

次世代のプラスチック材料の開発

富山県立大学 機械システム工学科
准教授 真田和昭

次世代のプラスチック材料とは？

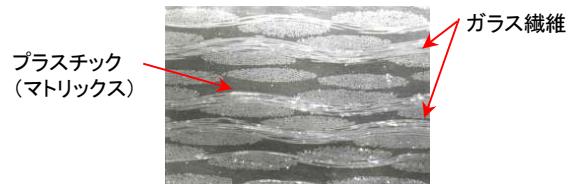
- ・自分で傷を治す(自己修復)複合材料
- ・金属のように熱を通す(高熱伝導性)複合材料
- ・軽くて強く、新しい機能を持った複合材料
(ナノコンポジット)

次世代のプラスチック材料とは？

- ・自分で傷を治す(自己修復)複合材料
- ・金属のように熱を通す(高熱伝導性)複合材料
- ・軽くて強く、新しい機能を持った複合材料
(ナノコンポジット)

複合材料とは？

異なる性質を持った材料を組み合わせて
単体では得られない優れた性質を持たせ
た材料



ガラス繊維強化プラスチックの断面写真

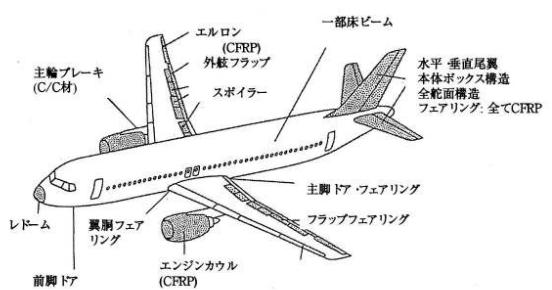
繊維強化プラスチック(FRP)

ガラス繊維 + 高分子材料
炭素繊維 (ポリマー、プラスチック)

軽量
優れた比強度・比剛性
自動車・航空宇宙分野 期待大
材料の性能・信頼性の向上

航空分野におけるFRPの適用例

炭素繊維強化複合材料 CFRP



民間機として初めてCFRPを大量適用したエアバスA-320の適用部位
(邊 吾一・石川隆司共著 先進複合材料工学 培風館)

Composites Serve as Primary Structural Material

■ Carbon laminate
■ Carbon sandwich
■ Other composites
■ Aluminum
■ Titanium

機体と主翼を含む主要構造の約50%がFRPで製造されたボーイング787

Toyama Prefectural University

宇宙分野におけるFRPの適用例

CFRP
推進薬タンク(開発中)
太陽電池パネル
ロケットの段間部

Toyama Prefectural University 研究開発機構(JAXA)ホームページより

FRP

異種材料間の界面
使用時の温度変化と荷重の作用
初期損傷(小さなき裂)
界面剥離
強度・剛性の著しい低下
損傷の蓄積
突発的な材料破壊

界面剥離 マトリックス
強化繊維

Toyama Prefectural University

ミクロ損傷 (界面剥離、マトリックス微視破壊など)

検出と外部からの修復
従来方法では極めて困難
材料自体に修復する機能を持たせる
自己修復(自己治癒)
生命体

Toyama Prefectural University

FRP

特性・機能の長期間維持
信頼性確保
メンテナンスサイクル長期化
廃棄物低減
環境負荷低減に貢献

Toyama Prefectural University

自己修復に関する過去の研究例

S.M.Bleay, C.B.Loader, V.J. Hawyes, L.Humberstone and P.T. Curtis,
“A smart repair system for polymer matrix composites,”
Composites:Part A, 32 (2001) 1767–1776.

中空ガラス繊維中に修復剤を包含
繊維破断時に放出してき裂面を接着

One-part resin
Polymer matrix
Hollow fibre
Resin system
Hardener system
Hollow fibre
Resin system
Micro-encapsulated hardener
Hollow fibre

Fig. Schematic diagram of smart repair concepts considered for Toyama Prefectural University polymer matrix composites

Z.Zako and N.Takano, "Intelligent Material Systems Using Epoxy Particles to Repair Microcracks and Delamination Damage in GFRP, " *J. Intell. Mater. Syst. Struct.*, 10(1999) 836-841.

熱可塑性樹脂の粒子を分散 温度を上げて溶融させてき裂面に浸透・接着

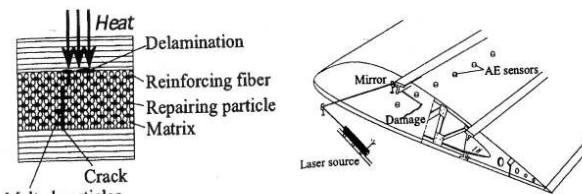


Figure 1. Concept of the intelligent material system.

Toyama Prefectural University

K.Hamada, F.Kawano and K.Asaka, "Shape Recovery of Shape Memory Alloy Fiber Embedded Resin Matrix Smart Composite after Crack Repair, " *Dent. Mater. J.*, 22(2)(2003) 160-167.

形状記憶合金の変形回復によりき裂面を閉じる

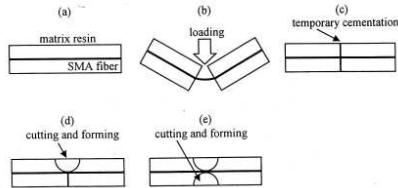


Fig. 1 Schematic drawings of the smart repair process.

(a) cross section view of composite, (b) elongation of SMA fiber with fracture, (c) shape recovery by heating and temporary cementation, (d) cutting and forming of one side of the composite near the crack and forming of repair resin and (e) cutting and forming of the other side of the composite.

Toyama Prefectural University

M.Kawagoe, M.Nakanishi, J. Qiu and M.Morita, "Growth and Healing of a Surface Crack in Poly(methyl methacrylate) under Case II Diffusion of Methanol, " *Polymer*, 38(24)(1997) 5969-5975.

40°Cの溶媒中にPMMAを浸漬 Case II拡散現象によるき裂の修復を確認

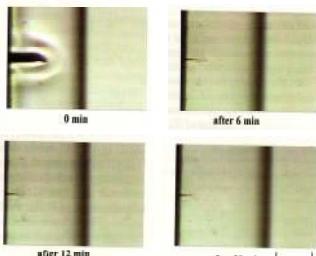


Figure 1. Surface swollen layer in methanol environment at 40°C

S.R.White, N.R.Sottos, P.H.Geubelle, J.S.Moore, M.R.Kessler, S.R.Sriram, E.N.Brown and S.Viswanathan, "Autonomic Healing of Polymer Composites, " *Nature*, 409(2001) 794-797.

修復剤を包含したマイクロカプセルを分散 き裂により破壊させてき裂面を接着

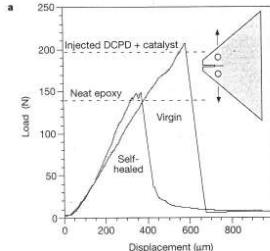
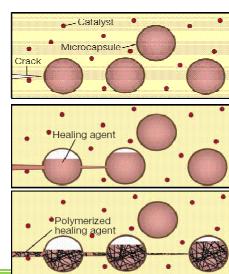
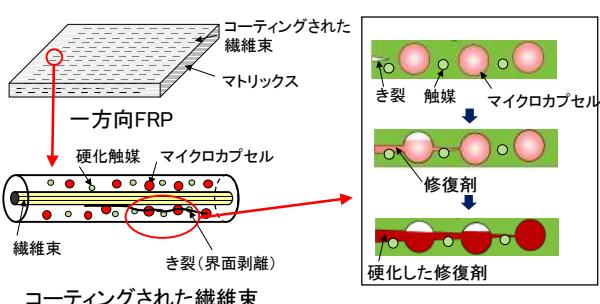


Fig. Fracture toughness testing of tapered double-cantilever beam (TDCB) specimens

Toyama Prefectural University concept

界面剥離の自己修復性を有するFRP

強化材表面に自己修復機能を持った コーティング層を形成

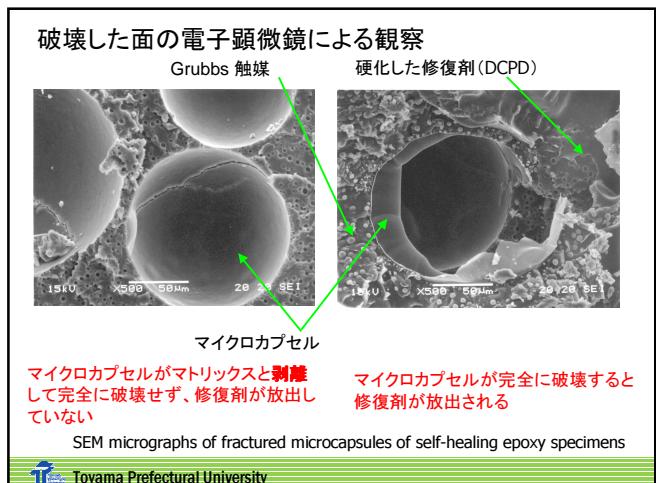
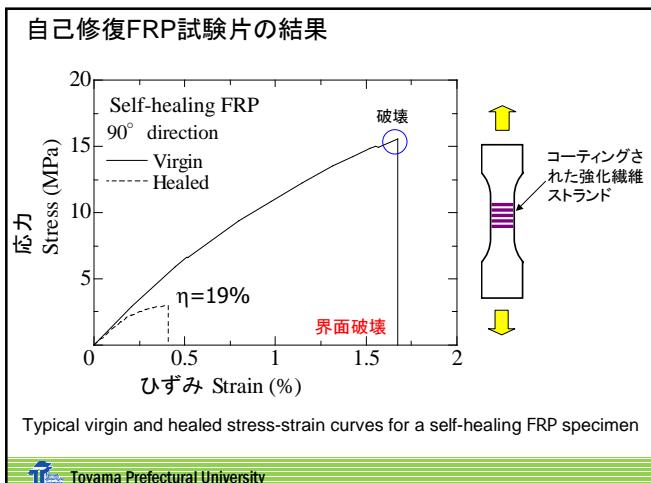
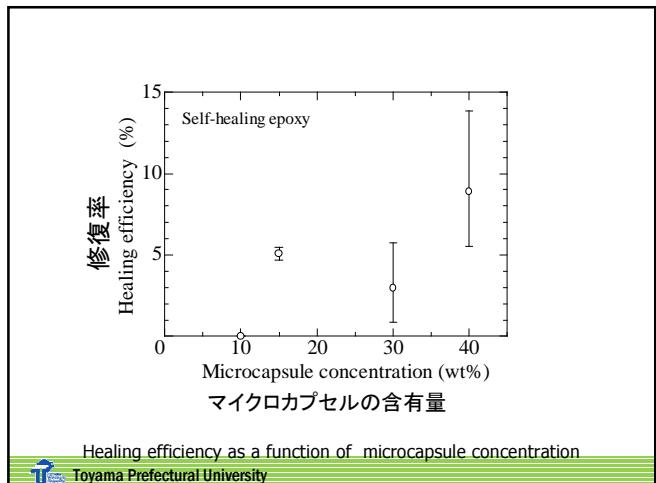
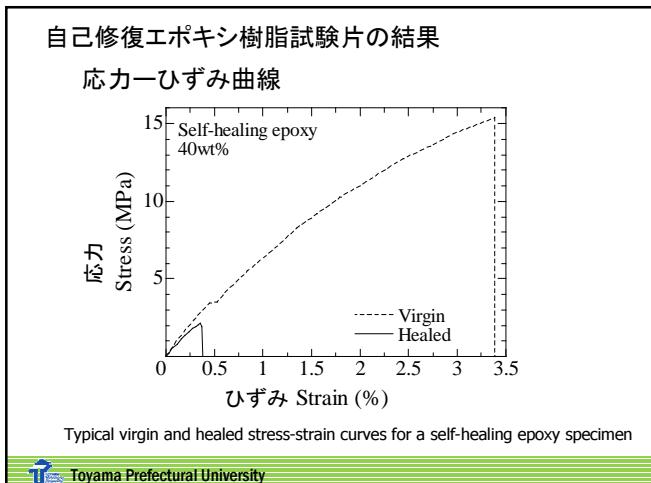
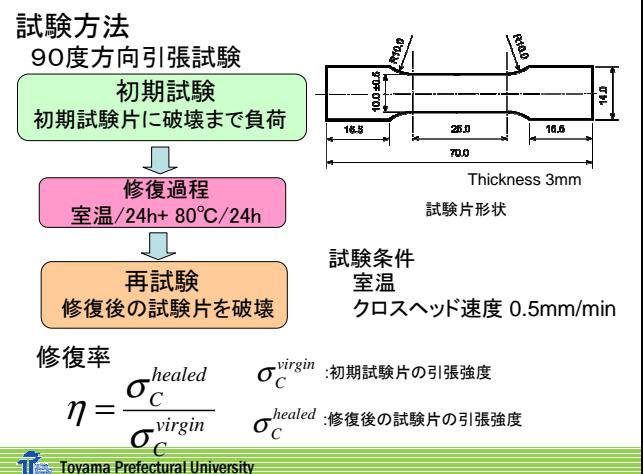
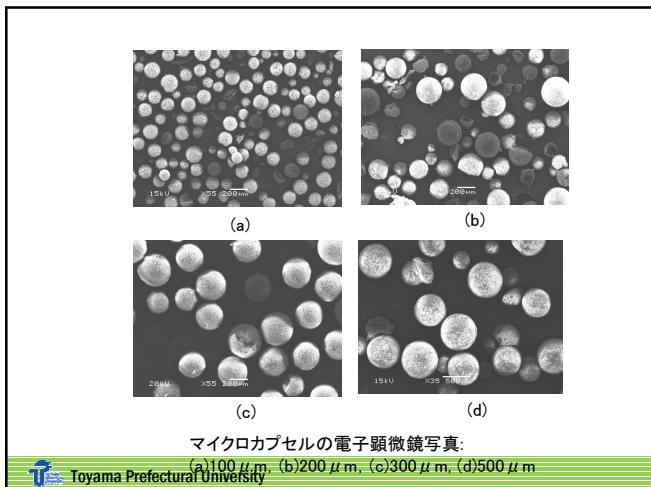


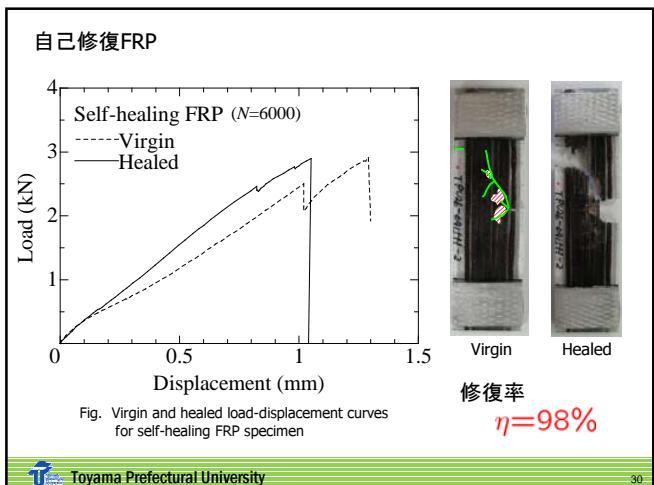
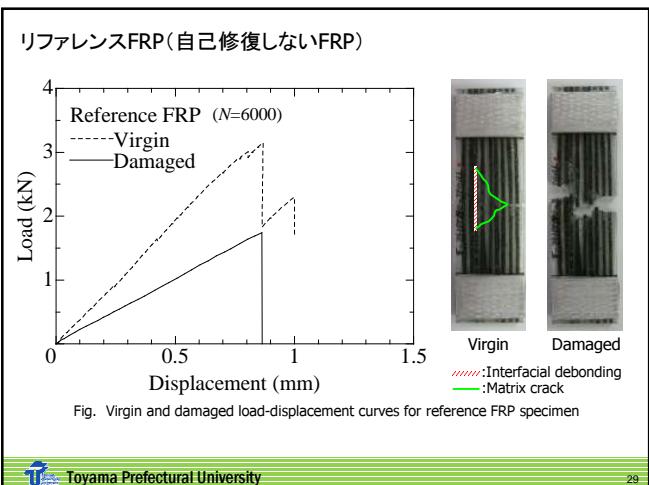
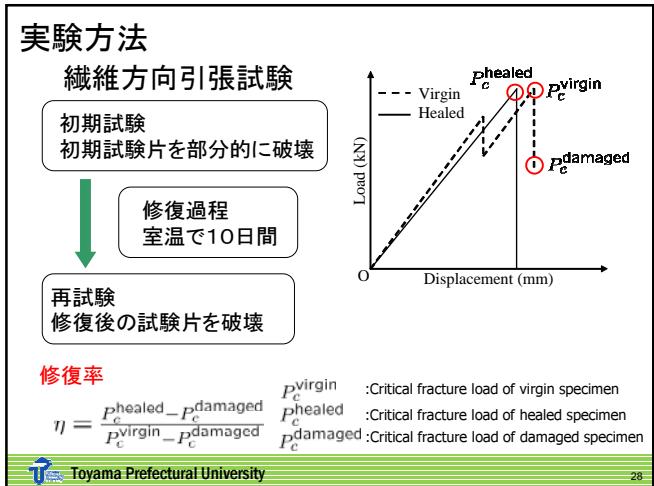
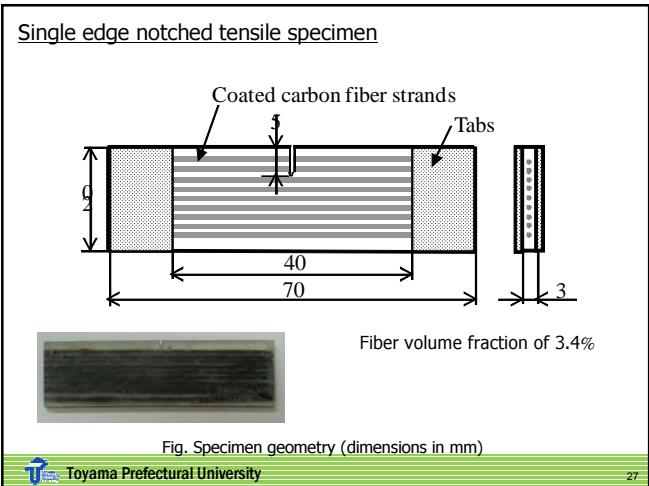
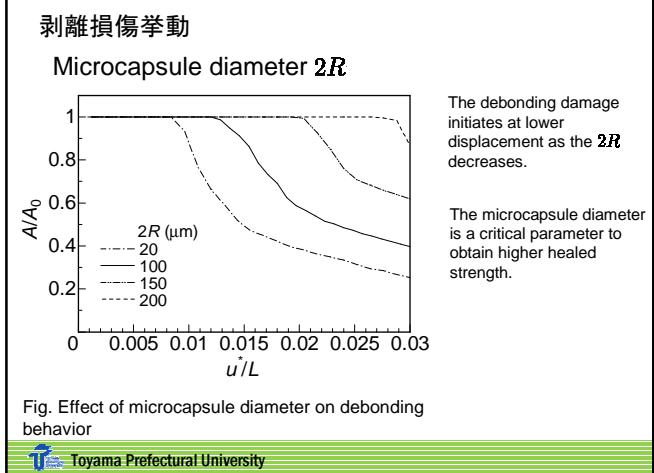
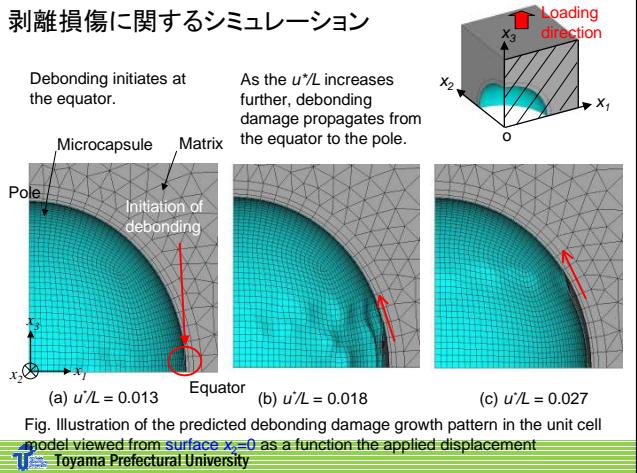
Toyama Prefectural University

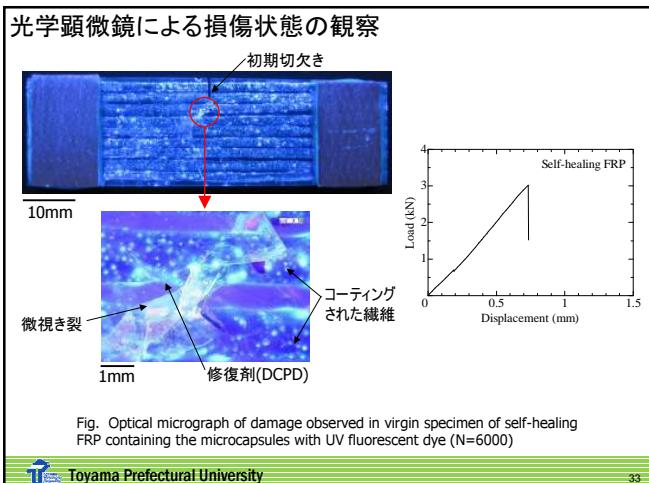
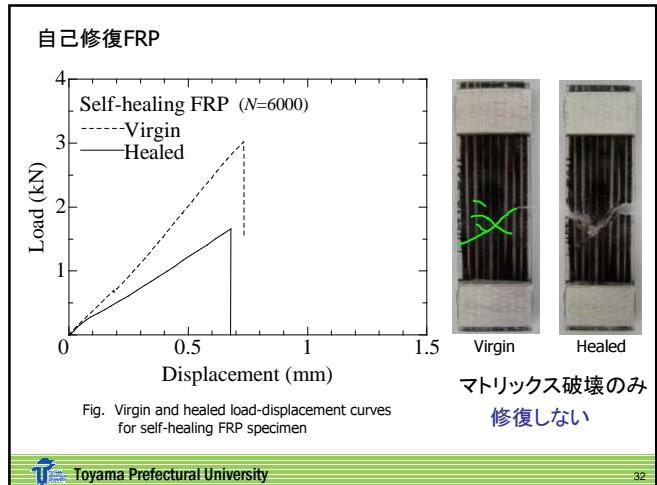
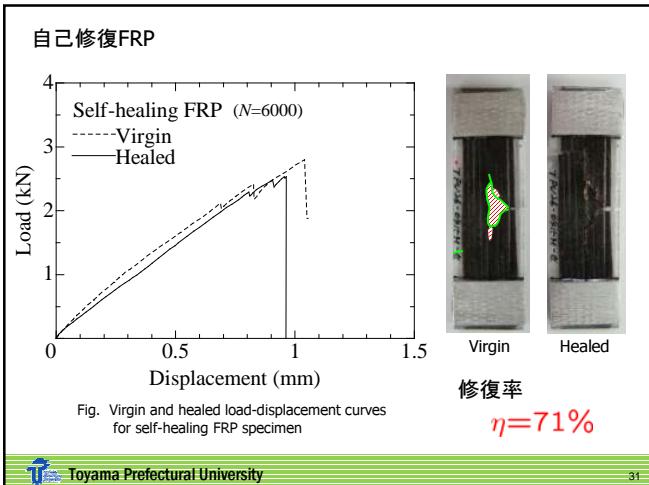
界面剥離自己修復メカニズムの特徴

- FRPの強度を著しく低下させる界面剥離を確実に修復でき、損傷の成長を遅くできる。
- 強化繊維、マトリクスの強度低下は小さい。
- 強化繊維の割合の多い高強度のFRPに対して有効な手段である。
- 機能発現のための刺激システムが不要で、既存のFRPと容易にリプレースできる。

Toyama Prefectural University



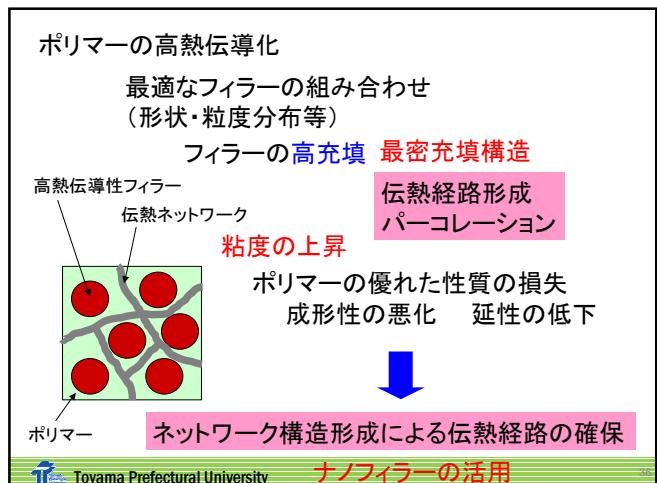
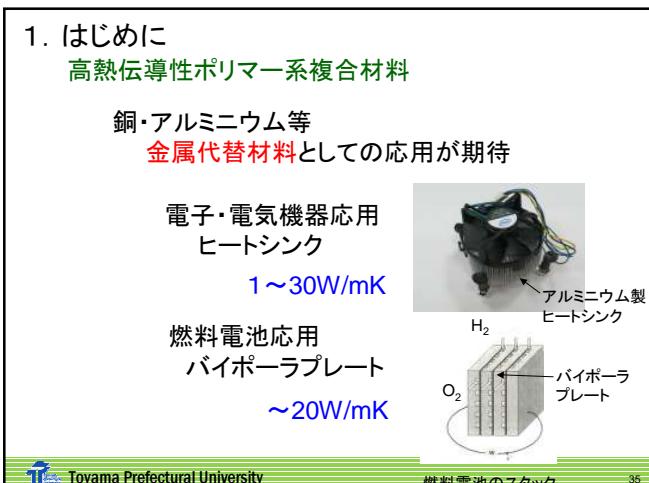




次世代のプラスチック材料とは？

- ・自分で傷を治す(自己修復)複合材料
- ・金属のように熱を通す(高熱伝導性)複合材料
- ・軽くて強く、新しい機能を持った複合材料
(ナノコンポジット)

Toyama Prefectural University 34



ミクロフィラー

Perfect spherical shape

Material	Type	Average particle diameter (μm)
アルミナ (DENKI KAGAKU KOGYO Co.,Ltd)	DAW45	45.2
	DAW10	9.0
	DAW05	4.5

Material	Type	Average dimensions (μm)
炭素繊維 (kureha Co.,Ltd)	M207S	$\phi 14.5 \times 400$
	M201S	$\phi 14.5 \times 150$
	M2007S	$\phi 14.5 \times 90$

Microphotograph of DAW05
5 μm

Microphotograph of M207S
200 μm

Toyama Prefectural University

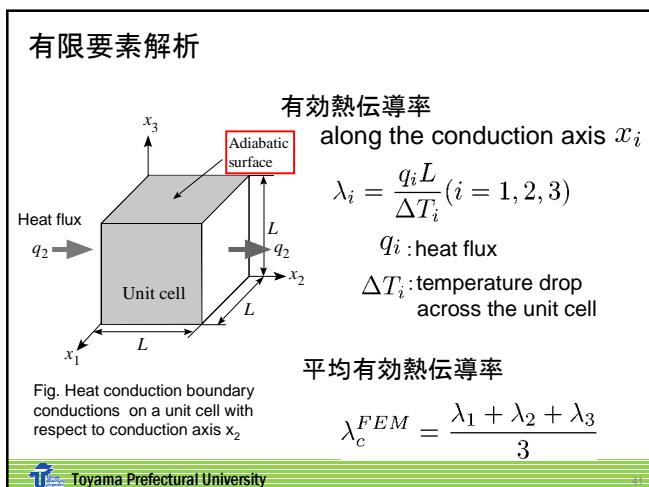
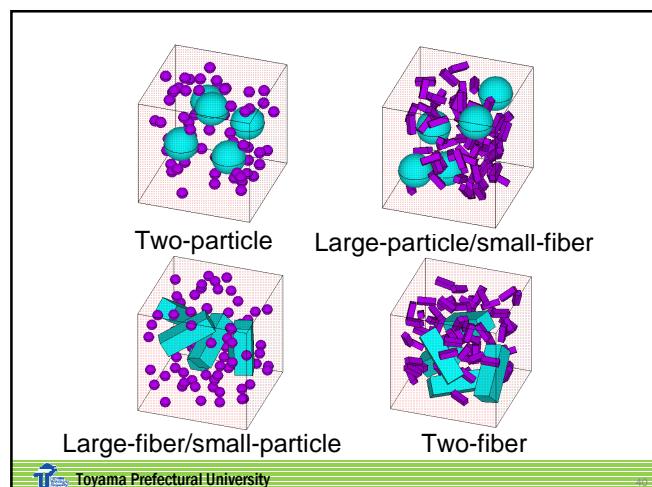
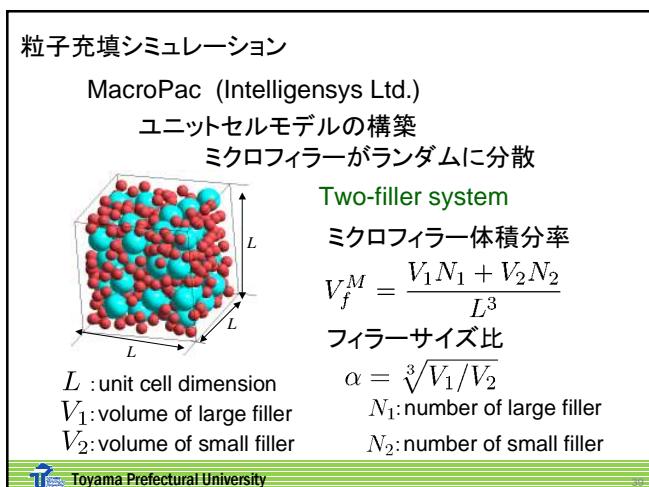
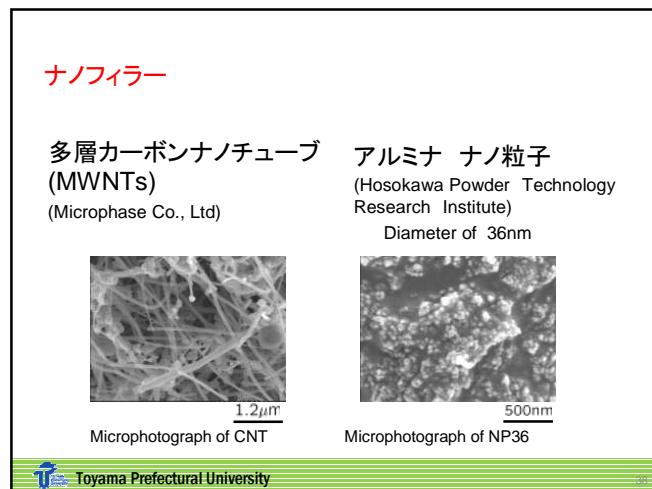


Table Properties of material in the model

Materials	Thermal conductivity (W/mK)
Alumina particle	36
Carbon fiber	100
MWNT	3000
Matrix (epoxy)	0.208

Toyama Prefectural University

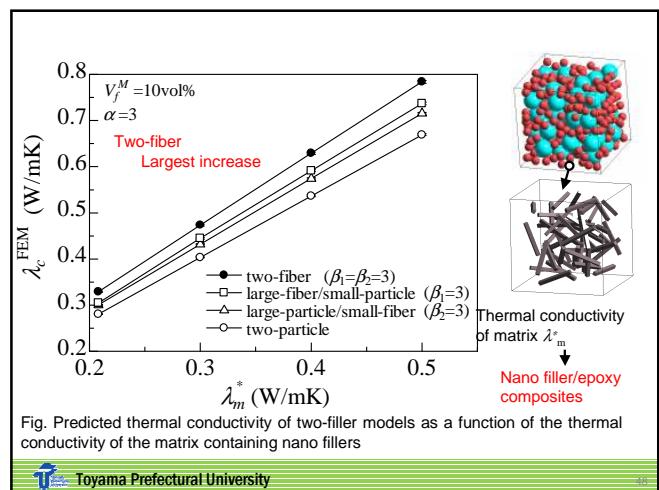
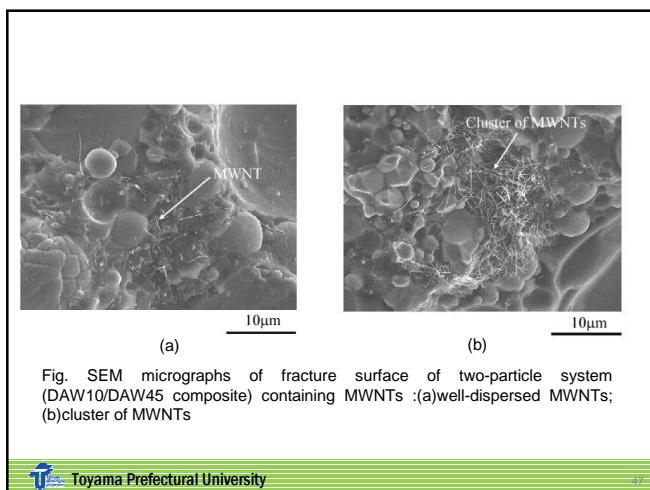
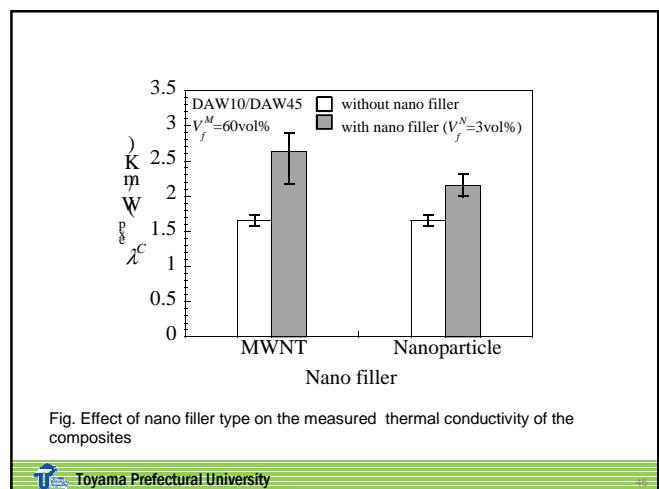
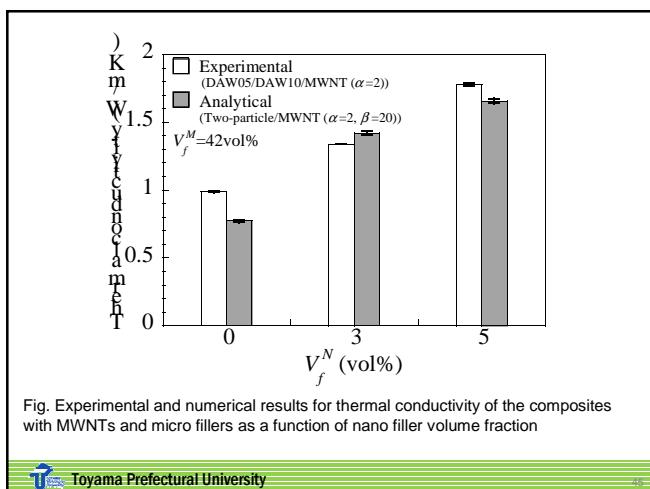
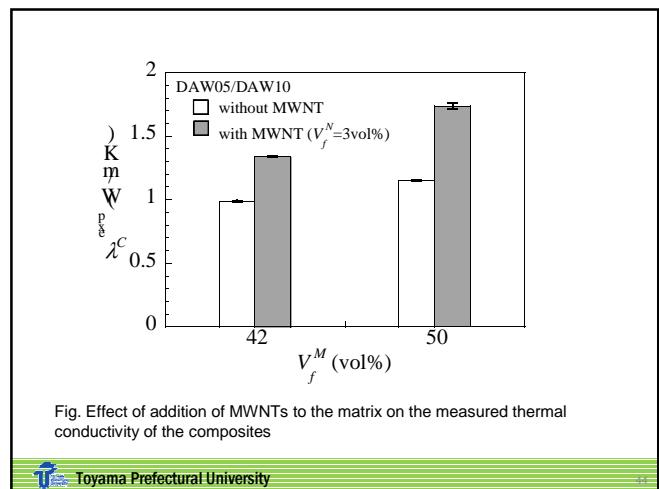
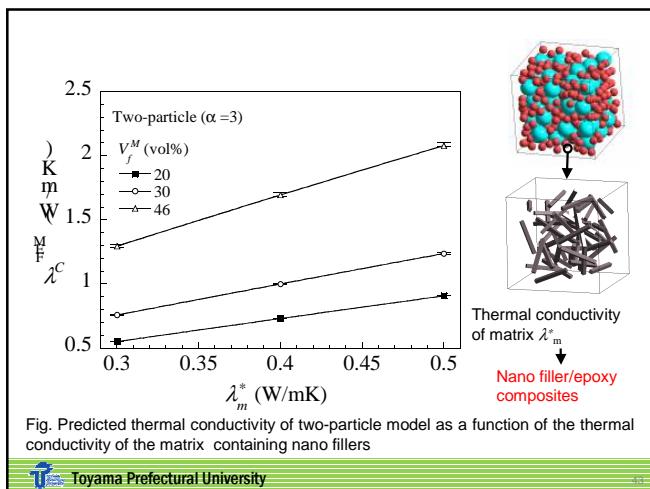


Table Measured thermal conductivity of the composites with/without MWNTs

System	V_f^M (vol%)	λ_c^{exp} (W/mK)	
		without MWNT	with MWNT ($V_f^N = 3\text{ vol\%}$)
M201S/M2007S (two-fiber, $\alpha=1.2$, $\beta_1=10, \beta_2=6$)	30	0.53	—
	50	0.94	—
M207S/DAW45 (large-fiber/small-particle, $\alpha=1.1$, $\beta_1=28$)	30	0.80	—
	50	1.12	1.50
DAW10/DAW05 (two-particle, $\alpha=2$)	30	0.60	—
	50	1.15	1.74

Poor wetting between carbon fiber and epoxy

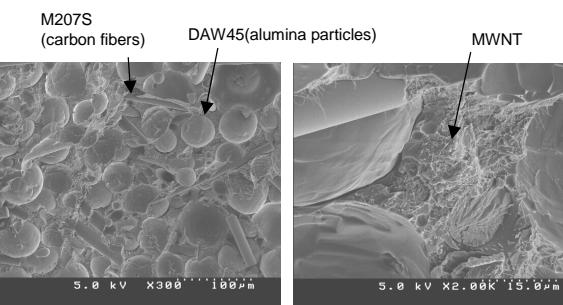


Fig. SEM micrographs of fracture surface of large-fiber/small-particle system (M207S/DAW45 composites) with MWNTs

次世代のプラスチック材料とは？

- 自分で傷を治す(自己修復)複合材料
- 金属のように熱を通す(高熱伝導性)複合材料
- 軽くて強く、新しい機能を持った複合材料
(ナノコンポジット)

カーボンナノチューブ(CNT)

炭素原子が6角形に結合した六方格子で構成される
グラフェンが単層あるいは多層に管状になった物質

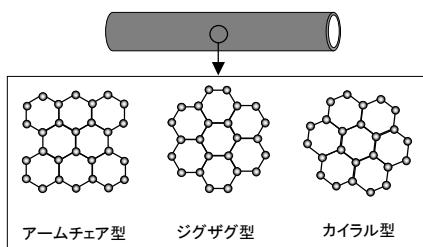
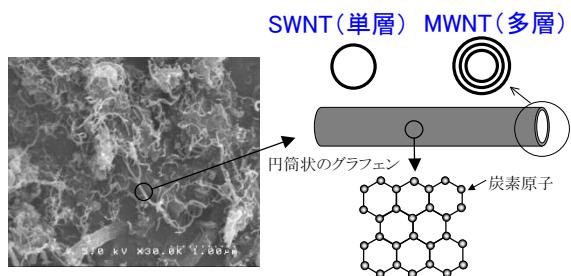


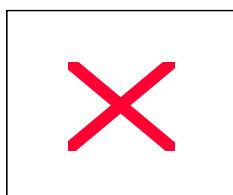
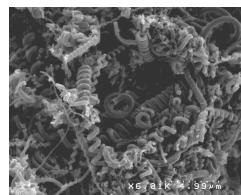
表 各種炭素繊維材料の物性値

項目	CNT		CNF	CF
	SWNT	MWNT		
密度 (g/cm ³)	0.8	1.8	2	1.74
ヤング率 (GPa)	~1000	300~1000	240	227
引張強度 (GPa)	50~500	10~60	2.92	3.8
熱伝導率 (W/mK)	3000~6000		1950	20
体積抵抗率 ($\Omega \text{ cm}$)	$5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-5}$		1×10^{-4}	1.7×10^{-3}

カーボンナノコイル(CNC)

触媒によりグラフェンの成長速度を不均一にしてコイル状にした物質

CNTとほぼ同様な力学特性を有する



カーボンナノコイルのSEM写真

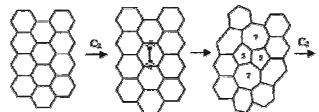
Toyama Prefectural University

らせん形状生成のメカニズム

非六方晶炭素リングの生成

五角形と七角形のペア

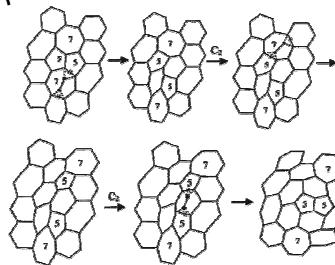
外側と内側の長さの違い



触媒の種類を変化

外側と内側の成長速度を調整

らせん形状の生成



Toyama Prefectural University

ナノコンポジットの特性予測

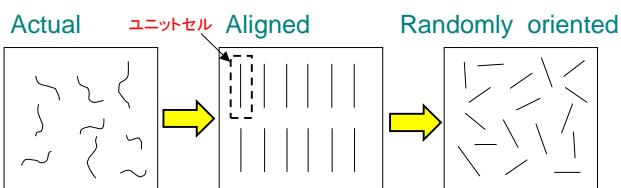
CNC distributed in the matrix at random (wavy)

A three-dimensional unit cell model

Aligned CNC in the matrix (straight)

Direction average of tensor

Randomly oriented CNC in the matrix (straight)

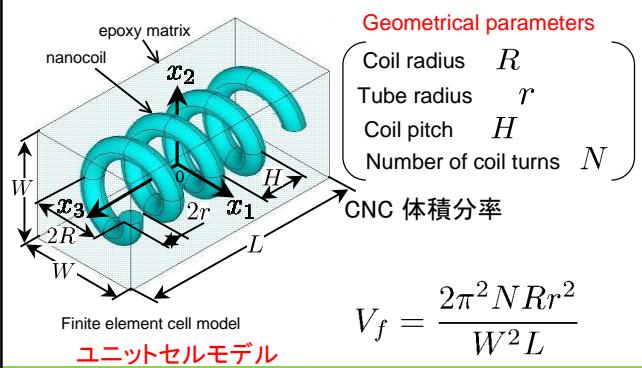


A schematic diagram of the CNC reinforced polymer

Toyama Prefectural University

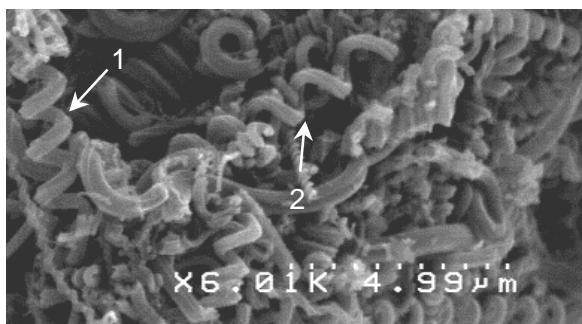
有限要素解析

Composites with aligned straight CNCs



Toyama Prefectural University

Geometrical parameters of CNC



SEM microphotograph of CNCs

Toyama Prefectural University

Coil morphology of CNCs

CNC	1	2
Tube diameter (nm)	480	390
Coil diameter (nm)	650	780
Coil pitch (nm)	1080	1330

Toyama Prefectural University

ヤング率に及ぼすコイル巻き数の影響 Composites with aligned straight CNCs

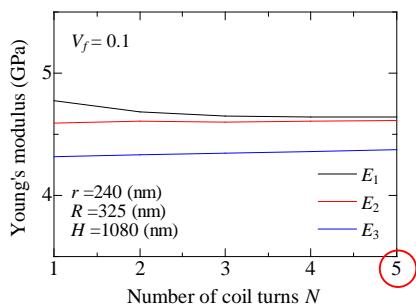


Fig. Young's modulus of aligned CNC/epoxy composites vs. number of coil turns

Toyama Prefectural University

ヤング率に及ぼすCNC体積分率の影響

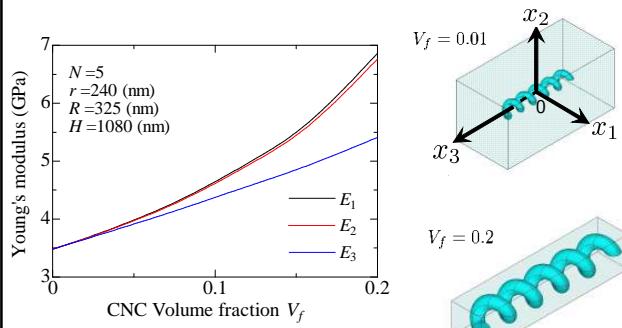


Fig. Young's modulus of aligned CNC/epoxy composites vs. CNC volume fraction

Toyama Prefectural University

ヤング率に及ぼすコイル半径の影響

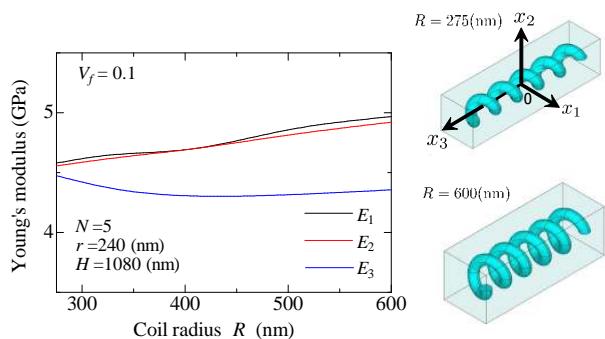


Fig. Young's modulus of aligned CNC/epoxy composites vs. coil radius R

Toyama Prefectural University

ヤング率に及ぼすチューブ半径の影響

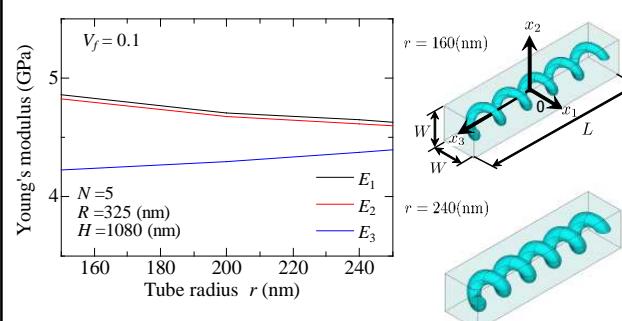


Fig. Young's modulus of aligned CNC/epoxy composites vs. tube radius r

Toyama Prefectural University

解析結果と実験結果の比較

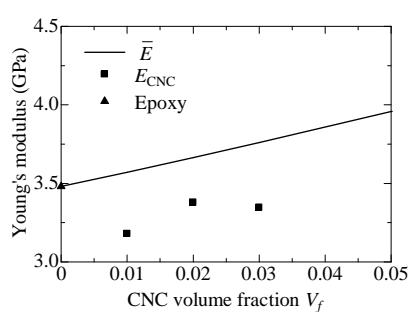


Fig. Predicted and experimental results for Young's modulus of CNC/epoxy composites as a function of CNC volume fraction

Toyama Prefectural University

まとめ

次世代のプラスチック材料の開発

様々な材料を組み合わせる技術の開発

金属の代替材料

軽量・簡単な加工(低成本)
省エネルギー(環境調和)

長寿命・高信頼性の材料

安心・安全な社会の構築に寄与
廃棄物の低減(環境調和)

Toyama Prefectural University