

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 4 日現在

機関番号：34310

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24760089

研究課題名(和文) ナノ分散材料のコーティングによる先進複合材料の超長寿命化

研究課題名(英文) Strength improvement in advanced composite material by adding nanofillers

研究代表者

荒尾 与史彦 (Yoshihiko, Arao)

同志社大学・理工学部・助教

研究者番号：40449335

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、従来の繊維強化プラスチックにナノ分散させたナノフィラーを加えることで、更なる高強度化、長寿命化、そして高機能化を図ることを目的として研究を遂行した。ナノフィラーを直接複合材料に混ぜ込む手法と、ナノ分散スラリーを調製し、それをコーティングさせる2つの手法を試みた。直接複合材料に混ぜ込むことで、ナノフィラーは繊維/樹脂界面の接着力を高め、複合材料を更に高強度化させる作用があることを見出した。また、ナノ分散スラリーをプラスチック表面にコーティングすることで、プラスチックの難燃化に成功した。

研究成果の概要(英文)：In this study, in order to improve mechanical and functional properties of fiber-reinforced plastics (FRP), nano-fillers were hybridized in the traditional composite materials. We've conducted two method: direct melt-compounding method for thermoplastics based materials and solution coating method. The strength of carbon/polypropylene composites was further increased by adding nanofiller, because addition of nanofiller modify the interfacial strength between fiber and matrix. The coating of nano-dispersed slurry could improve barrier properties of composite and acted as fire-protective coating.

研究分野：材料力学・設計

キーワード：複合材料 ナノコンポジット 高強度化 コーティング

1. 研究開始当初の背景

複合材料は構造物の重量を減らすことができるために、輸送機器の低燃費化に貢献することができる。一方で作り方により強度が変わり、特に自動車等の量産型の成形法では強度が著しく劣る。連続繊維を用いた場合には、500-1000MPa の強度を発揮することができるが、繊維が折損した短繊維の状態では、100MPa に満たない強度となる。また、低い強度の他に、耐候性や疲労特性、難燃特性などに問題がある。繊維強化プラスチックを有効に使うためにも、これらの課題を克服する必要がある。

2. 研究の目的

(1) 量産型の複合材料を成形する際には射出成形技術が用いられる。この場合繊維が折損し、繊維強化複合材料の特性が大きく損なわれる。弱点である低強度を補うために、ナノ粒子を少量添加させることで、強度改善を試みる。

(2) ナノフィラーを高含有率で分散させて配向させることで、ガスバリア特性や難燃特性を更に改善することが可能となる。ナノ分散スラリーの調製と、コーティングによる難燃特性の評価を行う。

3. 研究の方法

(1) ハイブリッドによる高強度化

量産型コンポジットを作成するために二軸押出機によるペレット作成と、そのペレットを射出成形機に投入して試験片を作成する。基礎研究に基づいて⁽¹⁾、フィラーに可能な限りエネルギーを付与できるスクリュ構成、運転条件を設定し、ナノフィラー(カーボンナノチューブ、有機処理クレイ、アルミナ粒子、シリカ)と炭素繊維、そして樹脂を投入してハイブリッド複合材料を作成した。射出成形により得られた試験片を引張、曲げ試験を行い、また破面観察により強度上昇メカニズムを検討した。

(2) ナノ分散コーティングによる難燃化

上記の熔融混練では、ナノフィラーの含有率は5%程度が限界であった。この含有率では強度上昇は見込めても、飛躍的な難燃化などの効果は期待できない。そこで、プラスチックの表面に高含有率でかつ分散も良好なコーティングを施すことを検討した。クレイと水は相性がよいため、完全にナノ分散が可能である。その際に水溶性樹脂のひとつであるポリビニルアルコールを溶かしてクレイ表面に吸着させる。このナノ分散スラリーをプラスチックに塗布して乾燥させることで、表面にクレイがナノ分散したコーティング膜が形成される。ナノコーティング膜の効果を検証するために、水平燃焼試験等により、難燃特性の評価を行った。

4. 研究成果

(1) ハイブリッドによる高強度化

熱可塑性樹脂で最も用いられているポリプロピレン樹脂(PP)の炭素繊維(CF)を 20wt% 混ぜ込んだ複合材料を成形した。図 1 にナノフィラー添加量に対する CF/PP の曲げ強度の変化の図を示す。まず、炭素繊維を混ぜ込むだけでは強度は 40MPa 程度から 60MPa に上昇した。上昇寄与分は 20MPa である。ポリプロピレンは非極性樹脂であるため、炭素繊維との接着性が悪く、大幅な強度上昇は見込めない。また残存繊維長を調べた結果、100 μ m 程度であり、これら 2 つのことより、炭素繊維が破断せずに引き抜け、炭素繊維の高強度特性を活かしきれていない。一般的に、PP と炭素繊維の接着性を改善させるために、マレイン酸変性ポリプロピレン(MAPP)を混ぜ込む。この MAPP を 5wt% ほど添加することで、炭素繊維への接着性が向上し、強度は 90MPa 程度まで改善した。

ナノフィラーを入れることでこの値はさらに変化した。クレイをいれると、クレイの層間へ MAPP が優先的に取り込まれるため、CF/PP 複合材料の曲げ特性は低下した。一方でその他のカーボンナノチューブ等のフィラーを入れることで、曲げ強度は更に上昇し、120MPa 程度まで上昇した。アルミナが最も良い結果を示した。これはアルミナ粒子が他の粒子より比較的大きく(100nm、シリカは 10nm 程度)、4wt%程度混ぜても凝集が見られず分散性が良好だったことによる。

この強度上昇メカニズムを検討するために、繊維と樹脂の界面せん断強度を測定した。PP と CF の界面せん断強度は 8.6MPa と極めて低い値だったものの、MAPP を加えることで 19MPa まで上昇し、さらにナノフィラーを加えることで、最大で 27MPa まで上昇することを確認した。以上のように、ナノフィラーは繊維/樹脂界面に影響を及ぼすことが明らかとなった。

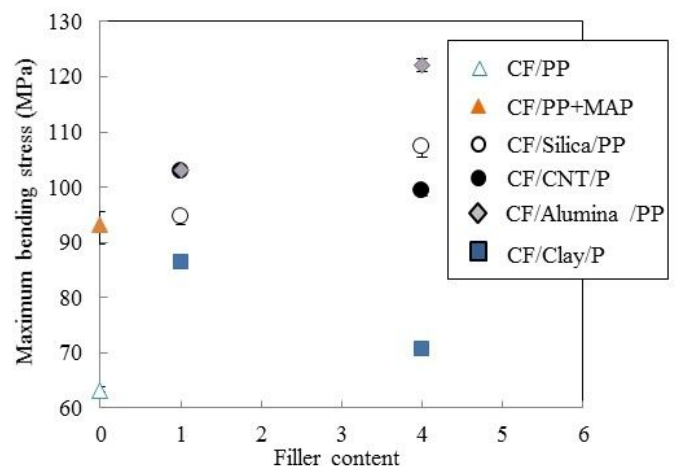


図 1 ナノフィラーの添加による炭素繊維/ポリプロピレンの曲げ強度の改善

この界面せん断強度上昇メカニズムに関しては、ナノフィラーの化学的作用は考えられないため、物理的な作用が働いたものと考えられる。ナノフィラーを加えることで、繊維周りを締め付ける圧縮応力が高まり、その効果によって界面せん断強度が上昇したものと推測している。

今回は繊維長が0.1mmと極めて短く、界面強度上昇による強度上昇の寄与は100%程度となった。理論式によると繊維長を0.5mm程度まで残せば、強度の上昇率は170%以上となり、長繊維化の効果と相まって、曲げ強度は200MPaを超える値を示すものと予想される。ナノ粒子の分散を確保しつつ、炭素繊維の更なる長繊維化が今後の課題技術となる。

(2) ナノ分散コーティングによる難燃化

溶融混練法では、ナノフィラー添加により粘度が著しく上昇するため、フィラーの添加量は5%程度が適切であった。この含有率を更に高めることができれば機能性等を付与できる。そこで、水溶液にクレイをナノ分散させて、そのクレイの表面に樹脂(ポリビニルアルコール)を吸着させた後に水を蒸発・乾燥させることで、含有率の高いナノコンポジットを成形できる。クレイの樹脂に対する重量割合がそれぞれ25%、50%、75%となるようなスラリーを調整し、それをポリプロピレンに塗布した。塗布の回数を増やすことで、コーティング厚みを増加させた。

ポリプロピレンに表面処理を施していないため、コーティング材との接着性が悪く、表面では剥離がみられた。また、コーティング厚みに分布があり、特に試験片の角部ではコーティング厚みが薄くなる結果となった。得られたコーティング材の断面に関してTEM観察を行った。図2はクレイ含有率75%の場合の断面図である。クレイは横方向に配列している。さらに拡大すると、クレイは完全はくりしたものと、層間挿入した2つの形態が観察された。また25、50%の含有率ではボイド等は観察されなかったものと、75%では樹脂が不足しているためか、空隙(図2の黒い箇所)が観測された。

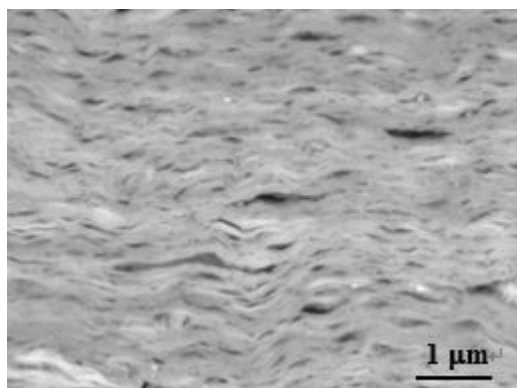


図2 コーティングの断面

ナノ分散コーティングが施された試験片に関して水平燃焼試験を行った。図3はコーティング厚みに対する水平燃焼速度である。この結果より、難燃コーティングにおいてクレイの含有率が極めて重要である。最も優れているのはクレイ含有率が50%の場合で、平均コーティング厚みがわずかに3μmで自己消火性(着火後自己消火)を示すことが確認された。これは燃焼の際もしっかりとしたコーティング膜が保持でき、酸素の拡散を阻止したために、燃焼の進展をとめる事ができたものと考えられる。コーティングが薄い場合は、樹脂と共にコーティング材が溶けおち、自己消火性には至らなかった。

他の含有率ではコーティング膜を厚くしても、自己消火性は得られなかった。クレイ75%の含有率では、分厚い炭化膜を形成しているものの、コーティング材の薄い角部で割れが生じ、そこから燃焼ガスが拡散するため、自己消火性には至らなかった。高い含有率では空隙が多いために、そこが欠陥となり脆い炭化膜となる。

コーティング材は表面積が大きいほど付着量も増えて効果が高まる。そのため、天然繊維や高分子繊維などにも塗布して燃焼挙動を観察した。その結果、天然繊維ではコーティングがない場合は一気に燃え広がるのに対して、コーティングを施すことで、長時間着火しても燃え広がらないことを確信した。

以上のようにナノ分散コーティングはプラスチックや天然繊維の難燃化に極めて有用であることを見出した。

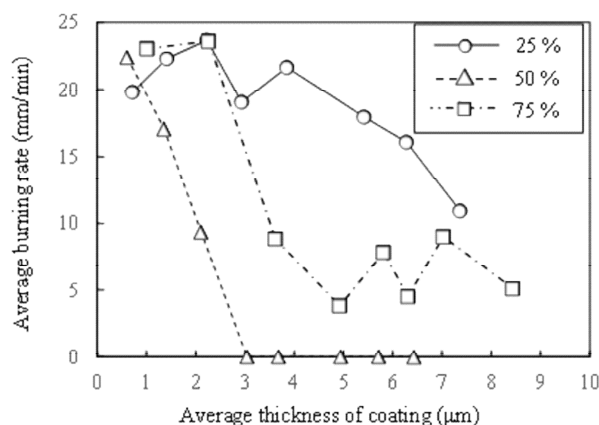


図3 コーティング厚みの増加による燃焼速度の遅延化

<引用文献>

- (1) 荒尾与史彦, 大田利之, 田中達也. 細管高速流動を利用したナノクレイの剥離分散に関する研究, 日本機械学会論文集A編, 79巻, 2013, 1239-1251

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計4件)

Yoshihiko Arao, Takayasu Fujiura, Satoshi Itani, Tatsuya Tanaka, Strength improvement in injection-molded jute-fiber-reinforced polylactide green-composites, Composite Part B, 査読有, Vol. 68, 200-206, (2015)

Yoshihiko Arao, Syuji Yumitori, Hirofumi Suzuki, Tatsuya Tanaka, Kazuto Tanaka, Tsutao Katayama. Mechanical properties of injection-molded carbon fiber/polypropylene composites hybridized with nanofillers, Composite Part A, 査読有, Vol. 44, 19-26 (2013)

Syuzi Yumitori, Yoshihiko Arao, Tatsuya Tanaka, Kazuto Tanaka, Tsutao Katayama, Increasing the interfacial strength in carbon fiber/polypropylene composites by growing CNTs on the fibers, WIT Transactions on the Built Environment, 査読有, 275-284 (2013)
荒尾与史彦, 大和知之, 田中達也, 細管高速流動を利用したナノクレイの剥離分散に関する研究, 日本機械学会論文集 A 編, 査読有, Vol. 79, 1239-1251 (2013)

[学会発表] (計3件)

Yoji Nakade, Yoshihiko Arao, Tatsuya Tanaka, Effect of processing conditions on mechanical and barrier properties of PLA/Clay nanocomposites, 16th European conference on composite materials 2014年6月, スペイン

Tomoyuki Otoshi, Tatsuya Tanaka, Yoshihiko Arao, Effect of flow in tube on morphology and mechanical properties of PP/clay nanocomposite, 2012 International Conference on Electronic and Materials 2012年8月, 中国

Yoshihiko Arao, Hirofumi Suzuki, Shoji Yumitori, Tatsuya Tanaka, Kazuto Tanaka, Tsutao Katayama, Hybrid effects on

mechanical properties on injection molded nano-hybrid composites, 15th European conference on composite materials, 2012年6月, イタリア

6. 研究組織

(1) 研究代表者

荒尾 与史彦 (ARA0, Yoshihiko)

同志社大学・理工学部・助教

研究者番号: 40449335