

# 博士学位論文審査要旨

2016年2月17日

論文題目： 炭素繊維強化樹脂系複合材料における界面および界面層の機能解明と構造制御に関する研究

学位申請者： 弓取 修二

審査委員：

主査： 同志社大学大学院理工学研究科 教授 田中 達也

副査： 同志社大学大学院理工学研究科 教授 松岡 敬

副査： 神戸大学大学院工学研究科 教授 西野 孝

要 旨：

炭素繊維（以下、CF）の優れた機械的特性を最大限に活用するためには、CFとマトリックス樹脂との界面あるいは界面層における接着性が適切な状態に確保される必要がある。そのためには、化学的及び物理的な視点からそれらを検討・解明し、要求される複合材料特性発現に向けた界面あるいは界面層構造の制御を目指すことが極めて重要である。そこで本論文では、種々の電解質を用いた陽極酸化手法と、その結果生じる化学的、物理的な機能変化について、X線光電子分光法（以下、XPS）、飛行時間型二次イオン質量分析計、ラマン分光法、高分解能SEM等により、界面の構造制御まで含めた総合的な検討を行った。第1章では、CF及び複合材料としての産業利用や技術動向について概説した。第2章では、炭素材料表面分析に対するXPSの有用性を示した。第3章及び第4章では、石炭ピッチ系CFの陽極酸化時の電気量や電解質の違いにより、CF表面の酸化に伴う表面酸素濃度の増大や含酸素官能基の導入といった化学的機能変化や、CF表面の粗さや脆弱な構造の導入に伴う物理的機能変化が生じることを示し、両機能のバランスを勘案しつつ最適な条件を見出すことが極めて重要であることを示した。第5章においては、炭素繊維強化ポリエーテルスルホンを用いた検討を行い、サイジング剤とマトリックス樹脂が混ざり合った界面層が存在し、複合材料の機械的特性に影響を及ぼす可能性を示した。これらの得られた結果を基に、第6章では、界面の化学的機能に着目し、第7章では、物理的機能に着目した界面の構造制御を試みた。具体的には、炭素繊維強化ポリプロピレンに対し、接着性向上に寄与するマレイン酸変性ポリプロピレン（以下、MAPP）をコーティングしたCFを用いる手法を第6章で検討し、従来と同等の界面接着性を確保しつつMAPPの使用量を78%程度削減できることを見出した。また、第7章では、CF上にカーボンナノチューブ（CNT）を合成する手法により、CNTとマトリックス樹脂との絡み合いが界面接着性向上に対する物理的機能強化に有効であることを見出し、産業応用も可能な手法であることを明らかにした。最後に第7章において、これらを総括して全体の結論とした。

本論文はCFRPの機械的特性向上に資する界面の機能解明と構造制御に関する先駆的かつ実用的な研究であり、その成果は同分野の発展に多大な貢献をなすものである。よって本論文は、博士（工学）（同志社大学）の学位論文として十分な価値を有するものと認められる。

## 学力確認結果の要旨

2016年2月17日

論文題目： 炭素繊維強化樹脂系複合材料における界面および界面層の機能解明と構造制御に関する研究

学位申請者： 弓取 修二

審査委員：

主査： 同志社大学大学院理工学研究科 教授 田中 達也

副査： 同志社大学大学院理工学研究科 教授 松岡 敬

副査： 神戸大学大学院工学研究科 教授 西野 孝

要 旨：

本論文の提出者は、早稲田大学理工学研究科応用化学専攻博士課程（前期課程）を1985年3月に修了後、神戸製鋼所に入社し、一貫して炭素繊維および炭素繊維を強化材料とする複合材料の研究に従事した。その間、1992年英国留学、1996年～1998年の英国研究所勤務に従事した後、2001年から国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構へ入構し、ロボット・機械システム部長として現在に至っている。

本論文の主たる内容は、Composites, Vol. 25, No. 7, pp. 661～670 (1994), Composites Part A, Vol. 27A, No. 11, pp. 1051～1058 (1996), Composites Part A, Vol. 27A, No. 11, pp. 1059～1066 (1996), Journal of Material Science, Vol. 35, pp. 139～146 (2000), ECCM-15-15<sup>th</sup> European Conference on Composite Materials, Vol. 55, pp. 19～26 (2012), WTI Transactions on Modelling and Simulation, Vol. 55, pp. 275～284 (2013), Composites: Part A, Vol. 55, pp. 19～26 (2013)に掲載され、すでに十分な評価を受けている。

2016年1月23日午前10時より約2時間にわたり、提出論文に関する博士論文公聴会が開かれ、種々の質疑応答が行われたが、提出者の説明により十分な理解が得られた。さらに公聴会終了後、審査委員により、論文に関する諸問題につき口頭試問を実施した結果、本人の十分な学力を確認することができた。なお、英語に関しては、英語による論文発表だけでなく、1992年1月から1993年3月まで英国Sheffield大学 School of Materials への留学及び1996年4月から1998年3月までKobe Steel Europe, Ltd. 英国研究所での勤務経験を有しており、十分な語学力を有すると認定されている。

以上のことから、本学位申請者の専門分野に関する学力並びに語学力は十分であることが確認できた。よって、学力確認結果は合格であると認める。

# 博士学位論文要旨

論文題目： 炭素繊維強化樹脂系複合材料における界面および界面層の機能解明と構造制御に関する研究

氏名： 弓取 修二

要旨：

炭素繊維 (CF) の優れた機械的特性を複合材料として活用するため、CF とマトリックス樹脂との界面・界面層の機能を、化学的及び物理的な視点から検討・解明し、求める複合材料特性発現に向けた界面・界面層の構造制御の可能性を示すことを目的に、種々の検討を行った。

第1章では、総論として、CF の複合材料としての産業利用の変遷について概説した。我が国において、CF 製造技術は世界のトップであるが、複合材料の産業用途展開、産業利用技術においては、圧倒的に強いとは言えない現状認識を示した。複合材料の航空機等への需要の本格的な市場拡大期を迎え、複合材料の更なる性能向上、品質の安定を目指す必要があり、そのためには界面について、その機能解明と構造制御を目指すことが重要であることを示した。

第2章では、CF 表面の化学的な状態を把握する上での重要な分析手法となる X線光電子分光法 (XPS) について、有用性の把握を目的に、ガラス状炭素 (GC) を用いて予備的検討を行った。その結果、陽極酸化条件による表面酸素濃度や、表面の含酸素官能基の変化が捉えられており、表面処理前後の化学的な状態の評価手法として、十分に有用であることが確認できた。

第3章では、炭素繊維強化熱硬化性樹脂複合材料 (CFRP) について、CF と熱硬化性樹脂の界面が、複合材料の機械的特性に及ぼす影響の検討を行った。具体的には、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaOH}$  の2種類の異なる電解質水溶液を用いて陽極酸化し、電解質の種類や電気量の変化により、CF 表面に導入される酸素量や含酸素官能基量を測定すると共に、エポキシ樹脂との接着性に及ぼす影響を検討した。その結果、どちらの場合も電気量の増加と共に CF 表面の酸素量が急速に増加し、その後はほぼ一定値になることを確認した。CF とエポキシ樹脂との接着性については、単繊維埋め込み法によって評価し、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  及び  $\text{NaOH}$  のどちらの場合も、陽極酸化時の電気量の増大と共に、界面せん断強度 (IFSS) も高くなることが確認された。これらのことから、CF とエポキシ樹脂との接着性は、陽極酸化によって CF 表面に形成されたヒドロキシル基、カルボニル基およびカルボキシル基との化学的な結合力が、IFSS の向上に寄与していることが示唆された。一方、IFSS は  $\text{NaOH}$  水溶液中での陽極酸化処理を行った方が高い値を示した。ラマン分光法を用いた CF 表面の分析結果からは、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  水溶液中で陽極酸化した CF 表面に酸化によって、容易に CF 表面から脱落する乱れた黒鉛構造 (Disordered structure) の増加が示唆され、結果的に IFSS を低下させると考えられた。即ち、CF とエポキシ樹脂との界面における接着特性の制御には、表面酸素濃度などの化学的特性と、CF 表面の結晶構造の乱れという物理的特性の両方を考える必要があることがわかった。

第4章では、第3章での結果を受け、異なる3種類のアルカリ水溶液、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{NaHCO}_3$  および  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を用いた比較検討を行い、界面の接着性を向上させる要因の解明とその制御について更なる検討を行った。具体的には、各電解質中で電気量を種々変化させて CF 表面の陽極酸化を行った後、XPS による CF 表面の分析と、単繊維埋め込み法による接着性評価を行った。その結果、電気量が  $1.00 \times 10^{-3} \text{coulomb/mm}^2$  までは、 $\text{NaOH} > \text{NaHCO}_3 > \text{Na}_2\text{CO}_3$  の順で酸素濃度は高いことや、どの電解質においても、陽極酸化処理により IFSS は向上することがわかった。しかしながら、 $1.00 \times 10^{-3} \text{coulomb/mm}^2$  を超えて陽極酸化処理を行った場合、 $\text{NaOH}$  水溶液で処理した場合のみ IFSS が急速に低下した。高分解能 SEM による CF 表面の観察結果、 $\text{NaOH}$  水溶液を用いた場合には、CF 表面

が過度にエッチングされ、表面が壊れやすい脆弱な構造を形成したことが考えられた。このように、電解質の選択により、CF 表面に導入される酸素量は変化し、エポキシ樹脂との化学的結合に差異をもたらすことや、CF 表面がエッチングされるといった物理的、形態的な変化をも与え、それらが複合的に界面の接着性に影響していることが明らかとなった。

第5章においては、CF 強化ポリエーテルスルホン (PES) を用い、CF とマトリックス樹脂との間の界面層の構造と、その構造が複合材料の機械的特性に及ぼす影響について検討を行った。具体的には、臭素化エポキシ樹脂を用いたサイジング剤を新規に調製し、CF にコーティングした後、エポキシ樹脂および PES との IFSS の測定を行うと共に、複合化した後の破断面について、ToF-SIMS を用いた破断面の元素イメージングを行った。その結果、エポキシ樹脂をマトリックスとした場合においては、破断面にほぼ臭素しか存在しておらず、サイジング層における破壊が生じたと考えられた。一方、PES をマトリックスの場合は、サイジング剤に起因する臭素と、マトリックスに起因する硫黄が混在することが確認され、サイジング剤とマトリックス樹脂が混ざり合い、一定の厚みを有する界面層として存在し、複合材料の機械的特性に影響を及ぼすことが示唆された。これらの結果は、複合材料系によっては、各々異なる界面あるいは界面層構造があり、複合材料の機械的特性に影響を及ぼす可能性を示したものと考えられた。

第6章では、界面あるいは界面層の構造を化学的、物理的な面で制御することを試みた。まず、化学的特性の重要性に着目し、新規に調製した無水マレイン酸変性ポリプロピレン (MAPP) サイジング剤を CF 表面に塗布し、MAPP を CF と PP との界面に局在化させることで、界面接着性の制御と機械的特性の向上を試みた。その結果、接着性は大きく向上し、MAPP をポリプロピレン (PP) に混練する従来法に比べて約 22% 程度の使用量で、ほぼ同等の界面接着性を実現可能であることが確認された。複合材料界面における MAPP 量を容易に制御可能な上、高価な MAPP の使用量を約 78% も削減可能な、産業的にも利用価値の高い手法となり得ることを見出した。

第7章では、複合材料界面における物理的なアンカー効果に着目し、CF 上にカーボンナノチューブ (CNT) を成長させ、CF/PP 複合材料の物理的な界面構造制御および界面特性の改善を試みた。具体的には、フローティング CVD 法を用いて CNT を CF 表面に成長させ、得られた繊維を引き抜き試験に供し、PP との IFSS を評価した。その結果、1 $\mu\text{m}$  未満の絡み合った CNT 層を CF 表面に合成させることができ、IFSS を 35% 程度向上させることができた。単繊維引き抜き法を行った後の CF 表面観察から、PP が CNT 層に浸透することにより界面層におけるアンカー効果が発現し、IFSS を向上させる結果となることがわかった。

以上、本研究結果から明らかとなったように、炭素繊維強化樹脂系複合材料の機械的特性の向上を図るため考えるべき界面領域の機能要因とその構造制御の方向性について、次のようにまとめることができる。

- 1) CFRP の界面接着性向上のためには、CF 表面の酸素濃度や含酸素官能基といった化学的な特性変化を捉え、最適化することが重要である。
- 2) 一方、過度の表面酸化処理による CF 表面への脆弱構造等の導入という物理的特性変化にも着目し、化学的特性とのバランスを考慮しつつ、最適制御を考えることも重要である。
- 3) 界面構造や界面層構造という概念を持ちつつ、接着性向上を図ることが重要である。即ち、明確な界面が発生するような界面構造は界面における接着性を低下させ、サイジング剤とマトリックス樹脂とが物理的に混ざり合った界面層構造では接着性が向上する。
- 4) 界面構造およびその化学的特性制御に着目し、炭素繊維強化ポリプロピレンにおいて、MAPP をコーティングした CF を用いた結果、従来より、MAPP の使用量を削減でき、界面接着性を効率的、効果的に制御できる、産業応用も可能な新たな手法を示すことができた。
- 5) 界面構造およびその物理的特性制御に着目し、CF 上に CNT を合成した。その結果、CNT とマトリックス樹脂との絡み合いなど、物理的な融合領域とすることで、効率的、効果的に接着性向上を図ることができる、新たな手法を提案することができた。

6) CFRP においては、CF とマトリックス樹脂との界面あるいは界面層が存在し、その化学的、物理的な機能が炭素繊維とマトリックス樹脂との接着性、更には複合材料の機械的特性に大きく影響することが明らかとなった。

7) 界面あるいは界面層における化学的、物理的機能を把握し、所望する機械的特性に鑑み、それらをバランスよく機能発現させ、界面あるいは界面層の構造制御を行うことにより、今後様々な産業分野で、炭素繊維樹脂系複合材料の優れた機械的特性を有効活用することが可能となる。

以上のように、炭素繊維樹脂系複合材料において、CFやマトリックス樹脂に比し、物理的な領域としては圧倒的に小さい界面であるが、材料全体の機能発現に大きな影響を及ぼしていることが明らかとなった。