

ナノ繊維添加繊維強化熱可塑性樹脂複合材料の創製プロセスに関する研究

松本 紘宜* 竹村 兼一** 喜多村 竜太* 高木 均*** 加藤木 秀章**** 田中 達也*****

A Study of Fabrication Process for Nanofiber Introduced Fiber Reinforced Thermoplastic Composites

Koki MATSUMOTO* Kenichi TAKEMURA** Ryuta KITAMURA* Hitoshi TAKAGI*** Hideaki KATO**** Tatsuya TANAKA*****

1. 緒言

繊維強化熱可塑性樹脂 (FRTP) は軽量ながら優れた機械的特性を有し、繊維強化熱硬化性樹脂 (FRP) と比較してショートサイクルの成形およびリサイクルが可能であるため、モビリティ用途を中心に大きな関心を集めている。FRTP に用いられる強化繊維の形態は連続繊維および非連続繊維に大別される。非連続繊維強化形態による複合材料の成形には、射出成形もしくはプレス成形が一般的に採用され^[1]、複雑な形状を有する成形品が得られる。しかしながら、成形品中の繊維の配向角や繊維長は機械特性に大きな影響を与えるため、適切に成形を行う必要がある。一方で、連続繊維強化形態の複合材料には、強化繊維に編物や織物などのテキスタイルが用いられ、非連続繊維強化形態の複合材料よりも優れた機械特性が得られる^[2]が、複雑な形状への成形が困難となる。

そこで、近年ではその問題点を解決するための新たな成形法や成形自由度の高い FRTP の中間基材が提案されている。例えば、射出オーバーモールド法は、予備加熱したテキスタイル複合材料を射出成形機の金型内で賦形し、その上に非連続繊維強化の CFRTP を射出成形することでリブやボス等を付加造形することができる技術^[3]である。そのほかにも、連続繊維を一方向 (UD) に配列し、熱可塑性樹脂を含浸させた UD テープ^[4]をロボットアームにより複雑曲面上に積層するオートテーププレースメント技術^[5]や、連続繊維によって補強されたフィラメントを 3D プリンターにより成形する方法^[6]等が提案されている。

上記の成形法により、FRTP の機械的特性を大幅に向上させることができるにも関わらず、中間基材の UD テープや連続繊維強化フィラメントにおける繊維束内への樹脂の含浸状態や、繊維/樹脂間の界面接着力^[6,7]、積層間の接着強度^[8]に依存して最終成形品の機械的特性が決まる。近年では、熱硬化性樹脂を母材とする複合材料に

おいて、繊維表面や樹脂母材、積層間に選択的にナノ繊維を配置することで部分的に補強する試み^[9]が行われている。マイクロオーダー以上の直径を有する繊維強化複合材料にナノ繊維を添加する試みはほぼ熱硬化性樹脂を中心に行われており、熱可塑性樹脂においては深くは議論が進んでいない状況にある。これまでに、結晶性樹脂であるポリプロピレン (PP) にカーボンナノチューブを添加することで、ナノ繊維の結晶核剤効果により PP の結晶サイズが微細化し、短繊維ガラス繊維強化 PP の引張強さが最大 23%、破断伸びが最大 96%向上した^[10]ことが報告されている。また、ラミー繊維の表面に酸化グラフェンを吸着させることにより、繊維表面からポリ乳酸 (PLA) のトランスクリスタルと呼ばれる結晶化が促進し、界面せん断強度が改善される^[11]ことも報告されている。また、熱可塑性樹脂へのナノ繊維の分散が困難であることから、マトリックスにナノ繊維を添加するよりも繊維表面にナノ繊維を配置する方が FRTP の曲げ強度を大幅に向上させることができる^[12]と報告されている。

そこで、本研究では今後市場規模の拡大が見込まれる 3D プリンター用フィラメントに着目し、連続繊維の表面にナノ繊維を配置することでフィラメントの機械的特性を向上させることを試みる。持続可能な開発目標 (SDGs) も考慮し、強化繊維にラミー繊維の撚糸、ナノ繊維のセルロースナノファイバー (CNF)、マトリックスに PLA を用いたオールバイオマスグリーンコンポジットとした。図 1 に使用材料とそのコンポジットの概念図を示す。フィラメントは押出機を用いて連続的に製造される^[13,14]。本研究では新たに、ラミー糸表面に CNF を配置し、PLA と複合化する連続式成形プロセスの開発を目指す。

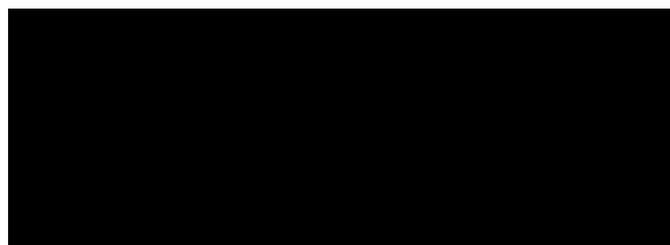


図 1. 構成材料およびナノ繊維添加複合材料のモデル

*助教 機械工学科

Assistant Professor, Dept. of Mechanical Engineering

**教授 機械工学科

Professor, Dept. of Mechanical Engineering

***客員教授 工学研究所

Guest Professor, Research Institute for Engineering

****客員研究員 工学研究所

Invited Researcher, Research Institute for Engineering

*****教授 同志社大学理工学部機械理工学科

Professor, Dept. of Mechanical Engineering and Science

2. フィラメント製造装置

2. 1. フィラメント装置の概要

フィラメントの製造装置は、①連続的に撚糸を供給するための巻

出し装置（クリアル）、②CNF を含浸させるユニット、③単軸押出機により連続的に供給される溶融ポリマーと撚糸を複合化させるクロスヘッドダイ、④冷却固化が完了したフィラメントを巻取するためのトラバース付き巻きワインディング装置から構成される。本研究では、既存の設備導入ではなく、独自による設計および製作を行った。図2に装置の概要と図3に実際に製作を行った装置図を示す。

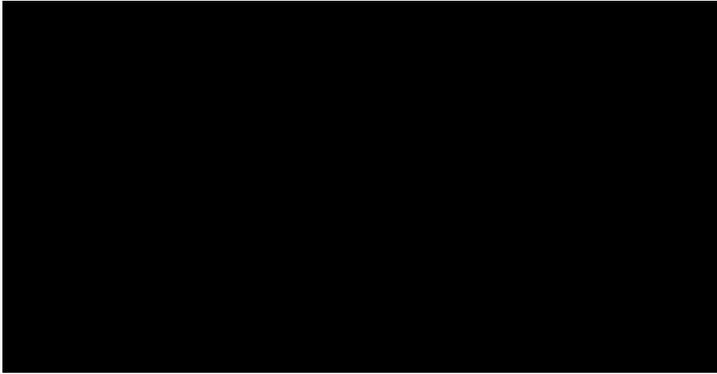


図2. フィラメント製造装置の概要図

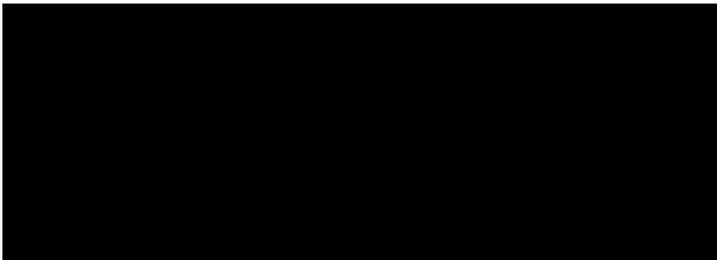


図3. 実際に製作を行ったフィラメント製造装置

本装置は、それぞれ独立したユニットから構成されるモジュール式となっており、各ユニットの位置を入れ替えることができる。なお、撚糸の搬送速度および撚糸と樹脂を複合化した後のフィラメントの引取り速度を安定させるために、搬送部（図3における①の部分）および巻取り部（図3における④の部分）にそれぞれウレタンゴムのローラーを備えたニップローラーを配置することにより、搬送・及び引取り速度を調整できるようにした。以下に主なユニットについて説明する。

2. 2. 撚糸の張力調整方法および測定方法

搬送部と巻取り部のニップローラーの回転数の速度差を付けることで、撚糸の張力の調整も可能となっており、①部に設置したダンサーロールにより張力を測定できるようにした。張力計の機構を図4に示す。ダンサーロールは、位置が固定され、自由に回転できるローラーと、丸棒を軸にしてばね定数 k が既知のばねの上に配置された、上下に移動可能なハウジングユニットに固定されたローラーからなる。この機構を用いることにより、張力の発生に伴うハウジングユニットの変位 δ から求められる反力 W および、変位によって変化する図に示す糸と中心線のなす角 θ から張力 T が求められる。よって、張力 T が求めるためにレーザー変位計（HG-C1050, パナソニック株式会社）を用いてハウジングユニットの変位の測定を行った。



図4. 張力計（ダンサーロール）の機構

2. 3. 仮撚り機構を用いたCNFの添加方法

ここでは、撚糸にナノ繊維を添加する方法について説明する。今回用いるナノ繊維のCNFは製造方法に由来して水にCNFが分散したスラリー状態となっている。ナノ繊維の絡まり合いによるネットワーク構造の構築により、スラリーの粘度は水よりも非常に高い。また、強化繊維に用いたラミー糸は、複数の短い繊維を撚り合わせた撚糸（S撚り）であり、マイグレーション^[15]と呼ばれるらせん状の構造となっている。撚糸表面は凹凸となるので、撚糸に直接スラリーを塗布しても撚糸の表面に均一にCNFを配置することは困難であると想定される。そこで、本研究では新たに「仮撚り（false-twist）」機構を応用した「ニップツイスター」を用いて撚糸を解撚させ、そこにCNFスラリーを滴下した上で撚り戻しをする方法を用いた。撚り戻し時やローラーの押し付けによるスクイーズ効果や、ローラーによる余分についたCNFをこそぎ取る効果によって、撚糸表面に均一にCNFを均一に配置することを目的とした。仮撚り機構の概念図を図5に示す。

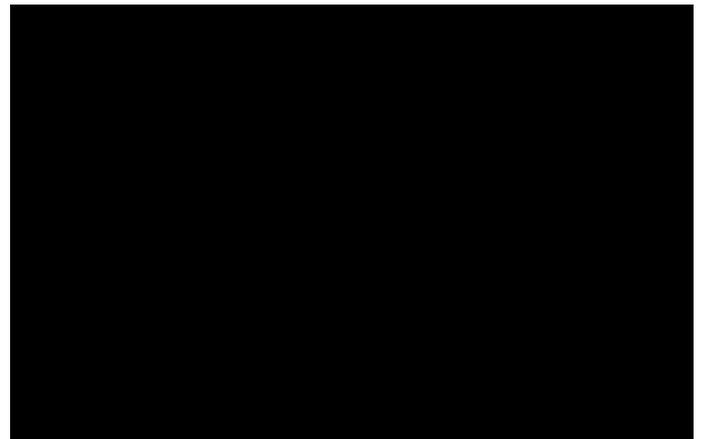


図5. 仮撚り機構：a)撚糸を搬送しない場合、b)搬送する場合

撚糸を搬送しない場合において、ニップローラーによって挟まれた区間にて解撚した撚りの状態は図5(a)となり、区間AXは解撚される一方で、区間BXでは加撚される。一方で、撚糸を搬送する場合は図5(b)の通り、区間AXで解撚されるが、区間BXではA点の撚りに戻ることになる。よって、連続的に糸を搬送しながら一時的に糸の解撚が可能となる。また、搬送速度 V_a と回転速度 N_s の比 N_s/V_a によって解撚度合いが変化する^[16]。本研究では、村田機械が開

発した連続的に搬送と解燃を行うことのできるニップツイスター機構¹⁷⁾を用いており、ウレタンゴムの2本のローラーを角度 ϕ にて交差させ、摩擦によって解燃を行う方式を用いた。その装置の概要を図6に示す。

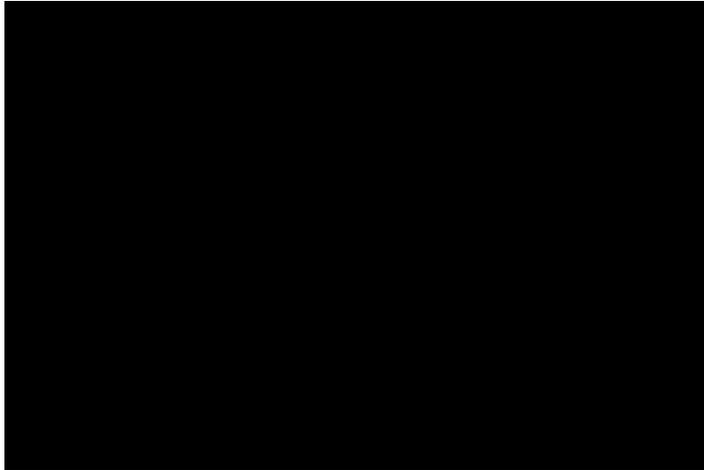


図6. ニップツイスターによる燃系の解燃機構

本研究では、ローラーの交差角を $\phi = 90^\circ$ とし、ローラーはS捻りと逆の方向に回転させた。ローラーを引張方向に回転させた場合、解燃部で糸の破断が懸念されたため、圧縮方向に速度が与えられるように回転させた。さらに、CNFスラリーが溜まる構造になった含浸ユニットにローラーチューブポンプ(MCRP204, 株式会社ミナトコンセプト)を用いて、スラリーを滴下した。解燃された燃糸がCNFスラリー内を潜り抜けるようになっている。捻りが戻った後の燃糸に含まれた水分を除去するために、遠赤外線ヒーターを用いて繊維中の水分の除去を行った。以上の手法を用いて、連続的に燃糸を搬送しながらCNFを連続的に添加した。

3. 実験方法

3. 1. 材料

強化繊維には単糸のラミー糸(トスコ株式会社, 番手20/1)を用い、ナノ繊維にはCNF(BiNF-i-s BWFo-10002, スギノマシン株式会社)を用いた。2wt%のCNFが水に分散したスラリーであり、平均繊維径は10-50 nm, 比表面積は120 m²/g, 粘度は6.0 Pa·sである。マトリックスには、PLA(TERRAMAC, TE-2000, ユニチカ株式会社)を用いた。数平均分子量 $M_n^{[18]}$ は 6.7×10^4 , 分子量分散度 $M_w/M_n^{[18]}$ は2.63, 融点およびガラス転移温度^[18]は、170 °C及び55 °Cである。

3. 2. ニップツイスターによる解燃実験

ニップツイスターの解燃効果の把握およびラミー糸表面のCNFの状態を把握するために、燃糸のみを用いて解燃及びCNFの添加を行った。濃度2 wt%のCNFスラリーに蒸留水を加え、ハイフレックスホモジナイザー(Cell Master, CM-100, アズワン株式会社)を用いて、回転数5000 rpmにて5分間攪拌を行い、CNF濃度0.5, 1.0, 2.0 wt%のCNFスラリーを得た。搬送速度 V_d とニップローラーの回転数 N_s を変化させながら、解燃された位置にCNFの添加を行った。解燃状態を把握するために、解燃された燃糸表面部を高速度カメラ

(ハイスピードマイクロスコープ VW-9000, キーエンス株式会社)によって撮影し、画像解析によって捻り角を求めた。また、CNF添加後のラミー糸を温度170 °Cに設定した遠赤外線ヒーター内に通過させることで乾燥し、巻き取りを行った。

得られたCNF添加ラミー糸の表面観察のために、金スパッタリングを行った上で、走査型電子顕微鏡SEM(VE-7800, キーエンス株式会社)を用いて、加速電圧10 kVにて観察を行った。さらに、機械的特性を調べるために、標点間距離10 mm, 試験速度1 mm/min, 試験本数10本として、テンシロン万能材料試験機(RTC-1250A, 株式会社エー・アンド・デイ)を用いて燃糸単体の引張試験を行った。

3. 3. フィラメントの作製方法

赤外線ヒーターにより乾燥させたCNF添加ラミー糸をクロスヘッドダイにおくりながら、スクリユ径15 mmの単軸押出機(VS-15, 田辺プラスチック機械株式会社)を用いて、熔融PLAをクロスヘッドダイに搬送することで複合化を行った。押出機のバレル温度を190 °Cとし、スクリユ回転数は 3.5 min^{-1} とした。燃糸供給側への極端な樹脂の逆流が発生しない流量と、流量から決定されるフィラメント直径の兼ね合いからスクリユ速度を決定した。また、クロスヘッドダイの温度も190 °Cとした。PLAは80 °Cにて24時間以上乾燥させたものを用いた。クロスヘッドダイ先端には2 mmの丸穴が設けられており、ダイから出たフィラメントをエアーにより空冷し、直径約2 mmのフィラメントを真直ぐに引取った。

得られたCNF添加ラミー糸強化フィラメントの機械的特性を調べるために、標点間距離50 mm, 試験速度1 mm/min, 試験本数7本として、精密万能試験機 オートグラフ(AG-IS 10 kN, 島津製作所)を用いてフィラメントの引張試験を行った。

4. 結果および考察

4. 1. ニップツイスターの解燃効果

本実験では、燃糸の搬送速度は1.8-12.8 mm/sでの実験を行った。実際の製造ラインでは生産性の観点から、高速の搬送速度下にて解燃を行う必要がある。そこで、解燃時の糸の捻り角を、ニップローラーによる糸の搬送方向と垂直方向のニップローラーの周速度と搬送速度の比 V_n/V_d で整理し、その結果を図7に示す。また、高速度カメラによって得られた、解燃前・解燃中・CNFスラリーを含浸させながら解燃している糸の状態も併せて示す。

図7より、 V_n/V_d の増加に伴い捻り角が減少する傾向がみられ、搬送速度に関わらず、 V_n/V_d に対する捻角がおおよそ一致していることから、捻り角は V_n/V_d で決定されることが分かった。また、捻り角が約5°に漸近する結果が得られた。ニップツイスターは摩擦による解燃機構を用いているため、スリップ等の現象により完全に解燃出来ない可能性がある。しかしながら、ラミー糸は短繊維の集合体であるため、完全に解燃させた場合は、燃糸の破断が懸念される。そのため、燃糸が破断しない範囲で解燃させることが重要となる。ある程度燃糸を解燃させるには、 V_n/V_d が約10以上必要であることが分かり、実際にはわずかに捻り角が残った状態で、CNFを含浸させている状態になることが分かった。また、CNFスラリーを含浸させた場合においても、ニップツイスターの解燃効果には大きな影響を及ぼさないことが分かった。



図 7. a) 解燃前の撚糸の状態及び解燃後の撚糸の状態、
b) V_n/V_d と撚り角の関係 (凡例は搬送速度を示す)

4. 2. ニップツイスターの処理と撚糸の機械的特性の関係

搬送速度 V_d が 9.1 mm/s における解燃処理無し ($V_n/V_d = 0$) および、ニップツイスターの回転速度 N_s を 80 rpm とした場合 ($V_n/V_d = 11.3$) の撚糸の状態を CNF 添加濃度別に図 8 に示す。解燃処理を行わない場合においては、撚糸の表面に凝集した CNF とみられる大きな塊が付着しており、付着している場所としていない場所の差が大きいことが分かった。一方で、おおよそ解燃が進んでいる $V_n/V_d > 10$ の領域で解燃処理を行った場合においては、大きな塊は減少し、糸表面に毛羽立ちが見られた。大きな CNF の凝集体が減少した理由は、ローラーの押付けによって CNF スラリーが内部に含浸したか、余分についた表面の CNF が適度にこそぎ取られた可能性が考えられる。また、毛羽立ちについては CNF 未添加の状態においても確認され、ニップツイスターによる摩擦の影響を受けていると考えられる。

そこで、ニップツイスターによる糸へのダメージが懸念されるため、本研究では撚糸単体の引張試験を行った。搬送速度 V_d が 9.1 mm/s において、 V_n/V_d が 0-28.5 (ニップローラーの回転数が 0-200 rpm) の範囲にて解燃処理を行った撚糸の破断荷重と破断伸びの結果を図 9 に示す。破断荷重については、ニップツイスターの回転数に依存せず、破断荷重はおおよそ 30-35 N であった。また、CNF を添加した場合においても CNF 自体は撚糸の破断荷重に大きな影響を与えないことが分かった。また、撚糸の見かけの直径は約 0.3 mm 程度であることから、CNF 添加ラミー糸の引張強さは約 425-495 MPa である。一方で、破断伸びについては、CNF 添加による違いは認められないが、ニップツイスターの回転速度の増加に伴い、破断伸びも少しずつ減少する傾向が見られた。破断荷重・破断伸びいずれも、解燃処理による大きな機械的特性の低下は認められなかったが、極端に V_n/V_d を増加させることは望ましくないと言える。以上のことから、ニップツイスターを用いることで、撚糸の機械的特性の低下を抑えながら、CNF スラリーを均一に塗布できることが

分かった。本成果は特許出願も行っている^[19]。

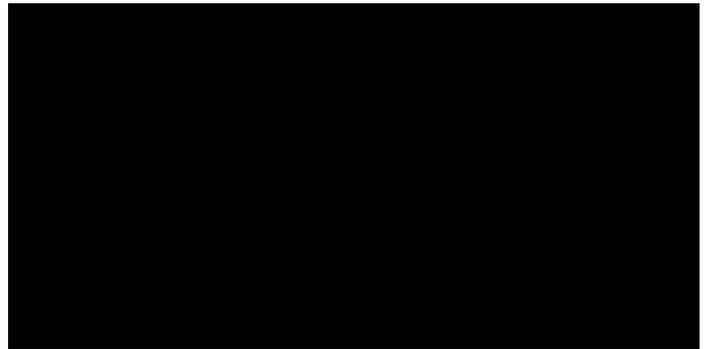


図 8. a-c) 解燃処理を行わなかった CNF 添加ラミー糸の SEM 像、
d-f) 解燃処理を行った CNF 添加ラミー糸の SEM 像

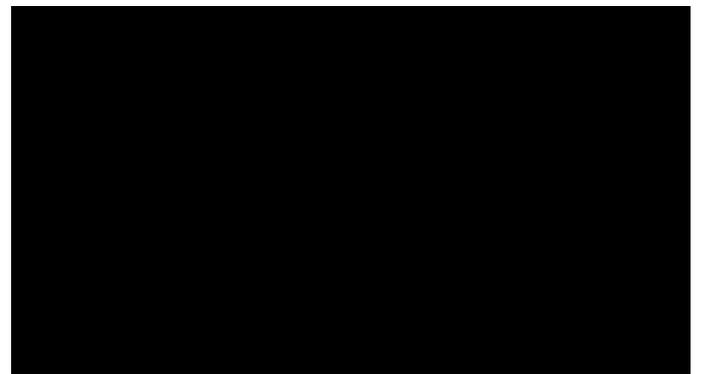


図 9. ニップツイスターの回転速度 N_s および CNF の添加率と
CNF 添加ラミー糸の引張機械特性の関係

4. 3. CNF 添加ラミー糸強化 PLA フィラメントの機械的特性

CNF 添加ラミー糸と PLA と複合化し、製作したフィラメントを図 10 に示す。なお、解燃条件は V_d を 5.5 mm/s とし、ニップツイスターの回転数を 0, 40, 80 rpm とした。よって、 V_n/V_d に換算すると、0, 7.3, 14.6 となる。CNF 添加ラミー強化 PLA フィラメントの機械的特性の結果を図 11 に示す。

ニップツイスターの解燃処理を行わない場合においても、ラミー糸を一本 PLA と複合化するだけで 14% の引張強さの向上がみられ、CNF1.0wt% の添加により引張強さはさらに 5% 増加した。一方で、CNF2.0wt% においては、引張強さは低下した。これは、図 8 に示したように、ラミー糸表面の CNF の凝集体がラミー糸と PLA の界面接着を妨げていることが考えられる。ニップツイスターの回転数を増加させると、CNF 未添加の条件および CNF2.0wt% を除き、引張強さは少しずつ増加する傾向を示した。破断ひずみについては、ニップツイスターによる解燃操作の影響や、CNF 添加率の影響は見られなかった。以上のことから、ニップツイスターを用いた解燃操作によってラミー糸表面に形成される繊維の毛羽立ちに加えて、比較的均一に配置された CNF が界面強度の向上に寄与し、フィラメント自体の機械的特性の向上につながったと考えられる。

5. 結言

本研究では、新たにナノ繊維である CNF をラミー糸の表面に配置し、PLA とラミー糸の界面接着強度の向上を目指した。また、フィ

ラメントの連続生産を可能とすべく、連続的にラミー糸表面に CNF を均一配置させるプロセスの開発及び装置の開発を行った。

本研究では、CNF の添加プロセスにおいて、連続的に糸を搬送しながら解撚し、撚りを戻すことができる「仮撚り」技術に着目した。本技術を用いることで、解撚した糸に CNF スラリーを含浸させることが可能となり、ラミー糸表面の CNF の凝集を防ぎながら比較的均一にラミー糸の表面に CNF を配置することが可能となった。また、ニップツイスターによる解撚操作によって、CNF 添加ラミー強化フィラメントの機械的特性も向上させることもわかった。

しかしながら、現状としてラミー糸 1 本と PLA を複合化した場合の体積含有率は 2 Vol% 程度と非常に低く、樹脂とラミー繊維の界面接触面積は小さいため、本稿の条件下では CNF の添加効果はまだ見られていないと想定している。今後はラミー糸の体積含有率を増やし、ナノ繊維である CNF の添加効果を明らかにし、樹脂と繊維の界面特性について明らかにしていく。

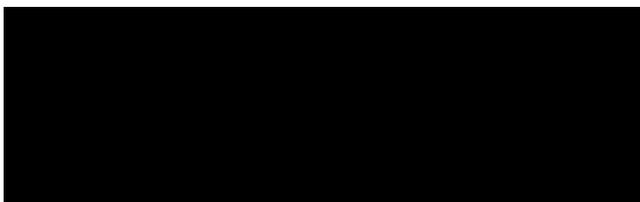


図 10. 作製した CNF 添加ラミー糸強化 PLA フィラメント

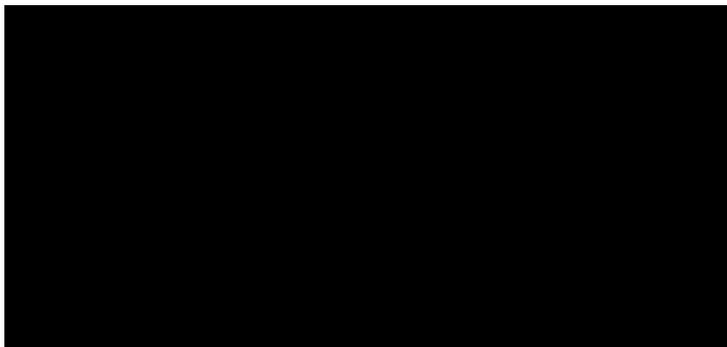


図 11. CNF 添加ラミー糸強化 PLA フィラメントの引張機械特性

謝辞

本研究は工学研究所共同研究 A 「ナノ繊維の高度利用を目的としたマルチスケール複合材料の新規創製プロセスに関する研究 (2020 年度)」の助成を受けた。ここに謝意を表す。

参考文献

- [1] U. N. Gandhi, S. Goris, T. A. Osswald and Y.-Y. Song, Discontinuous fiber-reinforced composites, Hanser (2020).
- [2] H. Ning, N. Lu, A. A. Hassen, K. Chawla, M. Selim and S. Pillay, A review of long fibre thermoplastic (LFT) composites, *International Materials Reviews*, 65(3), 164-188 (2020).
- [3] A. Remko, B. Mark and W. Sebastiaan, Analysis of the thermoplastic composite overmolding process: interface strength, *Frontiers in Materials*, 7, 27 (2020).
- [4] O. P. L. McGregor, M. Duhovic, A. A. Somashekar and D. Bhattacharyya, Pre-impregnated natural fibre-thermoplastic composite

tape manufacture using a novel process, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 101, 59-71 (2017).

- [5] A. Brasington, C. Sacco, J. Halbritter, R. Wehbe and R. Harik, Automated fiber placement: A review of history, current technologies, and future paths forward, *Composites Part C: Open Access*, 6, 100182 (2021).
- [6] R. Matsuzaki, M. Ueda, M. Namiki, T. -K. Jeong, H. Asahara, K. Horiguchi, T. Nakamura, A. Todoroki and Y. Hirano, Three-dimensional printing of continuous-fiber composites by in-nozzle impregnation, *Scientific Reports*, 6, 23058 (2016).
- [7] T. Cersoli, B. Yelamanchi, E. MacDonald, J. G. Carrillo and P. Cortes, 3D printing of a continuous fiber-reinforced composite based on a coaxial Kevlar/PLA filament, *Composites and Advanced Materials*, 30, 1-9 (2021).
- [8] G. Struzziero, M. Barbezat and A. A. Skordos, Consolidation of continuous fibre reinforced composites in additive processes: A review, *Additive Manufacturing*, Additive Manufacturing, 48, 102458 (2021).
- [9] V. Dikshit, S. K. Bhudolia, S. C. Joshi, Multiscale Polymer Composites: A Review of the Interlaminar Fracture Toughness Improvement, *Fibers*, 5, 38 (2017).
- [10] N. Rasana, K. Jayanarayanan and A. Pegoretti, Non-isothermal crystallization kinetics of polypropylene/short glass fibre/multiwalled carbon nanotube composites, *RSC Advances*, 8, 39127-39139 (2018).
- [11] L. Xie, B. Shan, X. Sun, Y. Tian, H. Xie, M. He, Y. Xiong, and Q. Zheng, Natural fiber-anchored few-layer graphene oxide nanosheets for ultrastrong interfaces in poly(lactic acid), *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5 (4), 3279-3289 (2017).
- [12] K. Matsumoto and K. Takemura, The influence of the addition position of cellulose nanofibers on the crystalline and mechanical properties of carbon fiber-reinforced polypropylene composites, *Composite Interfaces* (2021)
- [13] H. Zhang, D. Liu, T. Huang, Q. Hu, H. Lammer, Three-dimensional printing of continuous flax fiber-reinforced thermoplastic composites by five-axis machine. *Materials*, 13, 1678 (2020).
- [14] A. Le Duigou, A. Barbé, E. Guillou and M. Castro, 3D printing of continuous flax fibre reinforced biocomposites for structural applications, *Materials & Design*, 180, 107884 (2019).
- [15] S. Zheng, D. Liu and Y. He, The influence of fiber migration on the mechanical properties of yarns with hierarchical helical structures, *The Journal of Strain Analysis for Engineering Design*, 53(2), 88-105 (2018).
- [16] C. A. Lawrence, *Advances in yarn spinning technology*, Woodhead Publishing (2010).
- [17] T. Takahashi and T. Kojima, Fundamental properties of belt nip twister for yarn texturing, *Journal of the Textile Machinery Society of Japan*, 37(12), 487-491 (1984).
- [18] M. Kawasaki, S. Yoshida, H. He, K. Kashimura, M. Karikomi, T. Kimura and S. Maruo, The effect of added calcium fine powders derived from scallop shells on the deterioration of biodegradable aliphatic polyester films, *Kobunshi Ronbunshu*, 73(1), 87-95 (2017).
- [19] 松本紘宜, 竹村兼一, 複合フィラメントの製造方法及び複合フィラメント, 特願 2021-142375 (2021).