

論文内容要旨 (和文)

2020年度入学 大学院博士後期課程

有機材料システム専攻

氏 名 高橋 康平



論 文 題 目

熱硬化性と加熱ドーピング性を制御した導電性ポリアニリン複合体に関する研究

本論文は五章構成でそれぞれの章の内容は以下に要約する。

第一章は航空機構造材料に用いられる熱硬化樹脂と炭素繊維織物の複合材料である積層型炭素繊維強化プラスチック (CFRP) の厚さ方向の導電性及び耐雷保護について着目した緒言である。

CFRPは軽量かつ強度が優れているため金属の代替材料として航空機部材として利用されている。しかしながら熱硬化樹脂が電気を通さない材料のため落雷によって破壊される問題がある。金属メッシュを導入することで被害は抑えているが、被害をすべて防げるわけではなく、さらに重量が増加してしまいCFRPの長所を活かしきれていない。そこで積層型CFRPに導電性を付与させるべく様々な研究が行われている。

私たちの研究グループでは導電性高分子の一種であるポリアニリン(PANI)に着目している。PANIは $\sim 10^2 \text{ S/cm}$ の導電性かつ軽量、他の導電性高分子に比べ安価で環境安定性に優れているため、航空機部材に使用させる積層型CFRPの樹脂間トリックに添加して耐雷特性を付与する研究が多くされている。

私たちの研究グループではPANIとドデシルベンゼンスルホン酸(DBSA)の複合体の加熱ドーピングを利用して、高い導電性を有する熱硬化型導電性樹脂の作製を報告した。またそれらの樹脂を用いた導電性CFRPを作製して雷による被害を防げることを報告したが、実用化のために以下の熱硬化性の制御課題が挙げられる。

- ・DBSAとカチオン系熱硬化樹脂が室温で反応することによる複合樹脂の粘度増加
- ・加熱ドーピング温度とラジカル系熱硬化樹脂の硬化温度の重複による低い導電性

以上の課題をPANI/DBSAの加熱ドーピング技術を基にした2つのアプローチで解決を目指す。

第二章ではビーズミル処理を用いたPANI/DBSA複合体の加熱ドーピングの制御について記述する。

ビーズミル処理条件(時間、ビーズ径、分散剤)がPANI凝集体の微細化処理に与える影響を検討した。PANIとDBSAを自転公転ミキサーで混合した複合体と比べてビーズミル処理した複合体の粘度は高く、粒度分布が小さいことからビーズミル処理自体は進行したことが確認された。分散剤であるDBSA量に大きく依存してPANI凝集体サイズを調整可能なことが確認された。そして調整されたPANI凝集体サイズはPANIとDBSAの加熱ドーピングの進行度合いに大きく影響を与えるため、使用目的に適したPANI凝集体サイズ及び加熱ドーピングの制御がビーズミル処理によって可能となった。

論文内容要旨 (英文)

2020年度入学 大学院博士後期課程

有機材料システム専攻

氏 名 _____ 高橋康平



論 文 題 目 Research on electrical conductivity polyaniline composites with
controlled thermosetting and heat doping properties

This paper consists of five chapters, and the contents of each chapter are summarized below.

The first chapter is an introduction focusing on the through-thickness conductivity and lightning protection of laminated carbon fiber reinforced plastic (CFRP), which is a composite material of thermoset resin and carbon fiber fabric used for aircraft structural materials. CFRP is used as an aircraft component as a substitute material for metal because it is lightweight and has excellent strength. However, since thermoset resin is a material that does not conduct electricity, there is a problem that it can be destroyed by a lightning strike. Our research group reported the fabrication of thermosetting conductive resins with high electrical conductivity by heat-doping composites of polyaniline and dodecyl benzene sulfonic acid (DBSA).

In addition, we reported that conductive CFRP using these resins could be produced to prevent damage from lightning, but for practical use, there are issues with thermosetting control.

The second chapter describes the control of thermal doping of PANI/DBSA composites u

sing bead milling.

The effects of bead mill processing conditions (time, bead diameter, dispersant) on the refining of PANI aggregates were investigated.

Chapter 3 describes the thermal doping properties and the thermal decomposition temperature of peroxides.

The effects of thermal doping temperature of PANI/DBSA prepared by bead mill treatment and thermal decomposition temperature of peroxide, which is the initiator of radical thermosetting resin, on conductivity of thermosetting composites were investigated.

Chapter 4 describes conductive CFRP using functional microparticles and their segregation.

We investigated the preparation of PANI-containing microparticles containing excess amount of DBSA using thermoplastic resin and the structure of CFRP prepared using composites of these particles and thermosetting resin.

Chapter 5 is a summary. This is a summary based on the previous chapters regarding the thermal doping of PANI/DBSA and control of thermosetting of cationic polymerization and radical polymerization.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

令和 5 年 2 月 10 日

有機材料システム研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 高橋 辰宏

副査 西岡 昭博

副査 杉本 昌隆

副査 門叶 秀樹

副査



学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

論文申請者	有機材料システム専攻 氏名 高橋 康平		
論文題目	熱硬化性と加熱ドーブ性を制御した導電性ポリアニリン複合体に関する研究		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	令和 5 年 1 月 30 日～ 令和 5 年 2 月 6 日
論文公聴会	令和 5 年 2 月 6 日	場 所	11 号館 2 階未来ホール(11-201)
最終試験結果	合格	最終試験年月日	令和 5 年 2 月 6 日

学位論文の審査結果の要旨 (1,000 字程度)

本論文は、導電性高分子ポリアニリン(PANI)とドデシルベンゼンスルホン酸(DBSA)の加熱ドーブ・分散の制御及び PANI/DBSA を導電性フィラーとして添加した熱硬化樹脂の熱硬化性の制御の方法を検討し、高い導電性を有する導電性熱硬化樹脂の作製を研究したものであり、計 5 章から構成されている。その概要と審査結果について下記に記す。

第 1 章では、研究背景と本論文の目的と構成を記載している。PANI/DBSA の加熱ドーブ及び導電性熱硬化樹脂について、学術的背景や概要を述べ、課題そして本論文の研究目的について述べられている。

第 2 章ではビーズミル処理を用いて PANI/DBSA 複合体の加熱ドーブの制御するために、DBSA を分散安定剤として利用することで PANI の凝集体サイズを調整することを報告している。

第 3 章ではラジカル重合開始剤の有機過酸化物の熱分解温度(硬化温度)とビーズミル処理による PANI/DBSA の加熱ドーブ温度の差を広げることで高い導電性を有する導電性熱硬化樹脂を作製可能なことを明らかにしている。

第 4 章では、低融点の熱可塑樹脂を用いて液体の DBSA を室温では固体状態として微粒子、加熱時に熱可塑樹脂が溶融して DBSA が液体となり PANI の加熱ドーブ及び熱硬化樹脂の硬化させる制御方法と、それらの材料を用いて炭素繊維強化プラスチックの厚さ方向の導電性を独自の導電粒子の分布で向上させられることを見出している。

第 5 章では、第 2 章から第 4 章までの研究内容を総括し、本研究が PANI/DBSA および熱硬化樹脂との複合化における新たな学術領域を切り開く可能性について言及することで、本論文をまとめている。

研究テーマには新規性・独自性があり、自ら研究を計画・遂行するための専門的知識を基に、研究背景・目的が正しく述べられていた。学位論文の構成は適切で、体裁も整っており、記述が論理的で、設定した研究テーマに沿った明確な結論が述べられていた。以上から、本論文は工学における学術的探究と実用への貢献という観点から、博士(工学)の学位を授与するに十分であると判断された。また、本研究成果は学術論文(2 報(査読付き)掲載済み)によってまとめられており、当該専攻の審査基準も満たしている。以上を総合的に判定し、研究成果および研究内容ともに工学的貢献が十分に認められたため合格と判定した。なお本論文は、利益相反等に係る学内規則に基づく手続きは必要ありません。

最終試験の結果の要旨

最終試験は、公聴会実施後に、30 分の質疑応答により実施した。発表では研究の背景・目的について、その後 DBSA がビーズミル処理における PANI 凝集体サイズに及ぼす影響、ビーズミル処理された PANI/DBSA 複合フィラーが熱硬化複合体に形成する導電経路について 2 つのアプローチについての確に説明がなされた。質疑応答では、従来研究と比較しての位置づけ、炭素繊維への含浸しやすさと粘度との関係、EMAA の組成比の影響、ドーパントの必要量、過剰なドーパントの役割、今後の展望について質問があった。これに対し申請者は適切かつ具体的に回答できた。その結果、博士(工学)として必要とされる専門知識および研究遂行能力を十分に備えているものと判断し、最終試験を合格とした。