炭素繊維の表面改質によるエポキシ樹脂複合材料の 色調と動的粘弾性の変化

吉川高雄*, 小島 昭**, 大谷杉郎+, 安田榮一++

(平成8年1月17日受理)

Changes in Color and Dynamic Viscoelastic Properties of Epoxy Resin Composites by Surface Modification of Carbon Fibers

Takao Yoshikawa*, Akira Kojima**, Sugio Otani+ and Eiichi Yasuda++

*Railway Technical Research Institute

Hikari-cho, Kokubunji-shi, Tokyo 185, Japan

**Gunma College of Technology,

Toriba-cho, Maebashi-shi, Gunma 371, Japan

+School of High-technology for Human Welfare, Tokai University,

Nishino, Numazu-shi, Shizuoka 410-03, Japan

++Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology

Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama 226, Japan

In the paper, we prepared the carbon fibers/epoxy resin composites using modified carbon fibers by a new surface modification method named photo-oxygenation. Effects of the surface modification of carbon fibers on the properties of the composites and matrix resin have been studied through the estimation of color and dynamic viscoelastic properties of the composites. The obtained results are as follows.

(1) Color and the dynamic viscoelastic properties of the composites change with carbon fibers' surface modified or not. So it is seen that the surface modification of reinforcing fibers changes not only the interphase but also the structure of matrix resin and its curing behavior.

(2) The color properties and crosslinking density of the matrix resin are linearly related, so the color properties will be able to be applied for the quality control as curing estimation.

KEYWORDS : Color, Dynamic viscoelastic property, Epoxy resin, Carbon fiber, Surface modification

* (財) 鉄道総合技術研究所：〒185 国分寺市光町2-8-38

** 群馬工業高等専門学校工業化学科：〒371 前橋市鳥羽町580

+ 東海大学開発工学部素材工学科：〒410-03 沼津市西野317

++ 東京工業大学工業材料研究所：〒226 横浜市緑区長津田町4259

1. 緒 言

複合材料の特性を把握するための手段としては、従来から金属材料の評価方法を参考にして、静的な機械的特性としては曲げや引張特性が、また動的な機械的特性としては疲労強度が、実用上広く測定されてきた。しかし、その物理的特性の一つである色調に着目した研究例は見当たらず、また、FRPのもつ温度および時間に依存する動的粘弾性についても、表面処理との関係で検討した例^{1) - 3)}は少ない。色調や動的粘弾性はマトリックス樹脂の構造に起因するものであり、FRPの機械的特性と深い関係がある^{4) - 7)}。これらの特性が明らかとなり、強化繊維の最適な表面処理条件やFRP製造の工程管理に寄与するならば、それは実用上大きな意義を持つと考えられる。

一方、乾式の表面処理技術である光酸素化法によって表面を改質した炭素繊維(CF)は、フェノール樹脂やエポキシ樹脂とのぬれ性が増大し、そのCFを用いて作製したCFRPの機械的特性は著しく向上することが、今までの研究で明らかとなった^{8) - 10)}。

本報では、光酸素化法によって表面処理を行ったCFを用いて作製したエポキシ樹脂をマトリックスとするFRPについて、その色調および動的粘弾性を測定することにより、CFの表面処理の有無とその複合材料特性の関係について検討した。

2. 実験方法

2.1 試料およびCFRPの作製

CF織布はPAN系炭素繊維朱子織布(日本カーボン(株) #3240 3K 400g/m² 8枚朱子)、CFペーパーはPAN系炭素繊維不織布(日本カーボン(株) SH-35Z 33g/m²)を用いた。また、含浸用樹脂には、ビスフェノール系エポキシ樹脂(油化シェル(株)エピコート828)を25%アセトン溶液として使用した。また、硬化触媒としては三フッ化ホウ素モノエチルアミン(橋本化成(株))を使用した。CFの表面処理条件をTable 1に、FRP作製のフローシートをFig.1に示す。

2.2 測定および観察

2.2.1 色彩・色差測定

CFRP板表面の色調を、色彩色差計(ミノルタ(株) CR-100型)を使用して測定した。測定は国際照明学会

Table 1 Condition of surface modification of CF.

Treatment	Condition
Photo-oxidation	Light source : 120W mercury lamp
	Oxygen : 3ℓ/min.
	Treated time : 7 min. (top) + 7 min. (back)
	Temperature : RT, 50, 100, 150, 200, 250°C

(CIE1976)に準拠した。CIE1976によるL*a*b*表色系はFig.2のように表され、また色差の程度の評価はTable 2とされている。

2.2.2 動的粘弾性挙動

粘弾性物質に周期的に変化する力学的刺激を加えると、その応答は物質の高次構造の変化に対応した変化があらわれる。また、同時に温度または周波数を変化させることによって、物質のガラス転移や緩和時間等の特性を広範囲に知ることができ、高柳らの研究¹¹⁾以来広く利用されている。

本実験で用いた動的粘弾性の測定は、最も普及している非共振型強制振動法に属する方法であり、試料の一端に強制振動による正弦的ひずみを加え、その結果発生する応力

Fig.1 CFRP processing.

Fig.2 L*a*b* color system.

を他端から検出して、両者の振幅比 ($\Delta F/\Delta Y$) と位相差 δ を測定する。一般には引張試験法によることが多いが、市販の動的粘弾性装置の定格荷重は最大でも約50Nと小さいため、高弾性率試料では断面積を非常に小さくする必要があり、曲げ試験法を採用した。

曲げ試験法では、試験片の両端付近に支点を置き、中央の一点に荷重をかける三点曲げ法¹²⁾ が用いられ、複素弾性率 $|E^*|$ は、(1) 式によって算出される。

$$|E^*| = (L^3 / 4bh^3) \times (\Delta F / \Delta Y) \quad \text{..... (1)}$$

ここで、Lは支点間距離、bは試験片の幅、hは厚さ、 ΔF は動的荷重、 ΔY は動的変位である。

粘弾特性値相互間にはFig.3に示したような関係があり、以下の式によって貯蔵 (あるいは動的) 弾性率 E' 、損失弾性率 E'' や損失係数 $\tan \delta$ を温度関数として得ることができる^{13), 14)}。

$$E' = |E^*| \cos \delta \quad \text{..... (2)}$$

$$E'' = |E^*| \sin \delta \quad \text{..... (3)}$$

$$\tan \delta = E'' / E' \quad \text{..... (4)}$$

作製したCFRP板から精密切断機によって切り出した試験片 (厚さ約2mm×幅約10mm×長さ約50mm) を、動的粘弾性装置 (株式会社オリエンテック製レオパイプロンDDV-ⅢEA型) を使用し、三点曲げ法によって測定した。測定条件は振動数11Hz、振幅0.025mm、支点間距離は40mm、昇温速度2℃/分とした。

Table 2 Color specification of textile terms.

Textile term	ΔE (NBS)
Trace	0 ~ 0.5
Slight	0.5 ~ 1.5
Noticable	1.5 ~ 3.0
Appreciable	3.0 ~ 6.0
Much	6.0 ~ 12.0
Veru much	12.0 ~

$$\Delta E (\text{NBS}) = \Delta E^*ab \times 0.92$$

Table 3 Color of CF-paper/epoxy resin composites.

Treating of CF	Color specification			Color difference ΔE^*ab
	L*	a*	b*	
As-received	32.6	-0.63	0.70	0
50℃	32.0	-0.25	1.20	0.87
Photo-oxygenate 100℃	30.1	-0.72	1.43	2.61
150℃	30.5	-0.73	1.22	2.17
200℃	27.1	-0.66	1.76	5.60
250℃	29.5	-0.62	1.95	3.34

3. 実験結果

3.1 CFRP 表面の色調

CFRP表面の色調は、CFの黒色が強いいため、肉眼ではその差異を明瞭に認識することは困難であるが、色彩色差計による測定では、その差異が明らかとなった。測定結果をTable 3に示す。

表面処理を行ったCFペーパーから作製したCFRPは、未処理のCFから作製したものとは比べ、 L^* が若干小さくなり、黒っぽい色調に変化した。処理品と未処理品との均等色空間距離である色差 (ΔE^*ab) については、Fig.4に示したように、光酸化処理温度が高くなるにつれて拡大する傾向であった。処理温度が低い場合には色差の評価表現¹⁵⁾において「感知しえるほどに異なる (noticeable)」レベルであるが、200℃以上では色差 (ΔE^*ab) が3.0以上を示し、「著しく異なる (appreciable)」レベルとなり、明らかな差異が認められた。

Fig.3 Relationship between dynamic viscoelastic characteristics.

$|E^*|$: complex modulus, E' : storage modulus, E'' : loss modulus, δ : phase angle.

Fig.4 Color difference of CFRP made of photo-oxygenated CF-paper/epoxy resin composites.

50 : treated at 50℃, 100 : at 100℃, 150 : at 150℃, 200 : at 200℃, 250 : at 250℃ by photo-oxygenation.

Fig.5 Typical dynamic viscoelastic behavior of photo-oxygenated and as-received CF-paper/epoxy resin composites.

(a) : photo-oxygenated, (b) : as received CF-paper.

E' : storage modulus, E'' : loss modulus, tan δ : loss factor.

3.2 CFRPの動的粘弾性

CFRPの動的粘弾性測定結果の代表例をFig.5に示す。また、各種の動的粘弾特性値を、Table 4およびTable 5に示す。ただし、相対架橋密度は動的粘弾性による貯蔵弾性率から、古典ゴム弾性理論^{16), 17)}による次式を用いて算出し、未処理CFから作製したCFRPの値を基準としてその比率で表した。

Table 4 Dynamic viscoelasticity of CF-paper/epoxy resin composites.

Treating of CF	Loss factor	Glass transition temp.	Relative cross-linking density (-)
	tan δ max (-)	T _g (°C)	
As-received	0.241	127	1.00
Photo-oxygenate	50°C	127	1.16
	100°C	158	1.54
	150°C	159	1.41
	200°C	160	1.75
	250°C	157	1.72

Table 5 Dynamic viscoelasticity of CF-paper/cloth resin composites.

Treating of CF	Loss factor	Glass transition temp.	Relative cross-linking density (-)
	tan δ max (-)	T _g (°C)	
Non-treat	0.144	157	1.00
Photo-oxygenate	50°C	154	1.91
	100°C	147	1.92
	150°C	158	2.19
	200°C	157	1.80
	250°C	163	1.57

$$E' = 3\nu RT \quad \dots\dots\dots (5)$$

ここで、E'はゴム状領域 (T_g+40 °C) における貯蔵弾性率、νは単位体積当たりの架橋密度、Rは気体定数、Tは絶対温度である。

光酸素化処理を行ったCFペーパーから作製したCFRPは、未処理品に比べガラス転移温度が上昇し、損失係数が小さくなっていた。この傾向はCF織布の場合にもほぼ同様であった。

CFペーパーおよびCF織布のCFRPの相対架橋密度については、Fig.6およびFig.7に示したように、光酸素化処理品は未処理品よりも高い値であった。

4. 考 察

CFの光酸素化処理によって、マトリックスであるエポキシ樹脂CFRPの色調および動的粘弾性等は、無処理品に比べ、次のような差異がみられた。

- 色調の大幅変化
- 相対架橋密度の増加
- 損失係数の低下
- ガラス転移温度の上昇

CFRPの色調は、光酸素化処理の有無によって非常に大きな変化を示した (Fig.4参照)。後述するように、色調と樹脂の架橋密度との間には相関関係が認められており、これら色調の差異を生ずる原因の一つとして、繊維の表面処理によって導入された官能基が樹脂の硬化挙動に影響を与え、生成物であるマトリックス樹脂自体の高次構造を変化

Fig.6 Relative crosslinking density photo-oxygenated CF-paper/epoxy resin composites.
50 : treated at 50 °C, 100 : at 100 °C, 150 : at 150 °C, 200 : at 200 °C, 250 : at 250 °C by photo-oxygenation.

させた可能性が考えられる。すなわち、光酸素化処理を行うことによりCFRP表面に導入された官能基の種類と含有量が、マトリックスであるエポキシ樹脂の硬化挙動に影響を与えることによって、CFRPの色調変化を生じたのであろうと考えている。そうであるとするならば、色調の変化は、強化繊維の表面処理の影響が単に界面層での化学変化にとどまらず、巨視的な界面層の変化あるいはマトリックス樹脂の構造変化^{(18) - (19)}を示唆すると考えられる。

光酸素化処理を行ったCFRPの相対架橋密度は、未処理品よりも高い値であった (Fig.6およびFig.7参照)。光酸素化処理によって架橋密度が増加したことになる。架橋密度は樹脂の硬化度合いを表す指数であり、光酸素化処理によって架橋密度が増加したことになる。光酸素化処理による繊維の表面処理が、樹脂の硬化度にも影響していることを表すものと考えることができる。

樹脂の動的粘弾性であるこれらの差異は、光酸素化処理によってCF表面に導入されたC-O結合等が、エポキシ樹脂の硬化反応において触媒的な働きをしたり、あるいはエポキシ基と反応⁽²⁰⁾することによって硬化挙動が変化することで、樹脂の動的粘弾性であるこれらの差異を生じたものと思われる。すなわち、繊維の表面処理の影響をうけてエポキシ樹脂の硬化度が高くなり、架橋密度の増大および損失係数の低下を生じたと推定される。その結果、CFRPのガラス転移温度が上昇したのであろう。

したがって、光酸素化処理は、CFとマトリックス樹脂間の界面の接着性を高めることによって、CFRPの強度を向上させるだけでなく、マトリックス樹脂の硬化挙動にも影響を与えたと考えられる。別な表現をすれば、マトリックス

Fig.7 Relative crosslinking density photo-oxygenated CF-cloth/epoxy resin composites.
50 : treated at 50 °C, 100 : at 100 °C, 150 : at 150 °C, 200 : at 200 °C, 250 : at 250 °C by photo-oxygenation.

Fig.8 Relative crosslinking density versus color difference in CF-paper/epoxy resin composites.

樹脂の硬化度合いは、表面処理によって影響を受けることになる。さらに本現象を利用し、繊維表面に適当な官能基を導入することによって、マトリックス樹脂の硬化度を調節し制御することが考えられる。そのための基礎的な事項については検討中であり、続報⁽²¹⁾を予定している。また、相対架橋密度とCFRP表面の色差 (ΔE^*ab) との関係をFig.8に示す。相対架橋密度と色差の間には比例関係が認められる。このことは、相対架橋密度がマトリックス樹脂の硬化度を表していることを考えあわせると、CFRPの色調変化が樹脂の硬化度を示す指標となることを意味する。

一方、樹脂の硬化が十分でない場合には、その機械的特性が劣ることが知られている⁽²²⁾、硬化度と機械特性はほぼ比例関係にあることが確認^{(23) - (25)}されており、硬化度の測定は製造工程における実用上非常に重要な要素となってい

る。樹脂の硬化度の測定方法¹⁹⁾には、溶剤膨潤法やゲル分率あるいはゴム状領域の弾性率があるが、測定には特殊な装置あるいは長時間を必要とする。簡便な方法としては針入度、ねじれ角、電気特性等を利用する等の方法^{26) - 28)}が考案されているが、いずれも製造工程で使用するには、測定にかかる時間が長い、製品を損傷する等の欠点を有している。色調の測定は簡便な装置を用いる非破壊検査手法として、非常に短い時間で測定が可能であり、製品全数に対して何ら損傷を与えずに実施することができる。FRP製造時のオンライン品質管理として樹脂の硬化度管理に応用することができると思われる。

5. 結 言

CFを光酸素化処理してエポキシ樹脂とのFRPを作製し、その色彩・色差および動的粘弾性を測定して、繊維の表面改質がFRPの特性およびマトリックス樹脂におよぼす影響について検討した。

その結果は次のとおりである。

- (1) FRPの色調および動的粘弾性（ガラス転移温度、損失係数、架橋密度）が表面処理の有無によって変化することを明らかにした。また、それらのことから、強化繊維の表面改質が繊維／マトリックスの界面状況を変化させるにとどまらず、マトリックス樹脂自体の構造や硬化挙動にも影響を与えている可能性を見い出した。
- (2) 色差と架橋密度の間には比例関係があり、樹脂の硬化度管理等の品質管理に適用できることを明らかにした。

文 献

- 1) B. Harris, O. Braddell, D. Almond, C. Lefebvre and J. Verbist, *J. Mater. Sci.* **28** (1993) 3353-3366.
- 2) A. Banerjee, A. Ogale and D. Edie, 34th Int. SAMPE Symp. (1989) 1395-1400.
- 3) J. Gerard, P. Perret and B. Chabert, "Controlled Interphases in Composite Materials", Elsevier Sci. Pub. (1990) 449-456.
- 4) 窪田大, 鈴木智, 西村興男, 田村勇, 吉川喜治, 代田忠, 工業技術院共同研究報告, No.2 (1981) 107-127.
- 5) Y. Ko, W. Forsman and T. Dziemianowicz, *Polym. Eng. Sci.* **22** (1982) 805-814.
- 6) 新保正樹, 「エポキシ樹脂の物性と構造」, 日本接着協会 (1986) 1-5.
- 7) J. Gomez, J. Mano, R. Marti, M. Monleon, A. Ribes and J. Suay, *J. Appl. Polym. Sci.* **42** (1991) 1647-1657.
- 8) T. Yoshikawa, A. Kojima and S. Otani, Extended Abs. of Int. Symp. on Carbon (1990) 442.
- 9) 吉川高雄, 小島昭, 大谷杉郎, 町田陽平, 立田利明, 辻理, 炭素 1990 [No.144] 182-189.
- 10) 吉川高雄, 小島昭, 大谷杉郎, 炭素 1992 [No.154] 224-230.
- 11) M. Takayanagi, *Mem. Fac. Eng. Kyusyu Univ.* **23** (1963) 1-13.
- 12) 中山和郎, 高分子論文集 **42**, No.12 (1985) 909-912.
- 13) 高分子学会編, 「高分子実験学 Vol.17」, 共立出版 (1984) 504-518.
- 14) 日本レオロジー学会編, 「講座レオロジー」, 高分子刊行会 (1993) 36-39.
- 15) 日本色彩学会編, 「色彩科学ハンドブック」, 東京大学出版会 (1985) 244.
- 16) 新保正樹編, 「エポキシ樹脂ハンドブック」, 日刊工業新聞社 (1987) 241-253.
- 17) D. Katz and A. Tobolsky, *J. Polym. Sci., Part A 2* (1964) 1587-1594.
- 18) 安田榮一, 材料技術 (1994) 278-282.
- 19) P. Peters and H. Albertsen, *J. Mater. Sci.* **48** (1993) 1059-1066.
- 20) H. Lee and K. Neville, "Handbook of Epoxy Resins", McGraw-hill Book Co. (1967) 5-31.
- 21) 炭素, 投稿中.
- 22) 松井醇一, 「炭素繊維の展開と評価方法」, リアライズ社 (1989) 199-201.
- 23) 村上惇, 吉識忠継, 越智光一, 新保正樹, 高分子論文集 **39** (1982) 557-561.
- 24) 新保正樹, 「エポキシ樹脂の物性と構造」, 日本接着協会 (1986) 87-109.
- 25) M. Shimbo, N. Nishiki and T. Takahama, *J. Appl. Polym. Sci.* **29** (1984) 1709-1721.
- 26) 特開昭51-131589.
- 27) 特開昭51-113591.
- 28) 特開昭58-139057.