廃棄された CFRP からリサイクルする再生炭素繊維の抽出条件 —射出成形品に利用するための最適抽出温度条件—[†]

大窪 和也* 藤井 透* 永田 章太**

Extracting Condition of Carbon Fibers Recycled from Waste CFRP - Appropriate Temperature Condition in Extraction for Injection Molded Polypropylene Composite -

by

Kazuya OKUBO*, Toru FUJII* and Shota NAGATA**

The purpose of this study is to investigate the proper temperature condition in extracting carbon fibers as the reinforcement of composite molded by injection method. Recycled carbon fibers were extracted from the wasted CFRP (Carbon Fiber Reinforced Plastic) by pyrolyzing the epoxy matrix of CFRP under air atmosphere under temperature condition at 400, 600 and 800°C in this study. Recycled carbon fiber/polypropylene (RCF/PP) pellets were prepared using twin screw extruder to mold the RCF/PP specimens with dumbbell shape by injection machine. The mechanical properties of RCF/PP specimen were determined by tensile tests, and the fiber length and fiber orientation in RCF/PP specimen were measured, while the fracture toughness of RCF/PP specimen was also investigated. The tensile strength of recycled carbon fiber was decreased with rising pyrolysis temperature from 400 to 800°C. However, superior mechanical properties of tensile strength of RCF/PP specimen (with 30wt% of reinforcement) were obtained when the extracting temperature was 600°C. Almost fibers in RCF/PP specimens were aligned in the mold filling direction and the largest fracture toughness of RCF/PP the specimen was also obtained, in this study, when the extracting temperature was 600°C. The temperature condition at about 600°C should be selected in extracting carbon fibers as the reinforcement of RCF/PP composite molded by injection method, for current material system.

Key words:

CFRP, Recycled Carbon Fiber, Temperature condition in extraction, Pyrolysis, Injection molding, Mechanical properties, Tensile strength, Fiber length and orientation.

1 緒 言

炭素繊維強化プラスチック (Carbon Fiber Reinforced Plastic : CFRP) は幅広い分野で活用されるようになり、その結果、使用のための期限切れプリプレグや、製造時の端材、歩留まり外の製品などが廃棄される機会も増加する事が考えられる¹⁾。代表的な例の一つが航空機産業であり、ボーイング 787 やエアバス A350 の機体重量の半分以上に CFRP などの複合材料が用いられているが²⁾、その製造過程での歩留まり率は 50%程度と言われており³⁾、CFRP の大量使用に伴う廃棄物の問題が懸念される⁴⁾。長年にわたり、複合材料廃棄物の多くは埋め立てによって処分されているが^{5), 6)}、環境保護の観点から複合材料の埋め立てが徐々に制限されてきている。

廃棄 CFRP から再生炭素繊維 (以下、Recycled Carbon Fiber: RCF と呼ぶ) を抽出する方法は様々あるが^{7) ~ 10)}、空気雰囲気下で母材を熱分解させる事で炭素繊維を抽出する熱分解処理法がエネルギー、コスト、規模などの面で優れている¹¹⁾。RCF の用途としてはポリプロピレン

(PP) のような熱可塑性樹脂を母材とした射出成形品への利用が適切である。この場合、RCF を用いた射出成形品の機械的特性に及ぼす繊維抽出時の温度条件の影響を調べておく必要がある。しかし、射出成形品の強化材として用いる場合の RCF を抽出するのに適切な条件について論じた報告は少ない。

そこで本研究では、射出成形品の強化材として用いる場合の RCF を抽出するのに適切な温度条件を調べる事を目的とした。実験ではまず始めに、熱分解温度が異なる条件下にて CFRP より RCF を抽出しその強度の違いを調べた。次に、RCF と PP とを二軸押出機を用いて混練および造粒し、造粒された RCF/PP ペレットを射出成形する事で、RCF/PP 射出成形試験片を成形した。引張試験によって RCF/PP 試験片の機械的特性を調べた。RCF/PP 試験片内の残存繊維長や繊維配向角、RCF/PP 試験片の破壊じん性値の違いを調べた。

2 材料および試験片

[†] 原稿受理 平成28年1月9日 Received Jan, 9, 2016 ©2016 The Society of Materials Science, Japan

* 正 会 員 同志社大学理工学部 〒610-0321京田辺市多々羅都谷
Doshisha University, Tatara-miyakodani, Tataramiyakodani, Kyotanabe, 610-0321.

** 同志社大学大学院(研究当時) 〒610-0321京田辺市多々羅都谷,
Former graduate student of Doshisha University, Tataramiyakodani, Kyotanabe, 610-0321

2・1 RCF（再生炭素繊維：Recycled carbon fiber）

本研究では、PAN 系炭素繊維／エポキシ樹脂から成るプリプレグ（T800SC/3900-2B，東レ(株)）を用いて成形された CFRP 積層板の廃材（いわゆる端材）を、RCF の抽出のための素材に用いた（Fig.1(a)）。CFRP 積層板に用いられた炭素繊維の引張強度，引張弾性率，密度のメーカー公称値はそれぞれ 5.88GPa，294GPa，1.8g/cm³ であり，CFRP 廃材の炭素繊維含有率は約 63wt%であった。

この CFRP 廃材を長さ 120 mm，幅 15 mm，厚さ 15 mm 程度のサイズに切断し，空気雰囲気下の卓上マッフル炉（KDF-S70，(株)デンケン）内でエポキシ樹脂を熱分解する事によって，その残留物である RCF を抽出した．抽出された RCF の状態を Fig.1 (b)-(d) に示す．このとき，熱分解時間を 180 min，熱分解温度を 400，600，および 800℃のいずれかとした．

Fig.1 Material of CFRP for extraction of fibers (a) and extracted RCFs (b)-(d).

2・2 RCF/PP ペレットの造粒および試験片の成形

RCF/PP ペレットの造粒手法の模式図を Fig.2 に，造粒条件を Table 1 に示す．一般に，抽出した RCF の繊維長は一定ではなく，繊維抽出時にサイジング剤が消失する．そのため，RCF を工業生産されたチョップド繊維のように二軸混練押出機へ定量的に供給する事は難しく，造粒時の繊維含有率の制御が困難である．そこで本実験では，著者らが以前，竹繊維含有ペレットの製造時に提案した予ロール状のストラップを用いる方式^{12), 13)}を利用して RCF を二軸混練押出機へ供給した．RCF を包む素材にはポリプロピレン製の不織布（6640-1A，シンワ(株)）を用いた．二軸混練押出機（ZSK 18，Coperion Corporation）のメインフィーダーには，ドライブレンドされた PP ペレット（プライムポリプロ J708UG，(株)プライムポリマー）およびマレイン酸変性 PP ペレット（以下 MAPP，ユーメックス 1001，三洋化成工業(株)）を供給した．サイドフィーダーに作製したストラップを所定の時間毎に供給した．押出されたストラップは水冷後にペレタイズされ，60℃の電気炉内で 24 時間乾燥させた．RCF の PP ペレット中での重量含有率を 1，10，20，および 30wt%（体積含

有率はそれぞれ約 0.5，5.3，11.2，および 17.8%）とし，MAPP の重量含有率は未変性 PP に対して 5wt%とした．

射出成形条件を Table 2 に示す．射出成形機（PLASTER ET40V，東洋機械金属(株)）を用いて，造粒した RCF/PP ペレットを JIS K7139：2009 に規定される多目的試験片（タイプ 1A）形状に成形した．

Fig. 2 Fabrication method of RCF/PP pellets.

Table 1 Extruding conditions of twin screw extruder for the RCF/PP pellets.

Barrel temperature [°C]	180(entrance) to 200(exit)
Screw rotation speed [rpm]	150
Rotation speed of side feeder [rpm]	150 ~400

Table 2 Injection conditions for RCF/PP specimens.

Barrel temperature [°C]	190(entrance) to 200(exit)
Tool temperature [°C]	
Screw rotation speed [rpm]	150
Injection speed [mm/s]	50
Back pressure [MPa]	2.7
Holding pressure [MPa]	25
Cooling time[s]	12

3 実験方法

3・1 RCF（再生炭素繊維）の単繊維引張試験

RCF の単繊維引張試験を，小型卓上試験機（EZ TEST EZ-S 20N，(株)島津製作所）を用いて行った．接着剤を用いて RCF の単繊維を仮の台紙となるペーパーシートに接着し，試験機のチャック部に固定した後，その標点間部分のペーパーシートを切断した（図示略）．標点間距離を 10mm，試験速度を 1mm/min とし，各試験条件における試験数を 20 以上とした．

3・2 RCF/PP 射出成形試験片の引張試験

RCF/PP 試験片の引張試験を，精密万能試験機（AG-1 100kN，(株)島津製作所）を用いて行った．試験速度を 1mm/min とし，各試験条件における試験数を 5 とした．

3・3 RCF/PP 射出成形試験片の残存繊維長の測定

RCF/PP 試験片から切り出したサンプルを 500℃の卓上マッフル炉 (KDF-S70, (株)デンケン) 中に 60 分間入れる事により PP を除去し, RCF/PP 試験片内の繊維を抽出した¹⁴⁾. なおこのサンプルの抽出の際には, 2・2 節の手法により同一の熱分解温度の条件のもとで作成した 10 本以上の試験片から無作為に 1 本の試験片を取り出し, その試験片の中央部から長手方向に見て長さ 10 mm の小片を機械加工により切り出した. なおここでは, 小片中の厚みおよび幅方向には残存繊維長の分布を一様と見なした.

抽出した繊維をビーカー内の水中に分散させ, 採取したものをスライドガラス上に載せ, プレパラートを作製した. デジタルマイクロスコプ (VHX-2000, (株)キーエンス) を用いて, 600 本以上の繊維の繊維長(L_i)を測定した. 残存繊維の平均繊維長の算出には, 繊維体積を考慮した繊維長の重量平均値(L_v)を用いた. 平均繊維長の算出式を次式に示す.

$$L_v = \frac{\sum N_i L_i^2}{\sum N_i L_i} \quad (1)$$

ここで, L_i は残存繊維長, N_i は, L_i の残存繊維長を有する繊維の本数を示す.

Fig. 3 Measuring method of fiber orientation angles in RCF/PP specimen.

3・4 RCF/PP 射出成形試験片の繊維配向角の測定

X 線 CT スキャナ (Sky Scan 1172, (株)東陽テクニカ) を用いて RCF/PP 試験片から切り出したサンプルを撮影し, 3 次元 CT 画像を得た. なおこのサンプルの抽出の際には, 3・3 節同様に無作為に試験片を抽出し, そのスキャンの範囲を, 長手, 幅, 厚みの各方向に 600 μm とした. またスキャン間隔を 2.34 μm , 画像イメージのピクセル幅を 1.07 μm , 同一繊維とみなす角度差の設定を 10°, 繊維との母材とを区別するための密度のしきい値を 1500 kg / m^3 した. 3D 繊維配向解析システム (TRI/3D-VOL-FCS, ラトックシステムエンジニアリング(株)) を用いて, 得られた CT 画像データ内の繊維の配向状態を解析した. 繊維の配向状態の解析位置は RCF/PP 試験片の表面層部分および中間層部分の 2 箇所とした (Fig.3). RCF/PP 試験片の繊維配向分布の表現には, 次式で表される配向パラメータ (f_p) を用いた.

$$f_p = 2\langle \cos^2 \alpha \rangle - 1 \quad (2)$$

$$\langle \cos^2 \alpha \rangle = \sum_j \frac{N(\alpha_j)}{N_{\text{total}}} \cos^2 \alpha_j$$

ここで, α_j は繊維配向角, $N(\alpha_j)$ はその繊維配向角を有する繊維の本数, N_{total} は測定繊維の総数, j は測定序号を示す. なお, 配向パラメータ $f_p=1.0$ とは繊維が金型内の流動方向と完全に平行に配列した場合を意味し, $f_p=0$ とは繊維がランダムに分布した場合, $f_p=-1.0$ とは繊維が金型内の流動方向と完全に垂直に配列した場合を表す.

3・5 RCF/PP 射出成形試験片の破壊じん性試験

RCF/PP 試験片を切断後, 45°のテーパダイヤモンド砥石を用いてノッチを作製し, ASTM D5045 に準拠する片側切欠曲げ (SENB) 試験片を作製した. 破壊じん性値の算出式を次式に示す. SENB 試験片の三点曲げ試験を, 精密万能試験機 (AG-1 100kN, (株)島津製作所) を用いて行った. 試験速度を 10 mm/min, 試験本数を 5 本とした.

$$K_{IC} = \frac{P_Q}{BW^{1/2}} f(x) \quad (3)$$

$$f(x) = \frac{3 \frac{S}{W} \left(\frac{\alpha_0}{W} \right)^{1/2}}{2 \left(1 + 2 \frac{\alpha_0}{W} \right) \left(1 - \frac{\alpha_0}{W} \right)^{3/2}} \left[1.99 - \frac{\alpha_0}{W} \left(1 - \frac{\alpha_0}{W} \right) \left\{ 2.15 - 3.93 \frac{\alpha_0}{W} + 2.7 \left(\frac{\alpha_0}{W} \right)^2 \right\} \right]$$

Fig. 4 SEM micrographs of recycled carbon fibers.

4. 実験結果および考察

4・1 RCF(再生炭素繊維)の引張強度に及ぼす繊維抽出時の熱分解温度の影響

走査型電子顕微鏡 (SEM, JSM-7001FD, 日本電子(株)) を用いて観察した RCF の表面状態を Fig.4 に示す. 繊維抽出時の熱分解温度を 400℃とした場合, RCF の表面上にエポキシ樹脂の残余が広範に認められ, 母材が完全に除去されていない事がわかる. 対照的に 600℃もしくは 800℃で抽出された RCF の表面上には, 残存エポキシ樹脂は観察されなかった. しかし, 繊維抽出時の熱分解温度を 800℃とした場合, 繊維径は減少し, 繊維表面上には熱分解温度を 400℃とした場合には見られなかった孔 (いわゆるピンホール) の存在が認められた. 酸素を含む空気雰囲気下では, 温度の上昇に伴って炭素繊維の酸化が促進され, 孔の発生に至る^{15), 16)}事が知られており, 800℃抽出繊維の表面上に生じた孔は酸化現象によるものであると考えられる.

ワイブル確率紙上に RCF の単繊維の強度をプロットした結果を Fig.5 に示す. また, 単繊維強度のばらつき度合いを表すワイブル係数も図中に示す. 繊維抽出時の熱分解温度を 800℃とした場合, ワイブル係数が減少した. 繊維表面上の孔の存在に起因して単繊維強度のばらつきが増加する事が Feih ら^{17), 18)}によって示されており, 本研究の結果もこれにより説明する事ができる. RCF の単繊維強度の平均値 (単純平均値) を Fig.6 に示す.

Fig. 5 Weibull distribution of tensile strengths of recycled single carbon fibers.

Fig. 6 Mean tensile strengths of recycled single carbon fibers.

単繊維強度は熱分解温度が 400℃から 800℃に増加するに伴って減少した. また, 繊維抽出時の熱分解温度を 800℃とした場合, RCF の単繊維強度は未使用繊維のそれと比較して約 37%減少する事がわかった. なお繊維強度のばらつきの標準偏差は熱分解温度の条件によらず同程度であったが, これは正規分布を仮定した標準偏差の

結果であり, 実際には前述のよう 800℃の温度条件で熱分解を行った RCF の表面には孔が存在するため, その単繊維強度の分布は最弱リンクモデルに従うと思われ, 前述の Fig.5 に示したように, 低い確率ながらも低い強度を持つ繊維が存在した.

Fig. 7 Tensile strengths of RCF/PP specimens.

Fig. 8 SEM micrographs of fracture surface of RCF/PP specimens (30wt%).

4・2 RCF (再生炭素繊維) の引張強度に及ぼす繊維抽出時の熱分解温度の影響

引張試験により得られた RCF/PP 射出成形試験片の引張強度の違いを Fig.7 に示す. 繊維含有率を 10wt%および 20wt%とした RCF/PP 試験片の引張強度は, 繊維抽出時の熱分解温度を 400℃とした場合に最も高くなる事がわかった. しかし繊維含有率を 30wt%とした場合には, RCF/PP 試験片の引張強度は, 繊維抽出時の熱分解温度を 600℃とした場合に最大値をとった.

引張試験後の RCF/PP 試験片 (30wt%) の破断面の違いを Fig.8 に示す. 繊維抽出時の熱分解温度を 400℃とした場合, RCF/PP 試験片の破面上に RCF の表面に残存したエポキシ樹脂に起因する繊維クラスタ (未解繊の繊維束) が観察された. 一般に繊維含有率の増加に伴って成形品内の繊維クラスタは増加する事が報告されており¹⁹⁾, 成形品内に繊維クラスタのような繊維の多い領域が存在する場合は成形品の強度や弾性率などの機械的特性が低下する事が実験的および解析的に示されている^{20), 21)}. 繊維

抽出時の熱分解温度を 400°C とした場合, この繊維クラスタの増加により RCF/PP 試験片 (30wt%) の引張強度が減少したと考えられる。

4・3 RCF/PP 射出成形試験片内の残存繊維長および繊維配向状態

式 (1) を用いて算出した RCF/PP 試験片内の残存繊維の平均繊維長の算出結果を Fig.9 に示す。熱分解温度を 400°C とした場合に最も長い繊維長が保持されており, 繊維含有率の増加に伴って RCF/PP 試験片内の残存繊維長は減少した。また, 熱分解温度を 600°C とする場合の繊維長は, 熱分解温度を 800°C とする場合のそれと同程度であった。この要因としては, RCF を用いた場合でも未使用繊維を用いた場合と同様に, 繊維含有率の増加に伴う粘性の増加²²⁾ による成形時の繊維折損や, 繊維含有率の増加に伴う成形時の繊維同士の干涉頻度の増加²³⁾ が考えられる。

Fig. 9 Mean fiber lengths in RCF/PP specimens.

Fig. 10 Distributions of fiber orientations in RCF/PP specimens (30wt%).

次に, RCF/PP 試験片 (30wt%) の繊維配向角の測定結果の一例を Fig.10 に, 式 (2) を用いて算出した配向パラメータの算出結果を Fig.11 に示す。射出成形品内の繊維配向について検証している報告^{24), 25)} と同様に, 表面層における繊維の多くは中心層の繊維と比較して金型内の流動方向と平行に配向する事を確認した。但し繊維抽出時の熱分解温度を 800°C とした場合は他の条件の結果と比較して繊維はランダム配向に近い状態であるのに対し, 繊維抽出時の熱分解温度を 600°C とすると, RCF は断面全域にわたって金型内流動方向, すなわち比較的, 試験片長手方向に平行に配向する事がわかった。これは, 繊維抽出時のアスペクト比が小さいと繊維配向パラメータが増加する事を示した過去の研究^{26), 27)} の傾向とも一致した。

最後に RCF/PP 試験片 (30wt%) の破壊じん性値の違いを Fig.12 に示す。繊維抽出時の熱分解温度を 600°C とした場合の RCF/PP 試験片 (30wt%) の破壊じん性値が最も大きくなった。これらの結果より, 比較的高含有率の条件で PP との射出成形品に RCF を応用する場合には, RCF の繊維抽出時に残余したエポキシ樹脂に起因する射出成形時の繊維クラスタを生じず, かつ繊維自体の強度が大きくは低下しない温度条件での抽出が適切であり, 本研究で対象とした材料の系では, その抽出温度は 600°C 程度である事がわかった。

Fig. 11 Relationship between fiber orientation parameter and pyrolysis temperature of RCF/PP specimens.

Fig. 12 Fracture toughness of RCF/PP specimens (30wt%).

5 結 言

- (1) 本研究の条件では, RCF (再生炭素繊維) の単繊維強度は, 繊維抽出時の熱分解温度が 400°C から 800°C に増加するに伴って減少し, 熱分解温度を 800°C の比較的高温にした場合, 未使用繊維のそれと比較して

約 37%減少した。

- (2) 繊維抽出時の熱分解温度を、比較的低い 400℃とすると、射出成形 RCF/PP 内には他の条件のそれと比較して長い繊維長を保持できた。
- (3) 繊維抽出時の熱分解温度を 600℃とすると、RCF は金型内流動方向、すなわち断面全域にわたって、比較的、試験片長手方向に平行に配向した。
- (4) 比較的高含有率の条件で PP との射出成形品に RCF を応用する場合には、RCF の繊維抽出時に残余したエポキシ樹脂に起因する射出成形時の繊維クラスタを生じず、かつ繊維自体の強度が大きくは低下しない温度条件での抽出が適切であり、本研究で対象とした材料の系では、その抽出温度は 600℃程度である事がわかった。

本研究は、公益財団法人福岡県リサイクル総合研究事業化センター、および、平成 25～29 年度文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成支援事業「ナノ繊維・粒子の最適制御技術を基盤とする新規複合材料機能の開発（同志社大学）」の支援を受けた。記して謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) S. Pimenta, and S. T. Pinho, "Recycling carbon fibre reinforced polymers for structural applications: Technology review and market outlook", *Waste Management*, Vol.31, No.2, pp.378–392 (2011).
- 2) T. Kaneko, "Application example to the aircraft of the carbon fiber reinforced plastic", *Journal of Society of Automotive Engineers of Japan*, Vol.68, No.11, pp.51–56 (2014).
- 3) T. Fujii, and K. Okubo, "Recycling of CFRP, now", *Function & materials*, Vol.33, No.10, pp.54–59 (2013).
- 4) V. P. McConnell, "Launching the carbon fibre recycling industry", *Reinforced Plastics*, Vol.54, No.2, pp.33–37 (2010).
- 5) K. Nomaguchi and T. Nakagaw, "FRP recycling in EU, NA and Pacific Rim Area", *Journal of Society of Automotive Engineers of Japan*, Vol.61, No.10, pp.102–108 (2007).
- 6) S. J. Pickering, "Recycling technologies for thermoset composite materials - current status", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol.37, No.8, pp.1206–1215 (2006).
- 7) J. Mizuguchi, Y. Tsukada, and H. Takahashi, "Recovery and characterization of reinforcing fibers from fiber reinforced plastics by thermal activation of oxide semiconductors", *Materials Transactions*, Vol.54, No.3, pp.384–391 (2013).
- 8) T. Ueda, Y. Shimamura, K. Tohgo, T. Fujii, I. Okajima, M. Hiramats. and T. Sako, "Tensile strength of carbon fibers reclaimed from CF/Epoxy composite using subcritical water and supercritical methanol", *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.59, No.12, pp.964–969 (2010).
- 9) T. Kimura, H. Ino, Y. Nishida, N. Aoyama, and K. Shibata, "Compression molding of CFRTP used with carbon fiber extracted from CFRP waste", *Seikei-Kakou*, Vol.22, No.3, pp.153–159 (2010).
- 10) M. Wada, M. Tanaka, K. Kawai, S. Kitaoka, H. Hira. and T. Suzuki, "Development of recycling process for CFRP using superheated steam", *Ceramics Japan*, Vol.49, No.1, pp.44–48 (2014).
- 11) K. Ushikoshi, N. Komatsu, and M. Sugino, "Recycling of CFRP by pyrolysis method", *Journal of the Society of Materials Science*, Vol.44, No.499, pp.428–431 (1995).
- 12) R. Tokoro, D. M. Vu., K. Okubo, T. Tanaka, T. Fujii and T. Fujiura, "How to improve mechanical properties of polylactic acid with bamboo fibers", *Journal of Materials Science*, Vol.43, No.2, pp.775–787 (2008).
- 13) C. Tanaka, K. Okubo and T. Fujii, "Effective degree of fibrillation of micro-fibrillated bamboo fiber processed by stone mill for improving mechanical properties of PLA composite", *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.58, No.5, pp.368–373 (2009).
- 14) T. Watanabe. and T. Fujii, "Long fiber effect on static and fatigue strengths of discontinuous fiber reinforced thermoplastics with polypropylene matrix", *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers Series A*, Vol.64, No.623, pp.1976–1983 (1998).
- 15) Y. Tong, X. Wang, H. Su and L. Xu, "Oxidation kinetics of polyacrylonitrile-based carbon fibers in air and the effect on their tensile properties", *Corrosion Science*, Vol.53, No.8, pp.2484–2488 (2011).
- 16) P. Serf. and J. L. Figueiredo, "An investigation of vapor-grown carbon fiber behavior towards air oxidation", *Carbon*, Vol.35, No.5, pp.675–683 (1997).
- 17) S. Feih, K. Manatpon, Z. Mathys, A. G. Gibson and A. P. Mouritz, A. P., "Strength degradation of glass fibers at high temperatures", *Journal of Materials Science*, Vol.44, No.2, pp.392–400 (2009).
- 18) S. Feih. and A. P. Mouritz, "Tensile properties of carbon fibres and carbon fibre-polymer composites in fire", *Composites: Part A*, Vol.43, No.5, pp.765–772 (2012).
- 19) D. E. Spahr, K. Friedrich, J. M. Schultz. and R. S. Bailey, "Microstructure and fracture behavior of short and long fibre-reinforced polypropylene composites", *Journal of Materials Science*, Vol.25, No.10, pp.4427–4439 (1990).
- 20) Y. Kataoka and M. Taya, "Analysis of mechanical behavior of a short fiber composite using micromechanics based model (effects of fiber clustering on composite stiffness and crack initiation)", *JSME International Journal Series A Solid Mechanics and Material Engineering*, Vol.43, No.1, pp.46–52 (2000).
- 21) H. Luo, G. Xiong, C. Ma, D. Li and Y. Wan, "Preparation and performance of long carbon fiber reinforced polyamide 6 composites injection-molded from core/shell structured pellets", *Materials & Design*, Vol.64, pp.294–300 (2014).
- 22) O. S. Carneiro. and J. M. Maia, "Rheological behavior of (short) carbon fiber/ thermoplastic composites. Part I: The influence of fiber type, processing conditions and level of incorporation", *Polymer Composites*, Vol.21, No.6, pp. 960–969 (2000).
- 23) T. Ogawa, M. Mima and N. Taya, "Change of fiber length in injection molding of carbon fiber reinforced nylon 66", *Seikei-Kakou*, Vol.7, No.5, pp.315–320 (1995).
- 24) J. Karger-Kocsis and K. Friedrich, "Fracture behavior of injection-molded short and long glass fiber-polyamide 6.6 composites", *Composites Science and Technology*, Vol.32, No.4, pp.293–325 (1988).
- 25) Y. Sanomura and M. Kawamura, "Fiber orientation control of short-fiber reinforced thermoplastics by ram extrusion", *Polymer Composites*, Vol.24, No.5, pp.587–596 (2003).
- 26) J. L. Thomason, "The influence of fibre properties of the performance of glass-fibre-reinforced polyamide 6, 6", *Composites science and technology*, Vol.59, No.16, pp.2315–2328 (1999).
- 27) J. L. Thomason, "Structure-property relationships in glass reinforced polyamide, part 2: The effects of average fiber diameter and diameter distribution", *Polymer Composites*, Vol.28, No.3, pp.331–343 (2007).