

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 27 日現在

機関番号：33302

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2023

課題番号：19K05039

研究課題名（和文）新奇高性能プラズマによるCFRTPの融点未満の直接接合とメカニズムの解明

研究課題名（英文）Direct bonding of CFRTP at temperatures under melting point by using a novel highly efficient plasma and elucidation of the mechanism

研究代表者

遠藤 和弘（Endo, Kazuhiro）

金沢工業大学・高信頼理工学研究センター・教授

研究者番号：50356606

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）：軽くて強い特長を持つCFRPを金属の代替材料として使うためには、接合技術の開発が喫緊の課題である。我々は、プラズマ照射により樹脂表面へ導入した官能基の寿命が長いという特長の新奇高性能プラズマを用いて、CFRPの接合を融点未満の温度で行い、36MPaという極めて強い接合強度を実現した。これにより、ボルト、接着剤、熱融着などの従来の接合法における問題点を解決した。本研究では接合するCFRPについて、水の接触角、CFRP表面のXPS、せん断強度測定、接合面の顕微鏡観察を行い、プラズマによる直接接合のメカニズムを明らかにする。プラズマ照射材料が産業資材として流通するように、照射効果の持続性を調べる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

新奇高性能プラズマにより、融点未満の温度で、融着せずにCFRPの直接接合に成功した。そのメカニズムの解明は、より強い接合を実現するために不可欠である。この研究が「不思議の解明」という、大学での学術研究に止まらず、新しい産業創出の目になることを目指す。その意味で、本研究の成果が、社会実装できるか、否かは極めて重要である。社会実装として、「安全で安心な」社会の実現を目指し、橋梁などのインフラを対象とした補修・補強、および排ガス規制が厳しくなる中、モビリティの軽量化に貢献できる補強材料の開発に取り組んだ。いずれも、プラズマによるCFRPの接合が要の技術になる。

研究成果の概要（英文）：The development of the joining technology is an urgent problem in order to use the CFRP with light and strong features as a substitute of the metals. We performed the joining of the CFRP at temperatures under melting point by using a novel highly efficient plasma. This approach generates on the surface of the resin functional groups with a long lifetime. Surface states before and after plasma treatments were observed by measurements of the contact angle of water and XPS. Using the functional groups generated under the plasma treatments we successfully demonstrated fabrication of a joint with extremely strong shear stress of 36 MPa. It results that we solved the problems of conventional joining methods of CFRP by using bolts, adhesives or thermal adhesion. Durability test of plasma irradiation effect was carried out for the penetration of our CFRP. Finally, through a thermodynamic approach, the mechanism of direct bonding by the plasma irradiation was elucidated.

研究分野：新材料の開発

キーワード：CFRP プラズマ 直接接合 接合メカニズム 社会実装

## 1. 研究開始当初の背景

炭素繊維は比重が鉄の4分の1、重量当たりの強度が10倍と、軽さと強さを両立し、腐食しないため、金属の代替素材として急速に用途が広がりつつある。特に、熱可塑性樹脂を炭素繊維で強化した炭素繊維強化熱可塑性樹脂(CFRTP)は、成形サイクルが短く、成形後に二次加工が可能、リサイクルによる低コスト化が可能などの特長を持つ。

CFRTPの成形加工品の世界市場は大きな成長が見込まれているが、加工、その中でも接合は、現状で多くの問題点を抱えている。そこで我々は、従来の接合法の問題点を解決し、CFRTP同士の接合を行う、全く新しい原理の独自技術を開発してきた。

従来は、ボルト、接着剤、熱融着で接合が行われているが、図1に示すように問題点が多い。そのための代替する接合法として現在、レーザー融着、超音波融着、高周波融着による手法が研究されている。これらはいずれもCFRTP表面を溶融して接合する熱融着であり、母材のマトリックス樹脂が溶け出て変形し、母材の強度が低下する、接合面を均一に溶融できない、厚板の接合が困難、溶融下での圧力制御が難しい、等の問題点があり、原理的には最弱の結合である分子間のファンデルワールス結合のため、強固な接合は望めない。

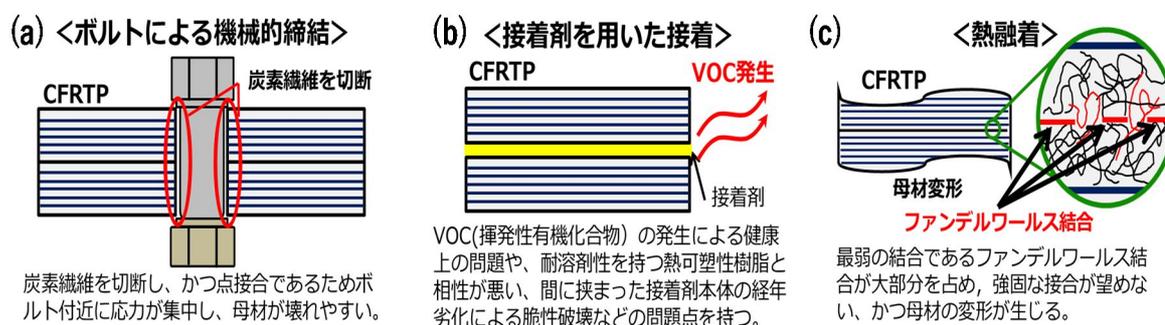


図1 従来の接合法

このため、今日これらの問題点を解決するCFRTPの新しい接合法が求められている。代替する接合法として現在、レーザー融着、超音波融着、高周波融着による手法が研究されている。これらの手法はいずれもCFRTP表面を溶融して接合する熱融着であり、母材のマトリックス樹脂が溶け出て変形し、母材の強度が低下する、接合面を均一に溶融できない、厚板の接合が困難、溶融下での圧力制御が難しい、等の問題点がある。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、CFRPの実用化のために、従来のCFRPの接合法の問題点を凌駕する新しい接合技術を開発する。そして、より強固に接合できるように、接合のメカニズムを解明し、接合を支配する因子を見つける。この研究が「不思議の解明」という、知的好奇心のインセンティブとする大学での学術研究に止まらずに、新しい産業創出の芽になることを目指す。

## 3. 研究の方法と研究成果

我々は、プラズマ照射により表面で生成した官能基の寿命が長いという、一般のプラズマにはない特異な特長を持つ新奇高性能プラズマを用いて、極めて強固な直接接合を

実現した。これにより、融点未満の温度で、熔融せずに接合することができ、母材の変形・劣化を抑えることが可能になった。さらに、厚板の接合が可能(図2)、官能基が長寿命のため、産業素材として流通、現場接合も可能など、ボルト、接着剤、レーザー・超音波・高周波融着による従来の接合の問題点をブレイクスルーした革新的手法として、特許を取得した(遠藤, “接合物の製造方法” 登録番号: 第 6683993 号, 2022.2.7)。特許では、どのような CFRP、樹脂、金属が直接接合できるか、接合条件は如何なるものかについて示した。

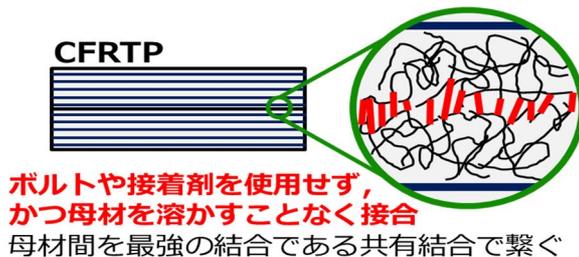


図2 高性能プラズマによる直接接合

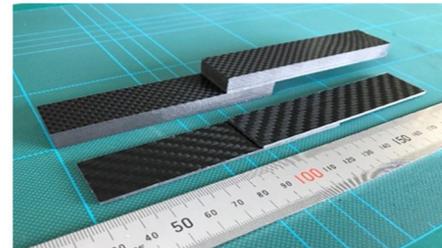


図3 厚板の接合(溶かさずに、強く、高精度に接合)

我々は、この新奇高性能プラズマを用いて、世界で初めて、融点未満の温度で、融着することなく、PA6、PA66、PP、PPS、PC、PET、PEI 等をマトリックスとする CFRP の直接接合に成功した。この研究が「不思議の解明」という、知的好奇心の追求をインセンティブとする大学での学術研究に止まらずに、新しい産業創出の芽になることを目指す。

図4に PEEK の CFRP 同士のせん断強度測定の結果を示す。プラズマ未照射では接合しないが、照射すると接合して、せん断強度は大きく上昇する。

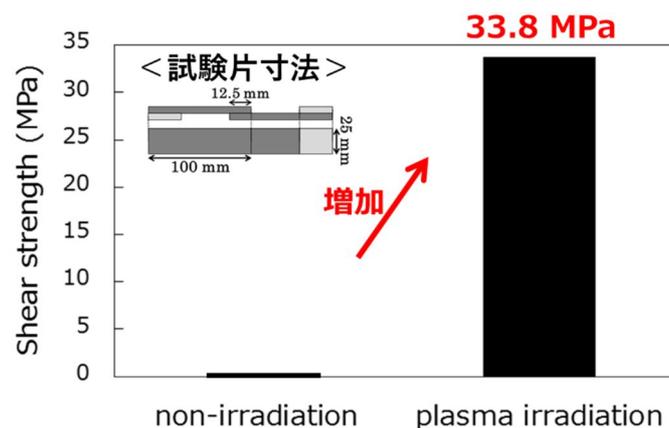


図4 CF / PEEK 同士の接合におけるせん断強度測定結果

この CFRP の接合は、プラズマ照射により樹脂表面へ導入したヒドロキシ基  $-OH$ 、カルボキシ基  $-COOH$  が、次式のように母材間で脱水縮合反応を起こし、その結果、生成したエステル基  $-COO-$  の共有結合が CFRP 間を繋ぐ、直接接合であると、我々は仮説を立てた。共有結合はダイヤモンドのように化学結合の中でも最も強固な結合である

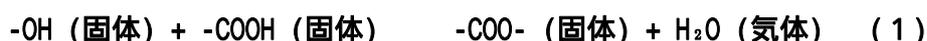
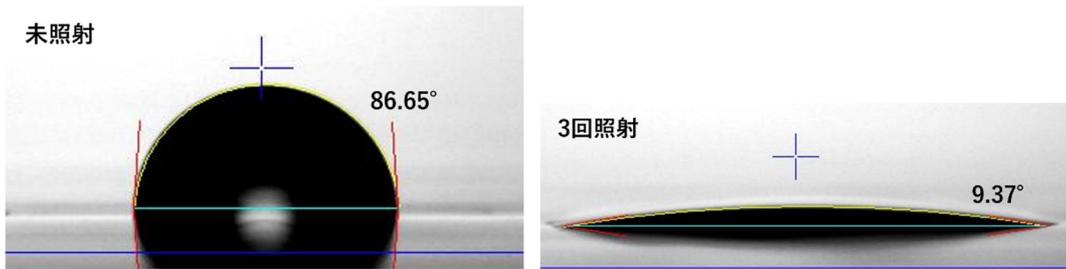
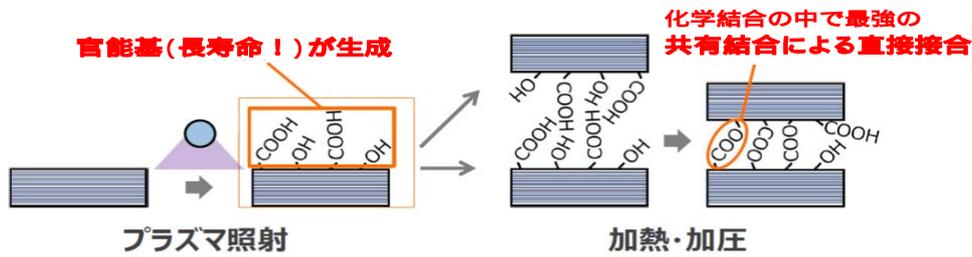


図5に接合メカニズムの仮説を図示する。その根拠は、プラズマ照射しないと接合

しないこと、水の接触角測定ではプラズマ照射により親水性の官能基が付与されていること(図6(a),(b)) X線光電子分光(XPS)測定から、ヒドロキシ基やカルボキシ基の官能基の生成を示すピークが見出されたことにある。



(a) 未照射 (b) 3回照射  
**図6 プラズマ照射における水の接触角変化(CF/PEEK)**

(1)式のエステル化反応(脱水縮合反応)が平衡に達しているとき、反応の自由エネルギー変化  $G$  は平衡定数を  $K$  とし、次のように表すことができる。

$$G = -RT \ln K,$$

一方、 $G = H - TS$  より、 $\ln K = -H/R \times 1/T + S/R$

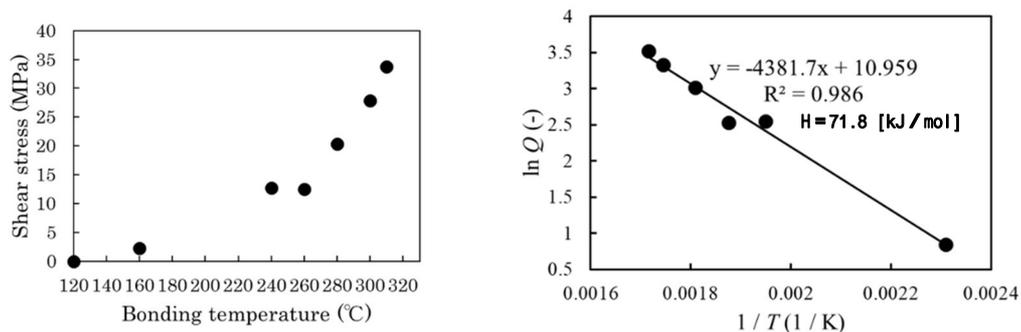
ここで、平衡定数  $K = \frac{[-COO-] \cdot [H_2O]}{[-OH] \cdot [-COOH]}$   $[-COO-]^2$

せん断強度  $Q$  は生成したエステル基の量  $[-COO-]$  に比例するので、 $Q = k[-COO-]$

したがって、

$$\ln Q = -\frac{\Delta H}{2R} \times \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{2R} + \ln k$$

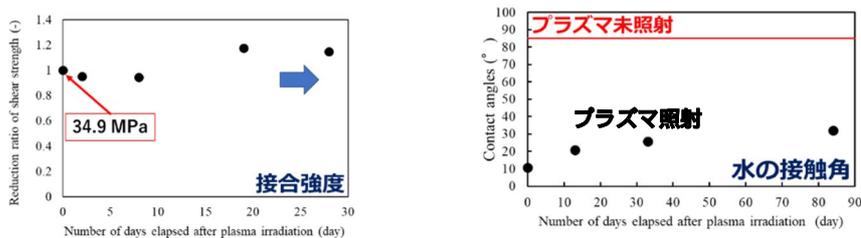
実際に、縦軸にせん断強度の対数( $\ln Q$ )と横軸に接合温度の逆数( $1/T$ )をプロットすると、図7(b)のような良好な直線関係が得られた。このことにより、プラズマによる直接接合が、(1)式で示した官能基によるエステル化反応(脱水縮合反応)であることが推察される。酢酸とエタノールによる液体のエステル化反応は知られているが、固体でのエステル化反応を見出し、その反応メカニズムを固体の熱力学的視点からアプローチしたのは、我々が初めてであり、学術的独自性を有していると考えられる。



(a) 接合温度と接合強度の関係 (b) 熱力学的グラフ

**図7 CF/PEEKにおける接合温度とせん断応力の関係**

我々の直接接合を可能にした、他のプラズマにはない官能基の長寿命化について、プラズマ照射条件、プラズマ照射試料の保存雰囲気を変えて、水の接触角、接合強度を調べた。その結果、CF/PEEK について、照射回数 3 回、空气中・25 保存で、プラズマ照射効果を 1 か月間保持できた（図 8）。



(a) せん断強度 (b) 接触角

図 8 プラズマ照射効果における経時変化

我々はプラズマ照射により、カルボキシ基 - COOH や水酸基 - OH が安定に生成することから、直接接合だけでなく、接着剤の使用についても、より強固に接着できるのではないかと考えた。いずれの結果もプラズマ照射することにより接合強度が 3 ~ 10 倍に増加している。



(a) CF / PA6 (b) CF / PP

図 9 プラズマの接着材接合（瞬間接着剤）



(a) CF / PA6 (b) CF / PP

図 10 プラズマの接着材接合（エポキシ樹脂）

プラズマ照射により官能基を付与した高接着性 CFRP シートを用いることにより、橋梁補修・補強が容易になり、工程の削減、工期の大幅短縮で人件費が削減、早急に完成可能、塩害や錆に強い。金属との接合で、軽量かつ高強度の自動車ができる。について、社会実装を行っている。



図 11 高度経済成長期に建設された橋梁の老朽化

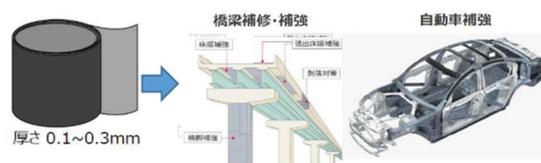


図 12 高接着性 CFRP シートの応用

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 松葉晃, 瀬戸雅宏, 山部昌
2. 発表標題 繊維織物を用いた接合界面の構造発現による異種プラスチック接合に関する研究
3. 学会等名 日本設計工学会北陸支部 令和4年度研究発表講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 安田 尚太, 鈴木 亨, 瀬戸 雅宏, 山部 昌
2. 発表標題 金属-樹脂射出成形接合品の接合強度と繊維長の関係
3. 学会等名 日本設計工学会北陸支部 令和4年度研究発表講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 藤岡一樹, 田中宏明, 瀬戸雅宏, 山部昌
2. 発表標題 繊維織物を用いた異種プラスチック間の接合に関する研究
3. 学会等名 プラスチック成形加工学会第31回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 藤岡一樹, 和田拓己, 瀬戸雅宏, 田中宏明, 山部昌
2. 発表標題 CFRTPの一体成形による接合強度向上に関する研究
3. 学会等名 プラスチック成形加工学会 2019年度年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤岡一樹, 和田拓己, 瀬戸雅宏, 田中宏明, 山部昌
2. 発表標題 CFRTP の接合強度向上に関する研究
3. 学会等名 日本設計工学会北陸支部 令和元年度研究発表講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤岡一樹, 瀬戸雅宏, 田中宏明, 山部昌
2. 発表標題 CFRTPの一体成形による接合強度向上に関する研究 -積層方向の母材接合部のせん断強度評価-
3. 学会等名 プラスチック成形加工学会 2019年度秋季大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計3件

産業財産権の名称 大気圧プラズマによる樹脂及び樹脂を用いた複合材料の直接接合技術	発明者 遠藤和弘、和田倫明	権利者 金沢工業大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-137394	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 接合物の製造方法及び接合物	発明者 遠藤和弘	権利者 金沢工業大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-001466	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 接合物の製造方法及び接合物	発明者 遠藤和弘	権利者 金沢工業大学
産業財産権の種類、番号 特許、PCT/JP2019/017063	出願年 2019年	国内・外国の別 外国

〔取得〕 計1件

産業財産権の名称 接合物の製造方法	発明者 遠藤和弘	権利者 金沢工業大学
産業財産権の種類、番号 特許、特許第6683993号	取得年 2020年	国内・外国の別 国内

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	和田 倫明  (Wada Michiaki)  (30839593)	金沢工業大学・革新複合材料研究開発センター・研究員    (33302)	
研究分担者	金原 勲  (Kinpara Isao)  (50011101)	金沢工業大学・産学連携室・教授    (33302)	
研究分担者	瀬戸 雅宏  (Seto Masahiro)  (90367459)	金沢工業大学・工学部・教授    (33302)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関