炭素繊維表面酸化処理およびサイジング剤処理の界面接着への影響[†]

辻 岡 則 夫* 前 川 善 一 郎**
濱 田 泰 以** 北 條 正 樹***

Effect of Surface Oxidation and Sizing Treatment of Carbon Fiber on Interfacial Adhesion

by

Norio TSUJIOKA*, Zenichiro MAEKAWA**, Hiroyuki HAMADA**

and Masaki HOJO***

Optimization of interface by changing the chemical properties of fiber surface is essential for the improvement of composite properties. Four kinds of carbon fibers with different surface treatments were produced specially at an industrial manufacturing plant in order to study the relation between the interfacial properties and mechanical properties of carbon fiber reinforced composites. In this report, the influence of the surface oxygen content of carbon fiber on the interfacial adhesion strength was examined by using the single fiber fragmentation technique. The interfacial shear strength (τ) and the interfacial transmissibility (χ) of four carbon fibers were investigated on the single filament embedded test specimens. Both τ and χ increased with increasing surface oxygen content, but τ showed different tendency in the case of sized and non-sized fibers. The distribution of the fractured fiber length was wide when the surface oxygen content was low, but it became narrow with increasing oxygen content. These results suggest the possibility that the adhesion strength at the interface is not uniform, and the unevenness is increasing with decreasing surface oxygen content.

Key words : Interfacial shear strength, Surface oxygen content of carbon fiber, Single fiber fragmentation, Interface transmissibility

1 緒 言

炭素繊維表面処理と複合材料の界面接着性、あるいは物性との関係については、従来多くの研究がなされている^{1)~6)}。しかしながら炭素繊維表面の内容は一般的には具体的に公開されず、定性的な比較をするにとどまっている。また物性測定用の複合材料が少量の手作りであったりして、炭素繊維表面処理と界面接着性あるいは複合材物性との関係が系統的に検討されていない場合がほとんどである。我々は表面処理レベルのみ異なる4種類の炭素繊維を大量に製造プラントを使用して準備した。今後プリプレグを、炭素繊維と同様に製造プラントを用いて作製し、表面処理と積層板物性の関係を検討する予定である。本研究では、製造プラントを用いて試料を作成するため、実験には十分な量の試料が準備され、且つ極めて高精度に作製される。そのため得られる結果は極めて信頼性が高いと期待される。

本報告ではこうした一連の研究の第一報として炭素繊維の表面処理と樹脂・炭素繊維界面接着性の関係についての研究結果を報告する。ここでは、エポキシ樹脂をマ

トリックス樹脂とした単繊維埋蔵試験片を使用して、界面せん断強度および界面達効率を求める事により、炭素繊維と樹脂とのミクロな界面接着強度を検討する。また従来、サイジング剤の界面への影響について、系統的に比較検討した研究はほとんどないが、本報告ではサイジング剤処理されている繊維と無処理の繊維を使用して、サイジング剤の界面接着性に及ぼす影響についても報告する。

2 実 験

2・1 炭素繊維および表面処理

本研究には、強度 3.92 GPa、弾性率 236 GPa、フィラメント直径 7 μ の 12 Kf (12000 本フィラメント) 炭素繊維 (AT400, 旭化成工業製) を使用した。これを 8 % 硝酸電解液で、炭素繊維を陽極として、陽極電解表面酸化処理を行なうことにより、表面酸化処理の施された炭素繊維を得た。Weinberg 等によって始められた陽極電解酸化法は、炭素繊維自身の電気伝導性を利用するものであり、炭素繊維を直接陽極として、電解質を含む溶液中に直流電流を放電させ、表面で起こる電解陽極

† 原稿受理 平成 8 年 4 月 15 日 Received Apr. 15, 1996

* 正 会 員 旭化成工業 (株) 機能膜技術部 〒524 守山市小島町, Industrial Membrances Dept., Asahi Chemical Co. Ltd., Kojima-cho, Moriyama, 524

** 正 会 員 京都工芸繊維大学繊維学部高分子学科 〒606 京都市左京区松ヶ崎御所海道町, Dept. of Poly. Sci. & Eng., Kyoto Inst. of Tech., Sakyo-ku, Kyoto, 606

*** 正 会 員 京都大学工学部附属メゾ材料研究センター 〒606-01 京都市左京区吉田本町, Mesoscopic Mat. Res. Center, Kyoto Univ., Sakyo-ku, Kyoto, 606-01

反応によって発生する活性酸素で、表面酸化処理を行うものである。本実験では電気量を 0, 13.4, 18.7, 27.6 C/m² と 4 段階に変化させて、表面処理程度の異なる 4 種類の炭素繊維を作製した。以降本文でこれらの試料を CF1~CF4 で示す。実験条件に使用した電気量 Q (C/m²) は、予め炭素繊維表面に導入される酸素量と電気量の関係を検討して決定した。電気量 Q は式(1)から算出される。

$$Q = \frac{I}{NV} \times \frac{3600}{ws} \quad (1)$$

I : 電流 (A), N : 同時に処理する糸の本数

V : 糸が電解液中を走る処理速度 (m/hr)

w : m 当たりの糸の質量 (g/m)

s : 比表面積 (m²/g)

表面酸化処理後、炭素繊維を洗浄および乾燥し、残留硝酸を完全に除去した。炭素繊維の表面積測定をクリプトンガス吸着法で求めた。測定に当たっては、100°C で脱ガスした後、液体窒素温度でクリプトンガス吸着量を求めた。その後 950°C で真空中に 10 時間保持して脱ガスした。そして Kr 吸着量から BET 式 (ブルナウアー・エメット・テラー式) から全表面積を求めた。⁸⁾

サイジング剤の界面への影響を検討する試料は、低分子エポキシ樹脂および低分子ビニルエステル樹脂を乳化したサイジング剤を作成し、炭素繊維に対して 1 重量 % になるように付与し、乾燥して作成した。

2・2 スtrand強度および単繊維強度

2・2・1 強度測定 CF1~CF4 のstrand強度測定および単繊維強度測定を行った。strand強度は、容量 200 kN の材料試験機 (インストロン Type 4507) を用い 10 kN のロードセルを取り付けて、JIS R 7601 に準拠して樹脂含浸法により求めた。また単繊維強度測定は、同様にして、JIS R 7601 に準拠して、strandから単繊維を傷つけないように慎重にサンプリングし、紙枠に張り付け、5N のロードセルを取り付け、ゲージ長が 4 mm, 10 mm, 25 mm の 3 条件で、それぞれ 50 本ずつ試験を行った。試験結果からそれぞれの平均強度、標準偏差、およびワイブルパラメーター α , β を求めた。

2・2・2 単繊維強度のワイブルパラメーター 長さ L の繊維が σ 以下の応力で破断する確率累積分布関数 $F(\sigma)$ は、破壊強度が σ より小さい確率であり、 i 番目の $F(\sigma) = i/n + 1$ (n は試料総数) で定義されるが、繊維の引張強度がワイブル分布に従うとすると、 $F(\sigma)$ は式(2)で表される。⁹⁾

$$F(\sigma) = 1 - \exp\left(-\frac{L}{L_0} \left(\frac{\sigma}{\beta}\right)^\alpha\right) \quad (2)$$

L_0 は任意に選べる Reference length で、ここでは 1 m とする。ワイブルパラメーター α , β を実験的に求める方法として、同一試料長で多数の強度測定を行って求める方法と、試料長を変えて求める方法がある。まず前者は式(2)を式(3)に展開し、左辺を Y , $\ln \sigma$ を X とし、 $Y = a(X + b)$ としてプロットし、一次回帰の傾きと切片から a , b を求め、次いで α , β を求める。

$$\begin{aligned} & \ln\left[\ln\frac{1}{1-F(\sigma)}\right] - \ln\frac{L}{L_0} \\ &= \ln\left(\frac{L_0}{L} \ln\frac{1}{1-F(\sigma)}\right) = \alpha(\ln \sigma - \ln \beta) \end{aligned} \quad (3)$$

以下本論文ではこの方法に従って求めた試料長毎のワイブルパラメーターを α_i , β_i とする。

理論的には試料長 (またはゲージ長) が異なっても、各繊維のワイブルパラメーターは一致するはずであるが、実際にはゲージ長が、4 mm, 10 mm, 25 mm の α_i , β_i を求めると異なった結果となる。これは実際のサンプルでは破断の原因が一種類ではないために起こる現象と考えられる。本報告では各試料長から得られたワイブルパラメーターの単純平均値を式(4), 式(5)で求め、平均のワイブルパラメーター α_2 , β_2 (average) とする。

$$\alpha_2 = 1/3[\alpha_{1(4\text{mm})} + \alpha_{1(10\text{mm})} + \alpha_{1(25\text{mm})}] \quad (4)$$

$$\beta_2 = 1/3[\beta_{1(4\text{mm})} + \beta_{1(10\text{mm})} + \beta_{1(25\text{mm})}] \quad (5)$$

2・3 表面特性測定

水酸化ナトリウム水溶液を使用して中和滴定¹⁰⁾を行い、炭素繊維表面の酸性官能基量を定量した。また VG 製 XPS・ESCAMKII により、表面酸素原子の炭素原子に対する比率 (O_{1s}/C_{1s}) を測定した。本報告ではこれを表面酸素量と表現する。表面酸素量は、XPS の C_{1s} と O_{1s} のピーク面積と両元素の感度比より、原子数比で算出される。¹²⁾

2・4 界面せん断強度の測定

2・4・1 測定理論 界面せん断強度を求めようとする時、繊維強度のばらつきや、界面接着強度の繊維方向でのばらつきが存在する場合は、これらを考慮することが重要であるが、極めて複雑な取扱いとなる。本報告では界面接着強度は一定との仮定をおいて、Kelly^{13), 14)} の考え方を使用して、界面せん断強度を求めた。

単繊維埋蔵試験片において [界面全体にかかるせん断応力 = 繊維強度] とすると、臨界繊維長 l_c と臨界繊維長における繊維強度 σ_{fc} は、繊維直径を d , 界面せん断強度を τ として式(6)で表せる。

$$l_c = d\sigma_{fc}/2\tau \quad (6)$$

また臨界繊維長 l_c と破断片の長さの平均値 $\bar{l}_b$ とは式(7)の関係が成り立ち、従って式(8)が成り立つ。

$$\bar{l}_b = \frac{3}{4} l_c \quad (7)$$

$$\tau = \frac{3d\sigma_{fc}}{8\bar{l}_b} \quad (8)$$

存在密度関数を $f(\sigma)$ とすると $f(\sigma)$ は式(2)より

$$f(\sigma) = \frac{dF(\sigma)}{d\sigma} = \frac{L}{L_0} \alpha \frac{1}{\beta^\alpha} \sigma^{\alpha-1} \exp\left[-\frac{L}{L_0} \left(\frac{\sigma}{\beta}\right)^\alpha\right] \quad (9)$$

で表される。ここで破壊応力の平均値 $\bar{\sigma}$ は式(10)で表され、これは式(11)の完全ガンマ関数で直ちに計算される。

$$\bar{\sigma} = \int_0^\infty \sigma f(\sigma) d\sigma \quad (10)$$

$$= \beta \left[\frac{L}{L_0}\right]^{-\frac{1}{\alpha}} \Gamma\left(1 + \frac{1}{\alpha}\right) \quad (11)$$

つまり

$$\ln \bar{\sigma} = -\frac{1}{\alpha} \ln L + \ln \beta + \frac{1}{\alpha} \ln L_0 + \ln \left[\Gamma \left(1 + \frac{1}{\alpha} \right) \right] \quad (12)$$

で表せる。先に求めたそれぞれの繊維の α_1 , β_1 または α_2 , β_2 の値と、単繊維埋蔵試験片の引張試験によって求めた $\bar{L}_B$ を式 (12) に代入して σ_{rc} を求め、式 (8) から界面せん断強度 τ が得られる。

2・4・2 測定 単繊維埋蔵試験片の引張試験から破断長を求め、界面せん断強度 (τ) を算出した。 τ 測定用に作製した単繊維包埋試験片 A (Fig. 1 のクーポン A) の樹脂組成には、ビスフェノール A タイプエポキシ樹脂のエピコート 828^{TR} (油化シェルエポキシ (株) 製) 100 部と、硬化剤にメタフェニレンジアミン 18.2 部の組成物を使用した。樹脂液を単繊維を中央に張ったダンベル状型枠に流し込み、硬化させて引張試験片を作製した。次いで引張試験用治具にて、繊維の破断がもはや起こらなくなるまで試料を引張り、その後繊維の破断長を、読みとり顕微鏡にて計測した。

2.5 界面伝達効率

2・5・1 理論 界面の接着が完全であり、かつ単繊維埋蔵試験片を弾性体として考えるとき、マトリックス樹脂に与えられたひずみと強化繊維に完全に伝えられたひずみは等しいが、界面の接着が完全でない場合は、強化繊維のひずみはマトリックス樹脂より小さくなる。濱田等は、完全接着の時の繊維のひずみと不完全接着時のひずみの比率を、界面伝達効率 (χ) と定義して、界面強度の指標とする試みを提案した。ここでは官能基と接着の関連性をより明確にさせるために χ を求めて、式 (8) で示される界面せん断強度と対比させることを試みた。繊維の引張強度の平均値を s_f 、繊維への初期荷重を T 、繊維が第一番目に破断する点 (第一破断点) での試験片の応力を σ_{cb} 、マトリックス樹脂と繊維の弾性率を E_m , E_f とすると、界面伝達効率は式 (13) によって求められる。

$$\chi = E_m(s_f - T) / (E_f \cdot \sigma_{cb}) \quad (13)$$

2・5・2 界面伝達効率測定 引張試験において、埋蔵繊維が第一番目に破断する点から χ を求めることから、界面伝達効率測定用の試験片は透明性が要求される。試験片には、文献に従いエピコート 828^{TR} を 100 部に、硬化剤としてトリエチレンテトラミン 13.2 部を混合した組成物を使用した。また本実験にはサイジング処理されていない CF1~CF4 の 4 種類の炭素繊維を用い、サイジング剤の処理されている炭素繊維は使用しなかった。複数の単繊維を張った型枠に樹脂液を流し込み、厚さ 1 mm の平板を作製し、繊維が中央になるように幅 10 mm、長さ 120 mm の短冊状試験片を切り出し、中央部を切削して界面伝達効率用引張試験片を作製した (Fig. 1 の試験片 B)。ついで 1 mm/分の速度で引張試験を行い、埋蔵繊維が最初に切断する第一破断点を測定し、式 (13) から界面伝達効率を算出した。ここで樹脂の弾性率は各試験片での第一破断まで完全弾性体として応力~ひずみ曲線のゼロ点と第一破断点を結んだ線から求めた。また単繊維の引張弾性率は、JIS R 7061 炭素繊維試験法に準じて、樹脂含浸ヤーンから求めた。実験に使用し

Table I. Treatment and properties of four carbon fibers.

Properties	Unit	CF1	CF2	CF3	CF4
Amount of electricity	C/m ²	0	13.4	18.7	27.6
Specific surface area	m ² /g	0.601	0.541	0.584	0.557
Tensile strength	GPa	4.39	4.42	4.39	4.41
Tensile modulus	GPa	238	241	237	239
Ultimate strain	%	1.82	1.83	1.82	1.81
Yarn weight	g/m	7.89	7.93	7.95	7.91
Density	g/m ³	1.801	1.804	1.804	1.805
Sizing agents	%	1.68	1.66	1.48	1.46

Fig. 1. Schematic drawing of test coupon used in measuring the interfacial properties.

Coupon A: for interfacial shear strength.

Coupon B: for interfacial transmissibility.

た試験片 B の幅狭の部分の長さが 15 mm であることから、炭素繊維試料長が 15 mm に対応する引張強さが必要となる。ここでは式 (12) にワイブルパラメーター α_2 , β_2 (average) と、 $L=15$ mm を代入し、15 mm 長さの単繊維引張強さを算出して使用した。

3 結果および考察

3・1 ストランド繊維性状

Table I に 4 種類の炭素繊維の性状、およびそれらのストランド物性を示す。4 種の炭素繊維は、原料に同一の炭素繊維を使用し、表面酸化処理の電気量のみ変化させて製造したものであるが、ストランド繊維強度、伸度、単位長さ当たりの重量、比表面積など、基本的な性質は電気量の違いの影響をほとんど受けず、ほぼ同等であった。実験に使用した炭素繊維は、比較的低グラファイト化率の繊維で、且つ低電気量による電解酸化処理であったためと考えられる。4 つの繊維の比表面積はほぼ等しく、界面接着への比表面積の影響についてはほとんど考慮する必要はないことから、ここでの接着性の差異は、表面処理に起因する化学的因子に着目すればよいと判断される。

3・2 表面官能基

Fig. 2 は、滴定法により求められた表面酸性官能基量と、XPS から得られた表面酸素量 (O_{1s}/C_{1s}) を、電気量に対してプロットした図である。酸性官能基量、表面酸素量とも電気量とともに一次関数的に増加している。つまり、表面酸素原子と酸性官能基は、ほぼ同じ割合で増加することがわかる。電解液に硝酸を使用した場合、炭素繊維表面に形成される主たる酸素含有官能基は、フェ

Fig. 2. Oxygen and acidic function concentration plotted as a function of anodic electricity.

ノール性水酸基, カルボニル基, カルボキシル基等であることが報告されている。¹⁶⁾ 炭素繊維とエポキシ樹脂の界面での接着は, 酸性官能基がエポキシ樹脂と反応して, 界面接着に寄与するとの説が有力である。¹⁷⁾ そして Fig. 2 から, 表面酸素量と酸性官能基量はほぼ同じ割合で増加することがわかる。したがって本報告では, 界面接着性を炭素繊維表面の酸素原子量をパラメーターとして取り上げたが, 酸素原子量の代わりに, 酸性官能基量をパラメーターとして使用されることもある。

3.3 界面接着強度

3.3.1 単繊維強度分布 Table II にそれぞれの試料長における単繊維の平均引張強さを示す。試料が長くなるにつれて, どの繊維も引張強さは低下する。また同一試料長の CF1~CF4 を比較すると, CF3 はその他に比べてやや引張強度が低い。しかしながら製法からは CF3 が他に比べて低強度になるとは考えにくく, おそらくは引張強度測定用の試料採取時の損傷など, 外的要因により強度が下がったのではないかと考えられる。

Fig. 3 には, 式 (3) に基づく CF1~CF4 の単繊維強度のワイブルプロットを示す。CF3 以外の X 値と Y 値は直線上にプロットされており, ワイブル分布が成立している。しかし CF3 の X 値は, 他に比較して低い範囲に及んでいる。この原因としては, 上述したように, CF3 が他に比較してやや強度が低い単繊維が存在したことによる。

Table III には, Fig. 3 から求めた CF1~CF4 の試料長毎のワイブルパラメーター α_1 , β_1 , および平均値 α_2 , β_2 を示す。CF3 以外は近い値となった。ワイブル分布の成立を前提としてパラメーター α , β を求めているが, 上述のように CF3 ではやや問題点を含んでいる。

Table II. Mean tensile strength of CF1~CF4 by single filament tensile tests. (unit: GPa)

Length	CF1	CF2	CF3	CF4
4 mm	4.485	4.516	3.991	4.767
10 mm	4.290	4.201	3.930	4.066
25 mm	3.789	3.814	3.748	3.827

Fig. 3. Weibull plot of tensile strength on single filament for CF1~CF4 on different gauge length.

$$X = \ln \sigma$$

$$Y = \ln \left[\frac{L_0}{L} \ln \frac{1}{1-F(\sigma)} \right]$$

3.3.2 界面せん断強度 (τ) 4 種類の炭素繊維のそれぞれサイジング剤処理の有無で計 8 種類の炭素繊維について, エポキシ樹脂との界面せん断強度 τ を算出した。算出に必要な式 (7) の試験片中での繊維の平均破断

Table III. Weibull parameters α_1 , β_1 and α_2 , β_2 for CF1 ~CF4.

Gauge length		CF1	CF2	CF3	CF4
4 mm	α_1	6.198	6.931	4.972	6.58
	β_1	201.9	222.1	146.8	225.2
10 mm	α_1	6.915	5.563	3.422	5.748
	β_1	240.4	202.9	116.1	200.2
25 mm	α_1	6.449	6.389	4.772	7.111
	β_1	234.2	232.9	192.7	248.1
Average	α_2	6.521	6.253	4.389	6.466
	β_2	225.5	219.3	151.9	224.5

Fig. 4. Interfacial shear strength of non-sized CF calculated by different Weibull parameters.

Fig. 5. Interfacial shear strength of sized CF calculated by different Weibull parameters.

長は実測から求めた。Table IV に示す。 τ は一組の α , β について一つ算出できることから、各繊維とも3組の α_1 , β_1 , および α_2 , β_2 の、計4組の τ を求めた。その結果を Table V, Fig. 4, 5 に示す。CF3 以外は、各繊維毎に求めた4つの τ の値はほぼ等しく、いずれのワイブルパラメーターから求めても大差なかった。しかしCF3 について求めた τ はバラついており、ゲージ長 10 mm の α_1 , β_1 から得られる τ が最も大きな値となった。Fig. 3 の CF3 のワイブルプロットで、ゲージ長 10 mm の X 軸の値が低い範囲まで及んでいるためである。

3・3・3 サイジング剤と界面せん断強度 Fig. 6 に、 α_2 , β_2 から求めた界面せん断強度と表面酸素量の関係を、サイジング剤の有無で対比して示した。この図から、

Fig. 6. Influence of sizing agent and oxygen content on interfacial shear strength.

Table IV. Mean length ($\bar{l}_b$) of fractured fiber length after tensile test in test coupon A.

Fiber	Sized fiber	Non-sized fiber
CF1	573 μm	761 μm
CF2	443 μm	662 μm
CF3	405 μm	401 μm
CF4	358 μm	384 μm

Table V. Interfacial shear strength calculated by different Weibull parameters.

Fiber	Interfacial shear strength (MPa)			
Parameter	$\alpha_1\beta_1$			$\alpha_2\beta_2$
Gauge length	4 mm	10 mm	25 mm	Average
NS-CF1	20.2	21.5	22.5	21.4
NS-CF2	23.2	27.2	27.1	25.6
NS-CF3	41.7	65.8	58.3	52.8
NS-CF4	46.7	49.4	47.2	47.5
S-CF1	28.1	29.7	31.2	29.7
S-CF2	36.8	43.7	43.2	40.7
S-CF3	41.3	65.0	57.7	52.2
S-CF4	50.5	53.5	51.0	51.3

S: Sized fiber NS: Non-sized fiber

CF1, CF2 ではサイジング剤処理のない (Non-sized) 繊維の界面せん断強度は低いが、サイジング剤処理された (Sized) 繊維の界面せん断強度は大きいことがわかる。

これは、CF1 や CF2 では表面酸化レベルが低いので、炭素繊維表面の酸素量が少く、エポキシ樹脂は濡れにくい¹⁸⁾。したがって界面の接着強度は低くなるが、サイジング剤が処理されることにより、樹脂が濡れやすくなり、界面接着が向上するためではないかと考えられる。一方 CF3, CF4 のように表面酸化レベルが高く、炭素繊維表面の酸素量が多くなると、繊維表面の極性が高まり、エポキシ樹脂は容易に濡れるようになるため、サイジング剤処理の有無に係わらず、界面接着強度は高い値を示すようになると考えられる。

すなわち、表面酸素量の少ない炭素繊維の場合は、サイジング剤が界面接着強度に与える役割は極めて重要であるが、表面酸素量が多くなると、マトリックス樹脂と炭素繊維の濡れ性が良くなり、サイジング剤の界面接着

強度に及ぼす影響は減少すると考えられる。

3・3・4 界面伝達効率 Fig. 1 の試験片 B の引張試験において、最初に包埋単繊維が破断する点（第一破断点）から、界面伝達効率（ κ ）を求めた。実験にはサイジング剤処理されていない CF1～CF4 を使用し、それぞれ $n=10$ で行った。試験片の破断時伸び率はいずれも 4 % 以上であったが、CF1 では繊維の破断前に試験片が破断し、 κ は算出できなかった。CF2～CF4 では第一破断点が観察でき、 κ を算出した。Fig. 7 に κ と表面酸素量の関係を示す。 κ は CF2 で 0.89 とかなり大きく、CF3 で 0.91、CF4 で 0.96 と、表面酸素量の増加に対してほとんど変化しなかった。

一方、第一破断点後、引張試験を継続してこれ以上包埋繊維が破断しなくなるまで引張った後、破断繊維長を読みとり、ワイブルパラメーターに α_2 、 β_2 を使用して、CF2～CF4 の界面せん断強度を算出した。Fig. 7 にその結果も併記する。ここで求めた界面せん断強度を τ' とし、先に 3・3・2 項で試験片 A から求めた τ と区分する。試験片 A と B に使用した樹脂硬化剤が異なるため、 τ' と τ の値は異なるが、CF2 から CF3 にかけて高くなる傾向は同じであった。

τ' と κ は同じ試験片から求められているにもかかわらず、表面酸素量に対して一致しないのは、いずれかが界面の実態を反映していない可能性もあるが、界面が不均一で、界面接着強度にばらつきが存在すると仮定すれ

ば、 τ' と κ の不一致を説明することは可能である。すなわち繊維強度は一定で、界面の接着強度が繊維方向で不均一と仮定すると、包埋繊維は界面接着の最も強い箇所から破断する。したがって第一破断点から求めた κ は、界面全体の伝達効率ではなく、第一破断部界面の伝達効率を表すことになり、界面全体の平均せん断強度 τ' と一致しないことは必ずしも矛盾しない。

Fig. 8 には CF2～CF4 の包埋繊維の破断長分布を示す。CF2 の破断長分布は非常に大きく CF4 では比較的狭い。これは CF2 の界面接着強度分布が CF3、CF4 に比べて大きいことを示唆しており、先の仮説を補助する。CF2 の界面接着が不均一なのは、おそらく表面酸素量の少ない繊維ほど樹脂の濡れ性が不均一になるためではないかと考えられる。

しかしながら、不均一界面についての研究例はほとんどなく、今後更に詳細にかつ定量的に研究される必要があり、ここでは界面の不均一の可能性を示唆するにとどめたい。

4 結 論

表面酸化処理状態の異なる 4 種類の炭素繊維を使用し、エポキシ樹脂と炭素繊維の接着性に及ぼす、界面の影響を単繊維埋蔵試験片を用いて検討した。また炭素繊維のサイジング剤が及ぼす影響も検討した。その結果を要約すると以下の通りである。

- (1) 炭素繊維の電解酸化処理において、電解電気量の増加につれて、表面酸素原子量および酸性官能基量はほぼ比例的に増加することがわかった。
- (2) 炭素繊維表面の酸素原子の量が増加するにつれて界面接着強度が増加することが、単繊維埋蔵試験から求めた界面せん断強度、および第一破断点から求めた界面伝達効率によって明らかとなった。
- (3) 炭素繊維表面の酸素原子が非常に少ない場合、サイジング剤は界面接着性を高めるのに効果を発揮するが、酸素原子の量が多くなると、ほとんど寄与しなくなることが明らかとなった。
- (4) サイジング剤処理が施されていない炭素繊維において、界面伝達効率 κ は表面酸素量の増加につれて高くなるが、界面せん断強度 τ は表面酸素量がある値になると急に高くなる傾向を示した。これは表面酸素量の少ない場合、界面接着性がより不均一である可能性を示唆している。

本研究に際しては湘南工科大学・幾田信生助教授にご指導いただいた。また山形大学工学部物質工学科助手・小滝雅也氏、および旭化成工業(株) 複合材料事業推進部の多くの方のご助力をいただいた。皆様に深く感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) V. J. Mimeault, Fiber Sci. Tech., 4, 273 (1971).
- 2) N. L. Weinberg and H. Jager, J. Appl. Electrochemistry, 3, 72 (1973).
- 3) P. Ehrburger and J. B. Donnet, Phil. Trans. R. Soc. Lon.,

Fig. 7. Relationship between transmissibility and shear strength at interface of test coupon B.

Fig. 8. Distribution of fragment length.

- A-294, 495 (1980).
- 4) E. Fitzer and R. Weiss, *Carbon*, **25**, 455 (1987).
 - 5) Y. Sawada, Y. Nakanishi and T. Fukuda, *Composites*, **24**, 573 (1993).
 - 6) F. Nakao and H. Asai, *Sen-i Gakkaishi*, **49**, 19 (1993).
 - 7) N. L. Weinberg and T. B. Reddy, *J. Appl. Electr. Chem.*, **3**, 73 (1973).
 - 8) 松井醇一, “炭素繊維の展開と評価方法”, p. 137 (1989) リアライズ社.
 - 9) W. Weibull, *J. Appl. Mech.*, **9**, 293 (1951).
 - 10) H. P. Boehm, *Angew. Chem.*, **78**, 617 (1966).
 - 11) Y. Sawada, Y. Nakanishi and T. Fukuda, “36th. Japan congress on materials research”, 219 (1993).
 - 12) A. Ishitani, *Carbon*, **19**, 269 (1981).
 - 13) A. Kelly, *Proc. Royal Soc. A.*, **319**, 95 (1970).
 - 14) 大沢直志, 中山 晃, 三輪 実, 長谷川 明, *繊維学会誌*, **33**, T-1 (1977).
 - 15) 濱田泰以, 前川善一郎, 幾田信生, 市橋秀樹, 西尾悦雄, *日本機械学会論文集*, A-57, 927 (1991).
 - 16) C. Kozlowski and P. M. A. Shcrwood, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.*, **8**, 2745 (1984); *Carbon*, **24**, 357 (1986).
 - 17) N. Nakahara and K. Shimizu, *Proc. ICM6*, **3**, 61 (1991).
 - 18) E. Fitzer, K. H. Geinl, W. Huttner and R. Weiss, *Carbon*, **18**, 389 (1980).