酸素プラズマ処理を施した PBO 繊維／エポキシ樹脂間の 界面強度特性に関する研究[†]

中 村 朋^{*} 松 岡 敬^{**} 坂 口 一 彦^{***}

Study on Interfacial Strength Properties between PBO Fiber Modified by Oxygen Plasma Treatment and Epoxy Resin

by

Tomo NAKAMURA^{*}, Takashi MATSUOKA^{**} and Kazuhiko SAKAGUCHI^{***}

The effect of oxygen plasma treatment under various treatment power and time on the interfacial strength properties between PBO fiber and epoxy resin was examined. Microdroplet test was conducted to measure the interfacial shear strength (IFSS) between the fiber and the resin. To investigate how the physical and chemical effect of the treatment on the increase in IFSS would change with change of the treatment conditions, the microdroplet test on the aging specimens left more than 20days was also performed. Furthermore, the interlaminar shear test employing short beam shear method and the static tensile test were conducted in order to investigate the effect of the plasma treatment on the mechanical properties of PBO fiber reinforced plastics (PBO-FRP). The experimental results show the main conclusions as follows. (1) Oxygen plasma treatment increased the IFSS with an increase of the treatment power and time. (2) It was clarified that the physical effects of oxygen plasma treatment caused by the etching such as an increase in the surface area and the anchor effect on the treated fiber mainly improved the IFSS. (3) Oxygen plasma treatment increased the interlaminar shear strength by up to about 76% compared with non-treatment specimens. (4) Oxygen plasma treatment improved Young's modulus of PBO-FRP by up to about 25% while tensile strength of PBO-FRP was slightly decreased due to the damage of PBO fiber caused by the etching.

Key words : PBO fiber, Oxygen plasma treatment, Interfacial shear strength, Interlaminar shear strength, Tensile strength

1 緒 言

PBO (ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール) 繊維は、繊維強化複合材料の有機系強化繊維の一つであり、炭素繊維に匹敵する強度・弾性率を有し、有機繊維中最高の耐熱性・難燃性を示すことから、FRP の次世代の強化繊維としての用途展開が期待されている。^{1), 2)}

しかしながら、PBO 繊維は、繊維／樹脂間の界面強度が不十分であり、この界面強度は FRP の様々な力学的特性に大きく影響するため、³⁾PBO 繊維の FRP の強化繊維としての優れた特性を最大限に活かすためには、界面強度向上を目的とした繊維表面改質法の研究が不可欠となってくる。

現在、繊維／樹脂間の界面強度の向上を目的として、様々な表面改質法が試みられている。中でも低温プラズマ処理は、ドライプロセスで低公害であり、繊維自身の物性を損なうことなく、親水性の官能基を表面に効率的に付与できるといった利点を有していることから、新たな表面改質法として注目されている。^{4), 5)}

過去の研究によれば、PBO 繊維に酸素プラズマ処理を施した結果、繊維表面上の微小凹凸の形成、親水性官能基付与により、エポキシ樹脂間との界面せん断強度の向

上が確認されている。⁶⁾しかしながら、プラズマ処理効果は、処理電力・処理時間・処理圧力といった処理条件に依存する為、これらの条件を変化させる事により、より大きな改質効果を得られる可能性が考えられる。また、過度の高出力・長時間でプラズマ処理を施すと、かえって接着面積が小さくなり界面強度を低下させる事が報告されている事から、⁷⁾処理条件の変化がプラズマ処理の改質効果に及ぼす影響を把握することは重要であると考えられる。

そこで本研究では、酸素プラズマ処理の処理条件、特に処理電力および処理時間が PBO 繊維／エポキシ樹脂間の界面強度特性に及ぼす影響を検討した。さらに、酸素プラズマ処理を施した PBO 繊維強化複合材料の層間せん断試験、静的引張試験を行い、PBO 繊維強化複合材料の力学特性に及ぼす酸素プラズマ処理の影響についても検討した。

2 実 験 方 法

2・1 供試材

本研究では、繊維径 25.4 μ m の PBO 繊維 (東洋紡績 (株) 製) を用いた。マトリックスには、エポキシ樹脂 (エピコート 828) に、アミン系硬化剤 (エピキュア 113) を

[†] 原稿受理 平成 17 年 5 月 9 日 Received May 9, 2005

^{*} 同志社大学大学院 〒610-0321 京田辺市多田羅都谷, Graduate Student, Doshisha Univ., Tataramiyakodani, Kyotanabe, 610-0321

^{**} 正 会 員 同志社大学工学部機械系学科 〒610-0321 京田辺市多田羅都谷, Dept. of Mech. Eng., Faculty of Eng., Doshisha Univ., Tataramiyakodani, Kyotanabe, 610-0321

^{***} 同志社大学工学部機械系学科 〒610-0321 京田辺市多田羅都谷, Dept. of Mech. Eng., Faculty of Eng., Doshisha Univ., Tataramiyakodani, Kyotanabe, 610-0321

重量比 2 : 1 で混合したものを使用した。硬化条件は、80℃で1時間、130℃で3時間とした。徐冷後、100℃で2時間のポストキュアを施した。

2・2 低温プラズマ処理

PBO 繊維の低温プラズマ処理は、円筒形ベルジャー（内径 315mm × 高さ 400mm）内で行った。ベルジャー内部には1対の電極板（240mm × 190mm × 5mm、電極板間距離：100mm）が設置されており、この中間にPBO 繊維を配置してプラズマ処理を施した。プラズマ発生電源には、ADVANCED ENERGY 社製の PE-1000 型を使用し、周波数は 40kHz ± 100Hz のオーディオ波領域のものをを使用した。

プラズマガスには、カルボニル基、カルボキシル基といった親水性の酸素含有官能基の導入が可能で、有機系材料に対するエッチングガスとなる酸素ガスを用いた。⁵⁾ また、処理圧力・電力・時間等の処理条件を Table I に示す。

2・3 Microdroplet 試験

本研究においては、処理後の PBO 繊維／エポキシ樹脂の界面強度を評価する為に Microdroplet 試験を行った。試験片は、Fig. 1 に示すように樹脂滴 (microdroplet) を繊維に付着させ、その後熱硬化させることで作製した。硬化後、図中の埋め込み長さを光学顕微鏡（キーエンス（株）製；VH-7000）により測定した。本研究では、埋め込み長さを 390μm から 510μm に制御した。試験は、複合材料界面特性評価装置（NM410 型；東栄産業製）を使用し、試験条件は、室温（23 ± 2℃）、引抜速度 0.5mm/min とし、試験数は 40 個とした。

酸素プラズマ処理による界面強度の向上は、繊維表面の粗面化がもたらす投錨効果や接着面積の増加といった物理的效果と、繊維表面に親水性官能基の導入による濡れ性の改善といった化学的效果が考えられる。⁷⁾ そこで本研究では、処理時間や処理電力によって、界面強度に影響を及ぼす物理的效果と化学的效果がどのように変化するかを検証する為に、Aging 材を用いた Microdroplet 試

験を行った。なお、Aging 材とは、プラズマ処理後、繊維を 20 日間デシケーター内で放置することで、親水性官能基がバルク内に移行し、その結果、表面の化学的效果が排除された試験片である。^{8)~10)}

2・4 PBO 繊維表面観察

プラズマ処理により、繊維表面が粗面化された結果、接着面積の増加・投錨効果がもたらされ界面強度が向上することが知られている。⁵⁾ そこで、本研究においても、酸素プラズマ処理前後の PBO 繊維の表面形状変化を観察する為、走査型電子顕微鏡（SEM）（日本電子（株）製；JSM-5200）を用いて表面観察を行った。

2・5 層間せん断試験

Microdroplet 試験は、単繊維／樹脂間の界面強度を測定する試験であるが、実用的には FRP は積層板として使用される。したがって、構造設計等において必要なデータとなる、FRP 全体としての界面強度を評価する必要がある。¹¹⁾

本研究では、3 点曲げ試験を用いるショートビーム法により、プラズマ処理後の PBO 繊維強化複合材料の層間せん断強度（Interlaminar Shear Strength : ILSS）を測定した。この層間せん断強度は、界面強度に大きく依存する為、¹²⁾ FRP の界面強度に及ぼす酸素プラズマ処理効果の評価が可能になると考えられる。試験片は、繊維直径 11.7μm の平織 PBO 繊維を使用し、積層枚数を 6 枚、繊維体積含有率を 18 ± 1% とし、ハンドレイアップ法により作製した。試験片形状を Fig. 2 に示す。試験には、インストロン材料試験機（4467 型）を使用し、試験条件はクロスヘッド速度 1mm/min、室温 23 ± 2℃とした。

2・6 静的引張試験

PBO 繊維強化複合材料の引張強度特性に及ぼす酸素プラズマ処理の影響を調べる為、静的引張試験を行った。試験片は、前述と同様の織物を使用し、積層枚数は 1 枚、繊維体積含有率は 21 ± 2% とした。なお、試験片の板厚は 410 ± 20μm となるように成形し、Fig. 3 に示すような試験片形状に加工した後、試験片端部にアルミニウムの補強タブを取り付けた。試験には、インストロン材料試

Table I. Plasma treatment condition.

Treatment gas	Oxygen
Pressure	30
Power (W)	90, 130, 170
Treatment time	10, 20, 30
Frequency (Hz)	40k ± 100
Electrode distance	100

Fig. 1. Schematic diagram of microdroplet test.

Fig. 2. Dimension of test specimen and test conditions for short beam shear test.

Fig. 3. Dimension of tensile test specimen.

験機を使用し、試験条件はクロスヘッド速度 1mm/min、室温 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ とし、試料数は 15 個とした。

また、試験後の破断面を、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察し、さらに、各ひずみ値 0.8%、1.5% における内部損傷を、光学顕微鏡の透過モードを使用して、flat-wise 方向から観察した。

2・7 単繊維引張試験

繊維強度に及ぼす酸素プラズマ処理の影響を調べる為、単繊維静的引張試験を行った。試験片形状を Fig. 4 に示す。試験には静的超小型材料特性評価試験機 (島津製作所 製; EzTest-500) を使用し、試験条件はクロスヘッド速度 0.5mm/min、室温 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ とし、試料数は 30 個とした。

3 実験結果および考察

3・1 界面せん断強度

本研究においては、PBO 繊維／エポキシ樹脂間の界面強度特性を、界面せん断強度を用いて評価した。界面せん断強度 (Interfacial Shear Strength: IFSS) は、Microdroplet 試験によって得られた最大引き抜き荷重 F を用いて次式より算出した。

$$\tau = \frac{F}{\pi \cdot d \cdot L} \quad (3.1)$$

ここで、 F は最大引き抜き荷重 (N)、 d は PBO 繊維直径 (μm)、 L は埋め込み長さ (μm) を示しており、 $d = 25.4\mu\text{m}$ である。

未処理及び各処理条件で酸素プラズマ処理を施した PBO 繊維／エポキシ樹脂間の界面せん断強度の平均値と処理時間の関係を Fig. 5 に示す。

Fig. 5 より、酸素プラズマ処理を PBO 繊維に施した結果、どの処理条件においても、PBO 繊維／エポキシ樹脂間の界面せん断強度が向上している事が確認できる。特に、170W-30min の時に界面せん断強度は最大値を示

Fig. 4. Dimension of monofilament tensile test.

Fig. 5. The relationship between interfacial shear strength and treatment time.

し、未処理材と比較して約 183% 向上していた。

処理電力別に見ると、処理時間が長いほど、界面せん断強度がより向上している事が分かる。また、処理時間別では、処理電力が大きいほど、界面せん断強度の向上が見られた。このことから、処理電力と処理時間の増加に伴い、表面改質効果が大きく、PBO 繊維／エポキシ樹脂間の界面強度が向上することが確認された。

3・2 繊維表面観察

酸素プラズマ処理前後における PBO 繊維表面形状の SEM 観察結果を Fig. 6 に示す。これより、未処理材においては、PBO 繊維の表面は平滑であり、凹凸が存在しない事が分かる。しかしながら、プラズマ処理を施した繊維の表面は全て、微小な凹凸が形成されている事が確認できる。これは、酸素プラズマ処理によって、PBO 繊維の表面が酸化し、その結果、脆化した表層部がプラズマガスによってエッチングされた為であると考えられる。

また、処理電力を大きく、処理時間を長くすると、始めは細かな凹凸が繊維表面に形成されていたが、130W-20min・30min、170W-20min・30min のように、さらに高電力・長時間の処理になると、細かな凹凸がなくなっていく一方で、より大きな凹凸が増えていく傾向が見られた。

3・3 Aging 材の界面せん断強度

Aging 材 (90W 処理後) の PBO 繊維／エポキシ樹脂間の界面せん断強度の平均値と処理時間の関係を Fig. 7 に示す。比較のため、Aging 前のデータも合わせて示した。これより、全ての処理条件において Aging 材の界面せん断強度が未処理材に比べて向上している事が分かる。また、Aging 材はプラズマ処理の化学的效果を排除したものであるから、プラズマ処理に界面せん断強度増加分を、図に示すように物理的效果と化学的效果の界面せん断強度増加分に分ける事ができる。このことから、どの処理条件においても、酸素プラズマ処理を施した結果、物理的效果と化学的效果の 2 つの要因で Aging 前の界面せん断強度が向上した事が確認できる。

Fig. 6. Surfaces of PBO fiber observed by SEM.

Fig. 7. IFSS of aging and non-aging specimens for Microdroplet test (90W).

Fig. 8 に、各処理条件における、界面せん断強度の向上に影響を及ぼした物理的效果と化学的效果の割合を示した。これより、処理後の界面せん断強度が向上したのは、化学的效果よりも物理的效果による影響が大きい事が分かる。また、処理電力と処理時間の増加に伴い物理的效果が大きくなり、界面せん断強度を向上させている事が確認でき、特に、処理電力を大きくする事で、物理的效果が大きく増加している事が分かる。

3・4 界面せん断強度向上の要因

Aging 材を用いた Microdroplet 試験より、(1) 物理的效果が支配的に影響して界面せん断強度が向上している、(2) 処理電力・処理時間の増加に伴い、化学的效果がほぼ変化しない一方で物理的效果が増加するという傾向が得られた。これらの事から、処理電力と処理時間の増加に伴って、界面せん断強度が向上していたのは、それに伴って、接触面積の増加・投錨効果といった物理的效果が特に大きくなった事が最も大きく影響したと考えられる。特に処理時間 20min・30min と 10min、処理電力 170W と 90W を比較すると、Fig. 6 に示すように、繊維表面形状が大きく変化している事が確認できる。これにより、Fig. 5 のような 10min から 20min・30min 間、90W と 170W 間的大幅な界面せん断強度の増加は、この間の大きな表面形状変化の結果、Fig. 8 のように物理的效果が大きくなったためであると考えられる。さらに、この間の表面形状変化の特徴として、繊維表面の細かな

Fig. 8. The physical factor and chemical factor that improved the IFSS.

凹凸が消え、大きな凹凸が増えるという傾向が見られた。細かな凹凸が消えることで接着面積が減少し、界面せん断強度が低下すると思われるが、実際は Fig. 8 のように、処理電力と処理時間の増加に伴って物理的效果が増したことで界面せん断強度は向上していた。これらの事から、処理電力と処理時間の増加に伴い、界面せん断強度が向上したのは、物理的效果の中でも、接触面積の増加ではなく、特により大きな投錨効果が得られる事で、界面せん断強度が向上していることが示唆された。

3・5 PBO 繊維強化複合材料の層間せん断強度

PBO 繊維強化複合材料 (PBO-FRP) の層間せん断強度 (ILSS) を、ショートビーム法試験により得られた荷重-変位線図の最大荷重 P を用い、次式より算出した。

$$ILSS(\tau) = \frac{3P}{4bh} \quad (3.2)$$

ここで、 P は最大荷重 (N)、 b は試験片幅 (mm)、 h は試験片厚さ (mm) を示す。なお、層間せん断強度の特性値は、試料 20 個の平均値で評価した。

Fig. 9 に、未処理材及び処理材 (90W-10min, 90W-20min, 170W-20min) の層間せん断強度の平均値を示す。これより、酸素プラズマ処理を施した処理材の方が未処理材に比べて、層間せん断強度が大きいことが分かる。さらに、処理電力と処理時間の増加に伴い、層間せん断強度が向上しており、特に 170W-20min 処理材では、未処理材と比較して最大の約 76% の向上が見られた。

次に、Microdroplet 試験より得られた界面せん断強度 (IFSS) を横軸に、ショートビーム法試験により得られた層間せん断強度 (ILSS) を縦軸に取り、各値をプロットしたグラフを Fig. 10 に示す。これより、界面せん断強度と層間せん断強度の間には、正の相関関係があることが確認できる。この事から、酸素プラズマ処理により層間せん断強度が向上したのは、酸素プラズマ処理によって単繊維/樹脂間の界面強度が向上した結果、FRP 全体としての界面強度が向上したためであると考えられる。さらに、その改質効果は処理電力と処理時間の増加に伴って、大きくなると考えられる。

3・6 PBO 繊維強化複合材料の引張強度特性

未処理および酸素プラズマ処理を施した PBO-FRP の、静的引張試験より得られた縦弾性率の平均値を Fig. 11 に示す。これより、処理材の縦弾性率が未処理材に比べて向上していることが確認でき、最大約 25% の向上が得

Fig. 9. Interlaminar shear strength after O₂ plasma treatment.

Fig. 10. The relationship between IFSS and ILSS after O_2 plasma treatment.

Fig. 11. Young's modulus of PBO-FRP.

られていた。この結果より、酸素プラズマ処理が PBO-FRP の高弾性化に有効な手法である事が明らかとなった。Fig. 12 は、flat-wise 方向からの内部損傷の透過顕微鏡写真である。これより、未処理材の場合、ひずみ値 0.8% において既に横繊維束内の初期損傷であるトランスバースクラックが発生しており、ひずみ値 1.5% ではさらに増加している。これに対して処理材 (170W-20min) の場合は、ひずみ値 0.8% ではトランスバースクラックは確認で

Fig. 12. Damage state of PBO-FRP on each strain observed from flat-wise direction.

きず、ひずみ値 1.5% においては確認できるものの、未処理材に比べて非常に少ない傾向が得られた。以上の結果と、トランスバースクラックが繊維束内の繊維／樹脂間の界面破壊によって起こる事から、酸素プラズマ処理により縦弾性率が向上したのは、酸素プラズマ処理によって繊維束内の繊維／樹脂間の界面強度が向上し、トランスバースクラックが抑制された為であると考えられる。

Fig. 13 は、未処理材および処理材の引張強度をワイブル確率紙にプロットした結果である。これより、処理材の引張強度が未処理に比べて僅かに低強度側に分布している事が分かる。また、平均値も約 5～6.2% 低下していた。

Fig. 14 は、未処理材および処理材の単繊維引張試験の結果であり、処理材の引張強度は未処理材と比較して約 8～13% 低下していた。また、処理電力と処理時間の増加に伴い、その低下率が大きくなる傾向が見られた。これは、酸素プラズマ処理時のエッチングの結果、Fig. 8 に示すように、繊維表面が損傷し、さらに処理電力と処理時間の増加に伴い、その損傷程度がより激しくなった為であると考えられる。

以上の結果と、未処理材・処理材に関わらず最終的な引張破壊が繊維破壊によって起きていた事から、酸素プラズマによって、界面強度が向上したのにも関わらず PBO-FRP の引張強度が低下したのは、Fig. 14 に示すような繊維強度低下が影響したためであると考えられる。さらには、繊維／樹脂間の接着力が大きくなると、FRP 中の繊維への応力集中度が増大する事が知られており、¹²⁾ この事も繊維強度低下が PBO-FRP の引張強度低下に及ぼす影響をより大きくしたと考えられる。

Fig. 13. Weibull distribution of tensile strength.

Fig. 14. Tensile strength of fiber after plasma treatment.

4 結 言

本研究の結果, 以下の結論を得た.

(1) 酸素プラズマ処理によって, PBO 繊維/エポキシ樹脂間の界面せん断強度が向上し, 高処理電力・長時間になるに連れて, 界面せん断強度が向上する傾向が得られた. 特に, 処理電力 170W, 処理時間 30min の酸素プラズマ処理において界面せん断強度は最大値を示し, 未処理材と比較して約 183% の向上が見られた.

(2) 界面せん断強度が向上したのは, 酸素プラズマ処理による物理的効果・化学的効果の双方によるものであり, 特に物理的効果が支配的に影響していた為である.

(3) 高処理電力・長時間になるほど界面せん断強度が向上したのは, それに伴い, 特に物理的効果が増大したためである.

(4) 酸素プラズマ処理によって, PBO 繊維強化複合材料の層間せん断強度が向上した. また, 高処理電力・長時間になるほど, 層間せん断強度が向上する傾向が確認され, 未処理材と比較して最大値で約 76% の向上が見られた.

(5) 酸素プラズマ処理により, PBO 繊維強化複合材料の縦弾性率が向上することが確認され, 最大で約 25% の向上が見られた. 一方, 引張強度は未処理材と比べて僅かに低下する傾向が得られた.

なお, 研究を進めるにあたり, PBO 繊維を提供して頂いた東洋紡績(株)奥山幸成氏に対して深く感謝いたします.

参 考 文 献

- 1) 一柳隆治, 工業材料, **48**, 25 (2000).
- 2) 野村幸弘, 強化プラスチック, **47**, 344 (2001).
- 3) 高久 明, 多田 尚, “複合材料をつくる”, p.41 (1995) 共立出版(株).
- 4) 材料技術研究協会編集委員会編, “複合材料と界面”, p.155 (1988) 総合技術出版.
- 5) 長田義仁, “低温プラズマ材料化学”, p.191 (1994) 産業図書(株).
- 6) 越 朝康, 松岡 敬, 坂口一彦, 第 32 回 FRP シンポジウム講演論文集, 197 (2003).
- 7) 入山 裕, 日本接着学会誌, **36**, 163 (2000).
- 8) 朴 東旭, 宇山良公, 伐 義人, 高分子論文集, **48**, 529 (1991).
- 9) 稲垣訓宏, 日本ゴム協会誌, **67**, 469 (1994).
- 10) S. Carlotti and A. Mas, J. Polymer Science, **69**, 2321 (1998).
- 11) 宮入裕夫, “複合材料入門”, p.91 (1997) 裳華房.
- 12) 伐 義人, “高分子表面の基礎と応用 (下)”, p.107 (1989) 化学同人(株).