「複合材料と界面」特集

アラミド繊維補強FRP(ArFRP)
の界面とその問題

高 田 忠 彦

1. はじめに

アラミド繊維には、パラ結合とメタ結合の2種類があり、複合材料用繊維として実用化されているのは、高強度・高弾性率・耐熱性を有する前者のパラ結合アラミド繊維である。後者のメタ結合アラミド繊維は、耐熱・難燃性に特徴を持っている。本報告ではパラ結合アラミド繊維をとりあげるが、既に、市販されている Du Pont の Kevlar[®], Enka の Twaron[®] に代表されるポリ-P-フェニレンテレフタラミド(PPTA)繊維、及び、今夏から市販を開始した PPTA に第三成分としてエーテル結合を含むジアミンを導入した化学構造を有する帝人(株)の Technora[®] がよく知られている。図1に化学構造式、表1に繊維性能を示す¹⁾。

アラミド繊維補強複合材料の用途としては、航空機・宇宙用各種部品、圧力容器、産業機器部品、プリント基板、スポーツ用品などがあげられる。しかし、さらに用途を拡大したり、複合材料としての性能をあげていくためには解決すべきいくつかの問題がある。そのひとつは、界面接着力向上である。複合材料用繊維として汎用繊維の位置づけにあるガラス繊維にはシランカップリング技

術、先端複合材料用繊維として航空・宇宙分野に実績のあるカーボン繊維には酸化処理による表面処理、あるいは表面改質技術があり実用レベルの接着力が得られている。これに対して、アラミド繊維の場合には、まだ実用化された接着改良技術はなく、早期の改良技術の出現が期待されており、各社とも研究開発に注力しているものと推定される。今後のアラミド繊維補強複合材料の発展の重要な鍵のひとつを握っているものと思われる。

本報告では、主として、アラミド繊維の微細構造、表面構造、及び、アラミド繊維補強複合材料の性能と界面との関連について述べ、さらに、表面処理技術の開発状況にも若干触れてみたいと思う。

2. アラミド繊維の構造

アラミド繊維補強複合材料の界面について述べる前にアラミド繊維の微細構造および表面構造について触れてみたい。パラ結合アラミド繊維の微細構造については、とくにPPTA繊維について多くの報告があり、いくつかの構造モデルが提案されている^{2~8)}。その代表例はDobbら²⁾の“Pleated sheet”構造、Morganら³⁾の“Skin-Core”構造であろう。Technora[®]繊維の微細構造はX

Technora[®]: poly-paraphenylene/3,4'-diphenylether terephthalamide

図1 高強度アラミド繊維の化学構造

Interface Problems between Aramid Fibers and Matrix Resin in the Fiber Reinforced Plastics (ArFRP)

筆者紹介 TADAHIKO TAKATA, TEIJN LIMITED., 帝人(株) 繊維加工研究所 主席研究員

筆者は繊維材料の表面改質、並びに繊維複合材料の界面接着性に関する専門家であって、現在テクノラ[®]の加工、用途開発研究に従事。趣味はクラシック音楽鑑賞、詩吟、およびスポーツ。

本稿ではアラミド繊維/マトリックス樹脂の界面接着問題に焦点を合せて紹介して頂いた。

表1 パラ結合アラミド繊維の代表的な物性¹⁾

Properties	Fiber type	PPTA*-HM () regular	Technora®	Remarks
Density	g/cm ³	1.45 (1.44)	1.39	
Tensile Strength	kg/mm ²	285	310	
Tensile Modulus	kg/mm ²	13,000	7,000	
Elongation at Break	%	2.3 (3.8)	4.4	
Limited Oxygen Index	%	28	25	
Thermal Decomposing Temperature	°C	570	500	
Heat Resistance	%	59	75	200°C dry ×100 hrs.
Steam Resistance	%	30	95	140°C steam ×100 hrs.
Alkali Resistance	%	18	84	10% NaOH ×95°C ×100 hrs.
Acid Resistance	%	20	89	40% H ₂ SO ₄ ×95°C ×100 hrs.

PPTA: Poly (p-phenylene terephthalamide), General name of Kevlar®, Twaron®

線解析から比較的結晶、非晶が明確でないが、高配向構造をとっていると推定されている⁹⁾。

図2に代表的な構造モデルを示す。

PPTA 繊維の構造モデルからは、特に、ミクロフィブリルから構成されていると提案しているMorganらの“Skin-Core”構造はフィブリルが発生し易いことを推定させる。確かに、PPTA 繊維を動的、静的、あるいは摩耗疲労させると繊維表面或いは破壊断面には多くのフィブリルの発生が観察される^{10,11)}。一方、Tech-

Model of Dobb et al.²⁾

Model of Morgan et al.³⁾

図2 PPTA繊維の構造モデル^{2,3)}

nora® 繊維の場合にはエーテル結合を含んだジアミンを共重合しているためにフレキシブルな化学構造をもち、その上、結晶・非晶部が不明確な微細構造を有しているためPPTA 繊維と対比してフィブリル化しにくいことは、PPTA 繊維と同様な破壊面の観察から確認されている¹²⁾。フィブリル化しにくい特性は、マトリックスとの界面接着力を考えていく場合に有利に働くことは想像できる。しかし、液晶紡糸で成形されるPPTA 繊維と同様にTechnora® 繊維も異方性が高いため、フィブリル発生は他の有機繊維よりも多い。また、圧縮強度に関係していると考えられる繊維軸と直角方向の強力はこの異方性のために極めて弱いと推定されている。また、繊維軸と直角方向に圧縮力を加えると容易に偏平化することもすでに報告されている¹³⁾。

圧縮強度は繊維自体を直接測定することが困難なために、複合材料の形態で評価されているが、この評価結果は繊維の圧縮強度が弱い事を裏づけている¹⁴⁾。

アラミド繊維の表面構造についての報告例はほとんど見られない。紡糸の際に油剤等が付着しているためそのままでは真の表面を観察することは困難であり、表面解析のためには、繊維表面を如何にクリーンに清浄化するかがひとつのポイントである。また、この作業が界面接着性を十分に発現させるための大きな要件になることは否めない事実でもあろう。最近、BatischらはKevlar® 繊維表面をESCAで解析し興味ある結果を報告している¹⁵⁾。彼らの結果では、Kevlar® 繊維表面の近傍の元素分析を行うと、窒素原子は検出されず、酸素元素が予想以上の結果になったという。Kevlar® 繊維全体の元素存在比はC:O:N=14:2:2であるが、これらの元素の他に2種類の炭素原子が確認されている。表面から内部へさらに深い位置の元素存在比は予想通りの結果を示

した。PPTA 繊維には、不純物としてかなりの無機物が含まれているという報告¹⁶⁾もあるし、ボイドの存在も予想される。ボイドの存在は耐薬品性が必ずしも良好でない原因との推定も出来る。

Technora[®] 繊維表面についての詳細な報告はないが、耐薬品性が優れることからかなり緻密な表面構造をもっているものと推定されている¹⁷⁾。

アラミド繊維の表面を濡れ性の面から推定するためには接触角の測定がひとつの手法であるが、繊維状で接触角を測定することは難しく測定例は殆ど見られない。PPTA フィルムで測定した例が報告されている¹⁸⁾。この場合の接触角は76.2～88.2度の範囲にあり、ポリエステルフィルムの接触角の70～80度の値に比較して大きな値となっている。これらの結果から、PPTA 繊維はポリエステル繊維と同様に疎水性が高く、濡れ性も良好でないために、マトリックス樹脂との接着には不利な表面特性をもつと言える。

3. アラミド繊維／樹脂複合体の界面接着力

アラミド繊維の微細構造、表面構造の概要は以上述べたとおりであるが、繊維の関連する樹脂複合体の界面接着力がどのようなレベルを有するかについては PPTA 繊維、Technora[®] 繊維の両者の場合に多くの報告が行われている^{19,20)}。一般的には、界面接着力は層間剪断力(ILSS)で評価されている。直接接着力を測定している例もあるようである^{21,22)}。補強繊維として代表的なガラス繊維、カーボン繊維と比較して一方向積層板で評価された結果を表2に示す。これらの結果から、繊維軸方向の複合体強度は繊維自体の強度を発揮して高い値を示し、アラミド繊維の特徴をだしているが、これに対し繊維軸と直角方向の強度は逆に極めて低い値となっている。これらの値は同一樹脂をマトリックスとしたガラス繊維および、カーボン繊維と対比して低い値を示しており、その原因としてマトリックス樹脂との界面接着力が低いこ

とに基因している可能性が強い。アラミド繊維はフィブリルを発生しやすく、繊維軸と直角方向の強力が弱いために、繊維破壊も完全には否定できない。しかし、繊維／樹脂間の接着力を改良することにより繊維直角方向強度はレベルアップすることが期待される²³⁾。複合材料の繊維直角方向の強度測定の際に、破壊面にフィブリルが観察されれば、繊維の基本的な問題点でありフィブリル化の抑制という観点からの検討も必要になってくると思われる。

一方、表2からもわかるように、アラミド繊維の場合には繊維軸方向の圧縮強度が低い。このことは、既に述べたようにアラミド繊維自体の圧縮強度が弱いことがそのまま、複合材料の低圧縮強度に反映しているとも考えられる。アラミド繊維のような結晶性の高い高分子に特徴的なことは圧縮をうけることによりキンクバンドといわれる結晶部の滑りを発生することである。圧縮の程度がさらに強くなると坐屈に成長する。図3に PPTA 繊維を曲げることによって生じたキンクバンドを SEM で観察した結果を示す²⁰⁾。キンクバンド形成のメカニズムについては、Dobb らの報告がある²⁴⁾。Kevlar[®]-49/

図3 PPTA繊維のキンクバンドのSEM写真²⁰⁾

表2 UD アラミド繊維強化複合材料の機械的性質²⁰⁾

Properties		Fiber type	Aramid Fiber		Carbon (PAN based)	Glass (E-Glass)
			HM-PPTA	Technora [®]		
Density		g/cm ³	1.36	1.31	1.52	2.01
Tensile Strength	0°	kg/mm ²	148	155	137	98
Tensile Strength	90°	kg/mm ²	2.2	2.2	5.0	5.5
Bending Strength		kg/mm ²	65	62	158	115
Inter Laminar Shear Strength		kg/mm ²	7	7	10	9
Izod Impact Strength		kg·cm/cm ²	205	310	80	200
Compressive Strength	0°	kg/mm ²	25	24	81	62

Matrix: Bisphenol Type Epoxy resin, Vf: 60 %

図4 UD複合材料のS-S挙動²⁶⁾

エポキシ方向複合材料で検討された歪と圧縮強度との関係についての報告もある¹⁴⁾。図4に示した結果から、明らかなように圧縮歪0.4%までは伸長歪と同一の挙動をとり、0.4%以上では坐屈をおこしてしまう。圧縮による破壊は大部分坐屈によって生じるが、繊維を坐屈から守る主要因は界面接着力とマトリックスのモジュラスと言われている²⁵⁾。それ故、アラミド繊維/樹脂との接着性を改良すれば、圧縮強度の若干の向上が見られるかもしれないが、アラミド繊維補強複合材料の場合には、界面の低接着力よりむしろ繊維自体の低圧縮強度が弱いことが支配的と言われている²³⁾。従って、繊維自体の特性がそのまま反映するのであれば、圧縮特性に優れる繊維とのハイブリッドが低圧縮強度をカバーするひとつの方法であろう²⁰⁾。アラミド繊維の層間剪断力(ILSS)はガラス繊維、カーボン繊維と対比して最も弱いことから、アラミド繊維/樹脂との接着力は改良すべきことがわかる。層間剪断力(ILSS)測定後の破壊面をSEMで観察した結果、図5に示したように樹脂側に著しいフィブリルが付着していることが分かった²⁰⁾。このような現象は、カーボン繊維や、等方性のガラス繊維には観察されないことから、繊維/樹脂との接着力が不十分のために生じた現象とも理解出来るし、フィブリル化を起こしやすい繊維構造を反映しているとも考えられる。それ故、アラミド繊維/樹脂との界面接着力が低いのは、界面接着力は十分に発現しているが、フィブリル発生のために見掛け上界面接着力が低く出ているという考え方もある。フィブリルを機械的に発生させて界面接着力を向上させる試みも報告されている²⁶⁾。我々は、アラミド繊維/ゴム複合体の接着力評価の際に、著しく低接着力の場合にも

フィブリルが発生し、逆に高接着力の場合にはフィブリルの発生は観察されないことを経験している。このような現象は、マトリックスのモジュラスにも関係しているのかもしれないが、フィブリルが発生することが必ずしもアラミド繊維と樹脂との接着が強いとも言えず、議論の余地は残されている。また、フィブリル発生程度はPPTA繊維と対比してTechnora[®]繊維は少ないことも観察している。

アラミド繊維補強複合体のもうひとつの特徴として、表2に示したように良好な耐衝撃性をあげることが出来る。チョップドファイバー補強FRTPも同様に良好な耐衝撃性をしめす。表3に結果の一部を示す¹¹⁾。

この特性も界面接着力に関連しているとも考えられる。界面接着力が不十分のために衝撃に対して、一種の緩衝帯になるという考え方である。しかし、ガラス繊維、カーボン繊維補強複合体と比較して、優れた衝撃性を示すのは、強度、伸度から決定されるタフネスが良好なことも一因であると考えられることから界面接着力が低いことが耐衝撃性良好な原因のすべてとは考えにくい。衝撃特性を界面に負担させるために、靱性の高いポリマー層を存在させてエネルギー吸収させる研究も行われている²⁷⁾。従って、界面接着力向上を目的とした表面処理剤に柔軟性をもたせ、耐衝撃性を向上させることも可能である。何れにしても界面接着力と耐衝撃性との関係を明確にすることも重要な課題であると思われる。

複合材料の耐久性も界面接着力に関連していることは、ゴム複合体ではタイヤコードの疲労性の面から明らかにされている²⁰⁾。樹脂複合体の場合にも、サーボバルサによる耐久性評価では、界面接着力が良好な場合には優れた耐久性を示す。煮沸劣化から評価される接着耐久性は、繊維自体の有する水分率とも関係しているかもしれない。しかし、水分率が高くても界面接着力が高いと接着耐久性は良好にでることも推定されその意味からも界面接着力を高めることは極めて重要である。

4. 界面接着力向上技術

複合材料の性能には界面接着力が関与しており、複合材料としての性能を十分に発揮させるためには界面接着力の向上は不可欠である。実用的なアラミド繊維の表面処理技術の確立が期待される所以である。アラミド繊維の表面処理技術は他の有機繊維の表面処理技術と同様に①表面改質 (Surface modification), ②表面加工 (Surface treatment), ③両者の組合せ等が検討されている。最近では、低温プラズマ処理に対する関心が高い。また、アラミド繊維がフィブリル化し易い性質を利用して機械的にフィブリルを発生させる方法も報告され

図5 ILSSテスト後の破断面のSEM写真²⁰⁾

表3 テクノラ®繊維強化複合材料(FRTP)の機械的性質¹⁾

Fiber type		Technora®	Glass	Carbon
Properties				
Diameter × Length	$\mu \times \text{mm}$	12×3	10×3	7×6
Fiber Content	wt%	20	20	20
Tensile Strength	kg/cm ²			
PET		1230	1400	1960
Nylon 6		1170	940	1520
Bending Strength	kg/cm ²			
PET		1520	1990	2810
Nylon 6		880	1480	2460
Izod Impact Strength	kg·cm/cm ²			
PET		23	6	5
Nylon 6		13	3	9

ている²⁰⁾。しかし、界面接着向上技術としてはまだまだ不十分のようである。

アラミド繊維の表面処理技術については、紙面の都合で割愛するが、詳細は筆者の総説^{29,30)}を参照して頂ければ幸いである。

5. おわりに

以上、アラミド繊維補強複合材料の界面を、アラミド繊維微細構造、表面構造、および複合材料の性能の面から見てきた。アラミド繊維は高性能有機繊維の代表であり、優れた点が多く有るために、これからますます発展していくことが期待されるが、まだまだ改良すべき点が多くあることはすでに述べた通りである。高強力・高弾性率を指向した繊維の高性能化の研究は留まることを知らず、進展しているが、これらの繊維は往々にして低界面接着力であることが多い。異方性が原因と考えられる低圧縮強度、フィブリル化のし易さは複合材料の性能にも影響する。しかし、複合材料性能に最も大きく影響を与えるのは界面接着性であることもよく知られている。それ故、複合材料性能向上の面からはさらにこの特性の改良が望まれる。フィブリル化現象が界面接着力向上に致命的な影響を与えているのかはさらに今後の検討を待たねばならないだろう。フィブリル化を抑え、圧縮強度をあげるために、繊維と直角方向の強度を上げる研究も行われているとの情報もある³¹⁾。等方性高強度繊維の出現も期待される。いずれにしても、アラミド繊維が複合材料用補強繊維として確たる位置を占めるには界面接着力を向上させる表面処理技術の開発が鍵を握っていることは間違いのないことであろう。

引用文献

- 1) 神吉正弥, 強化プラスチック, **33**(1), 28 (1987)
- 2) M. G. Dobb, D. J. Jhonson, and B. P. Saville, *J. Polym. Sci., Polym.-Phys. Ed.*, **15**, 2201 (1977)
- 3) R. J. Morgan, C. O. Pruneda, and W. J. Steele, *J. Polym. Sci., Polym.-Phys. Ed.*, **21**, 1757 (1983)
- 4) 矢吹和之, 伊藤 弘, 太田利彦, 繊維誌, **31**, T-524 (1975)
- 5) M. Horio, T. Kaneda, S. Ishikawa, and K. Shimamura, *SEN-I GAKKAISHI*, **40**, T-285 (1984)
- 6) 真鍋征一, 梶田修二, 上出健二, 繊維機械学会誌, **37**, 325 (1980)
- 7) L.-S. Li, L. F. Allard, and W. C. Begelow, *J. Macromol. Sci., -Phys.*, **B22**(2), 269 (1983)
- 8) M. Panar, P. Avakin, R. C. Blume, K. H. Gardner, T. D. Girke, and H. H. Yang, *J. Polym. Sci., Polym. Physic. Edition*, **21**, 1955 (1983)
- 9) 平塚尚三郎, TEIJIN TECHNOLOGY REPORT, P-5 (1985)
- 10) 高田忠彦, 日本ゴム協会関西支部講演会 (1986.4.25)
- 11) A. R. Bunsell, *J. Mater. Sci.*, **10**, 1300 (1975)
- 12) 柿原隆一, 高田忠彦, 繊維学会昭和61年秋期研究発表会講演要旨集, P-109 (1986.10.3)
- 13) C. C. Chiao and T. T. Chiao, *Handbook of Composites* edited by George, Lubin Van Norstrand Reinhold Company, P-278 (1982)
- 14) M. G. Dobb, *Handbook of Composites*, Vol. 1, "Strong Fibers" edited by W. Watt and B. V. Perov, Elsevier Science Publisher B. V., p-684 (1985)

- 15) C.D. Batich and P.H. Holloway, M.A. Kosins, *Chemtech*, AUGUST, 1986, P-494
- 16) R.J. Morgan and C.O. Pruneda, *POLYMER*, **28**, 340 (1987)
- 17) 風間清司, プラスチック材料工学研究会講演要旨集, P-5 (1981.10.8)
- 18) 林 正之, 加藤良一, 酒井哲也, 織学誌, **38**(4), T-147 (1982)
- 19) 酒井 紘, 久木野 敏, 強化プラスチック, **31**, 15 (1985)
- 20) 高田忠彦, 村山定光, 繊維機械学会主催第16回繊維工学討論会, 講演要旨集, P-28 (1987)
- 21) Textile Research Institute, NOTES ON RESEARCH, Number 393, October, 1986
- 22) 植田茂行, 西原佳宏, 高柳素夫, 九州産業大学工学部研究報告, **22**, 41
- 23) 乗田敏毅, 高分子学会主催, 第3会高分子表面研究会講演会, 講演要旨集, P-1 (1987.7.28)
- 24) M. G. Dobb, et al., *Polymer*, **22**, 960 (1981)
- 25) 筏 義人編, 高分子表面の基礎と応用(下)(化学同人), P-114 (1986)
- 26) G. Roebroeks and W. H. M. van Dreumel, High Tech- the way into the Nineties, edited by K. Brunasch, H. D. Golden and C. M. Herkert, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, p-96, (1986)
- 27) 高分子学会 高分子表面研究会編, 高分子表面技術(日刊工業新聞社), P-269 (1987)
- 28) 渡辺博佐, 高田忠彦, 藤原淑郎, 繊維学会昭和58年秋期研究発表会予稿集, P-52 (1983)
- 29) 材料技術研究協会編, “複合材料と界面”, P-162 (1986)
- 30) 高田忠彦, 高分子加工, **36**(8), 390 (1987)
- 31) L. K. English, 日経ニューマテリアル, P-55 (1986.5.19)

(昭和62年11月26日受理)

第3回タンパク質ハイブリッド研究会

日 時: 昭和63年5月31日(火) 11:00-16:55

会 場: サンシャインシティ プリンسホテル (3階
天覧の間)

〒170 東京都豊島区東池袋 3-1-5

Tel: 03 (988) 1111

プログラム

- 11:00-11:05 開会の辞 稲田祐二(東工大・理)
1. 11:05-11:35 Drug Derivary System の現状と展望 瀬崎 仁(京大・薬)
(座長 前田 浩 熊本大・医)
2. 11:40-12:10 医薬としての化学修飾酵素, その一例 宮田孝一・友田勝巳
(武田薬品工業・中研)
(座長 稲田祐二 東工大・理)
3. 13:40-14:10 生体高分子と合成高分子とのハイブリッド 筏 義人(京大・医高研)
(座長 橋田 充 京大・薬)
4. 14:15-14:45 磁性体-タンパク質ハイブリッド 稲田祐二(東工大・理)
(座長 和田 博 阪大・医)
- 14:45-15:10 休 憩

5. 15:10-15:40 PEG-NADおよびNAD-酵素ハイブリッド ト部 格(阪大・工)
(座長 左右田健次 京大・化研)
6. 15:45-16:15 固定化酵素-診断用バイオリアクターの開発 村地 孝(京大・医)
(座長 相澤益男 東工大・工)
7. 16:20-16:50 遺伝子工学とタンパク質ハイブリッド工学の融合の必要性と展望 稲上 正(バンダビルト大・医)
(座長 広瀬茂久 東工大・理)
- 16:50-16:55 閉会の辞 前田 浩(熊本大・医)
- 17:30-20:00 懇親会 サンシャイン60ビル:59階
トリアノン 桜の間

参 加 費 2,000 円(講演会抄録代を含む)

懇親会費 7,000 円

申込方法 4月20日迄に郵便振替にてお申込み下さい。

口座番号 東京1-44179

口 座 名 タンパク質ハイブリッド研究会

問い合わせ先 〒152 東京都目黒区大岡山 2-12-1

東京工業大学理学部生命理学科

タンパク質ハイブリッド研究会

代表者 稲田 祐二

電話 03-726-1111 (内線) 2230