

CFRTPの界面接着性に関する研究

環境海洋工学専攻
安全評価工学研究室
修士課程2年
76324 菅 康博
指導教員 高橋 淳 教授

発表構成

- 研究背景
- 理論
- 実験
- 結論・今後の課題

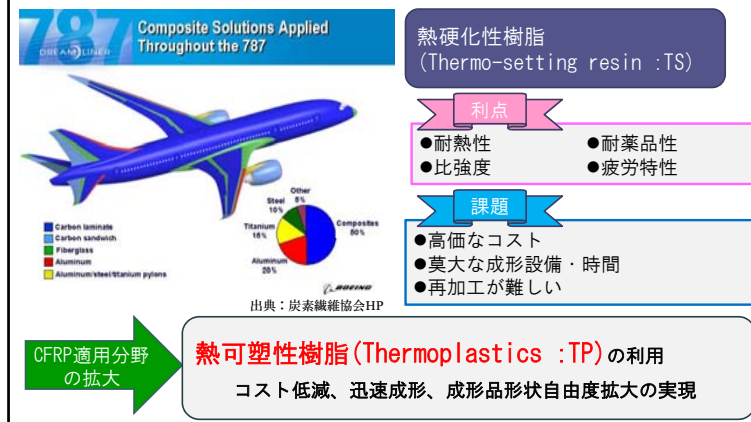
研究背景 CFRPの特徴

CFRP (炭素繊維強化プラスチック)の特徴

- 軽量であり、比強度・比剛性に優れる
→ 鉄、アルミニウムなどへの代替材料
- 耐久性、耐食性に優れる
→ メンテナンスコストの低減
- 自由な形状に成形することが可能である
→ 工期の短縮 工数の削減

社会のニーズに応える材料として注目されている
特に、輸送機器への適用が期待されている

研究背景 CFRP適用例



研究背景 CF RTPの利点と課題

F RTPのもつ 利点

- 加工性
- 補修性
- リサイクル性

→量産車への適用可能性

実用化への 課題

- 利点を生かす技術の確立
- 力学特性の向上

→構造部材への適用・信頼性UP



トヨタコンセプトカー「1/X」

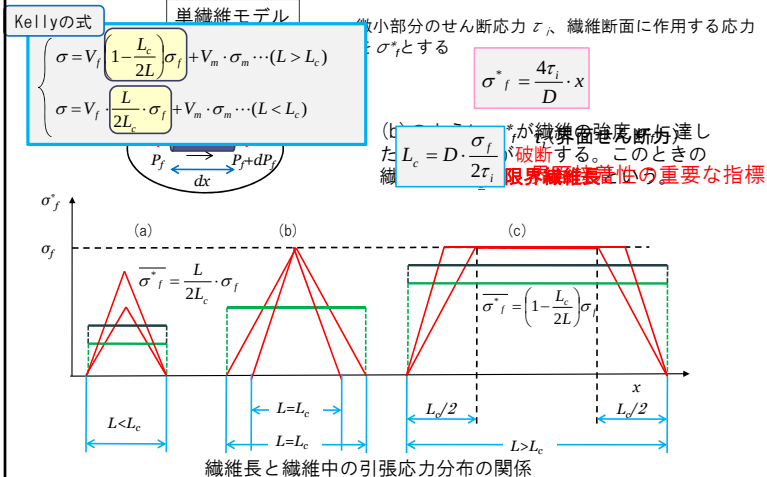
目的

CF RTPの力学特性の改善
→樹脂(ポリプロピレン:PP)と
繊維(CF)の界面接着性に注目

発表構成

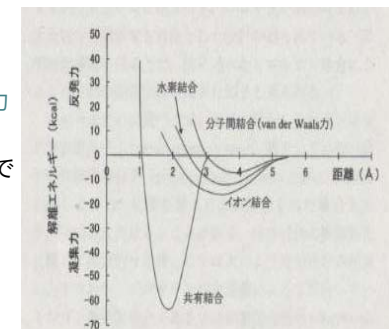
- 研究背景
- 理論
- 実験
- 結論・今後の課題

力学特性と理論



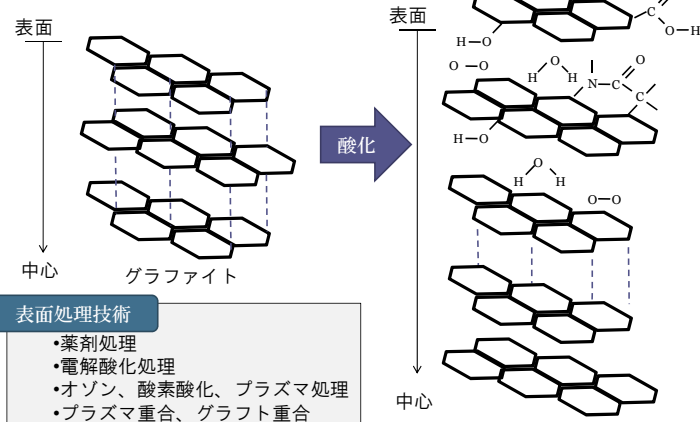
界面の接着

- 物理的接着
 - ・ファンデルワールス力
 - ・ロッキング効果
- 結合力は弱い長距離でも働く
- 化学的接着
 - ・共有結合
 - ・イオン結合
 - ・水素結合
- 強固だが近距離でしか働かない



→繊維・樹脂に改質処理を施す

炭素繊維の改質処理① 表面酸化処理



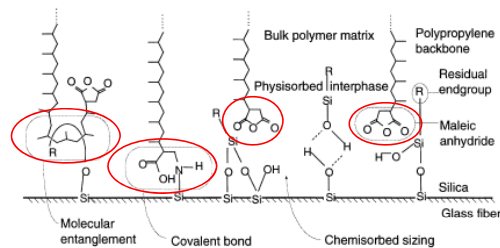
炭素繊維の改質処理②

サイジング剤

- 糸の切断を防ぎ、繊維の取り扱い性を改良するために、糸にサイジング剤を付与し、糸束を収束し表面の摩擦特性を向上することが行われている。この工程をサイジング処理という。
- 一般のCFに使用されているサイジング剤の主成分は、Epoxy樹脂であることが多い。その目的は、炭素繊維とEpoxy樹脂の接着性を良くすることである。
- 熱可塑性樹脂との接着性向上を目的として、変性ポリプロピレン樹脂などを含有するサイジング剤も開発されている。

樹脂(PP)の改質処理①

無水マレイン酸の添加



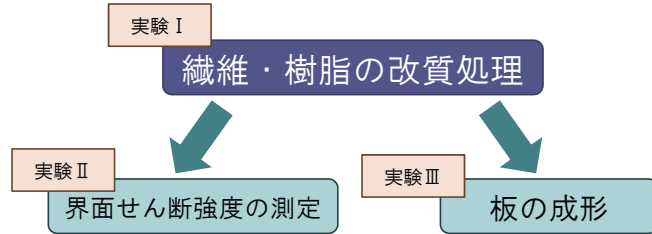
- マレイン基をグラフトすることで、ポリプロピレンは極性を持ち、相互拡散により繊維表面の官能基との、分子間のからみあい、化学吸着、物理吸着、水素結合で界面接着性が向上する。

発表構成

- 研究背景
- 理論
- 実験
- 結論・今後の課題

実験

目的: 界面せん断応力の測定による、繊維/樹脂改質処理効果の評価
短繊維強化材の力学特性と界面接着性の関係の評価



- ・ マイクロドロップレット法
- ・ SEMによる観察

- ・ 混練・プレス成形
- ・ 力学特性測定
- ・ SEMによる観察

実験 I : 繊維(CF)、樹脂(PP)の改質処理

- 繊維: CF (Epoxyサイジング) の改質
 - 電気分解処理・・・繊維表面の酸化
 - アセトン洗浄処理・・・Epoxyサイジングの除去
 - サイジング剤変更・・・PPとの接着性改善

- 樹脂: PPの改質
 - 無水マレイン酸の添加

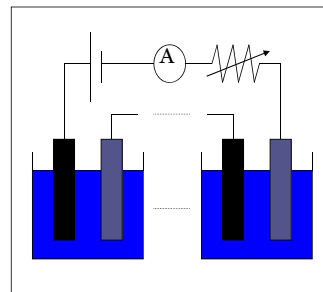
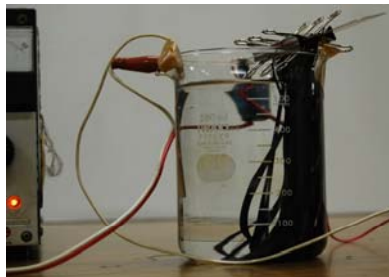
繊維の改質処理一覧

繊維番号	サイジング剤	アセトン処理	電気分解
①	Epoxy用	×	—
②	Epoxy用	×	15分
③	Epoxy用	×	30分
④	Epoxy用	×	60分
⑤	Epoxy用	×	120分
⑥	PP用	×	—
⑦	Epoxy用	○	—
⑧	PP用	○	—

樹脂の改質処理一覧

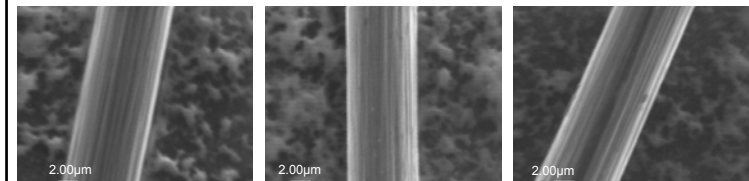
樹脂番号	a	b	c
マレイン酸添加量	0.0wt. %	0.5wt. %	2.0wt. %

実験 I : 繊維(CF)、樹脂(PP)の改質処理 CFの電気分解処理

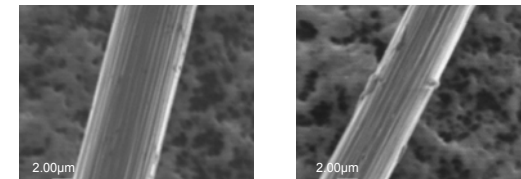


陽極: 炭素繊維
陰極: ベリリウム銅電極 電解液: 水酸化ナトリウム水溶液 0.1mol/L
電流: 0.1A 電気分解時間: 条件に応じて変動(15, 30, 60, 120分)

実験 I : 繊維(CF)、樹脂(PP)の改質処理 CF表面観察 (SEM) 電気分解処理

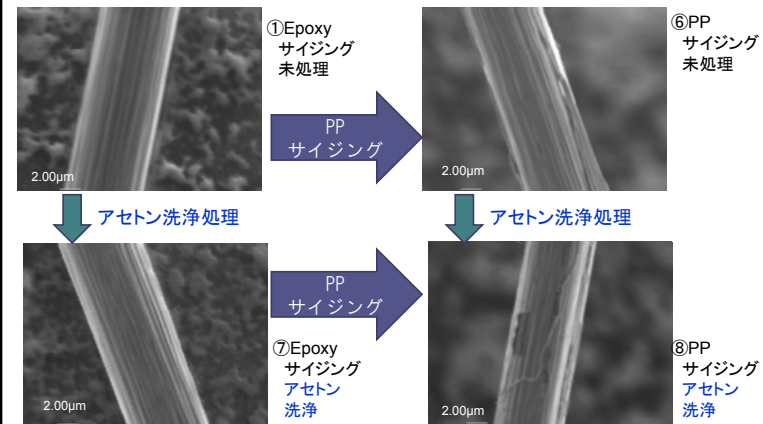


①Epoxyサイジング 未処理 ② 電気分解15分 ③ 電気分解30分



④ 電気分解60分 ⑤ 電気分解120分

実験Ⅰ：繊維(CF)、樹脂(PP)の改質処理 CF表面観察 (SEM) アセトン/サイジング



実験Ⅰ まとめ

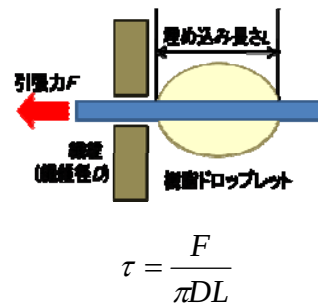
以下の処理を施した

- 炭素繊維
 - 電気分解処理
 - アセトン洗浄処理
 - PP用のサイジング剤
- 樹脂 (PP)
 - 無水マレイン酸

改質効果をSEM画像にて観察したところ、違いが表れた。接着力が高いと思われる繊維程、表面の凹凸が多いことがわかった。

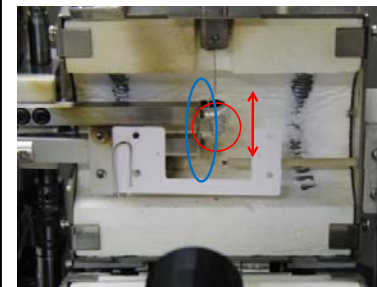
実験Ⅱ：マイクロドロップレット法による界面せん断応力測定

マイクロドロップレット法の原理



複合材界面特性評価装置
MODEL HM410

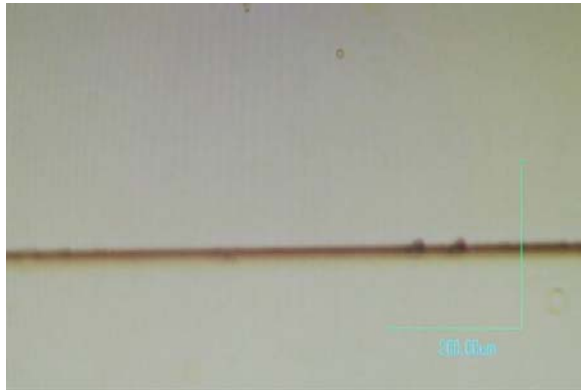
実験Ⅱ：マイクロドロップレット法 試験体作製、引き抜き試験



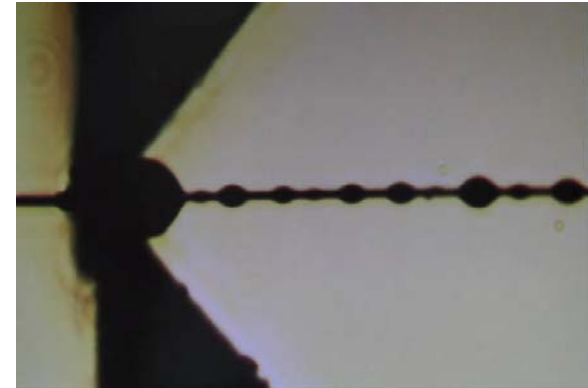
- 繊維を1本取り出す
- 樹脂置き場(赤丸部分)に樹脂を置き、炉を180～200℃にする
- 樹脂が溶けた状態で、樹脂置き場を上下させる
- ブレード(青丸部分)で繊維をはさみ、試験体自体を動かして引き抜く

速度0.06mm/min、ロードセル最大荷重200mN

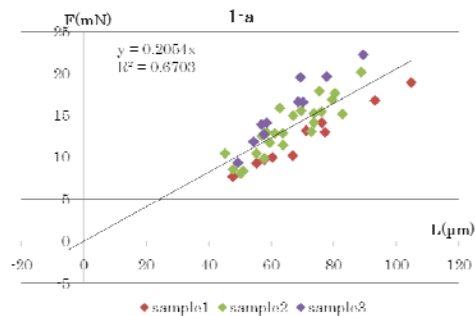
実験Ⅱ：マイクロドロップレット法
試験体作製（ドロップレット）



実験Ⅱ：マイクロドロップレット法
試験体作製（ドロップレット）



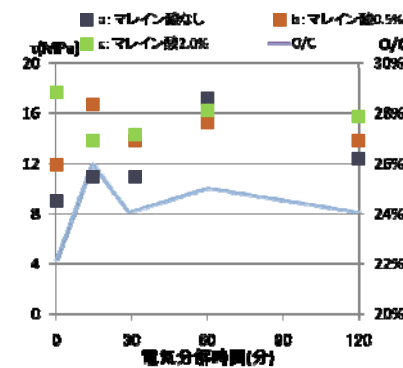
実験Ⅱ：マイクロドロップレット法
計算方法



$$\tau = \frac{F}{\pi DL}$$

- 荷重-埋め込み長さの関係 (F/L) を、左図から読み取る
- 繊維径 D は $7\mu\text{m}$

実験Ⅱ：マイクロドロップレット法
測定結果（電気分解処理）

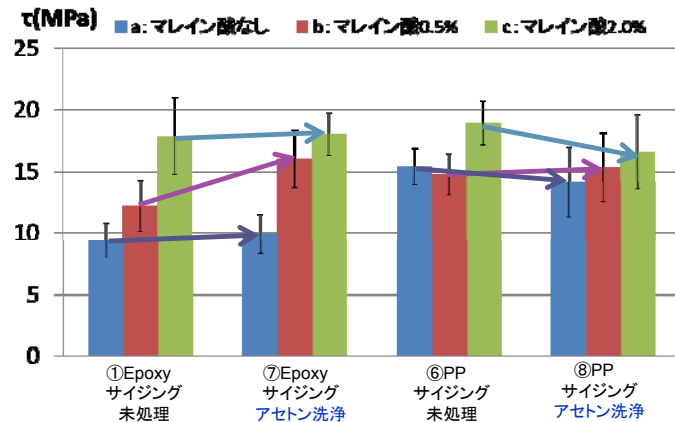


- O/Cとの相関が最も見られるのはマレイン酸0.5%変性PPである
- 電気分解を行いすぎると、官能基が付いた炭素繊維の表面のグラファイト層を削ってしまっている可能性がある
- マレイン酸2.0%変性PPはばらつきが大きい
→ 熱による樹脂の劣化

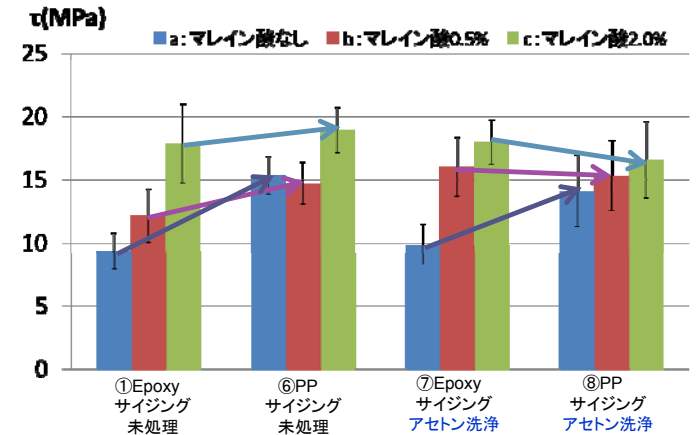
O/C：表面酸素濃度

繊維表面の酸素原子数と炭素原子数の割合

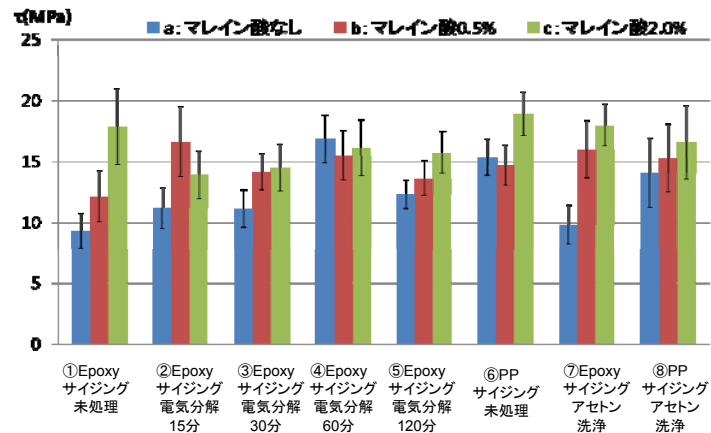
実験Ⅱ：マイクロドロップレット法
測定結果（アセトン洗浄処理）



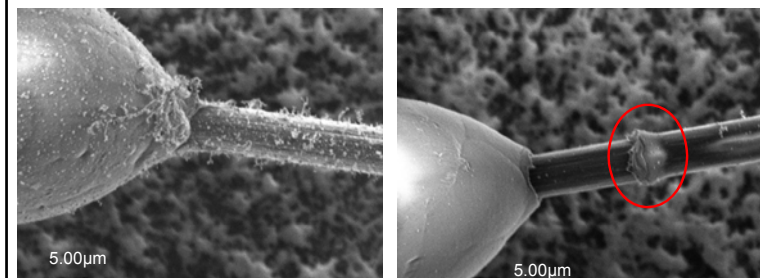
実験Ⅱ：マイクロドロップレット法
測定結果（サイジング剤変更）



実験Ⅱ：マイクロドロップレット法
測定結果（無水マレイン酸添加）



実験Ⅱ：マイクロドロップレット法
拡大観察（SEM画像：2000倍）



①Epoxyサイジング
未処理
PP

④Epoxyサイジング
電気分解60分
PP

界面せん断応力が大きくなるほど、残留樹脂(赤丸部分)が大きくなった。

実験Ⅱ まとめ

改質処理の効果について

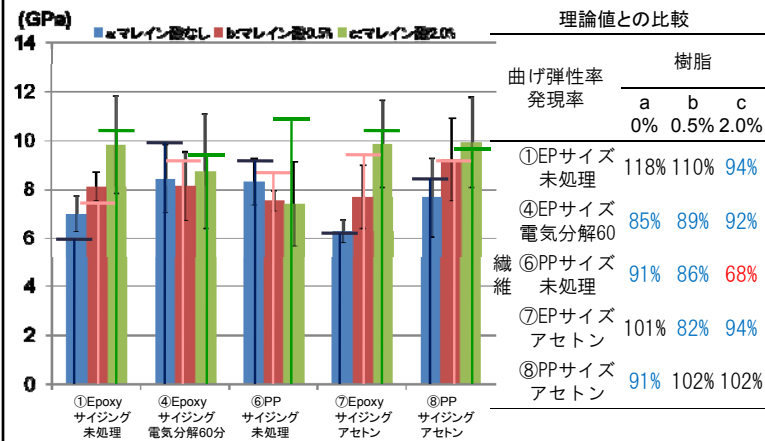
- 電気分解処理
電気分解を施すことにより、表面の官能基量増加、界面接着性向上効果が確認された。電気分解時間には最適値があることもわかった。
- アセトン洗浄処理
サイジング剤を取り除く効果について確認された。
- PP用のサイジング剤
PP用サイジング剤とPPの相性の良さが確認された。しかし、無水マレイン酸量が増えるに従って、改善効果が小さくなる傾向にあった。
- 無水マレイン酸
繊維の種類を問わず、高い界面接着性改善効果を示した。しかし、添加量を0.5%から2.0%に増やしても、接着性が4倍に増えるわけではなかった。力学特性との相関もあるが添加量の最適値があると考えられる。

実験Ⅲ：CFRTP板成形および力学特性の測定

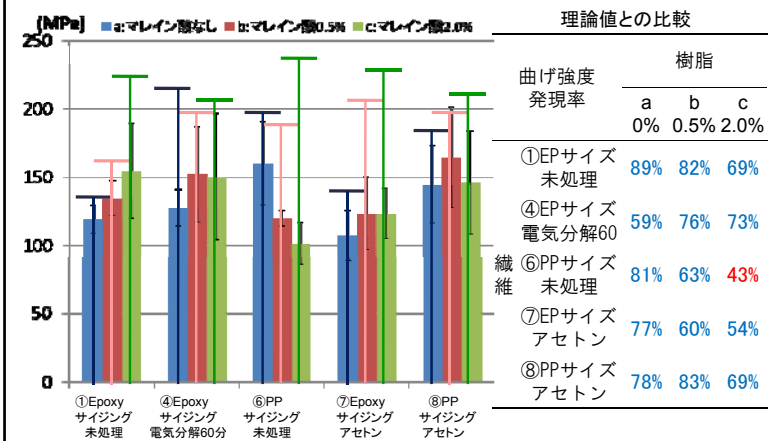
- 繊維/樹脂を混練後、プレス成形にて作製
- プレス金型は10mm×13mm×4mm
- Vf=15%、成形温度200℃
- 試験方法
静的三点曲げ試験



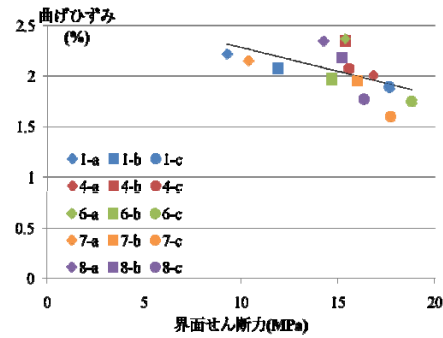
実験Ⅲ：CFRTP板成形および力学特性の測定 曲げ弾性率



実験Ⅲ：CFRTP板成形および力学特性の測定 曲げ強度



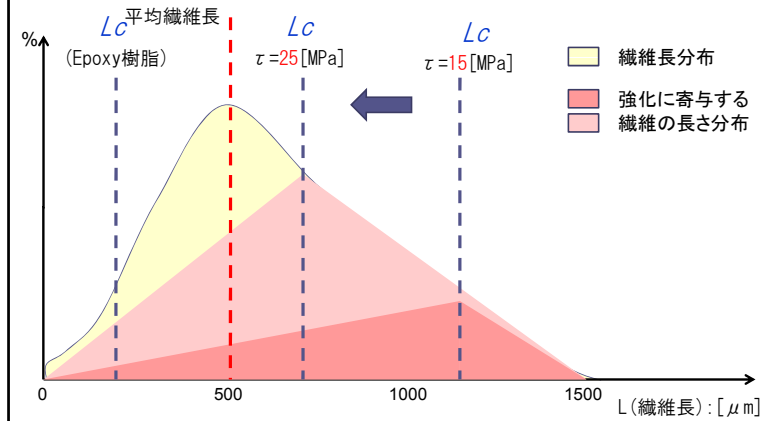
実験Ⅲ：CFRTP板成形および力学特性の測定 曲げひずみ



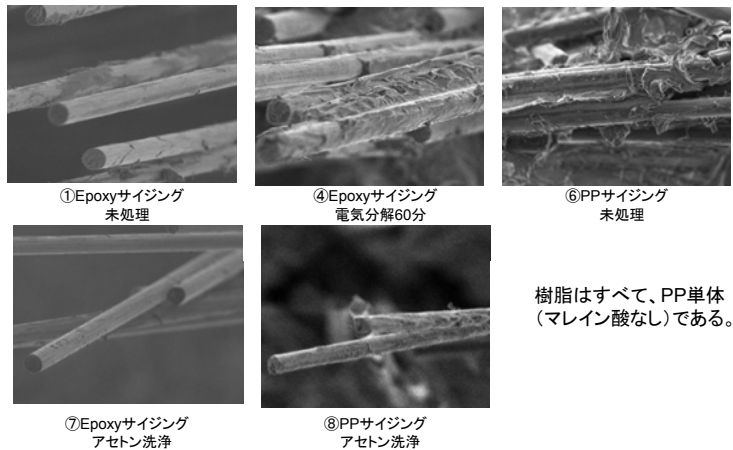
繊維番号	サイズ剤	アセトン処理	電気分解
①	Epoxy用	×	—
④	Epoxy用	×	60分
⑥	PP用	×	—
⑦	Epoxy用	○	—
⑧	PP用	○	—

樹脂番号	a	b	c
マレイン酸添加量	0.0 wt. %	0.5 wt. %	2.0 wt. %

実験Ⅲ：CFRTP板成形および力学特性の測定 考察 不連続繊維強化理論との比較



実験Ⅲ：繊維の改質処理と界面接着性 破断面観察 (SEM画像：1000倍)



発表構成

- 研究背景
- 理論
- 実験
- 結論・今後の課題

結論

- マイクロドロップレット法による、界面せん断応力の測定を行った。
- 繊維・樹脂の改質による界面接着性の改善が確認された。特に、サイジング剤の熱可塑性樹脂用への変更や無水マレイン酸の少量の添加が効果的であった。
- 界面せん断応力と力学特性の関係について、曲げ弾性率については短繊維強化理論に近い値が得られた。曲げ強度は発現率が低かったが、その理由は繊維の湾曲や樹脂の劣化が考えられる。
- 曲げひずみについても、界面接着性との関連が見られた。
- CF/PPの界面せん断応力の限界値は約25[MPa]と思われる。このときの臨界繊維長は約700[μm]である。プレス成形での平均繊維長は約500[μm]である。不連続繊維での強化を考えると、わずかでも長繊維が残る成形方法を取り入れると、力学特性が向上すると思われる。

今後の課題

- 測定値と理論値の誤差の原因の究明
 - 残留応力の考慮
 - ・ 繊維と樹脂の熱膨張係数の違いによって生じる熱応力
 - ・ 成形時にかける圧力による残留応力
 - FEM等を使用した、残留応力計算・成形物シミュレーション
- 連続繊維強化材における界面接着性評価
 - (平均繊維長が L_c よりはるかに長い場合)
 - 界面接着性が力学特性に及ぼす影響の評価
- ✓ 性能向上のための成形方法への提案

END