

令和元年6月13日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K18245

研究課題名(和文)次世代CFRTP母材への耐熱性ポリマーアロイの適合性評価に関する学術的研究

研究課題名(英文) Study about the suitability evaluation of polymer alloy with high thermal stability as matrix resin for next generation CFRTP

研究代表者

入澤 寿平 (Irisawa, Toshihira)

名古屋大学・工学研究科・助教

研究者番号：30737333

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：航空機用途などの耐熱環境下でも安定的に使用可能な次世代耐熱CFRTPを開発することを目的に、ポリマーアロイ技術を応用した耐熱性樹脂の母材適合性を検討した。比較的耐熱性が高いポリエーテルイミド(PEI)等の熱可塑性樹脂を母材とするCFRTPは、理論値に近い力学物性を実現すると同時に高いリサイクル性を有することを明らかとしたが、耐熱性が150℃程度であった。熱可塑性が低いが高耐熱性を有するポリベンズイミダゾールの混合(アロイ化)によって、CFRTPの耐熱性は大幅に向上し、PEIを母材とするCFRTPは高いリサイクル性も維持されることを明らかとした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

極めて高い耐熱性を有する樹脂をポリマーアロイ化法を応用することによって、CFRTPの母材樹脂として利用可能とする新規なアイデアを学術的なアプローチによって実現した点は実用化の観点からも意義深い研究であったと言える。今後、さらに成形プロセス等最適化の必要性を残すが、得られた知見は現在遂行中の関連企業等にも率先して開示を進めており、今後は実用化研究へと移行する予定である。本研究で可能性を見出した次世代超耐熱性CFRTPは、航空機ジェットエンジンの圧縮機ブレード用素材として、合金素材を代替できるポテンシャルを有しており、航空機のさらなる燃費向上、省エネに貢献できる社会的にも意義ある結果が得られた。

研究成果の概要(英文)：This study evaluated about the suitability of polymer alloy with high thermal stability as matrix resin for next generation CFRTP which can be used as aircraft application. CFRTP made with polyetherimide (PEI), which has relatively high thermal stability, has achieved high mechanical properties close to the theoretical value and they also have high recyclability. Furthermore, the thermal stability of them was about 150 °C. By alloying with polybenzimidazole which has low thermoplasticity but very high thermal stability, it was revealed that the thermal stability of CFRTP made with PEI/PBI was improved and also maintain the recyclability of them.

研究分野：複合材料

キーワード：複合高分子 耐熱性ポリマーアロイ CFRTP リサイクル

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19(共通)

1. 研究開始当初の背景

炭素繊維強化樹脂 (CFRP) への期待が高まる一方で、CFRP は生産性やリサイクル性に課題を抱える。そこで、近年、母材樹脂に熱可塑性樹脂を使用した、炭素繊維強化熱可塑性樹脂 (CFRTP) 開発が進められている。特に、一般自動車向け構造材料としての研究開発 (実用化研究) が積極的に進められており、母材には比較的安価な熱可塑性樹脂 (ポリアミド6 (PA6) やポリプロピレン (PP)) が選択されている。しかし、これら熱可塑性樹脂のガラス転移温度の関係から、PA6 や PP を母材とする CFRTP では用途によって耐熱不足が懸念されている。また、既に主構造部材として CFRP (母材: 熱硬化性樹脂) の使用が進められる航空機用途においても生産性の観点から CFRTP に対する期待が大きいが、この場合、さらに PA6 や PP を母材とするのでは性能不足と思われる。そこで、耐熱性 CFRTP の開発が不可欠と考えた。

耐熱性樹脂として、分子鎖内に芳香族環が導入された芳香族高分子が知られ、ポリアミド (PI) やポリベンズイミダゾール (PBI) (図 1 (a)) などガラス転移温度 (T_g) が 400°C に迫る樹脂もあるが、その強靱な結合から熱可塑性が極めて低く、CFRTP の母材としてそのまま利用することは難しい。一方で、ポリエーテルイミド (PEI) (図 1 (b)) あるいはポリエーテルサルホン (PES) (図 1 (c)) は、芳香族高分子でありながら分子構造に屈曲部位や回転自由度の高い連結基が導入されており熱可塑性が高いため、一部 CFRTP の母材候補として検討が進められている。

本研究では、航空機用途などの耐熱環境下でも安定的に使用可能な次世代耐熱 CFRTP を開発することを目的に、PEI や PES を単体で母材樹脂として採用するのみでなく、PBI 等の熱可塑性が極めて低い樹脂を PEI 等とポリマーブレンド (ポリマーアロイ) 化することによって、母材に適用するための指針を導出する。

本研究では、航空機用途などの耐熱環境下でも安定的に使用可能な次世代耐熱 CFRTP を開発することを目的に、PEI や PES を単体で母材樹脂として採用するのみでなく、PBI 等の熱可塑性が極めて低い樹脂を PEI 等とポリマーブレンド (ポリマーアロイ) 化することによって、母材に適用するための指針を導出する。

2. 研究の目的

次世代耐熱 CFRTP を開発することを目的として、(1) ~ (3) を順に検討した。

- (1) PEI や PES を母材とする CFRTP の力学物性および耐熱性を評価した。
- (2) PEI と PBI のポリマーアロイを母材とする CFRTP の力学物性、耐熱性について (1) の結果と比較した。
- (3) 開発した CFRTP の実用化を視野に入れ、リサイクル性についても検討した。

3. 研究の方法

(1) 汎用タイプの炭素繊維 (引張弾性率: 240 GPa , 引張強度: 4.2 GPa) の平織物に PEI および PES が含浸したプリプレグ (体積繊維含有率: 60 v1\%) を予め準備し、それを積層させてホットプレスすることによって各 CFRTP それぞれ (PEI-CFRTP と PES-CFRTP と表記する) を成形した。成形した CFRTP に対して、種々の温度での 3 点曲げ試験を実施した。

(2) PBI は熱に不融であるため、PEI との混合 (アロイ化) は両樹脂を可溶性溶媒を用いて、溶液法によって行った。作製したアロイ溶液を炭素繊維束に含浸させる溶液含浸法 (図 2 (a)) によってプリプレグを作製したのち、(1) と同様に CFRTP を成形し、3 点曲げ試験を実施した。

(3) CFRTP のリサイクルとして、炭素繊維のみを分離回収する手法を検討し、回収した炭素繊維 (Re-CF) と新品の炭素繊維 (Fre-CF) の力学物性を単繊維引張試験法 (JIS R 7606) によって比較した。回収方法として母材樹脂を溶解させる常圧溶解法 (図 2 (b)) と熱分解法を検討した。

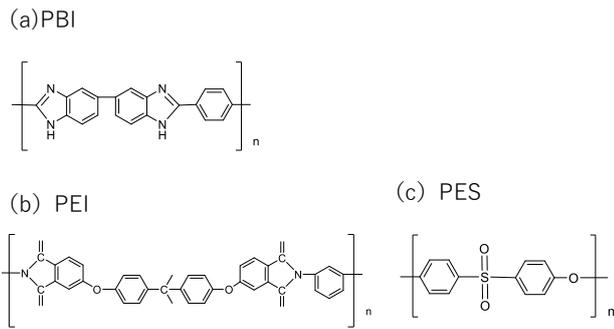


図 1 (a) PBI, (b) PEI, (c) PES の分子構造式

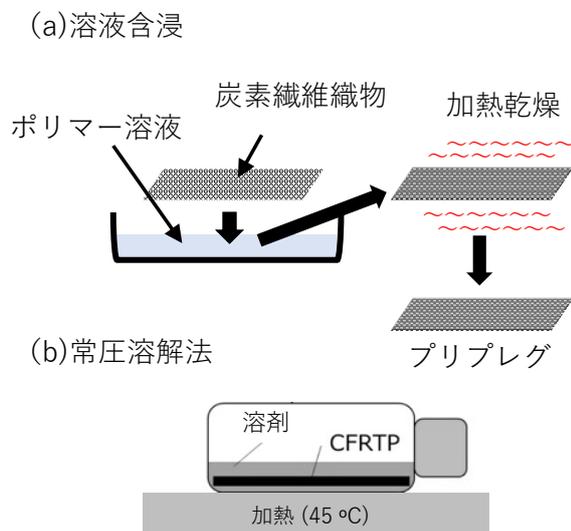


図 2 (a) 溶液含浸法, (b) 常圧溶解法の概略図

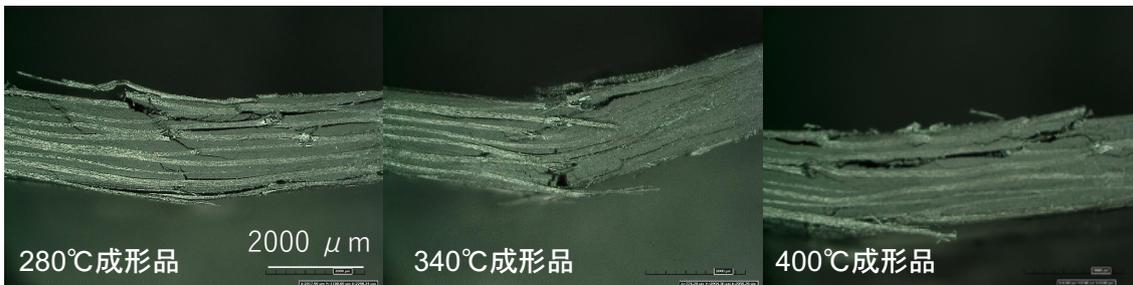


図3 各成形温度で成形したCFRTPの曲げ試験後側面の光学顕微鏡像

4. 研究成果

(1) PEIおよびPES母材CFRTPに関する検討

非晶樹脂であるPEIおよびPESの T_g が220℃付近(DSC測定による実測)である中で、それぞれ樹脂が含浸したプリプレグからCFRTPをホットプレスによって成形する際の最適温度が320-340℃付近であることを成形後の力学物性の観点からまずは明らかにした。図3に、280、340および400℃で成形したPES母材CFRTPの曲げ試験後側面の光学顕微鏡像を示す。340℃成形品ではCFRTPの上、下部に繊維破断が認められ、炭素繊維が強化繊維として効果的に作用した様子が観察された。一方で、280及び400℃成形品ではそれぞれ層状の亀裂が認められた。400℃成形品では成形時の母材樹脂の熱劣化によって、曲げ変形時に母材樹脂部位の破壊が伝播した結果、層状の亀裂として観察されたものと考えられる。一方で、280℃成形品に関しては、成型時に樹脂の流動性が十分に確保されず、プリプレグ間の十分な接着が得られなかったため、層間剥離が生じたものと考えられる。以上の結果から、樹脂の劣化を極力防ぎ、樹脂の流動性も十分に確保される最適温度での成形が重要であることを明らかとした。

続いて、25℃から200℃の範囲内で実施した曲げ試験結果を図4に示す。曲げ弾性率は、PEI-CFRTP及びPES-CFRTPともに150℃まで低下は見られなかったが、曲げ強度は150℃においてPEI-CFRTPでは700MPa、PES-CFRTPでは450MPaまで低下した。150℃までは一般的な金属材料と比較しても遜色のない値と言える一方で、弾性率及び強度ともに150℃以上で急激に低下しており、航空機用途を想定した場合には耐熱性の向上が望まれる結果であった。

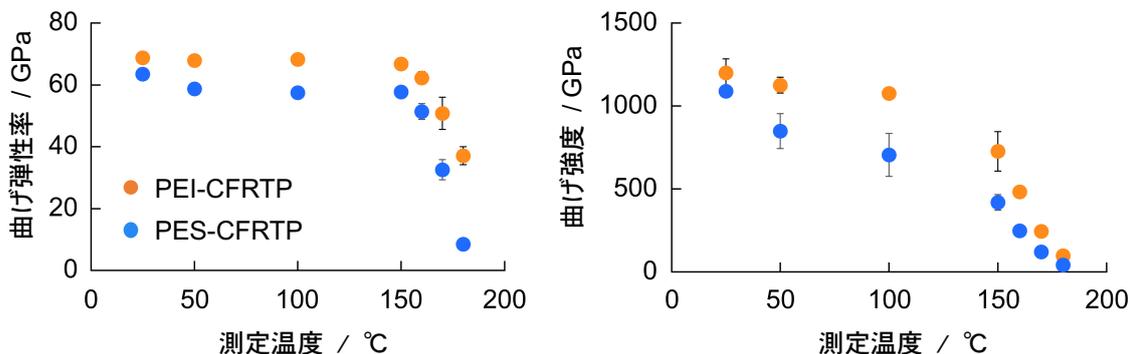


図4 各測定温度でのPEI-CFRTPおよびPES-CFRTPの曲げ弾性率および強度

(2) ポリマーアロイのCFRTP母材樹脂への適用

N-メチル-2-ピロリドン(NMP)にPEIとPBIを所定の割合(PEI:PBI=100:0, 95:5, 90:10, 70:30)で混合し、15wt%のポリマー溶液を作製した。炭素繊維織物をポリマー溶液に含浸させ、乾燥工程を経てプリプレグを得た(繊維体積分率は60vol%に調整)。続いて、プリプレグの積層体を所定の温度でホットプレスし、CFRTPを成型した。得られたCFRTPに対して、3点曲げ試験を恒温槽内で室温から220℃の所定の温度で実施した。

PEIとPBIのポリマーアロイを母材としたCFRTPを各成形温度で成形し、その3点曲げ試験を行った結果を表1にまとめる。PBI含有率の増大によって熱可塑性が低下し、積層プリプレグ間の接着が不十分となったためか、強度の低下が観察された。一方で、弾性率に関しては、PBI

表1 PEIとPBIのポリマーアロイを母材とするCFRTPの曲げ弾性率および強度

比率および成型温度	曲げ強度 [MPa]	曲げ強度 標準偏差	曲げ弾性率 [Gpa]	曲げ弾性率 標準偏差	
PEI:PBI =95:5	280℃	567.9	66.01	61.83	1.377
	300℃	806.3	79.37	58.93	1.685
	320℃	957.9	129.8	63.34	0.9488
PEI:PBI =90:10	290℃	567.8	66.01	61.83	1.378
	320℃	609.8	94.25	60.94	1.250
	340℃	676.6	105.0	61.63	1.450
PEI:PBI =70:30	360℃	503.7	48.52	55.65	1.520

含有率の増大による低下傾向は強度と比較するとわずかであった。成型温度の増大によって強度は増大する傾向も示しており、今後さらに装置の改良（成型圧力の増大等）等によってCFRTPの力学物性改善が図れるものと考えている。

図5に各PBI含有率CFRTPの曲げ弾性率を測定温度に対して示す。母材をPEI単体としたCFRTPでは、150℃から急激に弾性率が低下した一方で、PEI:PBI=95:5及び90:10としたCFRTPでは170℃まで弾性率の低下は生じず、さらに70:30としたCFRTPでは200℃まで室温と同程度の弾性率を維持した。すなわち、ポリマーアロイ技術を応用することによって、50℃程度、CFRTPの耐熱性を改善することを明らかとした。

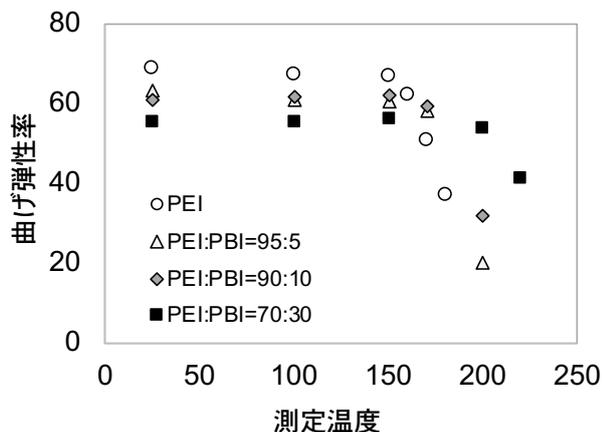


図5 各測定温度でのポリマーアロイ母材CFRTPの曲げ弾性率

(3) CFRTPから回収したリサイクル炭素繊維の力学物性

CFRPの用途拡大予測に伴って、廃棄CFRPの処理が問題となりつつ背景の中で、新しいCFRTPを開発する際には、用途が求める性能に見合った材料を開発するのみでなく、それ自身のリサイクルも念頭に入れた材料設計が必要と考えられる。そこで、本研究でも、まずはPEIやPESを母材とするCFRTPのリサイクル方法について検討を進めた。続いてPEIやPESを母材とするCFRTPに適したリサイクル方法についてポリマーアロイを母材とするCFRTPについても適用可能か検討した。

CFRPのリサイクル技術が種々提案される中で、CFRPから炭素繊維を分離・回収し、回収されるRe-CFの再利用に関する検討が活発に進められている。Re-CFの回収方法として、熱によって樹脂を分解させる熱分解法や、化学処理によって樹脂を溶解させ炭素繊維を回収する常圧溶解法などの化学プロセス法が提案されている。本研究でもCFRTP中からRe-CF熱分解法と、常圧溶解法の最適条件によるRe-CFの回収について検討を行なった。

熱分解法では、炭素繊維の分解・消耗による損傷を極力抑えつつ、CFRTPの強化繊維として再利用するために樹脂残渣を極力少なくする条件を探索することが重要となる。損傷を極力抑える手段として、不活性ガス（窒素）中での熱分解を試みたが、PEIおよびPESを母材とするCFRTPは、どちらも700℃でも樹脂の残存率が20%以上あり、Re-CFの回収ができなかった。一方で、窒素中で予め樹脂の一部を除去した後に、空気中で（550℃付近）で再度処理することによってRe-CFの回収は可能となったが、一部に樹脂残渣が観察された。PEIおよびPESが芳香族環を有した頑固な分子構造を有していることが要因としてあげられる。一方、常圧溶解法では、炭素繊維の分解・消耗による損傷に対する懸念は少ないが、熱分解法と同様に樹脂残渣を極力少なくする条件を探索することが重要である。溶媒としてN,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドとNMPを検討したところ、各溶媒間でのPEIおよびPESの溶解速度には大きな差異はなく、45℃の条件で、2時間以内の処理により、ほぼ全て樹脂を除去することが可能であることを明らかとした。

表2に熱分解法および常圧溶解法でPEI-CFRTP、PES-CFRTP及びポリマーアロイ母材CFRTPから回収したRe-CFの引張弾性率及び強度まとめた。なお、Fre-CFの引張弾性率及び強度はそれぞれ213GPa、3.99GPaである。炭素繊維の引張弾性率は、結晶子サイズの発達具合と高い相関があることが知られる。熱分解及び常圧溶解処理は炭素繊維製造時の熱処理温度と比較すると低温であり、結晶性には影響しないため、弾性率はFre-CFと比較して維持された。一方で引張強度に関し、常圧溶解法で回収したRe-CFに強度の低下は生じなかったものの、熱分解法で回収したRe-CFの強度は著しく低下した。熱分解法では、繊維表面に樹脂残渣が多量に残存しており応力集中源になる可能性があること、また樹脂を極力分解させるために空気中で熱分解処理を行ったため繊維表面の酸化分解が生じた可能性が要因としてあげられる。すなわち、熱分解法によるRe-CFを回収する手法では、損傷を完全に防ぐことはできないが、常圧溶解法であれば、ほぼ損傷なく、Re-CFを回収可能であることが明らかとなった。

表2 熱分解法および常圧溶解法で回収したRe-CFの引張弾性率および強度

母材	熱分解		常圧溶解	
	引張弾性率	引張強度	引張弾性率	引張強度
PEI	206 GPa	2.93 GPa	207 GPa	4.04 GPa
PES	208 GPa	2.31 GPa	211 GPa	4.01 GPa
PEI:PBI=9:1	-	-	210 GPa	3.86 GPa

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計5件)

1. 入澤寿平, “完全循環型炭素繊維強化熱可塑性樹脂の実現に向けた取り組み”, 炭素誌, 288 (2019) in press 査読無.
2. T. Irisawa, R. Inagaki, J. Iida, R. Iwamura, K. Ujihara, S. Kobayashi, Y. Tanabe, “The influence of oxygen containing functional groups on carbon fibers for mechanical properties and recyclability of CFRTPs made with in-situ polymerizable polyamide 6”, Composites Part A, 112 (2018) 91-99 査読有.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.05.035>
3. 入澤寿平, 岩村亮輔, 小澤慶記, 小林更紗, 田邊靖博, “耐熱性熱可塑性樹脂複合材料の炭素繊維再利用を主眼としたリサイクル方法”, 炭素誌, 280 (2017) 175-181 査読有.
DOI: <https://doi.org/10.7209/tanso.2017.175>
4. 入澤寿平, 橋本玲央, 荒井政大, 田邊靖博, “耐熱性CFRTP母材としての非結晶性芳香族系熱可塑性高分子の適合性調査”, JFST, 73 (2017) 61-66 査読有.
DOI: <https://doi.org/10.2115/fiberst.2017-0008>
5. 入澤寿平, “複合材料-炭素繊維強化プラスチックに関する最近の研究動向-その2”, 成形加工, 28 (2016) 260-264 査読無.

[学会発表](計31件)

1. T. Irisawa, N. Nagao, S. Kobayashi, Y. Tanabe, “The development of CFRTP having both high mechanical properties and high recyclability”, ICACC 2019 (Invite lecture), Daytona beach, USA (2019).
2. T. Irisawa, K. Ujihara, S. Kobayashi, Y. Tanabe, “The effects of interfacial adhesion for mechanical properties of CFRTPs made with polyamide 6”, The Fiber Society's Spring 2018 Conference, Tokyo (2018).
3. M. Sibata, T. Irisawa, Y. Tanabe, “The effect of CNTs for CFRTPs made with polyamide 6”, Carbon 2018, Madrid, Spain (2018).
4. T. Irisawa, R. Hashimoto, N. Nagao, M. Arai, Y. Tanabe, “The study toward to the realization of sustainable CFRTP having both high mechanical properties and recyclability”, Carbon 2018 (Keynote lecture), Madrid, Spain (2018).
5. S. Kobayashi, T. Irisawa, Y. Tanabe, “The study of interfacial adhesion of CFRTP made with in-site polymerizable thermoplastics”, Carbon 2018, Madrid, Spain (2018).
6. 入澤寿平, 高機能繊維材料の開発に向けて ～アクチュエータへの応用～, 機能材料セミナー (招待講演), 大阪 (2019)
7. 入澤寿平, 氏原研人, 新竹礼佳, 小林更紗, 田邊靖博, “リサイクル炭素繊維-PA6 間の界面接着性”, 複合材料界面科学研究会 2018 年度総会講演会, 京都 (2018) .
8. 新竹礼佳, 入澤寿平, 氏原研人, 花井美穂, 田邊靖博, “熱分解温度・時間がリサイクル炭素繊維の損傷具合に与える影響”, 平成 30 年度繊維学会年次大会, 東京 (2018) .
9. 入澤寿平, 氏原研人, 岩村亮輔, 新竹礼佳, 田邊靖博, “ポリアミド6を母材とする CFRTP のリサイクル性に関する研究”, 第 21 回プラスチックリサイクル化学研究会討論会, 仙台 (2018) .
10. 入澤寿平, “サステナブルな社会を実現するサステナブル CFRTP 開発の実現に向けて”, 第 48 回繊維学会夏季セミナー (招待講演), 長浜 (2018) .
11. 入澤寿平, 柴田眞孝, 山本徹夜也, 田邊靖博, “CNT 分散現場重合型ポリアミド6母材 CFRTP 中の界面における重合促進に関して”, 第 67 回高分子討論会, 札幌 (2018) .
12. 入澤寿平, “繊維材料の過去と未来”, 高分子同友会 2018 年 11 月勉強会 (招待講演), 東京 (2018) .
13. 入澤寿平, “トータルで考える炭素繊維強化樹脂複合材料の性能”, 第 52 回化学工学の進歩講習会 (招待講演), 名古屋 (2018) .
14. 新竹礼佳, 入澤寿平, 田邊靖博, “常圧溶解法及び熱分解法で回収した各リサイクル炭素繊維の強度低下因子に関する比較”, 第 45 回炭素材料学会年会, 名古屋 (2018) .
15. 入澤寿平, “CFRP, CFRTP における界面の重要性とその改善手法”, 第 17 回産官学接着若手フォーラム (招待講演), 名古屋 (2018) .
16. T. Irisawa, “The effects of interfacial adhesion between carbon fiber and thermoplastics for mechanical properties of CFRTP”, ICACC 2018 (Invite lecture), Daytona beach, USA (2018).
17. T. Irisawa, K. Ujihara, R. Aratake, S. Kobayashi, Y. Fumiyasu, H. Kawazoe, Y. Tanabe, “The damage evaluation of recycle carbon fiber from CFRP made with epoxy resin”, Ostrava, Czech (2017).
18. T. Irisawa, R. Hashimoto, N. Nagao, M. Arai, Y. Tanabe, “Optimization of molding process for CFRTP having high thermal stability”, Carbon 2018, Melbourne, Australia (2017).

19. T. Irisawa, Y. Tanabe, R. Hashimoto, N. Nagao, M. Arai, “The study of interfacial shear strength between thermoplastics having high thermal stability and carbon fiber”, JISSE 15, Tokyo (2017).
20. 入澤寿平, 岩村亮輔, 氏原研人, 新竹礼佳, 田邊靖博, “リサイクル炭素繊維の欠陥評価手法に関する提案”, 平成 29 年度繊維学会年次大会, 東京 (2017) .
21. 入澤寿平, “リサイクル炭素繊維の実用化に向けて”, 第 55 回炭素材料夏季セミナー (招待講演), 札幌 (2017) .
22. 入澤寿平, “新時代を拓く炭素繊維強化プラスチックの作製, 利用, リサイクル”, 2017 年度第 4 回 CPC 研究会 (招待講演), 東京 (2017) .
23. 入澤寿平, 氏原研人, 岩村亮輔, 田邊靖博, “CFRTP から回収したリサイクル炭素繊維と PA 6 間の界面接着性に関する研究”, 化学工学会第 49 回秋季大会, 名古屋 (2017) .
24. 入澤寿平, “炭素繊維強化プラスチックに関する最近の研究動向”, IPF JAPAN 2017 先端技術セミナー (招待講演), 幕張 (2017) .
25. 小林更紗, 入澤寿平, 田邊靖博, “現場重合法によって作製した CFRTP 中の界面接着性に関する研究”, 第 44 回炭素材料学会年会, 桐生 (2017) .
26. T. Irisawa, Y. Tanabe, R. Hashimoto, M. Arai, “The relationship between the mechanical properties and the interfacial adhesion of CFRTP made with aromatic thermoplastics”, US-Japan Conference on Composite Materials, Sapporo (2016) .
27. 入澤寿平, 飯田純也, 稲垣良平, 田邊靖博, “炭素繊維-PA6 界面接着への炭素繊維表面官能基の効果”, 平成 28 年度繊維学会年次大会, 東京 (2016) .
28. 入澤寿平, 橋本玲央, 長尾直晃, 田邊靖博, “非晶性高分子を母材に使用した CFRTP の耐熱特性”, 第 30 回東海支部若手繊維研究会, 岐阜 (2016) .
29. 入澤寿平, 飯田純也, 稲垣良平, 小林更紗, 田邊靖博, “現場重合型ポリアミド 6 と炭素繊維界面の接着メカニズムと CFRTP の力学物性・耐熱性への効果について”, 第 43 回炭素材料学会年会, 千葉 (2016) .
30. 入澤寿平, “炭素繊維・CFRP の研究開発の重要性”, 第 157 回東海高分子研究会, 岐阜 (2016) .
31. 入澤寿平, “炭素繊維・CFRP の低価格化及び汎用化への挑戦”, 炭素材料学会第 3 回次世代の会定例会, 千葉 (2016) .

〔図書〕(計4件)

1. 入澤寿平 (分担), “炭素材料科学の進展”, 学振 117 委員会 (2018) 143-148.
2. 入澤寿平 (分担), “炭素繊維・炭素繊維複合材料の未来”, S&T 出版 (2018) 194-203.
3. 入澤寿平 (分担), “最新物質循環とマテリアル開発”, 三恵社 (2018) 103-117.
4. 入澤寿平 (分担), “高耐熱性樹脂の開発事例集”, 技術情報協会 (2018) 406-415.