炭素繊維強化ポリアミド6の含浸特性に及ぼす

炭素繊維へのCNT析出の影響†

田中 和人* 竹中 俊城** 片山 傳生*** 森田 有亮*

Effect of Grafted CNT on Carbon Fibers on Impregnation Properties of Carbon Fiber Reinforced Polyamide 6

by

Kazuto TANAKA*, Toshiki TAKENAKA**, Tsutao KATAYAMA* and Yusuke MORITA*

Since thermoplastic resins have a higher viscosity than thermosetting resin during the molding process, it is necessary to develop a method for impregnating resin into the carbon fiber bundle at the molding of carbon fiber reinforced thermoplastic (CFRTP). Recently, a method for grafting carbon nanotubes (CNTs) on the surface of carbon fibers has been developed. It has been reported that CNT grafted carbon fibers have higher fiber/matrix interfacial shear strength, and one of the reasons for this result is considered to be the improvement of wettability. Therefore, it can be expected that grafting CNT on carbon fiber surfaces can be used not only for obtaining high fiber/matrix interfacial shear strength, but also as a technique for ensuring the impregnation property of the matrix resin. In this study, grafting CNT on the carbon fiber surface was focused on as a method for improving the impregnation property. The fiber/matrix interfacial shear strength, wettability of a single fiber and fabric surface, and impregnation property of CF/PA6 laminates were evaluated. By grafting CNTs on the surface of carbon fibers, the single fiber had higher wettability and higher fiber/matrix interfacial shear strength than untreated carbon fiber. CNT grafted plain woven carbon fiber fabrics with CNT deposition times of 30 and 60 minutes had higher wettability with PA6 resin than untreated plain woven fabrics. In the case of CNT deposition time of 30 minutes, CF/PA6 laminates with excellent impregnation were obtained, while CF/PA6 laminates made with CNT deposition time of 60 minutes had partly higher void content since excessive CNTs restricted the inflow of resin into carbon fiber bundles.

Key words:

CFRTP, Carbon nanotubes, Polyamide 6, CNT grafted carbon fibers, Microdroplet test, Interfacial shear strength, Wettability, Impregnation property, Void content

1 緒 言

近年、自動車産業においては、CO₂排出量の規制に対応するため、車体の軽量化がこれまで以上に重要になっており、金属代替材料として炭素繊維強化樹脂 (Carbon Fiber Reinforced Plastics: CFRP) の利用が期待されている¹⁾。中でも、マトリックスに熱可塑性樹脂を用いた炭素繊維強化熱可塑性樹脂 (Carbon Fiber Reinforced Thermoplastics: CFRTP) は、生産性やリサイクル性に優れていることから、量産自動車への応用が期待されている²⁻⁴⁾。

CFRTPの成形において重要な課題の一つに、炭素繊維束への樹脂の含浸性が挙げられる。一般的に、熱可塑性樹脂は熱硬化性樹脂に比べて成形時の粘度が高く、強化繊維束への含浸が困難である。これまで炭素繊維束に対して熱可塑性樹脂を十分に含浸させるため様々な検討がなされてきた。

炭素繊維束に対して熱可塑性樹脂を含浸させるための樹脂側の工夫として、熱可塑性樹脂を粉末化し、強化繊維に付着させることにより含浸性向上を図るパウダー法、マトリックス樹脂を適切な溶媒に溶解させることで、熔融含浸で得られる粘度よりも低粘度にすることで含浸性向上を図る溶媒法、母材繊維と強化繊維を混合した混繊維糸を用いるコミングル・ヤーン・ファブリック法など様々な手法⁵⁾が挙げられるが、それぞれ課題も多い。例えば、パウダー法では、パウダーの分散を制御することが難しく、強化繊維への樹脂粉末の付着が不均一になるため、強化繊維と樹脂の比率制御が困難である⁶⁾。また、粉末化した熱可塑性樹脂を表面に付着させた炭素繊維は高い摩擦力を持つため、繊維加工過程で繊維破損が発生することや、隣接する繊維が絡み合うこと、さらに樹脂粉末が脱落することなどが課題として挙げられる⁶⁾。溶媒法では、製品において溶媒を除去する必要が

† 原稿受理 令和2年11月10日 Received Nov. 10, 2020 ©2021 The Society of Materials Science, Japan

* 正 会 員 同志社大学 生命医科学部医工学科 〒610-0394 京田辺市多々羅都谷
Dept. of Biomed. Eng., Doshisha Univ., Tatara-miyakodani, Kyotanabe, 610-0394.

** 学生会員 同志社大学大学院 〒610-0394 京田辺市多々羅都谷
Dept. of Biomed. Eng., Doshisha Univ., Tatara-miyakodani, Kyotanabe, 610-0394.

*** 同志社大学 〒610-0394 京田辺市多々羅都谷
Doshisha Univ., Tatara-miyakodani, Kyotanabe, 610-0394.

あるものの、実際には完全な除去は困難であり、残留した溶媒がボイド形成を引き起こす揮発性物質となる可能性がある⁷⁾。コミングル・ヤーン・ファブリック法では、強化繊維と母材樹脂繊維を混織させる際に強化繊維が損傷する可能性がある⁸⁾。

繊維側の工夫としては、繊維束をたわませ、空気流を作用させることで繊維束を幅広く、薄く開織する空気開織法や、表面にナノ粒子を析出させた繊維を用い開織させる手法が挙げられる^{9), 10)}。

近年、複合材料において高い機械的特性を得るため、炭素繊維表面にカーボンナノチューブ (Carbon Nanotube: CNT) を析出させる手法が開発されている^{11), 12)}。化学気相蒸着 (Chemical Vapor Deposition: CVD) 法により CNT を析出させる手法としては、Fe, Co, Ni を金属触媒、メソポーラスアルミナを基材とし、エタノール (C_2H_5OH) を炭素源として、CNT を析出させることが行われており、ここでは、炭素源に C_2H_5OH を用いた場合、炭素源にメタン (CH_4) を用いた場合と比較して、低温かつ高密度に MWNT の合成が可能であることが報告されている¹³⁾。また、Fe を金属触媒とし、炭素源として用いられる CH_4 の濃度を水素ガスとの混合により、制御することで炭素繊維表面に CNT を析出させる手法が報告されている¹⁴⁾。一方、CNT の炭素源として C_2H_5OH を用い、フェロセン ($Fe(C_5H_5)_2$) を金属触媒として、炭素繊維表面に CNT を析出させる手法が報告されている¹⁵⁾。また、繊維樹脂界面強度や層間破壊じん性値を向上させる目的で、熱硬化性樹脂をマトリックスとした炭素繊維強化複合材料において、CNT を析出させた炭素繊維の利用が進められており¹⁶⁾⁻²⁰⁾、CNT 析出炭素繊維を強化繊維として用いた積層板の機械的特性評価においては、炭素繊維表面に析出した CNT により、き裂進展が抑制されることが報告されている¹⁶⁾。

筆者等は、Ni を触媒として採用し、炭素繊維表面に電解めっきにより Ni を析出させた後に、炭素繊維表面上に比較的低温下において CNT を析出させる手法の開発を行っており、CNT 析出炭素繊維は CNT のアンカー効果により高い繊維樹脂界面強度が得られることを報告してきた²¹⁾。また、CNT を析出させた炭素繊維は析出させていない炭素繊維と比べて熱硬化性樹脂であるエポキシ樹脂に対して高い繊維樹脂界面強度を有することが報告されており、その要因の1つとして表面張力によるエポキシ樹脂とのぬれ性の向上が挙げられている²²⁾。ぬれ性は成形時の樹脂含浸に大きく影響するため、成形時の粘度が比較的高い熱可塑性樹脂においても、炭素繊維表面に CNT を析出させることでぬれ性および含浸性の向上が期待できる。筆者等の研究においても、CNT 析出炭素繊維を強化繊維に用いた CFRTP が高い機械的特性を有しており、その要因の1つとしてぬれ性の向上が寄与していることが示唆されることを報告してきた²³⁾。つまり、炭素繊維表面への CNT 析出は、高い繊維樹脂界面せん断強度を得るという目的だけではなく、マトリックス樹脂の含浸性を確保する技術として利用されることが期待される。

そこで、本研究では、炭素繊維表面への CNT 析出を、含浸性向上手法という位置づけで着目し、熔融粘度の高い熱可塑性樹脂において、繊維樹脂界面せん断強度評価だけではなく、単繊維表面とファブリックでのぬれ性評価および積層板における樹脂の含浸性を評価した。具体

的には、CVD 法において CNT の合成時間の異なる炭素繊維を作製し、各条件の一本の繊維まわりの試験液のメニスカス測定によるぬれ性評価を実施した。また、PA6 樹脂を用いたマイクロドロップレット試験により、炭素繊維への CNT 析出が PA6 樹脂との繊維樹脂界面強度に及ぼす影響を評価した。さらに、各条件における CNT 析出平織炭素繊維のぬれ性評価とこれを強化繊維とした CF/PA6 積層板における樹脂の含浸性を評価した。

2 供試材および実験方法

2・1 炭素繊維表面への CNT 析出

炭素繊維には PAN 系開織糸 (24K, 幅 23mm, 日本特殊織物) と PAN 系炭素繊維の平織物 (TR3110M, 三菱ケミカル, 目付 200 g/m^2 , 積層構成 $[0^\circ/90^\circ]$) の二種類を用いた。CNT を析出させるために必要な金属触媒には Ni を使用し、Table 1 に示す組成のワット浴をめっき液とし、Fig. 1 に示すように陽極に Ni 板、陰極に炭素繊維を接続し、電解 Ni めっきにより、Ni 粒子を炭素繊維表面に担持させた²¹⁾。開織糸へのめっき条件は電流密度を 0.13 mA/mm^2 、めっき時間を 15 s とした。未処理の炭素繊維開織糸を CF、Ni めっきを施した炭素繊維開織糸を Ni-CF と称する。なお、平織炭素繊維の通電条件は、開織糸と同等な Ni 粒子数が担持される電流条件として 15 s 間通電した。未処理の平織炭素繊維を F-CF、Ni めっきを施した平織炭素繊維を F-Ni-CF と称する。

化学気相蒸着装置 (MPCVD-70, マイクロフェーズ) を用いて、CVD 法により Ni-CF、F-Ni-CF に対して CNT を析出させた。キャリアガスに Ar ガス、炭素源には C_2H_5OH を用い、析出温度を 600°C 、析出時間を 10min, 30min, 60min とした。以降、Ni-CF に CNT を析出させたものをそれぞれ CNT₁₀-CF, CNT₃₀-CF, CNT₆₀-CF と称し、総称を CNT-CF とする。また、F-Ni-CF に CNT を析出させたものをそれぞれ F-CNT₁₀-CF, F-CNT₃₀-CF, F-CNT₆₀-CF と称し、総称を F-CNT-CF とする。Ni-CF および F-Ni-CF の表面観察には電界放出形走査電子顕微鏡 (Field-Emission Scanning Electron Microscope: FE-

Table 1 Electrolytic Ni plating solution.

Solution		Concentration
Nickel sulfate	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	240 g/L
Nickel chloride	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	45 g/L
Boracic acid	H_3BO_3	30 g/L

Fig. 1 Schematic drawing of Ni plating method.

SEM, JSM-7001F, 日本電子)を用いた。また, CNT-CF および F-CNT-CF の表面観察には FE-SEM (SU8020, 日立ハイテクノロジーズ), 電界放出形透過型電子顕微鏡 (Field-Emission Transmission Electron Microscope: FE-TEM, JEM-2100F, 日本電子)を用いた。また, CNT の析出量は分析天秤 (AUD22D, 島津製作所) を使用して, CNT 析出前後の F-Ni-CF と F-CNT-CF の質量差を F-Ni-CF の質量で除した値を CNT の質量比として算出した。

2・2 単繊維のぬれ性評価と繊維表面の表面粗さ測定

CF および CNT-CF 表面のぬれ性は, Fig. 2 に示すように一本の繊維まわりの試験液のメニスカスを測定することにより評価した。試験液には純水, ジョードメタンを用い, それぞれの試験液に対し接触角 θ をデジタルマイクロスコープ (VHX-5000, キーエンス) を用いて測定した。また, CF および CNT-CF 表面は共焦点顕微鏡 (OPTELICS H1200, レーザーテック) を用いて観察し, 各繊維の側面において中央を通る繊維軸方向の直線に沿った表面粗さ Ra を算出した。

2・3 マイクロドロプレット試験

繊維樹脂界面強度は, マイクロドロプレット試験により評価した。作製したマイクロドロプレット試験片の模式図を Fig. 3 に示す。CF および CNT₁₀-CF, CNT₃₀-CF, CNT₆₀-CF から 1 本の炭素繊維を取り出し, アルミフレームに接着剤で固定し, 260℃ に設定されたホットプレート上で溶融したポリアミド 6 樹脂単体ペレット (PA6, 1015B, 宇部興産) にアルミフレームに固定された炭素繊維を浸し, 高速ディップコーター (DC4300, アイデン) を用いて 50 $\mu\text{m/s}$ の速度で引き上げることで, 溶融した PA6 樹脂を炭素繊維の表面に付着させ, 樹脂玉

Fig. 2 Schematic drawing of contact angles for single fiber.

Fig. 3 Schematic drawing of CF/PA6 microdroplet specimen.

を形成させた。マイクロドロプレット試験は, 小型卓上試験機 (EZ-SX, 島津製作所) により, Fig. 4 に示すように, 自作のブレードを用いて変位速度 $2.0 \times 10^{-6} \text{ m/s}$ (0.12 mm/min) で実施し, 単繊維に付着した樹脂玉が引き抜けた際の最大荷重 F_{max} を算出した。繊維樹脂界面強度 τ の算出には式 (1) を用いた。

$$\tau = \frac{F_{\text{max}}}{\pi d l} \quad (1)$$

ここで d は繊維の直径, l は樹脂玉における繊維の埋め込み長さとする。

2・4 平織炭素繊維表面のぬれ性評価

平織炭素繊維表面への CNT 析出が樹脂とのぬれ性に及ぼす影響を評価するために, 接触角を測定した。260℃ に設定したホットプレート上に F-CF あるいは F-CNT-CF を設置し, これらの上に PA6 樹脂単体ペレット (0.013 g) を置いて溶融させ, 樹脂溶融開始から 600 s 後に, デジタルマイクロスコープを用いて観察した。得られた観察画像から Fig. 5 に示す $2r$ および h を測定し, $\theta/2$ 法²⁴⁾を用いて式 (2) により接触角 θ を算出した。なお, ここでは, 炭素繊維開織平織物の表面に繊維や織りの凹凸があるものの, 平面とみなして測定している。

$$\theta = 2 \tan^{-1} \left(\frac{h}{r} \right) \quad (2)$$

2・5 積層板の成形と含浸性評価

CF/PA6 積層板の強化繊維として F-CF, F-CNT₁₀-CF, F-CNT₃₀-CF, F-CNT₆₀-CF の 4 種類を, マトリックス樹脂には PA6 を不織布に加工したもの (クラレ試作品, 目付 50 g/m², 厚さ 40 μm) を用いた。繊維体積含有率 40%,

Fig. 4 Schematic drawing of microdroplet test and SEM image of microdroplet after debonding.

Fig. 5 Schematic drawing of method $\theta/2$.

板厚 2 mm となるように, Fig. 6 に示すように F-CF あるいは F-CNT-CF の間に PA6 不織布を 3 枚ずつ挟み込んだものを 9 枚積層し, 最外層部は PA6 不織布を 7 枚とし, 成形温度を 260 °C, 加圧保持時間を 600 s, 成形圧力を 3 MPa として, プレス成形機 (STIP05-05, 佐藤鉄工所) により積層板を成形した. それぞれを L-CF, L-CNT₁₀-CF, L-CNT₃₀-CF, L-CNT₆₀-CF と称することとする.

積層板における樹脂の含浸性は, 積層板の断面を走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope: SEM, JSM-6390LT, 日本電子) および FE-SEM (SU8020, 日立ハイテクノロジーズ) 用いて観察するとともに, 共焦点顕微鏡を用いて観察し, 断面において凹部として観察される部分を空隙とみなして, ボイド率を算出した. 断面は, 耐水研磨紙で研磨したのちに, ダイヤモンドペーストで鏡面仕上げを行ったものと, 断面試料作製機 (Cross Section Polisher: CP, SM-09010, 日本電子) を用いて加工したものの 2 種類を観察した.

Fig. 6 Stacking sequence of CFRTP laminates.

Fig. 7 SEM images of CF and Ni-CF.

Fig. 8 SEM images of CNT-CF and F-CNT₃₀-CF.

3 実験結果および考察

3・1 炭素繊維表面への CNT 析出

CF および Ni-CF を SEM により観察した結果を Fig. 7 に, CNT-CF と F-CNT₃₀-CF を SEM により観察した結果を Fig. 8 に, CNT₁₀-CF を TEM により観察した結果を Fig. 9 に示す. Ni-CF の表面には白色に見える Ni 粒子が担持されていた²⁵⁾. Fig. 9 に示した TEM 写真において, チューブ状の物質が析出している様子が観察され, CNT-CF の表面のひげ状の繊維は CNT であると考えられる. また, 同様の CNT が F-CNT-CF の表面にも析出している様子が観察できた. また, 合成時間ごとの F-CNT-CF の質量比を Fig. 10 に示す. 合成時間が長くなるにつれて質量が増えていることがわかる.

3・2 単繊維のぬれ性と表面粗さ

表面粗さの測定結果を Fig. 11 に示す. CF と比較して, CNT-CF は CNT 析出により Ra 値が大きくなっており, CNT₁₀-CF, CNT₃₀-CF, CNT₆₀-CF の順に表面粗さが増加した.

Fig. 9 TEM image of CNT₁₀-CF.

Fig. 10 Rate of CNT deposition weight on F-CF over deposition time. (N = 5, mean ± S. D.)

Fig. 11 Surface roughness of CF and CNT-CF. (N = 10, mean ± S. D.)

一本の繊維まわりの試験液のメニスカス測定結果を Fig. 12 に示す。CF に CNT を析出させることで接触角は小さくなり、CNT の合成時間が長くなるにつれて CNT₁₀-CF, CNT₃₀-CF, CNT₆₀-CF の順に小さくなった。Wenzel の理論によると、表面粗さはぬれ性に大きな影響を与え、表面積が大きいとき、表面自由エネルギーが大きくなり、ぬれが強調される²⁶⁾。

繊維と樹脂のぬれ性には、物理的な表面性状だけではなく化学的な要因も影響を及ぼす。繊維表面における C=O 結合や COO 結合などの酸素含有官能基により、炭素繊維と熱可塑性樹脂とのぬれ性が向上することが報告されている¹²⁾。また、CNT を析出させた炭素繊維とエポキシ樹脂との界面特性評価において、炭素繊維表面への CNT 析出後、CNT 間にて強い分子間力が発生し、表面自由エネルギーが増加することが報告されており、同時に、CNT 析出による表面自由エネルギーの増加はファンデルワールス力の非極性部分を反映し、固体表面の形態を特徴付けることが報告されている¹⁸⁾。これらの影響により、本研究においても、炭素繊維表面への CNT 析出により、単繊維のぬれ性が向上したと考えられる。

3・3 繊維樹脂界面強度

マイクロドロプレット試験により求めた繊維樹脂界面強度を Fig. 13 に示す。CF と比較して CNT-CF が高い繊維樹脂界面強度を示し、有意な差がみられた。また、合成時間が長いほど、高い繊維樹脂界面強度を示した。Fig. 4 の右に示した樹脂玉が引き抜けた部分を SEM により観察した結果を Fig. 14 に示す。CF では滑らかな繊維

Fig. 12 Contact angles for single carbon fiber. (N=10, mean $\pm$ S. D.)

Fig. 13 Interfacial shear strength of CF and CNT-CF. (N = 5, mean $\pm$ S. D.)

表面が露出しているのに対し、CNT-CF では繊維表面に樹脂が付着している様子が観察され、特にメニスカス付近で多くの樹脂が残存していた。また、合成時間が長くなるにつれて凹凸を持った破面を呈していた。熱硬化性樹脂をマトリックスとして用い、炭素繊維表面に CNT を析出させた場合、CNT が繊維樹脂界面において荷重伝達に寄与すること^{16), 27)}や炭素繊維と樹脂の接着面積が増加すること²⁷⁾で高い繊維樹脂界面強度が得られることが報告されている。熱可塑性樹脂をマトリックスとして用いた本研究においても、熱硬化性樹脂を用いた場合と同様に、炭素繊維表面に析出した CNT が荷重伝達に寄与したと考えられる。したがって、CF では樹脂強度よりも弱い繊維樹脂界面を沿ってき裂が進展し破壊したため、繊維表面に樹脂が付着していなかったと考えられる。一方、CNT-CF では繊維表面に樹脂が付着しており、CNT が析出している表面より外側の樹脂部をき裂が進展したと考えられる。

3・4 平織炭素繊維のぬれ性

平織炭素繊維表面の溶融した樹脂をデジタルマイクロスコープにより観察した結果を Fig. 15 に、式 (2) により求めた接触角を Fig. 16 に示す。F-CNT₃₀-CF、F-CNT₆₀-CF は F-CF より小さい接触角を示し、樹脂が薄く広がっていた。CNT を析出させた平織炭素繊維においても、本研究で用いた成形時の粘度が高い PA6 樹脂は、高いぬれ性を示し、小さい接触角を示したと考えられる。

Fig. 14 SEM images of microdroplet specimen.

Fig. 15 Observed images of resin droplet on plain woven carbon fabrics.

3・5 含浸性評価

各条件で成形した積層板の断面を SEM により観察した結果を Fig. 17 に、共焦点顕微鏡を用いて算出したボイド率を Fig. 18 に示す。L-CNT₃₀-CF が最も低いボイド率を示し、L-CNT₁₀-CF、L-CNT₆₀-CF、CF の順で、ボイド率が高くなった。ぬれ性評価において、小さい接触角を示した L-CNT₃₀-CF はボイド率が 1 %以下と低い値を示し、強化繊維束へ樹脂が良好に含浸している様子が観察された。一方、L-CF は繊維束内まで樹脂が入り込まず、未含浸部が多数観察された。また、L-CNT₁₀-CF は L-CF と比較して、強化繊維束へ樹脂が良好に含浸している様子が観察された。CNT が析出した炭素繊維において、エポキシ樹脂は毛細管力により CNT 同士の隙間に浸透することが報告されている²²⁾。本研究における L-CNT₁₀-CF、L-CNT₃₀-CF においても、炭素繊維表面に CNT を析出させたことにより、ぬれ性が向上し、それに伴い樹脂が含浸しやすくなったことで、ボイドの少ない積層板が成形できたと考えられる。

Fig. 16 Contact angles of resin droplet on plain woven carbon fabrics.
(N = 5, mean ± S. D.)

Fig. 17 Cross section of CF/PA6 observed by SEM.

一方、L-CNT₆₀-CF は L-CF と比べ、強化繊維束へ樹脂が良好に含浸している様子が観察されたが、一部、繊維束内に未含浸部分があることが観察された。Fig. 19 に L-CNT₆₀-CF 内で観察されたボイド部分の観察結果を示す。ボイド内には、樹脂が含浸していない CNT が凝集して析出していた。凝集した CNT により樹脂の流入が抑制され、炭素繊維とエポキシ樹脂の繊維樹脂界面強度が低下することが報告されている²⁸⁾。本研究においては、L-CNT₆₀-CF の場合、積層板における層内の CNT 析出が過剰な部分で、炭素繊維間への樹脂の流入が抑制されたことで含浸が阻害されたと考えられる。そのため、CNT 析出により含浸性が向上した部分と含浸性が低下した部分があることでボイドのばらつきが大きい積層板になったと考えられる。

したがって、CNT を炭素繊維表面に析出させることで含浸性に優れた積層板の成形が可能であるが、CNT 析出量には最適値が存在することがわかる。今後は、積層板の機械的特性評価結果も含めて検討し、CNT 析出量の最適化を図る必要があると考えられる。

4 結 言

本研究では、炭素繊維表面への CNT 析出を、含浸性向上手法という位置づけで着目し、繊維樹脂界面せん断強度評価だけではなく、単繊維表面とファブリックでのぬれ性評価を実施するとともに、積層板における樹脂の含浸性を評価した。以下に得られた知見を示す。

1. 炭素繊維表面に CNT を析出させることにより、単繊維において未処理の炭素繊維と比較して高いぬれ性を示す。また、未処理の炭素繊維と比較して高い繊維樹脂界面強度を示す。

Fig. 18 Void content of CF/PA6.
(N = 27, mean ± S. D.)

Fig. 19 Cross section of void of L-CNT₆₀-CF.

2. CNT の合成時間 30 分, 60 分の CNT 析出平織炭素繊維は, 未処理の平織炭素繊維と比較して PA6 樹脂とのぬれ性が高くなる。
3. 繊維表面に CNT を析出させた平織炭素繊維を強化繊維として用いた CF/PA6 積層板は, CNT の合成時間 60 分の CNT 析出平織炭素繊維を用いた場合, 積層板における層内の CNT 析出が過剰な部分で, 炭素繊維間への樹脂の流入が抑制されることで, 含浸性が低下する部分が見られる。一方, CNT の合成時間 30 分の CNT 析出平織炭素繊維を用いた場合, 含浸性に優れた積層板の成形が可能である。

本研究の一部は, 文部科学省科学研究費補助金(基盤研究(B)19H02031), 私立大学戦略的研究基盤形成支援事業(平成25年~平成29年, 同志社大学), 同志社大学先端複合材料研究センターの支援を受けた。ここに記して謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) K. Terada, "Carbon fiber reinforced composites, - Currently, Applications and forecast-", Journal of the Japan Society for Precision Engineering, Vol.81, No.6, pp.485-488 (2015).
- 2) A. Gallone, M. Ariante, G. Fusco, F. F. Flores, G. Bizzarro, A. Zinno and A. Prota, "Thermoplastic composite structure for mass transit vehicle: design, computational engineering and experimental validation", 15th European Conference on Composite Materials, pp.24-28 (2012).
- 3) J. R. Dufloy, J. D. Moor, I. Verpoest and W. Dewulf, "Environmental impact analysis of composite use in car manufacturing", CIRP Annals -Manufacturing Technology, Vol.58, Issue 1, pp.9-12 (2009).
- 4) T. Ishikawa, "Overview of carbon fiber reinforced composites (CFRP) applications to automotive structural parts, -focussed on thermoplastic CFRP-", Journal of the Japan Society for Precision Engineering, Vol.81, No.6, pp.489-493 (2015).
- 5) U. K. Vaidya and K. K. Chawla, "Processing of fibre reinforced thermoplastic composites", International Materials Reviews, Vol.53, No.4, pp.185-218 (2008).
- 6) A. Ramasamy, Y. Wang and J. Muzzy "Braided thermoplastic composites from powder-coated towpregs. Part 1: Towpreg characterization", Polymer Composites, Vol.17, No.3, pp.497-504 (1996).
- 7) G. M. Wu and J. M. Schultz, "Processing and properties of solution impregnated carbon fiber reinforced polyethersulfone composites", Polymer Composites, Vol.21, No.2, pp.223-230 (2000).
- 8) R. Alagirusamy, R. Figueiro, V. Ogale and N. Padaki, "Hybrid yarns and textile preforming for thermoplastic composites", Textile Progress, Vol.38, Issue 4, pp.1-71 (2006).
- 9) K. Kawabe and S. Tomoda, "Development of the spreading technology for the reinforcing fiber tow", Sen'i Gakkaishi, Vol.59, No.9, pp.292-297 (2003).
- 10) Sekisui Chemical Company, Ltd., "Manufacturing method of fiber bundle", Japan Patent, JP 5934127 B2 (2016).
- 11) T. R. Pozegic, K. D. G. I. Jayawardena, J-S. Chen, J. V. Anguita, P. Balocchi, V. Stolojan, S. R. P. Silva and I. Hamerton, "Development of sizing-free multi-functional carbon fiber nanocomposites", Composites: Part A, Vol.90, pp.306-319 (2016).
- 12) J. Chen, H. Xu, C. Liu, L. Mi and C. Shen, "The effect of double grafted interface layer on the properties of carbon fiber reinforced polyamide 66 composites", Composites Science and Technology, Vol.168, pp.20-27 (2018).
- 13) N. Tsuchiya and T. Ogino, "Morphology control of carbon nanotubes using alcohol chemical vapor deposition", Journal of the Surface Science of Japan, Vol.26, pp.518-523 (2005).
- 14) S. Zhu, C. H. Su, S. L. Lehoczy, I. Muntele and D. Ila, "Carbon nanotube growth on carbon fibers", Diamond and Related Materials, Vol.12, Issues10-11, pp.1825-1828 (2003).
- 15) K. Naito, "Development of high-performance and multi-functional carbon fibers", Seikei-Kakou, Vol.24, No.3, pp.127-134 (2012).
- 16) L. Zhang, N. D. Greef, G. Kalinka, B. V. Bilzen, J. P. Locquet, I. Verpoest and J. W. Seo, "Carbon nanotube-grafted carbon fiber polymer composites: Damage characterization on the micro-scale", Composites Part B, Vol.126, pp.202-210 (2017).
- 17) G. Lee, M. Sung, J. H. Youk, J. Lee and W. R. Yu, "Improved tensile strength of carbon nanotube-grafted carbon fiber reinforced composites", Composites Structures, Vol.220, pp.580-591 (2019).
- 18) C. Xiao, Y. Tan, X. Wang, L. Gao, L. Wang and Z. Qi, "Study on interfacial and mechanical improvement of carbon fiber/epoxy composites by depositing multi-walled carbon nanotubes on fibers", Chemical Physics Letters, Vol.703, pp.8-16 (2018).
- 19) H. Qian, A. Bismarck, E. S. Greenhalgh, G. Kalinka and M. S. P. Shaffer, "Hierarchical composites reinforced with carbon nanotube grafted fibers: the potential assessed at the single fiber level", Chemistry of Materials, Vol.20,

- Issue 5, pp.1862-1869 (2008).
- 20) K. Naito, V. Premala, Y. Shimamura and Y. Inoue, "Carbon nanotubes/carbon fiber polymer matrix hybrid composites", *Journal of the Japan Society for Composite Materials*, Vol.40, No.6, pp.275-282 (2014).
  - 21) K. Tanaka, Y. Okumura, T. Katayama and Y. Morita, "Effect of carbon nanotubes deposition form on carbon fiber and polyamide resin interface strength", *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.65, No.8, pp.586-591 (2016).
  - 22) P. Lv, Y. Feng, P. Zhang, H. Chen, N. Zhao and W. Feng, "Increasing the interfacial strength in carbon fiber/epoxy composites by controlling the orientation and length of carbon nanotubes grown on the fibers", *Carbon*, Vol.49, Issue 14, pp.4665-4673 (2011).
  - 23) K. Tanaka, M. Kawabe and T. Katayama, "Evaluation of mechanical properties of press and injection hybrid molded products using CNT Grafted plain fiber fabric at rib roots", *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.68, No.8, pp.636-642 (2019).
  - 24) K. Fukuyama, "Characterization of water repellency", *Journal of the Surface Finishing Society of Japan*, Vol.60, No.1, pp.21-26 (2009).
  - 25) K. Tanaka, K. Uzumasa and T. Katayama, "Effect of CNT grafting on carbon fibers on impact properties of CFRTP laminate", *Key Engineering Materials*, Vol.774, pp.410-415 (2018).
  - 26) K. Tsujii, "Tyoushassui to tyoushinsui", *Yoneda Ltd*, pp.36-38 (2009).
  - 27) L. Mei, Y. Li, R. Wang, Q. Peng and X. He, "Multiscale carbon nanotube-carbon fiber reinforcement for advanced epoxy composites with high interfacial strength", *Polymers and Polymer Composites*, Vol.19, No.2, pp.107-112 (2011).
  - 28) M. Zhao, L. Meng, L. Ma, L. Ma, X. Yang, Y. Huang, J. E. Ryu, A. Shankar, T. Li, C. Yan and Z. Guo, "Layer-by-layer grafting CNTs onto carbon fibers surface for enhancing the interfacial properties of epoxy resin composites", *Composites Science and Technology*, Vol.154, pp.28-36 (2018).