低温プラズマで表面を改質した炭素繊維を用いる炭素繊維補強セメント複合材の作製

小島 昭・大谷杉郎*・堤 輝夫・古川 茂**・大手丈夫***

(昭和62年6月10日受理)

Preparation of Carbon fiber/Cement Composites from Surface-modified-carbon Fiber by Low Temperature Plasma

Akira Kojima, Sugio Ohtani*, Teruo Thuthumi,
Shigeru Furukawa and Takeo Ohte

Gunma College of Technology, Toriba-cho, Maebashi-shi 371, Japan

* Faculty of Technology, Gunma University, Tenjin-cho,
Kiryu-shi 376, Japan

Surface modification of PAN based carbon fiber (CF) by low temperature plasma was investigated to give high compatibility between CF and matrix in CF/cement composites (CFRC). The surface treatment of CF was carried out with O₂, Ar and CF₄ plasmas generated by radio frequency (13.56 MHz). The wettability of water on CF surface was remarkably modified to hydrophilic by O₂ and Ar plasmas, and to hydrophobic by CF₄ plasma. Furthermore, the CF surface was analyzed by ESCA and observed by SEM. It was found that the acidic group on the CF surface was formed by O₂ plasma, and the surface fluorination on CF was carried out by CF₄ plasma.

Then, the CF paper after plasma treatment was used for the preparation of CFRC. CFRC plates (6 mm in thickness) were prepared by the lamination of 12 sheets of CF paper preimpregnated with alumina cement paste, and were cured in water.

These CFRC's showed 2.0 g/cm³ in bulk density and 3.6 vol% in CF contents. The flexural strength of these CFRC's prepared from plasma-treated CF, was about 10~12 times higher than that of alumina cement hydrate. The CFRC plates prepared from CF paper pretreated in O₂ and Ar plasmas exhibited 1.8 times higher in flexural strength (60MPa) and 1.5 times larger in deflection compared with the CFRC without plasma treatment on CF. The flexural strength (74MPa) and deflection of CFRC plates prepared from CF₄ plasma-treated CF, were the largest all.

Accordingly the low temperature plasma treatment of CF is regarded as an effective modifying method of CF for CFRC.

KEYWORDS: carbon fiber, CFRC, low temperature plasma, surface modification, carbon fiber/cement composite

群馬工業高等専門学校 工業化学科：〒371 前橋
市鳥羽町 580

* 群馬大学工学部 合成化学科：〒376 桐生
市天神町 1-5-1

** 群馬工業高等専門学校 土木工学科：〒371 前橋
市鳥羽町 580

*** 群馬工業高等専門学校 電気工学科：〒371 前橋
市鳥羽町 580

1. 目 的

セメント材料固有の欠点である脆性を改善し、強度や変形性をさらに高めるために、炭素繊維 (carbon fiber, CF と略記する) を混入した炭素繊維補強セメント複合材料 (carbon fiber reinforced cement, CFRC と略記する) が、最近建築材料として使用されるようになった。著者らは、これまでにこのCFRCを一般工業材料方面へ利用することを目的にした研究を行ってきた^{1)~3)}。その結果、CFRCの機械的特性は、「①CFの強度」、「②マトリックスの強度」、「③CFとセメントマトリックスとの界面における接着強度」によって影響されることがわかった。①および②に関する研究は、多数行われているが、③の界面における接着強度に関する研究は少ない。この点を改善するために、伊藤らはCFの表面を硝酸で酸化し、カルボキシル基などの含酸素基を導入することによって改質し、CFRCの機械的特性を高めようとした⁴⁾。しかしながら、硝酸による酸化は、繊維表面だけでなく、繊維内部にまで及ぶために、CF自体の強度が低下し、CFRCの強度増強には効果的ではなかった。

そこで、CF表面の改質を低温プラズマによって行うことを試みた。低温プラズマは、

- (1)反応基材に対してプラズマの熱作用をほとんど与えることがないこと、
- (2)高エネルギーの電子やイオンの衝突という、物理的作用によって基質を活性化できること、
- (3)ドライプロセスで行われること、

Fig. 1 Apparatus for plasma treatment.
1: cylinder, 2: flow meter, 3: valve, 4: 13.56 MHz Radio-frequency generator, 5: matching box, 6: electrodes, 7: specimen, 8: pirani gauge, 9: control valve, 10: leak valve, 11: vacuum pump, 12: Plasma reactor.

(4)短時間で処理できること、

(5)極性基の導入が可能であること等から、高分子材料の製造や表面改質、電子材料のプラズマエッチング等の表面処理技術として利用されている。また、炭素材料の分野でも、カーボンブラック⁵⁾、人造黒鉛⁶⁾およびメソカーボン⁷⁾等の表面改質にも利用されているが、CFRCを目指したCFの表面改質に関する研究は、これまでにあまり行われていない。

本研究は、種々の低温プラズマ〔酸素、アルゴンおよび四弗化メタン (CF₄)〕によって、CF表面がどのような性状に改質されるのか、また処理条件と特性との関係についてまず検討した。さらに、各プラズマでそれぞれ改質したCFを使用し、作られたCFRCの強度と変形性が、プラズマ処理によってどのような影響を受けるものか知ることを目的とした。

2. 実験方法

2.1 素材

セメント：極微粉のアルミナセメント（電気化学工業製ハイアルミナセメントスーパー、S2）を使用した。このセメントの比表面積は、8500 cm²/g、平均粒子径は3 μmである。

CF：PAN系の高性能品から作られたペーパー状のもの（日本カーボン製、SH-35Z、厚さ0.3mm、目付33 g/m²、CFの平均繊維長さ25mm、空隙率98%）を用いた。

2.2 CFの低温プラズマ処理

CFペーパーのプラズマ処理には、Fig.1に示す平行平板型のプラズマ処理装置（サムコインターナショナル研究所製、13.56 MHz、B P-1）を使用した。この処理装置の反応容器（ベルジャー型、石英製、直径18cm、高さ20cm）内の、下部電極（ステンレス製、直径10cm）上にCFペーパー（幅4 cm、長さ8 cm）1枚を置き、真空ポンプで減圧にした後、所定ガス（酸素、アルゴンあるいはCF₄）を所定流量しながら、13.56 MHzの高周波を所定出力（10W、25W、50Wおよび150 W）印加し、プラズマ処理を行った。その際の真空度は、ガス流量によって異なるが、およそ0.5 torrであった。処理後のCFペーパーについて、次の測定および観察を行った。

- (1)重量減少率(%)：プラズマ処理前のCFペーパーの重量と、処理後の重量を測定して算出した。
- (2)水に対する接触角：ゴニオメーター式接触角測定器（エルマ光学 KK製、G-1）を用い、CFペーパー上にマイクロシリンジから水を約10 μℓ 滴下し、1分後における接触角を求めた。測定は、CFペーパー上の場所を変えて5回行い平均値を求

めた。

- (3)浸漬液のpH：プラズマ処理したCFペーパー（縦4 cm，横4 cm）1枚を純水100mlの入ったビーカー中に入れ，浸漬液の24時間後のpHをpHメーターで測定した。
- (4)走査型電子顕微鏡観察：プラズマ処理後のCFペーパーの表面状況を，走査型電子顕微鏡（日本電子KK製，T-200）で観察した。
- (5)分析：プラズマ処理前後のCFペーパーを試料とし，FT-IRスペクトルを反射法で測定した。また，CF表面上に存在する元素組成を，ESCA（SPECTROSCOPE XSPAN 800）により求めた。

2.3 CFRCの作製

CFRCの作製方法をFig.2に示す。6枚のCFペーパー（縦4 cm，横8 cm）を軽く積み重ねたCF束を，プラズマ処理装置内の下部電極上に設置し，真空ポンプで装置内を減圧にした。その後，所定ガス（酸素，アルゴンあるいはCF₄）を20 ml/min 流しながら，13.56 MHzの高周波を所定出力印加し，10分間プラズマ処理を行った。さらに，CFペーパー束全部を均一にプラズマで処理するために，CFペーパー束の上面と下面を入れ替え，同条件で10分間プラズマ処理を行った。

Fig. 2 Flow chart for preparing CF/cement composites.

次に，プラズマ処理後のCFペーパー12枚を，アルミナセメントペースト（水-セメント比，30%）中に漬け込み，手でよく含浸させた後，金型（幅4 cm，長さ8 cm，厚さ0.6 cm）中に積層した。これを湿潤デシケーター中に1日間放置後，脱型し40℃の恒温水槽中で4日間水中

養生を行い，CFRC板を作製した。その際，比較試料としてプラズマ処理を行っていないCFRCと，CFで補強しないセメント単味試料も作った。CFRCの作製に使用したCFは，プラズマ処理後3日以内のものをを用いるように注意を払った。作られた各CFRCについて，次の測定および観察を行った。

- (1)嵩密度（g/cm³）：真空デシケーター中で乾燥した板状のCFRC試料の重量と，ノギスで求めた実測体積とから算出した。
- (2)曲げ強度およびたわみ量：万能試験機（森製作所製）をもちい，三点曲げ試験装置の支点間距離を60 mmとし，CFペーパーの積層面に垂直に加重を加えて測定した。この場合の，支点間距離とCFRC板の厚さとの比は10であった。また，中央点におけるたわみ量を，ダイヤルゲージで求めた。測定試料数は3個であった。
- (3)断面観察：CFRCの曲げ破壊後の破断面を，実体顕微鏡で観察した。また，埋入用樹脂中に埋包し，研磨したCFRC断面を光学偏光顕微鏡で観察した。

3. 実験結果

3.1 CFペーパーのプラズマ処理

(1) 酸素プラズマ処理

酸素プラズマ処理によって，CFペーパーの水に対する挙動は著しく異なった。処理前のCFペーパー上にキャピラリーから水を1滴落としたところ，水滴は半月形になり，その後2～3分間でペーパー内にしみこんだ。それに対し，酸素プラズマ処理を行った場合には，処理条件に拘らず，水滴は瞬時にCFペーパーの空隙内にしみこんだ。

酸素流量を20 ml/min とし，プラズマの出力を5 Wから150 Wまで変化させて，10分間プラズマ処理を行った場合の，重量減少率と浸漬液のpHとの関係をFig. 3に

Fig. 3 Variations of weight loss and pH in immersion solution of CF paper with power of O₂ plasma. (gas flow rate: 20 ml/min, discharge time: 10 min)

示す。出力が高くなるにつれて、重量減少率は1%から3%にまで増大した。また、CFペーパーの浸漬液のpHはプラズマ処理によって7.0から6.3にまで低下し酸性を示した。

次に、プラズマの出力を25Wとし、ガス流量を10ml/min~200ml/minまで変化させ、10分間プラズマ処理を行った。酸素流量が多くなるにつれて、重量減少率は2%から3%へと僅か増加し、CFペーパーの浸漬液のpHは、7.0から6.5に低下した。

また、酸素流量を20ml/min、出力を25Wとして、酸素プラズマでCFペーパーを10分、30分および60分間処理した。処理時間が長くなるにつれて、CFの重量は大きく減少し、60分間処理した場合には8%にもなった。一方、浸漬液のpHは、処理時間が長くなるにつれて6.5、6.4、6.3と少しずつ低下した。

これらの結果から、重量減少率が少なく、短時間で6.5程度のpHを示す、CFペーパーへのプラズマ処理条件は、出力25W、ガス流量20 ml/min、処理時間10分であった。

(2) アルゴンおよびCF₄プラズマ処理

アルゴンおよびCF₄を使用して、CFペーパーへのプラズマ処理を行った。CFペーパーの水に対する挙動は、プラズマの種類によって顕著な違いが見られた。アルゴンプラズマ処理の場合は、酸素プラズマの場合と同

じように、CFペーパーは親水性に改質された。一方、CF₄プラズマ処理の場合には、滴下した水滴は球形のまま、CFペーパーの空隙中に浸みこむことはなく、顕著な疎水性を示した。

酸素プラズマで得られた処理条件を基にして、アルゴンおよびCF₄のガス流量を20 ml/min、出力を5Wから150Wまで変化させて10分間プラズマ処理を行った。その場合の出力と重量減少率との関係をFig.4に示す。プラズマの出力を増大させると、ガスの種類にかかわらず、重量減少率は0.5%から1%へとわずかに増加したが、酸素プラズマの場合よりは極めて少なかった。また、CF₄プラズマで処理した場合の、水に対する接触角は、いずれの出力でも135°と一定であった。

(3) プラズマ処理したCFペーパーの分析

酸素プラズマで処理したCFを、水中に漬けておいた浸漬液は酸性を示した。従って、CF表面上にはカルボキシル基等の含酸素基の導入されたことが考えられる。この点に関してさらに検討するために、FT-IRの測定を行ったが、含酸素基に関する特性吸収は見られなかった。その他に、アルゴンやCF₄プラズマで処理したCFの場合にも、FT-IRスペクトルに差は見られなかった。そこで、酸素およびCF₄プラズマで、出力を25W、ガス流量を20 ml/minとして、10分間処理したCF表面の元素組成をESCAで分析した。その結果をTable 1に示す。測定は、表面から深さ5 nmまでの元

Fig. 4 Variations of weight loss and contact angle to the water of CF paper with power. (gas flow rate: 20 ml/min, discharge time: 10 min)

- 1: weight loss of CF paper with CF₄ plasma treatment,
- 2: weight loss of CF paper with Ar plasma treatment,
- 3: weight loss of CF paper with O₂ plasma treatment,
- 4: contact angle of CF paper with CF₄ plasma treatment.

Table 1 Surface analysis of plasma treated carbon fiber by ESCA.

	Untreated	O ₂	CF ₄
C _{1s}	75	72	36
O _{1s}	24	26	9
N _{1s}	—	2	1
F _{1s}	—	—	55
Si _{2p}	1	1	—
O/C	0.33	0.36	—
F/C	—	—	1.5

素組成を求めた。未処理のCFでは、O/Cが0.33であったのに対し、酸素プラズマで処理したCFのO/Cは0.36と酸素含有量がやや増加した。未処理のCF中にもO_{1s}の存在が認められるのは、CF表面に塗付されているサイジング剤や、ペーパーを形成するためのバインダーによると思われる。しかし、酸素プラズマ処理によってサイジング剤やバインダー等かなりの量が除去されと考えられるので、処理後のCF上に存在する酸素原子の大部分は、酸素プラズマ処理によって新たに修飾されたものであろう。

また、酸素プラズマ処理を行ったCFペーパーの浸漬液のpHは、酸性を示した。このことは、プラズマ処理によって、CF表面上にカルボキシル基のような含酸素基が形成されたことを示していると考えている。

CF₄プラズマ処理したCFペーパーでは、F_{1s}が多量に存在し、F/Cは1.5であった。

プラズマの出力を25W、ガス流量を20 ml/minとし、30分間処理した各CFの表面状況を、SEMで観察し、その様子をFig.5に示す。重量減少量の少ないアルゴンおよびCF₄プラズマで処理した場合には、プラズマ処理によるCF表面の形態の変化は見られなかった(Fig. 5-3, 4)。

一方、重量減少量の高い、酸素プラズマで処理したCF表面には、一部エッチングされているのが見られた(Fig. 5-2)。しかし、処理時間が10分程度の場合(重量減少率が2%以下)には、アルゴンおよびCF₄プラズマ処理の場合と同じように、エッチングされている様子はなかった。

そして、プラズマ処理によって付与された親水性および疎水性は、処理後30日を経過しても消失することはない。

3.2 CFRCの機械的特性

(1) プラズマ処理

CFRCの作製には、多くの枚数のCFペーパーが必要になるので、一回のプラズマ処理におけるCFペーパーの処理枚数を6枚に増やした。この場合に問題となるのは、CFペーパーを積み重ねた束の内部にまで均一にプラズマで改質されるかであった。そのために、CFペーパーの処理枚数と改質状況について検討した。まず、15枚程度のCFペーパーを積み重ね、束全体を糸で強く縛りつけてプラズマ処理を試みた。CFペーパー束の上側と外周部は改質されたが、CFペーパー束の内部にまではあまり改質されなかった。これらのことから、CFペーパーの束全体が、均一にプラズマで処理できるように、一回の処理枚数を6枚とした、さらに、プラズマガスの浸透が充分に行えるように、CFペーパーをできる

Fig. 5 SEM photographs of CF surface after plasma treatment.
(power: 25W, gas flow rate: 20 ml/min, discharge 10 min.)
1: untreated, 2: O₂ plasma, 3: Ar plasma, 4: CF₄ plasma.

だけゆるやかに積み重ね、処理の途中でCFペーパー束の上面と下面を入れ替えた。これらの配慮を行うことによって、CFペーパーの枚数が多い場合でも、前項(3.1)の場合とはほぼ同じ重量変化や、表面性状に改質できること等が確認された。

(2) CFRCの機械的特性

CFペーパーを出力10W、ガス流量20 ml/minとして、20分間各プラズマで処理した。これらのCFペーパーを使用して、CFRC板を作製した。作られた3種類のCFRC板(厚さ6 mm)およびプラズマ処理をしないCFRC板(厚さ6 mm)の嵩密度は、2.0 g/cm³、炭素繊維含有率は3.6 vol %であった。これらの値は、プラズマ処理の有無や、種類にかかわらず同じであった。作製された4種類のCFRCおよびセメント単味試料の、曲げ強度測定時の荷重-たわみ曲線をFig. 6に示す。図中右側の縦軸には、曲げ破壊荷重から求めた曲げ強度を示してある。酸素およびアルゴンプラズマから作られた、CFRCの曲げ破壊荷重は、ともに100 kg(曲げ強度60 MPa)程度で、無処理のCFRC(曲げ強度33 MPa)に比べて1.8倍、セメント単味試料(6.5 MPa)の9.2倍に相当した。また、曲げ強度測定時の荷重-たわみ曲線も明らかに異なり、アルゴンプラズマで処理したCFRCの最大荷重時のたわみ量は、約0.8 mmで、無処理のCFRCの1.5倍、セメント単味試料の7倍も大きくな

Fig. 6 Load-deflection curves of CF/cement composites for various plasma treatment.
 plasma treatment conditions on CF paper (power: 10W, gas flow rate: 20 ml/min, discharge time: 20 min.)
 preparing conditions of CF/cement composites (number of CF paper sheets: 12, water/cement: 0.3)
 1: alumina cement hydrate,
 2: untreated, 3: Ar plasma,
 4: O₂ plasma, 5: CF₄ plasma.

った。酸素プラズマで処理したCFRCのたわみ量は、アルゴンの場合よりもやや大きく0.9mm程度であった。そしてCF₄プラズマで処理した場合には、強度とたわみがさらに増大した。このCFRCの曲げ破壊荷重は約130kg(曲げ強度74MPa)で、プラズマ処理無しCFRCの2.2倍、セメントだけの場合の11倍にも達した。たわみ量もプラズマ処理なしの1.9倍、セメント単味試料の10倍になった。

次に、プラズマの出力を5Wから150Wまで変化させて処理した、CFペーパーから作られた各CFRCの曲げ強度と出力との関係をFig. 7に示す。いずれのCFRCでもプラズマの種類に拘らず、出力が5Wから25Wまでは、少しずつ曲げ強度は増加し、それ以上ではほぼ一定の強度を示した。その中でも、CF₄プラズマ処理の場合が、いずれの出力でも高い曲げ強度70~75MPaを示した。そして、酸素プラズマあるいはアルゴンプラズマで処理したCFRCでは、CF₄プラズマの場合よりもやや低く50~60MPaであった。

(3) CFRCの破断面および断面観察

曲げ強度を測定した後の、各CFRCの破断面を実体顕微鏡で観察した。CF₄プラズマで処理したCFRCの破断面には、僅かなCFの引き抜きが見られた。しかし、酸素あるいはアルゴンプラズマで処理したCFRCの場合には、ほとんどCFの引き抜きは見られなかった。

次に、偏光顕微鏡で観察したCFRCの研磨断面を

Fig. 7 Variations of flexural strength of CF/cement composites with power.
 plasma treatment conditions of CF paper (gas flow rate: 20 ml/min, discharge time: 20 min.)
 preparing conditions of CF/cement composites (number of CF paper sheets: 12, water/cement: 0.3)
 1: alumina cement hydrate,
 2: untreated, 3: Ar plasma,
 4: O₂ plasma, 5: CF₄ plasma.

Fig. 8に示す。プラズマの種類に拘らず、いずれのCFRCでもその断面には空隙が少なく、緻密な構造を示していた。3種のCFRCの内、CF₄プラズマで処理したCFRCの一部(CFが密に集合している場所)には、CF束の内部にまでマトリックスが浸透しないために空隙が見られたが、その他の大部分(CFが均一に分散している場所)では、CFとマトリックスとは良好な接着状況を示していた。

4. 考 察

プラズマ処理にともなうCFの重量減少率は、プラズマの種類によって違いが見られた。アルゴンおよびCF₄プラズマ処理の場合には、出力が高くなってもCFペーパーの重量減少率は1%程度であったが、酸素プラズマの場合には出力の増大と共に8%にもなった。CF表面に対するプラズマの作用は、アルゴンではCF表面のクリーニングとラジカル付与であり、CF₄プラズマの場合は、CF表面上へのF原子あるいはCF₃基の導入である。従って、アルゴンとCF₄プラズマによるCFの重量減少は、CF表面に塗付されているサイジング剤やバインダー類の除去によるためと考えている。それに対し、酸素プラズマの場合には、最大8%もの重量減少があった。これは、酸素プラズマによって、サイジング剤等が除去されるとともに、CFの酸化消耗が行われているためである。この酸化消耗がCFの直径をどの程度まで細くしているかを計算してみると、1%の重量減少は

Fig. 8 Cross sections of various CF/cement composites by optical microscope.

1: untreated, 2: O₂ plasma, 3: Ar plasma, 4: CF₄ plasma.

0.03 μm程度の直径減になる。重量が最も大きく減少した8%の場合には、CFの直径は約0.24 μm程度細くなる。また、Fig. 5に示したように、SEMで観察したアルゴンおよびCF₄プラズマ処理のCF表面には、顕著なエッチングを受けた様子は見られないが、酸素プラズマの場合には、ややエッチングされている部分も見られた。従って、2%程度の重量減少ならば、CFの強度特性をあまり左右しないのではないかと考えている。

CFの表面性状は、酸素およびアルゴンプラズマの場合には親水性に、CF₄プラズマでは疎水性に著しく改質された。酸素プラズマの場合に、CF表面が親水性に改質されたのは、浸漬液のpHが酸性を示したことや、ESCAの測定結果等から、含酸素基が導入されたことによると考えている。どのような含酸素基が導入されたかを、ET-IRで測定したがわからなかった。しかし、カーボンブラックを低温プラズマで酸化させた伊藤らの場合には⁵⁾、カルボキシル基の存在が認められていることや、CFを気相酸化させた場合にもカルボキシル基が導入されていることなどから、本実験でも同様のことが行われているものと考えている。

また、アルゴン処理の場合にも、CF表面は親水性を示した。アルゴンプラズマによる処理過程では、CF表面上への含酸素基の導入はないと思われる。従って、ア

ルゴンプラズマ処理の効果は、CF表面におけるラジカル濃度の増加である。そして、この場合にもCFペーパーが親水性を示すのは、プラズマ処理後に空気中の酸素と結合した酸素原子によるためと思われる。

一方、CF₄プラズマで処理したCF表面は、疎水性を示した。ESCAでこのCF表面を分析すると、Table 1に示したようにF/Cは1.5と、F原子が多数導入されており、これによって疎水性に改質されたのであろう。人造黒鉛をCF₄プラズマで処理した場合⁶⁾のF/Cが、0.6~0.7であることと比べると、本実験のF/C値の方が2~2.5倍も高く、より多くのF原子が導入されたことを示している。このような差の生じる理由は、炭素材の結晶構造に基因することが考えられる。低温プラズマによる表面改質作用は、黒鉛層構造の発達していない炭素材の方がより改質されることが、著者らの別の実験結果⁸⁾から得られている。本実験で使用したCFは、1200~1300℃程度の温度で熱処理したものと思われ、2500℃以上の温度で黒鉛化したと見られる人造黒鉛材料よりも、結晶構造の発達は少ないためによるものと考えている。

酸素プラズマでCFの表面を改質することにより、CFペーパーの空隙中へのセメントペーストのしみ込みは、極めて容易になった。そして、CFRCを作製する際の

作業性は、著しく改善された。また、各CFRCの破断面には、CFの引き抜けはほとんど見られなかった。研磨断面を観察した場合にも、極めて良好な接着状況を示していた。従って、プラズマで処理することによってCFとマトリックスとの接着性は高くなり、その結果として複合材の強度とたわみが増大したものと考えている。

また、酸素プラズマ処理時の出力を5Wから25W程度にまで高くするにつれて、作られたCFRCの曲げ強度が少しづつ増大したのは、CF表面上に導入される含酸素基量が増えたことによって、接着性が向上したものと考えている。さらに、プラズマの出力を25Wから150Wまで高くしても、CFRCの曲げ強度が60MPaでは一定であったのは、CFの重量減少と、含酸素基量の増大とが相殺しあったことによるためであろう。

アルゴンプラズマ処理の場合にも、CFRC内でのCFとマトリックスとの接着性が増大し、それによって、機械的特性が向上したものと考えている。また、プラズマ処理時の出力を高めても、CFRCの曲げ強度が一定であったのは、プラズマ処理に伴う、CFの重量減少が少なく、いずれの出力でもほぼ同じ(1%程度)であったことによるためであろう。

CF₄プラズマ処理の場合には、CF表面を疎水性に改質したにもかかわらず、作られたCFRCの曲げ強度およびたわみは、酸素プラズマやアルゴンプラズマ処理の場合よりもさらに大きくなった。CFRCの断面を観察しても、CFとマトリックスとは良好な接着状況を示し、CFの周囲の状況は特に変わらなかった。このように、CF₄プラズマで処理したCFの表面が、疎水性であるにもかかわらず、補強効果の優れているのは、CFとマトリックスとの界面における接着強度が高くなることによるものと考えざるを得ない。従って、CF₄プラズマで処理したCFRCの機械的特性は、CF表面の水

に対しての親和性だけでは説明できないことになる。この点に関し、現時点では明確なことをいうことはできない。しかし、CFとセメントマトリックス間の接着性が良いのは、CF₄プラズマ処理によってCF表面上に導入されたF素原子が、アルミナセメントペーストと反応し、いわゆるカップリング剤的な働きを、両者間でしているのかもしれないと考えている。

本実験を行うにあたり、ESCAの測定に御協力をいただいた三菱化成工業㈱総合研究所 松浦一志氏に深く感謝します。

本研究の一部は、日本化学会第53回春季年会で講演した(1987年4月)。

文 献

- 1) 大谷杉郎, 小島 昭, 古川 茂, 新井由多可, 安保英司, 炭素 1986 [No.124] 9
- 2) 小島 昭, 大谷杉郎, 古川 茂, 今西 正, 小野勝, 安保英司, 炭素 1986 [No.127] 171
- 3) 小島 昭, 古川 茂, “炭素素原料の有効利用IV”, CPC研究会(1986) p.132
- 4) 伊藤裕敏, 出口雅明, 鈴木一孝, セメント技術年報 40, 479(1986)
- 5) 井原辰彦, 伊藤征司郎, 日本化学会誌 1984 (10) 1575
- 6) 加西英一, 岡崎幸子, 表面科学 6 (2), 116 (1985)
- 7) K. E sumi, M. Sugihara, T. Mori, K. Meguro, and H. Honda, 炭素 1986 [No.125] 57
- 8) 小島 昭, 大谷杉郎, 関 和秀, 栗原英也, 清水商二, 太田道也, 炭素材料学会第13回年会要旨集(1986) p.138

学振117委員会第195回提出資料

学振117委員会第195回会議が昭和62年7月10日(金), 11日(土)に主婦会館において開催された。各分科会には下記の資料が提出され、活発な討論がなされた。

- 117-195-A-1 コークスおよびチャーのガス化反応性
(関西大学工) 横川親雄
- 117-195-A-2 低温度処理炭素の固体NMRスペクトル
(九工試) 中溝 実
- 117-195-A-3 HF/BF₃触媒による多環芳香族化合物のピッチ化と生成ピッチの炭化性
(九大機能研) 持田 勲ほか

- 117-195-A-4 加圧下炭素化による微小球の合成——原料分子構造との関係——
(豊橋技科大) 稲垣道夫ほか
- 117-195-B-1 Electron Transport in Graphite-ICl Intercalation Compounds
(日大理工) 都竹卓郎ほか
- 117-195-B-2 活性炭素繊維を水素吸蔵電極とする二次電池
(群馬大工) 富川利夫ほか

(p.177へ続く)