

# 熱可塑性FRPの高性能化と高度利用に関する研究

## ーリサイクル性、補修性を有する軽量高強度複合材料に関する研究

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

ーStudy of high-strength lightweight composite materials with recycle and maintenance efficiencyー

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)等の熱可塑性樹脂を用いた炭素繊維強化樹脂(CFRP)は、リサイクルや補修が可能等の優れた特徴があるが、従来用いられているエポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂を使用した場合と比較して、流動性が悪いために繊維束に浸透しにくく、樹脂と繊維との親和性が劣り、強度がでない等の問題がある。そこで、PPと炭素繊維(CF)にオゾン酸化処理による表面改質を行った結果、強度が大幅に向上した。これは、オゾン酸化処理の効果によりPPとCF表面上に酸素含有官能基が生成され、PPとCF界面での親和性が向上したためであると考えられる。

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樹脂(CFRP)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PPは表面が極めて低活性であり<sup>1)</sup>、炭素繊維(CF)は化学的に非常に安定<sup>2)</sup>なため、PPとCFの界面での親和性が低く、従来熱硬化性樹脂を使用した場合と比較して強度がでない等の問題がある。そこで、PPとCFにオゾン酸化処理等の表面改質を行い、曲げ強度、層間せん断強さを測定することにより、表面改質によるCFRPの強度向上に関する効果を検証した。

## 2 実験方法

### 2.1 CFRPの作製

CF織物(平織、3K)にシート状に成形したPPを含浸させたプリプレグを6層積層し、熱プレス機で220℃、無圧で10分間保持して樹脂を溶融させた後、2MPaで6分間加圧してCFRPを作製した。

### 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、曲げ弾性率を測定した。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。

### 2.3 積層面の空洞(ボイド)の観察

CFRPの積層面をエミリーペーパーで研磨した後、研磨剤にアルミナを用いてバフ研磨を行った。研磨面を光学顕微鏡により観察した。

### 2.4 炭素繊維表面の改質

#### 2.4.1 アセトン洗浄

\*<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

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

#### 2.4.2 電解酸化処理

CF 織物を 0.1mol/L の水酸化ナトリウム水溶液中に浸し、CF 織物(250mm×230mm)を陽極、真鍮板(315mm×315mm)を陰極とし、0.5A の直流電流を 2 時間通電して CF 織物の電解酸化処理を行った<sup>3)</sup>。電解酸化終了後に蒸留水で洗浄した後、150℃に設定されたオーブン内で 10 分間乾燥させた。

#### 2.4.3 オゾン酸化処理

容積 5L のデシケータ中に 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器により発生させ、本試験系で安定的に得られる高濃度の条件として、流量 20 L/h、濃度 60mg/L で供給した。6 時間通気後、供給を止め、デシケータ内の残存ガスで CF 織物のオゾン酸化処理を 18 時間継続した。

### 2.5 PPシートのオゾン酸化処理

2.4.3 と同様の方法で PP シートのオゾン酸化処理を行い、蒸留水に対する接触角を測定した。

### 2.6 曲げ強さと層間せん断強さの測定

表面改質を施した CF 織物と PP を用いて CFRP を作製し、曲げ強さ、層間せん断強さ(JIS-K7092)を測定することにより、表面改質の効果を検証した。

## 3 結果及び考察

### 3.1 曲げ試験結果と空洞率

図 1 のとおりの曲げ試験を行い、曲げ試験結果と空洞率との関係を図 2 に示した。繊維体積含有率(Vf)が 40%を超えると曲げ強さ、曲げ弾性率が低下し、空洞率は上昇することがわかった。これは、熱可塑性樹脂の流動性の悪さ、CF と PP との界面接着性の悪さの影響により、樹脂量が減った結果、強度の低下と空洞率の上昇をもたらしたと考えられる。

### 3.2 積層面観察

図 3 に空洞率が 2.1%と 5.6%の積層面の顕微

鏡写真を示した。ポイドは積層間の樹脂の部分と繊維束内に観察された。ポイドの発生原因としては、成形中のエアの巻き込み、樹脂が硬化する際の樹脂の収縮、流動性が悪く繊維束への樹脂の含浸が不十分であった等が考えられる。ポイドは破壊の起点となる可能性が高いことから、空洞率を低減させる必要がある。

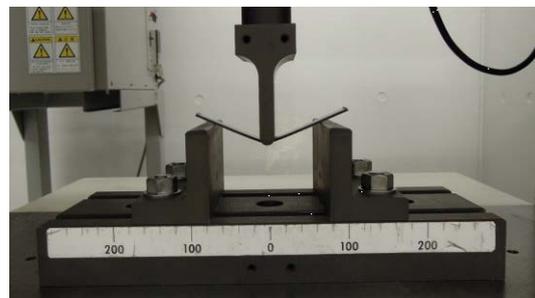


図 1 曲げ試験 (JIS-K7074)

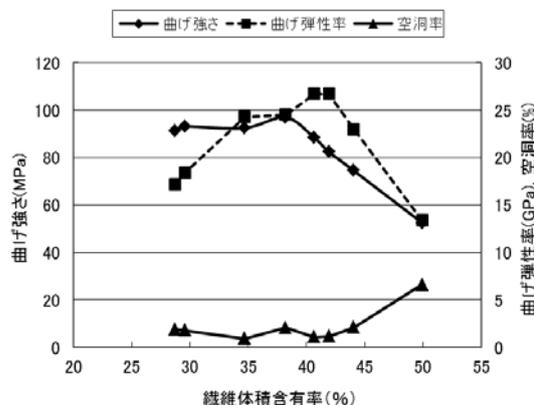


図 2 曲げ試験結果と空洞率との関係

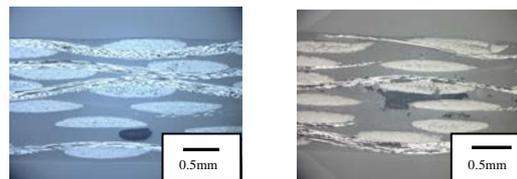


図 3 積層面の顕微鏡写真

### 3.3 CF 表面の表面官能基分析

未処理、アセトン洗浄後、電解酸化処理後、オゾン酸化処理後の CF について、X 線光電子分光分析装置(XPS)〔島津製作所 AXIS ULTRA〕による表面官能基分析を行った。分析対象面積は 300

×700μmであった。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。図4にオゾン酸化処理後の波形分離の結果を示す。また、それぞれの酸素含有官能基の構成割合、炭素に対する酸素の割合である(O/C値)を図5に示した。図5より未処理のCF表面上にはC-Oの割合が多いことがわかる。これはサイジング剤の影響と思われる。一方、オゾン酸化処理を行うと、C=O、O-C=Oが多く生成されることがわかった。CF表面の酸化の度合いを示すO/C値はオゾン酸化処理したときが最も高くなった。これはオゾンの優れた酸化力によるものと考えられる。

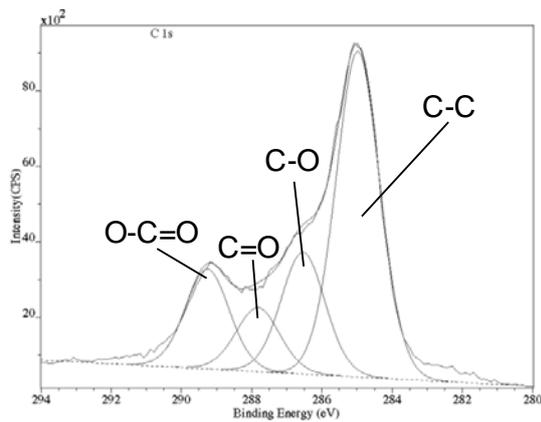


図4 オゾン酸化処理後CFの波形分離結果

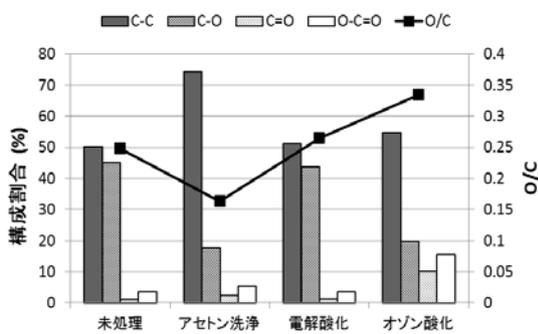


図5 表面処理と酸素含有官能基の構成割合

### 3.4 PPシートのオゾン酸化処理

図6にオゾン酸化処理前後の接触角の測定結果を示した。この結果から接触角は106.5°から62.6°となり、オゾン酸化処理により親水性が大幅に向上したことがわかる。また、図7のフーリエ変換赤外分光分析装置 (FT-IR) の結果から、オゾン酸

化処理によりカルボニル基 (>C=O)、ヒドロキシ基 (-OH)が生成されていることがわかった。これら官能基の影響によりPPシートの親水性が向上したと考えられる。

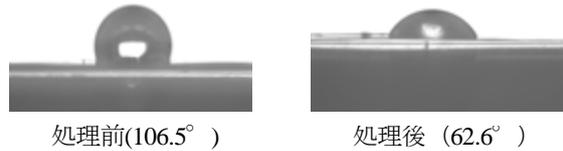


図6 オゾン酸化処理前後の接触角

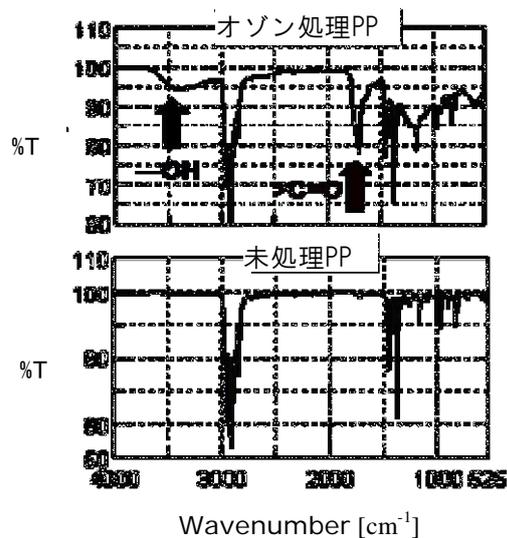


図7 FT-IRの測定結果

### 3.5 曲げ試験結果

表面改質処理したCF織物とPPを用いてCFRPを作製し、図1のとおり曲げ試験を行った。この際、図2の結果から、曲げ強さの値が高く、空洞率が低く抑えられるようにVf=38%となるよう樹脂の量を調整してCFRPを作成した。図8に曲げ強さの結果を示した。図8より、オゾン酸化PPとオゾン酸化CFの組み合わせが最も高強度となり、未処理のものと比較して99%曲げ強さが向上した。これは、オゾン酸化処理の効果によりCFとPP表面に酸素含有官能基が生成され、界面での親和性が向上したためと考えられる。

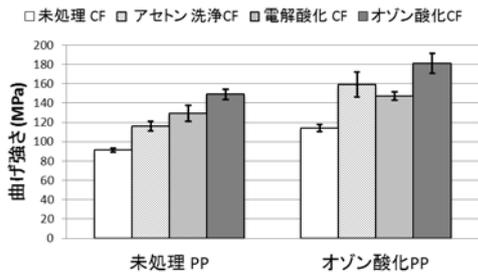


図8 曲げ強さと表面改質との関係

### 3.6 層間せん断強さ試験結果

図9に示す「目違い切欠き試験片」を作成し、図10のとおり層間せん断強さ試験を行った結果を図11に示す。3.5の結果と同様にオゾン酸化PPとオゾン酸化CFの組み合わせが最も高強度となり、未処理のものと比較して、68%層間せん断強さが向上した。CFRPのような積層プラスチックは繊維方向には強いが、積層方向は繊維が通っていないため弱く、層間せん断強さの向上が求められている。この結果より、オゾン酸化処理は層間せん断強さを向上させることにも有効であることがわかった。

(単位 mm)

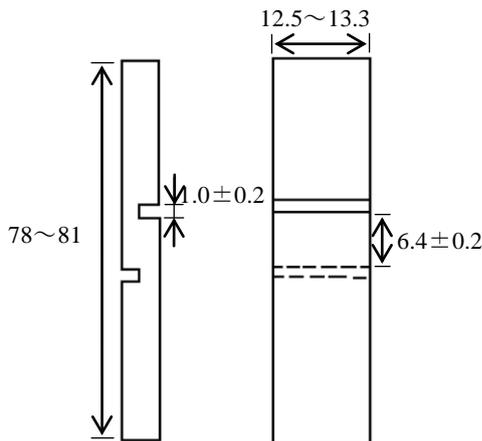


図9 目違い切欠き試験片

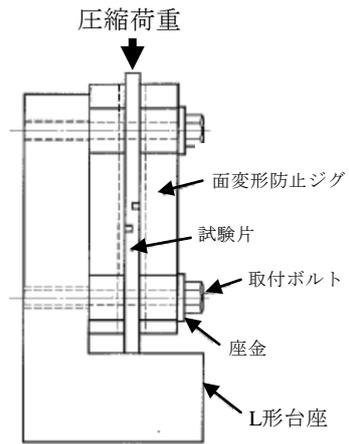


図10 層間せん断強さ試験 (JIS-K7092)

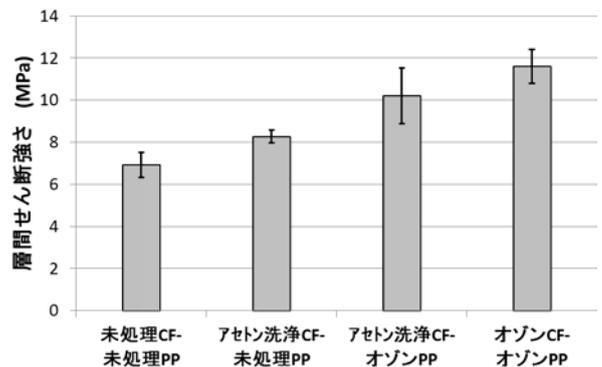


図11 層間せん断強さ試験結果

## 4 まとめ

### (1) 曲げ試験結果と空洞率

Vfが40%を超えると曲げ強さ、曲げ弾性率が低下し、空洞率は上昇したが、これはPPの流動性が悪く、CFとPPとの界面での接着性が悪いことが原因と考えられる。

### (2) 積層面観察結果

ポイドは積層間と繊維束内に観察されたが、ポイド生成の原因としては、成形中にエアが抜けなかった、樹脂が固化により収縮した、PPの流動性が悪く繊維束への樹脂の含浸が不十分であった等が考えられる。

### (3) CF表面の表面官能基分析結果

未処理のCF表面上にはC-Oの割合が多いことがわかる。これはサイジング剤の影響と思われる。オゾン酸化処理を行うと、C=O、O-C=Oが多く生成されることがわかった。O/C値はオゾン

酸化処理したときが最も高くなった。これはオゾンの優れた酸化力によるものと考えられる。

#### (4) PPシートのおゾン酸化処理結果

PPシートをおゾン酸化処理すると親水性が向上した。これは、おゾン酸化処理によりPPシート上に生成したカルボニル基、ヒドロキシ基の影響であると考えられる。

#### (5) 強度試験結果

曲げ強さ、層間せん断強さについて、おゾン酸化PPとおゾン酸化CFとの組み合わせが最も高強度となり、未処理のものと比較して、曲げ強さが99%、層間せん断強さが68%向上した。これは、おゾン酸化処理の効果によりCFとPP表面に酸素含有官能基が生成され、界面での親和性が向上したためと考えられる。

今後は、PPシートとCF織物の表面改質方法に加え、空洞率の低減方法を検討し、更なる強度の向上を目指す予定である。

#### 参考文献

- 1) 于建, 白石振作: おゾン酸化処理によるポリプロピレンの塗装性の改良, 表面技術, **41**, 3(1990)273
- 2) 田中一義, 東原秀和, 篠原久典編: 炭素学, 化学同人, (2011)148
- 3) 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)111