

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 原田雅典*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, Harada Masanori*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、PCシートと炭素繊維織物に対してオゾン酸化処理を行い、試験片を成形し強度試験を行った結果、未処理と比較して曲げ強さが31%、引張強さが14%向上した。これは酸化処理により炭素繊維とPC界面での接着性が向上したことが原因と考えられた。一方、曲げ弾性率と引張弾性率の向上効果はそれぞれ8%、9%であった。

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

近年、温室効果ガス排出の低減を目的として軽量化による燃費向上の取り組みが進められており、比強度・比剛性に優れる炭素繊維強化複合材料(CFRP)の適用事例が増えている。特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。

本研究では、強化繊維として平織の炭素繊維(CF)織物、マトリックスの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)を用いた。

しかし、CFと熱可塑性樹脂は界面での接着性が低いため、CFの強度を活かしきれないという課題がある。本研究では、この課題に対処するため、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 CF織物のアセトン洗浄処理

一般のCF表面に塗布されるエポキシ系のサイジング剤²⁾は、PCとの接着性を阻害する可能性があることから、サイジング剤の除去を目的として、CF織物をアセトンに浸漬させ1時間超音波洗浄を行った後、乾燥させたものを用いた。

2.2 オゾン酸化処理

無声放電式オゾン発生機を用い、酸素を原料として安定供給が可能な条件である流量20L/h、濃度60mg/Lのオゾン-酸素混合ガスを用いてCF織

*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

*⁴ 事業化支援室(現 技術支援室)

物とPCシートのオゾン酸化処理をそれぞれ行った。容積約5Lのガラスデシケータ中にアセトン洗浄後のCF織物あるいはPCシートを入れ、オゾン-酸素混合ガスを一定時間通気させた後、供給を止め、残存オゾンを分解させた後、デシケータから処理材を取り出した。

2.3 X線光電子分光分析 (XPS)

オゾン酸化処理によるCF表面の化学結合の状態変化を調べるため、X線光電子分光分析装置 (AXIS ULTRA、(株)島津製作所製) を用いた。C1sスペクトルの波形分離を行い、化学結合の種類と量を求めた³⁾。

2.4 接触角測定

オゾン酸化処理によるPCシートの親水性の変化を調べるため、接触角計 (CA-VP、協和界面科学(株)製) を用いて蒸留水に対する接触角を求めた。

2.5 オゾン酸化処理が曲げ強度に及ぼす影響

未処理、アセトン洗浄処理及びオゾン酸化処理したCF織物と、未処理及びオゾン酸化処理したPCシートを用いた各CFRTP材の曲げ試験片を作製し、万能材料試験機AUTOGRAPH (AG-I 100kN、(株)島津製作所製) を使用し、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。試験片本数は5本とした。併せてJIS-K7075に規定されている燃焼法により繊維体積含有率(Vf)、空洞率(Vv) を求めた。

2.6 オゾン酸化処理が引張強度に及ぼす影響

オゾン酸化処理が引張強度に及ぼす影響を評価するため、万能材料試験機AUTOGRAPH (AG-250KNI、(株)島津製作所製) 及びビデオ式非接触伸び計 (DVE-201、(株)島津製作所製) を使用し、JIS-K7164に準じて引張試験を行った。試験片寸法は、厚さ1.8mm、幅25mm、長さ250mm、標点間距離は50mmとした。試験片本数は5本、試験速度は1mm/minとした。また、試験後の破断面を走査型電子顕微鏡(SEM)、(SU3500、(株)日立ハイ

テクノロジーズ製)で観察した。

3 結果及び考察

3.1 CF 織物へのオゾン酸化処理の影響

オゾン酸化処理が CF 束の強度に与える影響を調べるため、CF 束引張試験片を作製した。CF 束はCF 織物から1束 (3000 本) 抜き取り、両端にポリプロピレン製の板を融着させて掴み部 (タブ) を作った。試験片を引張試験治具に設置し引張強度試験を行い、最大引張荷重を求めた結果を図1に示した。また、このとき XPS により測定した CF 束表面の酸化の度合いを示す O/C 値 (炭素に対する酸素の割合) を併せて示した。更に XPS による CF 表面の表面官能基分析を行い、C-C、C-O、C=O、O-C=O の成分構成比を求め図2に示した。図1はオゾン酸化処理が2時間までは最大引張荷重は変化せず O/C 値は上昇するが、処理時間が4時間では CF 束の強度が低下することを示している。一方で図2に示すように、PC との界面接着性を向上させる働きをする極性を持った酸素含有官能基(C-O、C=O、O-C=O)の成分構成比は、酸化処理時間が2時間までは上昇するが、それ以上では変化は見られなかった。これらの結果より、以降の実験では CF 織物に対するオゾン酸化処理時間を2時間とした。

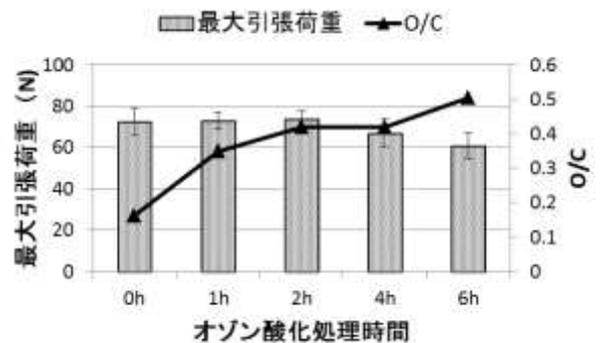


図1 オゾン酸化処理時間と最大引張荷重、O/C 値との関係

3.2 PC シートへのオゾン酸化処理の影響

オゾン酸化処理時間と接触角との関係を図3に示した。オゾン酸化処理を2時間以上行くと、接触角が大幅に低下した。これはオゾン酸化処理によ

り親水性を示す官能基であるヒドロキシ基(-OH)が新たに生成され⁴⁾、PCシートの親水性が大幅に向上したためと思われる。

また、2時間以上オゾン酸化処理を行っても接触角に変化はなく親水性に大きな違いが表れないことから、以降の実験ではPCシートに対するオゾン酸化処理時間を2時間とした。

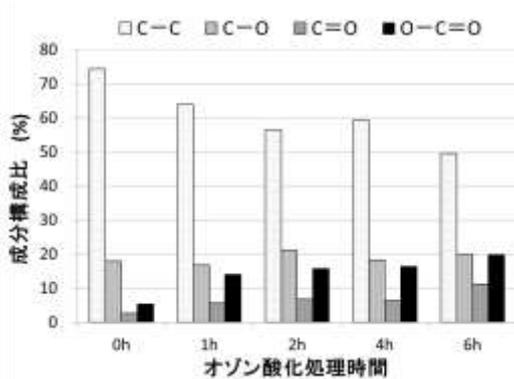


図2 オゾン酸化処理時間と成分構成比との関係

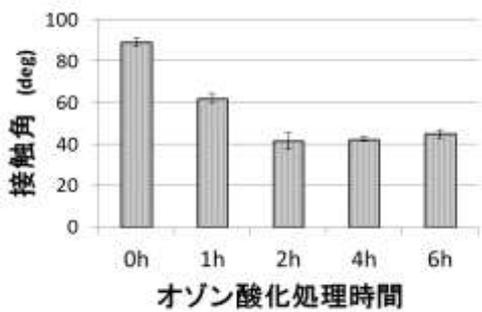


図3 オゾン酸化処理時間とPCシートの接触角との関係

3.3 オゾン酸化処理が曲げ強度に与える影響

未処理、アセトン洗浄処理及びオゾン酸化処理したCF織物と、未処理及びオゾン酸化処理したPC

表1 CFとPCシートの表面処理の状態

試料名	表面処理の状態	
	CF	PCシート
A	未処理	未処理
B	未処理	オゾン酸化
C	アセトン洗浄	オゾン酸化
D	アセトン洗浄後 オゾン酸化	オゾン酸化

シートから各CFRTP板(110mm×120mm×1.7mm)を成形した。試料名及びCF織物とPCシートの表面処理の状態を表1に示す。PCシート9枚とCF織物8枚を交互に積層し型に入れ、熱プレス機で300℃、無圧で10分間保持して樹脂を溶融させた後、成形圧力を10MPaで10分間加圧して各CFRTP板を成形し、試験片寸法(100mm×15mm×1.7mm)に切り出した。

曲げ強さの結果を図4に示した。CF織物とPCシートの両方にオゾン酸化処理を行った試料Dは未処理(試料A)と比較して曲げ強さが31%向上した。

これはCFのオゾン酸化処理によるPC界面との接着性の向上とVvの低下(3.1%→2.3%)による影響であると考察した。

曲げ弾性率の結果を図5に示した。試料A、B、Cでほとんど違いが見られず、試料Dの試料Aに対する向上率は8%程度であり、CF及びPCシートに対するオゾン酸化処理の効果は曲げ強さ程には得られなかった。

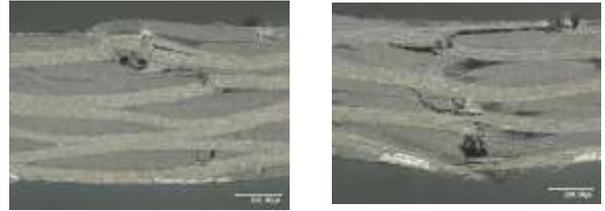
図6に各試料の代表的な応力-ひずみ線図を示した。試料Dは弾性変形的な挙動を示した後、脆性的に破損に至ったのに対し、試料Aでは脆性的な破損ではなく降伏現象の様な応力-ひずみ線図を示した。

次に曲げ試験後の破損面を光学顕微鏡で観察した結果を図7に示した。JIS-7074に規定されている曲げ試験方法では、試験片の上側には圧縮応力、下側には引張応力が生じるが、図7(a)に示す試料Aでは、試料上面で圧縮応力により層間剥離が発生し破損している。それに対して、図7(b)の試料Dでは、上部の圧縮応力による層間剥離は観察されず、下部に発生した引張応力によりCFが破断し、破損した。

これら結果から、試料Aは試料Dと比較してCF-PCの界面接着性が劣るため、圧縮応力により積層層間で層間剥離が各所に発生し、それが進展して破損に至ったと考えられる。これらの界面接着性の差が原因で、図6に示したように試料Aは降伏現象の様な応力-ひずみ線図を示し、その一方で、CF織物とPCシートにオゾン処理を施した試料Dでは、界面接着性の向上により層間剥離が抑制され、CF

が破断するまで荷重に耐えることができたことで弾性変形的な挙動を示したと推測される。

一方で曲げ弾性率のオゾン酸化処理による向上効果が 8%程度であったのは、曲げ弾性率が応力-ひずみ線図の初期勾配より算出するため、界面接着性の向上効果が表れにくかったためではないかと考察した。



(a) 試料 A の破損面 (b) 試料 D の破損面

図 7 曲げ試験後の積層面の光学顕微鏡写真

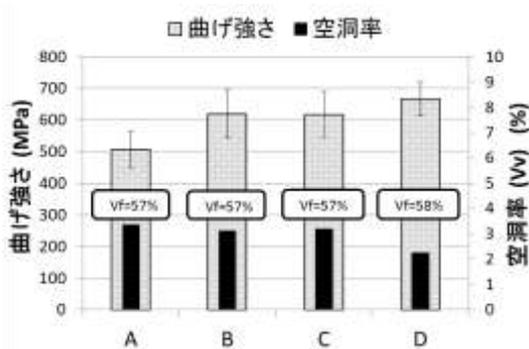


図 4 表面処理の違いによる曲げ強さ、Vv との関係

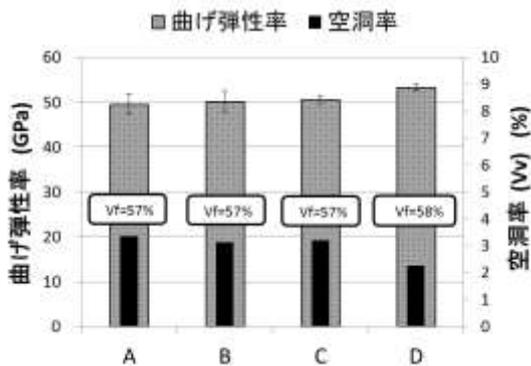


図 5 表面処理の違いによる曲げ弾性率、Vv との関係

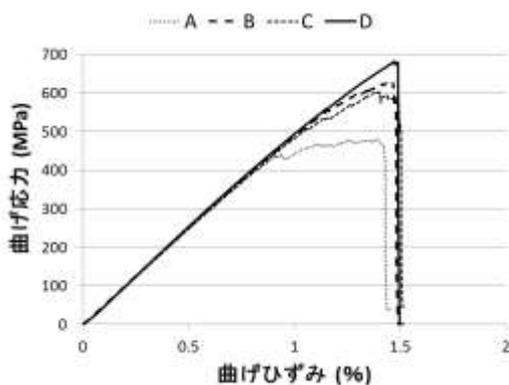


図 6 各試料の応力-ひずみ線図

3.4 オゾン酸化処理が引張強度に与える影響

引張強さの結果を図 8 に引張弾性率の結果を F 図 9 に示した。図 8 より CF 織物と PC シートの両方にオゾン酸化処理を行う(試料 D)と未処理(試料 A)と比較して引張強さが 14%向上し、図 9 から弾性率は 9%向上したことが示された。また、試料 A と試料 D の代表的な応力-ひずみ線図を図 10 に示した。弾性変形的な挙動を示した後、脆性的に破断したことが示された。

次に引張試験後の破断面について 2500 倍に拡大した SEM 写真を図 11 に示した。この写真より、試料 A の SEM 写真(図 11(a))では CF 表面にほとんど PC が付着していないのに対し、試料 D の SEM 写真(図 11(b))では CF 表面を PC が覆っていることが観察され、オゾン酸化処理による CF-PC 界面の接着性向上効果が確認できた。

これらの結果から、オゾン酸化処理を CF 織物と PC シートに行うと、CF-PC 界面の接着性が向上したこと、Vf の向上(52%→54%)及び Vv の低下(3.1%→2.0%)により引張強さが 14%向上したと考えられた。

次にオゾン酸化処理が引張弾性率に与える影響を検討したところ、オゾン酸化処理による向上効果は 9%程度であり、曲げ弾性率の向上効果(8%)とほぼ同じ値であった。これは引張弾性率も曲げ弾性率と同様、応力-ひずみ線図の直線部の初期勾配より算出するため、界面接着性の向上効果が表れにくかったためではないかと思われる。

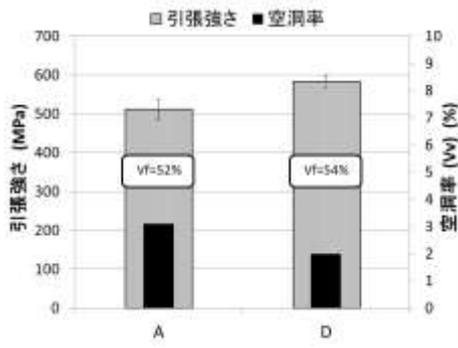


図8 表面処理の違いによる引張強さ、Vvとの関係

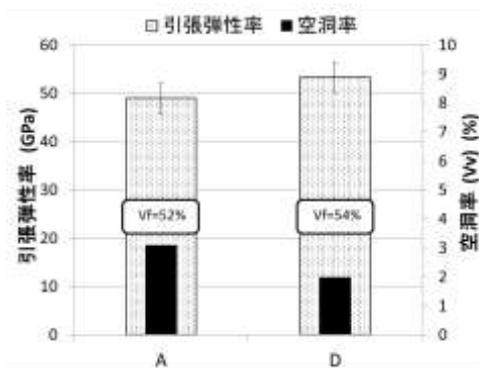


図9 表面処理の違いによる引張弾性率、Vvとの関係

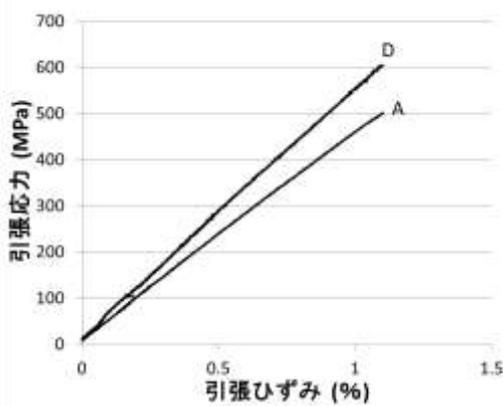
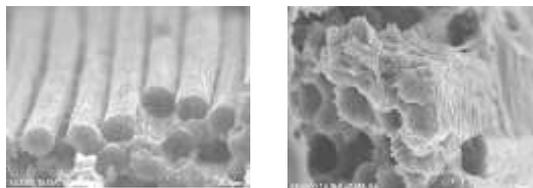


図10 試料A、Dの応力-ひずみ線図



(a)試料A (b)試料D

図11 引張破断面のSEM写真

4 まとめ

連続炭素繊維強化ポリカーボネートの強度向上を目的として成形条件の検討、及びオゾン酸化処理による表面改質効果に関する検討を行った。これらの効果を曲げ試験、引張試験を行い評価した結果、以下の結論が得られた。

- (1) CF束へのオゾン酸化処理時間が2時間を超えると強度が低下するが、CF表面上の酸素含有官能基の成分構成比は一定となる。
- (2) PCシートにオゾン酸化処理を行ったが、2時間以上で接着角の値が一定となった。
- (3) CF織物とPCシート表面にオゾン酸化処理し、CFRTPを作製して強度試験を行ったところ、未処理と比較して曲げ強さが31%、曲げ弾性率が8%、引張強さが14%、引張弾性率が9%向上した。

今後は、CFRTPの構造部材への適用を目的として、樹脂の含浸方法の検討やCFの酸化方法を検討する他、ポリアミド等他の熱可塑性樹脂を用いたCFRTPへの応用展開を図る予定である。

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) 圖子博昭,田村学,大澤勇,鶴沢潔,高橋淳,安田浩: 炭素繊維一方向強化ポリプロピレンの力学特性評価，日本複合材料学会誌,**32,4** (2006),155.
- 3) 吉川高雄：光酸素化法による強化繊維の表面改質と複合材料の特性，鉄道総合技術論文誌，(1995),22.
- 4) 小熊広之，熊谷知哉，坂本大輔，井上裕之，関根正裕：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，埼玉県産業技術総合センター研究報告，13，(2015)