

## 論文の内容の要旨

氏名：小熊 広之

博士の専攻分野の名称：博士（工学）

論文題名：オゾン酸化処理によるCFRTPの強度向上に関する研究

車両重量の軽量化技術は、次世代自動車でも現状の自動車でもその重要性は同じであり、自動車の新車開発プロセスにおける永遠のテーマである。この車両軽量化技術の代表的なアプローチとしては、構造設計、新素材開発、加工法の3つが挙げられるが、その中でも比強度・比剛性に優れた炭素繊維強化プラスチックの適用は最も効果的なアプローチと言える。特に、マトリックスに熱可塑性樹脂を用いたCFRTP (Carbon Fiber Reinforced Thermo Plastics) は、熱硬化性樹脂をマトリックスとしたCFRTS (Carbon Fiber Reinforced Thermo Setting) と比べ、成形時間が短く、リサイクル・リユースも可能であるため、金属材料に代わる次世代の自動車用材料として期待されている。しかしながら、その一方でCFRTPのマトリックスである熱可塑性樹脂は、融点以上に加熱しても粘性が高く炭素繊維表面との接着性が悪いため、CFRTPの力学的特性が低下するという欠点がある。このため、熱可塑性樹脂と炭素繊維表面の界面接着性の向上が、CFRTPを自動車用材料に適用する際の最も重要な技術課題である。

熱可塑性樹脂と炭素繊維表面の界面接着性の向上を図る方法としては、①表面処理剤の塗布、②プラズマ放電処理等による表面改質、③樹脂の改質の3つが挙げられる。しかしながら、これらの3つの方法には、それぞれ次に述べるような本質的な問題がある。

- ① 表面処理剤の適用は、CFRTPの成形温度が250～300℃と高温であるため、ほとんどの有機系の処理剤が熱分解して適用できない。
- ② プラズマ放電処理等による表面改質は、導入した官能基が経時的に減少してしまい、汎用的な処理方法として展開できない。
- ③ 樹脂の改質は、樹脂の機械的特性を低下させないで改質できる樹脂に限定される。

したがって、多様な熱可塑性樹脂と炭素繊維表面の界面接着性の向上を実現できる汎用的な技術は、未だ確立できていないのが現状である。そこで本研究では、熱可塑性樹脂と炭素繊維表面の界面接着性の向上を目的とし、新しい汎用的な表面改質方法としてオゾン酸化処理を提案した。そして、代表的な熱可塑性樹脂と炭素繊維表面の両方にオゾン酸化処理を行ったCFRTPを成形し、そのCFRTPの機械的特性の向上効果を、曲げ試験、引張試験、層間せん断試験、シャルピー衝撃試験により検証した。さらに、オゾン酸化処理による界面接着性向上のメカニズムを、熱可塑性樹脂フィルムおよび炭素繊維織物表面の表面官能基分析と破面観察により明らかにした。

本論文は全6章で構成されており、各章の内容を以下に示す。

第1章では、本研究の背景および本研究に関連する先行研究と現時点での問題点について述べ、その後、本研究の目的について述べた。

第2章では、強化繊維として使用した炭素繊維織物、マトリックス樹脂として選定したポリプロピレン (PP)、ポリカーボネート (PC)、ポリアミド6 (PA6) について、その特徴について述べた。更にオゾンを用いた酸化処理の方法とオゾン酸化処理が炭素繊維、PP、PC、PA6の表面に与える改質効果を評価する試験方法 (X線光電子分光分析、接触角による親水性の評価、フーリエ変換赤外分光分析、メルトフローレート、引張強度試験) について述べた。最後にオゾン酸化処理がCFRTPの力学的強度に与える影響を評価するために実施した曲げ試験方法、引張試験方法について述べた。

第3章では、PPをマトリックス樹脂とするCFRTPについて、炭素繊維織物とPPフィルムにオゾン酸化処理を施した際の強度向上効果を、曲げ試験結果、引張試験結果、層間せん断強さの結果、走査型電子顕微鏡 (SEM) による破面の観察結果から述べた。オゾン酸化処理によりCFRTPの曲げ強さが99%、引張強さが36%、層間せん断強さが68%向上した。また、熱可塑性樹脂フィルムおよび炭素繊維織物表面の表面官能基分析から、オゾン酸化処理により、PPフィルム表面に親水性を示す官能基であるカルボニル基 ( $>C=O$ )、ヒドロキシ

基(-OH)が、炭素繊維織物表面には酸素含有官能基が生成されたことを示した。この官能基により炭素繊維表面との界面接着性が向上したことで、オゾン酸化処理によりPPの流動性が向上しCFRTP中の空洞率が低下したことの2点により、CFRTPの機械的特性が向上したと考えられる。

第4章では、PCをマトリックス樹脂とするCFRTPについて、炭素繊維織物とPCフィルムにオゾン酸化処理を施した際の強度向上効果を、曲げ試験結果、引張試験結果、シャルピー衝撃試験結果、SEMによる破面の観察結果から述べた。オゾン酸化処理によりCFRTPの曲げ強さが31%、引張強さが14%向上した。そして、熱可塑性樹脂フィルムおよび炭素繊維織物表面の表面官能基分析から、PPと同様にオゾン酸化処理によりPCフィルム表面に親水性を示す官能基であるヒドロキシ基(-OH)が生成されることを確認した。

第5章では、PA6をマトリックス樹脂とするCFRTPについて、炭素繊維織物とPA6フィルムにオゾン酸化処理を施した際の強度向上効果を、曲げ試験結果、引張試験結果、SEMによる破面の観察結果から述べた。PA6フィルムにオゾン酸化処理を行うと表面上に親水性を示す官能基であるカルボニル基( $>C=O$ )が生成されることが示され、強度試験を行った結果、オゾン酸化処理を行ったCFRTPは未処理のものと比較して、曲げ強さが106%、引張強さが44%向上した。また、3条件の環境試験(真空乾燥・状態調節・温湿度サイクル試験)を行ったそれぞれのCFRTPについて、曲げ試験・引張試験を行ったところ、オゾン酸化処理したCFRTPの強度は未処理のCFRTPと比較してどの環境条件に対しても高い値を示した。これは、オゾン酸化処理の効果により、CFとPA6の界面接着性が向上したためであり、この効果はPA6が吸水した場合でも有効で、オゾン酸化処理はPA6の吸水による強度低下も改善できることを明らかにした。

第6章では、本研究の成果をまとめて述べ、オゾン酸化処理法をCFRTP製品に展開する場合の課題と解決策について述べた。

以上、本研究では、車両軽量化部材として今後の利用拡大が予想されるCFRTPの最大の技術的課題である熱可塑性樹脂と炭素繊維との界面接着性の向上を目的とし、オゾン酸化処理による表面改質の有用性を代表的な3種類の熱可塑性樹脂(PP, PC, PA6)をマトリックスとするCFRTPで評価した。その結果、3種類のすべての熱可塑性樹脂と炭素繊維織物において、オゾン酸化処理を施すことにより酸素含有官能基が生成され、界面接着性の向上によるCFRTPの機械的特性の向上が実現できることを示した。本研究で提案したオゾン酸化処理方法は、CFRTPの形状やマトリック樹脂の制約を受けることがなく、非常に簡便な装置で実現できるため、自動車部品以外にも幅広い産業分野における構造物の高性能化と軽量化に貢献すると期待される。