

炭素繊維強化ポリカーボネートの劣化抑制および劣化評価方法の検討

小野裕也*¹ 森本良一*¹ 小熊広之*¹ 坂本大輔*²

Investigation of Deterioration Suppression and Deterioration Evaluation Method of Carbon Fiber Reinforced Polycarbonate

ONO Yuya*¹, MORIMOTO Ryouichi*¹, OGUMA Hiroyuki*¹, SAKAMOTO Daisuke*²

抄録

ライフサイクルコストの低減および資源の有効活用のため、表面にチタンを成膜した炭素繊維強化ポリカーボネート (CFR-PC) の紫外線耐性について検討した。その結果、良好にチタンが成膜された試料では樹脂の酸化分解による劣化が抑制できることが赤外線吸収スペクトルの結果から確認された。また、曲げ強度の低下も抑制できることが明らかとなった。さらに、樹脂の新たな劣化検出方法として、曲げ試験を行った際に発生するアコースティックエミッション (AE) 法を試みたが、本実験では検出に有効な知見は得られなかった。

キーワード：CFRP, 熱可塑性樹脂, イオンプレーティング, アコースティックエミッション

1 はじめに

車両軽量化による燃費向上を目的として、ボンネット、ルーフなどへの炭素繊維強化複合材料 (CFRP) の適用事例が増えている¹⁾。また、錆びないという特長を活かし建築構造部材などへの適用も進んでいる。しかし、CFRPを野外環境で使用する場合、太陽光に含まれる紫外線の照射を受けてマトリックス樹脂が酸化劣化²⁾し、強度が低下する問題がある。また、安全の観点から、樹脂の劣化状況を的確に把握できる評価手法が求められている。本研究では、CFRPに対する樹脂劣化を抑制するためチタン (Ti) コーティングを検討した。また、その効果をアコースティックエミッション (AE) により評価した^{3)~5)}。

2 実験方法

2.1 試験材料

試験材料として、ポリカーボネート (PC) をマ

*¹材料技術担当

*²化学技術担当

トリックス樹脂とする炭素繊維強化ポリカーボネート (CFR-PC) を用いた。

2.2 Ti 成膜方法

試料材料を JIS-K7074 に規定される短冊型の曲げ試験片寸法 (100mm×15mm×1.5mm) に切り出し、イオンプレーティング装置 (SIP-650、㈱昭和真空製) を用いて表面に膜厚 0.1μm 程度の Ti を成膜したものを試料とした。

2.3 密着性評価

JIS-H8504 に規定される引きはがし試験により、試料表面に成膜した Ti の密着性を評価した。

2.4 促進耐候性試験

キセノンランプ式耐候性試験機 (XER-75、岩崎電気㈱製) を使用し、1 年相当分の太陽光露光量 (472h) を試料に照射した。試験は照度 180W/m²、温度 80°C、湿度 50% の試験条件下で実施した。

2.5 赤外線吸収スペクトル測定

フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) (Nicolet iN 10 MX / iZ 10、サーモフィッシャーサイエンティフィック㈱製) を使用し、耐候性試験を施した

試料と施していない試料の表面を測定した。

2.6 曲げ試験

万能材料試験機 (AG-20kND、株島津製作所) を用いて JIS-K7074 に規定される曲げ試験を行なった。本試験では、試料に耐候性試験を施した面に引張応力が生じるように、試験片をセットした⁶⁾。

2.7 AE の測定

図1のとおり曲げ試験片中央から両側30mmの位置に AE センサ (AE-900M、株エヌエフ回路設計ブロック社製) を取り付け、JIS-K7074 に準じて試験速度 5mm/min、支点間距離 80mm で3点曲げ試験を行い、CFR-PC の試験片から発生する AE を測定した⁷⁾。

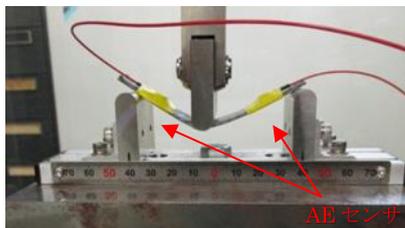


図1 AE の測定方法

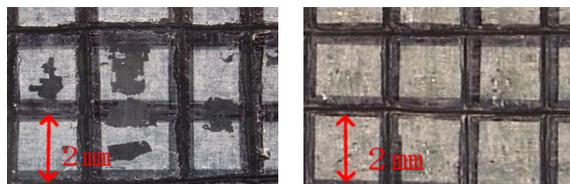
3 結果及び考察

3.1 密着性評価

図2(a)のとおり、耐候性試験を施していない試料は、剥離が発生し、JIS-H8504 の規定を満たしていなかった。そこで、密着力を向上させるため、次の前処理工程を実施した。

- ① 試料表面に真空蒸着で Ti 皮膜を 10nm 成膜
- ② アルゴンガスをイオン化し、試料表面に衝突させるアルゴンボンバードにより、表面を洗浄。

前処理工程追加前後の結果を図2(b)に示した。剥離が抑制された (の発生は見られなかった)。



(a) 改善処理前 (b) 改善処理後

図2 引きはがし試験結果

3.2 促進耐候性試験

試料の試験条件は表1のとおりとした。図3に試料AからDの表面写真を示した。試料C、Dともに、外観上は紫外線劣化の影響は観察されなかった。

表1 試料の試験条件

試料	Ti 皮膜	耐候性試験
A	無し	無し
B	有り	無し
C	無し	有り
D	有り	有り

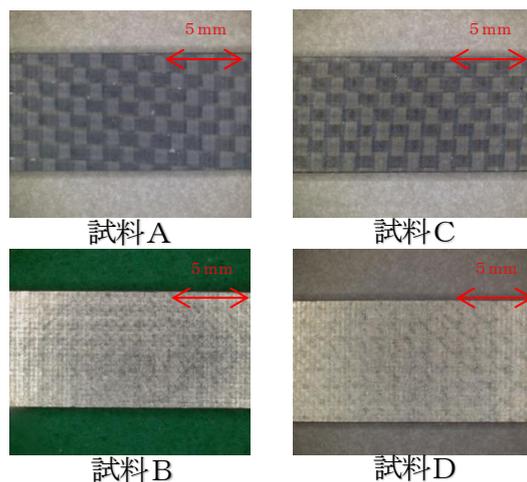


図3 試料表面写真

3.3 赤外線吸収スペクトル測定

図4に赤外線吸収スペクトルの測定結果を示した。試料Cでは、波数3000cm⁻¹、1700cm⁻¹、1100cm⁻¹付近での赤外線吸収が確認された。これらの結果から、紫外線照射により試料が酸化劣化したことが示唆された⁸⁾。

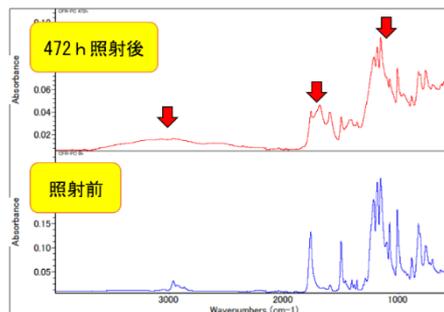


図4 赤外線吸収スペクトルの測定結果

3.4 曲げ試験

曲げ強さを測定した結果を図5に示した。試料Cは、試料Aに対し、曲げ強さが18%程度低下した。この理由を以下に考察する。

繊維強化樹脂 (FRP) は荷重を受けた際、マトリックス樹脂が荷重を強化繊維に伝達し、強化繊維が荷重を受けて構造材料の変形を防ぐ⁹⁾。しかし、促進耐候試験により、マトリックス樹脂のPCが紫外線の照射を受けて酸化劣化し分子鎖が切断されたため、強化繊維に十分荷重が伝わる前に、繊維と樹脂の界面でせん断破壊が生じ接着力が下がり、PCの強度が低下したと推察される。CFRPの強度は繊維強度、繊維含有率の他に層間の接着力にも大きく支配され、マトリックス樹脂が炭素繊維(CF)をしっかりと接着し応力伝達するからこそ、材料としてCFのポテンシャルを発現できると言える¹⁰⁾。

一方、試料Dは試料Bに比べて、472h照射による強度低下は2%程度であった。これは、試料表面のTi皮膜が紫外線を遮断したことで、PCの劣化を抑制できたためと考察した。

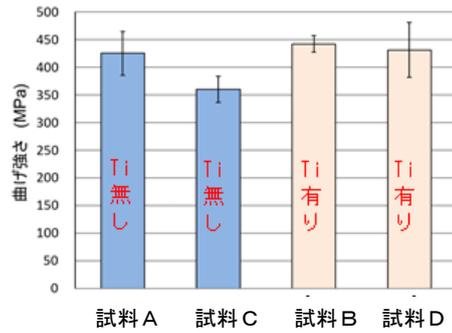
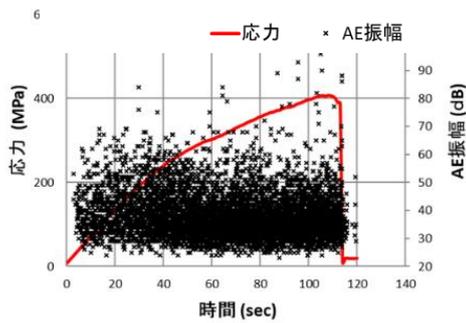


図5 各試料の曲げ強さ (n = 5)

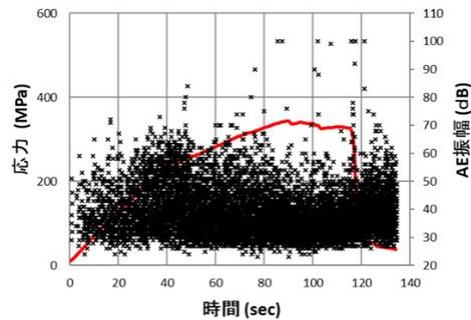
3.5 AE測定結果

図6に曲げ応力、AE振幅、時間の関係を示した。ガラス繊維強化ポリプロピレンの場合は、初期の弾性変形領域において、未照射ではAEがほとんど検出されないのに対し、試料C、試料Dは多くのAEが発生した¹¹⁾。

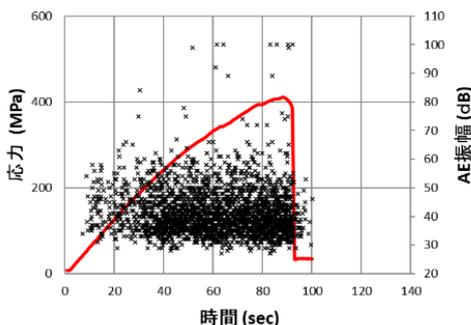
CFR-PCの場合、荷重を付加すると同時に多くのAEが発生し、紫外線照射の有無による違いやコーティング有無の違いは検出されなかった。これは、ポリプロピレン (PP) に対してPCは脆性の特徴を示すことから、劣化に関係なく荷重の負荷と同時に多くのAEが発生したためと考察した。



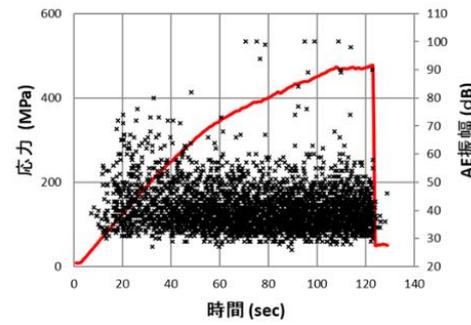
試料A



試料B



試料C



試料D

4 まとめ

CFR-PC 表面に紫外線等に対する長期耐候性を付与することを目的として、イオンプレーティングで Ti を成膜した。Ti 皮膜による効果の検証を行ったところ、以下の結論が得られた。

- (1) 引きはがし試験を行ったところ、JIS-H8504の規定を満たす皮膜が得られた。
- (2) 皮膜無し、有りのいずれの試料とも、紫外線照射による外観上の変化は観察されなかった。
- (3) 皮膜無しの試料では、紫外線照射による酸化劣化を示す赤外線吸収が確認された。
- (4) 紫外線照射に対して、皮膜無しは曲げ強さが18%程度低下したのに対し、皮膜有りは、有意な強度低下は確認されなかった。
- (5) AE を測定したところ全ての試料で荷重の負荷と同時に多くの AE が発生し、樹脂劣化との相関は観察できなかった。これは、PC の特徴である脆性が PP と比較して高いためと考えられた。

今後は、この研究成果を活用し、各マトリックス樹脂の特性に合わせたコーティング方法、樹脂劣化測定方法を検討していく。

謝 辞

本研究を進めるに当たり、客員研究員として御指導いただきました埼玉大学の坂井建宣 教授に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 福富洋志, “自動車軽量化材料－開発から応用まで－”, シーエムシー出版, p.242 (2012).
- 2) 本間精一, “プラスチック材料大全”, 日刊工業新聞社, p. 193 (2015).
- 3) 湯山茂徳, 西本重人, 安藤康伸, “アコースティック・エミッション(AE)による IoT/AI の基礎と実用例”, 朝日出版社, p. 10

(2018).

- 4) 武藤一夫, “AE (アコースティック・エミッション) の基礎 第2回”, 計測技術, vol. 44, no. 11, pp. 48 (2016).
- 5) 水谷義弘, “繊維強化プラスチックの非破壊試験”, 検査技術, vol. 23, no. 2, pp. 60 (2018).
- 6) 林洋次, “機械設計1 (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)”, 実教出版株式会社, p. 122 (2013).
- 7) 坂井建宣, Nur Safiah Binti Shamsudim, 福嶋遼太, 蔭山健介, “炭素繊維強化ポリアミドの結晶化が静的曲げ特性に及ぼす影響”, 日本複合材料学会誌, vol. 45, no. 6, pp. 223-229 (2019).
- 8) 堀苑英毅, 石川直元, “航空機複合材部品の紫外線劣化加速評価法の開発”, 三菱重工技報, vol. 51, no. 4, pp. 10-15 (2014).
- 9) 網島定男, 谷本敏夫, “炭素繊維強化プラスチックの機械的性質について”, 材料, vol. 23, no. 254, pp. 72-77 (1974).
- 10) 岸肇, “FRP 構成素材入門第2章構成素材と種類－エポキシ樹脂－”, 日本複合材料学会誌, vol. 33, no. 6, pp. 232-237 (2007).
- 11) 小熊広之, 清水宏一, 森本良一, 坂本大輔, 焼田裕之, 白石知久, 森田寛之, 小林達哉, “表面処理による FRP の高機能化”, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, vol. 18, pp. 11 (2020).