

JAERI-M

6 3 5 7

トリオキサン放射線固相重合物を強化材とした複合材料

1975年12月

森田洋右・石垣 功・西村浩一・渡辺裕平・伊藤彰彦

日 本 原 子 力 研 究 所  
Japan Atomic Energy Research Institute

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしてください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

トリオキサン放射線固相重合物を強化材とした複合材料

日本原子力研究所高崎研究所開発試験場

森田洋右, 石垣 功, 西村浩一

渡辺祐平, 伊藤彰彦

(1975年12月13日受理)

トリオキサンの放射線固相重合においては、重合はトリオキサンのC-軸にそって進行し、非常に配向性の良いポリオキシメチレンが得られる。そして、このポリオキシメチレン結晶のC軸方向の強さは非常に大きい。

そこで、このポリオキシメチレン結晶繊維を複合材の強化材として使用することを試みた。マトリックス樹脂としては、不飽和ポリエステル樹脂、ウレタンプレポリマー、スチレン、MMA、その他を使用した。強化材としては、トリオキサンの放射線固相重合物を用いた。さらに、この強化材とマトリックス樹脂の接着性を高めるために、ポリオキシメチレン結晶繊維をいくつかの市販の接着剤で処理する方法も用いた。

以上の方法によって得られた複合材は、その機械的物性を測定し、評価した。

Composite Materials of Polyoxymethylene Obtained by  
Radiation-Induced, Solid-State Polymerization of  
Trioxane.

Yosuke Morita, Isao Ishigaki, Koichi Nishimura,  
Yuhei Watanabe, and Akihiko Ito

Pilot Scale Research Station, Takasaki, JAERI.

( Received December 13, 1975 )

Radiation-induced, solid-state polymerization of trioxane proceeds along c-axis of the trioxane crystal, to give a well oriented polyoxymethylene crystal. Tensile strength in c-axis ( fiber axis ) of the polyoxymethylene is then large.

An attempt has been made to utilize the fibrous polyoxymethylene crystal for reinforcement of a composite material. As the matrix resins, unsaturated polyester resin, urethane prepolymer, styrene, methylmethacrylate, etc., were used. The polyoxymethylene crystal as reinforcement is obtained by radiation-induced, solid-state polymerization of the trioxane crystal. And, to improve adhesive force between reinforcement and matrix resin, surface treatment is applied to the polyoxymethylene fiber, using some commercial adhesives. The resulting composite materials were evaluated by measuring the mechanical properties.

## 目 次

1. 緒 言 .....	1
2. 実 験 .....	1
2-1 材料およびその製法 .....	1
2-2 複合材の成形方法 .....	3
2-3 物性測定 .....	3
3. 結果と考察 .....	4
3-1 トリオキサンの放射線固相重合ポリオキシメチレンの強度 .....	4
3-2 複合材 .....	5
3-2-1 ポリオキシメチレン繊維を強化材とした不飽和ポリエステル系 複合材料 .....	5
3-2-2 接着剤処理したポリオキシメチレン繊維を強化材とした不飽和 ポリエステル系複合材料 .....	6
3-2-3 ポリオキシメチレン繊維を強化材としたウレタン系複合材料 .....	6
3-2-4 ポリオキシメチレン大結晶を強化材とした複合材料 .....	7
3-2-5 まとめ .....	8

## 1. 緒 言

トリオキサンの放射線固相重合において重合がモノマーであるトリオキサン結晶軸にそって進行するため、軸方向の揃ったポリオキシメチレン結晶物が容易に得られる<sup>(1)</sup>。このポリオキシメチレン結晶のC軸方向の強度は非常に大きく、その引張り強度はガラス繊維にほぼ匹敵する<sup>(2)</sup>。従って、ポリオキシメチレン結晶、または繊維状ポリオキシメチレンを複合材の強化材として利用することが考えられる。通常の複合材に最も広く使用されているガラス繊維に比べて、ポリオキシメチレン結晶物は、(1)軽量、(2)造り方が容易、(3)原料が安価、(4)可燃性、等の特徴を有する。特に、可燃性であるために、廃棄された複合材を焼却処理できるというメリットがある。しかしながら、ポリオキシメチレンは一般のマトリックス樹脂との接着性が悪く、また、ポリオキシメチレン結晶を得る場合の重合条件によってその強度が大きく変わることが考えられる。本報では、放射線重合ポリマーの利用の観点から、放射線固相重合によって得られたポリオキシメチレン結晶又は繊維状ポリオキシメチレンを強化材として用いた複合材の製造の可能性を検討した。

## 2. 実 験

### 2-1 材料およびその製法

#### (I) ポリオキシメチレン(強化材)

##### (1) ポリオキシメチレン大結晶

C軸方向の揃ったポリオキシメチレン大結晶を得るには、まずモノマーであるトリオキサンの大結晶を造る必要がある。本報では以下にのべる二つの方法によって、トリオキサン大結晶を得た。

(a) ゾーンメルテング法；精製したトリオキサン(m.p. 62℃)を内径30mm、長さ300mmのガラスアンプルに入れ、溶融固化による脱気を3回繰返した後、溶封した。このガラスアンプルを上部、約80℃、下部、約20℃円筒形温度勾配管(100mm $\phi$ ×1500mm；80℃の溶解部400mm、80~63℃の中間部200mm、63~58℃の結晶化部300mm、58~20℃の冷却部600mm)中を12.5mm/hr程度の速度でゆっくり降下させた。特に、トリオキサンが結晶化する63~58℃の温度域における温度勾配管の温度勾配は1/60℃/mmであった。この方法によって得られたトリオキサンは、ほぼ透明な軸方向の揃った結晶であった。

(b) 自然冷却法；トリオキサン約25kgをポリエチレン製容器(容量30ℓ)に入れ密栓し、これを温水タンク(容量約200ℓ)に投入し、80℃に加熱しトリオキサンを溶解させた。ついで、温水タンクを自然放冷することによってトリオキサンを徐冷して結晶化させた。温水タンクの冷却速度は約2℃/hrであった。この方法によって、厚さ30~50mmのトリオキサンの透明な大結晶がポリエチレン容器の内壁に生成した。

(a)及び(b)の方法にて得られたトリオキサン大結晶を密閉容器に入れ、室温にて<sup>60</sup>Co- $\gamma$ 線を $5 \times 10^5$ rad照射した後、55℃、24時間、後効果重合させた。重合終了後、アセトンで洗浄し

## 1. 緒 言

トリオキサンの放射線固相重合において重合がモノマーであるトリオキサン結晶軸にそって進行するため、軸方向の揃ったポリオキシメチレン結晶物が容易に得られる<sup>(1)</sup>。このポリオキシメチレン結晶のC軸方向の強度は非常に大きく、その引張り強度はガラス繊維にほぼ匹敵する<sup>(2)</sup>。従って、ポリオキシメチレン結晶、または繊維状ポリオキシメチレンを複合材の強化材として利用することが考えられる。通常の複合材に最も広く使用されているガラス繊維に比べて、ポリオキシメチレン結晶物は、(1)軽量、(2)造り方が容易、(3)原料が安価、(4)可燃性、等の特徴を有する。特に、可燃性であるために、廃棄された複合材を焼却処理できるというメリットがある。しかしながら、ポリオキシメチレンは一般のマトリックス樹脂との接着性が悪く、また、ポリオキシメチレン結晶を得る場合の重合条件によってその強度が大きく変わることが考えられる。本報では、放射線重合ポリマーの利用の観点から、放射線固相重合によって得られたポリオキシメチレン結晶又は繊維状ポリオキシメチレンを強化材として用いた複合材の製造の可能性を検討した。

## 2. 実 験

### 2-1 材料およびその製法

#### (I) ポリオキシメチレン(強化材)

##### (1) ポリオキシメチレン大結晶

C軸方向の揃ったポリオキシメチレン大結晶を得るには、まずモノマーであるトリオキサンの大結晶を造る必要がある。本報では以下にのべる二つの方法によって、トリオキサン大結晶を得た。

(a) ズーンメルテング法；精製したトリオキサン(m.p. 62℃)を内径30mm、長さ300mmのガラスアンプルに入れ、溶融固化による脱気を3回繰返した後、溶封した。このガラスアンプルを上部、約80℃、下部、約20℃円筒形温度勾配管(100mmφ×1500mm；80℃の溶解部400mm、80~63℃の中間部200mm、63~58℃の結晶化部300mm、58~20℃の冷却部600mm)中を12.5mm/hr程度の速度でゆっくり降下させた。特に、トリオキサンが結晶化する63~58℃の温度域における温度勾配管の温度勾配は1/60℃/mmであった。この方法によって得られたトリオキサンは、ほぼ透明な軸方向の揃った結晶であった。

(b) 自然冷却法；トリオキサン約25kgをポリエチレン製容器(容量30ℓ)に入れ密栓し、これを温水タンク(容量約200ℓ)に投入し、80℃に加熱しトリオキサンを溶解させた。ついで、温水タンクを自然放冷することによってトリオキサンを徐冷して結晶化させた。温水タンクの冷却速度は約2℃/hrであった。この方法によって、厚さ30~50mmのトリオキサンの透明な大結晶がポリエチレン容器の内壁に生成した。

(a)及び(b)の方法にて得られたトリオキサン大結晶を密閉容器に入れ、室温にて<sup>60</sup>Co-γ線を $5 \times 10^5$ rad照射した後、55℃、24時間、後効果重合させた。重合終了後、アセトンで洗浄し

て未反応モノマーを除去し、さらに、加温（約 30℃）下にて減圧乾燥してポリオキシメチレン大結晶を得た。

### (2) ポリオキシメチレン針状結晶

トリオキサンを塩化メチレン、ベンゼン、イソプロピルアルコール等の溶媒に 10~30 wt% の濃度で溶解した。ついで、このトリオキサンを含んだ溶液から溶媒を気化させて徐々にのぞくことによって、トリオキサン針状結晶を系中に析出させた。こうして得た結晶を(1)と同様の方法にて、照射重合後、洗浄乾燥し、ポリオキシメチレンの針状結晶を得た。これらは約 0.5~2mm $\phi$ 、5~30mm の長さの針状結晶であった。

### (3) ポリオキシメチレン繊維

(1)の方法によって得たポリオキシメチレン大結晶物を以下の三つの方法によって、ポリオキシメチレン繊維とした。

(a) ワタ状繊維（以下、POM-Aとする）；カッティングミル（朋来鉄工所製3馬力B型）によって、刈物でけずったような非常にこまかいワタ状のポリオキシメチレン繊維（~0.1mm $\phi$ ×~1mm）を得た。

(b) フィブリル状繊維（以下、POM-Bとする）；衝撃式粉碎機たとえばヘンシュルミキサー（三井三池製作所KK製、FM20B型）によってポリオキシメチレン大結晶を叩解し、ポリマー繊維軸にそって細分化した比較的細長いポリオキシメチレン繊維（0.2~2mm $\phi$ ×50~200mm）を得た。ウレタン系樹脂をマトリックス材とした複合材の製造に、この繊維を用いた。また、必要に応じてポリオキシメチレン繊維を所定の長さに切りそろえて、繊維長を一定として強化材に使用した。

(c) その他、（以下、POM-Cとする）；ポリオキシメチレン大結晶からナイフ等によって必要な大きさの繊維を切り出して使用した。

### (II) マトリックス樹脂

#### (1) 不飽和ポリエステル樹脂

市販の不飽和ポリエステル樹脂系のプレポリマー、リゴラック 2025C（ライニング用；昭和高分子KK製）及びリゴラック 2004W（注型用；同上製）を用いた。粘度は各々 25℃にて2及び5ポイズであった。

#### (2) ウレタン系樹脂

市販の注型用ポリウレタンプレポリマー、タケネートL-2710（武田薬品工業KK製）及び硬質ウレタン樹脂、タケネートL-1150（同）を用いた。これらの樹脂の硬化剤として、市販のイハラキュアミンM#103（4,4'-メチレンビス-2-クロルアニリン）及びイハラキュアミンMT（イハラケミカルKK製）を使用した。

### (III) 接着剤処理したポリオキシメチレン繊維

ポリオキシメチレン繊維とマトリックス樹脂の接着性を高めるために、ポリオキシメチレン繊維に以下にのべる二つの方法によって接着剤処理を行なった。

(a) クロロプレン系接着剤処理；市販のクロロプレン系接着剤、セメダイン 575（セメダインKK製）を所定量溶解した塩化メチレン溶液にポリオキシメチレン繊維（POM-B）を浸し、室温に約 12時間放置した。ついで、塩化メチレンを減圧にて完全に除去した後、接着剤を含



んだ繊維を室温から40℃に約12時間保ち、キュアした。

(b) ウレタン系接着剤処理；市販のウレタン系接着剤，セメダイン700（セメダインKK製）を用いて，(a)と同様の操作を行なった。

## 2-2 複合材の成形方法

強化材であるポリオキシメチレンとマトリックス材を混合するか，またはポリオキシメチレン結晶にマトリックス材を含浸させるなどの操作を行なった後，マトリックス材を重合し，キュアすることによって複合材を得た。本報ではポリオキシメチレンの形状により以下にのべる方法を用いた。

(1) ポリオキシメチレン繊維，または針状結晶を用いた場合；(a) キャスティング法；2枚のガラス板によって5mm厚の型枠を造り，強化材を入れた後，開始剤を溶解させたマトリックス樹脂を所定量流し込んだ。さらに，簡単に脱気し，室温に約24時間放置し，室温硬化させた後50～60℃にて24時間キュアさせた。

(b) Bulk Moulding Compound法（B.M.C法）<sup>(3)</sup>；所定量のマトリックス樹脂をニーダ型攪拌機に入れ，攪拌を行ないつつ順次，組成比にしたがって，硬化剤，充填剤，強化材等を混練した。強化材は一番最後に仕込み，強化材投入後，約5分間混合を行なった（長時間の攪拌は強化材の切断を起し好ましくない）。以上の混練を行なった後，混練した組成物を型枠に入れ，所定の成形条件のもとで熱プレスによって硬化させた。熱プレスによって複合材が硬化した後，さらに50～80℃，24時間のキュアを行ない，マトリックス樹脂を完全に硬化させた。

(2) ポリオキシメチレン大結晶を用いた場合；ポリオキシメチレン大結晶をバルブ付側管2本を備えたステンレス製容器（50mmφ×300mm円筒型）に仕込み， $10^{-3}$ mmHg減圧下，60分脱気した後，一方の側管よりマトリックス樹脂と硬化剤からなる混合液を注入した。ついで，窒素ガスで15kg/cm<sup>2</sup>に加圧下，60分間保持してポリオキシメチレン大結晶にマトリックス樹脂を含浸させた。さらに，上記ステンレス容器内の窒素圧を10kg/cm<sup>2</sup>に落とし，80℃，4時間及び50～60℃に24時間加熱し，マトリックス樹脂を硬化させた。

## 2-3 物性測定

### (1) ポリオキシメチレン繊維の引張試験法

ポリオキシメチレン結晶繊維（繊維軸配向）試料は結晶の大きさによって物性試験用試料片の大きさが限定される。このため，一定の規格をもった試料片をつくることは出来なかった。これら結晶繊維試料は両端を2枚のアルミ板にアラルダイトではりつけ，このアルミ板を引張試験機のノッチにはさんで測定した。この方法により細い繊維状及び針状ポリオキシメチレン結晶試料の引張強度も測定することが出来た。試験片は最大厚さ2mm×巾10mm×長さ70～80mm（大きなポリオキシメチレン重合体から切りだした）から長さ5～6mm（針状ポリオキシメチレン結晶）まで種々行なった。

### (2) 複合材の物性測定法

本報では主にアイゾット衝撃試験，曲げ試験，引張試験を行なった。これらの測定方法は「熱硬化性プラスチック一般試験方法，JIS-K-6911-(1962)」に述べられている積層板の

試験方法に従った。また、使用した測定装置はアイゾット衝撃試験装置（東洋精機製作所製）、曲げ及び引張試験では島津オートグラフIS-2000（島津製作所製）を用いた。

### 3. 結果と考察

#### 3-1 トリオキサンの放射線固相重合ポリオキシメチレンの強度

ポリオキシメチレン大結晶及び針状結晶の引張り強度を測定し、表1に示した。表1から分るように大結晶から切り出したポリオキシメチレン試料の引張り強度は、細い針状結晶試料の約 $\frac{1}{2}$ ~ $\frac{1}{3}$ であった。これは切り出した比較的大きな試料片（厚さ2mm×巾10mm×長さ70~80mm）では均一な試料を得ることが困難であることと、ポリオキシメチレン結晶が繊維軸と直角方向には極端に弱いためと考えられる。事実、大きな試料片の切断面は非常にささくれだった状態となり、互いに細い棒を引き抜いたような状態を示した。（即ち、引張りの応力-時間曲線が鋸刃状を示した。）このことは、切り出した試料片では、結晶の繊維軸方向の弱い部分を選んで切断が起ていることを示す。一方、試料が完全結晶であればヤング率と引張り強度はほぼ同じ値となることが理論的に予想されている。換言すれば、強度の理論的上限はヤング率の値に近い値となる。通常金属では強度はこの理論上限の $10^{-4}$ ~ $10^{-3}$ である。この大きな相違は通常金属は完全結晶でないことに由来している。固相重合ポリオキシメチレン結晶の場合においても、ヤング率と引張り強度の比をとることによって、理論強度からのずれの目安とし得る。表1に示したこの比の値は、細い針状結晶において約 $1 \times 10^{-2}$ であり、上述の金属の値よりも大きい。このことは、固相重合ポリオキシメチレン結晶が通常金属結晶にくらべて、比較的完全結晶に近い構造を示していると考えられる。

A. Slutsker<sup>(2)</sup>らは、精製されたトリオキサン針状結晶の放射線重合によって得たポリオキシメチレン結晶の強度を測定した。このポリオキシメチレン針状結晶は非常に小さく、長さ数mm、直径2.4~2.8 $\mu$ であり、その引張り強度は20,000~30,000kg/cm<sup>2</sup>であった。さらに、ポリオキシメチレン針状結晶の直径の増大とともに、その強度は減少する傾向を示した。例えば、直径12.0 $\mu$ の針状結晶の強度として3,600kg/cm<sup>2</sup>の値が得られている。彼らは、この理由として、結晶が大きくなるにつれて欠陥の数が増大すること、および大きなポリオキシメチレン針状結晶は小さな針状結晶の集合体であることなどを挙げている。これらの結果は我々が測定した。さらに大きなポリオキシメチレン結晶の結果と同じ傾向を示している。

表2にポリオキシメチレン繊維とガラス繊維の強度の比較を示した。これによれば、

A. Slutsker<sup>(2)</sup>らの径の細いポリオキシメチレン針状結晶の場合には、そのC軸方向の引張り強度はガラス繊維<sup>(4)</sup>（Eガラス）の値とほぼ同じである。したがって、ポリオキシメチレンの方がガラスに比べて比重が小さいため、その比強度がかなり大きくなることが期待される。しかしながら、よく知られているようにポリオキシメチレンは熱及び酸、アルカリに弱く、容易に解重合を起す。それ故、ポリオキシメチレン繊維を複合材の強化材として用いる場合には、これらの劣化を考慮しなければならないので、ポリオキシメチレン繊維の径はある程度の太さが必要である。

試験方法に従った。また、使用した測定装置はアイゾット衝撃試験装置（東洋精機製作所製）、曲げ及び引張試験では島津オートグラフIS-2000（島津製作所製）を用いた。

### 3. 結果と考察

#### 3-1 トリオキサンの放射線固相重合ポリオキシメチレンの強度

ポリオキシメチレン大結晶及び針状結晶の引張り強度を測定し、表1に示した。表1から分るように大結晶から切り出したポリオキシメチレン試料の引張り強度は、細い針状結晶試料の約 $\frac{1}{2}$ ~ $\frac{1}{3}$ であった。これは切り出した比較的大きな試料片（厚さ2mm×巾10mm×長さ70~80mm）では均一な試料を得ることが困難であることと、ポリオキシメチレン結晶が繊維軸と直角方向には極端に弱いためと考えられる。事実、大きな試料片の切断面は非常にささくれだった状態となり、互いに細い棒を引き抜いたような状態を示した。（即ち、引張りの応力-時間曲線が鋸刃状を示した。）このことは、切り出した試料片では、結晶の繊維軸方向の弱い部分を選んで切断が起ていることを示す。一方、試料が完全結晶であればヤング率と引張り強度はほぼ同じ値となることが理論的に予想されている。換言すれば、強度の理論的上限はヤング率の値に近い値となる。通常金属では強度はこの理論上限の $10^{-4}$ ~ $10^{-3}$ である。この大きな相違は通常金属は完全結晶でないことに由来している。固相重合ポリオキシメチレン結晶の場合においても、ヤング率と引張り強度の比をとることによって、理論強度からのずれの目安とし得る。表1に示したこの比の値は、細い針状結晶において約 $1 \times 10^{-2}$ であり、上述の金属の値よりも大きい。このことは、固相重合ポリオキシメチレン結晶が通常金属結晶にくらべて、比較的完全結晶に近い構造を示していると考えられる。

A. Slutsker<sup>(2)</sup>らは、精製されたトリオキサン針状結晶の放射線重合によって得たポリオキシメチレン結晶の強度を測定した。このポリオキシメチレン針状結晶は非常に小さく、長さ数mm、直径2.4~2.8 $\mu$ であり、その引張り強度は20,000~30,000kg/cm<sup>2</sup>であった。さらに、ポリオキシメチレン針状結晶の直径の増大とともに、その強度は減少する傾向を示した。例えば、直径12.0 $\mu$ の針状結晶の強度として3,600kg/cm<sup>2</sup>の値が得られている。彼らは、この理由として、結晶が大きくなるにつれて欠陥の数が増大すること、および大きなポリオキシメチレン針状結晶は小さな針状結晶の集合体であることなどを挙げている。これらの結果は我々が測定した。さらに大きなポリオキシメチレン結晶の結果と同じ傾向を示している。

表2にポリオキシメチレン繊維とガラス繊維の強度の比較を示した。これによれば、

A. Slutsker<sup>(2)</sup>らの径の細いポリオキシメチレン針状結晶の場合には、そのC軸方向の引張り強度はガラス繊維<sup>(4)</sup>（Eガラス）の値とほぼ同じである。したがって、ポリオキシメチレンの方がガラスに比べて比重が小さいため、その比強度がかなり大きくなることが期待される。しかしながら、よく知られているようにポリオキシメチレンは熱及び酸、アルカリに弱く、容易に解重合を起す。それ故、ポリオキシメチレン繊維を複合材の強化材として用いる場合には、これらの劣化を考慮しなければならないので、ポリオキシメチレン繊維の径はある程度の太さが必要である。

### 3-2 複合材

#### 3-2-1 ポリオキシメチレン繊維を強化材とした不飽和ポリエステル系複合材料

マトリックス材として一般に用いられている不飽和ポリエステルを使用し、キャスト法によってポリオキシメチレン繊維を強化材とした複合材を作成した。衝撃強度、引張強度の測定結果を表3に示す。この表からワタ状のポリオキシメチレン繊維(POM-A)を強化材として使用した複合材の引張強度、衝撃強度は不飽和ポリエステル単独の試料のそれとくらべて、いずれの場合も低下した。また、比較的長いポリオキシメチレン繊維(POM-B)の軸方向を揃えて混入した複合材の場合には高い衝撃強度が得られた。ポリオキシメチレン繊維(POM-C)では充填量が低く、不飽和ポリエステル単独の試料と同様の衝撃強度であった。さらに、比較のためにガラス繊維を強化材とした複合材料についても同様の測定を行なった。ガラス繊維の場合でも、その充填量が低い状態では物性値の向上は少なかった。ポリオキシメチレンそれ自体は前述したように、大きな引張強度を有するので、ポリオキシメチレンを強化材とした不飽和ポリエステル系複合材の強度がほとんど上らない理由として以下のことが考えられる。(1) ポリオキシメチレン繊維と不飽和ポリエステル樹脂との接着性が悪い。(2) ポリオキシメチレン結晶はその結晶軸方向(C軸方向)の強度は大きい、この軸と直角方向の強度が極端に小さい。(3) 複合材を作成する際に、ポリオキシメチレン繊維はマトリックス樹脂に混入された後長時間加熱処理されるので、この間にポリオキシメチレン繊維が劣化し、その強度が著しく低下する。(4) (3)に関連して、ポリオキシメチレンの分解によって生じたホルムアルデヒド等の気体が微少な気泡となって複合材中に存在し、強度の低下がおこる、等である。

表4にB.M.C.法によって得た複合材の強度の測定結果を示す。ワタ状ポリオキシメチレン繊維(POM-A)及び、ポリオキシメチレン針状結晶を用いた複合材の強度はブランク試料(不飽和ポリエステル単独)にくらべて若干高いにすぎない。また、ポリオキシメチレン大結晶から切り出した繊維(POM-C)を用いた複合材では、アイゾット値がブランク試料にくらべ明らかに高い値を示した。同じポリオキシメチレン大結晶から細い繊維と太い繊維を得て複合材を作成した場合、細い繊維を用いた方が接着面積が大きいので物性値の向上した複合材が得られる。しかし、実際に複合材を作成しその物性値を測定した場合に、細いポリオキシメチレン繊維を用いた複合材の方が太い繊維を用いたものより低い物性値を示すのは上述のポリオキシメチレンの熱劣化の影響のためと考えられる。また、ポリオキシメチレン針状結晶を用いた複合材において、その物性値が低いのは以下の理由による。溶液から再結晶させて得たトリオキサンの針状結晶から用いた溶媒を除くトリオキサン針状結晶の表面部分の結晶が乱される。この針状結晶モノマーを固相重合すると、モノマー結晶の乱れに従って表面部分に重合率の低い、低分子量のポリマーが存在するポリオキシメチレン針状結晶が生成する。このような針状結晶は表面部分の強度が弱く、従って複合材の強化材として用いた場合に重要なマトリックス材と強化材の接着面の脆弱化をもたらすと考えられる。また、表4に比較例として示したガラス繊維を用いた複合材料は、ポリオキシメチレン繊維と同様の充填率15%で顕著な物性値の向上が認められた。B.M.C.法においても、ポリオキシメチレンの強化材としての効果が、わずしかし認められないのは前述したキャスト法重合と同様の理由によると考えられる。

### 3-2-2 接着剤処理したポリオキシメチレン繊維を強化材とした不飽和ポリエステル系複合材料

上述したように、マトリックス材として不飽和ポリエステル樹脂を使用し、ポリオキシメチレン繊維をそのまま用いて複合材とした場合、複合材の物性値の向上が少なかった。この原因の一つとして強化材であるポリオキシメチレン繊維とマトリックス材である不飽和ポリエステル樹脂の接着性が十分でないことが考えられた。この点を改良するためにクロロプレン系及びウレタン系接着剤で表面処理したポリオキシメチレン繊維 (POM-B を使用) を用いて複合材とすることを試みた。クロロプレン系接着剤処理した繊維を用いて、B. M. C. 法によって複合材とした場合の結果を表 5 に示す。接着剤を塩化メチレンに溶解し、この溶液にポリオキシメチレン繊維を浸した後、塩化メチレンを除去することによって接着剤を繊維表面に均一に分散させた。この処理は室温下で行なわれるため、ポリオキシメチレン繊維の劣化はほとんどないと考えられる。表 5 から、クロロプレン系接着剤処理繊維を用いた複合材は、同じ繊維充填量の無処理ポリオキシメチレン繊維を用いた複合材よりも約 6 倍のアイゾット衝撃強度を示した。また、接着剤処理繊維の充填量の増加と共に、複合材のアイゾット値が向上し、繊維充填量 40% で表 4 に示したガラス繊維を用いた複合材とほぼ同じアイゾット値を示した。しかしながら、ポリオキシメチレン繊維はガラス繊維にくらべてその比重が小さく嵩高であるため、接着剤処理または無処理にかかわらずポリオキシメチレン繊維充填量の増加につれて、混練が著しく困難となった。表 6 にウレタン系接着剤処理ポリオキシメチレン繊維を用いた複合材のアイゾット衝撃値を示す。この場合も、クロロプレン系接着剤処理繊維を用いた場合とほぼ同様の効果を示した。以上の結果から、ポリオキシメチレン繊維と不飽和ポリエステル樹脂の接着性を高めることによって、この複合材系の強度が顕著に改良されることが示された。また、接着剤がポリオキシメチレン繊維の表面をおおうことによって、加熱、成形して複合材を作成する際の繊維の劣化を保護する役割をはたしている可能性も考えられる。

### 3-2-3 ポリオキシメチレン繊維を強化材としたウレタン系複合材料

上述のようにウレタン系接着剤による表面処理によって、複合材の物性が改良されることが示されたので、マトリックス材としてウレタン系樹脂そのものを用いた複合材を作成することを試みた。ポリオキシメチレン繊維 (POM-B) は一定とし、市販のウレタン系樹脂 (タケネート 2710) を用いて成形条件の検討を行ない、その結果を表 7 に示した。この表からブランク (ウレタン樹脂単独) 試料のアイゾット衝撃値は  $25 \text{ kg-cm/cm}^2$  であるが、ポリオキシメチレン繊維を強化材としたウレタン系樹脂複合材のアイゾット衝撃値は  $45 \sim 47 \text{ kg-cm/cm}^2$  とブランク試料の約 2 倍の値となった。また、成形温度、時間の影響は、これらの実験範囲内では顕著にあらわれなかった。以下の実験では成形温度を  $120^\circ\text{C}$  一定とした。表 8 にポリオキシメチレン繊維及びガラス繊維を用いた複合材の物性値の比較を示す。ポリオキシメチレン繊維に対するウレタン系樹脂の接着性が大きいと考えられるが、この表において両複合材はほぼ同程度の物性値を示した。また、表 8 におけるポリオキシメチレン繊維  $1 \sim 1.5 \text{ cm}$  の場合の引張破断強度値が大きな値 ( $222 \text{ kg-cm/cm}^2$ ) を示すのは、この複合材の伸び値が大きいからである。

一般に複合材においては強化材として使用される繊維の長さ、および径によって複合材の物

性値が異なることが知られている。即ち、ガラス繊維強化複合材では繊維が細く長い場合において、その強化効果は大きい。ウレタン系樹脂-ポリオキシメチレン繊維複合材の物性値に対する繊維長さの影響を表9及び図1に示した。これらの結果から、ポリオキシメチレン繊維の長さが0.5cm以上になると、複合材の物性値はほぼ一定になる。しかしながら、ガラス繊維にくらべ本実験に使用したポリオキシメチレン繊維は繊維直径がかなり分布をもっていることを考慮しておくべきであろう。また、ガラスを用いたウレタン系樹脂複合材の場合も、繊維長さ1.0cm以上ではアイゾット衝撃値はほぼ一定であった。さらに図2,3にポリオキシメチレン繊維の充填率を変えた場合の複合材の物性値を示した。ウレタン系樹脂へのポリオキシメチレン繊維の混練はポリオキシメチレン繊維の比重が小さく嵩高いこと、ウレタン系樹脂の粘性が非常に大きいことのため、繊維充填量35wt%以上では非常に困難であった。図2から、ガラス繊維強化複合材とは逆にポリオキシメチレン繊維強化複合材ではポリオキシメチレン繊維充填量が25wt%以上になると、アイゾット衝撃値は低下することが認められた。また、図3における引張強度はポリオキシメチレン繊維充填量が20wt%以上ではほぼ一定となった。一方、ウレタン系樹脂-ガラス繊維複合材のこの充填量範囲(30wt%以下)では、物性値はほぼ一定の値を示した。以上のことから、ポリオキシメチレン繊維の場合、充填量が20~30wt%で複合材の物性値が飽和あるいは低下するのは、以下にのべる理由によると考えられる。即ち、ポリオキシメチレン繊維充填量が増加するに従って、樹脂との混練の不均一や空孔が増加すること、さらにポリオキシメチレン繊維はC軸方向と直角方向の強度が極端に弱いため、この方向に作用する力に対しては空孔と同じような役割をはたしていると考えられることなどがあげられる。

さらに、マトリックス樹脂として硬質ウレタン系樹脂であるタケネート(L-1150)を用いた複合材について、タケネート(L-2710)を用いた場合と比較し図4に示す。これらの系に用いたポリオキシメチレン繊維はマトリックス樹脂への分散を均一にするためにワタ状繊維を用いた。硬質ウレタン系樹脂を用いた複合材では、タケネート(L-2710)を用いたものと比べ、さらに硬くてもろい性質を示す傾向がある。また、ポリオキシメチレン繊維充填量の変化に対するアイゾット衝撃値の変化の傾向は両者の間で異なっている。

#### 3-2-4 ポリオキシメチレン大結晶を強化材とした複合材料

結晶化装置によってトリオキサン大結晶を作成し、これを放射線重合しポリオキシメチレン大結晶を得た。この大結晶に種々のマトリックス材を含浸させて得られた複合材料のアイゾット衝撃値を表10に示す。この複合材料に用いたポリオキシメチレン結晶は直径2~3cm $\phi$ 、長さ20cmの円柱状の形状であり、C軸方向の揃ったポリオキシメチレン繊維束の集合体である。このポリオキシメチレン結晶棒の両端を引張ると互いに繊維束が抜けあって切断する。しかしながら、これを用いた複合材料のアイゾット衝撃値はポリオキシメチレン繊維をマトリックス材と混練して得た複合材料(表3,4など参照)よりはるかに大きなアイゾット衝撃値を示した。ポリオキシメチレン大結晶複合材料の場合における衝撃値の顕著な向上は強化材であるポリオキシメチレン結晶繊維のC軸が揃っていることによるものと考えられる。また、種々のマトリックス樹脂の中では、ポリオキシメチレン繊維と接着性が最もよいと考えられるアクリル酸メチル複合材料のアイゾット衝撃値が高い値を示した。

同様な方法で作成したトリオキサン大結晶から異なった重合収率でポリオキシメチレンを得、これを強化材として用いたポリオキシメチレン大結晶複合材料のアイゾット衝撃値を表 11 に示す。重合収率 22% のポリオキシメチレンは手で容易にほぐれる繊維束のあつまりであり、同じく重合収率 71.5% のそれは非常に硬く密な円柱状物であった。したがって、後者の場合に比較的粘度の高い不飽和ポリエステル樹脂が、完全に円柱状体の中心部まで含浸しているかどうか疑問である。表 11 より、複合材料のアイゾット衝撃値はポリオキシメチレンの重合収率が増加するにつれて増大する傾向を示した。

### 3-2-5 まとめ

以上、トリオキサンの放射線固相重合によって得られたポリオキシメチレンを強化材として用いた複合材料を作成し、その物性値を測定した。ポリオキシメチレン結晶を叩解することによって得られたポリオキシメチレン繊維と不飽和ポリエステルをマトリックス材として用いた複合材においては、これら相互の接着性が悪いため、物性値の向上は認められなかった。また、クロロプレン及びウレタン系接着剤で表面処理したポリオキシメチレン繊維と不飽和ポリエステル樹脂との複合材、およびマトリックス材としてウレタン系樹脂を使用した複合材料では、それらの物性値の向上が認められた。なお、後者の複合材に関して若干のパラメータを変えて実験を行なった。

一方、ポリオキシメチレン大結晶にマトリックス樹脂を含浸して得られた複合材料の物性値は顕著に向上し、本系の場合には実用に供しうるような物性値を示すことが判った。

### 参 考 文 献

- (1) 例えば、M. Sakamoto et al., J. Macromol. Sci. (Chem.), vol. 1 (4), 639 (1966).
- (2) A. I. Slutsker et al., Soviet Physics-Solid State, vol. 6 (2), 362 (1964).
- (3) 例えば、森 敬明ら, プラスチックス. vol. 25 (9), 44 (1974).
- (4) 例えば、島 珪次, プラスチックス. vol. 26 (7), 13 (1975).

表1 放射線固相重合ポリオキシメチレンの強度

ポリオキシメチレン繊維の形状, 性質	引張強度 <sup>*1</sup> (kg/cm <sup>2</sup> )	ヤング率 <sup>*2</sup> (dyne/cm <sup>2</sup> )	(引張強度) (ヤング率)
針状結晶 (長さ 5~6mm)	2100	実数部分	約 1×10 <sup>-2</sup>
大結晶より切り出した試料(1)	1470	2.08×10 <sup>11</sup>	
" " (2)	831	虚数部分 2.66×10 <sup>9</sup>	
針状結晶 <sup>*3</sup> (直径 2.4μ)	35000		
" ( " 2.8μ)	20000		
" ( " 12.0μ)	3600		

\*1 引張り速度 33.3mm/min, 室温測定

\*2 振動リード法にて測定した。(測定温度 20 ~ 100℃)

\*3 A. I. Slutsker らの測定値

(A. Slutsker, et al. Soviet Phys. Solid State, 6 (No. 2), 362, (1962))

表2 固相重合ポリオキシメチレン繊維とガラス繊維の比較

項目	ポリオキシメチレン繊維	ガラス繊維 (E ガラス)
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	1.40~1.45	2.55
直径		9~13μ
引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	3600~35000 <sup>*1</sup>	20000~35000
比強度 (×10 <sup>6</sup> cm) <sup>*2</sup>	2.5~24	8~14

\*1 表1の結果

\*2 比強度 =  $\frac{\text{強度}}{\text{密度}}$



表3 不飽和ポリエステル系複合材料(キャスト法)の物性値

強化材			強化材充填方法	マトリックス樹脂	アイゾット値 (kg-cm/cm <sup>2</sup> )	引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )
材質	長さ	充填率				
-	-	-	-	リゴラック 2025C	7.8 13.0 8.2 10.4	468 531 511 491
				平均値	9.9	500
ポリオキシメ チレン繊維 (POM-A)		4.49wt%	ワタ状繊維；減圧にて樹脂を含浸させた。	リゴラック 2025C	6.3 6.4 6.3 6.4	236 212 242 271
				平均値	6.4	240
ポリオキシメ チレン繊維 (POM-B)			比較的長い繊維の方向を揃えた；減圧にて含浸。	リゴラック 2025C	15.7 32.2 14.4 19.7	377 410 377 456
				平均値	20.5	405
ポリオキシメ チレン繊維 (POM-C)	~10cm		径 1mm角の繊維を格子状に組む。	リゴラック 2025C	15.2 9.9 14.0 9.7	
				平均値	12.2	
ガラス繊維	~1.5cm	3.75wt%	ガラス繊維の方向はランダム；減圧にて含浸	リゴラック 2025C	13.6 10.6 9.6 10.5	542 492 517 491
				平均値	11.1	511
ガラス繊維	~15.0cm	8.16wt%	ガラス繊維の方向を揃えた；減圧にて含浸。	リゴラック 2025C	26.5 26.8 24.2 24.6	655 720 867 849
				平均値	25.5	773

## マトリックス樹脂の重合方法

触媒；メチルエチルケトンパーオキサイド

促進剤；ナフテン酸コバルト

重合；25℃, 12時間, 60℃にて12時間キュア

表4 不飽和ポリエステル系複合材料(B.M.C.法)の物性値

強化材		アイゾット値	曲げ強さ	曲げ弾性率
材質	性質並びに充填率	(kg-cm/cm <sup>2</sup> )	(kg/cm <sup>2</sup> )	(kg/cm <sup>2</sup> )
—	*	151	471	80800
		153	262	42100
		153	369	59800
		152	341	53300
	平均値	152	361	59000
ポリオキシメチレン繊維 (POM-A)	放射線重合大結晶ポリオキシメチレンをワタ状にほぐしたもの; 充填率15wt%	242	476	98700
		240	461	96400
		277	445	90200
		279	427	98600
	平均値	260	452	96000
ポリオキシメチレン繊維 (POM-C)	放射線重合大結晶ポリオキシメチレンを軸方向に長さ15mm, 約1mm角柱状に切りだしたもの; 充填率15wt%	547	388	95400
		678	462	104000
		840	349	93000
		918	455	104000
	平均値	746	414	99100
ポリオキシメチレン繊維 (針状結晶)	針状ポリオキシメチレン結晶; 充填率15wt%	243	243	87000
		313	257	89200
		307	201	83600
		275	255	90800
	平均値	285	239	87700
ガラス繊維	1/4インチチョップドストランドを混練; 充填率15wt%	427	1420	108000
		421	1340	105000
		405	1190	113000
		392	1240	102000
	平均値	411	1300	107000

## 組成及び組成比

強化材; ポリオキシメチレン繊維及びガラス繊維

マトリックス樹脂; ポリマール(不飽和ポリエステル)

触媒; パーブチルZ

離型剤; ステアリン酸亜鉛

その他; 炭酸カルシウム

成形条件; 温度, 130℃; 時間, 5min; 圧力, 1500kg/cm<sup>2</sup>

\* ブランク(マトリックスのみ)

表 5 接着剤処理を行なった不飽和ポリエステル系複合材料 (B.M.C.法) の物性値 (I)

接着剤処理組成		混練組成 (wt%)				成形条件			Izod 衝撃強度 (kg-cm/cm <sup>2</sup> )	備考		
ポリオキシン メチレン (POM-B)(g)	ポリウレタン系接着剤 *1 (g)	酢酸エチル (mL)	ポリオキシン メチレン*2 (POM-B)	不飽和ポリ エステルプレ ポリマー*3	ベンゾイル パーオキシ ド	炭酸カルシ ウム	ステアリン 酸亜鉛	温度 (°C)			時間 (min)	圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )
160	40(8)	400	26.6	57.6	1.33	11.1	3.33	120	20	250	233	
"	"	"	"	"	"	"	"	"	10	"	187	
"	"	"	"	"	"	"	"	"	30	"	25.1	
"	"	"	"	"	"	"	"	110	20	"	18.3	
"	"	"	"	"	"	"	"	130	"	"	24.2	
"	"	"	400	46.9	1.08	8.98	2.96	120	"	"	35.2	
"	"	"	120	68.8	1.58	13.2	4.35	"	"	"	16.9	
160	100(20)	400	26.5	57.6	1.33	11.1	3.33	"	"	"	27.0	比較例
160	160(32)	400	"	"	"	"	"	"	"	"	21.5	"

\*1 表中( ) 値は不揮発成分

\*2 ポリウレタン系接着剤処理したポリオキシンメチレン

\*3 リゴラック 1057

表 6 接着剤処理を行なった不飽和ポリエステル系複合材料 (B.M.C. 法) の物性値 (II)

接着剤処理組成			混練組成 (wt%)				成形条件			Izod 衝撃強度	備考	
ポリオキシメチレン (POM-B)(g)	クロロプロレン系接着剤 <sup>*1</sup> (g)	塩化メチレン (mL)	ポリオキシメチレン (POM-B) <sup>*2</sup>	不飽和ポリエステル <sup>*3</sup>	ベンゾイルパーオキシド	炭酸カルシウム	ステアリン酸亜鉛	温度 (°C)	時間 (min)	圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )	(kg-cm/cm <sup>2</sup> )	
160	40 <sup>(2)</sup>	400	26.5	57.5	1.32	11.0	3.63	120	20	250	25.4	
"	"	"	"	"	"	"	"	"	10	"	19.8	
"	"	"	"	"	"	"	"	"	30	"	27.5	
"	"	"	"	"	"	"	"	110	20	"	20.2	
"	"	"	"	"	"	"	"	130	"	"	28.3	
"	"	"	40.0	46.9	1.08	8.98	2.96	120	"	"	38.1	
"	"	"	12.0	68.8	1.58	13.2	4.35	"	"	"	18.0	
160	100 <sup>(3)</sup>	400	26.5	57.5	1.32	11.0	3.63	"	"	"	30.3	
160	160 <sup>(3)</sup>	400	"	"	"	"	"	"	"	"	28.2	
-	-	-	26.5	57.5	1.32	11.0	3.63	120	20	250	3.7	比較例
-	-	-	40.0	46.9	1.08	8.98	2.96	"	"	"	5.2	"

\*1 クロロプロレン系接着剤：セメダイン(株) No.575, 表中( )は不揮発成分

\*2 接着剤処理ポリオキシメチレン

\*3 リゴラック1057

表7 ウレタン系複合材料の成形条件の検討

## (I) ウレタンエラストマー(マトリックス樹脂)のみ

組成及び組成比

マトリックス樹脂; タケネート, L-2710 90wt%  
樹脂硬化剤; イハラキュアミンM#103 10wt%

	成形温度及び時間	
	120℃, 10min	130℃, 30min
アイゾット値 (kg-cm/cm <sup>2</sup> )	241	245
	264	271
	268	273
	209	224
平均値	246	253

成形圧力 300kg/cm<sup>2</sup>

## (II) ウレタン系複合材料

組成及び組成比

強化材; ポリオキシメチレン繊維(POM-B) 25wt%  
マトリックス樹脂; タケネート, L-2710 67wt%  
樹脂硬化剤; イハラキュアミンM#103 8wt%

	成形温度及び時間		
	110℃, 10min	110℃, 20min	110℃, 30min
アイゾット値 (kg-cm/cm <sup>2</sup> )	315	438	429
	394	474	504
	538	401	450
	475	475	390
平均値	430	447	443

成形圧力 300kg/cm<sup>2</sup>

	成形温度及び時間			
	120℃, 10min	120℃, 20min	120℃, 30min	120℃, 210min
アイゾット値 (kg-cm/cm <sup>2</sup> )	631	416	367	437
	602	529	361	443
	499	491	326	397
	537	548	595	420
平均値	567	496	413	424

	成形温度及び時間			
	130℃, 10min	130℃, 20min	140℃, 10min	140℃, 20min
アイゾット値 (kg-cm/cm <sup>2</sup> )	463	489	425	263
	450	555	471	512
	421	426	401	427
	473	386	518	416
平均値	452	464	454	405

成形圧力 300kg/cm<sup>2</sup>

表8 強化材の相違によるウレタン系複合材強度の比較

## 組成及び組成比

強化材	ポリオキシメチレン繊維 (POM-B) 及びガラス繊維	11.7 wt %
マトリックス樹脂	タケネート, L-2710	75.7 wt %
樹脂硬化剤	イハラキュアミンM#103	12.6 wt %

強化材	成形条件		アイゾット衝撃値 (kg-cm/cm <sup>2</sup> )	引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	引張破断強度* (kg-cm/cm <sup>2</sup> )	
	長さ	直径				
ポリオキシメチレン繊維	~10cm	0.5mm以下	120℃, 60min	53.6	69.5	68.2
	1~1.5cm	"	" "	57.0	86.0	222.0
ガラス繊維	~5cm	~10μ	120℃, 30min	51.0	61.0	97.7
	~1cm	"	120℃, 60min	48.3	116.0	56.8

成形圧力 300kg/cm<sup>2</sup>

\*テストピースが破断するまでに要したエネルギー, (応力×伸び/断面積)

注1. 表中の各測定値は6個の測定値の平均値である。

注2. 樹脂のみのアイゾット値は, 表7に示されている。

表9 ポリオキシメチレン繊維長の影響 (ウレタン系複合材)

## 組成及び組成比

強化材	ポリオキシメチレン繊維 (POM-B)	10 wt %
マトリックス樹脂	タケネート, L-2710	81 wt %
樹脂硬化剤	イハラキュアミンM#103	9 wt %

ポリオキシメチレン繊維		成形条件 (温度, 時間)	アイゾット値 (kg-cm/cm <sup>2</sup> )	引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	伸び (cm)	引張破断強度 (kg-cm/cm <sup>2</sup> )
長さ	直径					
0.1~0.05 cm	-	120℃, 60min	41.2	-	-	-
0.25 cm	0.5mm 以下	" "	45.3	-	-	-
0.5 cm	"	" "	53.5	74.0	~30	~1900
1~1.5 cm	"	" "	57.0	86.0	3.2	222
10 cm	"	" "	53.6	69.5	1.7	88.2

成形圧力 300kg/cm<sup>2</sup>

表 10 マトリックス樹脂含浸ポリオキシメチレン大結晶複合材のアイゾット値

マトリックス樹脂	マトリックス樹脂のみの アイゾット値	ポリオキシメチレン複合材 のアイゾット値
リゴラック 1057*	3.7 kg-cm/cm <sup>2</sup>	47.5 kg-cm/cm <sup>2</sup>
アクリル酸メチル	9.9 "	55.2 "
スチレン	7.1 "	42.5 "
メタクリル酸メチル	6.8 "	51.3 "
グリシジルメタクリレート	-	42.3 "

\* 不飽和ポリエステル樹脂（昭和高分子KK製）

ポリオキシメチレンの重合収率；50%

マトリックス樹脂の含浸率；90%以上（ポリマーの重量に対し）

表 11 ポリオキシメチレンの収率とポリオキシメチレン大結晶複合材のアイゾット値

トリオキサン重合時間 (hr)	ポリオキシメチレン		不飽和ポリエステル含量* (g)	ポリオキシメチレン複合材 のアイゾット値 (kg-cm/cm <sup>2</sup> )
	収率(%)	収量(g)		
2	22	32.6	82.7	37.2
20	50	74.0	53.0	47.5
48	71.5	106.0	30.3	58.9

\* リゴラック 1057（昭和高分子KK製）

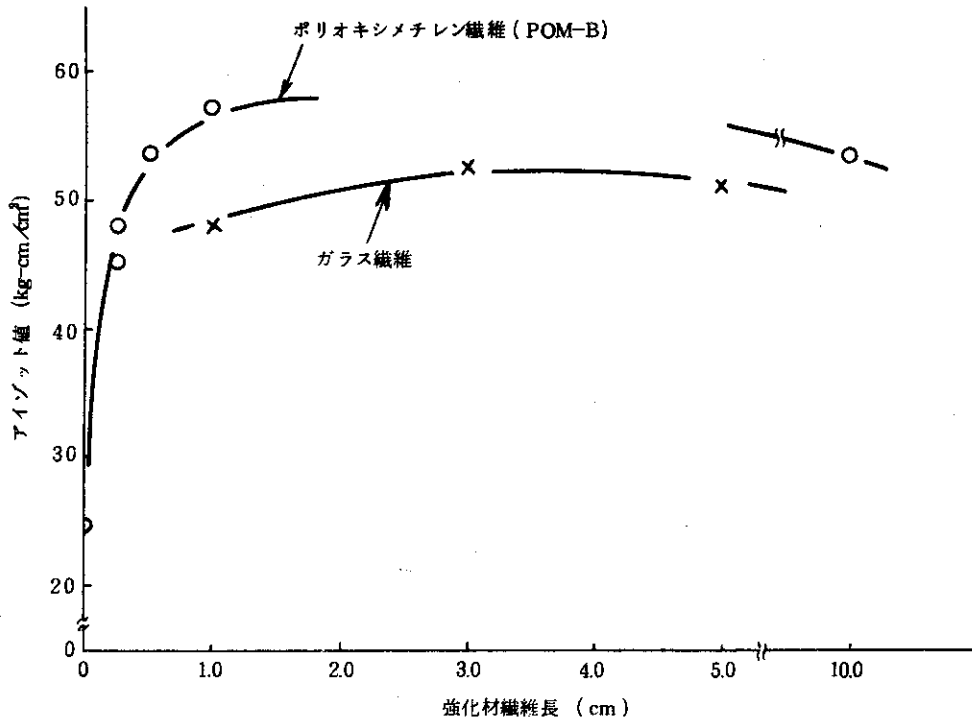


図1 ポリオキシメチレン繊維長の影響 (ウレタン系複合材)  
強化材充填率 10wt%

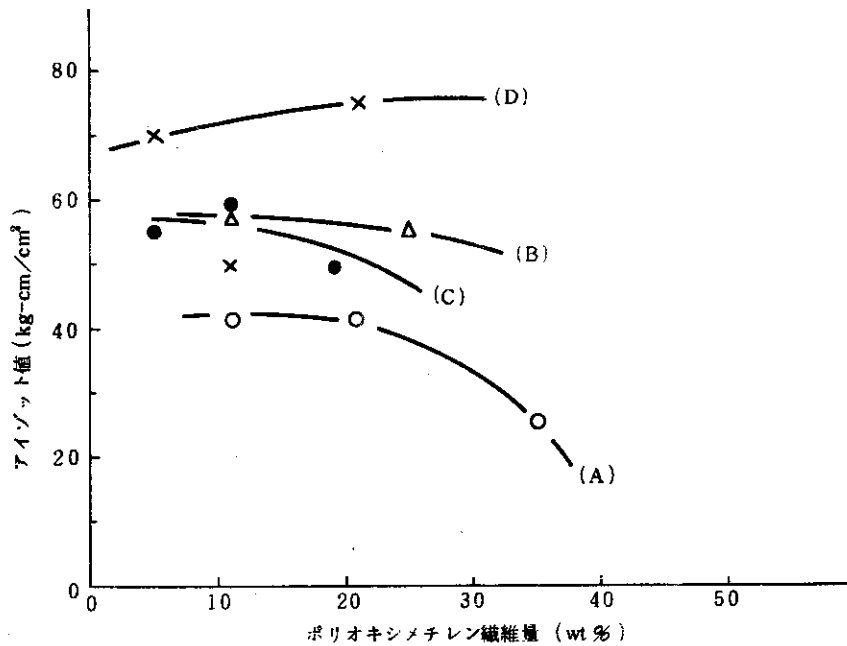


図2 ポリオキシメチレン繊維充填量の影響 (ウレタン系複合材)

組成; マトリックス樹脂; タケネート L-2710

樹脂硬化剤; イハラキュアミン M#103

強化材; (A) ポリオキシメチレン繊維 (POM-A)

(B) ポリオキシメチレン繊維 (長さ 0.5~1.0 cm; POM-B)

(C) ポリオキシメチレン繊維 (POM-B)

(D) ガラス繊維 (長さ 1cm)



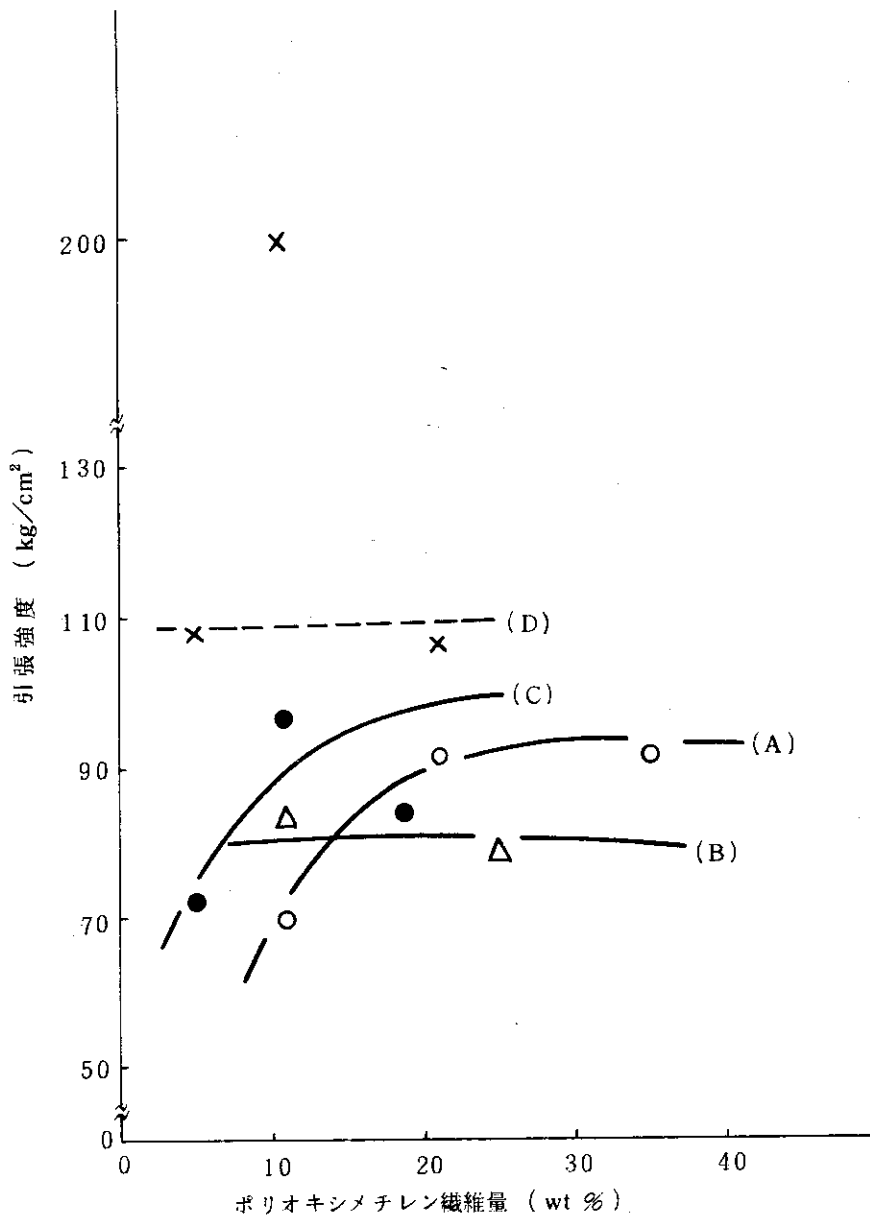


図3 ポリオキシメチレン繊維充填量の影響 (ウレタン系複合材)

組成;マトリックス樹脂;タケネート L-2710

樹脂硬化剤;イハラキュアミン M#103

強化材;(A)ポリオキシメチレン繊維 (POM-A)

(B)ポリオキシメチレン繊維 (長さ0.5~1.0cm; POM-B)

(C)ポリオキシメチレン繊維 (POM-B)

(D)ガラス繊維 (長さ1cm)

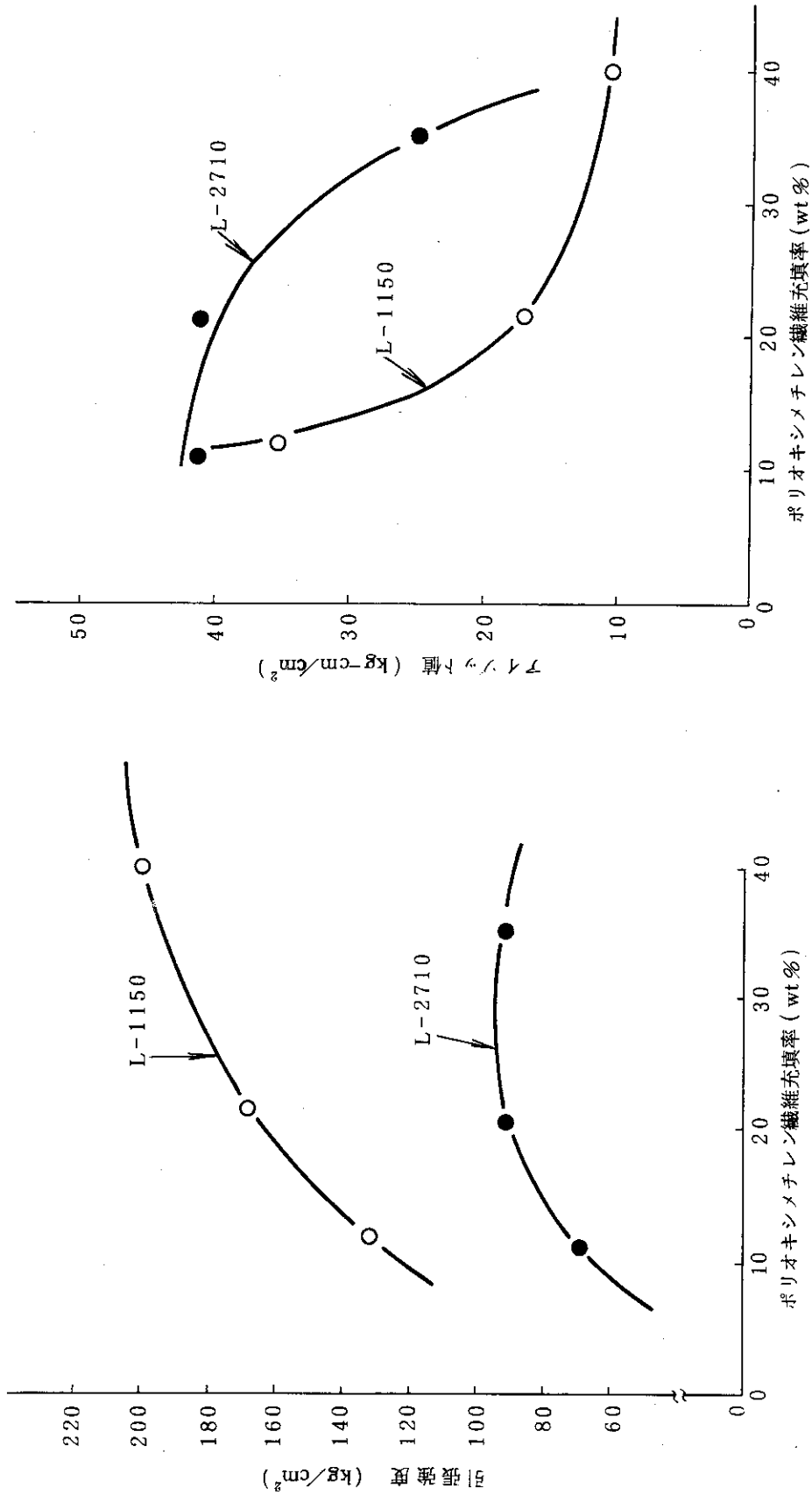


図4 2種のウレタン樹脂における複合材の物性値

組成; マトリックス樹脂; タケネート L-2710 及び タケネート L-1150  
 樹脂硬化剤; イハラキュアミン  
 強化材; ポリオキシメチレン繊維 (POM-A)