研究論文

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

邊 吾一^{*1}, 大 関 輝^{*2}, 中村 幸一^{*3}, 平山 紀夫^{*3}, 生井沢正樹^{*4},
小林 正俊^{*5}, 東 弘英^{*4}

(2012 年 12 月 5 日受付)

Mechanical Properties and Molding Conditions of CFRTP Composed of Carbon Fabrics and *In-Situ* Polymerizable Thermoplastic Resin

Goichi BEN,^{*1} Hikaru OZEKI,^{*2} Koichi NAKAMURA,^{*3} Norio HIRAYAMA,^{*3}
Masaki NAMAIZAWA,^{*4} Masatoshi KOBAYASI^{*5} and Hirohide AZUMA^{*4}

(Received December 5, 2012)

Abstract: The mechanical properties of carbon fiber reinforced *in situ* polymerizable polyamide 6 resin (I-CFRTP) were investigated by using differential scanning calorimeter (DSC), resin flow tests, three-point bending tests and Izod impact tests for various kinds of molding conditions. The bending strength of I-CFRTP at 160°C was the highest within all the specimens tested. For Izod impact strength of I-CFRTP, no correlation between the molding temperatures.

Key words: CFRTP, *In situ*-polymerization resin, Mechanical property, VARTM

1. 緒 言

熱可塑性樹脂 (thermal plastic, TP) は、架橋構造を持たない直鎖状の高分子がマトリックスであるため加熱により再溶融ができ、二次賦型が容易で、リサイクルやリユースが可能であり、環境負荷が少ない。この樹脂を母材に用いた繊維強化熱可塑性プラスチック (FRTP) を自動車部材へ応用することが検討されている。従来から熱可塑性樹脂だけ、あるいは短繊維が入った樹脂ペレットを用いて射出成形法で機械部品が成形されているが、FRTP を自動車用構造部材に適用するには長繊維を高

い繊維含有率で強化した高強度な FRTP を製作しなければならない。

しかし、FRTP のマトリックスである熱可塑性樹脂は融点以上に加熱しても粘性が高く、繊維束内部へ樹脂を充填するためには高温・高圧力・長時間が必要であり、低粘度な樹脂を注入するだけで済む FRP の成形とは異なり、簡易な設備ではできない。

Karger-Kocsis らは、反応射出成形 (reaction injection molding) により、ナイロンブロック共重合体 (nylon block copolymer) をマトリックスとする FRTP を作製したが、その形態はガラス繊維をスワール状に加工した

^{*1} 日本大学生産工学部教授 (275-8575 千葉県習志野市泉町 1-2-1)

Professor, College of Industrial Technology, Nihon University, 1-2-1 Izumi-cho, Narashino, Chiba 275-8575, Japan

^{*2} 日本大学大学院

College of Industrial Technology, Nihon University

^{*3} 日東紡績株式会社福島研究所 (960-8581 福島県福島市郷野目字東 1 番地)

Fukushima Institute, Nitto Boseki Co., LTD., 1, Higashi, Gonome, Fukushima 960-8581, Japan

^{*4} 本田技術研究所 (351-0193 埼玉県和光市中央 1-4-1)

Honda R&D Co., Ltd., 1-4-1, Chuou, Wakou, Saitama 351-0193, Japan

^{*5} ホンダエンジニアリング株式会社 (321-3395 栃木県芳賀郡芳賀町芳賀台 6-1)

Honda Engineering Co., Ltd., 6-1, Hagadai, Haga, Haga-gun, Tochigi 321-3395, Japan

マット材であり、繊維含有率は20から50 wt.%とあまり高い含有率ではなかった^{1,2)}。また、FRPと同じように成形が可能なFRTPのマトリックスとして、環状のポリエチレンテレフタレートオリゴマー（以下、環状オリゴマーと呼ぶ）を用いた研究が報告されているが、この環状オリゴマーを低粘度の液状にするためには、190°C以上の高温に加熱する必要がある³⁻⁷⁾ため、簡便な設備での成形は困難であると考えられる。一方で、FRPのように簡易な設備で、優れた機械的特性を実現可能なFRTPの開発の取り組みが報告^{8,9)}され、その一環として、著者らは ϵ -カプロラクタムのアニオン開環重合を利用した現場重合型ポリアミド6をマトリックス（以下I-PA6と呼ぶ）とし、ガラス繊維の織物を用いたFRTP（以下I-GFRTPと呼ぶ）の成形に成功し、その機械的特性を評価¹⁰⁾した。

本研究では前報¹⁰⁾の結果に続いて、I-PA6をマトリックスとし、カーボン繊維の織物を強化材としたCFRTP（以下、I-CFRTPと呼ぶ）の結晶化度および機械的特性に与える成形条件の影響を明らかにするため、各成形条件を変化させたI-CFRTPを成形し、その結晶化度と機械的特性および含浸特性の評価を行った。さらに、既に高分子となっているポリアミド6のペレットから再溶解させて賦形した樹脂板（以下、C-PA6と呼ぶ）をマトリックスとしてシートスタッキング法により成形したCFRTP（以下、C-CFRTPと呼ぶ）の機械的特性とI-CFRTPの特性を比較・検討した結果についても報告する。

2. 供 試 材

2.1 熱可塑性樹脂

FRTPの一般的な成形工程では、マトリックスの熱可塑性樹脂を融点以上に加熱・溶融し、強化繊維束内部へ樹脂を充填する含浸工程を経た後、反りやねじれなどの熱変形が生じなくなる温度にまで成形物を冷却した後に脱型する必要がある。この冷却工程において、熱可塑性樹脂が結晶性高分子である場合には、溶融状態から急速に冷却すると結晶化が十分に起こらず、非晶質の割合が多い状態で固化するため、結晶性高分子が本来有する高い機械的特性や耐熱性が発揮されない可能性がある。

それに対し、 ϵ -カプロラクタムのアニオン開環重合を利用したI-PA6は、PA6の結晶の融点よりも低い温度での重合の過程で、結晶化が同時に起こり、その後、急速に冷却しても最終的にポリマーを溶融状態から冷却して得られる過程での結晶化度よりも高い結晶化度となる¹¹⁾

ことが一般的に知られている。この効果がI-CFRTP成形時にも発現すれば、C-CFRTPよりもマトリックスの結晶化度が高く、それゆえ、高い機械的特性や耐熱性を発揮しうることが期待される。

本研究で使用したI-PA6は、アニオン重合触媒として ϵ -カプロラクタム・ナトリウム塩、活性剤としてヘキサメチレンジイソシアネート（以下、HMDIと略す）をそれぞれ用いて、モノマーの ϵ -カプロラクタムを重合させることによって得た。またC-PA6は、宇部興産(株)UBEナイロン1015Bのペレットを賦形して用いた。

2.2 強化繊維

強化繊維には、I-CFRTPおよびC-CFRTPのいずれの成形においても同じカーボン繊維綾織材（CF3302H、目付け198 g/m²、経12.5本/25 mm、緯12.5本/25 mm）を金型寸法に合わせて幅 $b=450$ mm、長さ $l=550$ mmの裁断したものをを用いた。ただし、このカーボン繊維の表面に付着している集束剤に含まれているカルボン酸成分¹²⁾が、 ϵ -カプロラクタムの重合を阻害する可能性がある。これはアニオン触媒のナトリウムカチオンとカルボン酸が塩を形成すると触媒能を喪失し、重合反応が停止するからである。従って、ここでは、カーボン繊維に付着している集束剤中のカルボン酸による重合阻害を防止する方法として、アセトン洗浄による集束剤の除去を行った。

3. CFRTPの成形法

3.1 I-CFRTPの成形法

I-CFRTPの成形法としては、前報¹⁰⁾のI-GFRTPと同じく、比較的簡便な真空ポンプシステムにより樹脂の注入が可能なVARTM成形法を採用した。Fig. 1に本研究における ϵ -カプロラクタムを用いたVARTM成形システムの概略図を示す。

本研究では、まずI-CFRTPの成形温度が、ポリマーの結晶化度および機械的特性に及ぼす影響を調査するため、金型温度を140, 160, 180, 200°Cと変化させて成形を行った。I-CFRTPの成形では、金型を所定の温度に加熱した後、金型内部にカーボン繊維の綾織を所定の枚数分積層して装填した。金型内部は真空ポンプにより10 kPaまで減圧した。次に110°Cに保った ϵ -カプロラクタムに触媒および活性剤を混合してモノマー融液とし、所定の温度の金型に一点注入した。5分間所定の温度で加熱した後、冷却工程を経ることなく直ぐに脱型して成形物（I-CFRTP）を得た。製作したI-CFRTP板の外観は綺麗であり、ポイドやひけ等の外観不良は観察され

Fig. 1 Schematic view of VARTM for FRTP.

なかった。強化用繊維の体積含有率 V_f は CF 繊維 13 枚を用いた場合は 49% であった。

3.2 C-CFRTP の成形

C-CFRTP は、フィルム状の C-PA6 とカーボン繊維綾織材 (CF3302H) を下記に示す工程で積層して成形した。フィルム材は一般に市販されているすでに高分子となっているポリアミド 6 のペレットを原料として賦形したものである。高分子のポリアミド 6 は融点以上に加熱しても粘性が高いため、あらかじめシート状に加工し、その後積層して目的の試験板を得る手法を採用した。まず、原料ペレットをインフレーション成形法により厚さ 100 μm のフィルム状に加工して、フィルム材とした。

そのフィルム材とカーボン繊維綾織材 (CF3302H) 13 枚とを互いに積層し、3 mm のスペーサーを用いてプレス成型により、目的の成形物 (C-CFRTP) を得た。プレス機 (名機製作所 (株) 製 MHPC-100-500) の熱板の温度を 240°C に設定し、圧力 1 MPa で 5 分間加熱および加圧し、除荷することなく 30°C まで冷却した。熱板の冷却時間は 5 分間で、冷却速度は 42°C/min であった。成形した C-CFRTP の外観は綺麗であり、ボイドやひけ等の外観不良は観察されなかった。また、 V_f は 49% であり、I-CFRTP と同じ繊維含有率で成形することができた。

4. 実験結果

4.1 アセトン漬けおき時間の影響

集束剤の除去に十分なアセトン漬けおき時間を確認するために、漬けおき時間 10, 30, 60, 120 分の場合の集束剤の除去率を CF の重量変化率から判断した。繊維は横糸 3 K の束 (長さ約 1,000 mm) $\times$ 25 本 (繊維重量: 5.2 g) を用い、重量測定に電子天秤 (AND ER-182A)、繊維ろ過法として減圧ろ過装置、乾燥方法は自然乾燥により測定した結果を Fig. 2 に示す。同図よりアセトンに 1 時間程度漬ければ重量変化率はほとんど一定で、アセトン漬けおき時間は 1 時間程度で十分であると確認された。以

Fig. 2 Relation of weight reduction rate and time of fibers soaked in Acetone.

後の実験ではアセトン漬けおきの影響を少しでも除去するため、標準は 2 時間として成形を行った。

4.2 樹脂到達距離

I-CFRTP 成形の際に、成形条件の変化における現場重合型のポリアミド 6 の含浸特性を調査するために、アセトン漬けおき時間、繊維体積含有率、樹脂温度をそれぞれ変化させた成形品の樹脂注入口からフローフロントまでの樹脂到達距離を測定した。含浸距離は充填口からフローフロントまでの距離を 45° 間隔で 8 点測定してそれらの平均から算出した。

アセトン漬けおき時間を 1, 2, 72 時間置いた場合の距離を測定し、積層数は 12 ply、型温度 140°C、混合樹脂温度 110°C、減圧 10 kPa で一定とした結果を Fig. 3 に示すが、アセトン漬けおき時間が 1 時間程度で到達距離は変化しないことが確認された。

繊維堆積含有率 (V_f) に関しては、積層数を 11 (41%), 12 (45%), 13 (49%), 14 (53%) ply と変化させた場合の距離を測定した。型温度 140°C、混合樹脂温度 110°C、減圧 10 kPa で一定とした結果を Fig. 4 に示す。同図よ

Fig. 3 Relationship of flow distance and time of fibers soaked in Acetone.

Fig. 4 Relationship of flow distance and V_f .

り繊維堆積含有率が高くなる毎に到達距離が短くなる。さらに V_f が 45% あたりから到達距離の大きな減少が見られ、 V_f 49% の到達距離は V_f 41% 値の半分程度になる。

この結果は V_f の増加と共に樹脂の流れに対する抵抗が増加し、その結果樹脂流速の低下を招き、到達距離が減少したと推察できる。

次に樹脂温度に関しては型温度を 130°C 一定で混合樹脂温度を 90, 100, 115°C と変化させた場合、型温度を 170°C で一定とし樹脂温度を 90, 110°C と変化させた場合の 2 通りに対して含浸距離を測定した。積層数 12 ply, 減圧 10 kPa で一定とした結果を Fig. 5 に示す。同図から樹脂温度、型温度の増加により到達距離が短くなる。これは、温度が高いほど樹脂の反応が促進され、重合が早く進み、粘度が増加したためと推察される。樹脂注入時

Fig. 5 Relationship of flow distance and resin temperatures for metallic die temperatures.

Fig. 6 SEM observation of cross section of specimens (13 ply).

の粘度は 110°C で 3~4 mPa·s で、重合は樹脂を注入後 1 分程度で開始し、2~3 分程度で終了する。また型温度が低い場合は、樹脂温度が到達距離に大きな影響を及ぼす。

4.3 走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察

成形した I-CFRTP および C-CFRTP の樹脂の含浸状況の評価するため、走査型電子顕微鏡 (SEM) による断面観察を行った。SEM 観察試験片は、成形板から切り出した小片を、耐水研磨紙 (#4000 番) で研磨した後、シリカ研磨液にて鏡面仕上げを行った。それを純水中で超音波洗浄した後、60°C で 2 時間乾燥させ、観察面に Au を

10 A 程度蒸着し、SEM 観察に供した。走査型電子顕微鏡 ((株)日立ハイテクノロジーズ製 S-3400N) を使用して真空減圧下にて断面観察および撮影を行った結果を Fig. 6 に示す。140, 180, 200°C の成形温度で成形した I-CFRTP, あるいは 240°C でシートスタッキング法を用いて成形した C-CFRTP においても、マトリックスであるポリアミド 6 がほぼ均質に強化繊維に含浸しており、ポイド等の欠陥は観察されなかった。

I-CFRTP のマトリックス樹脂の原料モノマーである ϵ -カプロラクタム融液は、低粘度であるモノマーの段階で強化繊維に含浸・複合化されるため、クロス基材のような強化繊維の含有率が高い長繊維基材においても良好な含浸状態が得られることが示された。このことから、 ϵ -カプロラクタムを原料モノマーとした現場重合型の FRTP は、シートスタッキング法のような高温・高圧の成形システムが不要であり、より低エネルギーで簡易的に成形が可能である。

4.4 融解熱および結晶化度の測定

I-CFRTP のマトリックス樹脂は、重合しながら結晶化も起こる。一方、C-CFRTP は、加熱して一旦再溶融させ、賦形した後に冷却する過程でマトリックス樹脂の結晶化が起こる。そこで、I-CFRTP のマトリックス樹脂の重合直後の結晶化度と、C-CFRTP の賦形直後の結晶化度を測定するため、それぞれの試験片の樹脂部分をアルミパンに 10 mg 精秤し、示差走査熱量計 (SII (株) 製 DSC6220) を使用して、窒素流量 40 ml/min の雰囲気下で結晶の融解熱を測定した。

室温から 250°C まで 20°C/min で昇温することにより、成形直後の結晶の融解熱を測定した (1st heating)。その後、一旦 30°C まで 50°C/min で降温し、再度、250°C まで 20°C/min で昇温した (2nd heating)。この過程で、再溶融後の冷却過程で形成される結晶の融解熱が測定される。

この 1st heating および 2nd heating で測定された結晶の融解熱を用いて、成形直後の結晶の結晶化度 (1st heating DC) と再溶融後に冷却過程で形成された結晶の結晶化度 (2nd heating DC) を式 (1) により、それぞれ算出した。

$$DC = (\Delta H_m / \Delta H_m^{100\%}) \times 100 (\%) \quad (1)$$

ここで、 ΔH_m には結晶の融解熱、 $\Delta H_m^{100\%}$ は結晶化度 100 % のポリマーの融解熱の理論値であり、Dole ら¹³⁾ によって報告されているポリアミド 6 の融解熱 188 J/g を用いて、種々の温度で成形した I-CFRTP の成形温度と結

Fig. 7 Degree of crystallinity of I-CFRTP for 1st and 2nd heating under various mold temperatures.

晶化度の関係を Fig. 7 に示す。

同図には比較用の C-CFRTP の結晶化度も付記した。140, 160, 180°C で成形した I-CFRTP の成形直後の結晶化度 (1st heating DC) と、重合後に再溶融し冷却固化した後の結晶化度 (2nd heating DC) を比較すると、成形直後の結晶化度の方が高いことがわかった。これは、結晶の成長速度が分子量に大きく依存するためではないかと考えられる。すなわち、重合過程での結晶化は、重合初期の動きやすい低分子の状態では結晶が形成されるため、結晶の成長速度が速いのに対し、重合後の再溶融・冷却固化過程では、すでに高分子量となっている分子の運動性が低分子の場合よりもずっと低く、結晶の成長速度が遅くなり、2nd heating での結晶化度が重合直後のそれ (1st heating に対応) よりも低くなったと推察される。

一方、C-CFRTP の 1st heating と 2nd heating の結晶化度はともに 23 % 前後で変化がない。これは C-CFRTP のマトリックス樹脂は成形時において既に高分子であり、分子の動きやすさが異なることはないため結晶の成長速度が変化しなかったことによると推察される。

また、I-CFRTP の成形温度が高いほど、重合時に形成される結晶の結晶化度 (1st heating に対応) が低くなった。一般に結晶化には結晶核の生成と結晶の成長の二つの過程があり、温度が高いほど結晶核が形成されにくいことが知られている¹⁴⁾。I-CFRTP の成形過程の場合も、成形温度が高いほど結晶核が生成されにくく、結果として結晶化が進まなかったのではないかと推察される。

さらに、前報で示された I-PA6 の結晶化度¹⁰⁾ と I-

CFRTP とを比較すると、ほぼ同じ結晶化度であることから、強化材として用いたカーボン繊維の有無がマトリックス樹脂の結晶化度に影響しないことも確認できた。

4.5 未反応モノマー残存率および吸水率

現場重合型ポリアミド6の重合後にポリマー中に含まれる未反応モノマー (ϵ -カプロラクタム) が水に易溶であることを利用し、モノマー融液温度 110°C の場合の I-CFRTP のマトリックス樹脂に含まれる未反応モノマー残存率と吸水率の測定を、以下の方法で行った。すなわち、成形直後の厚さ 3 mm の板から $10\text{ mm} \times 60\text{ mm}$ の矩形に試験片を切り出し、 60°C で 24 時間減圧乾燥した後、精秤し、初期重量 (M_0) とした。その後 80°C の温水に 72 時間浸漬した後、試験片の重量を測定し、吸水後重量 (M_2) とした。その後、再度 60°C で 72 時間減圧乾燥し、試験片の重量を測定して抽出後重量 (M_1) とした。これらの値を用いて、式(2)から未反応モノマー残存率 (M_u) を、式(3)から吸水率 (M_a) を求めた。

$$M_u = \frac{M_0 - M_1}{M_0} \times 100 (\%) \quad (2)$$

$$M_a = \frac{M_2 - M_1}{M_2} \times 100 (\%) \quad (3)$$

I-CFRTP および C-CFRTP の未反応モノマー残存率と成形温度の関係を Fig. 8 に、吸水率を Fig. 9 に示す。Fig. 8 および Fig. 9 から、I-CFRTP とともに成形温度が 140°C から 160°C の範囲であれば未反応モノマー残存率が少なく、さらに吸水率も低いことがわかる。しかし成形温度を 200°C で成形した I-CFRTP は、未反応モノマー残存率と吸水率が共に高い。このように成形温度により未反応モノマー残存率と吸水率とが異なるのは、 ϵ -カ

Fig. 8 Content of unreacted monomer of I-CFRTP.

Fig. 9 Content of absorption water of I-CFRTP.

プロラクタムに最適な温度範囲があるためと考えられる。すなわち、成形温度が 140°C から 160°C の範囲で成形された I-CFRTP のマトリックス樹脂は十分に重合が進み高分子化しているため、未反応モノマー残存率と吸水率が少なかったものと考えられる。

また、前報で I-PA6 だけの未反応モノマー残存率および吸水率が報告されている¹⁰⁾ が、これらの値はここでの I-CFRTP の値とそれらの傾向は変わらなかった。このことから、強化材に用いたカーボン繊維の有無が I-CFRTP のマトリックス樹脂の重合に与える影響は殆どないことが示された。

比較として成形した C-CFRTP の吸水率は、 140°C から 160°C の成形温度で成形した I-CFRTP と同等の吸水率であった。このことより、I-CFRTP は、既に高分子化しているポリアミド6で製作した C-CFRTP と同等の耐水性を有していると考えられる。

4.6 3点曲げ試験

I-CFRTP の強度および弾性率を評価するため、JIS K 7017 に準じた 3 点曲げ試験を行った。試験片サイズは、厚さ $t=3\text{ mm}$ 、幅 $b=15\text{ mm}$ 、長さ $l=100\text{ mm}$ で支点間距離は 80 mm とした。

Fig. 10 に曲げ強度の結果を示すが、曲げ強度は 140°C から 160°C で最大値を示し、曲げ弾性率は 140°C で最大となった (Fig. 11)。I-CFRTP の曲げ強度と曲げ弾性率が成形温度で異なるのは、Fig. 8 に示したマトリックス中の未反応モノマー残存率 (Fig. 8)、結晶化度 (Fig. 7)、さらに界面の接着状態 (Fig. 12) と関連性があるものと考えられる。すなわち、 180°C および 200°C で成形した I-CFRTP は、マトリックスに含まれる未反応モノマー残存率が高く、重合が不十分であったため、機械的特性

Fig. 10 Relation of bending strength to molding temperatures.

Fig. 11 Relation of bending modulus to molding temperatures.

が発現しなかったものと推測される。一方、比較のために成形した C-CFRTP の曲げ強度および弾性率の最大値は I-CFRTP より若干低い値を示した。

Fig. 12 に I-CFRTP の曲げ試験後の試験片破断面の SEM 観察した破断面の写真を示す。140°C、160°C の成形温度で成形した I-CFRTP は、破断面のカーボン繊維の表面に残っている樹脂が多くみられることから、カーボン繊維とマトリックス樹脂の接着性は良好であったと推察される。一方で、200°C の成形温度で成形した I-CFRTP と 240°C で成形した C-CFRTP の破断面のカーボン繊維の表面には樹脂が少ししか残っていないことから、繊維と樹脂の接着性および界面接着強度が低かったと考えられる。

また、これらの曲げ強度のデータおよび破断面の

Fig. 12 SEM observation of fracture cross section of I-CFRTP and C-CFRTP after three-point bending tests.

Fig. 13 Results of Izod impact tests.

SEM 観察から、現場重合型のポリアミド 6 の成形温度には最適な範囲があることを示した。

4.7 アイゾッド衝撃試験

I-CFRTP の衝撃特性を評価するため、K7110 に準じたアイゾット衝撃試験を行った。衝撃は、試験片の表面に平行な方向からハンマーで打撃を加えた（エッジワイズ衝撃）。なお、試験片は切り欠き（ノッチ）ありを用いた。試験片のサイズは、厚さ $t=12.7$ mm、幅 $b=3$ mm、長さ $l=64$ mm であり、切り欠きのサイズは、先端半径 $r=0.25$ mm で切り欠き深さ $d=2.54$ mm である。

I-CFRTP および C-CFRTP のアイゾッド衝撃試験結果を Fig. 13 に示す。前報¹⁰⁾ では I-PA6 は 200°C の成形温度で成形した場合にアイゾッド衝撃強度が最も高く、140°C および 160°C の成形温度で成形した I-PA6 の衝撃値の 2 倍になることが示されている。しかしながら、I-CFRTP では成形温度を 140°C から 200°C に変化させてもアイゾッド衝撃強度は殆ど変化しておらず、I-CFRTP の耐衝撃性は成形温度の影響を殆ど受けていない。I-CFRTP の耐衝撃性が成形温度の影響を受けないのは、強化繊維の補強効果によるものと推察される。すなわち、強化繊維の補強形態（繊維の配向、繊維長および繊維径）および含有率が耐衝撃性を決定する支配因子であるためと考えられる。

一方、比較として成形した C-CFRTP のアイゾッド衝撃強度は I-CFRTP とほぼ同じ値を示した。このことから、現場重合型のポリアミド 6 をマトリックスとした CFRTP は、成形温度に左右されず、既に高分子化しているポリアミド 6 をマトリックスとした CFRTP と同等の耐衝撃性を発現できることが示された。

5. 結 言

CF 織物の表面処理を施し、I-CFRTP を種々温度で成形し、未反応モノマー残存率、吸水率、含浸特性および機械的特性を評価した。また、既に高分子となっているポリアミド 6 から賦形した試験片をマトリックスとする C-CFRTP と比較・評価した結果、以下の結論を得た。

1) 各成形条件における現場重合型のポリアミド 6 の含浸距離を評価することにより、注入口一点当たりの成形可能範囲を把握することができた。これにより、大型成形時の注入口の配置における基礎データを取得することができた。

2) 現場重合型のポリアミド 6 をマトリックスとした CFRTP は、成形温度がマトリックスの結晶化度や CFRTP の曲げ特性に大きな影響を及ぼし、既に高分子のポリアミド 6 を用いて成形するよりも 100°C 程度低い 140°C から 160°C の成形温度で成形することによって、高い結晶化度と優れた曲げ特性を有する CFRTP を成形することができた。

3) 現場重合型のポリアミド 6 をマトリックスとした CFRTP は、既に高分子化しているポリアミド 6 をマトリックスとした CFRTP よりも高い結晶化度を持つにも関わらず、衝撃強度は同等であることを確認した。

4) 一度成形した現場重合型ポリアミド 6 をマトリックスとした CFRTP を再溶融すると、既に高分子化しているポリアミド 6 をマトリックスとした CFRTP と同じ結晶化度になることを確認した。

末筆ながら、研究を進めていくに当たり有益なご助力と助言をいただいた(株)ナガセケムテックス：西田裕文氏に深く感謝の意を申し上げます。

参 考 文 献

- 1) J. Karger-Kocsis, Q. Yuan & T. Czig'any : *Polym. Bull.*, **28** (1992), 717-723.
- 2) J. Karger-Kocsis & T. Czig'any : *J. Mater. Sci.*, **28** (1993), 2438-2448.
- 3) C. Peter & B. Scott : *JEC Compos.*, **19** (2005), 34-36.
- 4) M. Roesch : *Kunstst Plast. Eur.*, **95**, 1 (2005), 91-93.
- 5) Z.A. Mohd Ishak, Y.W. Leong, M. Steeg & J. Karger-Kocsis : *Compos. Sci. Technol.*, **67**, 3-4 (2007), 390-398.
- 6) R. Eder & S. Winkler : 22nd SAMPE Europe (2001), pp. 661-672.
- 7) J. Karger-Kocsis : *eXPRESS Polymer Letters*, **1**, 2 (2007), 60-68.
- 8) 西田裕文 : *MATERIAL STAGE*, **1** (2002), 58.
- 9) 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.
- 10) 中村幸一, 邊 吾一, 平山紀夫, 西田裕文 : 日本複合材料学会誌, **37**, 5 (2011), 182-189.
- 11) K. Van Rijswijk : *Composites Part A*, **37** (2005), 949-956.
- 12) 平山紀夫, 荏司明子, 西田裕文, 邊 吾一 : 日本複合材料学会誌, **35**, 2 (2009), 74-81.
- 13) M. Dole & B. Wunderlich : *Makro Chem.*, **34** (1959), 29-49.
- 14) 山崎正之 : セラミックス基礎講座 4, 東京工業大学工学部無機材料工学科編, 内田老鶴圃 (1989), pp. 165-171.