

現場重合型 PA6 を母材とした CFRTP テープの 機械的特性の評価

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 木本 幸胤 寺田 真利子

1. まえがき

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。一般的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、母材に低粘度のモノマーの状態に含浸可能な現場重合型ポリアミド6(PA6)、強化材に連続繊維を用いたFRTPは優れた機械的特性などが報告^{1,2)}されている。そこで、より生産性が高い連続成形法を用いて中間基材として開発したCFRTPテープの特性評価を行った。しかし開環重合である現場重合PA6は未反応モノマーが必ず残存³⁾してしまうため、機械的特性の低下の要因である未反応モノマーの低減が重要課題となっている。

本研究では連続的にCFRTPテープに加熱処理を施したことで未反応モノマー除去を可能とし、曲げ強度も向上した。またCFRTPテープの有用性の検討として、ランダム配合したCFRTPの機械的特性についても報告する。

2. 成形

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PA6を使用した。現場重合PA6のモノマーであるε-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構成され、ε-カプロラクタムに触媒を添加したものを樹脂A、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促進されPA6が生成される。添加される触媒は水分によって触媒能が失われてしまうため、樹脂調合時や成形時には湿度を考慮する必要がある。強化材に

はロービング炭素繊維の帝人(株)のHTS40-12Kを用いた。

2.2 成形方法

CFRTPテープの開発では連続成形法として水分による重合阻害を軽減するためクローズドモールド法を適用した引抜成形法にて成形を行っている。Fig. 1に示した連続成形装置の概略図より炭素ロービング1本をリール(1)にセットし、樹脂含浸は、130°Cに溶融した樹脂を樹脂供給機(2)で入口金型に供給し、繊維を金型(3)に通した。金型は含浸部を90°Cに設定し、重合部を160°Cと設定した。金型の後方にはIRヒーター(4)を配置した。ヒーターについては3章に後述する。最後に引取機(5)で引き取ることで連続的にCFRTPテープを成形した。成形時は4本の連続繊維を配置し、CFRTPテープの同時成形を可能とした。本成形で得られたCFRTPテープの外観をFig. 2に示す。成形品は幅4~5mm、厚さ0.19~0.20mm表面状態は平滑であり、Vfは50%以上となった。

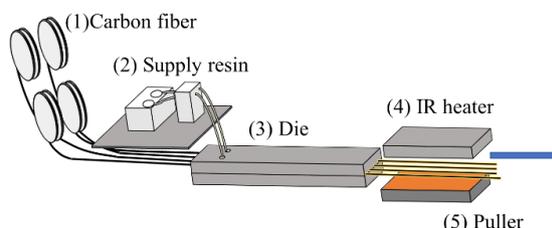


Fig. 1 連続成形概略図



Fig. 2 CFRTPテープ

3. 未反応モノマー除去法

3.1 未反応モノマー除去原理

本成形で使用する原料モノマーであるε-カプロラクタムは、融点約70°C、沸点約270°Cである。高温で加熱することにより、CFRTPテープ

Evaluation of Mechanical Properties of CFRTP-Tape Using In-situ Polymerized PA6 as Matrix

Takumi YAMASHINA, Akiko HIRABAYASHI, Norio HIRAYAMA,
Yukitane KIMOTO and Mariko TERADA

の母材樹脂中の未反応モノマーを瞬時に揮発・除去することが可能であると考えられる。

3.2 未反応モノマー測定方法

未反応モノマー残存率は、ゲルクロマトグラフィ(GPC)⁴⁾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、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可能である。

3.3 未反応モノマーインライン加熱除去

加熱工程により未反応モノマー低減の効果が明らかとなったことから、成形ライン内の加熱除去法として2つのIRヒーターを金型の後方に設置した。連続的にCFRTPテープを加熱することで未反応モノマーの低減を行った。Fig.3に加熱w除去工程の概略図を示す。加熱温度はIRヒーターとCFRTP間のヒーター距離 d を制御することでCFRTPテープの加熱温度を調整した。ヒーター間距離とCFRTPの加熱温度の相関をFig. 4に示す。Fig.4から加熱条件はモノマーの沸点以上の280°C、310°C、340°Cとした。また加熱時間の検討を行った際、Fig.5にて炭素繊維の表面温度が指定した加熱温度に達している間の距離を示す。加熱温度を250°Cで加熱した場合、炭素繊維が250°Cに達したのは200mm間であった。この結果よりCFRTP引抜成形速度が160mm/minであることから純粋な加熱時間は約1.5分である。よって加熱時間は1.5分と2つヒーターを加えた3分で未反応モノマー残存率の比較を行った。Fig. 6から未反応モノマー残存率比較として成形直後の未加熱のCFRTPテープをneatとして記載する。280°C加熱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。310°C加熱では、未反応モノマーが減少するが、短時間での加熱のため十分な除去効果を得られなかったと考えられる。最後に340°C3分加熱では未反応モノマー残存率が0.7wt%以下となりより効果的であることが明らかとなった。

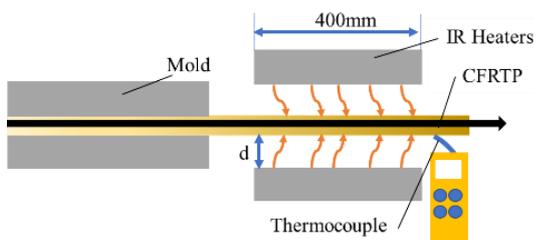


Fig. 3 インライン加熱工程

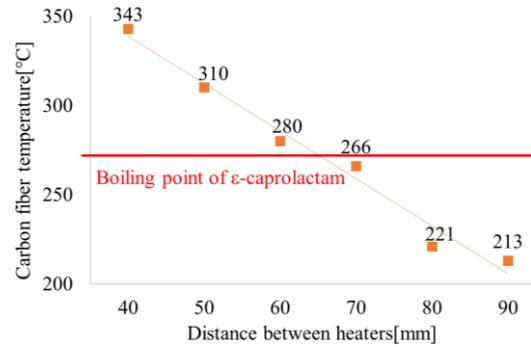


Fig. 4 ヒーター距離と加熱温度の関係

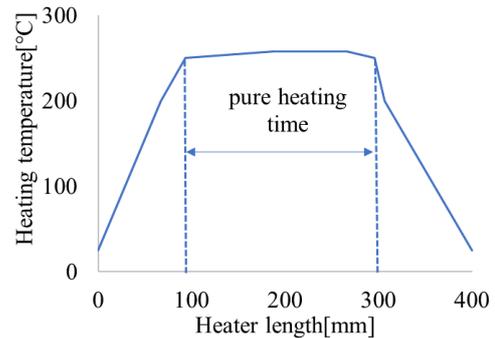


Fig. 5 ヒーターの加熱時間

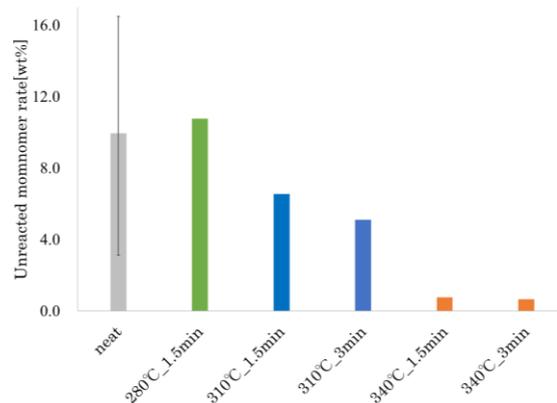


Fig. 6 インライン加熱後の未反応モノマー残存率

3.4 三点曲げ試験評価

油圧成形機を用いて、CFRTPテープから一方方向積層材を成形した。試験片は加熱温度310°C、340°Cとし加熱時間1.5分及び3分のCFRTPテープ、比較としてneatを使用した。JIS K 7074に準拠し評価するため、 V_f が50%以上のCFRTPテープを3枚並べ16枚積層させプレスを行うことで試験片を成形した。Fig. 7より未加熱のneatの曲げ強さは約900MPaであった。一方、310°C×1.5分加熱のCFRTPは、約1300MPaを示し、310°C×3分加熱のCFRTPは約1000MPaであった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。最後に340°C×1.5分

加熱のCFRTPは、約1400MPaを示し、340°C×3分加熱のCFRTPは約1500MPaであることから neatと比較した際1.5倍向上した。Fig. 7より未加熱のneatの試験片断面からボイドが観察された。一方340°Cで加熱した試験片断面にはボイドが確認されなかった。これらの断面写真の観察結果から、加熱することで未反応モノマーを除去することができ、同時にボイドを削減することで曲げ強度を向上することが明らかとなった。

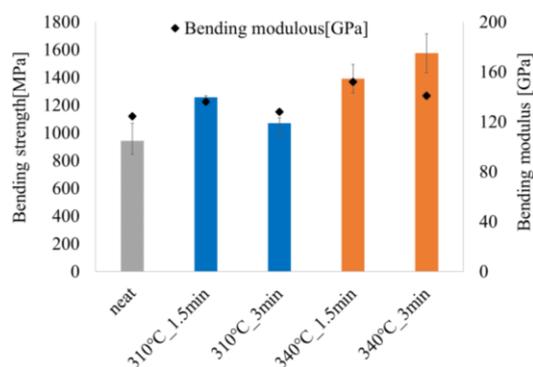


Fig. 7 一方方向 CFRTP 曲げ試験結果

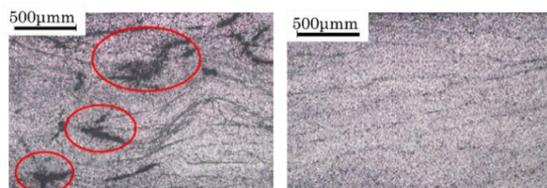


Fig. 8 neat の CFRTP の断面と 340°C加熱 CFRTP 断面

3.5 ランダム材の曲げ試験評価

340°C加熱した CFRTP テープからランダム材を成形した。試験片は厚さ 0.2mm の CFRTP テープを長さ 20mm で切断しチョップ材とした。比較として、炉の中で 300°C, 30 分加熱した厚さ 0.4mm, 幅 15mm の CFRTP シートとテープ材のチョップ材の寸法は Fig. 9 に示す。これらのチョップ材をランダムに配合し、プレスを行った。チョップ材をランダムに配合していることから、試験結果にばらつきが生じやすく、この影響を軽減するためシート材とテープ材の板厚 3mm とした場合、支点間距離 100mm, 試験片幅 20mm とした。テープ材の板厚 2mm の場合支点間距離 80mm, 試験片幅 15mm とした。Fig. 10 より、CFRTP シートの曲げ強度は約 280MPa を示した。一方、CFRTP テープの板厚 3mm は約 360MPa, 板厚 2mm は約 430MPa を示した。

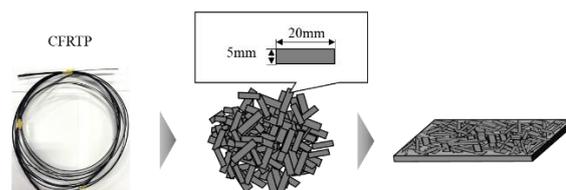


Fig. 9 ランダム配合の CFRTP

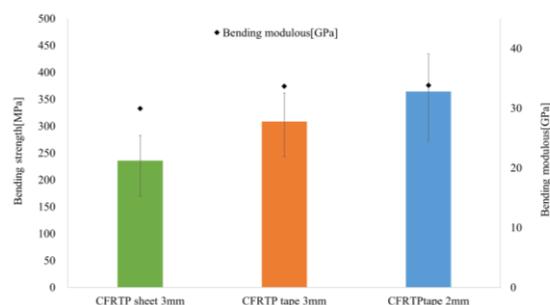


Fig. 10 ランダム配合 CFRTP 曲げ試験結果

結言

本研究では、CFRTP テープの評価と未反応モノマー低減のためインライン加熱の影響を検討した。CFRTP テープは 340°C, 3 分間加熱することで、連続的に未反応モノマーを約 0.7wt%まで除去可能であると示した。曲げ強度は加熱したことで試験片内部のボイドを削減し、neat の CFRTP テープの 1.5 倍となった。また CFRTP テープは CFRTP シートよりも約 100MPa 高いことが明らかとなった。また CFRTP テープの板厚 2mm より 3mm の方が曲げ強度に約 70MPa 高いことから曲げ強度の計測時は板厚 2mm の方が適切と示された。

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。

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) Goichi Ben et al. Sci. Eng. Compos. Mater. Vol.22, No.6(2015),633-641
- 3) 中村ら, 日本複合材料学会誌, Vol.35, No.5(2009), pp. 195-202
- 4) 寺田ら, Journal of Textile Engineering, Vol.67, No.2(2021), pp. 33-40
- 5) 吉岡ら, JCCM-12, Vol.67, 3C-07(2021)