

令和 6 年 5 月 7 日現在

機関番号：13701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04663

研究課題名(和文) ウニ状炭素粒子により3次元等方性繊維強化プラスチックを創生する技術の開発

研究課題名(英文) Development of 3-dimensional isotropic fiber-reinforced plastics by using sea urchin-like carbon particles

研究代表者

内藤 圭史(Naito, Keishi)

岐阜大学・工学部・准教授

研究者番号：50759339

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：繊維強化プラスチック(FRP)の欠点は、繊維が配向してない方向に弱いことである。申請者はこの欠点を改善するために、3次元等方性FRPを創生する本研究を着想した。まず、本研究では繊維部分(ウニの棘に当たる部分)の長さは未だ十分とは言えないが、ウニ状炭素粒子の再現およびその複合材料化に成功した。一方、ウニ状炭素粒子充填高分子の引張特性は球状炭素粒子(ウニ状炭素粒子の基材)充填高分子と同等であった。この原因は、複合材成形過程におけるウニ状炭素粒子の繊維部折損、および、炭素繊維部と基材粒子を繋いでいる非晶炭素層の基材粒子からの剥離である。これらの改善と炭素繊維部の更なる成長が今後の検討課題である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、繊維を全方向に配向させた粒子(ウニ状炭素粒子)を活用し、樹脂流動を伴う成形であっても3次元等方性FRPの創生するものである。まず、ウニ状の充填材が複合材料の力学特性に与える影響を調べた研究例は未だ無いため、これを解明することは、学術的に意義深い。また、樹脂流動を伴う成形においては、二次元であっても等方強化の例がないため、本研究は学術的にも工業的にも優位性が高い。さらに、通常では球状粒子を複合すると強度は低下するが、本研究では球状粒子に繊維を生やすことによってこれを強化に用いており、この点においても学術的・社会的意義がある。

研究成果の概要(英文)：In order to improve the disadvantages of fiber-reinforced plastics (FRPs), which are weak in directions where the fibers are not oriented, the applicant devised a study to create 3D isotropic FRPs. First, the length of the fiber part (the spines of the sea urchin) is still not long enough, but the reproduction of urchin-like carbon particles and fabrication of their composites were successfully achieved. On the other hand, the tensile properties of the sea urchin-like carbon particles filled polymer were equivalent to those of the spherical carbon particles (base material of sea urchin-like carbon particle) filled polymer. This was due to breakage of the fiber of the urchin-like carbon particle during the composite process and delamination of the amorphous carbon layers, which connecting the carbon fiber to the base particle, from the base particle. Improvement of these factors and further growth of the carbon fiber are issues for further investigation.

研究分野：高分子物性, 高分子系複合材料

キーワード：ウニ状炭素粒子 炭素繊維 化学気相成長法 繊維強化プラスチック 等方性材料 引張強度

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

繊維強化プラスチック (FRP) の欠点は、繊維が配向していない方向に弱いことである。この欠点を改善するためには、繊維を全方向に配向させる (つまり、等方性 FRP を作製する) 必要があるが、3次元 (面内 + 面外) 等方性 FRP の作製は樹脂流動を伴う成形で有ろうと無かろうと極めて困難と言える。

2. 研究の目的

上記のような状況に対し、申請者はウニ状炭素粒子を活用し、樹脂流動を伴う成形であっても、3次元等方性 FRP を創生する本研究を着想した (図1)。まず、ウニ状炭素粒子を作製し、その際の実験条件と粒子形状の関係を見出したうえで、ウニ状炭素粒子充填樹脂を射出成形し、その成形条件と力学特性の関係を明らかにする。また、成形条件が充填材の分散状態や形状 (損傷) に与える影響にも着目し、3次元等方性 FRP 作製のための最適成形条件を解明する。本研究は、樹脂流動を伴う成形であっても3次元等方性 FRP の創生が可能かを問い、これを解明するものとなる。

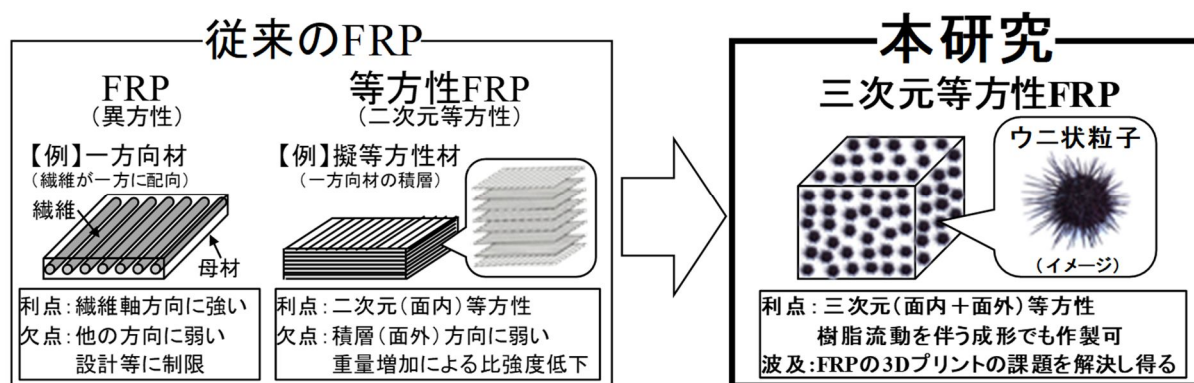


図1 従来のFRPの特徴 (利点・欠点) と本研究の特長 (利点・考うる波及効果)

3. 研究の方法

(1) ウニ状炭素粒子の作製 (化学気相成長法)

触媒担持: 本研究では、炭素粒子表面に鉄触媒を担持した。まず、9.7g の硝酸鉄 () 九水和物を水に加え、0.5mol/l の硝酸鉄水溶液を 80ml 作製した。これに 2g の炭素粒子を 24 時間浸漬した。次に、コンパクトドライアスピレーター (アズワン製, DAS-01) を用いて、減圧濾過用フィルターホルダー (東洋濾紙製, KGS47) にオムニポアメンブレンフィルター (メルク製, JGWP04700) をセットし、ろ過を行った後、低温乾燥器 (ヤマト科学製, DX300) を用いて 110 で 10 時間の乾燥を行った。最終的に、アルミナるつぼに入れ、電気炉 (共栄電気炉製作所, YK-15B) を用いて 400 で 5 時間熱処理 (煅焼) し、触媒担持粒子を得た。

化学気相成長: ウニ状炭素粒子の作製については、江頭らの方法 (Egashira et al., Carbon, 20(1), 89-92 (1983)) を参考に行った。図2に本研究で用いた熱 CVD 装置の概略図を示す。水素をキャリアガスとして、原料ガスには液化石油 (LP) ガスを用いた。鉄触媒を担持した炭素粒子をアルミナポート (14 × 10 × 100mm) に乗せ、反応管 (内径 18mm, 長さ 500mm) の中心部分に設置した。常圧下において、水素ガスで管内を置換した後、セラミック電気管状炉によって昇温を開始した。まず、鉄触媒の水素還元を目的として、1000 で 2 時間の還元処理を行った。その後、LP ガスを流し始め、指定の温度まで昇温させ、LP ガスの熱分解を 2 時間行った。なお、本研究では、反応管にインコネル管もしくは石英管を用い、ガス全量を 40 ~ 140cc/min, LP ガス濃度を 10 ~ 27%, 管内温度を 1000 ~ 1100 の範囲で調整した。

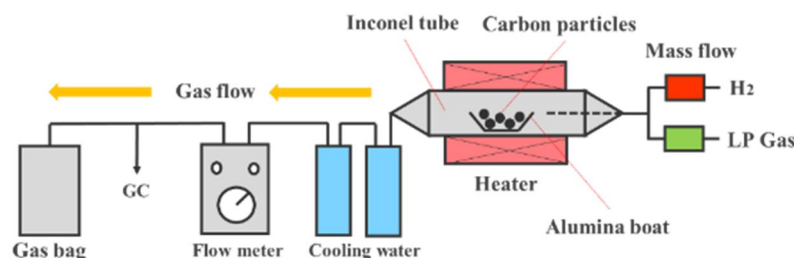


図2 熱 CVD 装置の概略図

(2) ウニ状炭素粒子充填高分子の成形（射出成型もしくは注型成形）

射出成型によるウニ状炭素粒子充填ポリプロピレンの成形：まず、真空熱プレス機（井元製作所製、手動油圧真空熱プレス機 11FD）を用いて、熱で融かした PP ペレット（日本ポリプロ製、ノバテック MA-3）を充填材（ウニ状炭素粒子もしくは炭素粒子）と融着し、それを 10 MPa で 3 分間加圧することにより、PP と充填材が混合した樹脂シートを作製した。なお、熱プレス時、成形するシートの膜厚に関しては、充填材となる炭素粒子の粒子径の 3~4 倍の厚みである 500 μm 程度とした。次に、細かく裁断した樹脂シートを超小型一軸混練押出機（井元製作所製、188E）に入れ、溶融しながら押し出すことで、円柱状（直径 2.5 mm）の棒を成形した。続いて、作製した棒を再度細かく裁断し、これを押出機で溶融混練することによって棒を得る作業を 3 度繰り返した。その後、得られた棒を、再度裁断し、これを射出成型用のペレットとした。最後に、上記手順で作製したペレットを小型射出成型機（オリジナルマインド製、28070）により、平板上に射出成型した。固化完了後は、平板を方から外し、丸鋸により短冊状に切り出した後、研磨機を用いて試験片の形を図 3 の様に整えた。

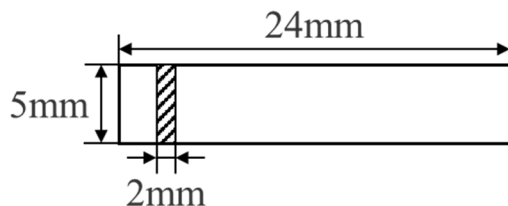


図 3 短冊状試験片の形状および寸法

(3) ウニ状高分子充填高分子の評価

引張特性評価：試料のヤング率、引張強度を調べるために、引張試験を実施した。試験にはテンシロン万能試験機（エー・アンド・デイ製、RTG-1310）を用い、引張速度は 50 mm/min である。なお、試験から得られるヤング率、引張強度については、それぞれ四分位範囲（IQR）を用いて外れ値判定を行い、いずれかの値が外れ値とみなされた場合、そのデータを無効とした。

電子顕微鏡による破断面観察：電子照射による帯電を防ぐために、オスミウムコーター（メイフォーシス製、Neoc-Pro）を用いて、試料にオスミウムを被膜した。これを、カーボン両面テープを用いて試料台に貼付し、走査型電子顕微鏡（日立ハイテクノロジーズ製、S-4300SE および S-4800SE）により、試料の破断面を観察した。また、本研究では、鉄触媒の有無を調べるために、エネルギー分散型 X 線マイクロアナライザー（堀場製、EMAX EX-220）を用いて試料表面に存在する元素の分析も行った。

4. 研究成果

(1) 作製したウニ状炭素粒子の形状

本研究では、温度だけでなく LP ガス濃度等も変化させ、ウニ状炭素粒子の作製を試みたが、ここでは温度のみを調整した場合の結果に焦点を当て、その結果を概説する。CVD 時の条件は、LP ガス濃度 10%、ガス流量 40cc/min、管内温度 1000 もしくは 1100 である。図 4 は CVD 前後の炭素粒子の SEM 像であり、(i) が CVD 前、(ii) が 1000 で CVD 後、(iii) が 1100 で CVD 後である。

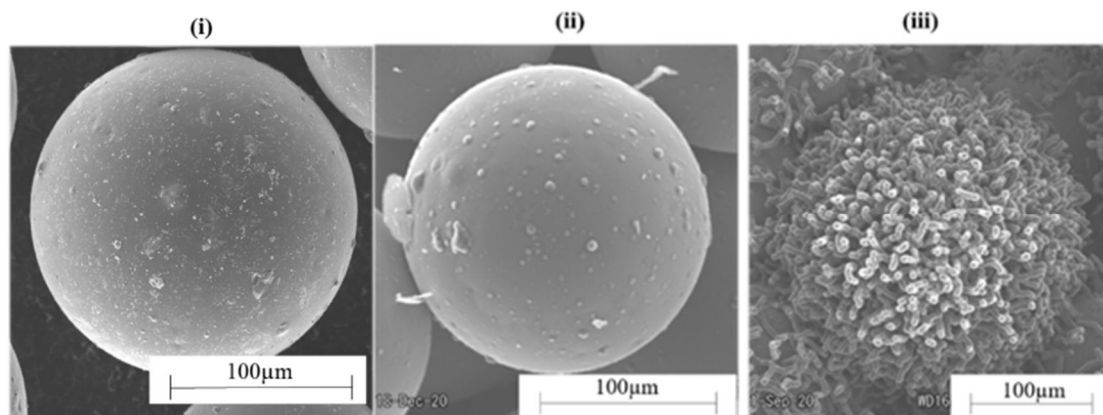


図 4 化学気相成長（CVD）前後の炭素粒子の SEM 像。(i) CVD 前、(ii) 1000 にて CVD 後、(iii) 1100 にて CVD 後

図より、1000 では繊維の成長は一つの粒子当たり多くて 2 本程度であり、粒子状の炭素が表面に付着している。それと比較して、1100 では繊維が粒子の表面から密に生成していることが分かる。また、繊維はうねるように成長しており、繊維同士が絡み合い、一体となったものも見受

けられる．長さは $40\mu\text{m}$ ，直径は $3\mu\text{m}$ 程度であった．1000 と 1100 において，メタンの生成率に違いは見られなかったが，繊維の生成量の違いは明らかであった．このことから 1100 での反応において 触媒が活性化していると考えられる．なお，1100 で生成したウニ状炭素粒子は，粒子によって繊維の生成率に違いがみられた．具体的には，アルミナポートの上部にある炭素粒子ほど繊維の生成率が高く，下部にある炭素粒子には繊維がほとんど生えていなかった．これは，ガスの接触面積が異なっていることを示し，上部の粒子に遮られ，下部までガスが及ばなかったためと考える．

(2) ウニ状炭素粒子充填高分子の引張特性

図 5 は，樹脂改質剤を添加したポリプロピレン (PP/RM)，PP/RM にウニ状炭素粒子の原料である球状炭素粒子を添加したもの (PP/RM/C) および，PP/RM にウニ状炭素粒子を添加したもの (PP/RM/SUC) のヤング率および引張強度を示した図である．図 5(a)におけるヤング率の理論値は Mori-Tanaka の平均場の理論を適用した Eshelby の等価介在物法により求めたものであり，充填材の体積分率は PP/RM/C では 7.2vol%，PP/RM/SUC では 6.4vol%である．なお，本研究で用いた理論値は，ウニ状炭素粒子の繊維部分を考慮せず，フィラーの形状を球状介在物として求めたものである．図 5(a)より，PP/RM/C は PP/RM よりもヤング率が高いことが分かる．また，理論値と比較するとやや低いが，その差は 3%であり，理論値と近い値をとっている．これと同様に，PP/RM/SUC も理論値との差は 1%であるため，理論値と非常に近い値をとっている．しかし，これは粒子を用いた場合と同等であることを示しており，ウニ状炭素粒子の繊維部分によるヤング率の向上は見られなかった．

図 5(b)における引張強度の予測値は Pukanszky 式により，母材と粒子の界面密着性が悪い場合を想定し，計算した結果である．なお，この予測値もまた，ウニ状炭素粒子の繊維部分を無視したものである．図 5(b)より，PP/RM/C は PP/RM よりも引張強度が低いことが分かる．予測値と比較するとやや大きく，その差は PP/RM/C は 9%であった．非接着状態の予測値と近い値をとっていることから，完全非接着ではないが，界面の接着性が良好でなかったと思われる．PP/RM/SUC も同様に PP/RM よりも引張強度が低く，予測値との差は 5%であった．したがって，見込んでいた PP/RM/SUC の繊維部分による強度の向上は起こらなかった．

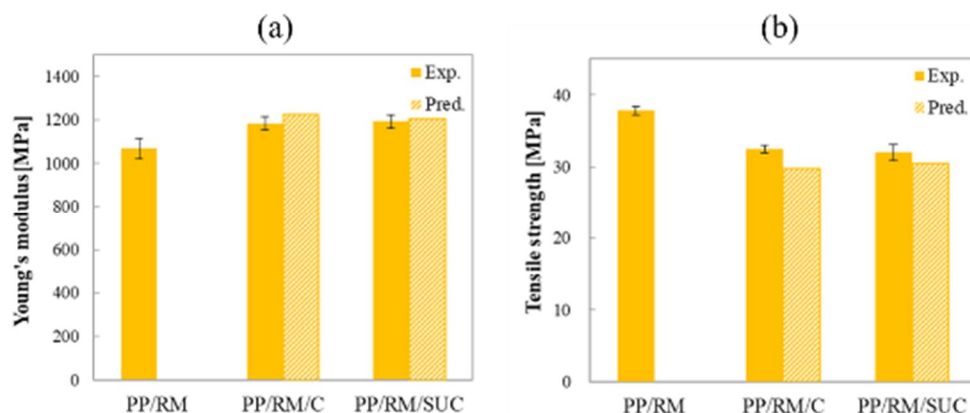


図 5 引張特性の比較．(a) ヤング率，(b) 引張強度．

原因としては，繊維が低アスペクト比であったため，十分な強化効果が得られなかったことが挙げられる．また，繊維 母材界面の密着性がわるく，繊維による強化効果が得られなかったことも考えられる．さらには，試料作製過程における，繊維部分の折損の可能性も考えられるため，次にこれを調査した．

(3) ウニ状炭素粒子およびウニ状炭素粒子充填高分子の顕微鏡観察

図 6 は，PP/RM/SUC 引張試験片の破断面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像である．充填した SUC 表面に繊維部分を確認できなかった．その一方，破断面中に僅かではあったが，分離した繊維を発見した (図 6(b))．このことから，試験片作製工程において，繊維部分が折損し，失われてしまった可能性が高い．また，図 7 に示す通り，SUC に生える炭素繊維は円筒を幾重にも重ねた様な多層構造を有しており，それらは基材 (炭素粒子) 上に形成されたミルフィーユ状の非晶炭素層の上に生成していることが分かった．さらに，このミルフィーユ状の炭素層と基材粒子の界面において，SUC は破壊を起こしやすいということも明らかとなった．

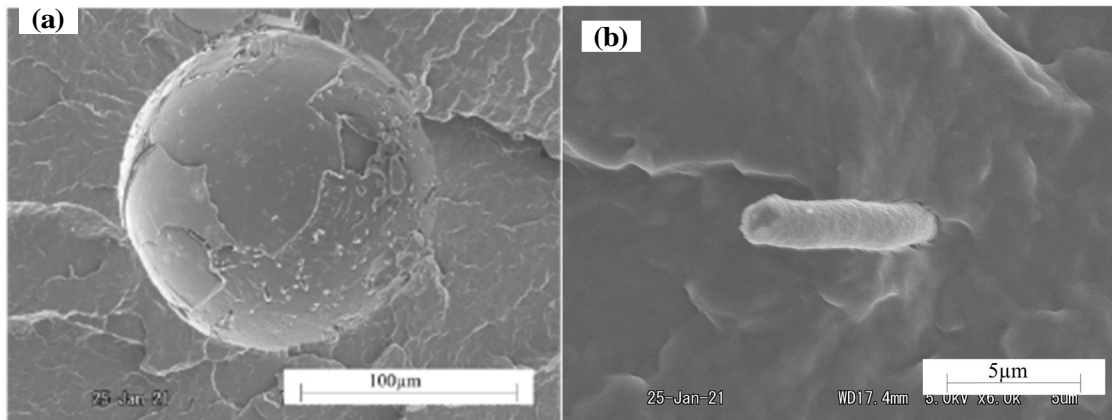


図6 PP/RM/SUC 引張試験片の破断面。(a) SUC (ウニ状炭素粒子)の周囲, (b) 破断面に残っていた繊維部分

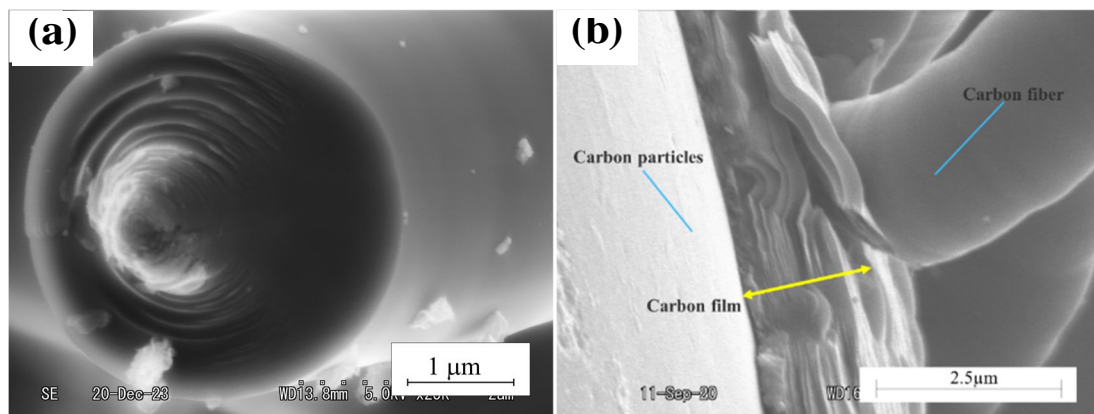


図7 ウニ状炭素粒子上に生成した炭素繊維。(a) 生成した炭素繊維の頂点, (b) 炭素粒子(基材), ミルフィーユ状の非晶炭素層, 炭素繊維

以上, 本研究では, ウニ状炭素粒子の再現に成功するとともに, CVD 時の温度やガス濃度, 鉄触媒担持量などが生成される炭素繊維の形状に与える影響を明らかとした。また, 繊維の密度や, 長さ, 直線性, 成形時などにおける繊維の折損などの改善が, 喫緊の課題であることが明白になった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Keishi Naito, Tatsuya Maeda, Yui Horiguchi, Izuru Shimabukuro, Toshihira Irisawa, Kisaragi Yashiro	4. 巻 2023
2. 論文標題 Fabrication of solvent-cast carbon nanotube-dispersed polypropylene sheet and its tensile properties	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 SAMPE 2023	6. 最初と最後の頁 1-10
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.33599/nasampe/s.23.0061	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 浜田拓実, 屋代如月, 内藤圭史
2. 発表標題 触媒化学気相成長法によるウニ状炭素粒子の作製
3. 学会等名 2022年繊維学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 内藤圭史
2. 発表標題 繊維・高分子材料の微細周期加工および複合化に関する研究
3. 学会等名 2022年繊維学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 浜田拓実, 屋代如月, 内藤圭史
2. 発表標題 ウニ状炭素粒子の作製における炭素源ガスと触媒金属の影響
3. 学会等名 日本材料学会東海支部第17回学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 浜田拓実, 屋代如月, 内藤圭史
2. 発表標題 触媒化学気相成長法によるウニ状炭素粒子の作製
3. 学会等名 2022年繊維学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 浜田拓実, 屋代如月, 内藤圭史
2. 発表標題 ウニ状炭素粒子の作製における各種条件と繊維形状の関係
3. 学会等名 第22産官学接着若手フォーラム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 内藤圭史
2. 発表標題 高分子鎖の絡み合いがその力学強度やクレーズ発生に与える影響
3. 学会等名 日本接着学会 粘着研究会 第191回例会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Keishi Naito, Tatsuya Maeda, Yui Horiguchi, Izuru Shimabukuro, Toshihira Irisawa, Kisaragi Yashiro
2. 発表標題 Fabrication of solvent-cast carbon nanotube-dispersed polypropylene sheet and its tensile properties
3. 学会等名 SAMPE2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 内藤圭史	4. 発行年 2023年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 613
3. 書名 次世代半導体パッケージの最新動向とその材料, プロセスの開発	

〔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	隈部 和弘 (Kumabe Kazuhiro) (80456706)	岐阜大学・工学部・助教 (13701)	

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