

令和 5 年 5 月 30 日現在

機関番号：34310

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19H02031

研究課題名(和文) ナノカーボンを用いた樹脂含浸に優れたCFRTP成形法の開発とその機構解明

研究課題名(英文) Development of resin impregnation method for CFRTP moulding using nano-carbon and elucidation of its mechanism

研究代表者

田中 和人 (TANAKA, kazuto)

同志社大学・生命医科学部・教授

研究者番号：50303855

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：熱硬化性樹脂と比べて、熱可塑性樹脂は、短い成形サイクルでの生産が期待でき、リサイクル性にも優れているため、繊維強化複合材料のマトリックスとしての利用が期待されている。しかしながら、成形時の粘度が熱硬化性樹脂よりも高く、成形時における樹脂含浸が課題とされていた。本研究では、強化繊維である連続炭素繊維表面へカーボンナノチューブ(CNT)を析出させることで、炭素繊維表面のぬれ性を改善するとともに、高い繊維樹脂界面強度が得られ、これらを複合材料の強化材として用いることで樹脂含浸特性に優れた炭素繊維強化熱可塑性樹脂基複合材料が成形出来ることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

繊維強化複合材料において、荷重を伝達する繊維樹脂界面特性の改善は重要な課題となる。ここでは、炭素繊維表面にカーボンナノチューブを析出させる手法を開発し、通常炭素繊維と比べて繊維樹脂界面強度だけでなく、ぬれ性も改善できることを明らかにした。この開発したカーボンナノチューブ析出炭素繊維を用いることで、樹脂含浸特性に優れた炭素繊維強化熱可塑性樹脂複合材料の成形が可能であることを明らかにした。これらの材料を航空・宇宙機器や自動車をはじめとする輸送機器に採用することで、機体や装置の軽量化を実現することが可能となり、二酸化炭素排出量の削減に貢献することが出来る。

研究成果の概要(英文)：Thermoplastic resins are expected to be used for matrix of fiber reinforced plastics due to the excellent recyclability and shorter production cycle time compared to thermoset resin. Since thermoplastic resins have a higher viscosity than thermosetting resin during the molding process, it is necessary to develop a method for impregnating resin into the carbon fiber bundle at the molding of carbon fiber reinforced thermoplastic (CFRTP). Grafting carbon nanotubes (CNTs) on the surface of carbon fibers improved not only the fiber/matrix interfacial shear strength but also the wettability. By using CNT grafted carbon fibers for reinforcement of CFRTP, CFRTP laminates with excellent impregnation can be obtained.

研究分野：機械材料学

キーワード：炭素繊維強化熱可塑性樹脂複合材料 カーボンナノチューブ ぬれ性 樹脂含浸 成形

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

熱可塑性樹脂は、熱硬化性樹脂とは異なり架橋反応に時間を必要としないため短い成形サイクルが期待でき、リサイクル性にも優れるため炭素繊維強化樹脂複合材料のマトリックスとしての利用が期待されている。特に連続炭素繊維を用いた炭素繊維強化熱可塑性樹脂複合材料は、量産自動車などへの利用拡大が期待されている。しかしながら、熱可塑性樹脂は熱硬化性樹脂と比べて成形時の粘度が高く、樹脂含浸性に優れた素材と成形方法の開発が待たれていた。

### 2. 研究の目的

本研究では、炭素繊維強化熱可塑性樹脂複合材料の樹脂含浸性に優れた成形方法の開発とその機構を解明することを目的とした。具体的には、強化繊維である連続炭素繊維表面へカーボンナノチューブ(CNT)を析出させることにより、炭素繊維表面のぬれ性を改善させることで樹脂含浸に優れた成形を実現し、樹脂含浸性と機械的特性に優れた炭素繊維強化熱可塑性樹脂複合材料(CFRTP)の成形方法の開発を目的とした。

### 3. 研究の方法

#### (1) 炭素繊維単体および炭素繊維織物の高温下でのぬれ性評価システムの構築とぬれ性評価

加熱炉と既設の高倍率デジタルマイクロスコープを組み合わせ、横からの高倍率観察によりぬれ性評価が可能なシステムを構築した。

#### (2) 炭素繊維と樹脂の界面強度の測定が可能なマイクロドロップレット試験システムの構築と試験片作製方法の開発

加熱炉と既設の微小荷重機械的特性評価装置を組み合わせ、炭素繊維と樹脂の界面強度の測定が可能なマイクロドロップレット試験システムを構築した。また、マイクロドロップレット試験においては、繊維単体の表面に樹脂玉を付着させた試験片を作製する必要がある。溶融させた樹脂に繊維を浸し樹脂玉を作製する従来の方法では、一度で多くの樹脂玉が作製できるものの、樹脂玉間の繊維も樹脂でコーティングされることになり、CNT析出炭素繊維全体がコーティングされることになる。一方、繊維に糸状に加工した樹脂を結び付けた後、加熱して樹脂を溶融させて樹脂玉を作製する方法もあり、この場合、樹脂玉間の繊維は樹脂でコーティングされないが樹脂繊維の作製やそのハンドリングは困難を極める。そこで、繊維表面が樹脂でコーティングされることなく樹脂玉を作製できる手法を新たに開発するとともに、樹脂玉の作製方法がマイクロドロップレット試験で求められる炭素繊維とポリアミド6の界面せん断強度に及ぼす影響を明らかにした。

#### (3) パルス電流を用いたNi担持方法の開発

単繊維および平織炭素繊維のいずれにおいても、未処理の炭素繊維と比較してCNT析出炭素繊維は高いぬれ性を示す一方、CNT析出が過剰な部分で、炭素繊維間への樹脂の流入が抑制されることで、含浸性が低下する部分が見られたため、CNTの析出密度を最適化することが必要とされていた。これまで炭素繊維への電解Niめっきには直流電流を用いていた。直流めっきではNi粒子の粒子数および粒径がめっき時間とともに同時に増加するため、Niに対応して析出するCNTの析出密度および径の制御が困難という課題があった。一方、パルス電流を用いるパルスめっきは、新たな核発生を抑制しながら核を成長させることができるめっき技術として注目されている。そこで、電解Niめっきにパルス電流を用い、炭素繊維表面に担持されるNi粒子の単位面積当たりの粒子数および粒径に及ぼすパルス電流の電流値(current)、パルス一周期あたりの通電時間(on time)、パルス一周期あたりの通電休止時間(off time)、積算の通電時間(total)などの影響を明らかにした。

#### (4) CNT析出炭素繊維平織を用いたCFRTPの成形

CNT析出条件の異なる平織炭素繊維を強化繊維としてポリアミド6樹脂をマトリックスとした積層板をプレス成形し、樹脂含浸特性を評価した。

### 4. 研究成果

#### (1) 炭素繊維単体および炭素繊維織物の高温下でのぬれ性評価システムの構築とぬれ性評価

構築したぬれ性評価システムを用いることで、樹脂が溶融している高温下で炭素繊維単体や炭素繊維束、炭素繊維ファブリックの表面におけるぬれ性を評価することが可能であることを確認した(図1参照)。炭素繊維表面にCNTを析出させることで、単繊維において未処理の炭素繊維と比較して高いぬれ性を示すこと、CNTの合成時間30分、60分のCNT析出平織炭素繊維は、未処理の平織炭素繊維と比較してPA6樹脂とのぬれ性が高くなることを明らかにした。

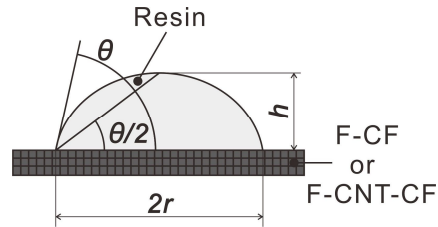


図1 θ/2法を用いたぬれ性評価[ ]

(2) 炭素繊維と樹脂の界面強度の測定が可能なマイクロドロプレット試験システムの構築と試験片作製方法の開発

炭素繊維とポリアミド6樹脂を用いて、溶融させた樹脂に繊維を浸し樹脂玉を作製する方法(Dip法)と粉末状の樹脂を繊維に付着させ溶融させることで樹脂玉を作製する方法(Powder法)の二種類の方法を用いてマイクロドロプレット試験片を作製し、その界面せん断強度を評価した結果、樹脂玉の破壊形態に差はなく、求められる繊維樹脂界面せん断強度にも有意な差がない[図2参照]ことが明らかとなった。

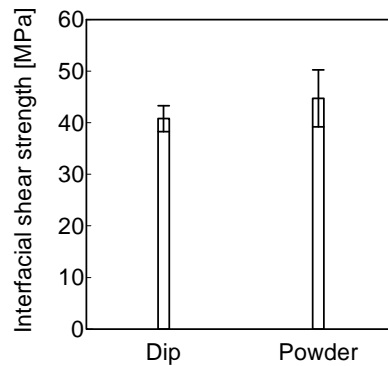
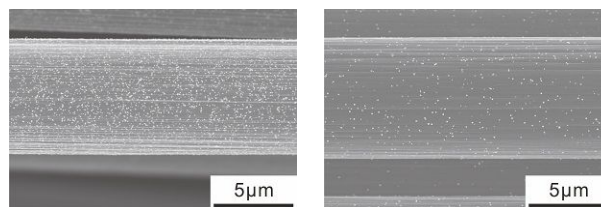


図2 繊維樹脂界面せん断強度[ ]

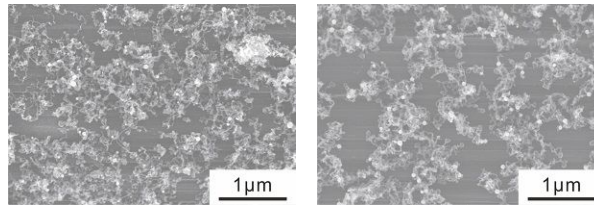
(3) パルス電流を用いたNi担持方法の開発

サイジング剤を除去した炭素繊維に対してパルス電流を用いて電解Niめっきを施すことにより、図3に示すように、直流電流を用いた場合と比較して密度が疎で径が大きいNi粒子を担持することに成功した。また、パルス電流を用いて電解Niめっきを行う場合、密度が疎で径が大きいNi粒子を担持するためには、特にパルス一周期あたりの通電時間10ms程度に短くし、パルス一周期あたりの通電休止時間を100ms程度と長くとの必要があること、CNTはNi粒子を触媒として析出するため、密度が疎なNi粒子を用いることで疎な密度のCNTを析出させることができ(図4参照)、径の大きいNi粒子を用いることで径の大きいCNTを析出させることができることが明らかとなった。



(a) 直流電流 (b) パルス電流

図3 炭素繊維表面に担持したNi粒子[ ]

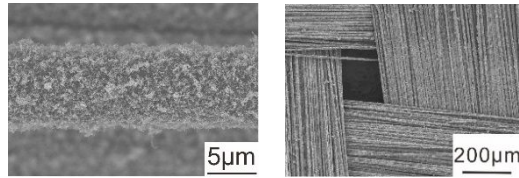


(a) 直流電流 (b) パルス電流

図4 炭素繊維表面に析出させたCNT [ ]

(4) CNT析出炭素繊維平織を用いたCFRTPの成形

積層板における樹脂の含浸性を評価した結果、繊維表面にCNTを析出させた平織炭素繊維を強化繊維として用いた積層板は、CNTの合成時間60分のCNT析出平織炭素繊維を用いた場合、積層板における層内のCNT析出が過剰な部分で、炭素繊維間への樹脂の流入が抑制されることで、含浸性が低下する部分が見られること、CNTの合成時間30分のCNT析出平織炭素繊維(L-CNT<sub>30</sub>-CF, 図5参照)を用いた場合、図6に示すようなポイド率が1%以下を示す含浸性に優れた積層板の成形が可能であることが明らかとなった。



(a) 拡大図 (b) 織り目が見える倍率

図5 CNTの合成時間30分のCNT析出平織炭素繊維 [ ]

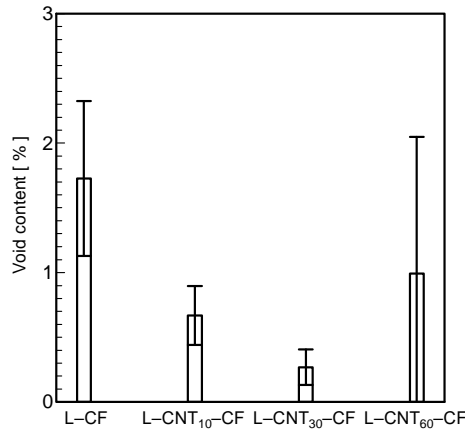


図6 積層板のポイド率 [ ]

< 引用文献 >

田中和人, 竹中俊城, 片山傳生, 森田有亮, 炭素繊維強化ポリアミド6の含浸特性に及ぼす炭素繊維へのCNT析出の影響, 材料, Vol.70, No. 9, pp. 670-677, 2021

京山周平, 竹中俊城, 川口正隆, 渡辺公貴, 田中和人, マイクロドロップレット試験により求めた炭素繊維とポリアミド6の界面せん断強度に及ぼす樹脂玉作製方法の影響, 日本材料学会第70期学術講演会, 2021

Kazuto Tanaka, Shuhei Kyoyama, The Effect of Pulse Current on Electrolytically Plating Nickel as a Catalyst for Grafting Carbon Nanotubes onto Carbon Fibers via the Chemical Vapor Deposition Method, J. Compos. Sci., 7(2), 2023

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Tanaka Kazuto, Kyoyama Shuhei	4. 巻 7
2. 論文標題 The Effect of Pulse Current on Electrolytically Plating Nickel as a Catalyst for Grafting Carbon Nanotubes onto Carbon Fibers via the Chemical Vapor Deposition Method	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Composites Science	6. 最初と最後の頁 88 ~ 88
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/jcs7020088	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 TANAKA Kazuto, TAKENAKA Toshiki, KATAYAMA Tsutao, MORITA Yusuke	4. 巻 70
2. 論文標題 Effect of Grafted CNT on Carbon Fibers on Impregnation Properties of Carbon Fiber Reinforced Polyamide 6	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Society of Materials Science, Japan	6. 最初と最後の頁 670 ~ 677
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2472/jsms.70.670	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 TANAKA KAZUTO, TAKENAKA TOSHIKI, KATAYAMA TSUTAO, MORITA YUSUKE, WATANABE KIMITAKA, KAWAGUCHI MASATAKA	4. 巻 196
2. 論文標題 EFFECT OF AMOUNT OF GRAFTED CNT ON CARBON FIBER ON INTERFACIAL SHEAR STRENGTH BETWEEN CARBON FIBER AND POLYAMIDE RESIN BY MICRODROPLET TEST	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 WIT Transactions on The Built Environment	6. 最初と最後の頁 51-60
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2495/HPSM200061	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 京山周平, 中山裕喜, 川口正隆, 渡辺公貴, 田中和人
2. 発表標題 炭素繊維表面に析出させるCNTの本数と径に及ぼすパルス電解Niめっきの影響
3. 学会等名 日本材料学会 第71期学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 増子宣大, 川口正隆, 渡辺公貴, 田中和人
2. 発表標題 CF / PA6積層板の樹脂含浸性に及ぼす プレス成形における真空アシストの影響
3. 学会等名 第14回自動車用途コンポジットシンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 京山周平, 竹中俊城, 川口正隆, 渡辺公貴, 田中和人
2. 発表標題 マイクロドロップレット試験により求めた炭素繊維とポリアミド6の界面せん断強度に及ぼす樹脂玉作製方法の影響
3. 学会等名 日本材料学会第70期学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 竹中俊城, 田中和人, 片山傳生
2. 発表標題 炭素繊維とPA6のぬれ性に及ぼす炭素繊維表面に析出させたCNT長さの影響
3. 学会等名 日本材料学会第69期学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山本真輝, 田中和人, 片山傳生
2. 発表標題 CNT析出平織炭素繊維の樹脂含浸評価
3. 学会等名 第11回自動車用途コンポジットシンポジウム
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
研究 分担者	片山 傅生  (KATAYAMA Tsutao)  (70161065)	同志社大学・研究開発推進機構・嘱託研究員   (34310)	
研究 分担者	森田 有亮  (MORITA Yusuke)  (80368141)	同志社大学・生命医科学部・教授   (34310)	

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
---------	---------