FRP における界面相とその化学的制御†

中 西 洋 一 郎* 幾 田 信 生**

Interphase of FRP and Its Chemical Control

by

Yoichiro NAKANISHI* and Nobuo IKUTA**

Key words : Fiber reinforced plastics, Inter phase, Glass fiber, Carbon fiber, Surface treatment, GFRP, CFRP, Silane coupling agent, Sizing agent, Interphasic control

1 は じ め に

必要な特性が単独の材料で満たされない場合、あるいはより高性能な材料が必要な場合、それを達成するために2種類以上の素材を合体すること、すなわち材料の複合化が行われている^{1)~3)}。そのような複合材料には多くの種類があるが、最も普及し一般化しているのは、ガラス繊維(GF)と炭素繊維(CF)とを樹脂と組み合わせた繊維強化プラスチック(FRP: Fiber Reinforced Plastics)である。FRPには繊維と樹脂マトリックスの間に界面が存在することになり、力をはじめ振動、熱、電気などはこの界面を介して伝達される。FRPを高機能化・高機能化するためには、素材である繊維あるいはマトリックス樹脂(プラスチック)の性能向上の必要性は言うまでもないが、さらに、十分な設計性能を達成するためには界面における接着性、結合状態の解明と、それに基づく界面の最適化が重要である⁴⁾。

このような材料における界面の重要性は既にギリシャ時代から指摘されていたといわれる。繊維とプラスチックとは共有結合、水素結合、あるいはファンデルワールス力などにより結合し、またカップリング剤等を介して間接的に結合している。さらに、アンカー効果による結合もある。界面における原子間の結合強度は結合の種類により異なり、一般的には共有結合が最も強い。

界面で共有結合を容易に形成させるために、ガラス繊維強化プラスチック(GFRP)ではカップリング剤が用いられている⁶⁾。一方、炭素繊維強化プラスチック(CFRP)では通常カップリング剤を使用せず、繊維表面に水酸(OH)基やカルボキシル(COOH)基などを生成させ、それら官能基と樹脂とを共有結合させるために陽極酸化による表面処理を施している⁷⁾。

FRPにおいてマトリックスであるプラスチックと強化用繊維が界面で接触していても、界面の状態はかなり複雑、多様である。界面での接触状態は断層的に明瞭に区別できるわけではなく、マトリックスと強化材の間に中間層(界面相)が生成している場合が多い。このよ

うな中間層の生成は、複合化に先立ち強化用繊維の表面を処理したり、カップリング剤やサイジング剤などで処理することによる。

強化用繊維とマトリックスとの間が断層的な界面(interface)ではなく、連続して変化する界面相(interphase)から成り立っていることが複合材料の界面物性と関連づけて注目され始めたのは1980年頃からである。例えば、IshidaらはGFRPについて図1のようなモデルを考え⁸⁾、Wachingerはサイジング剤によってCFRPの界面相が図2のように変化するものと考えた⁹⁾。

これまでも複合材料の界面についてはまとめられたものがある¹⁰⁾。しかし、それらはどちらかと言えばFRPの力学的特性を中心に取り上げたものが多い。本総説ではGFRPとCFRPにおいて重要な界面相の概念と構造について説明し、さらにその役割や制御について化学的な視点に立脚してまとめた。なお、GFRPとCFRPでは表面処理方法や界面介在物、あるいはその構造が異なり、また主に使用されるマトリックスもGFRPでは不飽和ポリエステル樹脂であるのに対して、CFRPではそれがエポキシ樹脂と異なる。そこで、以下GFRPとCFRPそれぞれについて界面相の研究経緯、現在の研究あるいは今後の課題をまとめることとした。

○: シランカップリング剤
◎: 樹脂と反応したカップリング剤
×: マトリックス樹脂

図1 GFRP界面相の構造モデル

† 原稿受理 平成8年3月4日 Received Mar. 4, 1996

* 正 会 員 大阪工業技術研究所エネルギー変換材料部 〒563 池田市緑丘, Dept. of Energy Conversion Mat., Osaka National Res. Inst., AIST, Midorigaoka, Ikeda, 563

** 正 会 員 湘南工科大学工学部材料工学科 〒251 藤沢市辻堂西海岸, Dept. of Mat. Sci. Eng., Shonan Inst. of Tech., Tujidou, Fujisawa, 251

図2 CFRPにおける炭素繊維表面-樹脂間の連続的
変化界面相のモデル

2 GFRPの界面相

2.1 シランカップリング剤の分子構造と機能

GFRPやフィラー複合材ではカップリング剤を含む表面処理がガラス繊維やフィラーに施され、樹脂-強化材間の界面強化が図られている。カップリング剤としては現在シラン系が広く用いられている。カップリング剤以外にフィルムフォーマー（収束剤）、界面活性剤（静電防止剤）、潤滑剤などが助剤として含まれることが多い。しかし、界面強化にはカップリング剤が主たる役割を担うので、ここではシラン系のカップリング作用を中心に記述する。

シランカップリング剤（以下シラン剤と略す）処理、いわゆるシラン処理は化学的表面処理に属し¹¹⁾、他の処理に比べて分子設計に基づいた恣意的な表面修飾ができる。シラン剤は無機性反応基と有機性反応基を有し、通常、アルコキシシラン基によってガラスなどの無機材料と反応し、有機性反応基によって高分子と反応するように図られている。シラン剤による界面強化は本質的にこのような化学結合によって生じていると考えてよい。

カップリング剤の種類としてはシラン系の他にチタン

系などが知られている。それらも分子として両反応性の構造を有するが、シラン系とは挙動が異なり、複合材の可とう性や耐衝撃性を高める。これらのカップリング剤はフィラー系複合材に用いられるものの、その性能から長繊維複合材には用いられていない。ここでは、シラン系に限定し、それ以外のカップリング剤についてはこれ以上言及しないことにする。

2.2 種類と用法

表IにGFRPに用いられてきた代表的なシラン剤を示す。シラン剤の有機官能基側としては樹脂との反応に応じたものが使われる。無機官能基は工業的にはトリアルコキシシラン型が普及している。以前にはトリクロロシラン型も用いられた¹⁴⁾。また、ジアルコキシ型やモノアルコキシ型のシラン剤も供され、その反応基数の変化から界面構造と界面強度の関連性に興味を持たれ研究されている¹⁵⁾。

シラン剤の処理方法はGFRP用ガラス繊維とクロマトグラフィー用シリカでは処理行程を異にする。ガラス繊維では典型的な例として浸漬加熱法(Dip-Cure)がある。すなわち、シラン剤を溶解した水溶液にガラス繊維を短時間浸漬する。その後、熱処理によってガラス繊維とシラン剤の結合を促進する。浸漬加熱法は連続工程を必要とするガラス繊維に適している。一方、シリカでは浸漬かく拌法(Immersion-Filtration)を使うことが多い。シリカはシラン剤を溶解した溶媒に浸漬される。そして、シラン処理は長時間かく拌しながら緩慢な反応下で行われる。この方法はシリカの分散を図るとともに、シリカになるべく均質な処理表面を与える。このように著しく異なる二つの方法では、形成されるシラン処理表面構造も異なると考えられる。

ガラス繊維のシラン処理に関する今までの基礎研究^{8), 16), 17)}で、シラン処理は浸漬ののち一日以上の長時間に渡ってガラス繊維を乾燥させている場合もある。このような方法では乾燥中に浸漬かく拌法と同様に緩慢な反応が生じる可能性がある。

2.3 複合材料強度に及ぼすシラン処理効果

表I GFRPガラス繊維用の代表的シラン剤

化合物名(略記号)	分子式	適用樹脂
ビニールトリエチトキシラン(VS)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	不飽和ポリエステル
メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(MPS)	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	不飽和ポリエステル、 ビニールエステル系ポリマー
γ-アミノプロピルトリエトキシシラン(APS)	$\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	エポキシ樹脂、フェノール樹脂、 ナイロン樹脂、他
N-フェニール-3-アミノプロピルトリメトキシシラン(AnPS)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	エポキシ樹脂、フェノール樹脂、 ナイロン樹脂、他
N-β(N-ビニールベンジルアミノエチル)プロピルトリメトキシシラン(StAPS)	$\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}_2$	ほとんどの樹脂

シラン剤を複合材料に用いるとき、複合材料の力学特性を上げるために、(1)樹脂との反応性、(2)強化材料との反応性、(3)界面におけるシラン剤相の構造的性、に注意が払われる。樹脂との反応性では有機官能基の選択が重要である。^{18),19)}強化材との反応性では、炭酸カルシウムのように、種類によっては全くシラン剤の効果が働かないものもある。²⁰⁾シラン剤界面相の構造については現象論的にもその重要性を知ることができる。例えば、複合材料で問題になっている一つに湿潤劣化、温水劣化がある。¹⁸⁾有機官能基を系統的に変えてシラン処理した研究では疎水性の高いシラン剤が湿潤劣化を抑制する傾向にある。これは有機官能基の疎水性官能基によって水劣化を防いでいるといえる。また、シラン処理条件によっても複合材料の力学特性が変わる。シラン剤濃度を変えた場合、力学特性を最大にする最適シラン剤濃度が存在する。また、曲げ強度と圧縮強度ではその最適シラン剤濃度が異なることが知られている。¹⁹⁾

このようなシラン剤界面相構造に起因する注目すべき現象例として、シラン処理ガラス繊維の有機溶剤洗浄に伴う複合材料強度の向上に関する研究が挙げられる。⁸⁾この結果から処理されたシラン剤全てがガラス繊維に結合するのではなく、一部のシラン剤はガラス繊維に結合せずに存在すると見られる。そのような結合していない分子は界面強化を妨げていると考えられる。

以上の研究は強化界面が単なるシラン剤の分子構造だけに起因するのではなく、界面で形成されるシラン剤の層あるいは相構造に関わることを示している。

シラン剤の界面構造形成はシラン剤の反応性に起因すると見られる。シラン剤は一般に水溶液中でアルコキシ(Si-OR')基が加水分解し、シラノール(Si-OH)基になる。図3に示すように、処理行程でシラノール基は他のシラン剤分子あるいはガラス繊維上のシラノール基と脱水縮合反応によってシロキサン(Si-O-Si)結合を形成する。その際、シラン剤が三官能のアルコキシ基を有することを考慮すれば、シラン剤はガラスのシラノール基との反応以外にいくつかのシラン剤間のシロキサン結合を通してガラスと結合することができる。このような反応性からもガラス繊維-樹脂界面でシラン剤が2次元的な界面だけに留まらず、シロキサン結合による3次元的な界面領域を対象とした検討が迫られる。

2・4 シラン剤界面相による強化理論

前に述べたように、化学結合理論は基本的な理論として受け入れられている。狭義的には図4に示すように、シ

図3 シラン剤シリル基側の基質間/自己縮合競争反応

ラン剤がガラス表面上に単分子層で結合し、樹脂と反応することによって界面を強化する。しかしながら、一般的に工業的には単分子層ではなく、シラン剤が積み重なりあった構造を取ると見られる。その際、化学結合による強化はガラス-樹脂間でシラン剤間に生ずるシロキサン結合連鎖を介在した構造を取ると見られる。最も化学結合を活かす界面構造は、ガラスに結合したシロキサン連鎖をなすそれぞれのシラン剤の有機官能基全てに樹脂が反応した場合と予想される。広義的にこのような界面構造も化学結合理論に基づくものと言える。しかしながら、実際の複合材料では化学結合論だけで充分に説明できない現象も多い。例えば、複合材料の応力緩和現象もその例である。そこで、化学結合理論以外に、表面ぬれ理論、ひずみ層理論、選択的吸着理論、束縛層理論、IPN (Internal Penetrating Network, 相互侵入網目構造) 理論、界面拡散理論などの強化理論が提案されてきた。^{19),21)~24)}

以上の理論には一長一短があり、現在のところ、これらの理論が相まって界面を強化していると言われている。このように、界面の強化機構に多くの強化理論が見出され、しかも、漠然とした状況に見える理由として、これら多くの報告で強化材やシラン処理が異なるためと考えられる。

2・5 シラン剤界面相の構造

シラン処理表面測定には種々の方法²³⁾が用いられている。とくに、石田らはフーリエ変換赤外分光法 (FTIR) を用いてシラン層の構造を検討している。^{19),25)~28)}彼らは研究結果から図1あるいは図5(a)に示したような多層構造を推定した。^{8),16),29)}すなわち、第一層目は化学結合によってシラン剤は基質に結合し、第二層目以降はシラン剤間同士で結合し、段階的に構造が不規則になると考えている。また、多層構造の上部近くになるに連れて、化学結合していないシラン剤の物理吸着分子が多くなると見ている。

一方、多層構造と異なる構造として、図5(b)に示すよ

図4 狭義の化学結合論を元にしたシラン剤単分子層の理想的形成過程

うに、シロキサン連鎖による網目構造が界面相構造として考えられる。この網目構造は相内で均質分散しており、層構造のようにガラス表面に対して構造的な勾配を持っているものではない。ガラス繊維上に付加されたシラン剤がガラス表面からのみ反応するのではなく、シラン剤同士のいずれからも反応すれば、このような網目構造を有する界面相が形成されることになる。

2・6 GC-FTIR による処理シラン剤の定量的評価³⁰⁾

赤外の表面分析では基質の影響や処理表面の光学特性によって処理シラン剤の定量分析が難しいことが多い。今までに、放射性同位体を用いた方法³¹⁾、熱重量分析や元素分析計を利用した方法がみられるが、汎用にして精度のある方法とは言えない。著者らはこれを解決する方法として熱分解 GC-FTIR を用いた。³²⁾ この方法は処理表面シラン剤量の定量以外に、有機官能基の同定ができるとともに、有機官能基を異にする混合シラン剤でも定量、定性の分離分析も可能である。³³⁾ また、物理吸着シラン剤を有機溶媒で洗浄することによってシラン剤の固着率も求められる。

図6の破線で示したように、測定した固着率変化から、処理濃度が高くなると、著しく物理吸着量が増えるとともに、低濃度でも吸着したシラン剤が全てガラス繊維に結合していないことが分かる。重要なことは極低濃度ではシラン剤がほとんどガラス繊維に結合していないことである。このことは多層構造モデルで説明できない。網目構造モデルでは低濃度の処理では十分な網目構造が発達せず、その結果、ガラス繊維と結合するシラン剤が少なくなると解釈できる。

このように実験手法によって異なるモデルが支持される理由として次のようなことが考えられる。多層構造を支持する研究では多くの場合シリカを始めとする粉体を用いているか、または、シラン処理に熱処理行程を含んでいない。一方、網目構造を支持する研究ではガラス繊維を用い、加熱行程を処理に含ませている。このようなことから、基質や処理行程の相違はシラン処理層の構造に著しい変化を与えることは明らかである。

浸漬加熱法という工業的処理法におけるこのような網目構造を確認するために、ガラス内部から近赤外でシラン層を測定した全反射吸収スペクトル(ATR)³⁴⁾法、薄層クロマトグラフィー(TLC)³⁵⁾および電界脱離型質量分析

(FD-MS)³⁶⁾を行った。その結果、加熱過程がシラン剤の反応を促進することが明らかになった。そのとき、種々の縮合体を形成し、その中でガラスと反応したものが化学結合分子となると見られた。

2・7 シラン処理過程と界面強化の関係³⁷⁾

以下では界面伝達効率(κ)測定法を用いて処理界面の界面強化機構について調べた結果について述べる。

界面伝達率は、樹脂埋蔵単繊維の第一繊維破断応力より繊維強度との比較から求められる。本法は埋蔵繊維試験片形状はフラグメンテーション法と同様であるが、第一破断を用いることで複雑な応力分布や臨界破断状態などの問題を回避することができる。

シラン処理濃度を変えて、浸漬加熱処理した繊維の界面強度を求めたところ、図6に示すように、界面強度を最大とする処理濃度が存在した。このような挙動は多層構造では説明がつかない。網目構造モデルによれば、最適濃度の出現は著しく網目構造を形成するシラン剤濃度に相当することである。また、物理吸着分子の硬化についても以下のように説明ができる。極低濃度処理では付着分子はガラス表面の表面ぬれ性をあげる。このため、この濃度範囲ではむしろ付着分子を含む方が界面強度をあげているように見える(表面濡れ理論)。最適の界面強度を示す濃度では付着分子は化学結合シラン剤が樹脂と反応することを妨げている(化学結合理論)。処理濃度が高くなると、付着分子はシラン界面の網目構造間隙を充填する。このために付着分子の除去によってシラン界面のひずみ性が容易となりその結果界面強度が低下する(ひずみ層理論)。以上のように現在までの強化理論が処理濃度に応じて現れるといえる。このような系統だった出現はシラン処理条件を系統的に施したことによる。

同様に加熱行程における熱処理時間に伴う界面強度の変化をみてみると、図7に示すように、化学結合シラン

図6 シラン処理濃度に伴うシラン剤 AnPS の固着率と界面伝達効率の変化

図7 シラン処理加熱時間に伴うシラン剤 AnPS の固着率と界面伝達効率の変化

剤からなる界面の方が総じて界面強度は向上した。これも付着シラン剤を除去することによって樹脂と固着シラン剤が反応しやすくなったためである。また、処理時間を長くすると、界面強度を最大とする処理時間が存在した。処理時間に伴って固着率は増加しているの、このような効果は網目構造の生成に関係すると見られる。固着率の変化から界面強度が最大となる処理時間ではシラン処理界面構造は充分な網目構造を形成していないことが分かる。したがって、最適界面構造は樹脂の浸透しやすい状態であり、このとき、シラン剤が樹脂と最も多く化学結合すると言える。

2・8 シラン処理に伴うマトリックス樹脂への影響

シラン剤層は多く見積って高々数 100Å 程度である。しかし、ガラス繊維に処理シラン剤が存在するとき、樹脂相に影響を及ぼす。熱硬化樹脂では、図8の例に示すように、処理シラン剤によって樹脂の変性域がガラス繊維から 100~300μm にも渡って生じる。^{38), 39)}このような効果は界面構造がミクロ領域からメゾ領域へも影響することを表す。同様に、収束剤などの添加効果においても、収束剤が形成するメゾ領域への拡散にシラン剤が著しい影響を与えることが最近報告されている。⁴⁰⁾このようなメゾ領域での界面構造がどのように力学的に作用するかは定かではないが、破壊挙動現象の解析にあたっても重要な因子になる。

以上述べたように、GFRP におけるシラン処理の界面現象はミクロレベルからマクロレベルへとメゾ領域を通して今後解析され、界面現象と材料特性の関わり合いが明らかにされるものと予想される。

3 CFRP の界面相

3・1 炭素繊維の表面処理と表面官能基

炭素繊維は黒鉛結晶 (図9参照) とそれらをつなぐ炭素から成っており、CFRP に使用される繊維では炭素

図8 不飽和ポリエステル樹脂埋蔵繊維近傍の赤外強度による樹脂変化領域観察 (シラン剤処理 10 w/w % MPS; 観察赤外波数 1600 cm⁻¹, 赤外観測窓 20×40 μm, 繊維本数はこの窓内で観測された本数)

図9 炭素繊維の構造と表面酸化処理にともなう黒鉛結晶端部での官能基の生成モデル

原子が 90% 以上を占めている。そして、繊維表面に黒鉛結晶子の基底面 (縮合ベンゼン環網平面) または端面 (エッジ)、あるいは非晶質部分が露出している。黒鉛結晶の表面は本来不活性であり、マトリックス樹脂と化学結合しない。そこで、前述したように通常炭素繊維に表面酸化処理を施している。そして、市販されている炭素繊維は現在ほとんど溶液中で電解酸化されている。それは、酸化時間が短くてすみ、プロセスの制御が容易であることによる。⁴¹⁾

図9に示したように、酸化により炭素繊維表面近傍の黒鉛結晶子の端面あるいは非晶質炭素に COOH 基や OH 基等が生成する。赤外線吸収スペクトル (IR) 法は有機物の官能基を調べる方法として極めて有効であるが、このような炭素繊維表面の官能基を調べるためには、炭素による赤外線の吸収能が大きいために、ほとんど役に立たない。このため炭素繊維の表面官能基は X 線光電子分光 (XPS あるいは ESCA) 法により測定されている。⁴²⁾

3・2 界面特性と CFRP 特性に及ぼす表面酸化処理の影響

図10 炭素繊維の表面処理の度合いと CFRP の ILSS の関係に及ぼすエポキシ樹脂と硬化触媒の影響⁴³⁾

炭素繊維の表面酸化処理が CFRP の層間せん断強度 (ILSS) に与える効果の例を図10に示す。その効果は CFRP に用いる樹脂系によって異なり、また過剰な表面処理は界面強度を逆に低下させることが分かる。適当な表面処理量は PAN 系よりもピッチ系炭素繊維でより多く必要なことが知られている。これはピッチ系の方が黒鉛化度が高く、結晶部分が多くなり、表面官能基が生成し易いエッジ面や非晶質部分が少ないためである。

界面が理想的に接合しているならば FRP の力学的機能、引張強度や弾性率は複合則にしたがい、強化繊維の特性が 100% 生かされるはずである。しかし、実際の FRP では強化効率は必ずしも理想的ではない。CFRP において曲げ強度 (図11) や引張強度は界面強度に対して最大値を示し、界面強度が高すぎてもよくないこと⁴⁵⁾、あるいは界面強度が高すぎるとじん性が低下することもよく知られている⁴⁶⁾。

3.3 界面相と CFRP 特性

3.3.1 界面相の構造 CFRP の界面相の存在とその構造モデルが1983年頃から具体的に提案され、議論され始めた⁴⁷⁾。Drzal は炭素繊維を樹脂中に埋め込んだ試験片を引張り、破断した繊維 (フラグメント) から求めた臨界繊維長さ (l_c) 繊維の破断長さから界面せん断強度 (τ) を測定するフラグメント法実験を行った。そして、サイジング剤の存在が繊維近辺の硬化剤不足を招き、樹脂がブリトルになるためクラックが入り易くなるとの推論を示した⁴⁸⁾。

界面の状態は FT-IR や示差熱分析 (DSC)、動的粘弾性測定 (DMS) などにより調べられており、界面近傍がマトリックス樹脂とは異なる状態にあることが認められている。そのような界面相の視覚的な検出が高分解能透過型電子顕微鏡 (TEM) や飛行時間型二次イオン質量分析 (TOFSIMS) でなされた。すなわち、Guigon らは

*1 τ は次式で計算される。 $\tau = \sigma_f \cdot d / 2l_c$

ここで σ_f は繊維の引張破断強度、 d は繊維の直径である。

図11 CFRP の曲げ強度に及ぼす ILSS の影響⁴⁵⁾

CFRP における炭素繊維とその表面近傍を TEM を用いて観察した。そして、炭素繊維近傍が繊維の表面処理の有無あるいはアミン処理、サイジング剤の存在によりマトリックス樹脂と異なることを示した。Yumitori らも TOFSIMS により界面相の存在を視覚的に示し、界面相の存在を明らかにした。しかし、Guigon らや Yumitori らにより示された界面相の範囲は繊維のごく近傍に限られているにすぎない。これに対して北川らはサイジング剤に類似分子量の蛍光剤を加えてアラミドフィルムの上に一度固定し、その上にエポキシ樹脂をキャストしてから硬化し、蛍光剤の拡散状態を調べている。そして、図12に示すように、40 μ m の厚さのサイジング剤層に含まれていた蛍光剤は成形条件により 170 μ m 以上も拡散して広がる。すなわち、蛍光剤が 100% サイジング剤と同様の挙動を示すことは確認されていないが、その変化は段階的ではなく連続的であることを示した。これはサイジング剤と樹脂が相互拡散し、連続的に変化する界面相が生成することを強く示唆している。

佐藤はサイジング剤量が増えると熱-AE のイベント発生量が低下することを示した。この結果から、界面領域に弾性率の低い相の形成を推測している。これは上述

図12 サイジング剤中蛍光剤とエポキシ樹脂の相互拡散に及ぼす初期硬化温度の影響⁵³⁾
(後硬化: 100°C, 3 時間)

した Drzal⁴⁸⁾の結果とは反対の推測であるが、樹脂や硬化剤あるいはサイジング剤により界面相の状態が異なってくることを示すものと言えよう。

3・3・2 サイジング剤の界面物性への影響 サイジング剤の主目的は炭素繊維の取扱いを容易にするものであるが、付随する効能として(1)繊維表面と樹脂との濡れ性向上、(2)CFRP中の空孔の減少、(3)界面強度の増大などが指摘されている。しかし、サイジング剤がマトリックス樹脂とミスマッチングであるとそれは逆に表面汚染物として働くことがある。したがって、マトリックスに合わせたサイジング剤を選択する必要がある。例えば、サイジング剤量の増大とともに空孔率が増大し、ILSSが低下するとの報告があるが、これは上記のミスマッチングによるものである。⁵⁵⁾

フラグメント法により測定された界面せん断強度(図13)やCFRPの横方向引張強度(F_T)はサイジング剤により増大するとの報告が多い。^{56), 57)}図13のT300-SSでは、繊維のフラグメント長さが平衡状態の l_c に達する前に試験片が切断している。したがって、実際の界面せん断強度(τ)は測定できたフラグメントの長さから求めた値よりも大きいものとして、図13ではT300-SSの上部に点線が加えられている。一方、ILSSや横方向曲げ強度(F_{B90})に及ぼすサイジング効果はほとんど認められていない。⁵⁸⁾

上記したように、試料の作成条件によってはサイジング剤は広範囲に樹脂と相互拡散する。そして、図14に示すように、CFRP中の炭素繊維が円形横断面で六方最密充填しており、体積含有率(V_f)が60%であると仮定すると、繊維間距離は繊維半径(r)の0.46倍にすぎない。炭素繊維の r は5~10 μm である。また、炭素繊維の密度がマトリックス樹脂の密度の2倍であると仮定すると、炭素繊維に対して1%のサイジング剤量の厚さは r の1%程度である。したがって、図のように繊維

図14 六方最密充填CFRPにおける繊維間距離とサイジング剤拡散モデル

表面ではサイジング剤の濃度がある程度高くその部分の物性に影響を与える。しかし、その他の部分ではサイジング剤が拡散しても、樹脂部の物性はほぼ一様と考えられる。このため、樹脂の影響も受けるILSSや横方向曲げ強度はサイジング剤による目立った変化を示さないように見えるものと考えられる。

3・3・3 界面物性とCFRP特性 サイジング剤効果として界面強度が上昇し、それとともにCFRPの引張強度と曲げ強度の上昇、圧縮強度(F_c)の上昇をもたらすことが報告されている。また、サイジング剤の被覆厚さの増大はモードIの破壊じん性値(G_{Ic})あるいはアイゾットなどの衝撃強度の増大をもたらすが、サイジング剤が多すぎるのはよくないことが知られている。サイジングすることによって疲労強度と圧縮疲労強度が増大することも認められている。^{59), 60), 61), 62)}

しかし、界面強度である F_T が上昇し、それが F_c の向上に結びつくが、それは表面処理効果であって、必ずしもサイジング効果ではないとの報告もある。⁶⁵⁾CFRPの特性向上がサイジングによるものか、表面処理の効果であるのかについては厳密な検討が肝要である。

3・3・4 界面相制御の試み サイジング剤処理を炭素繊維上に施すと界面相の状態が変化し、それが界面強度に影響を与えることは明らかである。しかし、その影響は繊維の表面状態、サイジング剤と樹脂の種類、あるいは成形条件によって異なるが、それらの条件がはっきりしない報文が多い。今後は、同じ土俵上での議論を深めるために、それらの条件を明確にした上での界面強度、CFRPの物性を論じた報告が増えることを期待したい。

積極的に界面相をサイジング剤以外の成分を加えて制御して行こうとする報告もいくつかある。有機金属カップリング剤や界面活性剤、あるいは膨張剤モノマーを添加する報告などである。界面活性剤が界面せん断強度に与える効果の例を表IIに示す。マトリックスはEpon 828をメタフェニレンジアミン(MPDA)で硬化したもの

図13 炭素繊維-エポキシ樹脂間のフラグメント法界面せん断強度に及ぼすサイジング剤の影響⁵⁶⁾

表Ⅱ 界面活性剤の CFRP 界面添加効果⁶⁷⁾

コード No.	界面添加	平均フラグ メント長 (mm)	界面せん断 強度 (MPa)
N	無	0.36	81(100%)
P s	Aq P-AE6* ¹	0.32	91(112%)
NP s	Aq NP-E6* ²	0.27	111(137%)

で、市販 PAN 系炭素繊維 AS-4 表面に重合型 (P-AE₆) と非重合型 (NP-E₆) の界面活性剤を付着させて複合化したあとフラグメント法測定を行っている。そして、非重合型界面活性剤の添加で表のように界面強度の著しい上昇が得られている。これらの試みは界面制御の上で興味深い。

4 お わ り に

以上 FRP の界面相について化学的な視点でまとめた。CFRP では炭素繊維の表面処理効果の研究報告が多くなされているがその大部分は割愛した。また界面強度の評価法については取り上げなかった。これらについて他の総説類を参照して頂きたい。⁶⁹⁾

マトリックスとしてはポリエステル樹脂やエポキシ樹脂のような熱硬化性樹脂のほかにはナイロンや PEEK などの熱可塑性樹脂マトリックスもある。しかし、それら FRP の界面相についてはまだ報告が少ないので多くは取り上げなかった。今後は、熱可塑性樹脂を用いた FRP の界面研究が必要である。

FRP はその製作法としてマクロな量の素材を“混ぜ合わせて”いる。表題に化学的制御という言葉を用いたが、まだそれは考え方としても実際の製造に於いても実に不十分である。将来的にはガラス繊維や炭素繊維の表面官能基の一つ一つを選別し、分子量を制御したカップリング剤、サイジング剤を反応させ、界面相の物性をサブミクロンオーダーで制御し、使用目的に合致した必要な物性の FRP を得ることが究極的な夢と言えるであろう。この分野の研究が、化学の専門家だけでなく物理や機械分野の専門家の協力により推進され、進展することを期待したい。

参 考 文 献

- 1) “複合材料工学” (1971) 日科技連出版社。
- 2) 島村昭治, “複合材料のはなし” (1982) 産業図書。
- 3) 森田幹郎, 金原 勲, 福田 博, “複合材料” (1988) 日刊工業新聞社。
- 4) 中西洋一郎, “化学ハンドブック”, p.674 (1993) 朝倉書店。
- 5) J. D. H. Hughes, Comp. Sci. and Tech., **41**, 13 (1991)。
- 6) 幾田信生, “繊維便覧”, p.423 (1994) 丸善。
- 7) N. L. Weinberg and T. B. Reddy, J. Appl. Electr. Chem.,

- 3, 73 (1973)。
- 8) H. Ishida and J. L. Koenig, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., **18**, 1931 (1980)。
- 9) G. Wachinger, “Controlled Inter-phases in Composite Materials”, p. 457 (1990) Elsevier Science Publishing。
- 10) 例えば, 三輪 實, 日本複合材料学会誌, **21**, 83 (1995); L. T. Drzal, Journal of Materials Science, **28**, 569 (1993)。
- 11) 角田光雄, “表面の改質”, 化学総説 No. 44, p.7 (1984) 学会出版センター。
- 12) 青木恂一郎, ラバーダイジェスト, **30** (10), 49; **30** (11), 57; **30**(12) 49 (1978)。
- 13) S. J. Monte and G. Sugerman, Polym. Eng. Sci., **24**, 1369 (1984)。
- 14) P. W. Erickson, J. Adhesion, **2**, 131 (1970)。
- 15) H. Hamada, N. Ikuta, N. Nishida and Z. Maekawa, Composites, **25**, 512 (1994)。
- 16) H. Ishida and J. L. Koenig, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., **18**, 233 (1980)。
- 17) O. K. Johansson, F. O. Stark, G. E. Vogel and R. M. Fleishmann, J. Comp. Mat., **1**, 278 (1986)。
- 18) E. P. Plueddemann, “Interfaces in Polymer Matrix Composites” (1974) Academic Press。
- 19) H. Ishida and J. L. Koenig, Polym. Eng. Sci., **18**, 128 (1978)。
- 20) R. T. Graf, J. L. Koenig and H. Ishida, J. Adhesion, **16**, 97 (1983)。
- 21) E. P. Plueddemann, “Interfaces in Polymer, Ceramic, and Metal Matrix Composites”, p. 17 (1988) Elsevier。
- 22) E. P. Plueddemann, “Silane Coupling Agents” (1982) Plenum Press。
- 23) M. R. Rosen, J. Coatings Tech., **50**, 70 (1978)。
- 24) 石田初男, 高分子, **30**, 205 (1981)。
- 25) H. Ishida and J. L. Koenig, J. Polym. Sci., Polym. Phys., **17**, 615 (1979)。
- 26) S. R. Culler, H. Ishida and J. L. Koenig, Appl. Spectrosc., **38**, 1 (1984)。
- 27) J. D. Miller and H. Ishida, Surface Sci., **148**, 601 (1984)。
- 28) J. D. Miller and H. Ishida, Langmuir, **2**, 127 (1986)。
- 29) H. Ishida, “Molecular Characterization of Composite Interfaces”, p. 25 (1985) Plenum Press。
- 30) N. Ikuta, T. Sakamoto, T. Kouyama, I. Abe and T. Hirashima, Sen-i Gakkaishi, **43**, 313 (1987)。
- 31) O. K. Johanson, F. O. Stark, G. E. Vogel and R. M. Fleishmann, J. Comp. Mat., **1**, 278 (1968)。
- 32) E. Nishio, N. Ikuta, T. Hirashima and J. Koga, Appl. Spectrosc., **43**, 1159 (1989)。
- 33) E. Nishio, N. Ikuta and H. Okabayashi, J. Anal. Appl. Pyrolysis, **18**, 261 (1991)。
- 34) E. Nishio, N. Ikuta, H. Okabayashi and R. W. Hannah, Appl. Spectrosc., **44**, 614 (1990)。
- 35) 幾田信生, 安部郁夫, 内藤秀行, 計良善也, 矢口利彦, 複合材料界面科学研究会第 1 回複合材料界面シンポジウム要旨集, p.88 (1992)。
- 36) 堀 利行, 大石橋弘治, 幾田信生, 複合材料界面科学研究会第 1 回複合材料界面シンポジウム要旨集, p.84 (1992)。
- 37) H. Hamada, N. Nishida, Z. Maekawa and N. Ikuta, J.

- Mat. Sci., **29**, 352 (1994).
- 38) N. Ikuta, Y. Suzuki, Z. Maekawa and H. Hamada, *Polymers*, **34**, 2445 (1993).
- 39) 鈴木芳治, 幾田信生, “最新の複合材料界面科学研究 '94”, p.158 (1994) シグマ出版.
- 40) 泊 清隆, 幾田信生, 八木康介, “最新の複合材料界面科学研究 '95”, p.144 (1995) シグマ出版.
- 41) E. Fitzer, H. Jager, N. Popovska and F. V. Sturm, *J. Appl. Electro. Chem.*, **18**, 178 (1988).
- 42) Y. Nakayama, F. Soeda and A. Ishitani, *Carbon*, **28**, 21 (1990).
- 43) G. Dorey and J. Harvey, “Interfaces in Polymer, Ceramic and Metal Matrix Composites”, p. 693 (1988).
- 44) 江尻 宏, 中西洋一郎, “最新の複合材料界面科学研究 '94”, p.156 (1994) シグマ出版.
- 45) 中谷宗嗣, 中尾富士夫, *繊維と工業*, **44**(No.2), p.61 (1988).
- 46) 森田幹郎, 金原 勲, 福田 博, “複合材料”, p.76 (1988) 日刊工業新聞社.
- 47) L. Ying, 38th SPI, 12F (1983).
- 48) L. T. Drzal, 28th National SAMPE Symp., p. 1051 (1983).
- 49) G. B. Gaceva, E. Mader, L. Haubler and K. Sahre, *Composites*, **26**, 103 (1995).
- 50) M. Kimoto, H. Ohnishi and Y. Nakanishi, *Proc. 4th Japan International SAMPE Symp.*, p. 1043 (1995).
- 51) M. Guigon and E. Klinklin, *Composites*, **25**, 7 (1994).
- 52) S. Yumitori, D. Wang and F. R. Jones, *Composites*, **25**, 7, 698 (1994).
- 53) K. Kitagawa, Y. Kankawa, T. Shimamura, H. Maruyama and Y. Nakanishi, *Proc. Intern. Symp. Adv. Network -Polym. Kansai Univ.*, p. 71 (1995).
- 54) 佐藤紀夫, *表面*, **28**, 9, 675 (1990).
- 55) F. M. Norton, S. W. Bechwith and S. R. Swanson, *Proc. 30th National SAMPE*, p. 443 (1985).
- 56) Y. Nakanishi and K. Fujita, *Current Japanese Materials Research*, **12**, 213 (1994).
- 57) M. S. Madhukar and L. T. Drzal, *J. Comp. Mat.*, **26**, 936 (1992).
- 58) Y. Nakanishi, H. Itoh and H. Ejiri, *Proc. of ICCM-10*, VI -476 (1995).
- 59) M. S. Madhukar and L. T. Drzal, *J. Comp. Mat.*, **25**, 958 (1991).
- 60) M. S. Madhukar and L. T. Drzal, *J. Comp. Mat.*, **26**, 310 (1992).
- 61) J. Chang, J. P. Bell and R. Joseph, *Proc. Ann. Conf., Composites Institute, The Society of the Plastics Industry*, **42**, 20. B. (1987).
- 62) W-Y. Chiang and C-Y. Huang, *Compos. Polym.*, **4**, 251 (1991).
- 63) Y.-T. Liao and K.-C. Lee, *J. of Appl. Polym. Sci.*, **44**, 933 (1992).
- 64) J. J. Lesko, S. Subramanian, S. W. Case and K. L. Reifsnider, *Proc. of ICCM-10*, VI-525 (1995).
- 65) Y. Nakanishi, H. Itoh and Y. Tokui, *Proc. 4th Japan International SAMPE Symp.*, p. 990 (1995).
- 66) S. Chou, H.-C. Chen and K.-S. Lee, *J. of Appl. Polym. Sci.*, **45**, 683 (1992).
- 67) G. Biresaw, H. F. Wu and J. T. Laemmle, “Control Interphases *Comp. Mat.*”, p. 431 (1990).
- 68) J. Orso and A. J. Vizzini, *J. Comp. Tech. Res.*, **16**, 270 (1994).
- 69) 中原雅則, 真田雄三, *炭素*, No. 167, p. 116 (1995); Muriel Deseager and Ignaas Verpoest, *Proceedings of ICCM-10 (Whistker)*, vi-665 (1995); P. Herrera-Franco, M. Madhukar and L. T. Drzal, *Annu Conf. Compos. Inst. Soc. Plast. Ind.*, Vol. 46th, **14**, B, 1 (1991).