

令和 3 年 6 月 17 日現在

機関番号：13401

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K14001

研究課題名(和文) 界面レオロジーに基づく熱可塑性樹脂と炭素繊維の接着メカニズムの解明

研究課題名(英文) Clarification of Origin of Adhesive Property of Carbon Fiber and Thermoplastic by Interfacial Rheology

研究代表者

植松 英之 (Uematsu, Hideyuki)

福井大学・繊維・マテリアル研究センター・准教授

研究者番号：80536201

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,700,000円

研究成果の概要(和文)：炭素繊維やガラス繊維などの高強度繊維と熱可塑性高分子の複合材料において、空間分解能が $1\mu\text{m}$ である顕微ラマン分光分析を強化繊維近傍での熱可塑性高分子の構造評価に用いた。強化繊維近傍での熱可塑性高分子の構造や強化繊維と熱可塑性高分子の相互作用が強化繊維と熱可塑性高分子の界面接着性に影響することが明らかにされた。炭素繊維の表面粗さが高分子の結晶形成に寄与することも新たに示された。以上より、界面接着性を理解するための新たな概念を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

炭素繊維やガラス繊維などの高強度繊維と熱可塑性高分子の界面接着性が繊維と高分子の組み合わせ、繊維表面の粗さに起因することが新たに示されたため、リサイクル性に優れた複合材料の新たな設計指針が示された。新たな設計指針は、リサイクル可能でかつ軽量化が求められている、自動車、風力発電の羽、航空機などの産業に貢献できる。ナノメートルサイズの表面粗さが高分子の構造に影響する知見は、新たなナノテクノロジー革新に寄与できる可能性を秘めている。

研究成果の概要(英文)：Microscopic Raman spectroscopy, which has a spatial resolution of $1\mu\text{m}$, was applied to investigate the crystalline structure of thermoplastic polymers in the vicinity of a reinforcing fibers in composites with high-strength fibers such as carbon and glass fibers and thermoplastic polymers. It was clarified that the crystalline structure of the thermoplastic polymer in the vicinity of the reinforcing fibers and the interaction between the reinforcing fibers and the thermoplastic polymer affect the interfacial adhesion between the reinforcing fibers and the thermoplastic polymer. It was also shown that the surface roughness of the carbon fiber contributes to the crystal formation of the polymer. In summary, a new concept for understanding interfacial adhesion was presented.

研究分野：高分子構造と力学特性

キーワード：強化繊維 熱可塑性高分子 界面接着性 破壊様相 相互作用 高分子構造

1. 研究開始当初の背景

熱硬化性高分子が主体である炭素繊維複合材料は、リサイクル性や成形サイクルの観点から、熱可塑性高分子 (以下、高分子) からなる複合材料へ転換する動きが世界的になされている。複合材料の特性は、高分子と強化繊維の界面での接着性に依存することが知られている。高分子には規則的な結晶構造とランダムな非晶構造が混在して存在する特徴があるが、高分子の構造が強化繊維との界面接着性に及ぼす影響はわかっていない。また、結晶構造を形成しない非晶性的高分子であっても、複合材料の成形条件によって界面接着性が変わることがわかっているが、理由が明らかにされていない。

2. 研究の目的

強化繊維近傍の高分子構造を評価する手法を見出し、高分子構造が界面接着性に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 強化繊維近傍の高分子構造の評価法の確立

プローブ顕微鏡を用いた界面近傍のレオロジーからの構造推定
顕微ラマン分光分析によるスペクトル解析からの構造推定

(2) シングルフィラメントによる強化繊維と高分子の界面接着性評価と樹脂構造評価

高分子としてポリカーボネート (PC) と強化繊維としてガラス繊維 (GF) と炭素繊維 (CF) を用いて検討

(3) 一方向強化材 (UD 材) の力学特性と界面接着性ならびに繊維近傍での高分子構造評価

高分子としてポリアミド6 (PA6) と強化繊維としてCF から構成される複合材料の力学特性の評価と構造評価を検討

4. 研究成果

(1) 強化繊維近傍の高分子構造の評価法の確立

プローブ顕微鏡を用いて繊維近傍の高分子の硬さ評価から構造を推定することを検討した。しかし、観察面の調整、観察評価が容易ではなく、弾性率が二桁異なる強化繊維と樹脂の違いが僅かに得られる状況であった。そこで、簡易的に観察面が作り出せ、局所的に高分子構造が評価できる顕微ラマン分光分析を検討した。空間分解能が $1\mu\text{m}$ 程度で、任意の場所を評価できることから、ラマンスペクトルと構造の関係を明確にすることで強化繊維近傍での高分子構造が評価可能である。観察面が平滑でフラットであることがスペクトルを感度良く取得できることから、バフ研磨によりサンプルの面出しを行った。想定する高分子 PC、PA6 共に研磨の影響はないことから、レーザーの直径および空間分解能が $1\mu\text{m}$ 程度であることから図 1 に示すように繊維表面から $0.5\mu\text{m}$ 間隔でラマンスペクトルを取得して構造を評価することとした。

(2) シングルフィラメントによる高分子と強化繊維の界面

接着性評価と樹脂構造評価

高分子と強化繊維の界面接着性をシングルフィラメントに高分子を付着させドロップ形状にした後、ドロップをフィラメントから引き剥がす際の荷重と表面積から界面せん断強度を評価した。PC と GF、CF との界面せん断強度を図 2 に示す通り、CF との界面せん断強度が高いことがわかる。強化繊維近傍の PC の構造を評価するために、PC フィルムに埋め込んだ GF と CF をバフ研磨にて表面研磨したサンプルを用いて図 1 に示す位置関係にてスペクトルを評価した。一例までに、CF 近傍の PC のスペクトルを図 3 に示す。その結果、CF 表面に近い領域において、 1240cm^{-1} 付近の PC のスペクトルが、PC 単体、GF 近傍の PC と比べて異なることを見出した。通常、PC は結晶構造を有しない非晶性的高分子であるが、熱処理あるいは溶液処理した PC において結晶構造を示すこと

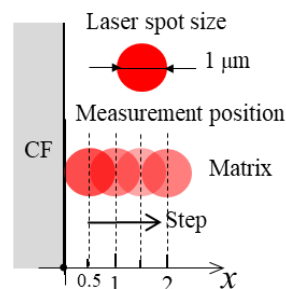


図 1 顕微ラマン分光分析概要

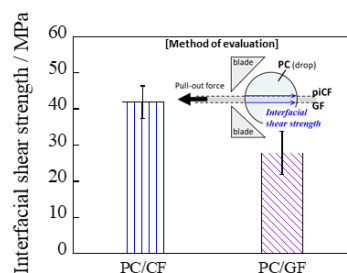


図 2 PC/GF, CF の界面せん断強度

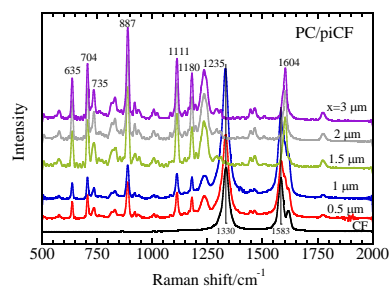


図 3 PC/CF ラマンスペクトル

が知られており¹⁾、 1240cm^{-1} 付近のスペクトル変化は PC の結晶構造を反映していることが明らかになった。すなわち、CF 表面に近いと PC が規則的な結晶構造を形成していることが示された。また、 1600cm^{-1} 付近のバンドが CF 表面に近い場所において低波数領域にシフトした。 1600cm^{-1} 付近のバンドは、PC 分子鎖の主鎖骨格のベンゼン環の振動に関係したバンドであり、波数シフトは分子間のポテンシャルエネルギーが変わることに起因する。このことから相互作用の存在が考えられる。これまでに、カーボンナノチューブ (CNT) と PC において、CNT のベンゼン環と PC のベンゼン環の π 電子による相互作用が 1600cm^{-1} のシフトに反映されることが知られている²⁾。従って、本研究においても CF の骨格であるベンゼン環と PC の主鎖にあるベンゼン環同士の相互作用が働いていると考えられる。また、ベンゼン環同士の相互作用により PC 鎖が並び結晶構造を CF 表面近くで形成したと考えられる。以上より、図 4 に示すモデル図のように、PC と CF に働く相互作用によって界面せん断強度が高いと結論付けた。なお、本成果は学術雑誌 Polymer に掲載されている (Polymer (2021) Volume 213, 123301)。

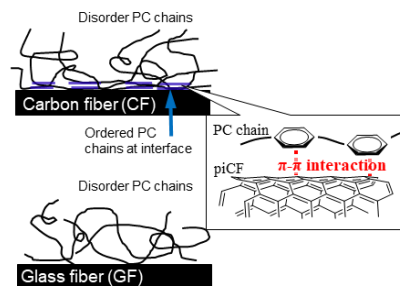


図 4 CF,GF 表面での PC の構造

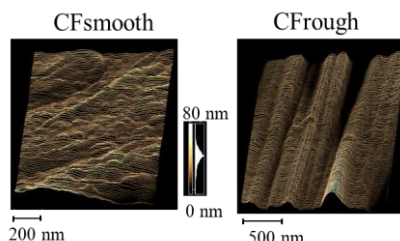


図 5 CF の表面凹凸の様子

(3) 一方向強化材 (UD 材) の力学特性と界面接着性ならびに繊維近傍での高分子構造評価

CF はポリアクリロニトリル (PAN) を高温で焼成することで得られており、PAN の製造方法によって焼成した CF の表面が滑らかな場合と、CF 軸方向に筋状になった場合の 2 通りの繊維が存在する。図 5 に表面が滑らかな CFsmooth と凹凸が大きい CFrough のプローブ顕微鏡写真を示す。高分子の結晶が CF 表面の形状に影響するのか、また、CF 周りの結晶構造が CF と高分子の界面接着性にどのように影響するのかを明らかにすることを目的とした。CF の分散性、真直性が均一となる空気開繊された CF と PA6 からなるプリプレグシートを用いて UD 材を作製した。図 6 は作製した UD 材の CF の半径方向断面をバフ研磨した様子を顕微鏡で観察した結果である。PA6 中に CF が均一に分散していることがわかる。PA6 と CF の界面接着性を評価することを目的として、作製した UD 材の CF 軸方向と直交方向に引張試験 (90° 引張試験) を行った結果を図 7 に示す。PA6/CFsmooth と比較して PA6/CFrough の伸びが大きいことがわかる。また、破壊面を観察すると、CFrough 表面に PA6 が付着していた一方で、CFsmooth 表面に PA6 は付着していないことが確認できた。従って、PA6/CFsmooth では界面破壊、PA6/CFrough では凝集破壊していることがわかった。界面あるいは凝集破壊するということは、CF 表面近傍の PA6 の強度と表面から離れた PA6 の強度のバランスに起因すると考えられる。一方、PA6 は様々な結晶系が存在し、結晶系によって、弾性率あるいは強度が変わることが示されている。そこで、図 1 に示す場所における CF 近傍の PA6 の結晶構造について、顕微ラマン分光分析によって評価を試みた。図 8 は PA6 の結晶を反映する c-c 伸縮振動に着目したスペクトルである。 1110cm^{-1} から 1130cm^{-1} のスペクトルには、 α 、 β 、 γ の結晶に由来するバンドが、それぞれ 1129cm^{-1} 、 1127cm^{-1} 、 1121cm^{-1} であることが判っている³⁾。CFsmooth 近傍 ($x=0.5\mu\text{m}$) では、 α および β 晶に寄与する 1128cm^{-1} のバンドの低波数領域がブロードなり、 β 晶あるいは γ 晶に帰属にされる 1080cm^{-1} のバンドがわずかに現れている。また、 $x>1\mu\text{m}$ では 1128cm^{-1} のバンドがシャープになり、 1080cm^{-1} のバンドは表れていない。一方、CFrough 近傍の PA6 では、CFrough 近傍では 1128

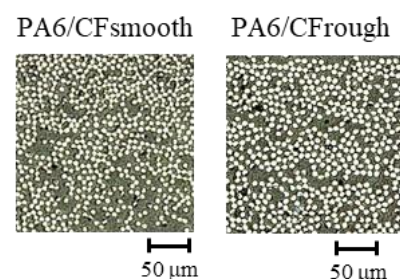


図 6 PA6 に分散する CF の様子

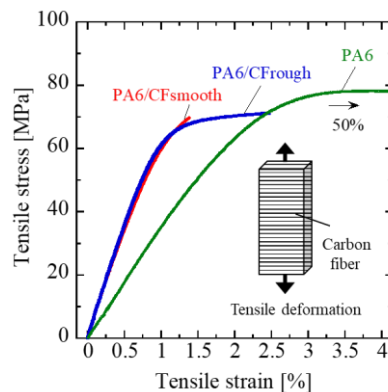


図 7 PA6/CF の 90° 引張特性

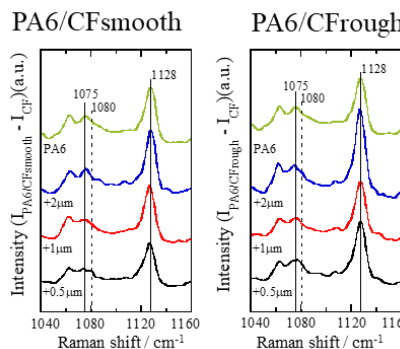


図 8 PA6/CF のラマンスペクトル

cm^{-1} のバンドがシャープであるのに対して、 $x=2$ μm では 1128 cm^{-1} のバンドにおいて低波数領域がブロードになっているように見受けられる。 1110 cm^{-1} から 1130 cm^{-1} のスペクトルにおいて、 α 、 β 、 γ の結晶のバンドを、それぞれ 1129 cm^{-1} 、 1127 cm^{-1} 、 1121 cm^{-1} として分離し、各測定位置 x における各結晶の割合を定量化した (図 9)。CFsmooth に近くなると、 α 晶の割合が小さくなり、 β および γ 晶の割合が多くなるのに対して、 $x > 1 \mu\text{m}$ では α 晶の割合が増え、 β 晶の割合が減ることがわかる。一方、CFrough 近傍では、 α 晶の割合が多く、 $x > 1 \mu\text{m}$ では、 α 晶の割合が減って β 晶の割合が多くなることからわかる。別の視点から、CF 表面の結晶相の状態を評価するために、スライス片の偏光顕微鏡観察を行った。厚さ $10 \mu\text{m}$ 程度になるようにスライス片を作製し、CF 間の PA6 の結晶を観察した結果を図 10 に示す。CFrough 近傍 (表面から $0.8 \mu\text{m}$ の領域) で高配向した結晶相が形成されていることが確認された。従って、顕微ラマン分光分析と偏光顕微鏡像より、CF 近傍での PA6 の結晶の形成に違いがあることが明らかになった。以上のことから、CFsmooth 表面では強度の高い α 晶の割合が小さいことで界面破壊が起こり、CFrough 表面では強度の高い α 晶の割合が多いことで凝集破壊をしたと結論付けた。なお、本研究成果は、Polymer Journal 及び Polymer 誌に掲載されている (Polymer Journal (2020) Volume 52, 1195-1201, Polymer (2021) Volume 223, 123711)。

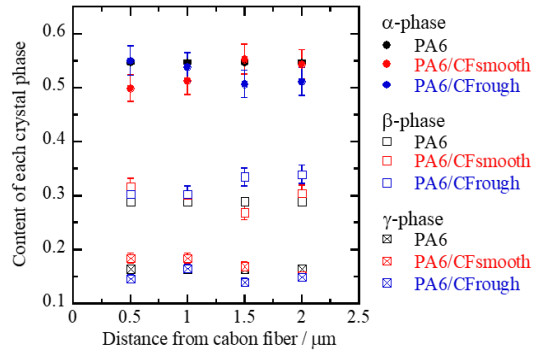


図 9 CF からの距離 x における結晶相の割合

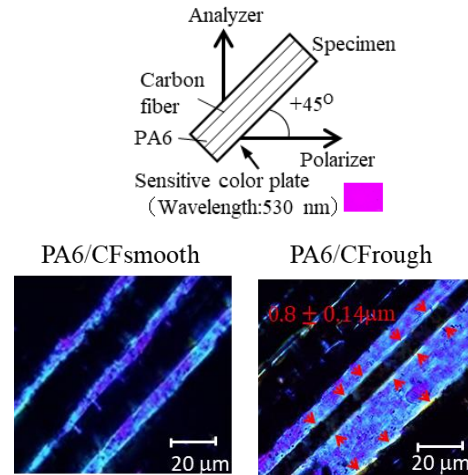


図 10 PA6/CF の偏光顕微鏡像

<引用文献>

- 1) J. Dybal et al. Macromolecules 31 (1998) 6611-6619.
- 2) A. S. Babal et al. RSC Adv. 4 (2014) 646-649.
- 3) V. Ferreiro et al. Polymer 45 (2004) 6013-6026.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 A. Yamaguchi, T. Hashimoto, H. Uematsu, M. Urushisaki, T. Sakaguchi, A. Takamura and D. Sasaki	4. 巻 52
2. 論文標題 Investigation of interfacial adhesion of telechelic polypropylenes for carbon fiber-reinforced plastics	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polym. J.	6. 最初と最後の頁 413-419
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-019-0295-z	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 H. Uematsu, D. Kurita, S. Nakakubo, A. Yamaguchi, M. Yamane, K. Kawabe and S. Tanoue	4. 巻 59
2. 論文標題 Mechanical behavior of unidirectional carbon fiber-reinforced polyamide 6 composites under transverse tension and the structure of polyamide 6 among carbon fibers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polym. J	6. 最初と最後の頁 1195-1201
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-020-0371-4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 H. Uematsu, R. Naganawa, N. Higashitani, A. Yamaguchi, M. Yamane, Y. Ozaki and S. Tanoue	4. 巻 213
2. 論文標題 Interfacial shear strength and interaction between polycarbonate and reinforcement fibers	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 123301
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polymer.2020.123301	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 山根 正睦, 中久保 翔太, 小泉 洸太郎, 植松 英之, 田上 秀一	4. 巻 87
2. 論文標題 連続炭素繊維強化ポリアミド6の静的および動的曲げ特性に及ぼすプリプレグの層厚さの影響	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 日本機械学会論文集	6. 最初と最後の頁 20-00438
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1299/transjsme.20-00438	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 H. Uematsu, T. Kawasaki, K. Koizumi, A. Yamaguchi, S. Sugihara, M. Yamane, K. Kawabe, Y. Ozaki, S. Tanoue	4. 巻 223
2. 論文標題 Relationship between crystalline structure of polyamide 6 within carbon fibers and their mechanical properties studied using Micro-Raman spectroscopy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 123711
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polymer.2021.123711	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計22件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 吉田 洸, 山口 綾香, 植松 英之, 山根 正睦, 田上 秀一
2. 発表標題 熱可塑性樹脂の分子構造が強化繊維との接着性に及ぼす影響
3. 学会等名 日本繊維機械学会第73回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小泉 洸太郎, 山口 綾香, 植松 英之, 山根 正睦, 田上 秀一
2. 発表標題 炭素繊維の表面形状がポリアミド6/炭素繊維複合材料の衝撃特性に及ぼす影響
3. 学会等名 プラスチック成形加工学会第31回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 江口 太一, 山口 綾香, 植松 英之, 山根 正睦, 田上 秀一, 安田 浩, 郡 洋平, 須藤 健
2. 発表標題 シンジオタクチックポリスチレンと炭素繊維の界面接着性に関する研究
3. 学会等名 2020年繊維学会秋季研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小畑 寛起, 植松 英之, 田上 秀一
2. 発表標題 芳香族系高分子とCNTの溶融混練特性に関する研究
3. 学会等名 日本繊維機械学会 研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 植松 英之, 山口 綾香, 山根 正睦, 田上 秀一
2. 発表標題 炭素繊維界面でのポリアミド6の結晶構造とポリアミド6/炭素繊維複合材料の力学特性
3. 学会等名 プラスチック成形加工学会第28回秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 長野 篤志, 植松 英之, 田上 秀一, 山田 紗矢香
2. 発表標題 4ロール装置を用いた溶液中の炭素繊維束の開繊と伸長流動の関係
3. 学会等名 日本繊維機械学会北陸支部 繊維学会北陸支部 2020年度研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山本 啓太, 鳥居 丈路, 植松 英之, 田上 秀一
2. 発表標題 ポリブチレンサクシネート(PBS)とセルロース系繊維の溶融混練条件が複合材の押出特性に及ぼす影響
3. 学会等名 日本繊維機械学会北陸支部 繊維学会北陸支部 2020年度研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 東谷 直紀, 永縄 里紗, 山口 綾香, 植松 英之, 田上 秀一
2. 発表標題 ポリカーボネートと強化繊維との界面せん断強度と強化繊維界面でのポリカーボネートの構造形成
3. 学会等名 日本繊維機械学会北陸支部 繊維学会北陸支部 2020年度研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小林 賢弥, 山口 綾香, 植松 英之, 山根 正睦, 田上 秀一
2. 発表標題 一方向炭素繊維強化ポリアミド6 の繊維軸直交方向における力学特性とポリアミド6の結晶構造の関係
3. 学会等名 日本繊維機械学会北陸支部 繊維学会北陸支部 2020年度研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 伊藤 淳志, 植松 英之, 田上 秀一, 川邊 和正, 近藤 慶一, 伊與 寛史
2. 発表標題 熱硬化性CFRP の耐衝撃性におけるPA12 不織布を有する樹脂層の効果
3. 学会等名 日本繊維機械学会北陸支部 繊維学会北陸支部 2020年度研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 植松 英之, 山根 正睦, 田上 秀一, 柳生 智章, 近藤 幸江
2. 発表標題 燃焼リサイクル炭素繊維を用いた熱可塑性CFRPの創成
3. 学会等名 日本繊維機械学会第72回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 植松 英之, 栗田 大輔, 中久保 翔太, 小林 賢弥, 山口 綾香, 山根 正睦, 田上 秀一
2. 発表標題 炭素繊維の表面形状がポリアミド6炭素繊維複合材料の力学特性に及ぼす影響
3. 学会等名 プラスチック成形加工学会第30回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 永縄 里紗, 植松 英之, 田上 秀一
2. 発表標題 ポリカーボネートと炭素繊維の界面せん断強度に関する研究
3. 学会等名 日本繊維機械学会北陸支部繊維学会北陸支部研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 川崎 孝啓, 吉田 洸, 山口 綾香, 植松 英之, 山根 正睦, 田上 秀一
2. 発表標題 炭素繊維の界面における熱可塑性樹脂の構造と界面せん断強度の関係
3. 学会等名 日本繊維機械学会北陸支部繊維学会北陸支部研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中久保翔太, 小泉 洸太郎, 山根 正睦, 植松 英之, 田上 秀一
2. 発表標題 一方向炭素繊維強化ポリアミド6の繊維軸直行方向における力学特性
3. 学会等名 日本機械学会第27回機械材料・材料加工技術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hideyuki Uematsu, Shota Nakakubo, Kotaro Koizumi, Ayaka Yamaguchi, Masachika Yamane and Shuichi Tanoue
2. 発表標題 Mechanical Properties of Carbon Fiber Reinforced Polyamide 6 and the Structure of the Polyamide 6 Matrix between the Carbon Fibers
3. 学会等名 The Second International Conference of Polymeric and Organic Materials in Yamagata University (IPOMY) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 植松英之
2. 発表標題 熱可塑性樹脂と炭素繊維の接着性に関する研究
3. 学会等名 第57回高分子材料自由討論会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田中 瑞希, 植松 英之, 山根 正睦, 田上 秀一
2. 発表標題 炭素繊維束へのポリプロピレンの含浸性と界面接着性の関係
3. 学会等名 成形加工シンポジア'18
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 植松 英之, 山根 正睦, 田上 秀一
2. 発表標題 開織された炭素繊維プリプレグの層厚さが熱可塑性CFRPの力学特性に及ぼす影響
3. 学会等名 平成30年度繊維学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 植松英之
2. 発表標題 強化繊維と高分子の界面接着性に関する研究動向
3. 学会等名 高分子材料自由討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 植松英之, 栗田大輔, 中久保翔太, 小林賢弥, 山口綾香, 山根正睦, 田上秀一
2. 発表標題 炭素繊維の表面形状がポリアミド6 / 炭素繊維複合材料の力学特性に及ぼす影響
3. 学会等名 プラスチック成形加工学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 植松英之
2. 発表標題 熱可塑性樹脂と炭素繊維の接着性に関する研究
3. 学会等名 高分子材料自由討論会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------