

オゾン酸化処理による各種 CFRTP の  
強度向上に関する研究

日本大学大学院

生産工学研究科 機械工学専攻

小 熊 広 之

## 目次

<b>第1章 序論</b>	1
1.1 研究背景	1
1.2 従来の研究	3
1.2.1 熱可塑性樹脂の含浸性改善	4
1.2.2 炭素繊維の表面処理方法	5
1.3 本研究の目的と特長	6
1.3.1 CFの表面処理方法	7
1.3.2 熱可塑性樹脂の表面処理方法	8
1.3.3 CFRTPの成形方法	8
1.4 本論文の構成	8
参考文献	16
<b>第2章 使用基材, オゾン酸化処理および強度試験方法</b>	22
2.1 はじめに	22
2.2 炭素繊維織物	23
2.3 熱可塑性樹脂	23
2.3.1 ポリプロピレン(PP)	23
2.3.2 ポリカーボネート(PC)	24
2.3.3 ポリアミド6(PA6)	24
2.4 オゾン酸化処理法	24
2.4.1 CF表面に与える影響	25
2.4.2 PP表面に与える影響	26
2.4.3 PC表面に与える影響	27
2.4.4 PA6表面に与える影響	27
2.5 CFRTP試験片の成形方法	29
2.5.1 曲げ試験片	29
2.5.2 引張試験片	29
2.6 CFRTP試験片の強度試験方法	29
2.6.1 曲げ試験方法	29
2.6.2 引張試験方法	30

2.7 結言	30
参考文献	55
<b>第3章 ポリプロピレンをマトリックス樹脂とした CFRTP への効果</b>	<b>57</b>
3.1 はじめに	57
3.2 実験方法	57
3.2.1 CF 織物のアセトン洗浄処理	57
3.2.2 曲げ試験片作製方法	57
3.2.3 引張試験片作製方法	57
3.2.4 層間せん断強さ試験片作製方法	58
3.2.5 CFRTP の空洞率測定方法	58
3.3 結果および考察	59
3.3.1 アセトン洗浄処理時間検討	59
3.3.2 オゾン酸化処理時間が曲げ強度に及ぼす影響	59
3.3.3 オゾン酸化処理時間が引張強度に及ぼす影響	60
3.3.4 オゾン酸化処理時間が層間せん断強さに及ぼす影響	61
3.4 結言	62
参考文献	76
<b>第4章 ポリカーボネートをマトリックス樹脂とした CFRTP への効果</b>	<b>77</b>
4.1 はじめに	77
4.2 実験方法	77
4.2.1 成形条件と使用基材	77
4.2.2 CF 織物のアセトン洗浄処理	78
4.2.3 オゾン酸化処理が曲げ強度に及ぼす影響	78
4.2.4 オゾン酸化処理が引張強度に及ぼす影響	78
4.2.5 オゾン酸化処理がシャルピー衝撃値に及ぼす影響	78
4.3 結果および考察	79
4.3.1 成形圧力が強度に及ぼす影響	79
4.3.2 オゾン酸化処理が曲げ強度に及ぼす影響	80
4.3.3 オゾン酸化処理が引張強度に及ぼす影響	81
4.3.4 オゾン酸化処理がシャルピー衝撃値に及ぼす影響	82

4.4 結言	82
参考文献	97
<b>第5章 ポリアミド6をマトリックス樹脂とした CFRTP への効果</b>	<b>98</b>
5.1 はじめに	98
5.2 実験方法	98
5.2.1 CF 織物のアセトン洗浄処理	98
5.2.2 試験片の状態調節	99
5.2.3 オゾン酸化処理が曲げ強度に及ぼす影響	99
5.2.4 オゾン酸化処理が引張強度に及ぼす影響	99
5.2.5 吸水による力学的強度の変化	100
5.2.5.1 環境条件	100
5.2.5.2 カールフィッシャー法による水分量測定	100
5.2.5.3 PA6 フィルムの引張強度測定	101
5.2.5.4 吸水が CFRTP の曲げ強度に与える影響	101
5.2.5.5 吸水が CFRTP の引張強度に与える影響	101
5.3 結果および考察	101
5.3.1 オゾン酸化処理が曲げ強度に及ぼす影響	101
5.3.2 オゾン酸化処理が引張強度に及ぼす影響	103
5.3.3 吸水が PA6 フィルムの引張強度に与える影響	103
5.3.4 吸水が CFRTP の曲げ強度に与える影響	104
5.3.5 吸水が CFRTP の引張強度に与える影響	105
5.4 結言	106
参考文献	130
<b>第6章 結論</b>	<b>132</b>
6.1 本論文の研究成果	132
6.2 今後の研究課題	136
6.3 研究成果を活用した CFRTP の製品化	137
参考文献	142
<b>謝辞</b>	<b>143</b>

# **Study on Improvement of Strength of Various CFRTP by Ozone Oxidation Treatment**

Hiroyuki Oguma

*Graduate doctoral Program of Mechanical Engineering*

## **Abstract**

While efforts to reduce greenhouse gas emissions such as carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) are being carried out on a global scale, the research is underway to reduce CO<sub>2</sub> emissions by reducing the weight of vehicles and improving fuel economy by increasing the volume of Carbon Fiber Reinforced Plastics (CFRP).

Also, the CFRP widely used in aircraft uses thermosetting resin such as epoxy as a matrix resin, but considering the possibility of recycling, reuse, repair, and shortening of molding time, expansion of use of Carbon Fiber Reinforced Thermoplastics (CFRTP) using thermoplastic resin is expected in future.

However, in general, the thermoplastic resin has high viscosity even when it is heated above the melting point. Therefore, in order to impregnate continuous fiber bundles with resin, higher temperature, higher pressure and longer time are necessary. In addition, the thermoplastic resin has a problem that the interfacial adhesion with the reinforced fibers is poor as compared with the thermosetting resin such as the epoxy resin. When the interfacial adhesion is poor, it is thought that the transmission of force from the resin to the fibers is reduced and the mechanical properties are deteriorated.

In this research, in order to solve such conventional problems, we tried to improve the mechanical strength by improving the interface adhesion using ozone oxidation treatment for both carbon fibers (CF) and thermoplastic resins. As a result of this treatment, the mechanical strength of CFRTP was significantly improved.

This reason is that the interfacial adhesion was improved by the formation of oxygen-containing functional groups on the CF surface and the matrix resin surface owing to the effect of ozone oxidation treatment.

## 第1章 序論

### 1.1 研究背景

近年、二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)等温室効果ガスの排出量の増加により地球の温暖化が進み、大型台風、集中豪雨、干ばつや熱波などの異常気象が世界各地で発生している<sup>(1-1)</sup>と指摘されており、地球温暖化抑止に向けた取り組みが世界規模で行われている。

このような状況の中、2015年にフランス・パリで開催された国連気候変動枠組条約第21回締約国会議(COP21)において、世界の気候変動対策に関する新たな法的枠組みである「パリ協定」が12月12日に採択された。パリ協定には、世界共通の長期目標として、「産業革命前からの地球平均気温上昇を2℃より十分下方に保持すること、また1.5℃に抑える努力を追求すること」<sup>(1-2)</sup>と記載されている。これに先立ち、COP19において、すべての国が2020年以降の削減目標を示すことが合意され、我が国は温室効果ガス排出量について2030年に2013年度比26%削減するとの目標<sup>(1-3)</sup>を策定した。

我が国の温室効果ガスの排出量の推移<sup>(1-4)</sup>はFig.1.1に示すとおり、2015年度の総排出量(LULUCF\*を除く、間接CO<sub>2</sub>\*\*を含む)は13億2,500万t(CO<sub>2</sub>換算)で2013年度比6%の削減であり、目標とする26%削減を達成するためには、より一層の努力が必要とされる。また、この図から我が国の場合、2015年度の温室効果ガス総排出量のうちCO<sub>2</sub>の排出量は12億2,500万トンで92.5%を占めており、極めて高い比率であることがわかる。

2015年度における運輸分野のCO<sub>2</sub>排出量は204,952ktであり、温室効果ガス総排出量(LULUCF\*を除く)の15.5%を占めている。うち自動車からの排出が89.7%で最も多くを占めている<sup>(1-5)</sup>。

Fig.1.2に国土交通省が発表したガソリン乗用車燃費一覧<sup>(1-6)</sup>を基に作成したCO<sub>2</sub>排出量と乗用車車両重量との関係を示す。この図から車両の軽量化によりCO<sub>2</sub>排出量の削減が可能であることがわかる。100kgの軽量化はCO<sub>2</sub>排出量の20g/km減をもたらすと期待されている。すなわち、CO<sub>2</sub>排出量を減らすには、車両の軽量化が最も有効な方法といえる<sup>(1-7)</sup>。

しかし、Fig.1.3に示すとおり、車両重量の平均値は増加傾向にある<sup>(1-8)</sup>。これは、衝突安全対策によるボディの重量増、エンジン性能向上(パワーアップ)による重量増、電装部品追加や電子コントロールなど電子化による重量増<sup>(1-9)</sup>等であり、止むを得な

い重量増加である。このため、自動車の個々の部品重量を減少させることを目的として、あらゆる自動車材料に目を向けた軽量化プロジェクトが検討されている<sup>(1-10)</sup>。

車両軽量化のため非鉄(主としてアルミニウム)および樹脂が年々増加し、鉄系材料、特に鋼板の比率が低下している<sup>(1-11)</sup>が、今後は炭素繊維強化樹脂(Carbon Fiber Reinforced Plastics)(CFRP)の適用が期待されている。CFRPとは、樹脂を炭素繊維(Carbon Fiber)(CF)で強化した複合材料のことであり、CFは鉄と比較して比重1/4、比強度10倍、比弾性率7倍という特性をもっており<sup>(1-12)</sup>、軽量・高強度・高弾性率を活かした自動車用材料として期待されている<sup>(1-13)</sup>。

炭素繊維協会が作成した「航空機・自動車・風車 LCA ”炭素繊維協会モデル”」によると、自動車構造材料の17%にCFRPを適用すれば、30%の車両軽量化が可能となり、この軽量化効果により自動車1台あたり10年間でCO<sub>2</sub>の排出量を5t削減できると報告されている<sup>(1-14)</sup>。仮に2016年の国内乗用車保有台数(軽自動車を含む)約6,100万台<sup>(1-15)</sup>全てがCFRPにより30%軽量化された場合は、1年間で2015年度の国内CO<sub>2</sub>排出量12億2,500万tの2.5%に相当する約3,050万tのCO<sub>2</sub>が削減されることになる。このため、現在、CFRPをフード、スポイラー、プロペラシャフト等に適用し車両軽量化を図る取り組みが世界各国で行われている<sup>(1-16)(1-17)</sup>。

しかし、一般的に航空機等に広く用いられているCFRPはCFにエポキシ等熱硬化性樹脂を含浸させて硬化させたものであるため、一度硬化するとリサイクルが困難であるという課題がある。特に自動車の場合はリサイクル率が「使用済自動車の再資源化等に関する法律」(自動車リサイクル法)<sup>(1-18)</sup>に定められており、リサイクルが難しい材料を大量には使用することができない。

そこで熱硬化性樹脂の代わりに熱可塑性樹脂をマトリックス樹脂として用いた炭素繊維強化熱可塑性樹脂(Carbon Fiber Reinforced Thermo-Plastics)(CFRTP)が注目されている。CFRTPは熱可塑性樹脂を使用しているため、熔融と固化を繰り返し行うことが可能であり、リサイクル・リユースが可能で成形時間短縮の可能性もある。CFRTPは軽量・高強度・低コスト・高リサイクル性を兼ね備えた新素材であり、その採用拡大が温暖化対策に寄与することは間違いないといえる<sup>(1-12)</sup>。

一方でCFRTPにも欠点がある。熱可塑性樹脂の場合、熱硬化性樹脂であれば低粘度の低分子量状態で繊維基材に含浸できるのに対し、高い熔融粘度の高分子状態で繊維基材に含浸しなければならない<sup>(1-19)</sup>。また、一般のCF表面に塗布されるエポキシ系のサイジング剤<sup>(1-20)(1-21)</sup>は、熱可塑性樹脂との接着性を阻害する可能性があることが指摘されている。

Table1.1 に FRP 用マトリックス樹脂として使用されている主な熱硬化性樹脂および熱可塑性樹脂を示す。

本論文では、CFRTP 製造で用いる熱可塑性樹脂フィルムと CF 織物の両方にオゾン酸化処理を行い、これらを使用してフィルムスタッキング法<sup>(1-22)</sup>で成形した CFRTP の強度向上効果を、曲げ試験、引張試験、層間せん断試験、シャルピー衝撃試験、繊維体積含有率の測定、空洞率の測定、熱可塑性樹脂フィルムおよび CF 織物表面の表面官能基分析、破面の観察等を行うことにより、オゾン酸化処理が力学特性や界面接着性向上に与える効果を検証した。

\*土地利用、土地利用変化および林業 (Land Use, Land-Use Change and Forestry) 分野の略称。

\*\*一酸化炭素(CO)、メタン(CH<sub>4</sub>)および非メタン揮発性有機化合物(NMVOC)は、長期的には大気中で酸化されて CO<sub>2</sub> に変換される。間接 CO<sub>2</sub> はこれらの排出量を CO<sub>2</sub> 換算した値を示す。ただし、燃焼起源およびバイオマス起源の CO、CH<sub>4</sub> および NMVOC に由来する排出量は、二重計上やカーボンニュートラルの観点から計上対象外とする。

## 1.2 従来の研究

織物等連続繊維を強化繊維とした繊維強化複合材料は繊維が連続しているため、強化繊維の強度を最大に生かすことができる<sup>(1-23)</sup>ことから、自動車、航空機、橋梁等の構造部材への適用が進んでいる。また現在、航空機等に広く用いられている CFRP は、マトリックス樹脂としてエポキシ等熱硬化性樹脂が使用されているが、リサイクル、リユース、リペアー、成形時間の短縮化の可能性を考慮した場合、今後は熱可塑性樹脂を使用した CFRTP の利用拡大が見込まれている。

しかし、一般的に熱可塑性樹脂は融点以上に加熱しても粘性が高く、連続繊維束内部へ樹脂を充填させるためには高温・高圧力・長時間が必要<sup>(1-24)</sup>である。また、熱可塑性樹脂はエポキシ樹脂等熱硬化性樹脂と比較して強化繊維との界面接着性が低いといった問題を有している。界面接着性が低い場合、樹脂から繊維への力の伝



達が低下し、力学的特性が低下することが考えられる<sup>(1-25)</sup>.

これら課題に対処するために行われている研究について述べる.

### 1.2.1 熱可塑性樹脂の含浸性改善

以下に過去に行われた熱可塑性樹脂の含浸性改善のための研究概要について述べる. また, 併せて Table1.2 に概要を示す.

#### (1) 現場重合型樹脂を用いた研究

粘性の低いモノマーの状態では繊維束に含浸させた後, ポリマーに変化させる成形法である. 含浸のための高圧力や高い温度を必要としないのが特徴である. ビスフェノール型エポキシ樹脂に対し, 官能基バランスと反応様式の制御を行うことで, 硬化反応中に架橋反応を起こさず直鎖的な重合のみを優先させることで熱可塑性樹脂と同様の挙動を示す熱塑性エポキシ樹脂を用いた手法<sup>(1-26)(1-27)</sup>, モノマーとしてイプシロンカプロラクタム( $\epsilon$ -カプロラクタム)を使用し, 含浸時に促進剤と触媒を添加すると開環重合化と結晶化が同時に起り, モノマーからポリマーの状態に変化し, ポリアミド6 (PA6)の樹脂となる手法<sup>(1-28)~(1-31)</sup>が報告されている.

課題としては, 100%重合させることが難しい点や現場重合できる樹脂の種類が限られている点である<sup>(1-32)</sup>.

#### (2) 溶液プリプレグ法を用いた研究

溶液プリプレグ成形法とは熱可塑性樹脂のペレットを, その樹脂が溶解できる溶剤で一度溶解させて粘度を低下させ, その状態で繊維束に含浸させた後に溶剤のみを揮発させる方法でプリプレグ(繊維に樹脂を含浸させたシート状のもの)を作製するものである. 溶液プリプレグ法の溶剤として, Polyethylene terephthalate (PET) 或いは Polyetherimide (PEI) には N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) 溶液を, ポリアミド 66 にはギ酸を用いた事例が報告されている<sup>(1-33)(1-34)</sup>. また, この手法は繊維体積含有率(Vf)を高くできるという特長を有している.

短所は, この手法が適用できるのは, 樹脂が溶剤に溶解できるものに限定されている点と揮発させた溶剤を回収する工程が必要となる点である.

#### (3) コミングルドヤーンを用いた研究

強化繊維と熱可塑性樹脂繊維を均等に混ぜ合わせた混織糸を用いたものである. この手法は, 予め強化繊維と熱可塑性樹脂繊維を混ぜ合わせることで, 強化繊維と熱可塑性樹脂繊維の含浸距離を短くすることができる. その結果, 熱可塑性樹脂繊維を溶解させ FRP 化する際, 強化繊維への熱可塑性樹脂の含浸性を向上させることがで

き<sup>(1-35)~(1-38)</sup>, 賦形性にも優れる. しかし, 強化繊維と母材樹脂繊維を混織させる際の強化繊維の損傷をいかに減らすか, 繊維をいかに均一に分散・混合するかという問題を解決する必要がある<sup>(1-39)</sup>.

#### (4) 熱可塑性樹脂パウダーを用いた研究

樹脂を粉末化し強化繊維に付着させることにより含浸性の向上をねらった手法である<sup>(1-40)(1-41)</sup>. しかし, パウダーの分散を制御するのが難しく, 付着が不均一になり, 樹脂と強化繊維の比率制御が困難であり, 樹脂パウダーが脱落するため作業性が悪い<sup>(1-42)</sup>といった課題が指摘されている.

#### (5) 交織布を用いた研究

熱可塑性樹脂繊維束と強化繊維束とを連成して交織した構造を持つ布(Co-woven Fabric)を使用したものである<sup>(1-43)(1-44)</sup>. Co-woven Fabric は, 強化繊維束交錯部にマトリックス樹脂が既存するので織布内部より含浸が行われるため良好な含浸性が期待でき, ドレープ性にも優れる. 課題は熱可塑性樹脂繊維束と強化繊維束を交織する際の製作コストが高くなってしまふ点である.

#### (6) マイクロブレイデッドヤーンを用いた研究

マイクロブレイデッドヤーン(Micro-braided Yarn)<sup>(1-45)(1-46)</sup>は丸打組物技術を用いて作製した連続繊維強化熱可塑性樹脂複合材料作製のための繊維状中間材料である. 樹脂繊維が強化繊維束の周りを覆うように組まれているため, 取扱い性が良く, 作製中に強化繊維に損傷を与えることがなく, 含浸性の向上が期待できる<sup>(1-47)</sup>. しかし専用の織り機が必要であり, コストの点で課題が残る.

### 1.2.2 炭素繊維の表面処理方法

炭素繊維(CF)は化学的に非常に安定<sup>(1-48)</sup>で元来ぬれ性の低い材料<sup>(1-49)</sup>であるため樹脂との界面接着性が低い. そのため一般に表面酸化処理が施される. 表面処理では, CF の表面を酸化してカルボキシル基, ヒドロキシ基, カルボニル基などの酸素含有官能基を CF 表面に生成させる<sup>(1-50)</sup>.

CF の表面処理技術については大きく分けると酸化法とコーティング法の2つに分類できる. 酸化法については, 液相酸化法と気相酸化法があり, 液相酸化には, 硝酸や過マンガン酸カリなどの酸化剤を用いた薬液酸化法と, 酸, アルカリ, 塩類などの電解質を用いた電解酸化法がある. 気相酸化法については, 空気, 酸素, オゾン, 窒素酸化物, ハロゲンなどによる酸化法がある. コーティング法としては, 各種ポリマーを含む有機化合物や無機化合物による被覆法等がある<sup>(1-51)</sup>.

このうち CF の表面処理方法として工業的に最も行われているのは, 電解酸化法で

ある<sup>(1-52)</sup>。電解酸化法は、CF を陽極とすることで水の電気分解により発生した酸素で CF 表面を酸化エッチングするもので<sup>(1-53)(1-54)</sup>、短時間で表面黒鉛結晶構造を改質しながら表面官能基を付与できること、CF の連続プロセスに比較的容易に組み込むことができるため工業化に適している<sup>(1-55)</sup>ことが理由であると考えられる。しかし電解酸化処理法では、電解酸化処理した後に CF に付着した電解液を純水などで洗浄した後、乾燥する工程が必要である。

### 1.3 本研究の目的と特長

CF の特性を最大限に活かした CFRP を製造するためには、織物等連続繊維を用いた方が良く、リサイクル・リユース等を考慮した場合は、マトリックス樹脂として熱可塑性樹脂の使用が望まれている<sup>(1-56)</sup>。

しかし、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂と比較して熱可塑性樹脂は熔融粘度が高いことから、織物等連続繊維に含浸させることが難しく、未含浸部分が発生しやすくなり、この未含浸部分が破壊の起点となる可能性が考えられる。

また、CF はその表面が疎水性であり、有機材料や無機材料との濡れ性が悪いことが知られている<sup>(1-57)</sup>。さらに一般的に CF 表面に塗布されているサイジング剤はエポキシ系のため、熱可塑性樹脂との接着性に問題がある。界面は強化繊維に力を伝達し、強化繊維が力を分担できるようにしている<sup>(1-58)</sup>ため、繊維強化樹脂の強度向上のためには、繊維と樹脂の界面状態の改善が重要である。界面状態が悪いと強度が低下する<sup>(1-59)</sup>。この「繊維と樹脂の界面状態の改善」を目的として、前項で述べたとおり現在までに多くの研究が行われてきたが、いずれの研究も

- ・適用できる樹脂の種類が限定される
- ・揮発させた溶剤の回収工程が必要
- ・強化繊維が損傷する可能性がある
- ・強化繊維を均一に分散、混合させることが難しい
- ・作業性が悪い
- ・製造コストが高い
- ・専用の織り機が必要

等の課題があった。

本研究では、このような従来行われてきた「界面状態の改善」を行う上での課題を解

決するため、炭素繊維および熱可塑性樹脂に表面処理を行うことで界面接着性の向上を図り、力学的強度を向上させることを目的としている。

以下に本研究の特色を述べる。

本研究では強化繊維と樹脂との界面接着性を向上させるため、CF 織物と熱可塑性樹脂フィルムの方にオゾン酸化処理法を適用し、これらを交互に重ねてフィルムスタッキング法で CFRTP を成形した。

オゾン酸化処理は大気圧中で行うため簡単で安価な装置により処理が可能である。また、三次元形状、火炎処理やコロナ処理が使えない熱に敏感な材料にも適用でき、化学試薬を用いず、汚染物質も発生しないことから、有望な表面処理方法の1つであると考えられる<sup>(1-60)</sup>。

### 1.3.1 CF の表面処理方法

CF の表面処理方法として一般的に広く用いられている電解酸化法では処理後に CF の洗浄と乾燥の工程が必要となる。一方、プラズマやオゾンを用いた気相酸化法では乾式で処理を行うのでこれらの工程が不要であり、コスト削減の可能性があるので、気相酸化法による CF の表面処理に着目した。

プラズマを用いるメリットは乾式であることのほかに、バルクの性質を変えることなく極表面のみ性質を変えることができるということである<sup>(1-61)</sup>。また、プラズマ処理により CF と樹脂との界面接着性が向上するとの報告がなされている<sup>(1-62)~(1-65)</sup>。しかし、プラズマ処理では、表面に生成した親水層（極性基）が経時的に減少し、表面の親水性が退行する性質があることが指摘されている<sup>(1-66)(1-67)</sup>。

オゾンは強い酸化力を有している<sup>(1-68)</sup>ため CF 表面を酸化し、表面上にマトリックス樹脂との界面接着性を向上させる酸素含有官能基を生成させることができる<sup>(1-69)~(1-73)</sup>。また、プラズマ処理のような「表面の親水性が退行する性質」があるかを検証するため、オゾン酸化処理した CF 織物について 10 日後、20 日後、30 日後の表面の状態を X 線光電子分光分析装置で観察したところ、Fig.1.4 に示すとおり、極性を示す酸素含有官能基(C-O, C=O, O-C=O)は、処理後 30 日たっても変化がないことが確認され、表面処理の効果が長く続くことが明らかとなった。

これらの理由から、本研究では CF の表面処理方法としてオゾン酸化処理を適用した。

### 1.3.2 熱可塑性樹脂の表面処理方法

本研究では CFRTP の代表的なマトリックス樹脂として、ポリプロピレン(PP)、ポリカーボネート(PC)、ポリアミド(PA)を用いているが、全ての樹脂に対してオゾン酸化処理による表面改質を行っている。

これらの樹脂に対するオゾン酸化処理は、PP 表面のめっき、塗装、接着などに関与する表面親水性の改良を目的として用いられた事例<sup>(1-74)(1-75)</sup>はあるが、CF との界面接着性向上効果についての報告はない。

### 1.3.3 CFRTP の成形方法

成形方法は汎用の熱プレス機で成形できるフィルムスタッキング法を用いた。フィルムスタッキング法は、織物などの繊維そのものとフィルム状に成形した樹脂を積層させて成形する手法であることから、前述の 1.2.1 の項で述べた含浸性を向上させるための特別な処理や、原糸や繊維束に加工を行うための設備が不要であり、流通している繊維基材をそのまま利用することができるため比較的安価であり、板厚方向に含浸させるための含浸距離も短く、樹脂と繊維のバランスにも優れることが長所である<sup>(1-76)</sup>。

## 1.4 本論文の構成

本論文は「オゾン酸化処理による各種 CFRTP の強度向上に関する研究」と題し、連続炭素繊維織物を強化繊維として用い、マトリックス樹脂として熱可塑性樹脂である PP, PC, PA6 を使用して成形した CFRTP について、強化繊維とマトリックス樹脂との界面接着性を向上させるためにオゾン酸化処理を行った際の強度向上効果を、曲げ試験、引張試験、層間せん断試験、シャルピー衝撃試験、繊維体積含有率の測定、空洞率の測定、熱可塑性樹脂フィルムおよび CF 織物表面の表面官能基分析、破面の観察等を行うことにより検証した。

第1章の「序論」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、本研究を行った目的と特長について述べる。

第2章の「使用基材、オゾン酸化処理および強度試験方法」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んだ PP, PC, PA6 についての特徴や解決すべき課題点について述べる。更にオゾンを用いた酸化処理の方法や特徴について、あるいはオゾン酸化処理が 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述べる.

第3章の「ポリプロピレンをマトリックス樹脂とした CFRTP への効果」では, マトリックス樹脂として PP を使用した際のオゾン酸化処理による強度向上効果を, 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る.

第4章の「ポリカーボネートをマトリックス樹脂とした CFRTP への効果」では, マトリックス樹脂として PC を使用した際のオゾン酸化処理による強度向上効果を, 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る.

第5章の「ポリアミド6をマトリックス樹脂とした CFRTP への効果」では, マトリックス樹脂として PA6 を使用した際のオゾン酸化処理による強度向上効果を, 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る. 更に PA6 が吸水した際に CFRTP の強度に与える影響を述べる.

第6章の「結論」では, 本研究の成果をまとめて述べ, さらに今後の研究課題および解決方法案を述べ, 最後に本論で得られた成果を活用した CFRTP の製品化の案を述べる.

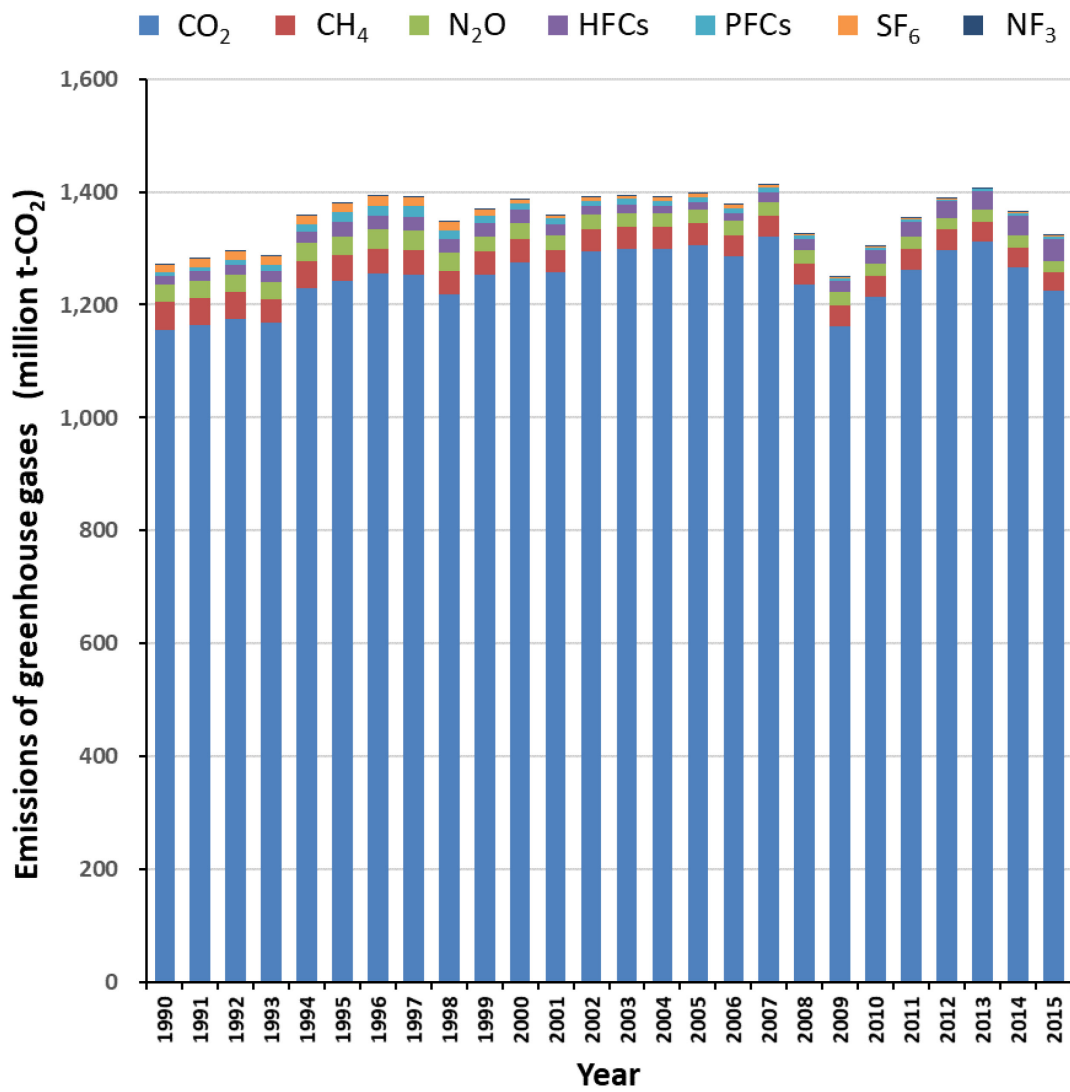


Fig.1.1 Annual change in greenhouse gas emissions <sup>(1-4)</sup>.

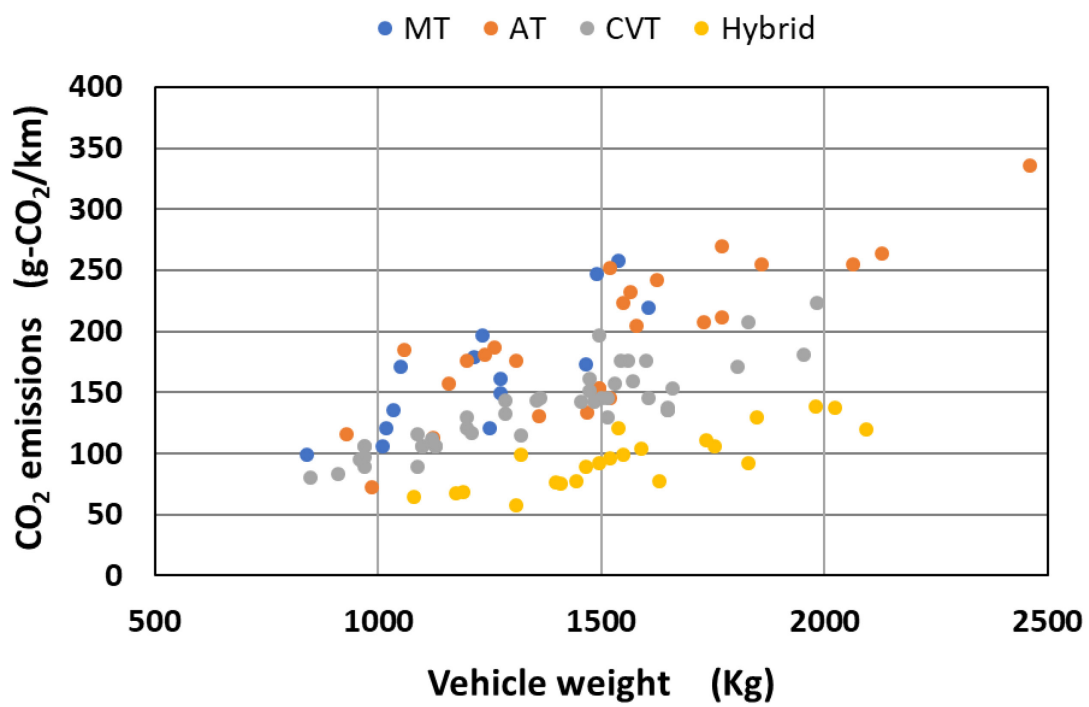


Fig.1.2 Relationship between vehicle weight and CO<sub>2</sub> emissions <sup>(1-6)</sup>.



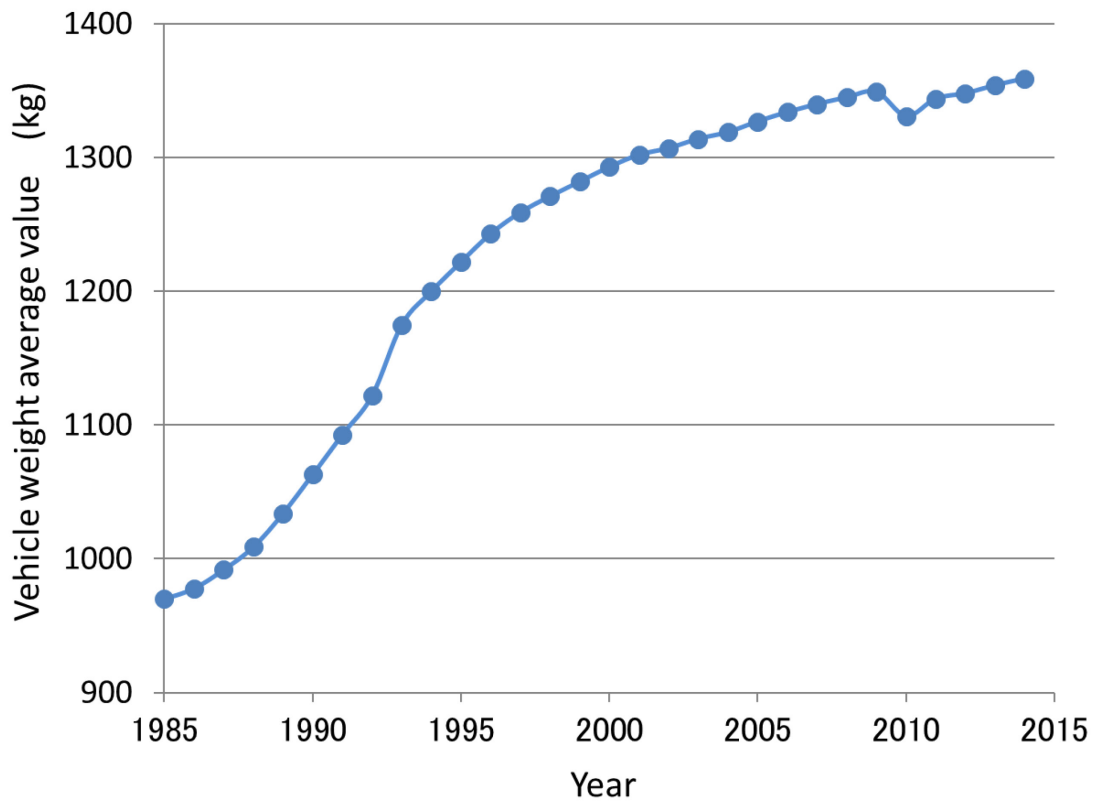


Fig.1.3 Trend of larger size (weight) of passenger cars (private use / business use) <sup>(1-8)</sup>.

Table1.1 Types of matrix resin

Thermosetting resin	Unsaturated polyester (UP)
	Epoxy (EP)
	Phenol (PH)
	Polyimide (PI)
Thermoplastic resin	Polyethylene (PE)
	Polypropylene (PP)
	Polycarbonate (PC)
	Polyamide (PA)
	Polybutylene terephthalate (PBT)
	Polyethylene terephthalate (PET)
	Polyphenylene sulfide (PPS)
	Polyethersulphone (PES)
	Polyetheretherketone (PEEK)
	Polyamide imide (PAI)
	polyether imide (PEI)

Table1.2 Past researches of impregnation improvement for thermoplastic resin.

	Impregnation method	Refernce No.	Main Author	Matrix Resin
(1)	In-situ polymerization type resin	(1-26)	Norio Hiramata	Thermoplastic epoxy
		(1-27)	Norihiko Taniguchi	Thermoplastic epoxy
		(1-28)	Koichi Nakamura	Polyamide 6
		(1-29)	Koichi Nakamura	Polyamide 6
		(1-30)	Goichi Ben	Polyamide 6
		(1-31)	Goichi Ben	Polyamide 6
(2)	Solution prepreg method	(1-33)	L.Bao	Polyethylene terephthalate (PET)
		(1-34)	L.Bao	Polyamide 66, Polyetherimide (PEI)
(3)	Commingled Yarn	(1-35)	A.C.Handermann	Polyetheretherketone (PEEK)
		(1-36)	Yasumochi Hamada	Polyamide 6
		(1-37)	Yasumochi Hamada	Polyamide 6
		(1-38)	N.Bernet	Polyamide 12
(4)	Thermoplastic resin powder	(1-40)	A.Ramasamy	Polyamide 6, Polyamide 11, Polyetheretherketone (PEEK)
		(1-41)	C.Steggal-Murphy	High density polyethylene (HDPE)
(5)	Co-woven Fabric	(1-43)	Kiyohisa Takahashi	Polyetheretherketone (PEEK)
		(1-44)	Tsuneo Hirai	Polyetherimide (PEI)
(6)	Micro-braided Yarn	(1-45)	M.Sakaguchi	Polyamide 6
		(1-46)	H.Gu	Polypropylene (PP)

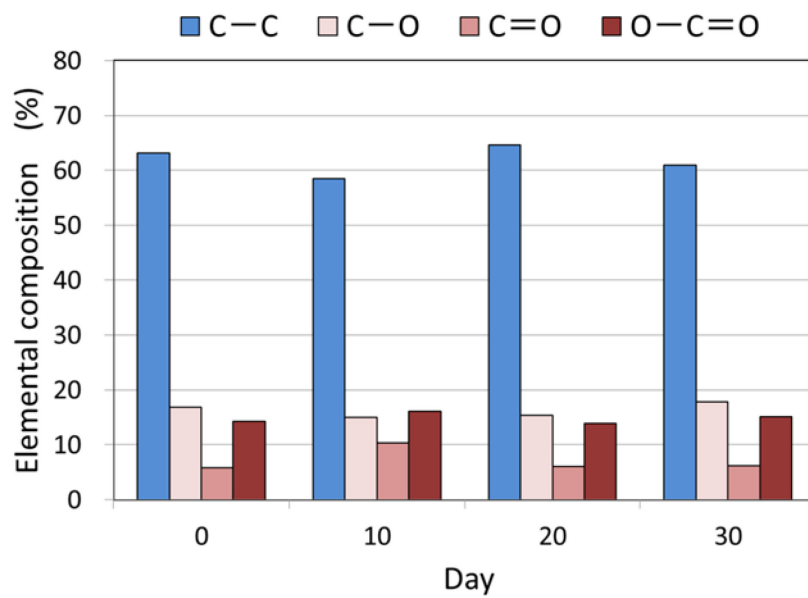


Fig.1.4 CF surface condition for past days.

## 参考文献

- (1-1) 森下 哲：地球環境問題の現状と課題－COP21 と今後の地球温暖化対策の推進－，環境技術, 45, 1(2016), 4-9.
- (1-2) 環境省地球環境局 国際地球温暖化対策室：京都議定書からパリ協定へ，生活と環境, 61, 4(2016), 56- 60.
- (1-3) 大井通博：地球温暖化防止の新たな国際的枠組み－COP21 パリ協定の採択－，エネルギーレビュー, 36, 4(2016), 38-42.
- (1-4) 温室効果ガスインベントリオフィス(GIO)編 環境省地球環境局総務課 低炭素社会推進室監修：日本温室効果ガスインベントリ報告書，国立研究開発法人 国立環境研究所(2017), p.2-2.
- (1-5) 温室効果ガスインベントリオフィス(GIO)編 環境省地球環境局総務課 低炭素社会推進室監修：日本温室効果ガスインベントリ報告書，国立研究開発法人 国立環境研究所(2017), p.3-41.
- (1-6) 国土交通省：自動車燃費一覧（平成 29 年 3 月）
- (1-7) 石川隆司：自動車構造部品への炭素繊維強化プラスチック(CFRP)の応用の展望（CFRTP を中心に），精密工学会誌, 81, 6(2015), 489-493.
- (1-8) 環境省：乗用車（自家用・営業用）の大型化（重量化）の推移，平成 28 年版環境統計集
- (1-9) 小松 隆：図解 CFRP による自動車軽量化設計入門，日刊工業新聞社 (2017), p.8.
- (1-10) 金原 勲，松井醇一監修：自動車軽量化と複合材料，シーエムシー出版 (2016), p.2.
- (1-11) 大宮良信，佐野豊和，箕浦忠行：自動車車体用材料の現状と動向，R&D KOBE STEEL ENGINEERING REPORTS, 57, 2(2007), 2-7.
- (1-12) 寺田幸平：炭素繊維強化熱可塑性プラスチック－現状,応用分野および課題－，精密工学会誌, 81, 6(2015), 485-488.
- (1-13) 山中淳彦，天岡和昭：炭素繊維強化プラスチック - 自動車構造材料への応用を視野にいれた熱可塑炭素繊維強化複合材料の研究開発 - ，成形加工, 29, 7(2017), 227-232.
- (1-14) 炭素繊維協会：航空機・自動車・風車 LCA ” 炭素繊維協会モデル”  
<http://www.carbonfiber.gr.jp/tech/lca.html>

- (1-15) 一般財団法人 自動車検査登録情報協会：自動車保有台数推移表（昭和41年～平成28年）
- (1-16) 木本幸胤：自動車の安全設計と信頼性向上に貢献する複合材料技術 II－国内における FRP の自動車応用に関する現状と展望, CFRP 製自動車部品の事例と将来展望－, 日本複合材料学会誌, 32, 4(2006), 147-150.
- (1-17) 日高慎介：車体軽量化のための炭素繊維複合材料(CFRP)の技術開発状況について, 溶接学会誌, 84, 7(2015), 528-532.
- (1-18) 使用済自動車の再資源化等に関する法律  
<http://law.e-gov.go.jp/htmldata/H14/H14HO087.html>
- (1-19) 影山裕史：自動車分野における CFRP 技術の現状と展望, プラスチック成形加工学会誌, 28, 12(2016), 480-483.
- (1-20) 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), 153-162.
- (1-21) 前田 豊：炭素繊維の応用と市場, シーエムシー出版(2008), p.47.
- (1-22) 美研クリエイティブセンター編：CFRP の成形・加工・リサイクル技術最前線, (株)エヌ・ティー・エス(2015), p.54.
- (1-23) J.Diaz, L.Rudio : Developments to manufacture structural aeronautical parts in carbon fiber reinforced thermoplastic materials, Journal of Materials processing Technology, 143, 144(2003), 342-346.
- (1-24) 中村幸一, 邊 吾一, 平山紀夫, 西田裕文：現場重合型ポリアミド6をマトリックスとする GFRTP の機械的特性に及ぼす成形条件の影響, 日本複合材料学会誌, 37, 5(2011), 182-189.
- (1-25) 高橋篤史編：CFRP の樹脂含浸性向上と信頼性評価, (株)技術情報協会(2010), p.95.
- (1-26) 平山紀夫, 友光直樹, 西田裕文：熱溶融エポキシ樹脂を使用した FRP の開発, 強化プラスチック, 50, 12(2004), 519-524.
- (1-27) 谷口憲彦, 西脇剛史, 平山紀夫, 西田裕文, 川田宏之：熱可塑性エポキシ樹脂をマトリックスとする一方向繊維強化複合材料の衝撃引張り特性評価, 日本機械学会論文集(A 編), 75, 758(2009), 1284-1289.
- (1-28) 中村幸一, 平山紀夫, 西田裕文：現場重合型ポリアミド6をマトリックスとする FRTP の機械的特性, 日本複合材料学会誌, 35, 5(2009), 195-202.

- (1-29) 中村幸一, 邊 吾一, 平山紀夫, 西田裕文 : 現場重合型ポリアミド6をマトリックスとする GF RTP の機械的特性に及ぼす成形条件の影響, 日本複合材料学会誌, 37, 5 (2011), 182-189.
- (1-30) 邊 吾一, 大関 輝, 中村幸一, 平山紀夫, 生井沢正樹, 小林正俊, 東弘英 : カーボン織物と現場重合熱可塑性樹脂を用いた CF RTP の機械的特性と成形条件, 日本複合材料学会誌, 39, 4 (2013), 127-134.
- (1-31) 邊 吾一, 坂田憲泰, 石田 亘 : 同じ強化繊維を用いた HF RTP と HF RP の力学特性評価, 日本複合材料学会誌, 41, 4(2015), 112-121.
- (1-32) A.XU, L.Bao, M.Nishida, A.Yamanaka : Molding of PBO Fabric Reinforced Thermoplastic Composite to Achieve High Fiber Volume Fraction , Polymer Composites, 34, 6(2013), 953-958.
- (1-33) 鮑 力民, 徐 安長, 藤井拓郎, 釧持 潔, 西田光生 : FRP なみの繊維含有率を持つ連続繊維強化 FR TP の成形法の開発, 強化プラスチック, 59, 12(2013), 438-441.
- (1-34) 鮑 力民, 劉 兵, 徐 安長, 釧持 潔 : 高繊維含有率・高耐熱性を有する連続繊維強化 FR TP の成形法, 強化プラスチック, 61, 4(2015), 193-197.
- (1-35) A. C. Handermann : ADVANCES IN COMMINGLED YARN TECHNOLOGY, 20th International SAMPE Technical Conference, 20(1988), 681-688.
- (1-36) 濱田泰以, 前川善一郎, 横山敦士, 池川直人, 松尾達樹, 山根正睦 : Commingled Yarn を用いた熱可塑性複合材料の成形(第1報 曲げ強度に及ぼす混織効果) , 成形加工, 3, 2(1991), 157-164.
- (1-37) 濱田泰以, 前川善一郎, 横山敦士, 池川直人, 松尾達樹, 山根正睦 : コミングルド・ヤーンを用いた長繊維熱可塑性複合材料の曲げ特性に及ぼす表面処理剤の影響, 繊維学会誌, 49, 2(1993), 79-84.
- (1-38) N.Bernet, V.Michaud, P.-E.Bourban, J.-A.E.Manson : Commingled yarn composites for rapid processing of complex shapes, Composites Part A, 32(2001), 1613-1626.
- (1-39) 小林訓史, 田中 敦 : 一方向炭素繊維強化熱可塑性樹脂基複合材料の成形中における樹脂含浸挙動, 日本複合材料学会誌, 38, 2(2012), 51-57.
- (1-40) A.Ramasamy, Y.Wang, J.Muzzy : Braided Thermoplastic Composites From

- Powder-Coated Towpregs. Part 1 : Towpreg Characterization, Polymer composites, 17, 3(1996), 497-504.
- (1-41) C.Steggall-Murphy, P.Simacek, S.G.Advani, S.Yarlagadda, S.Walsh : A model for thermoplastic melt impregnation of fiber bundles during consolidation of powder-impregnated continuous fiber composites, Composites Part A, 41(2010), 93-100.
- (1-42) 高橋篤史編 : CFRP の樹脂含浸性向上と信頼性評価, (株)技術情報協会 (2010), p.96-97.
- (1-43) 高橋清久, 久山徹也, 原川和久, 中島和夫 : 混織糸および交織布を用いた一方向炭素繊維/PEEK 複合材の試作と横方向引張り特性, 日本複合材料学会誌, 16, 5(1990), 188-195.
- (1-44) 平井恒夫, 片山博生, 井ノ口博一, 篠原正浩, 志水秀雄 : 高温高湿環境試験による交織布積層 FRTP の微視界面接着状態の検討, J.Soc.Mat.Sci.,Japan, 43, 487(1994), 464-469.
- (1-45) M.Sakaguchi, A.Nakai, H.hamada, N.Takeda : The mechanical properties of unidirectional thermoplastic composites manufactured by a micro-braiding technique, Composites Science and Technology, 60(2000), 717-722.
- (1-46) H.Gu : Research on the impregnation behavior of the micro-braided thermoplastic matrix, Material and Design, 25(2004), 167-170.
- (1-47) 邊 吾一編著 : 連続繊維 FRTP の成形法と特性, 日刊工業新聞社 (2015), p.120.
- (1-48) 田中一義, 東原秀和, 篠原久典編 : 炭素学, 化学同人(2011), p.148.
- (1-49) 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), 461-466.
- (1-50) 平松 徹 : よくわかる炭素繊維コンポジット入門, 日刊工業新聞社 (2015), p.16.
- (1-51) 前田 豊 監修 : 炭素繊維の最先端技術, シーエムシー出版(2013), p.67.
- (1-52) 寺田千春 編 : CFRP の繊維/樹脂 界面制御と成形加工技術, (株)技術情報協会(2015), p.74.
- (1-53) Soo-Jin Park, Mun-Han Kim : Effect of acidic anode treatment on carbon fibers for increasing fiber-matrix adhesion and its relationship to interlaminar shear strength of composites, Journal of Material Science, 35, 8(2000), 1901-1905.



- (1-54) H.He, J.Wang, K.Li, J.Wang, J.Gu : Mixed resin and carbon fibers surface treatment for preparation of carbon fibers composites with good interfacial bonding strength, *Material & Design*, 31, 10(2010), 4631-4637.
- (1-55) 遠藤 真 : CFRP における繊維とマトリックス樹脂の接着, *日本接着学会誌*, 44, 10(2008), 387-391.
- (1-56) 田中和人, 正部祐季, 片山傳生 : 単繊維引抜き試験による炭素繊維／ポリアミド樹脂界面の破壊特性評価, *材料*, 58, 7(2009), 635-641.
- (1-57) 柏村成史, 石船 学, 松本浩一 : 陽極酸化反応を用いた炭素繊維の表面酸化と新規炭素材料への応用, *MATERIAL STAGE*, 13, 10(2014), 38-40.
- (1-58) 日本複合材料学会編 : 複合材料活用辞典, 産業調査会(2001), p.402.
- (1-59) 長岡 猛 : 繊維強化プラスチック複合材料の成形技術の現状とこれから, *プラスチックスエージ*, 62, 5(2016), 82-88.
- (1-60) L.F.Macmanus, M.J.Walzak, N.S.Mcintyre : Study of Ultraviolet Light and Ozone Surface Modification of Polypropylene, *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*, 37, 14(1999), 2489-2501.
- (1-61) 入山 裕 : 低温プラズマによる表面改質 —粉体, 繊維への応用—, *表面化学*, 20, 4 (1999), 243-249.
- (1-62) Shen Chou, Chi-Hung Lin : A study of plasma treatment to the surface of carbon fiber for interfacial adhesion to epoxy resin, *Journal of the Chinese Institute of Engineers*, 15, 5(1992), 617-624.
- (1-63) G.J.Farrow, K.E.Atkinson, N.Fluck, C.Jones : Effect of Low-power Air Plasma Treatment on the Mechanical Properties of Carbon Fibres and the Interfacial Shear Strength of Carbon Fibre-Epoxy Composites, *Surface and Interface Analysis*, 23,5(1995), 313-318.
- (1-64) M.A.Montes-Moran, F.W.J.van Hattum, J.P.Nunes, A.Martinez-Alonso, J.M.D.Tascon, C.A.Bernardo : A study of the effect of plasma treatment on the interfacial properties of carbon fibre-thermoplastic composites, *Carbon*, 43, 8(2005), 1795-1799.
- (1-65) Yongping Hou, Tongqing Sun : Wettability Modification of Polyacrylonitrile (PAN)-Based High Modulus Carbon Fibers with Epoxy Resin by Low Temperature Plasma, *Journal of Adhesion*, 89, 1-3(2013), 192-204.
- (1-66) W.D.Bascom, W-J Chen : Effect of Plasma Treatment on the Adhesion of Carbon Fibers to Thermoplastic Polymers, 34, 1/4(1991), 99-119.

- (1-67) 吉川光英, 篠田 勉 : プラズマ処理ポリマー表面の持続的親水性の付与, 東京都立産業技術研究所研究報告, 3(2000), 165-166.
- (1-68) 杉光英俊 : オゾンの基礎と応用, (株)光琳(1996), p.198.
- (1-69) Soo-Jin Park, Byung-Joo Kim : Roles of acidic functional groups of carbon fiber surfaces in enhancing interfacial adhesion behavior, *Mat. Sci. and Eng. A408*(2005), 269-273.
- (1-70) J.Li, X.H.Sheng : Surface oxidation of carbon fiber on tribological properties of PEEK composites, *Mat. Sci. and Tech.*, 25, 8(2009), 1051-1056.
- (1-71) J.Li : Interfacial studies on the ozone and air-oxidation-modified carbon fiber reinforced PEEK composites, *Surf. Interface Anal.*, 41, 4(2009), 310-315.
- (1-72) S.Osbeck, R.H.Bradley, C.Liu, H.Idriss, S.Ward : Effect of an ultraviolet/ozone treatment on the surface texture and functional groups on polyacrylonitrile carbon fibers, *Carbon*, 49, 13(2011) , 4322-4330.
- (1-73) 安田榮一, 鈴木義雄, 井上裕嗣, 井沢 一, 江波戸 修, 高野 茂, 木原健滋, 近藤 明, 大川雅行, 平岡利治, 嶋田正清, 久米將実, 新谷奇男, 愛場康博, 竹内和夫 : ピッチ炭マトリックス C/C 複合材料の組織に及ぼす炭素繊維のオゾン酸化処理による効果, *炭素*, 170(1995), 247-254.
- (1-74) 于 健, 白石振作 : ポリプロピレンフィルムのオゾン酸化処理による表面性状の変化, *表面技術*, 40, 11(1989), 1251-1255.
- (1-75) 于 健, 白石振作 : オゾン酸化処理によるポリプロピレンの塗装面の改良, *表面技術*, 41, 3(1990), 273-277.
- (1-76) 富田隆広 : CFRTP 成形方法とその特徴, *型技術*, 30, 4(2015), 76-79.

## 第2章 使用基材，オゾン酸化処理および強度試験方法

### 2.1 はじめに

CFRP は樹脂を CF で強化した複合材料である。複合材料は強化する側の材料と強化される側の材料（マトリックス樹脂）で構成され、両者を複合することにより、単一材料よりも優れた性質を得ることができる<sup>(2-1)</sup>。また、CF の持つ軽量、高強度、錆びない等の特性から、CFRP は既に航空機等に使用されているが、今後は自動車、特に量産車に使用することにより車体の軽量化を図り、燃費向上を実現するための切り札となる材料として期待されている<sup>(2-2)</sup>。

CFRP はマトリックス樹脂が熱硬化性樹脂か熱可塑性樹脂かにより、炭素繊維強化熱硬化性樹脂(Carbon Fiber Reinforced Thermosets)(CFRTS)と炭素繊維強化熱可塑性樹脂(CFRTP)に分けられるが、近年、CFRTP に対する関心が強まっている。その背景には、CFRTP は生産性の高さや材料の取り扱いやすさから、自動車や一般産業機械への将来的な適用拡大が期待されている<sup>(2-3)</sup>ためと考えられる。また、現在 CFRTS で製造されている代表的な宇宙船の構造部材に CFRTP を用いることにより、製造コストを 20~50%低減できる可能性があるとの報告もある<sup>(2-4)</sup>。

しかし、一般的に CFRTP は CFRTS と比較して強度が劣り、この原因の 1 つは CF とのぬれ性、接着性がエポキシ樹脂等熱硬化性樹脂と比較して熱可塑性樹脂の方が低いため<sup>(2-5)</sup>と考えられる。このため CFRTP の強度向上には、CF に工夫をする、またはマトリックス樹脂に工夫をするかのいずれかの方法により、界面接着力向上を目指すしかない<sup>(2-6)</sup>と指摘されている。

本研究では強化繊維として補強効果の高い連続繊維である平織の CF を、マトリックス樹脂として熱可塑性樹脂であるポリプロピレン(PP)、ポリカーボネート(PC)、ポリアミド(PA)を用いた CFRTP を研究対象としている。

本章では、CFRTP を構成する CF 織物、マトリックス樹脂として用いた PP、PC、PA6 について説明する。

また、CF とマトリックス樹脂との界面接着力を向上させる手法としてオゾン酸化処理を行った効果について説明する。

更に、オゾン酸化処理が力学的強度に与える影響を検証するために行った曲げ試験、引張試験方法について説明する。

## 2.2 炭素繊維織物

CF はレーヨン，石油・石炭ピッチ，ポリアクリロニトリル(PAN)繊維などから製造される．このうち現在の CF の主流である PAN 系 CF は，比強度・比弾性率が実用材料の中で最大である<sup>(2-7)</sup>ため，航空宇宙用機材，高性能スポーツ用品等に多用されている．

一方，CF の特性を最大限に活かした CFRP を製造するためには，織物等連続繊維を用いた方が良いが，CFRTP を成形する際，熔融粘度が硬化前の熱硬化性樹脂と比較して極めて高い熱可塑性樹脂を CF 束に含浸させることは困難である．特に，織物等連続炭素繊維強化複合材料においては，繊維を流動させず繊維集合体に樹脂を浸み込ませる（含浸させる）成形形態をとることから，より含浸が困難である<sup>(2-8)</sup>．

本研究では，強度・剛性が求められ且つ軽量化効果の大きい車両等の構造部材への CFRTP の適用を目指しているため，PAN 系の CF 織物を強化繊維として選択した．

## 2.3 熱可塑性樹脂

現在，PAN 系 CF のマトリックス樹脂としては，力学特性と耐熱性のバランスに優れ，CF との接着性が良好なエポキシ樹脂が汎用されている<sup>(2-9)</sup>が，熱硬化性樹脂は硬化する際，三次元網目構造をつくり不溶・不融性の物質変化<sup>(2-10)</sup>をするため，一度硬化するとリサイクルが困難となる．また，硬化する際に化学反応を伴うため成形時間が長くなる．一方，熱可塑性樹脂は加熱すれば可塑性を示し冷却すれば固化し，化学反応を伴わないため成形時間短縮の可能性やリサイクル性に優れる等の理由で，熱可塑性樹脂をマトリックス樹脂とした CFRTP が注目されている．また，熱可塑性樹脂は熱硬化性樹脂と比較して多くの種類があり，様々な特性を持つものがあるが，本研究では，今後 CFRTP のマトリックス樹脂として広く用いられることが予想される PP, PC, PA6 を研究対象とした．

### 2.3.1 ポリプロピレン(PP)

PP は比重が 0.90~0.91 の結晶性の汎用プラスチックである．安価であり，軽

量で吸湿性がなく、成形性、耐薬品性、絶縁性に優れた樹脂であることから、コンテナ、家電部品や家庭日用品、注射器、各種包装資材用フィルム、繊維など<sup>(2-11)</sup>きわめて広範囲に使用されており、自動車使用樹脂比率が最も高い樹脂<sup>(2-12)</sup>である。課題としては、非極性であるために強化繊維との接着性が弱く、CFRPとして使用した場合にその機能が十分には発現しない<sup>(2-13)</sup>といった点である。

### 2.3.2 ポリカーボネート(PC)

PCは比重1.2~1.4の非晶性のエンジニアリングプラスチックである。耐衝撃性が高く、使用温度域が広く、電気特性、透明性、耐候性、寸法安定性、自己消火性等に優れるため<sup>(2-14)</sup>、ヘッドランプ、コネクタ、カメラ等の外装品、CD、DVD等に使用されている。課題は、PCは成形温度においても樹脂の粘度が高く、特に連続強化繊維への樹脂の含浸は技術的、コスト的に難しい<sup>(2-15)</sup>という点である。

### 2.3.3 ポリアミド6(PA6)

PAは比重1.14程度の結晶性のエンジニアリングプラスチックである。代表的なPAはPA6とPA66である。耐疲労性、耐摩擦摩耗性が優れており自己潤滑性があるため、歯車や摺動性の必要な部品に多く使用されている。また、結晶性プラスチックであるため、油や有機溶剤に対する耐薬品性が優れていることから、自動車用途が活発に開発されており、シリンダーヘッドカバー、ホイールキャップ、各種タンク類、アクセルペダル、ドアハンドルなどに採用されている<sup>(2-16)</sup>。一方、PAは吸水によって、強度、弾性率は低下し、成形品の寸法が変化する<sup>(2-17)</sup>点に注意が必要である。

## 2.4 オゾン酸化処理法

オゾンは容易に1個の酸素原子を分離するため、自然界ではフッ素(F<sub>2</sub>)に次ぐ強い酸化力を持っている<sup>(2-18)</sup>。オゾン酸化処理法とは、空気や酸素を原料に無声放電などによりオゾンを生成し、オゾンの強力な酸化力を利用して、有機物や微量化学物質の除去、脱色・脱臭、消毒などを行う処理方法である<sup>(2-19)</sup>。

本研究ではCFおよびマトリックス樹脂の表面に界面接着性を向上させる働きをするヒドロキシ基(C-O)、カルボニル基(C=O)、カルボキシル基(O-C=O)

等酸素含有官能基を生成させる処理法としてオゾン酸化処理法を適用した。

オゾンは Fig.2.1 に示す無声放電式オゾン発生機 (ED-OG-R4, エコデザイン (株)製) を用い, 酸素を原料として安定供給が可能な条件である流量 20L/h, 濃度 60mg/L のオゾン-酸素混合ガスを用いて CF 織物および PP, PC, PA6 フィルムのオゾン酸化処理をそれぞれ行った。容積約 5L のガラスデシケータ中にアセトン洗浄後の CF 織物あるいは PP, PC, PA6 フィルムを入れ, オゾン-酸素混合ガスを一定時間通気させた後, 供給を止め, 残存オゾンを分解させた後, デシケータから処理材を取り出した。混合ガス中のオゾン濃度は, 2wt%ヨウ化カリウム (KI)水溶液に 30 秒間オゾンガスを通気し硫酸酸性とした後, 0.1mol/L チオ硫酸ナトリウムで滴定して求めた (KI 法) <sup>(2-20)</sup>。また, オゾン酸化処理は 22°C に設定された実験室内で行った。使用後のオゾンは触媒 (酸化ニッケル) を通して酸素にし, 排気設備から排気した。Fig.2.2 にオゾン酸化処理装置の概略図を示す。オゾン流路の切り替えは図中に示したコックにより行った。

#### 2.4.1 CF 表面に与える影響

オゾン酸化処理が CF 束の強度に与える影響を調べるため, Fig.2.3(a)に示す CF 束引張試験片を作製した。CF 束はアセトン洗浄処理後の CF 織物 (T300-3000, 平織, 厚さ 0.25mm, 東レ(株)製) から 1 束 (3000 本) 抜き取り, 両端部分を PP 製の板 (20mm×50mm×2mm) で挟み熱融着させて掴み部 (タブ) を作製した。Fig.2.3(b)のように試験片を引張試験治具に設置し, 引張速度 10mm/min で引張強度試験を行った。また, オゾン酸化処理による CF 表面の化学結合の状態変化を調べるため, Fig.2.4 に示す X 線光電子分光分析装置 (XPS) (AXIS ULTRA, 梶島津製作所製) を用いて 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<sup>(2-21)(2-22)</sup>。

オゾン酸化処理時間と CF 束の最大引張荷重との関係を Fig.2.5 に示す。このとき XPS により測定した CF 束表面の酸化の度合いを示す O/C 値 (炭素に対する酸素の割合) を併せて示す。また, 各オゾン酸化処理時間における C1s スペクトルの波形分離結果を Fig.2.6.1~2.6.4 に示す。更にそれぞれの波形分離結果から C-C, C-O, C=O, O-C=O の成分構成比を求め Fig.2.7 に示す。

Fig.2.5 はオゾン酸化処理が 2 時間までは最大引張荷重は変化せず O/C 値は上昇するが, 処理時間が 4 時間では CF 束の強度が低下することを示している。一方で Fig.2.7 に示すように, マトリックス樹脂との界面接着性を向上させる働きをする極性を持った酸素含有官能基 (C-O, C=O, O-C=O) の成分構成比は, 酸

化処理時間が2時間以上では変化は見られなかった。これらの結果より、以降の実験ではCF織物に対するオゾン酸化処理時間を2時間とした。

#### 2.4.2 PP表面に与える影響

ペレット状のPP（ノバテックPP MH4，日本ポリプロ(株)製）を2枚のアルミ板（300mm×300mm×5mm）の間に厚さ0.2mmのスペーサーを配置して挟み、熱プレス機（SA-301，テスター産業(株)製）で230℃，2MPaの条件で5分間加温，加圧することによりPPフィルム（厚さ0.2mm）を作製した。

オゾン酸化処理によるPPフィルムの親水性の変化を調べるため，Fig.2.8に示す接触角計（CA-VP，協和界面科学(株)製）を用いて蒸留水に対する接触角を求めた。オゾン酸化処理時間と接触角との関係をFig.2.9に示す。Fig.2.10にオゾン酸化処理前とオゾン酸化処理を6時間行った際の接触角の測定結果を示した。オゾン酸化処理の効果により接触角は106.5°から62.6°となり，親水性が大幅に向上した。

次にオゾン酸化処理によりPPフィルム表面上に生成された酸素含有官能基の種類を調べるため，Fig.2.11に示すフーリエ変換赤外分光分析装置（Nicolet iN10MX+Nicolet iZ10，サーモフィッシャーサイエンティフィック製）を用い，中赤外領域の赤外スペクトルを測定した。測定はATR法（Attenuated Total Reflection，全反射法）で行い，FT-IR本体に1回反射型ATRアクセサリ（smart iTR，ダイヤモンド結晶）を設置して測定した。測定条件は分解能4cm<sup>-1</sup>，波長範囲4000-525cm<sup>-1</sup>，積算回数16回とした。オゾン酸化処理前後のFT-IRの測定結果をFig.2.12に示した。こ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）が生成したことが明らかとなった。これらの酸素含有官能基によりPPフィルムの表面が極性を帯び，親水性が向上したと推測した。

最後にオゾン酸化処理がPPの熔融時流動性に与える影響を調べるため，酸化処理前後のPPフィルムのメルトフローレイト（MFR）を測定した。測定方法はJIS-K7210-1に準じてFig.2.13に示すメルトインデクサ（2A，(株)東洋精機製作所製）で測定した。測定条件はJIS-K7210-1附属書Aの表A.1に規定されている条件を参照し，試験温度190℃，試験荷重21.2Nとした。測定結果をFig.2.14に示した。オゾン酸化処理によりMFRの値は2.4倍に向上した。これはオゾンの酸化作用によりPPの分子鎖の一部が切断<sup>(2-23)</sup>され，分子量が低下したためと推測された。

以上の結果からオゾン酸化処理の効果により PP フィルム表面に酸素含有官能基が生成されたために親水性が向上し、オゾンが PP の分子鎖の一部分を切断したため分子量が低下したことで MFR の値が 2.4 倍に向上したということが明らかとなった。

#### 2.4.3 PC 表面に与える影響

PC フィルム（パンライト PC-2151, 厚さ 0.2mm, 帝人(株)製）にオゾン酸化処理を行った際の酸化処理時間と蒸留水に対する接触角との関係を Fig.2.15 に示す。オゾン酸化処理を 2 時間以上行くと、親水性が大幅に向上した。これは Fig.2.16 に示す未処理およびオゾン酸化処理を 2 時間行った PC フィルム表面を FT-IR で測定した結果から、オゾン酸化処理により親水性を示す官能基であるヒドロキシ基（-OH）が新たに生成されたためと思われる。

次にオゾン酸化処理を 2 時間行った際の PC フィルムの熔融時流動性および強度に与える影響を調べた。MFR 測定時の測定条件は JIS-K7210-1 附属書 A の表 A.1 に規定されている条件を参照し、試験温度 280℃、試験荷重 21.2N とした。

また、PC フィルムの強度は JIS-K7127 に準じて引張強度試験を行い評価した。打ち抜き型を用いて試験片タイプ 5 の試験片を作製し、万能材料試験機 AUTOGRAPH (AG-I 100kN, 株島津製作所製) に 100N のロードセルを用い、試験速度 50mm/min で測定した。試験片数は 5 枚とした。引張強さは下記の式により算出した。

MFR, 引張強さ, 代表的な応力-ひずみ線図をそれぞれ Fig.2.17, Fig.2.18, Fig.2.19 に示す。これらの図からオゾン酸化処理の影響により MFR が 20% 向上し、引張強さが 10% 低下することが明らかとなった。

$$\sigma_m = \frac{F}{A} \quad (2.1)$$

$$\left( \begin{array}{l} \sigma_m : \text{引張強さ(MPa)} \\ F : \text{最大荷重(N)} \\ A : \text{試験片の初めの断面積(mm}^2\text{)} \end{array} \right)$$

#### 2.4.4 PA6 表面に与える影響

PA6 フィルム（ダイアミロン C, 厚さ 0.1mm, 三菱ケミカル(株)製）にオゾン



酸化処理を行った際の酸化処理時間と蒸留水に対する接触角との関係を Fig.2.20 に示す。本研究で使用した PA6 フィルムは片面にコロナ処理が施されているため、オゾン酸化処理前ではコロナ処理面の方が接触角の値が小さくなった。しかし、オゾン酸化処理を 3 時間行うと両面とも親水性が大幅に向上し、両面の接触角はほぼ同一となった。

次にオゾン酸化処理前とオゾン酸化処理を 3 時間行った PA6 フィルムの表面について、FT-IR で測定した結果を Fig.2.21 に示した。測定はコロナ処理面と未処理面の両面について行ったが、波形に違いが見られなかったため、コロナ処理面側の測定結果のみを示した。この図から、オゾン酸化処理の効果により親水性を示す官能基であるカルボニル基 ( $C=O$ ) が新たに生成されていることが示された。オゾン酸化処理を行うと親水性が向上したのは、この官能基の影響であると考えられる。

さらに、XPS により酸化処理前とオゾン酸化処理を 3 時間行った PA6 フィルム表面の表面官能基分析を行った。この分析もコロナ処理面と未処理面の両面について行ったが、波形に違いが見られなかったため、未処理面側の測定結果のみを示した。Fig.2.22(a)(b)に  $C1s$  スペクトルの波形分離結果を示す。また、Fig.2.22(a)(b)の波形分離したスペクトルの面積比から官能基の成分構成比を求めた結果を Fig.2.23 に示す。これらの図からオゾン酸化処理により PA6 フィルム表面に親水性を示す酸素含有官能基( $C=O$ ,  $O-C=O$ )が増加していることが XPS の測定結果からも明らかとなった。

これらの結果から以降の実験で使用する PA6 フィルムのオゾン酸化処理時間は 3 時間とした。

オゾン酸化処理が PA6 フィルムの MFR および引張強さに与える影響をそれぞれ Fig.2.24, Fig.2.25 に示す。オゾン酸化処理時間は 3 時間とした。これらの図からオゾン酸化処理を 3 時間行っても、MFR および引張強さにほとんど違いが表れないことが示された。これは、PA6 フィルムはオゾン酸化処理の際に分子鎖が若干切断される<sup>(2-24)</sup>程度であるため、熔融時流動性、引張強さにほとんど影響を与えなかったと考えられる。

## 2.5 CFRTP 試験片の成形方法

### 2.5.1 曲げ試験片

Fig.2.26 に示す金型(110mm×120mm)に樹脂フィルムおよび CF 織物を交互に積層した後, Fig.2.27 に示す熱プレス機を使用して加温・加圧後に冷却することにより CFRTP 積層板を積層した. その後, ファインカッターを用いて JIS-K7074 に規定されている曲げ試験片寸法に切り出した.

### 2.5.2 引張試験片

Fig.2.28 に示す金型(185mm×250mm)に樹脂フィルムおよび CF 織物を交互に積層した後, 熱プレス機を使用して加温・加圧後に冷却することにより CFRTP 積層板を積層した. その後, ファインカッターを用いて JIS-K7164 に規定されている引張試験片寸法に切り出した.

## 2.6 CFRTP 試験片の強度試験方法

### 2.6.1 曲げ試験方法

オゾン酸化処理が CFRTP 積層材の力学的強度に与える影響を評価するため, 3点曲げ試験を行った. Fig.2.29 に示した万能材料試験機 AUTOGRAPH (AG-I 100kN, 株島津製作所製)に 5kN のロードセルを用い, JIS-K7074 に準じて Fig.2.30 のとおりの試験治具で試験速度 5mm/min, 支点間距離 80mm の試験条件により 3点曲げ試験を行った. 曲げ強さは下記の式により算出した.

$$\sigma_b = \frac{3P_b L}{2bh^2} \quad (2.2)$$

$$\left( \begin{array}{l} \sigma_b : \text{曲げ強さ(MPa)} \\ P_b : \text{最大荷重(N)} \\ L : \text{支店間距離(mm)} \\ b : \text{試験片の幅(mm)} \\ h : \text{試験片の厚さ(mm)} \end{array} \right)$$

また, 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

線の直線部の初期のこう配を用いて、下記の式により算出した。

$$E_b = \frac{1}{4} \cdot \frac{L^3}{bh^3} \cdot \frac{P}{\delta} \quad (2.3)$$

$$\left( \begin{array}{l} E_b : \text{曲げ弾性率(MPa)} \\ L : \text{支点間距離(mm)} \\ b : \text{試験片の幅(mm)} \\ h : \text{試験片の厚さ(mm)} \\ \frac{P}{\delta} : \text{荷重-たわみ曲線の直線部のこう配 (N/mm)} \end{array} \right)$$

## 2.6.2 引張試験方法

オゾン酸化処理が CFRTP 積層材の力学的強度に与える影響を評価するため、引張試験を行った。Fig.2.31 示した万能材料試験機 AUTOGRAPH (AG-250KNI, 榊島津製作所製) を用いて JIS-K7164 に準じて引張試験を行った。また、標線間の伸びは Fig.2.32 に示したビデオ式非接触伸び計 (DVE-201, 榊島津製作所製) を使用して測定した。引張強さは(2.1)の式により、引張弾性率は下記の式により求めた。

$$E_t = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \quad (2.4)$$

$$\left( \begin{array}{l} E_t : \text{弾性率(MPa)} \\ \sigma_1 : \text{ひずみ}\varepsilon_1\text{における応力(MPa)} \\ \sigma_2 : \text{ひずみ}\varepsilon_2\text{における応力(MPa)} \end{array} \right)$$

## 2.7 結言

本章では、本研究で使用した CF 織物および熱可塑性樹脂に関する説明、これらの使用基材に対してオゾン酸化処理を行った際の影響について、CFRTP 試験片の成形方法、強度試験方法について述べたが、特に使用基材に対してオゾン酸化処理を施すと以下のような影響が表れることが明らかとなった。

- (1) CF 織物にオゾン酸化処理を行うと、処理時間が 2 時間までは CF 束の強度に影響を与えないが、処理時間が 4 時間になると最大引張荷重が 10% 程度低下する。また、オゾン酸化処理の効果により、CF 表面にはマトリッ

クス樹脂との界面接着性を向上させる働きをする極性を持った酸素含有官能基(C-O, C=O, O-C=O)が生成される。

- (2) PP フィルムにオゾン酸化処理を6時間行うと、親水性が大幅に向上した。これは FT-IR の結果から、オゾン酸化処理の効果により PP フィルム表面にカルボニル基、ヒドロキシ基が生成された影響でフィルムの表面が極性を帯びたため親水性が向上したと考えられる。一方、MFR は 2.4 倍に向上した。これはオゾンが PP の分子鎖の一部を切断したため分子量が低下したことで MFR の値が向上したと推測された。
- (3) PC フィルムにオゾン酸化処理を2時間行うと表面にヒドロキシ基が生成したため、親水性が向上することが確認された。また、MFR は 20% 向上し、PC フィルムの引張強さは 10% 低下することが確認された。
- (4) PA6 フィルムにオゾン酸化処理を3時間行った後、表面を FT-IR で測定した結果、カルボニル基が生成されていることが確認された。さらに XPS での測定により、処理前と比較してカルボニル基とカルボキシル基の割合が増加していることが確認された。これら酸素含有官能基の生成により親水性が向上したと考えられた。一方、MFR および PA6 フィルムの引張強さについては、オゾン酸化処理の影響はほとんど見られなかった。



Fig.2.1 Ozone generator.

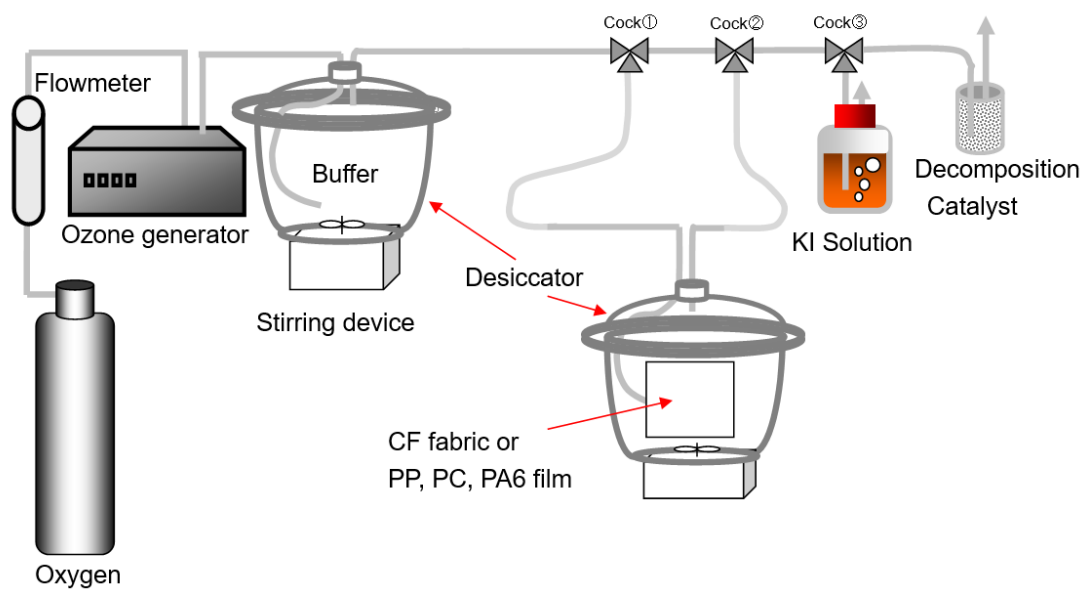
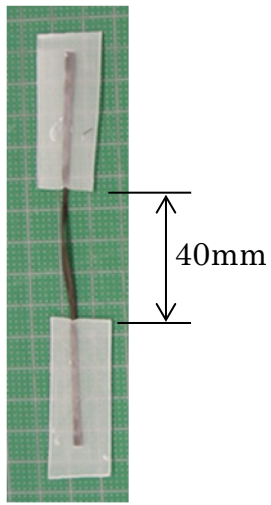


Fig.2.2 Ozone oxidation treatment equipment.



(a) Tensile specimen of CF bundle



(b) Tensile strength test of CF bundle

Fig.2.3 Maximum tensile load measurement of CF bundle.

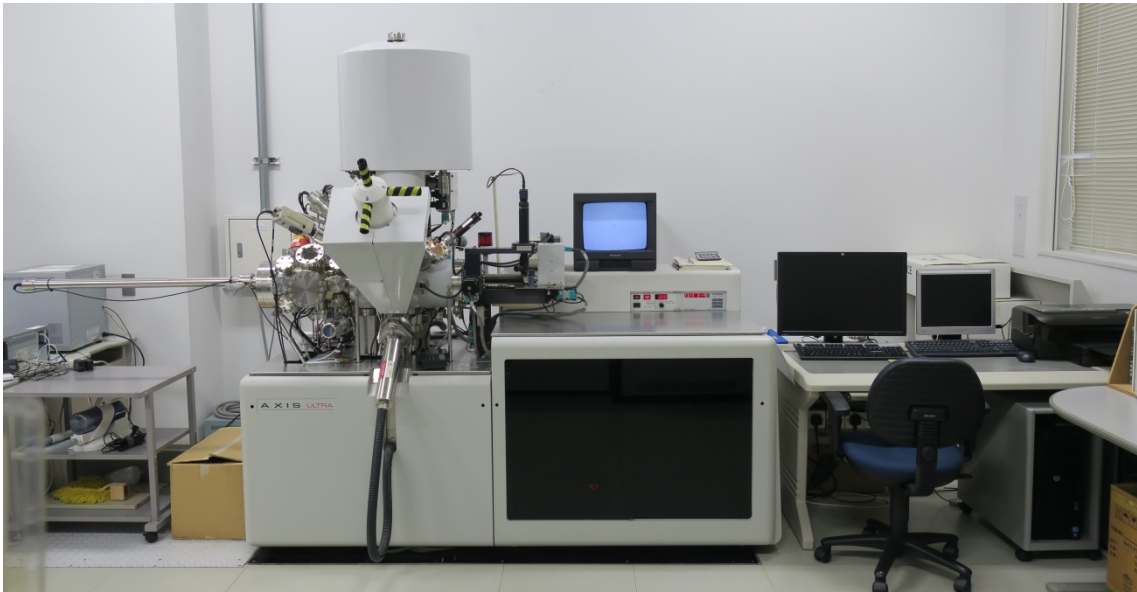


Fig.2.4 X-ray photoelectron spectroscopic analyzer.

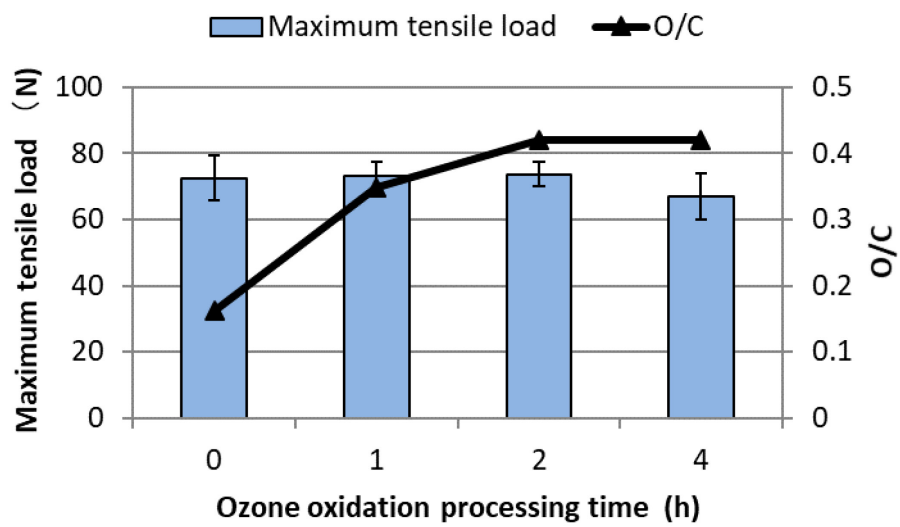


Fig.2.5 Relationship between maximum tensile load and O/C of the ozone oxidation treatment time for CF.



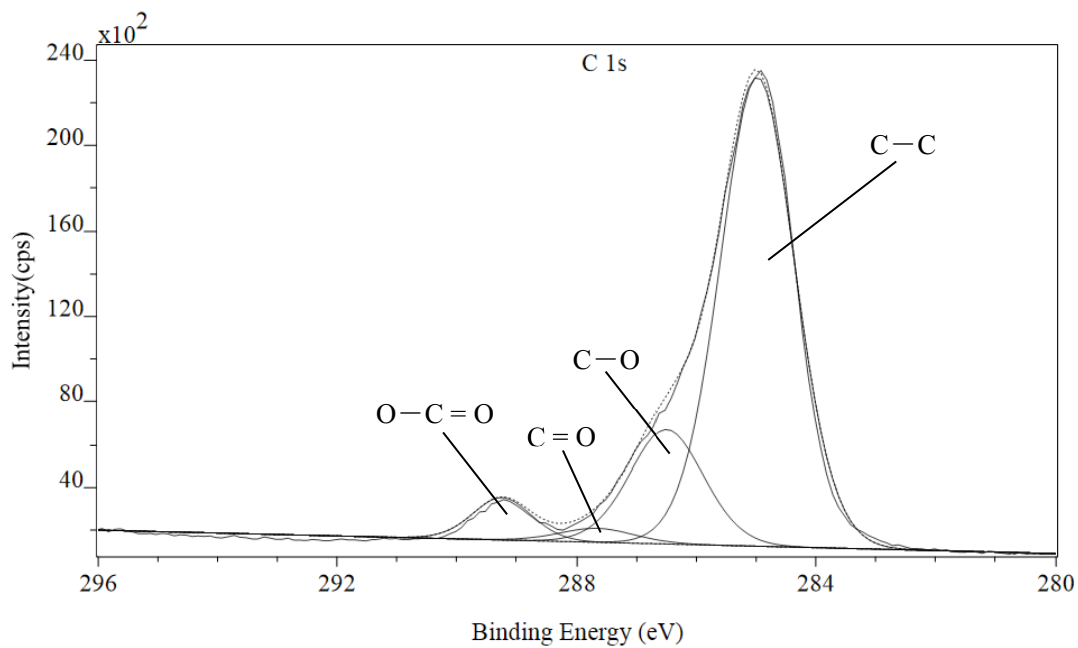


Fig.2.6.1 C1s spectra before ozone oxidation treatment.

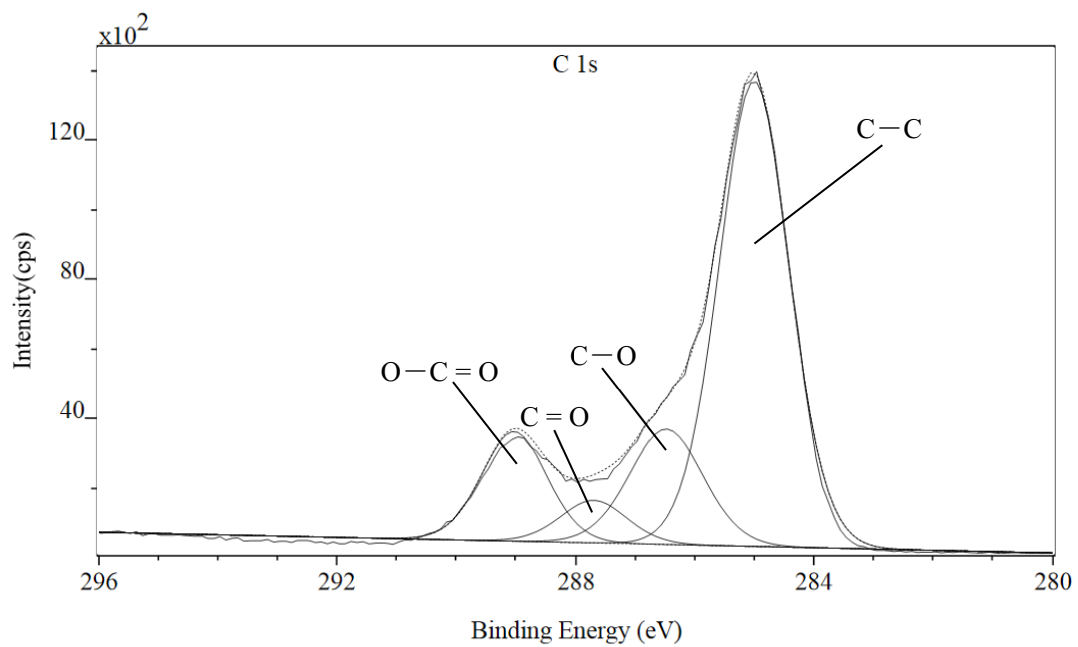


Fig.2.6.2 C1s spectra after ozone oxidation treatment for one hour.

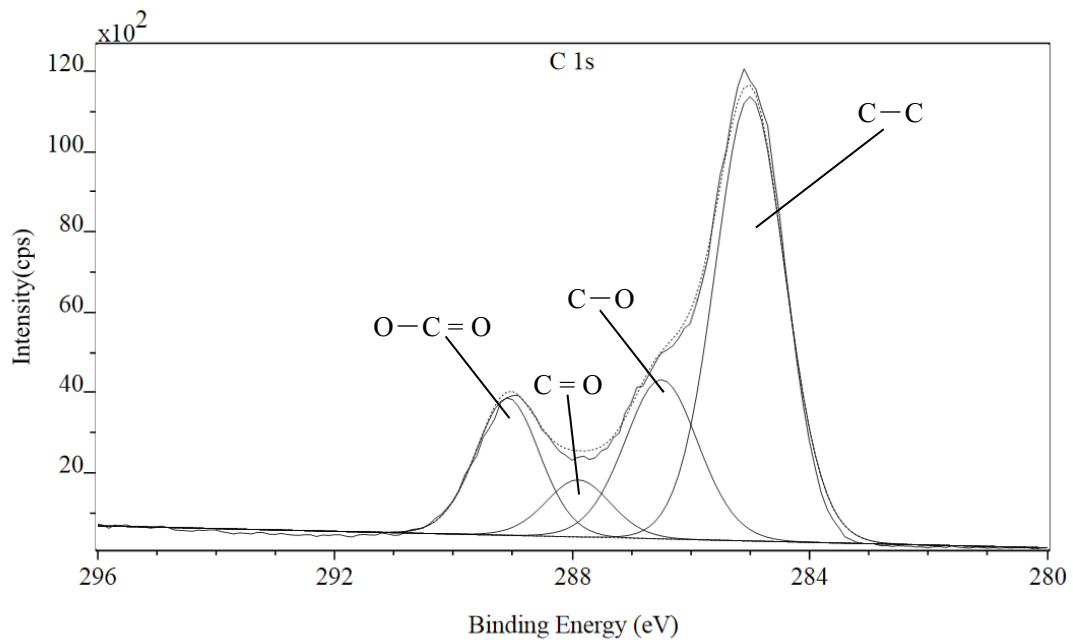


Fig.2.6.3 C1s spectra after ozone oxidation treatment for two hours.

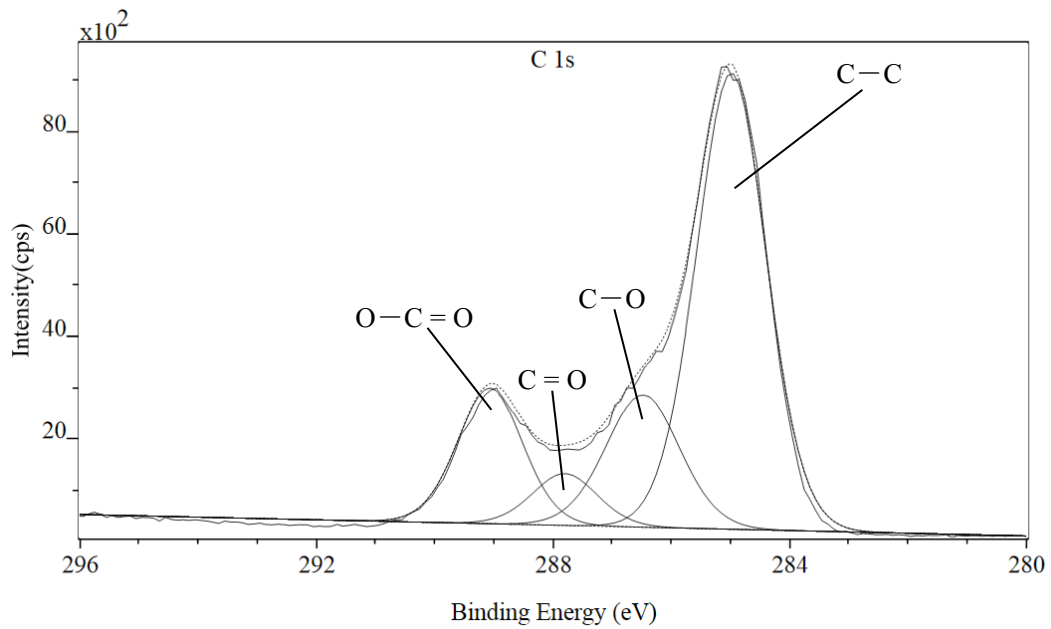


Fig.2.6.4 C1s spectra after ozone oxidation treatment for four hours.

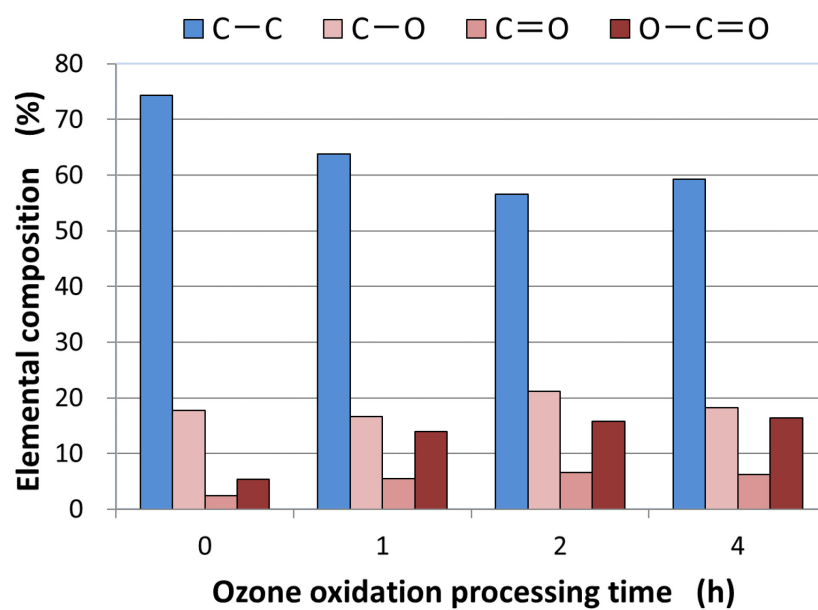


Fig.2.7 Relationship of ozone oxidation processing time and elemental composition of oxygen functional groups for CF.

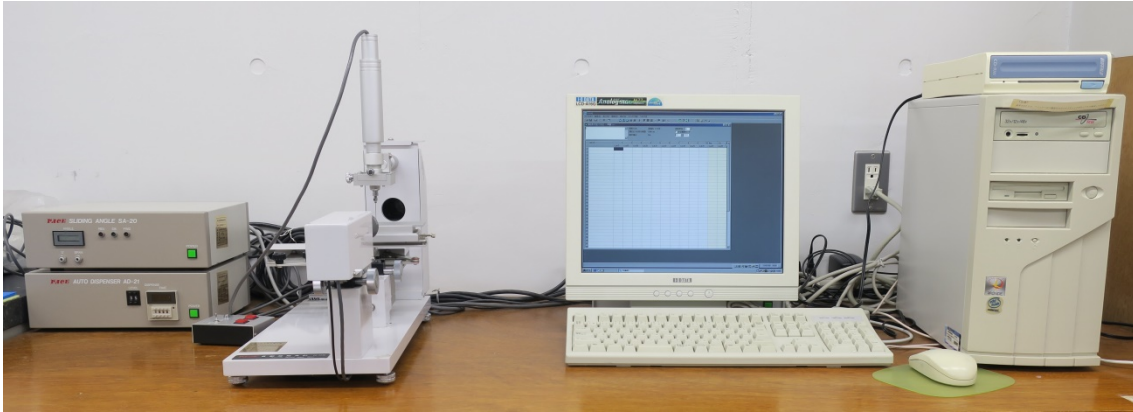


Fig.2.8 Contact angle measurement system.

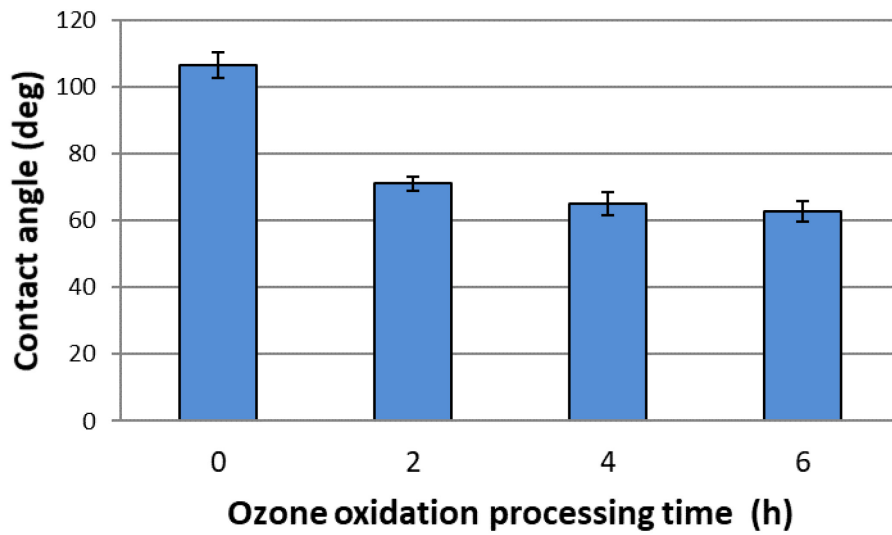
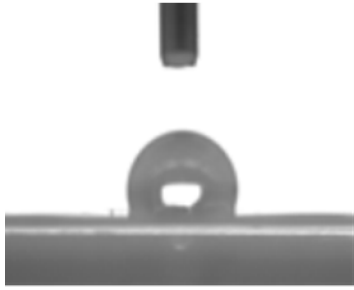
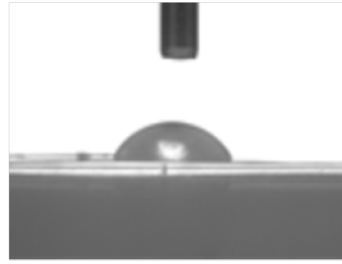


Fig.2.9 Change of contact angle in PP film to ozone oxidation processing time.



Before ozone oxidized PP (106.5°)



After ozone oxidized PP(62.6°)

Fig.2.10 Contact angle of water droplet before and after ozone oxidation treatment.

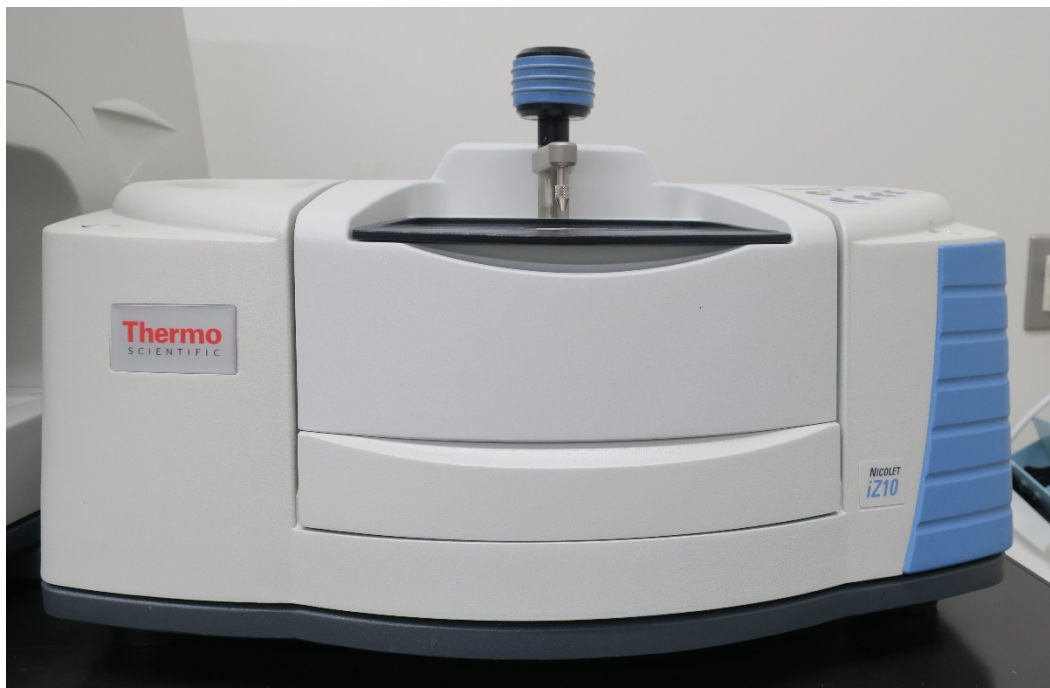


Fig.2.11 Fourier transform infrared spectroscopic analyzer (FT-IR).

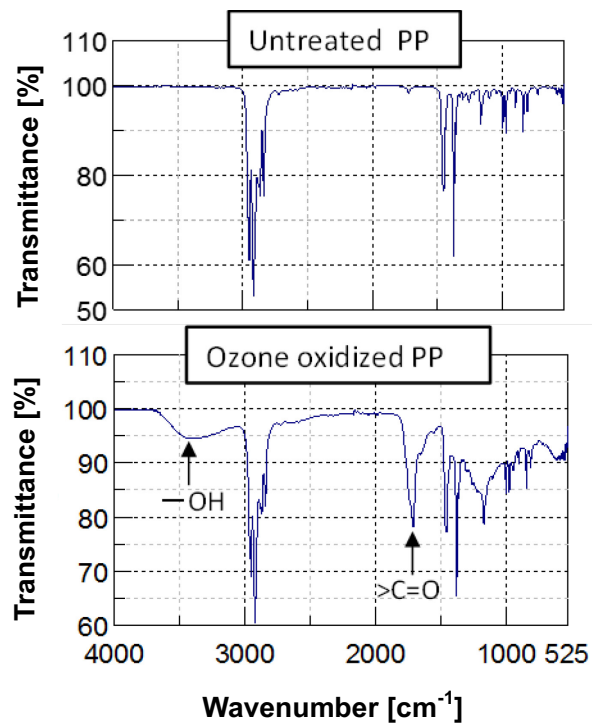


Fig.2.12 Infrared spectra of PP film surfaces before and after ozone oxidation treatment.



Fig.2.13 Melt indexer.

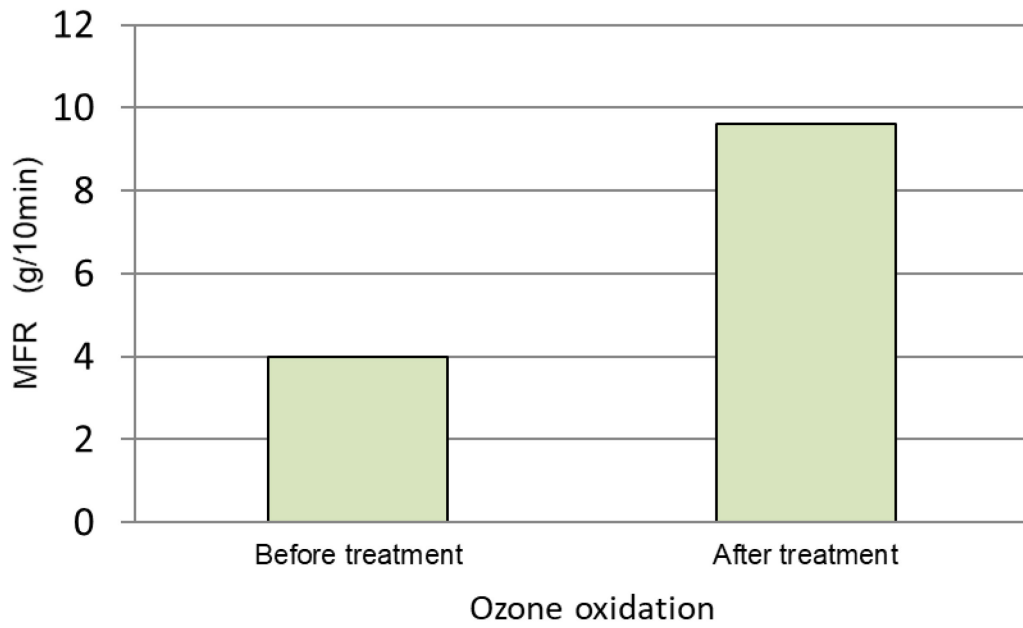


Fig.2.14 MFR of PP film before and after ozone oxidation treatment for 6 hours.



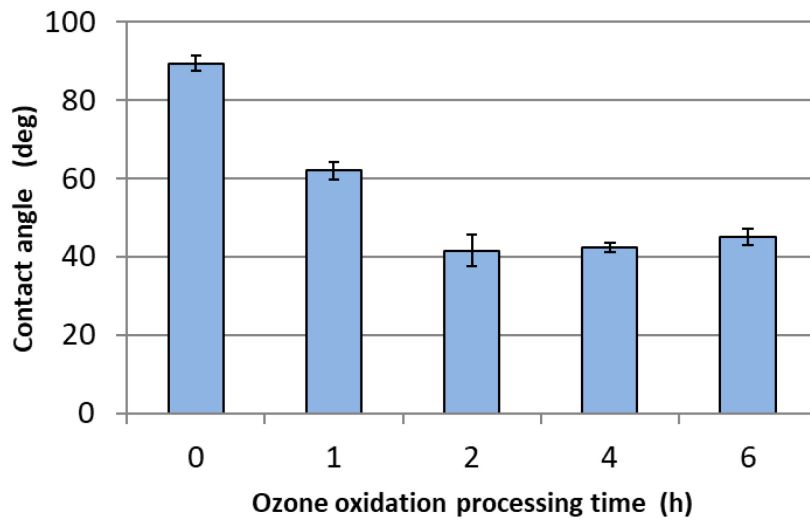


Fig.2.15 Change of contact angle in PC film to ozone oxidation processing time.

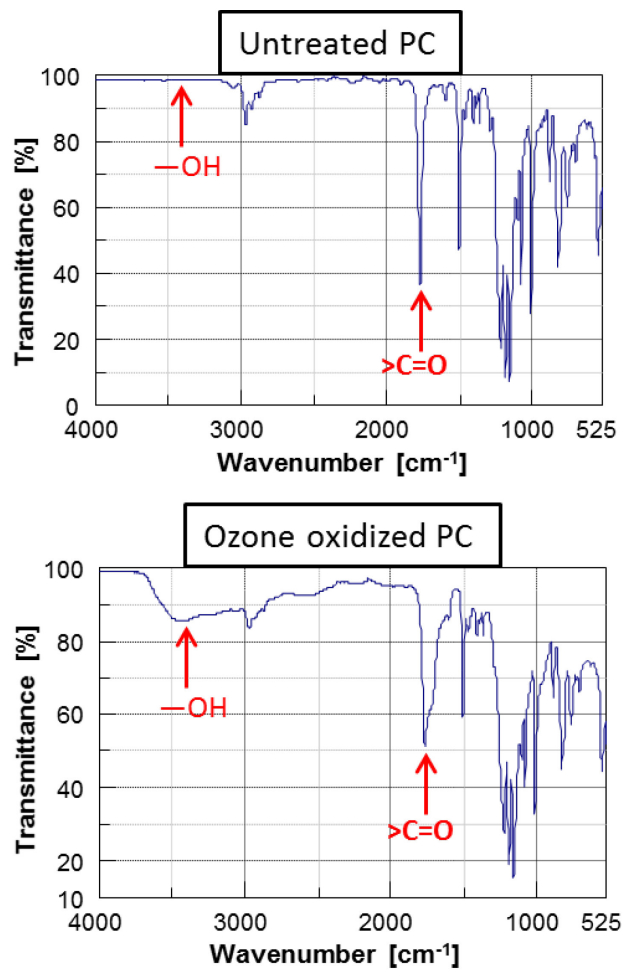


Fig.2.16 Infrared spectra of PC film surfaces before and after ozone oxidation treatment.

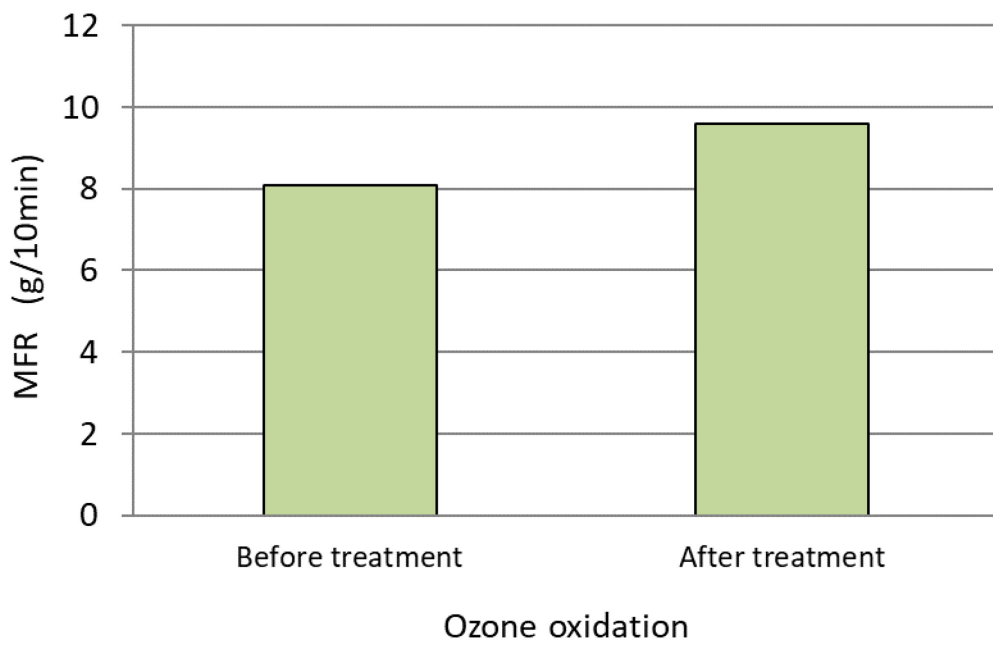


Fig.2.17 MFR of PC film before and after ozone oxidation treatment.

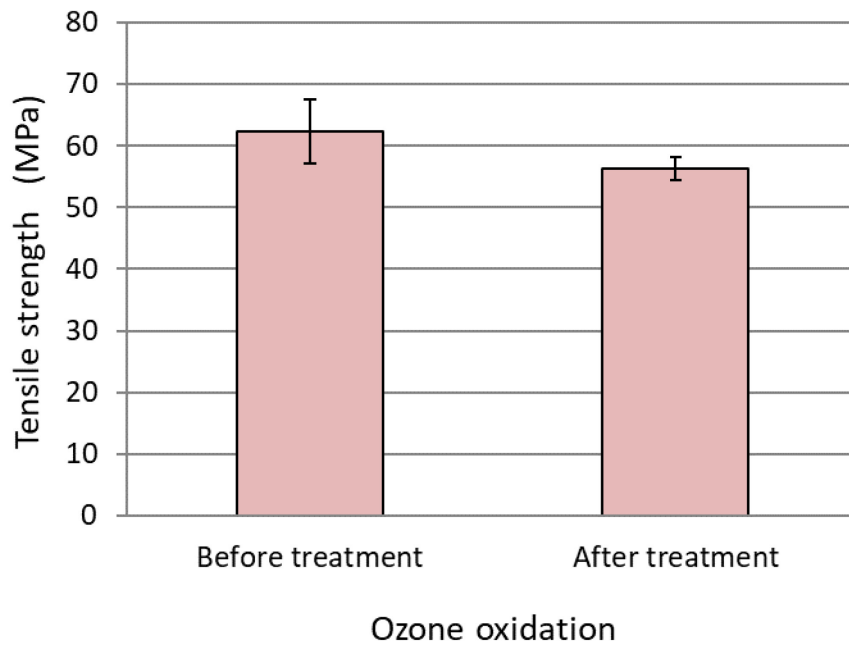


Fig.2.18 Tensile strength of PC film before and after ozone oxidation treatment.

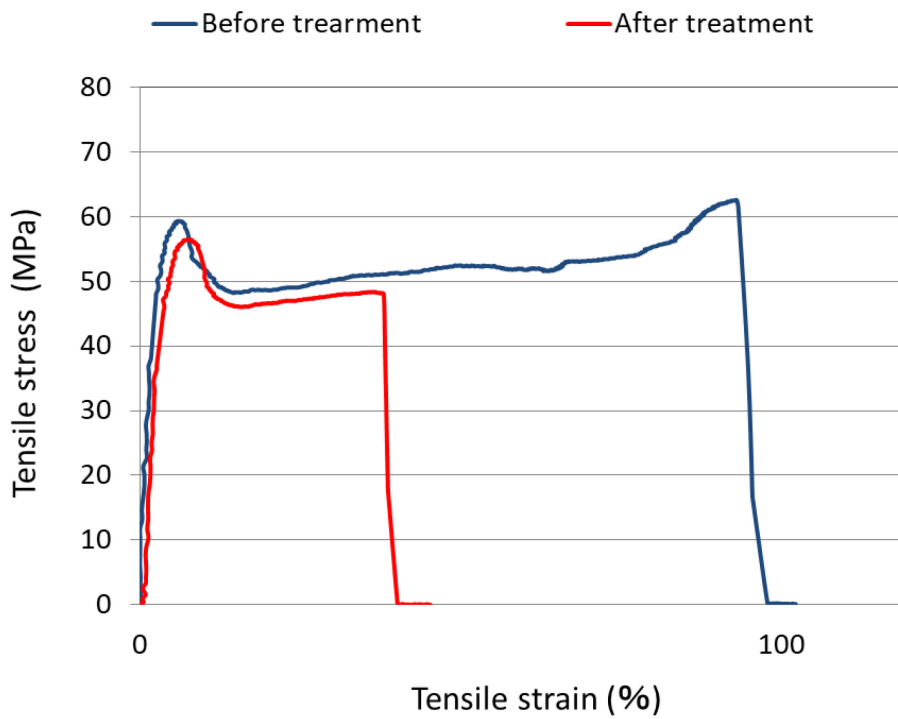


Fig.2.19 Typical stress – strain curves of PC film before and after ozone oxidation treatment.

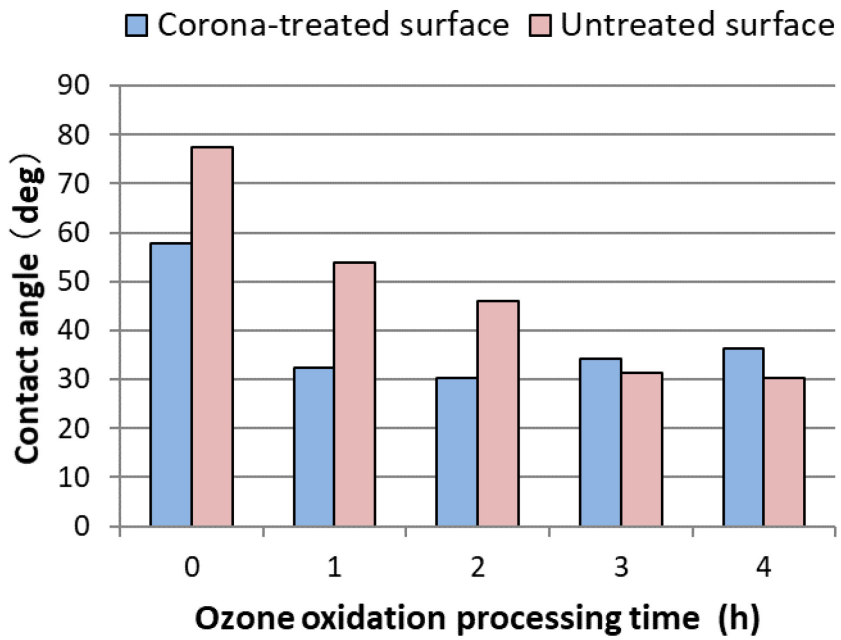


Fig.2.20 Changes in contact angle of PA6 film surface to each ozone oxidation processing time.

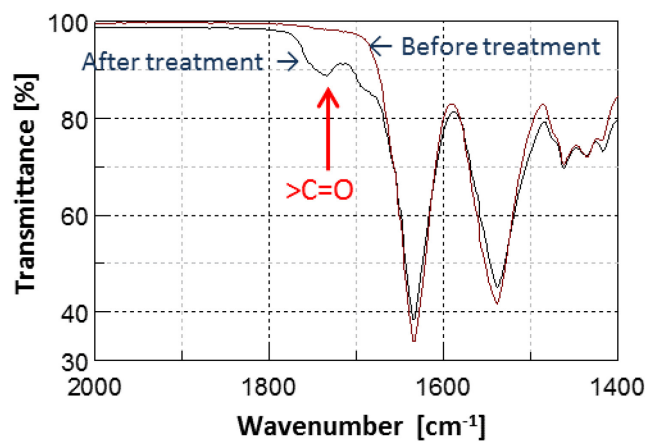
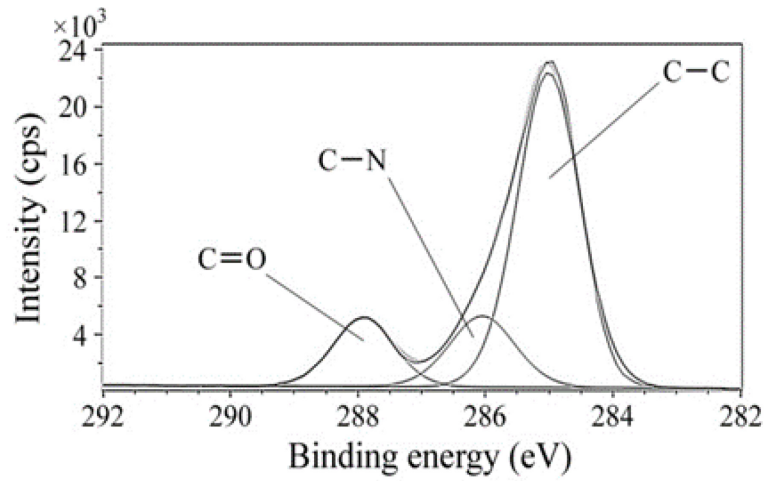
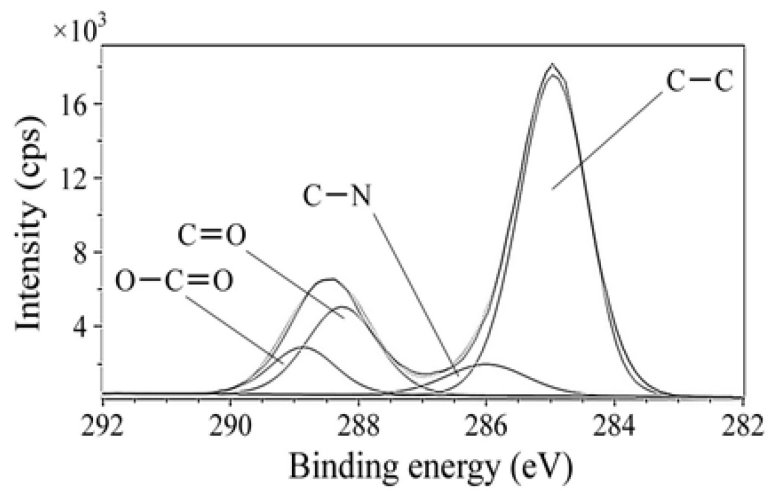


Fig.2.21 Infrared spectra of PA6 film surfaces before and after ozone oxidation treatment.



(a) C1s spectra of untreated PA6 film



(b) C1s spectra of ozone oxidized PA6 film

Fig.2.22 XPS spectra of PA6 film surface before and after ozone oxidation treatment.

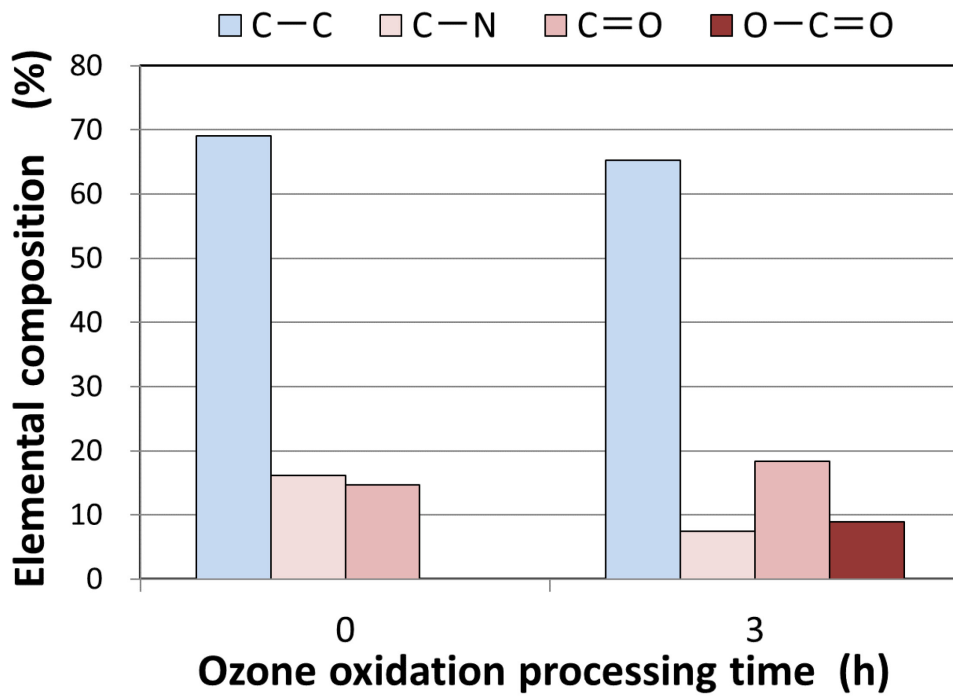


Fig.2.23 Relationship between ozone oxidation processing time and elemental composition of oxygen functional groups for PA6 film surface.

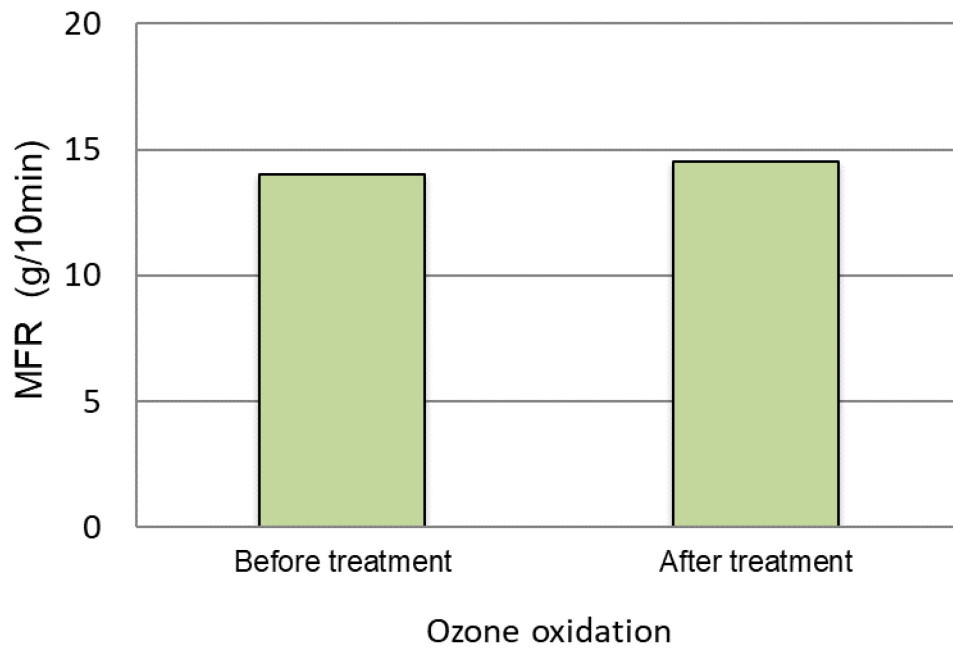


Fig.2.24 MFR of PA6 film before and after ozone oxidation treatment.

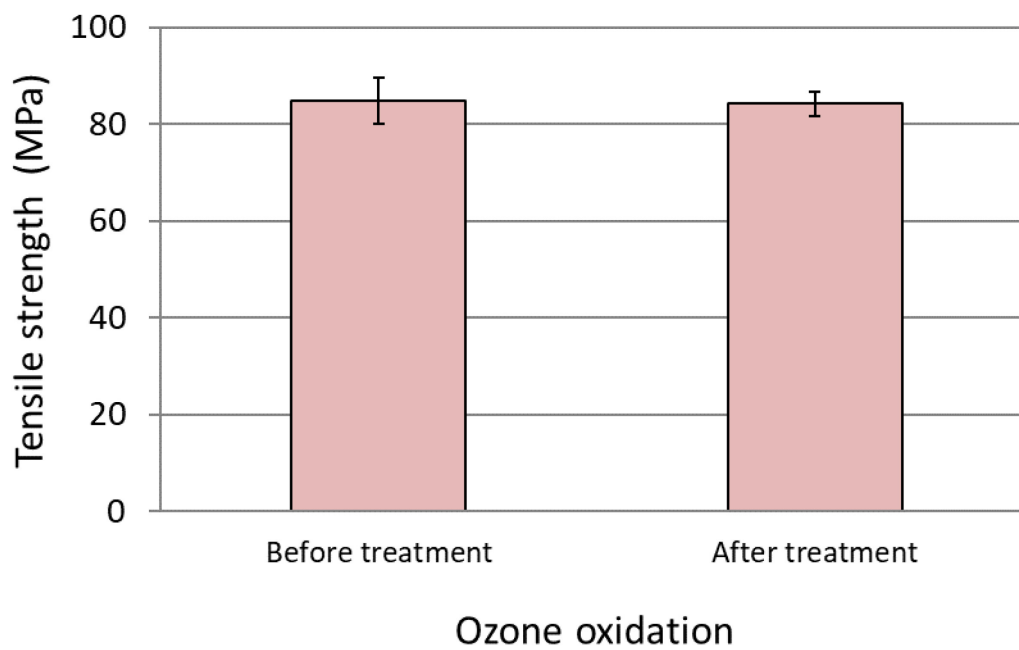
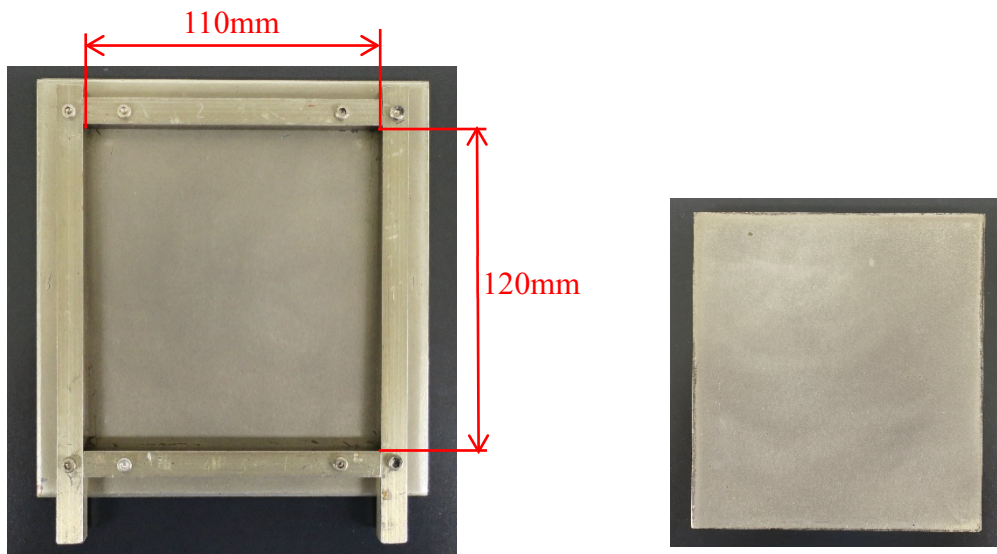


Fig.2.25 Tensile strength of PA6 film before and after ozone oxidation treatment.



Lower mold

Upper mold

Fig.2.26 Mold for manufacturing flexural test piece.



Fig.2.27 Hot press.



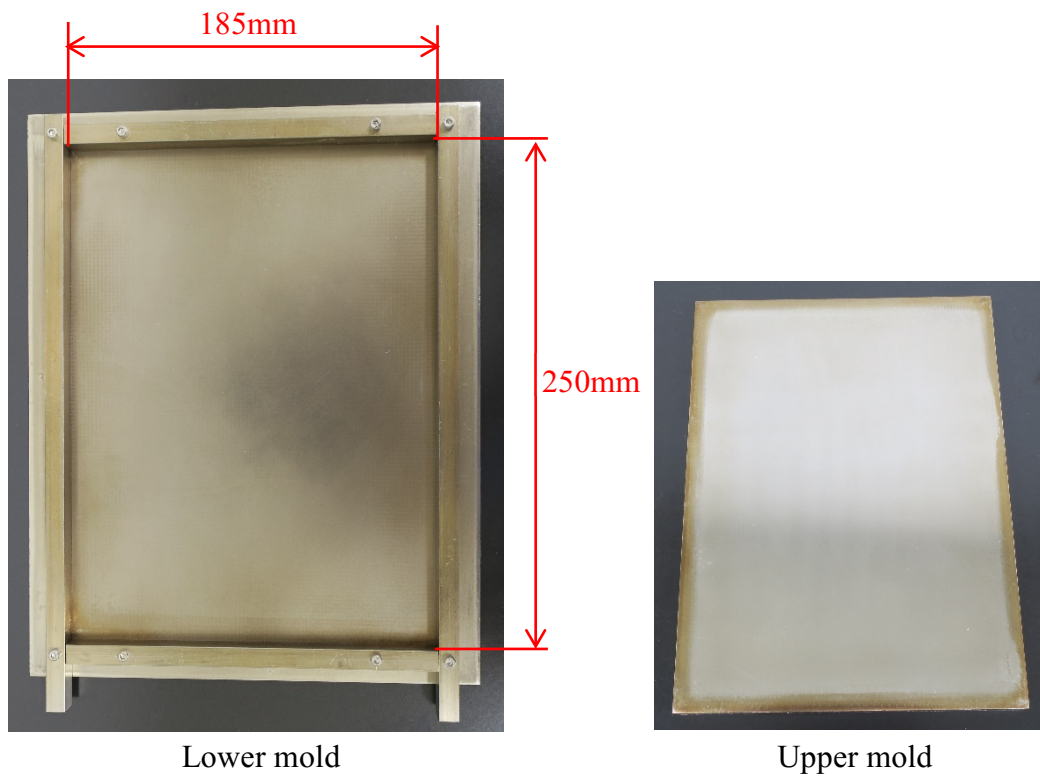


Fig.2.28 Mold for manufacturing tensile test piece.



Fig.2.29 Universal material testing machine (AG-I 100kN).

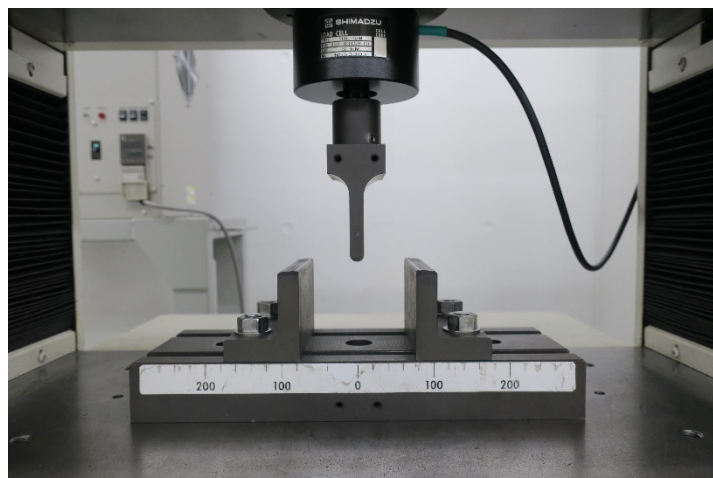


Fig.2.30 Three-point flexural strength test jig.



Fig.2.31 Universal material testing machine (AG-250KNI).

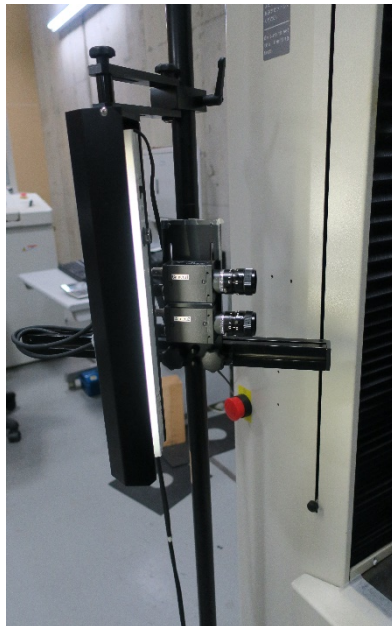


Fig.2.32 Digital video extensometer

## 参考文献

- (2-1) 小松 隆：自動車の軽量化と CFRP, プレス技術, 51, 7(2013), 27-31.
- (2-2) 経済産業省製造産業局繊維課：熱可塑性 CFRP に係る国プロジェクトについて, 成形加工, 27, 3(2015), 78-81.
- (2-3) 鈴木智史, 山崎貴史, 大庭貴洋, 外山 寿, 板津秀人：炭素繊維強化プラスチック（熱可塑性・熱硬化性）の最近の成形技術と装置, プラスチックエージ, 62, 5(2016), 42-49.
- (2-4) E.M.Silverman, W.C.Forbes: Cost analysis of thermoplastic composites processing methods for spacecraft structures, SAMPE Journal, 26, 6(1990), 9-15.
- (2-5) 西 敏夫 監修：表面・界面技術ハンドブック, (株)エヌ・ティー・エス (2016), p.545.
- (2-6) 富田隆広：CFRTP の課題と今後の展望, 型技術, 30, 5(2015), 90-93.
- (2-7) 前田 豊：炭素繊維の応用と市場, シーエムシー出版(2008), p.87.
- (2-8) 仲井朝美：地球環境と省エネルギー時代を支える長繊維強化プラスチック, プラスチックエージ, 62, 5(2016), 38-41.
- (2-9) 平野啓之：CFRP 向けエポキシ樹脂の速硬化技術, 成形加工, 22, 12(2010), 675-679.
- (2-10) (一社) 日本機械学会：機械材料学, 丸善出版(2015), p.138.
- (2-11) 高野菊雄：プラスチック材料入門, 日刊工業新聞社(2010), p.36.
- (2-12) 福富洋志 監修：自動車軽量化材料 - 開発から応用まで -, シーエムシー出版(2012), p.188.
- (2-13) 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, 成形加工シンポジウム'11(2011), 107-108.
- (2-14) (一社) プラスチック成形加工学会編：図解プラスチック成形材料, 森北出版株式会社(2011), p.92.
- (2-15) 武田真一, 永尾陽典：炭素繊維強化ポリカーボネート複合材の引張特性・衝撃特性評価, 第 50 回 構造強度に関する講演会講演集, (2008), 94-96.
- (2-16) 西岡群晴：ポリアミド(PA)6, 工業材料, 37, 6(1989), 12-17.

- (2-17) 福本 修 編：ポリアミド樹脂ハンドブック，日刊工業新聞社(1988)，  
p.26.
- (2-18) 日本医療・環境オゾン研究会：環境分野におけるオゾン利用の実際  
(2007)，p.1
- (2-19) 日本下水道事業団：オゾン処理技術の技術評価に関する報告書(2009)，  
p.3.
- (2-20) オゾン濃度測定方法編集委員会編：オゾン濃度測定方法，日本オゾン協  
会(1994)，p.15-16.
- (2-21) 吉川高雄：光酸素化による強化繊維の表面改質と複合材料の特性，鉄道  
総合技術論文誌，3(1995)，21-27.
- (2-22) Y.Nakayama, F.Soeda, A.Ishitani：XPS study of the carbon fiber matrix  
interface, Carbon, 28, 1(1990), 21-26.
- (2-23) 松井哲治，山岡昭美，山内淳：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，日本化学会誌，7(1992)，732-738.
- (2-24) 岩崎立夫，富田耕右，上田吉貢：ナイロン6 繊維へのオゾン酸化法によ  
るビニルモノマーのグラフトの重合，高分子論文集，50，2(1993)，  
115-120.

## 第3章 ポリプロピレンをマトリックス樹脂とした CFRTP への効果

### 3.1 はじめに

量産車へ CFRP の適用については、成形時間の短縮化が期待でき、リサイクル性等に優れた熱可塑性樹脂をマトリックス樹脂とした CFRTP の利用拡大が期待されている。なかでも、ポリプロピレン(PP)系のマトリックスは、軽量・安価で耐薬品性に優れることから注目を集めており<sup>(3-1)</sup>、今後は軽量化コストダウンの目的で、PP の採用が望まれている<sup>(3-2)</sup>。しかし前述のとおり CF は樹脂との界面接着性が低く、PP は非極性であるために強化繊維との接着性が弱い。これらの課題に対処するため CF 織物と PP フィルムにオゾン酸化処理を行い強度試験を行うことで、オゾンによる表面酸化処理が力学的強度向上に与える効果を検証した。

### 3.2 実験方法

#### 3.2.1 CF 織物のアセトン洗浄処理

一般の CF 表面に塗布されるエポキシ系のサイジング剤は、マトリックス樹脂との接着性を阻害する可能性があることから、サイジング剤の除去を目的として、CF 織物をアセトンに浸漬させ超音波洗浄を行った後、乾燥させたものを用いた。

#### 3.2.2 曲げ試験片作製方法

PP フィルム7枚と CF 織物6枚を交互に積層し型に入れ、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、成形圧力を2MPaで5分間加圧し、2MPaを保持したまま室温まで30分間冷却することにより積層 CFRTP 板を成形した。その後、ファインカッターを用いて JIS-K7074 に規定されている曲げ試験片寸法(100mm×15mm×1.7mm)に切り出した。試験片本数は5本とした。

#### 3.2.3 引張試験片作製方法

PP フィルム7枚と CF 織物6枚を交互に積層し型に入れ、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、成形圧力を2MPaで5分間加圧し、2MPaを保持したまま室温まで30分間冷却することにより積層 CFRTP 板を成形した。

その後、ファインカッターを用いて JIS-K7164 に規定されている引張試験片寸法 (250mm×25mm×1.7mm) に切り出した。試験片本数は 5 本とした。

#### 3.2.4 層間せん断強さ試験片作製方法

PP フィルム 13 枚と CF 織物 12 枚を交互に積層し型に入れ、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、成形圧力を 2MPa で 5 分間加圧し、2MPa を保持したまま室温まで 30 分間冷却することにより成形した積層 CFRTP 板を、Fig.3.1 に示した JIS-K7092 の「目違い切欠き試験片」形状に加工した。試験片の厚さ(h)は 3.5mm とした。試験片本数は 5 本とした。万能材料試験機 AUTOGRAPH (AG-I 100kN, 株式会社島津製作所製) に Fig.3.2 に示した L 字型台座を設置し、試験片の面外変形を防止する面外変形防止ジグで試験片を挟み、試験速度 1mm/min で圧縮荷重をかけ、両切欠きの底面に沿って層間せん断破壊を発生させた。得られた最大荷重を試験片の幅と切欠き間隔の積により表される破断面積で除して層間せん断強さを算出した。

また、試験後の破断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) (S-2150, 株式会社日立製作所製) で観察し、PP と CF との界面付近の破壊様相について検討した。

#### 3.2.5 CFRTP の空洞率測定方法

Fig.3.3 に示したとおり、一般に連続繊維を用いた FRP の空洞は積層間と繊維束内に生成される。試料中の空洞率は JIS-K7075 に規定された燃焼法に従い、Fig.3.4 に示すとおり試験片 (質量 0.2~0.5g) がブンゼンバーナの還元炎 (青い炎) の少し上の部分の炎の中に試験片全体が入るようにし、燃焼させたときの残存物の質量を炭素繊維密度で除した炭素繊維体積を試料体積で除した繊維体積含有率、減少質量を樹脂密度で除した樹脂体積を試料体積で除した樹脂体積含有率を用いて、以下の式により算出した。

$$V_v = 100 - (V_f + V_r) \tag{3.1}$$

$\left[ \begin{array}{l} V_v : \text{空洞率}(\%) \\ V_f : \text{繊維体積含有率}(\%) \\ V_r : \text{樹脂体積含有率}(\%) \end{array} \right]$
--

### 3.3 結果および考察

#### 3.3.1 アセトン洗浄処理時間の検討

アセトン洗浄処理時間を検討するため、処理時間 30, 60, 90, 120 分のサイジング剤の除去率を CF 織物の質量変化率から判断した<sup>(3-3)</sup>。CF 織物 90mm×300mm (織物質量: 5.4g) を用い、各処理時間終了後に自然乾燥させ、CF 織物の質量を測定した。質量変化率と処理時間との関係を求めたところ Fig.3.5 のとおり、アセトン洗浄処理を 60 分間行えば質量変化率は一定になることが示されたため、以降のアセトン洗浄処理時間を 60 分とした。

#### 3.3.2 オゾン酸化処理が曲げ強度に及ぼす影響

試料名、CF 織物および PP フィルムの表面処理の状態を Table3.1 に示す。これらの試料を用いて万能材料試験機 AUTOGRAPH (AG-I 100kN, (株)島津製作所製) を使用して曲げ試験を行った結果を Fig.3.6 に示す。また、各試料の繊維体積含有率(Vf)を JIS-K7075 に規定されている燃焼法で求めた結果、38%であった。

CF 織物と PP フィルムの両方にオゾン酸化処理を行った試料 D では未処理(試料 A)と比較して曲げ強さが約 2 倍(99%向上)となった。これはオゾン酸化処理により CF と PP との界面接着性が向上したことと、試料 D の空洞率が試料 A の 1/3 以下になったことが理由であると考察した。また、試料 D の空洞率が低下したのは、Fig.2.14 で示したとおりオゾン酸化処理の効果により PP の熔融時流動性が向上したことと、アセトン洗浄過程で用いた超音波処理、またその後のオゾン酸化処理の過程で CF 束が分繊し PP が含浸し易くなったことも一因ではないかと推測した。

次に表面処理と曲げ強さとの関係を試料毎に考察する。試料 A と B を比較すると、試料 B は A に対して 25%高い値を示した。CF の表面処理状態と空洞率に違いがないことから、これは PP フィルムのオゾン酸化処理による CF と PP との界面接着性の向上による効果と考えられる。また、試料 B と C を比較したところ、試料 C は B に対し 39%高い値であった。試料 C ではアセトン洗浄しサイジング剤を落とした CF を用いているが、この結果から CF 表面に塗布されているエポキシ系のサイジング剤が PP との接着性を阻害している可能性が高いことが示された。最後に試料 B と D の比較を行ったところ、試料 D は B に対し 59%高くなった。これは CF のオゾン酸化処理により PP 界面との接着性が向上したためと試料 D の方が空洞率が低かったためと考えられる。また、試料 D は



CFのサイジング剤を除去した試料Cと比較しても14%高い値を示していることから、CFに対するオゾン酸化処理はPP界面との接着性を向上させ、曲げ強さを向上させるのに有効な手法であると言える。

曲げ弾性率の結果を Fig.3.7 に示す。試料 D の試料 A に対する向上率は39%となった。向上した理由については、曲げ強さと同様にオゾン酸化処理によるCFとPP界面の接着性向上と空洞率の低下ではないかと考察した。

Fig.3.8 に各試料の代表的な応力-ひずみ線図を示す。この図より、最大曲げ応力(曲げ強さ)の値が高い線図程、弾性変形域が広くなることが確認された。

Fig.3.9 に曲げ破壊が生じた積層面の光学顕微鏡写真を示した。JIS-K7074 に準じる曲げ試験の場合、試験片の上側には圧縮応力、下側には引張応力が生じる<sup>(3-4)</sup>が未処理のCFとPPで成形した試料 A (Fig.3.9(a))、オゾン酸化処理したCFとPPで成形した試料 D (Fig.3.9(b)) の両方とも試験片上面にかかる圧縮応力により樹脂と繊維束が剥離し破壊に至っており、試験片下部にかかる引張応力による繊維破断等の破壊は見られなかった。引張応力は織物中の繊維を張る方向に加わるため破壊が起こりにくいが、圧縮応力は繊維にうねりを与え易く、CFの高い引張強度を活かせない。このため、CF織物を使用してもCF RTPの曲げ強さに対する補強効果が十分に発揮されていない。従って、破壊様相からも曲げ強さを向上するために、CFとPPの界面接着性を十分に向上させることが不可欠と考えられる。

### 3.3.3 オゾン酸化処理が引張強度に及ぼす影響

Table3.1 に示した試料 A、試料 D について万能材料試験機 AUTOGRAPH (AG-250KNI, 株式会社島津製作所製) およびビデオ式非接触伸び計 (DVE-201, 株式会社島津製作所製) を使用し、JIS-K7164 に準じて引張試験を行った。標線間距離は50mm、試験片本数は5本、試験速度は1mm/minとした。引張強さの結果を Fig.3.10 に、引張弾性率の結果を Fig.3.11 に示す。各試料の Vf は38%であった。

Fig.3.10 より、CF織物とPPフィルムの両方にオゾン酸化処理を行った試料 D は、未処理の試料 A と比較して引張強さが36%向上し、Fig.3.11 から弾性率は13%向上したことが示された。

次に、試料 A と試料 D の代表的な応力-ひずみ線図を Fig.3.12 に示す。試料 A、試料 D とも弾性変形的な挙動を示した後、脆性的に破壊した線図を示し、表面処理の有無による違いは見られなかった。

最後に Fig.3.13 に引張試験後の各試料の写真を示す。オゾン酸化処理の有無で

引張試験後の破壊形態の違いは確認されなかった。

### 3.3.4 オゾン酸化処理が層間せん断強さに及ぼす影響

Table3.1 に示した各試料を用いて層間せん断強さを測定した。各試料の Vf は 38%であった。Fig.3.14 に示すとおり万能材料試験機に試験治具を設置し、試験片に圧縮荷重を負荷した。試験前後の試験片の光学顕微鏡写真を Fig.3.15 に示した。圧縮荷重により切欠きの底面に沿って層間せん断破壊が発生した状態が確認された。

圧縮荷重と変位との関係を Fig.3.16 に示す。この図より得られた最大圧縮荷重を試験片の幅と切欠き間隔の積により表される破断面積で除して層間せん断強さを算出した結果を Fig.3.17 に示した。未処理の試料 A が最も低く、CF 織物と PP フィルムにオゾン酸化処理した試料 D が最も高強度となり、試料 D の層間せん断強さは試料 A と比較して 68%高い値となった。試料 A が最も低かったひとつの原因として、未処理 CF に塗られているエポキシ系サイジング剤と PP では界面での接着性が低いことが挙げられる。さらに、空洞率が高かったことから試験片内の未含浸領域が起点となり破壊が生じ易くなったことも層間せん断強さが低かった原因と考えた。一方、試料 D が試料 B、試料 C と比較して空洞率に差がないにも関わらず最も高強度だったのは、酸化処理により CF と PP の界面接着性が向上した効果と考えた。これらの結果から、試料 D の層間せん断強さが試料 A と比較して 68%高くなったのは、オゾン酸化処理により熔融時流動性が向上し空洞率が低下したことと、CF と PP の界面接着性が向上した効果であると考察した。

最後にせん断破壊面の SEM 写真を Fig.3.18 に示した。試料 A (Fig.3.18(a)) では CF 表面にほとんど PP が付着していなかった。この原因としては、CF と PP との界面接着性が劣るため CF と PP が界面剥離してしまった可能性と、空洞率が高いという点から PP が含浸していない未含浸部分があったため樹脂が付着していなかった可能性があると考えた。一方、試料 D (Fig.3.18(b)) では、PP が CF に良く付着していることが確認でき、CF と PP 界面で凝集破壊したことが明らかとなった。これらの結果から CF と PP フィルムにオゾン酸化処理することにより、CF と PP の界面での接着性が向上したことが SEM 写真からも確認された。

積層 FRP では、外力を受けると積層界面から層間せん断力によって破壊を生じやすい<sup>(3-5)</sup>。これは層間せん断には繊維がほとんど抵抗せず<sup>(3-6)</sup>、強化繊維の補

強効果が得られないからである。これは、積層 FRP の弱点であると考えられる。しかし CF と PP に対するオゾン酸化処理は、層間せん断強さを向上させることが可能であることを示した。

### 3.4 結言

本章では PP をマトリックス樹脂とする CFRTP について、CF 織物と PP フィルムにオゾン酸化処理を施した際に力学的強度に与える影響を曲げ強度試験、引張強度試験、層間せん断強さの測定を行うことにより検証した。その結果以下の事項が明らかとなった。

#### (1) 曲げ強度試験

CF 織物と PP フィルムにオゾン酸化処理を行うと、未処理と比較して曲げ強さが約 2 倍(99%向上)、曲げ弾性率は 39%向上した。これはオゾン酸化処理の効果により CF と PP との界面接着性が向上したことと、MFR が向上したことにより空洞率が未処理の試料と比較して 1/3 以下になったことが理由であると考察した。

#### (2) 引張強度試験

CF 織物と PP フィルムにオゾン酸化処理を行うと、未処理と比較して引張強さが 36%、引張弾性率が 13%向上した。この理由も曲げ試験結果での考察と同様に、オゾン酸化処理の効果による CF と PP との界面接着性の向上、MFR が向上したことによる空洞率の低下の影響と考えられる。

#### (3) 層間せん断強さ

CF 織物と PP フィルムにオゾン酸化処理を行うと、未処理と比較して層間せん断強さが 68%向上した。これは、破面の SEM 写真の結果より、未処理の破面にはほとんど PP が付着しておらず、オゾン酸化処理した試料では PP が良く付着していることから、オゾン酸化処理の効果により CF と PP の界面接着性が向上したこと、空洞率が低下したことが原因と考える。

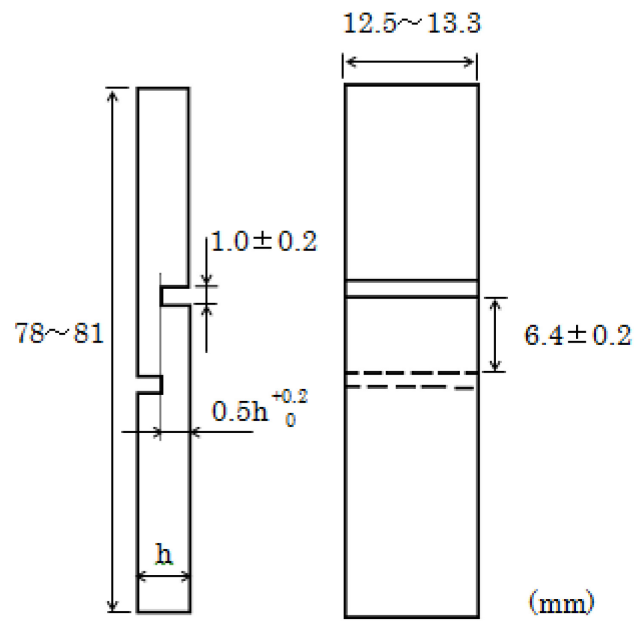


Fig.3.1 Interlaminar shear strength test specimen shape and dimensions.

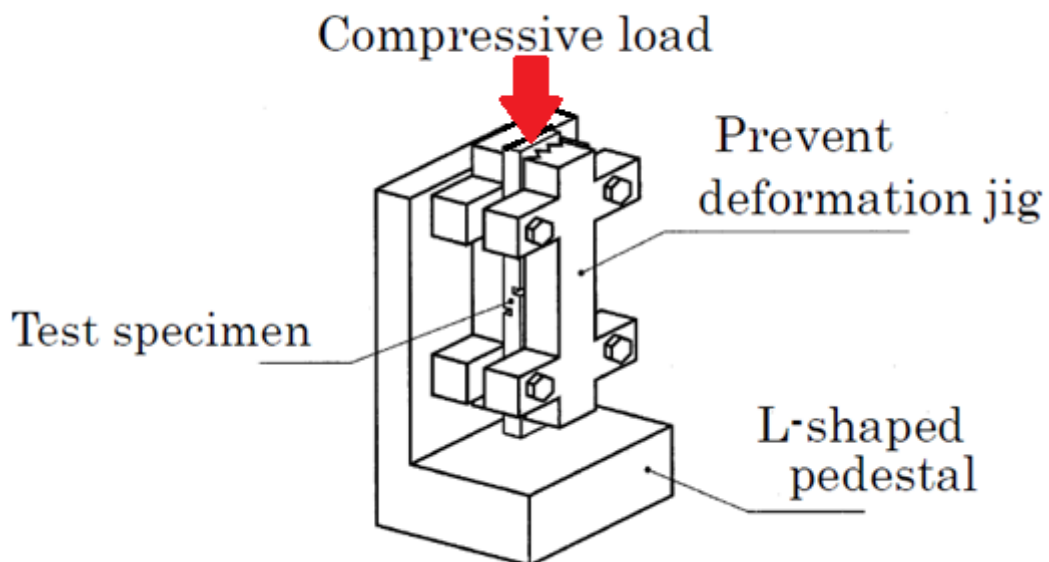


Fig.3.2 Jig for Interlaminar shear strength test.

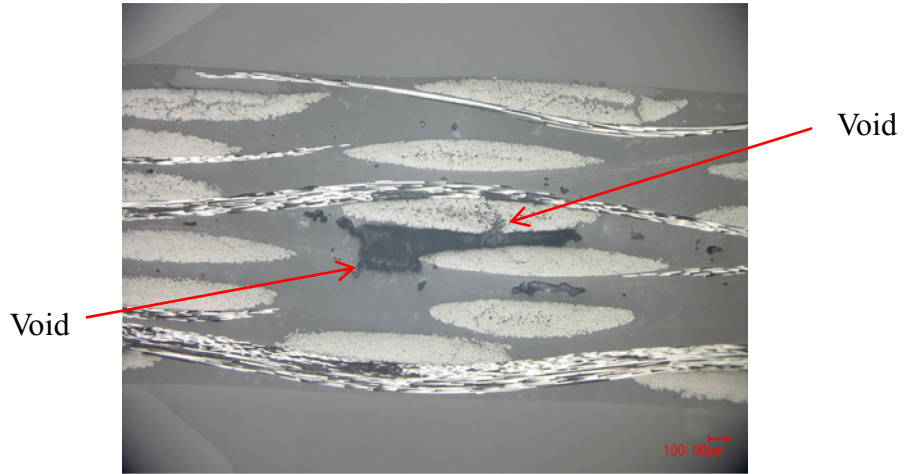


Fig.3.3 Optical micrograph of the cross section of the laminate CFRTP

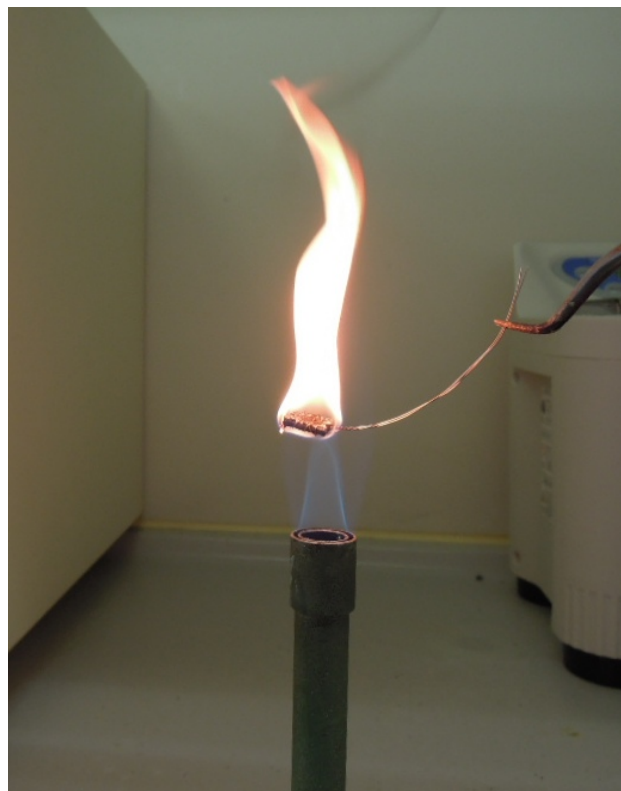


Fig.3.4 Photo of combustion method.

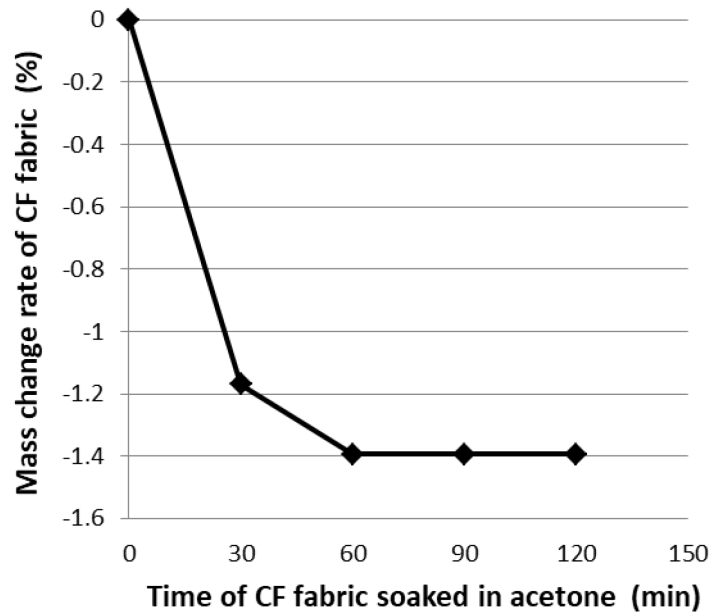


Fig.3.5 Relation of mass change rate and time of fabric soaked in acetone.

Table3.1 Sample names and conditions of surface treatment

Sample name	Condition of surface treatment	
	CF fabric	PP film
A	Untreated	Untreated
B	Untreated	Ozone oxidation
C	Acetone wash	Ozone oxidation
D	Ozone oxidation after washing with acetone	Ozone oxidation

\* Ozone oxidation processing time

CF fabric: 2hours, PP film: 6hours

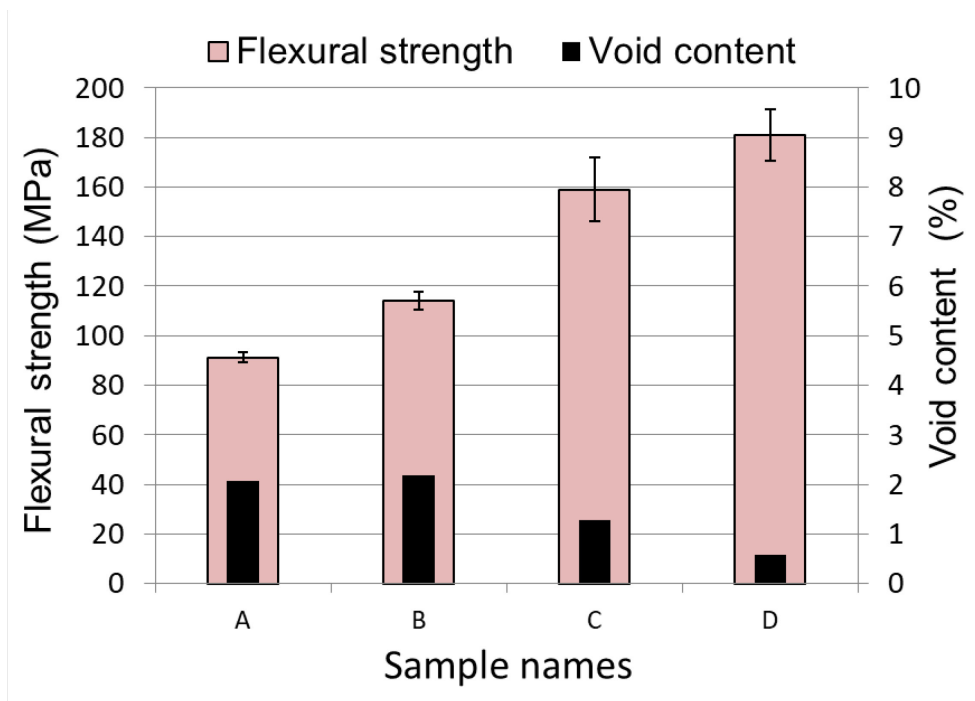


Fig.3.6 Flexural strength and Vv due to difference of surface treatment.

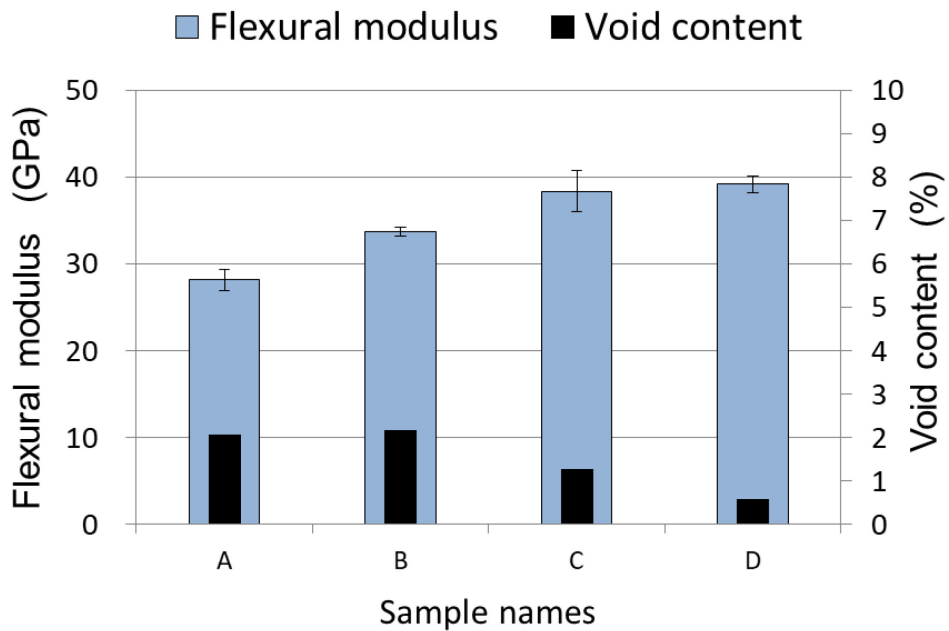


Fig.3.7 Flexural modulus and Vv due to difference of surface treatment.

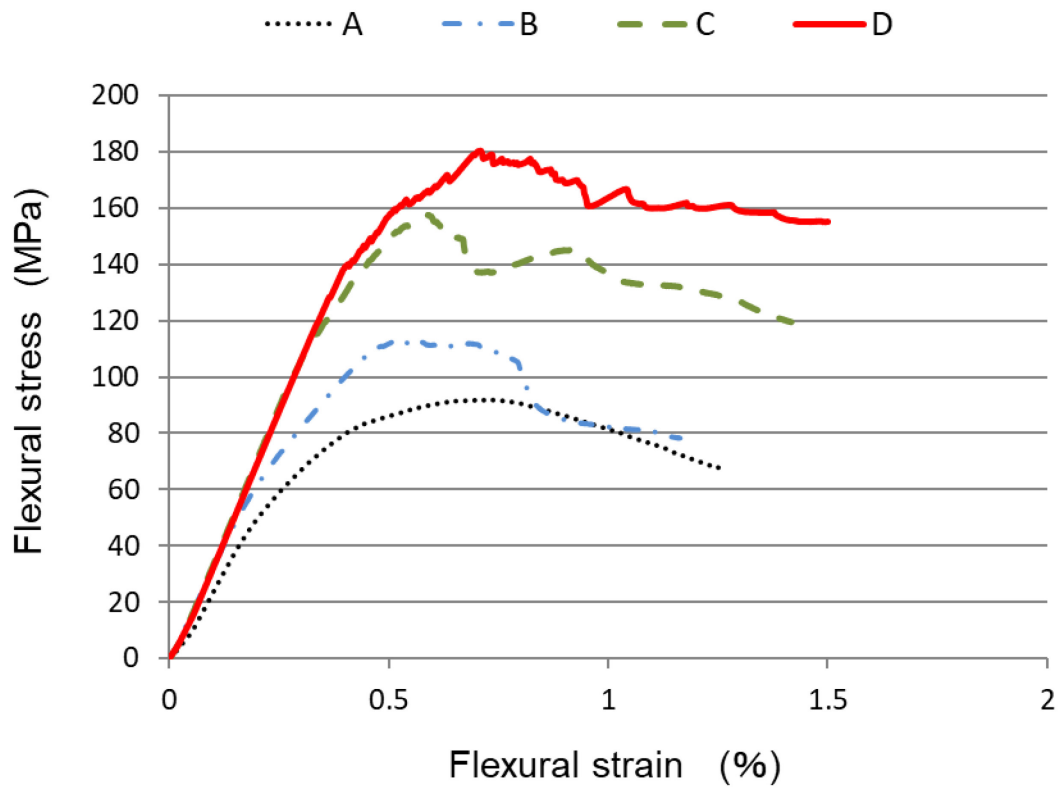
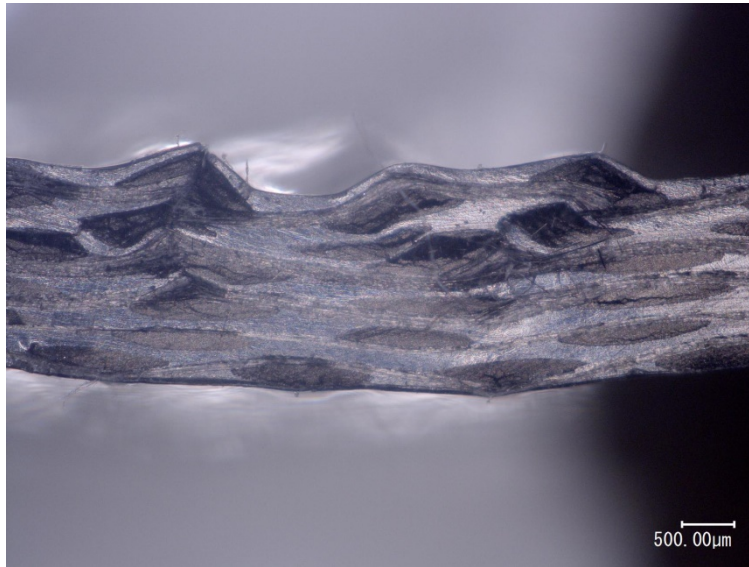
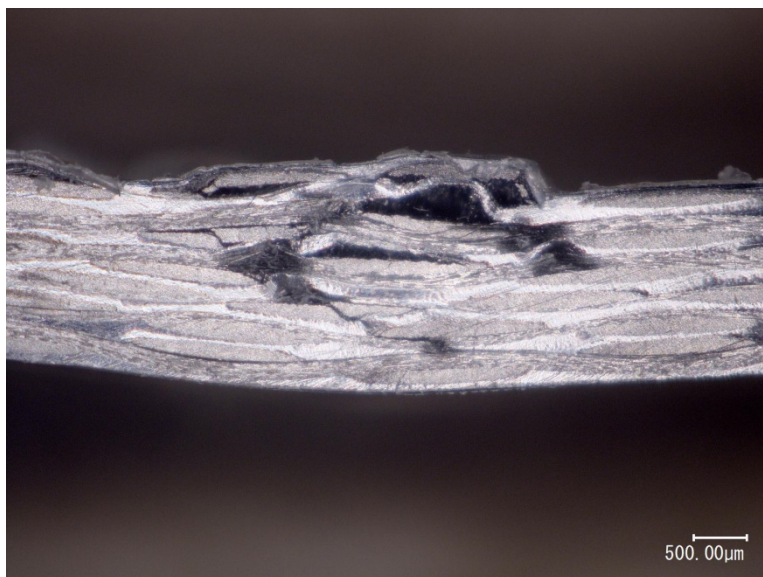


Fig.3.8 Typical stress – strain curves of sample A, B, C and D





(a) Damage morphology of sample A



(b) Damage morphology of sample D

Fig.3.9 Optical microphotographs of damage cross section after flexural test.

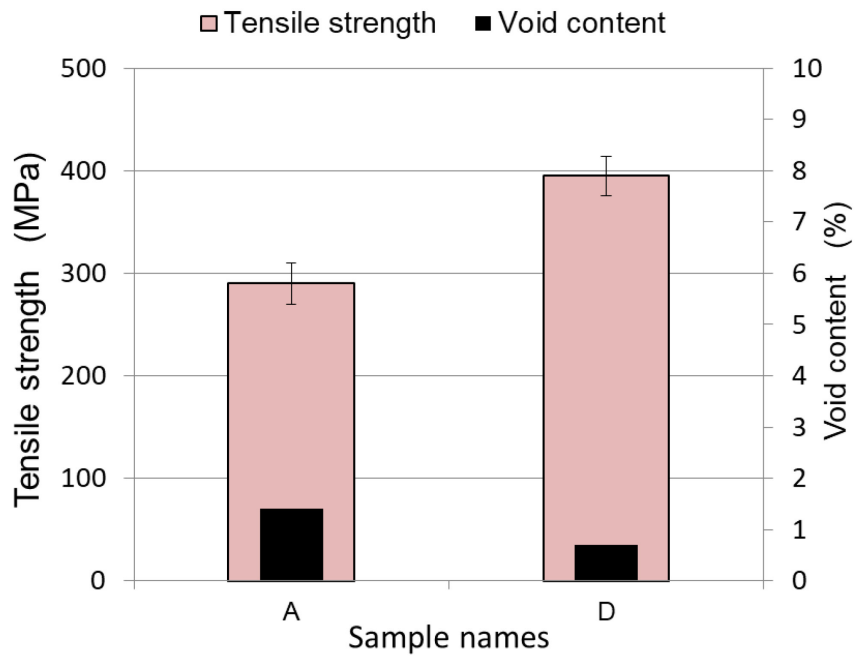


Fig.3.10 Tensile strength and Vv due to difference of surface treatment.

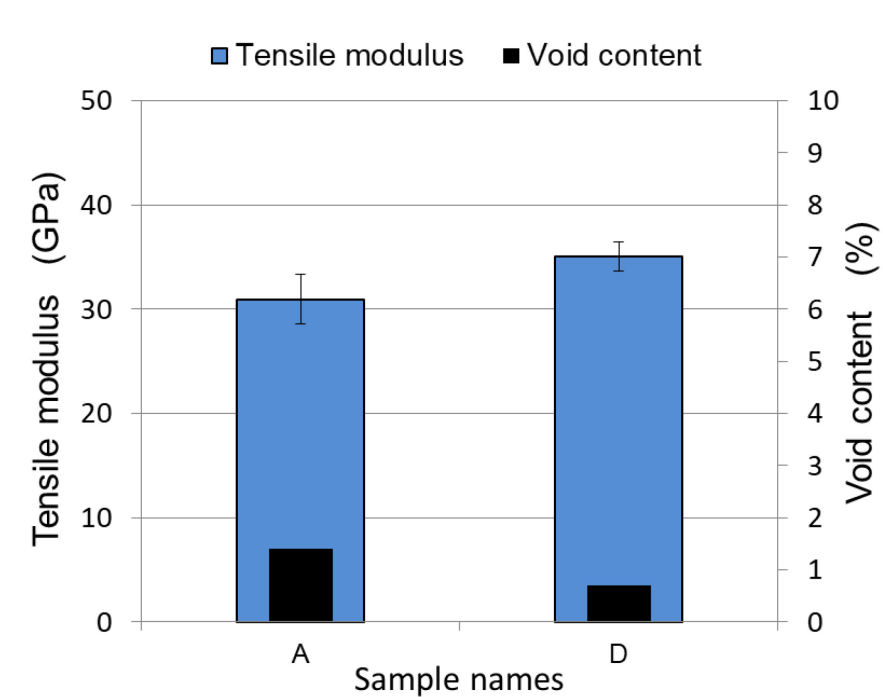


Fig.3.11 Tensile modulus and Vv due to difference of surface treatment.

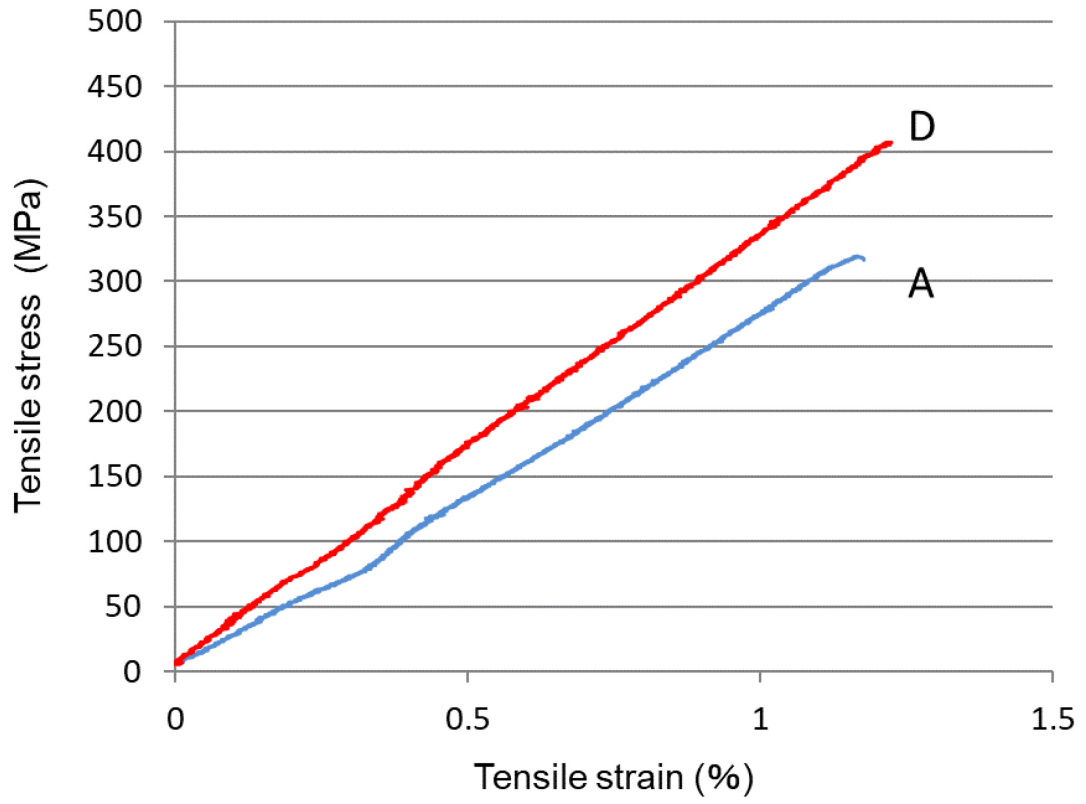


Fig.3.12 Typical stress—strain curves of sample A and sample D.



(a) Sample A



(b) Sample D

Fig.3.13 Photographs of test piece after tensile test.

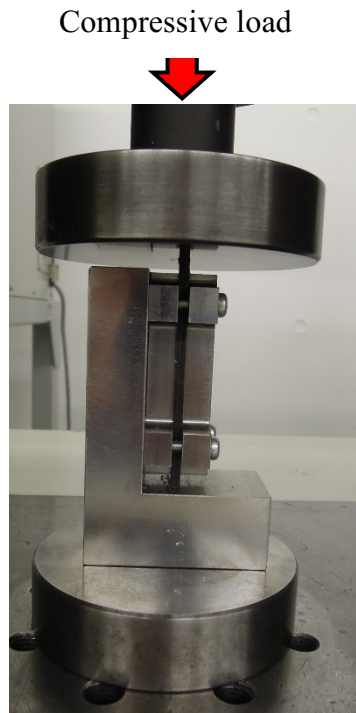


Fig.3.14 Photo of interlaminar shear strength test.

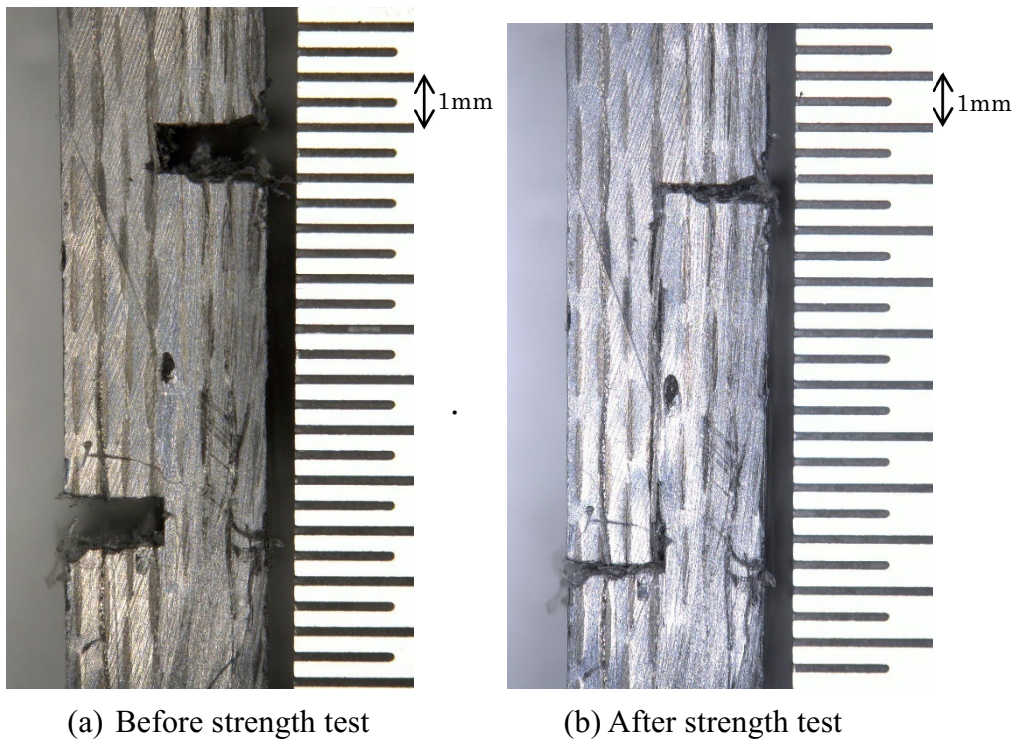


Fig.3.15 Optical microphotographs before and after interlaminar shear strength test.

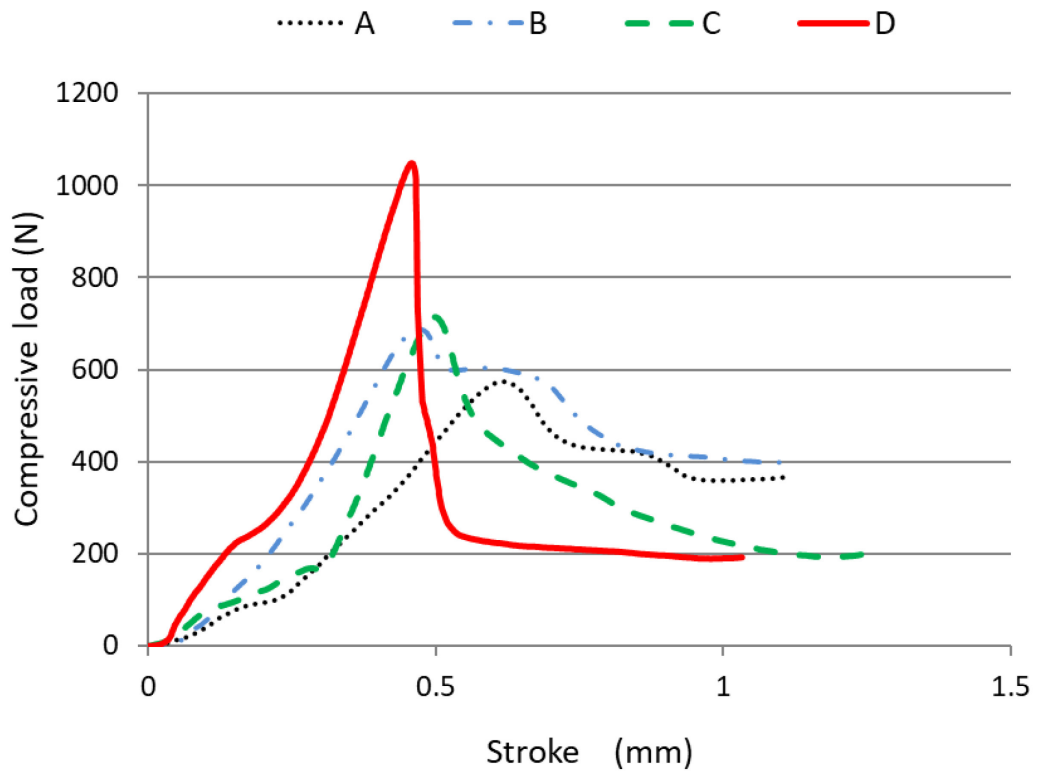


Fig.3.16 Relationship between compressive load and displacement.

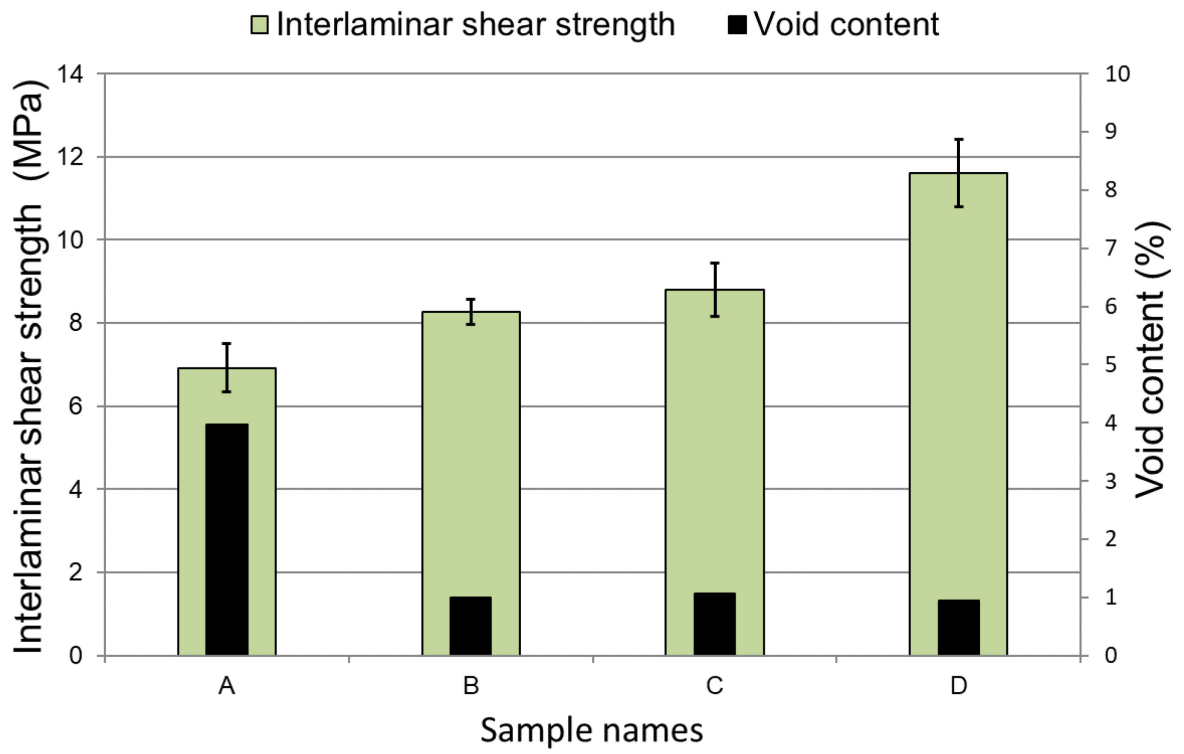
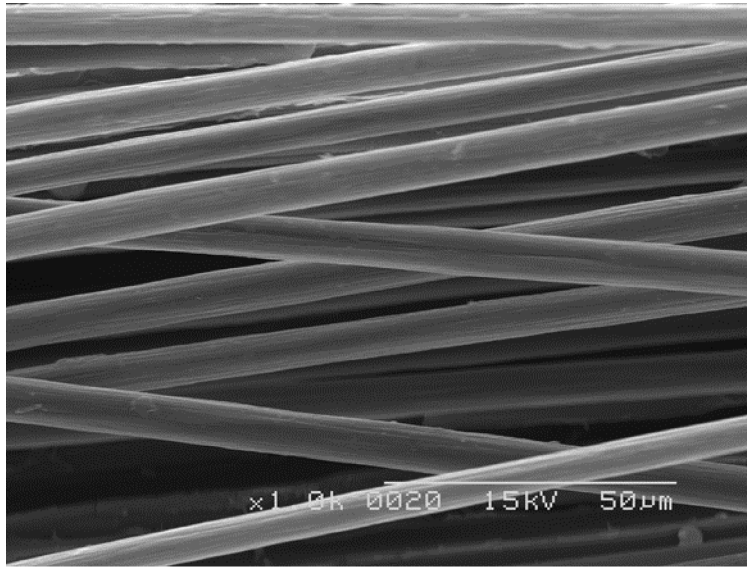
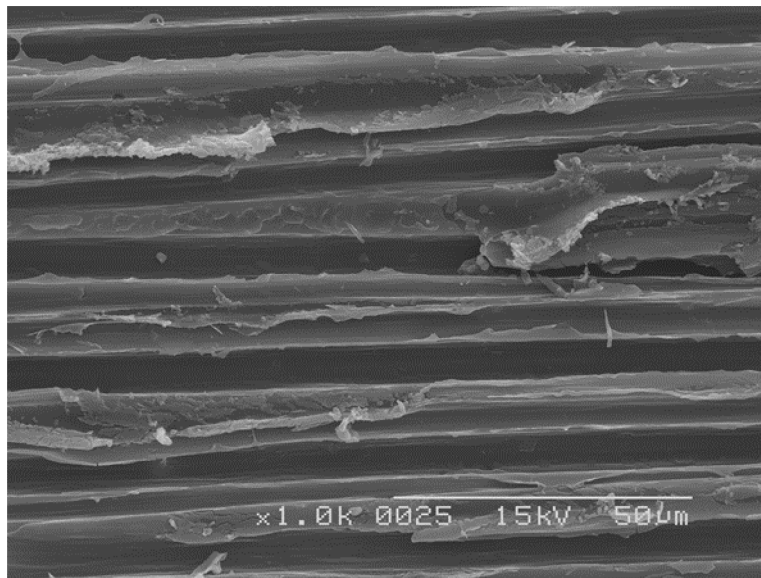


Fig.3.17 Influence of surface treatment on interlaminar shear strength and void content.



(a) Sample A



(b) Sample D

Fig.3.18 SEM images of shear plane after interlaminar shear strength test.



## 参考文献

- (3-1) 平野啓之, 村松秀隆, 井上 隆: 炭素繊維強化ポリプロピレンの繊維長および繊維/樹脂界面制御に関する研究, 日本複合材料学会誌, 39, 3(2013), 113-119.
- (3-2) 長岡 猛: ボディー及び構造部品と繊維強化樹脂成形技術の応用展開, プラスチックスエージ, 63, 5(2017), 51-56.
- (3-3) 邊 吾一, 大関 輝, 中村幸一, 平山紀夫, 生井沢正樹, 小林正俊, 東弘英: カーボン織物と現場重合熱可塑性樹脂を用いた CFRTP の機械的特性と成形条件, 日本複合材料学会誌, 39, 4(2013), 127-134.
- (3-4) 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: 機械設計 1, 実教出版株式会社(2013), p.122.
- (3-5) 野口義男, 石川隆司: CFRP の層間せん断強さ試験方法に関する評価, 宇宙航空研究開発機構研究開発資料, 4, 3(2004), 1-8.
- (3-6) 野口義男, 石川隆司: 織物 CFRP の目違い切り欠き圧縮による層間せん断強さ評価, 第 45 回構造強度に関する講演会講演集(2003), 242-244.

## 第4章 ポリカーボネートをマトリックス樹脂とした CFRTP への効果

### 4.1 はじめに

ポリカーボネート(PC)は、耐熱性に優れ且つ、熱可塑性プラスチックの中で最高の耐衝撃性を有する<sup>(4-1)</sup>。このため PC をマトリックス樹脂とした CFRTP の耐衝撃性は他の樹脂をマトリックスとする CFRTP よりも高い値を示すと考えられており<sup>(4-2)</sup>、今後は耐熱性、耐衝撃性、軽量化、高強度が求められる構造部材として使用されることが予想されている<sup>(4-3)</sup>。

しかし、前述のとおり PC は成形温度まで昇温しても樹脂の粘度が高いため、特に連続強化繊維への樹脂の含浸は困難であり、且つ強度を向上させるためには CF との界面接着性を向上させる必要がある。

本章ではこれらの課題に対処するため CF 織物と PC フィルムにオゾン酸化処理を施し、強度試験、衝撃試験を行うことで、オゾン酸化処理が力学的強度向上に与える効果を検証した。

### 4.2 実験方法

#### 4.2.1 成形条件と使用基材

PC フィルム (パンライト PC-2151, 厚さ 0.2mm, 帝人(株)製) 9 枚と CF 平織 (T300-3000, 厚さ 0.25mm, 東レ(株)製) 8 枚を交互に積層し型に入れ、熱プレス機で 300°C, 無圧で 10 分間保持して樹脂を溶融させた後、成形圧力を 2, 6, 8, 10, 12MPa の 5 水準で 10 分間加圧し、成形圧力を保持したまま室温まで 30 分間冷却することにより積層 CFRTP 板を成形した。その後、成形したそれぞれの CFRTP 板(110mm×120mm×1.7mm)をファインカッターで、JIS-K7074 による短冊形の試験片寸法(100mm×15mm×1.7mm)に切り出した。また、各々の試験片の繊維体積含有率( $V_f$ )ならびに空洞率 ( $V_v$ ) は、JIS-K7075 に規定されている燃焼法により求めた。

各試料とも 5 本の試験片について、万能材料試験機 AUTOGRAPH (AG-I 100kN, 株式会社島津製作所製) に 5kN のロードセルを用い、試験速度 5mm/min, 支点間距離 80mm で JIS-K7074 に準じた 3 点曲げ試験を行った。

#### 4.2.2 CF 織物のアセトン洗浄処理

一般の CF 表面に塗布されているサイジング剤は、PC との接着性を阻害する可能性があることから、サイジング剤の除去を目的として、CF 織物をアセトンに浸漬させ 60 分間超音波洗浄を行った後、乾燥させたものを用いた。

#### 4.2.3 オゾン酸化処理が曲げ強度に及ぼす影響

未処理、アセトン洗浄処理およびオゾン酸化処理した CF 織物と、未処理およびオゾン酸化処理した PC フィルムを用いて、4.2.1 の項で示した手順で各 CFRTP 材の曲げ試験片を作製し強度試験を行った。併せて Vf, Vv を測定した。試料名および CF 織物と PC フィルムの表面処理の状態を Table 4.1 に示す。

#### 4.2.4 オゾン酸化処理が引張強度に及ぼす影響

Table 4.1 に示した試料 A, 試料 D について PC フィルム 9 枚と CF 織物 8 枚を交互に積層し、熱プレス機で 300°C、無圧で 10 分間保持して樹脂を溶融させた後、成形圧力 3MPa で 20 分間加圧し、3MPa を保持したまま室温まで 30 分間冷却することにより積層 CFRTP 板(250mm×185mm×1.8mm)を作製し、試験片寸法(250mm×25mm×1.8mm)に切り出した。

オゾン酸化処理が引張強度に及ぼす影響を評価するため、万能材料試験機 AUTOGRAPH (AG-250KNI, 株式会社島津製作所製) およびビデオ式非接触伸び計 (DVE-201, 株式会社島津製作所製) を使用し、JIS-K7164 に準じて引張試験を行った。標線間距離は 50mm、試験片本数は 5 本、試験速度は 1mm/min とした。また、試験後の破断面を Fig.4.1 に示す走査型電子顕微鏡(SEM)(SU3500, 株式会社日立ハイテクノロジーズ製)で観察した。

#### 4.2.5 オゾン酸化処理がシャルピー衝撃値に及ぼす影響

PC をマトリックス樹脂とした CFRTP の衝撃強さを評価する方法として、高速衝突試験、落錘衝撃試験、アイゾット衝撃試験等が行われている<sup>(4-4)~(4-6)</sup>が、本論文では Fig.4.2 に示すシャルピー衝撃試験機を用いて、JIS-K7077 に準じてオゾン酸化処理が CFRTP のシャルピー衝撃値に及ぼす影響を検証した。ハンマのひょう量は 5J、打撃の方向は Fig.4.3 に示すとおり試験片の厚さ方向に平行で試験片の広い面に衝撃を与える方向(フラットワイズ衝撃)とした。試験片本数は 9 本とした。シャルピー衝撃値は、(4.1)の式により吸収エネルギーを求め、(4.2)の式により算出した。

試験片は Table 4.1 に示した試料 A~D について、4.2.1 の項で示した手順で各 CFRTP 板を成形し、ファインカッターを用いてシャルピー衝撃試験片形状

(80mm×10mm×2mm)に切り出し試験を行った.

$$E = WR[(\cos\beta - \cos\alpha) - (\cos\alpha' - \cos\alpha) \left(\frac{\alpha + \beta}{\alpha + \alpha'}\right)] \quad (4.1)$$

$$\left[ \begin{array}{l} E : \text{吸収エネルギー(J)} \\ WR : \text{ハンマの回転軸の周りのモーメント(N・m)} \\ \alpha : \text{ハンマの持上げ角度(°)} \\ \alpha' : \text{ハンマを持上げ角度 } \alpha \text{ から空振りさせたときの振上がり角度(°)} \\ \beta : \text{試験片破断後のハンマの振上がり角度(°)} \end{array} \right]$$

$$a_{uc} = \frac{E}{bt} \times 10^3 \quad (4.2)$$

$$\left[ \begin{array}{l} a_{uc} : \text{シャルピー衝撃値(kJ/m}^2\text{)} \\ E : \text{吸収エネルギー(J)} \\ b : \text{試験片の中央部の幅(mm)} \\ t : \text{試験片の中央部の厚さ(mm)} \end{array} \right]$$

### 4.3 結果および考察

#### 4.3.1 成形圧力が強度に及ぼす影響

CFRTP 成形時のプレス成形圧力の変化が、曲げ強さ、Vf, Vv に与える影響を明らかにするため、樹脂溶融後にプレス成形する際の圧力を 2, 6, 8, 10, 12MPa の 5 水準に設定して CFRTP を作製し、曲げ試験を行った。成形圧力と曲げ強さ、Vf, Vv との関係を Fig.4.4 に示す。この図は成形圧力が 2MPa から 10MPa に増加すると、曲げ強さが 50%程度向上することを表している。この理由として、成形時の圧力が上昇することで Vv が低下(5.8%→3.4%)し、さらに、金型から樹脂が若干流失したことで Vf が 45%から 57%に上昇した影響で剛性が向上し、層間剥離が抑制されたためと考えられる。また、成形圧力を 10MPa から 12MPa に上げても、曲げ強さ、Vf, Vv の値に変化がないことから、以降の実験では

プレス成形時の圧力を 10MPa とした。

#### 4.3.2 オゾン酸化処理が曲げ強度に及ぼす影響

Table4.1 に示した各々の試料を用いて曲げ試験を行った。曲げ強さの結果を Fig.4.5 に示す。CF 織物と PC フィルムの両方にオゾン酸化処理を行った試料 D は未処理(試料 A)と比較して曲げ強さが 31%向上した。

また、試料 A と B を比較すると、オゾン酸化処理した PC フィルムを使用したことにより、曲げ強さが 22%向上したことが示された。これは試料 A と B で Vf に違いがないことから、PC フィルムのオゾン酸化処理により Fig.2.17 に示すとおり MFR が向上し Vv が低下(3.4%→3.1%)したことと、CF と PC との界面接着性が向上した効果によるものと考えられる。

次に試料 B と試料 C を比較したところ、曲げ強さに違いは見られなかった。試料 C は CF 表面に塗布されているエポキシ系のサイジング剤が PC との接着性を阻害する可能性があると考え、アセトン洗浄してサイジング剤を除去した CF 織物を用いたが、曲げ強さに違いがないことから、サイジング剤の有無が PC との界面接着性に影響を与えないということが示された。

最後に試料 B と D の比較を行ったところ、曲げ強さが 8%向上した。これは CF 織物のオゾン酸化処理による PC との界面接着性の向上効果と空洞率の低下(3.1%→2.3%)による影響であると考察した。

曲げ弾性率の結果を Fig.4.6 に示す。試料 A, B, C でほとんど違いが見られず、試料 D の試料 A に対する向上率は 8%程度であり、CF 織物および PC フィルムに対するオゾン酸化処理の効果は曲げ強さ程には得られなかった。

Fig.4.7 に各試料の代表的な応力-ひずみ線図を示す。試料 D は弾性変形的な挙動を示した後、脆性的に破損に至ったのに対し、試料 A では脆性的な破損ではなく降伏現象の様な応力-ひずみ線図を示した。

次に曲げ試験後の破損面を光学顕微鏡で観察した結果を Fig.4.8 に示した。JIS-K7074 に規定されている曲げ試験方法では、試験片の上側には圧縮応力、下側には引張応力が生じるが、Fig.4.8(a)を観察すると、試料 A では、試料上面で圧縮応力により層間剥離が発生し破損している。それに対して、Fig.4.8(b)に示す試料 D では、上部の圧縮応力による層間剥離は観察されず、下部に発生した引張応力により CF が破断し、破損した。

これら結果から、試料 A は試料 D と比較して CF と PC との界面接着性が劣るため、圧縮応力により積層間で層間剥離が各所に発生し、それが進展して破損

に至ったと考えられる。これらの界面接着性の差が原因で、Fig.4.7 に示したように試料 A は降伏現象の様な応力-ひずみ線図を示し、その一方で、CF 織物と PC フィルムにオゾン処理を施した試料 D では、界面接着性の向上により層間剥離が抑制され、CF が破断するまで荷重に耐えることができたため弾性変形的な挙動を示した後、脆性的に破断する線図となったと推測される。

一方で曲げ弾性率のオゾン酸化処理による向上効果が 8%程度であったのは、曲げ弾性率が応力-ひずみ線図の初期勾配より算出するため、界面接着性の向上効果が表れにくかったためと考えられる。

#### 4.3.3 オゾン酸化処理が引張強度に及ぼす影響

Table4.1 に示した試料 A, 試料 D を用いて引張試験を行った。引張強さの結果を Fig.4.9 に、引張弾性率の結果を Fig.4.10 に示す。Fig.4.9 より、CF 織物と PC フィルムの両方にオゾン酸化処理を行った試料 D は、未処理の試料 A と比較して引張強さが 14%向上し、Fig.4.10 から弾性率は 9%向上したことが示された。

また、試料 A と試料 D の代表的な応力-ひずみ線図を Fig.4.11 に示す。この図は、どちらの試料も弾性変形的な挙動を示した後、脆性的に破断したことを表している。

次に引張試験後の破断面を 2500 倍に拡大した SEM 写真を Fig.4.12 に示す。この写真より、試料 A の SEM 写真(Fig.4.12(a))では CF 表面にほとんど PC が付着していないのに対し、試料 D の SEM 写真(Fig.4.12(b))では CF 表面を PC が覆っていることが観察され、オゾン酸化処理による CF-PC 界面の接着性向上効果が確認できた。

最後に Fig.4.13 に引張試験後の各試料の写真を示す。オゾン酸化処理の有無で引張試験後の破壊形態の違いは確認されなかった。

これらの結果から、オゾン酸化処理を CF 織物と PC フィルムに行うと、CF-PC 界面の接着性が向上したこと、PC フィルムの MFR 向上により  $V_v$  が低下(3.1%→2.0%)し  $V_f$  が上昇(52%→54%)した影響で引張強さが 14%向上したと考えられる。

また、オゾン酸化処理の効果により曲げ強さは 31%向上したのに対し、引張強さでは 14%程度であったのは、曲げ試験の場合、試料 A では前述のとおり試料上部に生じる圧縮応力により層間剥離を起こして強度が低下したのに対し、引張試験では CF-PC 界面に生じるのは引張応力のみであり、圧縮応力による層間剥離が発生しないため、曲げ試験程の強度の向上が得られなかったのでは

ないかと推測される。

次に Fig.4.10 および Fig.4.11 から、オゾン酸化処理が引張弾性率に与える影響を検討したところ、オゾン酸化処理による向上効果は 9%程度であり、曲げ弾性率の向上効果 (8%) とほぼ同じ値であった。これは引張弾性率も曲げ弾性率と同様、応力-ひずみ線図の初期勾配より算出するため、界面接着性の向上効果が表れにくかったためではないかと思われる。

#### 4.3.4 オゾン酸化処理がシャルピー衝撃値に及ぼす影響

Table4.1 に示した各々の試料を用いてシャルピー衝撃試験を行った。試験結果を Fig.4.14 に示す。CF 織物と PC フィルムの両方にオゾン酸化処理を行った試料 D は未処理(試料 A)と比較して衝撃強さが 19%低下した。この理由について以下に考察する。

今回行った衝撃試験の打撃方向は、前述のとおりフラットワイズであるため、試験片にかかる負荷の方向は、3点曲げ試験と同じになる。未処理の試験片 A の曲げ試験結果は、曲げ荷重により試験片の上部に層間剥離が発生し、これが強度低下の原因と考えられ、また、Fig.4.7 に示した応力-ひずみ線図では、層間剥離により降伏現象のような線図を示したが、衝撃試験では、この層間剥離が生成する過程で衝撃を吸収したため、試料 D よりも衝撃強さが大きくなったのではないかと考察した。

次にシャルピー衝撃試験後の試料 A と試料 D の破面を 40 倍、500 倍に拡大した SEM 写真をそれぞれ Fig.4.15、Fig.4.16 に示した。Fig.4.15 では CF が引き抜けている様子が確認されるが、Fig.4.16 では CF と樹脂が良く付着しており、引き抜けたような様子は確認されなかった。この結果から、試料 A では CF と樹脂との界面接着性が低いため、衝撃により樹脂から CF が引き抜け易い。この引き抜ける過程で衝撃を吸収したのではないかと推測した。

## 4.4 結言

本章では連続炭素繊維強化ポリカーボネートの強度向上を目的として成形条件の検討、およびオゾン酸化処理による表面改質効果に関する検討を行った。そして、曲げ試験、引張試験および破面の観察、シャルピー衝撃試験の結果から、以下の結論が得られた。

### (1) 曲げ強度試験

CFRTP 板作製時のプレス成形圧力を 2MPa から 10MPa に増加することで、曲げ強さが 50%向上した。これは、 $V_v$  が 5.8%から 3.4%に低減したことと、 $V_f$  が 45%から 57%に上昇した影響で剛性が向上し、層間剥離が抑制されたためと考えられる。

CF 織物と PC フィルムにオゾン酸化処理を行うと、未処理と比較して曲げ強さが 31%、曲げ弾性率は 8%向上した。これはオゾン酸化処理の効果により CF と PC との界面接着性が向上したことと、MFR が向上したことにより  $V_v$  が未処理の試料と比較して低下したことが理由であると考察した。

### (2) 引張強度試験

CF 織物と PC フィルムにオゾン酸化処理を行うと、未処理と比較して引張強さが 14%、引張弾性率が 9%向上した。この理由も曲げ試験結果での考察と同様に、オゾン酸化処理の効果による CF と PC との界面接着性の向上、MFR が向上したことによる  $V_v$  の低下の影響と考えられる。

### (3) シャルピー衝撃強さ

CF 織物と PC フィルムにオゾン酸化処理した試料 D よりも未処理の試料 A 方がシャルピー衝撃強さの値が大きくなったのは、試料 A では、衝撃後に発生した層間剥離および CF が樹脂から引き抜ける過程で衝撃を吸収したためと考察した。



Table 4.1 Sample names and conditions of surface treatment

Sample name	Condition of surface treatment	
	CF fabric	PC film
A	Untreated	Untreated
B	Untreated	Ozone oxidation
C	Acetone wash	Ozone oxidation
D	Ozone oxidation after washing with acetone	Ozone oxidation

\* Ozone oxidation processing time : 2hours



Fig.4.1 Scanning electron microscope (SEM)



Fig.4.2 Charpy impact test machine.

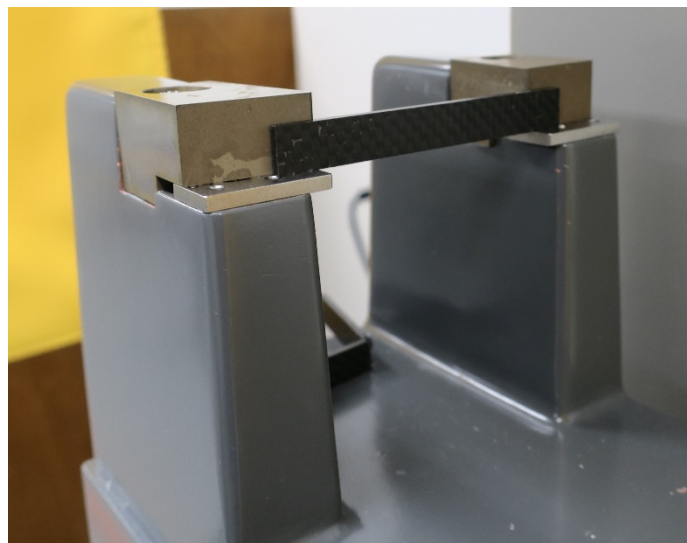


Fig.4.3 Placement of specimen.

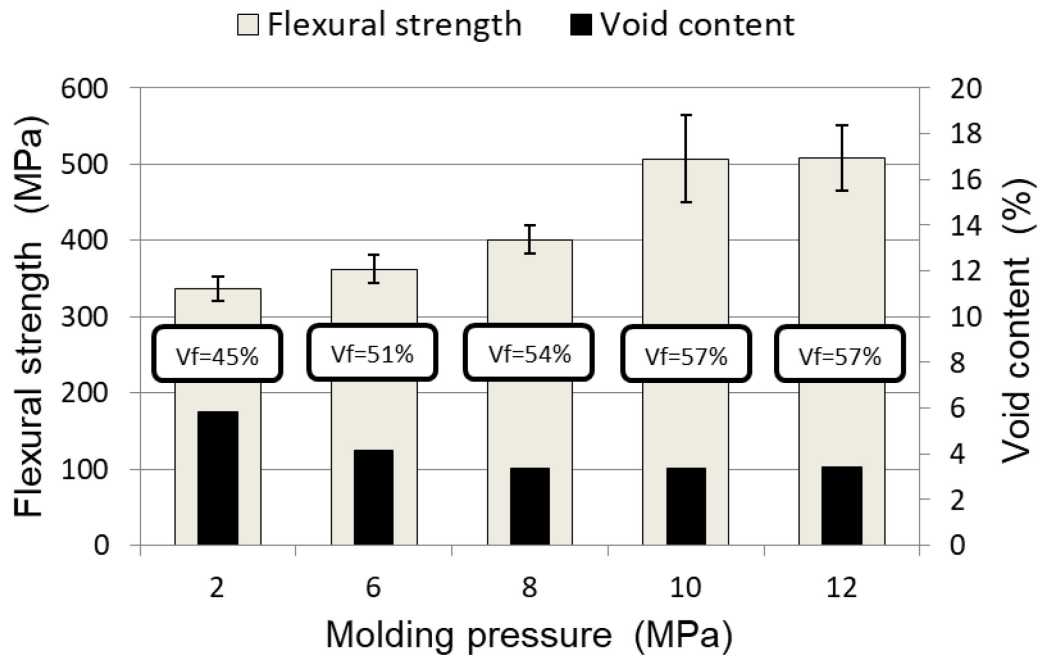


Fig.4.4 Relation of flexural strength, Vf and Vv to change of molding pressure.

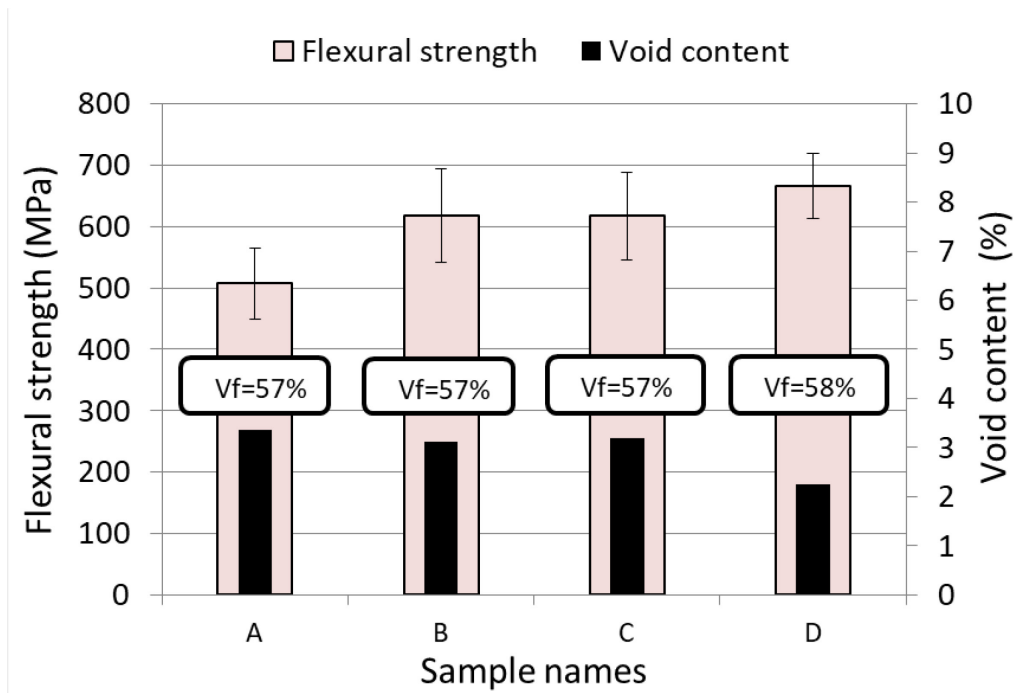


Fig.4.5 Flexural strength and Vv due to difference of surface treatment.

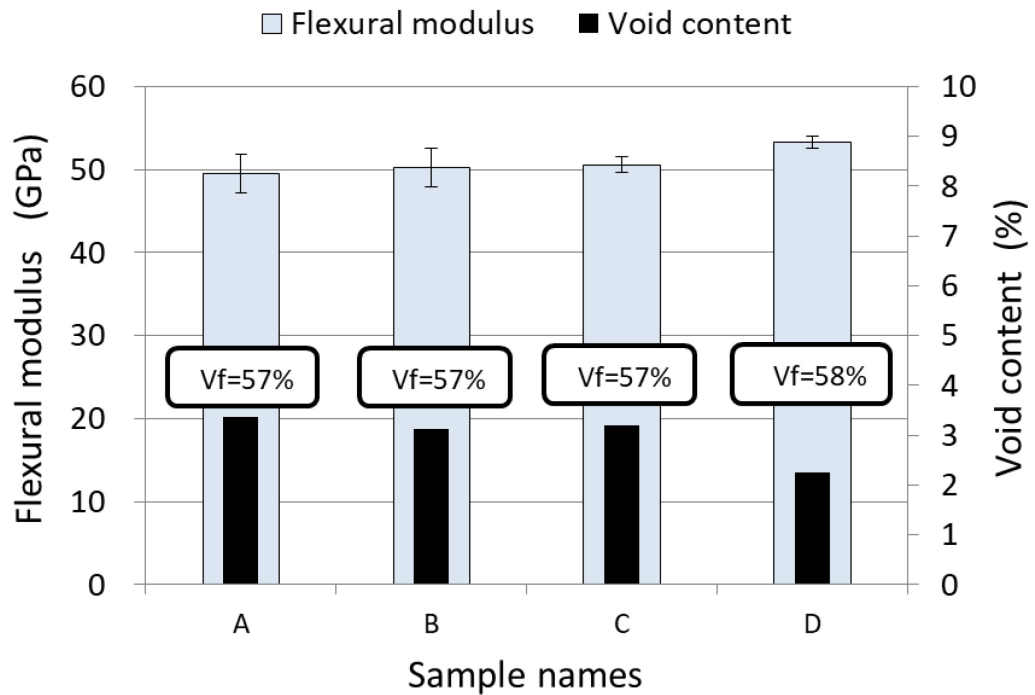


Fig.4.6 Flexural modulus and Vv due to difference of surface treatment.

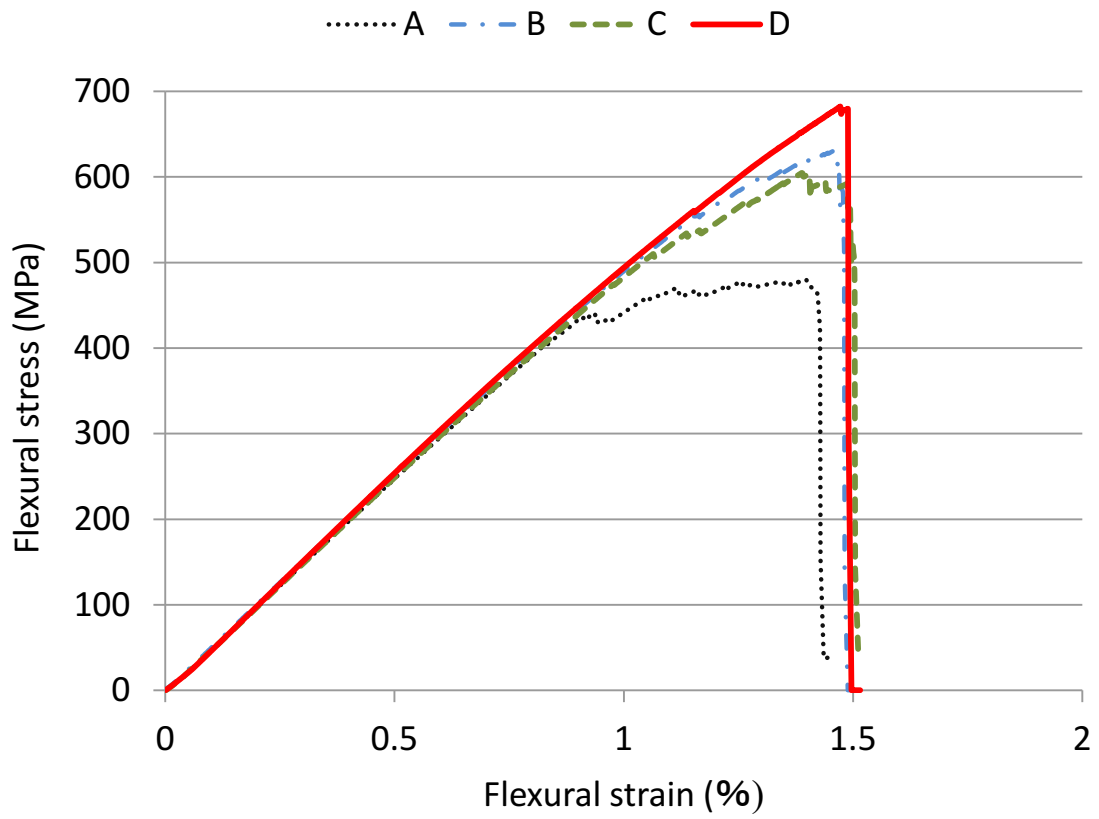
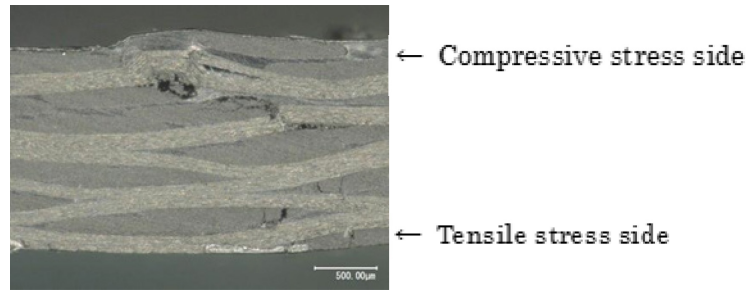
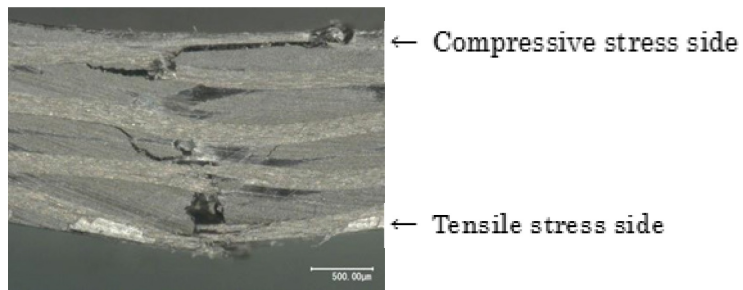


Fig.4.7 Typical stress – strain curves of sample A, B, C and D.



(a) Damage morphology of sample A



(b) Damage morphology of sample D

Fig.4.8 Optical microphotographs of damage cross section after flexural test.

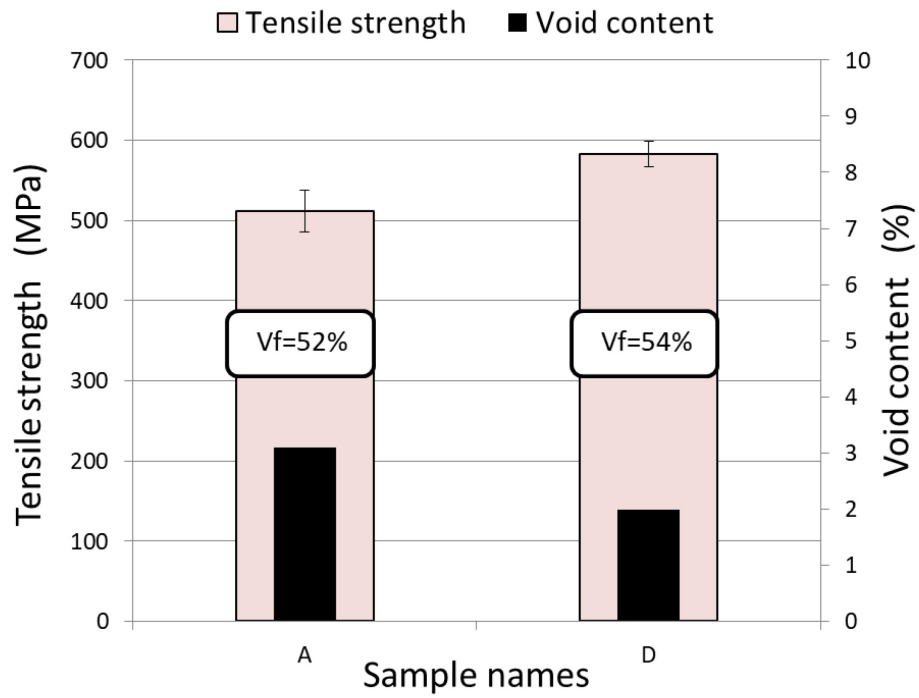


Fig.4.9 Tensile strength and Vv due to difference of surface treatment.

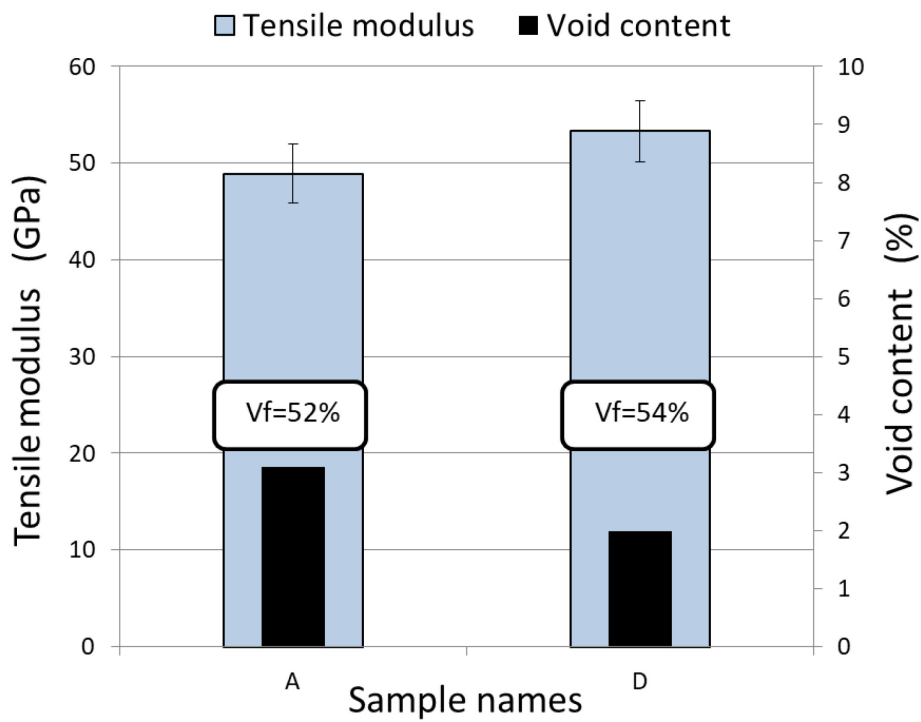


Fig.4.10 Tensile modulus and Vv due to difference of surface treatment.

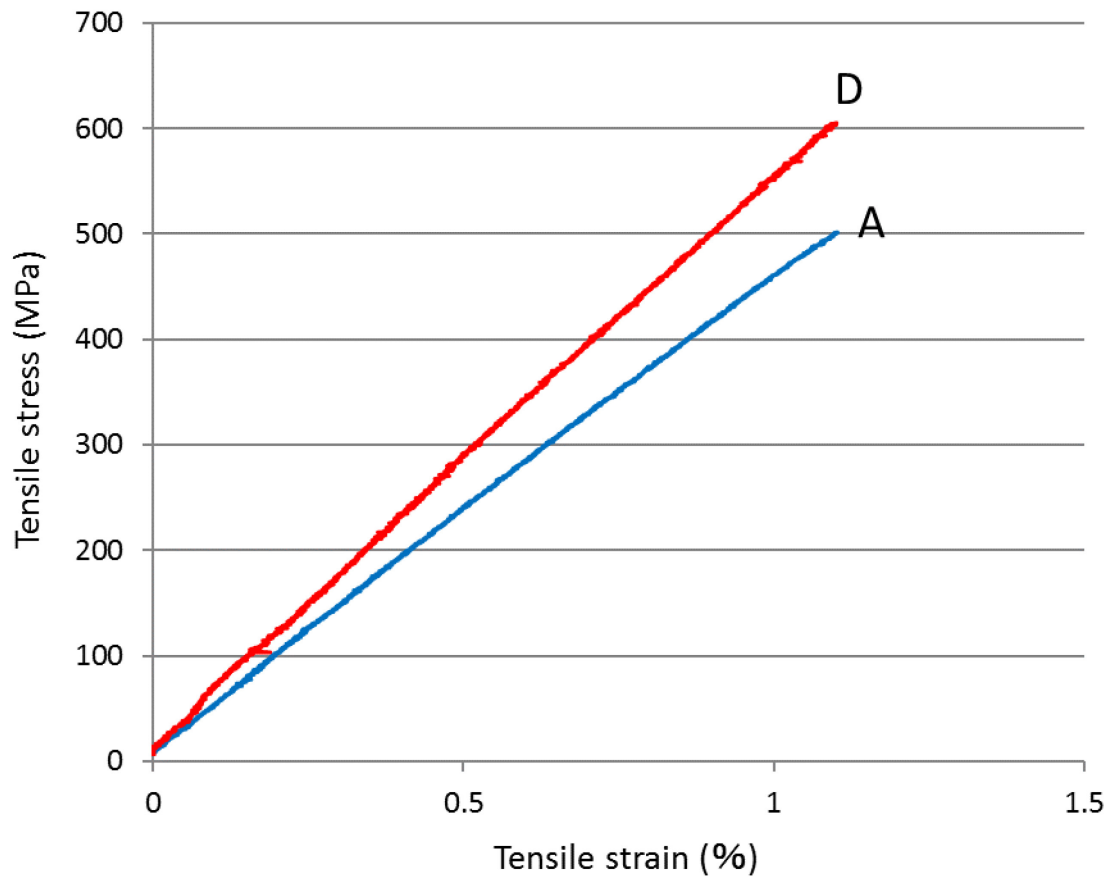
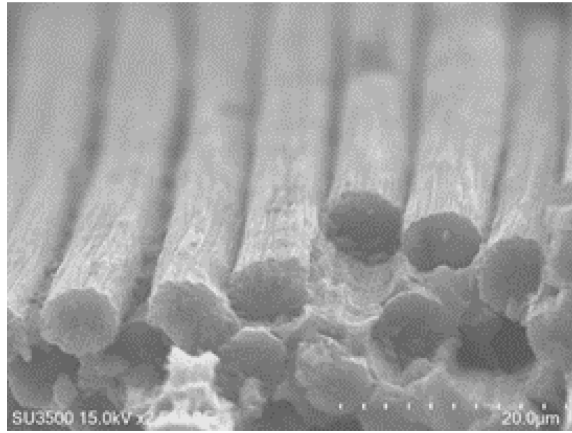
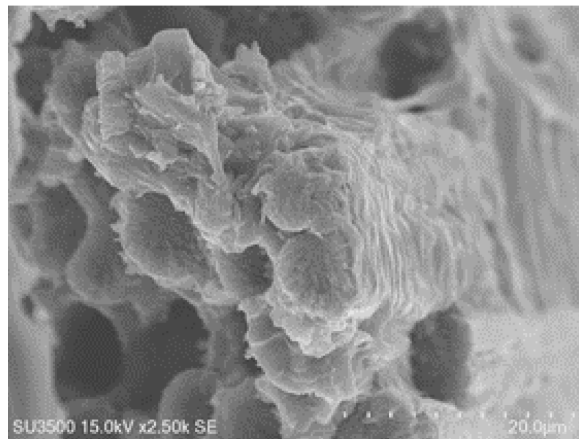


Fig.4.11 Typical stress—strain curves of sample A and D.



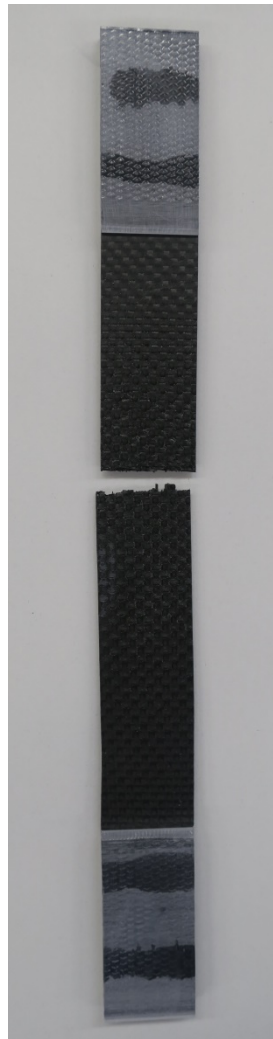


(a) Sample A



(b) Sample D

Fig.4.12 Fracture surface of CFRTP after tensile test.



(a) Sample A



(b) Sample D

Fig.4.13 Photographs of test piece after tensile test.

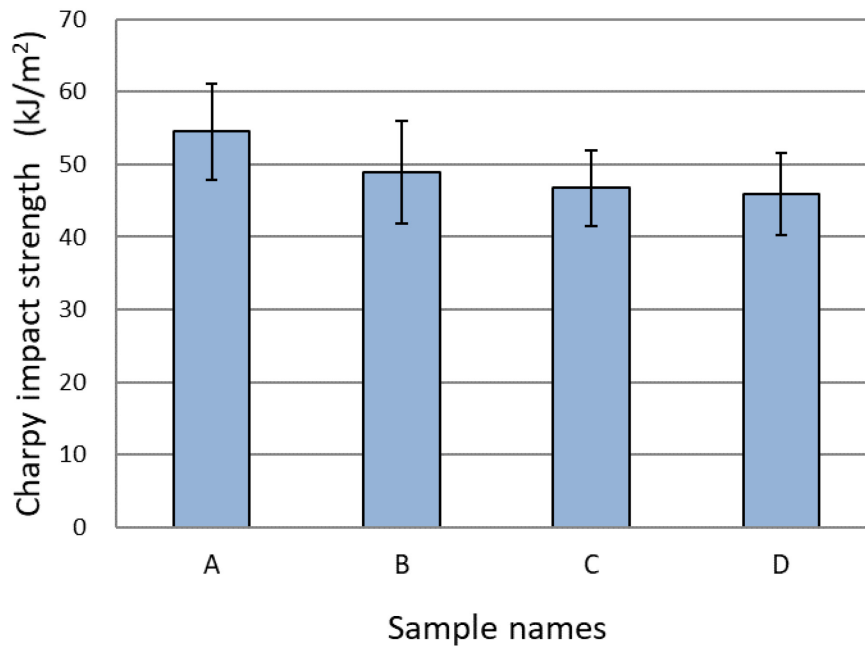
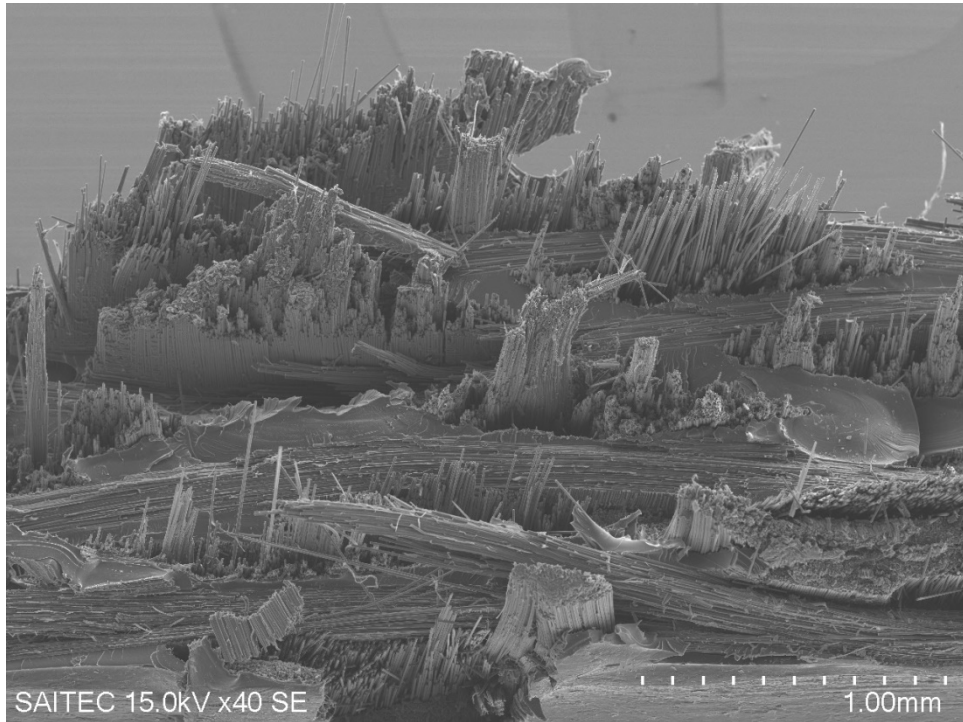
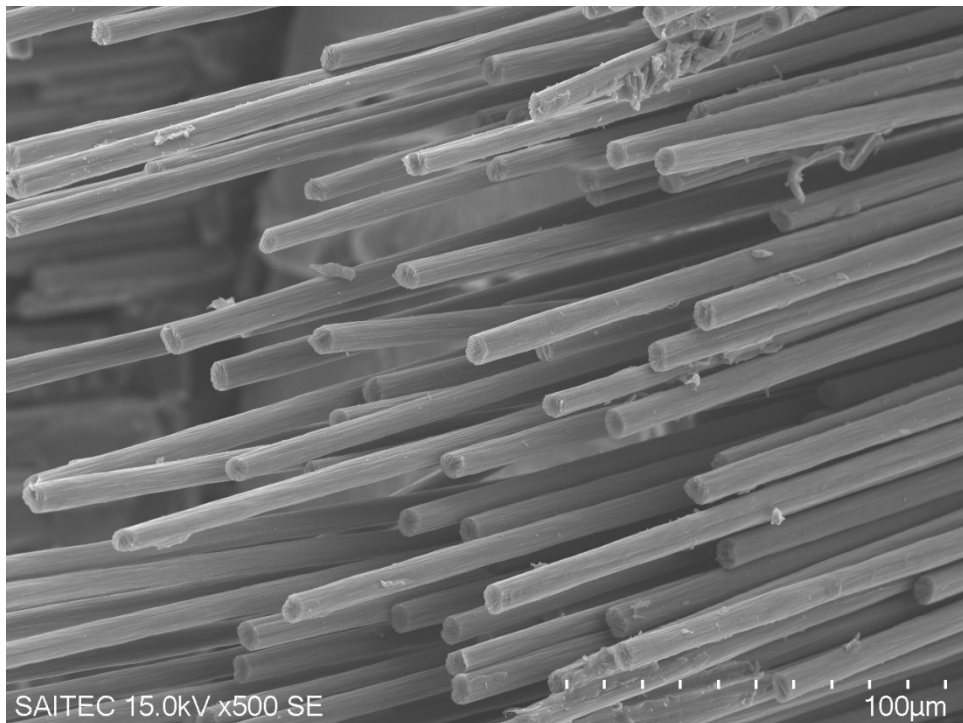


Fig.4.14 Charpy impact strength due to difference of surface treatment.

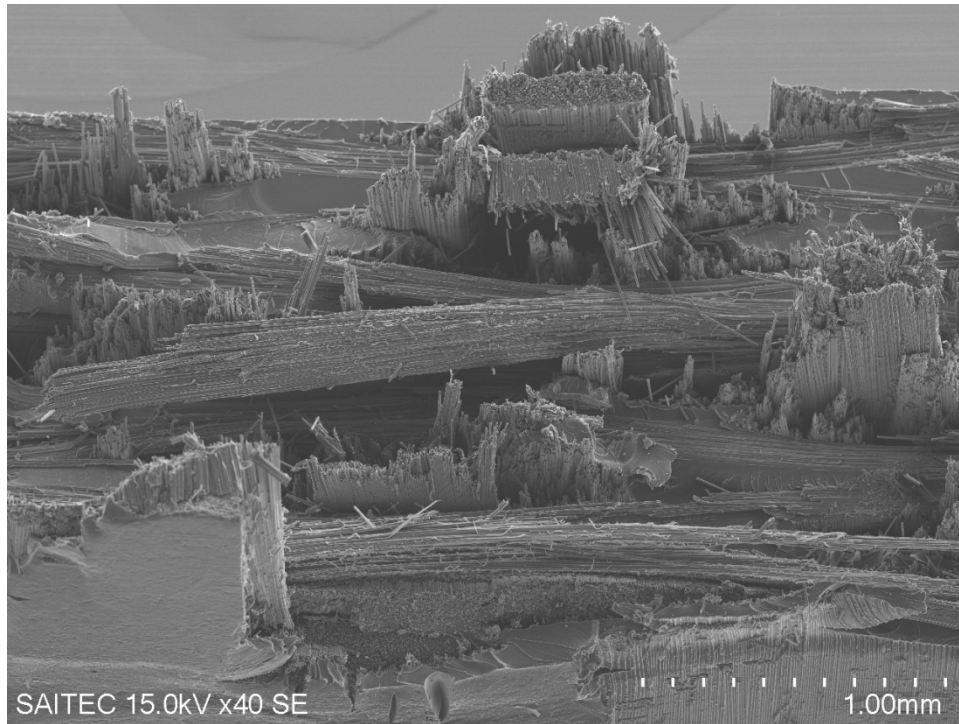


(a) Fracture surface of sample A ( $\times 40$ )

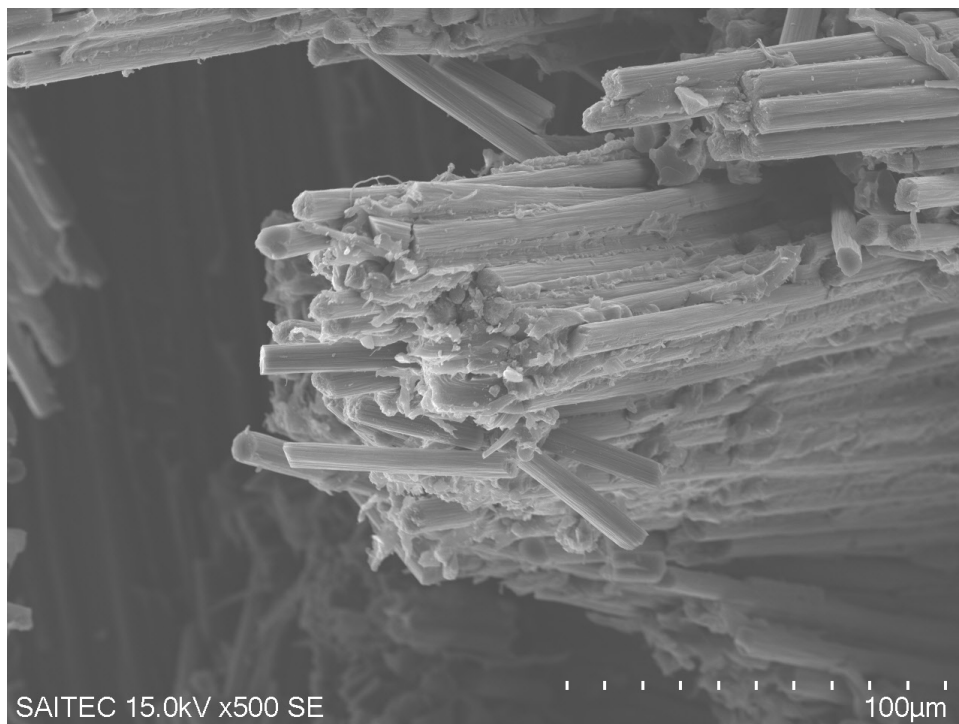


(b) Fracture surface of sample A ( $\times 500$ )

Fig.4.15 Fracture surface of sample A after Charpy impact strength test.



(a) Fracture surface of sample D ( $\times 40$ )



(b) Fracture surface of sample D ( $\times 500$ )

Fig.4.16 Fracture surface of sample A after Charpy impact strength test.

## 参考文献

- (4-1) 舊橋 章：自動車軽量化のためのプラスチック材料,日刊工業新聞社 (2016), p.133.
- (4-2) 田中和人, 柏原 仁, 片山傳生：連続繊維強化ポリカーボネート樹脂基複合材料の真空高速圧縮成形とその機械的特性評価, 60, 3(2011), 251-258.
- (4-3) Hiroaki Ozaki, Masayuki Nakada, Kiyoshi Uzawa, Yasushi Miyano : Effect of molding condition on flexural strength of textile carbon fiber reinforced polycarbonate laminates, Journal of Reinforced Plastics and Composites, 33, 20(2014), 1893-1901.
- (4-4) 常石健吾, 武田真一, 新井和吉：炭素繊維強化ポリカーボネートの耐衝撃性評価, 材料の衝撃問題シンポジウム講演論文集, 10(2011), 83-86.
- (4-5) 野中雅浩：CF/PC 複合材料の引張・衝撃試験評価, 2007 年度法政大学修士論文(2007)
- (4-6) C.Ozkan, N.G.Karsli, A.Aytac, V.Deniz : Short carbon fiber reinforced polycarbonate composites:Effect of different materials, 62(2014), 230-235.

## 第5章 ポリアミド6をマトリックス樹脂としたCFRTPへの効果

### 5.1 はじめに

ポリアミド(PA)は耐摩擦摩耗性、耐油性、耐疲労性などの特徴を活かして機械部品に多く使用されている<sup>(5-1)</sup>。トヨタ自動車(株)から2014年12月に販売された量産型燃料電池車「MIRAI (ミライ)」で使用されている燃料電池スタックを保護する「スタックフレーム」は、マット形態に加工されたCFにPAを含浸させたシート状のスタンパブル基材をプレス成形することで作られている<sup>(5-2)</sup>。

一方で熱可塑性樹脂であるPAはエポキシ樹脂等熱硬化性樹脂と比較してCFと樹脂界面での接着性が低く、融点以上に加熱しても粘性が高く、特に連続繊維束内部へ樹脂を充填するためには高温・高圧力・長時間が必要<sup>(5-3)</sup>という課題がある。更に、PAは吸水による静的強度、衝撃強度および寸法の変化が大きいことが報告されており<sup>(5-4)~(5-9)</sup>、PAをマトリックス樹脂として用いた複合材料についても、吸水により力学特性等に及ぼす影響に関する論文が発表されている<sup>(5-10)~(5-15)</sup>。しかし、これらの研究では、高湿度の下で温度変化が繰り返された環境での吸水による強度変化の報告はなされておらず、高温多湿の環境条件に曝された場合の強度の変化を把握することは、CFRTPを用いた製品開発を進める上で重要であると考えられる。

本章ではPA6をマトリックス樹脂としたCFRTPについて、PA6とCFとの界面接着性を向上させるためにオゾン酸化処理を行った際に力学的強度向上に与える効果について述べる。更に、恒温恒湿槽を用いて異なる環境条件でCFRTPを保持し、CFRTP中に含まれる水分量をカールフィッシャー水分計で測定することにより、水分量が力学特性に与える影響を、曲げ試験、引張試験を行うことにより検証した。

### 5.2 実験方法

#### 5.2.1 CF織物のアセトン洗浄処理

CF表面に塗布されているエポキシ系のサイジング剤は、PA6との接着性を阻害する可能性があることから、サイジング剤の除去を目的として、CF織物をアセトンに浸漬させ超音波洗浄を60分間行った後、乾燥させたものを用いた。

## 5.2.2 試験片の状態調節

全ての試験片は Fig.5.1 に示す恒温恒湿槽(PL-2KPH, エスペック株)を用いて, JIS-K7100 に準じて槽内温度 23℃, 相対湿度 50%に設定した恒温恒湿槽内に 88 時間保持して状態調節を行った後, 強度試験を行った.

## 5.2.3 オゾン酸化処理が曲げ強度に及ぼす影響

オゾン酸化処理が曲げ強度に及ぼす影響を評価するため, 未処理, アセトン洗淨処理およびアセトン洗淨処理後にオゾン酸化処理した CF 織物と, 未処理およびオゾン酸化処理した PA6 フィルム (ダイアミロン C, 厚さ 0.1mm, 三菱ケミカル株製) を用いた 4 種類の曲げ試験片を作製し強度試験を行った.

PA6 フィルム 9 枚と CF 織物 8 枚を交互に積層して型に入れ, 熱プレス機で 300℃, 無圧で 10 分間保持して樹脂を熔融させた後, 成形圧力 5MPa で 5 分間加圧し, 5MPa を保持したまま室温まで 30 分間冷却することにより積層 CFRTP 板を成形した. この際, 今回使用した PA6 フィルムは片面にコロナ処理がされているため, 全てのフィルムについてコロナ処理面側が上側になるように処理面の方向を揃えて積層した. 試料名および CF 織物と PA6 フィルムの表面処理の状態を Table 5.1 に示す.

その後, 成形したそれぞれの CFRTP 板(110mm×120mm×1.7mm)をファインカッターで JIS-K7074 に準じた短冊形の試験片寸法(100mm×15mm×1.7mm)に切り出した. また, 各々の試験片の繊維体積含有率(Vf)ならびに空洞率(Vv)は, JIS-K7075 に規定されている燃焼法により求めた.

各試料とも 5 本の試験片について, 万能材料試験機 AUTOGRAPH (AG-I 100kN, 株島津製作所製) に 5kN のロードセルを用い, 試験速度 5mm/min, 支点間距離 80mm で 3 点曲げ試験を行った.

## 5.2.4 オゾン酸化処理が引張強度に及ぼす影響

オゾン酸化処理が引張強度に及ぼす影響を評価するため, 万能材料試験機 AUTOGRAPH (AG-250KNI, 株島津製作所製) およびビデオ式非接触伸び計 (DVE-201, 株島津製作所製) を使用し, JIS-K7164 に準じて引張試験を行った. 前項で述べた手順と同様にコロナ処理面側が上側になるように処理面の方向を揃えた PA6 フィルム 9 枚と CF 織物 8 枚を交互に積層した後, 熱プレス機で 300℃, 無圧で 10 分間保持して樹脂を熔融させた後, 成形圧力 3MPa で 10 分間加圧し, 3MPa を保持したまま室温まで 30 分間冷却することにより積層 CFRTP 板 (250mm×185mm×1.7mm) を作製し, 試験片寸法(250mm×25mm×1.7mm)に切り出



した。試験片本数は5本、試験速度は1mm/min、標線間距離は50mmとした。

また、試験後の破断面を走査型電子顕微鏡(SEM)(SU3500, (株)日立ハイテクノロジー製)で観察した。

## 5.2.5 吸水による力学的強度の変化

### 5.2.5.1 環境条件

以下の3条件で処理した試験片を用いて強度試験を行った。

#### (1) 真空乾燥

槽内温度 120℃に設定された真空乾燥機に試料を入れ、48 時間真空乾燥を行った。

#### (2) 状態調節

JIS-K7100 に準じて槽内温度 23℃、相対湿度 50%に設定した恒温恒湿槽内に試料を 88 時間保持して状態調節を行った。この規格はプラスチックの強度試験のための標準雰囲気として規定されている。

#### (3) 温湿度サイクル試験

JIS-C60068-2-30 に準じて恒温恒湿槽を用いて温湿度サイクル試験を行った。この規格は、高湿度の下で温度変化が繰り返されて、部品、機器又はその他の製品の表面に結露が生じるような条件で、使用、輸送又は保管する際に材料の適正を判定するために規定されている。

サイクル条件は

- ① 槽内温度 25℃から 40℃まで 3 時間で昇温、相対湿度 97%
- ② 槽内温度 40℃で 9 時間保持、相対湿度 93%
- ③ 槽内温度 40℃から 25℃まで 3 時間で降温、相対湿度 97%
- ④ 槽内温度 25℃で 9 時間保持、相対湿度 97%

とし、①～④まで 2 サイクル (48 時間) 実施した。Fig.5.2 にサイクル条件を図示した。

### 5.2.5.2 カールフィッシャー法による水分量測定

試料中の水分量は、カールフィッシャー法により測定した。カールフィッシャー法とは、ヨウ素が水と定量的、且つ、選択的に反応することを利用した分析法<sup>(5-16)</sup>で、絶対値を測定することができる測定法である。本研究ではカールフィッシャー法のうち、Fig.5.3 に示す容量滴定法の装置 (AQV-7, 平沼産業(株)製)

を使用して測定した。試料を 200℃に加熱し、乾燥窒素ガスで気化した水分を脱水溶剤に捕集する水分気化法により測定した。

#### 5.2.5.3 PA6 フィルムの引張強度測定

吸水が PA6 フィルムの強度に与える影響を調べるため、5.2.5.1 の項で記載した 3 つの環境条件で処理したそれぞれの PA6 フィルムについて、JIS-K7127 に準じた引張強度試験を行った。打ち抜き型を用いて試験片タイプ 5 の試験片を作製し、万能材料試験機 AUTOGRAPH (AG-I 100kN, 株島津製作所製) に 100N のロードセルを用い、試験速度 20mm/min で測定した。試験片数は 5 枚とした。また、試料中の水分量を測定した。

#### 5.2.5.4 吸水が CFRTP の曲げ強度に与える影響

未処理、アセトン洗浄処理およびアセトン洗浄処理後にオゾン酸化処理した CF 織物と、未処理およびオゾン酸化処理した PA6 フィルムを用いた 4 種類の曲げ試験片を作製し、各環境条件で処理した試料について強度試験を行った。試験片の作製、曲げ試験は 5.2.3 の項に示した手順に倣って行った。

また、曲げ試験片から 40mm×5mm×1.7mm の寸法に切り出した試料を用いて、試験片中の水分量を測定した。

更に試験後の破面を走査型電子顕微鏡(SEM)(SU3500, 株日立ハイテクノロジー製)で観察した。

#### 5.2.5.5 吸水が CFRTP の引張強度に与える影響

吸水が引張強度に与える影響を評価するため、各環境条件で処理した試料について引張試験を行った。試験片の作製、引張試験は 5.2.4 の項に示した手順に倣って行った。更に試験後の破断面を SEM で観察した。

また、引張試験片から 40mm×5mm×1.7mm の寸法に切り出した試料を用いて、試験片中の水分量を測定した。

### 5.3 結果および考察

#### 5.3.1 オゾン酸化処理が曲げ強度に及ぼす影響

Table5.1 に示した試料を用いて曲げ試験を行った結果を Fig.5.4 に示す。CF 織物と PA6 フィルムの両方にオゾン酸化処理を行った試料 D では未処理(試料 A)と比較して曲げ強さが 106%高い値を示した。また、試料 A~D で Vf と Vv は、

ほぼ同じ値であることが示された。

次に表面処理と曲げ強さとの関係を試料毎に考察する。試料 A と B を比較すると、試料 B は A に対して 16% 高い値を示した。これは PA6 フィルムのオゾン酸化処理による CF と PA6 との界面接着性の向上による効果と推測される。また、試料 B と C を比較したところ、試料 C は B に対し 47% 高い値であった。試料 C ではアセトン洗浄を行い CF 表面に塗布されたサイジング剤を除去した CF 織物を用いているが、この結果から CF 表面に塗布されているエポキシ系のサイジング剤が PA6 との接着性を阻害している可能性が高いことが示された。

最後に試料 B と D の比較を行ったところ、試料 D は B に対し 77% 高い値を示した。これは CF 織物へのオゾン酸化処理により PA6 界面との接着性が向上したためと考えられる。CF 表面のサイジング剤を除去した試料 C と比較しても 20% 高い値を示していることから、CF 織物に対するオゾン酸化処理は PA6 界面との接着性を向上させ、曲げ強さを向上させる有効な手法であると言える。

曲げ弾性率の結果を Fig.5.5 に示す。試料 D の試料 A に対する向上率は 18% 程度であり、CF 織物および PA6 フィルムに対するオゾン酸化処理の効果は曲げ強さ程には得られなかった。

Fig.5.6 に各試料の代表的な応力-ひずみ線図を示す。試料 C, D は弾性変形的な挙動を示した後、脆性的に破損に至ったのに対し、試料 A, B では低い応力で、脆性的な破損ではなく降伏現象の様な応力-ひずみ線図を示した。試料 A, B はサイジング剤の影響により PA6 との界面接着性が阻害されたため、試料 C, D とは異なる波形となったのではないかと考察した。

次に曲げ試験後の破損面を光学顕微鏡で観察した結果を Fig.5.7 に示す。JIS-K7074 に規定されている曲げ試験方法では、試験片の上側には圧縮応力、下側には引張応力が生じるが、Fig.5.7(a)を観察すると、試料 A では、試料上面で圧縮応力により層間剥離が発生し破損している。これに対して、Fig.5.7(b)に示す試料 D では、上部の圧縮応力による層間剥離は観察されず、下部に発生した引張応力により CF が破断し、破損した。

これらの結果から、試料 A は試料 D と比較して CF-PA6 界面の接着性が劣るため、圧縮応力により積層間で層間剥離が各所に発生し、それが進展して破損に至ったと考えられる。これに対し試料 D ではオゾン酸化処理の効果により層間剥離が抑制されたため、引張応力により CF が破断したのではないかと考察した。

### 5.3.2 オゾン酸化処理が引張強度に及ぼす影響

Table5.1 に示した試料 A, 試料 D について引張強度試験を行い, 引張強さの結果を Fig.5.8 に, 引張弾性率の結果を Fig.5.9 に示す.

Fig.5.8 より, CF 織物と PA6 フィルムの両方にオゾン酸化処理を行った試料 D は, 未処理の試料 A と比較して引張強さが 44% 向上し, Fig.5.9 から弾性率は 10% 向上したことが示された. また, Vf と Vv については試料 A, D でほとんど違いが現れなかった.

次に, 試料 A と試料 D の代表的な応力-ひずみ線図を Fig.5.10 に示す. この図は, どちらの試料も弾性変形的な挙動を示した後, 脆性的に破断したことを表している.

次に引張試験後の破断面を 1000 倍に拡大した SEM 写真を Fig.5.11 に示す. この写真より, 試料 A の SEM 写真(Fig.5.11(a))では CF 表面にほとんど PA6 が付着していないのに対し, 試料 D の SEM 写真(Fig.5.11(b))では CF 表面を PA6 が覆っていることが観察され, オゾン酸化処理による CF-PA6 界面の接着性向上効果が確認できた.

これらの結果から, オゾン酸化処理を CF 織物と PA6 フィルムに行うと, CF-PA6 界面の接着性が向上したことにより, 引張強さが 44% 向上したと考えられる.

最後に Fig.5.12 に引張試験後の各試料の写真を示す. オゾン酸化処理の有無で引張試験後の破壊形態の違いは確認されなかった.

### 5.3.3 吸水が PA6 フィルムの引張強度に与える影響

各環境条件で処理した後の PA6 フィルムの水分量を Fig.5.13 に示す. 真空乾燥後の水分量は 0.4% 程度であるが, 状態調節後では 3%, 温湿度サイクル試験後では 5.6% となった.

また, 引張強度試験を行った際の代表的な応力-ひずみ線図を Fig.5.14 に示す. 更に引張試験中に観察される最初の最大応力 (JIS-K7161-1 ではこの値を引張強さと定義しているため以降は引張強さと呼ぶ), 引張弾性率の測定結果をそれぞれ Fig.5.15, Fig.5.16 に示した.

これらの図より, 水分量が増加するにつれて, 引張強さおよび弾性率がともに低下し, 破壊ひずみが増加していることから, 吸水により PA6 フィルムは軟化することが確認された.

なお, これらの測定はオゾン酸化処理後の PA6 フィルムについても行ったが,

吸水の影響はオゾン酸化処理していない場合とほぼ同じ傾向を示した。この理由として、2.4.4の項でも述べたとおり PA6 フィルムはオゾン酸化処理の際に分子鎖が若干切断される程度であるため、強度にほとんど影響を与えなかったためではないかと考察した。

#### 5.3.4 吸水が CFRTP の曲げ強度に与える影響

Table5.1 に示した試料を用いて曲げ試験片を作製し、5.2.5.1 の項で示した各環境条件で処理した後の水分量を測定した結果を Fig.5.17 に示す。また、各試料の繊維体積含有率 (Vf) を JIS-K7075 に規定されている燃焼法により求めた結果、試料 A, B, C が 51%、試料 D が 52%となった。

曲げ試験片の水分量(Fig.5.17)は、Fig.5.13 で示した PA6 フィルムのみ水分量と比較して、いずれの環境条件においても低い値となった。この理由としては、

① CFRTP 試験片の半分以上の体積を水分吸収しない CF<sup>(5-17)</sup>が占めているため

② 吸水が試料表面から進行すると考えると、PA6 フィルム単体の場合は PA6 の単位体積に対する比表面積が CFRTP 試験片よりも大きいため

の2つが考えられる。

表面処理および環境条件の違いによる曲げ強さ、曲げ弾性率の結果を Fig.5.18, Fig.5.19 に示す。Fig.5.17, Fig.5.18, Fig.5.19 より、全ての試料が試験片中の水分量の増加に伴い、曲げ強さおよび弾性率が低下することが示された。また、CF 織物および PA6 フィルム両面にオゾン酸化処理を行った試料 D の曲げ強さは、未処理の試料 A 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<sup>(5-18)</sup>であり、この効果は PA6 が吸水した場合でも有効であることが明らかになった。

次に水分量がオゾン酸化処理による強度向上効果に与える影響を考察する。試料 A に対する試料 D の曲げ強さの増加率は、真空乾燥後、状態調節後、温湿度サイクル試験後でそれぞれ、115%、106%、79%となり、水分量の増加がオゾン酸化処理による増加率を減少させる。これは、吸水した水が繊維と樹脂の界面に浸透し界面の接着力が低下した<sup>(5.19)~(5.21)</sup>ため増加率が減少したと考えられる。また、曲げ弾性率は曲げ強さ程には水分量の影響を受けなかった。

試料 D の各環境条件における代表的な応力-ひずみ線図を Fig.5.20 に示す。真空乾燥および状態調節の試料では、弾性変形後に脆性的に破壊する線図となったが、温湿度サイクル試験後の試料は、低い応力で降伏現象のような線図を

示した。この原因を解析するため、温湿度サイクル試験後の試料 D について、微視損傷が発生した段階で試験を中止し、積層面を SEM で観察した結果を Fig.5.21 に示す。積層間で層間剥離が発生していることが確認された。Fig.5.20 で降伏現象のような線図を示したのは、前述のとおり吸水した水が繊維と樹脂の界面に浸透したことで界面の接着力が低下し、Fig.5.21 のような層間剥離が各所に発生したためと考えられる。

最後に、真空乾燥後および温湿度サイクル試験後の試料 D について曲げ試験後の破損面を 1000 倍に拡大した SEM 写真をそれぞれ Fig.5.22(a), (b) に示す。温湿度サイクル試験後の破損面 (Fig.5.22(b)) の PA6 の付着量は、真空乾燥後の破損面 (Fig.5.22(a)) と比較して若干少ないことが観察された。この原因も前述のとおり PA6 の水分量が増加するにつれて、繊維と樹脂との界面接着力が低下した影響ではないかと思われる。

### 5.3.5 吸水が CFRTP の引張強度に与える影響

Table.5.1 に示した試料 A、試料 D について、各環境条件で処理した後に水分量を測定した結果を Fig.5.23 に示す。また、各試料の Vf は試料 A が 50%、試料 D が 51% であった。

表面処理および環境条件の違いによる試料 A と試料 D の引張強さの結果を Fig.5.24 に示す。Fig.5.23, Fig.5.24 より、試料 D は試料 A 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、前項の曲げ試験結果と同様に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あることが引張試験結果からも明らかになった。

次に水分量がオゾン酸化処理による強度向上効果に与える影響を考察する。試料 A に対する試料 D の引張強さの増加率は、真空乾燥後、状態調節後、温湿度サイクル試験後でそれぞれ、45%、44%、22% となり、水分量の増加がオゾン酸化処理による増加率を減少させる。これは前項の曲げ試験結果と同様に、吸水した水が繊維と樹脂の界面に浸透し界面の接着力が低下したため増加率が減少したと考えられる。

Fig.5.25 に環境条件の違いによる試料 A と試料 D の引張弾性率の結果を示す。両試料とも水分量の影響をあまり受けなかった。

次に試料 D について、真空乾燥および温湿度サイクル試験を行った試料の代表的な応力-ひずみ線図を Fig.5.26 に示す。両試料とも弾性変形的な挙動を示し

た後、脆性的に破断しており破壊の形態および線図に違いは見られなかった。

最後に、真空乾燥および温湿度サイクル試験を行った試料 D の破断面を 1000 倍に拡大した SEM 写真をそれぞれ Fig.5.27(a), (b)に示す。温湿度サイクル試験後の破断面(Fig.5.27(b))の PA6 の付着量は、真空乾燥後の破断面(Fig.5.27(a))と比較して若干少ないことが観察され、真空乾燥後の方が温湿度サイクル試験後よりも引張強さの値が大きくなった理由が SEM 写真からも明らかになった。

## 5.4 結言

本章では連続炭素繊維強化ポリアミド 6 の強度向上を目的として、CF 織物および PA6 フィルムにオゾン酸化処理を行った際に力学特性に与える影響を検証した。さらに CFRTP 中に含まれる水分量が力学特性に与える影響を検証した。

その結果、以下の結論が得られた。

### 5.4.1 オゾン酸化処理の効果

- (1) CF 織物と PA6 フィルムにオゾン酸化処理を施すことにより、CF 織物と PA6 フィルム表面に酸素含有官能基が新たに生成された。
- (2) CF 織物と PA6 フィルムをオゾン酸化処理し、CFRTP を作製して強度試験を行ったところ、未処理と比較して曲げ強さが 106%、引張強さが 44%向上した。
- (3) 曲げ試験の応力-ひずみ線図は、未処理の場合は降伏現象のような波形を示すが、オゾン酸化処理を施した試験片では弾性変形的な挙動を示した後、脆性的に破壊する波形となった。一方、引張試験の応力-ひずみ線図は、オゾン酸化処理の有無によらず、弾性変形的な挙動を示した後、脆性的に破壊する波形となった。
- (4) 試料 D の引張破断面を SEM で観察したところ、CF 表面に PA6 が良く付着していることが確認され、オゾン酸化処理による CF と PA6 との界面接着性向上効果が示された。

### 5.4.2 CFRTP 中に含まれる水分量が力学特性に与える影響

- (1) 水分量が増加するにつれて、PA6 フィルムの引張強さおよび弾性率がともに低下し、破壊ひずみが増加することが確認された。
- (2) 水分量の増加に伴い、オゾン酸化処理による曲げ強さおよび引張強さの

増加率は減少することが示された。

- (3) CF 織物と PA6 フィルムをオゾン酸化処理して作製した CFRTP は、未処理の CFRTP と比較してどの環境条件に於いても曲げ強さ，曲げ弾性率，引張強さおよび引張弾性率が高くなった。
- (4) オゾン酸化処理は，PA6 が吸水しても CF と PA6 界面の接着性が維持され，強度の向上に有効であることが示された。
- (5) 試料 D の曲げ試験後および引張試験後の破面を SEM で観察した結果，試料中の水分量が 1%程度になっても CF 表面に PA6 がある程度付着していることが確認された。





Fig.5.1 Temperature and humidity chamber.

Table 5.1 Sample names and conditions of surface treatment

Sample name	Condition of surface treatment	
	CF fabric	PA6 film
A	Untreated	Untreated
B	Untreated	Ozone oxidation
C	Acetone wash	Ozone oxidation
D	Ozone oxidation after washing with acetone	Ozone oxidation

\* Ozone oxidation processing time

CF fabric: 2hours, PA6 film: 3hours

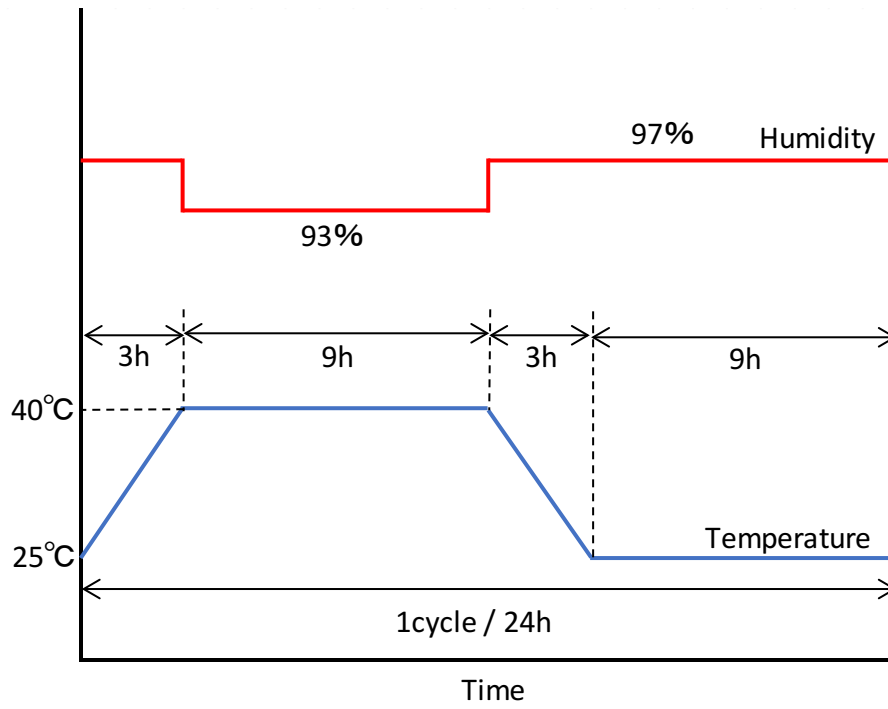


Fig.5.2 Temperature and humidity cycle (JIS-C60068-2-30).



Fig.5.3 Measurement of water content by Karl Fischer method.

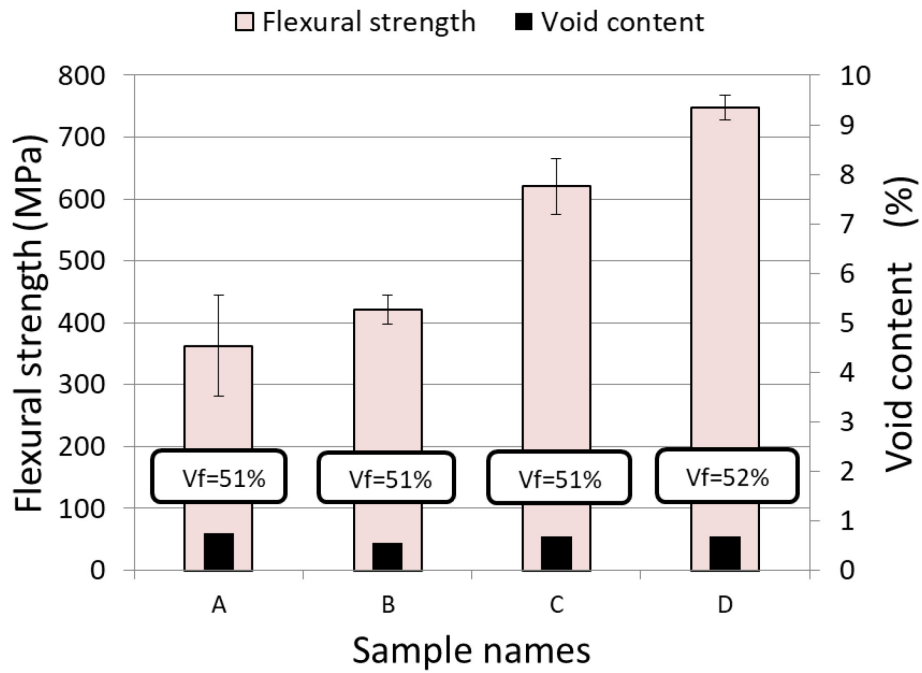


Fig.5.4 Flexural strength and Vv due to difference of surface treatment.

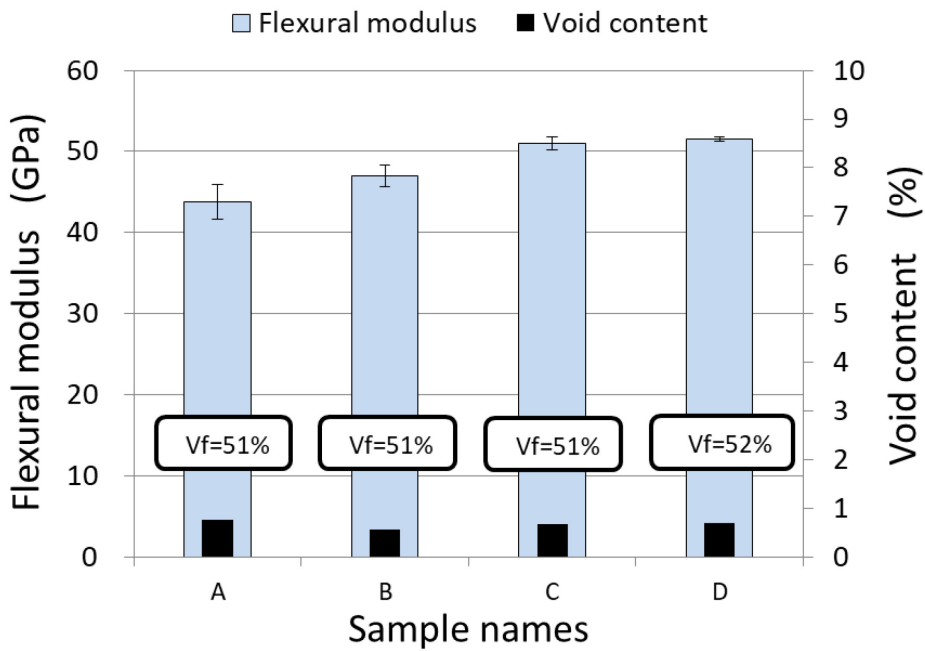


Fig.5.5 Flexural modulus and Vv due to difference of surface treatment.

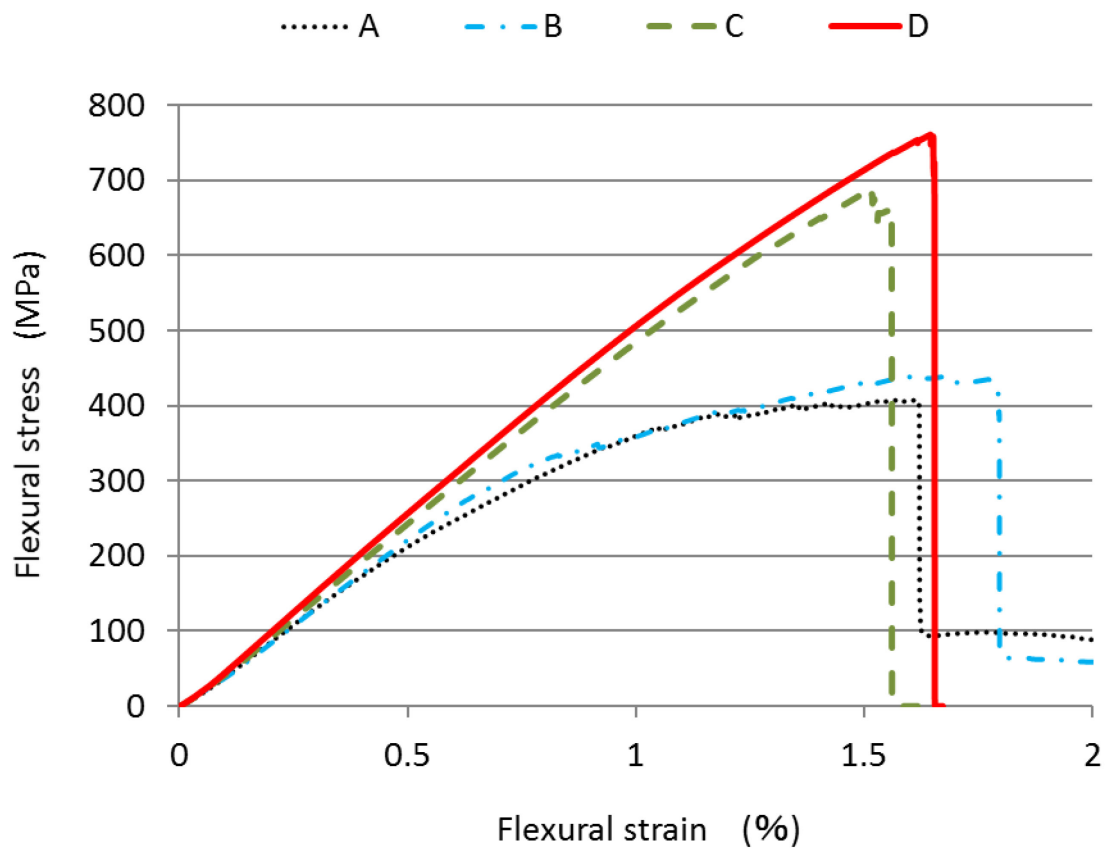
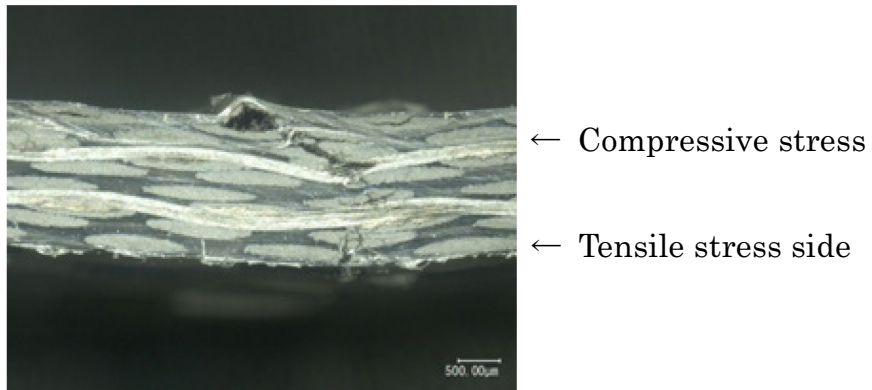
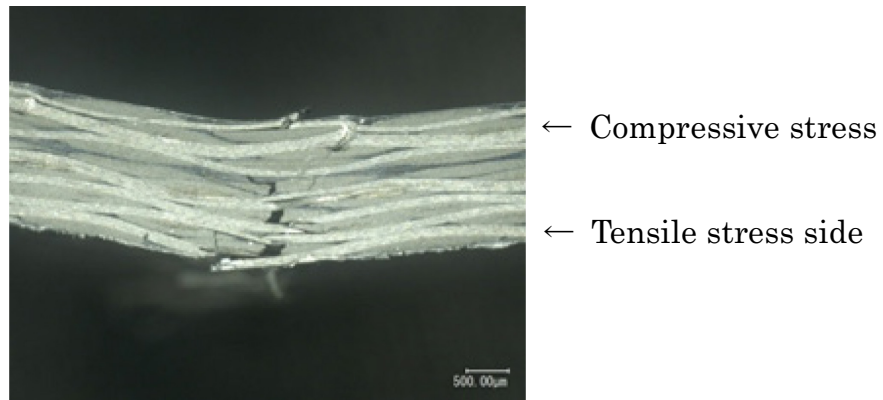


Fig.5.6 Typical stress – strain curves of sample A, B, C and D.



(a) Damage morphology of sample A



(b) Damage morphology of sample D

Fig.5.7 Optical microphotographs of damage cross section after flexural test.

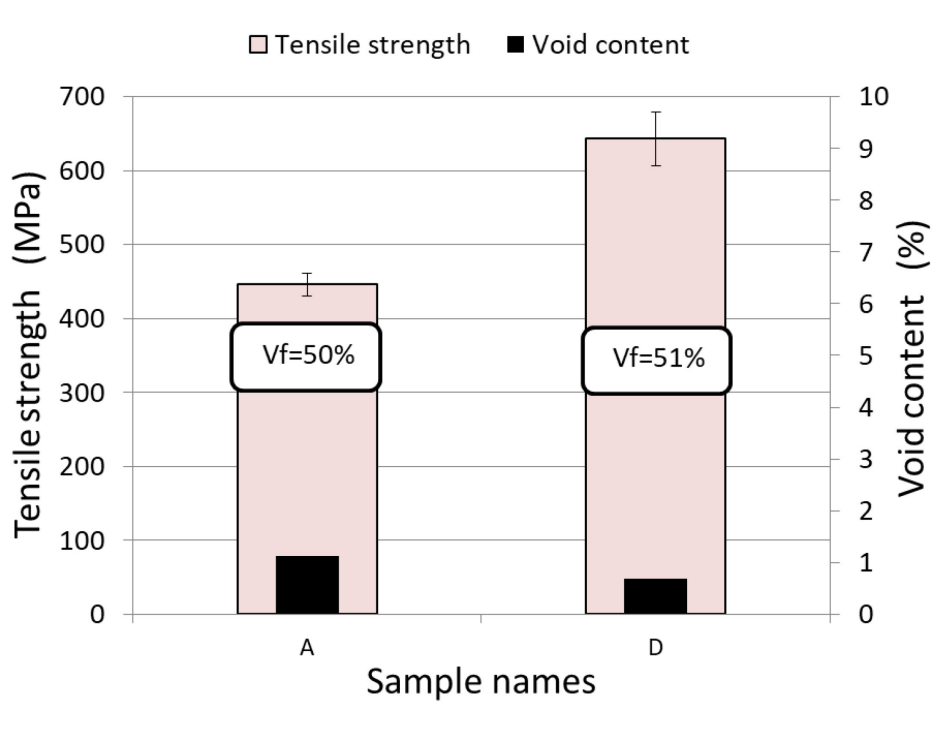


Fig.5.8 Tensile strength and Vv due to difference of surface treatment.

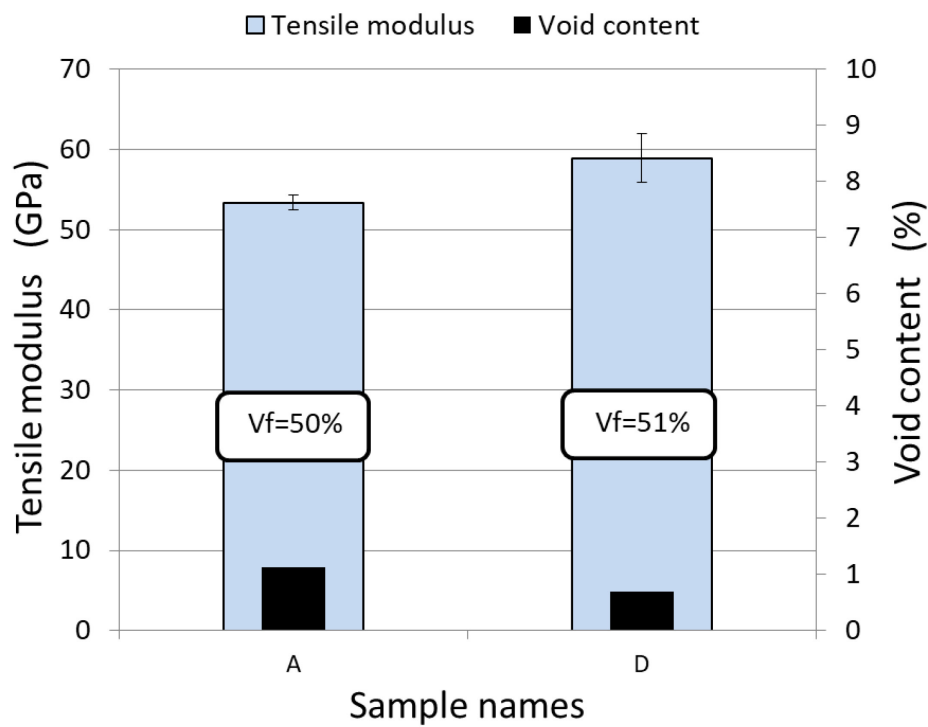


Fig.5.9 Tensile modulus and Vv due to difference of surface treatment.



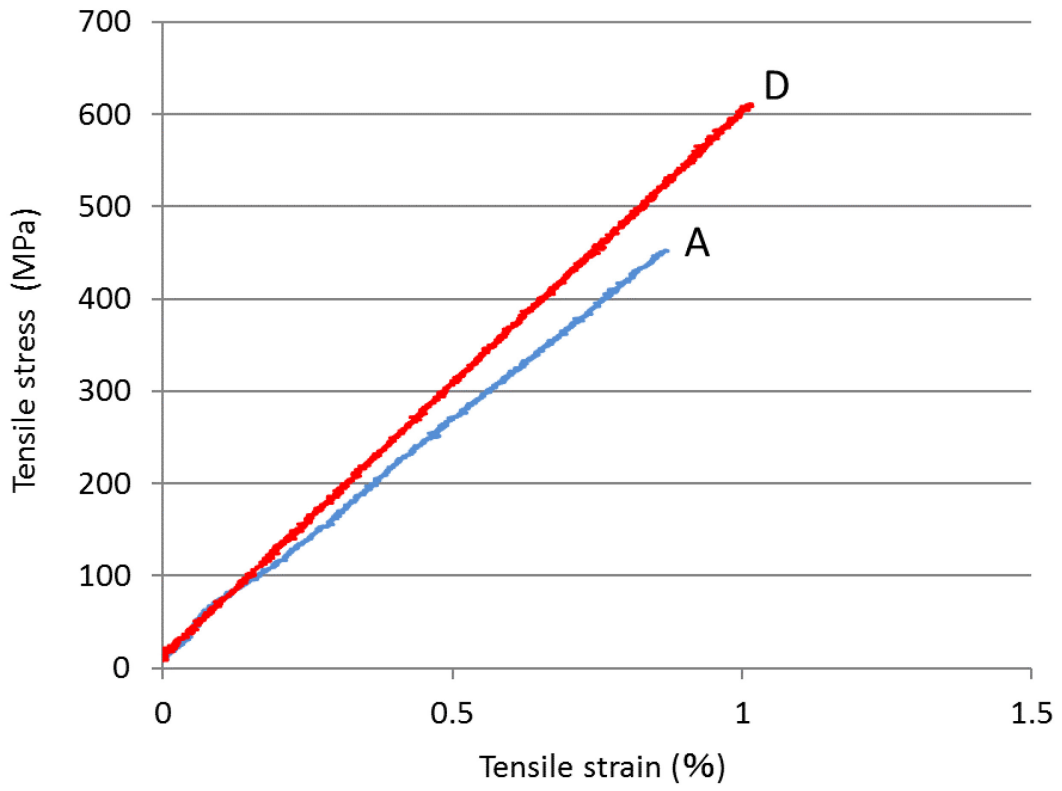
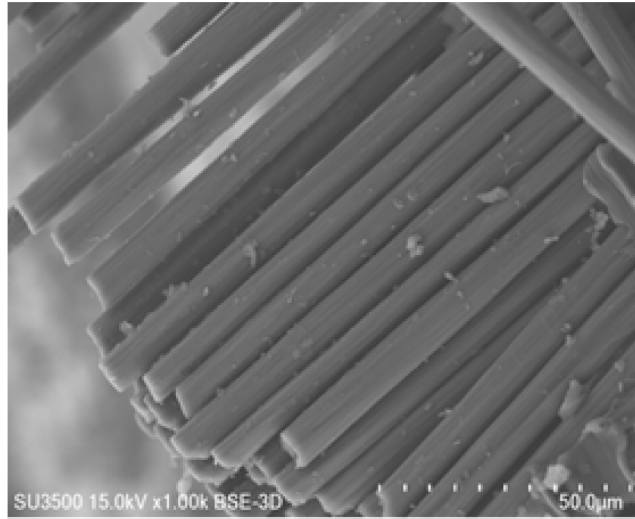
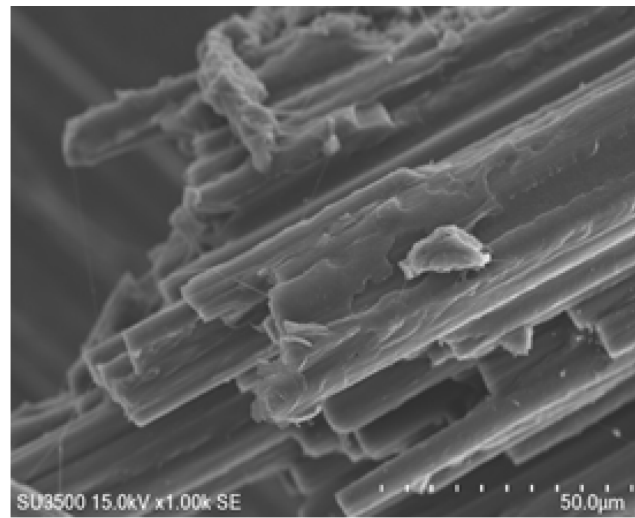


Fig.5.10 Typical stress—strain curves of sample A and D.



(a) Fracture surface of sample A



(b) Fracture surface of sample D

Fig.5.11 Fracture surface of CFRTP after tensile test.



(a) Sample A



(b) Sample D

Fig.5.12 Photographs of test piece after tensile test.

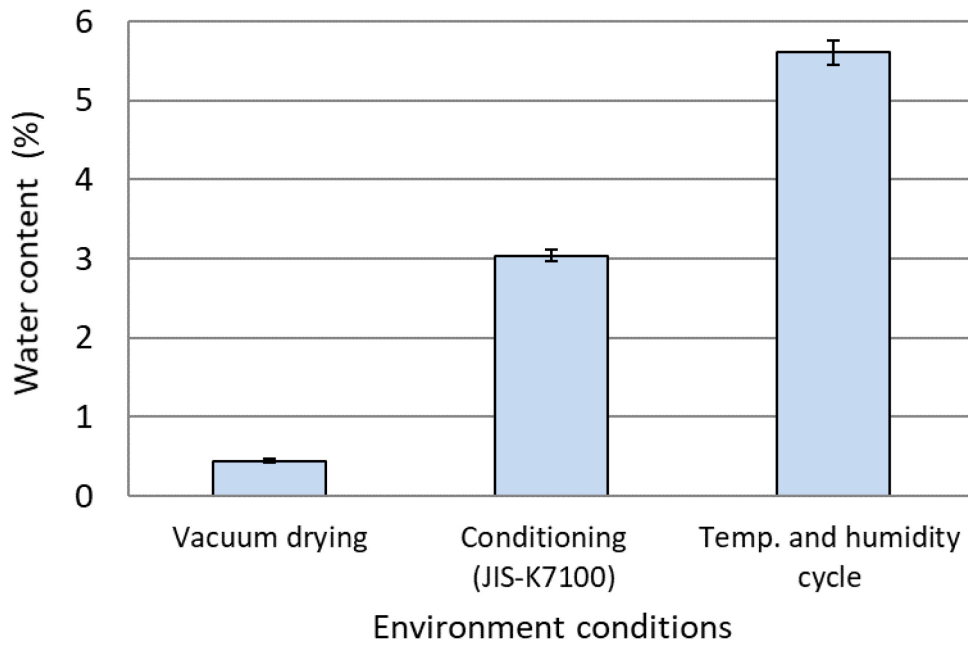


Fig.5.13 Relationship between environment conditions and water content of PA6 film.

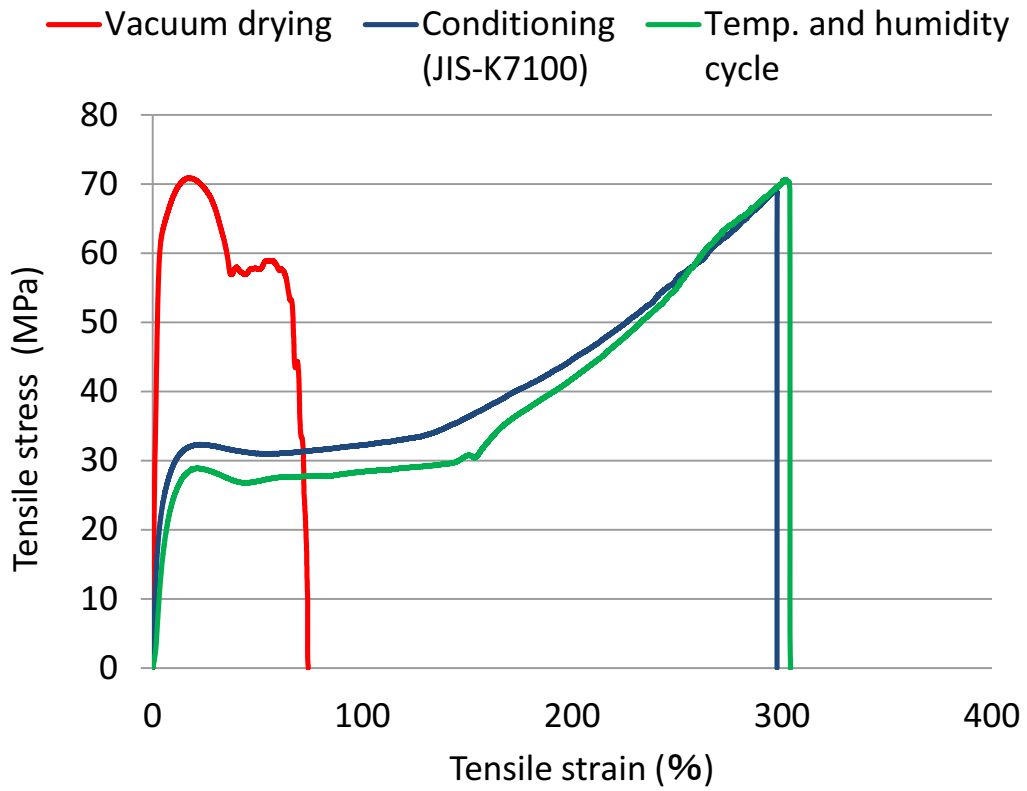


Fig.5.14 Typical stress – strain curves of PA6 film for each environment conditions.

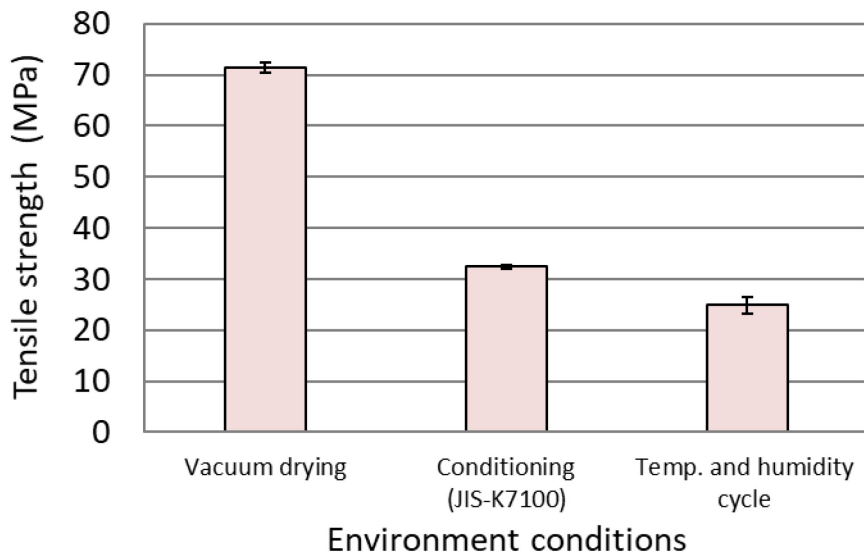


Fig.5.15 Relationship between environment conditions and tensile strength of PA6 film.

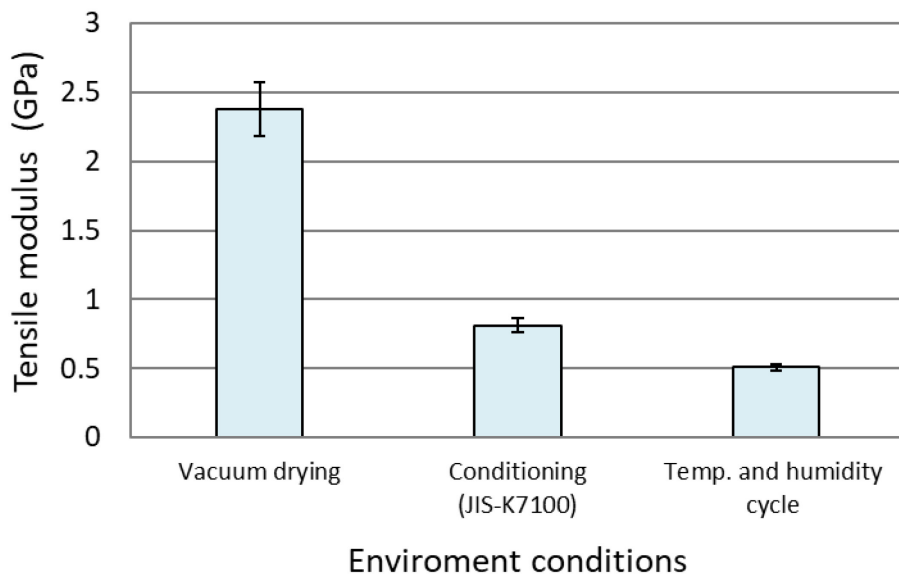


Fig.5.16 Relationship between environment conditions and tensile modulus of PA6 film.

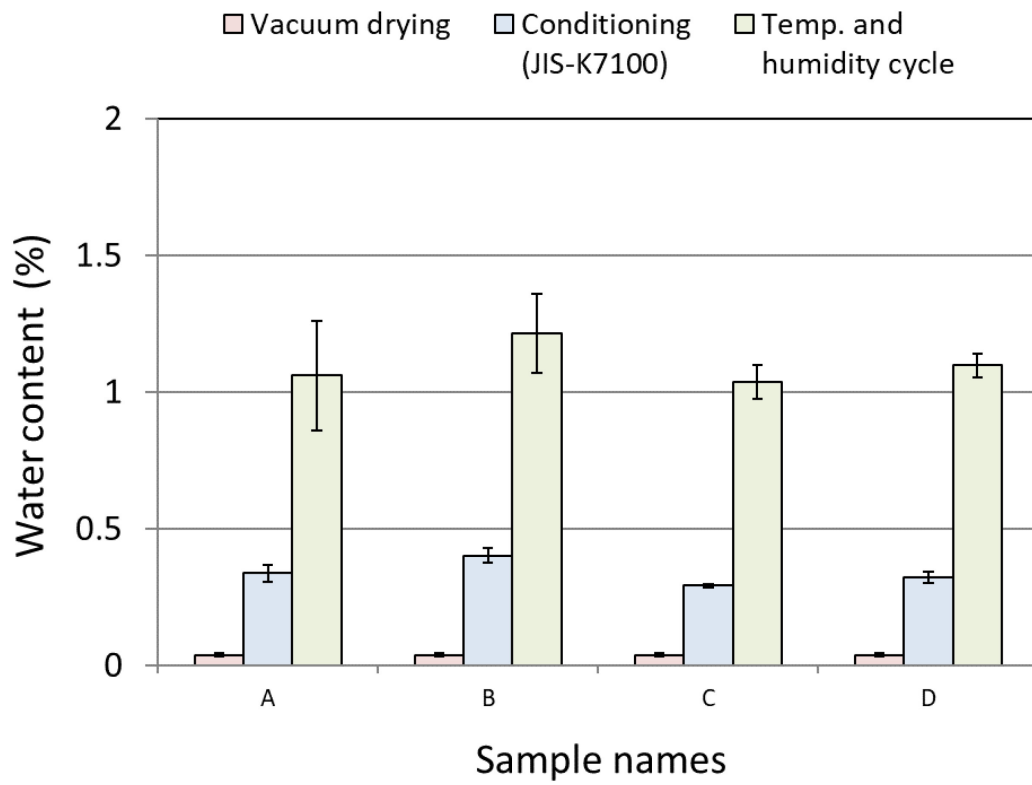


Fig.5.17 Changes in water content of CFRTP due to difference in environmental conditions and surface treatment.

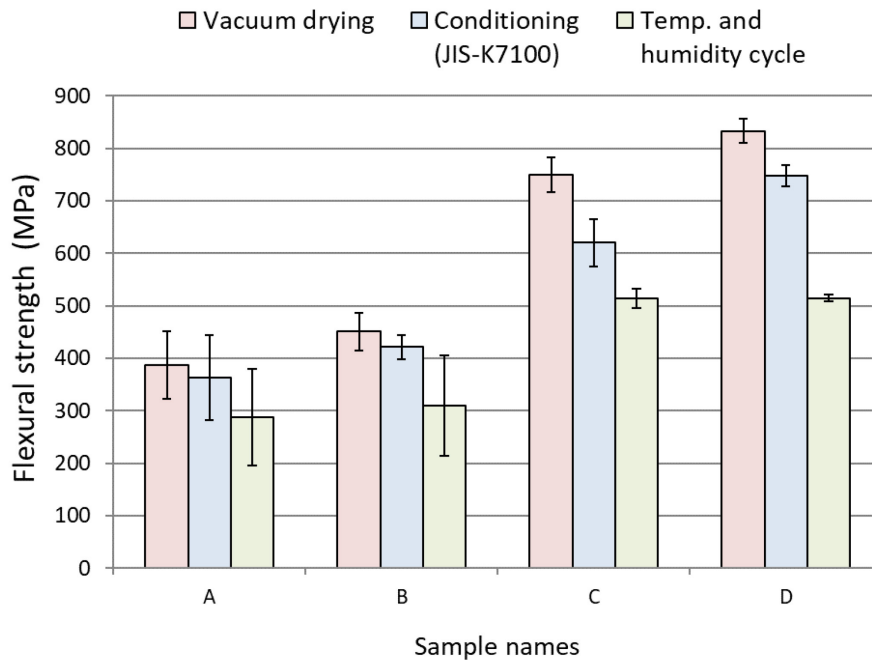


Fig.5.18 Changes in flexural strength of CFRTP due to difference in environmental conditions and surface treatment

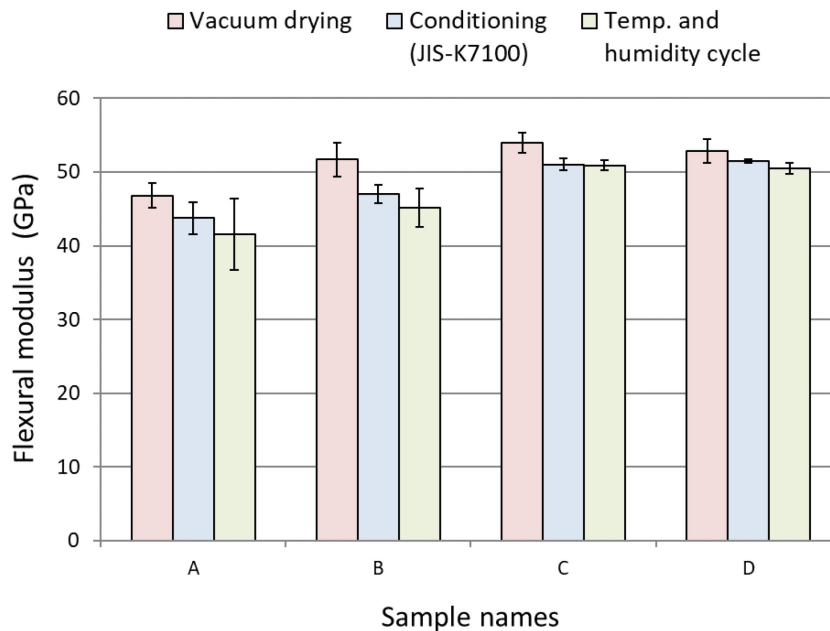


Fig.5.19 Changes in flexural modulus of CFRTP due to difference in environmental conditions and surface treatment.

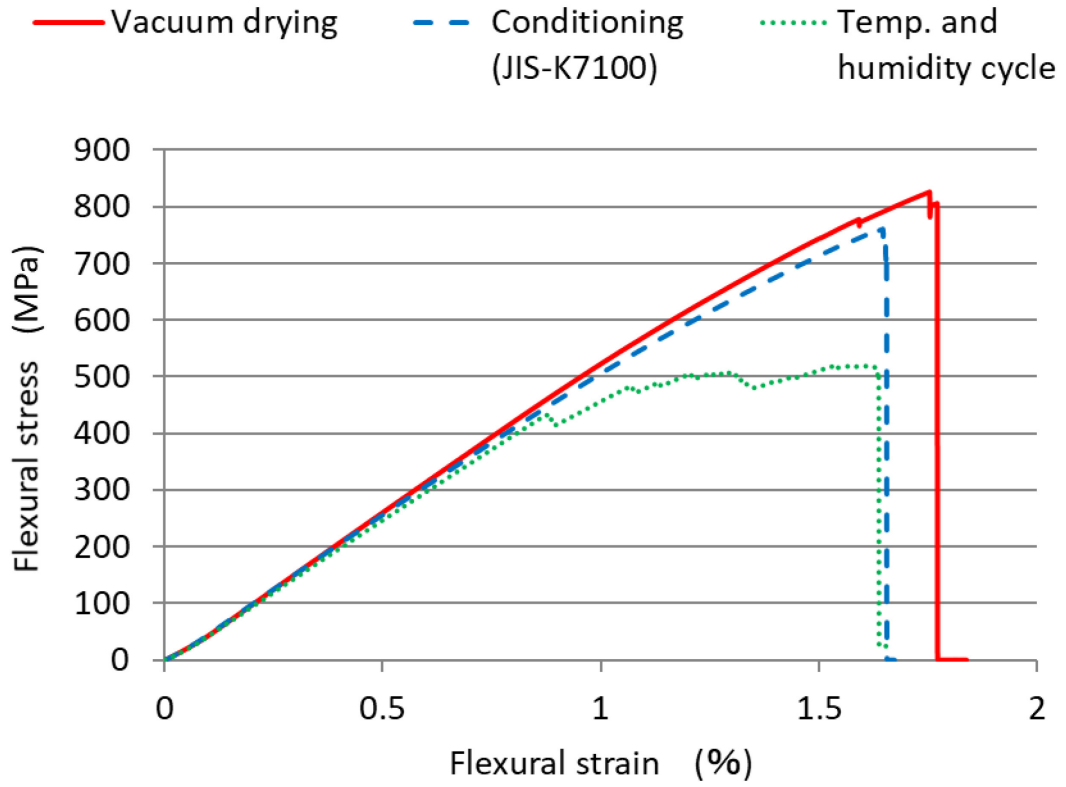


Fig. 5.20 Typical stress – strain curves of sample D due to differences in environmental conditions.



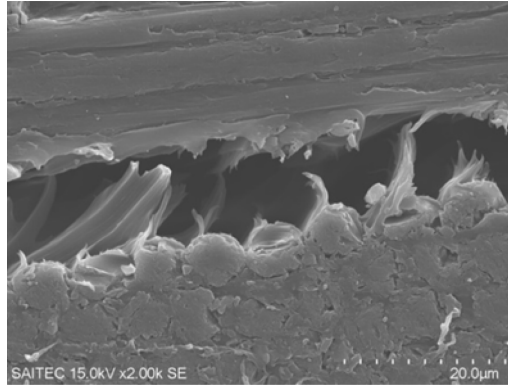
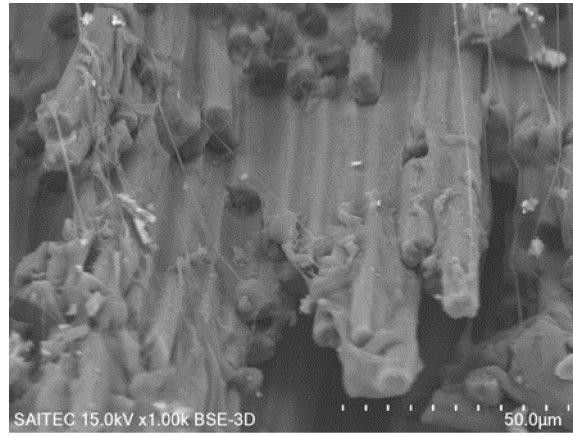
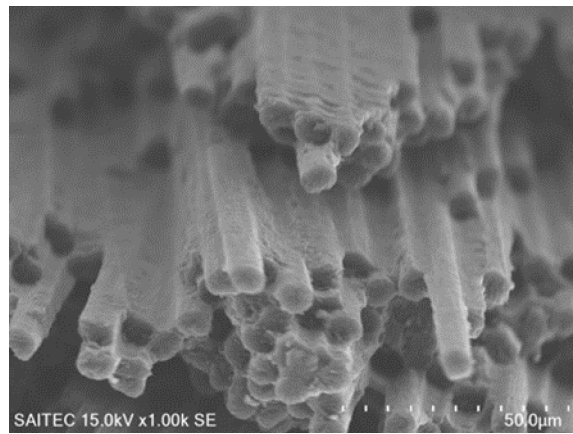


Fig.5.21 SEM photograph of laminated surface of sample D  
(Just after occurring first damage)



(a) Specimen of vacuum drying



(b) Specimen of temp. and humidity cycle

Fig.5.22 Fracture surface of CFRTP after flexural test.

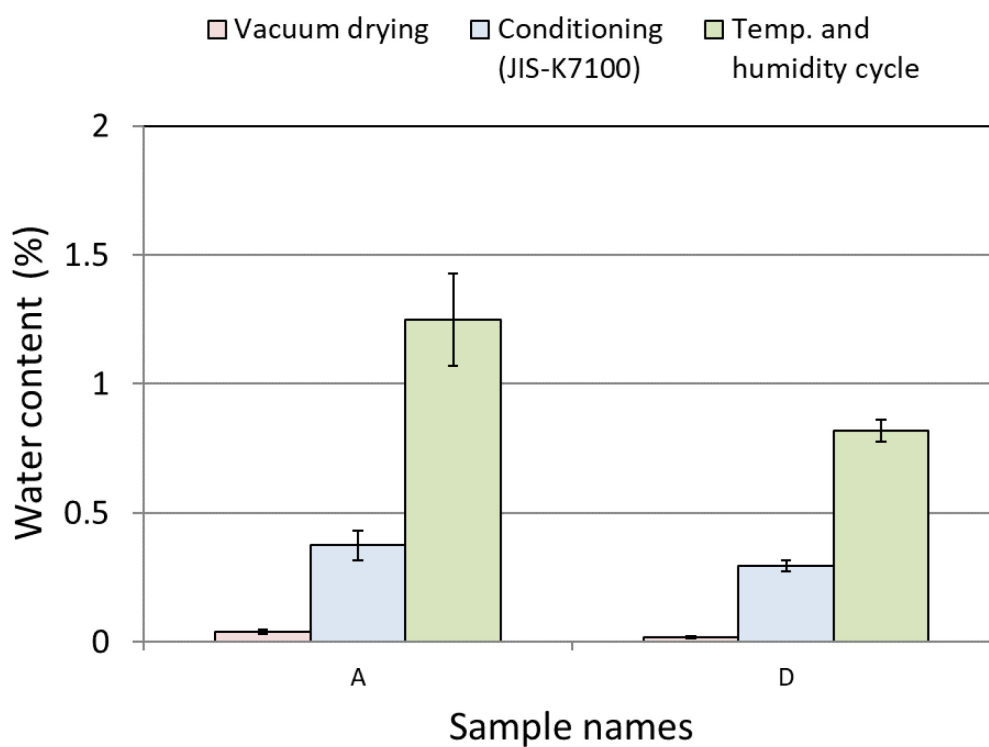


Fig.5.23 Relationship between environment conditions and water content of sample A and sample D.

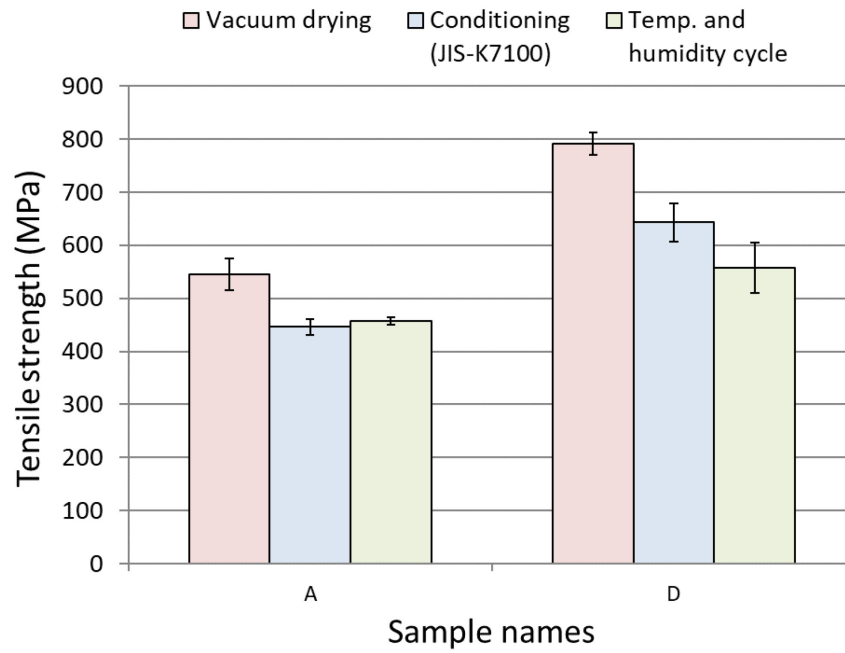


Fig.5.24 Changes in tensile strength of CFRTP due to difference in environmental conditions and surface treatment.

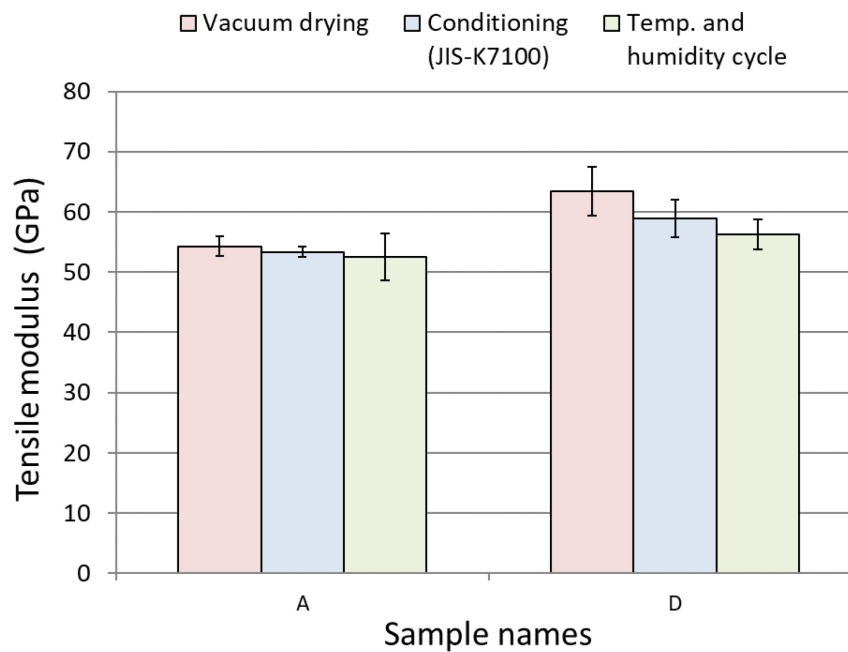


Fig.5.25 Changes in tensile modulus of CFRTP due to difference in environmental conditions and surface treatment.

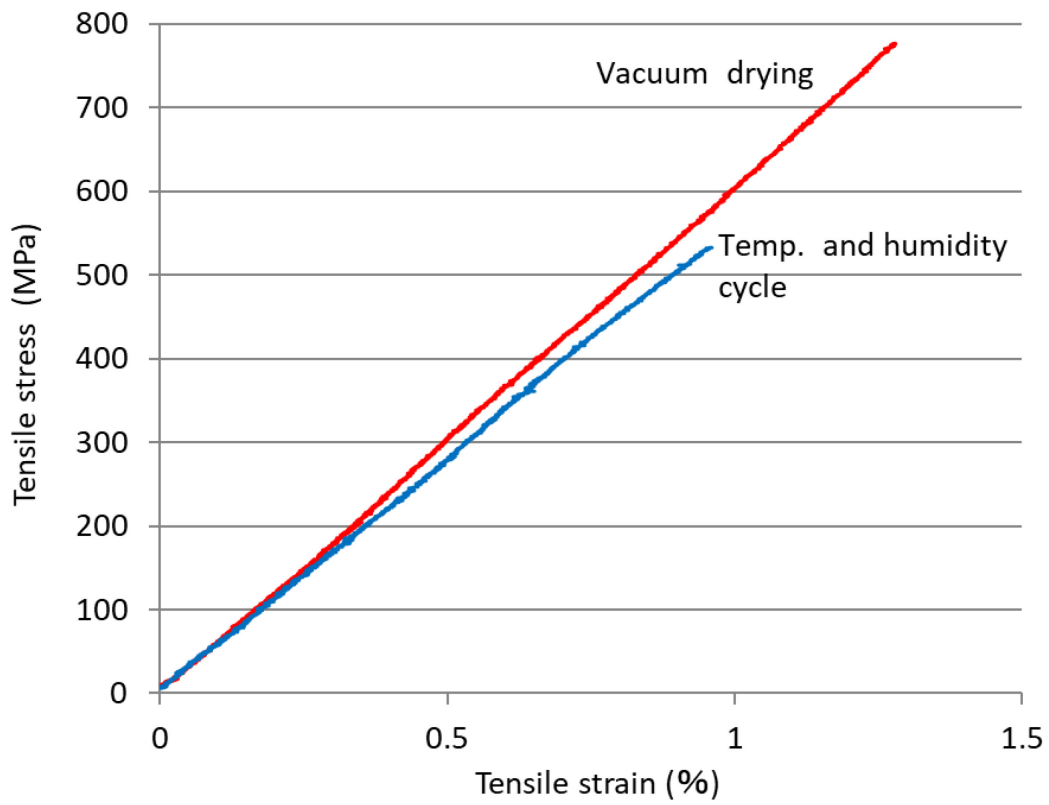
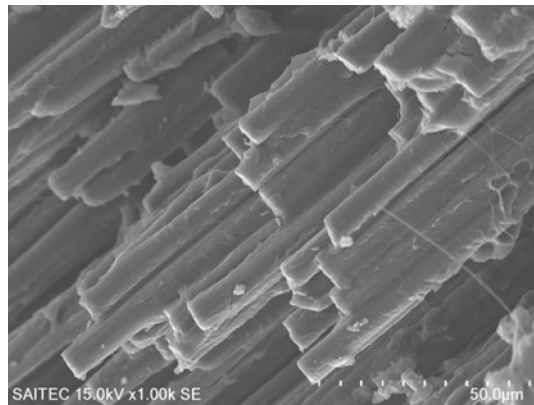
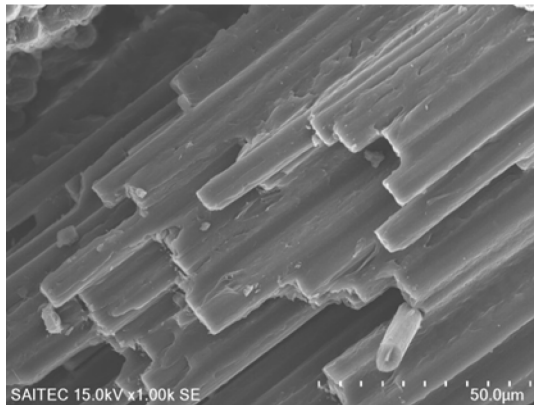


Fig.5.26 Typical stress—strain curves of sample D due to differences in environmental conditions.



(a) Specimen after vacuum drying



(b) Specimen after temp. and humidity cycle

Fig.5.27 Fracture surface of sample D after tensile test.

## 参考文献

- (5-1) 本間精一：プラスチック材料大全,日刊工業新聞社(2015), p.79.
- (5-2) 平野 徹：よくわかる炭素繊維コンポジット入門, 日刊工業新聞社 (2015), p.162.
- (5-3) 中村幸一, 邊 吾一, 平山紀夫, 西田裕文：現場重合型ポリアミド6をマトリックスとする GF RTP の機械的特性に及ぼす成形条件の影響, 日本複合材料学会誌, 37, 5(2011), 182-189.
- (5-4) F.Speroni, E.Castoldi, P.Fabbri, T.Casiraghi, : Mechanisms of energy dissipation during impact in toughened polyamides: a SEM analysis, Journal of materials science, 24, 6(1989), 2165-2176.
- (5-5) G Baschek, G Hartwig, F Zahradnik : Effect of water absorption in polymers at low and high temperatures, Polymer, 40, 12(1999), 3433-3441.
- (5-6) L.Monson, M.Braunwarth, C.W.Extrand : Moisture absorption by various polyamides and their associated dimensional changes, Journal of Applied Polymer Science, 107, 1(2008), 355-363.
- (5-7) V.Miri, O.Persyn, J.M.Lefebvre, R.Seguella : Effect of water absorption on the plastic deformation behavior of nylon 6, European Polymer Journal, 45, 3(2009), 757-762.
- (5-8) E.Sakai, M.Kawagoe : Behavior of absorbed water in elongated polyamide 6, Journal of Applied Polymer Science, 115, 3(2010), 1272-1277.
- (5-9) L.Sivia, S.Tognana, W.Salgueiro : Study on the water absorption and its influence on the Young's modulus in a commercial polyamide, Polymer Testing, 32, 1(2013), 158-164.
- (5-10) D. Valentin, F. Paray, B. Guetta : The hygrothermal behavior of glass fiber reinforced Pa66 composites: A study of the effect of water absorption on their mechanical properties, Journal of Materials Science, 22, 1(1987), 46-56.
- (5-11) Z.A.M.Ishak, J.P.Berry : Effect of Moisture Absorption on the Dynamic Mechanical Properties of Short Carbon Fiber, Polymer Composites, 15, 3(1994), 223-230.
- (5-12) M.Kawagoe, M.Nabata, A.Ishisaka : Dynamics of absorbed water in model composites of polyamide 6 and carbon fiber evaluated by differential scanning calorimetry, Journal of Material Science, 41, 19(2006), 6322-6327.

- (5-13) J.L.Thomason : The influence of fiber length, diameter and concentration on the impact performance of long glass-fiber reinforced polyamide 6,6, Composites PartA : Applied Science and Manufacturing, 40, 2(2009), 114-124.
- (5-14) S.Pillay, U.K.Vaidya, G.M.Janowski, : Effect of moisture and UV exposure on liquid molded carbon fabric reinforced nylon 6 composite laminates, Composites Science and Technology, 69, 6(2009), 839-846.
- (5-15) R.T.D. Prabhakaran, T.L.Andersen, A.Lystrup : Influence of Moisture Absorption on Properties Of Fiber Reinforced Polyamide 6 Composites, 26th Annual Technical Conference of the American Society for Composites 2011 and the 2nd Joint US-Canada Conference on Composites, (2011), 500-510.
- (5-16) 三菱化学のカールフイッシャー試薬マニュアル:(株)エーピーアイコーポレーション (1998) ,p.14.
- (5-17) 前田 豊 監修 : 炭素繊維の最先端技術, シーエムシー出版(2013), p.23.
- (5-18) 小熊広之,坂本大輔,原田雅典,関根正裕,平山紀夫,邊 吾一 : ポリアミド 6 と炭素繊維織物を用いた CF RTP のオゾン酸化処理による強度向上, 日本複合材料学会誌, 43, 1(2017), 25-32.
- (5-19) 東藤 貢, 高橋 清 : 連続繊維強化ポリアミド6のモードII層間破壊靱性に及ぼす吸湿の影響, 日本複合材料学会誌, 27, 2(2001), 104-111.
- (5-20) 田中和人, 正部祐季, 片山傳生 : 単繊維引抜き試験による炭素繊維/ポリアミド樹脂界面の破壊特性評価, 材料, 58, 7(2009), 635-641.
- (5-21) K.Tanaka, S.Mizuno, H.Honda, T.Katayama, S.Enoki : Effect of Water Absorption on the Mechanical Properties of Carbon Fiber/Polyamide Composites,Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering, 7, 5(2013), 520-529.



## 第6章 結論

### 6.1 本論文の研究成果

二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)等温室効果ガス排出量削減の取り組みが世界規模で行われる中、CFRPの使用量を増やすことにより車両軽量化を図り、燃費を向上させることでCO<sub>2</sub>排出量を削減するという研究が進められている。一方で自動車には高いリサイクル率が求められることから、航空機等に広く用いられている熱硬化樹脂をマトリックス樹脂とした炭素繊維強化熱硬化性樹脂複合材料(CFRTS)よりも、リサイクル可能な炭素繊維強化熱可塑性樹脂複合材料(CFRTP)が注目されている。しかし、CFRTPに用いられる熱可塑性樹脂は熱硬化性樹脂と比較して炭素繊維(CF)との界面接着性に劣り、且つ熔融時の熔融粘度が高くCF織物への含浸が難しいため、一般的にCFRTPの強度はCFRTSよりも低いと言われている。

第1章ではこれらの課題に対処するために行われてきた従来の研究成果や課題について述べた後、本論文で行った研究の目的と特長について述べた。

第2章では、本研究で使用した使用基材であるCF、マトリックス樹脂であるポリプロピレン(PP)、ポリカーボネート(PC)、ポリアミド6(PA6)について述べ、オゾン酸化処理の方法やオゾン酸化処理がCF、PP、PC、PA6表面に与える影響について述べた。最後に強度試験に用いられる試験片の成形方法や強度試験方法について述べたが、特に使用基材に対してオゾン酸化処理を行った結果、次のような結言を得た。

- (1) CF織物にオゾン酸化処理を行うと、処理時間が2時間まではCF束の強度に影響を与えないが、処理時間が4時間になると最大引張荷重が10%程度低下する。また、オゾン酸化処理の効果により、CF表面にはマトリックス樹脂との界面接着性を向上させる働きをする極性を持った酸素含有官能基(C-O, C=O, O-C=O)が生成される。
- (2) PPフィルムにオゾン酸化処理を6時間行くと、親水性が大幅に向上した。これはFT-IRの結果から、オゾン酸化処理の効果によりPPフィルム表面にカルボニル基、ヒドロキシ基が生成された影響でフィルムの表面が極性を帯びたため親水性が向上したと考えられる。一方、MFRは2.4倍に向上した。これはオゾンがPPの分子鎖の一部を切断したため分子量が低下したことでMFRの値が向上したと推測された。

- (3) PC フィルムにオゾン酸化処理を2時間行うと表面にヒドロキシ基が生成したため、親水性が向上することが確認された。また、MFRは20%向上し、PC フィルムの引張強さは10%低下することが確認された。
- (4) PA6 フィルムにオゾン酸化処理を3時間行った後、表面をFT-IRで測定した結果、カルボニル基が生成されていることが確認された。さらにXPSでの測定により、処理前と比較してカルボニル基とカルボキシル基の割合が増加していることが確認された。これら酸素含有官能基の生成により親水性が向上したと考えられた。一方、MFRおよびPA6 フィルムの引張強さについては、オゾン酸化処理の影響はほとんど見られなかった。

第3章ではPPをマトリックス樹脂とするCFRTPについて、CF織物とPPフィルムにオゾン酸化処理を施した際に力学的強度に与える影響を曲げ強度試験、引張強度試験、層間せん断強さの測定を行うことにより検証した。その結果以下の結言を得た。

#### (1) 曲げ強度試験

CF織物とPPフィルムにオゾン酸化処理を行うと、未処理と比較して曲げ強さが約2倍(99%向上)、曲げ弾性率は39%向上した。これはオゾン酸化処理の効果によりCFとPPとの界面接着性が向上したことと、MFRが向上したことにより空洞率が未処理の試料と比較して1/3以下になったことが理由であると考察した。

#### (2) 引張強度試験

CF織物とPPフィルムにオゾン酸化処理を行うと、未処理と比較して引張強さが36%、引張弾性率が13%向上した。この理由も曲げ試験結果での考察と同様に、オゾン酸化処理の効果によるCFとPPとの界面接着性の向上、MFRが向上したことによる空洞率の低下の影響と考えられる。

#### (3) 層間せん断強さ

CF織物とPPフィルムにオゾン酸化処理を行うと、未処理と比較して層間せん断強さが68%向上した。これは、破面のSEM写真の結果より、未処理の破面にはほとんどPPが付着しておらず、オゾン酸化処理した試料ではPPが良く付着していることから、オゾン酸化処理の効果によりCFとPPの界面接着性が向上したこと、空洞率が低下したことが原因と考える。

第4章では連続炭素繊維強化ポリカーボネートの強度向上を目的として成形条件の検討、およびオゾン酸化処理による表面改質効果に関する検討を行った。そして、曲げ試験、引張試験および破面の観察、シャルピー衝撃試験の結果から、以下の結言を得た。

#### (1) 曲げ強度試験

CFRTP板作製時のプレス成形圧力を2MPaから10MPaに増加することで曲げ強さが50%向上した。これは、 $V_v$ が5.8%から3.4%に低減したことと、 $V_f$ が45%から57%に上昇した影響で剛性が向上し、層間剥離が抑制されたためと考えられる。

CF織物とPCフィルムにオゾン酸化処理を行うと、未処理と比較して曲げ強さが31%、曲げ弾性率は8%向上した。これはオゾン酸化処理の効果によりCFとPCとの界面接着性が向上したことと、MFRが向上したことにより空洞率が未処理の試料と比較して低下したことが理由であると考察した。

#### (2) 引張強度試験

CF織物とPCフィルムにオゾン酸化処理を行うと、未処理と比較して引張強さが14%、引張弾性率が9%向上した。この理由も曲げ試験結果での考察と同様に、オゾン酸化処理の効果によるCFとPCとの界面接着性の向上、MFRが向上したことによる空洞率の低下の影響と考えられる。

#### (3) シャルピー衝撃強さ

CF織物とPCフィルムにオゾン酸化処理した試料Dよりも未処理の試料Aの方がシャルピー衝撃強さの値が大きくなったのは、試料Aでは、衝撃後に発生した層間剥離およびCFが樹脂から引き抜ける過程で衝撃を吸収したためと考察した。

第5章では連続炭素繊維強化ポリアミド6の強度向上を目的として、CF織物およびPA6フィルムにオゾン酸化処理を行った際に力学特性に与える影響を検証した。さらにCFRTP中に含まれる水分量が力学特性に与える影響を検証した。

その結果、以下の結論が得られた。

#### 1. オゾン酸化処理の効果

- (1) CF織物とPA6フィルムにオゾン酸化処理を施すことにより、CF織物とPA6フィルム表面に酸素含有官能基が新たに生成された。

- (2) CF 織物と PA6 フィルムをオゾン酸化処理し、CFRTP を作製して強度試験を行ったところ、未処理と比較して曲げ強さが 106%、引張強さが 44%向上した。
- (3) 曲げ試験の応力-ひずみ線図は、未処理の場合は降伏現象のような波形を示すが、オゾン酸化処理を施した試験片では弾性変形的な挙動を示した後、脆性的に破壊する波形となった。一方、引張試験の応力-ひずみ線図は、オゾン酸化処理の有無によらず、弾性変形的な挙動を示した後、脆性的に破壊する波形となった。
- (4) 試料 D の引張破断面を SEM で観察したところ、CF 表面に PA6 が良く付着していることが確認され、オゾン酸化処理による CF と PA6 との界面接着性向上効果が示された。

## 2. CFRTP 中に含まれる水分量が力学特性に与える影響

- (1) 水分量が増加するにつれて、PA6 フィルムの引張強さおよび弾性率とともに低下し、破壊ひずみが増加することが確認された。
- (2) 水分量の増加に伴い、オゾン酸化処理による曲げ強さおよび引張強さの増加率は減少することが示された。
- (3) CF 織物と PA6 フィルムをオゾン酸化処理して作製した CFRTP は、未処理の CFRTP と比較してどの環境条件に於いても曲げ強さ、曲げ弾性率、引張強さおよび引張弾性率が高くなった。
- (4) オゾン酸化処理は、PA6 が吸水しても CF と PA6 界面の接着性が維持され、強度の向上に有効であることが示された。
- (5) 試料 D の曲げ試験後および引張試験後の破面を SEM で観察した結果、試料中の水分量が 1%程度になっても CF 表面に PA6 がある程度付着していることが確認された。

以上のとおり本研究で提案したオゾン酸化処理法はオゾンの優れた酸化力により、CF 織物、PP フィルム、PC フィルム、PA6 フィルム表面上に酸素含有官能基が生成される。これにより CF とマトリックス樹脂との界面接着性が向上し、各種力学的強度が向上した。

また、CF の表面改質には電解酸化処理法が一般的に広く用いられているが、この方法は電解液の処理、CF の乾燥・洗浄工程が必要となる。一方オゾン酸化処理法は気相酸化処理法であり乾式で処理を行うため、これらの処理が不要で

ありコストの削減が期待できる。さらに、CF 表面との界面接着性を向上させる目的での PP, PC, PA6 フィルムに対するオゾン酸化処理は従来行われてこなかったが、前述のとおり CF との界面接着性を向上させることが可能であり、また、酸化処理の影響を受けるのは表層部分のみであるため、リサイクルする際も問題とならない。

以上の研究成果から、CF やマトリックス樹脂に対するオゾン酸化処理は CFRTP の力学的強度を向上させ、CF の表面処理に於けるコストを低減させる可能性があり、且つ CFRTP のリサイクルにも悪影響を与えない処理方法であることが明らかとなった。

## 6.2 今後の研究課題

本文の研究を行った結果、更に研究を進める課題はオゾン酸化処理時間の短縮であると考えられる。オゾン酸化処理は熱に敏感な材料にも適用でき、化学試薬を用いず、汚染物質も発生しないという長所があるが、処理時間が他の酸化処理方法と比較して長くなり、且つバッチ式で酸化処理を行うため連続で処理することが難しい。

この課題に対する解決方法案を以下に述べる。

オゾン酸化処理により CF 表面上に生成した酸素含有官能基は 1.3.1 の項で述べたとおり処理後 30 日経過しても減少せず、表面処理の効果が長く維持されることが確認された。同様の効果が PA6 フィルムについても得られるかを検証した。Fig.6.1 に酸化処理直後から 30 日後までの酸素含有官能基の変化を測定した結果を示す。更に PA6 フィルムの接触角の変化を Fig.6.2 に示す。これらの図からオゾン酸化処理により PA6 フィルム表面に生成した酸素含有官能基(C=O, O-C=O)についても処理後 30 日経過した時点ではほとんど変化せず、接触角も同様の結果となった。以上のことから CF と同様に PA6 フィルムについても表面処理の効果が長く維持されることが確認された。

従って、Fig.6.3 に示すとおり、CF 織物またはマトリックス樹脂フィルムをオゾンが循環できる若干の間隔を設けてロール状に巻いた状態でオゾン酸化処理を行うことで、1 度にある程度まとまった量を処理して保管しておき、必要量

に応じてその都度、加熱機構を装備したロールプレス機等を用いて、CF 織物にマトリックス樹脂フィルムを連続成形で含浸させてプリプレグを作製する手法を用いれば、酸化処理時間が長くかかるオゾン酸化処理法の短所を克服できるのではないかと考える。

次に第 2 の解決案を述べる。オゾン酸化処理時間を短縮する方法として、Fig.6.4 に示すとおり、オゾン雰囲気中でプラズマ酸化処理を行い、表面を活性化させた状態でオゾン酸化処理を行うことで、「表面処理の効果が長持ちする」というオゾン酸化処理の効果を活かしながら処理時間を短縮できないかと考えた。また、この方法は処理後の CF 織物およびマトリックス樹脂フィルムをロール状に巻き取ることで連続的に処理することが可能となっている。

### 6.3 研究成果を活用した CFRTP の製品化

熱可塑性樹脂は前述のとおり、熱硬化性樹脂と比較して種類が多く、様々な特性を持つものがある。短所として CF との接着性が悪く、熔融時流動性が悪いために CF の強度を活かしきれていないと指摘されているが、本論文で報告したとおり、オゾン酸化処理を CF 織物と樹脂フィルムに施すことにより、強度向上が可能であることが明らかとなった。今後はこの研究成果を活用することにより、熱可塑性樹脂の長所を活かした CFRTP の製品化を進めていきたいと考えている。

主な製品化案としては、

- (1) PP が有する耐薬品性・絶縁性・吸湿しないといった特徴を活かした、過酷な環境でも使用できる軽量・高剛性な CFRTP 構造部材の開発
- (2) PC が有する耐衝撃性・寸法安定性・自己消火性を活かした、CFRTP 衝撃吸収部材
- (3) PA が有する油や有機溶剤に対する耐薬品性、耐疲労性、耐摩擦摩耗性を活かした CFRTP 機械部品

等が考えられる。CFRTP を用いて試作した構造部材および衝撃吸収部材をそれぞれ Fig.6.5, Fig.6.6 に示す。

CFRTP を活用した製品展開は、今後益々盛んになることが予想されているが、欧米では航空機で培われた加工技術が発達しているのに対して、日本には加工

メーカー，装置メーカーが十分に育っておらず，そのため加工技術も進展せず，新たな製品の開発につながっていない<sup>(6-1)</sup>と指摘されている。

今後は本研究成果を活かして，CFRTP の特徴を活かした新製品開発，量産技術開発等に寄与していきたい。

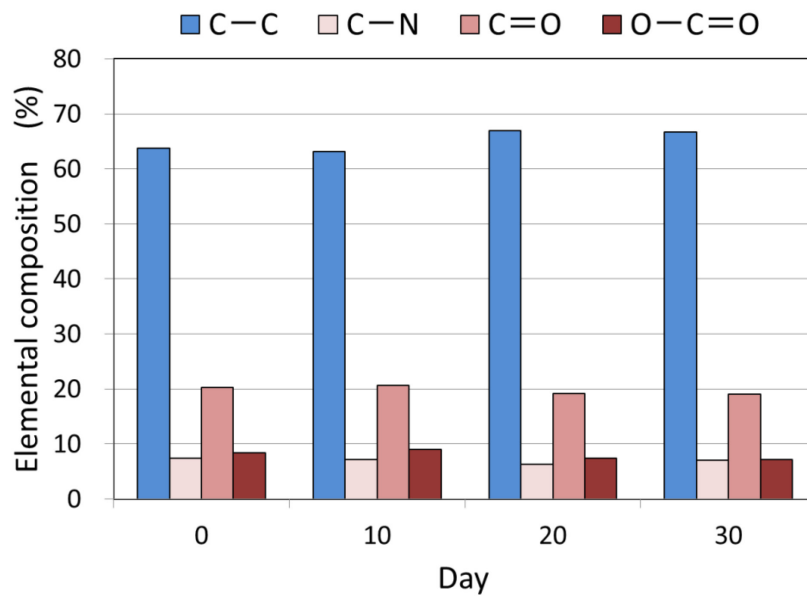


Fig.6.1 PA6 film surface condition for past days.

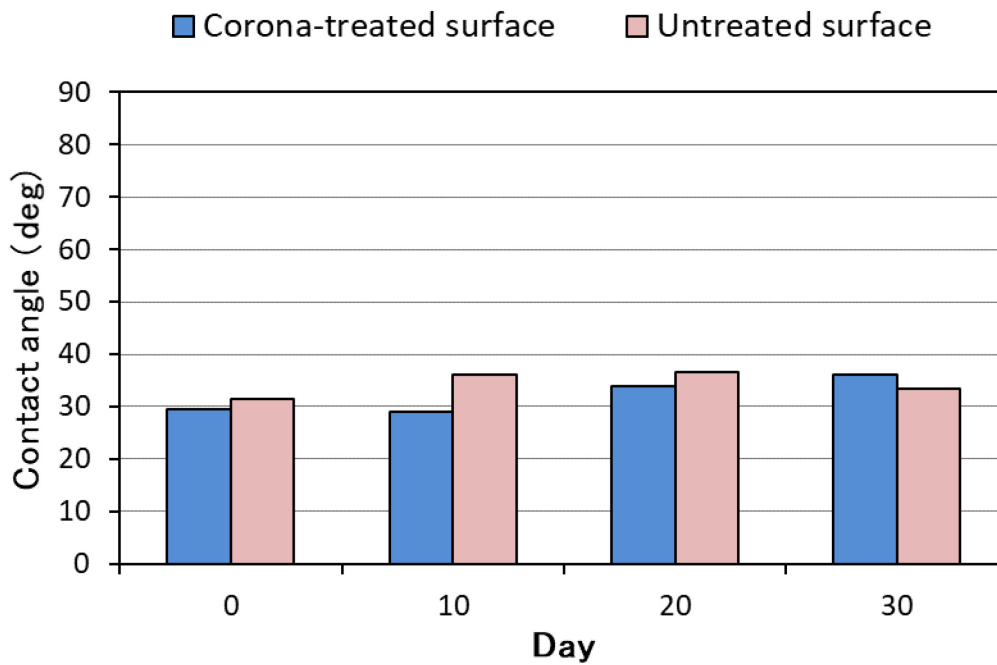


Fig.6.2 Contact angle of PA6 film for past days.



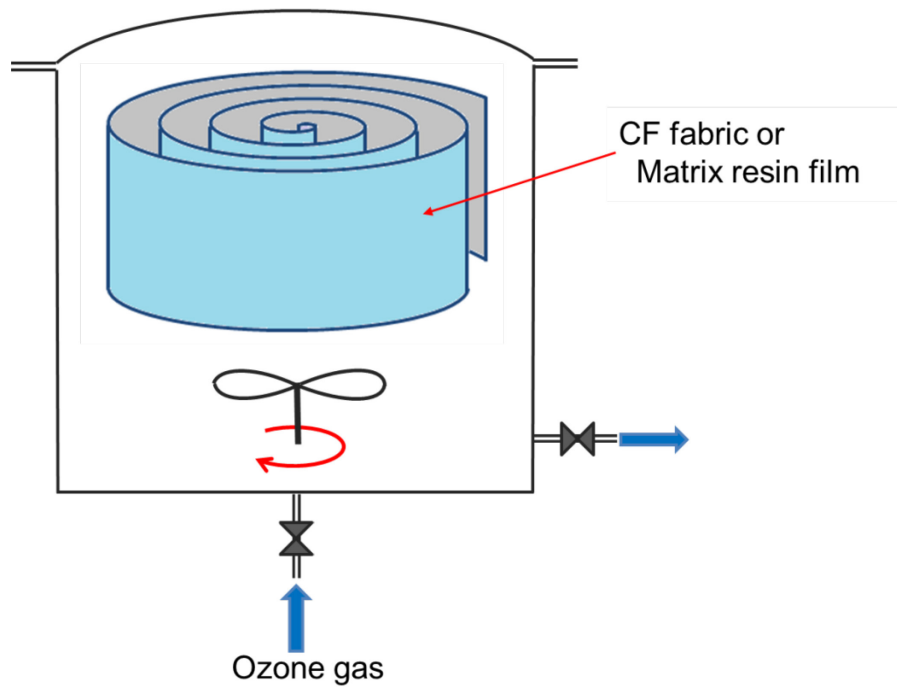


Fig.6.3 Ozone oxidation treatment equipment.

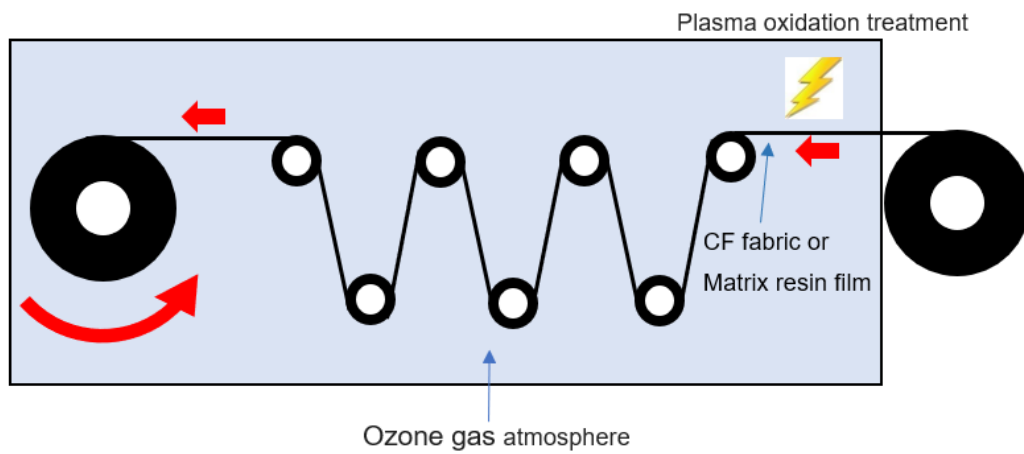


Fig.6.4 Plasma-Ozone oxidation treatment equipment.

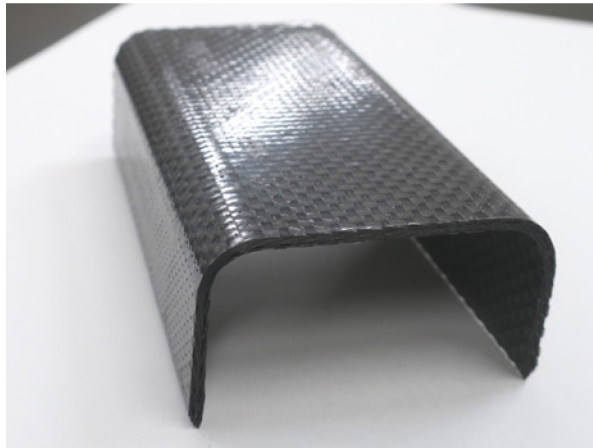


Fig.6.5 CFRTP structural member.

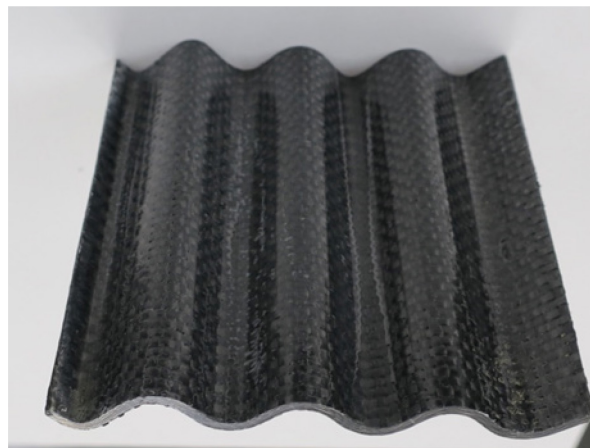


Fig.6.6 CFRPT impact absorption corrugate.

## 参考文献

- (6-1) 産業構造審議会産業技術分科会評価小委員：炭素繊維複合材料の革新的設計・加工技術の開発事業 事前評価報告書, (2012), p.2.

## 謝辞

日本大学大学院生産工学研究科機械工学専攻博士後期課程を修了するにあたり、多くの方々の御支援、御協力をいただきました。ここに厚く御礼申し上げます。

本論文は、日本大学生産工学部 平山 紀夫教授の指導の下でまとめたものです。研究の進め方、学術論文の作成、国際会議での発表内容等につきまして、懇切丁寧に御指導・御助言賜りました平山 紀夫教授に心から感謝の意を表する次第であります。

また、本論文をまとめるにあたり、審査をお引き受けくださり、有益な御教授と御指導を賜りました名古屋大学 客員教授 邊 吾一先生、日本大学教授 景山 一郎先生、教授 高橋 進先生に深く感謝いたします。

本研究を進めるにあたり、御配慮と御支援、さらに進学の手助けを賜りました埼玉県産業技術総合センター 中村 雅範センター長、正能 修一副センター長、關根 正裕室長、福島 泰年副室長に謝意を表します。

また、本研究について御指導・御協力いただきました、埼玉県産業技術総合センター 永野 正明担当部長、熊谷 知哉主任研究員、篠崎 誠専門研究員（現埼玉県産業文化センター）、井上 裕之専門研究員、坂本 大輔専門研究員、常木 裕己専門研究員、菊池 和尚主任、原田 雅典主任、細見 喜洋技師（現埼玉県西部環境事務所）に深く感謝の意を表します。

今後は、大学院で学んだ知識と経験を活かし、産業の発展に貢献できるよう多くの研究成果が得られるよう精進する所存であります。

最後に、社会人学生としての生活を送る中で、温かく支えてくれた両親・家族に深く感謝いたします。

2018年 3月 小熊広之