

CFRTP の界面接着性に関する研究

東京大学大学院 工学系研究科
 環境海洋工学専攻 安全評価工学研究室
 76324 菅 康博
 指導教員 高橋 淳 教授

1. 緒言

最近、地球温暖化や石油資源枯渇に代表される環境・エネルギー問題への対策が不可欠と言われている。特に、自動車を与える影響は大きく、アジアの今後の経済発展を考えると対策は急務である。自動車の省エネルギー技術として車体軽量化が研究されており、中でも比強度・比剛性に優れていて軽量化ポテンシャルの高い CFRP（炭素繊維強化プラスチック）への期待は大きい。

現在、CFRP は航空機や F1、宇宙用途をはじめとしてさまざまに適用されているが、そのほとんどがマトリックス樹脂として熱硬化性樹脂（以下 TS）を使用している。TS は耐熱性や比強度など優れた性能を示す。しかし、極めて高価であることや成形に莫大な時間や設備が必要であるといった難点があり、限られた分野でしか適用できなかった。そこで注目されているのがマトリックスとして熱可塑性樹脂（以下 TP）を利用する材料である。この材料は CFRTP（Carbon Fiber Reinforced Thermoplastics）と呼ばれ、低コストや迅速成形の実現ならびに加工性・補修性・リサイクル性の向上が見込まれている。これにより量産車にも CFRP を適用できる可能性が広がり、省エネルギー・温暖化対策の有力なオプションとなってくる。

CFRTP を実用化するためには、力学特性を向上させることが必要である。CFRTP は非常に魅力的な材料であるが、CF と TP の組み合わせでは、複合材料の力学特性を左右する樹脂と繊維の界面接着性が悪いという難点がある。界面接着性が悪いと、補強効果を発現させるための繊維長が長くなってしまい、繊維束への樹脂の含浸性が悪いという欠点とあわせて、成形方法を制約し、用途を限定する原因になってしまう。

以上の背景より、本研究では、CFRTP の力学特性を改善することを目的とする。そのための手段として、繊維と樹脂の界面接着性に着目し、繊維及び樹脂の改質処理を行う。さらに、改質した繊維と樹脂の界面接着性およびそれらを使用して成形した CFRTP の力学特性を実験により測定する。これらの実験より、繊維/樹脂の界面接着性と成形板の力学特性の関係を確認すると同時に、繊維/樹脂の改質効果について検討する。

2. 力学特性と理論

複合材料の力学特性（引張強度）は、短繊維強化系では次式のように表される[1]。

$$\begin{cases} \sigma = V_f \left(1 - \frac{L_c}{2L}\right) \sigma_f + V_m \cdot \sigma_m & \dots (L > L_c) \\ \sigma = V_f \cdot \frac{L}{2L_c} \cdot \sigma_f + V_m \cdot \sigma_m & \dots (L < L_c) \\ L_c = D \cdot \frac{\sigma_f}{2\tau} & \dots (L < L_c) \end{cases} \quad (1)$$

ここで、 L_c ：限界繊維長、 V_f, V_m ：繊維・樹脂の体積分率、 σ_f, σ_m ：繊維・樹脂の強度、 D ：繊維径、 L ：繊維長、 τ ：界面せん断応力である。

この式より、複合材料の強度特性を支配するのは、繊維と樹脂の強度特性であることがわかる。さらに、強化材である繊維の L/D （アスペクト比）と τ （界面せん断応力）が重要な構造因子となっている。この界面接着力およびアスペクト比を高めると複合材料の強度特性が基本的に向上するので、界面構造をいかに制御するかが複合材料設計の要である。

3. 繊維および樹脂の改質

本研究では、FRP の強化繊維として炭素繊維（CF）を、樹脂として熱可塑性樹脂の中でも汎用性の高いポリプロピレン（PP）を使用した。CF と PP の界面接着性を向上させるために、繊維/樹脂双方に改質処理を施した。以下、具体的な処理について述べる。

3.1 炭素繊維の改質

今回、汎用 CF に対して、電気分解処理、アセトン洗浄処理、サイジング剤の変更処理を施した。いずれの処理も目的は、通常汎用 CF に使われている Epoxy 樹脂用サイジング剤の除去と、繊維表面を酸化させることである。さらに電気分解は、処理時間を 15 分、30 分、60 分、120 分と変化させてその効果を検討した。Table 1 に今回使用した CF の一覧を示す。

Table 1 CF 処理条件

繊維番号	サイズ剤	アセトン洗浄	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	○	—

Table 2 樹脂改質条件

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

電気分解処理の電解層として、NaOH 水溶液 (0.1mol/L) を使用し、陽極には CF を、陰極にはベリリウム銅を使用した[2]。電流は 0.1[A] で一定とし、電気分解後には流水で洗浄した後に自然乾燥させた。アセトン洗浄処理とは、CF をアセトンに 5 分間漬け込み、その後加熱により残留するアセトン除去するという工程を指す。サイジング剤とは繊維のハンドリング性を良くするために CF に塗布されており、通常 Epoxy 樹脂との接着性を高める成分が含まれる。このサイジング剤が PP との接着性の障害になると言われているため、今回、上記処理によって取り除いた。さらに PP と相性が良いサイジング剤を用いた CF を用意し、サイジング剤の影響を総合的に評価する。

3.2 CF の表面状態

CF 改質処理による表面酸化効果を見るために、表面酸素濃度(O/C)を測定した。O/C とは CF 表面層の酸素(O)原子数と炭素(C)原子数の割合のことである。なお、測定は三菱レイヨン(株)に依頼し、ESCA(X 線光電子分光法)を用いて行った。結果を Table 3 に示す。

3.3 PP の改質

PP と CF の接着性が悪い理由として、PP の官能基が少ないということがある[3]。今回、PP に化学的な反応性を持たせるために、無水マレイン酸を少量添加するという処理を施した。無水マレイン酸添加量 0.5wt%、2.0wt% とマレイン酸変性なしの計 3 種類の PP を準備し(Table 2)、3.1 で示した 8 種の CF との特性を評価した。

4. 繊維/樹脂界面接着性評価

4.1 マイクロドロプレット法

数ある界面特性の評価方法のうち、本研究ではマイクロドロプレット法を用いる。Fig. 1 に実験の模式図を示す。この手法は、単繊維に樹脂粒(ドロプレット)をつけ、ドロプレットを固定したあとに繊維の引き抜き試験を行うことで界面接着性を評価する方法である。

Table 3 O/C 測定結果

繊維番号	O/C
①Epoxy 未処理	22.1%
②Epoxy 電気分解 15 分	26.0%
③Epoxy 電気分解 30 分	24.1%
④Epoxy 電気分解 60 分	25.0%
⑤Epoxy 電気分解 120 分	24.1%
⑥PP 未処理	11.1%
⑦Epoxy アセトン洗浄	22.9%
⑧PP アセトン洗浄	9.2%

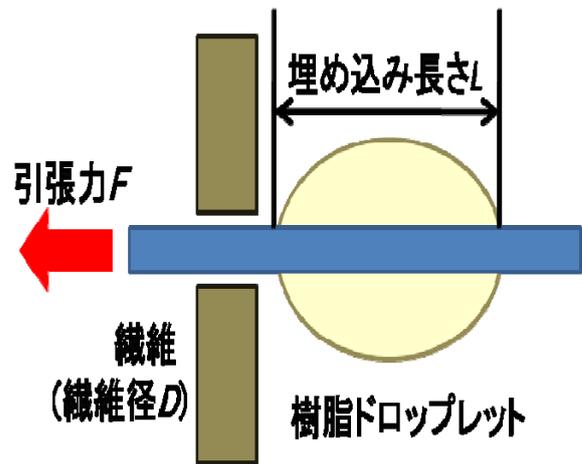


Fig. 1 マイクロドロプレット法

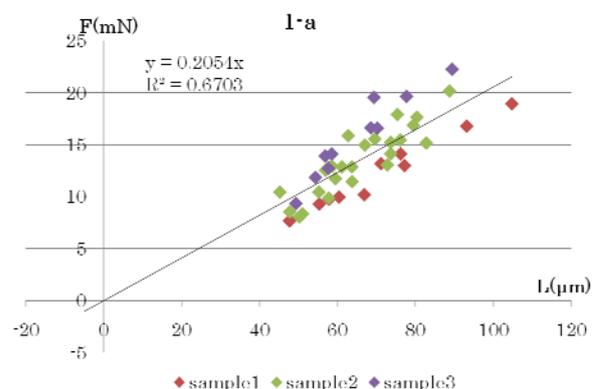
このとき、(4.1)式を用いて界面せん断応力を計算する。

$$\tau = \frac{F}{\pi DL} \quad (4.1)$$

ただし、界面せん断強度 τ 、得られる最大引き抜き荷重 F 、埋め込み長さ L 、繊維径 D とする。

4.2 試験

試験体作成および繊維引き抜き試験には、東栄産業(株)製複合材料界面特性評価装置 MODEL HM410 を使用した。繊維の引き抜き速度は 0.06[mm/min]、荷重測定には最大荷重 20[mN] のロードセルを使用した。正確な界面せん断応力を得るためには、様々な大きさのドロプレットに対して試験を行い、そのときの F と L の勾配を求める必要がある[4]。本研究では、Fig. 2 のように F と L の散布図を描き、切片が 0 となるような近似直線よりその勾配を求めた。試験結果を Fig. 3 に示す。

Fig. 2 マイクロドロプレット試験における引き抜き荷重 F と埋め込み長さ L の関係

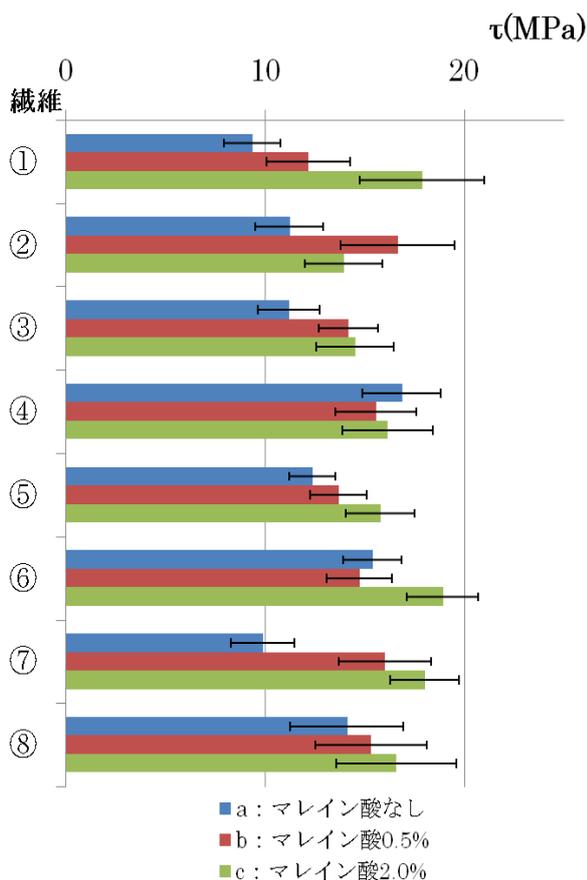


Fig. 3 界面せん断応力測定結果

4.3 考察

Fig. 3 に示された結果について、繊維及び樹脂に施した処理の影響という観点から考察を行う。

・ 電気分解処理

繊維①②③④⑤に注目する。電気分解時間と界面せん断応力および繊維の O/C の関係を Fig. 4 に示す。これより、特に樹脂 b (マレイン酸 0.5%) において、O/C と界面接着性の相関が確認される。なお、電気分解は炭素繊維の表面官能基の導入のために行ったが、電気分解を行きすぎると、せっかく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ことを示唆する実験結果となっており、本実験結果からはかなり短い電気分解時間に最適条件があるように思われる。

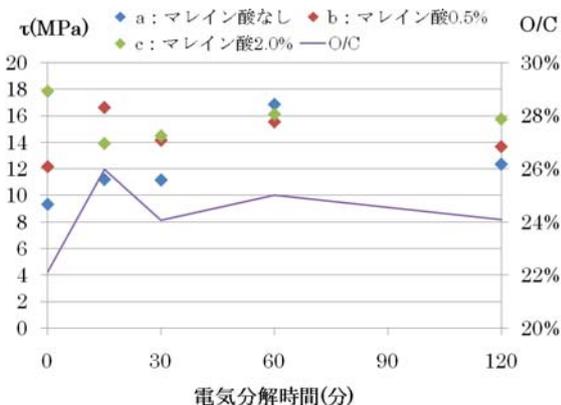


Fig. 4 電気分解時間と界面せん断力の関係

・ アセトン洗浄

アセトン洗浄の効果をみるためには、繊維①と⑦(Epoxy サイジング剤)、⑥と⑧(PP サイジング剤)をそれぞれ比較するとよい。

Epoxy サイジング剤については、どの樹脂に対しても界面せん断応力の上昇がみられた。アセトン洗浄の目的はサイジング剤の除去であるが、サイジング剤を取り除いた結果、界面せん断応力が上昇したことがわかる。このことから、Epoxy サイジング剤と PP の相性の悪さがわかる。

PP サイジング剤(⑥→⑧)については、特に樹脂 a において界面せん断応力が下がったことが目立つ。樹脂 a については、すでに PP との相性が最適である表面状態にある繊維からそのサイジング剤を取り除いてしまったための挙動であると予想される。

・ サイジング剤の変更

サイジング剤の影響を調べるには、繊維①と⑥、⑦と⑧を比較すればよい。両者の違いは、アセトン洗浄の有無である。

アセトン洗浄の有無にかかわらず、無水マレイン酸が増えるにしたがって、界面接着性の上昇率が減少することがわかる。PP 含有率が少しでも高い樹脂に対してサイジング剤の変更は効果的であるといえ、PP サイジング剤と PP の相性の良さが読み取れる。しかし、アセトン洗浄を施し、さらにマレイン酸を加えるとサイジング剤変更の効果はなくなり、界面接着性上昇率はマイナスとなる。アセトン洗浄した状態では Epoxy サイジング剤のほうがマレイン酸との相性が良くなると思われる。

・ 樹脂の改質

各繊維について、樹脂の違いを比べると無水マレイン酸量の影響がわかる。①から⑧の繊維それぞれについてみると、基本的に無水マレイン酸量が増えるほど界面せん断応力が高くなることわかる。つまり、マレイン酸による界面せん断応力向上効果が見て取られることがわかる。しかし、繊維②については樹脂 b (マレイン酸 0.5%) が、繊維④と繊維⑥については樹脂 a (マレイン酸なし) との界面せん断応力が高くなっている。これまでに見てきたように、繊維②は O/C による影響、繊維⑥はサイジング剤の影響が大きく関与していると思われる。

5. CFRTP 力学特性評価

CFRTP 板の力学特性を調べるため、繊維と樹脂を混練した後プレス成形にて板を作成し、静的 3 点曲げ試験およびアイゾッド衝撃試験を行った。本研究ではラボプラストミル (東洋精機製) を用いて混練し、ホットプレス機 (東洋精機製) を用いてプレス成形した。混練条件は 200[°C]、10[rpm]、プレス条件は 200[°C]、20[MPa] で加圧した。試験片は曲げ試験片と衝撃試験片を各 6 本ずつダイヤモンドカッターで切り出した。

繊維の電気分解処理については、界面接着性の最も良かった 60 分間(繊維④)のみ行った。

5.1 試験

曲げ試験はクロスヘッドスピード 2[mm/min]にて行った。またアイゾット衝撃試験は JIS K7062 に準じて行った。結果を以下の Fig. 5-8 に示す

5.2 考察

繊維/樹脂に施した処理および、界面接着性との対比より考察を試みる。

・ 電気分解処理

マレイン酸の添加量によって、挙動が異なるという結果になった。しかし、樹脂 a の曲げひずみ、樹脂 c の曲げ弾性率と曲げ強度を除いては、値は上昇している。電気分解処理は力学特性にとって好影響を及ぼしたといえる。

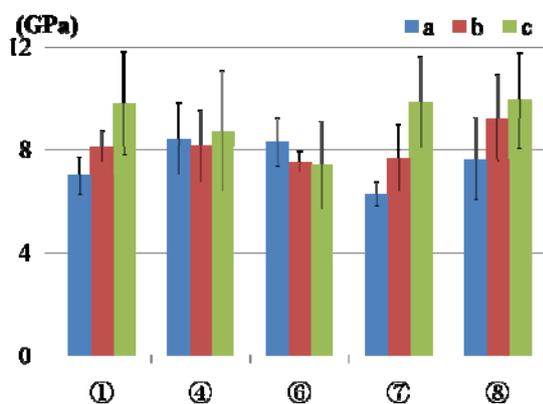


Fig. 5 曲げ弾性率測定結果

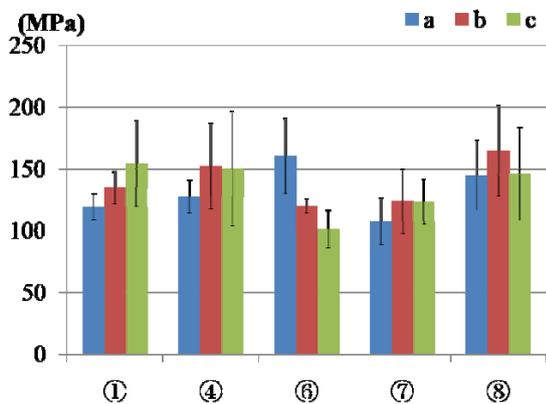


Fig. 6 曲げ強度測定結果

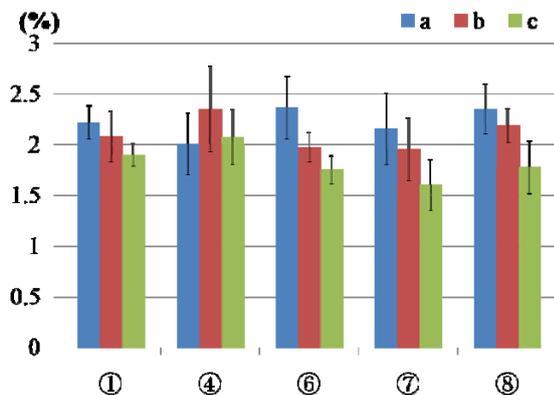


Fig. 7 曲げひずみ測定結果

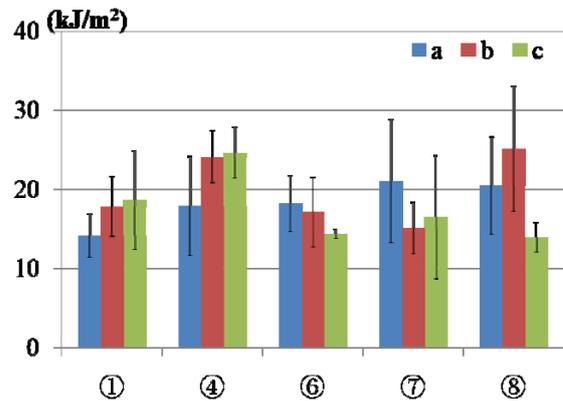


Fig. 8 アイゾット衝撃試験測定結果

・ アセトン洗浄

Epoxy サイジングについては、曲げ試験の結果についてはほとんど影響がないといえる。唯一効果があったのは、樹脂 a の衝撃吸収値のみである。しかし、樹脂 b の衝撃吸収値は下がっている。力学特性におよぼす好影響はほとんどないと考えられる。

PP サイジングについては、樹脂 a においては好影響はほとんどない。樹脂 b については、すべての物性値が上昇しており、改質効果が高いといえる。樹脂 c については、曲げ弾性率の大幅な上昇が目立つ結果となった。

アセトン洗浄の効果として期待されるのは、Epoxy サイジング剤の除去による界面接着性向上および繊維をほぐす解繊効果である。繊維が解繊されると、樹脂がしっかり含浸するために FRP の特性は向上されると考えられる。アセトン洗浄が十分に行われないと、解繊が十分にされていない繊維束が混じってしまい、FRP の力学特性に反映されない可能性がある。今回も洗浄効果にばらつきがあったと考えられる。

・ サイジング剤の変更

繊維①と⑥を比べると、PP 単体との相性は⑥がよく、マレイン酸が加わると①との相性が良いという結果が見られる。樹脂にマレイン酸が加わると、サイジング処理に関係なく繊維との結合が生じ、その結果、⑥が持つ PP との相性の良さが打ち消されていると考えられる。

繊維⑦と⑧を比べると、曲げ試験においてはやはり PP 含有率が少しでも高い樹脂の改善効果が高いといえる。衝撃試験については、マレイン酸 0.5% が飛躍的に上昇した形となったが、これはサイジング剤の影響というよりも、成形の技術に依るところが大きいと予想される。

・ 樹脂の改質

試験の結果に表れているわけではないが、マレイン酸を多量くわえることによって、樹脂の劣化が起こっていると考えられる。長時間熱が加えられることによって、無水マレイン酸が分解してしまい、樹脂の分子量が変化してしまうためと思われる。

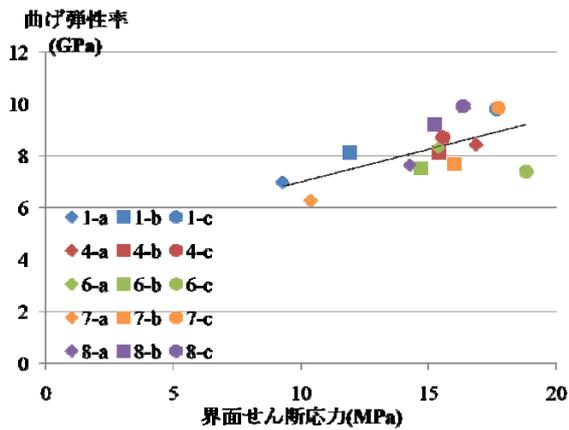


Fig. 9 界面せん断応力と曲げ弾性率の関係

・ 界面接着性との関係

Fig. 9 に界面せん断応力と曲げ弾性率の関係を示す。わずかではあるが、相関関係が見られるといえる。⑥-c を除く組み合わせに関しては、相関関係は高いと思われる。⑥-c の物性の低さは、樹脂の劣化が原因の一つであると思われる。

他の物性値についても同様の考察を行ったが、相関関係はほとんど見られなかった。原因として考えられるのは、成形技術の未熟さによる試験片のばらつきである。試験片ごとに Vf の値にばらつきがあったり、使用する型の都合上、繊維の方向性が生じたりすることも考えられる。今回ランダム材との相関を調べたが、まずは一方向材や、射出成形で作った材料など、ばらつきの少ないと考えられる試験片で評価するのが望ましいと考える。

5.3 SEM による破断面観察

Fig.10 は、試験片の破断面の様子を SEM(走査電子顕微鏡)で観察したものである。定性的ではあるが、樹脂の付着の様子から界面接着性を評価することができる。繊維①と繊維⑦の表面にはほとんど樹脂が付着していないのに対し、繊維④と繊維⑥の表面のほとんどは樹脂で覆われている。

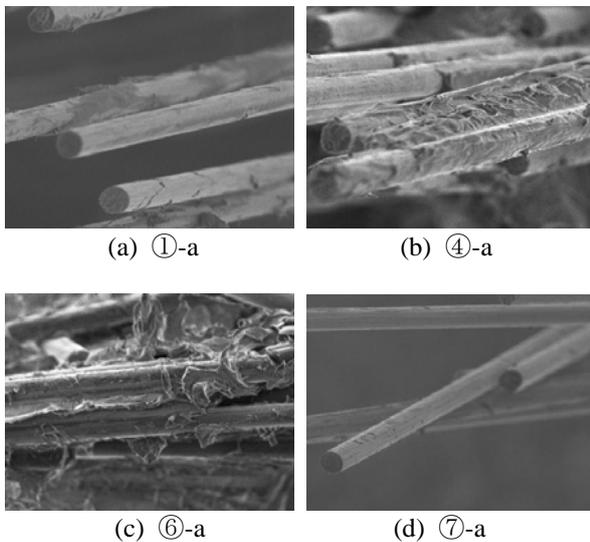


Fig. 10 試験片破断面

この結果は、Fig. 3 で示される界面せん断応力の値とほとんど一致する。したがって、単繊維で測定した界面せん断応力は、FRP 板においても同様に働くことがわかる。しかし、力学特性に反映されていないのは、繊維の湾曲や方向性、樹脂の劣化等が原因であると考えられる。

6. 結論

本研究より以下のことがわかった。

- ・ CF に電気分解処理を施すと、ある程度の界面接着性改善効果が表れた。また、力学特性にも好影響を及ぼした。
- ・ Epoxy サイジングされた CF にアセトン洗浄処理を施すと、PP との接着性が向上した。しかし、必ずしも力学特性には反映されるわけではない。
- ・ PP サイジングされた CF にアセトン洗浄を施すと、PP 単体との接着性は悪くなる。力学特性への影響は Epoxy サイジングのときと同様に影響が小さかった。
- ・ PP 用のサイジング剤は、界面接着性、力学特性の両方において PP 単体との組み合わせで高い数値を示し、相性の良さを示した。しかし、PP に無水マレイン酸を加えると、効果が見えにくくなる。
- ・ 無水マレイン酸は、サイジング剤の影響にかかわらず、高い界面接着性改善効果を示した。しかし、過剰な量を加えると、特に力学特性に悪影響を及ぼす可能性が示された。
- ・ 界面接着性は、力学特性に少なからず影響を及ぼす可能性が示された。しかし、本研究における試験片の質が良くないため、特に力学特性において試験の精度に問題があると思われる。
- ・ マイクロドロプレット法による定量的な界面接着性評価は、試験片破断面観察による定性的な界面接着性評価とよく一致した。

以上のことを踏まえ、今後の課題としては、まず、ばらつきの少ない試験片による力学特性評価を行い、界面接着性との比較を行うことであろう。また、今回行った繊維/樹脂の改質は、単独では界面接着性改善効果を示した。今後は複数の改質の相乗効果の検討が課題であろう。

参考文献

- [1] 井出文雄：界面制御と複合材料の設計、シグマ出版、1995
- [2] 田村学、高橋淳、大澤勇、金井誠、鶴沢潔、田原正夫：炭素繊維強化ポリプロピレンにおける界面改質効果、第 48 回 FRP CON-EX2003 講演要旨集、(2003-10)、pp.111-113
- [3] 材料技術研究協会編集委員会編：複合材料と界面素材の高機能化と制御、テック出版、1988
- [4] 森井亨：複合材料講座 FRP 構成素材入門 第 3 章 FRP の界面、日本複合材料学会誌、vol.34、(2008)、pp148-152