

氏名	げん しょうひ YAN XIAOFEI
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	博甲第904号
学位授与の日付	平成30年9月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科 バイオベースマテリアル学専攻
学位論文題目	Effects of Direct Fiber Feeding Injection Molding on the Structure and Properties of Fiber Reinforced Polypropylene Composites (繊維強化ポリプロピレン複合材料の構造と性質に及ぼす直接繊維投入射出成形の影響)
審査委員	(主査)教授 櫻井伸一 教授 山根秀樹 教授 小原仁実

## 論文内容の要旨

本学位論文では、直接繊維供給射出成形法によって作製された繊維強化ポリプロピレン複合材料の構造と物性について論じられている。直接繊維供給射出成形法とは、ベント式射出成形機のベントホール（通気孔）からスクリュウの回転によって成形機内に直接繊維を供給して繊維強化樹脂複合材料を射出成形する方法である。この方法は、長繊維強化樹脂製造技術の一種であり、繊維を比較的長い状態で樹脂に複合させることが可能である。一般に、繊維強化複合材料の力学特性（弾性率や破断強度）を向上させるために、繊維を配向させる必要がある。そのための加工法として、繊維に樹脂を含浸させ、金型の中で連続して硬化させた後、引張機で連続的に引抜く成形法（引抜法あるいはプルトルージョン法）等の連続成形法が知られている。この手法に比べると、本学位論文で論じられている直接繊維供給射出成形法は簡便かつ安価であるという特徴をもつ。本学位論文では、直接繊維供給射出成形法によって作製された繊維強化ポリプロピレン複合材料の構造と物性を検討し、本加工法の有効性について論じた。以下に示すように、全4章から成る学位論文としてその成果がまとめられている。

まず第1章では、ガラス繊維強化ポリプロピレン複合材料を具体的な題材として用い、成形プロセスのパラメータの最適化を図った。具体的には、樹脂の供給速度、ファイバーバンドルに含まれるファイバーの本数、供給バンドル数、バンドル供給速度を検討した。その結果、作製された複合材料の力学特性（弾性率や破断強度）は、単に、材料中に存在している繊維量のみ依存することがわかった。しかしながら、供給繊維量が同じでも、ファイバーバンドルに含まれるファイバーの本数を減らした上で、供給バンドル数を増やすことによって、アグロメレーション（繊維の糸まり状凝集、およびその凝集体）形成を阻害することができた。これは、ファウンテンフローによって長繊維がアグロメレーションを形成しやすいという直接繊維供給射出成形法の弊害を克服する上で、重要な指針を与える。

第2章では、直接繊維供給射出成形法によって作製された短いガラス繊維と長い炭素繊維の両方を含むハイブリッド型繊維強化複合材料の力学特性と構造を調べた。用いた材料は、ベントホ

ールから炭素繊維を連続的に供給し、ホッパーからは、あらかじめ短いガラス繊維がポリプロピレンに複合化されているようなペレットを射出成形機に投入することによって作製された。この材料中での繊維長の分布と繊維の配向角の分布を走査型電子顕微鏡観察、ならびに、破断面を研磨して実体顕微鏡観察した結果に基づいて決定し、修正 Tsai-Hill 理論により材料の弾性率の予測を行なった。これにより、ガラス繊維とポリプロピレンの界面剪断強度も的確に予測できることが明らかになった。このことは、ガラス繊維の表面がポリマーマトリックスで完全に被服されているということを示唆しており、材料の破断面の走査型電子顕微鏡観察結果と矛盾しないことがわかった。一方、炭素繊維については、走査型電子顕微鏡観察によって、その表面にはほとんどポリマーが付着していないことがわかり、炭素繊維が材料の弾性率に寄与していないことが明らかになった。

さらに第 3 章では、短いガラス繊維と炭素繊維によって強化されたハイブリッド複合材料のスキン・コア構造に着目した力学強度（界面剪断強度）の理論予測を行なっている。炭素繊維はベントホールから供給されているため、アグロメレーションを形成してそれがコア層中に局在化する様子が、材料断面の走査型電子顕微鏡観察によって確認された。このような材料の力学強度予測を行なうため、修正 Kelly-Tyson 式が用いられている。この式には「臨界繊維長」という概念が導入されていることが特徴で、材料に負荷がかかって破断する際に、臨界繊維長より短い繊維はポリマーマトリックスから引き抜かれるのに対して、これより長い繊維は引き抜かれずに破断する。第 2 章と同様、実験によって繊維長の分布と繊維の配向角の分布を求め、この情報に基づいて理論予測しているが、この章では、各々スキン層とコア層に対して独立に理論予測が行なわれたことが特徴である。比較の対象として、短いガラス繊維強化ポリプロピレン、ならびに、直接繊維供給射出成形法によって炭素繊維強化ポリプロピレンも作製した。これらの材料の力学試験と走査型電子顕微鏡観察、ならびに、材料力学特性の理論予測も行い、ハイブリッド複合材料の結果と比較することによって、ハイブリッド材料中における炭素繊維表面のマトリックスポリマーによる被服率を定量的に評価することに成功した。これによると、炭素繊維強化ポリプロピレンに比べて、ハイブリッド型繊維強化複合材料中における炭素繊維表面でのポリマーの付着率は 82%程度にとどまっていることが判明した。

第 4 章では、コスト削減を念頭に、高価な炭素繊維を安価な玄武岩繊維（バサルトファイバー）に完全におきかえた複合材料の構造と物性について検討された。さらに助材として用いたマレイン酸変性ポリプロピレンとポリアミド 6 を添加した材料も作製された。これらの材料に関して、製造工程上、重要な役割を果たす「チェックリング（逆流防止弁）」の影響も調べている。チェックリングとは、熔融状態にある樹脂を金型へ射出する際に、樹脂がホッパー側に逆流するのを防止するためのジグで、リング状の形状をしておりスクリューがこれを貫いている。成形機のシリンダーの内壁に接しているが、スクリューの前後動に追従して円滑に滑るように動く。スクリューに付けられた突起状の部分（成形機のシリンダーの内壁に接触している）とチェックリングが完全に面接触して逆流経路を塞ぐしくみであるが、逆に混練中はこの部分が開いて、そのすき間から熔融樹脂と繊維が前方に押し出されるので、ギャップが狭いと樹脂量や繊維量が減少する。スクリューに付けられた突起状の部分とチェックリングの接触面は、スクリューの回転軸に対して垂直ではなくテーパ角度がついている。テーパ角度が  $0^\circ$  の場合、この接触面がスクリューの回転軸に対して垂直であることを意味する。このテーパ角度の影響についても、本章で実験結

果に基づく考察が行なわれた。また、比較のための材料である、ポリプロピレン／短いガラス繊維、ポリプロピレン／短いガラス繊維／玄武岩繊維、ポリプロピレン／短いガラス繊維／玄武岩繊維／ポリアミド6、ポリプロピレン／短いガラス繊維／玄武岩繊維／マレイン酸変性ポリプロピレン、ポリプロピレン／短いガラス繊維／玄武岩繊維／マレイン酸変性ポリプロピレン／ポリアミド6についても同様の検討がなされた。その結果、「チェックリング」のテーパー角度が  $50^\circ$  の方が  $15^\circ$  に比べると繊維の分散性と配向性、ならびに材料の力学特性が優れた材料を作製できることがわかった。さらに、マレイン酸変性部とポリアミド6の分子鎖末端は少量の水の存在下で化学反応を起こして、ポリプロピレンの側鎖にポリアミド6がグラフトされたような材料が形成されるため、ポリマー成分と繊維表面の親和性が向上し、これによって繊維表面に対するポリマーの被服が進行することが走査型電子顕微鏡観察によって確認された。これに対応して、この材料の力学特性が他の比較対象の材料と比べて最も優れていることが明らかに確認された。

### 論文審査の結果の要旨

繊維強化複合材料の力学特性（弾性率や破断強度）を向上させるために、繊維を配向させる必要がある。そのための加工法として、繊維に樹脂を含浸させ、金型の中で連続して硬化させた後、引張機で連続的に引抜く成形法（引抜法あるいはプルトルージョン法）等の連続成形法が知られている。この方法は煩雑で操作性が悪く、コストパフォーマンスに劣るという欠点がある。これに対して、長繊維強化樹脂製造技術の一種である、直接繊維供給射出成形法は、ベント式射出成形機のベントホール（通気孔）からスクリュウの回転によって成形機内に直接繊維を供給して繊維強化樹脂複合材料を射出成形する方法で、繊維を比較的長い状態で樹脂に複合させることが可能であることが利点として挙げられる。本学位論文では、直接繊維供給射出成形法によって作製された繊維強化ポリプロピレン複合材料の構造と物性を検討し、長繊維のスクリュウによる裁断が起こりそれによって短繊維化されることや、最終材料の中央部におけるアグロメレーション（繊維の糸まり状凝集、およびその凝集体）形成が見出され、繊維の低い配向性能、不均一分散、スキンコア構造形成による物性低下が結論された。このような本学位論文の成果は、工学的に価値があると認められた。したがって、本論文は博士論文としての水準を満たしていると判定された。

本論文の基礎となった学術論文4編を以下に示す。すべてレフェリー制度の確立した国際的な学術誌に掲載されており、いずれも申請者が筆頭著者である。また、いずれの論文においても、二重投稿等の研究者倫理に反するような背徳行為のないことを確認した。

1. Xiaofei Yan, Lichao Yu and Hua Shen, “Glass fiber-reinforced polypropylene composites fabricated by direct fiber feeding injection molding”, *Journal of Polymer Engineering*, **2018**, *38*, 461-467.
2. Xiaofei Yan, Yuqiu Yang and Hiroyuki Hamada, “Tensile properties of glass fiber reinforced polypropylene composite and its carbon fiber hybrid composite fabricated by direct fiber feeding injection molding process”, *Polymer Composites*, **2018**, 印刷中.  
<https://doi.org/10.1002/pc.24378>
3. Xiaofei Yan and Shenbing Cao, “Structure and interfacial shear strength of

polypropylene-glass fiber/carbon fiber hybrid composites fabricated by direct fiber feeding injection molding” , *Composite Structures*, **2018**, *185*, 362-372.

4. Xiaofei Yan, Hua Shen, Lichao Yu and Hiroyuki Hamada, “ Polypropylene - glass fiber/basalt fiber hybrid composites fabricated by direct fiber feeding injection molding process” , *Journal of Applied Polymer Science*, **2017**, *134*, 45472.