


在外研究員研究報告書

2020年 12月 10日 受付

所 属	理工学部		氏 名	田中 達也 	
職 名	教授				
研究課題名	ナノフィラーを活用した先端複合材料に関する成形プロセスの研究				
研究期間	2019年 4月 1日 ~ 2020年 3月 31日				
滞在期間 ・滞在地 研究調査先	滞在期間	滞 在 地	研究・調査先		
	2019年4月1日～ 2020年3月8日 2020年3月9日～ 2020年3月31日	イタリア ミラノ 日本 神戸	ミラノ工科大学 神戸市中央区山本通5丁目6-1-605		
研究費	306.6万円		研究成果の概要	別記 4,000字程度	
発 表	題 目 名	発表学術誌名Vol. No.		発行年月日	
	著 書 名	発 行 所 名		発行年月日	
	演 題	講 演 学 会 名		講演年月日	
	Improvement of Interfacial Adhesion Using Films Containing CNTs in Hybrid Injection Molding (HIM)	International Conference on Material Research and Nanotechnology (ICMRN2019)		2019年6月10日～12日 (既報)	
	Improvement of Interfacial Adhesion Using Films Containing CNTs in Hybrid Injection Molding (HIM)	9th International Conference on Fracture of Polymers, Composites and Adhesives		2021年9月26日～30日 (予定)	

在外研究成果報告書

作成 理工学部 田中達也

【はじめに】

2013 年度～2017 年度に研究代表者として推進した「私立大学戦略的研究基盤形成支援事業」(プロジェクト名: ナノ繊維・粒子の最適制御技術を基盤とする新規複合材料機能の開発)において得られた成果であるナノ繊維の最適制御技術を応用するため, 学部間協定校であるミラノ工科大学 (Polytechnic University of Milan, (Politecnico di Milano)) で1年間在外研究を実施した。

研究の目的は, 現在世界的に注目されている複合材料の新成形法である連続繊維強化複合材料のプレス成形と繊維強化熱可塑性樹脂複合材料の射出成形を組み合わせたハイブリッド成形において, ナノ繊維を適用した接合界面強度の向上とそのメカニズムの解明である。この技術を実用化するために, 上記プロジェクトで開発したナノ繊維 (Carbon Nano Fiber, 以下 CNF) を分散させたシート (Nano-Composites Sheet, 以下 NCS) を射出成形時の接合面に適用し, 射出成形時における成形条件 (熱可塑性樹脂への温度や圧力による結晶化度等の化学的作用およびナノ繊維による物理的作用) による接合界面強度との関係を把握することが重要である。その上で, 接合強度の向上と評価技術の構築による成形品の信頼性の向上を目指した。

過去の研究では, ショートビーム3点曲げ試験により接合強度向上が定量的に評価されている。その結果は, 接合強度が向上する CNT の添加量は 0.5wt%で最大となり, 3.0wt%では逆に接合強度が低下した。そのメカニズムは不明な部分も多く, 他の試験方法からも接合強度を検証する必要がある。また, CNT が射出用樹脂 /NCS 材間でどのような役割を担っているのかを解明できれば, CNT 含有フィルムがその添加方法として最適であるかどうかを判断することができる。

研究の準備状況としては, 既にハイブリッド成形機は先の私大戦略プロジェクトにて同志社大学に導入済みで, 実験の結果として, ナノ繊維の接合界面への強度発現メカニズムを明らかにしている。そして, 今回所属する研究室を主宰する Valter Carvelli 教授は, TEXComp-16 (2018 年 9 月ミラノ工科大学で開催) の実行委員長として, 界面強度等の複合材料の強度解析分野に精通しており, また同志社大学先端複合材料研究センターの研究プロジェクトの海外嘱託研究員でもある。今回の研究テーマに関しても内容は十分に理解している。

1. 射出成形用樹脂/NCS を挟む接合材間の強度評価

NCS の作製方法は, 最初に CNT と熱可塑性樹脂を混練し CNT の複合材料ペレットを作製した。使用した CNT は多層カーボンナノチューブ MWCNT (NANOCYL SA 社製,

NC7000™), 母材はノバテック PP MA04A (日本ポリプロ株式会社製) である。材料の混練には同方向回転噛み合い型二軸押出機 40D ZSK18 MEGAlab (Coperion 社製) を用いた。混練条件は, バレル温度 200°C, 回転数 150rpm, 処理量 4.0kg/h で, CNT の含有率が 0.5, 1.0, 3.0wt% になるように CNT の投入量を調節した。次に, 作製した CNT 含有複合材料ペレットから, 界面へ添加しやすいようにフィルム状に成形した。フィルム形状への成形には, スクリュー径 11mm の小型二軸押出機 HAAKE Process11 (Thermo Fisher Scientific 社製) を用いた。押出機の出口にシートダイを設置して, 厚さ約 200 μ m, 幅 16.5mm のシートに押し出し CNT 含有フィルムを得た。射出成形用熱可塑性樹脂にノバテック PP MA04A (日本ポリプロ株式会社製), 接合する材料に CF/PP スタンパブルシート TRR10P35 (三菱ケミカル株式会社製) を使用した。これらの成形材料に対し, 最大型締め力 78kN の全電動型成形機 ET-80HR2 (東洋機械金属株式会社製) を用いて, ハイブリッド射出成形を行った。作成した試験片による 3 点曲げ試験および 3 次元金型内流動解析シミュレーション (Moldex-3D) での解析結果により, 以下のことが分かった。

- (1) 射出成形条件のシリンダ温度と射出速度が, 接合強度に影響を与える。
- (2) シリンダ温度を上昇させると, 界面温度が上昇することに加え, 溶融時間が大きく増加するため, 接合強度が向上する。
- (3) 射出速度を上昇させると, 流動中の金型内の圧力が高く保たれるため, 接合強度の低下を防ぐことができる。
- (4) 射出成形時の樹脂界面温度と充填中の金型内の最大圧力が, 射出成形樹脂/NCS 間の接合強度向上のために重要である。
- (5) 結晶化度は金型温度に大きく依存するため, 金型温度によって接合強度が異なる場合は, 結晶化度の影響を検討する必要がある。

2. 射出成形用樹脂/ NCS を挟む接合材間の接合強度向上のメカニズムの解明

き裂進展時に NCS 材により接合界面に配置された CNT がどのような影響を与えるかを評価するために, モード II の層間破壊じん性試験 (End notched flexure test: 以下, ENF) を行った。試験機として万能試験機 AUTOGRAPH AG-1 (株式会社島津製作所製) を用いた。支点から初期剥離末端までの距離を 20mm とし, 界面が完全に剥離するあるいは部材が破壊したときに試験は終了とした。ENF 試験片は, (a) 部材が破断する前に界面が剥離, (b) 試験片自体が破断, といった 2 種類の破壊形態を示した。破壊形態が異なる理由として, 接合強度がある一定以上になっている場合では, 剥離する前に非強化 PP 樹脂 (マトリックス樹脂のみ) の曲げ強度に達してしまうためだと考えられる。この剥離形態の違いを試験回数的に解析してみると, 接合界面での破壊は, CNT 添加 1.0wt% まで比例的に増えているが, 3.0wt% になると大幅に減少する。すなわち, CNT 含有率 1.0wt% と 3.0wt% の間には, NCS 材の内部の CNT の構造またはフィルムの熱特性などで決定的な違いが生じていると考えられる。次に, CNT の含有率が母材の結晶化度に与える影響を考える。融点に

関しては、CNT の添加に伴い若干上昇し、3.0wt%の融点が最も高くなったが、1.0wt%との差は約 1°Cしかなく、接合強度が低下した主要な原因が融点の上昇にあるとは言い難い。結晶化の際のピーク面積から計算された結晶化エンタルピは、CNT 含有率 1.0wt%において最大となった。一方、含有率 3.0wt%で急激に低下し、接合強度の傾向と一致した。CNT 含有率 1.0wt%と 3.0wt%の PP/CNT ペレットの断面を SEM 観察した結果から、CNT 含有率 3.0wt%は、1.0wt%の画像と比べ CNT の凝集が多く見られた。

次に、アイゾット衝撃試験の結果から、CNT を接合界面に存在させることで、衝撃吸収エネルギー量が増加している。(a) CNT 含有フィルムを使用しない場合、(b) 含有率 1.0wt%の CNT 含有フィルムを界面に挟み込んだ場合の試験結果を比較すると、(a) では、PP 側から始まるき裂が界面に到達した後、射出成形用樹脂との接合面に沿ってき裂が進展している。一方、(b) では、接合材側にもき裂が走っていることが確認できる。つまり、CNT 含有フィルムを添加することで、衝撃時のエネルギーが接合材側に伝達し、結果的にアイゾット衝撃強さが向上した。

ENF 試験の荷重-変位線図の (a) および (b) の結果を比較すると、最大荷重は (a) の方が大きくなった。つまり、曲げ試験と衝撃試験の結果とは異なり、ENF 試験では CNT 含有フィルムの添加によってき裂が進展しやすい結果を示した。また、(b) のばらつきがかなり大きくなった。(b) のはく離面の SEM 観察結果を見ると、界面から射出樹脂側に若干の CNT が確認されたが、接合材側では CNT が確認できず、多くの CNT がフィルム内に埋もれていることが示唆された。つまり、CNT 含有フィルムの添加によってき裂が進展しやすい結果を示した理由として、予き裂の延長線上に介在する CNT が極端に少なかったことが考えられる。

以上の結果より、CNT 含有率の違いによる界面結晶化度の違いが、接合強度に影響を与えていることが示唆された。以下に結果をまとめる。

- (1) CNT 含有率 3.0wt%において接合強度が低下した原因として、CNT が凝集したことによる結晶化度の低下が考えられる。
- (2) CNT の含有率による接合強度の変化は、結晶化度の変化と同様の傾向を示し、結晶化度が接合強度に大きな影響を与えていることが示唆された。
- (3) CNT 含有フィルムを添加し、接合界面近傍に CNT を存在させることで、アイゾット衝撃強さも向上した。
- (4) CNT 添加による接合強度向上のメカニズムとして、CNT が界面付近に点在することで、境界層における応力やエネルギーの伝達を促す作用があることが考えられる。

本研究において、在外研究先の Prof. Carvelli との議論により（学生も参加した日本とのリモート会議も含む）数多くの指摘事項やアドバイスを受けることができた。特に ENF 試験などに関しては、非常に参考になったことを申し添えておく。

研究成果の公表予定

在外期間中に International Conference on Material Research and Nanotechnology (ICMRN2019) が6月にイタリア（ローマ）で開催され、先行してまとめた成果を発表した。また、在外研究後には、これまでに発表実績のある PPS (Polymer Processing Society) -36 が2020年5月にカナダで開催され発表する予定であったが、コロナ禍の影響で2021年に延期となった。今後は、この会議で発表するか、9th International Conference on Fracture of Polymers, Composites and Adhesives が2021年9月26日～30日にスイスで開催の予定であり、渡航が可能であればこの学会での論文発表を目指す。