

炭素繊維強化熱可塑性プラスチック(CFRTP)の構造部材への適用

小熊広之*¹ 熊谷知哉*² 坂本大輔*² 井上裕之*³ 関根正裕*⁴

Study on the application of the structural members of carbon fiber reinforced thermoplastics(CFRTP)

OGUMA Hiroyuki*¹, KUMAGAI Tomoya*², SAKAMOTO Daisuke*², INOUE Hiroyuki*³,
SEKINE Masahiro*⁴

抄録

ポリカーボネート(PC)をマトリックス樹脂とする炭素繊維強化熱可塑性プラスチック(CFRTP)の強度を向上させるため、プリプレグ作製に用いるPCシートに対してオゾン酸化処理を行った。測定の結果、曲げ強さが18%向上し、空洞率は5.8%から3.7%に低減した。これは酸化処理による炭素繊維(CF)とPC界面での接着性の向上、PCの流動性の向上が影響していると考えられた。また、成形圧力を2MPaから10MPaに上げると、曲げ強さが33%向上し、空洞率が5.8%から3.3%に低減することが分かった。

キーワード：CFRTP、熱可塑性樹脂、曲げ強度、空洞率、オゾン酸化処理、界面

1 はじめに

使用樹脂に熱可塑性樹脂を用いた炭素繊維強化熱可塑性プラスチック(CFRTP)は、リサイクル性、補修性、成形時間の短縮化の可能性、耐衝撃性等に優れるという特徴があることから、次世代の新材料としてその利用の拡大が予想されている。しかし、熔融粘度の高い熱可塑性樹脂を連続炭素繊維織物の繊維束内に含浸させることは難しく、未含浸部分が強度低下の原因になる。また、炭素繊維(CF)と熱可塑性樹脂は界面での接着性が低いという問題もある。本研究では、連続強化繊維として一般的な平織のCF織物、熱可塑性樹脂は耐衝撃性が高く、透明性、耐候性、寸法安定

性、自己消火性に優れる¹⁾ポリカーボネート(PC)を用いてCFRTPを作製した。また、CFとPCとの界面接着性を向上させるため、CF織物とPCシート表面にオゾン酸化処理を行い、強度向上に対する効果を検証した。

2 実験方法

2.1 CFRTP 曲げ試験片の作製

CF織物にシート状に成形したPCを重ね、熱プレス機で300°C、3MPaで加温加圧することにより作製したプリプレグを8層積層し、300°C、無圧で10分間保持して樹脂を熔融させた後、成形圧力2MPaで5分間加圧して板状のCFRTPを作製し、ダイヤモンドカッターで曲げ試験片形状(100mm×15mm×2mm)に切り出した。

2.2 曲げ試験と空洞率の測定

曲げ試験はJIS-K7074に準じて行い、曲げ強さ、

*¹ 技術支援室 機械技術担当

*² 技術支援室 化学技術担当

*³ 技術支援室 材料技術担当 (現 北部研究所)

*⁴ 技術支援室 (現 事業化支援室)

曲げ弾性率を測定した。試料の繊維体積含有率 (Vf) 及び空洞率はJIS-K7075に規定されている燃焼法により測定した。次にPCシートとCF織物に後述するオゾン酸化処理を行い、その影響について検討した。試験後の破壊面を光学顕微鏡により観察し、PCとCFとの界面付近の破壊様相について検討した。また、成形圧力を2MPaから10MPaまで変化させた際の曲げ強さと空洞率の変化を測定した。

2.3 PCシートのおゾン酸化処理

容積5Lのデシケータ中にPCシートを設置し、デシケータ内を攪拌しながら、オゾン-酸素混合ガスを通気した。オゾンは酸素ガスを原料として無声放電式オゾン発生器により発生させ、安定的に得られる高濃度の条件として、流量20L/h、濃度60mg/Lで供給した。6時間通気後、供給を止め、密封した状態のまま18時間放置して残存オゾンを分解させた後、デシケータから処理物を取り出した。オゾン酸化処理の効果を検証するため、接触角計による親水性の評価、フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) による表面の酸素含有官能基の分析、JIS K-7127に準じた引張強度試験及びメルトフローレート (MFR) の測定を行った。

2.4 CF織物のおゾン酸化処理

2.3と同様の方法でCF織物のおゾン酸化処理を行った後、X線光電子分光分析装置 (XPS) でCF表面の化学結合の状態変化を調べた。またCF東の引張強度試験を行いおゾン酸化処理による強度変化を調べた。

3 結果及び考察

3.1 曲げ試験結果と空洞率

Vf を変えて曲げ試験片を作製し、JIS-K7074 に規定されている3点曲げ試験 (支点間距離:80mm、試験速度:5mm/min) を行った (図1)。Vf と曲げ強さ、曲げ弾性率、空洞率との関係を図2に示した。Vf が45%付近で曲げ強さ、曲げ弾性率ともに最大値を示すことが分かった。また、空洞率はすべての Vf において5%を超えていた。これはPCが高粘

度のため、CF 東内への含浸が不十分となり、空洞率が高くなったものと考察した。

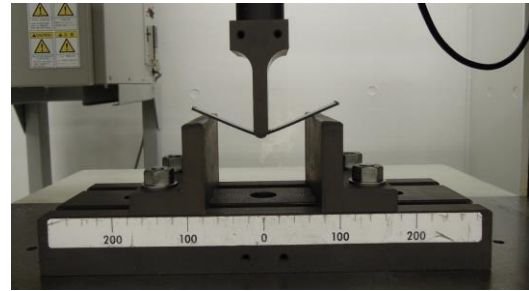


図1 曲げ試験 (JIS-K7074)

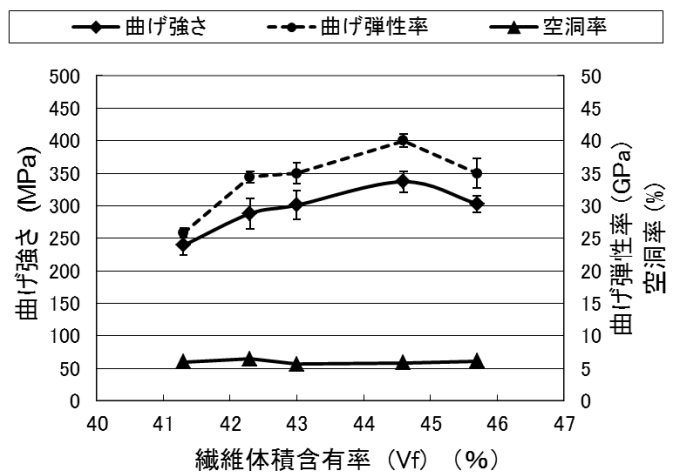


図2 繊維体積含有率と曲げ強さ、曲げ弾性率、空洞率との関係

3.2 オゾン酸化処理と曲げ強さとの関係

未処理及びおゾン酸化処理した CF 織物と PC シートからプリプレグシートを作製し、これを8層積層して曲げ試験片を成形した。曲げ強さの測定結果を図3に示した。PCシートにおゾン酸化処理を行うと未処理と比較し18%曲げ強さが向上した。しかし、CF織物にもおゾン酸化処理を行うと、未処理CF-おゾン酸化処理PCよりも曲げ強さが低下した。また、おゾン酸化処理したPCシートを用いると、空洞率が5.8%から3.7%に低下することが分かった。

3.3 破壊面観察

曲げ試験後の破壊面を観察すると、どの試験片に於いても図4に示すとおり、試験片下部に生じる引張応力により、最外層のCFが引張破壊²⁾していることが分かった。

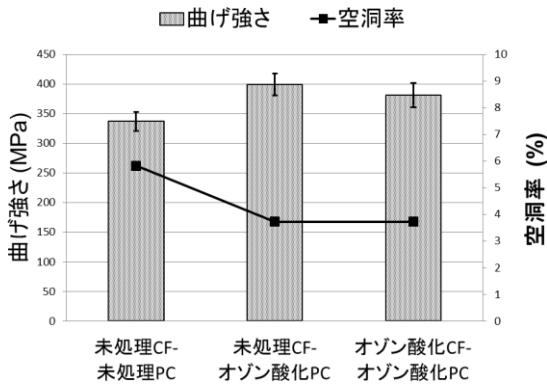


図3 表面処理の違いによる曲げ強さと空洞率との関係

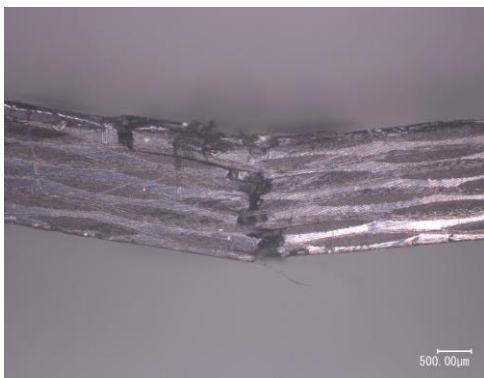


図4 曲げ試験後の破壊面写真

3.4 成形圧力が強度に与える影響の検証

未処理 CF と未処理 PC を用いて曲げ試験片を作製し、曲げ試験を行った。成形圧力と曲げ強さ、空洞率との関係を図5に示した。成形圧力が高くなるにつれて空洞率は低下し (5.8%→3.3%)、Vfの値は増加した。曲げ強さは33%向上した。これは、空

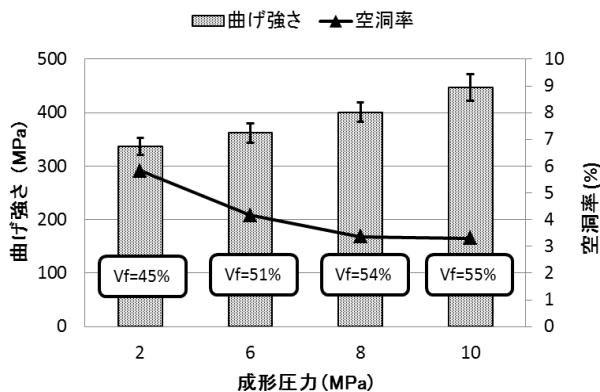


図5 成形圧力と曲げ強さ、空洞率の関係

洞率の低下と Vfが増加したためであると考察した。更に、成形圧力を 10MPa とした際の未処理 CF-未処理 PC、未処理 CF-オゾン酸化処理 PC の曲げ強さを図6に示した。空洞率はほぼ同じであるが、曲げ強さは14%向上した。これは、オゾン酸化処理の効果により、CFとPC界面での界面接着性が向上したためと考察した。

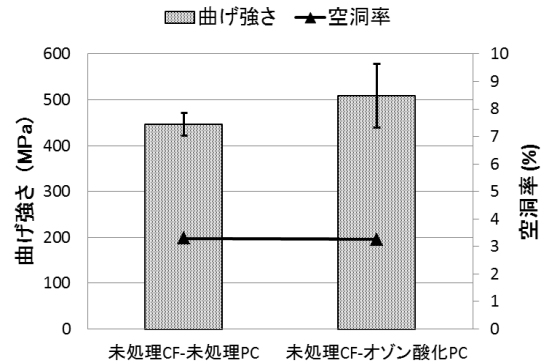


図6 オゾン酸化処理 PC が曲げ強さに与える影響

3.5 PC シートの親水性の評価

図7にオゾン酸化処理前後の蒸留水に対する接触角の測定結果を示した。処理前は 92.4° だった接触角が 5.6° となり、親水性が大幅に向上した。FT-IR の結果 (図8) から、オゾン酸化処理した PC シートには、3300cm⁻¹ 付近に親水性を示すヒドロキシ基(-OH)による赤外線の吸収が認められ、この官能基により親水性が向上したものと考察した。

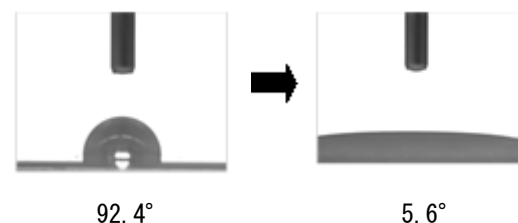


図7 オゾン酸化処理前後の接触角

3.6 PC シート引張強度試験及び MFR の測定

PC シートの引張試験結果を図9に示した。オゾン酸化処理を行うと、引張強さが6%低下した。また、オゾン酸化処理前後の MFR の値 (試験温度 280

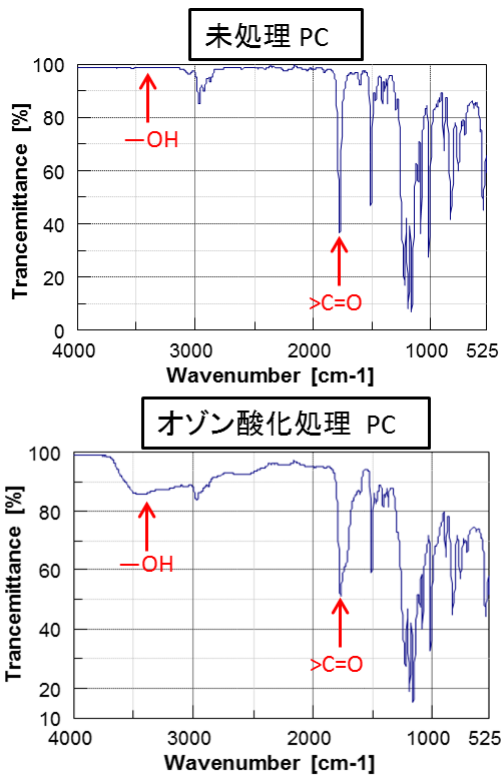


図8 オゾン酸化処理前後のFT-IR測定結果

℃、試験荷重 21.2N) を図10に示した。オゾン酸化処理により、MFR の値が 19%向上した。これはオゾンの酸化処理の作用により PC の分子鎖の一部が切断され、分子量が低下したため、引張強さが低下し MFR が向上したものと推測した。従って図3でオゾン酸化処理した PC シートを用いると空洞率が低下したのは、MFR が向上し流動性が改善されたためではないかと考察した。

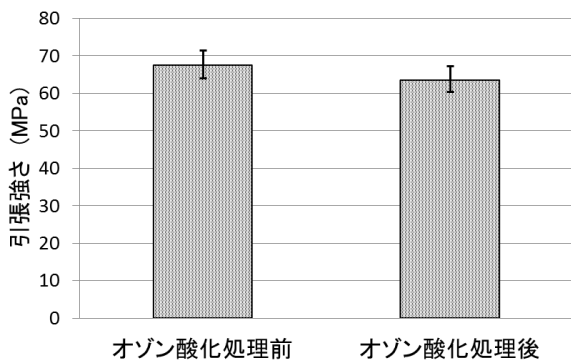


図9 オゾン酸化処理前後のPCシートの引張強さ

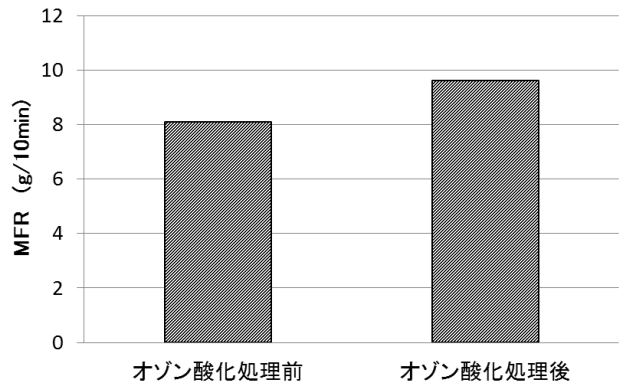
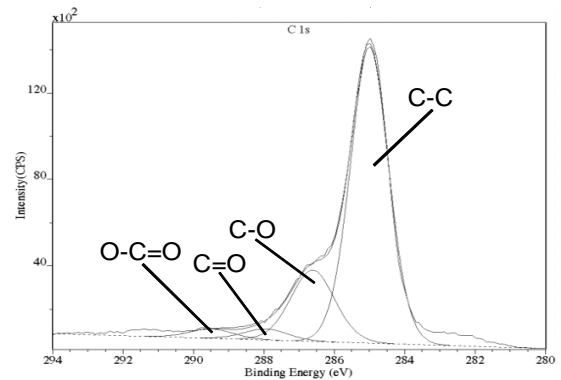


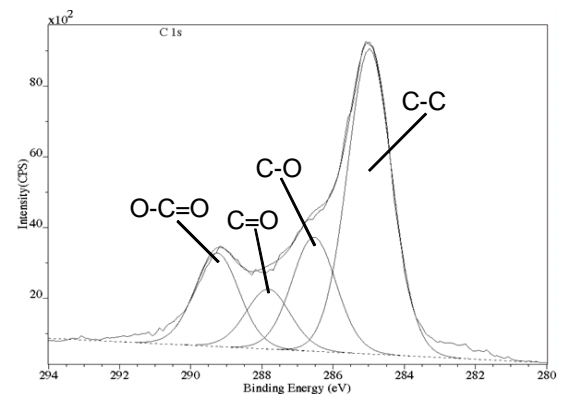
図10 オゾン酸化処理前後のMFR

3.7 CF 表面の表面官能基分析結果及び引張強度試験結果

オゾン酸化処理前後の CF について、XPS による表面官能基分析を行った。図11に示したとおり、オゾン酸化処理を行うと C-C 結合の割合が減り、代わりに親水性を示す C-O 結合、C=O 結合、O-C=O 結合が新たに生成されることが分かった。



(a)オゾン酸化処理前



(b)オゾン酸化処理後

図11 オゾン酸化処理前後の表面官能基分析結果

次に CF 束（繊維数 3000 本）の引張試験を行った結果を図 1 2 に示した。この結果より、オゾン酸化処理を行うと CF 束の最大引張荷重が 16%低下することが分かった。これは、オゾン酸化処理の影響で CF 束表面の C-C 結合が切断されたため³⁾強度が低下したものと推察した。図 3 でオゾン酸化処理した PC を使用した際、オゾン酸化処理した CF 織物を用いると未処理 CF 織物を用いた場合よりも曲げ強さが低下したのは、CF 束の最大引張荷重が低下したことが原因ではないかと考察した。

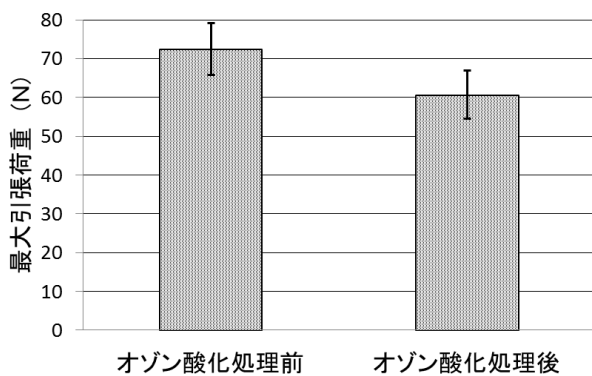


図 1 2 オゾン酸化処理前後の CF 束の最大引張荷重

4 まとめ

- (1) 未処理 CF-未処理 PC を用いた試験片で曲げ試験を行った結果、Vf が 45%付近で曲げ強さ、曲げ弾性率ともに最大値を示した。また、空洞率はすべての Vf において 5%を超えていた。これは PC が高粘度であるため、CF 束内への含浸が不十分となり、空洞率が高くなったと考察した。
- (2) PC シートにオゾン酸化処理を行うと未処理と比較し 18%曲げ強さが向上した。しかし、CF 織物にもオゾン酸化処理を行うと、未処理 CF-オゾン酸化処理 PC よりも弱くなった。また、オゾン酸化処理した PC シートを用いると、空洞率が 5.8%から 3.7%に低下した。
- (3) 曲げ試験後の破壊面写真から、試験片下部に生じる引張応力により、最外層の CF が引張破壊していることが確認された。
- (4) 成形圧力が高くなるにつれて空洞率が低下し、Vf の値が増加した。成形圧力を 10MPa にすると曲

げ強さは 33%向上した。オゾン酸化処理した PC を用いると更に 14%向上した。

- (5) PC シートをオゾン酸化処理すると親水性が大幅に向上した。これは、PC シート表面に親水性を示すヒドロキシ基(-OH)が生成されたためと考えられた。
- (6) PC シートをオゾン酸化処理すると引張強さが 6%低下し、MFR の値が 19%向上した。
- (7) CF をオゾン酸化処理すると、CF 表面に C-O 結合、C=O 結合、O-C=O 結合が新たに生成され、最大引張荷重は 16%低下した。

今後は、CFRTP の 1 次構造部材への適用を目的として、PC の CF 織物に対する含浸方法等を検討することにより空洞率下げる（2%以下）ことで、更なる強度の向上を目指す予定である。

参考文献

- 1) (社)プラスチック成形加工学会編：図解プラスチック成形材料，工業調査会，(2006) 92
- 2) 常石健吾，武田真一，新井和吉：炭素繊維強化ポリカーボネートの耐衝撃性評価，材料の衝撃問題シンポジウム講演論文集，(2011)86
- 3) 浅井肇，杉浦直樹：炭素繊維の表面処理効果，炭素，51, 11(1995)463