

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 5 月 22 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K18219

研究課題名(和文)炭素繊維強化ポリマーアロイ創成のための繊維/樹脂界面の最適デザインに関する研究

研究課題名(英文)Optimum design of fiber/resin interface aiming for creation of carbon fiber reinforced polymer alloy

研究代表者

小助川 博之 (Kosukegawa, Hiroyuki)

東北大学・流体科学研究所・助教

研究者番号：00709157

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：ポリプロピレン(PP)とポリアミド(PA)の2成分を相容化させたポリマーアロイ(PP/PA)を母材とする炭素繊維強化複合材料の創成を目的として、炭素繊維とPP/PAの界面デザインの最適化に関する知見を、界面せん断強度と接着仕事を詳細に調査することで得た。炭素繊維とPP/PAの界面せん断強度と接着仕事の最適値は、繊維表面の極性およびポリマーアロイの構造に応じて異なる機序により決定されることが明らかになった。これにより、ポリマーアロイを母材とする繊維強化複合材料を開発するためには、必要とするポリマーアロイの成分と構造に応じて、最適な繊維表面の修飾方法を選定することが重要であると結論づけられた。

研究成果の概要(英文)：To create carbon fiber reinforced composite whose matrix is polymer alloy of polypropylene and polyamide (nylon) (PP/PA), the knowledge about the optimization of the design of interface between carbon fiber and PP/PA resin was investigated by taking into account interfacial shear stress and work of adhesion. The optimum interfacial shear stress and work of adhesion of carbon fiber and PP/PA resin are determined by different mechanism corresponding to the polarity of fiber and the structure of polymer alloy. In conclusion, to develop carbon fiber reinforced plastic composed of polymer alloy, it is important to select optimum chemical modification method of fiber surface in accordance with the components and structure of polymer alloy.

研究分野：複合材料

キーワード：ポリマーアロイ 炭素繊維強化熱可塑性プラスチック(CFRTP) 界面せん断強度 接着仕事 シランカップリング 表面修飾 相分離構造 フラグメンテーション試験

### 1. 研究開始当初の背景

成形加工性とリサイクル性に優れる熱可塑性樹脂を用いる炭素繊維強化プラスチック(CFRTP)の研究が活発に行われている。しかし、熱可塑性樹脂は(1)樹脂の強度と耐衝撃性が両立せず、また(2)熱硬化性樹脂と比べて炭素繊維との界面せん断強度が弱いこと複合材料の機械的特性が低いといった欠点を有している。例えば最も注目されているポリプロピレン(PP)は軽量で強度と成形性に優れるが耐衝撃性が弱く、また、官能基を有さないため炭素繊維とのせん断強度は6 MPa程度である(Hirano N., et al., 日本複合材料学会誌, 2013)。一方、ポリアミド(PA)は耐衝撃性と耐熱性に優れ、アミド結合を有するため水素結合によって炭素繊維と比較的よく接着し、乾燥状態で40 MPa程度の界面せん断強度を示すが、吸湿性が高く、吸水するとせん断強度が著しく低下してしまう(Tanaka K., et al., J Society Mater Sci, Japan, 2009)。このような熱可塑性樹脂の短所を補う方法として、2種類以上の樹脂を相容化してポリマーアロイとし、それぞれの長所を同時に発現させる方法がある。河田らは、互いに非相容性であるPPとPAを、相容化剤を用いて相容化しポリマーアロイとすることで、強度と耐衝撃性の両立の可能性を示唆している(Kawada J., et al., Polymer Preprints, Japan, 2012)。

ポリマーアロイと炭素繊維の複合化の過程で重要なのは界面接着の機序を理解し、界面せん断強度を強化する手法を考案することである。Parkらは、ポリエステルとガラス繊維の複合材では、繊維の表面自由エネルギーの極性成分を上昇させると界面せん断強度が向上すると報告している(Park S.J., et al., J Colloid Interface Sci, 2001)。この知見よりポリマーアロイにおいては、PAは極性が高い表面、PPは分散性が高い表面に選択的に結合すると考えられる。ところが、2種類以上の樹脂が相容化しているポリマーアロイのモルフォロジーは複雑であるため、局所における繊維/樹脂結合を詳細に把握する必要がある。

### 2. 研究の目的

本研究では、炭素繊維の表面自由エネルギーとポリマーアロイのモルフォロジー(相分離構造)の組み合わせが界面せん断強度および接着仕事に与える影響を評価することで炭素繊維とポリマーアロイの界面接着の機序を解明し、PP/PAポリマーアロイを母材とする炭素繊維強化複合材料を作製する上で重要となる最適な界面せん断強度を実現する界面デザインの確立を目指す。

### 3. 研究の方法

#### (1) 炭素繊維の表面化学修飾

市販の炭素繊維(T700SC、東レ)を準備し、アセトン/メチルエチルケトン混合溶媒を用

いてデサイジング処理を施した。市販の繊維をsCF(酸素濃度:21%)、デサイジング処理によって得られた炭素繊維をdCF(酸素濃度14%)と呼称する。dCFに対して濃硝酸と濃硫酸の混酸を用いた酸化処理、あるいは水素化ホウ素ナトリウムを用いた還元処理を施し、表面を酸化させた繊維(oCF、酸素濃度24%)と還元させた繊維(hCF、酸素濃度4%)を得た。また、シランカップリング処理によってdCFに極性のアミノ基(-NH<sub>2</sub>)を修飾した繊維(APCF、酸素濃度15%)と非極性のメタクリル基(-CO-C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>)を修飾した繊維(MPCF、20%)を得た。炭素繊維の表面修飾はX線光電子分光法およびフーリエ変換赤外分光法により確認された。MPCFの酸素濃度が高いのは、シランカップリングで修飾されるシランにOが含まれるためである。

#### (2) PP/PAポリマーアロイと炭素単繊維埋入試験片の作製

10 wt%の無水マレイン酸グラフト化ポリプロピレン(MAgPP)を相容化剤として、重量濃度を様々に変えたPPとPA(PA11)を200で溶融混練し、ポリマーアロイを得た。

熱プレス機を用いて得られたポリマーアロイをフィルム状に加工し、このフィルム間に(1)で得た炭素繊維の単繊維を軸方向に張力をかけながら挟み融着させることで炭素単繊維埋入試験片(Single Fiber Composite, SFC)を得た。

#### (3) フラグメンテーション試験

炭素繊維とポリマーアロイの界面せん断強度(Interfacial Shear Stress, IFSS)を評価するために、フラグメンテーション試験を行った。フラグメンテーション試験は、(2)で得たSFC試験片を繊維の軸方向に引張速度0.5 mm/minで変位1 mmまで延伸させ、破断した繊維の平均破断長(L<sub>a</sub>)を、光学顕微鏡を用いて観察した。炭素繊維の直径をd、限界引張強度をσ<sub>f</sub>として、Kellyらが示した式(a)からIFSS(τ)を導出した(Kelly, A. and Tyson, W.R., J Mech Phys Solid, 1965)。

$$\tau = \frac{3\sigma_f d}{8L_a} \quad (a)$$

#### (4) 接着仕事の評価

炭素繊維とポリマーアロイの界面に働く接着仕事W<sub>AB</sub>は式(b)により求めた。

$$W_{AB} = 2(\gamma_A^d \gamma_B^d)^{1/2} + 2(\gamma_A^h \gamma_B^h)^{1/2} \quad (b)$$

ここで、γ<sup>d</sup>は表面自由エネルギー、dは分散力成分、hは水素結合成分を示す。AとBは炭素繊維とポリマーアロイを示す。炭素繊維の表面自由エネルギーはWilhelmy法により計測した単繊維の接触角からOwens-Wendtの式より導出した。ポリマーアロイの表面自由エネルギーはWilhelmy法により計測したフィルムの接触角から同じくOwens-Wendtの式より導出した。ポリマーアロイに関しては、フィルム表面と、断面の両方の表面自由エネルギーを得た。これは、フィルム表面は非極性であるポリプロピレンが凝集しているため、極

性のポリアミドが現れる断面との相異を評価するためである。

(5) 界面におけるポリマーアロイの相分離構造の観察

走査型電子顕微鏡と透過型電子顕微鏡を用いて、炭素繊維とポリマーアロイの界面におけるポリマーアロイの相分離構造を詳しく観察した。走査型電子顕微鏡観察では、炭素繊維を埋入した試験片を-70 に設定したクライオミクロトームで切削し、この断面をシリコン基板で挟み込んで電解放出型電子顕微鏡(NVision FIB-SEM40, ZEISS)の測定室に導入し、低エネルギー(5V)の電子入射をフィルターするエネルギー選択式反射電子検出器(EsB)を用いて観察した。

透過型電子顕微鏡観察では、モリブデンメッシュに固定したポリマーアロイフィルムを、イオンモジュレータを利用したイオンミリングによりゆっくり切削して薄片化し、FE-TEM(JEM-2100F, JEOL)を用いて観察を行った。

4. 研究成果

(1) 界面せん断強度 (IFSS)

得られた SFC の IFSS を、繊維の極性と処理の方法に分けて図 1 から図 3 までに示す。繊維表面が極性となる sCF(酸素濃度: 21%)、oCF(24%)、APCF(15%)の IFSS は、PA の重量濃度に応じて上昇することが分かる。一方で繊維表面が非極性である dCF(14%)、hCF(4%)、MPCF(20%)は、PA が 100wt%の場合ではなく、PA が 40wt%となるところで最大値を示すことがわかる。このことから、炭素繊維の表面の極性によって、IFSS を決定する機序が異なることが伺える。oCF が sCF よりも低い IFSS を示すのは、oCF の限界引張強度が sCF よりも低くなったためである。これは混酸処理によって oCF が化学的に劣化したためである。また、長鎖のメタクリル基を有するシランカップリングで修飾した繊維は、hCF や dCF よりもさらに高い IFSS を示したことから、アンカー効果を利用した IFSS の向上も有効であることが分かる。

(2) 接着仕事

まず、ポリマーアロイの断面の表面自由エネルギーを用いて得た sCF、dCF、hCF、MPCF の接着仕事を図 4 に示す。いずれの繊維においても、PA 濃度が 40wt%までは接着仕事に大きな変化はなく、PA が 40wt%より大きくなると上昇する傾向がある。これはポリマーアロイの内部におけるポリアミドの分布が大きくなったことで、表面自由エネルギーの水素結合成分が上昇したためである。

一方、ポリマーアロイのフィルム表面の表面自由エネルギーを用いて得た接着仕事は図 5 のようになる。ポリマーアロイ内部断面の場合とは異なり、PA が 40wt%の時に接着仕事の最大値を示す。これは PA が 40wt%の時に表面自由エネルギーの分散成分が最も大きい値を示すためである。この傾向は非極性繊維

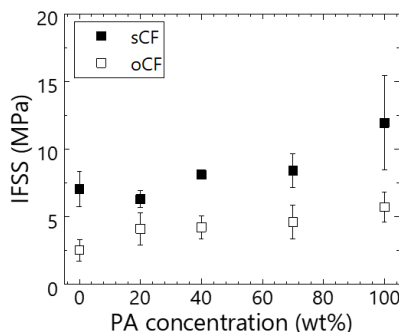


図 1 極性繊維(sCF、oCF)と PP/PA ポリマーアロイの IFSS

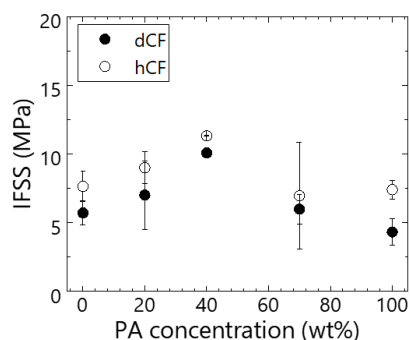


図 2 非極性繊維(dCF、hCF)と PP/PA ポリマーアロイの IFSS

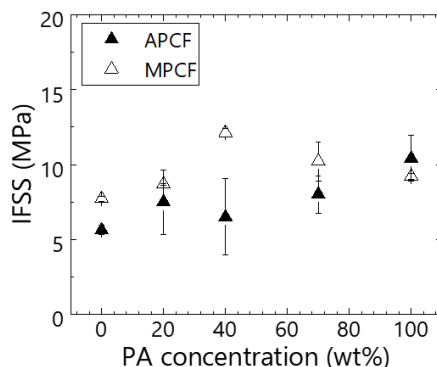


図 3 シランカップリング処理を行った繊維 (APCF、MPCF)と PP/PA ポリマーアロイの IFSS

維の界面せん断強度の場合と類似している。PA が 100wt%の時に最大の接着仕事を示すのは、ポリアミドの表面自由エネルギーの水素結合成分が著しく大きいためである。

(3) 繊維/樹脂界面におけるポリマーアロイの相分離構造

図 6 は PA が 40wt%のときのポリマーアロイの相分離構造の、図 7 は PA が 70wt%のときのポリマーアロイの相分離構造の SEM 画像である。PA が 40wt%のときは PP(黒)が連続相、

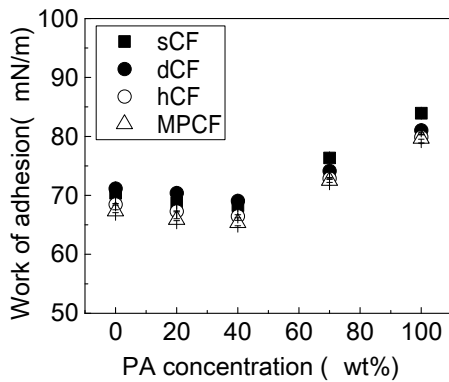


図4 ポリマーアロイ断面(内部面)の表面自由エネルギーを用いて得た各繊維と PP/PA ポリマーアロイの接着仕事

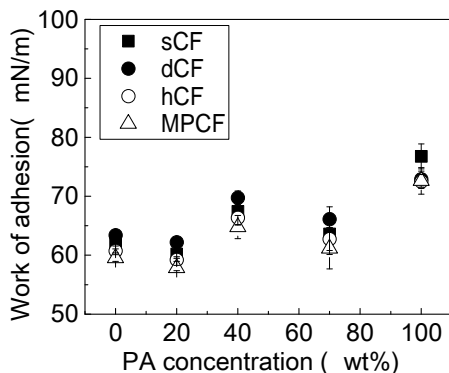


図5 ポリマーアロイ表面(PP凝集面)の表面自由エネルギーを用いて得た各繊維と PP/PA ポリマーアロイの接着仕事

PA(白)が分散相であり、PAが70wt%のときはコントラストが反転してPP(黒)が分散相、PA(白)が連続相であることが分かる。

これを踏まえた上でPAが40wt%のときのsCF(極性繊維)の表面近傍とhCF(非極性繊維)の表面近傍における相分離構造のTEM画像を図8と図9にそれぞれ示す。極性であるsCFの表面には分散相であるPAが付着しているのに対し、非極性であるhCFの表面にはPAの分散相は付着していないことが分かる。これは極性であるPAが同じく極性であるsCFの表面には接着するのに対し、非極性繊維の表面には接着しにくいことを示す。つまり非極性繊維の表面は、PPが連続相のポリマーアロイの場合、非極性のPPとのみ界面を形成するということである。この界面の状況はポリマーアロイフィルム表面と類似している。このことから、PPが連続相の濃度領域においては、非極性繊維の界面せん断強度はポリマーアロイフィルム表面の接着仕事と同様の傾向を示すものと考察される。

図10に、hCF(非極性繊維)の表面近傍におけるPAが70wt%の時のポリマーアロイのTEM画像を示す。連続相がPA、分散相がPPとな

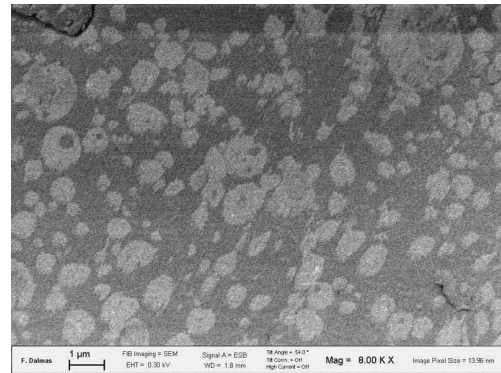


図6 PAが40wt%のときのPP/PAポリマーアロイの相分離構造のSEM画像

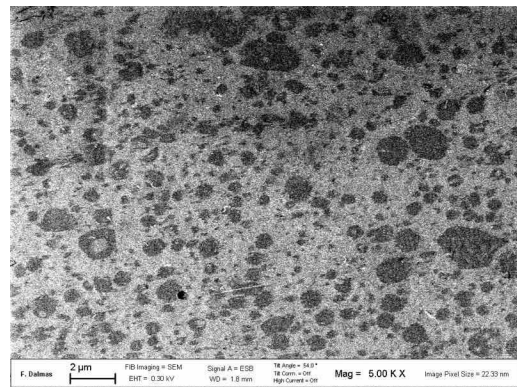


図7 PAが70wt%のときのPP/PAポリマーアロイの相分離構造のSEM画像

っているが、PPがhCFの表面に付着している様子は見られない。このことから、PAが連続相の濃度領域では、非極性繊維の表面はPPが凝集するのではなく、PA連続相と界面を形成することが分かる。非極性の繊維表面は、極性であるPAと水素結合を形成しにくいので、PAが連続相となる濃度領域では、分散成分によるvan der Waals力によって界面接着を実現しているものと考えられる。PAが100wt%の場合の、ポリマーアロイフィルム表面における表面自由エネルギーの分散成分は、40wt%におけるものよりも低い。このことは、非極性繊維の界面せん断強度が、PAが40wt%のときに最大値を示すことと矛盾しない。

#### (4) 結論

以上を踏まえ、本研究で得られた結論は以下の通りである。

- (i) PAが分散相の場合、極性繊維の表面ではPAが凝集し、水素結合による界面接着が形成される。PA濃度上昇に伴いIFSSが上昇する。
- (ii) PAが分散相の場合、非極性繊維の表面ではPP連続相とのvan der Waals力による界面接着が形成される。ポリマーアロイの表面自由エネルギーの分散成分が最大となる成分濃度のとき、最大のIFSSを示す。
- (iii) PAが連続相の場合、極性繊維の表面ではPAと水素結合による界面接着が形成される。界面接着の結合は水素結合によって飽和

しており、IFSS は母材であるポリマーアロイの降伏応力の上昇に従って上昇する。  
 (iv) PA が連続相の場合、非極性繊維の表面では PA 連続相と van der Waals 力による界面接着が形成される。ポリマーアロイの表面自由エネルギーの分散成分に従い IFSS が決定される。

PP/PA ポリマーアロイを母材とする CFRTP を開発する場合、始めに必要とする母材の特性を決定し、それに合せて成分比率を決め、最後に本研究で挙げた結論を参考にし、最適な IFSS を実現する繊維の表面修飾方法を選定することが肝要であると言える。また、上述の結論は、PP と PA 以外の熱可塑性樹脂を成分とするポリマーアロイを母材にするときにも有用となる。

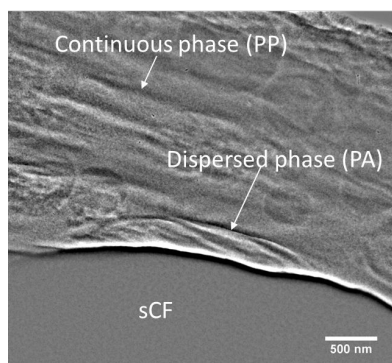


図 8 PA が 40wt% のとき (PA が分散相) の、sCF (極性繊維) の界面における相分離構造

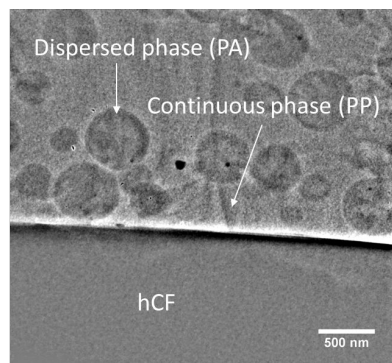


図 9 PA が 40wt% のとき (PA が分散相) の、hCF (非極性繊維) の界面における相分離構造

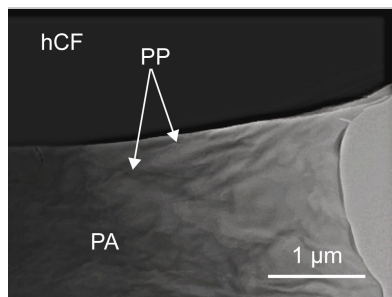


図 10 PA が 70wt% のとき (PP が分散相) の、hCF (非極性繊維) の界面における相分離構造

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 9 件)

林里緒菜, 小助川博之, 高木敏行, 炭素繊維と PP/PA ポリマーブレンドの繊維/樹脂界面接着に関する相分離構造の影響, 日本機械学会東北支部第 53 期総会・講演会, 2018 年 3 月 15 日, 東北大学(宮城県仙台市)

Hiroyuki Kosukegawa, Florent Dalmas, Riona Hayashi, Jean-Yves Cavaille, Toshiyuki Takagi, Analysis of Interface Structure between Carbon Fiber and Immiscible Two-component Polymer Blend, ElyT Workshop 2018 9th Annual Workshop, 2018 年 3 月 7 日, Satillieu (FRANCE)

Riona Hayashi, Hiroyuki Kosukegawa, Toshiyuki Takagi, Improvement of the Interfacial Shear Strength of Surface Modified Carbon Fiber and Polymer Blend, Fourteenth International Conference on Flow Dynamics, 2017 年 11 月 2 日, Sendai (JAPAN)

林里緒菜, 小助川博之, 高木敏行, 炭素繊維と PP/PA ポリマーアロイの繊維/樹脂界面せん断強度の評価, 日本機械学会 2017 年度年次大会, 2017 年 9 月 4 日, 埼玉大学 (埼玉県さいたま市)

Riona Hayashi, Hiroyuki Kosukegawa, Toshiyuki Takagi, Effect of Carbon Fiber Surface Modification on PP/PA Polymer Alloy in Evaluation of Interfacial Shear Stress, 16th European Polymer Federation Congress 2017, 2017 年 7 月 4 日, Sendai (JAPAN)

林里緒菜, 小助川博之, 高木敏行, 表面化学修飾を施した炭素繊維と PP/PA ポリマーアロイの界面せん断強度の評価, 安全・安心な社会を築く先進材料・非破壊計測技術シンポジウム【函館】, 2017 年 3 月 13 日, サン・リフレ函館(北海道函館市)

Riona Hayashi, Hiroyuki Kosukegawa, Toshiyuki Takagi, Effect of surface modified carbon fiber on PP/PA polymer alloy in interfacial shear strength, Thirteenth International Conference on Flow Dynamics, 2016 年 10 月 11 日, Sendai (JAPAN)

林里緒菜, 小助川博之, 高木敏行, PP/PA ポリマーアロイと炭素単繊維の界面せん断強度に対する繊維の表面化学修飾の影響評価, 日本機械学会 2016 年度年次大会, 2016 年 9 月 12 日, 九州大学(福岡県福岡市)

林里緒菜, 小助川博之, 高木敏行, 炭素繊維と PP/PA11 ポリマーアロイの界面におけるせん断強度とモルフォロジーの評価, 日本機械学会東北学生会第 4 6 回学生員卒業

研究発表講演会, 2016年3月4日, 福島大学  
(福島県福島市)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕  
該当なし

〔その他〕  
受賞

林里緒菜, 小助川博之, 高木敏行, 新進  
賞, 一般社団法人日本非破壊検査協会, 2017  
年3月13日

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

小助川 博之 (KOSUKEGAWA, Hiroyuki)  
東北大学・流体科学研究所・助教  
研究者番号: 00709157