炭素繊維強化熱可塑性樹脂の高性能化を 実現するコロイド技術の開発

Development of Colloidal Technique for Enhancement of Performance of Carbon Fiber Reinforced Thermoplastic

山本 徹也*, 上松 克匡, 入澤 寿平, 田邊 靖博

Tetsuya Yamamoto, Katsumasa Uematsu, Toshihira Irisawa, Yasuhiro Tanabe

Received 12 July 2016; Accepted 6 October 2016

This study showed the development of the colloidal technique for enhancement of the interfacial adhesion between the carbon fibers and the thermoplastic resin, such as nylon. To improve the interfacial adhesion between carbon fiber and nylon, the nylon particles in the polymer colloids were adsorbed on the carbon fiber using electrophoresis. The amount of nylon particles adsorbed on the carbon fiber was able to be controlled changing the applied voltage in the electrophoresis for a short time. Accordingly, the interfacial shear strength between the carbon fiber and the nylon was also controlled through the surface modification by the present system. This method was a basic technique for making carbon fiber-reinforced thermoplastic (CFRTP) with high performance.

Keywords: CFRTP, Interfacial Adhesion, Colloid, Electrophoresis, Nylon

1. 緒 言

炭素繊維は軽量かつ高強度という特徴を有し、これに樹脂を複合化させた炭素繊維強化樹脂材料は航空機、宇宙機器、スポーツ用品など様々な分野の構成材料として実用化されている^{1,2)}。また、近年の環境問題への対策の一つとして、自動車における燃費の向上が強く求められており、自動車の車体や外板にも炭素繊維複合材料が適用されつつある。車体の軽量化は省エネルギーの観点から重要な課題であるだけでなく、自動車における走行距離の向上を実現させるためにも必要不可欠な技術要素であると考えられる。

このような複合材料の力学物性は材料間の界面接着性に強く依存することが知られている。一般に、炭素繊維にはエポキシ系の集束剤がコーティングされており、従

来の炭素繊維複合材料は熱硬化性樹脂と炭素繊維の複合体であることが多い³⁾。現在に至ってもこの複合材料が広く自動車に利用されていない理由は、製造コストの高さとリサイクル性の低さにある。一方、リサイクル性の高い熱可塑性樹脂を用いた場合⁴⁾、量産化に適した複合材料の作製が見込まれるが、熱可塑性樹脂は炭素繊維との界面接着力が低いため、材料全体の強度が弱いことが実用化に向けての大きな課題である。炭素繊維と熱可塑性樹脂の界面接着性の改善は複合材料の強度を向上させ、さらには低環境負荷な自動車を安価で提供することへと繋がる。本研究ではこの界面接着性を改善する手法の開発を目的とした。

既往の研究では炭素繊維表面のシランカップリング剤による修飾や高分子による被覆など様々な手法により熱可塑性樹脂との界面接着性の向上が試みられているが⁵⁻⁷⁾、熱硬化性樹脂と炭素繊維間の界面接着力に相当する程ではない。本研究は、熱可塑性樹脂成分を含む高分子微粒子をコロイド化し、予め炭素繊維に吸着させることで、熱可塑性樹脂と炭素繊維間の界面接着力を改善する技術を開発するものである。また炭素繊維へ吸着さ

名古屋大学大学院 工学研究科 化学・生物工学専攻
(〒464-8603 名古屋市千種区不老町)
Department of Chemical Engineering, Nagoya University
(Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603, Japan)
* 責任著者連絡先 ytetsuya@nuce.nagoya-u.ac.jp

Table 1 The condition for preparation of nylon colloid

Water	[g]	75.0
Nylon 12	[mg]	230
Span 20	[mg]	250
KCl	[mg]	50.0

せる微粒子の質量を操作することにより、炭素繊維と熱可塑性樹脂との界面接着力を制御する技術についても報告する。

2. 実験および方法

2. 1 コロイド溶液の調製とその物性の分析法

本研究では、炭素繊維複合材料のマトリックス樹脂として知見の多いナイロン6（CM1001，東レ）を使用した^{8,9)}。炭素繊維に吸着させる高分子コロイドの調製に必要な粉体には、マトリックス樹脂とほぼ同様の組成である平均粒子径4.2μmの真球状微粒子，ナイロン12（SP-500，東レ）を用いた。本粉体の水への分散には非イオン性界面活性剤であるSpan20（東京化成）を利用した。本コロイド溶液の電気泳動操作を行うために、塩化カリウム（和光純薬工業）を添加しコロイド内の電気伝導性を高めた。コロイド調製に関する詳細を**Table 1**に示す。

調製したナイロンコロイドの表面電位はZetasizer（Nano-ZS，Malvern）により評価した。炭素繊維に吸着させたナイロン微粒子の形態観察には、サンプルをオスミウムコーター（OPC60A，Filgen）を用いて膜厚8nmの蒸着操作を行った後、走査型電子顕微鏡（JSM-7500FA，JEOL）を使用した。

2. 2 炭素繊維表面への微粒子吸着法と微粒子吸着量の定量化

実験で使用する炭素繊維（HTS40，東邦テナックス）はアセトン（和光純薬工業）に30分間浸し、予め塗布されている集束剤を取り除いてから使用した。平均繊維径は7.2μmであった。

Fig. 1に電気泳動操作による炭素繊維への微粒子吸着法の概略図を示す。本実験で使用するナイロンコロイドのゼータ電位が-49.8mVであったため、正極に炭素繊維を取り付けた直流安定化電源（AD-8724D，A&D）を用意し、電圧を30秒間印加した。このような電気泳動を利用することで微粒子を炭素繊維表面に効果的に吸着させることができた。また炭素繊維表面に吸着した微粒子の質量を測定するために、表面処理した炭素繊維1~2mgを熱重量測定装置（DTG-60AH，島津製作所）により分析した。操作条件は窒素雰囲気下において昇温速度

Fig. 1 System of adsorption of nylon particles on carbon fiber using nylon colloid and electrophoresis.

10℃/minで500℃まで加熱した。測定終了後の炭素繊維の表面形態を電子顕微鏡で観察し、吸着していた微粒子の全てが熱分解により除去されていることを確認した。よって加熱前後の質量変化が微粒子吸着量に相当すると考えられる。炭素繊維表面に吸着した単位表面積あたりの微粒子質量MはEq.（1）で計算することができる。

$$M = \frac{\rho S m_1}{D \pi m_2} \quad (1)$$

Eq.（1）中のρは炭素繊維の密度、Sは炭素繊維の断面積、m₁は炭素繊維表面へ吸着した微粒子の質量、Dは炭素繊維の直径、m₂は炭素繊維質量である。

2. 3 熱可塑性樹脂と炭素繊維間の界面接着性の評価

炭素繊維と熱可塑性樹脂の界面接着性はフラグメンテーション試験法^{10,11)}により界面剪断強度を測定することにより評価した。測定用試料は、炭素繊維一本を二枚のナイロン樹脂フィルム間に挟み込み、ホットプレス機（N4003-00，NPa System）を用いて1分間加熱加圧処理（260℃，9MPa）し、作製した。作製したフィルムを3mm×30mmの短冊型に切り取り、これを試験片とした。試験片を小型引張試験機（10073B，Japan High Tech.）を用いて17μm/sの速度で引張りずみ約13%以上の引張荷重を加えた。破断した繊維長さを光学顕微鏡（KH-8700，HiROX）により計測し、平均長さ<L>を算出し、炭素繊維と熱可塑性樹脂との界面剪断強度τ_mをEq.（2）により求めた。破断した繊維長さが短いことは、引張荷重が試験片全体に伝わっていることを意味し、繊維と樹脂間の界面接着性が強いことに相当する。

Fig. 2 Schematic representation of fragmentation test and picture of the test sample after fragmentation test.

$$\tau_m = \frac{D\sigma_f}{2l_c} \quad (2)$$

Eq. (2) 中の臨界繊維長 l_c は Eq. (3) で算出される。

$$\langle L \rangle = \frac{3}{4} l_c \quad (3)$$

繊維径 D はヘリウムネオンレーザーの照射による回折を利用して測定した。繊維強度 σ_f は単繊維引張試験の結果を利用してワイブル解析を行い推定した¹²⁾。単繊維引張試験は米国試験材料協会の規格に従い、引張試験機 (SDW-1000SS-E-SL, 今田製作所) を用い引張速度 1.0 mm/min で行った¹³⁾。フラグメンテーション試験についてまとめた図と破断後のサンプルの顕微鏡写真を Fig. 2 に示す。

3. 結果と考察

3. 1 印加電圧が被覆率に与える影響

高分子コロイド中で炭素繊維に電圧を印加し、電気泳動によりナイロン微粒子を炭素繊維に吸着させた。Fig. 3 は 30 V 印加したときの炭素繊維の電子顕微鏡写真である。本実験で扱ったナイロン微粒子のゼータ電位が負であるため、この微粒子を水中で負に帯電する炭素繊維¹⁴⁾ に吸着させることは難しい。しかし、炭素繊維を正極に接続し電圧を印加することで負に帯電する微粒子を容易に吸着させることができることを明らかにした。

炭素繊維表面をこのナイロン微粒子で完全に一層吸着したと仮定した場合の微粒子吸着量 M_{sat} は 1.58 g/m² と計算される。よって熱重量測定装置で測定した炭素繊維表面の上の微粒子の吸着量から、Eq. (4) により被覆率 θ を概算した。

Fig. 3 SEM image of the carbon fibers modified by nylon colloids at the applied voltage of 30 V.

$$\theta = \frac{M}{M_{\text{sat}}} \quad (4)$$

電気泳動による微粒子の吸着量を印加電圧により制御した。Fig. 4 に印加電圧を変化させた時の被覆率の変化を示す。なお図中の 0 V とは電圧を印加しない場合の実験結果を表す。本実験のように処理時間を一定とした場合、吸着量は電気泳動速度に比例することが予想される¹⁵⁾。よって印加電圧を高くすることで高被覆率を短時間で達成できる。印可電圧 30 V のときの被覆率は 0.45 であり、微粒子が吸着できるスペースが炭素繊維表面上にはまだ充分あると考えられる。本実験で用いたナイロン微粒子の平均粒子径が 4.2 μm であり、平均繊維径が 7.2 μm である炭素繊維に微粒子を緻密に吸着させることが容易ではないことが予想される。したがって、吸着させる粒子のサイズをより小さくすることが、微粒子が炭素繊維表面上に緻密に吸着することを可能にし、被覆

Fig. 4 Effect of applied voltage on the coverage of nylon particles adsorbed on the carbon fibers.

Fig. 5 Effect of coverage of nylon particle adsorbed onto the carbon fiber on the interfacial shear strength between carbon fiber and nylon film.

率のさらなる向上が期待される。

3. 2 微粒子吸着量が界面剪断強度に与える影響

電気泳動法により炭素繊維表面にナイロン微粒子を効果的に吸着させる表面修飾を施し、表面処理した炭素繊維とナイロン樹脂の界面接着性を評価するために、フラグメンテーション試験を行った。その結果を **Fig. 5** に示す。電気泳動操作で炭素繊維表面にナイロン微粒子を吸着させると、炭素繊維とナイロン微粒子の間にファンデルワールス引力が作用し、付着していると考えられる。ナイロン12微粒子の融点は165℃であり、ナイロン6樹脂フィルムの融点は225℃である。このことよりフラグメンテーション試験測定用試料作成時の加熱加圧操作で、炭素繊維表面に吸着したナイロン12微粒子が融解し、その後ナイロン6樹脂フィルムが溶けて複合化されると考えられる。そこで昇温速度50℃/minで20～250℃の範囲で空気中で加熱した際の炭素繊維上に吸着したナイロン微粒子の形態変化を光学顕微鏡で観察した。観察像の経時変化を **Fig. 6** に示す。炭素繊維表面上で吸着したナイロン微粒子は溶解し、表面積を小さくするように形態が変化している様子が明らかになった。以上のことから、ナイロン微粒子により炭素繊維を表面修飾した時点では低被覆率の場合でも、複合化のための加熱操作で被覆率が向上していることが予想される。よってナイロン樹脂フィルム組成と類似した成分を炭素繊維表面に被覆することで界面剪断強度が向上したと考えられる。

Fig. 5 の界面剪断強度の誤差の原因について考察するために、炭素繊維表面上でのナイロン微粒子の形態について電子顕微鏡を用いて詳細に観察した。表面修飾前の段階では炭素繊維表面には縞が明確に観察された。この

Fig. 6 Observations of melting process of nylon particles adsorbed on the carbon fiber in the air at the rate of temperature increase, 50℃/min, by a digital microscope. t meant the elapsed time since the increase of temperature of the system.

Fig. 7 SEM image of the carbon fiber modified with nylon particles after heating.

縞は一般的に観察されるものである。**Fig. 7** に微粒子で表面修飾した炭素繊維の加熱後の表面形態の電子顕微鏡写真を示す。平均粒子径 160 nm のポリメタクリル酸メチル (PMMA) 微粒子を炭素繊維に吸着させ、被覆率が1を超えた場合の加熱溶融した後の炭素繊維表面には被覆前に見られた縞が見られず表面は平滑であることが分かっている¹⁶⁾。被覆率が0.45のナイロン微粒子が溶融した後の炭素繊維表面には、微粒子が吸着していなかったと考えられる部分に縞が明確に観察された。この炭素繊維表面上の不均一性が **Fig. 5** の誤差を生じる原因の一つであると考えられる。吸着した熱可塑性の微粒子は複合化時の加熱により溶融して変形し、吸着量が十分であると繊維表面全体を均一に被覆すると考えられるので、被覆率をより向上させることが重要である。

以上の実験結果により、電気泳動操作を利用することで短時間の表面処理により、炭素繊維と熱可塑性樹脂表面間の界面接着性を制御できることが明らかになった。

3. 3 微粒子の組成が界面剪断強度に与える影響

電気泳動操作により炭素繊維表面に吸着した微粒子の組成の違いによる界面剪断強度を比較した図を **Fig. 8**

Fig. 8 Effect of kind of particles adsorbed onto the carbon fiber using electrophoresis on the interfacial shear strength between carbon fiber and nylon resin.

に示す。本実験では炭素繊維とナイロン6樹脂フィルムとの界面接剪断強度を測定している。これまでの実験結果であるフィルムの組成に近いナイロン12微粒子を用いた場合、微粒子吸着により界面剪断強度は向上している。しかし、平均粒子径 160 nm の熱可塑性の PMMA 微粒子を吸着させた炭素繊維とフィルムとの界面剪断強度は

微粒子が吸着していない炭素繊維の界面剪断強度と同程度である。このことから接着性の向上には樹脂組成に近い組成を有する微粒子を吸着させることが有効であるといえる。

本技術は、微粒子化できる樹脂であればナイロン以外の熱可塑性樹脂にも適用可能であると考えられる。

4. 結 言

本研究で熱可塑性樹脂組成と類似した組成を有する高分子微粒子を電気泳動操作により予め吸着させた炭素繊維と熱可塑性樹脂との界面接着性を測定したところ、60%以上の向上が確認された。微粒子吸着量は印加電圧により制御することができる。高分子コロイドの調製と電気泳動操作という基礎的な技術の組合せにより炭素繊維強化熱可塑性樹脂の界面接着性を自在に制御できることを明らかにした。本研究で用いたナイロンのように汎用性の高い熱可塑性樹脂において本手法が適用可能である。今後、本技術を利用することで炭素繊維強化熱可塑性樹脂の高性能化と実用化が期待される。

【謝辞】本研究を遂行するにあたり、ナイロン粉体を御提供頂いた東レ株式会社様にこの場をお借りし、厚く御礼申し上げます。

Nomenclature

D	: diameter of the carbon fiber	[m]	m_2	: mass of carbon fibers	[kg]
$\langle L \rangle$	: the average length of the fragmentation carbon fibers	[m]	S	: sectional area of carbon fiber	[m ²]
l_e	: effective length	[m]	t	: the elapsed time since the increase of temperature of the system in Fig. 6	[s]
M	: the amount of particles adsorbed on the unit surface area of the carbon fiber	[kg/m ²]	ρ	: density of the carbon fiber	[kg/m ³]
M_{sat}	: the amount of particles adsorbed on the unit surface area of the carbon fiber at $\theta = 1$	[kg/m ²]	σ_t	: tensile strength of the carbon fiber	[Pa]
m_1	: mass of nylon particles adsorbed on carbon fibers	[kg]	τ_n	: interfacial shear strength between carbon fiber and thermoplastic resin	[Pa]
			θ	: coverage	[-]

References

- 1) Noguchi, K.: "Recent Applications of Fiber", *J. Soc. Fiber Science Technol., Japan*, **52**, 54-58 (1998)
- 2) Wadahara, E. and A. Kitano: "Automotive Lightweight Structural Elements of Carbon Fiber Reinforced Plastics", *J. Soc. Fiber Sci. Technol., Japan*, **64**, 295-301 (2008)
- 3) Dai, ZS., FH. Shi, BY. Zhang, M. Li and ZG. Zhang: "Effect of Sizing on Carbon Fiber Surface Properties and Fibers/Epoxy Interfacial Adhesion", *Appl. Surf. Sci.*, **257**, 6980-6985 (2011)
- 4) Kemmochi, K., H. Takayanagi and C. Nagasawa, J. Takahashi and R. Hayashi: "Possibility of Closed Loop Material Recycling for Fiber Reinforced Thermoplastic Composites", *Advanced Performance Material*, **2**, 385-394 (1995)
- 5) Motozuka, S., R. Hashimoto, M. Tagaya and T. Kobayashi: "Surface Functionalization of Carbon Fiber and the Composite Techniques with Polymers", *J. Soc. Polymer Science, Japan*, **70**, 242-252 (2013)
- 6) Kojima, A., T. Ote, S. Otani, M. Ota, H. Kurihara and E. Otomo: "Preparation of Carbon Fiber/Carbon Composites from Surface-modified-carbon Fiber by Cold Plasma", *Tanso, Japan*, 2-8 (1989)
- 7) D. M. Blackketter, D. Upadhyaya, T. R. King and J. A. King: "Evaluation of Fiber Surfaces Treatment and Sizing on the Shear and Transverse Tensile Strengths of Carbon Fiber-Reinforced Thermoset and Thermoplastic Matrix Composites", *Polymer Composites*, **14**, 430-436 (1993)
- 8) Tanaka, K., Y. Masabe and T. Katayama: "Evaluation of

- Interfacial Properties for Carbon Fiber/Polyamide Model Composites by Means of Single Fiber Pull-Out Test”, *J. Soc. Materials Science, Japan*, **58**, 635-641 (2009)
- 9) Hira, H.: “Several Adhesion Problems Related to CFRP”, *J. The Surf. Finishing Soc., Japan*, **63**, 746-750 (2012)
 - 10) Shioya, M. and A. Takaku: “Estimation of Fiber-Matrix Interfacial Shear Strength in Fiber Reinforced Composites”, *Surface*, **33**, 744-762 (1995)
 - 11) Herrera-Franco, P. J. and L. T. Drzal: “Comparison of Methods for the Measurement of Fibre/Matrix Adhesion in Composites”, *Composites*, **23**, 2-27 (1992)
 - 12) Weibull, W.: “A Statistical Distribution Function of Wide Applicability”, *J. Appl Mech-T Asme.*, **18**, 293-297 (1951)
 - 13) ASTM C-1577-03
 - 14) Matsumoto, S., A. Ohtaki and K. Hori: “Carbon Fiber as an Excellent Support Material for Wastewater Treatment Biofilms”, *Environmental Sci. & Technol.*, **46**, 10175-10181 (2012)
 - 15) Aćamović, N. M., D. M. Dražić and V. B. Mišković-Stanković: “Influence of Substrate on The Formation and Growth-Kinetics of Cathodic Electrocoat Paint”, *Progress in Organic Coatings*, **25**, 293-307 (1995)
 - 16) Yamamoto, T., K. Uematsu, T. Irisawa and Y. Tanabe: “Controlling of the Interfacial Shear Strength between Thermoplastic Resin and Carbon Fiber by Adsorbing Polymer Particles on Carbon Fiber Using Electrophoresis”, *Composites Part A*, **88**, 75-78 (2016)