

令和元年5月30日現在

機関番号：11501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14818

研究課題名(和文)新規力学モデルを用いた熱可塑性高分子のナノ繊維分散による補強機構の解明

研究課題名(英文)Elucidation of reinforcing effect of thermoplastics by nano-sized fiber dispersion using new mechanical models

研究代表者

高山 哲生 (TAKAYAMA, TETSUO)

山形大学・大学院有機材料システム研究科・助教

研究者番号：30550991

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)：繊維径が100nm以下であるナノ繊維の補強材としての位置づけを明確にするために、(1)ナノ繊維強化熱可塑性高分子の降伏条件、(2)ナノ繊維分散による短繊維強化熱可塑性高分子の力学特性改善効果を明らかにした。(1)の降伏条件は母相となる高分子の種類によらず繊維の破断であること、(2)の改善効果は短繊維/母相界面の強さが強化されるために生じることを独自の力学モデルを用いて定量的に明らかにした。(1)の結果からナノ繊維の破断ひずみを推定できる可能性が示唆され、(2)の結果からナノ繊維分散は汎用的な繊維強化高分子の界面強さ強化手法として有効であることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の成果により、(1)ナノ繊維の力学的性質である破断ひずみをナノ繊維分散高分子材料の力学特性結果から推定できること、(2)繊維強化高分子の繊維/母相界面の強化手法としてナノ繊維分散が有効であることが明らかとなった。(1)の成果は従来困難であったナノ繊維の力学特性を推定する手法として提案できるものであり、ナノ繊維の力学特性を解明する簡易な手法として期待できる。(2)の成果は従来では強化困難であったPEEKやPPSなどのスーパーエンジニアリングプラスチックに分類される高分子を母相とした繊維強化高分子へも展開が可能であり、金属代替を目的とした高分子複合材料開発への応用が期待される。

研究成果の概要(英文)：In order to clarify the position of nano-sized fiber with a fiber diameter of 100 nm or less as a filler, we clarified (1) Yield conditions of nano-sized fiber reinforced thermoplastic polymer, (2) the mechanical property improvement effect of short fiber reinforced thermoplastic by nano-sized fiber dispersion. We clarified it quantitatively using our mechanical models that The yield condition of (1) is the rupture of fiber regardless of the type of polymer to be the matrix, and the improvement effect of (2) occurs because the strength of the short fiber/matrix interface is strengthened. The result of (1) suggested that the fracture strain of nano-sized fiber can be estimated, and the result of (2) suggested that dispersion of nano-sized fiber is effective as a general method for reinforcing the interfacial strength of fiber reinforced polymers.

研究分野：高分子複合材料工学，高分子材料工学

キーワード：ナノ繊維 複合材料 力学特性 カーボンナノチューブ

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

ナノ繊維は、繊維径が 100nm 以下であり、かつ高いアスペクト比(繊維長/繊維径)を有する。代表例としてカーボンナノチューブ(CNT)やセルロースナノファイバー(CNF)が挙げられる。どちらのナノ繊維も鉄の約 5~10 倍の強さを有しながら、約 1/5 の密度である軽量・高強度材料である。したがって、これを充填材として使用すると、繊維径が mm 以上であるガラス繊維や炭素繊維と比べて少ない分散量で高い補強効果を得ることができる。特に CNF をプラスチックと複合化した高分子は、環境負荷が少なく優れた力学特性を有することから自動車分野を中心に注目を集めている。ナノ繊維強化高分子(NFRP)の強さや弾性率に関する研究は、多層カーボンナノチューブ(MWCNT)を中心に進んでいる。微量の MWCNT 分散により弾性率や強さが最大で 1.7 倍程度に向上している。この弾性率向上効果はナノ繊維が持つ高いアスペクト比によるとされ、修正 Halpin-Tsai の式を用いて解析されている。強さに関しては一部複合則を用いて解析されているが、理論値と実験値にかい離がある。つまり、ナノ繊維を分散させるとなぜ強さが向上するのかが明らかとされておらず、NFRP の強さを予測する理論は確立されていなかった。

### 2. 研究の目的

本研究では(1) MWCNT 分散熱可塑性高分子の強さと弾性率の相関関係に関する母材依存性、(2) MWCNT の破断伸びと結晶性の純度や欠陥濃度の関係、(3) CNF の破断伸びやその複合材料の強さを実験的に明らかにする。得られた結果を力学モデルに照らし合わせることで、(4) 申請者が提案している力学モデルの汎用性を明らかにする。必要に応じて(5) 汎用性を高めるために必要な項目を明らかにし、力学モデルを修正する。得られた知見を総括することで、ナノ繊維の持つ力学的特性や複合化した際の補強効果を体系的に明らかにしていく。

### 3. 研究の方法

本研究課題は(1) 1 種の MWCNT を用いた NFRP の試作と力学特性評価、(2) MWCNT の破断伸び評価手法の確立、(3) 申請者が提案する力学モデルの汎用性検証の 3 つの小研究テーマを実施した。

#### (1) 1 種の MWCNT を用いた NFRP の試作と力学特性評価

母相としてポリプロピレン(PP)とポリスチレン(PS)を選定し、MWCNT を 0.1~1.0wt% の範囲で振って複合材料を作製した。作製した複合材料の射出成形品に対して、3 点曲げ試験を行い、曲げ降伏開始応力と曲げ弾性率を求めた。作製した複合材料の降伏条件が MWCNT の破断によるものであれば、曲げ降伏開始応力と曲げ弾性率は比例関係にあると考えられる。本研究では、曲げ降伏開始応力と曲げ弾性率の相関関係を調べることで想定した降伏条件となっているかを調べた。

#### (2) MWCNT の破断伸び評価手法の確立

MWCNT の破断伸びを評価すべく、射出成形された複合材料の動的粘弾性測定(DMA)を行った。MWCNT の線膨張係数は熱可塑性高分子より小さいため、加熱すると MWCNT には引張応力が働く。したがって、DMA にて一定の力学ひずみを与えながら加熱すると、MWCNT が破断し相転移が生じない温度域で貯蔵弾性率  $E'$  が減少する可能性がある。このときの温度と各材料の線膨張係数から MWCNT に与えられた熱引張ひずみを算出し、これに DMA で与えた力学ひずみを加えることで MWCNT の破断伸びを評価できる。

#### (3) 申請者が提案する力学モデルの汎用性検証

(1) で得られた曲げ弾性率と曲げ降伏開始応力の相関関係を各材料で求めた。この関係を母材間で比較することで、曲げ弾性率と曲げ降伏開始応力の相関関係の母材依存性を明らかにした。曲げ弾性率と曲げ降伏開始応力の相関関係における傾きと切片を求めた。傾きと DMA で求めた破断伸びを比較した。申請者が提案する力学モデルが正しいならば、傾きと DMA で求めた破断伸びが一致し、かつ切片は 0 となるはずであり、これを確認した。

### 4. 研究成果

#### (1) 1 種の MWCNT を用いた NFRP の試作と力学特性評価

図 1 に曲げ降伏開始応力と曲げ弾性率の関係を示す。図中の温度は射出成形時の金型温度を示す。PP は 2 種類使用しており、図中に示す BC03B はエチレンプロピレンラバー(EPR)がブレンドされたブロック PP を、MA1B はホモ PP をそれぞれ示す。PP/MWCNT では PP の種類によらず曲げ降伏開始応力と曲げ弾性率の間に比例関係が成立しており、申請者が想定した力学モデルによる MWCNT の破断が降伏条件であるこ

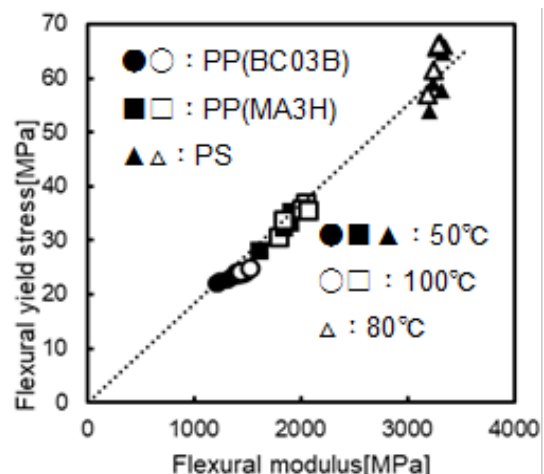


図 1 MWCNT 分散複合材料の曲げ降伏開始応力と曲げ弾性率の関係

とを支持している。PS/MWCNT の同関係は PP/MWCNT で得られた比例関係を外挿した領域に見られた。このことから、母相が PS でもその降伏条件は MWCNT の破断であることが示唆された。今回得られた比例定数は約 0.017 であった。

(2) MWCNT の破断伸び評価手法の確立

図 2 に DMA より得られた貯蔵弾性率の変化率と温度の関係を示す。本研究では 30 の貯蔵弾性率を基準としてその変化率を求めた。試験は 3 点曲げ負荷で行い、あらかじめ与えるひずみ  $\varepsilon_0$  は 0.56% で固定した。同図より CNT を分散させることで母相単体とは異なる温度で弾性率の低下が見られた。この点で CNT の破断が生じているとして、熱ひずみ  $\varepsilon_t$  と力学ひずみ  $\Delta\varepsilon$  を求め、これら 3 つのひずみの総和を求めた。このひずみは PP および PS のどちらにおいても同じ値となり、その値は 0.017 と(1)で求めた比例定数と一致した。このことから DMA 測定から CNT の破断ひずみを推定することに成功したと判断した。

(3) 申請者が提案する力学モデルの汎用性検証

(1)で得られた比例定数が MWCNT の破断伸びであるとして、その妥当性を検証した。使用した CNT の弾性率は 1000GPa であり、この弾性率に CNT の破断伸び 0.017 を乗じた値は 17GPa となる。この値は今回使用した CNT の引張強さ 8~60GPa の範囲に収まっており、今回の計算で求めた CNT の破断伸びの妥当性を支持している。

上記までの結果より、MWCNT の破断伸びを DMA や複合材料の力学特性から推定できることを明らかとした。本手法は従来のナノ繊維の力学特性評価手法と比べて簡易であり、ナノ繊維の力学特性評価が容易となると期待される。

また、以下の 2 点については未実施であった。その理由について下記に述べる。

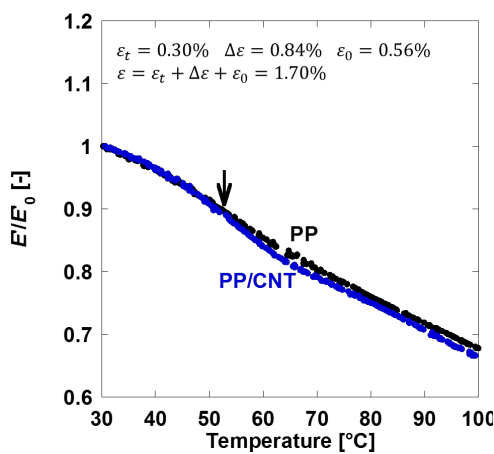
- ・MWCNT の破断伸びと結晶性の純度や欠陥濃度の関係

MWCNT はかさ高いために押出成形機への安定した充填が難しく、熔融混練による MWCNT 分散高分子を自前で作製することが困難であった。そこで今回は CNT が高充填された PP や PS のマスターバッチを購入し、これを PP や PS で希釈することで複合材料を作製した。このマスターバッチを試作できる企業が少なく、CNT が 1 種類に限定されてしまったため、当初の予定であった複数種の CNT を用意することができなかった。上記の理由により、本研究期間では未実施となった。

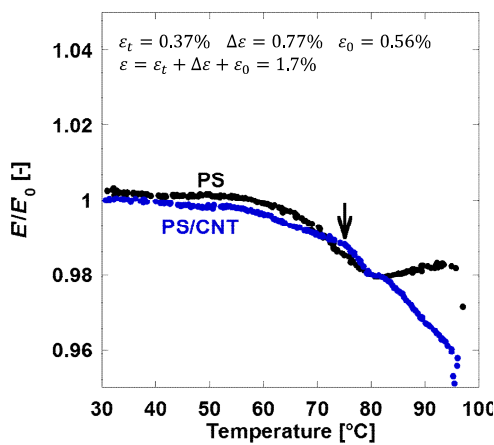
- ・力学モデルの修正

現行の力学モデルで CNT の破断伸びを推定できたため、修正は行わなかった。

また、本研究期間において、短繊維強化熱可塑性高分子に MWCNT を分散させることで密度を増価させることなく力学特性を改善できることを見出した。この機構について、射出成形品のウエルド強さから母相/短繊維界面の強さを推定し、申請者が提案するウエルド強さに関する力学モデルを用いて界面相互作用力の推定を行った。図に推定した界面相互作用力(図の縦軸)を示す。本実験はガラス繊維(GF)強化 PP と炭素繊維(CF)強化 PP で検討した。繊維の種類によらず MWCNT を分散させることで界面相互作用力は増加することがわかった。この機構について、繊維間距離からメニスカス力が寄与している可能性を指摘した。MWCNT 分散による短繊維強化熱可塑性高分子の界面強さ改善は母材に依存しないことから本成果は汎用性に富んだ繊維強化材の補強技術としての発展が期待される。



(a) PP/CNT



(b) PS/CNT

図 2 MWCNT 分散による貯蔵弾性率の温度依存性の変化

そこで今回は CNT が高充填された PP や PS のマスターバッチを購入し、これを PP や PS で希釈することで複合材料を作製した。このマスターバッチを試作できる企業が少なく、CNT が 1 種類に限定されてしまったため、当初の予定であった複数種の CNT を用意することができなかった。上記の理由により、本研究期間では未実施となった。

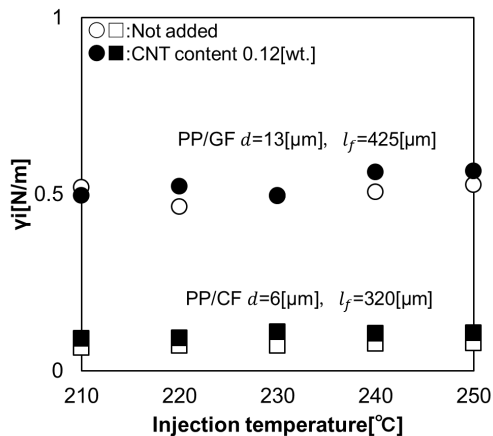


図 3 MWCNT 分散短繊維強化熱可塑性高分子の界面相互作用力

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

高山哲生、ガラス繊維強化熱可塑性樹脂の高強度化技術、月刊車載テクノロジー、査読無、6 巻、2018、38-45

高山哲生、ガラス繊維強化樹脂の高強度化技術、マテリアルステージ、査読無、17 巻、2017、53-58

〔学会発表〕(計 11 件)

Yasuhiro Mori, Tetsuo Takayama, Yield Condition of Carbon Nanotube dispersed thermoplastic composites, The First International Conference of Polymeric and Organic Materials in Yamagata University(IPOMY)、2019

森靖弘、高山哲生、CNT 分散熱可塑性プラスチックの力学特性、成形加工シンポジウム、18、2018

高山哲生、短繊維強化ポリプロピレン射出成形品のウエルド強さに関する繊維含有率依存性、日本機械学会第 26 回機械材料・材料加工技術講演会(M&P2018)、2018

高山哲生、森靖弘、ガラス繊維強化ポリプロピレンの力学特性に関するナノフィラー分散効果、第 43 回複合材料シンポジウム、2018

Tetsuo Takayama, Weld strength of short fiber reinforced polypropylene, The Korea-Japan Polymer Processing Joint Symposium 2018 -12th Meeting-, 2018

高山哲生、安達真吾、繊維強化ポリプロピレン射出成形品のウエルド強さに及ぼす繊維含有率依存性、プラスチック成形加工学会第 29 回年次大会、2018

森靖弘、高山哲生、ガラス繊維強化ポリプロピレンの力学特性に及ぼすナノ繊維分散効果、プラスチック成形加工学会第 29 回年次大会、2018

森靖弘、高山哲生、カーボンナノチューブ分散ガラス繊維強化ポリプロピレンの力学特性、プラスチック成形加工学会第 25 回秋季大会、2017

高山哲生、森靖弘、カーボンナノチューブ分散ポリプロピレンの力学特性、2017 年度材料技術研究協会討論会、2017

森靖弘、高山哲生、ガラス繊維強化ポリプロピレンの力学特性に関する CNT 分散効果、2017 年度材料技術研究協会討論会、2017

森靖弘、高山哲生、カーボンナノチューブ分散ポリプロピレンの力学特性、プラスチック成形加工学会第 28 回年次大会、2017

〔図書〕(計 1 件)

蛭名武雄、米山猛、高山哲生、他 57 名、技術情報協会、樹脂/繊維複合材料の界面制御、成形加工と評価 -炭素繊維/ガラス繊維/セルロースナノファイバー-, 2018、288-294

〔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

山形大学大学院有機材料システム研究科 高山研究室

<http://composite.yz.yamagata-u.ac.jp/index.html>

## 6. 研究組織

(1)研究分担者

なし

(2)研究協力者

なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。