

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420019

研究課題名(和文)グリーンコンポジットの高信頼性発現機構の解明

研究課題名(英文) Mechanism clarification for high reliability green composites

研究代表者

合田 公一 (Koichi, Goda)

山口大学・理工学研究科・教授

研究者番号：10153743

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、グリーンコンポジットの高強度化と信頼性向上を実現するために、まず天然繊維紡績糸を用いた複合材料弾性率の信頼性メカニズムを解明することを目的とした。また紡績糸の撚り角を可変できる連続作製装置を開発し、グリーンコンポジットの高強度化、高弾性率化を目指した。その結果、以下の結論が得られた。(1) 代表的な信頼性理論である一次近似二次モーメント法によると、紡績糸の繊維配向角および繊維体積率のばらつきが弾性率変動に大きく関わる。(2) 従来の撚り角の増加による紡績糸の弾性率低下現象に対し、グリーンコンポジットでは樹脂との複合および紡績糸内の繊維間の強い絡み合いにより、逆に高弾性率化が促進される。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to realize green composites with high reliability and mechanical properties. First, reliability mechanism in elastic modulus was studied experimentally and theoretically, using a green composite strand reinforced by natural fiber spun yarn. Results based on first-order second-moment method (FOSM), one of the representative reliability engineering models, showed that the both factors, (i) fiber orientation angle in a spun yarn and (ii) the fiber volume fraction, were closely related with the statistical variation of elastic modulus. Next, a green composite strand producing equipment which can control fiber orientation angles in a spun yarn, was newly developed. Results show, although elastic modulus of a spun yarn without resin is usually reduced with increase in fiber orientation angle, that of the resultant composite strand was enhanced conversely through resin impregnation and stronger entanglement between fibers.

研究分野：複合材料工学

キーワード：グリーンコンポジット 天然繊維 撚糸 ポリプロピレン マレイン酸変性樹脂 PVA 押出し成形 強度

1. 研究開始当初の背景

セルロースは軽量・高強度ナノ材料であり、結晶弾性率も 138GPa⁽¹⁾と高い値を有することから、これを主成分とする植物系天然繊維の構造材料使用に期待が寄せられている⁽²⁾。このうち、亜麻やヘンプ、ケナフ、ラミー、ジュート、竹などの植物系天然繊維は、しばしば複合材料用補強材として用いられ、グリーンコンポジット (Green composites) の呼び名で自動車産業を中心に応用展開が進んでいる。周知のように、ガラス繊維や炭素繊維などの人工繊維は優れた比強度、比剛性を発揮することから、プラスチックなどの樹脂と複合化され、繊維強化プラスチック (Fiber-reinforced plastics, FRP と略記) の名で各種産業分野に広く浸透している。一方、FRP のリサイクルに関しては実用的に確立しておらず、特にガラス繊維を使った FRP (以下、GFRP と略記) は環境負荷が大きいため、これを部分的に代替する材料の研究が進んでいる。グリーンコンポジットはその代替材として最も有力な候補の一つである。Wambua ら⁽³⁾は種々の天然繊維からなる短繊維状マット材を強化材とし、PP (ポリプロピレン) と複合化してその代替可能性を調査した。強度の比較では GFRP のレベルに及ばないものの、弾性率で比較するとケナフやヘンプ強化材は GFRP と同等のレベルを示す。同様な特性は長繊維強化材においても認められている。例えば、クラワ繊維/生分解性樹脂複合材⁽⁴⁾と 2 種類の GFRP⁽⁵⁾の機械的性質の比較では、弾性率はほぼ同等であるものの、引張強度については GFRP に劣っている。高信頼性グリーンコンポジットを得るためには、強度向上を図ることはもちろんのこと、強度や弾性率のばらつきのメカニズムを把握するとともに、これを抑えることが重要となる。

2. 研究の目的

本研究では、グリーンコンポジットの高強度化と信頼性向上を実現するために、まず紡績糸強化複合材料弾性率の信頼性メカニズムを解明する。紡績糸とは、短繊維状の天然繊維を用いこれを撚って一方向に連続状に加工したものである。したがって、撚りの強弱によって個々の繊維配向が変わり、グリーンコンポジットの弾性率の向上や強度発現性を左右する。研究代表者は、紡績糸を 5 本撚り合わせた撚糸を用い、撚り角 (糸軸方向に対する繊維配向角、以下、しばしば θ と記す) の増加とともに弾性率は減少することを理論的実験的に示した⁽⁶⁾。この報告によると、 θ が小さいときに弾性率は高く、 $7^{\circ}\sim 8^{\circ}$ くらいから急激に落ちることが判明した。一方、予備調査から市販のラミー紡績糸の θ は $15^{\circ}\sim 25^{\circ}$ にばらついており、よってこれを補強材とするグリーンコンポジットは弾性率のばらつきが予想される。本研究では、そのばらつきが θ に如何に依存するかを信頼性工学的手法から解明する。

続いて、紡績糸の構造最適化に取り組む。本研究では、既製の紡績糸の撚り角を可変できるグリーンコンポジット連続作製装置を開発し、高強度化、高弾性率化、さらに弾性率のばらつきも低減できる最適撚り角を見出すとともに、高信頼性発

現機構として撚り角の役割を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

研究代表者は、過去に高アスペクト比天然繊維含有樹脂ペレットの作製が容易にできる製造装置を開発した⁽⁷⁾ (図 1 のプロセス A-C)。この装置は、単軸押し出し機に予熱部 (プロセス A)、樹脂被覆部 (プロセス B) と樹脂含浸部 (プロセス C) を付加したものである。ポビンから供給された天然繊維紡績糸をプロセス A で予熱し、プロセス B で単軸押し出し機からの熔融樹脂によって紡績糸は被覆される。その後、プロセス C に配置されたピンの上下を摺動し、被覆樹脂は紡績糸内部に含浸する。得られたストランド (紡績糸に樹脂が含浸し固化したもの) をペレット化することで高アスペクト繊維が維持され、良質な射出成型品が得られる。

一方、上述のように紡績糸は撚り角が 20° 前後と大きく、その値も製品ごとにばらつく。そこで、この装置にプロセス I、撚り角測定装置およびプロセス II を加える。プロセス I の解撚・加熱工程では、ギアヘッドから回転によって紡績糸ポビンが回転し (図 2)、撚り角を変化させることができる。またプロセス II の固定プーリーを設けて、回転を止める機構にする (図 3)。さらに、このプロセスの後にデジタルマイクロスコープを配置し、撮影画面の画像解析から撚り角を適宜測定する。

本研究では、①PP 基複合材料をプロセス A~C によって作製する。また②PVA 基複合材料に対しては、プロセス I~II で紡績糸の繊維配向を調整したのち、PVA を直接浸透させて複合化させる。

ラミー/PP 複合材料では、マレイン酸変性ポリプロピレン (MAPP) を相溶化剤として、添加量を 0、0.5、1.0、2.0wt% の 4 通りに変えてストランド状の複合材料を成形した。一方、ラミー/PVA 試験片では、所定の撚り角になるように紡績糸を作製し、そののち紡績糸が緩まないように張って固定する。次に PVA10wt% 水溶液に 1 時間含浸させた後、 30°C で 24 時間乾燥させて同様なストランド状の試験片とした。試験片のゲージ長さはともに 50mm とし、タブを付けて供試状態とした。PVA 基複合材料ではモーター速度 35 および 50rpm で加熱したもの、および同速度 35rpm で解撚したものを試験片とし、以降 +35、+50、-35 と記す。また、モーターによる制御を行わない供試状態の試験片を 0 と記す。各試験片を小型卓上引張試験機を用い、1mm/min の引張速度で破断まで行った。

4. 研究成果

(1) ラミー/PP 複合材料

表 1 にラミー/PP 複合材料の引張試験結果を示す。作製された繊維体積率 (以下、しばしば V_f と略記する) は 0.3~0.8 の範囲で大きくばらついた。表 1 より、強度、弾性率ともに変動係数 (Coefficient of variation) が大きいことがわかる。元来、弾性率は構造に鈍感なパラメータであり、ばらつきが大きく現われることは、上述の繊維体積率のばらつきのみならず、前述のように撚り角の変動によるばらつきも原因として考えられる。

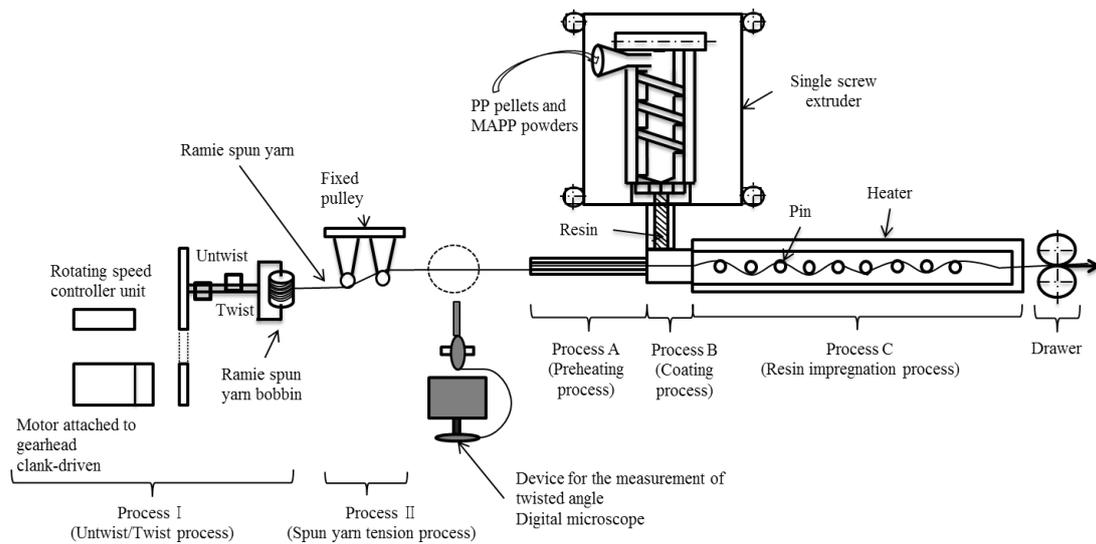


図1. 既存装置（プロセスA-C）にプロセスI（解捻・加捻工程），およびプロセスII（回転止め工程）を加えた本装置の概要図

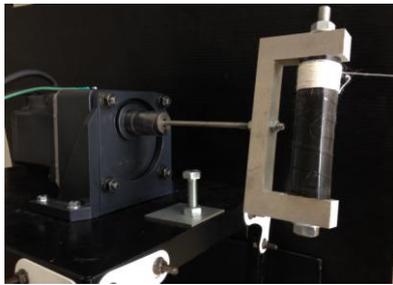


図2. ボビン回転機構（プロセスI）



図3. プーリーによる回転止め機構（プロセスII）

表1. ラミー/PP 複合材料の引張特性

MAPP content [wt%]	Number of specimens	Tensile strength		Young's modulus	
		Average [MPa]	Coefficient of variation	Average [GPa]	Coefficient of variation
0	12	176	0.128	13.3	0.144
0.5	12	146	0.190	10.7	0.129
1	11	153	0.210	11.7	0.168
2	6	159	0.070	11.5	0.093

図4にラミー/PP 複合材料の繊維体積率にともなう弾性率の変化を示す。これから、体積率の増加とともに弾性率は増加するが、作製された試験片の体積率のばらつきが、弾性率変動（表1）の原因の一つであることが判明した。

図5にストランド状の複合材料表面の撚り角を測定し、これをヒストグラムにした結果を示す。これから、撚り角もまた大きなばらつきを呈することがわかる。図4の各実線は Hearle ら⁽⁸⁾、Thwaites⁽⁹⁾および Rao-Farris⁽¹⁰⁾による撚糸弾性率モデルの解析結果である。このとき、各モデルの撚り角の値には図5の平均値を代入した。図4より、いずれのモデルも実験値とほど良く適合することがわかる。しかし、実験値はその実線の上下にばらつく。これは撚り角のばらつきが原因と考えら

れる。

以上の弾性率変動の要因を信頼性工学的観点から解明するため、一次近似二次モーメント法 (First-Order Second-Moment method, FOSM と略記する) を用いて評価した。一次近似二次モーメント法は変動要因であるパラメータ（ここでは撚り角 θ および繊維体積率 V_f ）の分布が未知の場合にも応答関数（ここでは撚糸弾性率モデル）の平均値と標準偏差が評価できる。パラメータの平均値を応答関数に代入すれば、応答関数の平均値が計算できるが、分散は応答関数を(偏)微分する必要がある。本研究では、Hearle ら⁽⁸⁾、Thwaites⁽⁹⁾および Rao-Farris⁽¹⁰⁾による撚糸弾性率モデルを θ で微分、および θ, V_f で偏微分することにより応答関数の分散を導出した（詳細は文献(11)を参照）。その結果

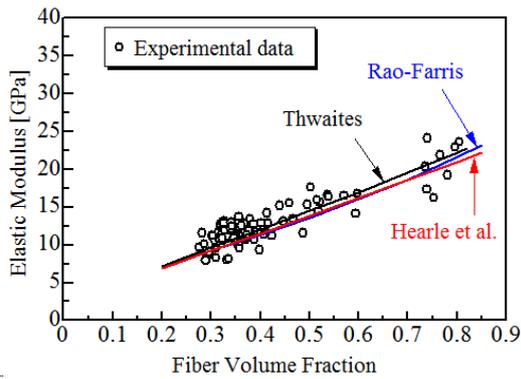


図4. ラミー/PP スtrand 複合材料の弾性率

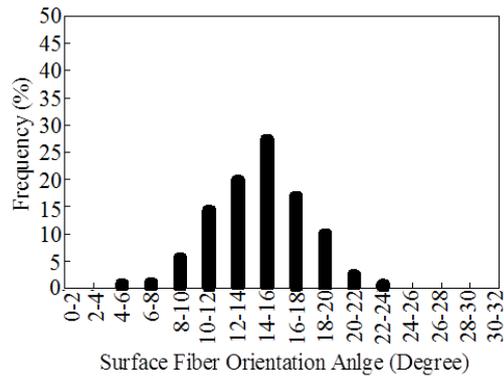


図5. ラミー/PP スtrand 複合材料表面の撚り角の分布

表2. 一次近似二次モーメント法 (FOSM) によるラミー/PP スtrand 複合材料の弾性率変動の評価 (単位: GPa)

Number of random parameter	Experimental standard deviation	Standard deviation by FOSM		
		Hearle et al. ⁽⁸⁾	Thwaites ⁽⁹⁾	Rao-Farris ⁽¹⁰⁾
Single (Only twist angle)	1.49*	0.453	0.288	0.477
Double (Twist angle & fiber volume fraction)	3.30	4.53	3.20	2.55

* 残差標準偏差 (Residual standard deviation)

表3. ラミー/PVA スtrand 複合材料の引張特性

Motor speed [rpm]	Number of specimens	Average twist angle [°]	Fiber volume fraction	Tensile strength		Elastic modulus	
				Average [MPa]	Coefficient of variation	Average [GPa]	Coefficient of variation
-35	8	9.66	0.53	151	0.290	8.4	0.132
0	7	13.3	0.51	168	0.298	8.7	0.100
+35	9	25.3	0.86	254	0.217	12.6	0.094
+50	10	28.3	0.76	285	0.167	10.8	0.098

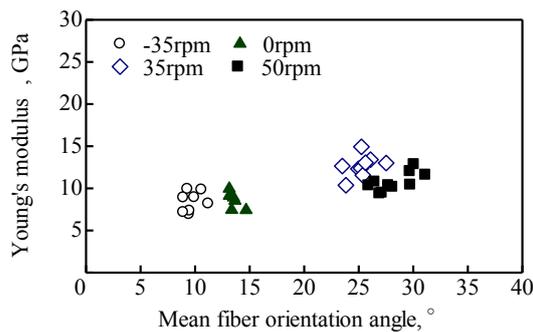


図6. ラミー/PVA スtrand 複合材料の弾性率に及ぼす繊維配向角(撚り角)の影響 (横軸は各試験片で測定した撚り角の平均値を表示)

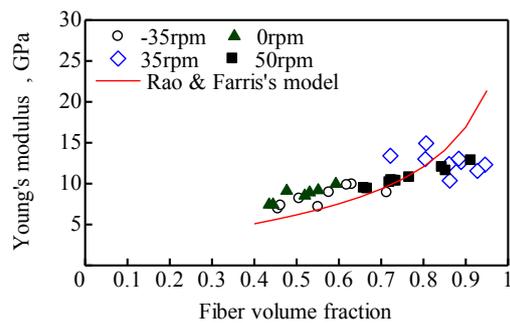


図7. ラミー/PVA スtrand 複合材料の弾性率に及ぼす繊維体積率の影響

を表2に示す。表2の θ 単独の評価では、 V_f の増加とともに平均値が増加するので、残差標準偏差を用いて評価した。これから、パラメータを θ のみで限定するときは実験値とよい一致は得られないが、パラメータを θ および V_f にすると、1パラメータの場合とは異なり、同じオーダーで評価できることがわかる。特に、Twaitesによる解は比較

的よい一致を示し、弾性率変動の信頼性評価として本アプローチの妥当性を示すことができた。

さらに研究代表者および研究協力者は、strand状複合材料が寸法の増加とともに、弾性率のばらつきが減少することを実験的解析的に明らかにした⁽¹¹⁾。これについては、継続研究として引き続き詳細な解明を続ける所存である。

(2) ラミー/PVA 複合材料

表3にラミー/PVA 複合材料の引張試験結果を示す。各モーター速度における試験片の撓り角は-35試験片が最も小さくなり、加撓とともに撓り角は大きくなる。これから、本装置によって紡績糸の撓り角を制御できることが示された。繊維含有率 V_f に関しては、加撓が強いものほど高くなる傾向がみられた。引張強度および弾性率についても同様に、加撓の強い試験片が高い値を呈する傾向にある。

図6に各試験片における撓り角と弾性率の関係を示す。一般に、樹脂含浸の無い撓糸では撓り角が大きくなるにつれて弾性率は低下する傾向にある⁽⁸⁾。一方、本研究においては、撓り角が大きくなるにつれて弾性率が向上することがわかる。これは、撓り角の変化にともなう弾性率の減少分より、繊維体積率の変化による増加分が寄与していると考えられる。そこで、図7に示すように、繊維体積率の変化にともなう弾性率の変化をプロットした。これから、弾性率は明らかに増加し、樹脂含浸による複合化効果がみられた。樹脂含浸が無い場合は、繊維間の応力伝達が摩擦のみを介して行なわれることから、さほど効率はよくない。PVAを含浸させることで応力伝達能が大きく向上し、本結果のように弾性率の向上がみられたと考えられる。また今回の研究では、複合材料表面のみの撓り角の測定に留まったが、一般に内部での撓り角はより小さくなる⁽⁸⁾ことから、内部での繊維配向構造をより詳細に測定・調査した上で、複合効果を最終的に判断すべきであると考えている。これについては、今後の研究課題である。

<引用文献>

- (1) 藤井透, 西野孝, 合田公一, 岡本忠(監修), 環境調和複合材料の開発と応用: シーエムシー出版 (2005)
- (2) 大窪和也, 高木均, 合田公一, 材料, **55**, 438-444 (2006)
- (3) P. Wambua, et al, *Composites Science and Technology*, **63**, 1259-1264 (2003)
- (4) A. Gomes, T. Matsuo, K. Goda, J. Ohgi, *Composites: Part A*, **38**, 1811-1820 (2007)
- (5) F. L. Matthews, R.D. Rawlings: *Composite materials*, Woodhead Publishing, 223-250 (1994)
- (6) L. Zhu, B. Ren, K. Goda, *Journal of Applied Polymer Science*, **118**, 685-692 (2010)
- (7) H.-B. Kim, K. Goda, J. Noda, K. Aoki, *Advances in Mechanical Engineering*, **2013**, Article ID 496274 (2013)
- (8) J. W. S. Hearle, P. Grosberg and S. Backer, *Structural mechanics of fibers, yarns and fabrics*: John Wiley & Sons, Inc. NY, USA, (1969)
- (9) J. J. Thwaites, *Int. J. Mech. Sci.*, **19**, 161-168, (1977)
- (10) Y. Rao, R. J. Farris, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 1938-1949 (2000)
- (11) Hyun-bum Kim, 博士学位論文, 山口大学 (2015)

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2件)

- ① Hyun-Bum Kim, Koichi Goda, Production of a single ramie spun yarn/PP composite tape and reliability analysis in elastic modulus, *Journal of the Japan Society of Polymer Processing (成形加工)*, 査読有, in press
<https://www.jstage.jst.go.jp/browse/seikeikaku/-char/ja/>
- ② Hyun-Bum Kim, Koichi Goda, Kenji Aoki, Tensile Properties and Reliability of a Ramie Spun Yarn/PP Composite Strand, *Journal of the Japan Society of Polymer Processing (成形加工)*, 査読有, Vol.27, No.8, 2015, 347-353
<https://www.jstage.jst.go.jp/browse/seikeikaku/-char/ja/>

[学会発表] (計 3件)

- ① Hyun-bum Kim, Koichi Goda, Reliability of elastic modulus on ramie yarn/PP composite materials, 第8回構造物の安全性・信頼性に関する国内シンポジウム (JCROSSAR2015) 講演論文集, OS17-5B, 2015年10月16日, 東京都港区
- ② 金顯凡, 合田公一, 青木憲治, M-PaRI によるラミー紡績糸/PPストランドの作製と弾性率解析, プラスチック成形加工学会(成形加工シンポジウム'14 新潟) 講演論文集, F-213, 2014年11月15日, 新潟県新潟市
- ③ Hyun-Bum Kim, Shuichiro Kimura, Koichi Goda, Kenji Aoki, Strength and reliability of a ramie yarn/PP composite strand by M-PaRI process, *Proceeding of Composites week@Leuven and TexComp-11, USB 配布*, 2013年9月17日, Leuven, Belgium

[図書] (計 0件)

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0件)
- 取得状況 (計 0件)

[その他]

ホームページ等

<http://mr25.mech.yamaguchi-u.ac.jp/>

6. 研究組織

- (1) 研究代表者
合田 公一 (GODA, Koichi)
山口大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号: 10153743
- (2) 研究協力者
金 顯凡 (KIM, Hyun-Bum)
山口大学・大学院理工学研究科・博士後期課程 (2015年4月より物質・材料機構・研究員)