

炭素繊維強化ポリプロピレンの界面せん断強度と機械的特性

播摩 一成 (ダイキョーニシカワ株式会社 R&D 本部, i-harima@daikyonishikawa.co.jp)
 山田 浩明 (ダイキョーニシカワ株式会社 R&D 本部, hi-yamada@daikyonishikawa.co.jp)
 梶岡 信由 (ダイキョーニシカワ株式会社 R&D 本部, n-kajioka@daikyonishikawa.co.jp)
 高垣 有紀 (ダイキョーニシカワ株式会社 R&D 本部, y-takagaki@daikyonishikawa.co.jp)
 仲井 朝美 (岐阜大学 工学部機械工学科, nakai@gifu-ac.jp)
 大谷 章夫 (京都工芸繊維大学 教育研究基盤機構系, a-ohtani@kit.ac.jp)
 濱田 泰以 (京都工芸繊維大学 大学院工芸科学研究科, hhamada@kit.a.jp)

Interfacial shear strength and mechanical properties of carbon fiber reinforced polypropylene

Issei Harima (Research & Development Division, DaikyoNishikawa Corporation, Japan)
 Hiroaki Yamada (Research & Development Division, Japan)
 Nobuyoshi Kajioka (Research & Development Division, Japan)
 Yuki Takagaki (Research & Development Division, Japan)
 Asami Nakai (Faculty of Engineering, Gifu University, Japan)
 Akio Ohtani (Educational Program Center, Kyoto Institute of Technology, Japan)
 Hiroyuki Hamada (Graduate School of Science and Technology, Kyoto Institute of Technology, Japan)

要約

自動車のCO₂排出規制における目標達成には、車体の軽量化技術が急務である。樹脂化に最も重要なのが、車体剛性を低下させないことである。それには材料の曲げ弾性率および強度の向上が必須とされる。衝突時の乗員や歩行者の安全性も考慮して、樹脂の破断や飛散を低減するために衝撃特性の向上も重要である。樹脂成形工法として、射出成形、プレス成形、RTM (Resin Transfer Molding) 法、オートクレープ法、プリプレグ法があるが、射出成形以外の工法は、生産性が低く、製造コストが高いため、一般車両に採用できない課題がある。そこで本研究では、生産性に優れたポリプロピレン(PP)をマトリックス樹脂に用い、射出成形が可能な炭素繊維強化ポリプロピレン (CFPP) の機械的特性を向上させるために、機械的特性および繊維/樹脂の界面せん断強度 (IFSS) を評価した。その結果、マイクロドロップレット法を用いて測定したIFSSと引張強度との間に強い相関性があることを確認した。また、表面処理法の改良によるIFSS向上の検討を行った結果、マレイン酸変性PPエマルジョンとシランカップリング処理を施したCFPPのIFSSが24 MPaを計測した。これは未処理CFPPの12 %の向上になった。シランカップリング剤と繊維表面およびマレイン酸変性PPエマルジョンとブロックPPとの間に相互作用による効果が認められた。この補強効果により、CFPP射出成形品としての開発に繋がることが示唆された。

キーワード

炭素繊維強化ポリプロピレン, 界面せん断強度, マレイン酸変性ポリプロピレン, マイクロドロップレット, シランカップリング剤

1. 緒言

自動車業界では、地球温暖化CO₂ガス対策や従来車の燃費向上、ハイブリッド、電気および燃料電池搭載車のエネルギー効率向上のために車体の軽量化が急務であり、特に欧州では、従来のSteel構造体から樹脂製構造体への代替開発が加速化されている(北野・山口, 2006; 小林, 2006; 蓮見, 1991; 野間口, 2006; Al-Saidy et al., 2004)。構造体に用いる樹脂材料としては、高剛性、高強度および耐衝撃性等の性能が要求されるため、ガラス繊維(GF)、炭素繊維(CF)等を用いた繊維強化複合材料(FRP)が幅広く適用されている(金原, 2014; 沓名・井上, 2014)。その中でも生産性と汎用性に優れた熱可塑性樹脂(TP)をマトリックス樹脂に用いた炭素繊維強化熱可塑性複合材料(CFRTP)はコスト、成形サイクル時間が短く、大量生産の可能性があり、リサイクル性にも優れているため注目されている(和志武・遠藤, 2013; 柿田他, 2015; 田中, 2013; 北川他, 2013; 仲井, 2014)。CFRTPを自動車構造体に用いる

ためには、機械的特性を向上させることが必要である(邊他, 2013)。特に、CFとポリプロピレン(PP)の組合せは、繊維と樹脂の界面接着性が悪く、CFの補強効果を最大限に活かしていない課題がある(Enoki et al., 2015; 圖子他, 2006; 平野他, 2013)。GFと異なり、CFの表面処理は、メーカーの独自性および秘匿性のため、繊維表面処理方法や処理剤などの詳細な情報は開示されることはほとんどない(中谷・中尾, 1988; 辻岡他, 1997)。したがって、工業的手法の工夫、すなわち適切なプラスチック成形加工技法を見出し、機械的特性や界面せん断強度(IFSS)を向上させる必要がある。

そこで本研究では、マトリックス樹脂にPPを用いたCF強化PP(CFPP)の機械的特性と繊維/樹脂界面の接着性に着目し、機械的特性とIFSSの向上を試みた。また、繊維表面処理法の工夫によりCFとPPの界面接着性を向上させることを検討した。

2. 実験

2.1 実験材料

CFは、ポリアクリロニトリル(PAN)系CF(12K)でサイズング処理された表面処理の異なる3種類のA、BおよびCを用いた。マトリックス樹脂には、マレイン酸変性PPを配合した

表1：CFの機械的特性とサイジング剤の種類

Sample ID	A	B	C
Tex (g1000 ⁻¹ m ⁻¹)	800	800	800
Tensile modulus (GPa)	230	230	240
Tensile strength (MPa)	4900	4900	4000
Filament diameter (μm)	7.0	7.0	7.0
Type of sizing agent	epoxy	epoxy	PP

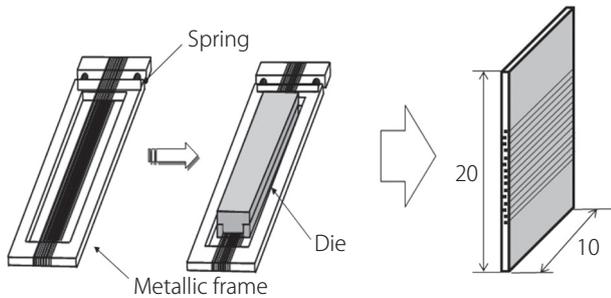


図1：一方向材の試験片作製方法

ブロックPP (MI: 45 ~ 60) を用いた。表1にCFの機械的特性およびサイジング剤の種類を示す。ここでCはAおよびBと比較し、引張弾性率が高く、引張強度が低いCFを使用した。CFが同一方向に引き揃った長さ7 mm、直径約3 mmの長繊維ペレット (LFP) を用いて成形し、CFPP (CF含有32 wt%) の試験片を得た。繊維束間での破壊挙動を観察するために、繊維一方向強化CFPPを作成した。これを90°引張試験と呼ぶことにする。図1に90°引張試験片の模式図を示す。90°引張試験片の作製には、金枠にCFを巻き取り、280 °Cに加熱した金型に繊維とPPシートをセットして圧縮成形にて一方向強化CFPPを作製した。この成形品から繊維方向10 mm、長さ20 mmの短冊状試験片を切り出した。

2.2 実験方法

材料試験は、三点曲げ試験および引張試験を実施した。試験機は島津製作所社製精密万能試験機オートグラフAG-5kNXを用いた。三点曲げ試験 (JIS K7171 準拠) では、試験速度2 mm/min、スパン間距離51 mmとし、引張試験 (JIS K7161 準拠) では、試験速度20 mm/min、スパン間距離64 mmとした。一方向強化CFPPにおける90°引張試験は、チャック間距離5 mm、引張速度0.5 mm/minで測定した。それぞれ測定は常温で行った。材料試験後の形態観察には、日本電子株式会社製JSM5200走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて、加速電圧20 kVにて観察した。

2.3 CF/PP 界面接着性

界面特性の評価方法としては、マイクロドロップレット法を用いて、IFSSを測定した。図2にマイクロドロップレット法の模式図を示す。この手法は、融解したPP樹脂粒をCFの単繊維に滴下 (ドロップレット) し、PP粒が繊維から引き抜けるせん断力より界面接着性を評価する方法である。PPを260 °Cに設定したホットプレート上で融解させ、それを一本の織

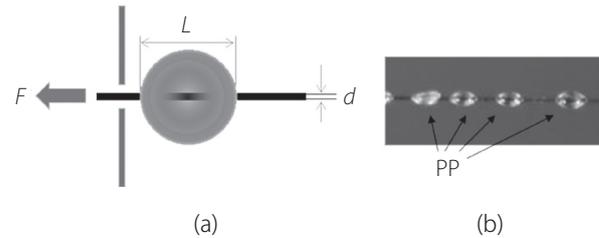


図2: マイクロドロップレット法の模式図 (a) と試験片の写真 (b)

維に樹脂ドロップを作成した。このドロップを引抜速度0.03 mm/minで引抜き、PP粒が繊維から引き抜けるせん断力から界面せん断応力を次式により求めた。

$$\tau = \frac{F}{\pi d L} \quad (1)$$

ここで、 τ はIFSS、 F は得られる最大引抜荷重、 L は埋め込み長さ、 d は繊維径を表す。

3. 結果と考察

3.1 機械的特性と破面観察

表2に各CFPP試験片の機械的特性を示す。曲げ弾性率は、いずれのCFPPにおいて16.3 ~ 16.9 MPaを示し、ほぼ同等の値を示した。図3に引張試験のS-S曲線をそれぞれ示す。曲げ強度と引張強度において、Bが最も高く、Aに比べ曲げ強度で1.9倍、引張強度では2.4倍向上した。図4に引張試験後の

表2：CFPPの機械的特性の評価結果

Sample ID	A	B	C
specific gravity	1.07	1.07	1.07
Flexural modulus (GPa)	16.5	16.9	16.3
Flexural strength (MPa)	126	240	193
Tensile modulus (GPa)	12.5	13.0	12.5
Tensile strength (MPa)	74	177	129
Nominal tensile strain (%)	0.7	2.2	1.3

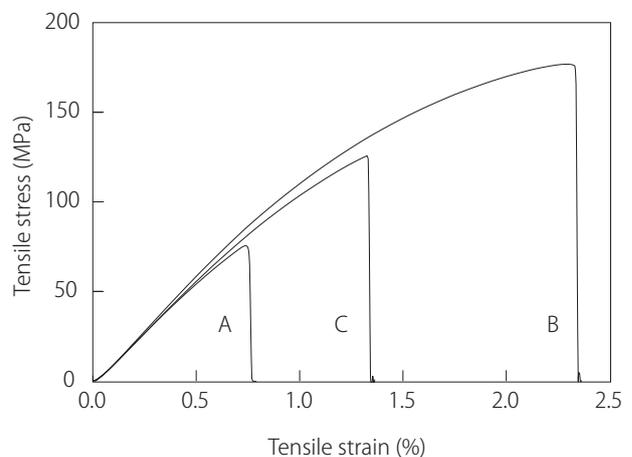


図3：応力-ひずみ線図

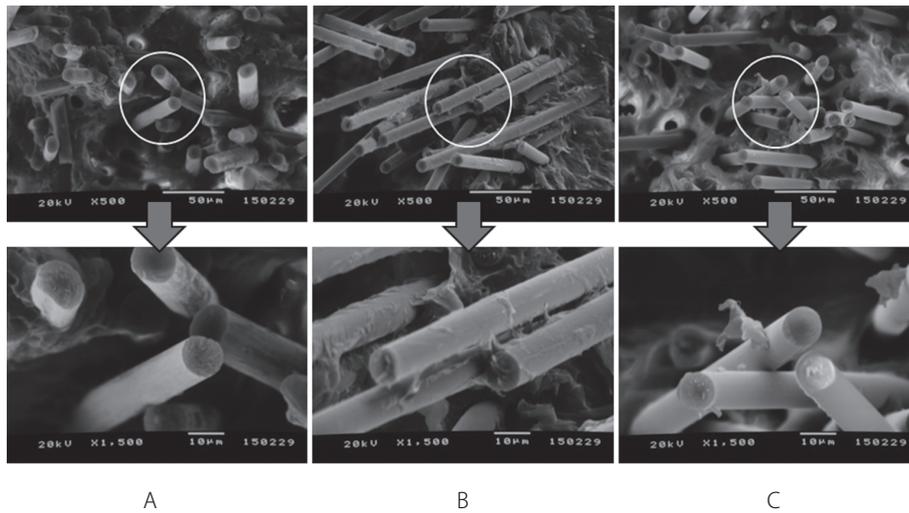


図4：CFPP試験片の引張破面観察

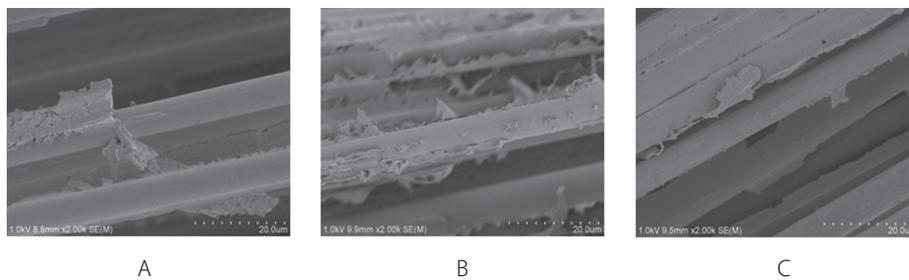


図5：一方向材の破面観察

試験片破面のSEM写真を示す。Aは、繊維表面に付着しているPPが少なく、繊維-樹脂界面の剥離が著しいことが観察できた。一方、強度が高いBは、繊維表面にPPがよく付着しており、PPが引き延ばされ破壊していく様子がわかる。Cにおいても部分的ではあるが繊維表面にPPが付着していることがわかった。さらに、一方向強化CFPPの90°引張試験後の破面観察を図5に示す。Aは繊維表面に付着しているが、PPが少なく、界面での剥離が著しいことがわかる。それに比較してBは繊維表面にPPがよく付着しており、PPが引き伸ばされて破壊されている。また、Cは部分的であるが、繊維表面にPPが付着していることがわかる。すなわち、一方向材を用いることで、繊維束間でも引張破面と同様の傾向が確認できた。これらの破面観察結果から、表面処理剤により繊維と樹脂の接着性が異なっていることが確認できた。また、繊維と樹脂の接着性に優れることで破壊進展が遅れ、強度と破断ひずみが大きくなったと考えられる。

3.2 繊維／樹脂界面接着性

CFとPPの界面の接着性評価は、マイクロドロップレット法を用いた。測定結果について、各水準のIFSS値を図6に示す。IFSSは曲げおよび引張強度の高いBで約24 MPaと最も高く、続いてCが約21 MPa、Aは17 MPaであった。このことから、表2に示した曲げおよび引張強度とIFSSとの間に相関があることが確認できた。図7、8にマイクロドロップレットが破壊した部位のSEM写真を示す。それぞれの試験片の20

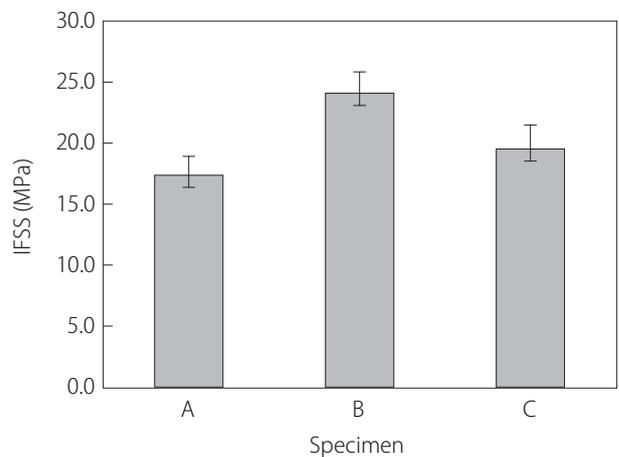


図6：マイクロドロップレット測定結果

ドロップすべてが同じ傾向を示していた。AはPPがCFから抜けるように観察された。IFSSの高いBとCは、PP自体が破壊していた。これらの現象は接着性評価の指針を示すものと考えられる。曲げおよび引張強度とIFSSとの関係を図9に示す。IFSSが高くなると、曲げおよび引張強度が高くなることが認められた。すなわち繊維と樹脂の接着性が良好になるほど、機械的物性が高くなることがわかった。

3.3 CF表面処理の影響

機械的特性を向上させるには、CFとPPの接着性を向上さ

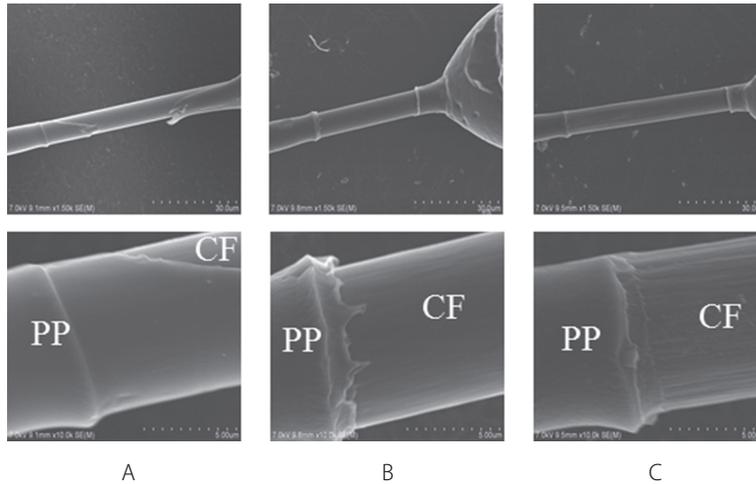


図7：マイクロドロプレット試験後の破面観察

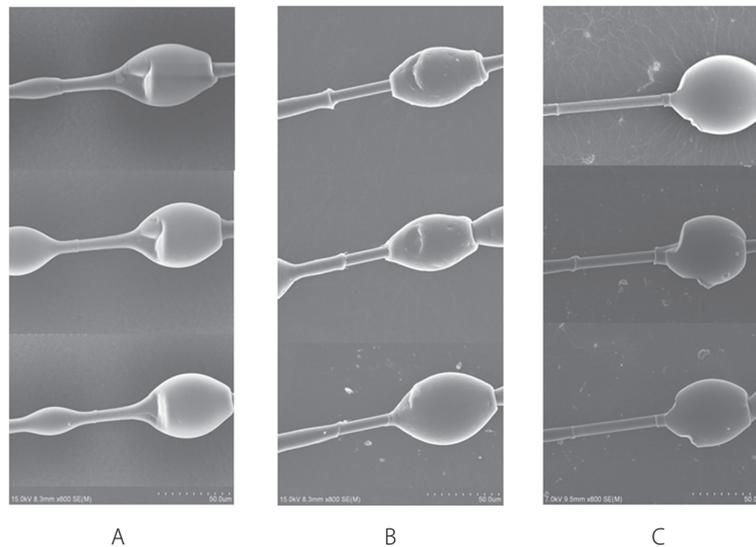


図8：マイクロドロプレット試験後の破面観察

せることが必要であることがわかった。機械的特性に及ぼすサイジング剤および表面処理剤の影響を考慮しなければならない。そこで、4つの処理法で検討した。

- (1) CFサイジング剤の除去。
- (2) マレイン酸変性PPエマルジョンに浸漬処理。
- (3) シランカップリング剤処理。
- (4) マレイン酸変性PPエマルジョンとシランカップリング剤との処理。

である。(2)、(3)および(4)の処理法では、CFのサイジング剤は除去したものをを用いた。

まず(1)法、サイジング剤を除去して、IFSSに及ぼすサイジング剤の影響を検討した。使用したCFは、CのCFと機械的特性が同等であり、温水に可溶性サイジング剤が処理されているCFを用いた。サイジング剤の付着量測定は、2.0 mgの繊維を温水中に浸せきさせた後、110 °Cで1時間乾燥させた。サイジング剤付着率 (SC) は、次式によって算出し、質

量パーセントで表す。

$$SC (\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \quad (2)$$

ここで、 m_1 は抽出前の繊維の絶乾質量(g)、 m_2 は抽出後の繊維の絶乾質量(g)である。サイジング剤付着率と温水洗浄時間およびIFSSとの関係を図10に示す。温水洗浄時間を0、1、3、5および120分と変化させたところ、洗浄時間が長くなるほど、サイジング剤は除去できることがわかった。一方、1分間でサイジング剤の50%が除去でき、IFSSの急激な上昇が確認できた。したがって、120分と1分の洗浄時間において、IFSS値に大きな変化がないことから、1分間の洗浄時間で充分であると結論した。

次に(2)法、マレイン酸変性PPエマルジョン浸漬処理での表面処理について検討した。表面処理工程を図11に示す。CFを調整したマレイン酸変性PPエマルジョンに浸漬した後、乾燥、巻き取る工程である。マレイン酸変性PPの配合量は0.5、1.5、2.0、3.0、4.0、および6.0 wt%とし、乾燥温度150 °C、乾燥

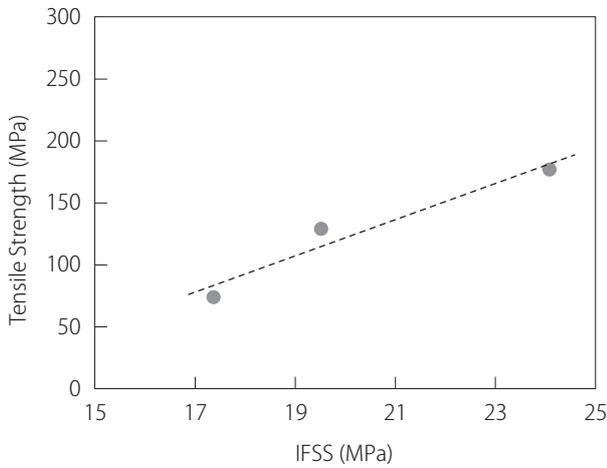
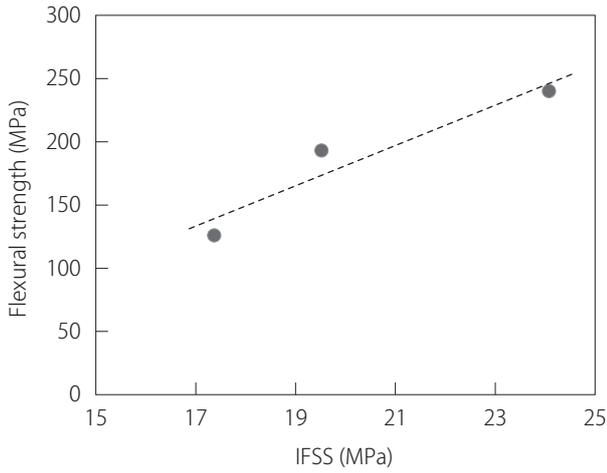


図9：界面せん断強度と曲げおよび引張強度の関係

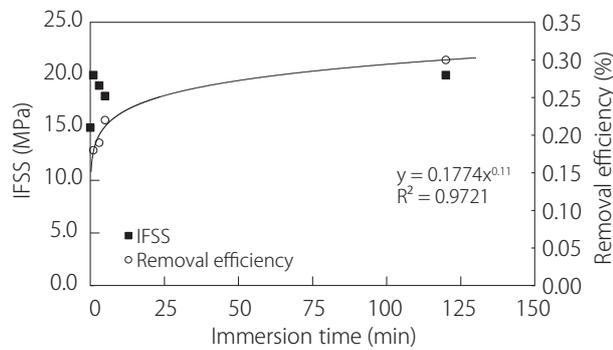
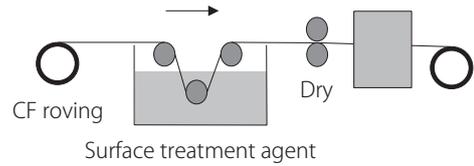


図10：サイジング剤除去時間と除去量および界面せん断強度の関係

時間30分で実施した。IFSSとマレイン酸変性PP配合量との関係を図12に示す。マレイン酸変性PPエマルジョンの配合量を多くすると、IFSSが低くなる傾向になった。配合量を多くすることで、接着性が良くなることを仮定したが、単に接着に直接関与しない層を作成しただけで、IFSSの向上に寄与することはなかった。サイジング剤を除去しただけの試験片の方がIFSSは高かった。(以後、サイジング剤を除去してPPと作成した試験片をIFSS基準試験片とする。)

そこで、(3)法の有機官能基が異なる5種類のシランカッ



	Contents (wt%)	Dry time (min)	Dry temperature (°C)
PP emulsion	1.5	30	150

図11：表面処理工程模式図および処理条件

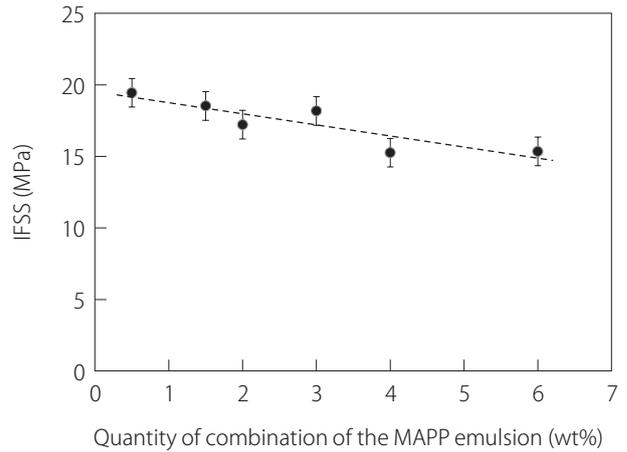


図12：MAPPエマルジョンの配合量とIFSSの関係

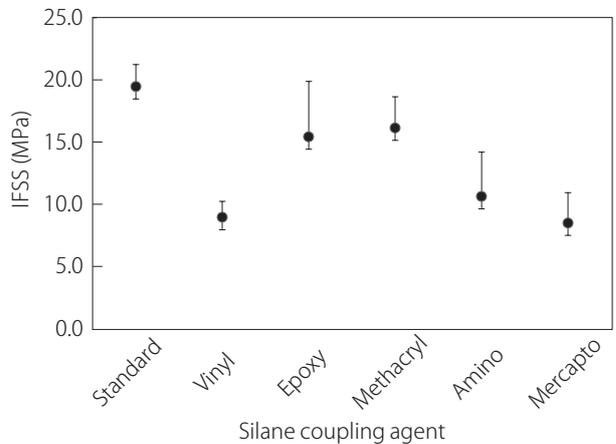


図13：シランカップリング剤の種類と界面せん断強度の関係

プリング剤処理を同じく図11の工程でCFロービングに実施した。処理条件は、各々シランカップリング剤濃度0.5 wt%、乾燥温度150℃、乾燥時間30分とした。IFSSと各種シランカップリング剤との関係を図13に示す。ここでもIFSS基準試験片に比べ、IFSSは低い結果となった。これは、CFの表面に存在する官能基との相互作用がないことを意味していると考えられる。その中でもエポキシ基とメタクリル基を有するシランカップリング剤が、誤差は大きいもののIFSSは高いことがわかった。

次に、(4) 法のマレイン酸変性PPエマルジョンとエポキシ系シランカップリング剤をそれぞれ0.5 wt%、1.0 wt%を配合し、さらに可塑剤を1.0 wt%配合した。これらを乾燥温度150℃、乾燥時間30分で処理した。そのIFSS結果と基準試験片の結果を図14に示す。マレイン酸変性PPエマルジョンとシランカップリング剤によりCF表面とPPとの間に相互作用が生じ、12%IFSSが向上したことがわかった。このことから、シランカップリング剤がCF表面とマレイン酸変性PPエマルジョンとになんらかの相互作用が生じ、補強効果が発揮できたことが示唆された。

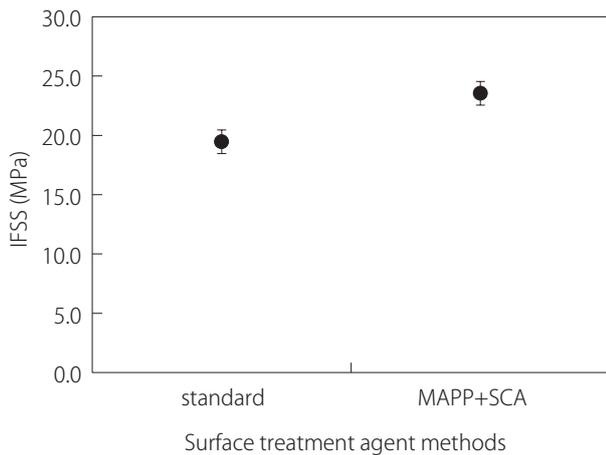


図14：シランカップリング剤とエマルジョンの混合による界面せん断強度への影響

4. 結言

車体の軽量化を目的として、CFPPの機械的特性とIFSSに着目し、CFの表面処理技法を検討した。その結果、CFとPPの界面接着性を向上させることができた。機械的試験およびマイクロドロップレット試験後の破面観察から、CFとPPの界面接着性が良いほど、機械的特性およびIFSSは向上した。また、シランカップリング剤とマレイン酸変性PPエマルジョンの混合処理法から、シランカップリング剤が、CF表面とマレイン酸変性PPエマルジョンに弱い結合で作用し、PPがマレイン酸変性PPエマルジョンと相溶することにより、IFSSが向上することを見出した。

今後、IFSSと機械特性を向上させるために、CF表面と表面処理剤およびPPとの相互作用について化学量論的研究を進める予定である。

引用文献

Al-Saidy, A. H., Klaiber, F. W., & Wipf, T. J. (2004). Repair of steel composite beams with carbon fiber-reinforced polymer plates. *Journal of Composites for Construction*, Vol. 8, No. 2, 163-172.

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 (2013). カーボン繊維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*, Vol. 39, No. 4, 127-134.

Enoki, S., Kojima, K., Mizuno, S., Katayama, K., & Tanaka, K. (2015). High-speed compression molding of continuous carbon fiber reinforced polypropylene. *Composites: Advances in Manufacture and Characterisation*, Vol. 88, 93.

蓮見茂 (1991). 小特集 複合材料と応用 自動車部品と複合材料. *表面技術*, Vol. 42, No. 10, 991-996.

平野啓之・村松秀隆・井上隆 (2013). 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*, Vol. 39, No. 3, 113-119.

柿田恭良・森雅斗・大谷章夫・仲井朝美 (2015). 組物強化熱可塑性樹脂複合材料円筒のエネルギー吸収特性. *科学・技術研究*, Vol. 4, No. 1, 35-40.

金原勲 (2014). 材料構造技術としてのCFRP成形加工の将来. *塑性と加工*, Vol. 55, No. 642, 583-584.

北川和男・仙波健・伊藤彰浩・上坂貴宏 (2013). セルロースナノファイバーと熱可塑性樹脂との複合化及び微細発泡. *日本ゴム協会誌*, Vol. 86, No. 2, 35-40.

北野彰彦・山口晃司 (2006). 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-III NEDO プロジェクト—革新的温暖化対策技術プログラム「自動車軽量化炭素繊維強化複合材料の研究開発動向」の概説—. *日本複合材料学会誌*, Vol. 32, No. 5, 193-197.

沓名宗春・井上裕喜 (2014). レーザによる炭素繊維強化プラスチックの加工. *塑性と加工*, Vol. 55, No. 642, 606-610.

小林豊 (2006). プラスチックでできた自動車材—PPバンパーを巡って— (<シリーズ> 身近な材料・商品とGSC—持続可能な社会を目指す化学技術の過去・現在・未来—). *化学と教育*, Vol. 54, No. 11, 608-611.

仲井朝美 (2014). 組紐技術を活用した連続繊維強化熱可塑性樹脂複合材料の成形加工. *塑性と加工*, Vol. 55, No. 642, 602-606.

中谷宗嗣・中尾富士夫 (1988). CFRPの界面とその問題. *繊維学会誌*, Vol. 44, No. 2, 61-66.

野間口兼政 (2006). 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—I—欧米におけるFRPの自動車応用に関する現状と展望—. *日本複合材料学会誌*, Vol. 32, No. 3, 100-112.

田中達也 (2013). 繊維分散系熱可塑性樹脂複合材料における長繊維化と繊維分散技術. *色材協会誌*, Vol. 86, No. 6, 231-236.

辻岡則夫・前川善一郎・濱田泰以・北條正樹 (1997). 炭素繊維表面酸化処理およびサイズセグメント処理の界面接着への影響. *材料*, Vol. 46, No. 2, 163-169.

和志武洋祐・遠藤了慶 (2013). 繊維技術をベースにした熱可塑性コンポジットの創製. *繊維学会誌*, Vol. 69, No. 1, 17-19.

圖子博昭・田村学・大澤勇・鶴沢潔・高橋淳・安田浩 (2006). 炭素繊維—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*, Vol. 32, No. 4, 153-162.

(受稿：2016年6月10日 受理：2016年6月23日)