高流動性・高性能 CFRP の設計

松 本 浩 司^{*1}・中 川 秀 則^{*1}・川 崎 貴 弘^{*2}・
和 田 光^{*2}・西 辻 祥 太 郎^{*2}・井 上 隆^{*2}

Design of High-flow and High-performance CFRP

Matsumoto, Koji^{*1}/Nakagawa, Hidenori^{*1}/Kawasaki, Takahiro^{*2}/
Wada, Hikaru^{*2}/Nishitsuji, Shotaro^{*2}/Inoue, Takashi^{*2}

A high-flow ductile PP (MFR = 150 g/10 min@200°C) was prepared by chain scission with organic peroxide in the presence of phenol compound. The composites prepared by melt-mixing with carbon fiber showed high flexural strength, high modulus, high heat resistance and high-flow. In the composites, fairly long fibers (0.5~1 mm) were found to remain without serious damage during the mixing. It suggests that a small portion of such long fibers is very effective for the high performances.

Key words : Polypropylene/Carbon fiber/Composites/High-flow

1. はじめに

炭素繊維は高剛性、高耐熱性、高電気伝導性を持つことから様々なポリマーの補強材料として広く用いられている。

炭素繊維 (CF) をポリマーとともに熔融混練して繊維強化プラスチック (CFRP) とする場合には、混練中の CF の破断を避けることができず、CF 長の低下はコンポジットの特性の低下につながる。CF の破断は繊維-ポリマー間の相互作用や繊維間の相互作用、装置と繊維の擦れなどによって生じると考えられ、繊維の含量、マトリックスの樹脂、用いる装置や加工条件に支配される^{1)~4)}。FuらはCF長とCF含量の関係を明らかにし、それらのパラメータがコンポジットの引張特性や衝撃特性を決定付けることを報告している^{1),2)}。マトリックスポリマーの熔融粘度が低いほど混練中のCF損傷を低減できると期待される。マトリックスポリマーの低粘度化は、CFRPとしての成形性を向上できる点からも好ましい。しかし、一般に分子量低下による低粘度化と力学的性能は二律背反の関係にある。つ

まり、低分子量化にともなって引張強度や衝撃強度は低下するのが一般的である。

最近、我々の研究室ではポリプロピレン (PP) を低分子量化しても引張破断伸び (E_b) は低下せず、反対に増大することを見出した⁵⁾。例えば、MFRが約 10 g/10 min (@ 200°C) の射出成形用一般グレード PP の E_b は約 70% であるが、これを低分子量化させて MFR = 150 g/10 min にまで高流動化させると E_b は約 400% に向上する。この高流動性と高延性を兼ね備えた PP を用いれば、CF の損傷を低減できるはずであり、高強度・高耐熱性の CFRP を創製できると期待される。また CFRP としての低粘度化も同時に図れるはずであり、成形性の向上も期待できる。

本報では高流動性・高延性 PP と CF とを熔融混練し、作製したコンポジットの流動性・曲げ特性・耐熱性を評価した。また混練後の CF の損傷状況を観察し、CF 繊維長分布と材料物性との相関について考察した。

2. 実験方法

低分子量化させる原料 PP として、射出成形用一般グレード (住友化学社製、住友ノーブレン H-501; M_w = 460,000, M_n = 95,500, MFR : 3.4 g/10 min (230°C, 2.16 kgf)) を用いた。低分子量化のための有機過酸化化物としてジクミルパーオキサイド (DCP, 日油社製、パークミル D) を用いた。DCP 添加量は 0.1~0.4 phr の間で変量した。DCP による低分子量化の際にフェノール樹脂 (Ph, 荒川化学工業社製、タマノル 1010 R) 0.5 phr を共存させて、PP にグラフトさせた。低分子量化・グラフト反応は四軸押出機 (テクノベル製、KZW 15 FR-45 MG-NH-700 ;

^{*1} 帝人化成(株) プラスチックステクニカルセンター
千葉市緑区大野台 1-4-13 (〒267-0056)
Plastics Technical Center, Teijin Chemicals LTD.
1-4-13 Ohnodai, Midori-ku, Chiba 267-0056, Japan

^{*2} 山形大学大学院 理工学研究科
米沢市城南 4-3-16 (〒992-8510)
Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University
4-3-16 Johnan, Yonezawa, Yamagata 992-8510, Japan
tinoue@yz.yamagata-u.ac.jp
2010.10.17 受理

スクリー径 $D=15\text{ mm}$, $L/D=45$, L はスクリー長)を用いて 200°C , 200 rpm で実施した。

混練物における低分子量化の程度は MFR 値によって評価した。MFR 測定はメルトインデクサ F-F 01 (東洋精機製作所製)を用い、試験温度 200°C , 荷重 5 kg で ASTM D-1238 に準拠して行った。

Ph のグラフト量はアセトン抽出後の残存 Ph 量を計測して Ph グラフト量とした。具体的には、混練物を約 $10\text{ }\mu\text{m}$ 厚のプレスフィルムとして、アセトンで 90°C , 10 時間 ソックスレー抽出し、乾燥後に FT-IR 測定した。

CF としては東邦テナックス社製、HTA-C 6-UAL 1 (繊維長 3 mm , 径 $7\text{ }\mu\text{m}$)を用いた。CF とポリマーの混練は、上述の四軸押出機および二軸押出機 (日本製鋼所製, TEX 30; スクリー径 $D=30\text{ mm}$, $L/D=31.5$)を用いて、 200°C , 200 rpm の条件で実施した。四軸押出機はポリマーと CF を一緒にホッパーに投入して混練するために用いた。二軸押出機は CF のサイドフィードのために用いた。すなわち、ホッパーからポリマーを投入し $L/D=20$ のところで CF を添加して混練した。前者を一括投入法、後者をサイドフィード法 (S) と呼称することとする。

押出されたストランドは水で冷やしペレット化した。得られたペレットは 80°C で 12 時間 熱風乾燥し、小型射出成形機 (日精樹脂工業(株)製, NP 7-1 F)を用いて、タンザク試験片 ($4\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 80\text{ mm}$)を成形した。射出成形機のパレル温度は 200°C に、金型は 30°C に設定した。

曲げ試験はオートグラフ (島津製作所製, AG 100 kNG)を用いて変位速度 2 mm/min で行った。

荷重たわみ温度測定は HDT テスター (東洋精機製作所製)を用いて、フラットワイズで、荷重 0.45 MPa , 昇温速度 120°C/min で行った。たわみ量が 0.34 mm となる温度を HDT とした。

CF 繊維長を測定するために、成形品の断面をカッターナイフで切り出し、KEYENCE 社製 VE-7800 で SEM 観察した。その SEM 写真から画像解析ソフトを用いて繊維長ヒストグラムを作成した。また、成形品を 500°C , 2 時間 の条件で灰化させたのち、残留 CF の光学顕微鏡観察することによっても同様のヒストグラムを作成した。

3. 結果と考察

図 1 の縦軸は延性の指標としての引張破断伸び、横軸は流動性の指標としての MFR である。Ph 存在下で DCP によって PP の分子切断が起こり、DCP 添加量が多いほど MFR が增大している。MFR が大きいほど延性が大きくなっている。これは、DCP 量が多いほど Ph グラフト量が増えて、球晶の秩序性が低下したためであると考えられる⁵⁾。図 1 で流動性が最も高い PP/DCP/Ph = $100/0.4/0.5$ (wt. 比) の試料を Ph-PP と呼称し、CFRP のマトリックスポリマーとして用いた。アセトン抽出後の FT-IR 測定より、この Ph-PP には、添加量 (0.4 phr) の約 30% がグラフトしていることがわかった。

図 2 に CFRP の MFR 測定結果を CF 添加量依存性として示す。低分子量化させる前の原料 PP と CF を四軸押出機に一括投入して混練した場合 (図中で PP と表示) もサイドフィード法で混練した場合 (PP/S と表示) も、CF

量の増加によって有意な粘度増大 (MFR 低下) は見られない。Ph-PP の場合には明らかに CF 添加による粘度増大は見られるが、CF 量が $20\text{ wt}\%$ であっても MFR が 60 g/10 min 以上の高流動性 CFRP が得られている。サイドフィード法の方 (Ph-PP/S) が若干大きな MFR となっているが、この理由は不明である。

図 3 に曲げ弾性率を CF 添加量依存性として示す。一括

Fig. 1 Improvement of fluidity and ductility by chain scission. Figures are loading amounts of DCP (phr)

Fig. 2 Fluidity of CFRP as a function of CF content

Fig. 3 Flexural modulus as a function of CF content

投入法を用いた場合には、マトリックスポリマーとしてPPを用いた場合とPh-PPを用いた場合の差は見られない。サイドフィード法の場合には、Ph-PPを用いた方がCFによってより効率的に高剛性化されている。

図4に曲げ強度をCF添加量依存性として示す。PPを用いた場合には、一括投入法、サイドフィード法どちらの方法でも大きな差はなく、大幅な高強度化には至っていない。Ph-PPを用いることにより、大幅に曲げ強度が向上されている。サイドフィード法で混練することにより、更なる高強度化が図られている。

図5に荷重たわみ温度（HDT）をCF添加量依存性として示す。Ph-PPをマトリックスとして用いることによりHDTは向上している。また、サイドフィード法を用い

Fig.4 Flexural strength as a function of CF content

ることにより更にHDTが向上している。

以上の結果は、低粘度のPh-PPを用いることにより、混練中のCFの切断が起こりにくくなって、高強度・高剛性・高耐熱性のCFRPにできたことを示唆していると考えられる。サイドフィード法によりCFの損傷をさらに低減できたと期待される。

図6(a, c)にPP/CF=80/20 (wt. 比) コンポジットの成形品断面のSEM写真を示す。一括投入法(a)に比較してサイドフィード法を用いた場合(c)には、約四倍の長い繊維長のCFが見られる。また、サイドフィード法を用いた場合にはCFの配向が見られる。

マトリックスにPh-PPを用いた場合(図6 b, d)にも

Fig.5 Heat deflection temperature as a function of CF content

Fig.6 SEM micrograph of a fractured surface. 80/20 composites made of (a)PP, (b)Ph-PP, (c)PP/S and (d)Ph PP/S

同様の傾向が観察される。しかし、PPを用いた場合；(a)と(c)，とPh-PPを用いた場合；(b)と(d)，の違いはSEM写真のうえでは明白でない。図7にCF繊維長の分布を示す。

Fig. 7 Histograms of the CF length appeared at fractured surfaces of 80/20 composites, made of (a)PP, (b)Ph-PP, (c)PP/S and (d)Ph-PP/S

す。これらは図6のSEM観察結果を繊維長のヒストグラムとしたものである。PPを用いた場合(a)に比べて、Ph-PPの場合(b)の方が100 μm 以上の長いCFが数多く残存している。PPの場合でも一括投入法(a)に比べて、サイドフィード法の採用により、100 μm 以下への寸断をほとんどなくすることができている。Ph-PPを用いてサイドフィードすれば、(d)のように400 μm 以上の長いCFとして残存させることが可能である。

図3～5の結果を併せ考えると、400 μm 以上の長いCFが少量であっても残存していれば曲げ特性や耐熱性の向上に極めて有効であることがわかる。

図7の(c)と(d)の差を確認するために行った灰化後の繊維長分布評価結果を顕微鏡写真として図8に、またヒストグラムとして図9に示す。上述の差を再確認できる。高流動性のPh-PPを用いてサイドフィード法を採用すれば、1.5 mmにも及ぶ長いCFが混練物中に残存している。

図7でPh-PP系の繊維長(b)がPP/S系のそれ(c)よりも短いにもかかわらず、図4の曲げ強度が前者の方が大きいのは、Ph修飾によってCFの濡れや接着強度が改善されているためであると推察される。

Fig. 9 Histograms of the CF length from Fig.8. (a) PP/S, (b)Ph-PP/S

Fig. 8 Optical micrographs of CF remained after thermal treatment at 500°C for 2 h. (a)PP/S, (b)Ph-PP/S

4. ま と め

マトリックスポリマーとして高流動性の Ph-PP を用いることによって、高流動性・高剛性・高耐熱性 CFRP を作製することに成功した。また、サイドフィード法を用いることにより、CF の損傷を抑制しながら混練することができ、更に高い剛性と耐熱性を達成することができた。

残念ながら、Ph-PP が高延性であるという特長を CFRP の性能に顕著に反映できないことがわかった。

参 考 文 献

- 1) Fu, S. Y., Lauke, B., Mader, E., Hu, X. and Yue, C. Y. : *J. Mater. Proces. Technol.*, **89**, 501 (1999)
 - 2) Fu, S. Y., Lauke, B., Mader, E., Hu, X. and Yue, C. Y. : *Composites*, **31**, 1117 (2000)
 - 3) Rezaei, F., Yunus, R. and Ibrahim, N. A. : *Mater. Design*, **30**, 260 (2009)
 - 4) Kuriger, R. J., Alam, M. K., Anderson, D. P. and Jacobsen, R. L. : *Composites*, **33**, 53 (2002)
 - 5) 内田智樹, 坂田秀行, 熱海智也, 古田元信, 井上隆 : 成形加工シンポジア'09, B-206 (2009)
-