

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 6 日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560834

研究課題名(和文)新規反応性高分子を用いたカーボン表面改質を基盤とする複合機能化に関する研究

研究課題名(英文) Research about functionalization of composite base on surface modification of carbon using new reactive polymer

研究代表者

高橋 辰宏 (Takahashi, Tatsuhiro)

山形大学・理工学研究科・教授

研究者番号：60344818

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：炭素高分子複合体の界面設計において反応性基オキサゾリンに着目し、炭素表面とマトリックス高分子の両方に反応が可能な新規反応性高分子ポリビニルオキサゾリンを独自に合成した。炭素表面を中和滴定により官能基の定量的評価を確立し、炭素表面官能基、ポリビニルオキサゾリン、マトリックスの無理マレイン酸の官能基数から材料設計を行った。炭素繊維ポリプロピレン複合体の破断面の界面接着性と、機械的力学的強度の著しい向上を確認した。これにより新規反応性高分子が化学反応性を用いた炭素表面改質を基盤とする新しい複合機能化手法に関して明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In the field of new interface design between carbon and polymer, research was focused on a reactive group, i.e. oxazoline and polyvinylloxazoline was synthesized which can react both carbon surface and matrix polymer. The quantitative analysis of functional group on carbon surface was established by neutralization titration method, resulting in the quantitative material design based on functional groups of carbon surface, polyvinylloxazoline, and maleic anhydride of matrix polymer. The dramatic increase of adhesion property and mechanical strength was discovered for carbon fiber polypropylene composite. It was demonstrated the new functionalization of composite based on fundamental science and technology using chemical reaction on carbon surface with new reactive polymer.

研究分野：複合材料・物性

キーワード：反応性高分子 カーボンナノチューブ カーボンファイバー 複合体 表面改質

1. 研究開始当初の背景

炭素・高分子複合体の材料設計において、従来、官能基数や反応に関する定量的なアプローチがなかった。また、1種類の改質剤で両方の効果的に反応させる研究がなかった。このため、表面・界面に関する定量的な学術基盤研究と革新的な改質剤開発が期待されていた。

2. 研究の目的

新規反応性高分子を合成し、炭素・高分子・反応性高分子中の官能基数を定量評価し、これをもとに複合体の界面設計を行い炭素・高分子の新しい複合機能化の基盤技術を確立することを目的にしている。

3. 研究の方法

様々な官能基と付加反応するオキサゾリン基に着目し、独自に新規反応性高分子ポリビニルオキサゾリンを合成する。炭素表面、無水マレイン酸変性ポリプロピレン、ポリビニルオキサゾリンの官能基数を定量評価する。これらをもとにポリプロピレン・炭素複合体の界面設計を行い界面接着性・力学的特性へのポリビニルオキサゾリンの効果を実証的に評価する。

4. 研究成果

(1) ポリビニルオキサゾリンの合成

ビニルオキサゾリンモノマーをラジカル重合し、ゲル成分を含まない、分子量 $M_n=17000$, $M_w=70000$ のポリビニルオキサゾリンを合成した。また、連鎖移動剤を用いて分子量を制御することができた。

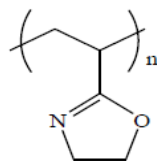


Fig.1 Polyvinylloxazoline

ポリビニルオキサゾリン溶液を炭素繊維に塗布加熱することで、炭素繊維表面のフェノール性 OH カルボン酸 COOH と反応していることを赤外分光光度計及び付着量（処理洗浄）の重量減少 (0.65wt%) から確認した。炭素表面未反応のポリビニルオキサゾリンの官能基数も定量的に算出した。

(2) 炭素繊維表面の官能基数の分析

中和滴定の方法を最適化し、MWCNT 及び CF 表面のフェノール性 OH カルボン酸 COOH の官能基数を定量的に算出した。CF 表面の官能基数は $5.2 \times 10^{-6} \text{ mol/g}$ であった。

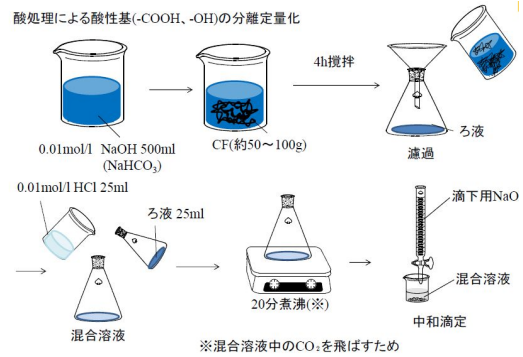


Fig.2 Quantitative analysis for carbon surface by neutralization titration.

(3) 界面接合の評価

炭素繊維・ポリプロピレンを熔融混合し作成した試験片を液体窒素下で破断させて、繊維の付着を SEM 観察し、画像中約 300-400 本の付着（付着・未付着）に関して、付着本数を付着観察本数で割ることで定量的に評価した。

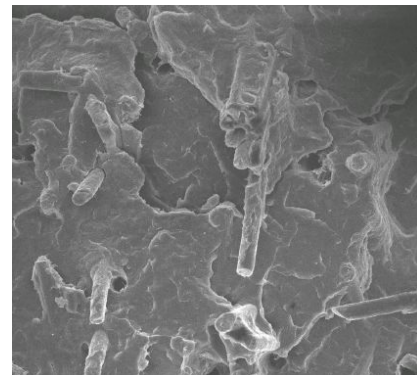


Fig. 3 Fractured surface of CF/PP using Polyvinylloxazoline.

CF の界面を修飾しない場合は付着率は 0% であった。ポリビニルオキサゾリンを用いて官能基数から計算し界面設計を最適化することで約 70%以上の付着率を達成した。既存のエポキシ系改質剤よりも高い効果を有することを明らかにした。

(4) 力学的特性評価

ポリビニルオキサゾリンを修飾した炭素繊維、無水マレイン酸変性したポリプロピレン、ポリプロピレンを熔融混合させ、その後ホットプレスを用いて約 150 ミクロン程度のフィルムを作成し、それを引っ張り試験ができるように形状の型で打ち抜いて力学的試験を行った。ここで無水マレイン酸の量を定量的に変化させその影響に関して詳細を検討した。炭素繊維表面の官能基とすべて反応したポリビニルオキサゾリンの残存した官能基

数が、無水マレイン酸官能基数より多い領域が最適な領域であることがわかった。界面設計がない場合 30MPa の強度であったが、最適な界面設計により約 2 倍の 60MPa の強度を達成することができた。(従来のエポキシ系の場合の約 45MPa) マトリックスと炭素の両方の反応する、新規な反応性高分子を表面改質に用いて、最適な官能基設計を行う基盤技術を確立することができた。

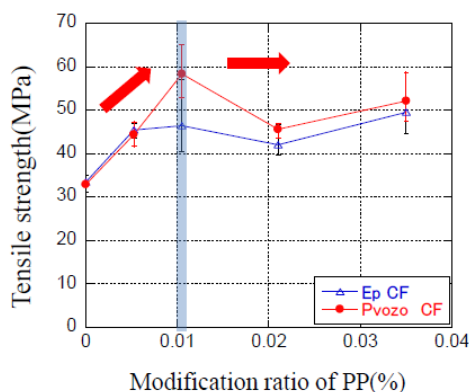


Fig.4 Effect of Polyvinylloxazoline modification on mechanical property.

(5) まとめ

新規反応性高分子を合成し、炭素・高分子の官能基数を定量的分析評価し、これを以下に示す新規な界面設計に適用する新しい界面設計のコンセプトの有用性を明らかにした。

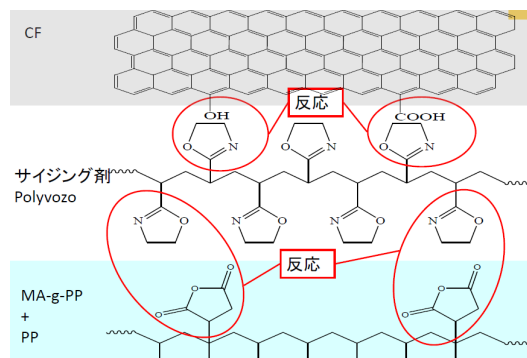


Fig.5 New concept for carbon/polymer interface based on the quantitative analysis of functional groups.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 4 件)

(1)O.Haba, D.Hiratsuka, T.Shiraiwa, N.Funakoshi, H.Awano, T.Koda, T.Takahashi, K.Yonetake, M.Kwak, Y.Momoi, N.Kim,

S.Hong, D.Kang, Y.Choi “Homeotropic orientation of nematic liquid crystals induced by dissolving polypropyleneimine dendrimer having peripheral mesogens” *Optical Materials Express* 4(5) 934-943 (2014)
査読有

(2)M.M.Hassan, T.Takahashi, K.Koyama, “Thermal and Mechanical Properties of Novel Composites of Methyl Silicone Polymer and Partially Ceramized Rice Bran” *Ind. Eng. Chem. Res.* 52(3) 1257-1283 (2013)
査読有

(3)M.M.Hassan, T.Takahashi, K.Koyama, “Preparation and characterisation of Si-O-C ceramis made from a preceramic polymer and rice bran” *J. Euro. Cera. Soc.* 33(6) 1207-1217 (2013)
査読有

(4)T.Sato, H.Awano, O.Haba, H.Katagiri, T.Takahashi, K.Yonetake “Synthesis, characterization, and polarized luminescence properties of platinum(II) complexes having a rod-like ligand” *Dalton Transactions* 41(27) 8379-8389 (2012)
査読有

〔学会発表〕(計 12 件)

(1)早坂翔・栗野宏・高橋辰宏・米竹孝一郎 “反応性高分子を用いた CF-PP 界面設計とその評価” 第 6 回日本複合材料会議 2015 年 3 月 6 日 東京理科大学 東京

(2) 後藤晃哉・高橋辰宏・横関智弘・銭丹娜・伊藤昌次・小笠原俊夫・石田雄一・平野義鎮・石橋勝 “複合材料向け硬化型高導電性樹脂の開発” 第 52 回飛行機シンポジウム 2014 年 10 月 9 日 長崎ブリックホール 長崎

(3) 佐藤駿介・後藤晃哉・栗野宏・高橋辰宏・米竹孝一郎・平田明理・丸山学士 第 39 回複合材料シンポジウム “MWCNT 分散に関する系統的検討と UV 硬化型導電性薄膜への応用” 2014 年 9 月 14 日 秋田大学 秋田

(4)後藤晃哉・高橋辰宏・横関智弘・銭丹娜・伊藤昌次・小笠原俊夫・石田雄一・平野義鎮・石橋勝 “複合材料マトリックスに応用できる熱硬化型高導電性樹脂の開発” 第 39 回複合材料シンポジウム 2014 年 9 月 14 日 秋田大学 秋田

(5)スクモ田達也・秋葉翔太・栗野宏・高橋

辰宏・米竹孝一郎・遠藤了慶 “ ポリエステル系液晶高分子の高温処理が固体物性に及ぼす効果 ” 高分子討論会 2013 年 9 月 11 日 金沢大学 金沢

(6)高内大・安田光・粟野宏・高橋辰宏・米竹孝一郎 “ スメクチック液晶場における白金錯体の偏光特性 ” 日本液晶学会討論会 2013 年 9 月 8 日 大阪大学 大阪

(7)高橋泰啓・佐久間智行・粟野宏・羽場修・香田智則・高橋辰宏・米竹孝一郎・Kwak Musun・桃井優一・Kim Nakwon・Choi Seungkyu・Kang Doowoo・Choi Youngseok “ ネマチック液晶/デンドリマー系のほめおトロピック配向性と界面の効果 ” 日本液晶学会討論会 2013 年 9 月 8 日 大阪大学 大阪

(8)T.Goto, H.Awano, T.Takahashi, K.Yonetake “ Highly electrically conductive polyaniline composite by thermosetting process ” Polymer Processing Society 29, 2013 年 7 月 17 日 ニュルンベルグ ドイツ

(9)T.Goto, H.Awano, T.Takahashi, K.Yonetake “ Thermally processable highly electrically conductive polyaniline composite ” Polymer Processing Society 29, 2013 年 7 月 16 日 ニュルンベルグ ドイツ

(10)渡邊恭助・稲村正明・粟野宏・高橋辰宏・米竹孝一郎 “ 高分子結晶核剤の結晶転移と磁場配向性 ” 磁気科学会 2012 年 11 月 20 日 京都大学 京都

(11)大岡亮・後藤晃哉・佐々木和行・粟野宏・高橋辰宏・米竹孝一郎 “ 加熱ドーブ法による導電性高分子の作製 ” 高分子学会 2012 年 5 月 29 日 パシフィコ横浜 横浜

(12)野尻直幸・石井輝・後藤晃哉・粟野宏・高橋辰宏・米竹孝一郎 “ 反応性高分子の合成と PP/MWCNT 複合体分散制御への応用 ” プラスチック成形加工学会 2012 年 6 月 12 日 タワーホール船堀 東京

〔図書〕(計 1 件)

(1)高橋辰宏 株式会社エヌ・テイ・エス 高分子ナノテクノロジーハンドブック(第3編 第1章 第5節)(2014) 525-529

〔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

<http://www2.yz.yamagata-u.ac.jp/research/seeds/pdf2014/t-takahashi2014-12.pdf>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高橋 辰宏 (TAKAHASHI TATSUHIRO)
山形大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号：60344818

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

米竹 孝一郎 (YONETAKE KOICHIRO)
山形大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号：30143085

伊藤 浩志 (ITO HIROSHI)
山形大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号：20259807