研究論文

イオン液体を用いた繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグの
作製と機械的特性の評価中村 幸一*¹, 平山 紀夫*²

(2019年1月27日受付)

Fiber-Reinforced Thermoplastic Prepregs Using Ionic Liquids:
Fabrication and Evaluation of Mechanical PropertiesKoichi NAKAMURA*¹ and Norio HIRAYAMA*²

(Received January 27, 2019)

Abstract: Generally, the viscosity of thermoplastic resin is considerably higher than that of thermosetting resin, even if it melts at a high temperature. Furthermore, because the thermoplastic resin is difficult to dissolve in a solvent, it is difficult to prepare a prepreg by the solvent methods used for preparing a thermosetting resin. Therefore, when molding fiber-reinforced thermoplastic (FRTP), impregnation of the thermoplastic resin into the reinforcing fibers has become a serious problem. In this study, we propose a novel method for manufacturing the FRTP prepreg, in that the thermoplastic resin is dissolved with an ionic liquid and impregnated with a reinforcing fiber. Unlike organic solvents, ionic liquids have a low environmental burden and can sufficiently dissolve thermoplastic resins; thus, ionic liquids are suitable for manufacturing FRTP prepregs. In this study, a prepreg was prepared by dissolving polyamide and polyethersulfone resins in an ionic liquid and impregnating it with a glass fiber, and the FRTP was molded using this prepreg. The optimum conditions for polymer dissolution in ionic liquids were found by prototyping and evaluating the prepreg under various polymer-dissolution conditions. It was confirmed that the FRTP using the prepreg showed a good resin impregnation state and mechanical properties superior to those of FRTP produced by the conventional film-stacking method.

Key words: FRTP, Ionic liquid, Prepreg, Thermoplastic resin

1. 緒 言

繊維強化プラスチックは、熱硬化性樹脂をマトリックスとする繊維強化プラスチック (fiber reinforced thermosetting plastic; FRP) と熱可塑性樹脂をマトリックスとする繊維強化熱可塑性プラスチック (fiber reinforced thermoplastic; FRTP) に大別される。従来から FRP を成形する時には、プリプレグ¹⁾ (pre-impregnated mate-

rial; Prepreg) と呼ばれる中間成形材料が広く使用されている²⁾。このプリプレグは、強化繊維束に未硬化の熱硬化性樹脂を成形工程とは別の工程で予め含浸させ、効率よく高品質な FRP 成形品を得るための中間材料である。プリプレグを利用した FRP の成形では、賦型の前に樹脂の含浸工程を先行させることで、高い繊維含有率、含浸性(低ボイド)、繊維配向角の精密な制御、成形工程の自動化・省力化等、多くの利点がある。この FRP のプリプレグの製法は、溶媒法とホットメルト法(無溶媒法)の2つに大きく分類される。溶媒法は溶液法、ウェット法とも呼ばれ、樹脂を溶媒(溶剤)に溶解し、強化繊維束を溶液に浸漬・含浸させたのち、溶媒を加熱により取り除いてプリプレグを連続的に作製する方法¹⁾である。ホットメルト法は、予め用意された離型シートにコーティングした樹脂やシート状の樹脂を引き揃えた強化

*1 日東紡績株式会社ファイバー研究開発センター 課長
Manager, Fiber R&D Center, Nitto Boseki Co., LTD,

*2 日本大学生産工学部機械工学科 教授 (275-8575 千葉県習志野市泉町 1-2-1)
Professor, Department of Mechanical Engineering, College of Industrial Technology, Nihon University

Table 1 Thermoplastic resins soluble in ionic liquid.

Ionic liquids	Thermoplastics						
	PA6 (polyamide6)	PA66 (polyamide66)	MXD6 (polyamide MXD6)	PAN (Polyacrylo nitrile)	PES (Polyether (Polyether sulfone)	PHEMA (Polyhydroxyethyl methacrylate)	PVA (Polyvinyl alcohol)
[Emim][Ac]	Soluble	Soluble	Soluble	—	Soluble	—	—
[Emim][DEP]	Soluble	Soluble	Soluble	—	—	—	—
[Emim][Cl]	—	—	—	Soluble	—	—	—
[Bmim][Cl]	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble	—	Soluble	Soluble
[MeDBU][Me ₂ PO ₄]	Soluble	Soluble	Soluble	—	Soluble	—	—

繊維束に加熱，加圧して含浸させてプリプレグを連続的に作製する方法¹⁾であり，通常は高粘度の樹脂が用いられる。

その一方で，FRTPのプリプレグの製法は，熱可塑性樹脂が溶剤には溶けにくいことから溶媒法によるプリプレグ作製は困難であり，一般的には，繊維基材とシート状に加工した高分子フィルムを積層して高温・高圧力でプレス成形する方法³⁾（以下，フィルムスタッキング法と表記）が主に行われている。しかしながら，このフィルムスタッキング法により溶融温度や溶融粘度が高い樹脂を高含有率でプリプレグを作製する場合には，非常に高い成形温度と圧力が必要であり多大なエネルギーと含浸時間，そしてダブルバートプレスマシン⁴⁾のような大型で特殊な成形設備が必要となる。このため，より経済的かつ効率的なFRTPのプリプレグおよびその作製方法の開発が強く望まれている⁵⁾。

最近，熱可塑性樹脂の溶媒^{6,7)}としてイオン液体⁸⁾が注目を集めている。イオン液体は，幅広い温度範囲で液体として存在する塩であり，イオンからなる液体で，蒸気圧が低く，難燃性であり，熱安定性・電気化学的安定性が高いことから，従来の溶媒と比較して非常に安全で環境への負荷も少ない。また，電気伝導率が高く，物質をよく溶かす⁹⁾など，他の化学物質にはない独自の興味深い性質を持つことから，この20年ほどの間に様々な分野で研究がされている¹⁰⁾。このイオン液体を溶媒法によるプリプレグ作製に用いることができれば，従来では困難であった様々な熱可塑性樹脂をマトリックスとするFRTPのプリプレグが，安全で環境への負荷が少なく，なおかつ経済的に作製できると期待される。しかしながら，イオン液体を用いたFRTPのプリプレグの作製に関する研究は，これまで国内および海外においてもほとんどみられない。

そこで，本研究では，イオン液体を溶媒とした溶媒法によるFRTPのプリプレグの基本的な作製方法の提案

とそのプリプレグを用いて成形したFRTPの機械的特性を調査することを目的とし，代表的なイオン液体としてイミダゾリウム塩系のイオン液体を用い，熱可塑性樹脂としてポリアミド樹脂とポリエーテルサルフォン樹脂の2種類を選定し，溶媒法によるFRTPのプリプレグ作製を行った。特に，熱可塑性樹脂をイオン液体へ溶解した際に樹脂の分子構造の変化が予想されるため，熱可塑性樹脂のイオン液体への溶解条件を変化させ，作製したプリプレグ中の樹脂の分子量や成形したFRTPの機械的特性への影響を調査した。また，フィルムスタッキング法によるFRTPも同時に作製し，本研究のイオン液体を溶媒としたプリプレグを成形して得られたFRTPとの機械的特性を比較，評価を行い，その優位性について検証した。

2. 供試材料およびプリプレグとFRTPの作製

2.1 供試材

2.1.1 イオン液体と熱可塑性樹脂の選定

これまでの研究で明らかとなったイオン液体で溶解が可能な熱可塑性樹脂をTable 1に示す^{6,7,11)}。本研究では，Table 1に示したイオン液体と熱可塑性樹脂の組み合わせの中から，イオン液体としては，非ハロゲン系かつ常温で低粘性液体であり，工業的な生産が確立され比較的安価に入手が可能なイミダゾリウム系イオン液体である1-Ethyl-3-methylimidazolium acetate (Ionic Liquids Technologies GmbH製；以下[Emim][Ac]と表記)を用い，熱可塑性樹脂としてポリアミド樹脂(三菱ガス化学(株)製，MXD6ナイロンS6007；以下MXD6と表記)とポリエーテルサルフォン樹脂(住友化学(株)製，PES3600P；以下PESと表記)の2種類を選定し，プリプレグの作製に使用した。また，プリプレグに用いた強化繊維は，どちらの樹脂にもガラス繊維織物(日東紡績(株)製，WEA22F-BX)を使用した。

Fig. 1 Dissolution process of thermoplastic resins in ionic liquid.

Fig. 2 Molding method of prepreg using ionic liquid.

2.1.2 熱可塑性樹脂のイオン液体への溶解

MXD6 と PES の 2 種類の熱可塑性樹脂をそれぞれ [Emim][Ac] へ溶解させ、熱可塑性樹脂の溶液を作製した。溶液中の樹脂の濃度は 20 wt% となるように調整し、溶解温度を 40°C, 60°C, 80°C, 100°C, 120°C, 140°C に設定して各温度で樹脂が完全に溶解するまで攪拌を続けた。熱可塑性樹脂の [Emim][Ac] への溶解プロセスを Fig. 1 に示す。

なお、前章で述べたように熱可塑性樹脂をイオン液体へ溶解させる段階で、熱可塑性樹脂の分子構造が変化する可能性が考えられる。このため、[Emim][Ac] の分解温度 (150°C) 以下で、MXD6 と PES の 2 種類の熱可塑性樹脂を溶解したプリプレグの作製を行うための溶液 (以下、プリプレグ溶液と表記) の分子量分布を計測し、溶解条件が分子構造へ与える影響について調査を行った。詳細な計測条件に関しては、3.1 節で述べる。

2.1.3 プリプレグの作製方法

本研究で用いたプリプレグの作製方法の概要を Fig. 2 に示す。本研究では、繊維織物基材へのプリプレグ溶液の含浸性を向上させる目的で、プリプレグ溶液を [Emim][Ac] の分解温度 (150°C) 以下である 100°C に加熱して粘性を低下させ、同じく 100°C に加熱した平板形状の金型の上で HLU 法にてガラス繊維織物にプリプレグ溶液を含浸させた。次に、[Emim][Ac] を除去するため 60°C の純水中に 72 時間浸漬し、その後、60°C で 24 時間減圧乾燥を行い、300×300 mm の寸法のプリプレグを作製した。

2.1.4 FRTP の作製方法

前項 2.1.3 で作製したプリプレグを 5 枚重ねて、平板形状の金型を用いてプレス成形により FRTP を作製した。また、特性比較のため、0.1 mm 厚みの MXD6 と PES のシートフィルムとガラス繊維織物を交互に 5 枚積層し

Fig. 3 Schematic of press molding method.

Table 2 Molding condition of FRTP.

	MXD6	PES
Heating temperature (°C)	270	340
Heating time (min)	5	5
Molding pressure (MPa)	1.0	1.0
Cooling rate to room temperature (°C/min)	25	25

て、同じ金型とプレスを用いてフィルムスタッキング法にてFRTPを作製した。このプレス成形の概要をFig. 3に示し、プレス成形条件をTable 2に示す。FRTPの仕上がり寸法と繊維体積含有率 V_f は、すべてのFRTPで同じになるように金型のクリアランスを調整することで、幅 300 mm、長さ 300 mm、厚さ 1.05 mm で繊維体積含有率 V_f は 40% となった。

3. 実験方法

3.1 平均分子量および分子量分布の測定

前章で述べたように熱可塑性樹脂をイオン液体へ溶解させる段階で、熱可塑性樹脂の分子構造が変化する可能性が考えられる。このため、[Emim][Ac]に溶解する前の樹脂（以下NRと表記）と、前章の2.1.3で作製したプリプレグ中の樹脂（以下CRと表記）、そして前章の2.1.4でプレス成形して得られたFRTP中に含まれる樹脂（以下MRと表記）の合計3段階の樹脂について、それぞれ平均分子量と分子量分布の測定を行った。

平均分子量と分子量分布は、JIS-K7252に準じてゲル浸透クロマトグラフィー（以下GPCと表記）により測定を行い、重量平均分子量（weight average molecular weight, 以下 M_w と表記）、数平均分子量（以下 M_n と表

記）および多分散度（以下PDと表記）を求めた。本GPCで用いたクロマトグラフの条件と溶離液を樹脂ごとにTable 3にまとめて示す。

本GPC測定では、樹脂を溶離液へ溶解させた後、未溶解物を取り除くために0.2 μ メッシュのメンブレンフィルターでろ過を行ってから、クロマトグラフへ注入して測定を行った。また、本GPC測定に用いた標準試料は、溶媒への溶解性の観点から、MXD6ではポリメチルメタクリレート、PESではポリエチレンオキサイドとポリエチレングリコールを標準試料として選定した。

3.2 走査型電子顕微鏡（SEM）観察

作製したFRTPの含浸状態を評価するために、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、成形板から切断した後、予め耐水研磨紙（#4000番）で研磨後、シリカ研磨液にて鏡面仕上げを行い、観察面に付着した研磨剤（汚染物）を純水中で超音波により洗浄した。その後、60°Cで2時間乾燥させ、観察面にAuを10 nm程度蒸着した。SEM観察は、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。さらに、FRTPの強化繊維と樹脂との接着状態を評価するために、曲げ破断部のSEM観察も行った。

3.3 3点曲げ試験

本研究のFRTPと比較のためフィルムスタッキング法にて成形したFRTPとの強度および弾性率を比較、評価するために、JIS K 7017に準じた3点曲げ試験による強度、弾性率の測定を行った。試験片のサイズは、厚さ $t=1.05$ mm、幅 $b=15$ mm、長さ $l=100$ mm で曲げスパンは20 mmである。

Table 3 Conditions for chromatograph measurement.

	MXD6	PES
Detector	Refractive index	Refractive index
Columns	Shodex LF-404×2	Shodex KD-806M×2 KD-802 KD-G
Columns temperature	40°C	50°C
Eluting solution	Hexafluoroisopropyl alcohol *Trifluoroacetic acid sodium salt; 5 mmol/L	<i>N,N</i> -dimethylformamide *Lithium bromide; 10 mmol/L
Flow rate	0.3 mL/min	1.0 mL/min
Sample concentration	0.1 w/v%	0.2 w/v%
Injection volume	10 μ L	100 μ L

Table 4 Dissolution condition of MXD6 in ionic liquid.

		Dissolution temperature (°C)					
		40	60	80	100	120	140
Stirring time (hr)	3	unsoluble	unsoluble	unsoluble	unsoluble	unsoluble	soluble
	6	unsoluble	unsoluble	unsoluble	unsoluble	soluble	—
	9	unsoluble	unsoluble	unsoluble	soluble	—	—
	12	unsoluble	unsoluble	soluble	—	—	—
	24	unsoluble	soluble	—	—	—	—
	48	soluble	—	—	—	—	—
	72	—	—	—	—	—	—

Table 5 Dissolution condition of PES in ionic liquid.

		Dissolution temperature (°C)					
		40	60	80	100	120	140
Stirring time (hr)	3	unsoluble	unsoluble	unsoluble	unsoluble	unsoluble	soluble
	6	unsoluble	unsoluble	unsoluble	unsoluble	soluble	—
	9	unsoluble	unsoluble	unsoluble	soluble	—	—
	12	unsoluble	unsoluble	soluble	—	—	—
	24	unsoluble	unsoluble	—	—	—	—
	48	unsoluble	soluble	—	—	—	—
	72	soluble	—	—	—	—	—

3.4 動的粘弾性試験

本研究のFRTPと比較のためフィルムスタッキング法にて成形したFRTPとの動的粘弾性を評価するために、JIS K7244-5に準じた動的粘弾性試験を行った。試験片形状は、厚み $h=1.05$ mm, 幅 $b=10$ mm, 長さ $l=50$ mmである。試験機は動的粘弾性測定機DMS-6100(セイコーインスツルメンツ製)を用い、両端部を完全固定とし、試料中央部を5 mm幅でクランプし曲げによる正弦的ひずみを加えた。試験条件は、測定温度 $T=20\sim 300^\circ\text{C}$ とし、昇温速度を $2^\circ\text{C}/\text{min}$, 加振周波数は 1 Hz で測定を行った。

4. 実験結果と考察

4.1 繊維強化熱可塑性樹脂プリプレグの作製結果

Fig. 1で示した溶解プロセスにより溶解させたプリプレグ溶液の状態を各溶解温度、攪拌時間ごとにTable 4とTable 5に示す。これらの表から明らかなように、本溶解条件においては、MXD6, PESともに各々40°C 48時間、40°C 72時間の条件で完全に溶解したプリプレグ溶液が得られた。Fig. 4に、Table 4, Table 5の溶解条件で作製したプリプレグ溶液の粘度曲線を示す。この図からも明らかなように、溶液を60°C以上に加熱するこ

Fig. 4 Viscosity curves of thermoplastic dissolved in ionic liquid.

Table 6 Molecular weight of CR and NR for each dissolution conditions.

		CR (Coagulation resin)										NR (Neat resin)
		Dissolution condition; Temperature/Stirring time										
		40°C/ 48 hr	40°C/ 72 hr	60°C/ 24 hr	60°C/ 48 hr	80°C/ 12 hr	100°C/ 9 hr	120°C/ 6 hr	140°C/ 3 hr	140°C/ 48 hr	140°C/ 72 hr	
MXD6	M_w	81,000	—	75,200	—	79,300	79,900	80,800	79,800	62,000	56,500	82,900
	M_n	44,000	—	38,800	—	44,000	44,000	45,100	44,200	35,700	32,900	45,500
	PD	1.8	—	1.9	—	1.8	1.8	1.8	1.8	1.7	1.7	1.8
PES	M_w	—	26,100	—	25,800	24,400	18,700	10,300	6,100	—	—	27,000
	M_n	—	11,300	—	11,600	11,000	8,600	5,000	2,900	—	—	11,700
	PD	—	2.3	—	2.2	2.2	2.2	2.1	2.1	—	—	2.3

とで粘度が5 Pa·s程度まで低下することが確認できる。

また、本研究のプリプレグ作製において、MXD6のプリプレグ溶液の全てでプリプレグを作製することができたが、140°Cで48時間および72時間の加熱撹拌を続けたプリプレグ溶液を用いて作製したプリプレグには、茶色の着色がみられた。一方、PESにおいては、100°C以下の条件で溶解した溶液ではプリプレグを問題なく作製することができたが、120°Cおよび140°Cの条件で溶解したプリプレグ溶液を用いてプリプレグの作製を試みたところ、純水中へ浸漬した段階でガラスクロス上から樹脂が脱落してしまいプリプレグを作製することができなかった。

4.2 溶解条件による熱可塑性樹脂の分子量と分子量分布への影響

本研究の異なる溶解条件で作製したCRとNRの M_w 、 M_n およびPDをTable 6、分子量分布曲線をFig. 5に示す。また、本研究のFRTPと比較のためフィルムスタッキング法にて作製したFRTP中のMRの M_w 、 M_n およびPDをTable 7に示す。

Table 6 から、溶解条件によってMXD6、PESともに

M_w と M_n が変化していることがわかる。MXD6では、溶解条件が40°C/48 hr、60°C/24 hr、80°C/12 hr、100°C/8 hr、120°C/6 hr、140°C/3 hrのCRは、NRとほぼ同レベルの M_w と M_n であり、これらの溶解条件であれば[Emim][Ac]へ溶解させても樹脂の分子構造は変化しなかったと考えられる。しかし、溶解条件が140°C/48 hr、140°C/72 hrのCRは、NRと比較して25%から30%ほど M_w および M_n が低下しており、溶解温度が高く、溶解時間も長い場合では分子構造が変化してしまうことがわかった。

一方PESでは、溶解条件が40°C/72 hr、60°C/48 hr、80°C/12 hrのCRは、NRとほぼ同レベルの M_w と M_n であったが、溶解条件が100°C/9 hr、120°C/6 hr、140°C/3 hrのCRは、NRと比較して30%から70%ほど M_w および M_n が低下しており、MXD6よりも低い溶解温度および短時間で分子構造が変化していることがわかる。また、MXD6およびPESともにCRのPDは、溶解条件によらずほぼ一定であり、それぞれのNRとほぼ同じ値であることもわかった。 M_w および M_n が変化してもPDが変化していないことから、本研究の溶解条件では、樹

Fig. 5 Molecular weight distribution of CR and NR for each dissolution conditions.

Table 7 Molecular weight of MR for each dissolution conditions.

		MR (Molded resin)										NR (Neat resin)
		Dissolution condition; Temperature/Stirring time										
		40°C/ 48 hr	40°C/ 72 hr	60°C/ 24 hr	60°C/ 48 hr	80°C/ 12 hr	100°C/ 9 hr	120°C/ 6 hr	140°C/ 3 hr	140°C/ 48 hr	140°C/ 72 hr	
MXD6	M_w	52,500	—	53,000	—	59,600	58,900	69,200	67,600	55,100	45,700	62,900
	M_n	25,300	—	25,800	—	29,200	28,500	35,800	33,300	29,400	24,800	33,700
	M_w	2.1	—	2.1	—	2.0	2.1	1.9	2.0	1.9	1.8	1.9
PES	M_w	—	25,100	—	25,600	24,400	18,700	—	—	—	—	25,800
	M_n	—	10,800	—	10,800	10,700	8,500	—	—	—	—	11,000
	PD	—	2.3	—	2.4	2.3	2.2	—	—	—	—	2.3

脂の分子量分布（分散）は変化せず，構成する分子鎖それぞれが平均的に小さくなったものと考えられる。

Fig. 5 に示したように，MXD6 では，溶解条件が 140°C/48 hr，140°C/72 hr の CR の分子量分布曲線は，他の溶解条件の CR および NR の分子量分布曲線よりも若干低分子量側にシフトしていることがわかる。しかし，分子量分布曲線の形は，ほぼ同じであり，このことから選択性なく全体的に分子が小さくなっていたことがわかる。

一方，PES では，溶解条件が 100°C/9 hr の CR の分子量分布曲線は，NR の分子量分布曲線に対してピークトップが低分子量側へ若干シフトしているだけなのに対し，120°C/6 hr，140°C/3 hr の CR の分子量分布曲線は，全体的に低分子量側へシフトし，さらに低分子量体の増加とピークトップ位置が低下している。このことから，PES は MXD6 よりも [Emim][Ac] で溶解した際に低分子量化しやすく，溶解条件によっては分子量分布が変

化してしまうことがわかった。

また，Table 7 から，本研究のプリプレグを用いた FRTP およびフィルムスタッキング法で作製した FRTP の MR の M_w ， M_n および PD は，それぞれ同じ溶解条件で作製した CR や NR とほぼ同じであったことがわかる。このことから，本研究の成形条件では，FRTP 中の樹脂の分子構造は変化しておらず，プリプレグおよびフィルムの樹脂の分子構造と同様であったと考えられる。

4.3 走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察

作製した FRTP の試験片の断面写真を Fig. 6 および Fig. 7 に示す。本研究のプリプレグを用いて作製した FRTP すべての試験片の断面観察において，マトリックスである樹脂がほぼ均質に強化繊維束に含浸しており，ボイド等の欠陥は観察されなかった。一方，フィルムスタッキング法で作製した FRTP の試験片の断面を観察したところ，強化繊維束の内部に空隙がわずかにみら

Fig. 6 Cross-sectional SEM photographs of FRTP specimen with MXD6 as a matrix.

Fig. 7 Cross-sectional SEM photographs of FRTP specimen with PES as a matrix.

れ、本研究の成形条件では樹脂が含浸しきれていなかったことがわかった。

本研究のプリプレグは、樹脂がイオン液体で溶解され粘度の低い液状の状態では補強繊維へ含浸するため、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と考えられる。このことから、イオン液体を用いて溶媒法で作製したプリプレグを中間材料として成形する FRTP の作製方法は、フィ

ルムスタッキング法による FRTP の作製方法と比較して、より低エネルギーで簡易的に成形が可能であると期待される。

4.4 3点曲げ試験

本研究のプリプレグを用いて作製した FRTP と比較のためにフィルムスタッキング法にて作製した FRTP の常温での 3 点曲げ試験の結果を Fig. 8 に示す。この図から、MXD6 の溶解条件が 40°C/72 hr, 60°C/48 hr, 80

Fig. 8 Results of bending test of FRTP at various dissolution conditions.

Fig. 9 Fracture surface of FRTP specimen with MXD6 as a matrix after three point bending tests.

°C/12 hr, 100°C/8 hr, 120°C/6 hr, 140°C/3 hr, 140°C/48 hr であった本研究のプリプレグを用いた FRTP は、すべてほぼ同様の曲げ強さを示し、フィルムスタッキング法で作製した FRTP と比較して、強度が2割ほど高いことがわかる。しかし、MXD6 の溶解条件が 140°C/72 hr であった本研究のプリプレグを用いた FRTP は、他の溶解条件で作製したプリプレグを用いた FRTP と比較して1割ほど強度が低く、十分な強度が得られていない。

次に、PES の溶解条件が 40°C/72 hr, 60°C/48 hr, 80°C/12 hr の本研究のプリプレグを用いた FRTP は、ほぼ同様の曲げ強さを示し、フィルムスタッキング法で作製した FRTP と比較して、強度が3割ほど高い。しかし、溶解条件が 100°C/9 hr であった本研究のプリプレグを用いた FRTP は、他の溶解条件のプリプレグを用いた FRTP と比較すると強度が若干低く、十分な強度が得られていない。

Fig. 10 Fracture surface of FRTP specimen with PES as a matrix after three point bending tests.

Fig. 11 Dynamic viscoelasticity of FRTP at various dissolution conditions.

この理由として、本研究のプリプレグを用いたFRTPは、樹脂がイオン液体で溶解され粘度の低い液状の状態 で補強繊維へ含浸するため、補強繊維の表面と濡れやすく、繊維と樹脂との界面特性がフィルムスタッキング法で作製したFRTPよりも良好だったためと推察される。また、140°C/72 hrで溶解したMXD6のプリプレグや100°C/9 hrで溶解したPESのプリプレグを用いたFRTPは、樹脂が低分子量化してしまったため、FRTPの強度低下を引き起こしたのではないかと考えられる。

曲げ試験後の各試験片の破断面のSEM観察写真をFig. 9およびFig. 10に示す。本研究のプリプレグを用いたFRTPは、樹脂が繊維表面に多数付着しており、繊維と樹脂との接着状態が良好であったものと推察される。また、フィルムスタッキング法で作製したFRTPの破断面は、補強繊維から樹脂が剥離して滑らかな繊維表面が観察され、樹脂と繊維との接着状態が悪かったと推察さ

れる。これらの曲げ強度のデータおよび破断面のSEM観察から、本研究のプリプレグを用いたFRTPの作製方法は、FRTPの機械的特性の向上に有効であるといえる。

4.5 動的粘弾性試験

本研究のプリプレグを用いて作製したFRTPと比較のためにフィルムスタッキング法にて作製したFRTPの動的粘弾性の試験の結果をFig. 11に示す。

Fig. 11から、MXD6をマトリックスとした本研究のプリプレグを用いて作製したFRTPとフィルムスタッキング法で作製したFRTPの動的粘弾性試験から得られた結果はほぼ同じであることがわかる。MXD6をマトリックスとしたFRTPのすべての試験片において、MXD6のガラス転移温度 (T_g 80~90°C) から200°Cまでの温度域であれば顕著な弾性率の低下はみられず、MXD6の融点 (T_m 230°C) 付近の温度域で弾性率が急激に低下することがわかる。このことから、結晶性ポリマ

ーであるMXD6は、分子鎖が結晶部分で拘束されているため、融点付近まで高い剛性を維持することが可能であり、高い耐熱性を有したFRTPとして使用できる可能性がある。

一方、PESをマトリックスとした本研究のプリプレグを用いて作製したFRTPとフィルムスタッキング法で作製したFRTPの動的粘弾性の試験結果はほぼ同じであり、すべての試験片においてPESのガラス転移温度(T_g 225°C)を超えたところで弾性率が急激に低下することがわかる。PESは透明な非晶性ポリマーであるが分子鎖の強い分子間相互作用によって高いガラス転移温度を有している。このため、200°C付近まで高い剛性を維持することが可能であり、耐熱性と透明性とを有したFRTPとして使用できる可能性がある。

5. 結 言

本研究では、イオン液体を溶媒とした溶媒法によるFRTPのプリプレグの基本的な作製方法の提案を行い、実際にイオン液体を溶媒としたプリプレグを作製し、そのプリプレグをプレス成形して得られたFRTPの機械的特性を測定した。そして、その特長を従来から用いられているフィルムスタッキング法で得られたFRTPと比較、評価した。その結果、以下の結論が得られた。

- 1) 今回、選定したポリアミド樹脂(MXD6)とポリエーテルサルフォン樹脂(PES)の2種類の熱可塑性樹脂に関しては、イオン液体への溶解条件を適切に選定することで、重量平均分子量、数平均分子量および分子量分布を変化させることなく、イオン液体で溶解することが可能である。
- 2) 本研究で提案したイオン液体を溶剤とした溶媒法によるプリプレグを用いたFRTPは、従来から用いられているフィルムスタッキング法で得られたFRTPよりも良好な含浸状態が得られる。

- 3) 本研究で提案したイオン液体を溶剤とした溶媒法によるプリプレグを用いたFRTPは、フィルムスタッキング法と比較して、高い機械的特性が得られる。

参 考 文 献

- 1) 松本隆之：日本複合材料学会誌, **36**, 4 (2010), 119-122.
- 2) N. Odagiri, H. Kishi & M. Yamashita : *Adv. Compos. Mater.*, **5**, 3 (1996), 249-254.
- 3) R.G. Lenferink, D.W. Hendrikus & M.V. Dreuvel : Method for manufacturing a dimensionally stable fabric cloth and fabric cloth obtained therewith, EP 1005979 A2, Ten Cate Advanced Composites B.V. (2000).
- 4) M. Ostgathe, C. Mayer & M. Neitzel : *Polym. Polym. Compos.*, **4**, 7 (1996), 505-512.
- 5) 日本機械工業連合会, 次世代金属・複合材料研究開発協会：平成19年度熱可塑性樹脂複合材料の機械工業分野への適用に関する調査報告書 (2008).
- 6) ビーエーエスエフソシエタス・ヨーロッパ：合成ポリマーから多孔質構造物を製造する方法, 特表2011514401 (2006).
- 7) ザ ユニヴァーシティ オブ アラバマ：イオン性液体中におけるポリマー溶解及びブレンド生成, 特許5203698 (2005).
- 8) 大野弘幸監修：イオン液体II—驚異的な進歩と多彩な近未来, シーエムシー出版 (2006), pp. 4-15.
- 9) 大野弘幸監修：イオン液体II—驚異的な進歩と多彩な近未来, シーエムシー出版 (2006), pp. 127-133, 138-143.
- 10) 住ベリサーチ株式会社：イオン性液体・常温溶融塩の最新応用II, 住ベリサーチ株式会社 (2011), pp. 17-278.
- 11) D. Ingildeev, F. Effenberger, K. Brederick, F. hermanutz & M.R. Buchmeiser : Comparison of processing techniques for man-made cellulose, 50th Dornbirn Man-Made Fibers Congress, Dornbirn, Austria (2011).