

現場重合型ポリアミド6をマトリックスとするCFRTPの引抜法の開発と評価

日大生産工(院) ○山内 大輔 日大生産工 邊 吾一
日大生産工 平林 明子 日大生産工 平山 紀夫

1. 緒言

現在、軽量化を目的とした金属代替材に、比強度・比剛性に優れた繊維強化プラスチック(Fiber Reinforced Plastics: FRP)が幅広い分野で使用されている。また、母材に現場重合型ポリアミド6を使用した連続繊維強化熱可塑性プラスチック(Fiber Reinforced Thermal Plastics: FRTTP)の開発^{1,2)}も行われ、自動車構造物への適用が検討されている。従来のFRTTP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、高粘度であることから短繊維強化ペレットによる射出成形や押出成形が一般的であり、強度不足のため構造物材への適用が困難であった。一方、現場重合型ポリアミド6は、低粘度のモノマーを重合しながら、一方向の連続繊維と複合化させ目的の形状を付与できるため、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り、構造物材への適用が期待される。

本研究では、モノマーであるε-カプロラクタムに触媒、活性剤を添加した現場重合型ポリアミド6を母材とし、一方向の炭素連続繊維を強化材とするCFRTPの引抜成形法を確立することを目的とした。ここでは、成形条件の検討結果、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. 成形法概要

2.1 供試材

モノマーのε-カプロラクタム、触媒、活性剤の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、ポリアミド6となる。強化材には、カーボンロービング(東レ製 T300 12000-50B)を使用した。

2.2 引抜成形装置

Fig.1に本成形の引抜成形装置概略を示す。本成形装置の構成は、ロービングラック、繊維洗浄槽、予備加熱金型、樹脂含浸槽、重合金型、引取機、アクリルボックスからなる。今回使用する母材の現場重合型ポリアミド6は水分の存在で重合阻害の原因となるため、温度管理を徹底する必要がある。このことから、予備加熱金型、樹脂含浸槽、重合金型の一部をアクリルボックスで覆い、ボックス内の湿度管理を行う。また、モノマーに触媒と活性剤が混合すると、環境温度(金型

温度)に応じて1~8分で重合反応が起こるため、樹脂含浸槽内の樹脂を重合反応が起こる前に排出して交換する必要がある。その方法として樹脂含浸槽に、繊維方向と同方向に回転軸を設け、槽を90度以上に傾け排出する。

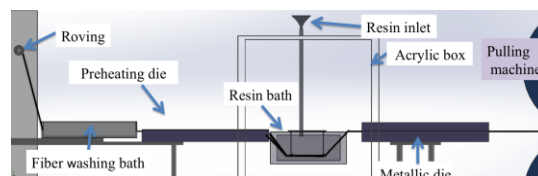


Fig.1 Schematic view of present

3. 成形条件の検討

3.1 樹脂供給法

母材となるモノマーのε-カプロラクタムと触媒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、密閉されたプラスチック製容器に入っている原料A(ε-カプロラクタム+触媒:約200ml)と原料B(ε-カプロラクタム+活性剤:約200ml)を110℃に設定された高温槽で加熱溶融する。その後、原料AとBを混合攪拌し、アクリルボックス上部にある樹脂注ぎ口に注ぎ込み、アクリルボックス内のチューブを伝い樹脂含浸槽の中へ直接注入させる。樹脂排出後の新たな樹脂供給も同様の方法で行う。

3.2 繊維洗浄槽・樹脂含浸槽・金型

各工程の役割と通過時間を記述する。1), 2), 3), 4)の順に繊維を通過させて引抜成形を実施した。なお、引抜速度は150mm/minとした。

1) 繊維洗浄槽(80mm×60mm×260mm)

炭素繊維の表面処理材が重合阻害の一因であることから、炭素繊維のみアセトンの入った洗浄槽を引抜ライン上に設置し、連続的に通すことで表面処理材を除去する。洗浄時間は、約1分とした。

2) 予備加熱金型(15mm×2mm×200mm)

洗浄時に付着したアセトンを揮発させ取り除く。繊維内に付着している水分も蒸発させる。また、繊維温度と樹脂温度の差をなくす金型で、設定温度は110℃、加熱時間は約1分20秒とした。

Development and evaluation of CFRTPs using in-situ PA6 as matrix with pultrusion method

Daisuke YAMAUCHI, Goichi BEN, Akiko HIRABAYASHI and Norio HIRAYAMA

- 3) 樹脂含浸槽(105mm×40mm×150mm)
樹脂を繊維に含浸させる樹脂含浸槽。含浸時間は、約1分とした。
- 4) 重合金型(15mm×2mm×500mm)
重合反応を行わせるための金型。金型設定温度は先行研究³⁾より170℃とした。加熱時間は、約3分25秒とした。

4. 成形条件

4.1 予備加熱金型温度の検討

予備加熱金型と樹脂含浸槽との間に距離(45mm)があるため、加熱した繊維温度の低下により樹脂含浸槽内の樹脂温度が低下する。そのため、繊維束の温度を熱電対により実測し、予備加熱金型の設定温度を決定した。測定結果を Table 1 に示す。結果より予備加熱金型の設定温度が110℃の時が92℃で、含浸槽温度90℃に近いので予備加熱金型設定温度は110℃とした。

4.2 樹脂含浸槽温度の検討

重合反応が樹脂含浸槽温度により制御可能かどうかを調べるため、4つの温度(80℃, 90℃, 100℃, 110℃)において予備引抜成形実験を実施した。80℃では、繊維含浸後の樹脂は重合金型で重合せず成形品を得られなかった。90℃では、6分までの間に含浸槽内の樹脂が重合せずに、含浸後の樹脂が重合金型で重合し、良好な成形品を得ることが出来た。100℃, 110℃ではすぐに含浸槽内の樹脂で重合してしまい、成形が困難であった。この結果から、樹脂含浸槽の設定温度を90℃とし、樹脂の交換間隔は6分とした。

4.3 湿度管理

アクリルボックス上部から乾燥空気を送り、アクリルボックス内に設置してある湿度計で湿度を計測する。湿度は、30%未満を設定湿度とした。

Table 1 Preheating die and fiber temperature

Target die temperature (°C)	Fiber temperature (°C)
90	69
100	85
110	92

5. 成形品の評価

5.1 外観、断面評価

成形した現場重合型ポリアミド6を用いたCFRTPの外観を Fig. 2 に示す。CFRTPの成形品は、幅平均14.8mm、厚さは平均2.2mmとなった。幅寸法が金型寸法より小さい原因は樹脂が金型入り口で削ぎ落とされているためと考える。

5.2 未反応モノマー残存率

炭素繊維に処理されているサイジング剤が現場重合型ポリアミド6の重合反応に及ぼす影響や重合状

態を評価するために未反応モノマー残存率の測定試験を行った。未反応のモノマーが水に溶ける性質を利用し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、15×2×60mm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。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M0とする。次に80℃の温水に72時間さらす。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M1とし、未反応モノマー残存率Muを式(1)より算出する。

$$Mu = \frac{M0 - M1}{M0} \quad (1)$$

Table 2 に CFRTP (Vf50%)の繊維洗浄なしとありの結果を示す。CFRTPの結果を比べると洗浄ありが洗浄なしに比べて未反応のモノマーが少ないことを示している。

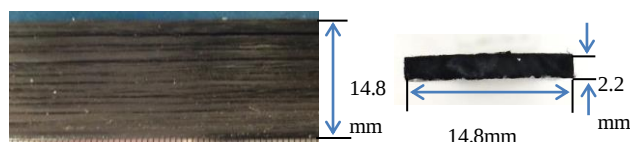


Fig. 2 Surface of CFRTP

Table 2 Content of unreactive monomer

		non-washing	washing
Content of	No.1	5.3	3.9
unreactive [%]	No.2	5.5	4.0
monomer	No.3	5.1	2.7

6. 結言

- ① 湿度管理を行うことで含浸槽方式による現場重合型PA6引抜成形法の成形条件を確立した。
- ② 洗浄槽で炭素繊維を洗浄し、表面処理材を落として成形することで未反応モノマーの低いCFRTPを得ることができたが、洗浄時間等のさらなる検討が必要である。

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) 邊吾一, 大関輝, 中村幸一, 平山紀夫: カーボン織物と現場重合熱可塑性樹脂を用いたCFRTPの機械的特性と成形条件, 日本複合材料学会誌, 39, 5 (2013).
- 3) 藤木孝郎, 邊吾一, 平林明子: 先進熱可塑性複合材料の開発と評価, 日本機械学会 第90期定時総会講演会(2015), M704