

# 炭素繊維強化ポリプロピレンの界面接着性と力学特性の評価

## Evaluation of Interfacial Adhesion and Mechanical Properties of Carbon Fiber Reinforced Polypropylene

システム創成学専攻  
086383 山内 美穂  
指導教員 高橋 淳教授

Key Words: CFRTP, interfacial adhesion, micro droplet method, fragmentation method

### 1. 緒言

近年、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いわれている。特に、これらに与える自動車の影響は大きく、アジアの今後の経済発展を考えると対策は急務である。このような背景から自動車の即効的省エネルギー技術として車体軽量化の要請が高く、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への期待は大きく、特に、低コストや迅速成形の実現、加工性・補修性・リサイクル性の面から量産車に適用可能なCFRTP（炭素繊維強化熱可塑性樹脂）が注目されている。

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ふ。これは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となってしまふ。

以上の背景より、本研究では、まず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、改質処理をされた繊維、樹脂による界面接着性を評価し、改質による力学特性の向上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].

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

ここで、 $V_f$ ,  $V_m$ : 繊維・樹脂の体積分率,  $\sigma_f$ ,  $\sigma_m$ : 繊維・樹脂の強度,  $D$ : 繊維径,  $L$ : 繊維長,  $L_c$ : 限界繊維長,  $A$ : 界面接着力である。

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 $LD$ （アスペクト比）

と $A$ （界面の接着力）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/樹脂双方に改質されたものを使用した。なお繊維は全て三菱レイヨン製、樹脂は全て東洋紡製である。

#### 3.1 炭素繊維の改質

本研究では、サイジング剤を何も塗布していないアンサイズのCF（以下繊維a）、PPと相性が良いサイジング剤を用いたCF（以下繊維b）、汎用のCF（以下繊維c）、繊維cのサイジング剤を改良したCF（以下繊維d）の4種類を用意した。

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、PPと相性が良いサイジング剤を用いたCFとアンサイズの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 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[2, 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。無水マレイン酸変性なしのPPと無水マレイン酸の添加量が0.5wt%、1.0wt%、1.5wt%、2.0wt%、2.5wt%のPPの計6種類を用意し、CFとの界面接着特性を評価した。

### 4. 繊維/樹脂界面接着性評価

数ある界面特性の評価方法のうちマイクロドロップレット法とフラグメンテーション法の2種類の単繊維を用いた評価法により界面せん断強度を測定した。

#### 4.1 マイクロドロップレット法

Fig. 1に実験の模式図を示す。この手法は、単繊維に樹脂粒（ドロップレット）をつけ、ドロップ

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。

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  $\tau$ 、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。

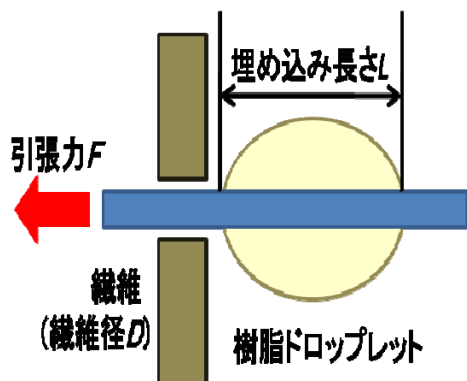


Fig. 1 Schematics of micro droplet method.

#### 4.2 フラグメンテーション法

強化繊維の単繊維を埋め込んだ樹脂に平行に引張荷重を与えると、繊維破断が生じる。このとき、繊維に直接荷重を与えることなく、荷重は樹脂から界面を通して繊維に伝えられる。フラグメンテーション法は、その繊維の切断状況を通じて界面の特性を調べる測定方法である。

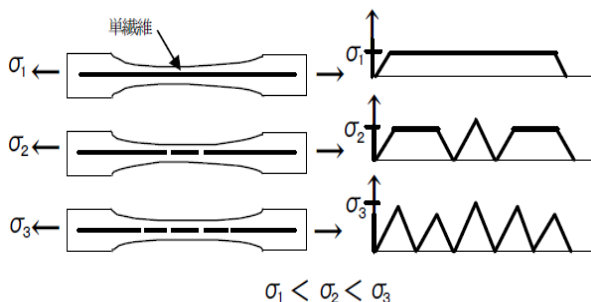


Fig. 2 Schematics of fragmentation method.

フラグメンテーション法より、は破断繊維長の平均値である  $\bar{L}$  を求め、(4.2)式を用いて  $L_c$  を計算する。

$$L_c = \frac{4}{3} \bar{L} \quad (4.2)$$

これと(4.3)を用いて、 $\tau_i$  が求められる。

$$\tau_i = \frac{D\sigma_f}{2L_c} \quad (4.3)$$

ただし、 $\sigma_f$  は繊維強度、繊維径  $D$  とする。

以下でこの2つの手法により測定した界面せん断強度測定結果を示す。

#### 4.3 試験

##### 4.3.1 マイクロドロップレット法

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 0.12mm/min、荷重測定には最大荷重 20mN 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、様々な大きさのドロップレットに対して試験を行った。試験により得られた最大引き抜き荷重  $F$  から(4.1)式より界面せん断強度  $\tau$  を求めた。得られた  $\tau$  の平均値を Fig. 3 に示す。

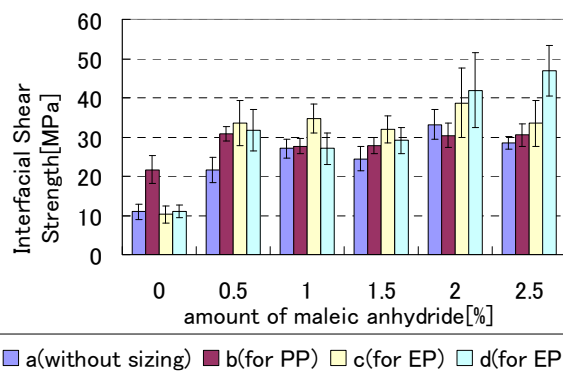


Fig. 3 Experimental results by micro droplet test.

##### 4.3.2 フラグメンテーション法

ジャパンハイテックの顕微鏡用冷却加熱延伸観察ステージ 10073B を使用し、速度 0.5  $\mu$  m/s で引張試験を行った。

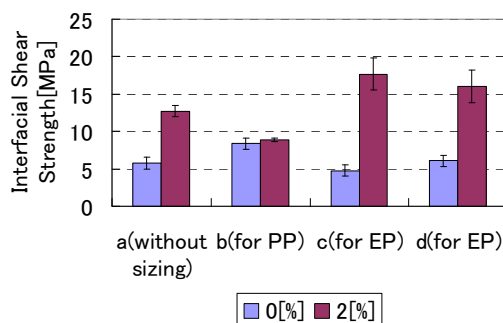


Fig. 4 Experimental results by fragmentation test

#### 4.4 考察

##### ➤ サイジング剤の改質

無水マレイン酸を含まない PP に対しては、PP 用のサイジング剤を塗布した繊維 b が他の繊維と比較して約 2 倍のせん断強度になることがわかった。しかし無水マレイン酸を添加した PP に対しては、逆に繊維 a、繊維 c、繊維 dの方が繊維 b よりもせん断強度は高くなる。特に無水マレイン酸と繊維 c、d のサイジング剤は相性が良いということがわかる。

##### ➤ 無水マレイン酸量の変化

基本的に無水マレイン酸を加えることで、界面せん断強度が高くなることがわかる。無水マレイン酸の量に関しては、繊維 a、繊維 b に対して 0.5wt% 以上の量を加えてもそれほどせん断力は向

上することはない。しかし、繊維 c, d に関しては 2.0wt% 以上のマレイン酸添加により PP 自体のせん断強度よりも高い界面せん断強度となり、マレイン酸の量により接着性が向上することがわかる。

マイクロドロップレット法では、界面せん断応力が 20MPa を超える場合、界面よりも先に樹脂が壊れ始め、樹脂の形をブレードが変形させてしまっていた (Fig.5) が、荷重が増加していくにつれて樹脂玉をつぶしながらも、最終的に繊維と樹脂の界面が壊れて樹脂玉が引き抜かれていたため、そこで計測された荷重からせん断強度を求めた。

しかし、繊維 c, 繊維 d と無水マレイン酸 2.0wt%, 2.5wt% 含有 PP の組み合わせの場合、繊維と樹脂粒の界面接着性が非常に向上し、界面せん断応力が約 35MPa ~ 45MPa 以上になると、Fig.6 のようにブレードに樹脂が押しつぶされて、荷重が増加しても界面が壊れることはなく、界面のせん断強度が測定できないものも多くあった。その場合のデータは結果に含めず、界面が壊れ繊維から樹脂玉が抜けた場合のせん断強度のみを結果とした。そのため、実際のせん断強度は同図に示される結果よりもやや高いと考えられる。

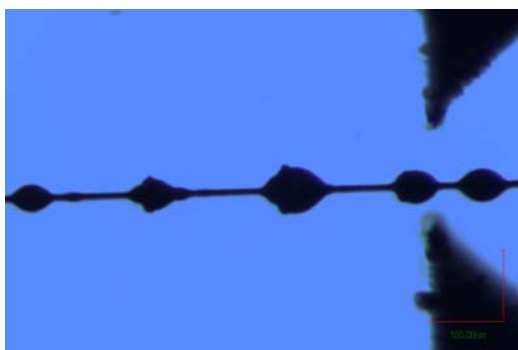


Fig. 5 Droplet deforms before debonding in case that interfacial shear strength is larger than 20MPa.

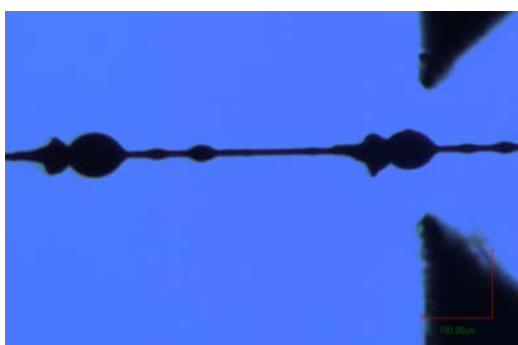


Fig. 6 Droplet breaks without debonding in case that interfacial shear strength is larger than 35MPa.

ここでマイクロドロップレット法とフラグメンテーション法によって得られた結果を比較する。

Fig.7 は無水マレイン酸を含まない PP に対する、Fig.8 は無水マレイン酸 2.0% 添加の PP に対する、各種繊維の 2 つの手法による界面せん断強度の測定結果である。

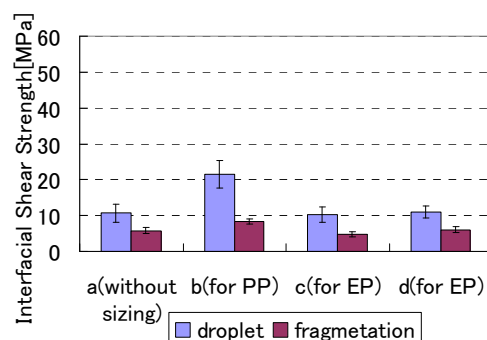


Fig. 7 Comparison between droplet and fragmentation test results (maleic anhydride 0%).

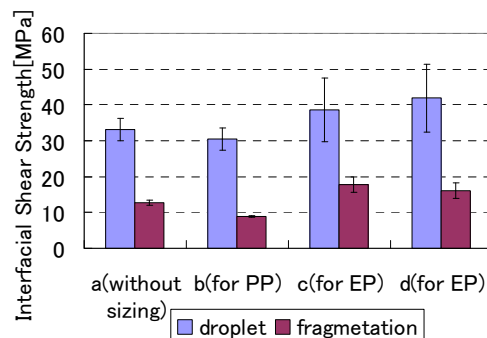


Fig. 8 Comparison between droplet and fragmentation test results (maleic anhydride 2.0%).

マイクロドロップレット法とフラグメンテーション法の 2 つの手法から求められる結果の相対関係は極めて良く一致したが、絶対値に 2 倍以上の差が見られた。この理由として、フラグメンテーション法の試験片作成時に CF と PP の熱膨張係数の差に起因して発生する熱残留応力の影響が考えられる。

つまり、PP と CF の線膨張率はそれぞれ  $110 \times 10^{-6}$ ,  $0 \sim -1.1 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$  であり、成形時の温度変化は 145K (PP の融点の約 165°C から約 20°C に冷却) であるから、CF には最大で約 3.8GPa の圧縮残留応力 (ひずみ換算で約 1.6%) が作用する。よって、CF の強度が約 4GPa, 破断ひずみが 1.5% であることから、繊維破断が起こって  $L_c$  が測定される時点では残留応力を想定しない場合の約 2 倍の界面せん断力が作用していることになる。

なお、結晶性の PP においては、この残留応力を解放する方向に結晶が成長することが知られており、結晶化度や実際の局所ひずみの測定を通した本件の定量的な考察は今後の課題としたい。

## 5. CFRTP の力学特性評価

### 5.1 試験片の作製手順

CFRTP 板の力学特性を調べるため、 $V_f=50\%$  の一方向材を作製し、繊維方向と繊維と垂直方向の静的 3 点曲げ試験、およびアイゾッド衝撃試験を行った。手順としては、PP ペレットからホットプレス機 (東洋精機製) によって 230°C, 30MPa により成形することで PP フィルムを作製する。CF シートにその PP フィルムを含浸させたプレプリグシートを作り、それを 12 枚積層しオートクレー

ブ成形にて板を作製した。試験片は曲げ試験片各3本と衝撃試験片を各5本ずつダイヤモンドカッターで切り出した。

## 5.2 試験

曲げ試験はクロスヘッドスピード2mm/minにて行った。0°方向の試験片についてはロードセルの最大荷重は500kgf、支持スパンは64mmである。90°方向の試験片については、ロードセルの最大荷重は50kgf、支持スパンは32mmである。値の算出はASTM D790-03(2002)に準拠して行った[4]。またアイゾット衝撃試験はJIS K7062に準じて行った。

## 5.3 試験結果

Fig.9 から Fig.11 に0°方向の曲げ試験の弾性率、曲げ強度、最大荷重時の曲げひずみの試験結果を、Fig.12 から Fig.14 に90°曲げ試験の弾性率、曲げ強度、最大荷重時の曲げひずみの試験結果を、Fig.15 にアイゾット衝撃試験の試験結果を示す。

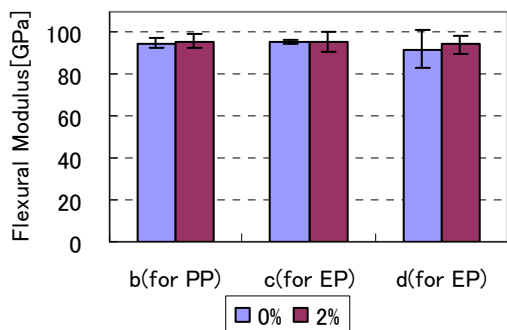


Fig. 9 Flexural modulus of 0° direction.

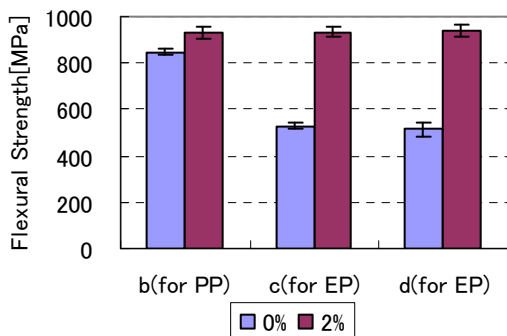


Fig. 10 Flexural strength of 0° direction.

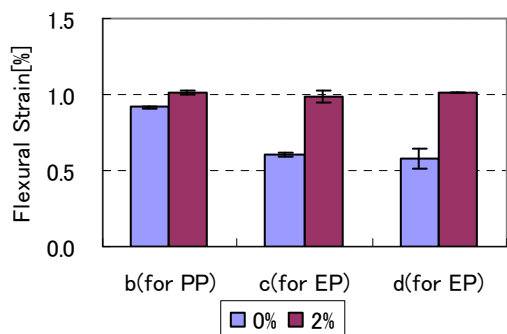


Fig. 11 Flexural strain of 0° direction.

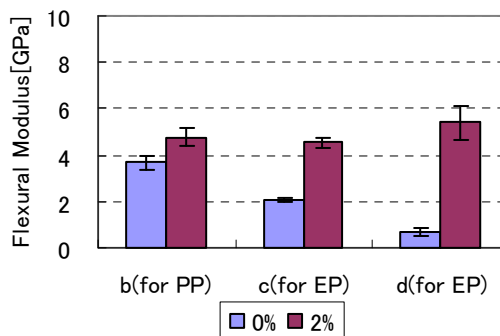


Fig. 12 Flexural modulus of 90° direction.

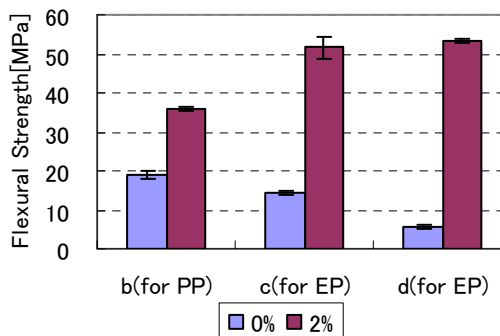


Fig. 13 Flexural strength of 90° direction.

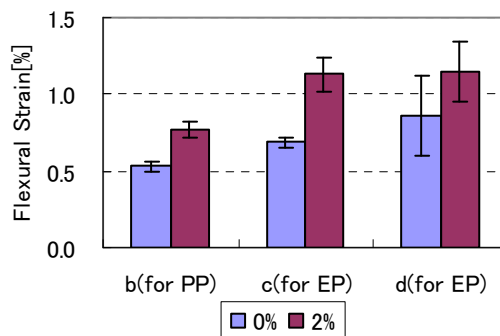


Fig. 14 Flexural strain of 90° direction.

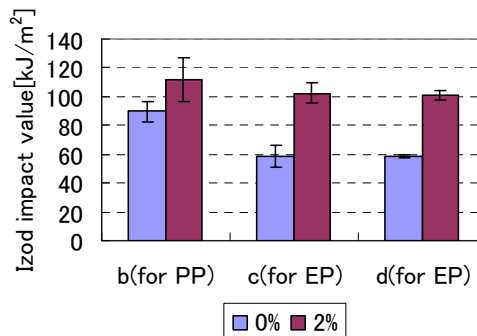


Fig. 15 Izod impact energy absorption of 0° direction.

## 5.4 考察

0°方向曲げの場合は、どの組み合わせにおいても、樹脂、繊維の改質は弾性率に影響を及ぼさなかったが、改質により曲げひずみ及び曲げ強度には違いが出ていた。90°曲げについては弾性率、曲げ強度、最大荷重時の曲げひずみに影響を与えて

いた。

- 0°方向曲げ試験
  - 無水マレイン酸変性なしの PP に対しては、繊維 b の改質による曲げひずみ及び曲げ強度の向上の効果は、繊維 c、繊維 d と比較すると大きい。しかし、無水マレイン酸 2.0% 添加の PP に対してのサイジング剤の違いは大きくない。
  - 曲げ強度、最大荷重時の曲げひずみには無水マレイン酸添加の効果により上昇し、特に繊維 c、繊維 d に関しては、曲げ強度、最大荷重時の曲げひずみ共に 2 倍近く上昇した。
- 90°方向曲げ
  - 無水マレイン酸 0% 添加の樹脂に対しては、繊維 b の改質効果は大きい。
  - 無水マレイン酸 2% 添加の樹脂については、繊維 c、繊維 d のサイジング剤の方が繊維 b よりも力学特性に好影響を与えていた。
  - 全ての繊維に対して、曲げ弾性率、曲げ強度、最大荷重時の曲げひずみが無水マレイン酸添加により上昇した。
  - 無水マレイン酸を添加していない組み合わせの曲げ弾性率、曲げ強度が非常に小さくなってしまったが、繊維のまわりの樹脂が滑ってしまうからである。これは繊維と樹脂の接着性がよくないためだと考えられる。
- アイゾッド衝撃試験
  - 無水マレイン酸 0% の樹脂に対して、繊維 b の改質による衝撃吸収値の上昇は大きい。2% 添加の樹脂に対してのサイジング剤の違いはあまりない。
  - 無水マレイン酸添加により特に繊維 c と繊維 d に対しては、衝撃吸収値は大きく上昇した。

### 5.5 界面特性と力学特性の関係

ここで、界面接着性と力学特性の関係を定量的に見出すために、横軸にマイクロドロップレットにより求めた各繊維と樹脂の界面せん断強度、縦軸に  $V_f$  を 50% に換算した曲げ弾性率・曲げ強度、最大荷重時の曲げひずみ・衝撃吸収値をとった散布図を Fig.16 から Fig.22 までに示す。

これらのグラフから 0° 方向の曲げ弾性率は、界面せん断応力と全く相関関係がなく、界面接着性は 0° 方向の曲げ弾性率に全く影響しないということがわかる。だが、0° 方向の曲げ強度、最大荷重時の曲げひずみ、90° 方向の曲げ弾性率、曲げ強度には正の相関関係があるといえる。90° 曲げの最大荷重時の曲げひずみに関しては、繊維接着性が向上することにより、ひずみが大きくなる傾向だった。しかし、繊維 c と繊維 d の無水マレイン酸変性なしの組み合わせでは、界面せん断強度が小さいにも関わらず、ひずみが大きくなってしまった。これは樹脂が繊維にあまり含浸してないことによって、CF が強化材としての役割を果たさず、ひずみが大きくなってしまったと考えられる。

衝撃吸収値については、界面の接着性が向上すればするほど、衝撃吸収値が大きくなるわけな

いということがわかった。これは界面接着性が強い場合には、最大荷重が大きくなるが、樹脂の分子量低下（すなわち脆化）により最大荷重を超えたあとはすぐに破滅的なクラック進展が続き、直ちに荷重は低下し、脆性的に破壊するためと考えられる。一方、界面接着性が弱い場合には、クラック発生後も樹脂の靱性の高さからかなりのエネルギー吸収が続くものと考えられる。

しかし、力学特性と界面接着性を評価するにあたって、繊維の湾曲、樹脂の繊維への含浸、ボイドの有無などの界面接着性以外の影響も含んでいるといえる。特に無水マレイン酸なしと 2% 添加の PP の MFR(メルト・マス・フローレート)はそれぞれ、25g/10min、70g/10min と差があり、流動性に差があるため、CF への PP の含浸性の違いも力学特性に影響を及ぼしたといえる。

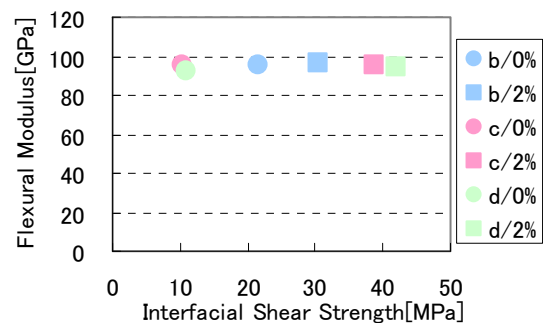


Fig. 16 Relationship between interfacial shear strength and flexural modulus of 0° direction.

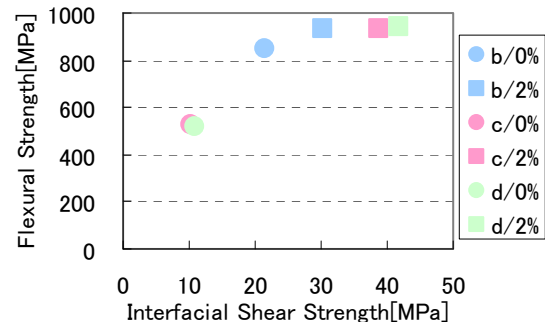


Fig. 17 Relationship between interfacial shear strength and flexural strength of 0° direction.

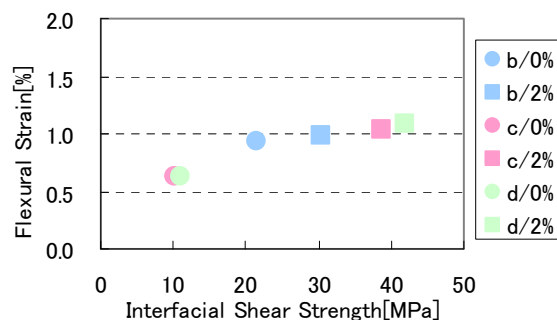


Fig. 18 Relationship between interfacial shear strength and flexural strain of 0° direction.



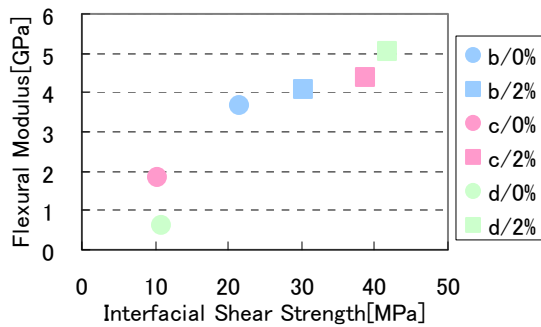


Fig. 19 Relationship between interfacial shear strength and flexural modulus of 90° direction.

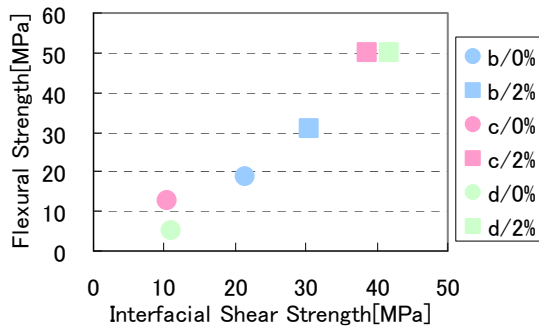


Fig. 20 Relationship between interfacial shear strength and flexural strength of 90° direction.

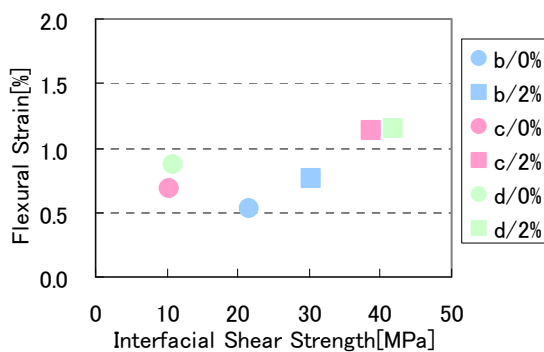


Fig. 21 Relationship between interfacial shear strength and flexural strain of 90° direction.

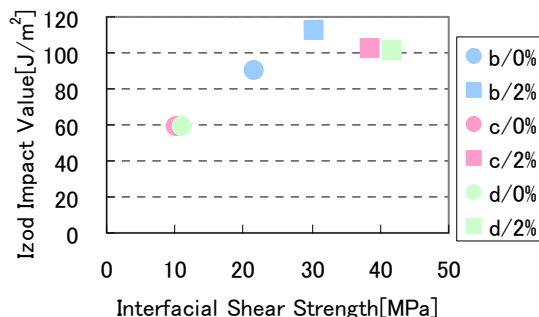


Fig. 22 Relationship between interfacial shear strength and izod impact energy absorption of 0° direction.

## 6. 結論

本研究では、CFとPPという従来ほとんど検討がなされていなかった材料系について、CFのサイジング剤とPPの変性度合いの影響度を詳細に分

析した。また、マイクロドロプレット法とフラグメンテーション法の両面から界面せん断強度を測定し考察を行うことにより、界面接着性が力学特性に及ぼす影響だけでなく、残留ひずみや結晶化度などの影響度の検討も行ったため、成形条件の最適化の足がかりを得たと言える。

以下に本研究で得られた知見を示す。

- EP用サイジング剤を塗布したCF、無水マレイン酸変性のPPの組み合わせが最も界面接着性が高かった。
- マイクロドロプレット法では、接着性がよくなると、樹脂自体のせん断強度よりも、CFとPPの界面せん断強度の方がはるかに大きくなってしまったため、測定できる界面せん断強度に上限がある。
- フラグメンテーション法では、繊維と樹脂の熱膨張係数の違いによる残留応力の影響を受け、求めたせん断強度はマイクロドロプレットの結果よりも小さくなった。
- マイクロドロプレット法とフラグメンテーション法の2通りの方法から得られた界面せん断強度は絶対値は上記のような影響で異なったが、相対関係は非常に良く一致した。
- CFのサイジング剤の改質、PPへの無水マレイン酸の添加は、曲げ強度、最大荷重時の曲げひずみ、衝撃吸収値に影響を与え、特にPPの無水マレイン酸変性による効果は大きかった。
- 界面接着性が高い繊維/樹脂の組み合わせは、0°方向曲げ強度、最大荷重時の曲げひずみ、90°方向の弾性率、曲げ強度が向上した。
- 衝撃吸収値については、界面接着性が高くなればなるほど、大きくなるわけではなかった。

また、以上を踏まえ、今後はさらに、成形性（樹脂含浸性、賦形性、二次加工性、等）も合わせた総合的性能への最適な無水マレイン酸変性量やアニリング等による結晶化度の影響などの検討が期待される。

## 謝辞

本研究は経済産業省-NEDOプロジェクト「サステナブルハイパーコンポジット技術の開発」（平成20～24年）の一環として行われたものであり、関係各位に謝意を表します。

## 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] 園子博昭，環境対策技術としての複合材料の開発と評価，東京大学大学院博士論文，2006
- [4] ASTM, STANDARDS AND LITERATURE REFERENCES FOR COMPOSITE MATERIALS, 2002  
日本自動車工業会，自動車金属用原材料構成比調査，2001