

# 博士学位論文審査要旨

2023年1月18日

論文題目： ガラス繊維／熱可塑性樹脂界面特性の評価とそれを応用した複合材料の開発

学位申請者： 荒谷 悠介

審査委員：

主査： 生命医科学研究科 教授 田中 和人

副査： 生命医科学研究科 教授 森田 有亮

副査： 生命医科学研究科 教授 山本 浩司

要旨：

ガラス繊維 (GF) をはじめとする連続した強化繊維に熱可塑性樹脂を含浸させた繊維強化熱可塑性樹脂複合材料 (FRTP) が、その高物性により注目され、航空機や自動車等の分野で拡大が図られている。FRTP は連続強化繊維と熱可塑性樹脂とを複合化した材料であるため、連続繊維と熱可塑性樹脂の間には必然的に界面が存在する。繊維樹脂界面では、共有結合や水素結合等の化学的結合や樹脂の収縮により繊維を締め付ける力やアンカー効果等による物理的結合が主に生じており、これらの結合を通して連続強化繊維と熱可塑性樹脂との間で荷重伝達がなされているため、良好な繊維樹脂界面を形成することが機械的特性の発現には重要となる。しかしながら、繊維樹脂界面は非常に微小な領域であるため、化学的結合と物理的結合を切り分けた詳細な解析は困難であり、その評価は十分にはなされていない。また、繊維樹脂界面が FRTP の機械的特性に及ぼす影響に関しては、単一樹脂と繊維を組み合わせた FRTP の物性に関する議論に限定されており、FRTP に複数の樹脂が含まれるマトリックスハイブリッド FRTP の場合や、プレス射出ハイブリッド FRTP 等の FRTP を他の材料と組み合わせた際の繊維樹脂界面強度が機械的特性に及ぼす影響については明らかになっていない。これに対し本論文の第2章、第3章、および第4章では、化学的結合と物理的結合の評価手法の開発と、化学的結合と物理的結合のそれぞれが繊維樹脂界面強度や FRTP の機械的特性に及ぼす影響を明らかにした。第5章および第6章では、マトリックスハイブリッド FRTP を開発し、GF に対して繊維樹脂界面強度が異なる熱可塑性樹脂の FRTP 内での積層順序の影響や、二種類の樹脂をブレンドした場合の樹脂の組み合わせが繊維樹脂界面せん断強度に及ぼす影響を明らかにした。第7章では、FRTP の表層および内層の繊維樹脂界面強度が、リブ根元部の接合強度に及ぼす影響を明らかにした。第8章では、本研究の結論を述べている。

以上より、本論文は、繊維樹脂界面における化学的結合と物理的結合のそれぞれが界面強度や FRTP の機械的特性に及ぼす影響を明らかにするとともに、マトリックスハイブリッド FRTP の繊維樹脂界面強度や機械的特性、ならびにプレス射出ハイブリッド成形体の FRTP と射出樹脂の接合強度に及ぼす繊維樹脂界面の影響を明らかにしている。本研究で得られた知見は、繊維強化複合材料分野の発展に大きく寄与することが見込まれ、工学的価値が非常に高いと考えられる。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。

## 総合試験結果の要旨

2023年1月18日

論文題目： ガラス繊維／熱可塑性樹脂界面特性の評価とそれを応用した複合材料の開発

学位申請者： 荒谷 悠介

審査委員：

主査： 生命医科学研究科 教授 田中 和人

副査： 生命医科学研究科 教授 森田 有亮

副査： 生命医科学研究科 教授 山本 浩司

要旨：

論文提出者は、2020年4月に同志社大学大学院生命医科学研究科医工学・医情報学専攻博士課程(後期課程)に入学し、ガラス繊維／熱可塑性樹脂界面特性の評価手法を開発するとともに、繊維樹脂界面に関する知見を応用した複合材料の開発に関する研究を実施してきた。各年度において優れた成果を挙げ、本論文の主たる内容は、国際学術誌に1編、国内学術誌に4編がすでに掲載済みである。

2023年1月11日(水)午後3時30分より約1時間50分にわたって提出論文に対する学術講演会(博士論文公聴会)が開催され、活発な質疑応答がなされ、いずれも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内容ならびにこれらに関連する諸問題について口頭試問を実施した結果、いずれも十分な学力を有することを確認した。

論文提出者は、本研究科修了に必要な所定の単位を修得している。また、論文提出者は、英語の語学試験に合格しており、英語力についても十分であると認められる。

よって、総合試験の結果は合格であると認める。

# 博士學位論文要旨

Abstract of Doctoral Dissertation

論文題目： ガラス繊維／熱可塑性樹脂界面特性の評価とそれを応用した複合材料の  
Title of Doctoral Dissertation 開発

氏名： 荒谷 悠介

Name

要旨：

Abstract

ガラス繊維 (GF) をはじめとした、連続した強化繊維に熱可塑性樹脂を含浸させた、繊維強化熱可塑性樹脂複合材料 (FRTP) がその高物性により注目され、航空機や自動車等の分野で拡大が図られている。FRTP は連続強化繊維と熱可塑性樹脂とを複合化した材料であるため、連続繊維と熱可塑性樹脂の間には必然的に界面 (繊維樹脂界面) が存在する。繊維樹脂界面では、共有結合等の化学的結合や樹脂が繊維を締め付ける力等の物理的結合が主に生じており、これらの結合を通して連続強化繊維と熱可塑性樹脂との間の荷重を伝達しているため、良好な繊維樹脂界面を形成することで機械的特性を十分に発現できる。しかしながら繊維樹脂界面は非常に微小な領域であるため、化学的結合と物理的結合を切り分けた詳細な解析は困難であり、その評価は十分にはなされていない。そのため、化学的結合と物理的結合がどの程度 FRTP の機械的特性に影響を及ぼしているかは明らかになっておらず、FRTP の機械的特性を調整する際に、どちらの結合に着目して繊維樹脂界面を設計すればよいかは不明瞭であった。また、これまでの研究では、繊維樹脂界面が FRTP の機械的特性に及ぼす影響に関しては、単一樹脂と繊維を組み合わせた FRTP の物性に関する議論に限定されており、FRTP に複数の樹脂が含まれるマトリックスハイブリッド FRTP の場合や、プレス射出ハイブリッド FRTP 等の FRTP を他の材料と組み合わせた際の繊維樹脂界面強度が機械的特性に及ぼす影響については明らかになっていない。これに対し本論文の第2章、第3章、および第4章では、化学的結合と物理的結合の評価手法の開発と、化学的結合と物理的結合のそれぞれが繊維樹脂界面強度や FRTP の機械的特性に及ぼす影響を明らかにした。第5章および第6章では、マトリックスハイブリッド FRTP を開発し、GF に対して繊維樹脂界面強度が異なる熱可塑性樹脂の FRTP 内での積層順序の影響や、二種類の樹脂をブレンドした場合の樹脂の組み合わせが繊維樹脂界面せん断強度に及ぼす影響を明らかにした。第7章では、FRTP の表層および内層の繊維樹脂界面強度が、リブ根元部の接合強度に及ぼす影響を明らかにした。

以下本論文で得られた結果を示す。

第2章では、サイジング剤が塗布された GF と、サイジング剤を除去することで、化学結合を積極的に付与していない GF を用いて、単繊維引抜き試験を実施し、その試験片作製時の冷却速度、単繊維引抜き試験時の試験温度を変えることにより、界面における物理的な締め付け力と化学結合を分離した。この研究の結果、①樹脂の繊維半径方向締め付け力が高い条件下においては化学結合の影響は限定的であること、②高温環境下では、サイジング剤の有無にかかわらず、室温環境下と比べて繊維樹脂界面強度は低い値を示すものの、サイジング剤が塗布された GF の場合、試験温度の影響を受けにくい化学的な結合により、界面強度の低下率を抑制することができること、③試験片作製時の冷却速度が速い条件下では、樹脂の密度は小さくなるため、サイジング剤の有無にかかわらず物理的結合が弱くなり、冷却速度が遅い場合と比べて低い界面強度を示すが、サイジング剤が塗布された GF の場合、化学的結合の影響で界面強度の低下率が小さくなること、および④単繊維引抜き試験においては、高温環境下や試験片の冷却速度が速い条件下

など、樹脂の繊維半径方向締め付け力が低い条件下で界面強度を評価することで、物理的な結合の影響を比較的抑えた条件下で界面における化学結合の評価が可能であることを明らかにした。

第3章では、樹脂が繊維を包み込まない形状で界面強度の評価を行うことで、樹脂の物理的結合の影響が小さい状況で、化学結合の影響の評価を試みた。具体的には、GF樹脂界面を模擬し、物理的結合の影響が小さい界面強度の評価方法として、GFと似た組成の無アルカリガラス板にアミノシラン処理を施したものと棒状のポリアミド(PA)を用いたスタッドプル試験を実施し、界面における化学結合の影響を明らかにした。さらに、GFを用いた単繊維引抜き試験の結果とあわせて、試験時の温度が化学結合に及ぼす影響を考察した。この研究の結果、①スタッドプル試験において、アミノシラン処理を施したガラス板を用いた場合は、未処理のガラス板を用いた場合と比較して著しく高い値を示し、これらの試験法により化学結合の影響の評価ができることと考えられること、②GFとポリアミド66(PA66)を用いた単繊維引抜き試験においては、樹脂の残留応力の緩和により25℃環境下と比較して80℃環境下の界面強度は低い値を示すのに対して、残留応力の影響が小さいと考えられるスタッドプル試験では有意差がみられないこと、および③アミノシラン処理を施したガラス板とPA66を用いたスタッドプル試験においては、80℃と25℃環境下の界面強度に有意差がなかったことから、ガラスとPA66の界面における化学結合が80℃の温度環境で受ける影響は小さいことを明らかにした。

第4章では、マイクロドロップレット試験により四種類のPAとの繊維樹脂界面せん断強度を測定し、サイジング剤の影響を比較することで、樹脂の繊維締め付け力などからなる物理的結合と、サイジング剤により発現する化学的結合の影響を明らかにした。また、四種類のPAとサイジング剤を塗布または除去したガラスクロスを用いて成形したFRTPの機械的特性評価を実施し、その結果と繊維樹脂界面せん断強度を比較することで、物理的結合と化学的結合のそれぞれが、FRTPの機械的特性に及ぼす影響を明らかにした。この研究の結果、①マイクロドロップレット試験においては、繊維樹脂界面せん断強度における寄与分は物理的結合のほうが化学的結合よりも大きいこと、②繊維樹脂界面せん断強度における物理的結合はPAの密度と正の相関を示し、化学的結合は、PAの末端基濃度と正の相関を示すこと、③四種類のPAを用いた、繊維樹脂界面せん断強度とFRTPの層間せん断強度および曲げ強度とは、GFのサイジング剤の塗布にかかわらず正の相関を示すこと、および④サイジング剤を塗布したガラスクロスを用いた場合、層間せん断強度および曲げ強度は、サイジング剤を除去したガラスクロスを用いた場合に比べて著しく高い値を示し、層間せん断強度および曲げ強度における化学的結合の寄与分は、物理的結合の寄与分よりも大きいことを明らかにした。

第5章では、様々なPAをブレンドした樹脂を用いて、ブレンド樹脂とGFを用いたモデルコンポジットの樹脂分布観察や単繊維引抜き試験を行い、樹脂のブレンドが繊維樹脂界面せん断強度に及ぼす影響や、繊維との界面を形成する樹脂の因子を明らかにした。本研究の結果、①樹脂分布観察においてGF周辺にはブレンド樹脂を構成する樹脂のうち結晶化温度が高い方の樹脂が多く存在すること、②ブレンド樹脂とGFを用いた単繊維引抜き試験の結果、繊維樹脂界面せん断強度は、樹脂分布観察においてGF周辺に多く存在していた樹脂単体との繊維樹脂界面せん断強度と同等の値を示すこと、および③界面せん断強度に及ぼす物理的結合が大きく影響するのは樹脂全体ではなく繊維周辺の樹脂物性であり、ブレンド樹脂において結晶化温度の違いを利用することで、樹脂分布を制御し特定の樹脂と繊維の界面特性を発現できる可能性があることを明らかにした。

第6章では、GFとの接着強度の低いポリプロピレン(PP)と接着強度の高いPAを様々な積層順序で積層したマトリックスハイブリッドGFRTTPを作製し、3点曲げ試験を行うことで、積層順序が曲げ特性に及ぼす影響を明らかにした。この研究の結果、①PPおよびPAを用いたマトリックスハイブリッドGFRTTPの曲げ強度には、内層の繊維と樹脂との接着性の影響が大きく、外層にPA、内層にPPを用いたマトリックスハイブリッドGFRTTPは、PPのみを用いたGFRTTP

の1.5倍、外層にPP、内層にPAを用いたマトリックスハイブリッドGFRTTPは6.2倍の曲げ強度を示すこと、および②PPおよびPAを用いたマトリックスハイブリッドGFRTTPの曲げ弾性率において、外層の繊維と樹脂との接着性の影響が大きく、外層にPA、内層にPPを用いたマトリックスハイブリッドGFRTTPは、外層にPP、内層にPAを用いたマトリックスハイブリッドGFRTTPより高い曲げ弾性率を示すことを明らかにした。

第7章では、GFRTTPのマトリックス樹脂として外層にPPまたは無水マレイン酸変性PPを添加したPP(M-PP)、内層にPA6を配置し、連続繊維としてGFを用いたマトリックスハイブリッドGFRTTPを開発し、その機械的特性を評価した。さらに、開発したマトリックスハイブリッドGFRTTPをシェル構造部の表面材に、リブを構成する射出樹脂にPPを用いてプレス射出ハイブリッド成形を実施し、リブ根元部引張試験を行うことで、リブ根元部の接合強度に及ぼす表面材のマトリックスハイブリッド化の影響を明らかにした。本研究の結果、①M-PPとPA6を用いたマトリックスハイブリッドGFRTTPの曲げ強度は、M-PPからなる単一マトリックスGFRTTPの2.5倍の値を示すこと、②PPを射出樹脂としたプレス射出ハイブリッド成形品のリブ根元部引張試験において、GFとの繊維樹脂界面せん断強度に優れた特性を有するM-PPを外層のマトリックスとして用いた場合、PPを外層に用いた場合と比較して、高いリブ根元部引張強度を示すこと、③外層にM-PP、内層にPA6を使用したマトリックスハイブリッドGFRTTPをシェル構造部の表面材に用いることで、M-PPのみを用いたGFRTTPの場合より、高いリブ根元部引張強度を示すこと、および④外層に射出樹脂と同一種類のPP、内層にPA6を使用したマトリックスハイブリッドGFRTTPをシェル構造部の表面材に用いることで、リブ根元部の強度が高く、表面材の曲げ強度特性に優れたプレス射出ハイブリッド成形体が得られることを明らかにした。