

Polypropylene/Vapor Grown Carbon Fiber Composites by Melt Compounding and Their Applications to Manufacture a Monofilament

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2010-10-21 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 田上, 秀一, 堀澤, 信介, 小山, 晃正, 山本, 武, 家元, 良幸 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10098/2586

熔融混練によるポリプロピレン／気相成長炭素繊維系複合材料 およびそのモノフィラメント作製への応用

福井大学大学院工学研究科

田上秀一・堀澤信介・小山晃正・山本武・家元良幸

Polypropylene/Vapor Grown Carbon Fiber Composites by Melt Compounding and Their Applications to Manufacture a Monofilament

*Shuichi Tanoue, Nobusuke Horisawa, Terumasa Koyama, Takeshi Yamamoto and
Yoshiyuki Iemoto^{*1}*

^{*1} Graduate School of Engineering, University of Fukui, 3-9-1, Bunkyo, Fukui 910-8507, Japan

Abstract : We try to prepare Polypropylene (PP) / Vapor Grown Carbon Fiber (VGCF) composites by melt compounding using a twin-screw extruder. First, we discussed the effect of an additive on the tensile properties and the dispersion state of VGCF in the composite. Maleic anhydride grafted Polypropylene (MA-PP) was employed as an additive. The Young's modulus and tensile strength of PP/VGCF composite increased a little by adding a small amount of MA-PP. According to VGCF length distribution in the composites, the average length of VGCF in PP/MA-PP/VGCF composite was larger than that in PP/VGCF one because the miscibility between PP and VGCF may improve by adding MA-PP. Next we discussed the utility of PP/VGCF composite to the monofilament spinning process as one of the applications for PP/VGCF composites. The Young's modulus and tensile strength of PP/VGCF monofilament increased with draw ratio. However, the tensile properties of PP/VGCF monofilament at draw ratio of 9 did not improve by adding a small amount of MA-PP as an additive. The addition of MA-PP may cause some disturbances of the crystallization during draw process.

(Received 30 April, 2010; Accepted 7 May, 2010)

1. 緒 言

プラスチック材料の高機能化を施す方法のひとつに、プラスチックにガラス繊維、フィラーなどの強化材や別の機能を有する機能性材料を混合させることがある。そのうち、ナノオーダーの大きさを持つフィラーを混合させると、フィラーを充分分散させることで少量の混合でも強度の増加、熱特性の向上、ガスバリア性の向上など優れた機能発現を起こすことが期待される。ナノフィラーの混合によるポリマーの複合化で発展してきた事例のひとつに、層状クレーを用いた複合化がある。ポリアミドのモノマーとクレーを混合し、重合過程において層状クレーの層はくりを起こさせてナノ分散を実現させ、強度の飛躍的な向上を実現させた事例が Kojima ら[1]により紹介され、その後様々なポリマーを用いて研究が行われてきた。しかしながら、工業的な面を考えると、

重合過程を経る方法よりも熔融混練による方法が、二軸スクリュ押出機等の既存の装置が使える点、複合化プロセスにかかる時間が重合による方法に比べ短い点、など有利な点が多くあるため、これまで種々のプラスチックをマトリックス材料とし、ナノフィラーに有機変性クレーを用いた研究が行われてきた[2-5]。

気相成長炭素繊維 (VGCF) は、直径 100~150 nm、長さが 6~10 μm でありナノフィラーの一種と考えることができる。VGCF は剛性、電気伝導性、熱伝導性に優れるため、少量の添加により材料の機能性を向上させることが期待できる。VGCF をフィラーとしたプラスチックと複合体に関する研究も盛んに行われており、例えば、山下ら[6]による微量の VGCF 添加によるプラスチック材料への補強効果を検討した研究や、安田ら[7]による熔融混練により作製したポリカーボネート/VGCF 複合材料の電気伝導性に関する研

究, 高瀬ら[8]による二軸押出機を用いて作製したポリマー/VGCF 複合材料における VGCF の分散性に関する研究, など数多くの研究事例がある。ただ, ポリマー/ナノフィラー複合体のアプリケーションを検討した研究事例はあまり多くない。例えば, ポリマー/ナノフィラー系複合体の紡糸プロセスへの事例は少なく, 筆者らが調査した限りでは Pavlikova らの研究事例[9]以外はほとんど見られない。本報告では, ポリプロピレン (PP) をマトリックスポリマーに選び, 熔融混練による PP/VGCF 系複合体の作製を試み, 得られた複合体の諸特性が VGCF の添加によりどう変わるかを検討した結果を述べる。また, 得られた PP/VGCF 系複合体のアプリケーションとして応用事例が少ないモノフィラメント紡糸への適用に着目して検討した結果[10]についても併せて紹介する。

2. 実験

2.1 材料

本研究で用いた材料を Table 1 に示す。マトリックスポリマーには住友化学製ポリプロピレン (PP) W151, ナノフィラーには昭和電工製の気相成長炭素繊維 VGCF-S を用いた。VGCF-S の長さ と直径の比であるアスペクト比は 100 である。添加材には三洋化成製マレイン酸変性ポリプロピレン (MA-PP) Umex 1010 を用いた。MA-PP は極性を有するため, PP と VGCF-S の親和性を向上させる役割を期待して導入した。

2.2 熔融混練, スtrandとモノフィラメントの作製

複合化およびモノフィラメント作製にはムサシノキカイ製の異方向回転型二軸スクリュウ押出機 (スクリュウ直径 25 mm, スクリュの長さ/直径は 26) を有するファイバー紡糸装置を用いた。装置の概要を Fig. 1, 材料の配合比を Table 2 にそれぞれに示す。VGCF-S の含有した複合体中の VGCF-S 含有率は 1 wt% と設定した。PP, 気相成長炭素繊維は, 投入前に 50°C で 24 時間以上真空乾燥させて水分を除き, プラスチック袋の中でドライブレンドを行い, ホッパーから所定の配合比で一度に投入した。混練時のバレル温度は 200°C,

Table 1 Materials used in this study.

Materials	Supplier	Specification
Polypropylene (PP, W151)	Sumitomo Chemical Co., Ltd. Japan	Mw = 221,000 MFR = 8 g/10min
Vapor-grown carbon fiber (VGCF-S)	Showa Denko K. K., Japan	Diameter = 100 nm Length = 10000 nm Aspect ratio = 100
Maleic anhydride grafted Polypropylene (MA-PP, Umex1010)	Sanyo Chemical industries, Co., Ltd. Japan	M _w = 30,000 About 10 wt% maleic anhydride units were grafted in MA-PP

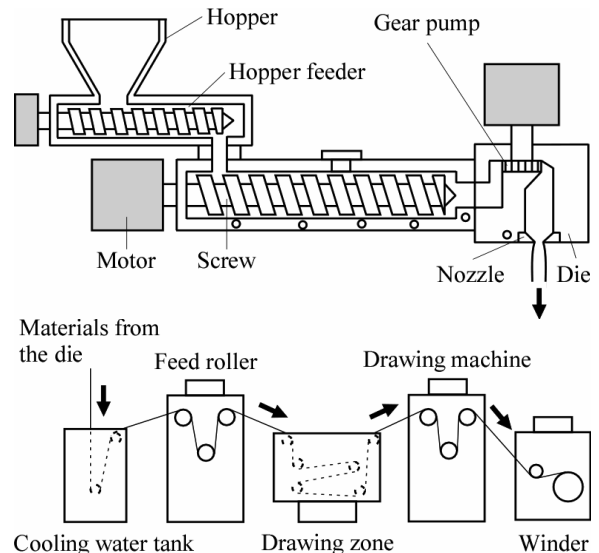


Fig.1 Schematic diagram of apparatus used for preparation of composite monofilaments and strands based on PP.

吐出量は 0.2 kg/h である。モノフィラメントダイには, 直径 1 mm のノズルがひとつある。モノフィラメント紡糸を行う際, 冷却水槽温度は 20°C, 延伸水槽温度は 90°C と設定した。

2.3 複合体の評価

前節 2.2 により複合体ストランドおよびモノフィラメントが得られる。これらの作製物は, JIS L1013 に従い, 島津製作所製オートグラフ AGS-J を用いて引張試験を行った。VGCF-S の分散状態は, 引張試験後のフィラメントの破断面を, 本学所有の日立製作所製 S-2600H 型走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。また, フィラメントの内部構造は, 本学所有の理学電機製 RINT-2100 型 X 線回折装置により測定を行った。

Table 2 Compounding ratios.

Cases	PP	MA-PP	VGCF-S
Case 1	100	0	0
Case 2	96	4	0
Case 3	99	0	1
Case 4	95	4	1

また、複合体ストランドにおける PP と VGCF-S の親和性を間接的に検討するため、本学所有のレオメトリック・サイエンティフィック・エフ・イー製 ARES を用いて複合体溶融物のレオロジー測定を行った。さらに複合体中の VGCF-S 長さ評価を佐藤ら[11]が用いた手法により行った。

3. 結果および考察

3.1 複合体ストランドの特性

まず、延伸比 1 の複合体ストランド（つまり、延伸比 1 のモノフィラメント）の諸特性について検討を行った。Fig. 2 は、各複合体ストランドの初期弾性率と引張強度を示した図である。VGCF-S を添加すると複合体の初期弾性率および引張強度が増加していることがわかる。さらに添加材の MA-PP を添加すると添加しない場合に

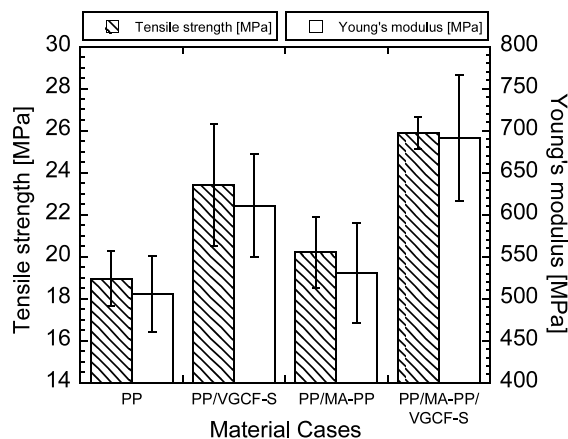


Fig.2 Tensile strength and Young's modulus of various PP/VGCF-S composite and PP strands prepared by melt compounding.

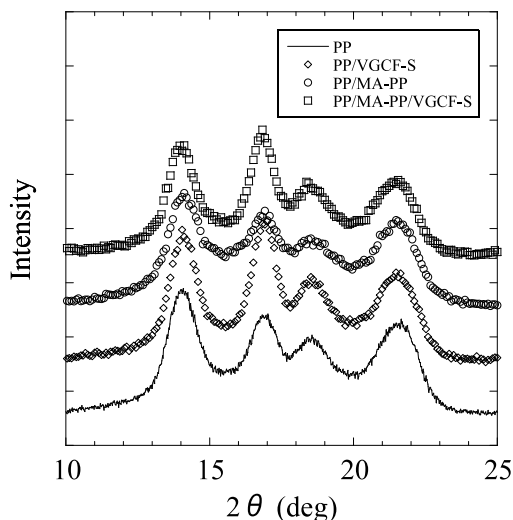
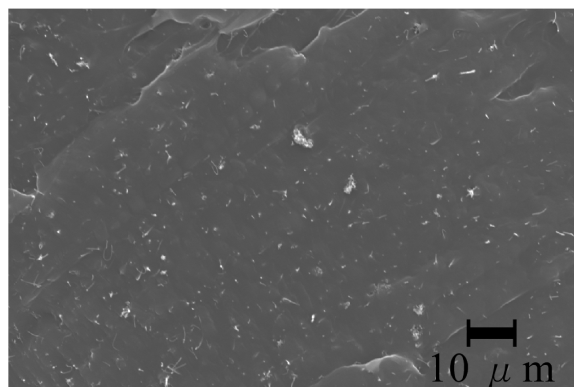


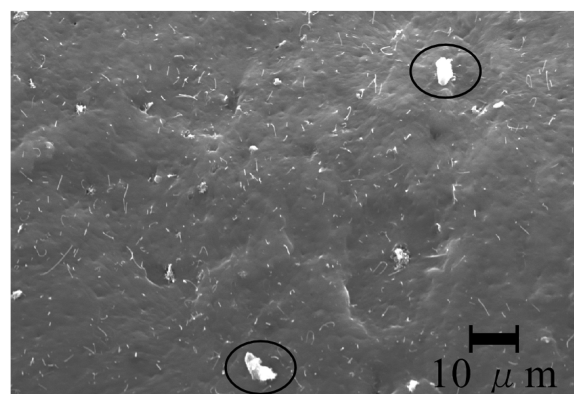
Fig.3 X-ray diffraction results of various PP/VGCF-S composite and PP strands prepared by melt compounding.

比べ初期弾性率と引張強度が増加していることがわかる。この時点では、MA-PP の添加により PP と VGCF-S の親和性が向上し、それが引張特性の向上につながったと想像できる。

次に、複合体の内部構造と VGCF-S の分散性の面から MA-PP 添加による複合体の引張特性向上の要因を検討する。まず、複合体の引張特性と内部構造との関係を明らかにするため、各複合体の広角 X 線回折測定を行った。Fig. 3 は、各複合体の広角 X 線回折結果である。PP や PP/MA-PP で結晶構造を示す回折ピークが見られるが、VGCF-S の添加によりそのピーク強度が大きくなっていることがわかる。ただ、MA-PP の添加による回折ピーク強度の大きな変化は見られなかった。Fig. 4 は引張試験後の複合体ストランドの破断面における SEM 写真である。白い点や線が VGCF-S、黒い部分がマトリックスポリマーを表す。PP/MA-PP/VGCF-S が PP/VGCF-S に比べ若干 VGCF-S の凝集物を示す白い塊（図中の黒丸の部分）が見られるが、両者とも VGCF-S が比較的良好に分散しており、両者に大きな違いはあまり見られないと判断できる。以上より、VGCF-S の含有量が 1 wt% と少ないこともあるが、内部構造



(a) PP/VGCF-S composite



(b) PP/MA-PP/VGCF-S composite

Fig.4 SEM observation results of PP/VGCF-S and PP/MA-PP/VGCF composite strands on the fracture cross-section after tensile testing. VGCF-S contents are 1 wt%.

と VGCF-S 分散性は MA-PP 添加による物性の上昇には大きく影響しないといえる。

次に、PP と VGCF-S との親和性に着目し、MA-PP の添加が PP と VGCF-S の親和性を向上させているかどうかの間接的評価を行うため、各複合体の溶融レオロジー測定および複合体中の VGCF-S の長さ評価を行った。Fig. 5 は各複合体溶融物の複素粘度と周波数との関係を示した図である。溶融物の温度は 200℃とした。MA-PP の添加により粘度が減少している。これは、MA-PP の分子量が小さいため MA-PP 単体での溶融粘度が非常に小さいことが原因と考えられる。PP および PP/MA-PP では周波数 ω の低い領域から $\omega = 1 \text{ rad/s}$ あたりまでプラトー領域が見られるが、VGCF-S の添加により図示した周波数領域全体で shear-thinning 性が見られ、VGCF-S の添加により複合体溶融物の非ニュートン性が促進されたことがわかる。そこで、Fig. 5 の実験データから、低い周波数領域での粘度であるゼロせん断粘度を算出した。ここでは、Fig. 5 に示す粘度データを次式で示す Carreau-Yasuda モデルにカーブフィッティングさせることで算出した。

$$\eta^* = \eta_0 \left\{ 1 + (m_1 \omega)^{m_2} \right\}^{m_3} \quad (1)$$

ここで、 η^* は複素粘度、 η_0 はゼロせん断粘度、 ω

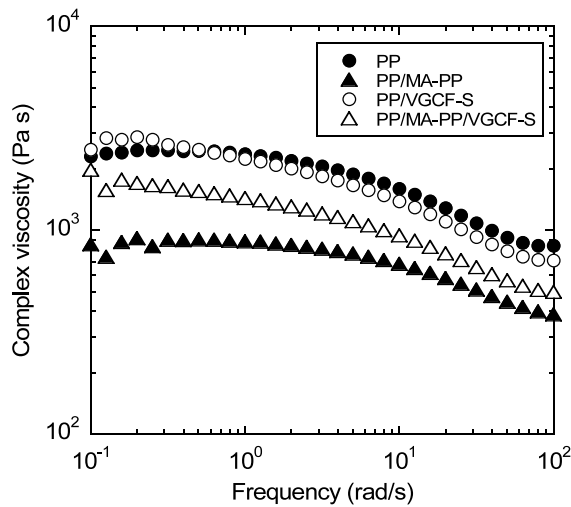


Fig.5 Complex viscosity versus frequency for various PP/VGCF-S composite and PP melts at temperature of 200 deg C.

Table 3 Zero-shear viscosity of various PP/VGCF-S composite and PP melts at temperature of 200 deg C

Material	η_0 (Pa s)
PP	2435
PP/VGCF-S	2883
PP/MA-PP	869.8
PP/MA-PP/VGCF-S	1946

は周波数、 m_1 , m_2 , m_3 は物質定数である。Table 3 は各複合体溶融物のゼロせん断粘度である。VGCF-S を添加することによりゼロせん断粘度が増加し、MA-PP を添加することによりゼロせん断粘度が減少していることがわかる。ただ、PP および PP/MA-PP 複合体に VGCF-S を添加することによるゼロせん断粘度の増加率を見ると、PP に VGCF-S を添加した場合の増加率は約 18%であったのに対し、PP/MA-PP に VGCF-S を添加し

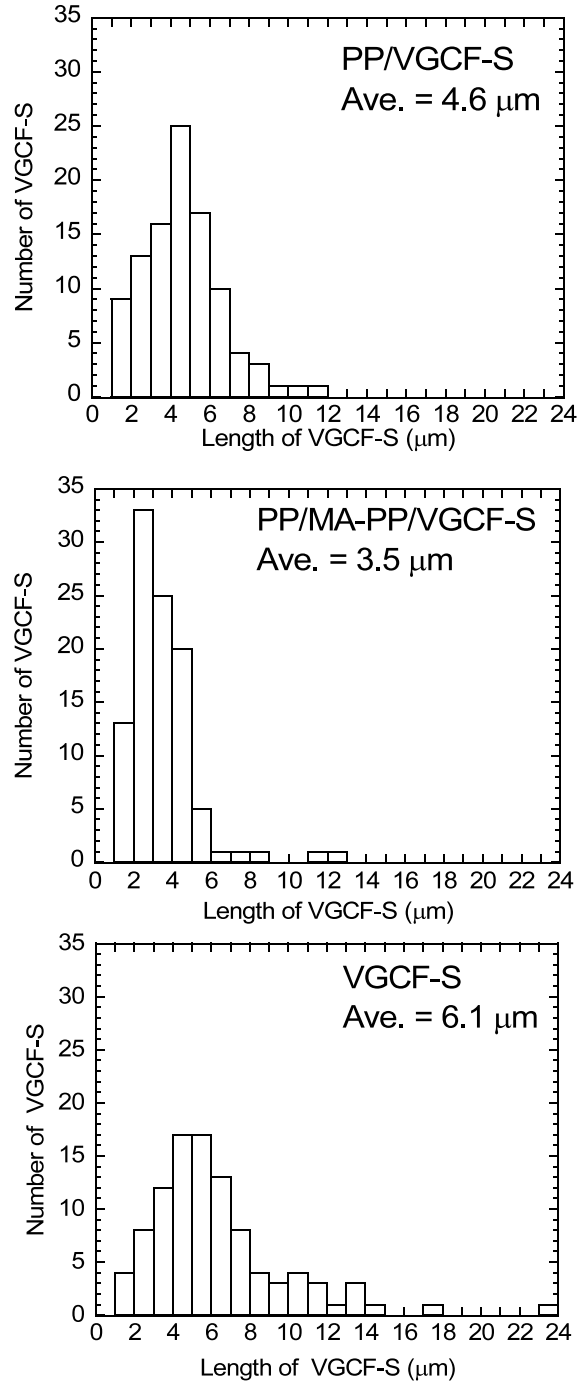


Fig.6 Length distribution of VGCF-S in PP/VGCF-S and PP/MA-PP/VGCF-S composite strands and that before compounding.

た場合の増加率は約 124%であり, MA-PP の添加が PP と VGCF-S との間の親和性を向上させていることが示唆される。Fig. 6 は, PP/VGCF-S および PP/MA-PP/VGCF-S 複合体中の VGCF-S について長さ評価を行った結果である。2.3 節で述べたように, 複合体中の VGCF-S の長さ評価には佐藤ら[11]の手法を用いた。VGCF-S の SEM 写真から 100 本の繊維を無作為に選択し, その長さを画像から直接測定し, 度数分布にまとめたものが Fig. 6 である。参考データとして, 混練前の VGCF-S の長さ分布の測定結果も併せて示す。いずれのケースも混練前よりも分布のピークにおける長さ, 平均長さがともに小さくなっており, 大きさが小さい気相成長炭素繊維でも熔融混練操作で破断していることがわかる。MA-PP の添加による影響を見ると, PP/VGCF-S 複合体よりも PP/MA-PP/VGCF-S 複合体が, 分布がシャープになっており, 平均長さも短くなっている。これは, MA-PP の添加により PP と VGCF-S との間の親和性が向上し, VGCF-S に対し流体の変形による寄与を受けやすくなり, 混練時に破断した繊維が多くなったためと推察される。

以上, ここまでで得られた結果を総合すると, PP/VGCF-S 複合体に MA-PP を添加させると引張強度や初期弾性率が上昇する要因は, MA-PP 添加による PP と VGCF-S との間の親和性の向上が要因とまとめることができる。ただ, VGCF-S の分散性への影響については, VGCF-S 含有量が 1 wt% と少ないことから SEM 観察により VGCF-S 分散状態の大きな違いは見られなかった。

3.2 複合体のモノフィラメント作製への応用[10]

次に, 得られた PP/VGCF-S 複合体をモノフィラメント作製に応用し, その有用性について検討した[10]。本研究では, 延伸領域における延伸比は 1, 5, 9 を設定した。延伸比 1 のモノフィラメントは前節 3.1 で検討した複合体ストランドと同じである。

Fig. 7 は各複合体の初期弾性率, 引張強度と延伸比との関係を示した図である。どの複合体でも当然のことながら延伸比の増加とともに初期弾性率, 引張強度が増加していることがわかる。同じ延伸比における PP/VGCF-S 複合体の引張特性の PP 単体に対する増加の割合は, 延伸比 1 で初期弾性率, 引張強度がそれぞれ約 21%, 約 23% であるのに対し, 延伸比 9 でそれぞれ約 92%, 約 78% と顕著な増加を示した。しかし, MA-PP を添加させた場合, 延伸比 5 の場合では VGCF-S の添加により初期弾性率の増加が見られたが, 延伸比 9 の場合では VGCF-S の添加により逆に初期弾性率, 引張強度が減少する結果が得られた。ポリプロピレン系モノフィラメントの引張特性は, 内部構造の状態が影響すると考えられるので, 広角 X 線回折測定により内部構造の評価を行った。

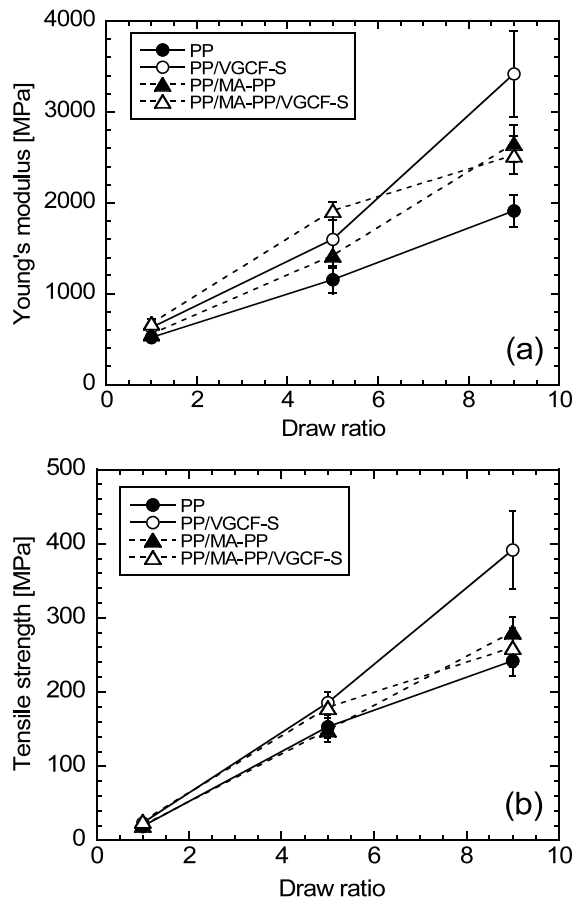


Fig.7 Tensile properties as a function of draw ratio for various PP/VGCF and PP monofilaments. (a) Young's modulus, (b) Tensile strength

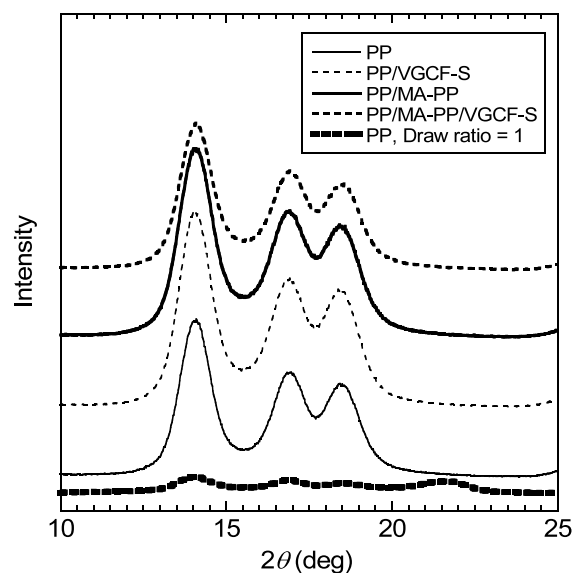


Fig.8 X-ray diffraction results for various PP/VGCF-S and PP composites monofilament at draw ratio of 9. The data for PP strand at draw ratio = 1 is included in this figure.

Fig. 8は延伸比9における各複合体モノフィラメントの広角 X 線回折測定結果である。参考データとして、PPの延伸比1のケースも併せて示す。延伸操作により、それぞれの複合体において回折ピーク強度が増加しているのは確認できる。また、PP/VGCF-S複合体にMA-PPを添加したケースでは、回折ピーク強度がMA-PPを添加しないケースに比べ小さくなっていることがわかる。延伸比9程度の延伸操作では、PP/VGCF-S複合体へのMA-PPの添加は、VGCF-Sを核とした結晶成長に何らかの阻害を与えたのではないかと考えられる。

4. 結 言

本研究では、ポリプロピレン(PP)/気相成長炭素繊維(VGCF、ここでは用いた材料のコードVGCF-Sで表記する)系複合体を熔融混練により作製し、VGCF-Sの添加がPP/VGCF-S複合体の諸特性へ及ぼす影響を検討した。また、添加剤にマレイン酸変性ポリプロピレン(MA-PP)を用い、その有用性を検討した。さらに、得られた複合体のモノフィラメント作製への応用性も検討した。得られた結果を以下にまとめる。

1) PPにVGCF-Sを添加することで複合体の引張特性は向上した。また、MA-PPを添加することにより、未延伸のストランド状PP/VGCF-S系複合体の引張特性が向上した。

2) PP/MA-PP/VGCF-S複合体熔融物のゼロせん断粘度は、PP/MA-PPのそれよりよりも約2倍以上増加した。さらに、PP/MA-PP/VGCF-S複合体内のVGCF-Sの平均長さは、PP/VGCF-S複合体内のそれよりも小さくなり、MA-PPの添加はPPとVGCF-Sとの間の親和性を向上させることが示唆された

3) PP/VGCF-S複合体モノフィラメントは、延伸操作によりPPモノフィラメントより優れた引張特性を示した。ただ、PP/MA-PP/VGCF-S複合体ストランドを延伸すると、PP/VGCF-S複合体に比べ、延伸による引張特性の向上が見られなかった。MA-PP添加がVGCF-Sを核とした結晶構

造に対して何らかの影響を及ぼしたことによると推定される。

謝 辞

本研究の遂行にあたり、ポリプロピレンをご提供頂きました住友化学株式会社、X線回折測定のご協力をいただきました福井大学 櫻井謙資教授、SEM観察の技術指導でご協力をいただきました福井大学 本田知己准教授に厚くお礼申し上げます。

文 献

1. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Karauchi and O. Kamigaito, *J. Mater. Res.*, **6**, 1185 (1993)
2. H. R. Dennis, D. L. Hunter, D. Chang, S. Kim, J. L. White, J. W. Cho and D. R. Paul, *Polymer*, **42**, 9513 (2001)
3. S. Tanoue, L. A. Utracki, A. Garcia-Rejon, J. Tatibouët, K. C. Cole and M. R. Kamal, *Polym. Eng. Sci.*, **44**, 1046 (2004)
4. S. Tanoue, L. A. Utracki, A. Garcia-Rejon, J. Tatibouët and M. R. Kamai, *Polym. Eng. Sci.*, **45**, 827 (2005)
5. S. Tanoue, A. Hasook, T. Itoh, M. Yanou, Y. Iemoto and T. Unryu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 1165 (2006)
6. 山下義裕, 高橋利光, 春日井俊介, 田中皓, 高分子論文集, **63**, 593 (2006)
7. 安田健, 高橋辰宏, 米竹孝一郎, 小山清人, 成形加工, **17**, 490 (2005)
8. 高瀬博文, 見片康彦, 松田聡, 村上惇, 成形加工, **14**, 126 (2002)
9. S. Pavliková, R. Thomann, P. Reichert, R. Mülhaupt, A. Marcinčin and E. Borsig, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 604 (2003)
10. T. Koyama, S. Tanoue and Y. Iemoto, *J. Text. Eng.*, **55**, 73 (2009)
11. 佐藤栄治, 高橋辰宏, 夏目拓, 小山清人, *TANSO*, **209**, 159 (2003)