

令和 2 年 6 月 29 日現在

機関番号：21401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K14560

研究課題名（和文）酸素・アルゴン混合ガスプラズマ処理による繊維強化複合材料の高強度化に関する研究

研究課題名（英文）Study on strengthening of fiber reinforced composite materials by oxygen/argon mixed gas plasma treatment

研究代表者

施 建 (SHI, Jian)

秋田県立大学・システム科学技術学部・助教

研究者番号：40735867

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は強化繊維と樹脂の界面強度を向上するため、混合ガスプラズマ処理法を使用して実験を行った。直交表を用いて、GFRP、CFRPのそれぞれの層間せん断強度の最適値とプラズマ処理条件の最適条件が判明した。また、プラズマ処理を行うことで、繊維表面が粗くなり、新たな官能基が生成されることで、界面せん断強度、濡れ性を大幅に向上したが、過度なプラズマ照射は繊維の一部を損傷させ、繊維強化プラスチックでも力学特性が低下する恐れがあるため、処理条件は慎重に吟味するべきである。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は混合ガスプラズマ処理を行い、効果的に強化繊維と樹脂の界面強度の向上を実現した。化学的な側面と物理的な側面の両方から、新たな評価手法を用いることで界面特性を評価した。本研究の成果は繊維/樹脂の界面特性にとどまらず、異性材料の接着評価も応用できる。また本研究は比較的低い処理電力で行ったが、繊維の損傷は避けられなかったため、今後の更なる技術開発や工業的な応用には重要な参考になる。

研究成果の概要（英文）：In order to improve the interfacial strength between the reinforced fiber and the resin, an experiment was performed using the mixed gas plasma treatment method. The optimum values of the interlaminar shear strength of GFRP and CFRP and the optimum conditions of plasma treatment were found by using the orthogonal table. In addition, the plasma treatment roughens the fiber surface and creates new functional groups, which greatly improves the interfacial shear strength and wettability, but excessive plasma irradiation damages part of the fiber. However, even with fiber reinforced plastics, the mechanical properties may deteriorate, so the treatment conditions should be carefully examined.

研究分野：機械材料，材料力学

キーワード：繊維強化複合材料 表面・界面特性 機械材料・材料力学 混合ガスプラズマ

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

地球温暖化問題が深刻化する近年、運輸業界では、低燃費化によるエネルギー効率向上を図る動きがあった。材料学の観点からは車体の軽量化が挙げられ、繊維強化複合材料は軽くて強いいため、注目され始めた。

繊維強化複合材料の力学特性は、樹脂、強化材、界面の3つの要素で決定される。一旦使用する樹脂と強化材が決まってしまうと、繊維強化複合材料の力学特性が界面特性に左右される。高強度化を実現するためには、強化繊維と樹脂間の界面強度特性の向上が必要不可欠である。

しかし、現在定着してきた強化材はガラス繊維、炭素繊維のような無機繊維が多い、無機繊維は有機系の樹脂との相性はあまりよくない。また、ガラス繊維や炭素繊維の表面が平滑かつ不活性のため、強化材と樹脂の接着性が低いのが従来の問題である。

近年、界面強度特性を向上させることを目的として、様々な表面改質方法が研究されている。シランカップリング処理、酸性酸化法、蒸着法、プラズマ処理などが挙げられる。その中でも、低温プラズマ処理は、繊維の極表層のみを改質するため、繊維自身の物性を損なうことなく官能基を導入することが可能であり、また、化学的処理法とは異なり廃液の処理が不要であるため、環境負荷が少ないといった利点を有していることから注目されている。松岡敬らは酸素プラズマ処理を行って、PBO 繊維とエポキシ樹脂の界面強度を向上した。Dong Liu らはアルゴンプラズマ処理を行って、PBO とビスマレイミド樹脂の界面強度の向上を報告している。しかし、どれも単一ガス雰囲気で行われた。ガス種による影響についての議論はあまりなかった。本研究では、酸素を含有する官能基の生成による繊維表面の不活性を改善できる酸素と表面エッチングが期待できるアルゴンガスを同時に導入し、混合ガスプラズマ処理法を用いて、強化繊維と樹脂の界面強度を向上し、その界面向上のメカニズムを解明し、繊維強化複合材料の高強度化を実現する。

### 2. 研究の目的

本研究は、強化繊維と樹脂の界面強度を上げるため、新規方法として混合ガスプラズマ処理の最適条件の確立を目的とする。具体的には、プラズマ処理効果において重要となる混合ガスの割合、処理電力、処理時間、処理圧力といった処理諸条件への依存度を明らかにし、最適化を図る。X線光電子分光装置から得られる表面化学組成、三点曲げショートビーム法から得られる層間せん断強度、引張試験から得られる接着強度と引張強度、電子顕微鏡から得られる断面写真および接触角度計から得られる接触角度を界面強度の指標として評価し、繊維強化複合材料の高強度化を実現する。

### 3. 研究の方法

#### (1) 処理条件の最適化

プラズマ処理効果が処理条件に大きく依存し、その効果に及ぼす影響を究明するため、処理電力、処理時間、ガス流量およびガス混合比といった処理条件の最適化を行う。

直交表は与えられた複数因子の全水準を組み合わせなくても、各因子の効果が独立して評価できる組み合わせの表であり、顕著な因子を洗い出す。因子：処理電力(A)・処理時間(B)・ガス流量(C)・ガス混合比(D, O<sub>2</sub>:Ar), それぞれの水準：100W, 150W, 200W・1min, 3min, 5min・50sccm, 100sccm, 150sccm・7:3, 6:4, 5:5とする。相互作用を考量し、4因子3水準のL27直交表を改造し、実験を行った。

表1 L27直交表

| 実験番号      | 因子 |   |     |   |     |     |       |   |     |
|-----------|----|---|-----|---|-----|-----|-------|---|-----|
|           | A  | B | A×B | C | A×C | B×C | A×B×C | D | A×D |
| 1         |    |   |     |   |     |     |       |   |     |
| (2~26 省略) |    |   |     |   |     |     |       |   |     |
| 27        |    |   |     |   |     |     |       |   |     |

#### (2) 繊維強化複合材料の作製およびその力学特性の評価

VarTM 成形法を用いて、最適処理が行われてきた繊維強化複合材料を作製した。比較のため、未処理の試験片を加えて、層間せん断強度(ILSS)、界面せん断強度(IFSS)、曲げ強度などの力学特性を評価した。

#### (3) 界面強度向上のメカニズムを解明する

界面強度が向上した原因を突き止めるため、表面の活性基および表面組成が検出できるX線光電子分光装置と表面の凸凹が観察できる原子間顕微鏡を使用し、界面強度向上のメカニズムを解明した。また、濡れ性も加えて評価した。

#### 4. 研究成果

(1) 直交表で定めた 27 回の実験データを基に分散分析を行った。その結果、GFRP のプラズマ処理条件に有効な因子は、処理電力 A、処理時間 B、ガス流量 C、ガス混合比 D であった。最適条件時(処理電力 A は 100W、処理時間 B は 3 分、ガス流量 C は 50sccm、ガス混合比 D は 5 : 5)の ILSS は 68.81MPa となった。同様に、CFRP のプラズマ処理条件に有効な因子は、処理電力 A、処理時間 B、ガス流量 C、ガス混合比 D ということが判明した。また、最適条件時(処理電力 A は 150W、処理時間 B は 5 分、ガス流量 C は 150sccm、ガス混合比 D は 5 : 5)の ILSS は 94.06MPa となった。

(2) IFSS を測定するため、マイクロドロップレット法を使用した。未処理の試験片に比べて、プラズマ処理を行うことで、ガラス繊維と炭素繊維はそれぞれ最大で 92.7%と 103.8%の界面せん断強度が上昇した。三点曲げの結果は、GFRP の三点曲げ強度は変化しなかった。それに対し、曲げ弾性率は低下した。また、GFRP 破断面の観察結果からプラズマ処理を行うことで繊維の引抜きや界面剥離は発生しなくなり、接着性が向上した様子が確認できた。つまり、接着性は向上したが、ガラス繊維の引張強度が大幅に低下しているため、曲げ強度が変化しなかったと考えられる。CFRP の三点曲げ強度は 54.3%上昇し、曲げ弾性率は 24.1%上昇した。また、CFRP の破断面の観察結果からプラズマ処理を行うことで繊維の引抜きや界面剥離は発生しなくなり、接着性が向上した様子が確認できた。CFRP の曲げ特性向上した理由として、プラズマ処理による炭素繊維の損傷がガラス繊維よりも少なかったためと考えられる。

(3) XPS を使用し、繊維表面の官能基の変化を解明することでプラズマ処理の影響を調査した。その結果、プラズマ処理を行うことでガラス繊維表面の酸素の割合が増加し、炭素の割合が減少していることが確認できた。また、C1s 内殻準位スペクトルの変化の結果から、プラズマ処理を行うことで親水性基である C=O が多く確認された。この結果から層間せん断強度を向上させた官能基はカルボニル基(C=O)だと考えられる。AFM の結果からは、ガラス繊維、炭素繊維ともにプラズマ処理を行うことで表面粗さが粗くなっていることが確認できた。これは、プラズマエッチングによって繊維表面が粗くなったと考えられる。精製水を使用した場合は、未処理では浸透するまで 3017ms 要したのに対し、150W で処理した試験片は 183ms と大幅に浸透性が向上していることが分かる。繊維への濡れ性が上昇していることが分かった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

|  |                               |
|--|-------------------------------|
| 1. 著者名<br>Zhu Peng, Shi Jian, Bao Limin  | 4. 巻<br>509                   |
| 2. 論文標題<br>Effect of polyetherimide nanoparticle coating on the interfacial shear strength between carbon fiber and thermoplastic resins | 5. 発行年<br>2020年               |
| 3. 雑誌名<br>Applied Surface Science  | 6. 最初と最後の頁<br>145395 ~ 145395 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>10.1016/j.apsusc.2020.145395  | 査読の有無<br>有                    |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難   | 国際共著<br>該当する                  |

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 1件/うち国際学会 4件）

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Jian Shi, Yuji Yamamoto, Mamoru Mizuno, Chunhong Zhu   |
| 2. 発表標題<br>Enhancement of interfacial performance of fiber/epoxy composites by a two-step surface treatment |
| 3. 学会等名<br>5th International Conference on Materials and Reliability (国際学会)                                 |
| 4. 発表年<br>2019年   |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Jian Shi, Yuji Yamamoto, Mamoru Mizuno, Chunhong Zhu   |
| 2. 発表標題<br>Effect of silane coupling treatment on interfacial property of carbon fiber reinforced plastic |
| 3. 学会等名<br>The 15th Asian Textile Conference (国際学会)   |
| 4. 発表年<br>2019年   |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>星山和輝, 水野衛, 施建                   |
| 2. 発表標題<br>POSSを用いた炭素繊維表面処理によるCFRPの界面特性の向上 |
| 3. 学会等名<br>日本機械学会東北学生会第50回卒業研究発表講演会        |
| 4. 発表年<br>2020年                            |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Jian Shi   |
| 2. 発表標題<br>Enhanced mechanical properties of glass fiber/epoxy composites by fiber surface treatment using plasma |
| 3. 学会等名<br>The Japan-China Textile-Composite Symposium 2018 (招待講演) (国際学会)   |
| 4. 発表年<br>2018年   |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>内藤昇汰, 施建, 水野衛, 杉本尚哉                      |
| 2. 発表標題<br>プラズマ処理を用いたガラス繊維強化プラスチックの界面特性向上したメカニズムの解明 |
| 3. 学会等名<br>平成29年度繊維学会秋季研究発表会                        |
| 4. 発表年<br>2017年                                     |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Shota Naito, Jian Shi, Mamoru Mizuno, Masaya Sugimoto   |
| 2. 発表標題<br>Optimization of plasma processing conditions for improving on adhesion of glass fiber composite materials |
| 3. 学会等名<br>The 45th Textile Research Symposium (国際学会)  |
| 4. 発表年<br>2017年  |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

|  | 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号) | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号) | 備考 |
|--|---------------------------|-----------------------|----|
|  |                           |                       |    |