

令和 3 年 4 月 7 日現在

機関番号：13302

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K19109

研究課題名(和文)炭素繊維を上回るスーパー繊維の設計と複合材料への応用展開

研究課題名(英文)Material design of super fiber and application to polymer composite

研究代表者

山口 政之(Yamaguchi, Masayuki)

北陸先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・教授

研究者番号：40401947

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：炭素繊維で強化された高分子複合材料の研究は盛んに行われているが、高価なため普及が進んでいない。本研究では、被改質樹脂としてポリプロピレン(PP)を選び、これとポリビニルアルコール(PVA)繊維を複合化する。PVA繊維をPPと共に単純混合するという手法は過去に報告されているものの、親水性高分子であるPVA繊維はPP中に分散せず好ましい物性値を示さない。そこで本研究では、熔融状態となっているPPにPVAの水溶液を直接添加し、押出機内で混練と脱気を実施することで、PVAの繊維化とその微細分散を実現した。得られた複合材料は高強度、高弾性率の熱可塑性樹脂となる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

炭素繊維に比べてコストパフォーマンスが圧倒的に優れるPVA繊維により、PPの高剛性化、高耐熱化が実現できる。特に、PVA水溶液を熔融PP中に直接添加するという独自の新技术が本材料設計の注目すべき点である。液体の直接注入法は他の分野にも応用可能であり、今後、プラスチック産業に新技术として確立できることが期待される。

研究成果の概要(英文)：Although carbon-fiber polymer composites show good mechanical property, it is not so available because of its poor cost-performance. In this study, a novel composite composed of polypropylene (PP) and poly(vinyl alcohol) (PVA) fiber is proposed, which is prepared by direct incorporation of aqueous PVA solution into molten PP in a specific twin-screw extruder. The composite obtained shows high modulus and high yield stress. Also they are thermoplastics.

研究分野：高分子レオロジー

キーワード：レオロジー 粘弾性 成形加工 ブレンド

様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

炭素繊維により強化された高分子系複合材料の研究開発は盛んに行われているが、炭素繊維が高価であると共に成形プロセスに長時間を要するため、コストパフォーマンスに劣る。そのため、十分に普及が進んでいるとは言えない状況である。一方で、自動車をはじめ多くの分野で材料に対する軽量化が強く求められている。すなわち、コストパフォーマンスに優れた高剛性繊維を複合化して、高強度かつ熱可塑性の新規複合材料に対する市場ニーズは極めて強い。

2. 研究の目的

対象とする被改質樹脂は市販のイソタクチックポリプロピレン（PP）であり、これをポリビニルアルコール（PVA）繊維で高強度化する。予め製造されている PVA 繊維を PP と共に単純混合するという手法はこれまでも報告されているものの、親水性高分子である PVA 繊維は疎水性の PP 中に分散しにくく、また、繊維径は太いため、あまり好ましい物性値を示さないことが知られている。

本研究では、熔融状態となっている PP に PVA の水溶液を直接添加し、押出機内で混練と脱気を実施することで、PVA の繊維化とその微細分散を実現する。

3. 研究の方法

図 1 に示すような特殊な装置を設計し、複合材料を得る。本装置では二軸押出機に液体を注入するノズルを設置する。PVA 水溶液はポンプによってノズルより注入される。注入部では熔融した PP が充満しており、押出機下流に向かって流れているため逆流を防ぐことが可能である。また、押出機下流には一般的な装置よりも幅広いベント孔を設けて水分の揮発を促進している。もちろんベント孔は真空排気を施すことにより高い吸引力を示すよう設計している。押出物は一般的な樹脂コンパウンドと同様にストランドカットされてペレットとなる。

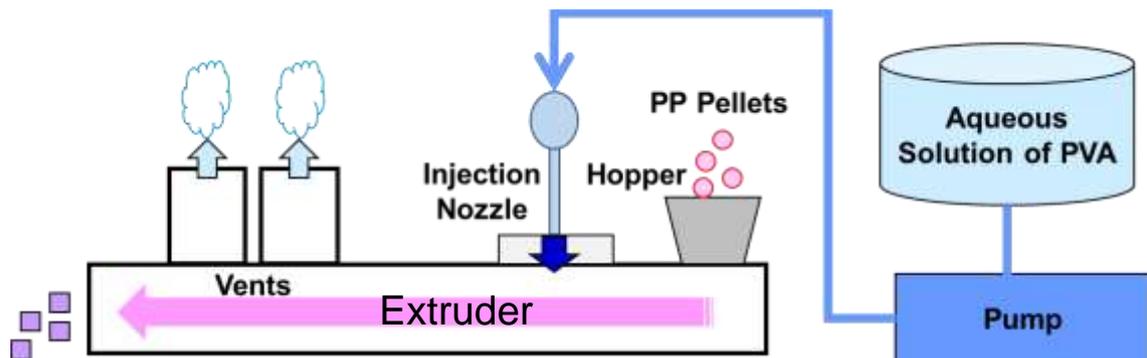


図 1 特殊な二軸押出機の模式図

4. 研究成果

(1) ブレンド試料のモルフォロジー

押し出された樹脂中には気泡も存在せず、水分は十分に揮発していることが確認された。さらに、押出物を加熱溶解し、偏光顕微鏡の直交偏光子系で観察したところ、数多くの PVA 繊維を確認することができた。熔融混合中に繊維形状になって結晶化したと考えられる。繊維の直径は 10 ミクロン以下であり、アスペクト比は 30 以上の大きな値となっている。

このような手法で繊維分散系複合材料を設計した例はこれまでに報告されておらず、オリジナリティの高い新技術として位置づけられる。

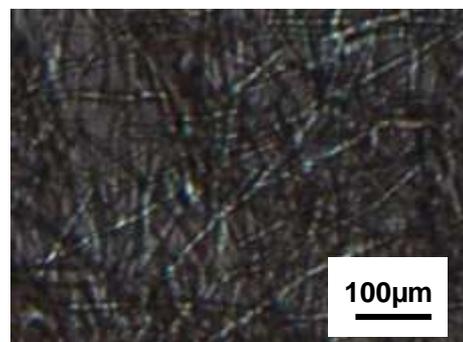


図 2 加熱溶解時の偏光顕微鏡写真

(2) 熔融粘弾性

PP と PP/PVA ブレンド試料を用いて 180℃における動的せん断弾性率の周波数依存性を測定したところ、図 3 の結果が得られた。なお、本実験では PP と PVA のブレンド比

は重量比で 90/10 とした。

ブレンド試料では低周波数領域の貯蔵弾性率 G' が緩やかな傾きを示している。これは PVA 繊維による網目の形成を示唆しており、図 2 の偏光顕微鏡写真をサポートする結果となっている。なお、高周波数領域における損失弾性率 G'' には大きな変化はなく、成形加工時の粘性に大きな変化は生じないことが示唆される。ここには示さないが、実際に定常流粘度の測定により本結果を確認している。また、繊維のネットワーク構造により、溶融弾性が高くなっていることが確認されている。溶融弾性の乏しい PP は多くの成形加工において問題を生じることがあるが、本手法によりその欠点を改良できる可能性がある。

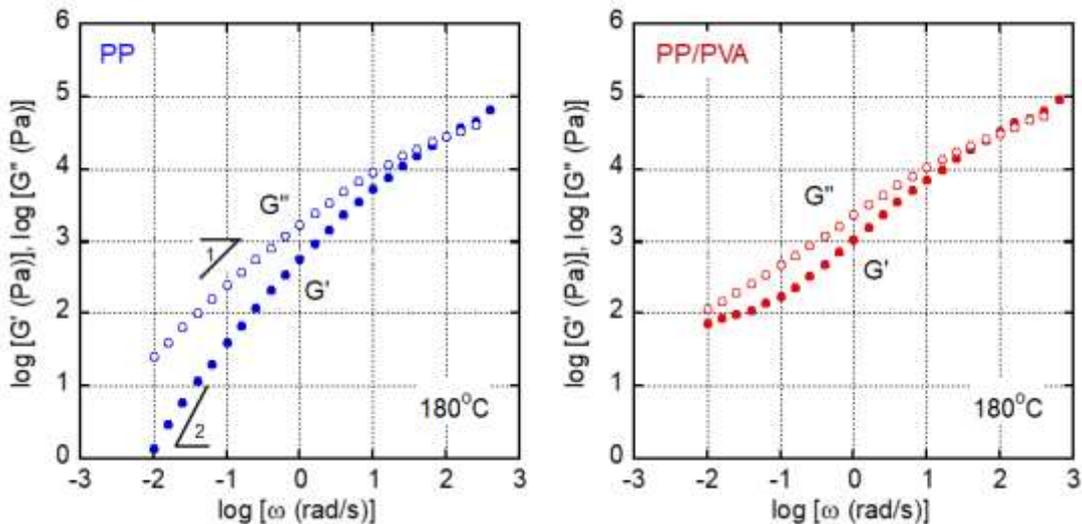


図 3 180°Cにおける動的せん断弾性率の角速度依存性

(3) 射出成形体の構造解析

得られたペレットを用いて、射出成形を実施した。成形温度は 200°C とし、PVA 繊維が融解しない条件で実施した。得られた成形体を用いて、二次元広角 X 線回折像を測定した。図 4 にその結果を示す。PP のみの成形体は、回折ピークが同心円状となっており、ほとんど配向していないことがわかる。これは成形体の厚みが厚く (4 mm)、無配向のコア層の影響が強くなったためである。一方、PVA がブレンドされた試料では、PP 単斜晶における (110)、(040) 面の回折が赤道付近に集中していることがわかる。これは PP 分子鎖が流れ方向に強く配向していることを示している。

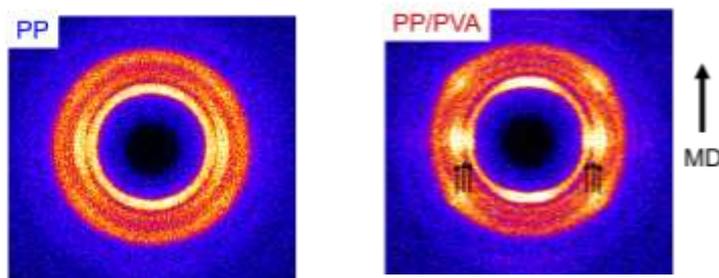


図 4 二次元広角 X 線回折像 (左) PP、(右) PP/PVA

また、成形体の内部構造を SEM によって観察した結果を図 5 に示す。成形体を MD (machine direction)、TD (transverse direction)、ND (normal direction) それぞれにカットし、その破断面を観察している。MD-TD 面、MD-ND 面では MD 方向に配向した分散相が、TD-ND 面では球状の分散相が観測される。本結果は、PVA 繊維が MD 方向に強く配向していることを示す。また、TD-ND 面の画像より、繊維の直径は数ミクロン程度であることがわかる。

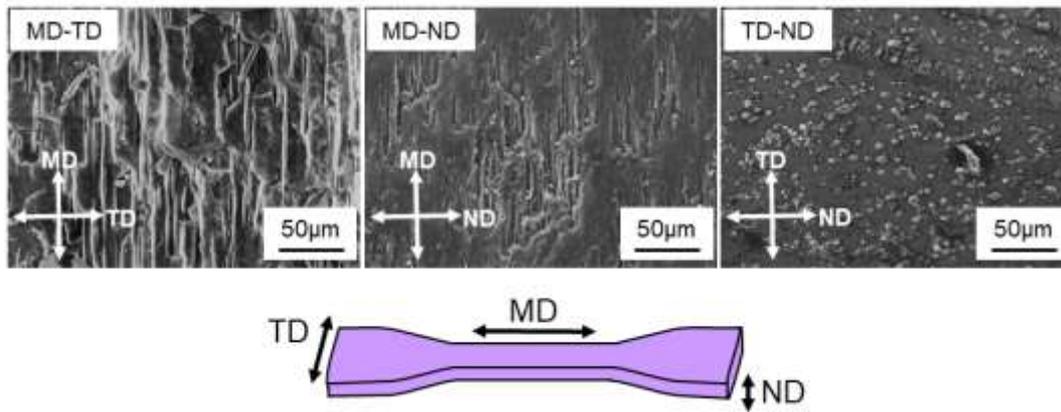


図5 PP/PVA 成形体内部の SEM 観察

(4) 射出成形体の物性評価

一軸引張試験における応力-ひずみ曲線を図6に示す。PP/PVAの弾性率は著しく高くなっていることがわかる。同様の結果は、曲げ試験でも得られている。剛性の顕著な増加は、PP分子鎖の高度な配向に起因する。本系では、PVA繊維が配向した状態で、それを結晶核としてPPが結晶成長している。そのため、このように高度な配向を示し、結果として弾性率の著しい増加が生じたと考えられる。

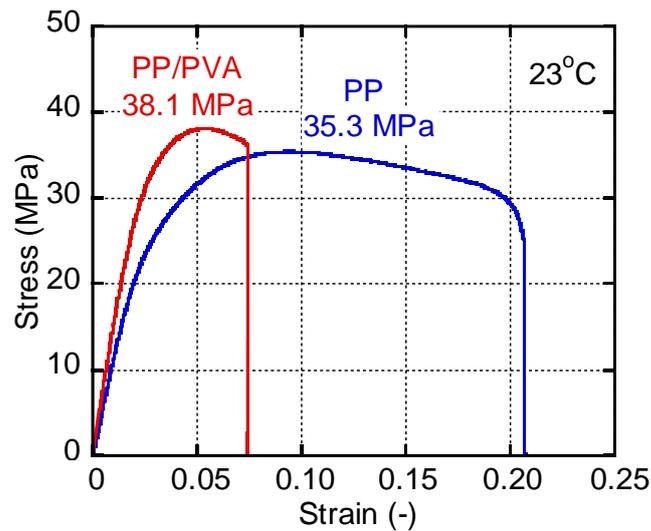


図6 応力-ひずみ曲線

また、軟化温度の指標である Heat Distortion Temperature (HDT)もPPが53.8°Cであるのに対してPP/PVAは61.5°Cとなっている。すなわち、PVA繊維の存在により、剛性と耐熱性が著しく上昇する。

以上の結果より、炭素繊維に比べてコストパフォーマンスが圧倒的に優れるPVA繊維によりPPの高剛性化、高耐熱化が実現できることが判明した。特に、PVA水溶液を溶融PP中に直接添加するという独自の新技术が本材料設計の注目すべき点である。液体の直接注入法は他の分野にも応用可能であり、今後、プラスチック産業に新技术として確立できることが期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 R. Nishikawa, N. Aridome, N. Ojima, M. Yamaguchi	4. 巻 199
2. 論文標題 Structure and properties of fiber-reinforced polypropylene prepared by direct incorporation of aqueous solution of poly(vinyl alcohol)	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 122566
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.polymer.2020.122566	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 西川理穂
2. 発表標題 ポリビニルアルコール水溶液添加による高性能ポリプロピレンの設計
3. 学会等名 プラスチック成形加工学会第27回秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Riho Nishikawa
2. 発表標題 Homogeneous distribution of poly(vinyl alcohol) fiber in polypropylene
3. 学会等名 Polymer Science and Composite Materials Conference（国際学会）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 西川理穂
2. 発表標題 ポリビニルアルコール水溶液の添加により調製したポリプロピレン系コンポジットの構造と物性
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------