様　式　Ｃ－４１

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

令和　４ 年　 ６ 月 １０ 日現在

機関番号：１３４０１
研究種目：奨励研究
研究期間：2021～2021
課題番号：２１Ｈ０４１１６

研究課題名　　顕微ラマン分光法による炭素繊維/ポリプロピレンの界面接着性発現機構の解明

研究代表者
山口　綾香（YAMAGUCHI, Ayaka）

福井大学・工学部・技術職員

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　400,000円

研究成果の概要：顕微ラマン分光法を用いて炭素繊維/ポリプロピレン界面近傍のポリプロピレンの結晶性を評価し，界面接着性との関係を明らかにすることを目的とした。本研究では，2種類の無水マレイン酸変性ポリプロピレンを添加したマトリックス試料を用いて，界面せん断強度と結晶化度の関係を比較した。界面接着性の発現には無水マレイン酸と炭素繊維との化学的結合のほかに界面近傍の結晶化度も大きく影響することが示され，顕微ラマン分光法を用いた界面近傍のポリプロピレン構造解析は界面接着機構解明のために有用であることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義
本研究の顕微ラマン分光法を用いた炭素繊維/ポリプロピレンの分析手法は，界面近傍におけるポリプロピレン結晶性の定量的評価を可能にし，界面接着性の発現機構を理解するための新たなアプローチを示した。シングルフィラメントコンポジットなどのモデル試料に対しての評価も簡易であるため，炭素繊維/ポリプロピレン複合材の分子設計や成形プロセス設計の最適化を図るためのスクリーニング分析としての応用も期待できる。

研究分野：複合材料・表界面工学，分子分光学

キーワード：界面接着性　顕微ラマン分光法　熱可塑性CFRP　ポリプロピレン

※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、研究者個人に帰属します。

１．研究の目的

ポリプロピレン（PP）をマトリックスとした炭素繊維強化熱可塑性プラスチックス（熱可塑性 CFRP）では，界面接着性向上のために無水マレイン酸変性 PP（MAPP）をマトリックスに添加することがある。界面接着性の発現には，MAPP の無水マレイン酸（MA）基と炭素繊維（CF）との化学的結合のほかに，界面近傍の PP 結晶構造も影響すると考えられる。しかし，その接着機構の理解は未だ不十分であり，特に，界面近傍の微小領域における構造評価は，顕微鏡観察など定性的な分析に留まる。本研究では，接着機構解明のための新規な評価手法として簡便かつ微小領域での構造評価に優れた顕微ラマン分光法に着目した。界面近傍の PP 結晶性（結晶化度）を顕微ラマン分光法によって定量分析し，界面接着性との関係を明らかにすることを目的とした。

２．研究成果

（1）CF/PP 界面接着性評価

試料として 2 種類の MAPP（MAPP1：MA 変性率 4.7%，MAPP2：MA 変性率 3.6%）を使用し，アイソタクチック PP（iPP）に 10 wt%添加したものを測定対象とした。界面接着性の評価として，マイクロドロップレット法により界面せん断強度（IFSS）を測定した。この手法は，単繊維に微小の樹脂玉（ドロップレット）を付着させ，樹脂玉を繊維から引き抜く際にかかるせん断力を表面積で除することにより IFSS を求めるものである。IFSS の平均値は，iPP/MAPP1（24 MPa）＜iPP/MAPP2（42 MPa）となり，両試料とも MAPP をマトリックスに添加することにより iPP 単体と比較して IFSS 値は向上した。しかし，その増加率は MAPP に含まれる MA 基量に必ずしも依存しない，すなわち化学的結合のみで示されるものではないことが明らかとなった。

（2）顕微ラマン分光法による PP 構造解析

①ラマン分光法による PP の結晶化度の定量分析

PP ラマンスペクトルから結晶化度を求めるにあたり，780～880 cm^{-1} のスペクトルを図 1 のようにピーク分離し，各ピークの積分強度を以下の式に当てはめることにより結晶化度を算出した [1)]。

$$X_{c,Raman} = I_{809} / (I_{809}+I_{832}+I_{842}+I_{854})$$

なお，809 cm^{-1}・842 cm^{-1} ピークは，PP の分子配向性に関する構造情報を含んでおり，その影響をなくすため非偏光条件にてラマンスペクトルを取得した。

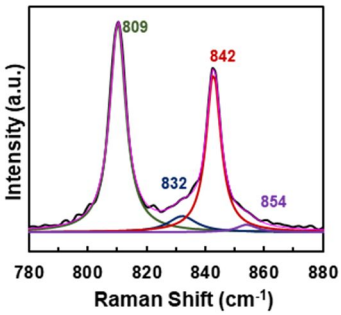

図 1　PP のラマンスペクトル

様々な PP 試料の結晶化度を DSC，ラマン分光法でそれぞれ求め，得られた結晶化度の関係を図 2 に示す。ラマン分光法で得られた結晶化度プロットは，DSC で算出した結晶化度プロットと強い相関関係であり，ラマン分光法による結晶化度の相対的な評価が可能であることが示された。

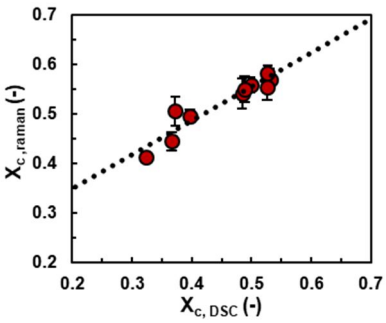

図 2　DSC より算出した結晶化度とラマン分光法より算出した結晶化度の関係

②CF/PP 界面近傍における PP 結晶化度分析

より簡易に界面近傍の PP 構造解析ができることを目指すため，（1）で作製した引抜前のマイクロドロップレット試料を用いた。樹脂包埋し，バフ研磨によって CF/PP 界面を露出させ，図 3 に示すように，界面から 0.5~1.0 μm 間隔でラマンスペクトルを取得した。

CF からの距離に対する各試料の結晶化度を顕微ラマン分析により求めた結果を図 4 に示す。測定箇所によって，結晶化度のばらつきは大きいものの，結晶化度の挙動を捉えることができた。距離 0 μm での iPP/MAPP1 と iPP/MAPP2 の結晶化度は，ほぼ同程度であった。しかしながら，0.5 μm 以降，iPP/MAPP1 と iPP/MAPP2 の結晶化度に差異が生じた。iPP/MAPP1 はより高い MA 変性率を有しているが，界面近傍の結晶化度は iPP/MAPP2 よりも低かった。つまり，界面近傍の結晶化度の低さが起因して iPP/MAPP1 の IFSS 値は iPP/MAPP2 より低くなったと考えられる。以上のことから，界面接着性の発現には，MA 基と CF との化学的結合だけでなく，界面近傍の PP の結晶化度も大きく関わることがわかった。今後，結晶化度のほか配向性にも注目し，双方の視点から CF/PP 界面接着性との関係を調査していく。

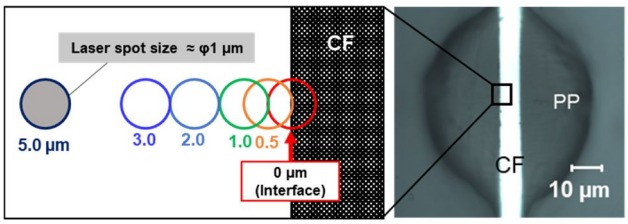

図 3　CF/PP 界面近傍の顕微ラマン分析 概図

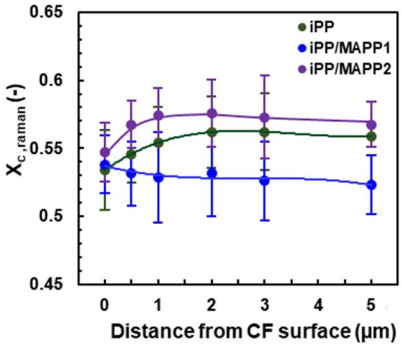

図 4　CF からの距離に対する結晶化度挙動

引用文献

1）C. Minogianni, K. G. Gatos and C. Galiotis, *Appl. Spec.*, 59, 1141-1147 (2005).

主な発表論文等

〔雑誌論文〕　計0件

〔学会発表〕　計0件

〔図書〕　計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

―

研究組織（研究協力者）

氏名	ローマ字氏名
植松　英之	(UEMATSU Hideyuki)