマー残存率および吸水率

I-CFRTP および C-CFRTP の未反応モノマー 残存率を Fig.3 に,吸水率を Fig.4 に示す. Fig.3 および Fig.4 から, I-CFRTP は成形温度が 140℃ から 160℃の範囲であれば未反応モノマー残存 率が少なく,さらに吸水率も低いことがわかる. このことから,重合が十分に進み高分子化して いると推察される.

また,比較として作製した C-CFRTP の吸水 率は,140℃および 160℃で成形した I-CFRTP と同等の吸水率であった.このことより, I-CFRTP は,既に高分子化しているポリアミド 6で作製した C-CFRTP と同等の耐水性を有して いると考えられる.

3.3 3 点曲げ試験

I-CFRTP および **C-CFRTP** の曲げ試験結果を **Fig.5** に示す. **Fig.5** から, **I-CFRTP** は成形温度 が低いほど曲げ強さおよび弾性率が高くなるこ とがわかる.

このように、I-CFRTP の曲げ強さおよび弾性 率が成形温度で異なるのは、Fig.2 に示したマト リックス樹脂の結晶化度と Fig.3 に示したマト リックス樹脂中の未反応モノマー残存率との関 連性が考えられる.すなわち、140℃で成形した I-CFRTP のマトリックス樹脂は、未反応モノマ ーが少なく重合が十分に進み、更にマトリック ス樹脂の結晶化度も高いため、機械的特性に優 れていると考えられる.

一方, 200℃で成形した I-CFRTP は比較とし

て作製した C-CFRTP よりも曲げ強さと弾性率 が低い. このことから,現場重合型ポリアミド6 の成形温度には最適な範囲があり,本研究の現 場重合型ポリアミド 6 をマトリックスとした FRTP は,140℃から160℃で成形することによ り,既に高分子化しているポリアミド 6 で作製 した FRTP と同等以上の機械的特性を発現でき ることがわかった.





Fig.4 Content of absorption water of I-CFRTP.

4 結 言

現場重合型ポリアミド 6 の結晶化度と機械的 特性に与える成形条件の影響を明らかにするこ とを目的として,成形温度を変化させた現場重 合型ポリアミド 6 をマトリックスとした FRTP を作製し,その結晶化度と機械的特性を評価し た.そして,その結晶化度と機械的特性を,既 に高分子化しているポリアミド 6 で作製した FRTP と比較・評価した.その結果,以下の結 論が得られた.

 本研究の現場重合型ポリアミド6は、重合と 同時に結晶が形成され、既に高分子のポリアミ ド6よりも高い結晶化度を有することを示した.
現場重合型ポリアミド6をマトリックスとし た FRTPは、成形温度がマトリックスの結晶化 度や FRTPの機械的特性に大きな影響を及ぼし、 140℃から160℃で成形することによって、高い 結晶化度と優れた機械的特性を有する FRTP が 作製できることを示した.

今後は、フィルムスタッキング法では成形が 困難である複雑で大型の成形や、より経済的な 引き抜き成形への展開等が課題として残されて いる.

参考文献

- 1) 特開 2000-154237
- 2) 西田裕文, MATERIAL STAGE, 1, 58, (2002)
- 西田裕文, 菅克司, 日本接着学会第 41 回年 次大会講演要旨集, 163, (2003)
- 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) Dole.M, Wunderlich.B, *Makro chem*, 34 (1959), 29-49



Fig.5 Results of three-point bending tests.