

令和 5 年 6 月 12 日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05111

研究課題名（和文）新規な反応性環動高分子を用いた強さと伸びを併せもつ革新的な炭素材料界面の開発

研究課題名（英文）Development of Innovative Interface of Carbon Material having High Strength and Elongation by New Reactive Slide Ring Polymer

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） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：軽量の炭素繊維/樹脂複合体は、界面設計から高い強度を実現できるが伸びは小さくなる。その為に強度と伸びの両立をさせる界面設計が課題であった。本研究では、独自に変性した環動高分子を炭素繊維/樹脂界面に微量用いることで、独自に変性した環動高分子強度と、炭素繊維との間での結合、また、樹脂との間での結合の両方を効果的に達成できたことで、伸びを併せ持つ革新的な界面設計を実現でき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

軽量の炭素繊維/樹脂複合体は、界面設計から高い強度を実現できるが伸びは小さくなる。その為に強度と伸びの両立をさせる界面設計が課題であった。本研究では、独自に変性した環動高分子を炭素繊維/樹脂界面に微量用いることで、強度と伸びを併せ持つ革新的な界面設計を実現できることを明らかにした。強度と伸びを併せ持つことで破壊時の衝撃吸収も効果的にでき、軽量化が必要な電気自動車等への社会実装が期待される。

研究成果の概要（英文）：Carbon fiber / resin composite, light weight material, has strong mechanical property by the interfacial design, however, it results in the small value about the elongation at break. Therefore, the interfacial design which satisfy both the high strength and the substantial elongation at break has been the critical problem which is expected to be solved. This research clarifies and demonstrates that the innovative interfacial design using originally modified slide ring polymer exhibited the carbon fiber / resin composite having both the high strength and the substantial elongation at break. The unique characteristics having both the high strength and the substantial elongation at break leads to the effective high impact absorption at the fracture and it is expected to apply to electric cars.

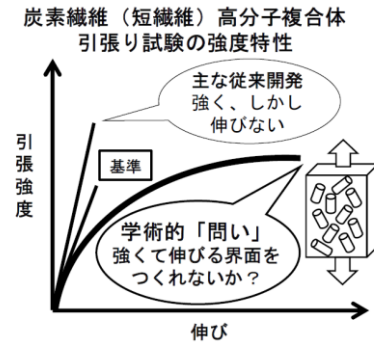
研究分野：炭素繊維複合材料

キーワード：炭素繊維 界面 環動高分子 反応性 水素結合

## 1. 研究開始当初の背景

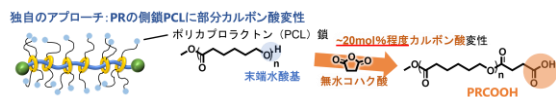
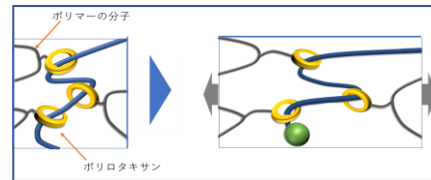
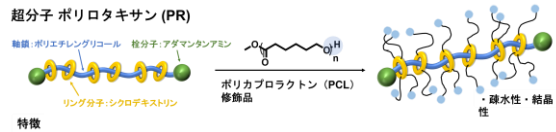
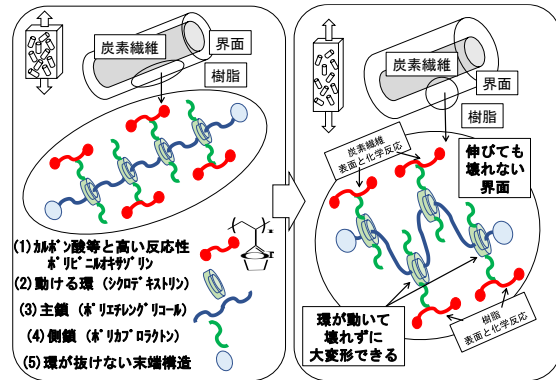
従来研究より繊維強化（短繊維）熱可塑樹脂複合体の界面設計を(i)相互作用向上（化学結合・親和性等）(ii)物理アンカリング（凹凸の効果）で、強度向上が達成できるが、伸びは小さいことがすでに報告されていた（右図）。

一方、従来の界面研究から、繊維と親和性が高い樹脂と親和性が低い分子を意図的に界面に配置させることで、界面を安定に剥離させることで、破断伸びを大きくできるが、強度が低下してしまうことが報告されていた。



## 2. 研究の目的

炭素繊維と樹脂の両方と化学反応する環動高分子を合成し、この分子構造を最適化する（概念は右図）。更に炭素繊維に均一に結合被覆するプロセスを開発する。次に、熔融混合で作製する炭素繊維（短繊維）ポリプロピレン複合体で、強度と伸びの両方を発現することのできる革新的な界面設計が本研究のオリジナリティであり目的である。



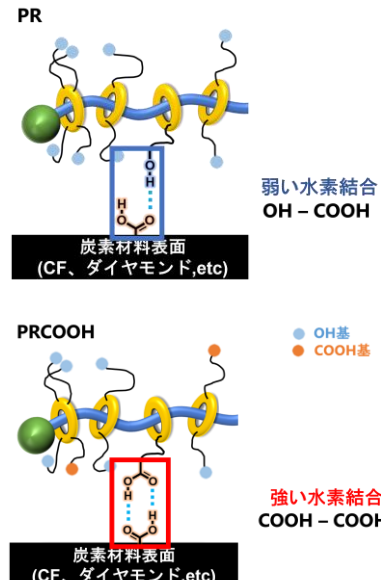
## 3. 研究の方法

(1) 環が主鎖上に動く超分子である環動高分子ポリロタキサン (ASM 社製) は、環に高分子 (ポリカプロラクトン) が結合されている、この環がうごくことで衝撃吸収する仕組みを利用した。

(2) ポリカプロラクトン末端は水酸基である。その一部を独自にカルボン酸変性させる。カルボン酸変性は無水コハク酸を用いて行い、その変性率は NMR 分析から精密に定量した。

(3) 環動高分子を炭素繊維上に結合させるとき、共有結合でなく、水素結合を利用する。ここで水酸基のみでは水素結合が弱いので、部分カルボン酸変性させることで、より強い水素結合により炭素繊維上に被覆した。

(4) 部分カルボン酸変性した環動高分子が水素結合で結合被覆できているかは、ダ



イヤモンド微粒子で基礎的検討を行う。その後炭素繊維被覆へ展開した。

(5) 炭素繊維への界面設計は、部分カルボン酸変性したポリロタキサンが被覆された炭素繊維(短繊維)と無水マレイン酸変性ポリプロピレンとポリプロピレンの熔融混合により複合化し、この複合体の力学的な特性から明らかにする。この時、未変性のポリロタキサンで被覆された炭素繊維も比較基準として比較検討することで、部分カルボン酸変性したポリロタキサンが被覆された界面設計のオリジナリティである特色を明らかにした。

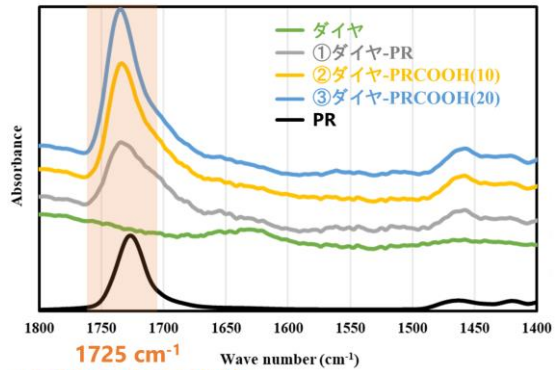
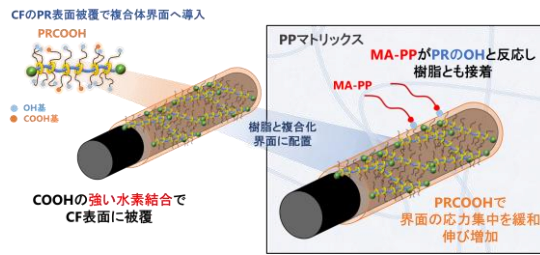
#### 4. 研究成果

(1) 環動高分子は無水コハク酸にて、末端の部分的に 5~20 モル%程度カルボン酸変性した(充分な未反応物の洗浄除去、変性率は内部標準物質を添加して精密にNMRにて確認)。

(2) ダイヤモンド微粒子は赤外分光測定と熱重量分析測定から被覆された有機物を精密に定性または定量分析するために、炭素繊維の直径の7 $\mu$ mより小さい1 $\mu$ mサイズのダイヤを用いた。有機溶媒中に溶解させて室温で被覆して、アセトンに十分に洗浄することで被覆に寄与していない有機物質を除去した。

(3) 赤外分光測定より、定性的に被覆に関して確認し、また、熱重量分析測定から未変性ポリロタキサンでは0.45wt%、カルボン酸変性ポリロタキサンでは0.75wt%と、カルボン酸変性での水素結合の強さによる被覆を確認した。更に、ジオキサンによる洗浄でも残留するほど水素結合の強さでダイヤモンド上に単分子層で被覆できていることを確認した。

(4) 次に、炭素繊維に被覆してその被覆量を熱重量分析により明らかにし、炭素繊維15wt%として、無水マレイン酸変性2.55wt%ポリプロピレン82.45wt%で、種々の複合体を熔融混合にて右表の①~⑥の作製した。



PR側鎖のPCLのエステルピーク



それぞれのダイヤでPR被覆を確認

※200°C-500°Cで算出 ダイヤ単体の減少は0wt%

サンプル	PR被覆量(wt%)	
	アセトン洗浄	1,4-ジオキサン洗浄
①ダイヤ-PR	0.45	0.33
②ダイヤ-PRCOOH(10)	0.70	0.70
③ダイヤ-PRCOOH(20)	0.75	0.75

カルボン酸変性により被覆量増加

未変性の①は洗浄で被覆量減少

カルボン酸変性した②、③は洗浄でも変化なし



カルボン酸変性によってダイヤ表面に強く吸着

サンプル	PR被覆量(wt%)
CF-PR	0.30
CF-PRCOOH(10)	0.35
CF-PRCOOH(20)	0.40

組成(wt%)		
サンプル名(CF/樹脂)	CF	樹脂
①CF/PP	15	85
②CF-PRCOOH(10)/PP	15	85
③CF/PP・MA-PP	15	82.45/2.55
④CF-PR/PP・MA-PP	15	82.45/2.55
⑤CF-PRCOOH(10)/PP・MA-PP	15	82.45/2.55
⑥CF-PRCOOH(20)/PP・MA-PP	15	82.45/2.55

(5) 引張強度試験は、独自に作製した金型を用いてミニダンベル試験片を圧縮成形で作製しており、炭素繊維の配向はランダムであり、その再現性や精度に関してはすでに研究報告し、この手法を利用した。

(6) 引張強度は、③④⑥がほぼ同等で高く、これは無水マレイン酸変性添加で、炭素繊維上が③は被覆なし、④は未変性ポリロタキサン被覆、また、⑥はカルボン酸変性ロタキサン被覆である。①や②の比較基準とくらべてもその優位性が確認できた。

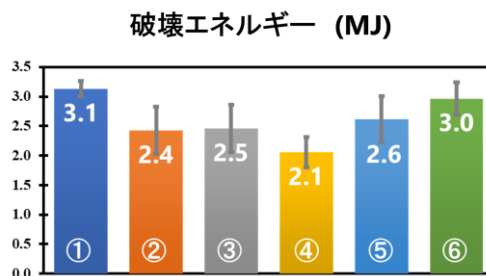
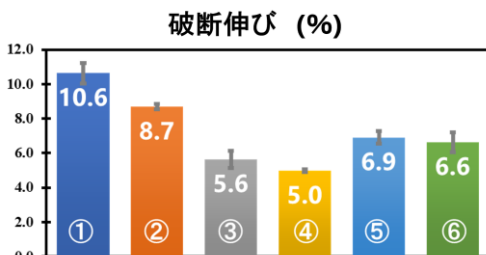
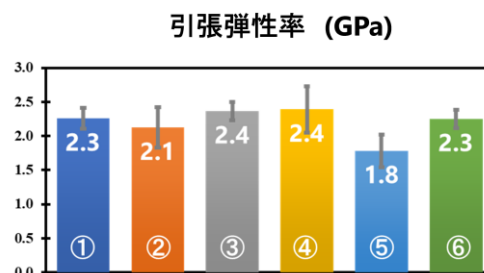
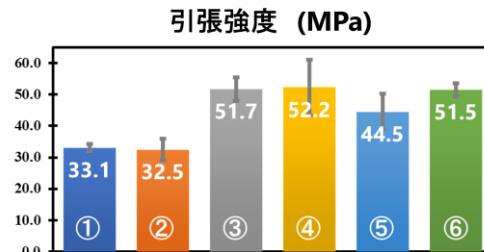
(7) 破断伸びは、③の炭素繊維になにも被覆なし+無水マレイン酸変性が 5.6%であった、また、④の未変性ポリロタキサン被覆炭素繊維+無水マレイン酸変性が 5.0%で、伸びが低下してしまっている。これは未変性ポリロタキサン被覆では、熔融混合中で被覆が脱落して被覆なしの炭素繊維と同じであった為と考えている。

(8) ⑤や⑥のカルボン酸変性ロタキサン被覆の炭素繊維を用いた場合、6.9% 6.6%と伸びの向上がみられた。これは炭素繊維上のカルボン酸変性ロタキサン被覆は脱落せずに有効に界面設計として効果を発現できていると考えている。

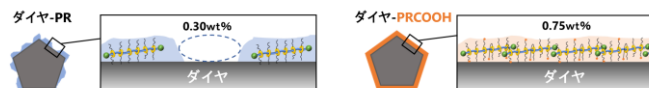
## 5. まとめ

部分カルボン酸変性ポリロタキサンの被覆により、強い水素結合が形成され、熔融混合中でも炭素繊維から脱落せずに、炭素繊維複合体で、強度はほぼ同等で、伸びが 17%向上、破壊エネルギーを 21%向上させられる界面設計を実現することができた。

サンプル
①CF/PP
②CF-PRCOOH(10)/PP
③CF/PP+MA-PP
④CF-PR/PP+MA-PP
⑤CF-PRCOOH(10)/PP+MA-PP
⑥CF-PRCOOH(20)/PP+MA-PP

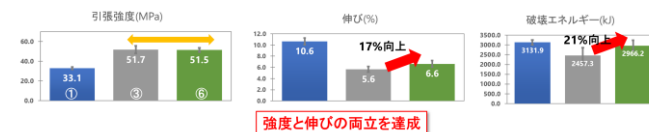


・PRCOOHは未変性のPRと比較しダイヤへの被覆量が増加し、溶媒洗浄でも脱落しなかった



PRはカルボン酸の水素結合で炭素材料表面に強く被覆

・カルボン酸変性PR被覆CFを用いた複合体は未処理CFを用いた複合体と比較し、強度・弾性率を維持しつつ、伸び・破壊エネルギーを向上させた



## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Takasuka Shogo, Takahashi Kohei, Takahashi Tatsuhiro	4. 巻 27
2. 論文標題 Characterization and mechanical strength of wholly aromatic liquid crystalline polymers with low melting point	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 International Journal of Polymer Analysis and Characterization	6. 最初と最後の頁 43 ~ 51
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/1023666X.2021.2004012	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 Goto Teruya, Nitta Riku, Nukui Takuya, Takemoto Mitsunobu, Takahashi Tatsuhiro	4. 巻 120
2. 論文標題 Preparation of oxazoline-group-functionalized diamond using poly(2-vinyl-2-oxazoline) based on a model reaction between oxazoline and carboxylic acid	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Diamond and Related Materials	6. 最初と最後の頁 108693 ~ 108693
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.diamond.2021.108693	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 Tokonami Ryoma, Aoki Katsuhito, Goto Teruya, Takahashi Tatsuhiro	4. 巻 14
2. 論文標題 Surface Modification of Carbon Fiber for Enhancing the Mechanical Strength of Composites	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Polymers	6. 最初と最後の頁 3999 ~ 3999
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/polym14193999	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 Takasuka Shogo, Takahashi Tatsuhiro	4. 巻 37
2. 論文標題 Effect of the amount of oxazoline compatibilizer on the mechanical properties of liquid crystalline polymer/polypropylene blends	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 International Polymer Processing	6. 最初と最後の頁 38 ~ 44
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1515/ipp-2021-4110	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13件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 T.nukui, T.Takahashi
2. 発表標題 Chemical reactivity of 2-Ethyl-2-oxazoline with various functional groups and it 's application
3. 学会等名 The 9th international conference on smart systems engineering 2021（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 新田陸、後藤晃哉、高橋辰宏
2. 発表標題 ポリビニルオキサゾリンを用いた反応性を有する炭素材料表面上の均一薄膜の作製とその特性
3. 学会等名 日本界面学会2021年年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 千葉北斗、後藤晃哉、高橋辰宏
2. 発表標題 反応性高分子を化学結合させた炭素繊維ポリプロピレン複合体の強度特性
3. 学会等名 日本界面学会2021年年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 床次僚真、後藤晃哉、高橋辰宏
2. 発表標題 反応性高分子/MWCNTが結合被覆された炭素繊維ポリスチレン複合体の特性
3. 学会等名 日本界面学会2021年年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 明日拓也、後藤晃哉、高橋辰宏
2. 発表標題 ポリビニルオキサゾリンが単分子結合被覆された炭素材料表面のアミン化
3. 学会等名 日本界面学会2021年年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 青木克仁 後藤晃哉 高橋辰宏
2. 発表標題 CNT被覆層がダイヤモンド/フェノール樹脂の界面強度に与える影響
3. 学会等名 砥粒加工学会学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Ryoma Tokonami, Teruya Goto, Tatsuhiro Takahashi
2. 発表標題 Effective Layer-by-layer Chemical Grafting of a Reactive Oxazoline Polymer and MWCNTs onto Carbon Fibers for Enhancing Mechanical Properties of Composites using Polystyrene as a Model Thermoplastic Matrix
3. 学会等名 ICCFM (International Conference on Carbon Fiber Composite Materials) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Teruya Goto, Tatsuhiro Takahashi
2. 発表標題 The Effect of a Reactive Poly (2-Vinyl-2-Oxazoline) Monolayer of Carbon Fiber Surface on the Mechanical Property of Carbon Fiber/Polypropylene Composite Using Maleic Anhydride Grafted Polypropylene
3. 学会等名 ICCFM (International Conference on Carbon Fiber Composite Materials) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Daichi Yokoi, Tatsuhiro Takahashi
2. 発表標題 Effect of acrylic acid contents on mechanical properties of ethylene-acrylic acid copolymer/carbon fiber composites
3. 学会等名 SmaSys2022 (The 10th International Conference on Smart Systems Engineering, October 6,7 2022, Online) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 横井大地 高橋辰宏
2. 発表標題 カルボン酸変性ポリプロピレンの作製とそれを用いたCF/PP複合体の引張特性
3. 学会等名 日本界面学会 年次大会 (2022年12月2日 米沢市 (山形大学))
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 田邊大貴 高橋辰宏
2. 発表標題 反応性環動高分子を界面に用いたリサイクル炭素繊維不織布/PMMA複合体の作製及び評価
3. 学会等名 日本複合材料学会 第47回複合材料シンポジウムに於いて (2022年9月20日～21日 福岡県筑紫野市)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 床次僚真 高橋辰宏
2. 発表標題 Layer-by-Layer法によりMWCNT被覆した炭素繊維の作製と樹脂複合体の力学特性
3. 学会等名 日本複合材料学会 第47回複合材料シンポジウムに於いて (2022年9月20日～21日 福岡県筑紫野市)
4. 発表年 2022年



1. 発表者名 高橋辰宏
2. 発表標題 反応性高分子を用いる炭素材料表面の精密設計とその応用
3. 学会等名 3月18日 日本界面学会と他学会との交流講演会（オンライン）（招待講演）
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 後藤晃哉 高橋辰宏	4. 発行年 2020年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 10
3. 書名 ポリマーアロイ/ブレンド	

1. 著者名 後藤晃哉 高橋辰宏	4. 発行年 2020年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 10
3. 書名 CFRP/CFRTPの界面制御、成形加工技術と部材応用	

〔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
---------	---------