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^{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^{1} . 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

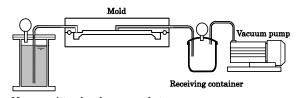
2.1.1 マトリックス樹脂および強化繊維

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40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° 0, 160° 0, 180° 0, 200° 0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°Cで加温溶融させた ϵ -カプロラクタム融液に触媒である 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 $^{\circ}$ $^{\circ}$ に設定し、圧力 1 $^{\circ}$ $^{\circ$

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 10 mg 精秤して、示差走査熱量計(SII㈱製 DSC6220)を使用し、窒素流量 40 ml/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 C/min で室温から 250 C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。

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

ここで、 $\triangle H_m$ は融解熱、 $\triangle H_m^{100\%}$ 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°C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 (Mu) 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 (M_1) を求めた.

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

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

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t=100mmで曲げスパンはt8t0mm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[°]C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。

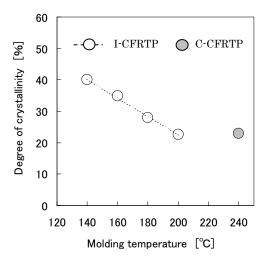


Fig.2 Degree of crystallinity of I-CFRTP of various mold temperatures.

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 Cおよび 160 C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

で作製した 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°Cから 160°C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.

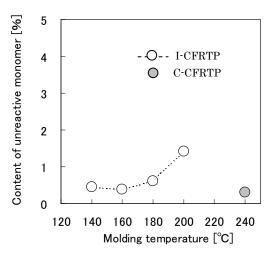


Fig.3 Content of unreacted monomer of I-CFRTP.

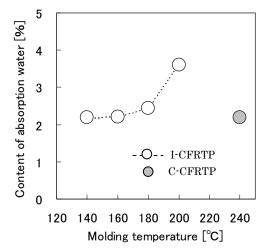


Fig.4 Content of absorption water of I-CFRTP.

4 結 言

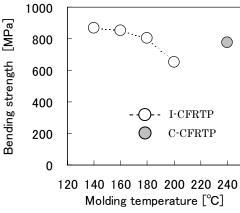
現場重合型ポリアミド 6 の結晶化度と機械的特性に与える成形条件の影響を明らかにすることを目的として、成形温度を変化させた現場重合型ポリアミド 6 をマトリックスとした FRTPを作製し、その結晶化度と機械的特性を評価した。そして、その結晶化度と機械的特性を,既に高分子化しているポリアミド 6 で作製したFRTPと比較・評価した。その結果、以下の結論が得られた。

- 1) 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.
- 2) 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.

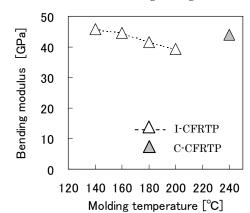
今後は、フィルムスタッキング法では成形が 困難である複雑で大型の成形や、より経済的な 引き抜き成形への展開等が課題として残されて いる.

参考文献

- 1) 特開 2000-154237
- 2) 西田裕文, MATERIAL STAGE, 1, 58, (2002)
- 3) 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)
- 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) Dole.M, Wunderlich.B, *Makro chem*, 34 (1959), 29-49



(a) Bending strength.



(b) Bending modulus.

Fig.5 Results of three-point bending tests.