

引抜成形法による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, 平林 明子

1. 諸言

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繊維強化熱可塑性プラスチック(FRTP)の開発も行われている。しかしポリアミド6やその他の熱可塑性樹脂は、通常、モノマーを重合しポリマー化された状態で供給され、粘度が高く射出成形や押し出し成形により形状を付与している。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。そこで本研究では、現場重合型ポリアミド6を母材としモノマーであるε-カプロラクタムにナトリウムラクタメート塩とヘキサメチレンジイソシアネートを触媒として、ガラスまたは炭素連続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。その中でも今回は樹脂と繊維の含浸性、引抜速度などの検討のため、簡易的に成形することのできる、バッチ成形を用いて引抜成形を行った。

2. 実験方法

2.1 構成材料

モノマーはεカプロラクタム(宇部興産製(株)UBE カプロラクタム)、アニオン触媒はナトリウムラクタメート塩、活性剤としてヘキサメチレンジイソシアネートを使用した。この3種類を溶融させ130℃以上の温度に上げることで重合反応が起こり、ポリマーとなりポリアミド6ができる。

強化材には、ガラスロービング(日東紡(株)製 RS 110 QL-520)を32束使用した。

2.2 引抜成形法

従来の引抜成形は連続的に成形することができるという特徴を持つ。本研究の目的である引抜成形はモノマー+アニオン触媒とモノマー+活性剤¹⁾をそれぞれ別に溶融し、引抜工程の中でポリマーとする成形技術の確立である。しかし今回は成形前にモノマー+アニ

オン触媒+活性剤を準備し成形を行うバッチ成形を採用した。この成形法は連続的に成形を行うことはできないが、簡易的に成形することができるため改善点などを見つけて出すための初期的な方法として利用されている。

Fig1 に引抜成形装置全体図を示す。

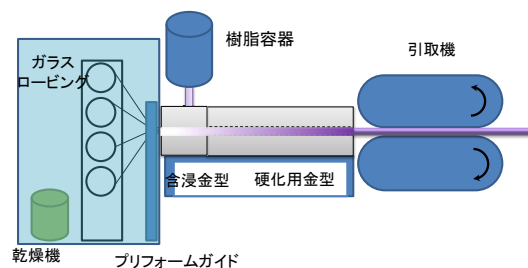


Fig.1 引抜成形装置

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、実際にポリアミド6に重合反応させるには一旦液体状態にしなければならない。そこで溶融方法として、ステンレス製の容器に3日間40℃で真空乾燥させたモノマーとアニオン触媒をそれぞれ規定量入れる。2種類とも湿気と混じると重合阻害を起こすため、容器内に入れると同時にふたを閉め、プチルテープで容器入口からの空気の出入りが無いよう密閉にし、エアーコンプレッサーを使用し真空にする。次に容器にラバーヒーターを巻き外側を断熱材で覆い、110℃で約3時間加熱溶融する。そして引抜成形を行う直前に活性剤を入れ、軽く振ることで重合反応が始まる。また樹脂と湿気なるべく触れさせないために、金型内に直接樹脂を注入するダイ内射出法を採用した。

次にガラス繊維を巻いたボビンをロービングラックに装着し、ガイドロービングによって誘導されたガラス繊維を樹脂含浸金型内に引き込む。金型内を通してある繊維が樹脂と絡まりあうことで、樹脂が繊維に含浸する。また、金型の入口部分で繊維の損傷を防ぐため入口35mm、出口15mmのテーパを設けた。樹脂が含浸した繊維は硬化用金型内に引込まれる。しかし、このまま硬化用金型に繊維を引込むと、繊維に付いた余分な樹脂が硬

Development of Advanced thermoplastic composite materials using pultrusion

Takao FUJIKI

Goichi BEN, Akiko HIRABAYASHI

化用金型内に溜まったり、空気を含んで重合阻害を起こしてしまう可能性がある。そこで樹脂含浸金型の下部に約 2mm の穴を開け、余分な樹脂を硬化用金型内に入り込まない機構を設けた。その機構で余分な樹脂を落とした繊維は硬化用金型内に引込まれ金型内で重合しガラス繊維強化熱可塑性プラスチックとなる。成形品は引取装置で連続的に引抜かれ、任意の長さで切断される。

引抜成形条件に付いて Table1 に示す。

Table1 引抜成形条件

樹脂層容器温度[℃]	110
樹脂層金型温度[℃]	110
硬化用金型温度[℃]	180
引抜き速度[mm/min]	5
繊維体積含有率[%]	40

3.成形品の外観

成形品の外観を Fig.2 に示し、断面図を Fig.3 に示す。成形品の外観から概ね良好な成形品が得られたと考えるが、Fig.2 の丸部分はほとんど繊維のみであるため重合阻害が起こっていると思われる。また断面図より樹脂内に繊維が均一に散らばっていることがわかる。また、樹脂の繊維への未含浸部がなく、含浸においては樹脂が液体であるため容易であったことがわかる。



Fig.2 外観

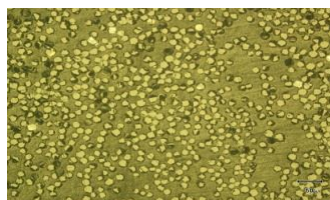


Fig.3 断面図

4.未反応モノマー測定試験

成形品の評価として未反応モノマー残存率¹⁾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 M0 とする。次に乾燥機を使い 80℃の温水に 72 時間浸漬する。最後に再度乾燥機を使い 60℃で 72 時間熱風乾燥させ測定した質量を抽水後質量 M1 とし未反応モノマー残存率を測定する。

$$Mu = \frac{M0 - M1}{M0} \times 100[\%]$$

初期質、抽水後質を Table2、引抜成形と VaRTM 成形の未反応モノマー残存率平均値の比較を Table3 に示す。VaRTM 成形とは真空減圧の原理を利用し硬化温度以上に加熱されている金型内を真空にすることで樹脂を含浸させ硬化させる成形法である。

引抜成形を用いて成形した成形品の未反応モノマー残存率は VaRTM 成形と比較すると少し高くなった。これは先ほど Fig2. 丸部分の外観でも述べたが実際に重合阻害が起きていることが原因であると考えられる。

Table2 初期質、抽水後質

初期質 M0[g]	2.49
抽水後質 M1[g]	2.39

Table3 VaRTM 成形との比較

	引抜成形	VaRTM 成形
未反応モノマー残存率[%]	4.0	1.2

5.結言

バッチ成型を用いて ε カプロラクタム、ナトリウムラクタメート塩、ヘキサメチレンジイソシアネートとガラス強化繊維を樹脂含浸部に通過させ引抜き、熱可塑性ガラス繊維強化プラスチックを成形した。

未反応モノマー測定試験より一部分を除いては重合反応が良好に行われているという結果を得た。

しかし、硬化用金型温度や引抜き速度の妥当性はまだ検証できおらず、温度や速度を変化させたときの重合度などの検証が課題である。また、現段階ではバッチ成型で成形を行っているため、引抜成形の連続成形というメリットを生かせていないので、最終的には連続引抜成形法確立を目指す。

「参考文献」

1) 中村 幸一：日本大学生産工学研究科平成 23 年博士論文、(2012 年)、pp17-18