引抜法と押出法を用いた連続炭素繊維強化ポリプロピレンの開発と評価

| 日天生産丄(院) | ○倉橋 止倍 | 日天生産上 | 邉 러一 |
|----------|--------|-------|-------|
| 日大生産工 | 平山 紀夫 | 日大生産工 | 平林 明子 |

1. 緒言

現在,自動車分野で燃費を向上させるため, 構造体の重量低減が課題となっている.そこ で,金属の代替材料の一つとして繊維強化プ ラスチックが検討されている.その中でも繊 維強化熱可塑性プラスチックは簡単に再利用, 再成形ができるため,研究開発が盛んにおこ なわれている.熱可塑性樹脂であるポリプロ ピレン(PP)は,安価であり,押出成形や射出 成形により簡単に成形ができるため,非常に 多くの分野で使用されている.しかしながら, PP の機械的特性は短繊維による補強をして も構造部材には不十分である.

本研究では、母材に PP、強化材に連続炭素 繊維を用いた炭素繊維強化熱可塑性プラスチ ック(Carbon Fiber Reinforced ThermoPlastics, CFRTP)を引抜法と押出法を組み合わせて成 形する技術を開発した. PPペレットは押出機 中で溶融し、クロスヘッドダイで炭素繊維に 含浸させた. 含浸後に引取機で引き取られた CFRTP は、中間基材として積層して使用する ことができる.しかし、PP は非極性物質であ り, 溶融された PP の粘度が一般的な熱硬化 性樹脂と比較して高いため, 接着性が悪い. したがって、母材の PP は無水マレイン酸に より変性したものを用い, 強化材の炭素繊維 は、開繊された炭素繊維を選定した. 厚み方 向の繊維本数が少なくなることで繊維束中へ の樹脂の含浸が短時間で均一におこなえるよ うになる¹⁾. また, 炭素繊維と **PP** の界面特性 を向上させるために、炭素繊維表面にオゾン 酸化処理を施した.

2. CFRTP 中間基材の製作

2.1 供試材料

母材には,熱可塑性樹脂の一つである無水 マレイン酸変性 PP ペレット(Modic P908:三 菱化学(株))を使用した.

本研究で使用した4種類の強化材を表1に 示す.いずれも幅は10mmの一方向炭素繊維 を使用した.24Kは1束に24,000本の炭素繊 維が含まれており、広く用いられているもの である.12Kは1束に12,000本の炭素繊維が 含まれており、開繊が施されているため、本 数が半分でも幅が10mmとなっている.

| | 処理なし | オゾン酸化処理 |
|------------|-------|---------|
| T700SC-24K | タイプ 1 | タイプう |
| 東レ(株) | | /// 2 |
| T700SC-12K | カノークコ | カノーク |
| 丸八(株) | 71/3 | グイノ4 |

Table 1 4 kinds of CFRTP

2.2 オゾン酸化処理²⁾

オゾン酸化処理装置の概略図を図1に示す. オゾン酸化処理は炭素繊維を設置したデシケ ータ内を攪拌しながら,オゾン-酸素混合ガス を通気した.オゾンは酸素ガスを原料として 無声放電式オゾン発生器により,流量20 L/h, 濃度60 mg/Lで6時間供給した.その後,供給 を止め,デシケータ内の残存ガスでオゾン酸 化処理を18時間継続した.

小熊ら²⁾の報告によると、オゾン酸化処理 後の炭素繊維をX線光電子分光分析により観 察した結果、炭素繊維表面に親水性を有する 酸素含有官能基が増加し、接着性が向上した とある.

Development of Continuous Carbon Fibers Reinforced Polypropylene by Pultrusion Combined with Extrusion Seigo KURAHASHI, Goichi BEN, Norio HIRAYAMA and Akiko HIRABAYASHI

2.3 引抜成形法^{3),4)}

引抜成形機の概略図を図 2. ヒーターの位 置を図3,成形条件を表2に示す.PPは室温下 ではペレット状態であるため、PP ペレットを 溶融してクロスヘッドダイへと注入するため に押出法を使用する. PP ペレットは押出機で 加熱溶融され、スクリューによりクロスヘッ ドダイへと送られる. 強化材は引取機によっ てクロスヘッドダイ(出口幅:10 mm,出口厚 さ:0.25 mm)へと引き込まれ、そこで溶融樹脂 を含浸させる.引抜かれた複合材料は硬化さ せるためにクロスヘッドダイと引取機の間で 空冷した. それを任意の長さで切断した.

2.4 成形結果

CFRTP の中間基材の寸法は幅 10 mm, 厚さ 0.35 mm となった. 得られた 4 種類の一方向 CFRTP の成形品は表面上の観察からでは大 きな違いはない. 炭素繊維および PP の界面 を評価するために走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)で観察した結果を 図4に示す.一般的な炭素繊維のタイプ1、タ イプ2と比較してタイプ3、タイプ4は開繊を していることにより,若干だが樹脂が多く付 着している. 無処理のタイプ1, タイプ3と比 較してタイプ 2, タイプ 4 はオゾン酸化処理 により炭素繊維と PP の接着性は改善された. 特にタイプ4の場合、炭素繊維の周りに PP が 多く付着していた.



Fig.2 Schematic view of pultrusion method

| Table 2 Fabrication condition | | | | | | | |
|-------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | D/H | C6 | C5 | C4 | C3 | C2 | C1 |
| Temperature [°C] | 230 | 230 | 210 | 190 | 170 | 150 | 130 |
| Coil feeder speed [rpm] | | | | 10 | | | |
| Screw speed [rpm] | | | | 100 | | | |
| Pulling speed [mm/min] | | | | 180 | | | |

3. 二次成形

CFRTP の中間基材は, 長さ 120 mm にカッ トし, タイプ 1 とタイプ 2 は 23 本, タイプ 3 とタイプ 4 は 46 本を同じ向きで並べて繊維体 積含有率(Fiber volume fraction, Vf)が 30 %に なるように積層し(図 5), ホットプレスにより 二次成形をおこなった. 成形条件は, 温度 170 ℃, 圧力 5 MPa, 保持時間 5 分でおこなっ た. 成形品は幅 70 mm, 長さ 120 mm, 厚さ 1 mm の試験板となった.

Vf の測定は式(1)より算出した. 試験片密 度(ρ c)は電子天秤を使用して, アルキメデス 法にて測定し, 繊維質量含有率(Wf)は, 燃焼 法による燃焼前後の質量変化から測定した. 繊維の密度(ρ f)はカタログ値を用いた.

$$Vf = \frac{Wf}{\rho f} \rho c \tag{1}$$

繊維の違いにより Vf が異なっているのは, 二次成形をする際に倍の量を使用するため, 樹脂の流出にともない繊維が流れる量も増え てしまっていることが原因になっている.

4. 引張試験

ホットプレス後の成形品を幅 15 mm, 長さ 100 mm, 厚さ 1 mm になるようにカットし, 厚さ 1.5 mm のガラス/エポキシタブを試験片 の両端部に接着し, 標点間距離を 60 mm とし た.(図 6)

試験速度は 1 mm/min とした. 試験結果の 代表値を図7, 図8, 全試験(4本)の平均値の引 張強度とヤング率の比較を図 9 に示す. タイ プ 2 の引張強度の平均値 767 MPa(変動係数 0.04)はタイプ 1 の 712 MPa(変動係数 0.05)に 対して 9%向上した. タイプ 4 の引張強度の平 均値 614 MPa(変動係数 0.12)はタイプ 3 の 520 MPa(変動係数 0.14)に対して 18 %向上した.

どちらの繊維の場合でもオゾン酸化処理を することで最大引張強さが向上することがわ かった.これは、オゾン酸化処理により炭素 繊維表面の親水性を有する酸素含有官能基が 増加し、PP との接着性が改善されているから であると考えられる.



5. 結言

CFRTP の中間基材は, 簡便な装置で引抜成 形により製作した.また, 炭素繊維にオゾン 酸化処理を施すことで, PP との界面の接着性 が向上し, 引張強度が増加した.

- (1) 炭素繊維とPPを用いた中間基材を引抜法 と押出法を組み合わせることで簡便で連 続的に成形できるシステムを考案した.
- (2) SEM 観察写真の結果からオゾン酸化処理 により、炭素繊維とPPの接着性は改善さ れ、タイプ2およびタイプ4の引張強度は タイプ1よりも9%、タイプ3よりも18% 向上した.







Fig. 8 Stress-strain curves of type 3 and type 4

「参考文献」

- 川邊和正,強化繊維束の開繊技術と新しい複合材料,繊維機械学会誌, Vol.55, No.11, (2002), P416-P422.
- 小熊広之,熊谷知哉,佐野勝,他,オゾン 酸化処理による連続炭素繊維強化熱可塑 性樹脂複合材料の力学特性向上,成形加 工,27(3),(2015),102-108.
- 3) Y. KAWAZOE, G. BEN, A. HIRABAYASHI and K. SAKATA. 2012. "Development of FRTP Sheet Using Biodegradable Resin and Plain-Woven Fabric of Kenaf or Linen by Pultrusion Method," Proceedings of the 7th International Workshop on Green Composites, August 28-30, 2012.
- G. BEN, A. HIRABAYASHI and Y. KAWAZOE. 2013. "Evaluation of quasi-isotropic plate and cylindrical shell fabricated with green composite sheets," *Journal of Advanced Composite Materials*, 2013, 22(6): 377-387.



Fig. 9 Tensile strength and Young's modulus

| | sinpare of the t | mane results | | |
|----------------------------|------------------|--------------|--------|--------|
| | Type 1 | Type 2 | Type 3 | Type 4 |
| Tensile strength [MPa] | 702 | 767 | 520 | 614 |
| (Coefficient of variation) | (0.05) | (0.04) | (0.14) | (0.12) |
| Young's modulus [GPa] | 65 | 67 | 50 | 53 |
| (Coefficient of variation) | (0.06) | (0.06) | (0.07) | (0.11) |
| Strain [%] | 1.04 | 1.08 | 1.05 | 1.12 |
| (Coefficient of variation) | (0.05) | (0.04) | (0.08) | (0.03) |

| Table 5 Compare of the tensile result | Table 3 | Compare | of the | tensile | results |
|---------------------------------------|---------|---------|--------|---------|---------|
|---------------------------------------|---------|---------|--------|---------|---------|