

## 論文審査の結果の要旨

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各種 CFRTP の強度向上に関する研究

審査委員：（主査） 教授 平山 紀夫

（副査） 教授 景山 一郎 教授 高橋 進

名古屋大学客員教授 邊 吾 一

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（Carbon Fiber Reinforced Plastics；CFRP）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（CF）との界面接着性が悪いため、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。

そこで本研究では、CFと熱可塑性樹脂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、CF織物と熱可塑性樹脂フィルムの両方にオゾン酸化処理を行い、各種CFRTPの界面接着性と強度向上の効果を、化学的な表面分析と機械的強度試験の結果から検証した。

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、本研究が必要とされる研究背景、強化繊維と樹脂との界面接着性や含浸性を向上させるために行われてきた従来の研究内容を紹介し、本研究の目的と特長について述べている。

第2章では、強化繊維として使用したCF織物、マトリックス樹脂として選んだポリプロピレン（PP）、ポリカーボネート（PC）、ポリアミド6（PA6）についての特徴や解決すべき課題点について述べている。更にオゾンを用いた酸化処理の方法や特長について説明し、オゾン酸化処理がCF、PP、PC、PA6の表面に与える改質効果を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、引張強度試験の結果を基に述べている。最後にオゾン酸化が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記載している。

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ている。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ている。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から、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察している。

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ている。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明らかにした。

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明らかにした。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案について述べている。

以上、本研究では、車両軽量化部材として今後利用拡大が予想される CFRTP について、CF 織物および PP, PC, PA6 フィルムへのオゾン酸化処理による各種 CFRTP の界面接着性と強度向上の効果を、化学的な表面分析と機械的強度試験の結果から検証した。その結果、全ての樹脂フィルム表面に CF との界面接着性を向上させる酸素含有官能基が生成されることが明らかとなった。さらに、CFRTP の機械的強度を大幅に向上させる効果があることが示された。

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。

この成果は、生産工学、特に複合材工学に寄与するものと評価できる。

よって本論文は、博士（工学）の学位を授与されるに値するものと認められる。

以 上

平成 30年 3月 8日