

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 10 日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06454

研究課題名(和文)反応性とアンカリング効果を有する炭素材料の革新的界面創製に関する研究

研究課題名(英文) Studies on the innovative interface of carbon composite using reactivity and physical anchoring effect

研究代表者

高橋 辰宏 (Takahashi, Tatsuhiro)

山形大学・大学院有機材料システム研究科・教授

研究者番号：60344818

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：炭素繊維複合材料は、金属・ガラス・高分子につづく第4の材料で、航空機や自動車の軽量化にすでに使用されている。炭素繊維複合材料の強度向上に関する研究は、さらなる軽量化につながるため非常に重要である。従来に全くない化学反応性と物理アンカリングをの両方を有する革新的な界面設計を炭素繊維表面上に行い、それらの相乗効果で炭素繊維ポリプロピレン複合体の強度が約60%向上することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Carbon fiber reinforced plastic has received considerable attention and has been considered as the 4th important materials, in addition to metal, glass, and polymer, which has been already utilized to reduce the weight of airplane and car. Therefore, the fundamental research about the improvement of mechanical strength of carbon fiber reinforced composite is very important, which lead to the further reduction of the weight. Innovative interface design having both chemical reactivity and physical anchoring effects was carried out on the surface of carbon fiber. It was experimentally demonstrated that the mechanical strength of carbon fiber polypropylene composite was drastically enhanced about 60% by the synergistic effects of the two factors.

研究分野：高分子材料

キーワード：炭素繊維 カーボンナノチューブ 界面 反応性 分散

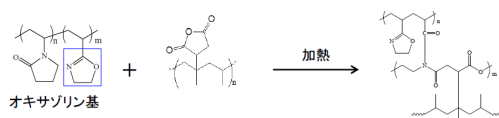
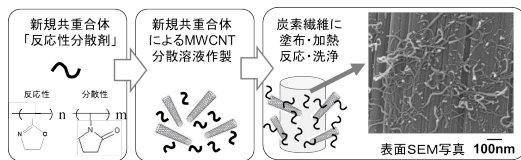
1. 研究開始当初の背景

炭素繊維とマトリックスとの界面設計は、従来、炭素繊維は、ほぼサイジング剤といわれる低分子での化学結合で行われていた。炭素繊維上にカーボンナノチューブを成長させる研究(マトリックスと反応性なし)が報告されていた。しかし、カーボンナノチューブが炭素繊維に化学結合で強固に結合しているアンカリング構造をもち、しかも、マトリックスとの化学反応性を有する界面設計はなかった。

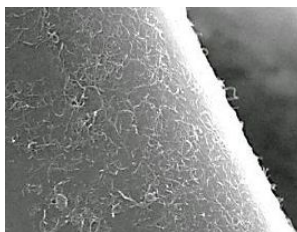
2. 研究の目的

本研究は、独自に合成した反応性を有するオキサゾリン・ピロリドン共重合体が水中でカーボンナノチューブの分散剤としても作用することに着眼し、分散液の塗布・加熱で炭素繊維表面にオキサゾリンの反応性とカーボンナノチューブのアンカリング効果を有する革新的界面を創製すること目的にしている。界面接合が困難だったポリプロピレン(PP)をマトリックスとする炭素繊維強化熱可塑プラスチックに応用する。炭素材料の革新的界面設計について反応性とアンカリング効果のそれぞれの効果と両方あわせて相乗効果を明らかにする基盤研究を行う。

3. 研究の方法



	Type	Fiber	Matrix
(a)	CF/PP(基準)	CF	PP
(b)	化学結合	P-CF	MA-g-PP
(c)	物理結合	CNT/CF	PP
(d)	化学+物理結合	CNT/CF	MA-g-PP



マトリックスとしてポリプロピレンを用いた。また、マトリックスとの化学結合の効果を検討するために、1wt%無水マレイン酸を

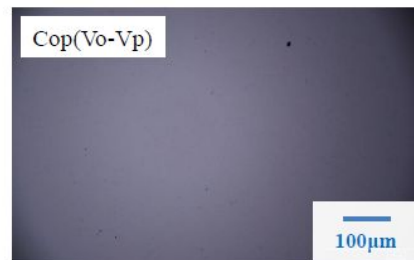
含むポリプロピレンも用いた。精密な界面設計のため炭素繊維・カーボンナノチューブの両方の表面を、中和滴定により精密に表面酸性官能基量を定量評価した。

オキサゾリン・ピロリドン共重合体が水中でカーボンナノチューブの分散剤としても作用することに着眼し、分散液の塗布・加熱で炭素繊維表面に結合被覆させた。炭素繊維の重量%を10wt%に固定して、オキサゾリン・ピロリドン共重合体による化学結合のみの効果、カーボンナノチューブの物理アンカリングの効果、また、オキサゾリン・ピロリドン共重合体による化学結合とカーボンナノチューブの物理アンカリングの相乗効果これを(a)~(d)までのサンプルを作製して明らかにした。

4. 研究成果

(1) オキサゾリン・ピロリドン共重合体合成と水中のMWCNT分散特性評価

ビニルオキサゾリンとビニルピロリドンの作製する方法(ランダム及びブロック)を確立する。分子量や共重合比を変化させ重合しMWCNTの分散性を評価した。Mw=80000のランダム共重合体(1:1モル比率)(完全にランダムライクよりブロックライク)の合成でき、水中でのMWCNT分散に効果があることを確認した。

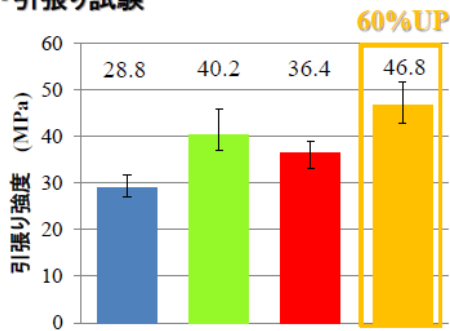


(2) 機械的特性の評価

(a)~(d)のサンプルを圧縮成型機でミニダンベル試験片を作製し、力学的特性を比較した。化学結合の効果で40%、物理アンカリングの効果で25%、両方の相乗効果で60%引張試験での破断強度が向上することを明らかにした。

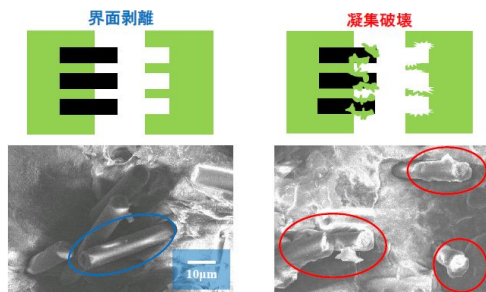
この効果について、伸びと、弾性率の向上から検討した。(a)を基準にすると、化学結合では、弾性率は同等で、伸びが向上していた。また、物理アンカリングの効果では、弾性率が向上して、伸びは同等であった。一方、化学結合と物理アンカリングの両方の相乗効果では、弾性率、伸びとも向上していること明らかにした。

・引張り試験

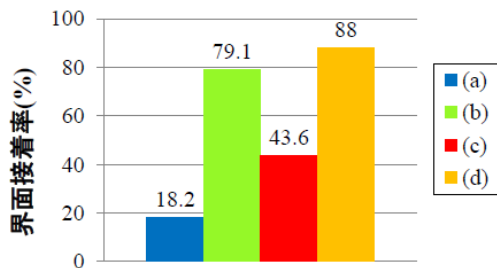


(3) 界面剥離・凝集破壊の比率への影響の検討

(a)~(d)に関して、液体窒素を用いた脆性破壊させて、その破壊をSEM観察により、100点以上を観察することで、界面剥離・凝集破壊の比率を定量評価した。この割合を以下界面接着率として定量評価の指標とした。これで化学結合により、著しく界面接着率が向上することを明らかにした。また、引張強度特性と相関関係があることを明らかにした。



$$\frac{\text{凝集破壊}}{\text{界面剥離} + \text{凝集破壊}} \times 100 = \text{界面接着率}(\%)$$



(4) まとめ

化学結合・物理アンカリングの効果による新しい界面設計により60%引張強度を向上させることができた。これは弾性率・伸びの両

方の向上によることを明らかにして、脆性破壊の断面観察による界面接着率とも相関関係があることを明らかにした。

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 7件)

(1) 秋本和紀、後藤晃哉、粟野宏、米竹孝一郎、高橋辰宏 “カーボンブラック/ジメチルシリコンオイルによるMWCNT被覆導電繊維織物と金属ワイヤー間の接触抵抗低減” 炭素印刷中 査読有

(2) O.Haba, W.Matsuno, H.Awano, T.Takahashi, K.Yonetake, Y.Momoi “Spontaneous homeotropic alignment of nematic liquid crystals induced by a double-armed side chain liquid crystalline polymethacrylate” Molecular Crystals Liquid Crystals 656 96-104 2017 査読有

(3) V.Kumar, T.Yokozeki, T.Goto, T.Takahashi, S Dhakate, B.Singh “Irreversible tunability of through-thickness electrical conductivity of polyaniline-based CFRP by de-doping” Comp.Sci.Tech. 182 20-26 2017 査読有

(4) V.Kumar, T.Yokozeki, T.Goto, T.Takahashi “Synthesis and characterization of PANI-DBSA/DVB composite using roll-milled PANI-DBSA complex” Polymer 86 129-137 2016 査読有

(5) X.Cheng, V.Kumar, T.Yokozeki, T.Goto, T.Takahashi, J.Koyanagi, L.Wu, R.Wang “Highly conductive graphene oxide/polyaniline hybrid polymer nanocomposites with simultaneously improved mechanical properties” Composite Part A 82 100-107 2016 査読有

(6) V.Kumar, T.Yokozeki, T.Goto, T.Takahashi “Mechanical and electrical properties of PANI-based conductive thermosetting composite” J. Reinforced Plast. Comp. 34(16) 1298-1305 2015 査読有

(7) T.Yokozeki, T.Goto, T.Takahashi, D.Qian, S.Itou, Y.Hirano, Y.Ishida, M.Ishibashi, T.Ogasawara “Development and characterization of CFRP using a polyaniline-based conductive thermoset matrix” Comp.Sci.Tech. 117(29) 277-281 2015 査読有

〔学会発表〕(計 15 件)

(1) 鈴木裕紀、長山佑樹、浅井隆秀、後藤晃哉、栗野宏、高橋辰宏、鈴木庸久、大津加慎教 “化学結合を用いたカーボンナノチューブ被覆砥粒の砥粒保持力の改善” 精密工学会春季大会 2018 年 3 月 17 日 中央大学後楽園キャンパス 東京

(2) 長山佑樹、鈴木裕紀、浅井隆秀、後藤晃哉、栗野宏、高橋辰宏、鈴木庸久、大津加慎教 “レジソボンドにおけるカーボンナノチューブ被覆砥粒の砥粒保持力評価” 精密工学会春季大会 2018 年 3 月 17 日 中央大学後楽園キャンパス 東京

(3) Eri Ooishi, Tatsuhiro Takahashi “Effect of terminal functional groups of fluoropolymer on electrowetting devices” International conference on smart systems engineering 2017 2017 年 10 月 12 日 山形大学米沢キャンパス 山形

(4) 大石絵里、荒木紀歳、後藤晃哉、栗野宏、高橋辰宏 “フッ素系誘電体ポリマーの末端官能基変化及び電極表面処理による水の電氣的濡れ性変化へ与える影響” 高分子学会討論会 2017 年 9 月 22 日 愛媛大学城北キャンパス 愛媛

(5) 後藤晃哉、高橋辰宏 “炭素繊維の表面分析及び新規反応性高分子による表面改質とその効果” 複合材料界面科学研究会シンポジウム 2017 年 4 月 22 日 京都工芸繊維大学 京都

(6) 江森俊貴、浅井隆秀、後藤晃哉、栗野宏、米竹孝一郎、高橋辰宏 “反応性ドーパントを用いた導電性 PANI エラストマーの作製” 複合材料シンポジウム 2017 年 3 月 17 日 東京大学本郷キャンパス 東京

(7) 浅井隆秀、後藤晃哉、高橋辰宏、大津加慎教、鈴木庸久、川内哲也、神田修一、山瀬雅男 “中和滴定によるダイヤモンド粒子の表面酸性官能基の定量評価” ダイヤモンドフォーラム 2016 年 11 月 16 日 東京大学駒場リサーチキャンパス 東京

(8) 中村菜央、松野涉、栗野宏、高橋辰宏、米竹孝一郎、羽場修 “側鎖に分岐構造を有する液晶性ポリメチルメタクリレート共重合体の合成とその配向挙動” 高分子学会東北支部研究発表会 2016 年 11 月 11 日 山形大学米沢キャンパス 山形

(9) 江森俊貴、浅井隆秀、後藤晃哉、栗野宏、米竹孝一郎、高橋辰宏 “反応性ドーパントを用いた導電性ポリアニリンエラストマーの作製” 高分子学会東北支部研究発表会

2016 年 11 月 11 日 山形大学米沢キャンパス 山形

(10) 後藤晃哉、栗野宏、高橋辰宏、米竹孝一郎 “ポリアニリン/リン酸系ドーパントの 2 成分加熱による導電性とゴム弾性の発現” 高分子討論会 2016 年 9 月 14 日 神奈川大学横浜キャンパス 神奈川

(11) 菊池武志、金山孝暢、香田智則、米竹孝一郎、栗野宏、羽場修、高橋辰宏 “アゾ基を含む桂皮酸エステルとメソゲンとする液晶性ポリプロピレンイミン dendrimer の光異性化挙動” 高分子学会東北支部研究発表会 2015 年 11 月 13 日 秋田大学国際資源学部 秋田

(12) 田中公人、高橋泰啓、香田智則、米竹孝一郎、栗野宏、羽場修、高橋辰宏 “高分子基板表面が液晶性 dendrimer の垂直配向誘起効果に及ぼす影響” 日本液晶学会討論会 2015 年 9 月 7 日 東京工業大学すずかけ台キャンパス 神奈川

(13) 菊池武志、金山孝暢、香田智則、米竹孝一郎、栗野宏、羽場修、高橋辰宏 “アゾ基を含む桂皮酸エステルとメソゲンとする液晶性ポリプロピレンイミン dendrimer の光配向挙動” 日本液晶学会討論会 2015 年 9 月 7 日 東京工業大学すずかけ台キャンパス 神奈川

(14) V. Kumar, T. Yokozeki T. Goto, T. Takahashi, “Synthesis and characterization of conductive CFRP&GFRP using PANI based electrically conductive thermoset polymer matrix” 20th International Conference on Composite Materials July 22 2015 Copenhagen Denmark

(15) Y. Hirano, T. Yokozeki T. Goto, T. Takahashi, D. Dian, S. Itou, Y. Ishida, T. Ogasawara, M. Ishibashi “Evaluation of lighting damage resistance of PANI base conductive thermosetting composite” 20th International Conference on Composite Materials July 21 2015 Copenhagen Denmark

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称：炭素材料用接着性向上剤及びそれを用いた複合材料
発明者：後藤晃哉、高橋辰宏、平田明里、丸山学士

権利者：KJ ケミカルズ株式会社、国立大学法人山形大学
種類：公開特許公報
番号：特開 2018-024788
出願年月日：2016 年 8 月 10 日
国内外の別： 国内

取得状況（計 0 件）

〔その他〕
ホームページ等

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) 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