

## 熱可塑性FRPの高性能化と高度利用に関する研究

— オゾン酸化処理による炭素繊維強化熱可塑性樹脂複合材料の強度向上 —

小熊広之\*<sup>1</sup> 熊谷知哉\*<sup>2</sup> 佐野 勝\*<sup>2</sup> 関根正裕\*<sup>3</sup>

### Study on the use of high-performance and advanced thermoplastic FRP

Improvement in strength of the carbon fiber-reinforced thermoplastic composites materials  
by ozone oxidation treatment

OGUMA Hiroyuki\*<sup>1</sup>, KUMAGAI Tomoya\*<sup>2</sup>, SANO Masaru\*<sup>2</sup>, SEKINE Masahiro\*<sup>3</sup>

抄録

ポリプロピレン(PP)をマトリックス樹脂とする炭素繊維強化熱可塑性樹脂複合材料(CFRTP)の強度を向上させるため、プリプレグ作製に用いるPPシートと炭素繊維(CF)織物の双方に対してオゾン酸化処理を行った。曲げ強さと空洞率を測定したところ、オゾン酸化処理を行うと強度が大幅に向上し、空洞率が低く抑えられた。これは酸化処理によるCFとPP界面での接着性の向上、PPの流動性の向上が影響していると考えられた。また、繊維体積含有率(Vf)と曲げ強さ、曲げ弾性率との関係を調べたところ、それぞれ最大値を示すVfの値に違いがあることが分かった。さらに、マトリックス樹脂の物性の違いが曲げ強さに及ぼす影響を明らかにした。

キーワード：炭素繊維強化複合材料、熱可塑性樹脂、曲げ強度、オゾン酸化処理、界面

## 1 はじめに

ポリプロピレン(PP)等の熱可塑性樹脂を用いた炭素繊維強化熱可塑性樹脂複合材料(CFRTP)は、リサイクル性、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。しかしPPは強化繊維との接着性が低く、更に炭素繊維(CF)は元来、濡れ性の低い材料<sup>1)</sup>であるためPPとCFの界面での結合力が弱く、従来の熱硬化性樹脂を使用した場合と比較して各種力学特性が十分に発現しない<sup>2)</sup>という問題が指摘されている。本研究では、CFRTP製造で用いるPPシートとCF

織物の両方にオゾン酸化処理を行い、これらを成形したCFRTPの強度向上効果を検証した。

## 2 実験方法

### 2.1 炭素繊維表面の改質

#### 2.1.1 アセトン洗浄

CF表面に塗布されているエポキシ系のサイジング剤<sup>3)</sup>を除去するため、CF織物(平織、3K)をアセトンに浸漬させて10分間、超音波洗浄を行った。

#### 2.1.2 オゾン酸化処理

容積5Lのデシケータ中にアセトン洗浄後のCF織物を設置し、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機により発生させ、安定供給が可能な条件である、流量20L/h、

\*<sup>1</sup> 技術支援室 機械技術担当

\*<sup>2</sup> 技術支援室 化学技術担当

\*<sup>3</sup> 技術支援室 戦略プロジェクト推進担当

濃度 60mg/L でオゾン酸化処理を行った。6時間通気後、供給を止め、密封した状態のまま 18 時間放置して残存ガスを分解させた後、デシケータから CF 織物を取り出した。

## 2.2 PPシートのおゾン酸化処理

2.1.2 と同様の方法で PP シートのおゾン酸化処理を行った。

## 2.3 CFRTP の作製

CF 織物にシート状に成形した PP を重ね、熱プレス機で 220℃、1MPa で加温加圧することにより CF 織物に PP を含浸させて作製したプリプレグを 6 層積層し、220℃、無圧で 10 分間保持して樹脂を熔融させた後、2MPa で 6 分間加圧して CFRTP 板を作製し、ダイヤモンドカッターで曲げ試験片寸法に切断した。

## 2.4 曲げ試験と空洞率の測定

曲げ試験は JIS-K7074 に準じて行い、曲げ強さを測定した。試料中の空洞率は JIS-K7075 に規定されている燃焼法により測定した。

## 2.5 繊維体積含有率と曲げ強度の測定

オゾン酸化処理した CF 織物と PP を用いて CFRTP を作製し、曲げ強さ、曲げ弾性率を測定した。このとき、樹脂量を調節することにより Vf の異なる CFRTP を作製して強度試験を行った。

## 2.6 樹脂の物性が CFRTP の強度に与える影響の測定

3 種類の物性が異なる PP をマトリックス樹脂として CFRTP を作製し、曲げ強さに与える影響を調べた。

## 3 結果及び考察

### 3.1 曲げ試験結果と空洞率

未処理、アセトン洗浄処理及びオゾン酸化処理を行った CF 織物と未処理及びオゾン酸化処理 PP シートから作製したプリプレグを使用し、成形した CFRTP 試験片を用いて図 1 の曲げ試験を行った。試験片の Vf は未処理の PP を使用した際、高い強度が得られ空洞率も低く抑えられる 38%とした<sup>4)</sup>。曲げ強さと空洞率との関係を図 2 に示した。未処理の PP シートを使用した図 2(a)では、未処理 CF、アセト

ン洗浄 CF、オゾン酸化処理 CF の順で強度が増した。オゾン酸化処理した PP シートを使用した図 2(b)に於いても各処理に同様の効果が認められたが、いずれも未処理 PP を用いた場合より高い強度を示した。また、図 2(a)、(b)に示した各試料の空洞率は、未処理 CF、アセトン洗浄処理 CF、オゾン酸化処理 CF の順に低下した。

CF をアセトン洗浄すると強度が向上したことから、CF に予め塗布されていたエポキシ系のサイジング剤は PP との接着性を阻害しており、アセトン洗浄により除去されたことから、CF と PP 界面での接着性が向上したと推察された。オゾン酸化処理は接着性を更に向上させる表面改質を与えることが示

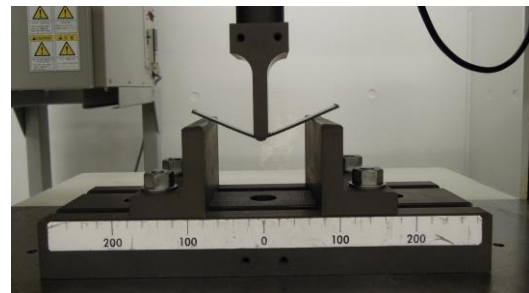
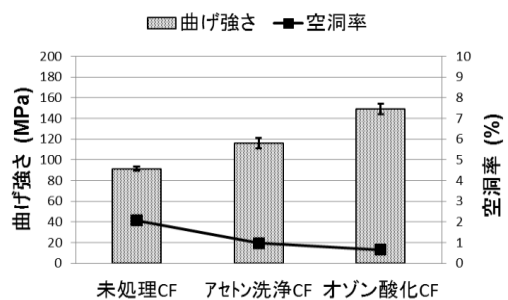
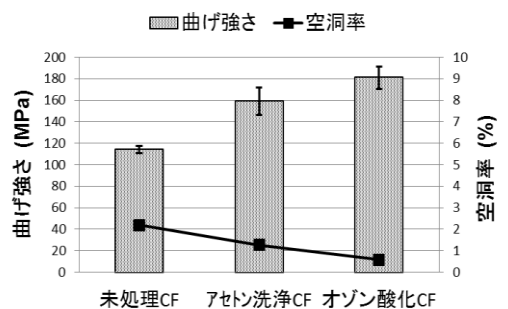


図 1 曲げ試験 (JIS-K7074)



(a) 未処理 PP



(b) オゾン酸化処理 PP

図 2 CF の表面処理の違いによる曲げ強さと空洞率との関係

された。PP シートへのオゾン酸化処理は、CF のいずれの処理に於いても効果が認められた。CF の処理によって空洞率が増加したのは、表面改質により CF と PP 界面での接着性が向上したことに加え、アセトン洗浄による超音波処理やオゾン酸化処理の工程で繊維束が分織し、PP が含侵しやすくなったためではないかと考察した。

### 3.2 繊維体積含有率と曲げ強度との関係

図 2 (b)に示したとおり PP シートと CF 織物の両方にオゾン酸化処理を行うと曲げ強さが向上し、空洞率も低く抑えられることが確認できたため、更なる強度の向上を目的として Vf の値を増加させて、曲げ強度を測定した。Vf と曲げ強さ、曲げ弾性率との関係をそれぞれ図 3、4 に示した。曲げ強さは Vf が 41% のときが最大となり、その後は Vf の増加とともに低下した。曲げ破壊が発生した積層面を光学顕微鏡で観察すると、図 5 に示した代表的な破壊様相写真のように、どの Vf についても試験片上部にかかる圧縮応力<sup>5)</sup>により CF 繊維束内で剥

離が起り破壊に至っていることが分かった。Vf が 41% を超えると樹脂の含浸不良が起り、繊維束内に未含浸部分が増加することによって接着していない領域が増加したため、より低荷重の圧縮により破壊したものと考察した。しかし、このときの繊維束内の含浸状態の変化は、空洞率の測定値には表れない程度のものであったと推測した。

一方、曲げ弾性率は Vf が 47% になるまで Vf の増加に伴い上昇した。曲げ弾性率は JIS-K7074 に規定されているとおり、曲げ荷重-たわみ曲線の直線部の初期勾配により算出した。Vf が増加すると樹脂量が減少するため、試験片中の高弾性な CF の体積比率が増加する。このため、Vf47% までは弾性率が高くなったと考えられた。その後、Vf47% を超えると低下したのは、マトリックス樹脂が CF 束に十分に含浸せず、未含浸領域が増大したことにより、曲げ荷重-たわみ曲線の直線部の初期勾配が減少したためと考えられた。

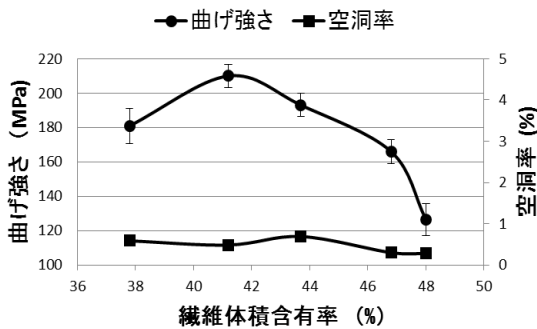


図 3 繊維体積含有率の違いによる曲げ強さと空洞率との関係

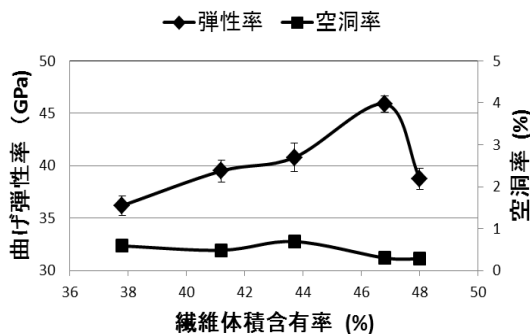


図 4 繊維体積含有率の違いによる曲げ弾性率と空洞率との関係



### 3.3 樹脂の物性と CFRTP の強度との関係

物性 (引張強さ、メルトフローレート) が異なる 3 種類 (MH4, BC06C, EA6A, 日本ポリプロ(株)の PP をマトリックス樹脂として用いて CFRTP を作製し、曲げ強さを測定した。

図 6 にオゾン酸化処理前後の PP シートの引張強さの測定結果、図 7 にメルトフローレート (MFR) の測定結果を示した。MH4 は酸化処理により MFR が 2.4 倍向上した一方で引張強さが 6% 低下した。これは、オゾン酸化処理により PP の分子鎖の一部が切断<sup>6)</sup>され、分子量が低下したためと推測された。BC06C は

MH4 と比較して MFR の値が高く流動性に優れているが、酸化処理により 3.5 倍向上した。しかし、引張強さは 1/3 程度に低下した。EA6A は酸化前の引張強さは MH4 よりも大きかったが、酸化処理を行うと MH4 よりも小さくなり、MFR は酸化前の MH4 と同程度であった。

これらの PP をマトリックス樹脂として使い、アセトン洗浄した CF 織物に含浸して試験片を作製したときの曲げ試験結果と空洞率との関係を図 8 に示した。酸化処理した BC06 は

最も流動性に優れた樹脂であるが、曲げ強さは処理前よりも低下した。これは酸化処理により CF と PP での界面接着性が向上し、流動性が向上しても、PP の引張強さが大幅に低下したため曲げ強さが低下したと推測された。MH4 と EA6A を用いた場合についてもオゾン酸化処理により流動性の向上、引張強さの低下がみられたが、曲げ強さは向上した。特に MH4 を酸化処理したとき、曲げ強さが最も強くなった。以上の結果から、曲げ強さを向上させるためにマトリックス樹脂に求められる条件は、CF 界面と接着性があり高い流動性を示しながらも、引張強さの値が高いことであることがわかった。

#### 4 まとめ

##### 4.1 曲げ試験結果と空洞率

CF と PP の両方にオゾン酸化処理した場合が最も曲げ強さが大きくなり、空洞率も最も低くなった。これは、オゾン酸化処理による CF と PP 界面の接着性の向上、繊維束の開繊、PP の流動性の向上により含浸性が向上したためと考察した。

##### 4.2 繊維体積含有率と曲げ強度

CF 織物と PP にオゾン処理を行うことにより、空洞率を上げずに、Vf を増やすことができた。曲げ強さは Vf が 41% のとき、曲げ弾性率は Vf が 47% のとき最大値を示し、Vf38% のときと比較して、曲げ強さを 16%、曲げ弾性率を 27% 向上させることができた。

##### 4.3 樹脂の物性と CFRTP の強度

CF 界面との接着性に優れ、流動性が良好であっても、PP の強度が低いと CFRTP の曲げ強さは向上しないことがわかった。CFRTP の強度向上のためマトリックス樹脂に求められる条件は、CF 界面と接着性があり高い流動性を示しながらも、引張強さの値が高いことであった。

今後は、PP シートと CF 織物の表面改質方法の研究に加え、異なる物性を持つ PP にオゾン酸化処理を行うことや、成形方法の検討等を行い、

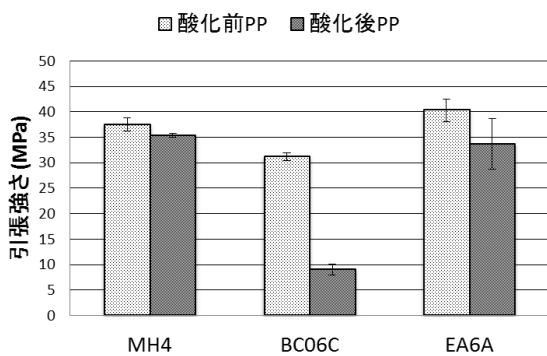


図 6 オゾン酸化処理前後の PP の引張強さ

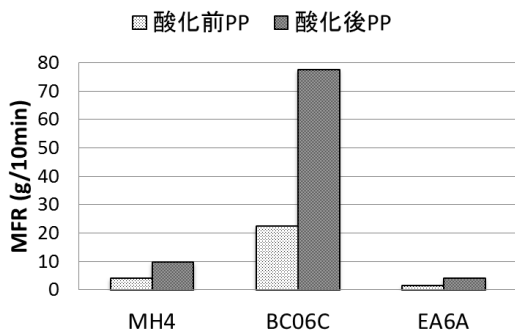


図 7 オゾン酸化処理前後の MFR

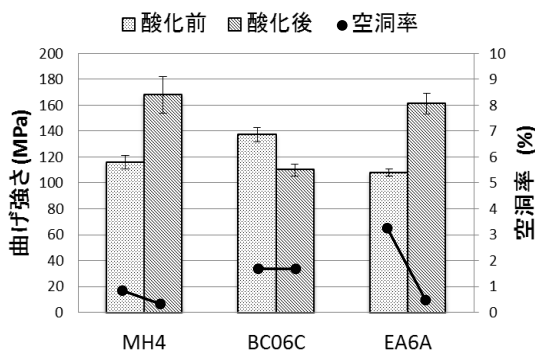


図 8 各樹脂と曲げ強さ、空洞率との関係

1次構造部材へのCFRTPの適用のため、更なる強度の向上を目指す予定である。

## 参考文献

- 1) 浅井肇, 杉浦直樹: 炭素繊維の表面処理効果, 繊維学会誌, **51**, 11 (1995) 461
- 2) 土谷敦岐, 本間雅登, 岡部朋永, 橋本雅弘, 佐々木英晃, 平野啓之, 山口晃司: ポリプロピレンに対する炭素繊維の接着特性評価に関する研究, 成形加工シンポジア '11, (2011) 107
- 3) 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
- 4) 小熊広之, 熊谷知哉, 佐野勝, 関根正裕: 熱可塑性FRPの高性能化と高度利用に関する研究, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **11**, (2013) 31-35
- 5) 林洋次, 堤茂雄, 三上勝, 中川恵二, 大塚康正, 岩崎利信, 内海明, 坂田充弘, 笹平篤生, 平木和秋, 堀池徹, 宮本滋, 村田和雄編: 機械設計 1, 実教出版株式会社, (2013) 122
- 6) 松井哲治, 山岡昭美, 山内淳, 杉浦直樹: オゾン酸化によるポリプロピレンの内部構造と物性への影響, 日本化学学会誌, **7**, (1992) 736