

研究成果報告書

研究題目	カーボンニュートラルの実現化に向けた高分子複合材料の界面挙動の可視化と接着機構の解明	実施年度
		2023～2024年度
代表研究者	所属	広島大学 デジタルものづくり教育研究センター
	氏名	中谷 都志美 印

1. 研究の目的・背景

航空機や自動車など、金属素材を主に利用した輸送機器から、住宅建材、家電製品に至るまで、繊維強化プラスチック（FRP）は、軽量かつ強度の高いプラスチック材料として広く利用されている。FRPの強度や寿命は母材樹脂と繊維の接着界面状態に影響を受けるために、マクロな機械的強度試験やサンプル破断面の電子顕微鏡観察により接着界面の評価が行われており、経験に基づいたトライアルアンドエラーによる改質研究が主体となっていたといえる。

接着性を決める主なポイントは接着成分と被接着体の界面の相互作用と接着成分の凝集力にあるため、汎用プラスチックであるポリプロピレン（PP）の場合、PPと無水マレイン酸を重合させたマレイン酸変性PP（maPP）を少量添加することで、PPとの親和性を持ちながら、無水マレイン酸基では反応性、分散性の向上が期待できる。また、高分子複合材の強化材として使用するガラス繊維（GF）表面には、通常シランカップリング剤処理が施されているため、無水マレイン酸基とカップリング剤の有機官能基との反応または双極子相互作用による接着効果が存在すると考えられている（図1）。

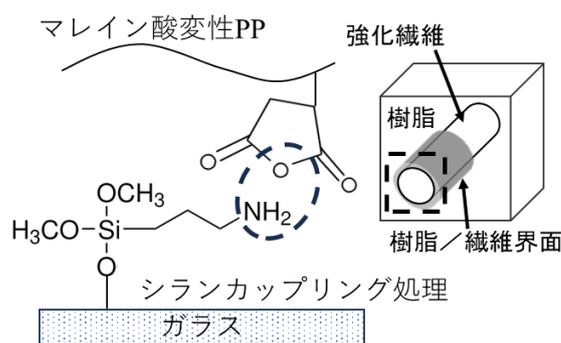


図1 シランカップリング剤とマレイン酸変性PPの接着機構

PP / 強化繊維の複合材料において引張試験の結果から、maPPの添加による補強効果は確認されているが、樹脂界面での接着や凝集のメカニズムは未だ十分に解明されていない。

本研究では、複合材の樹脂／強化繊維界面の接着・凝集のメカニズムを解明し、高分子複合材料の剛性、靱性などの物性向上にかかるコントロール因子を見出す。一方で、脱炭素社会の取り組みの一環で、走行中のCO₂排出量を抑えたバッテリー型電気自動車の市場が拡大している。樹脂／補強材界面を自在にコントロールすることで高強度化した高分子複合材料を自動車部品へ適用し、軽量化を実現することで、バッテリーの消費を抑えた省エネルギー効果が期待できる。

2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

PP と GF 界面の相互作用については顕微赤外吸収分光法 (IR) による解析の結果、接着界面の改質剤として添加した maPP のカルボニル基とガラス繊維表面のシラノール基との間に相互作用が形成され、ガラス繊維の周囲にマレイン酸変性 PP が偏在していることが報告されており、さらに引っ張り試験の結果から、PP と GF の接着性を向上させるためにマレイン酸変性 PP の添加は不可欠であると述べている¹⁾。そこで、本研究では複合材のモデル材としてシリカゲル (5~25 μm) をフィラー材料とし、PP と複合化した場合の界面接着強度を高分子結晶化挙動の側面から解明を進めた。まずは、図 2 に示す 2 種類のシランカップリング剤によりシリカゲルフィラーを修飾し、それぞれ PP と複合化した材料の等温結晶化測定を DSC により行った (図 3)。いずれも maPP を 3.0wt% 添加した系である。maPP との相互作用が小さいと想定される HMDS に比べ、maPP と相互作用があると期待される APTES で修飾した PP 複合材の半結晶化時間 ($t_{1/2}$) が短いことから、maPP との相互作用性と PP 複合材の $t_{1/2}$ 、すなわち結晶化速度には相関があることが確認できた。結晶化速度を早くさせ、さらには材料剛性を高めることができれば、機能性の向上を図りながらも製造プロセスを短縮することができ、製造時の省エネルギー対策、CO₂ 排出量の低減にも繋がる。一方で、maPP を 3.0wt% 添加し、成型した PP 複合材料では耐衝撃性の向上が期待できる β 晶が発現することも XRD 測定により確認できた

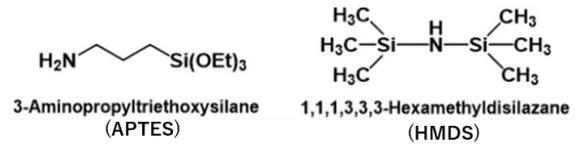


図 2 シランカップリング剤の構造

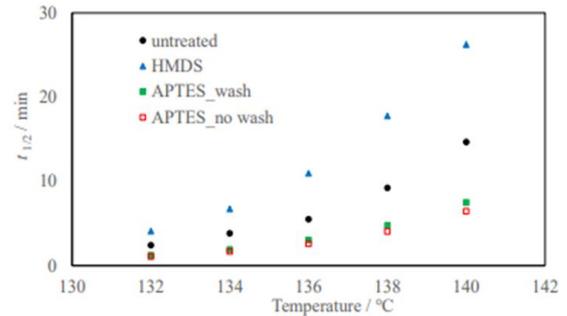


図 3 PP 複合材料の等温結晶化測定

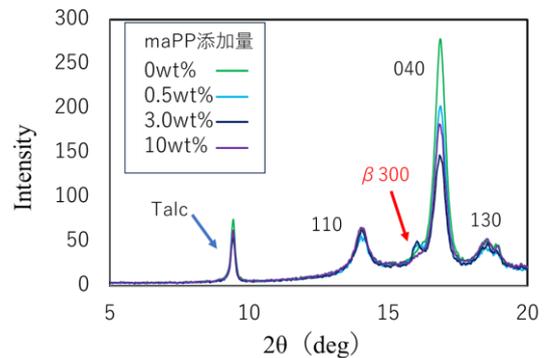


図 4 PP 複合材料の XRD 測定

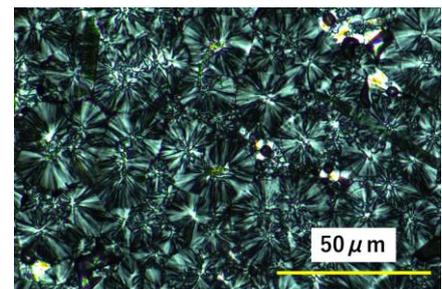


図 5 球晶の偏光顕微鏡観察像

(図 4)。さらに、PP 熔融後の冷却過程における球晶の発現機構やサイズ、分布を評価し (図 5)、結晶核剤効果や力学的物性値との相関を明らかにすることにも取り組んだ。高分子複合材料においては、材料強度を担う剛性と材料の伸び特性が指標となる耐衝撃性は背反特性とされているため、本研究課題の解決により、目的の製品性能に合わせた力学的物性値を高分子の結晶性で制御できる材料開発が実現可能となる。申請時の計画からの到達度は 80%と

捉えているが、助成期間中に解明できたモデル材料による PP/フィラー界面の相互作用が与える力学的物性への影響とバイオマスフィラーによる高分子複合材の開発に関する論文2報の投稿準備を進めている。

1) Composites Science and Technology, 199, 2020, 108379

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

研究開始時には設備備品購入を予定していなかったが、ポリプロピレン（PP）を射出成型するための金型を購入し、テストピースの作製を実施した。金型については JIS 規格の引張試験と耐衝撃性試験用金型を購入した。消耗品は、樹脂補強材のモデル材料として使用したシリカゲルやシランカップリング剤などの実験用試薬、NMR や DSC などの機器分析用の試料管などを購入した。研究計画段階では予定していなかったが、シランカップリング処理法や PP の材料特性に関する専門書を購入し、知見を深めることで課題解決に努めた。計画的に研究を進めるにあたり、大学の共用機器利用や樹脂の熔融混練に使用する治具や成型用金型の依頼工作の費用を申請時には計上できていなかった借料損料として使用し、XRD などの高分子結晶に関する分析と解析を学生アルバイトに依頼した。本助成金で得られた成果の発表と最新の研究動向の調査を目的として参加したポリマー材料フォーラムの参加費や旅費、さらには 2025 年 7 月開催予定の PPC19 にて発表予定であるため、その参加費に充てた。

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

シリカゲルによるモデル材により、シランカップリング剤と maPP の接着性と力学的物性の相関をスクリーニング検証した結果、カップリング剤の種類により PP の結晶化速度が異なることを見出した。本研究で得られた知見を活かし、バイオマスフィラーにカップリング処理を施すことにより、さらに環境調和性の高い材料設計と開発を進めている。自動車材料開発においては ELV 規制（使用済み自動車（ELV : End-of-Life Vehicles）の廃棄やリサイクルに関する EU の指令）のため、材料のマテリアルリサイクル性とバイオマス材料の活用はマストの課題となっている。その点においても、材料のリサイクル時の課題になる高分子結晶性やフィラーの分散・凝集性が与える力学的物性への影響をシランカップリング剤と maPP の相互作用性により制御するメカニズムを解明し、さらには分子動力学シミュレーションを組み込むことで高分子複合材料の強度向上の予測に取り組みたい。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

（国際会議）

2025年7月 PPC19（北九州国際会議場）にて発表予定

1) Toshimi Nakaya, Ryuto Miyazaki, Michiko Ujihara, Eishi Tanabe, Joji Ohshita, “Effect of polymer-filler interaction on physical properties of polymer composites with biomass filler from Rice Husk Ash”, in Proc. PPC19, Kita-Kyusyu, JAPAN, 2025.

（国内学会）

1) ○望月 有紀・下松 恒太・中谷 都志美・大下 浄治, ガラス繊維強化ポリプロピレンのシランカップリング処理による表面処理が力学特性に及ぼす影響, 第33回ポリマー材料フォーラム, 京都（みやこめっせ）, 2PC14（2024）

2) ○中谷 都志美・宮崎 琉斗・氏原 慶子・田邊 栄司・大下 浄治, もみ殻灰によるバイオマスフィラーによる高分子複合材の力学的特性に及ぼす影響, 第33回ポリマー材料フォーラム, 京都（みやこめっせ）, 2PA11（2024）

3) ○宮崎 琉斗・中谷 都志美・田邊 栄司・安達 洋平・大下 浄治, もみ殻灰によるバイオマスフィラーのシランカップリング処理効果がポリプロピレンの力学的特性に及ぼす影響, 第33回ポリマー材料フォーラム, 京都（みやこめっせ）, 2PA12（2024）