

現場重合型 PA6 を用いた CFRTP シートの連続成形法に関する研究

日大生産工(院) ○吉岡 海翔 日大生産工 平林 明子 平山 紀夫
名古屋大 石川 隆司 井沢 省吾

1. 緒言

近年、粘度が低いモノマーの状態繊維に含浸可能な現場重合型ポリアミド6(PA6)が開発され、強化材に連続繊維を用いた複合材料である炭素繊維強化熱可塑性プラスチック(CFRTP)が自動車の構造部材への使用が検討されている。現在、現場重合型樹脂を用いたCFRTP中間基材の連続成形法を開発しているが簡易な成形設備による未反応モノマー残存率の値は約5.5%¹⁾であり、VaRTM法を用いた先行研究¹⁾の0.4%²⁾、ガラス繊維を強化材とした引抜成形の1.8%³⁾と比較して高い値となっていた。その原因として、PA6が開環重合の際に炭素繊維のサイジング剤に含まれるカルボン酸や空気中の水分による重合阻害が指摘されて²⁾いる。そこで本研究では未反応モノマー残存率低下を目的として、外気の遮断が可能なダイ内射出成型を設計し、さらに工業的に実施可能と考えられる炭素繊維の表面処理を検討した。

2. 成形方法

2.1 使用材料

母材にはナガセケムテックス(株)の現場重合型PA6を用いた。この製品は樹脂A、Bの二種類があり、 ϵ -カプロラクタムに触媒を混合したものを樹脂A、 ϵ -カプロラクタムに活性剤を混合したものを樹脂Bとし、それらを熔融、攪拌することで重合反応を起こし、PA6となる。強化材には帝人(株)のHTS40-F22-12000を用いた。この製品のサイジング剤にはポリウレタン(PU)が使用されている。本研究では後述する処理を行った炭素繊維を用い成形を行った。炭素繊維の物性をTable1に示す。

Table1 Physical properties of carbon fiber

Name	Tex	Tensile modulus of elasticity [GPa]	Density [g/cm ³]
HTS40-12000	800	240	1.77

2.2 表面処理方法

炭素繊維ロービングに付着したサイジング剤を除去するため、湿式繊維開繊装置を用いた。繊維に 200[g]の張力を掛けながら水中を通すことでロービング 1 本を幅約 15mm に開繊するが、同時にサイジング剤の除去等を実施する。工業的に実施可能なサイジング剤除去のための溶液として 80℃の熱水、界面活性剤入り中性洗剤（以降、界面活性剤と表記）、また重合阻害を引き起こすカルボン酸成分の中和を目的としたアルカリイオン水(Ph12.0)を溶液とした計 3 条件にて開繊処理を行った。開繊繊維は吸湿を防ぐため、デシケーターにて保管した。

2.3 VaRTM 金型

異なる開繊処理を行った繊維による同時成形可能な VaRTM 金型を設計・製作した。この金型は上金型、中金型、下金型に分かれており、中金型に繊維を準備した後に上金型で蓋をすることで気密性を保ち、下金型にセットされた板状ヒーターで中金型を 140℃に加熱し成形を行う。成形レーン長さは長さ 100mm、幅 15mm、深さ 1mm となっており、ここに開繊繊維を 10 層、積層し Vf 約 30%の試験片を作成する。また、成形レーンが仕切られているため、各成形レーンを通した樹脂が混合せず、3 条件の開繊繊維を用いた成形を同一条件で行うことが可能である。作成した VaRTM 金型の図を Fig.1 に示す。

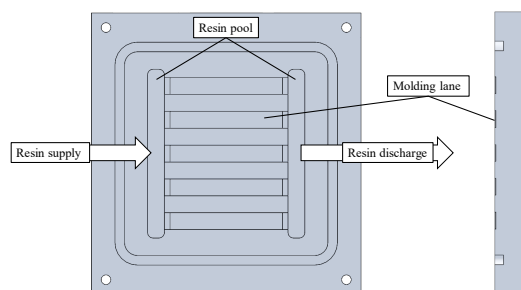


Fig.1 VaRTM mold

Development of continuous molding method of CFRTP sheet using in-situ polymerization type PA6

Umuto YOSHIOKA, Akiko HIRABAYASHI, Norio HIRAYAMA

Takashi ISHIKAWA and Shogo IZAWA

2.4 ダイ内射出成型

連続成形を行う際の重合阻害を防ぐため、金型内部にて繊維への樹脂含浸を行うダイ内射出成型を設計・試作した。この金型は上面に樹脂注入部が設けてあり、樹脂供給装置からの混合樹脂を直接、金型に供給可能であるため、原料樹脂はタンクから金型まで一切外気に全く触れることなく成形可能である。金型には上下各6本、合計12本のカートリッジヒーターを使用し加熱を行う。また金型内部の含浸部形状を検討した結果、含浸性も改善した。金型概要図をFig.2に示す。

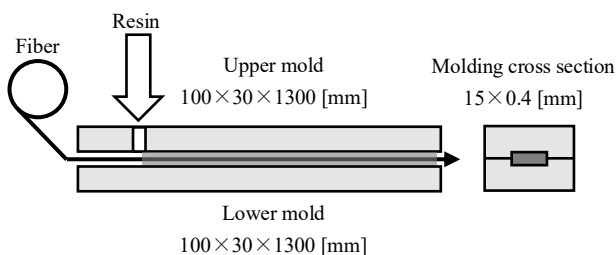


Fig.2 Schematic view of injection pultrusion molding die

2.5 CF RTP シート連続成形方法

Fig.3 に示した図より、乾燥室をを充填させたアクリルボックス内(①)に開繊繊維をセットし、ダクト内(②)、金型(③)の順に繊維を通し、引取機(④)にて引き取ることで成形を行う。樹脂含浸は金型入り口直前で樹脂供給装置(⑤)を用い、樹脂を熔融、攪拌し繊維上に滴下させる。成形した CF RTP シートを Fig.4 に示す。

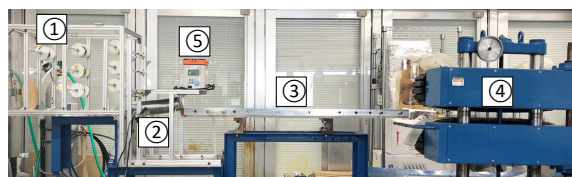


Fig.3 Molding equipment



Fig.4 Molded CF RTP

3.未反応モノマー残存率

3.1 未反応モノマー残存率測定方法

未反応モノマーが水に溶けることを利用し、熱水抽出による重量差にて未反応モノマー残存率を評価した。測定方法は、成形した VaRTM 成形品を 60℃ で 24 時間減圧乾燥した重量を初期重量(M0)とした。その後、80℃ の熱水に 96 時間浸水させ、再び 60℃ にて 96 時間減圧乾燥した重量を重量(M1)とし、式(3.1)より未反応モノマー残存率(Mu)を算出した。

$$Mu = \frac{M0 - M1}{M0} \times 100[\%] \quad (3.1)$$

3.2 未反応モノマー残存率測定結果

3条件で開繊を行なった繊維を用い、VaRTM 成形を行い、それぞれの試験片の未反応モノマー残存率の測定を行なった。結果をFig.5に示す。

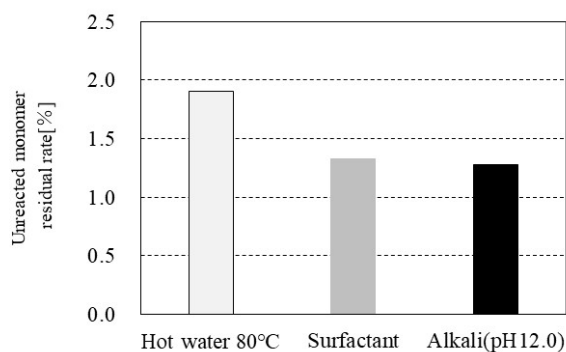


Fig.5 Content of unreactive monomer

Fig.5 の結果より、未反応モノマー残存率は 80℃ 熱水が 1.91[%]、界面活性剤が 1.32[%]、アルカリイオン水が 1.28[%]となった。また、ダイ内射出成型を使用することで、未反応モノマー残存率が最大約 65% 減少、表面処理を行うことで最大約 33% 減少した。また、界面活性剤、アルカリイオン水による表面処理の未反応モノマー残存率の結果に大きな差は見られなかった。

4.曲げ試験結果

繊維の開繊条件による強度の比較を行うために JIS K7074 に準じ常温三点曲げ試験を行なった。試験片は油圧成型機を用い以下の手順で成型を行った。金型に CF RTP シートを六層積層した後、金型の吸入口から真空ポンプにより金型内の空気を吸出することで成型品内の

ボイドの発生を抑制した。成形条件は加熱温度 240℃、樹脂溶融時間 10 分、成形圧力 7.07MPa、加圧成形時間 5 分で加熱成形した。曲げ試験機は島津製作所製万能曲げ試験機を使用した。曲げ試験結果を平均した値を Fig.6 に示す。

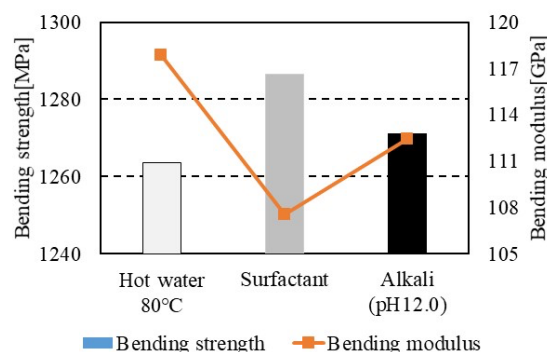


Fig.6 Results of bending tests

Fig.6 の結果より、曲げ強度は 80℃熱水が 1263[MPa]、界面活性剤が 1286[MPa]、アルカリイオン水が 1271[MPa]となり、表面処理を行うことで値が向上した。しかし、曲げ弾性率は 80℃熱水が 117[GPa]、界面活性剤が 108[GPa]、アルカリイオン水が 112[GPa]となり、表面処理を行うことで値が減少した。曲げ弾性率が低下した理由として、繊維の折損が考えられる。サイジング剤には繊維の収束の他に、繊維の折損を防ぐ効果があるが、表面処理を行うことでサイジング剤が除去され繊維の強度が低下していると考えられる。実際に、繊維に張力を掛けながらサイジング剤の除去を行うと、繊維の処々に断裂が見られた。また、開繊時および成形時に繊維に一定の張力がかからず、収束性の乏しい繊維束の直進性が低下したことも一因と考えられる。次に、上記の未反応モノマー残存率の結果と比較を行うと、表面処理を行うことで、強度が向上する結果となった。このことから、界面活性剤、アルカリイオン水で炭素繊維の表面処理を行うことで、未反応モノマー残存率が低下し、機械的特性が向上することを確認することができた。

5.破断面観察

曲げ試験後の試験片の破断面を、株式会社キーエンス製のエネルギー分散型 X 線分析装置 VE8800 を用い、観察を行った。試料は曲げ試験後の試験片の破断部を長さ 15mm 程度に切断したものを使用した。Fig.7 に観察した破断

面の写真を示す。

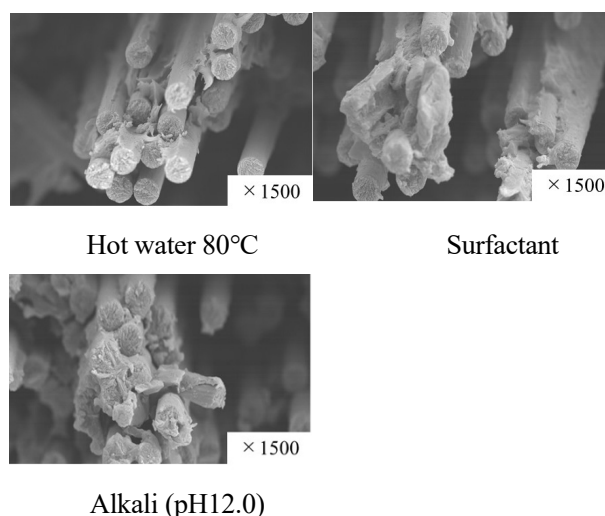


Fig.7 Fracture surface

Fig.7 の結果より、80℃熱水による表面処理では、炭素繊維から樹脂が剥離しており、繊維の表面が露出していることから繊維と樹脂の接着性が不十分であることが明らかとなった。また、界面活性剤、アルカリイオン水での表面処理では繊維表面に樹脂が多く付着していることから、繊維と樹脂の接着性が良好であると推測される。一般的に炭素繊維に塗布されるサイジング剤はウレタン系、エポキシ系などの熱硬化性樹脂を使用しており、熱可塑性樹脂との接着性は乏しい⁴⁾ことが知られている。このことから、80℃熱水の表面処理ではサイジング剤を完全に除去しきれておらず、界面活性剤、アルカリイオン水の表面処理ではサイジング剤の除去を高い精度で行うことができたため、高い接着性を得られ、曲げ強度が向上したと考えられる。

6.結言

本研究では外気の影響が少ないダイ内射出金型を作成し、その金型を用いた連続成形に使用する炭素繊維の表面処理方法による機械的特性及び破断面を評価し、比較、検討を行った。

- ① ダイ内射出金型を用いることで未反応モノマー残存率が最大 65%減少し、連続的に成形を行えることから、中間基材を短時間で量産できる可能性を示した。
- ② 界面活性剤、アルカリイオン水で炭素繊維の表面処理を行うことで、繊維表面のサイジング剤を除去し、重合阻害の要因

- を取り除くことで未反応モノマー残存率を低下させることに成功した.
- ③ 溶剤を用いて表面処理を行うことで、曲げ強さの値が向上した.
 - ④ 表面処理を行う際に、繊維の直進性が失われることで曲げ弾性率が低下したので、繊維の表面処理の際の張力を再考する必要がある.
 - ⑤ 破断面観察の結果から、界面活性剤、アルカリイオン水で表面処理を行った試験片は炭素繊維に多くの樹脂が付着していることから、表面処理によって接着性が向上することが確認できた.

謝辞

この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務の結果得られたものです. また、原料をご提供いただいたナガセケムテックス(株)に感謝の意を記します.

7.参考文献

- 1)萩野谷健吾, 平林明子, 平山紀夫, 石川隆司, 井沢省吾: 第10回日本複合材料会議概要
- 2)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
- 3)藤木孝郎: 平成26年度修士論文(未公刊)
- 4)圖子博昭, 田村学, 大澤勇, 鵜沢潔, 高橋淳, 安田浩: 日本複合材料学会誌, 32, 4(2006), 153-162