

## 現場重合型 PA6 を母材とした CFRTP テープの連続成形法

日大生産工(院) ○山科 拓海 日大生産工 平林 明子  
 平山 紀夫  
 名古屋大学ナショナルコンポジットセンター 寺田 真利子  
 木本 幸胤

### 1. 緒言

近年, 比強度, 比剛性に優れている炭素繊維強化プラスチック(CFRP)の中でも, 母材樹脂に再溶融可能な熱可塑性樹脂を用いた, 炭素繊維強化熱可塑性プラスチック(CFRTP)が注目されており, 自動車の構造部材への使用が検討されている. しかし一般に熱可塑性樹脂は溶融粘度が高く, 繊維束内部に十分に樹脂を含浸するためには高温高压で長時間を要するため, 生産性が低い. 一方, 粘度が低いモノマーの状態に繊維に含浸可能な現場重合型ポリアミド6(PA6)を母材とし強化材に連続繊維を用いたFRTPが開発され優れた機械的特性などが報告<sup>1)~3)</sup>されている. 我々のグループでは, より生産性が高い連続成形法として引抜き手法による中間基材を開発し, その特性評価を実施している. しかし開環重合法による現場重合型PA6では必ず未反応モノマーが残存するため<sup>4)</sup>, 機械的特性や寿命への影響, 中間基材の場合には再溶融時のポイド発生などの懸念があり, 未反応モノマーの削減が重要な課題となっている. そこで本研究ではインラインでの未反応モノマー除去を施したCFRTPの連続成形方法について検討を行った結果について報告する.

### 2. 成形法

#### 2.1 使用材料

マトリックスには, ナガセケムテックス株式会社の現場重合PA6を使用した. 現場重合PA6のモノマーである $\epsilon$ -カプロラクタムは, 融点が約70°C, 沸点が約270°Cである. 現場重合型PA6は2種類の樹脂原材料から成り立っており,  $\epsilon$ -カプロラクタムに触媒を添加したものを樹脂A,  $\epsilon$ -カプロラクタムに活性剤を加えたものを樹脂Bとし, それらを加熱溶融後混合・攪拌することによって重合反応が開始し最終的に

ポリマーとなったPA6に重合する. 強化材には帝人(株)のHTS40-12Kを用いた.

#### 2.2 成形方法

引抜き成形装置をFig.1に示す. 引抜き成形法はCFRTPを任意長さの部材に成形することができる方法である. 成形手順はFig.1より繊維をリール(1)にセットし, ダクト(2)に通す. 110°Cに溶融した樹脂を樹脂供給機(3)で入口金型に供給し, 金型(4)に通した繊維に樹脂を含浸させ, 巻き取り機(6)で引き出して成形した. また, 加熱により未反応モノマーを揮発させることを目的とした, 金型の後方にヒーター(5)を配置した. 成形断面は幅5mm, 厚さ0.20mmであり薄層とすることで短時間でのモノマー揮発が可能である. 本成形により得られた未加熱のCFRTPテープ外観をFig.2, 断面をFig.3に示す. 表面状態は平滑であり, 繊維体積含有率(Vf)は50%以上, 断面観察より含浸状態は非常に良好であり, ポイドなどは確認されなかった. また薄層の成形であることから, 一般に発生する繊維の重量による下方への偏りなども見られない.

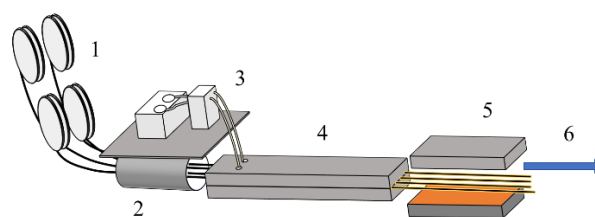


Fig. 1 引抜き成形装置



Fig.2 CFRTP テープ

### Continuous Molding Method of CFRTP Tape Using In-Situ Polymerized PA6 as Matrix

Takumi YAMASHINA, Akiko HIRABAYASHI, Norio HIRAYAMA  
 Mariko Terada, Yukitane KIMOTO\*



Fig.3 CFRTP 断面

### 2.3 未反応モノマー除去法とその評価

未反応モノマーの残存率は、ゲルクロマトグラフィー(GPC)<sup>9)</sup>測定による分子量分析で評価した。この評価方法は、基材樹脂の低分子量成分と高分子量成分の面積比を、GPCによる感度関数で重量比に変換して用いるもので、今回の成形のようにサンプル量が少ない場合でも、未反応モノマー残存率を正確に算出することができる。加熱条件と未反応モノマー残存率の結果をTable2に示す。比較として引抜成形直後のCFRTPサンプル（加熱未処理：neat）の未反応モノマー残存率を加熱時間0分として記載する。成形直後のCFRTPについては未反応モノマー残存率が母材樹脂重量の3~11wt%となった。加熱270℃ではほとんど変化しておらず、加熱不足のためモノマーは揮発せず除去効果が低いことが明らかとなった。また300℃加熱では、未反応モノマーが減少することが明らかとなったためモノマーの沸点以上加熱することで除去効果があると考えられる。

Table2 未反応モノマー残存率

加熱温度 [℃]	加熱時間 [分]	未反応モノマー残存率 [wt%]
300	5	測定中
300	2.5	7.1
270	2.5	10.7
neat	-	3~11

### 2.4 三点曲げ試験評価

油圧成形機を用いて、CFRTPテープから一方向積層材を作成した。試験片は後加熱300℃2.5分及び5分のCFRTPテープ、比較としてneatを使用した。幅15mm、厚さ4mm、長さ110mmの金型の寸法に合わせるために試験片を幅3枚16枚積層させプレスを行った。JIS K 7074に準拠した三点曲げ特性を評価するために、試験速度5.0mm/min.とした。試験結果をFig.4に示す。比較として引抜成形直後のCFRTPサンプル（加熱未処理：neat）は約900MPaであった。一方300℃×5分加熱の

CFRTPは1000MPaを示した。また300℃×2.5分加熱したCFRTPは、1300MPaであることから未反応モノマーを除去することで曲げ強度が向上したと考えられる。

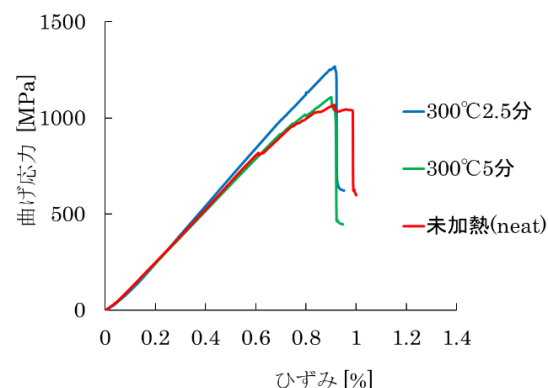


Fig. 4 応力ひずみ線図

## 3 結言

本研究では、インラインでの未反応モノマー除去を目的とした、現場重合型 PA6 を母材とし 12K 炭素繊維ロービング 1 本を強化材とする薄層の CFRTP テープを成形し、未反応モノマー除去を目的とした加熱とその効果について検討した。その結果、現場重合型 PA6 を母材とする厚さ約 0.2mm の CFRTP テープについて、成形直後には 3~11wt% の未反応モノマーが残存し、曲げ強度が約 900MPa であった。またインライン内 300℃、2.5 分の加熱により 7.1wt% 程度まで未反応モノマーを除去可能であることを明らかにし、曲げ強度も向上することを示した。

## 4 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。

## 参考文献

- 1) 邊ら, 日本複合材料学会誌, Vol.39, No.4(2013), pp. 127-134
- 2) 中村ら, 日本複合材料学会誌, Vol.37, No.5(2011), pp. 182-189
- 3) Goichi Ben et al. Sci. Eng. Compos. Mater. Vol.22, No.6(2015),633-641
- 4) 中村ら, 日本複合材料学会誌, Vol.35, No.5(2009), pp. 195-202
- 5) 寺田ら, Journal of Textile Engineering, Vol.67, No.2(2021), pp. 33-40