

炭素繊維強化樹脂系複合材料における界面および
界面層の機能解明と構造制御に関する研究

平成27年11月11日

弓取 修二

目次

第1章 総論	6
1.1 はじめに	6
1.2 炭素繊維強化樹脂系複合材料を取り巻く状況	6
1.3 本研究の目的	11
第2章 炭素繊維強化樹脂系複合材料における界面の検討の高度化に向けた X線光電子分光法(XPS)による炭素材料表面の分析方法の予備的検討	13
2.1 目的	13
2.2 実験	
2.2.1 材料	13
2.2.2 陽極酸化	13
2.2.3 XPSによる分析	14
2.3 結果	15
2.3.1 未処理ガラス状炭素(GC)のXPS分析	15
2.3.2 GCの陽極酸化	16
2.3.3 C _{1s} スペクトルのカーブフィッティング	21
2.3.4 陽極酸化処理GCの再熱処理後のC _{1s} スペクトルの確認	22
2.4 結論	24
第3章 石炭ピッチ系炭素繊維の陽極酸化処理における電解質がエポキシ樹脂 との接着性に及ぼす影響 ～H ₂ SO ₄ 水溶液とNaOH水溶液との比較～	25
3.1 目的	25
3.2 実験	25
3.2.1 炭素繊維の表面処理	25
3.2.2 表面酸素濃度と表面官能基の評価方法	26
3.2.3 ラマン分光法による評価	27
3.2.4 界面せん断強度(IFSS: Interfacial shear strength)の測定	27
3.3 結果	28
3.3.1 XPSによる炭素繊維表面の分析	28
3.3.2 表面官能基の評価	29
3.3.3 IFSS測定結果と評価	32
3.3.4 SEMによる分析結果	34
3.3.5 ラマン分光法による分析結果	36
3.4 考察	38

3.4.1	電解質が炭素繊維の表面酸化に及ぼす影響	38
3.4.2	ラマン分光法による分析結果	39
3.4.3	NaOH 水溶液中で陽極酸化処理された炭素繊維	39
3.4.4	表面酸化状態の概念図	40
3.4.5	IFSS に及ぼす電解質の影響	42
3.5	結論	42
第 4 章	石炭ピッチ系炭素繊維とエポキシ樹脂との接着性向上に関する 陽極酸化処理時のアルカリ性電解質の最適化に関する検討	43
4.1	目的	43
4.2	実験	43
4.2.1	炭素繊維の表面処理	43
4.2.2	表面酸素濃度と表面官能基の評価方法	44
4.2.3	IFSS の測定	44
4.3	結果	45
4.3.1	XPS による分析	45
4.3.2	表面官能基の分析	48
4.3.3	IFSS の評価	51
4.4	考察	53
4.4.1	表面処理が IFSS に及ぼす影響	53
4.4.2	NaOH 水溶液を用いた場合の IFSS の低下	53
4.4.3	炭素繊維表面形態が IFSS に及ぼす影響	57
4.4.4	種々の電解質が炭素繊維表面形態に及ぼす影響	58
4.5	結論	60
第 5 章	炭素繊維強化熱可塑性樹脂複合材料の機械的特性に及ぼす 界面層の影響 ～炭素繊維強化ポリエーテルスルホンにおける サイジング剤の役割について～	61
5.1	目的	61
5.2	実験	61
5.2.1	材料	61
5.2.2	臭素化エポキシ(Br-epoxy)サイジング剤を用いた炭素繊維の 表面コーティング	62
5.2.3	Amino-terminated PES (APES) による炭素繊維の 表面コーティング	63
5.2.4	単繊維埋め込み法の試験片調製	63

5.2.5	単繊維埋め込み法	65
5.2.6	破断パターン	66
5.2.7	表面分析	68
5.3	結果	68
5.3.1	PES マトリックスにおける繊維の IFSS	68
5.3.2	エポキシマトリックス樹脂を用いた IFSS に関する比較実験結果	72
5.3.3	種々の表面処理を行った炭素繊維の表面分析	74
5.3.4	複合材料破断面のイメージング	75
5.4	考察	77
5.5	結論	78
第 6 章	無水マレイン酸変性ポリプロピレンサイジング剤を炭素繊維 に塗布した CF/PP の界面接着性および機械的特性評価と界面の構造制御 についての検討	79
6.1	目的	79
6.2	実験試料および実験方法	80
6.2.1	供試材料	80
6.2.2	MAPP を用いたサイジング剤の塗布	80
6.2.3	単繊維引抜試験	80
6.2.4	射出成形機による成形品の作製	82
6.2.5	機械的特性の評価	83
6.3	結果および考察	83
6.3.1	サイジング剤濃度と MAPP の付着量	83
6.3.2	単繊維引抜試験結果	84
6.3.3	単繊維引き抜き試験後の繊維表面観察及び表面分析	85
6.3.4	射出成型品の機械的特性評価	88
6.3.5	MAPP 使用削減効果の検討	91
6.4	結論	92
第 7 章	炭素繊維上のカーボンナノチューブ成長による炭素繊維/ ポリプロピレン複合材料の界面特性の改善	93
7.1	目的	93
7.2	実験試料および実験方法	94
7.2.1	炭素繊維上での CNT の触媒成長	94
7.2.2	単繊維引張試験	94

7.2.3 繊維引き抜き試験	95
7.3 結果と考察	95
7.3.1 黒鉛繊維の表面形態	95
7.3.2 単繊維引張試験結果	96
7.3.3 繊維引き抜き試験結果	97
7.4 結論	101
第8章 結言	102
第9章 参考文献	107
Appendix	112

第1章 総論

1.1 はじめに

1992年ブラジル・リオデジャネイロで開催された国連環境開発会議において、155カ国による気候変動枠組み条約への署名がなされて以降、二酸化炭素等の温室効果ガス削減に向け、地球規模での活動が展開されている。とりわけ、2005年2月16日、京都議定書発効後は、今後の地球温暖化対策について、国を挙げての更なる率直的な取組が求められている。温室効果ガスには、二酸化炭素、メタンから地球温暖化係数（GWP）が23900の六ふつ化硫黄まで種々あるが、2005年時点での温室効果ガス排出量（13億5千万トン）中、二酸化炭素が占める割合は約95%にも達しており、二酸化炭素を如何にして低減するかが最重要課題である。特に、自動車や航空機等の運輸部門における二酸化炭素排出量は、我が国の全二酸化炭素排出量のおよそ20%にも達しており、動力源であるエンジンの高性能化もさることながら、車体や機体の軽量化による燃費向上が重要な課題となっている。

また、我が国における石油依存度は2005年度に48.9%となっており、第一次石油ショック時の77%からは大幅に改善されているとは言え、米国、ドイツ等の主要国と比較した場合、依然として高い水準にある。石油資源を持たない我が国にとって、原油価格の変動は直接国民の生活や産業活動に大きな影響を及ぼす。エネルギーセキュリティーの観点からも、長期的なビジョンの下、脱石油の方向性を慎重に検討する必要がある。さらには、2011年3月11に発生した東日本大震災以降、日本のエネルギー政策は大転換期にあり、太陽光、風力、地熱など、様々な自然エネルギーを効率よく利用する技術開発に大きな期待が高まっている。

このような状況の下、すべての産業技術の構成要件である材料の高性能化や高機能化による産業分野への波及効果は非常に大きく、輸送機器や再生エネルギー機器等への性能向上への期待も非常に高い。特に、我が国が世界をリードする炭素繊維については、炭素繊維強化樹脂系複合材料とすることにより、自動車、航空機、船舶等の部材から、風力発電における羽根や水素エネルギーを利用するためのFRPタンクに至るまで、様々な産業分野で軽量化、高性能化に寄与し、地球温暖化防止や再生エネルギーの活用促進に貢献できる大きな可能性を有している。優れた炭素繊維強化樹脂系複合材料の研究開発は、我が国の産業競争力強化に大きく資すると言える。

1.2 炭素繊維強化樹脂系複合材料を取り巻く状況

炭素繊維は、19世紀末にエジソンが竹を焼成・炭化させてフィラメントをつくり、電球に用いたことが始まり言われているが、産業用途としての炭素繊維開発は、1956年にレーヨン原料とした炭素繊維をUCC(Union Carbide Corporation)が開発したことに始まる。その後、1959年、当時の通商産業省工業技術院大阪工業技術試験所の進藤昭男博士らによって、ポリアクリルニトリル(PAN)を用いた炭素繊維の特許が出願され、本格的な産業用途としての技術革

新が始まることとなる。さらに、石炭や石油を原料とするピッチ系炭素繊維についても開発が行われ、1963年には群馬大学大谷教授による石油ピッチ系炭素繊維の開発が成功し、1970年には呉羽化学工業(現、クレハ)による石油系ピッチを用いた炭素繊維(短繊維)の工業化が行われた。しかしながら、石油、鉄鋼等のメーカーも含め、一時は20社近くが参入していたピッチ系炭素繊維は、現在では、クレハ、大阪ガスケミカル、三菱レーヨン、日本グラファイトファイバー、Cytec Engineered Materials(米)の5社が、年間3500トンの生産能力を有するのみとなっている。¹⁾

一方、PAN系炭素繊維は、2008年のリーマンショック以降の世界経済の同時不況や、デフレ経済下での消費の縮小・伸び悩みやはあったものの、Figure 1.1に示されるように、輸送コストや環境性能面での機体軽量化が進む航空業界での本格的な炭素繊維の活用が始まりつつある。

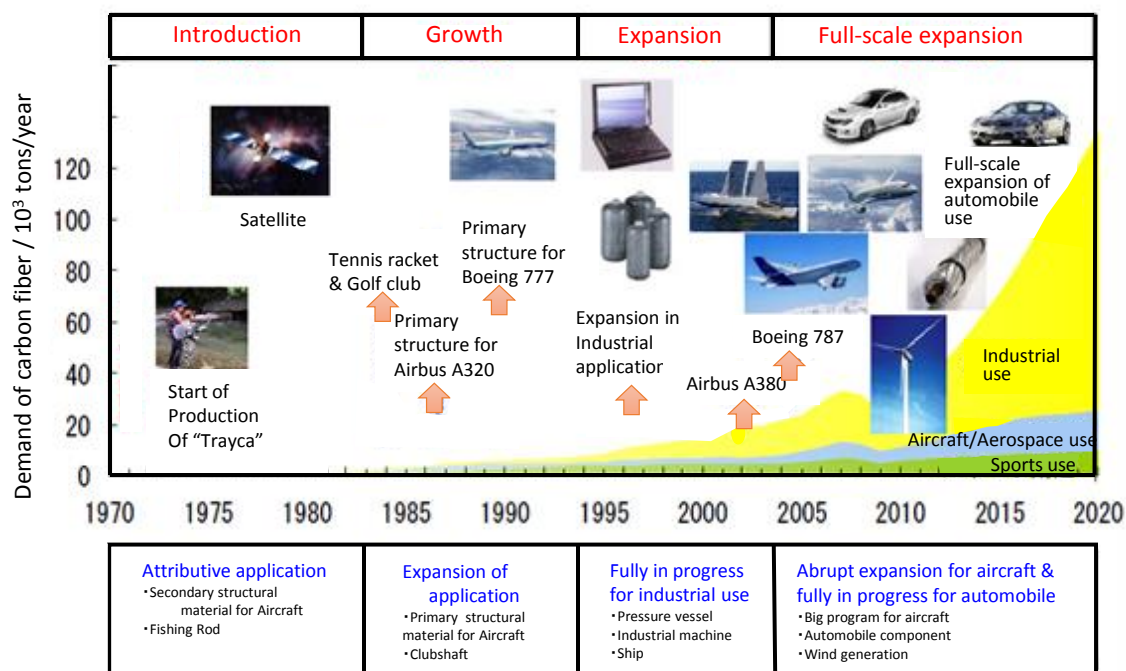


Figure 1.1 : Trend in demand of carbon fibers ¹⁾

特に、航空機分野においては、Figure 1.2に示されるように、新型機への炭素繊維使用率は右肩上がりであり、ボーイング787では、構造重量のおよそ50%が炭素繊維強化複合材料で構成されている。自動車分野においても軽量化の流れは益々鮮明になっており、東レがメルセデス・ベンツ、帝人らはGMと提携し、また、2013年には、BMWもCFRPを車体構造材に全面的に採用した電気自動車(EV) BMW i3を発売するなど、車体軽量化に向けた取り組みを加速させている。

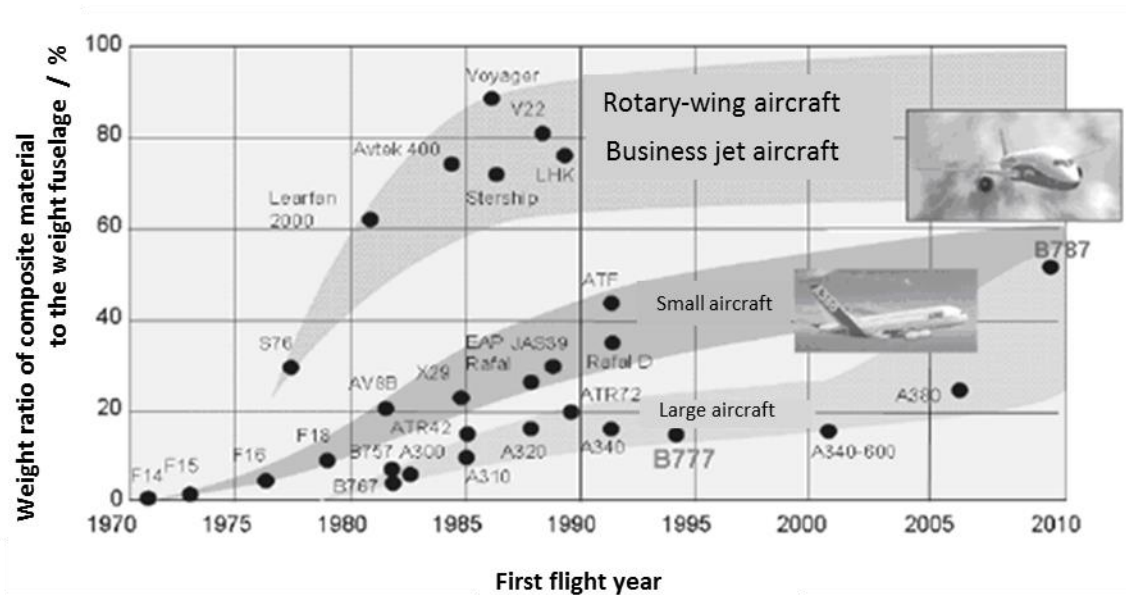


Figure 1.2 : History of aircraft application of carbon fiber reinforcedplastic ²⁾

このような航空機や自動車への利用に加え、産業用途や風力発電用の風車の羽根部分等々への需要拡大が見られ、2012年には10社がレギュラートウ（フィラメント数が24000本）で約70000トン、3社がラージトウ（フィラメント数が40000本）で約20000トンの生産能力を有すると推定されるまでの状況となっている。東レ、東邦テナックス、三菱レーヨン、3社の生産能力は全世界の約50%にも達し³⁾、炭素繊維の技術開発に関する世界の全特許出願において、日本の特許出願シェアは約49.1%と半数近くを占め、特に炭素繊維自体の製造に特化すれば、66%の出願数比率を有している。更に、炭素繊維の原料展開や製造技術に関する発表論文をみても、2000年～2010年まででに発表された392件の内、98件（25%）を日本が発表してトップシェアであり、しかも2005年までの前半に集中している⁴⁾。これらのことを勘案すれば、我が国は炭素繊維に関するデファクトスタンダードを有しており、産業基盤として非常に高い競争力を有していると言える³⁾。

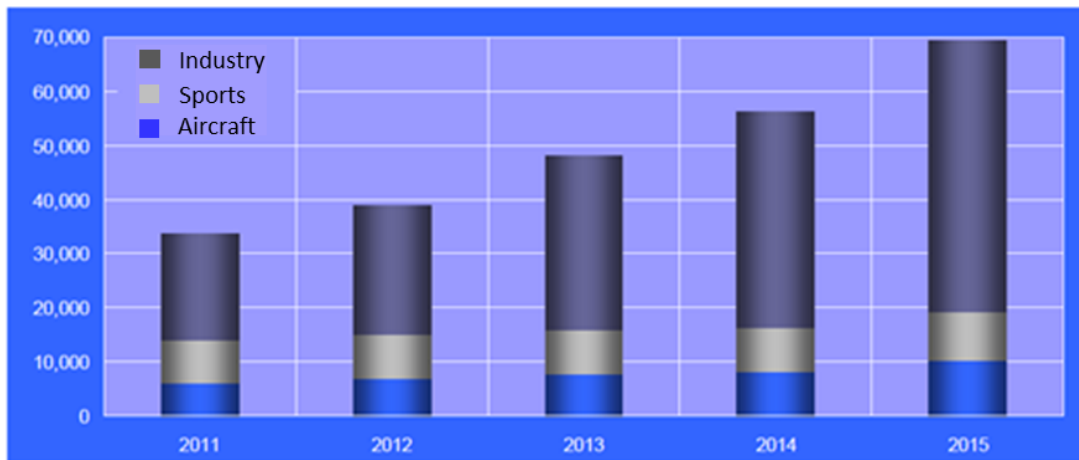


Figure 1.3 : Projected increased demand of carbon fiber
(Estimated by Toho Tenax Co., Ltd / tons/year) ³⁾

Table 1.1 : Various examples in use for industries ³⁾

Technological Field	Example of Application
Automobile	Body, Propeller shaft, Chassis, CNG tank for fuel cell car
Aircraft	Cowling, Rudder, Aileron, Horizontal stabilizer, Pressure bulkhead, Main wing and tail for fighter jet
Space rocket	Rocket booster cover, Fairing of satellite
Sports & Leisure	Clubshaft, Fishing rod, Ski plate, Snowboard, Archery, Yacht, Canoe
New Energy	Blade of wind generator, Flywheel
Construction	Cable, Reinforcement bar, Roof material,
Medicak & Welfare	Diagnostic X-ray machine, Wheel chair, Care bed

一方、炭素繊維の利用技術に視点を転じてみると、若干様相は異なる。我が国は、炭素繊維あるいは複合材料の特性改善での特許出願の約半数近くを占めており、炭素繊維を用いた加工・成形技術に限って言えば、日本が約48%の出願比率を占める。また、2000年から2010年までの、炭素繊維を用いた成型・加工技術に関する論文発表数を見ても、合計2261件中の500件(22.1%)を発表している。しかしながら、炭素繊維の自体の製造技術で見られるような我が国の圧倒的な強さは、加工・成形技術面において見ることはできない⁴⁾。即ち、技術開発の傾向が、炭素繊維自体の製造技術、高性能化から炭素繊維の利用技術の開発に軸足が移りつつある中で、日本として際立って強い成形・加工技術が開発で

きていないのである。炭素繊維自体の開発と産業化から、今後は複合材料の産業化が本格化する状況下、優れた炭素繊維の特性を効率的・効果的に、複合材料として活用する技術がより重要性を増してくると考えられる。

特に、今後ますます炭素繊維強化樹脂系複合材料が、レジャー用品、自動車、航空機、産業用等、様々な用途への広がりを見せる中、ポリプロピレン (PP)、ポリアミド (PA)、ポリエーテルスルホン (PES)、ポリエーテルエーテルケトン (PEEK) など、高い機械的特性、耐熱性、寸法安定性、耐薬品性能等を有し、更には、成形性やリサイクル性でも優れている熱可塑性樹脂を用いた炭素繊維強化熱可塑性樹脂 (CFRTP) への期待も、ますます高まっている状況と言える。たとえば、我が国では平成 20 年度から 5 年計画 (計画予算 40 億円) で「サステナブルハイパーコンポジットプロジェクト」を、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構が実施した。ここでは、従来の炭素繊維強化熱硬化性樹脂 (CFRP) について、航空機での標準材料としての地位を築きつつあることを認めつつも、一方で、加工性の乏しさ、大型成形設備の必要性、成形サイクルの長さ、リサイクルの難しさに加え、設計の難易度が高いことを指摘し、2015 年以降、CFRTP を自動車部品に適用することを目指し、約 30% の軽量効果が達成できる CFRTP 開発を目指している⁵⁾。

一方で解決すべき技術課題もある。たとえば、炭素繊維と熱可塑性樹脂との接着性の問題である。上記のサステナブルハイパーコンポジットプロジェクトにおいては、炭素繊維と熱可塑性樹脂との接着性不足を基本的な課題として掲げており、その改善に向けた技術開発の必要性を指摘している。また、特許庁が平成 23 年度に実施した「平成 23 年度 特許出願技術動向報告書(概要) 炭素材料およびその応用技術調査報告書」においても様々な技術開発課題が指摘されているが、その中の一つとして「炭素繊維を用いた複合材、たとえば CFRP や CFRTP の生産性向上のために、それらの調製方法に革新的技術の開発が望まれる。」とあり、CFRP では、複合材料の生産性 (現状の 1~2 桁高速な成形) およびコストダウンへの取り組みを、CFRTP においては炭素繊維と熱可塑性樹脂の接着性を取り組むべき課題の一つとして指摘している⁴⁾。

以上のように、炭素繊維の製造技術に関しては我が国が圧倒的な強さを示しており、炭素繊維市場の占有率も極めて高く、今後もこの傾向は揺らぐことはないと思われるが、優れた機械的特性を有する炭素繊維を、樹脂などの基材と複合化して産業に生かす技術に対してもより注目していくべきであろう。即ち、炭素繊維製造技術のみならず、複合材料の成型・加工技術においても更なる技術開発を行い、自動車、航空機、レジャー用品まで展開する総合的な力、即ち、産業技術基盤を培っていくことが極めて重要と言える。このような観点から、当該分野で今後一層注力すべき技術開発項目は、間違いなく複合化技術である。異種材料を組み合わせる材料であるが故に、界面の問題は避けて通れないという認識は、現在においても、炭素繊維が本格的に製造され、釣竿やゴルフクラブ用の CFRP として製造され始めた 30 年前と何ら変わりはない。炭素繊維および炭素繊維強化樹脂系複合

材料に対する産業界、市場からの期待、そして今後の取り組むべき技術課題を考えたとき、複合材料における界面の機能解明と構造制御については、古くて新しい課題として、今後も継続的に取り組むべきであるという方向性が見えてくるのである。

1.3 本研究の目的

本研究においては、炭素繊維強化樹脂系複合材料の更なる高性能化を目指し、一貫して、複合材料を活用する上で避けては通れない課題である界面に着目した。炭素繊維の優れた機械的特性を最大限に活用するためには、炭素繊維とマトリックス樹脂との界面の接着性が適切な状態に確保される必要があり、そのためには界面の機能を解明し、その構造の制御を目指すことが極めて重要である。しかしながら、炭素繊維とマトリックス樹脂との接着性には、界面のどのような化学的・物理的機能が影響を及ぼしているのか、また、炭素繊維とマトリックス樹脂との界面とは、そもそもどのような構造を有しているのか、例えば、明確な境界領域を有する面としての存在なのか、あるいはある程度の厚みを有する層としての存在なのか等、界面の機能を解明し、構造制御を考えていく上で明らかにしなければならないことは極めて多い。特に、CFRTPについては、これまでCFRPほど高性能な構造材としての市場需要がなかったため、炭素繊維と樹脂との界面についてもあまり多く検討されておらず、繊維とマトリックス樹脂との界面でトランスクリスタルが発生すること以外は、大きな関心が払われてこなかった^{6),7)}。

従来、CFRPにおける界面領域の接着性の強さは、炭素繊維の表面酸化処理によって制御されており、したがって、表面酸化処理方法の開発や、表面酸化処理の程度と炭素繊維とマトリックス樹脂との接着強度の関係を検討することは、所望するCFRPの機械的特性を得るために極めて重要なことと考えられてきた。これまでも気相酸化法、液相酸化法、陽極酸化法やプラズマ酸化法等の種々の表面処理方法が検討されており、その結果についてはDonnet、Hughes、Wrightら^{8)~10)}によって良くまとめられている。これらの方法の中でも、陽極酸化法は表面酸化のコントロール性が良く、連続プロセスへの適合性も良いことから、通常の工業プロセスに用いられている。陽極酸化等、炭素繊維の表面処理に伴う炭素繊維表面の機能的な変化については、化学的な側面からもつばら表面酸化によって導入されるヒドロキシ基(-OH)、カルボニル基(C=O)、カルボキシ基(COOH)などの含酸素官能基の定量評価を試みる研究が多く、Sherwood、Ishitani、Jonesら^{11)~14)}によって様々な化学的な分析手段や検討がなされている。物理的な機能変化の面では、炭素繊維とマトリックス樹脂との接着性の評価について、単繊維埋め込み法、単繊維引き抜き法、micro-tension法、層間せん断強度(ILSS : Interlaminar shear strength)で界面の接着性を評価すると共に、破断面や接着面の観察、破壊状態等の視点での検討が多くなされてきており、これらの試験結果についてはPiggott、Drzal、Nakanishiら^{5)~18)}によって報告されている。ただし、CFRPの界面の検討は、化学的あるいは物理的な面、各々の視点からの検討が多く、それらを総合的に検討した例は多くない。

一方、CFRTP の界面については、たとえば炭素繊維強化ポリプロピレン系複合材料において、極性基をもたないポリプロピレンと炭素繊維との接着性を向上させるため、無水マレイン酸変性ポリプロピレン (maleic anhydride modified polypropylene: MAPP) を、マトリックス樹脂であるポリプロピレンに一定量混入させる手法がとられているが、CFRP における界面の検討のように詳細な検討をしている例はほとんどない。

このように、産業利用が進み、機械的特性向上のための界面の役割が認識されている CFRP できえ、界面について炭素繊維の表面処理手法の検討、化学的検討、物理的検討および機械的な検討を総合的に行った例は極めて少ないのが現状であり、CFRTP に至っては、界面の存在とその機能をどのように捉え、構造を制御すべきかという方向性さえまだ検討の緒についたばかりと言える。

そこで、本研究においては、炭素繊維とマトリックス樹脂の界面、炭素繊維とサイジング剤およびマトリックス樹脂の界面層について、表面処理手法の検討をはじめ、その結果生じる化学的、物理的な機能変化について検討し、それらの機能変化を勘案した上で、界面の構造制御まで踏み込んだ総合的な検討を試みた。

まず、第2章では、CF を表面処理した際の化学的機能の変化を検討する上で効果的な、X線光電子分光法 (XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy) について、より正確な測定を行うための炭素繊維表面の前処理方法など予備的な検討を行った。第3章および第4章では、CFRP について、炭素繊維の表面処理による、化学的、物理的な機能変化が CFRP の機械的特性、即ち、界面の接着強度にどのような影響を及ぼすか、様々な電解質水溶液を用いて検討した。次いで、第5章では、CFRP に比べて界面接着性の向上が難しい CFRTP を取り上げ、サイジング剤としての所在が識別できるように臭素化エポキシ樹脂を用いたサイジング剤を新規に調製し、マトリックス樹脂として高性能エンジニアリングプラスチックの一つである Polyethersulfone(PES)を用い、炭素繊維とマトリックス樹脂との間に一定の厚みを持つ界面層を存在させ、その影響について検討した。比較として、マトリックス樹脂に熱硬化性樹脂であるエポキシ樹脂を取り上げ、熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂との違いを調べた。更にはこれらの検討結果を活用し、第6章において、界面特性の制御をより実用的に行うことを目的に、安価で成形加工性に優れており、自動車産業を中心として、今後、産業用途として大きな市場が見込める炭素繊維強化ポリプロピレンを対象とし、化学的な機能制御の観点から、MAPP サイジング剤を炭素繊維に塗布して、CF/PP の界面接着性の化学的な側面での検討を行った。また、第7章では、物理的機能制御の観点からは、同じく炭素繊維強化ポリプロピレンに対し、炭素繊維上にカーボンナノチューブ (CNT) を気層成長させ、複合材料の界面特性の改善も試みた。

以上のような検討により、CFRP および CFRTP の界面における、化学的・物理的機能変化を総合的に捉え、より優れた複合材料界面の機能発現に向けた、一つの方向性を提言することを目的とした。

第2章 炭素繊維強化樹脂系複合材料における界面の検討の高度化に向けた X 線光電子分光法 (XPS) による炭素材料表面の分析方法の予備的検討

2.1 目的

炭素繊維強化樹脂系複合材料 (CFRP) の優れた機械的特性発現には、界面における化学的および物理的相互作用について検討することが重要である。特に、炭素繊維に対し陽極酸化等の表面処理を行い、炭素繊維表面の化学的特性を変化させることによりマトリックス樹脂との接着性を向上させる手法は、化学的な結合力の強さとともに、工業プロセスとしての有用性とも相まってしばしば用いられている。

界面の特性を制御し、CFRP の機械的特性の更なる向上を図るためには、表面処理により導入された炭素繊維表面の酸素量のみならず、ヒドロキシル基、カルボニル基、カルボキシル基などの含酸素官能基が、サイジング剤やマトリックス樹脂とどのような化学的な相互作用を形成しているのか、より詳細な検討が必要である。特に、光電子分光法 (XPS) は、物質表面の化学的な情報を得る上で非常に有効な手法の一つであり、分析精度の一層の向上が期待されているところである。この点については、これまでも多くの研究者により、炭素繊維の表面処理前後の表面分析が行われ、様々なデータが示されている^{19)~24)}。

そこで、本項では炭素繊維表面の化学的な状態を把握する上での重要な分析手法となる XPS について、その分析精度の向上や得られる測定結果が有する意味を適切に理解することを目的に、ガラス状炭素 (GC: Glass-like Carbon) を用いて予備的な検討を行った²⁵⁾。

2.2 実験

2.2.1 材料

GC の板から、三菱電機製のワイヤー放電加工機 DWC-90H を用いて、30mm(L)×15mm(W)×12mm(T)の薄片を切り出し、陽極酸化試験に供した。切断面近傍は、切断時の発熱により酸化されている可能性があるため、3 μ のダイヤモンドスラリーを用いて研磨し、酸化された可能性のある部分を除去した。更に、アルゴン雰囲気中で 1500°C の加熱処理を行い、試験片表面の酸素を除去した。焼成後は試験片が室温に下がるまで、アルゴン雰囲気中の炉内に保持し、その後、試験片表面への水分吸着や不純物の付着がないように、陽極酸化に供する直前までデシケーター内で保管した。

2.2.2 陽極酸化

陽極酸化装置を Figure 4.1 に示す。白金線の先端に銀ペーストで固定された試験片は、先端から 20mm が NaOH 水溶液中に浸っており、両端の陰極から等距離になるように正確に設置した。また、試験片断面での反応を防ぐため、エポキシ樹脂を試験片断面に塗布した。これにより、試験片の両面で等しく陽極酸化が行うことができる。

陽極酸化処理槽には、0.05 mol/l の NaOH 水溶液中を満らし、陽極酸化処理中の電流は、北斗電工製のポテンショスタット／ガルバノスタット HA-310 を使用し、10mA 一定とした。電気量は、北斗電工製の Bi-Polar coulomb meter HF-202D を用い、 1.00×10^{-4} coulomb/mm²～ 2.00×10^{-2} coulomb/mm² まで変化させた。陽極酸化処理後は、0.1 mol/l の HCl 水溶液中に浸し、蒸留水で数回洗浄した後、真空乾燥機中で 70℃、3 時間の乾燥を行った。

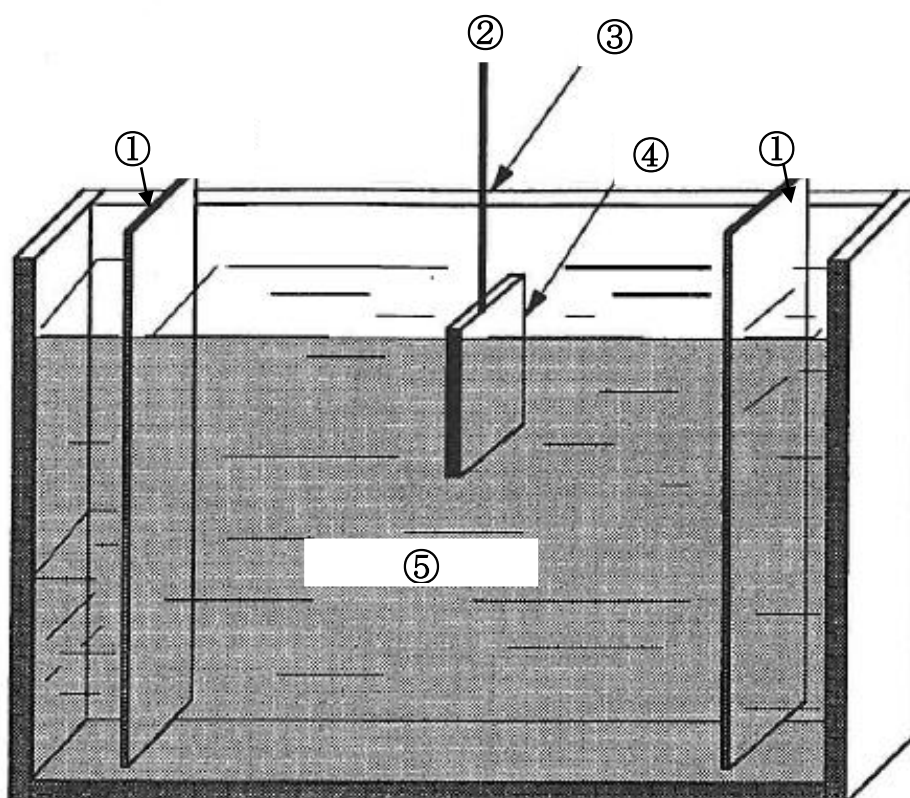


Figure 2.1 : Apparatus for anodic oxidation

①Cathod, ②Anode, ③Pt wire, ④Glass-like carbon (GC), ⑤NaOH solution

2.2.3 XPS による分析

表面分析は、AlK α モノクロ X 線源を搭載したアルバック社製 ϕ 5400 シリーズ XPS により行った。検出器と試験片の角度は標準的な 65° とし、広域スペクトルの測定時の Pass Energy は 89.45eV、狭域の高分解能スペクトル測定時の Pass Energy は 35.75eV とした。また、広域スペクトル測定では 100ms/step、0.1eV/step で 7 回走査し、狭域の高分解スペクトル測定では、100ms/step、0.05–0.1eV/step で 8 回の走査とした。

試験片表面への吸着水分や不純物の影響を極力取り除くため、試験片を 1 分間アセトン

洗浄し、更に、試験片が大気中に暴露されることのないよう、XPS のサブチャンバー内で $1.3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ の真空下での赤外線加熱を行い、試験片表面温度を 100°C 程度まで加熱処理した。空气中に暴露され、物理吸着した水分をここで示した前処理手法は、別途実施した高配向性熱分解性黒鉛 (HOPG: Highly Oriented Pyrolytic Graphite) を用いた検討の結果、有効性が示されたものである²⁶⁾。本前処理方法の検討に際しては、アセトン洗浄と赤外線加熱を組み合わせた手法以外にも、Ar イオンスパッタリングによる手法も行った。Ar イオンスパッタリングにより、表面に存在していた酸素やシリコン等の不純物は、ほぼ完全に除去できたが、 C_{1s} スペクトルの形状がブロードになっており、試料の結晶構造を乱す程度のダメージを与えたものと推定された。測定目的にもよるが、少なくとも陽極酸化前後での試験片表面の化学的特性の変化を知る上では、そのベースとなる C_{1s} スペクトルの形状自体が変化する手法は適さないと考えた。一方、アセトン洗浄と赤外線加熱を組み合わせた方法については、劈開直後の HOPG 表面に存在する酸素 ($\text{O}_{1s}/\text{C}_{1s}$ で 3.32%) は 1.82% までしか低下させることができないものの、かなり表面は清浄にできる上、 C_{1s} スペクトルの形状自体を変化させることはない。このため、本研究においては、アセトン洗浄と XPS のサブチャンバー内での赤外線加熱を標準的な前処理とした²⁶⁾。

2.3 結果

2.3.1 未処理の GC の XPS 分析

未処理 GC の広域スペクトルを Figure 2.2 に、狭域の高分解能スペクトルを Figure 2.3 に示す。得られた結果から、未処理 GC 表面には、2.07% 程度の酸素が存在しているが、 SiO_2 などの不純物は存在していないことがわかる。未処理 GC については、2.2.1 項で示した前処理を実施しているが、HOPG の劈開直後においても 3% 程度の酸素が存在し、前処理によっても 2% 弱までしか低下しなかった。したがって、恐らく表面に吸着した空気中の水分由来と思われる酸素は完全には除去できないものの、表面状況は十分に清浄なレベルにあると考えられる。未処理 GC の C_{1s} スペクトルの半値幅 (FWHM: Full Width at Half Maximum) は 0.96eV であり、かなりシャープな形状を示している。また、 C_{1s} スペクトルには目立ったケミカルシフトも見られず、試験片は詳細な検討を行えるレベルに準備されていることが確認できた。

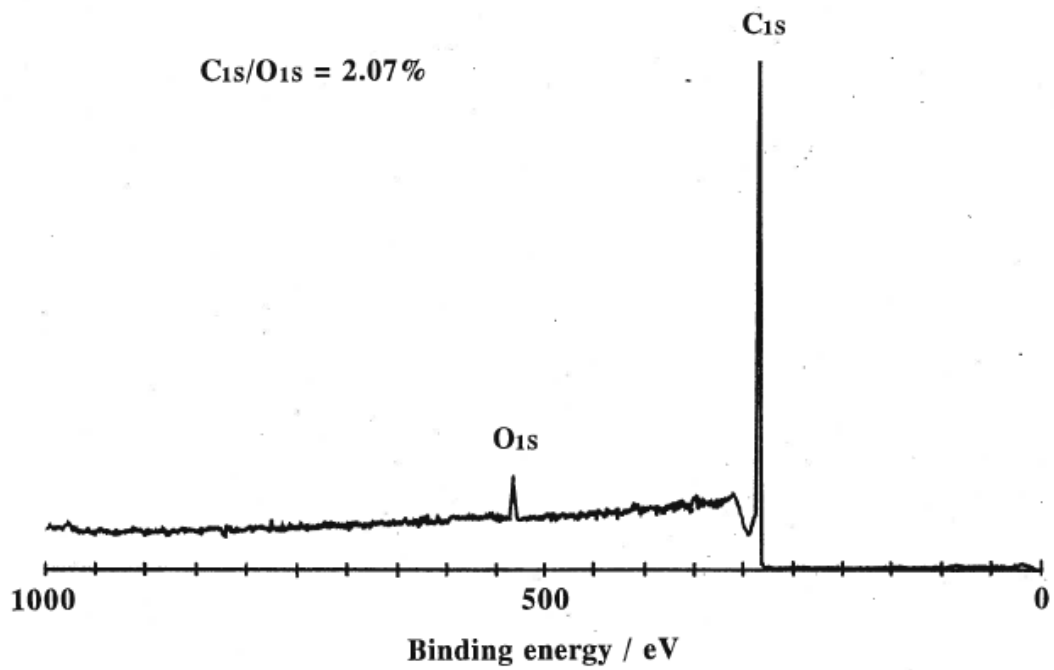


Figure 2.2 : Survey spectrum of untreated glass-like carbon after infrared heating

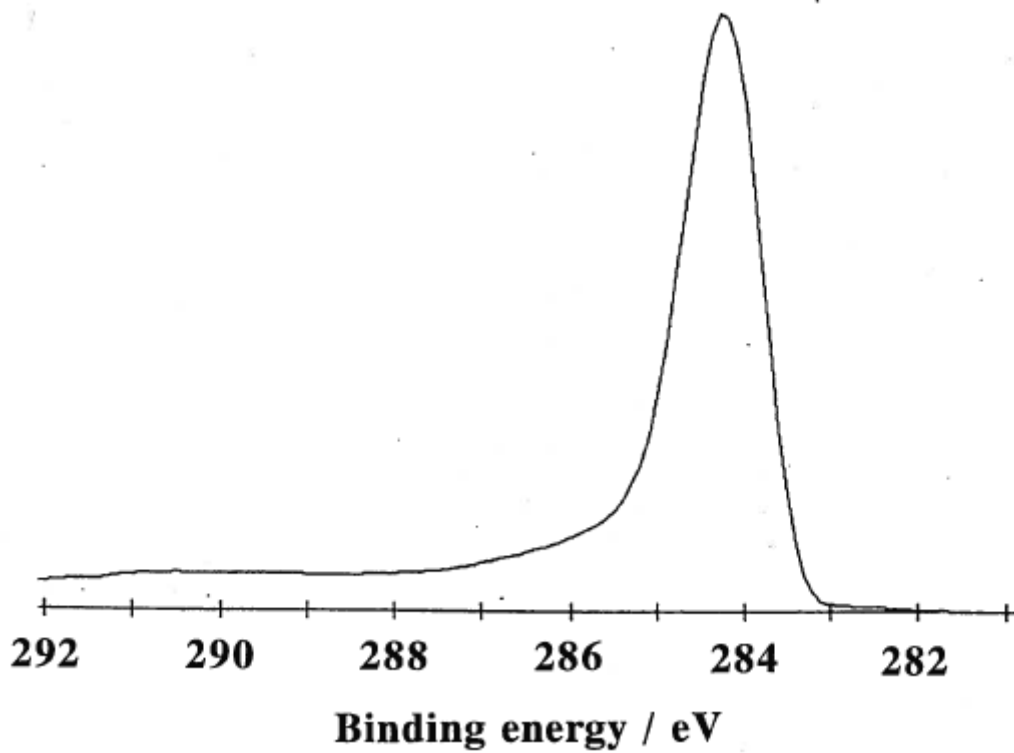


Figure 2.3 : C_{1s} spectrum of untreated glass-like carbon

2.3.2 GCの陽極酸化

Figure 2.4 には、未処理 GC および、NaOH 水溶液中、種々の電気量で陽極酸化した GC の広域スペクトルを、Table 2.1 には、様々な電気量での GS 表面における酸素量 (O_{1s}/C_{1s}) の値を示す。また、Figure 2.5 には、電気量の及ぼす O_{1s}/C_{1s} への影響を示す。

これらの図から、陽極酸化処理によって GC 表面に導入される O_{1s}/C_{1s} は、電気量が小さい領域において急速に増加するものの、電気量が $2.50 \times 10^{-3} \text{ coulomb/mm}^2$ 以上の領域においては、 O_{1s}/C_{1s} が頭打ちになる傾向を示していることがわかる。 O_{1s}/C_{1s} に関する同様の傾向は、炭素繊維を陽極酸化した場合においても示されており、本実験においても陽極酸化が適切に実施されたことを示唆した結果と言える^{23), 27)}。

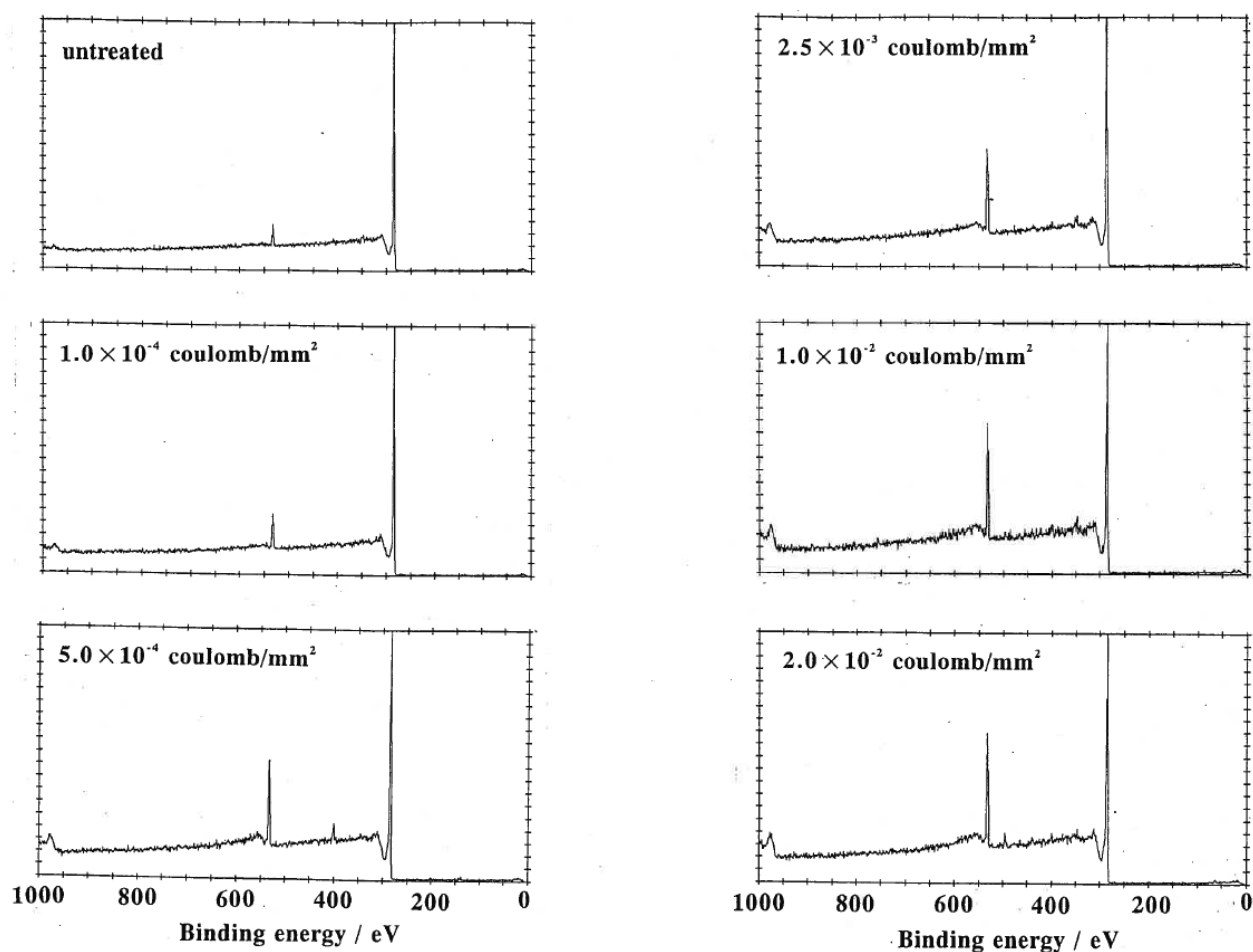


Figure 2.4 : Survey spectra of untreated and treated glass-like carbon at various electrical charges.

Table 2.1 : Oxygen concentration of untreated and treated GC at various electrical charges.

Electrical Charge ($\times 10^{-3}$ coulomb/mm ²)	O _{1s} /C _{1s} (—)
Control	0.021
0.1	0.064
0.5	0.135
2.5	0.160
10.0	0.190
20.0	0.182

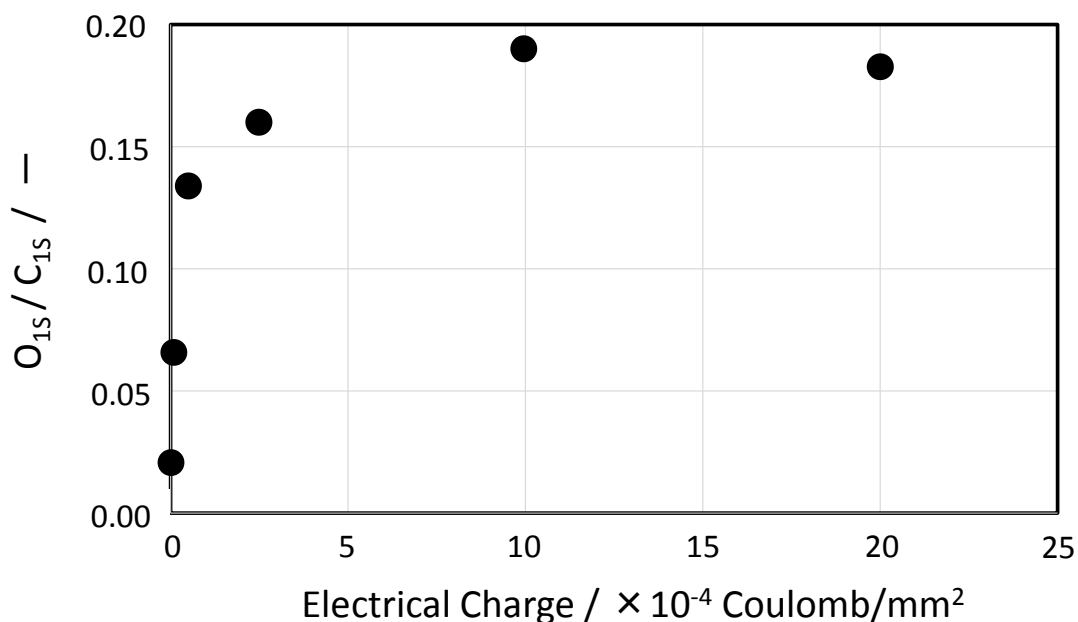


Figure 2.5 : Effect of electrical charge on oxygen concentration of glass-like carbon

Figure 2.6 には、未処理の GC および、電気量を変化させて陽極酸化した GC の C_{1s} スペクトルの変化を示す。図より、電気量が大きくなるに従い、未処理 GC の C_{1s} スペクトルと比較して高エネルギー側に、1、2 個のショルダーが出てきていることがわかる。例えば、電気量が 1.00×10^{-4} coulomb/mm² で陽極酸化した GC の C_{1s} スペクトルでは、ヒドロキシ基の存在を示す +1.5eV ~ +1.8eV のケミカルシフトが、C_{1s} スペクトルのショルダーとして表れている。更に電気量を増大させると、異なるケミカルシフトが現れ、例えば、 5.00×10^{-4} coulomb/mm² で陽極酸化した場合、カルボニル基に由来する +2.2eV ~ +2.4eV および、カルボキシ基に由来する +3.9eV ~ +4.1eV に、ケミカルシフトを認めることができる。カル

ボニル基の存在を示すケミカルシフトのピークは、 1.00×10^{-2} coulomb/mm²まで高さを増す傾向を示すが、それ以降は低くなっている。一方、カルボキシ基は、電気量の増大と共に、ケミカルシフトのピークも高くなり、明確に認められるようになってくる。このことは、酸化の進行と共に、GC表面に存在する官能基の種類も変化していることを示している。

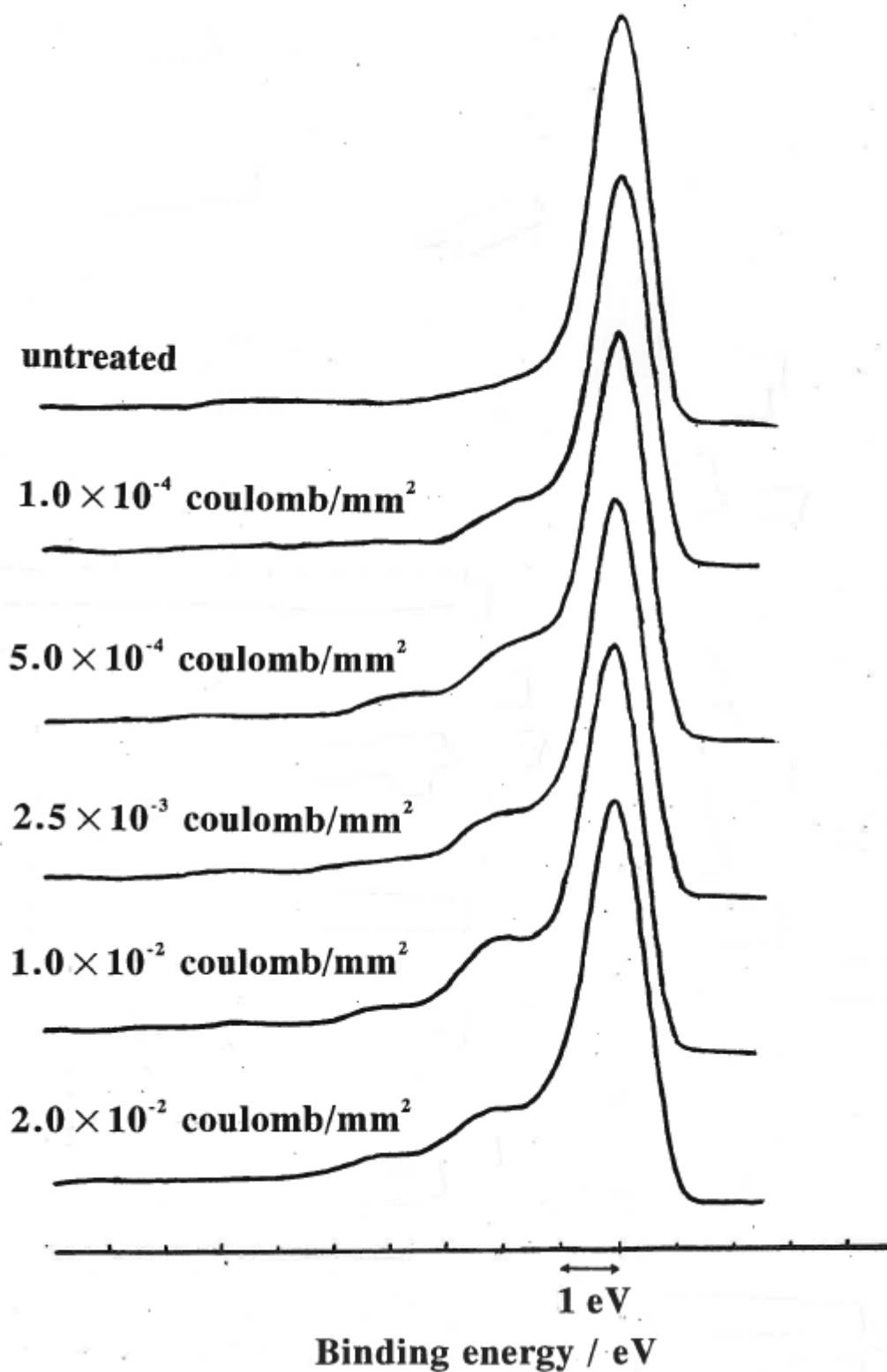


Figure 2.6 : C_{1s} spectra of untreated and treated glass-like carbon at various electrical charge

2.3.3 C_{1s} スペクトルのカーブフィッティング

C_{1s} スペクトルのカーブフィッティングは、従来から行われているカーボンの C_{1s} スペクトルを対称形（ガウス分布）と仮定する方法により行った。C-C と C-H の結合エネルギーは、通常 284.5~285.0eV とされ、C-OH、C=O および COOH のケミカルシフトは、通常+1.5、+2.5 および+4.0eV とされているが^{23), 24)}、実際にはこれらのケミカルシフトを正確に規定することは難しい²⁹⁾。そこで、本研究では、これまでの研究例を踏まえ、C-OH、C=O および COOH のケミカルシフトを、それぞれ+1.3~+1.7eV、+2.5~+3.0eV および+4.0~+4.5eV とした^{20), 28)~30)}。カーブフィッティングの結果を Figure 2.7 および Table 2.2 に示す。

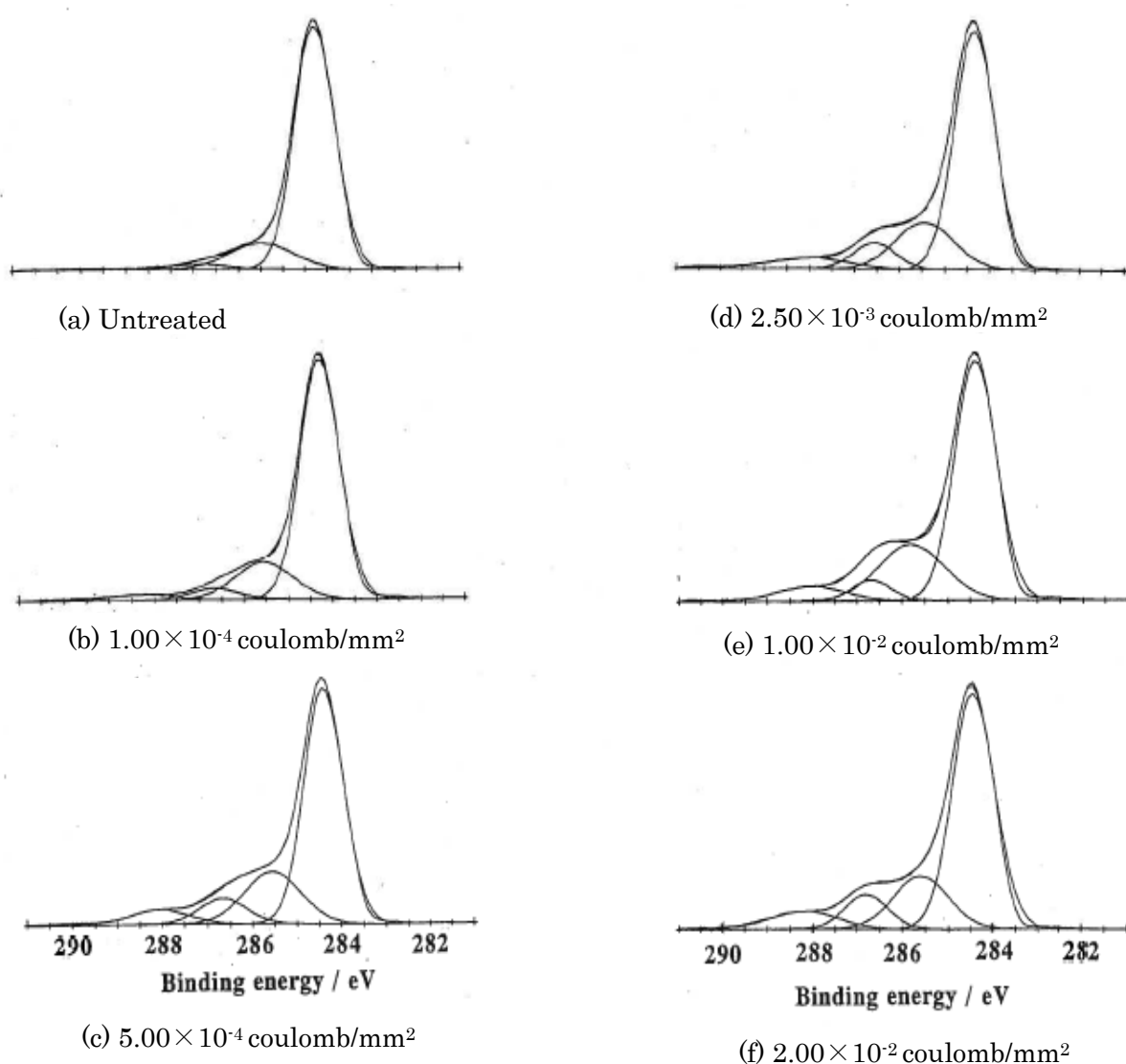


Figure 2.7 : Curve fitting of untreated and treated glass-like carbon by using the Gaussian distribution.

Table 2.2 : Peak area ratio of each functional group of each sample evaluated by the curve fitting technique with the Gaussian distribution

Electrical Charge (coulomb/mm ²)	Ratio of peak area in C _{1s} spectrum		
	C-OH	C=O	COOH
Untreated	—	—	—
Treated at 1.0×10 ⁻⁴ coulomb/mm ²	6.99	—	—
Treated at 5.0×10 ⁻⁴ coulomb/mm ²	11.95	—	3.61
Treated at 2.5×10 ⁻³ coulomb/mm ²	—	11.06	2.56
Treated at 1.0×10 ⁻² coulomb/mm ²	—	16.14	3.49
Treated at 2.0×10 ⁻² coulomb/mm ²	—	12.14	4.19

2.3.4 陽極酸化処理 GC の再熱処理後の C_{1s} スペクトルの確認

陽極酸化処理した GC を Ar 雰囲気中で 1500°C の熱処理を行い、XPS で C_{1s} スペクトルの測定を行った。測定には、Ulvac φ 5400 シリーズのワークステーションにある Asymmetric Gaussian-Lorentzian Formula プログラムを使用した。その結果得られた各試験片の C_{1s} スペクトルを Figure 2.8 に、C_{1s} スペクトルの FWHM、tail parameter、scale parameter を Table 2.2 に示す。これらの結果からは、再熱処理後の各 GC の C_{1s} スペクトルが、ほぼ同じ波形を示していることがわかる。

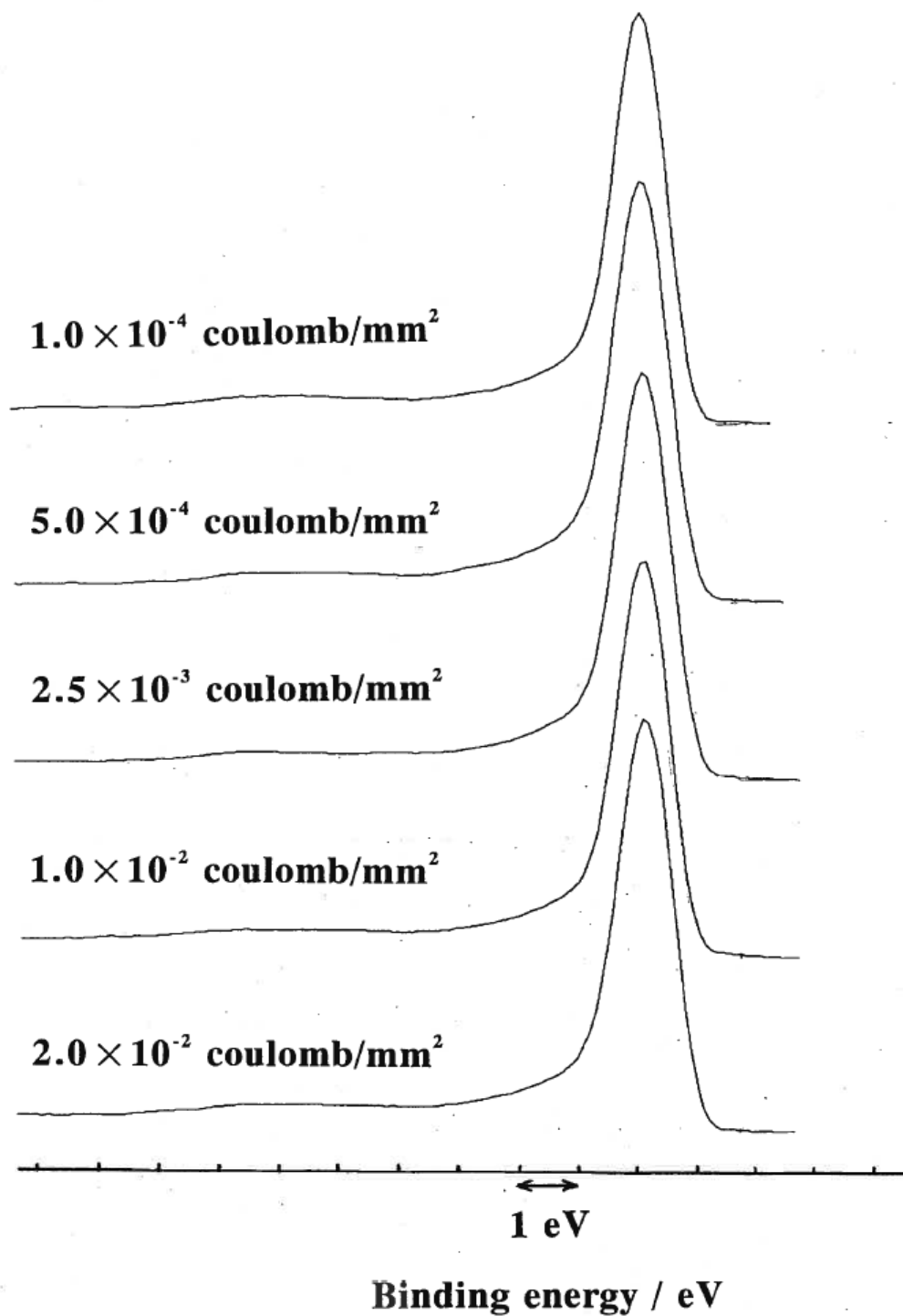


Figure 2.8 : C_{1s} spectra of heat treated glass-like carbon at 1500°C under Ar atmosphere

Table 2.2 : FWHM, tail parameter and scale parameter of each sample after heat treatment at 1500°C under Ar atmosphere

Sample	FWHM (eV)	Tail	Scale
Untreated	0.96	15.2	0.41
Treated at 1.0×10^{-4} Coulomb/mm ²	0.95	14.9	0.38
Treated at 5.0×10^{-4} Coulomb/mm ²	0.96	13.9	0.46
Treated at 2.5×10^{-3} Coulomb/mm ²	0.96	14.8	0.38
Treated at 1.0×10^{-2} Coulomb/mm ²	0.94	15.0	0.38
Treated at 2.0×10^{-2} Coulomb/mm ²	0.96	15.0	0.37

2.4 結論

陽極酸化処理前の GC 表面には、高真空下での熱処理によっても取り切れない酸素がわずかながら存在していることがわかった。GC 表面上に、van der Waals 力で弱く物理的に吸着した酸素や、空気中に暴露されることにより化学的に比較的強く吸着した酸素が存在していると考えられた。しかしながら、GC の表面酸素濃度は、陽極酸化時の電気量と共に増加する状態が捉えられており、また、電気量の増大と共に、酸化の初期に形成されるヒドロキシ基の形成から、より酸化が進んだ状態であるカルボニル基やカルボキシ基の増大が確認することができ、表面酸化の化学的な状態変化を的確に捉えられていることが確認できた。これらのことから、XPS は炭素材料を表面処理した際の化学的な状態について評価する手法として、有用なものであることが確認できた。

第3章 石炭ピッチ系炭素繊維の陽極酸化処理における電解質がエポキシ樹脂との接着性に及ぼす影響 ～H₂SO₄水溶液と NaOH 水溶液との比較～

3.1 目的

炭素繊維強化複合材料 (CFRP) として炭素繊維を用いる場合、表面を陽極酸化処理することはよく知られている。これまでも陽極酸化処理における電解質の影響については、様々な検討が行われている。Donnet ら³¹⁾ は、NH₄HCO₃、H₂SO₄、NaOH、C₂O₄H₂ および NH₄OH を用いた陽極酸化を実施し、界面せん断強度 (IFSS) の値は、使用する電解質により異なるものの、いずれにおいても同様の傾向であることを報告している。Harvey ら³²⁾ は、電解質として NaOH、K₂Cr₂O₄、C₂O₄H₂ および HNO₃ を用いて炭素繊維の陽極酸化を行い、電解質の種類によって炭素繊維表面に形成される官能基の量や比率に影響を及ぼすことを報告している。また、Fitzer ら³³⁾ は、H₂SO₄ の濃度が、炭素繊維とエポキシ樹脂との接着強度に及ぼす影響を検討している。しかしながら、ほとんどの研究では PAN 系炭素繊維が用いられ、ピッチ系炭素繊維を用いた例は多くない^{34)~40)}。

本章では、これまであまり検討がなされてこなかった石炭ピッチ系炭素繊維を用いながら、CFRP における界面での接着性向上を目的に、石炭ピッチ系炭素繊維の陽極酸化処理条件の影響、特に、H₂SO₄ 水溶液と NaOH 水溶液の違いが、炭素繊維表面に及ぼす影響について化学的、物理的な面から評価し、マトリックス樹脂との接着性に及ぼす影響について検討することを目的とした⁴¹⁾。

3.2 実験

3.2.1 炭素繊維の表面処理

本研究では、2000°C で焼成した神戸製鋼所製の石炭ピッチ系炭素繊維を使用した。繊維特性は Table 3.1 に示す。

Table 3.1 : Mechanical properties of carbon fiber

Diameter (μ m)	9.99 (1.37) ^a
Tensile Strength (GPa)	1.65 (0.40)
Young's Modulus (GPa)	269 (39)
Strain (%)	0.62 (0.13)
Shape parameter in Weibull Distribution (—)	4.65

^a The value inside each parentheses shows the standard deviation

陽極酸化に用いた装置は、Figure 3.1 に示す。電解槽 (Vessel) の両端に陰極 (Cathod) を配置し、陽極 (Anode) となる炭素繊維が陰極から等距離になるよう電解槽の中央に配置した。炭素繊維は陽極と銀ペーストを用いて接着し、良好な通電性を確保するとともに、炭素繊維の重なり合わないよう配置した。これらにより、炭素繊維のより均一な表面が可能となる。

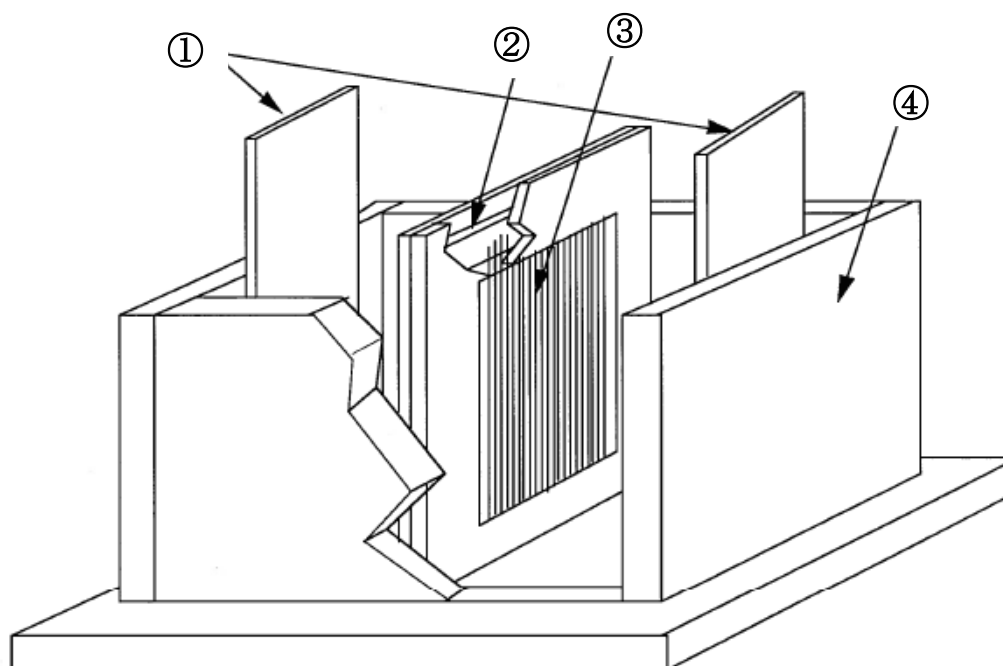


Fig.3.1 : Apparatus for anodic oxidation

①Cathod, ②Anode, ③Carbon Fiber, ④Vessel

陽極酸化には 0.05 mol/l の H_2SO_4 水溶液と、0.05 mol/l の NaOH 水溶液を用い、実験毎に新しい水溶液を調製した。陽極酸化処理時の電源には北斗電工製のポテンショスタット／ガルバノスタット HA-310、クーロンメーターには北斗電工製の Bi-Polar coulomb meter HF-202D を使用し、電気量を $1.5 \times 10^{-4} \text{coulomb/mm}^2$ から $18.4 \times 10^{-4} \text{coulomb/mm}^2$ まで変化させた。なお、 NaOH 水溶液中で陽極酸化された炭素繊維は、0.1 mol/l の HCl 水溶液に浸した後、蒸留水で数回に洗浄し、真空乾燥機で 70°C 、3 時間の乾燥を行った。一方、 H_2SO_4 水溶液中で陽極酸化した炭素繊維は、まず 0.1 mol/l の NaOH 水溶液に浸した後、蒸留水で数回洗浄し、次いで 0.1 mol/l の HCl 水溶液に浸漬後、再び蒸留水で数回洗浄し、真空乾燥機で 70°C 、3 時間の乾燥を行った。

3.2.2 表面酸素濃度と表面官能基の評価方法

陽極酸化後の炭素繊維の表面酸素濃度は、XPS で測定される $\text{O}_{1\text{S}}$ スペクトルと $\text{C}_{1\text{S}}$ スペクトルの面積比率で求めた。測定は、島津製作所製の島津 ESCA750 で行った。X 線源には $\text{MgK}\alpha$ 、その励起状態の電圧と電流値は、各々 8kV および 30mA とした。 $\text{O}_{1\text{S}}/\text{C}_{1\text{S}}$ の値を求めるに当たっては、光電離効果の補正を行うため 2.85 で除した。炭素繊維表面のヒドロキシ基 ($-\text{OH}$)、カルボニル基 ($\text{C}=\text{O}$)、カルボキシ基 (COOH) については、 $\text{C}_{1\text{S}}$ ピークを、Gaussian 分布によりカーブフィッティングして解析した。この際、 $\text{C}_{1\text{S}}$ ピークの結合

エネルギーは 284.5eV とし、ヒドロキシ基 (-OH)、カルボニル基 (C=O) およびカルボキシ基 (COOH) については、C_{1s} ピークからの結合エネルギーのシフトを、各々+1.5eV、+2.5eV および+4.0eV とした⁴²⁾。

3.2.3 ラマン分光法による評価

陽極酸化前後での炭素繊維表面の黒鉛構造変化については、ラマン分光法による評価を行った。ラマン分光法では、黒鉛構造が 1355cm⁻¹ と 1580cm⁻¹ という 2 つのピークを持つことが知られており、1355cm⁻¹ ピークは、黒鉛構造の不規則性の程度を示すパラメーターとしてしばしば用いられている⁴³⁾。試料には、H₂SO₄ 水溶液あるいは NaOH 水溶液中で、電気量を 3.06×10⁻⁴coulomb/mm² から 18.4×10⁻⁴coulomb/mm² まで変化させて陽極酸化処理した炭素繊維を用いた。レーザーラマン分光光度計には、日本分光製 NR1000 を用いた。励起光源はアルゴンイオンレーザーで、ビーム径は 200 μm φ、励起光波長 514.5nm、レーザー出力 500mW、分解能は~8cm⁻¹ であった。なお、測定においては、ガラス板に繊維が重なり合わないよう一方向に並べ、両端を接着テープで固定し、試料に対して 20° の角度でレーザーを当てて測定を行った。

3.2.4 界面せん断強度 (IFSS : Interfacial shear strength) の測定

炭素繊維とエポキシ樹脂との接着性を評価するため、約 60mm のダンベル型試験片を作成し、IFSS の測定を行った。試料の作成方法の概要は Figure 3.2 に示す。評価対象とする炭素繊維を単繊維に分離し、単繊維をコの字型に曲げた金属線の両端に接着剤で固定した。次に、予め作成しておいたダンベル型のシリコン製の型枠に、コの字型金属線にセットした単繊維が、型枠の中心部に来るように置いた後、エポキシ樹脂を型枠内に流し込んだ。この際、繊維周辺に気泡が付着することがあり、その場合は、針状の治具を用いて慎重に気泡を除去した。マトリックス樹脂にはシェル製のシェルエポコート 828 エポキシ樹脂 (Shell Epikote 828)、硬化剤には三フッ化ホウ素のモノエチルアミン複合体 (BF₃-MEA) を使用し、混合割合は、BF₃-MEA を 3phr (重量ベースで樹脂 100 に対して BF₃-MEA を 3 添加) とした。エポコート 828 と三フッ化ホウ素のモノエチルアミン複合体を混合して型枠に入れた後は、室温から 80°C まで 30 分かけて昇温し、その後 12 時間 80°C を保持した。次いで 80°C から 120°C まで 2 時間かけて昇温し、3 時間 120°C を維持した。更に 150°C まで 1 時間で昇温し 3 時間保持後、室温まで 2 時間 30 分かけて降温した。硬化後は、試験片表面を 800 番、1200 番のサンドペーパーで研磨し、次いで 3 μ、0.5 μ のダイヤモンドスラリールを用いて仕上げの研磨をおこなった。研磨後の試験片を専用の治具に装着し、偏光顕微鏡下で試験片を 0.5mm 間隔で引っ張り、その都度、炭素繊維の破断状態を記録した。新たな破断個所が見られなくなった時点で破断が飽和に達したと考え、破断繊維長を測定し平均破断繊維長を求めた³⁷⁾。試験片の調製方法や試験片の形状、寸法については Nakanishi ら⁴⁴⁾ によっても詳細に報告されている。

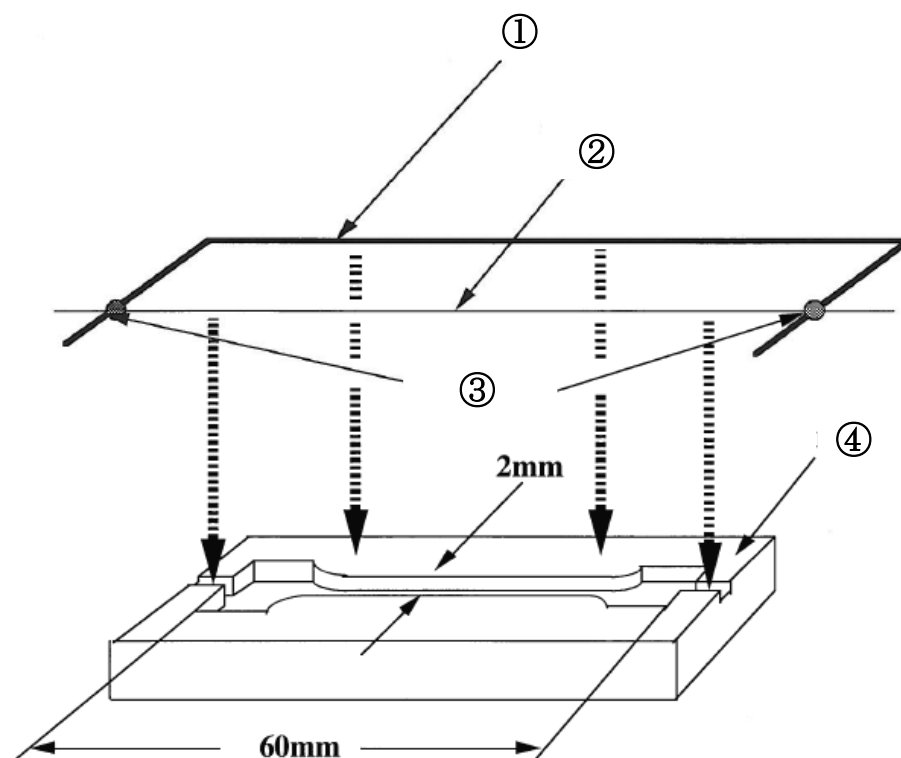


Figure 3.2 : Method used to prepare a specimen for fragmentation test

① Metal wire, ②Carbon fiber, ③Adhesive, ④Mould

3.3 結果

3.3.1 XPS による炭素繊維表面の分析

0.05 mol/l の H_2SO_4 水溶液および、0.05 mol/l の NaOH 水溶液を用いて陽極酸化した炭素繊維の表面酸素濃度を XPS により評価し、表面酸素濃度を $\text{O}_{1\text{s}}/\text{C}_{1\text{s}}$ の値として求めた。得られた結果を Table 3.2 および Figure 3.3 に示す。Figure 3.3 から、炭素繊維表面の酸化はどちらの水溶液中においても、およそ $5.0 \times 10^4 \text{coulomb/mm}^2$ までの電気量で急速に進み、その後は、電気量の増加と共に表面酸素濃度は緩やかに増加するが、最終的には徐々に飽和する傾向を示すことがわかる。同様の傾向は Kimura ら⁴⁰⁾によっても報告されている。この時、 $\text{O}_{1\text{s}}/\text{C}_{1\text{s}}$ の値は H_2SO_4 水溶液を使用した場合において高く、 NaOH 水溶液を使用した場合のおよそ 2 倍程度の表面酸素量となっている。また、 $\text{O}_{1\text{s}}/\text{C}_{1\text{s}}$ の値は、 NaOH 水溶液を用いた場合に比べ、 H_2SO_4 水溶液を用いた場合にばらつきが大きくなっていることもわかる。

Table 3.2 : Oxygen concentration of anodic oxidized carbon fiber treated in H₂SO₄ and NaOH aqueous solution

Electrical Charge ($\times 10^{-4}$ Coulomb/mm ²)	O _{1s} /C _{1s} (-)	
	H ₂ SO ₄ solution	NaOH solution
Control	0.032	
3.06	0.211	0.126
6.12	0.182	0.137
9.18	0.267	0.147
12.24	0.270	0.165
15.29	0.246	0.175
18.35	0.319	—

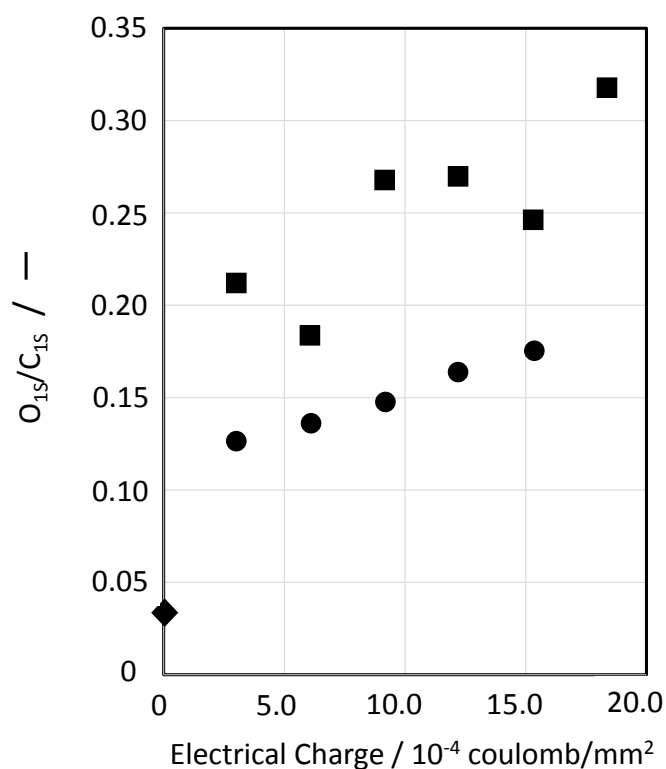


Figure 3.3 : Relationship between oxygen concentration and electrical charge in H₂SO₄ and NaOH aqueous solutions (■ : H₂SO₄ solution , ● : NaOH solution, ◆ : Control)

3.3.2 表面官能基の評価

XPS による表面官能基の評価結果を、Table 3.3、3.4 および Figure 3.4、3.5 に示す。なお、表面官能基の定量評価は、C_{1s} スペクトルのカーブフィッティングにより求めた。カーブフィッティングに供した C_{1s} スペクトルの代表例を Figure 3.6 に示す。ここで、Figure

3.6(a)は H₂SO₄ 水溶液で陽極酸化処理した例であり、Figure 3.6(b)は NaOH 水溶液中で処理した例である。これらの図から、Figure 3.6(a)、(b)共に、高エネルギー側にブロードな形状となっており、特に、Figure(a)では 286eV~287eV 近辺にショルダーが形成されていることがわかる。

Table 3.3 : Ratio of peak area of C-OH, C=O and COOH functional groups in C_{1s} spectrum oxidized in H₂SO₄ aqueous solution

Electrical Charge ($\times 10^{-4}$ Coulomb/mm ²)	Ratio of peak area in C _{1s} spectrum (%)		
	C-OH	C=O	COOH
0	7.69	10.98	3.37
3.06	18.52	6.30	9.11
6.12	22.41	3.74	8.52
9.18	25.19	7.40	9.20
12.24	22.17	4.29	8.99
15.29	22.93	4.15	9.32
18.35	23.46	2.60	11.85

Table 3.4 : Ratio of peak area of C-OH, C=O and COOH functional groups in C_{1s} spectrum oxidized in NaOH aqueous solution

Electrical Charge ($\times 10^{-4}$ Coulomb/mm ²)	Ratio of peak area in C _{1s} spectrum (%)		
	C-OH	C=O	COOH
0	7.69	10.98	3.37
3.06	14.69	8.05	5.01
6.12	13.84	8.46	5.87
9.18	17.1	9.23	7.37
12.24	16.41	12.03	7.37
15.29	17.61	11.95	9.75

Figure 3.4 から、H₂SO₄ 水溶液で陽極酸化した場合、電気量の増加と共にヒドロキシ基が急速に増加し、その後は頭打ちの状態となっていることがわかる。また、カルボキシ基についても、ピーク面積はヒドロキシル基の 1/2 より少ない程度であるが、電気量に対する傾向はほぼ同様であり、 2.0×10^{-4} coulomb/mm² までに急速に増加し、その後はほぼ一定の値となることが分かる。また、カルボニル基は、ヒドロキシ基やカルボキシ基と異なり、電気量の増加と共にピーク面積を減少させていることがわかる。一方、Figure 3.5 から、NaOH 水溶液で陽極酸化した場合も、H₂SO₄ 水溶液で陽極酸化した場合と同様に、電気量の増加とともにヒドロキシ基およびカルボキシ基は増加する傾向を示す。このような傾向は PAN 系炭素繊維でも見られることが、澤田らによって報告されている^{45), 46)}。但し、NaOH 水溶液を使用した場合は、H₂SO₄ 水溶液を使用した場合に比べ、表面官能基の導入量が少なく、ヒドロキシ基やカルボキシ基も緩やかに増加し、カルボニル基も一度減少した後は増加に転じる。このような相違点は、Sherwood らが指摘するように、表面酸化プロセスの違いによる可能性がある¹³⁾。

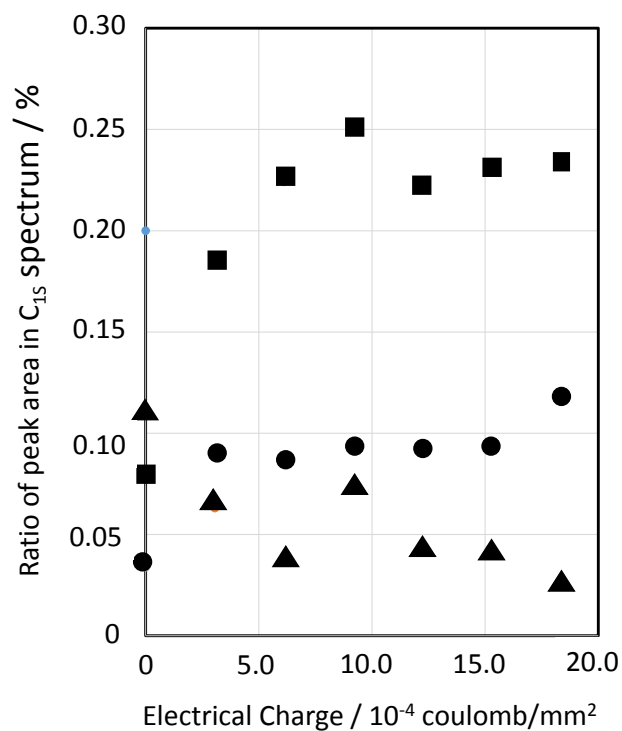


Figure 3.4 : Ratio of peak area of C-OH, C=O and COOH functional groups in C_{1s} spectrum oxidized in H₂SO₄ aqueous (■ : C-OH, ▲ : C=O, ● : COOH)

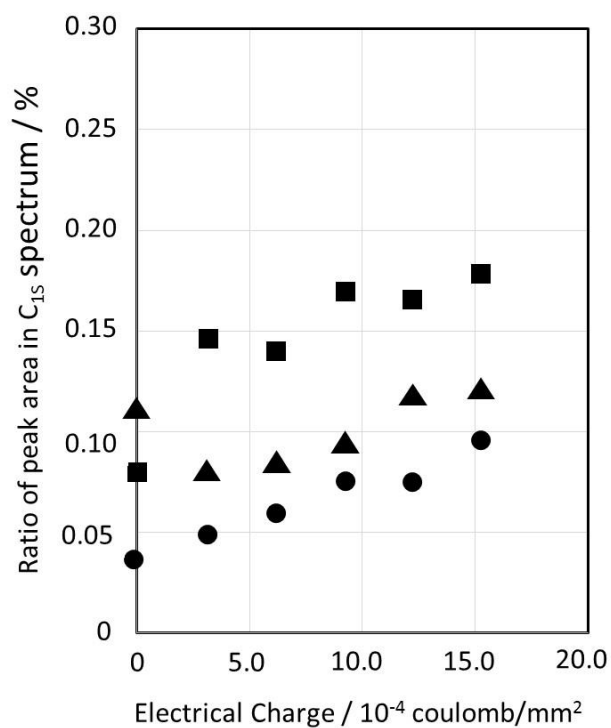


Figure 3.5 : Ratio of peak area of C-OH, C=O and COOH functional groups in C_{1s} spectrum oxidized in NaOH aqueous solution (■ : C-OH, ▲ : C=O, ● : COOH)

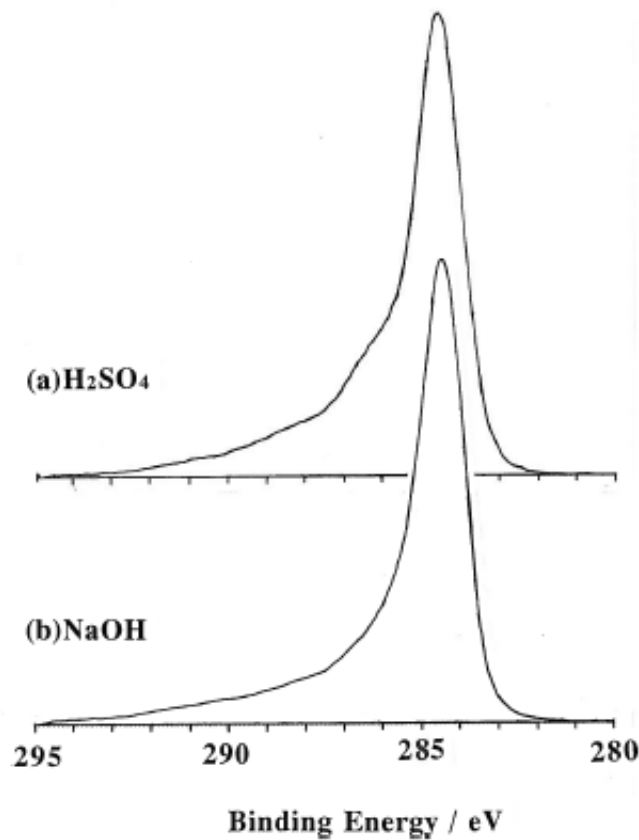


Figure 3.6 : C_{1S} spectra of carbon fiber treated in H₂SO₄ and NaOH aqueous solutions at 6.12×10^{-4} coulomb/mm²

3.3.3 IFSS 測定結果と評価

表面処理を行っていない繊維、H₂SO₄水溶液中で 3.06×10^{-4} coulomb/mm² および 18.35×10^{-4} coulomb/mm² の電気量で表面処理した繊維、NaOH 水溶液中で 3.06×10^{-4} coulomb/mm² および 15.29×10^{-4} coulomb/mm² の電気量で表面処理した繊維について、IFSS の測定を行った。結果を Table 3.5 に示す。

Table 3.5 : Critical length and interfacial shear strength

Aqueous Solution	Electrical charge (Coulomb/mm ²)	Critical length (mm)	Interfacial shear strength (Mpa)
Untreated	0	0.496	38.4
H ₂ SO ₄ solution	3.06×10^{-4}	0.373	51.5
	18.35×10^{-4}	0.359	53.5
NaOH solution	3.06×10^{-4}	0.288	66.1
	15.29×10^{-4}	0.299	63.7

Kelly ら⁴⁷⁾、Ohsawa ら⁴⁸⁾によれば、臨界繊維長 (L_{CL})と界面せん断強度 (IFSS: τ_f) は、以下の式で求められる。

$$L_{CL} = 4 / 3 L_{AV} \quad (3.1)$$

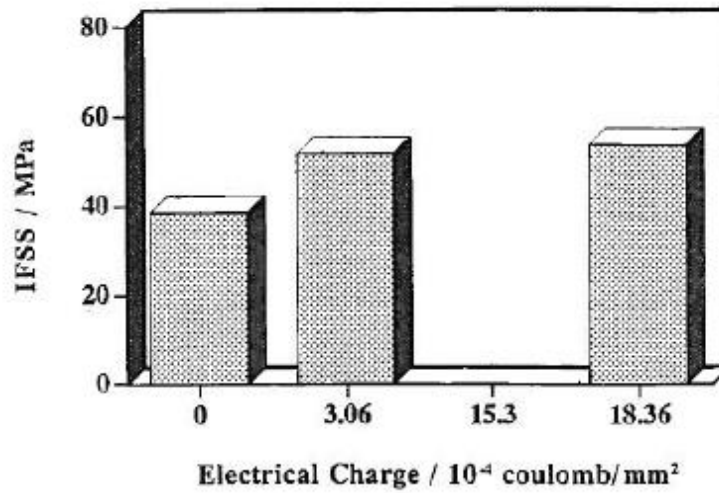
$$\tau_f = \sigma_{CL} d / 2 L_{CL} \quad (3.2)$$

ここで、 L_{AV} は平均破断繊維長(mm)、 σ_{CL} は臨界繊維長さにおける炭素繊維強度(MPa)、 d は炭素繊維径(μm)を示す。また、臨界繊維長さにおける炭素繊維強度 σ_{CL} (MPa)は、Cheng ら⁴⁹⁾によれば、ゲージ長さ L における繊維強度(MPa)を用い、次式(3)で求めることができる。

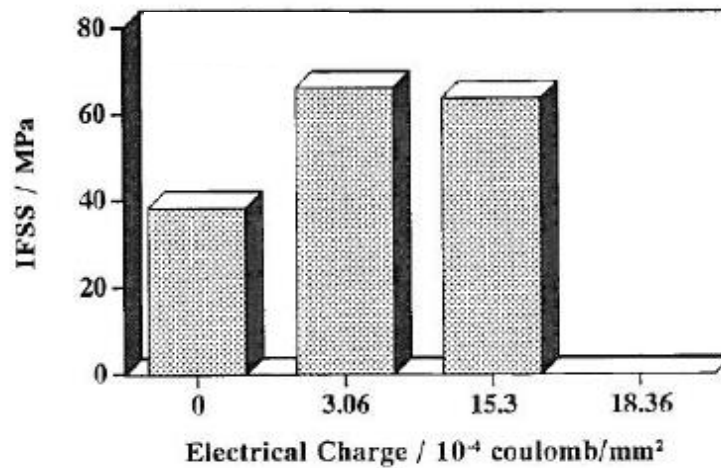
$$\sigma_{CL} / \sigma_L = (L / L_{CL})^{1/m} \quad (3.3)$$

ここで、 m はweibull係数、 L_{CL} は臨界繊維長(mm)、 σ_L は実際のゲージ長さ L で計測した引張り強度(MPa)である。

これらの式を用いて求められた臨界繊維長 (L_{CL})における IFSS を、Figure 3.7 に示した。Figure 3.7 より、 H_2SO_4 水溶液、 NaOH 水溶液の双方において、陽極酸化の電気量増加と共に IFSS は著しく増加し、その後はほぼ一定値に達することがわかる。同様の結果は、ピッチ系炭素繊維の陽極酸化処理を行った Tsushima ら³⁷⁾によっても報告されている。ここでさらに注目すべきは、 H_2SO_4 水溶液中での陽極酸化による表面酸素濃度が、 NaOH 水溶液中での陽極酸化処理に比べて2倍程度高いにも関わらず、界面せん断強度は約20%低くなっていることが示された点である。このような結果となった原因は明確ではないが、例えば、 H_2SO_4 水溶液で陽極酸化処理され場合、過度の表面酸化が生じており、容易に脱落する酸化された炭素層が繊維表面に形成されたことを示唆するとも考えられる。



(a) H₂SO₄ aqueous solutions

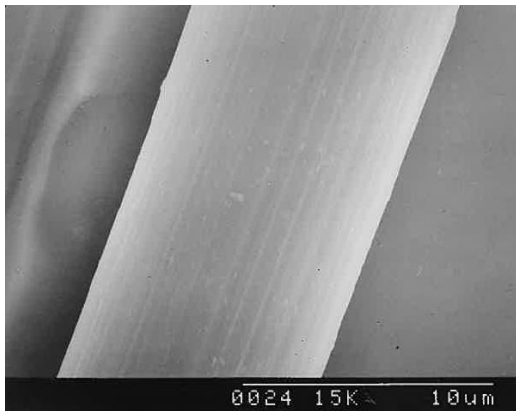


(b) NaOH aqueous solutions

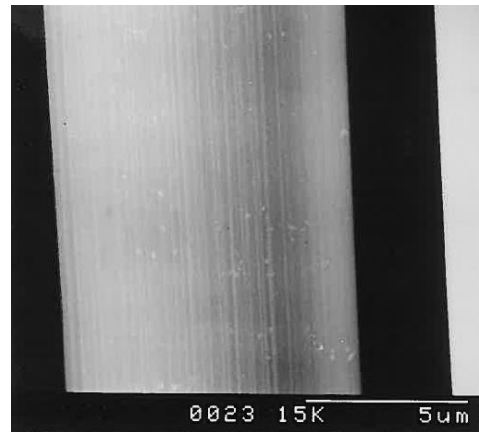
Figure 3.7 : Interfacial shear strength between epoxy matrix and carbon fibers untreated and treated in H₂SO₄ and NaOH aqueous solutions

3.3.4 SEM による分析結果

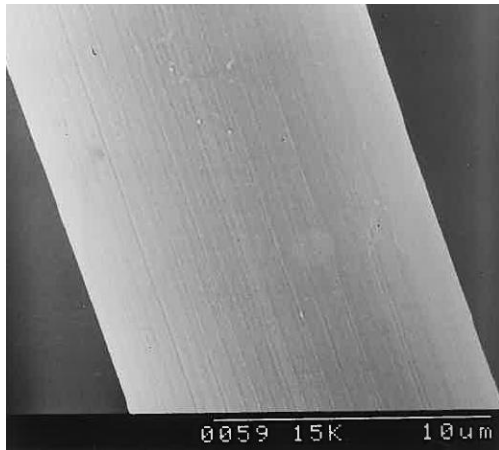
表面処理を実施していない繊維および種々の条件で表面処理を実施した各繊維について、SEM による表面観察を行った。結果を Figure 3.8 に示す。いずれの SEM 写真にも炭素繊維表面の縦方向の溝が深くなる、毛羽立つ等、水溶液や電気量の変化による、繊維表面の大きな違いは認めることができなかった。



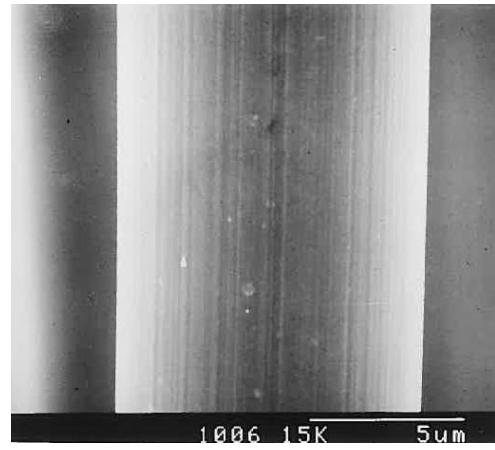
(a) Untreated



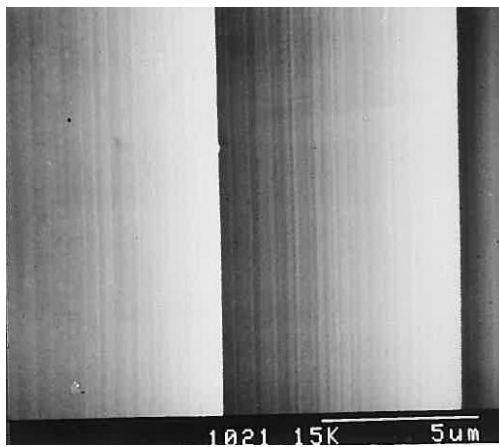
(b) 3.06×10^{-4} coulomb/mm² in H₂SO₄ aqueous solution



(c) 18.35×10^{-4} coulomb/mm² in H₂SO₄ aqueous solution



(d) 3.06×10^{-4} coulomb/mm² in NaOH aqueous solution



(e) 15.29×10^{-4} coulomb/mm² in NaOH aqueous solution

Figure 3.8 : SEM photographs of untreated and treated carbon fiber in H₂SO₄ and NaOH aqueous solution

3.3.5 ラマン分光法による分析結果

H_2SO_4 水溶液中で表面処理を行った炭素繊維表面のラマンスペクトルを Figure 3.9 に、 NaOH 水溶液中で表面処理を行った炭素繊維表面のラマンスペクトルを Figure 3.10 に示す。Figure 3.8 で示した SEM 観察では、電解質水溶液の違いによる炭素繊維表面の状態にはほとんど差が見られなかったが、ラマンスペクトルからは、 H_2SO_4 水溶液中での陽極酸化と NaOH 水溶液中で陽極酸化を行った場合とで、明らかに顕著な違いがあることがわかる。 H_2SO_4 水溶液を用いた場合、電気量の増加と共に明らかに 1355cm^{-1} のピーク強度が強くなっているが、 NaOH 水溶液を用いた場合には、 1355cm^{-1} のピーク強度はほとんど変化していない。

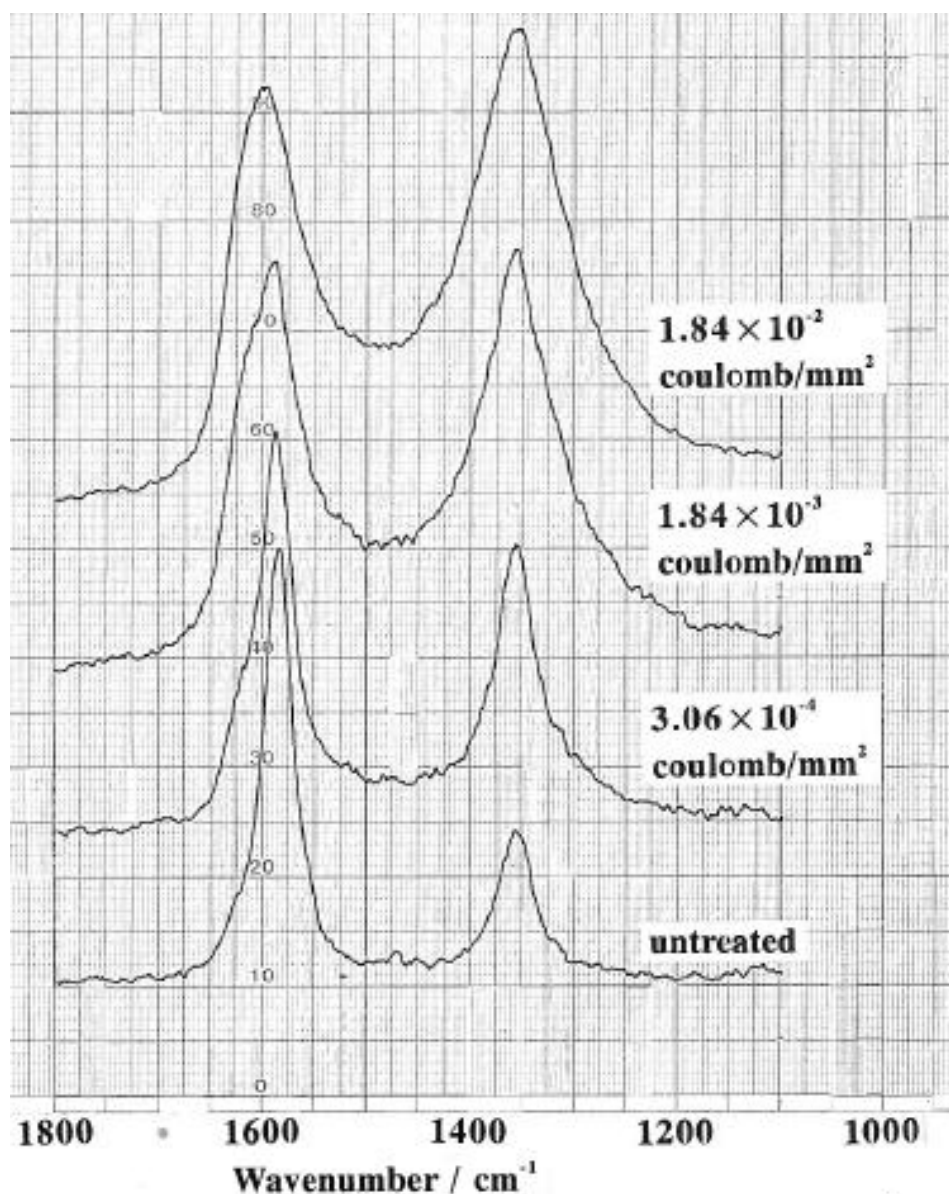


Figure 3.9 : Raman spectra of untreated carbon fiber and carbon fibers treated in H_2SO_4 aqueous solutions

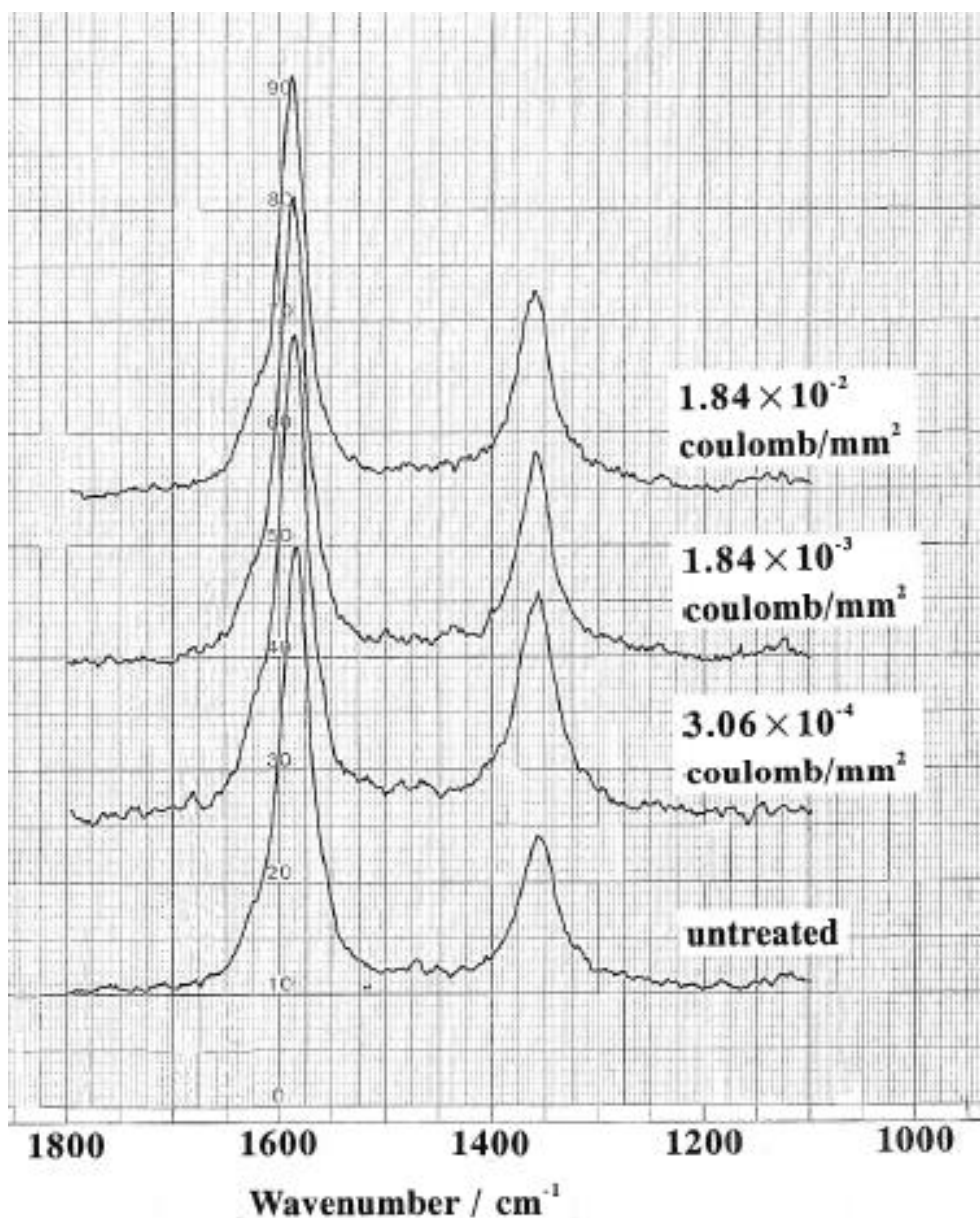


Figure 3.10 : Raman spectra of untreated carbon fiber and carbon fibers treated in NaOH aqueous solutions

Figure 3.11 には、 1355cm^{-1} と 1580cm^{-1} に出現するピークの強度比 ($R=I_{1355}/I_{1580}$) を示した。炭素材料においては、 1355cm^{-1} と 1580cm^{-1} の強度比が炭素構造の乱れを示すと考えられる。得られた結果から、 $1355\text{cm}^{-1}/1580\text{cm}^{-1}$ の値は、 H_2SO_4 水溶液を用いた場合と NaOH 水溶液を用いた場合とで、大きく異なる傾向を示すことがわかる。 H_2SO_4 水溶液を用いた場合、 $1.84 \times 10^{-2} \text{coulomb/mm}^2$ の R 値は、未処理繊維のほぼ 4 倍に達することがわかる。一方、 NaOH 水溶液で陽極酸化した炭素繊維の R 値は、未処理繊維の R 値と比べてもほとんど変化していない。

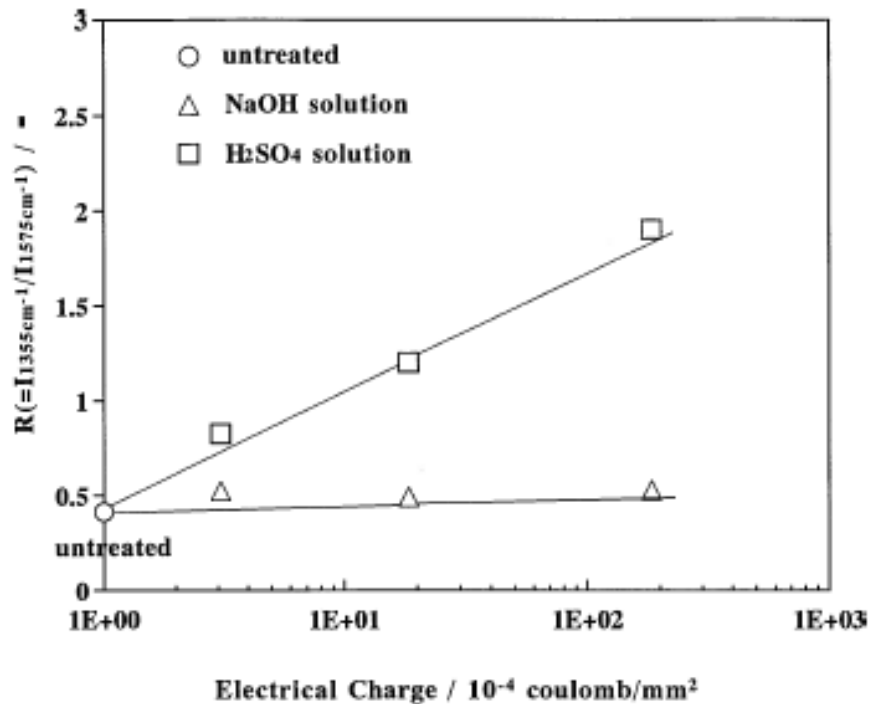


Figure 3.11 : Ratio of intensity of Raman spectra of untreated carbon fiber and carbon fiber treated in H₂SO₄ and NaOH aqueous solutions

3.4 考察

3.4.1 電解質の違いが炭素繊維の表面酸化に及ぼす影響

Figure 3.3 で示したように、炭素繊維の陽極酸化では、電気量の増加と共に炭素繊維表面の酸素濃度が増大し、H₂SO₄を用いた場合はNaOHを用いた場合に比べ、およそ2倍程度の酸素濃度となることがわかる。また、Figure 3.4 および Figure 3.5 で示されたように、陽極酸化によって表面に導入されるヒドロキシ基、カルボキシ基も、電気量の増加と共に増加するが、H₂SO₄を用いた場合の方がNaOHを用いた場合に比べ、導入量は多いことがわかる。これらの結果は、H₂SO₄を用いた場合の方がNaOHを用いた場合に比べ、明らかに炭素繊維表面の酸化が進んでいることを示したものと考えられる。Denison ら¹¹⁾ や Fukunaga ら⁵⁰⁾ が提唱するように、炭素繊維表面に非晶質 (Amorphous) 構造のような酸化を受けやすい部分が存在し、その部分でエッチングが集中的に進行したと仮定すれば、炭素繊維表面の物理的な変化が観察される可能性がある。特に、H₂SO₄を用いた場合、例えば、深い溝ができたような、粗い炭素繊維表面が観察されることも十分期待できる。しかしながら、SEM 観察の結果は、H₂SO₄あるいはNaOHのどちらの場合も、未処理の炭素繊維表面と表に似た状態を示していた。これらの結果は、ここで用いた電気量の範囲では、観察できない程度の、僅かな形態的な変化しかなかった可能性を示唆したものと考えられる。

3.4.2 ラマン分光法による分析結果

ラマン分光法は、表面処理された炭素繊維表面の組織構造状態の変化を知る上で、大変有効な分析手法である。Figure 3.8、Figure 3.9 および Figure 3.10 は、明らかに、 H_2SO_4 を用いた表面処理によって、炭素繊維表面に何らかの組織構造状態の変化が生じていることを示している。恐らくは、酸化黒鉛のような構造の乱れた黒鉛や、表面酸化処理によって何らかの分解生成物が生じた可能性があると思われる。Ehrburger ら⁵¹⁾ や Shindo ら⁵²⁾ は、陽極酸化処理による分解生成物は、アルカリ洗浄によって除去できることを報告しており、また、洗浄により滑らかな表面状態が、凹凸のある表面状態に明確に変化することを報告している。本研究においても NaOH による洗浄を行ったが、洗浄液の色は全く変化なく、また、 H_2SO_4 を中での表面処理においては、 $1.84 \times 10^{-2} \text{coulomb/mm}^2$ の電気量での陽極酸化処理を行っても水溶液の色に顕著な変化は認められなかった。これらの結果は、 H_2SO_4 水溶液中で陽極酸化処理した炭素繊維表面には、アルカリ洗浄後も酸化された黒鉛構造物が存在していることを示唆している。

3.4.3 NaOH 水溶液中で陽極酸化処理された炭素繊維

多くの研究者により、炭素繊維の陽極酸化の電解質として NaOH が用いられており、陽極酸化によって水溶液の色が変化することや、炭素繊維表面のエッチングが報告されている^{13), 51)}。本研究においても同様の結果を得ており、陽極酸化により NaOH 水溶液の色は茶褐色になり、分解生成物と思われる物質が水溶液中に浮いていることを確認した。

Figure 3.12 に、 NaOH 水溶液中で、更に陽極酸化を進めた場合の炭素繊維表面の SEM 写真を示す。得られた SEM 写真から、陽極酸化処理によって、炭素繊維表面に深い溝や割れ、細かい小繊維 (fibril) が生じていることがわかる。この結果は、 H_2SO_4 水溶液の場合とは異なり、 NaOH 水溶液中の陽極酸化では、炭素繊維表面のエッチングが生じていることを示している。これらのことから、 NaOH 水溶液中の陽極酸化の場合、酸化された表面構造や、黒鉛結晶の乱れた表面構造は、繊維表面には残っていないと考えられる。

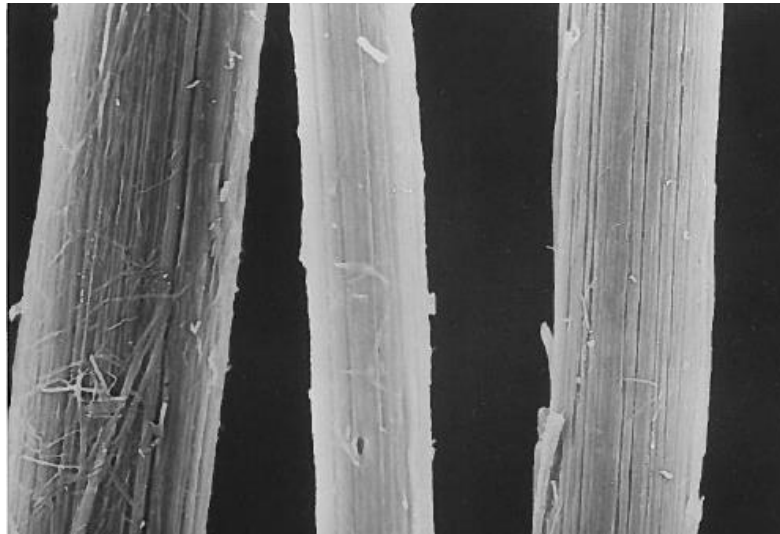


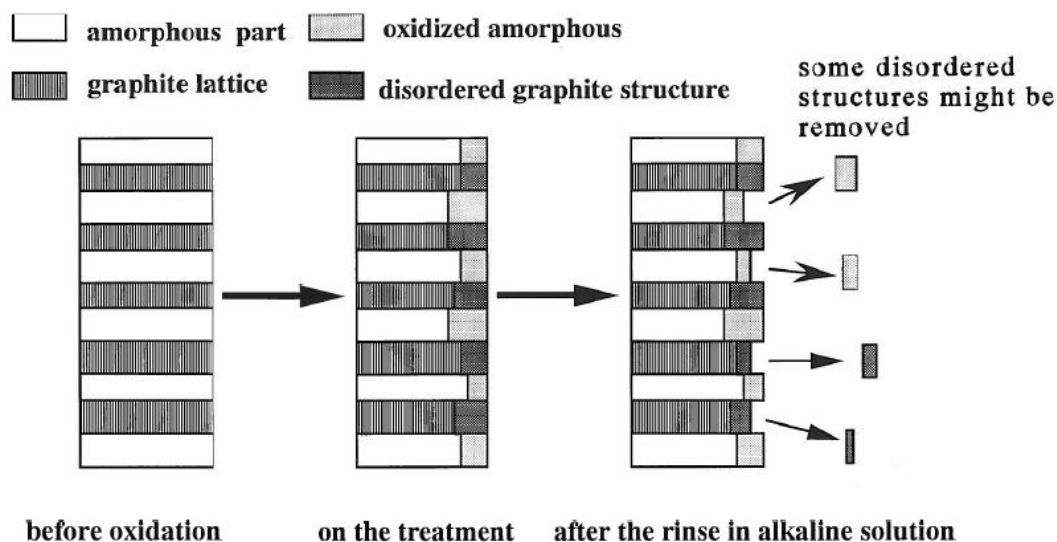
Figure 3.12 : SEM photograph after excessive treatment in NaOH aqueous solution

3.4.4 表面酸化状態の概念図

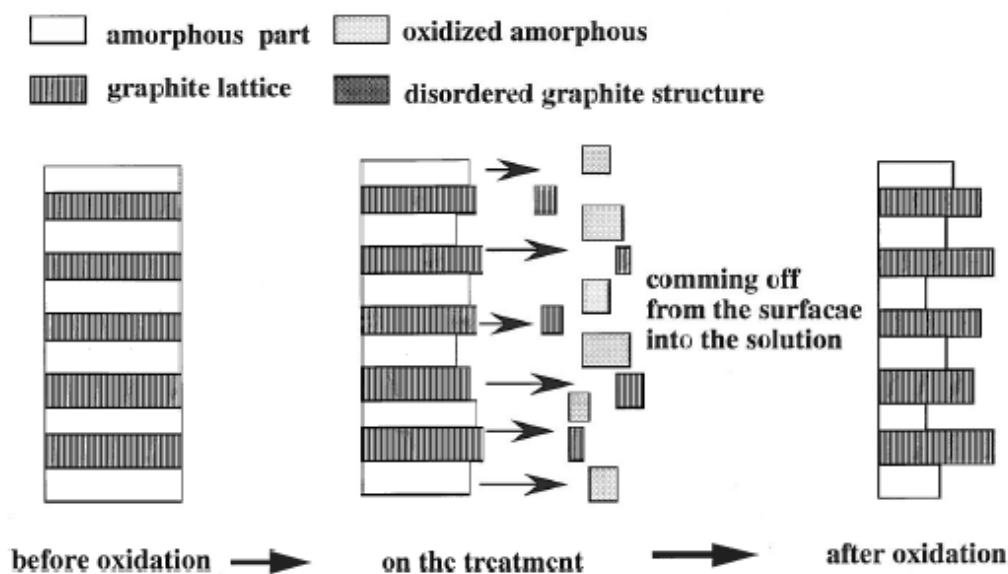
これまでの結果および考察から、 H_2SO_4 および NaOH 水溶液中で陽極酸化した後、炭素繊維表面の酸化による黒鉛構造の乱れのイメージを、Figure 3.13(a) および Figure 3.13(b) のように提案できるのではないかと考える。

Figure 3.13(a) は、 H_2SO_4 水溶液の場合を示す。即ち、陽極酸化により表面の黒鉛構造に乱れが生じた状態 (Disordered structure) となり、アルカリ洗浄によりそれらの構造は部分的に表面から取り除かれるが、恐らくほとんどの Disordered structure は炭素繊維表面に残ったままであると考えられる。 H_2SO_4 水溶液で陽極酸化した場合の高い表面酸素濃度は、Disordered structure の大半が残ったままであることに起因すると推定される。

一方、Figure 3.13(b)に示したように、NaOH 水溶液を用いた場合は、Disordered structure が表面処理過程で形成後、直ちに炭素繊維表面から取り除かれ、新たな未酸化の表面が現れるものと推定される。同じ表面処理の電気量であっても、H₂SO₄ 水溶液を用いた場合に比べ、表面酸素濃度が低いことは、この推定の傍証の一つと考えられる。



(a) Image of surface condition of carbon fiber anodically oxidized in H₂SO₄ aqueous solution.



(b) Image of surface condition of carbon fiber anodically oxidized in NaOH aqueous solution

Figure 3.13 : Image of surface condition of carbon fiber anodically oxidized in H₂SO₄ and NaOH aqueous solution

3.4.5 IFSS に及ぼす電解質の影響

これまでの結果で示したように、 H_2SO_4 水溶液中での陽極酸化は、 NaOH 水溶液中で陽極酸化した場合に比べ、約 2 倍高い表面酸素濃度となった。しかしながら、IFSS に関しては、Figure 3.8 で示されたように、 NaOH 水溶液中で陽極酸化した場合の方が高い値を示した。Shimizu ら⁵³⁾ は、熱分解黒鉛の陽極酸化を行い、エポキシ樹脂との界面剥離試験を実施し、エポキシとの化学反応が期待できるヒドロキシ基の存在が、界面接着性の向上に貢献していると結論付けている。Fitzer ら⁵⁴⁾ は、カルボキシ基とジアミン硬化剤との化学結合が生じることを報告している。従って、炭素繊維表面の含酸素官能基とエポキシ樹脂あるいは硬化剤との化学結合により、IFSS が向上するのであれば、ヒドロキシ基やカルボキシ基が多く生成される H_2SO_4 水溶液中で陽極酸化した場合の方が、 NaOH 水溶液中で陽極酸化した場合より高い IFSS を示すはずである。

Figure 3.13(a)および Figure 3.13(b)で示した概念図は、これらの結果を理解する上で有効な示唆を与えている。即ち、 H_2SO_4 水溶液中での陽極酸化では、 NaOH より表面酸素濃度、ヒドロキシ基やカルボキシ基が多いにも関わらず、炭素繊維とエポキシ樹脂との IFSS が低くなる理由として、炭素繊維表面上の酸化された **Disordered structure** の存在に起因するという考え方である。炭素繊維表面に形成される酸化された **Disordered structure** が容易に剥がれおちてしまうのであれば、表面酸素濃度は高い状態であっても、IFSS の値が低くなることも十分に理解できる。一方、 NaOH で処理された場合、界面にせん断力がかかった際、容易に剥がれ落ちる酸化された **Disordered structure** が形成されていないと仮定すれば、 H_2SO_4 水溶液中での陽極酸化に比べ、表面酸素濃度がおよそ半分程度の低い状態であっても、IFSS の値が逆転する結果にも論理的な矛盾はないと考えられる。

3.5 結論

H_2SO_4 水溶液および NaOH 水溶液を用いてピッチ系炭素繊維の陽極酸化を行い、炭素繊維表面の化学的、物理的特性を把握し、それらが界面での接着性に及ぼす影響について検討した。その結果、表面酸素濃度は H_2SO_4 水溶液において高い値を示したが、電気量に対する酸素濃度の増加傾向はどちらの水溶液を用いた場合も同様に、電気量の増加と共に酸素濃度は急速に増加し、その後、ほぼ一定の値になることがわかった。電気量と IFSS の関係も同様の傾向であり、即ち、炭素繊維表面への酸素導入が接着性向上に寄与していることがわかった。しかしながら、酸素濃度は H_2SO_4 水溶液の方が高いにも関わらず、IFSS は NaOH 水溶液の方が高い値を示した。ラマン分光法による炭素繊維表面の分析結果、 H_2SO_4 水溶液を用いた場合、炭素繊維表面に酸化によって乱れた **Disordered structure** が形成されることが示唆された。この **Disordered structure** が IFSS を測定時のせん断力によって容易に炭素繊維表面から脱落してしまい、その結果、IFSS が低くなると考えられた。これらのことから、炭素繊維の陽極酸化においては、使用する電解質により、炭素繊維表面の化学的、物理的な性質は異なり、IFSS に影響を及ぼすことが確認できた。

第4章 石炭ピッチ系炭素繊維とエポキシ樹脂との接着性向上に関する陽極酸化処理時のアルカリ性電解質の最適化に関する検討

4.1 目的

第3章においては、石炭ピッチ系炭素繊維について、陽極酸化における電解質の影響を H_2SO_4 水溶液および NaOH 水溶液を用いて検討し、炭素繊維の表面酸素濃度 ($\text{O}_{1\text{s}}/\text{C}_{1\text{s}}$) は H_2SO_4 水溶液の方が NaOH 水溶液に比べて高いものの、界面せん断強度 (IFSS) は、 NaOH を使用した場合に高い値を示すことを示した⁴⁾。この結果は、電解質により異なる酸化メカニズムがあることを示唆した。即ち、表面のSEM観察やラマン分析から、 H_2SO_4 水溶液を用いた場合には、酸化された炭素層や分解性生物、層間化合物が炭素繊維表面上に形成された可能性が考えられ、したがって、炭素繊維を陽極酸化処理してマトリックス樹脂との接着性を向上させるためには、アルカリ系水溶液が望ましいと考えられた。

そこで本章においては、表面処理条件の更なるマトリックス樹脂との接着性向上に向けた最適化を図るため、アルカリ性電解質に着目し、その種類が複合材料の代表的なマトリックス樹脂であるエポキシ樹脂との界面特性に及ぼす影響について検討することとした。なお、本目的を達成するため、連続陽極酸化プロセスに用いる電解質には、 NaOH 、 NaHCO_3 、 Na_2CO_3 の3種類を用いることとした⁵⁾。

4.2 実験

4.2.1 炭素繊維の表面処理

炭素繊維には、第3章での検討と同じく、 2000°C で焼成した神戸製鋼所製の石炭ピッチ系炭素繊維を使用した。炭素繊維の機械的特性を、Table 4.1に示す。

Table 4.1 : Mechanical properties of carbon fiber

Diameter (μm)	9.14 (1.62) ^a
Tensile Strength (GPa)	2.74 (0.70)
Young's Modulus (GPa)	385 (78)
Strain (%)	0.71 (0.11)
Shape parameter in Weibull Distribution (—)	4.12

^a Values inside parentheses show the standard deviation

使用した炭素繊維の機械的特性は、第3章で用いた炭素繊維と異なり高い値を示している。ピッチ系炭素繊維の場合、しばしばその原料となるメソフェーズ (mesophase) の質に影響を受けるが、電気化学的反応自体や反応生成物への深刻な影響は想定されないと考える。本検討では、実際の産業利用を想定し、連続式の陽極酸化処理装置を使用した。Figure 4.1には使用した装置の概略図を示す。

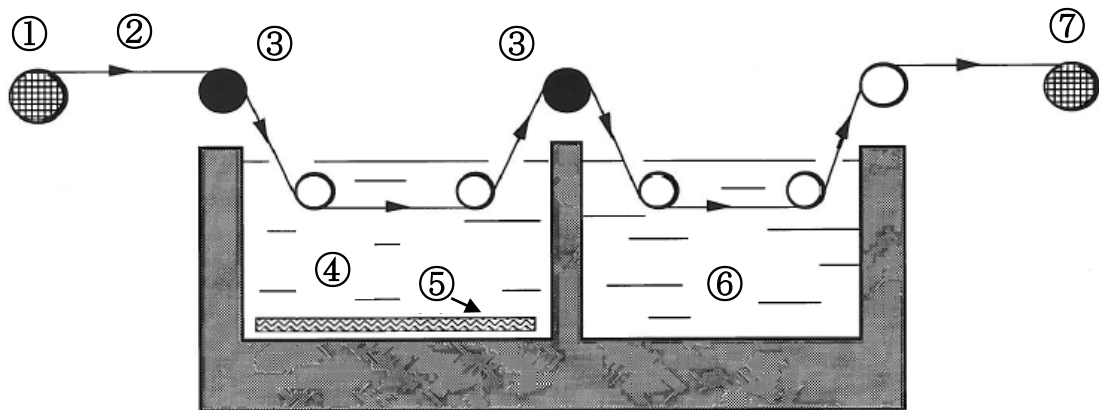


Figure 4.1 : Apparatus for anodic oxidation

- ①Supplier, ②Carbon fiber, ③Anode, ④Alkaline solution, ⑤Cathode, ⑥Water, ⑦Winder

炭素繊維は、給糸装置（supplier）から 0.05mol/l の NaOH 水溶液、飽和 NaHCO₃ 水溶液あるいは飽和 Na₂CO₃ 水溶液を満たした水槽および蒸留水を満たした水槽に、0.5m/min の速度で連続的に供給した。陽極酸化における電気量は、 1.23×10^{-4} coulomb/mm² から 1.73×10^{-3} coulomb/mm² まで変化させ、電流密度は 3.0A/mm² に保持した。陽極酸化後は、0.1mol/l の HCl 水溶液で 5 分間洗浄し、蒸留水で数回洗浄後さらにアセトンで数分洗浄した。洗浄後は、真空乾燥機中で 70℃、3 時間乾燥させ、表面分析や単繊維埋め込み法のサンプルとして供した。

4.2.2 表面酸素濃度と表面官能基の評価方法

炭素繊維の表面酸素濃度と表面官能基の測定は、X 線光電子分光法（XPS）により実施した。使用した機器は、島津製作所製の島津 ESCA750。X 線源には MgK α を使用し、励起状態の電圧と電流値は各々 8kV および 30mA であった。O_{1s}/C_{1s} の値を求めるに当たっては、第 3 章での検討と同様に、光電離効果の補正を行うため 2.85 で除した。表面酸化された炭素繊維表面の C_{1s} スペクトルは、ヒドロキシ基（-OH）、カルボニル基（C=O）、カルボキシ基（COOH）の官能基と、黒鉛ピークに分離できる。C_{1s} ピークの結合エネルギーは 284.5eV とし、ヒドロキシ基（-OH）、カルボニル基（C=O）およびカルボキシ基（COOH）の C_{1s} ピークからの結合エネルギーのシフトは、各々 +1.5eV、+2.5eV および +4.0eV とした⁵⁶⁾。これらの評価は、C_{1s} ピークを Gaussian 分布によりカーブフィッティングを行って解析した⁵⁷⁾。

4.2.3 界面せん断強度（IFSS）の測定

単繊維埋め込み法により、炭素繊維とエポキシ樹脂との接着性を評価するため、長さ

60mm、厚み 3mm のダンベル型試験片を作成した。試験片作製の概要は、第 3 章 3.2.4 で記したとおりである。

4.3 結果

4.3.1 XPS による炭素繊維表面の分析

3 種類の電解質を用いて陽極酸化した際の O_{1s}/C_{1s} を、Figure 4.2 に示す。図より、 O_{1s}/C_{1s} は、電気量が $5.0 \times 10^{-4} \text{coulomb/mm}^2$ までの初期の酸化において電気量の増加と共に急激に増大し、その後はほぼ一定の値となっており、第 3 章で示した結果と、ほぼ同様な傾向である。 O_{1s}/C_{1s} の値は 0.05 mol/l の NaOH 水溶液で最も高く、次いで飽和 NaHCO_3 水溶液、最も値が低いのは飽和 Na_2CO_3 水溶液となった。電気量が $1.0 \times 10^{-3} \text{coulomb/mm}^2$ において、飽和 Na_2CO_3 水溶液で得られた O_{1s}/C_{1s} の値は、0.05 mol/l の NaOH 水溶液中で処理した場合の 60% 程度であった。

また、各水溶液中で処理した炭素繊維表面の、代表的な C_{1s} スペクトルを Figure 4.3 に示す。いずれも、電気量を $1.73 \times 10^{-3} \text{coulomb/mm}^2$ とした場合の C_{1s} スペクトルであるが、NaOH 水溶液では 285eV~287eV と 288eV~290eV に各々ショルダーが観察され、飽和 NaHCO_3 水溶液においては 288eV~290eV 近辺に明確なショルダーが確認できるものの、285eV~287eV ではなだらかな曲線となっている。また、飽和 Na_2CO_3 水溶液においては、NaOH 水溶液や飽和 NaHCO_3 水溶液のように明確なショルダーを見ることができず、285eV から高エネルギー側にかけて全体的になだらかな曲線となっており、同じ電気量で表面処理した場合でも、各電解質水溶液によって違いがあることがわかる。これらの違いは、Figure 4.3 中に示した波形解析のように、ヒドロキシ基 ($-\text{OH}$)、カルボニル基 ($\text{C}=\text{O}$) およびカルボキシ基 (COOH) の存在量の違いを、反映したものと考えられる。

Table 4.2 : Oxygen concentration of anodic oxidized carbon fiber treated in NaOH, NaHCO_3 and Na_2CO_3 aqueous solution

Electrical Charge ($\times 10^{-4} \text{coulomb/mm}^2$)	O_{1s}/C_{1s} (-)		
	NaOH solution	NaHCO_3 solution	Na_2CO_3 solution
Control	0.09		
1.23	0.19	0.19	0.11
2.46	0.18	0.17	0.11
4.93	0.21	0.16	0.11
9.86	0.23	0.20	0.13
17.30	0.23	0.21	0.15

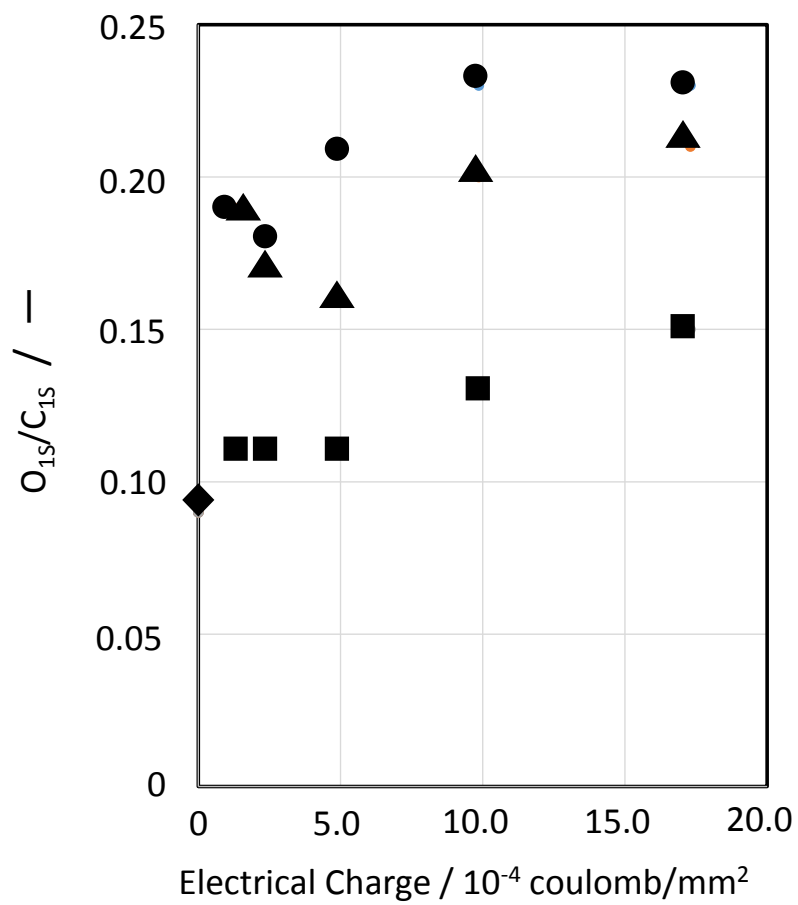


Figure 4.2 : Relationship between oxygen concentration and electrical charge with various electrolytes (● : NaOH, ▲ : NaHCO₃, ■ : Na₂CO₃, ◆ : untreated)

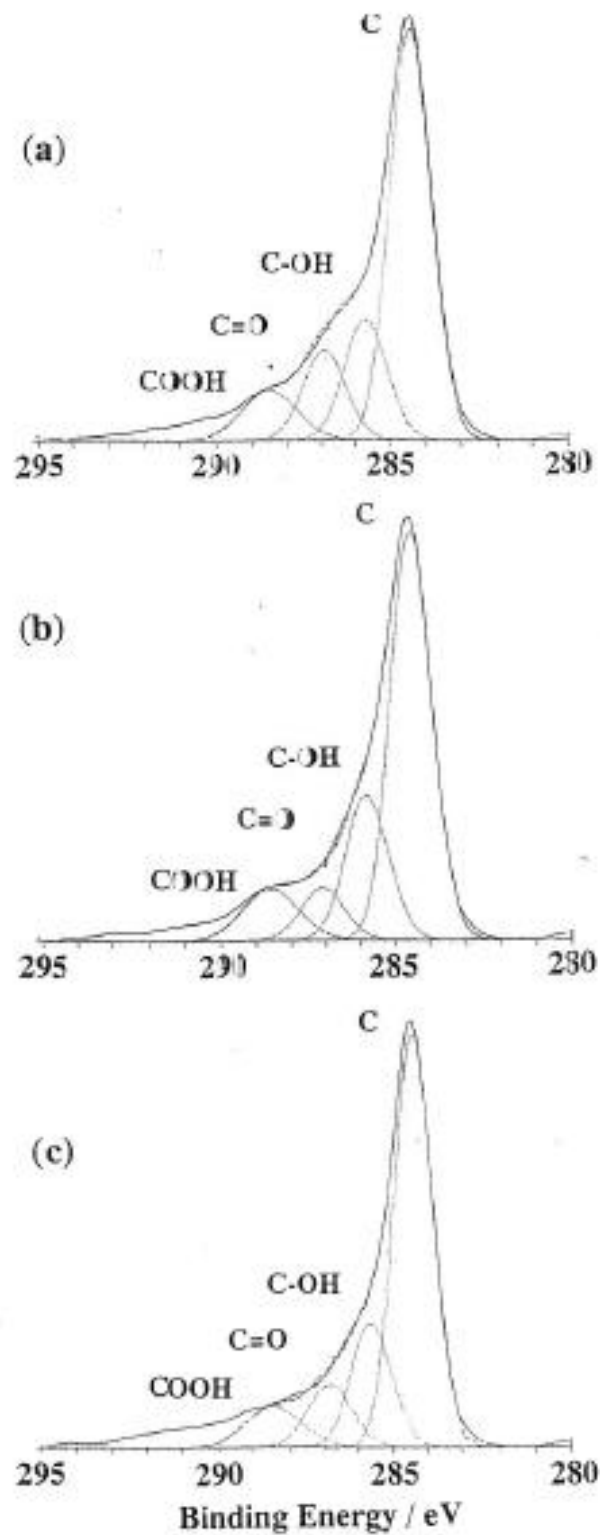


Figure 4.3 : C_{1s} spectra of surface treated carbon fiber: (a) NaOH solution 1.73×10^{-3} coulomb/mm²; (b) NaHCO₃ solution 1.73×10^{-3} coulomb/mm²; (c) Na₂CO₃ solution 1.73×10^{-3} coulomb/mm²

4.3.2 表面官能基の分析

ヒドロキシ基 (−OH)、カルボニル基 (C=O) およびカルボキシ基 (COOH) の分析は、C_{1s} スペクトルのカーブフィッティングにより行った。カーブフィッティングの結果から、各々の官能基の存在割合が電気量や電解質の違いにより変化することがわかる。一方、ここでは、3種類の電解質で導入される各官能基の量的差異を、より正確に評価するため、以下の (4.1) ~ (4.3) 式で示すように、O_{1s}/C_{1s} の値を勘案する方法を試みた。

$$S_{C-OH} = O_{1s}/C_{1s} \times \frac{A_{C-OH}}{A_{C-OH} + A_{C=O} + 2 \times A_{COOH}} \quad (4.1)$$

$$S_{C=O} = O_{1s}/C_{1s} \times \frac{A_{C=O}}{A_{C-OH} + A_{C=O} + 2 \times A_{COOH}} \quad (4.2)$$

$$S_{COOH} = O_{1s}/C_{1s} \times \frac{2 \times A_{COOH}}{A_{C-OH} + A_{C=O} + 2 \times A_{COOH}} \quad (4.3)$$

ここで、S_{C-OH}、S_{C=O} および S_{COOH} は、それぞれの官能基に由来する酸素の比率を示し、A_{C-OH}、A_{C=O} および A_{COOH} は、C_{1s} スペクトルのカーブフィッティングから得られる、それぞれの官能基の面積比率を示す。計算された S_{C-OH}、S_{C=O} および S_{COOH} の値を、それぞれ Table 4.3 ~ Figure 4.5 および Figure 4.4 ~ 4.6 に示す。

Table 4.3 : S_{C-OH} of carbon fiber treated in NaOH, NaHCO₃ and Na₂CO₃ aqueous solution

Electrical Charge (×10 ⁻⁴ coulomb/mm ²)	S _{C-OH} / -		
	NaOH	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃
Control	0.017		
1.23	0.081	0.082	0.049
2.46	0.062	0.064	0.048
4.93	0.093	0.058	0.045
9.86	0.090	0.089	0.059
17.30	0.082	0.093	0.063

Table 4.4 : S_{C=O} of carbon fiber treated in NaOH, NaHCO₃ and Na₂CO₃ aqueous solution

Electrical Charge (×10 ⁻⁴ coulomb/mm ²)	S _{C=O} / -		
	NaOH	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃
Control	0.010		
1.23	0.039	0.044	0.024
2.46	0.050	0.037	0.024
4.93	0.044	0.041	0.023
9.86	0.050	0.039	0.026
17.30	0.061	0.034	0.034

Table 4.5 : S_{COOH} of carbon fiber treated in NaOH, NaHCO_3 and Na_2CO_3 aqueous solution

Electrical Charge ($\times 10^{-4}$ coulomb/ mm^2)	$S_{\text{COOH}} / -$		
	NaOH	NaHCO_3	Na_2CO_3
Control	0.014		
1.23	0.070	0.060	0.036
2.46	0.068	0.067	0.040
4.93	0.074	0.059	0.041
9.86	0.089	0.072	0.045
17.30	0.087	0.084	0.058

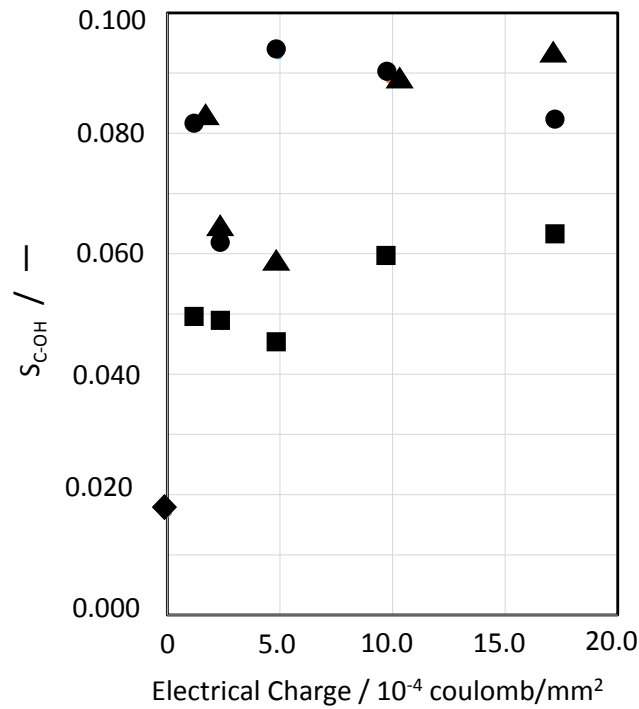


Figure 4.4 : $S_{\text{C-OH}}$ of carbon fiber treated in various aqueous solutions (● : NaOH, ▲ : NaHCO_3 , ■ : Na_2CO_3 , ◆ : untreated)

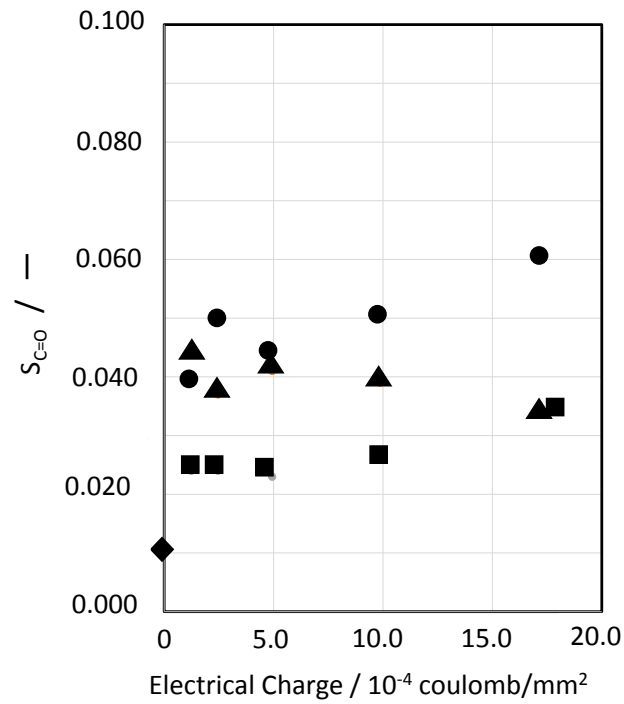


Figure 4.5 : $S_{C=O}$ of carbon fiber treated in various aqueous solutions (● : NaOH, ▲ : NaHCO₃, ■ : Na₂CO₃, ◆ : untreated)

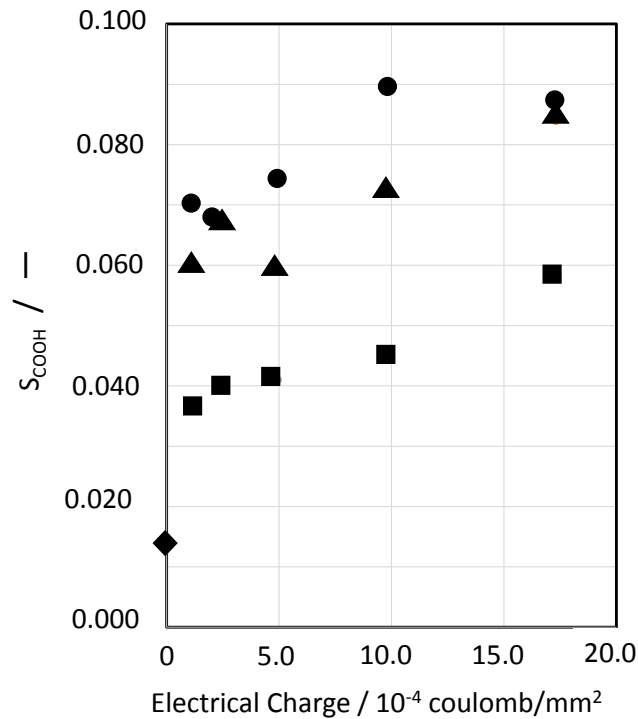


Figure 4.6 : S_{COOH} of carbon fiber treated in various aqueous solutions (● : NaOH, ▲ : NaHCO₃, ■ : Na₂CO₃, ◆ : untreated)

Figure 4.4 から、電気量が小さい初期の段階においては、いずれの電解質の場合も、ヒドロキシ基に由来する酸素量 (S_{C-OH}) が電気量の増加と共に増加し、その量は $NaOH > NaHCO_3 > Na_2CO_3$ の順に大きくなることがわかる。しかしながら、 $NaOH$ 水溶液中で陽極酸化した場合は、 $5.00 \times 10^{-4} \text{coulomb/mm}^2$ で最大値を示している。Figure 4.5 には、カルボニル基由来の酸素濃度 ($S_{C=O}$) を示す。 $NaOH$ 水溶液と Na_2CO_3 水溶液はほぼ同様の傾向を示しているが、 $NaOH$ 水溶液中での陽極酸化の場合においては、 Na_2CO_3 水溶液中での陽極酸化に比べ、およそ 2 倍の酸素濃度となっている。 $NaHCO_3$ 水溶液を用いた場合は、それらの中間的な値を示しているが、特徴的な点は、電気量が $7.00 \times 10^{-4} \text{coulomb/mm}^2$ までに酸素濃度はピークを示すことである。Figure 4.6 はカルボキシ基由来の酸素濃度の値 (S_{COOH}) を示している。電気量に対する S_{COOH} は、Figure 4.2 で示された電気量と O_{1S}/C_{1S} との関係に類似した傾向を示している。即ち、 S_{COOH} は、電気量がおおよそ $5.00 \times 10^{-4} \text{coulomb/mm}^2$ に達するまで急速に増大し、その後はほぼ一定の値を示す。 S_{COOH} の値は $NaOH$ が最大であり、次いで $NaHCO_3$ となり、 Na_2CO_3 は最も低い値であった。

4.3.3 IFSS の評価

IFSS の測定は、第 3 章 3.3.3 で記した式により求めた⁵⁸⁾。

求めた IFSS を、Figure 4.7 に示す。得られた結果から、 $NaOH$ 水溶液中での陽極酸化処理を行った系では、初期においては電気量と共に IFSS の値も大きくなるが、およそ $1.00 \times 10^{-3} \text{coulomb/mm}^2$ で最大値を示した後、IFSS は電気量と共に急速に減少することがわかる。一方、 $NaHCO_3$ 水溶液を用いた場合、電気量が $5.00 \times 10^{-4} \text{coulomb/mm}^2$ までは、電気量の増大と共に IFSS も高くなるが、その後は $NaOH$ のように IFSS が低下することなく、ほぼ一定の値を示す。また、 Na_2CO_3 水溶液の場合も $NaHCO_3$ 水溶液を用いた場合とほぼ同様の傾向を示すが、電気量が $5.00 \times 10^{-4} \text{coulomb/mm}^2$ までの範囲で、 $NaHCO_3$ 水溶液の場合ほど大きな IFSS の増大傾向を示さない。結果としては、最も高い IFSS は $NaOH$ 水溶液を用いた場合で、次いで、 $NaHCO_3$ 水溶液、最も IFSS が低かったのは Na_2CO_3 水溶液中で陽極酸化を実施した場合であった。

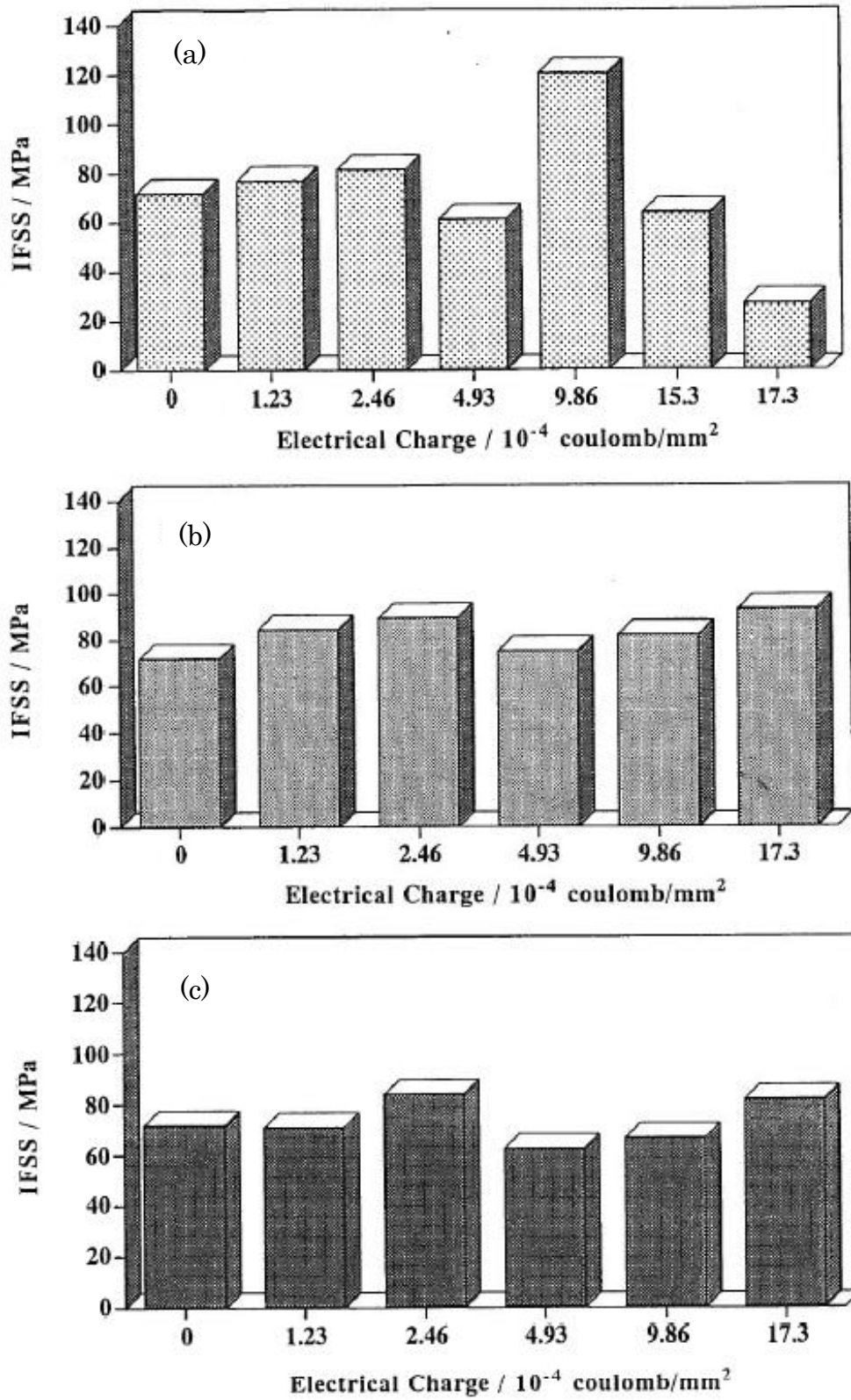


Figure 4.7 : Interfacial shear strength with various electrolytes
 (a) NaOH solution, (b) NaHCO₃ solution, (c) Na₂CO₃ solution

4.4 考察

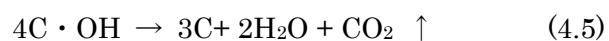
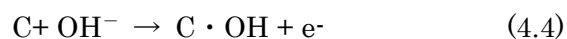
4.4.1 表面処理が IFSS に及ぼす影響

表面処理による、炭素繊維とエポキシ樹脂との接着強度向上への影響は、陽極酸化時の電気量が $1.00 \times 10^{-3} \text{coulomb/mm}^2$ より小さい範囲において、容易に認めることができる。即ち、 NaOH 、 NaHCO_3 、 Na_2CO_3 のいずれで陽極酸化処理されても、電気量の増加と共に IFSS も高い値を示す。これは、Figure 4.2、4.4、4.5 および 4.6 で示された傾向と類似している。即ち、陽極酸化処理により、炭素繊維表面に導入された酸素および、ヒドロキシ基、カルボニル基、カルボキシ基といった表面官能基により炭素繊維表面の化学的特性が変化し、炭素繊維とエポキシ樹脂との接着性を向上させたことが示唆された。特に、ヒドロキシ基、カルボキシ基は、エポキシ樹脂との化学的な相互作用を生じさせることが期待される^{59), 60)}。そのため、 $1.00 \times 10^{-3} \text{coulomb/mm}^2$ より小さい範囲においては、これらの官能基の存在により、IFSS が向上したものと推定できる。一方、電気量が $1.00 \times 10^{-3} \text{coulomb/mm}^2$ より大きい範囲においては、 NaOH 水溶液を用いた陽極酸化において、電気量の増加と共に IFSS が低下するという特徴的な傾向を示した。3.4.3 においても、 NaOH 水溶液で陽極酸化した場合、水溶液は茶褐色になり、分解生成物と思われる物質が水溶液中に浮いていることを確認している。これらの結果から、IFSS に及ぼす陽極酸化の影響として、酸素濃度や表面官能基の変化の他に、表面形態などの物理的な特性の変化も考慮されるべきと思われる。

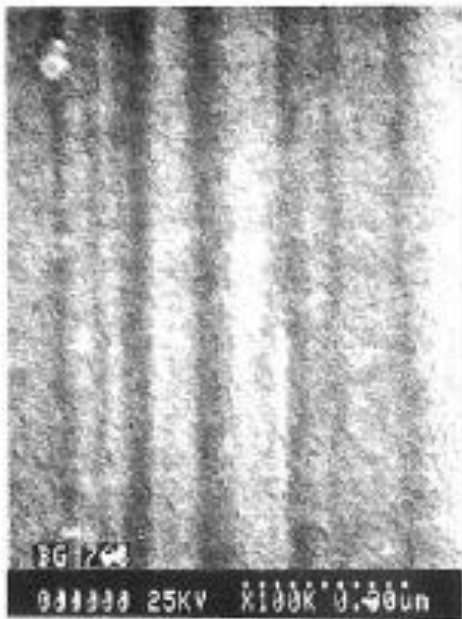
4.4.2 NaOH 水溶液を用いた場合の IFSS の低下

Figure 4.7 から、 $17.3 \times 10^{-3} \text{coulomb/mm}^2$ においては、 NaOH 水溶液を用いた場合において、明らかに IFSS が低下していることがわかる。この理由について検討するため、 $17.3 \times 10^{-3} \text{coulomb/mm}^2$ で表面処理した炭素繊維表面を高分解能 SEM で観察した。結果を Figure 4.8 に示す。 NaOH 水溶液中で陽極酸化した炭素繊維表面には浅い溝が観察され、表面が若干粗い印象を受ける。しかしながら、単繊維の強度低下は認められなかった。同様の結果は、King ら⁶¹⁾によって報告されている。そこで、電流密度 $3.00 \times 10^{-5} \text{A/mm}^2$ 、電気量をさらに大きく $4.00 \times 10^{-2} \text{coulomb/mm}^2$ として陽極酸化を行い、炭素繊維の表面状況の SEM 観察を行った。得られた結果を Figure 4.9 に示す。SEM 観察結果からは、 NaHCO_3 、 Na_2CO_3 水溶液を用いた場合、大きな電気量を用いたにも関わらず炭素繊維表面はスムーズであり大きな変化が認められないが、 NaOH 水溶液を用いた場合においては、かなり顕著な表面エッチングが生じており、炭素繊維の繊維軸方向に多くの細長い溝が認められた。陽極酸化に使用した NaOH 水溶液の色は、3.4.3 と同様に濃い褐色をしており、水溶液中におびただしい分解生成物が浮遊していることも観察された。これらのことから、 $17.3 \times 10^{-3} \text{coulomb/mm}^2$ の電気量では、炭素繊維表面の明確な形態変化を捉えられなかったが、 NaOH 水溶液中を用いた場合、電気量の増加とともに炭素繊維表面をエッチングし、表面に深い溝を形成することが明らかとなった。同様の結果は Ehburger ら⁶²⁾や Kozlowski ら

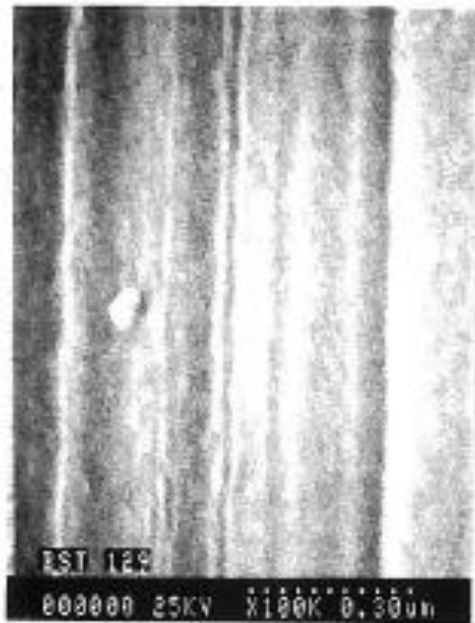
⁶³⁾によっても報告されている。おそらく、炭素繊維表面上では、(4.4)式および(4.5)式に示すような反応が進行しているものと考えられた。



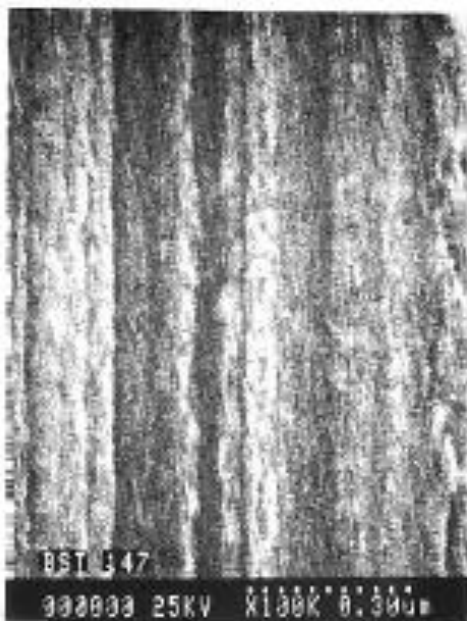
これらの反応について、Kozlowski らは、NaOH 水溶液を用いた陽極酸化中に酸素が発生するとしているが、我々は、Ehrburger ら⁶²⁾や Fitzer ら⁶⁴⁾によっても報告されているように、NaOH 水溶液中での陽極酸化処理により、CO₂の発生があったと考えている。即ち、炭素繊維表面の炭素は、陽極酸化により一部はCO₂となるが、一部の炭素は、酸化された後も炭素繊維表面に劣化した黒鉛構造として残存すると考えた。



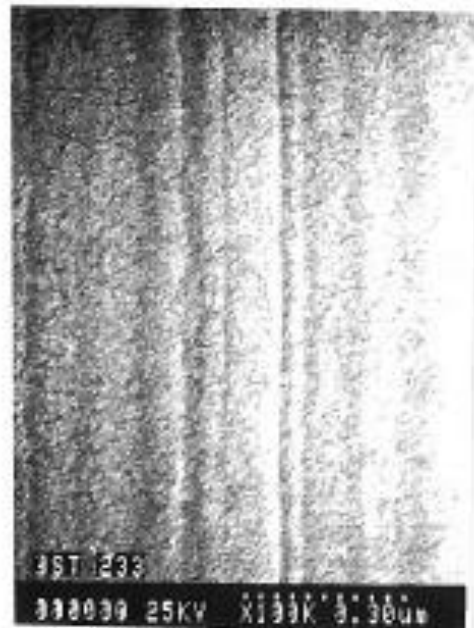
(a) Untreated



(b) NaOH solution
(1.73×10^{-3} coulomb/mm²)

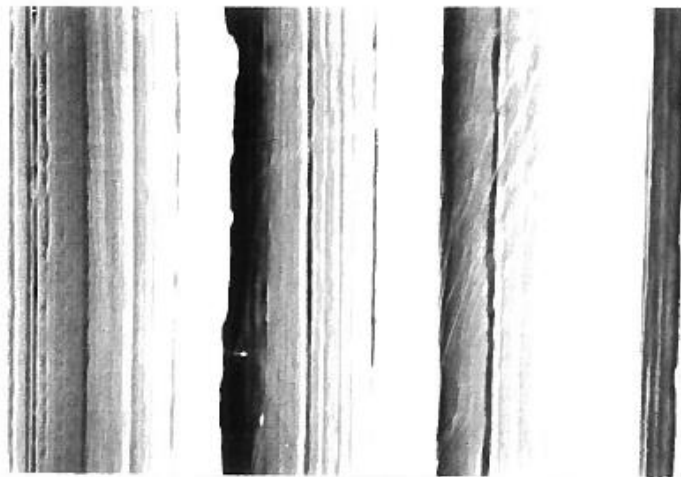


(c) NaHCO₃ solution
(1.73×10^{-3} coulomb/mm²)

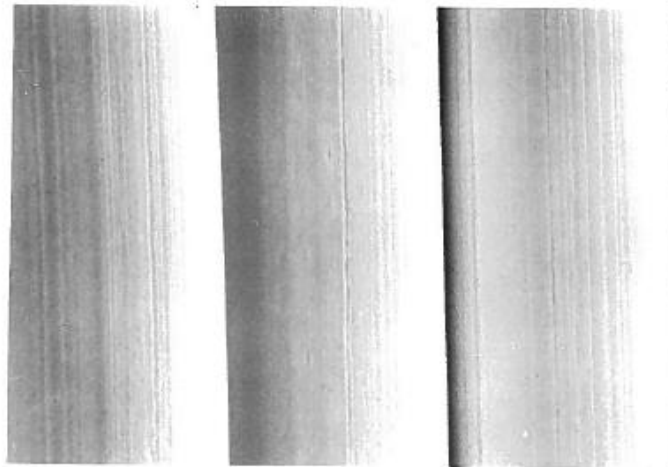


(d) Na₂CO₃ solution
(1.73×10^{-3} coulomb/mm²)

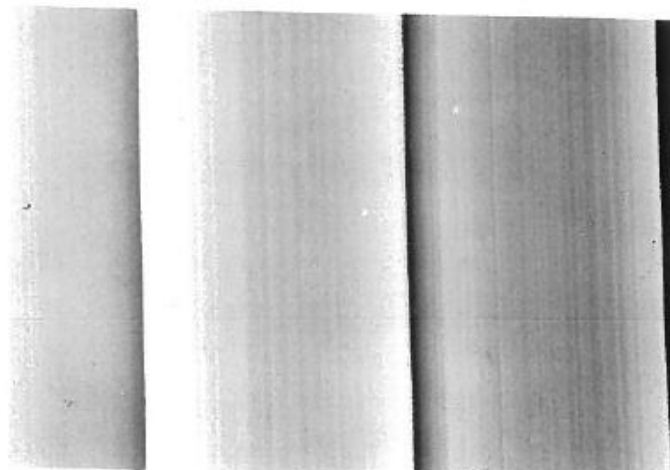
Figure 4.8 : High resolution SEM photographs of oxidized carbon fibers in various aqueous solutions



(A) Treated in NaOH aqueous solution



(B) Treated in NaHCO₃ aqueous solution



(C) Treated in Na₂CO₃ aqueous solution

Figure 4.9 : SEM photographs of oxidized carbon fibers in various aqueous solutions (4.00×10^{-2} coulomb/mm²)

4.4.3 炭素繊維表面形態が IFSS に及ぼす影響

前項 4.4.2 までの結果から、NaOH 水溶液中を使用した場合において、 $1.00 \times 10^{-3} \text{coulomb/mm}^2$ より大きな電気量で IFSS が低下する原因は、主として、炭素繊維表面に細長い溝のような、顕著な形態変化が発生するためと考えるのが妥当ではないかと考えており、表面処理による炭素繊維表面状態の変化として、Figure 4.10 に示すイメージ図を提案する。このイメージ図は、炭素繊維表面には陽極酸化で容易に酸化され、水溶液中に溶け出すアモルファス部分と、溶出しない黒鉛構造部分があると仮定している。即ち、NaOH 水溶液中での陽極酸化によって炭素繊維表面上のアモルファス部分は容易にエッチングされ、分解生成物は水溶液中に溶け出し、その結果、深い縦溝が形成されたと考えている。一方、アモルファス部分が溶出し、炭素繊維表面は凹凸を形成し、残存する黒鉛層自体は薄くなっているイメージであることを示している。

このように考えると、Figure 4.10 に示す。イメージのように、適度なエッチングは黒鉛構造に酸化が容易に生じるような活性点を形成させ、結果的に炭素繊維表面の酸素濃度を増大させ、IFSS を向上させる上で効果的な作用をもたらすと思われる。しかしながら、過度な酸化は表面に残る黒鉛層をより薄くし、マトリックス樹脂と炭素繊維の間にせん断力が働いた際に、容易に壊れてしまう、脆弱な構造を形成し、結果的に IFSS の向上には寄与しないのではないかと推定される。

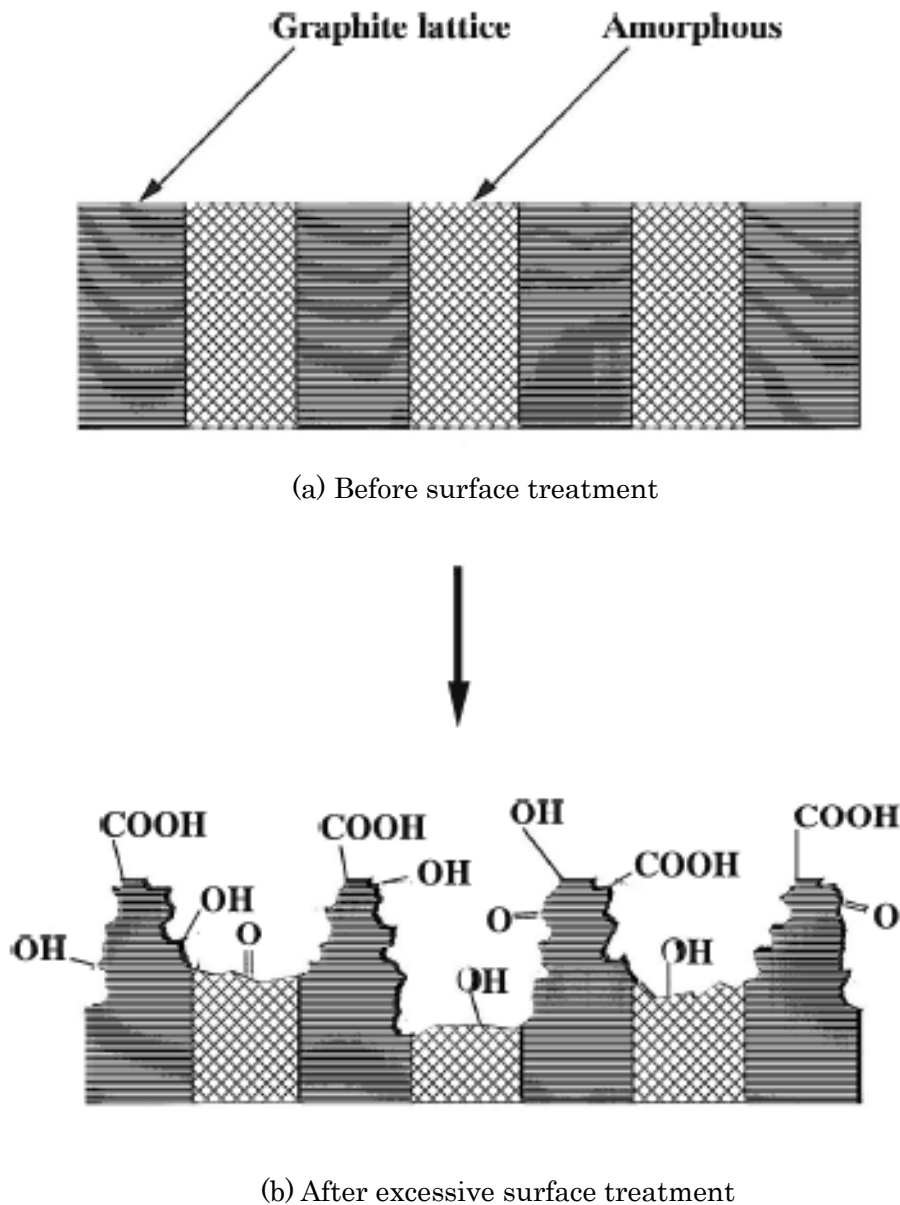


Figure 4.10 : Image of surface treatment before and after excessive surface treatment

4.4.4 種々の電解質が炭素繊維表面形態に及ぼす影響

Figure 4.8 においては、NaOH を用いた場合に、炭素繊維表面に多くの細長く深い溝が形成されたが、 Na_2CO_3 ではそのような形態上の変化は見られなかった。 NaHCO_3 の場合、 Na_2CO_3 よりも炭素繊維表面は若干ダメージを受けたように見えるが、NaOH を用いた場合と比較するとそれ程エッチングを受けていない。水溶液の色についても、NaOH は濃い茶褐色、 NaHCO_3 は薄い茶褐色となったが、一方、 Na_2CO_3 の場合水溶液の色はなく、4.00

×10²coulomb/mm²まで電気量を上げても、水溶液の色に変化が見られなかった。この観察結果から、陽極酸化による分解生成物は、NaOH > NaHCO₃ > Na₂CO₃の順に多くなることが示唆される。この結果は、Figure 4.8で示されたSEM結果とも一致したものであり、Figure 4.9で示された、1.73×10³coulomb/mm²の電気量で陽極酸化された炭素繊維表面の、高分解能SEM写真で見られる傾向とも類似している。

このような結果となった原因としては、いくつかのことが考えられる。一つは、陽極上での酸化反応の違いである。NaOHの場合は、(4.4)、(4.5)式で示したように、炭素繊維のCがOH⁻と反応している可能性が高いと考えている。一方、NaHCO₃の場合、電気分解で関係するイオンはNa⁺、HCO₃⁻、H⁺、OH⁻である。陽極では、(4.6)式の反応が進み、OH⁻が消費される。その結果、(4.7)式で示す反応が促進され、結果的に炭素繊維のカーボン(C)の消費が抑制され、炭素繊維表面上の形態変化に及ぼす影響も抑制されると考える。



Na₂CO₃の場合、水溶液中では(4.8)式のような電離を生じており、(4.9)式のような陽極上での反応が考えられる他、化学的平衡は(4.10)式でHCO₃⁻を生じる方向にずれているため、(4.7)式による反応も生じていると考えられる。



即ち、Na₂CO₃においては、電気量はHCO₃⁻とCO₃²⁻イオンの分解に消費されるため、結果的に、NaOH水溶液の場合のように、炭素繊維のカーボンがOH⁻と反応することが限定的となっているのではないかと考えられる。

一方、NaHCO₃とNa₂CO₃の差異については、それらの溶解度によるところが大きいのではないかと考えられる。NaHCO₃は水にやや溶け難くでは100ml (20℃) 中 9.6 mgであるが、Na₂CO₃は水によく溶け100ml (20℃) 100ml (20℃) 中 17.4 mg溶解する。本実験では、どちらも飽和状態の水溶液を用いたことから、Na₂CO₃水溶液の場合、NaHCO₃水溶液の場合に比べ、(4.8)～(4.10)で示した化学反応が、より支配的であったと考えられる。つまり、NaHCO₃とNa₂CO₃を用いて陽極酸化した際の、炭素繊維表面の形態的な違い、酸化度合いの違いや各種官能基の違いは、HCO₃⁻やCO₃²⁻などのイオン濃度に関係している可能性を示唆した結果と考えられる。

上述のような考察から、我々は、炭素繊維をNaHCO₃水溶液中とNa₂CO₃水溶液中で陽極酸化した場合のIFSSの違いについて、炭素繊維表面の物理的な特性、即ち形態的な変化

の違いと、化学的な特性、即ち、炭素繊維の表面酸素濃度（主として、ヒドロキシ基とカルボキシ基）に、起因すると考えた。

4.5 結論

異なる3種類のアルカリ水溶液、NaOH、NaHCO₃およびNa₂CO₃を用いて石炭ピッチ系の炭素繊維の表面処理を行い、表面処理がIFSSに及ぼす影響について検討した。その結果、電気量が1.00×10⁻³coulomb/mm²までは、どの電解質においても電気量の増加と共にIFSSも向上し、それが炭素繊維表面の酸素濃度や、ヒドロキシ基とカルボキシ基の量に関係していることが示唆された。しかしながら、1.00×10⁻³coulomb/mm²を超えて陽極酸化処理を行った場合、NaHCO₃水溶液および、Na₂CO₃水溶液の場合はIFSSが向上したものの、NaOH水溶液で処理した場合はIFSSが急速に低下した。SEM観察の結果から、炭素繊維表面が過度にエッチングされたことに伴う、物理的な特性変化起因することが示唆された。NaHCO₃水溶液およびNa₂CO₃水溶液では、1.00×10⁻³coulomb/mm²を超えても、ヒドロキシ基やカルボキシ基由来の表面酸素濃度の増加と共にIFSSも増加し、NaOH水溶液とは異なる傾向を示す結果となった。NaHCO₃水溶液およびNa₂CO₃水溶液を用いた場合の炭素繊維表面の形態変化は、NaOH水溶液に比べて大きくないことを示しており、HCO₃⁻やCO₃²⁻などのイオン濃度に関係していることが考えられた。

以上のことから、異なる電解質を用いた炭素繊維の陽極酸化においては、単に炭素繊維の表面酸素濃度に着目するだけでなく、各々異なる電気化学的な反応を想定しつつ、それらが炭素繊維表面の化学的特性および物理的特性に大きく影響を及ぼしていることを想定し、現象を理解することが非常に有効と考えられた。また、少なくとも、電気量が1.00×10⁻³coulomb/mm²未満の範囲であれば、石炭ピッチ系炭素繊維とエポキシ樹脂とのIFSSを向上させるためには、NaOHが望ましい電解質であるということが結論付けられる。

第5章 炭素繊維強化熱可塑性樹脂複合材料の機械的特性に及ぼす界面層の影響 ～炭素繊維強化ポリエーテルスルホンにおけるサイジング剤の役割について～

5.1 目的

第3章、第4章では、炭素繊維表面の表面処理により炭素繊維表面の化学的、物理的特性が変化し、その結果、炭素繊維表面とエポキシ樹脂マトリックスとの界面において、接着性が変化することを確認した^{19), 55)}。

一方、汎用性熱可塑性樹脂であるポリプロピレン (PP) は、リサイクル性や加工性に優れており、また、ポリアミド (PA)、ポリエーテルスルホン (PES)、ポリエーテルエーテルケトン (PEEK) などの機能性樹脂は、高い機械的特性、耐熱性、寸法安定性、耐薬品性能等を有しており、それらをマトリックスとした炭素繊維強化熱可塑性樹脂 (CFRTP) への期待は、ますます高まっている。しかしながら、極性基を有さない熱可塑性樹脂は一般的に炭素繊維との接着性が悪く、炭素繊維に用いるサイジング剤が接着性改善に大きな役割を有していると考えられる。サイジング剤は炭素繊維とマトリックス樹脂の間に存在しており、正に界面の化学的、物理的特性に大きな影響を及ぼしていると考えられ、その影響を検討することは極めて重要である。

本章では、炭素繊維強化熱可塑性樹脂複合材料(CFRTP) のマトリックス樹脂としてポリエーテルスルホン (Polyethersulfone: PES) を取り上げ、炭素繊維と PES との接着結合力の形成におけるサイジング剤の影響について、検討することを目的とした⁶⁵⁾。PES は、非結晶性の樹脂で優れた機械的特性を備えており、透明でかつ X 線光電子分光法 (XPS: X-ray photoelectron spectroscopy) や飛行時間型二次イオン質量分析計 (ToF-SIMS: Time-of-Flight secondary ion mass spectrometry) での分析に適した硫黄 (S: Sulfur) が存在することによりサイジング剤との境界領域が存在するような系において有効な検討ができると考えた。透明であることにより、複合材料中で発生する破壊の観察や、界面せん断強度 (IFSS) を測定する際に必要な単繊維埋め込み法において、破断した繊維長を測定することも本検討において極めて有効である。

5.2 実験

5.2.1 材料

炭素繊維には、Akzo 製の Tenax-HTA-5000 (UTUS) と、東邦レーヨン製の Tenax-J (TUS) を用いた。ここで、UTUS は、表面酸化処理とサイジングを共に施していないことを示し、TUS は、表面酸化処理済みであるがサイジングは施していないことを示す。なお、UTUS、TUS 共に、ベースとなる炭素繊維は全く同じ製造プロセスであるが、別の製造プラントで作られたものである。

使用した炭素繊維の機械的特性を Table 5.1 に示す。ここで、繊維径はアンリツ製の極細線用レーザー外形測定機 (M550A)、単繊維の引張試験は、オリエンテック製引張試験機

(STM20) を用いた。ゲージ長は 25mm とした。なお、引張試験は、日本工業規格 (JIS) が定める JIS R7601 に基づき実施した。

Table 5.1 : Tensile properties of the various carbon fiber

	Tenax-HTA-5000	Tenax-J		
	Unoxidized & Unsized (UTUS)	Oxidized & Unsized (TUS)	Oxidized & Br-epoxy sized (TBrES)	Oxidized & PES sized (TPESS)
Manufacturer	Akzo	Toho Rayon		
Diameter (μ)	6.95	6.74	6.74	7.18
Tensile Strength (MPa)	3772	3457	3457	3212
Tensile Modulus (GPa)	216	221	221	210
Failure Strain (%)	1.74	1.56	1.6	1.52
Weibull Parameter	5.99	5.74	5.74	5.46
Gauge Length (mm)	25	25	25	25
Number of Specimen	36	36	36	36

Test method is based on JIS R7601 standard

マトリックス樹脂には、PES とその比較系としてエポキシ樹脂を用いた。PES には、ICI 製の STABRA S-100 PES フィルムを使用し、エポキシ樹脂には、シェル製エポコート 828 とチバガイギー製 GY298 を、各々 57wt%、43wt% 混合して用いた。硬化剤として、ヘンケル製カプキュア 3-800 を 40phr (parts per hundred resin) およびナドメチレン酸無水物 (Nadic Methylene Anhydride : NMA) を 80phr 使用した。試験片は、55°C で 18 時間硬化させ、130°C で 3 時間の後硬化処理を行った。

サイジング剤の存在を追跡できるようにするため、東都化成製の臭素化エポキシ樹脂 YDB-400T60 (Br-epoxy) を用い、松本油脂製薬により特別に調製したものを使用した。YDB-400T60 の化学構造は、Figure 5.1 に示したとおりである。ここで、 $n=0.15\sim 0.24$ 、モル質量は 750~800g/mol、臭素含有量は固形分析値で 46~50wt% であった。

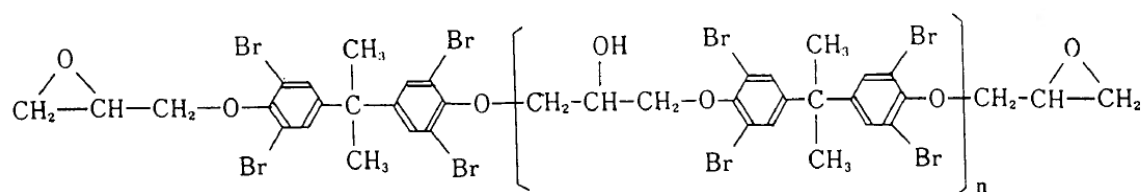


Figure 5.1 : Molecular structure of brominated epoxy

5.2.2 臭素化エポキシ (Br-epoxy) サイジング剤を用いた炭素繊維の表面コーティング

Br-epoxy サイジング剤は、蒸留水で 2% に希釈され、そこに単繊維に分離してアルミ枠に巻き取った炭素繊維を数回浸し、その後、恒温槽中で 200°C、5 分の乾燥を行った。コーティング層の厚みを XPS により評価したところ、4nm を超える厚みであることがわか

った為、119°Cのトルエンを用いて余分な臭素化エポキシサイジング剤の除去処理を行った。抽出後も Br-epoxy サイジング剤の残留は認められたが、コーティング層の厚みは 2nm 以下となった。本検討では、このようにして調製された繊維を TBrES とした。

5.2.3 Amino-terminated PES (APES) による炭素繊維の表面コーティング

Figure 5.2 に示す装置を用い、アミノ基で末端処理されたポリエーテルエーテルスルホン (PEES : Polyetherethersulfone) / ポリエーテルスルホン (PES : Polyethersulfone) コポリマー (Victrex K 119) の 2%クロロホルム溶液で表面コーティングを行った。

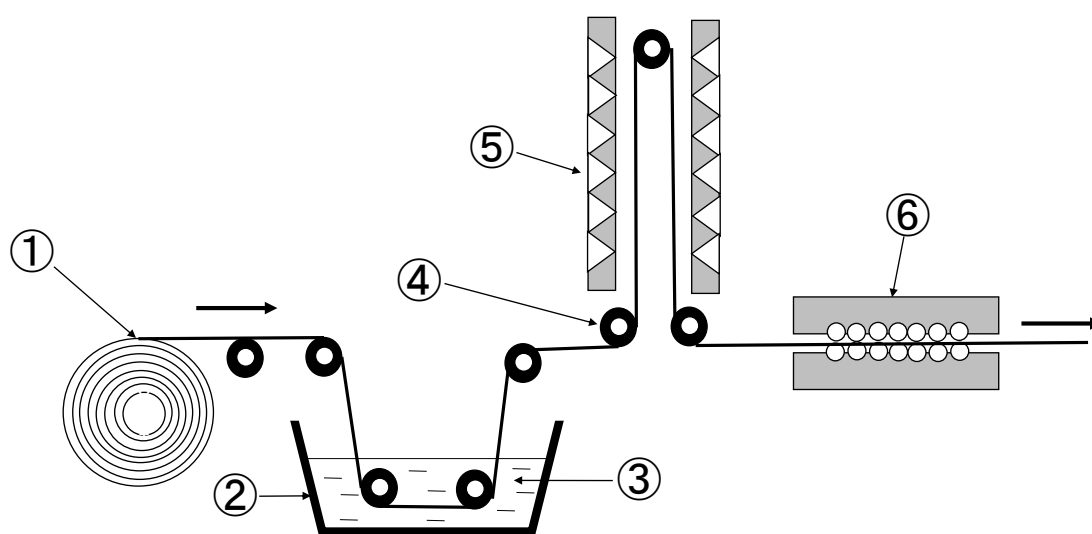


Figure 5.2 : Apparatus for sizing of carbon fiber with PES

①Carbon fiber, ②Vessel, ③2% APES Solution with Chloroform, ④Roller, ⑤Vertical oven, ⑥Feed roller

本装置では、サイジング槽中に固定されたガイドピンを設置し、供給された炭素繊維束が開繊され、コーティングが効果的に行われるよう工夫した。サイジング槽を通過した炭素繊維は、130°Cに設定された垂直型の乾燥器で連続的に乾燥された。表面コーティングされた炭素繊維は、マトリックス樹脂に埋め込む前に、常温下にて新しいクロロホルムで数回洗浄して余分な APES を除去し乾燥させた。炭素繊維表面に APES が残存していることは XPS による表面分析で確認した。XPS 分析では、種々角度を変化させた分析を行い、コーティング後の炭素繊維ではコーティング厚みが 4nm 超、常温のクロロホルムでの洗浄後は 2nm 程度までであることがわかった。また 60°Cのクロロホルムで洗浄した場合は 2nm 未満となることも報告されている^{66), 67)}。ここでは、このようにして調製された炭素繊維を TPESS とした。

5.2.4 単繊維埋め込み法の試験片調製

試験片を調製するための成型型枠を Figure 5.3 に示す。

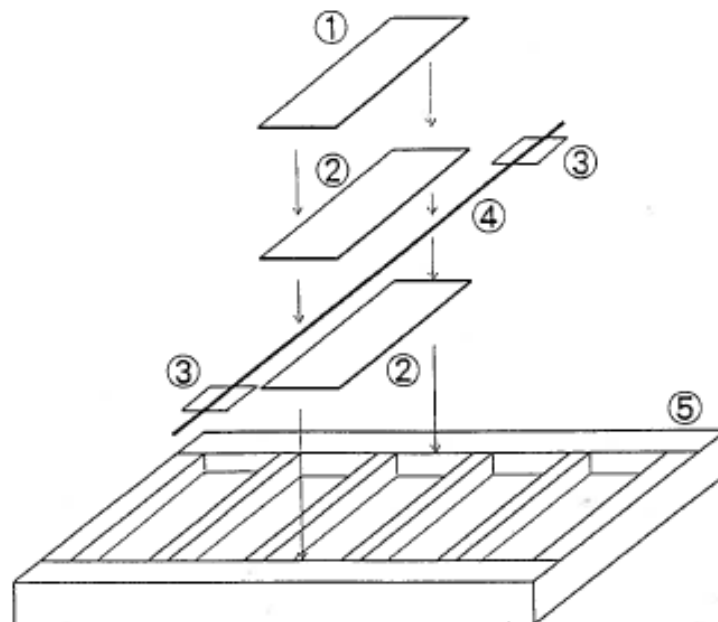


Figure 5.3 : Mould for manufacture of thermoplastic specimens for the fragmentation test

①Aluminium top plate, ②PES plate, ③Adhesive tape, ④Carbon fiber, ⑤PTFE
Moulding

この成型型枠はポリテトラフルオロエチレン（PTFE：polytetrafluoroethylene）でできており、10mm（幅）×75mm（長さ）×3.5mm（深さ）で両端に炭素繊維をガイドするための浅い溝のついた長方形の窪みを有している。試験片の調製方法は、以下に記すとおりである。

- 1) 長方形の窪みのサイズにカットした PES フィルム 15 枚程度を、型枠の長方形の窪みに敷き詰め、試験片の厚みの半分程度が得られるようにする。
- 2) 単繊維に分けられた炭素繊維は、長方形の窪みの両端にある溝をガイドとして、(1)で敷き詰められた PES フィルムの中央付近になるように置く。炭素繊維両端は、ポリイミド樹脂製の接着テープ（Fothergill Tygaflor Ltd.製の超耐熱性真空フィルム：PBF-400）を用いて成型枠に固定する。
- 3) 更に、15 枚程度の PES フィルムを炭素繊維の上に置く。
- 4) 成型時に圧力が均等にかかるよう、また、試験片表面を平らな状態にするため、離形フィルム（Fothergill Tygaflor Ltd.製離形フィルム：RF305）でラッピングしたアルミ板をその上に置く。
- 5) 型枠を Figure 5.4 に示すように設置する。この時、プレス機底面全体を覆うようにカ

プトンフィルムを置き、円筒形の鋼製の筒により、そのカプトンフィルムごと型枠を
押さえ込むようにする。

6) 鋼製の筒を通して窒素を導入し、窒素加圧 (276kPa(40psi)) を行うと共に、カプトン
フィルムで覆った内側、即ち、型枠が設置された空間側では真空引きを行い、型枠が
カプトンフィルムで包み込まれるような状態で成形する。

7) 300°Cで30分の加熱の後、室温までゆっくりと冷却する。

なお、エポキシ樹脂をマトリックスとした試験片については、3.2.4で示した方法により
調製した。

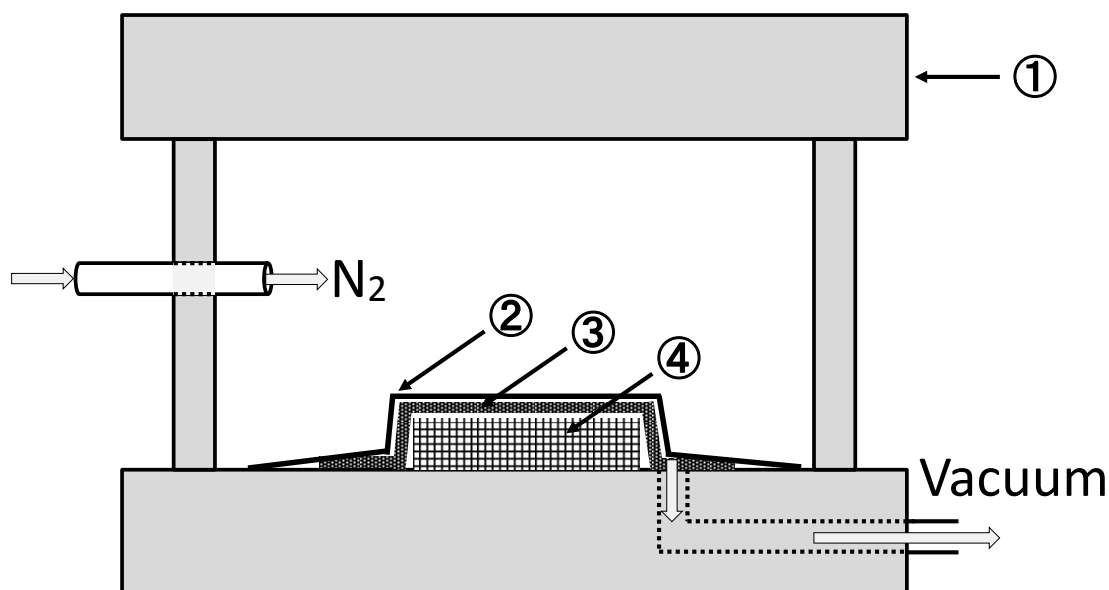


Figure 5.4 : Press-clave configuration for thermoplastic composite fabrication

①Pressing machine, ②Kapton film, ③Glass fiber sheet, ④Mould (Figure 3.1.3)

5.2.5 単繊維埋め込み法

この試験法は、Kelly-Tyson の shear-lag 理論⁶⁸⁾に基づくもので、これまでも、延性のあるエポキシ樹脂に用いられてきたことが報告されている^{69)~71)}。実施方法は、以下に記すとおりである。

引張試験機には W. H. Mayes & Son Ltd. 製の Mayes universal testing machine を使用した。引張試験機には 20 kN のロードセルを装着した。引っ張り試験は、±5mm の移動範囲で、インストロン 2620-601 伸縮計により、0.0065mm/min の変位量にコントロールして実施した。試験片は、埋め込まれた炭素繊維の破断が飽和状態に達するよう、4.25%の伸びを生じさせるまで引っ張りを行った。炭素繊維の破断繊維長は、顕微鏡下で測定を行った。得られた結果を用い、IFSS の測定を、第3章 3.3.3 で記した(3.1)式および(3.2)式を用いて求めた^{41), 49)}。

5.2.6 破断パターン

サイジング剤の有無など、各々調製した繊維について試験片を5サンプル準備し、単繊維埋め込み法に供した。Figure 5.5には、埋め込まれた樹脂中で破断した炭素繊維を、偏光顕微鏡下で観察した際の典型的な破断写真を示す。観察された破断パターンは、基本的にすべての試験片で同じであった。エポキシ樹脂をマトリックスとしたいくつかの試験片で見られたような、繊維の破断がマトリックス樹脂へ広がっている様子は見られなかった。一方、破断部分付近で明るく、シャープなせん断力を示す帯状の模様の特徴的存在である。類似のパターンは、エポキシ樹脂をマトリックスとした場合には観察されず、PESの分子配向が、光学的な複屈折を引き起こしたことによるものと思われた。破断繊維長は、単純にこの破断点間の長さを測定した。

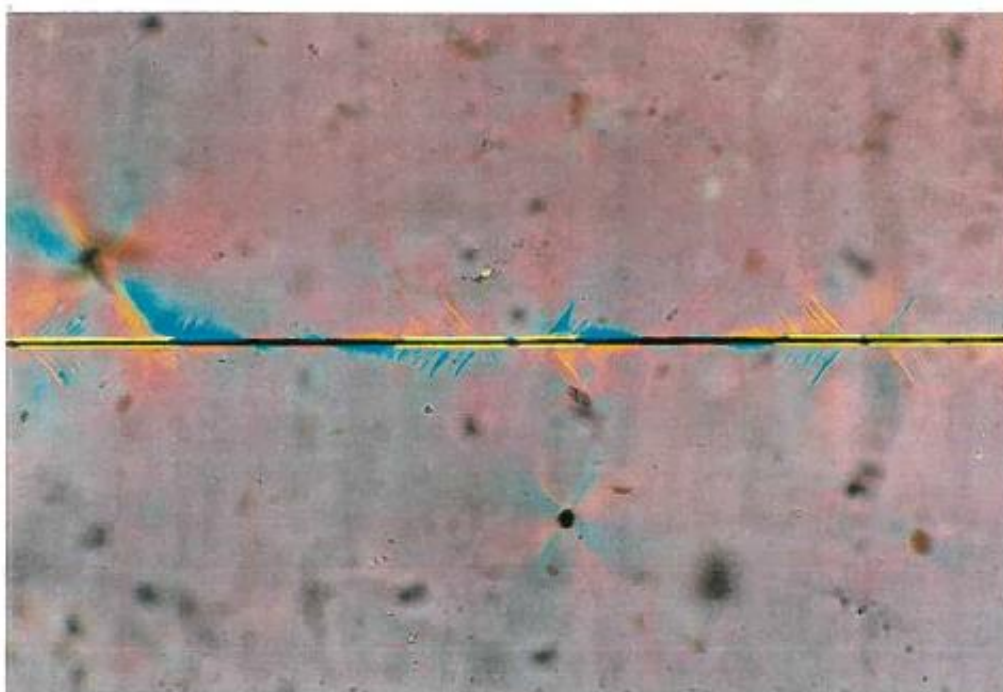
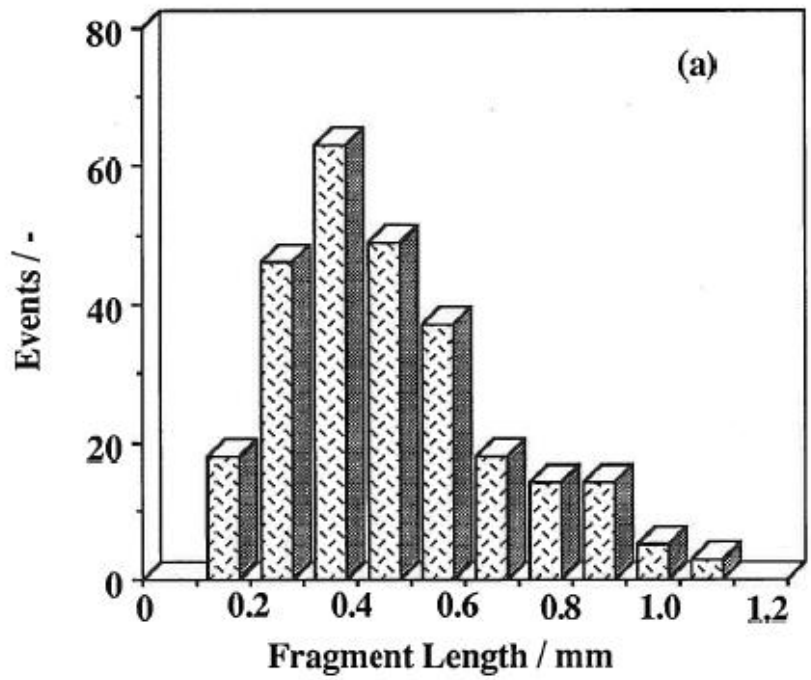
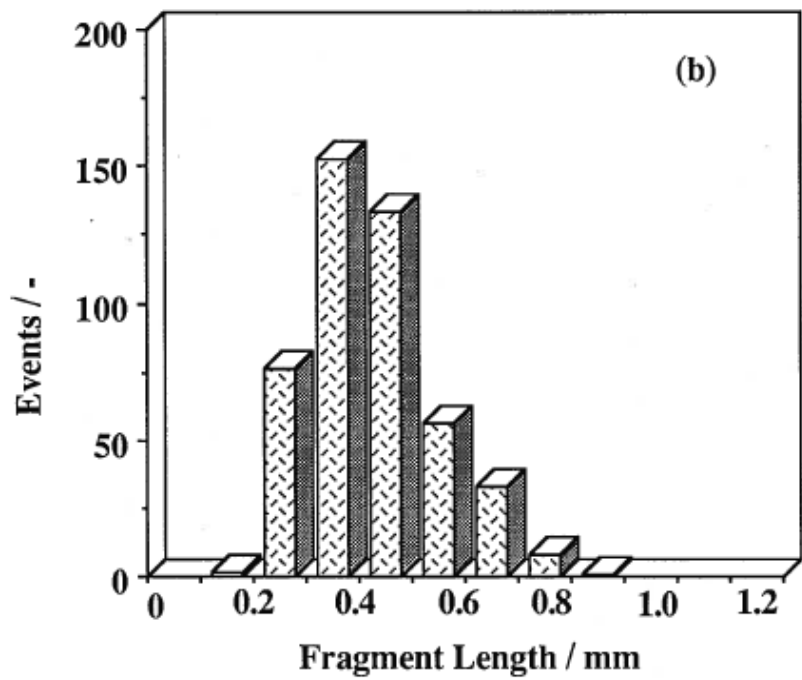


Figure 5.5 : Typical fracture pattern in PES matrix specimen observed under the polarized microscope

TUS と TBrES を PES に埋め込んだ場合の、典型的な破断繊維長の分布を Figure 5.6 に示す。平均破断繊維長は、個別の試験片毎に計算した。



(a) TUS fibers in PES Matrix



(b) TBrES fibers in PES Matrix

Figure 5.6 : Histograms of fragment length for (a) TUS fibers and (b) TBrES fibers in PES matrix

5.2.7 表面分析

XPSは、VG Scientific Ltd.製のVG Microtech Clam 100を用いて行った。X線源にはMgK_αを用い、10⁻⁸torr以下の真空下、10kV×10mAのエネルギーで測定を行った。ToF-SIMSは、10⁻¹⁰torr以下の真空下、50nmの微小焦点液体Ga金属一次イオン源(30kV×1.0nA)を用いたVG Scientific Ltd.製のVG IX23S分光計により行った。なお、初期のイオン線量は2.2×10¹²/cm²とした^{66), 72)}。

5.3 結果

5.3.1 PESマトリックスにおける繊維のIFSS

各炭素繊維について、IFSSを測定した結果をFigure 5.7に示す。

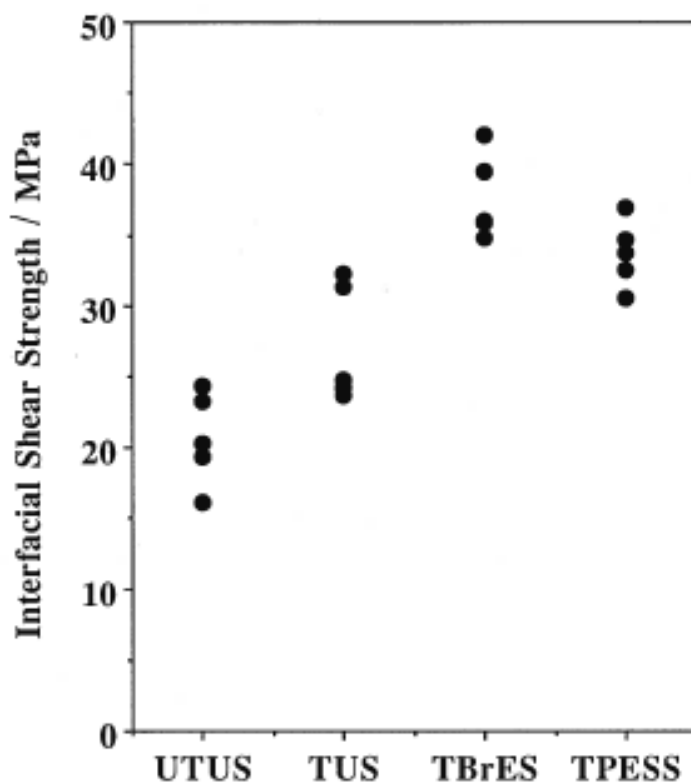


Figure 5.7 : Interfacial shear strength of UTUS, TUS, TBrES and TPESS fibers in PES matrix

得られた結果の分散分析を、日本科学技術連盟の提供するJUSE-QCAS IIを用いて行った。その結果、UTUS、TUS、TBrES、TPESSの各繊維を用いた場合に得られた界面せん断強度(IFSS)は同じ母集団ではなく、明らかに各々の繊維で違うIFSSを示していることがわかった。また、UTUSとTUSのIFSSの比較から、炭素繊維の表面酸化処理によって、明らかに炭素繊維表面とPES樹脂との接着性は向上することがわかる。更に注目すべきは、TBrESにおいて、TUSで得られたIFSSより更に接着性が向上する結果となった点

である。同様に TUS をアミノ基で末端処理された PES (APES) で表面コーティングし、クロロホルムで洗浄して調製した繊維である TPESS では、IFSS は TUS に比較して向上したものの、TBrES ほどの向上は見られなかった。

TUS は表面処理が施されており、繊維表面に C-OH や COOH などの表面官能基が存在しているはずであるが、PES との化学的な結合が形成されたとは考えにくい。一方、Landro や Pegoraro⁶⁾ が述べているように、van der Waals'力による表面吸着作用については期待できる。Figure 3.1.8 に示した TUS と PES の複合材料破断面写真は、炭素繊維表面上に樹脂が存在していないことを示している。このことは、UTUS に比べ TUS は高い接着性を示した結果が、共有結合よりも格段に弱い van der Waals'によってもたらされた可能性を示唆している。

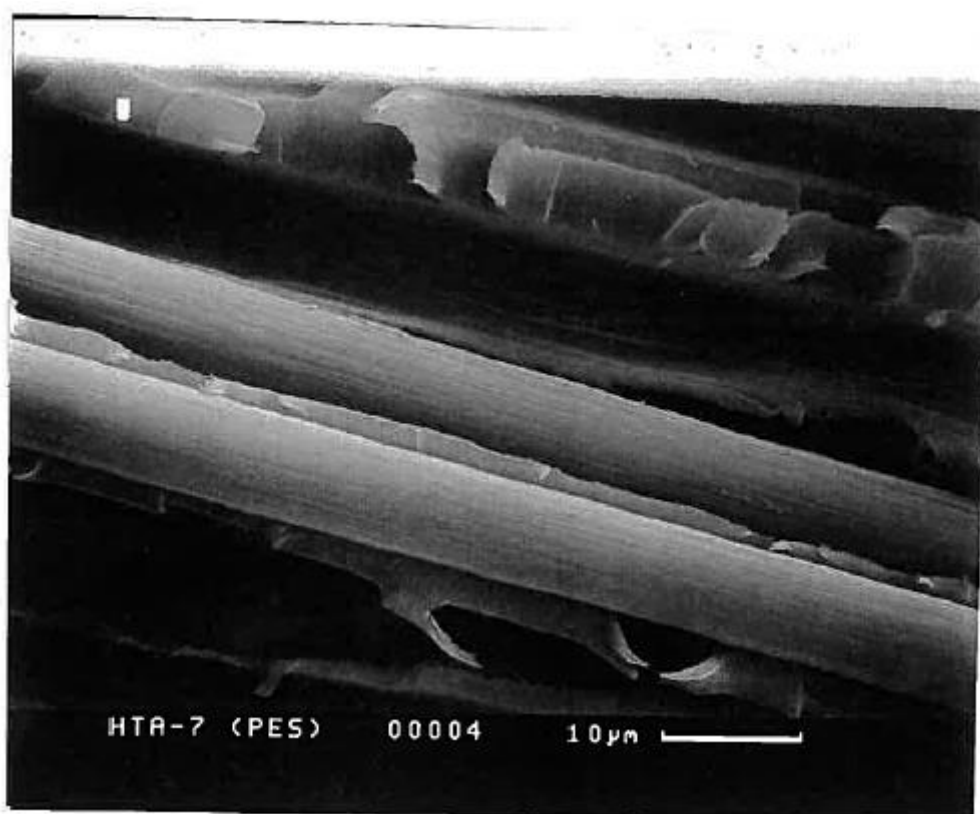
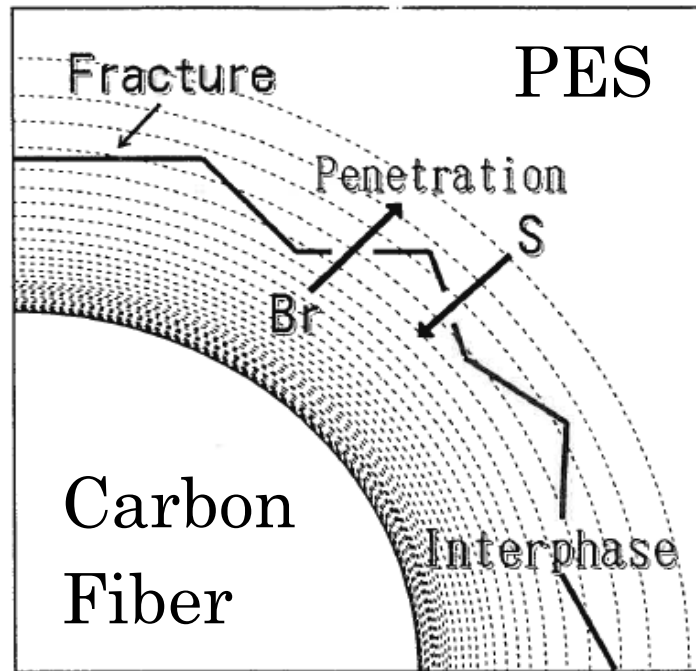


Figure 5.8 : Scanning electron microscope image of the fracture surface of TUS fiber-reinforced composite

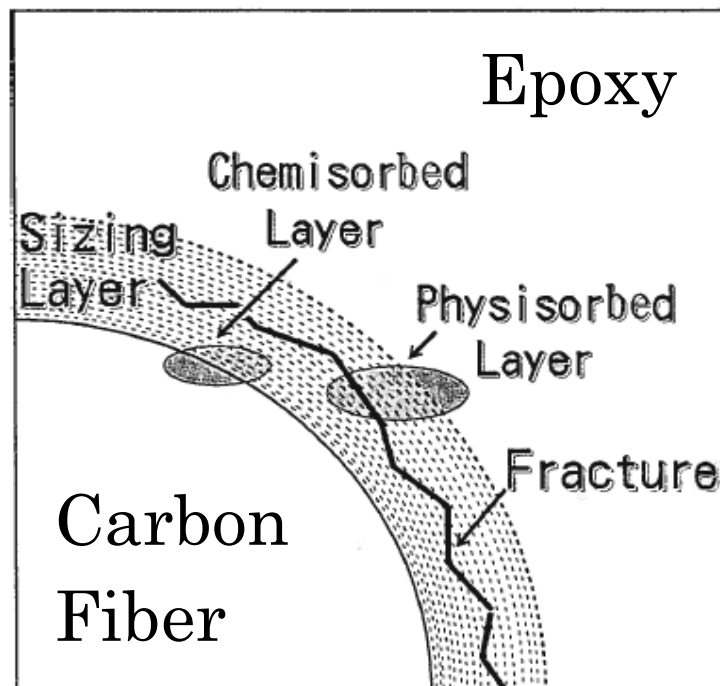
TBrES において、TUS よりも更に高い IFSS を示した原因については不明な点が多い。これまでの検討から、少なくとも、サイジング剤と表面処理済みの炭素繊維との化学的結合は期待できることが分かっているが、サイジング剤と PES マトリックスとの化学結合については明らかではない。従って、仮にサイジング剤とマトリックス樹脂との間で化学的な結合が期待できず、サイジング層が明確に分離された層として存在しているのであれば、

UTUS と同じ程度の低い IFSS が現れることも十分想定できる。一方、Figure 5.9 でイメージを図示したように、炭素繊維表面と強固な化学的結合を有しているサイジング剤が、PES マトリックス中に浸潤していることを想定できるのであれば、IFSS の向上についても説明ができる。更なる詳細な検討が必要であるが、Figure 5.7 において、TBrES コーティング繊維の IFSS が特に高いことを説明する一つの仮説として、サイジング剤がマトリックス中に浸潤によるアンカー効果のような、物理的な機能性が向上したのではないかと考えられる。

TPES 繊維の IFSS が TUS 繊維に比べて高くなったことは、APES のコーティングによるものであり、これは、表面にコーティングした APES により、マトリックスである PES に対する濡れ性が向上したためと考えられる。APES は、基本的に PES と同じ化学構造であり、PES との親和性も極めて高い。APES は、新しいクロロホルムで抽出洗浄した後も、APES が繊維表面にとどまっていることが、XPS による表面分析で確認されている⁶⁶⁾。このように、APES でコーティングることにより APES が繊維表面上に吸着され、マトリックス樹脂に対する濡れ性が向上し、これにより接着性が向上するものと考えられる。



(a) Interphase structure using brominated epoxy sizing and PES matrix system



(b) Interphase structure using brominated epoxy sizing and Epoxy matrix system

Figure 5.9 : The concept of different interphase structure in different matrix resin

5.3.2 エポキシマトリックス樹脂を用いた界面せん断強度に関する比較実験結果

PES をマトリックスとした場合の IFSS との比較を行うため、エポキシ樹脂をマトリックスとし、更なる単繊維埋め込み試験を実施した。その結果を Figure 5.10 に示す。

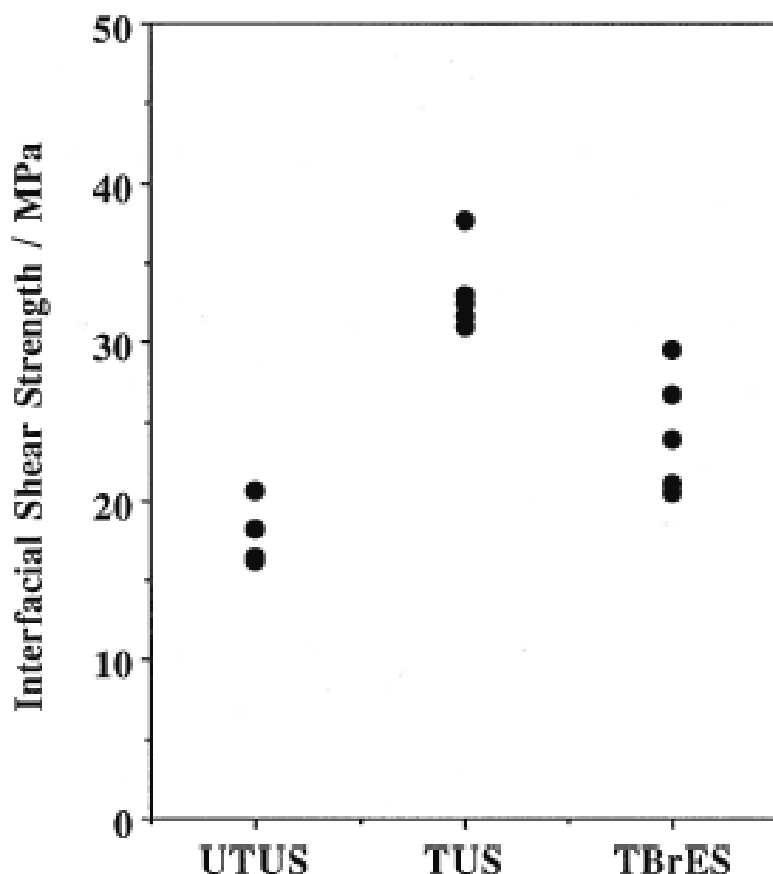


Figure 5.10 : Interfacial shear strength of UTUS, TUS and TBrES fibers in epoxy resin matrix

得られた結果から、エポキシ樹脂をマトリックスした場合は、PES をマトリックスとした場合と異なる傾向を示していることがわかる。エポキシ樹脂をマトリックスとした場合、TBrES の IFSS は、TUS を用いた場合の IFSS に比べて低くなっており、サイジング剤の存在によって繊維とマトリックス樹脂との接着性は向上しないことがわかる。ここでの結果からは、TUS で最も高い IFSS を示した。Drzal ら⁷³⁾ は、エポキシ系サイジング剤を施した場合、硬化剤の少ない界面層の存在により界面層自体は脆いが、脆いために応力伝達メカニズムには貢献し、結果的にエポキシ樹脂マトリックスとの IFSS の向上に寄与すると提言している。しかしながら、Br-epoxy サイジング剤を用いた TBrES の場合、サイジング工程では 200℃、5 分間の熱処理が行われ、同様の検討結果においても、Br-epoxy は、炭素繊維表面に強固に吸着されていることが示されている⁷⁴⁾。

一方、試験片調製時におけるエポキシ樹脂の硬化温度は 55°C であり、その温度における Br-epoxy の熔融粘度は $2.4 \times 10^2 \text{Pa}$ である。エポキシ樹脂マトリックスと Br-epoxy サイジング剤が適切に混ざり合った界面層を形成する上では、粘性が高いように思われる。即ち、TBrES とエポキシ樹脂マトリックスとの間のサイジング層は、Figure 5.9 に示されたように、繊維表面に物理吸着され、マトリックス樹脂層とは分離された界面層のように存在していると考えるのが妥当ではないかと思われる。このように仮定すると、TBrES においては、繊維周囲に局在するサイジング層の存在により、IFSS が低くなると考えることも妥当である。

Cheng と共同研究者ら^{67), 75), 76)} は、サイジング剤が周囲に物理吸着している炭素繊維の場合、洗浄によって物理吸着したサイジング剤を取り除いた同じ炭素繊維に比べて、IFSS は比較的低い値を示すと報告している。また、サイジング済み炭素繊維から、洗浄によって物理吸着したサイジング剤を取り除いた場合、単繊維埋め込み法における繊維破断個所の状態はマトリックス樹脂の亀裂を伴った破断パターンになり、洗浄前の繊維を使った場合の繊維がマトリックス樹脂から引き抜かれた状態の破断パターンとは違っていることも報告している。

上述のように、サイジング層とマトリックス樹脂とが十分に混ざり合わず、それぞれの層を形成し、そのために IFSS が低下すると仮定した場合、エポキシ樹脂の硬化温度 55°C では熔融しない APES サイジング剤をコーティングした TPESS と、エポキシ樹脂マトリックスを組み合わせることで、より明確にサイジング層が存在する場合の、IFSS に及ぼす影響を見ることができると考えた。すなわち、このようにして調製されたモデルにおいては、炭素繊維周囲に局在化したサイジング層が、エポキシ樹脂マトリックスと明確に分離された形で存在することが可能となると考えた。

調製されたモデルで IFSS を測定した結果を、Figure 5.11 に示す。得られた結果はばらつきがあるものの、TBrES とエポキシ樹脂との系で得られた IFSS とほぼ同等の値を示しており、サイジング層がマトリックス樹脂層とは分離され界面層を形成するような状態では、IFSS を低下させる可能性を支持する結果と考えられた。この仮説については、これ以降で更なる検討を行い、関連する表面分析結果についても示す。

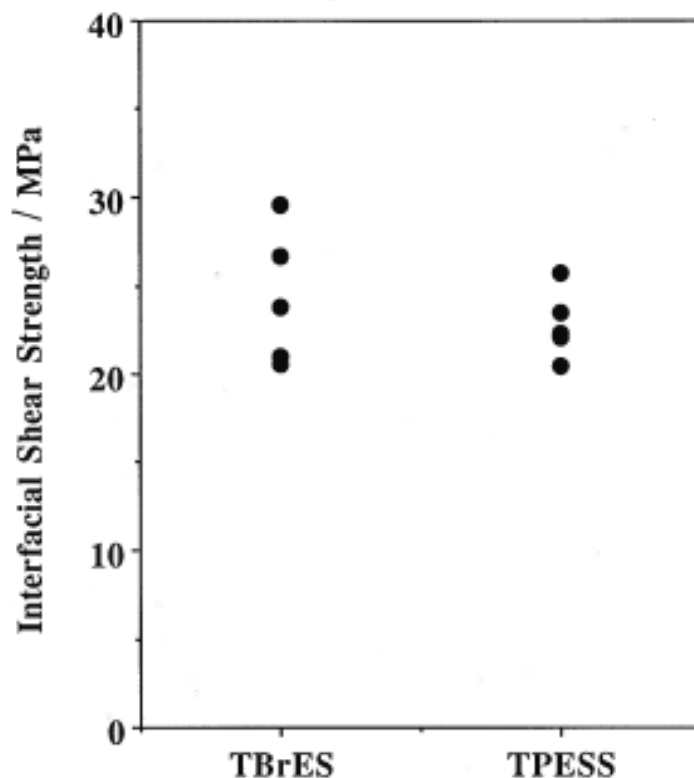


Figure 5.11 : Interfacial shear strength of TBrES and TPESS fibers in epoxy resin matrix

5.3.3 種々の表面処理を行った炭素繊維の表面分析

様々なコーティング処理を行った炭素繊維を用いた複合材材料の界面分析を行うにあたり、コーティング後の炭素繊維表面における化学的特性を知っておくことは極めて有効である。そこで、TUS、TBrES、TBrES をトルエン抽出し、余分な Br-epoxy サイジング剤を除去した TBrES Extracted、TPESS、TPESS をクロロホルム抽出し、余分な樹脂を除去した TPESS Extracted および、室温で 2% のクロロホルム溶液を用い APES を TBrES に被覆した TBrES Coated with APES を用意し、XPS の試料として供した。これらについては、Table 5.2 にまとめて示す。また、XPS による分析結果を、Figure 5.12 に示す。

Table 5.2 : Samples for XPS analysis with various surface treatment

TUS	Surface oxidized / unsized
TBrES	Surface oxidized / Brominated epoxy sized
TBrES Extracted	Surface oxidized / Brominated epoxy sized / Extracted with toluene after sizing
TPESS	Surface oxidized / Amino-terminated PES sized
TPESS Extracted	Surface oxidized / Amino-terminated PES sized / Extracted with chloroform after sizing
TBrES Coated with APES	Surface oxidized / Brominated epoxy sized / Amino-terminated PES coated

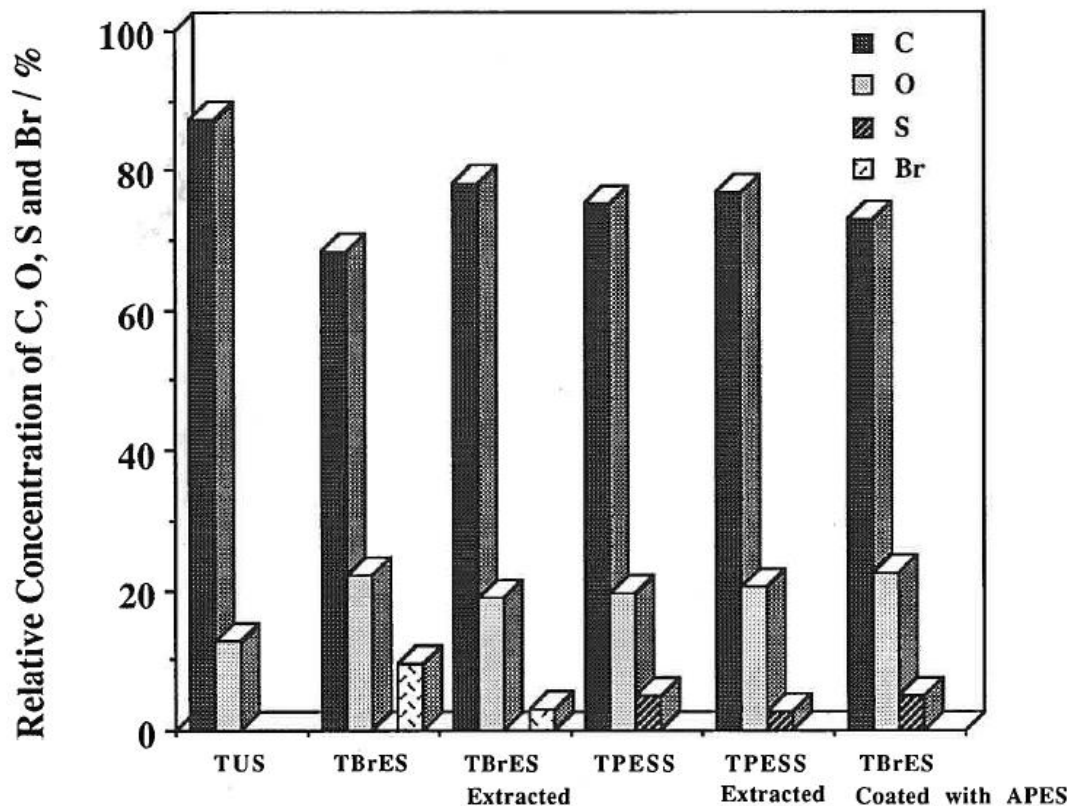


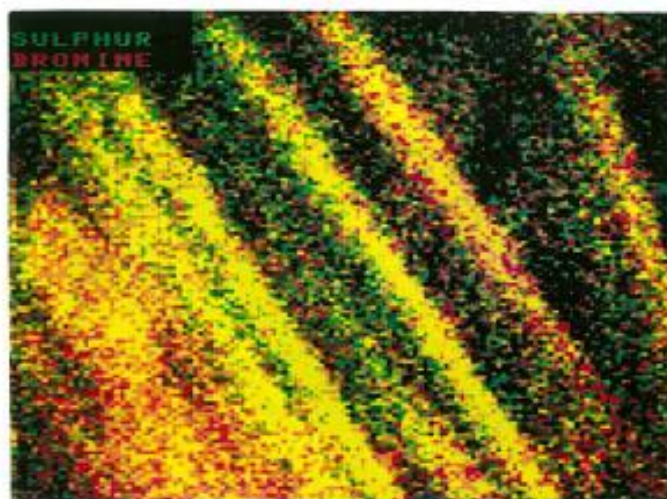
Figure 5.12 : XPS analysis of differently treated carbon fiber

得られた結果から、加温下での溶剤抽出によっても、Br や S のような特定の元素のシグナルは検出されており、APES と Br-epoxy が、炭素繊維表面上に強固に吸着していることがわかる。抽出後も、分子レベルの薄い層が、炭素繊維表面に強固に吸着されていると考えられる。更に、TBrES Coated with APES の XPS 分析の結果、新しいクロロホルムを用いて 3 回洗浄した後も、Figure 5.12 中に示すように硫黄 (S) の存在が認められ、APES が残留していることが示された。この結果により、Br-epoxy と APES との間には、相互作用のあることが明らかになった。

5.3.4 複合材料破断面のイメージング

ToF-SIMS の Scanning Mode での測定では、マトリックス樹脂やサイジング樹脂からの 2 次イオンを、複合材料の破断面のイメージングに使用することが可能である。ここでは、界面層や局在化しているサイジング樹脂が検出可能となるように、マトリックス樹脂としては S⁻により存在が確認できる PES を、炭素繊維には TBrES を用いることで、Br⁻によってサイジング剤の存在が確認可能な系を用いた。理想的にはイメージングする複合材料破断面は繊維と垂直な面で行うことが望ましいが、イメージングに十分なシグナルが得ら

れない。そのため、Figure 5.13 には、複合材料の繊維方向破断面のイメージング結果を示したが、これまでの界面層構造に関する仮説、議論をほぼ支持する結果が得られたと考えられる。



(a) PES matrix composite



(b) Epoxy matrix composite

Figure 5.13 : Images created from overlay of bromine (red) negative ion on the sulfur (green) negative ion for the fracture surface of (a) PES matrix composite and (b) epoxy matrix composite

Figure 5.13 から、PES をマトリックスとした場合とエポキシ樹脂をマトリックスとした場合で、かなり大きな違いを示していることがわかる。ここで、“赤色”は Br^- の存在を示し、“緑色”は S^- の存在を示している。また、“黄色”は赤色と緑色の重なり合った結果であり、 Br^- と S^- 両方の存在を示している。Figure 5.13 (b) で示されたエポキシ樹脂をマトリックスとした場合、複合材料破断面の炭素繊維表面は赤色が支配的であり、 Br^- の存在が

支配的であることがわかる。この結果は、Br-epoxy が炭素繊維表面上に局在化しており、破壊がサイジング層領域あるいは、マトリックス樹脂とサイジング樹脂との弱い界面で生じているという仮説を支持している。この結果は、Figure 5.10 で示されたように、TBrES をエポキシ樹脂に埋め込んだ場合、サイジング剤とマトリックス樹脂との間に、双方が混ざり合っていない明確な界面層があるとした仮説を支持したものと考えられる。

一方、PES をマトリックスとした場合、炭素繊維表面のイメージングは黄色が支配的であり、Br⁻と S⁻の両方がマイクロ化学的なレベルで混ざり合っていることを示している。このような状況は、サイジング剤として用いた Br-epoxy が PES マトリックスに拡散したか、あるいは、PES が Br-epoxy 層に拡散した界面層を形成したということでは起こり得ないことである。即ち、サイジング剤とマトリックス樹脂とが混ざり合い、界面層におけるアンカー効果などの物理的機能が向上したことを示している。ここで示された結果は、Figure 5.7 で、TBrES の IFSS が TUS の IFSS よりも高い値を示したことも説明し得るものである。

5.4 考察

炭素繊維強化複合材料におけるサイジング樹脂による界面層の形成とその役割については、これまでも広く議論されてきたが、炭素繊維とマトリックス樹脂との界面構造について、直接的に示した例はほとんどなかった。ガラス繊維強化複合材料の場合、シランカップリング剤サイジングやそのほかの添加剤との混合体を使用することにより、界面の機械的特性に変化を及ぼすという考え方は容易に理解できる。しかしながら、炭素繊維強化熱硬化性樹脂複合材料における研究では、サイジング樹脂がマトリックス樹脂と化学的に類似していることから、炭素繊維とマトリックス樹脂との界面において、マトリックス樹脂側の硬化剤が不足することにより、比較的脆弱な界面層が形成されるという想定が大半であった⁶⁶⁾。

最近では、マトリックス樹脂として用いられる樹脂の選択肢が広がるとともに、複合材料製造中にサイジング樹脂がマトリックス樹脂に溶け込むのではないかという仮説には疑問が呈されてきた。しかしながら、例えば、Cheng ら^{67), 75)}は、エマルジョン系サイジング樹脂の分子量の影響を調べ、低い分子量のサイジング樹脂の場合、最も高い IFSS を示したことを報告し、結果として、炭素繊維表面や樹脂との界面における化学的な状態にもよるが、サイジング剤がマトリックス樹脂に溶け込む場合もあれば、サイジング樹脂自体が炭素繊維表面に強固に吸着するか炭素繊維表面官能基と化学的な結合をしている場合には、ガラス繊維強化複合材料におけるカップリング剤のような振る舞いをすることもあるとしている。

熱可塑性樹脂マトリックスを用いる場合においては、炭素繊維と熱可塑性樹脂との接着性がエポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂に比較して良くないため、サイジング樹脂に要求される機能は明らかに重要となる。本研究においては、単繊維埋め込み法を用いることによ

り、サイジング樹脂に要求される機能を明らかにしようと試みた⁷⁰⁾。

Figure 5.7 で示された結果は、TUS に比べ TBrES の方が高い IFSS を示し、TPES に おいても IFSS を向上させた。しかしながら、Figure 5.10 で示したように、エポキシ樹脂 をマトリックスとした比較実験を行った結果、TBrES は TUS に比較して低い IFSS を示し、 Figure 5.7 の結果とは反対の結果が得られた。これらの結果は、使用するサイジング剤やマ トリックス樹脂によって、界面構造やその特性に何らかの変化を及ぼしていることを示唆 している。

本検討では、一つの仮説として、繊維とマトリックスとの間に、局在化した中間層とし てのサイジング層の形成の可能性や、サイジング剤とマトリックス樹脂が混ざり合った新 たな界面層が形成される可能性を提示した。その仮説を検証するため、XPS や ToF-SIM に よる分析を実施し、Figure 5.13 の ToF-SIM によるイメージングに示す結果を得た。得ら れたイメージング結果は、少なくとも、ここで提示した仮説を支持する結果の一つと考え られる。

XPS による検討からは、Br-epoxy が炭素繊維表面に強固に吸着されており、炭素繊維の 表面酸化処理によって、炭素繊維とサイジング剤、マトリックス樹脂との接着性が向上す ることもよく知られている。これは、Jones ら^{77),78)} によって議論されているように、直接 的な化学結合や、炭素繊維上の活性サイトや官能化されたサイトへの吸着により生じたも のと考えられる。本検討においても、Br-epoxy サイジング剤は、炭素繊維表面に強く吸着 し、PES マトリックスと物理的に混ざり合い、熱力学的な混合効果や特殊な化学的な双極 子-双極子相互作用による相互作用を持ち、これが界面における接着強度を向上させると 考えられた。

以上のように、炭素繊維強化熱可塑性樹脂複合材料であっても炭素繊維強化熱硬化性樹 脂複合材料であっても、必要に応じて“界面”だけではなく“界面層”という概念を持ち、 その構造を制御することによって複合材料の機械的特性が影響を受けることが示唆された。

5.5 結論

PES をマトリックスとする場合、サイジング剤の存在によって IFSS は向上することが わかったが、エポキシ樹脂をマトリックスとする場合は逆の結果となった。XPS や ToF-SIMS の結果は、PES マトリックスが Br-epoxy サイジング層に浸潤して相互に混ざり 合い、界面層と言えるものの存在を示した。一方、エポキシ樹脂をマトリックスとした場合 においては、そのような浸潤が生じず、サイジング剤とマトリックスの間に弱い界面を形 成したものと考えられた。

第6章 無水マレイン酸変性ポリプロピレンサイジング剤を炭素繊維に塗布した CF/PP の界面接着性および機械的特性評価と界面の構造制御についての検討

6.1 目的

これまでの検討結果から、炭素繊維強化樹脂系複合材料 (CFRP) における炭素繊維 (CF) とエポキシ樹脂との界面、炭素繊維強化熱可塑性樹脂系複合材料 (CFRTP) における CF とポリエーテルスルホン (PES) との界面の化学的特性、物理的特性が、CFRP や CFRTP の機械的特性に影響を及ぼすことが示された。本章では、ここまで得られた知見を基に、炭素繊維強化樹脂系複合材料の産業利用を一層促進するため、当該材料の界面の構造を積極的に制御するという考え方の下、界面における化学的機能制御の観点で検討を行うこととした^{79)~81)}。

炭素繊維強化樹脂系複合材料の産業利用を考えた際、マトリックス樹脂としてポリプロピレン (Polypropylene: PP) を無視することはできない。PP は、自動車産業において非常に多く用いられており⁸²⁾、2000 年以降、国内での自動車材料の容積に占める比率が約 2 割までに増大している⁸³⁾。自動車材料への軽量化および機械的特性の更なる向上への期待から、プラスチックの中でも最も低比重であり、成型加工性に優れているポリプロピレンが⁸³⁾、CFRTP のマトリックスとしての更なる応用が期待されているのである。しかし、ポリプロピレンのようなポリオレフィン樹脂は、その分子構造に極性基を持たないため、炭素繊維との界面接着性が乏しく、ポリプロピレン単体を炭素繊維と組み合わせただけでは、炭素繊維の優れた機械的特性が複合材料として十分に発揮できない^{84)~86)}。そのため、自動車用途をはじめ様々な産業利用が期待されつつも、その期待に必ずしも十分には応えきれていない。即ち、今後、産業用途への展開を一層加速させるためには、炭素繊維とポリプロピレンの界面の接着性を単に向上させるのみならず、積極的に設計し制御するという考え方で踏み込んだ検討を行う必要がある。

例えば、CF/PP において、界面接着性を上げるための方法としては、無水マレイン酸変性ポリプロピレン (maleic anhydride modified polypropylene: MAPP) をマトリックス樹脂である PP に添加することが挙げられる^{87), 88)}。MAPP とは、非極性であるポリプロピレンと極性を持つ無水カルボン酸部分を、その分子構造に有するものであり、PP のペレットに MAPP ペレットを混練することで、混合樹脂の表面に極性部分が存在し⁸⁹⁾、繊維と樹脂間の界面強度を向上させ⁹⁰⁾、成形品の機械的特性を向上することが、過去の研究で報告されている^{91), 92)}。他方で、MAPP は PP と比較して分子量が小さいため、PP に混ぜ込むことで PP 自体の特性を低下させる。特に、PP の伸びや靱性に関しては、MAPP を混ぜることで大幅に低下することが懸念される上、PP と比較して高価な MAPP は、成形品にかかるコストを考慮すると使用量をより少なくするのが望まれている。また、これまでの検討により、CF/PES においては、炭素繊維にコーティングしたサイジング剤がマトリックス中

に拡散した界面層を形成し、界面せん断強度を向上させることがわかっている⁹³⁾。

そこで、本研究では、従来の MAPP をバルクで混ぜ込む手法ではなく、エマルジョン化した MAPP を繊維に塗布するという、産業用途を見越した新たな手法を考案することにより、MAPP を必要な部分に必要な量を存在させ、界面の化学的機能を積極的制御し、効果的、効率的に界面接着性を制御することを試みた。

6.2 実験試料および実験方法

6.2.1 供試材料

本研究で使用した炭素繊維は TR50S15L-AD (以下、as-received CF) (三菱レーヨン(株)製) を用いた。マトリックス樹脂には、(株)プライムポリマー製のポリプロピレン樹脂 (以下、PP) J108M を使用した。熱可塑性樹脂を熔融した際の流動性を示す指標である MFR (Melt Flow Rate) は、本 PP の場合、230℃での熔融粘度が 40g/10min であった。MAPP は、三洋化成工業(株)製のユーメックス 1010 を用いた。本 MAPP はペレット状であるが、本研究においては、炭素繊維に直接塗布できるようエマルジョン水溶液 (蒸発残分 19.5wt%) に調整した。この際、MAPP サイジング剤 (以下、m-PP sizing) における、MAPP の濃度は約 19.5wt% であった。

6.2.2 MAPP を用いたサイジング剤の塗布

as-received CF をドライヤーで熱して開繊し、あらかじめ蒸留水で希釈調整した m-PP sizing 溶液中に as-received CF を浸漬させた。浸漬後は、ローラーで巻き取り、ロールを恒温槽中で 80℃、3 時間乾燥させ m-PP sizing CF を調整した。希釈調整した m-PP sizing 溶液は、1wt%、2wt%、4wt% および 8wt% の 4 種類を用意した。なお、as-received CF 東内に m-PP sizing 溶液が浸透しやすくなり、かつ as-received CF 表面のマイクロな気泡を除去し、均一に m-PP sizing を塗布するため、m-PP sizing 水溶液へ浸漬した際に脱泡処理を行った。具体的には、浸漬処理をデシケータ (240 型, as one 社製) 中で行い、真空ポンプ (DW-180、佐藤真空 (株) 製) でデシケータ内の圧力を 0.04MPa に 60 秒間保持した。浸漬後は、as-received CF を取り出し乾燥をさせた。

6.2.3 単繊維引抜試験

引き抜き試験には、as-received CF および各濃度 (1wt%, 2wt%, 4wt%, 8wt%) の m-PP sizing coating CF を使用した。また、比較のため、as-received CF と PP に 4wt% の MAPP 混ぜた樹脂の界面特性も調査した。MAPP の添加量については、CF/PP の界面強度に関する過去の検討において、PP に対して MAPP を 4.0wt% 添加した際に最も界面強度が高いと報告されており⁹⁴⁾、本検討においても同様の条件とした。

引抜試験方法の概略図を Figure 5.1.1 に示す。なお、試験片の作成は以下のとおり行った。

- 1) 炭素繊維先端3 mm がタブから出るようにして、シアノアクリレート系の接着剤を用いて荷重負荷用のピン穴（直径6 mm）をあけたポリエステル製のタブに接着する。
- 2) タブを1 μm 単位で移動可能なマニピュレータの先端に取り付ける。
- 3) マニピュレータの下方に配置したホットプレート上に、アルミニウム円板（直径12mm、厚さ0.5mm）を置き、200°C に加熱する。
- 4) アルミニウム円板上に、約10mgのPPを熔融させる。
- 5) マニピュレータを操作し、炭素繊維の先端を樹脂内部に挿入する。繊維が樹脂に埋込まれる長さ（以後、埋め込み長さと呼ぶ）は繊維/樹脂界面強度の算出に直接利用する値であるため、マニピュレータを操作することにより30-200μm 程度に制御した。なお、樹脂に埋まっていない部分の繊維の長さは約3 mm である。
- 6) ホットプレート上に静置し、空冷する。
- 7) 実験室温度間で空冷したのち、タブとアルミニウム板を接着剤で接着し、これを引抜試験片とした。

単繊維引抜き試験には、島津製作所(株)製の微小材料引張試験機(マイクロサーボ MMT-11N、最大負荷容量10N)を使用した。試験片は、容量2.5Nのロードセルに取り付けられたのち、Figure 5.1.2に示すようにタブの両側を切り離し、繊維のみに荷重がかかるようにし、引張速度を0.1mm/min (1.67μm/sec)に制御して引抜き試験を開始した。試験終了後、各試験片繊維表面は日本電子(株)製の走査型電子顕微鏡 (JSM-6390LT) を用いて観察を行い、埋め込み長さおよび繊維直径の測定を行い、各繊維の界面せん断強度を計算した。測定は、各条件において10本ずつ行い、その平均値を算出した。

引き抜き試験により求められる界面せん断強度(τ_p)は、下式を用いて算出した。

$$\tau_p = \frac{F_{max}}{\pi dl} \quad (5.1)$$

ここで、 F_{max} は繊維/樹脂界面破壊荷重、 d は炭素繊維の直径、 l は埋め込み長さを表す。また、引き抜き後の繊維の表面状態を確認するために、島津製作所(株)製の FT-IR (IR-Prestige21)にて分析を行った。

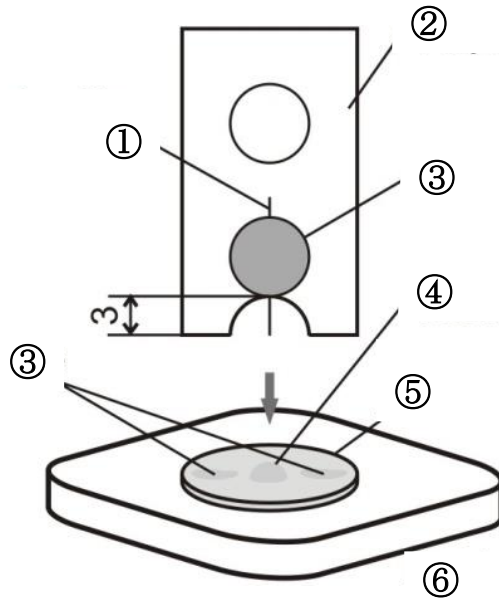


Figure 6.1 : Pull-out specimen preparation

①Carbon fiber, ②polyester tab, ③Adhesive, ④Resin, ⑤Aluminum plate, ⑥Hot plate

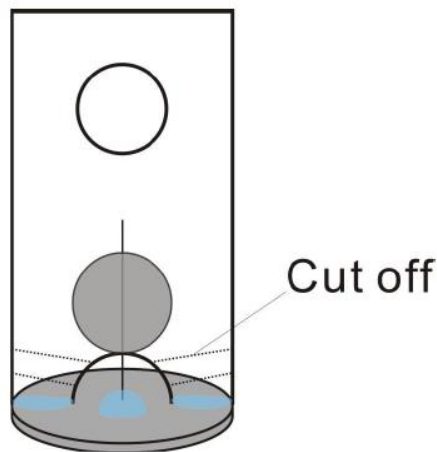


Figure 6.2 : Cut-off position of a pull-out specimen

6.2.4 射出成形機による成形品の作製

m-PP sizing の界面強度に与える効果を比較検討するため、m-PP sizing 炭素繊維と PP を混練し射出成型押した試験片 (m-PPsizing CF/PP) と、m-PP sizing をコーティングしない炭素繊維と PP および MAPP を混練する従来法 (CF/m-PP/PP) との比較を行う。

なお、従来法においては、CF/PP の界面強度に関する過去の検討において、PP に対して MAPP を 4.0wt% 添加した際に最も界面強度が高いと報告されており⁹⁴⁾、本検討においても同様の条件で炭素繊維と PP を混ぜ合わせ、短繊維強化 CFRTP を作成した。

まず炭素繊維と PP のペレットを二軸押出機 (ZSK-18, $L/D=40$ $D=18\text{mm}$, Coperion 製) を用いて作製した。炭素繊維を短く切断し、PP と同様にホッパーより炭素繊維を投入した。スクリュ速度は 150rpm、バレル温度は 200°C、供給量は 1kg/h とした。炭素繊維は $V_f=20\text{wt}\%$ となるように調整した。押出ダイより押し出された複合材は水冷し、ペレタイザーによりペレット状にした。

得られたペレットを用いて、射出成形機 (PLASTR ET-40V, 東洋機械金属(株)製) にてダンベル状試験片を成形した。試験片形状は、JIS K 7113 に基づいている。射出は、Table 5.1.1 に示す条件で行った、

Table 6.1 : Injection molding conditions

Injection speed (mm/sec)	Holding pressure (MPa)	Back pressure (MPa)	Screw speed (rpm)	Barrel set temperature (°C)
50	30	1	150	200

6.2.5 機械的特性の評価

m-PPsizing CF/PP および CF/m-PP/PP の各系で作製した引張試験片を、JIS-K7164 に基づく引張試験に供した。試験片は、標点間距離 50mm、幅 10mm、厚さ 2mm で行った。試験機には、万能精密試験機(オートグラフ AG-100kN, 島津製作所(株)製)を用い、試験速度は 1mm/min とした。なお、試験片の標点間伸びは、ビデオ式非接触伸び計(DVE-201、島津製作所(株)製)により測定した。引張試験は、各条件で 5 本ずつ行った。また破断面を SEM により観察した。

6.3 結果および考察

6.3.1 サイジング剤濃度と MAPP の付着量

サイジング剤塗布前後の炭素繊維の重量変化より、サイジング剤の付着量の調査を行った。Figure 6.3 に、サイジング剤濃度と、炭素繊維に対するサイジング剤の重量割合の関係を示した。図より、サイジング剤の濃度と、炭素繊維のサイジング剤の付着量には比例関係が成立することがわかる。サイジング剤濃度をコントロールすることにより、炭素繊維に MAPP の付着量を調節できることが分かった。

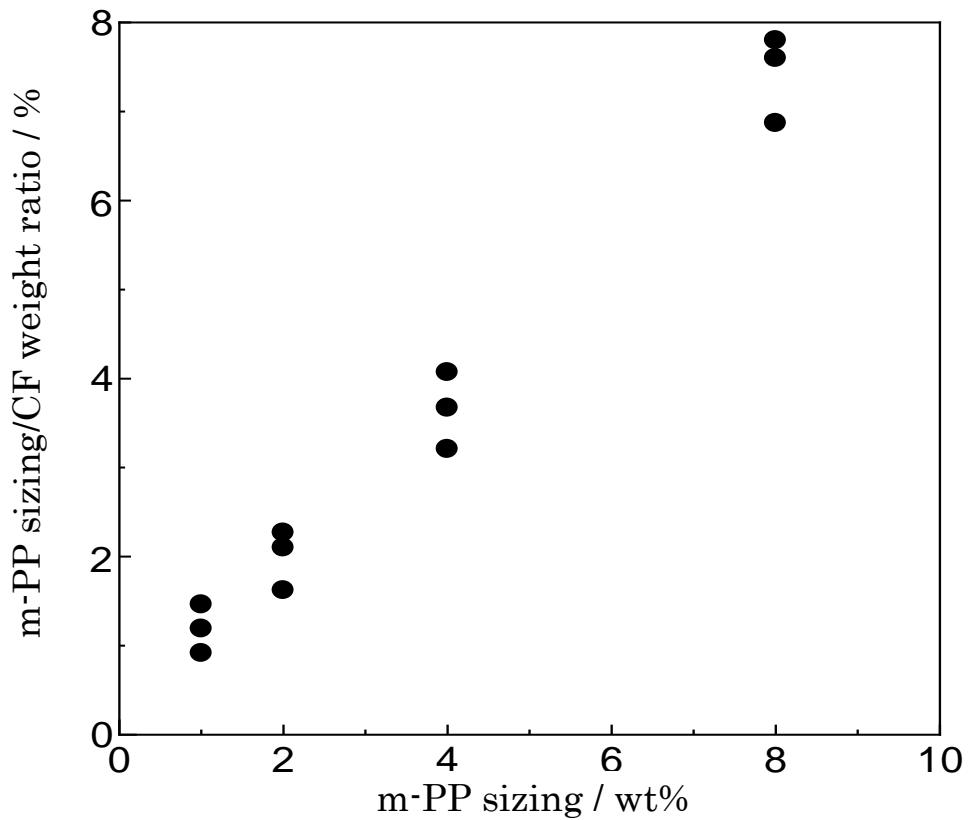


Figure 6.3 : Weight ratio for each m-PP sizing

6.3.2 単繊維引抜試験結果

繊維引抜試験により得られた、各条件での界面せん断強度(IFSS)を Figure 6.4に示した。as-received材の界面せん断強度は4.77MPa、m-PP sizingの濃度が1wt%のとき8.87Mpa、2wt%のとき13.5MPa、4wt%のとき15.5MPaそして8wt%のとき5.46MPaとなった。界面強度は4wt%までm-PP sizingの濃度に比例して高くなったが、m-PP sizingの濃度が8wt%までになると界面強度が大きく低下した。

また、PPに4wt%のMAPPを混ぜた樹脂と、未処理の炭素繊維の界面強度は約15.7MPaとなり、MAPP濃度4wt%のサイジング処理を施したものと同程度の値であることが示された。

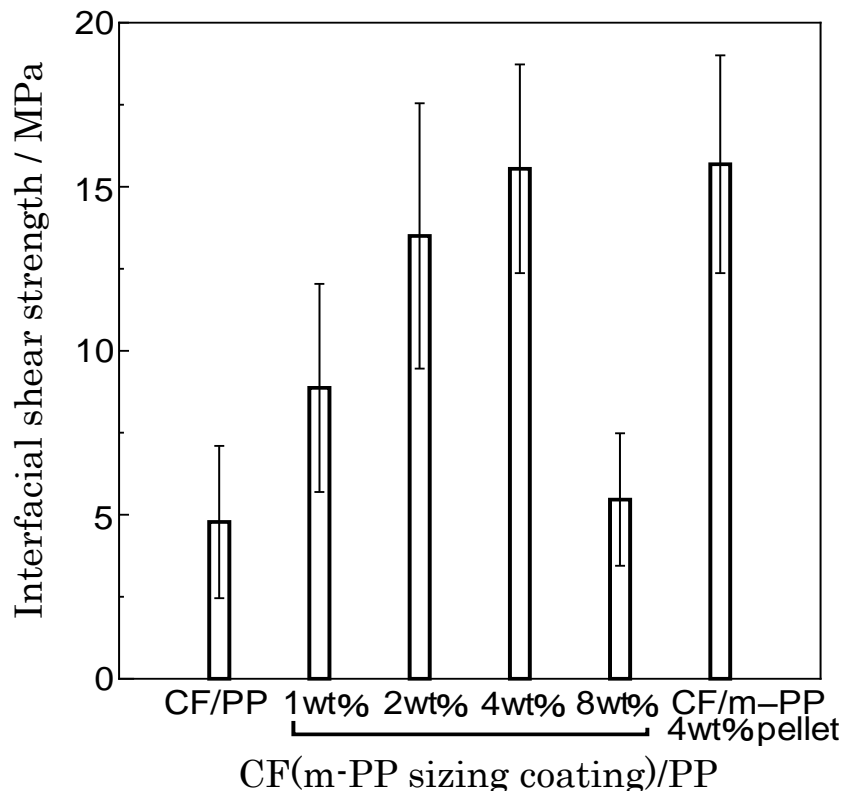


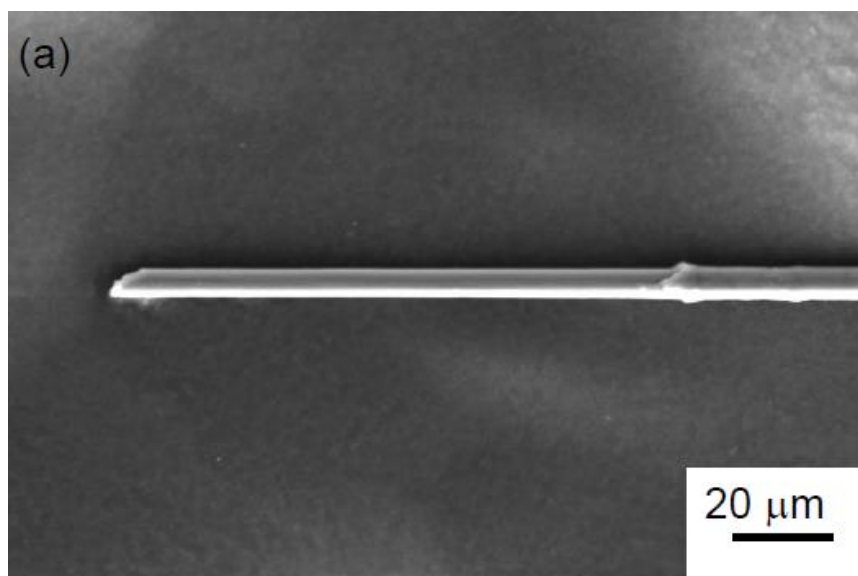
Figure 6.4 : Interfacial shear strength for each condition

6.3.3 単繊維引抜き試験後の繊維表面観察および表面分析

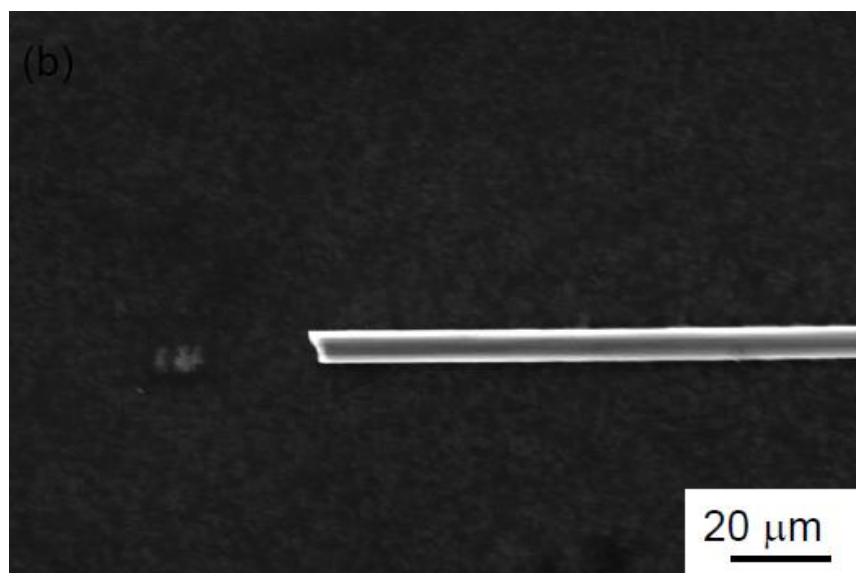
単繊維引き抜き試験後の繊維表面に関して、SEM 観察および FT-IR による分析を行った。SEM 観察の結果を Figure 6.5 に示す。m-PP sizing 4wt% の場合は、引き抜き部分においてサイジングの付着層が剥がれ落ちたように見えるが、8wt% の場合はスムーズな表面であり剥がれたような状況は観察できない。また、Figure 6.6 に m-PP sizing 4wt% と 8wt% のサイジング後の炭素繊維の SEM 観察結果を示す。m-PP sizing 8wt% の場合、4wt% の場合に比較して明らかにサイジング剤が多く付着している様子がわかる。

次に、m-PP sizing 4wt% および 8wt% のサイジング処理をした炭素繊維の引き抜き試験後の表面を、FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) により分析した。結果を Figure 6.7 に示した。得られた分析結果より、サイジング剤の蒸発物は、波長 2775cm^{-1} ~ 3075cm^{-1} 間においてサイジング剤の蒸発物が強く検出されることがわかる。この範囲の波長におけるシグナルは、m-PP sizing 8wt% を塗布した炭素繊維において強く示されるが、m-PP sizing 4wt% を塗布した炭素繊維の表面からは、ほとんどシグナルが検出できなかった。このことは、m-PP sizing 8wt% を塗布した炭素繊維においては、m-PP sizing 剤が依然として表面に存在しているが、m-PP sizing 4wt% を塗布した炭素繊維表面には、サイジング剤がほとんど存在していないことを示唆している。

これらのことを総合的に考えると、m-PP sizing の濃度を変化させることにより、炭素繊維表面への MAPP の付着量をコントロールでき、PP との接着性を制御できる可能性が示唆された。一方、m-PP sizing 8wt%でコーティングした場合、炭素繊維の表面に存在する MAPP の膜厚が大きくなり、引き抜け破壊は MAPP の膜で破壊し、界面強度が低くなる可能性も示唆された。

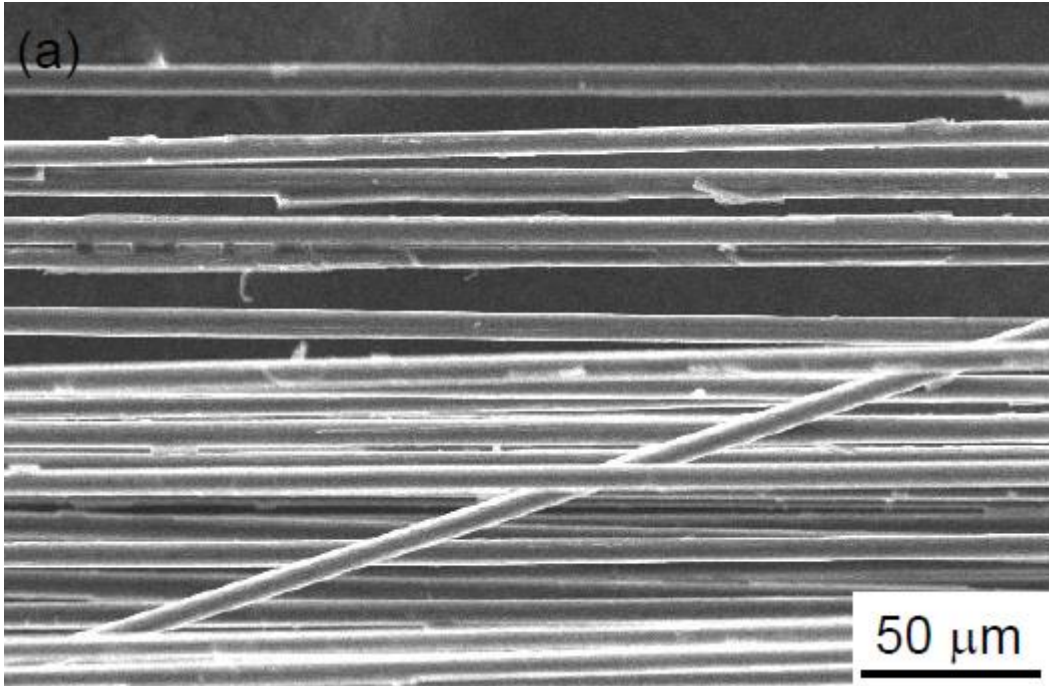


(a) m-PP sizing 4wt%,

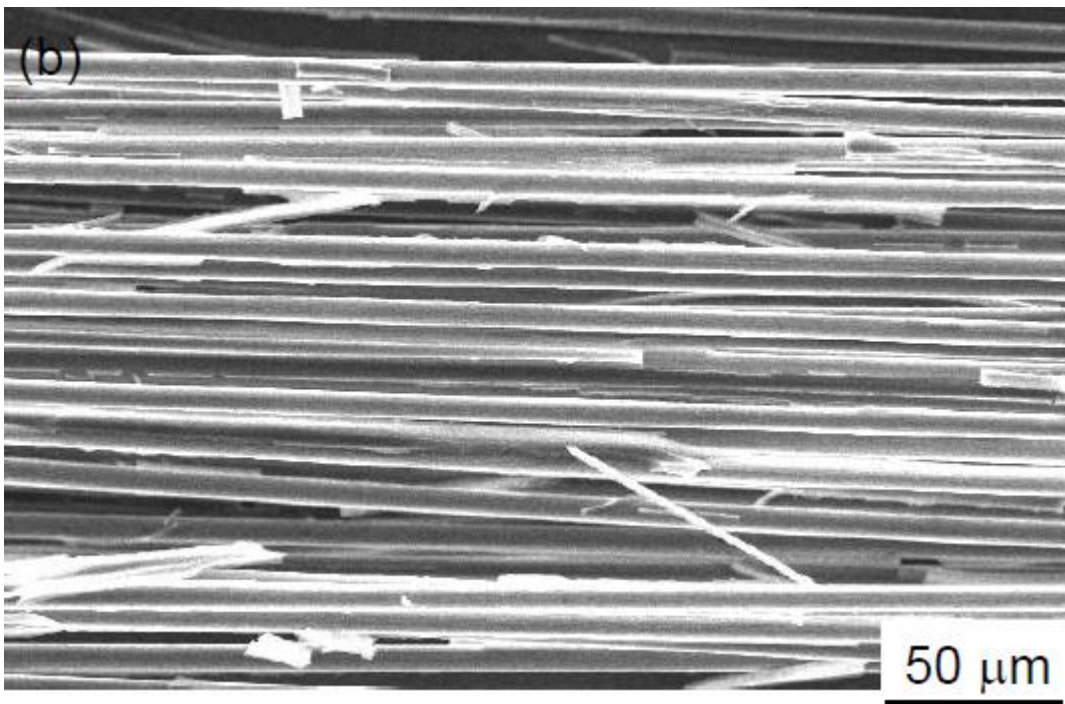


(b) m-PP sizing 8wt%

Figure 6.5 : SEM analysis of carbon fiber surface after pull-out test



(a) m-PP sizing 4wt%



(b) m-PP sizing 8wt%

Figure 6.6 : SEM analysis of carbon fiber surface after sizing

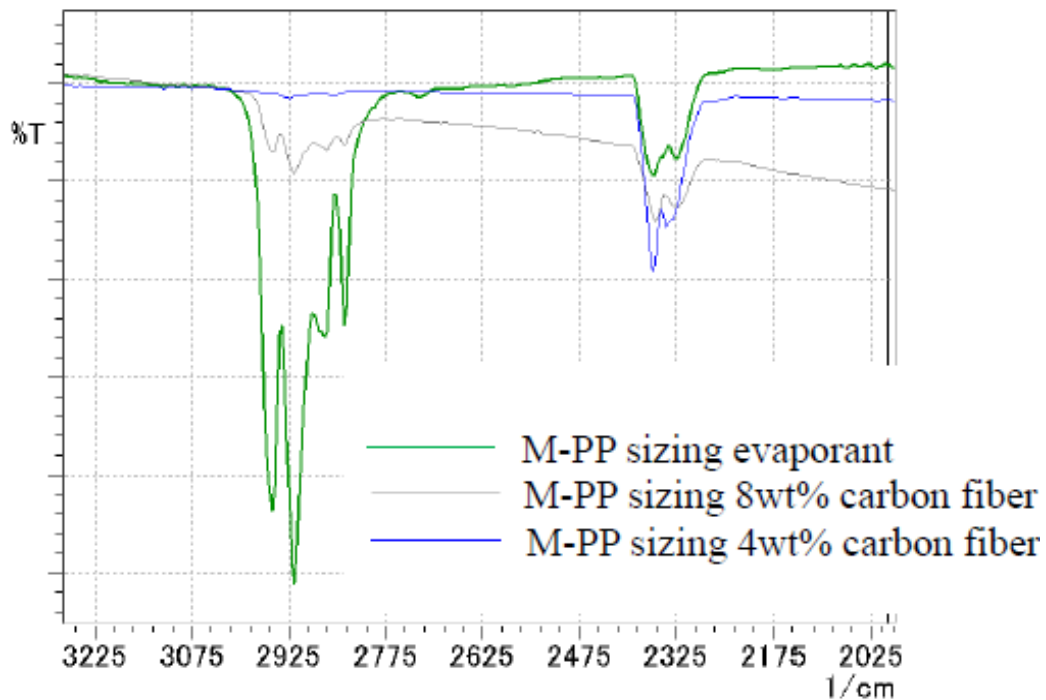


Figure 6.7 : FT-IR analysis of carbon fiber surface after pull-out test

6.3.4 射出成型品の機械的特性評価

これまでの結果から m-PP sizing 4wt%での界面せん断強度が高かったことから、m-PP sizing 4wt%でコーティングした炭素繊維と PP を用いた系、as-received 炭素繊維と PP に MAPP 4wt%を添加した系、およびコントロールとして as-received 炭素繊維と PP の系、3種類の系について射出成型品を作製し機械的特性の評価を行った。

引張試験より得られた応力-ひずみ線図を、Figure 6.8 に示す。PP 単体の強度は約 35MPa 程度であるので、炭素繊維を PP に混ぜただけでは目立った強度上昇がみられない。これはペレット化の際に二軸押出機で混ぜたため、繊維折損が生じ、繊維長が短くなったためと考えられる。実際に残存繊維長を測定したところ 200 μ m 程度であり、臨界繊維長 $l_c=2450\mu\text{m}$ ($\sigma_f=3500\text{MPa}$, $d=7\text{mm}$, $\tau=5\text{MPa}$ として計算)を大幅に下回るため、強度上昇に至らなかったと推測される。

一方、m-PP sizing 4wt% コーティング炭素繊維を用いた系においては、界面強度は約 15.5MPa まで改善され、それにより臨界繊維長は 790 μ m まで低減される。界面強度が上昇したことにより、繊維の荷重分担が増加し、それにより強度が約 1.6 倍上昇した。また、4wt%の MAPP ペレットを PP に混ぜた場合においても、ほぼ同等の結果が得られた。伸びは、どちらの場合も界面強度が向上することで低下している。両者の伸びを比較すると、m-PP sizing を塗布した方が、わずかながら伸びが大きい結果となった。

弾性率、強度を比較した結果を Figure 6.9 および 6.10 に示した。弾性率は、MAPP 処理

の有無にかかわらず、変化がないことが分かる。一方で、強度に関しては、MAPP 処理により改善される結果となった。m-PP sizing 4wt%を使用した場合と、MAPP ペレットを用いた場合では、後者の方がわずかながら強度が高い結果となったが、ほとんど無視できるレベルと思われる。

m-PP sizing 4wt% コーティング炭素繊維を用いた場合、二軸押出機の混練作用により炭素繊維に付着した m-PP が剥がれることも懸念されたが、MAPP バルク材を用いた場合と同様に、高い強度改善効果が得られていることと、引張試験の強度が単繊維引き抜き試験と同様の傾向を示すことより、熔融混練後もサイジング剤は剥がれず付着しているものと推測される。

Figure 6.11 に、破断面の SEM 画像を示す。CF/PP の試験片では繊維周りに樹脂がほとんど付着しておらず、界面が著しく弱いことが分かる。一方で、m-PP sizing 4wt%でコーティングした炭素繊維を用いた場合や、PP の MAPP を 4wt%混入させた系では繊維周りに樹脂が十分に付着しており、炭素繊維と PP の接着性は良好であることを示している。また、いずれの場合でも繊維の引き抜きが観察されるが、これは繊維長が短いため、繊維破断より先に界面で破壊が生じたことに起因すると考えられる。

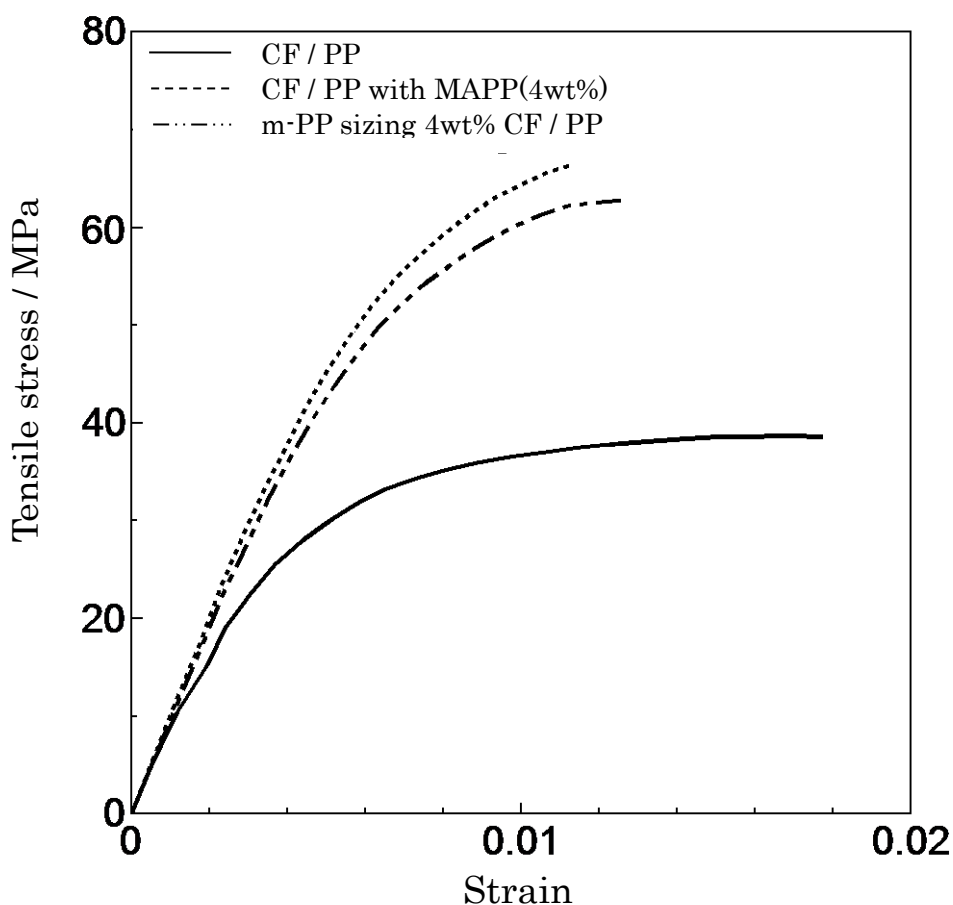


Figure 6.8: Stress-strain curve

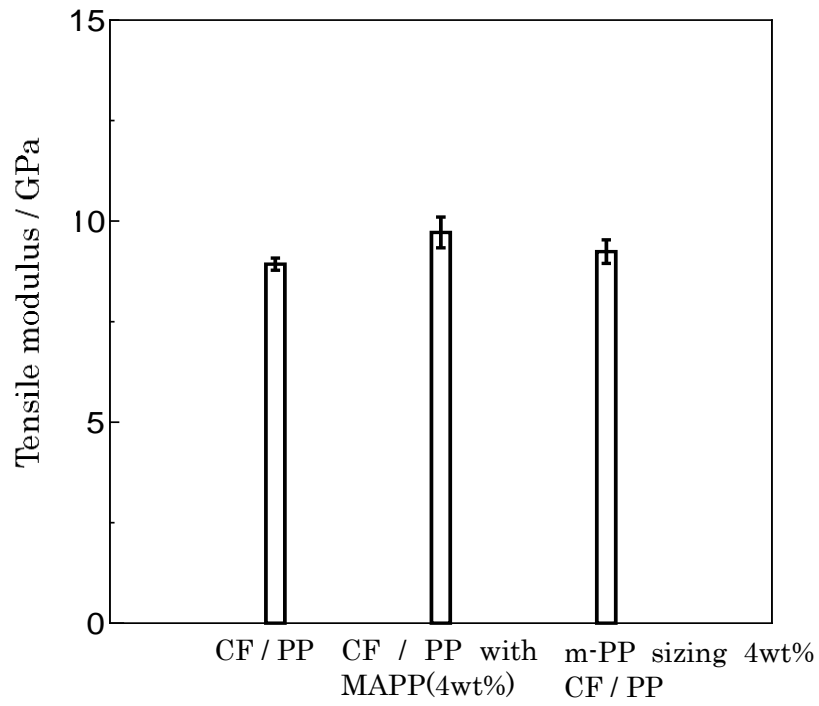


Figure 6.9 Tensile modulus for each condition

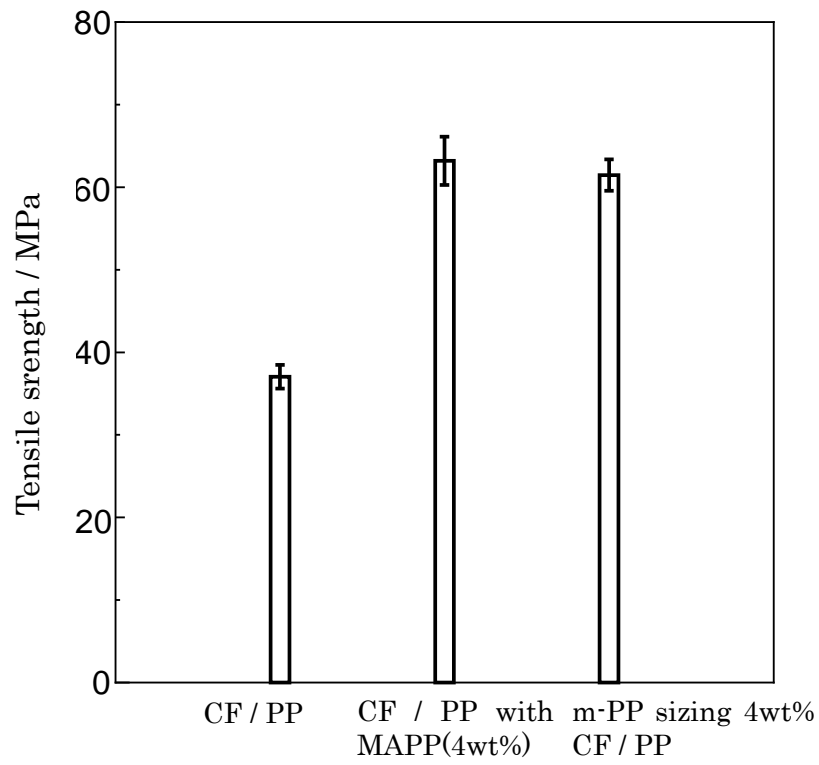
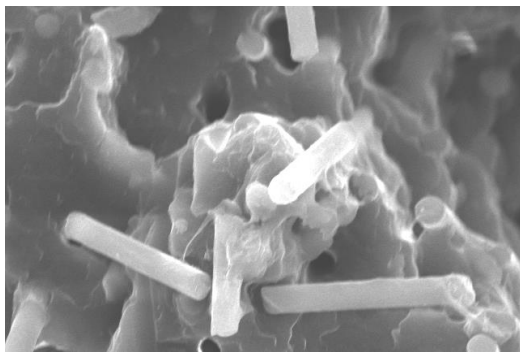
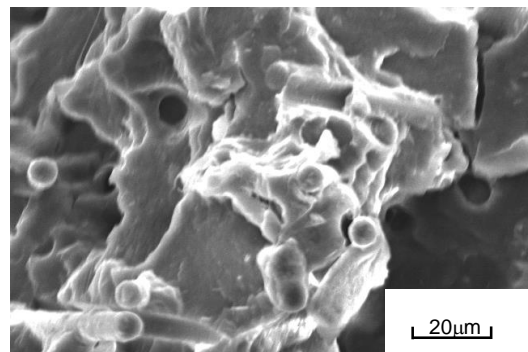


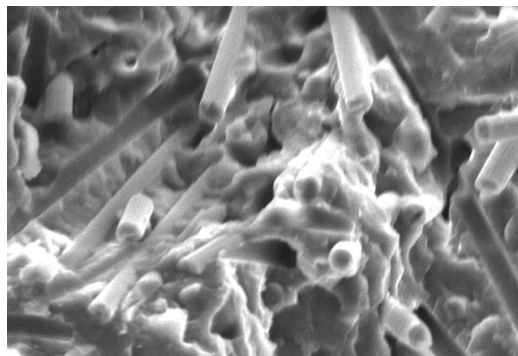
Figure 6.10 : Tensile strength for each condition.



(a) CF / PP



(b) m-PP sizing 4wt% CF / PP



(c) CF / PP with MAPP(4wt%)

Figure 6.11 : SEM observations of fracture surface

6.3.5 MAPP 使用削減効果の検討

今回射出成形を行った試験片で、m-PP sizing 4wt%を用いた場合と、MAPP 4wt% 混合 PP を使用した場合の 2 条件で使用した MAPP の使用量を示し、その削減量を明らかにする。

結果を Figure 6.12 に示す。m-PP sizing を使用した際の MAPP の付着量は、Figure 6.3 に示されている。MAPP の付着量は、m-PP sizing の濃度が高くなるにつれて大きくなっており、MAPP の射出成形において使用した m-PP sizing 4wt%の場合、炭素繊維に付着した MAPP の割合は、炭素繊維の質量に対して約 3.6wt%であった。成形品を 100g 作製すると仮定すると、MAPP をペレットで投入する CF / PP with MAPP においては、樹脂の量 80g に対して 4wt%添加したため、MAPP の使用量は 3.2g となる。一方、炭素繊維に予め m-PP sizing を施す CF+m-PP/PP においては、炭素繊維 20g に対して MAPP は約 3.6wt% 付着していたため、使用量は 0.72g となる。以上から、従来のように MAPP をペレットとして使用する場合と比較して、MAPP をサイジング剤として使用する方が、MAPP の使用量が約 78%少なく済むことが分かる。よって、MAPP をペレットとして使用するのではなく、サイジング剤として使用する方がコスト削減につながり、有効であるといえる。

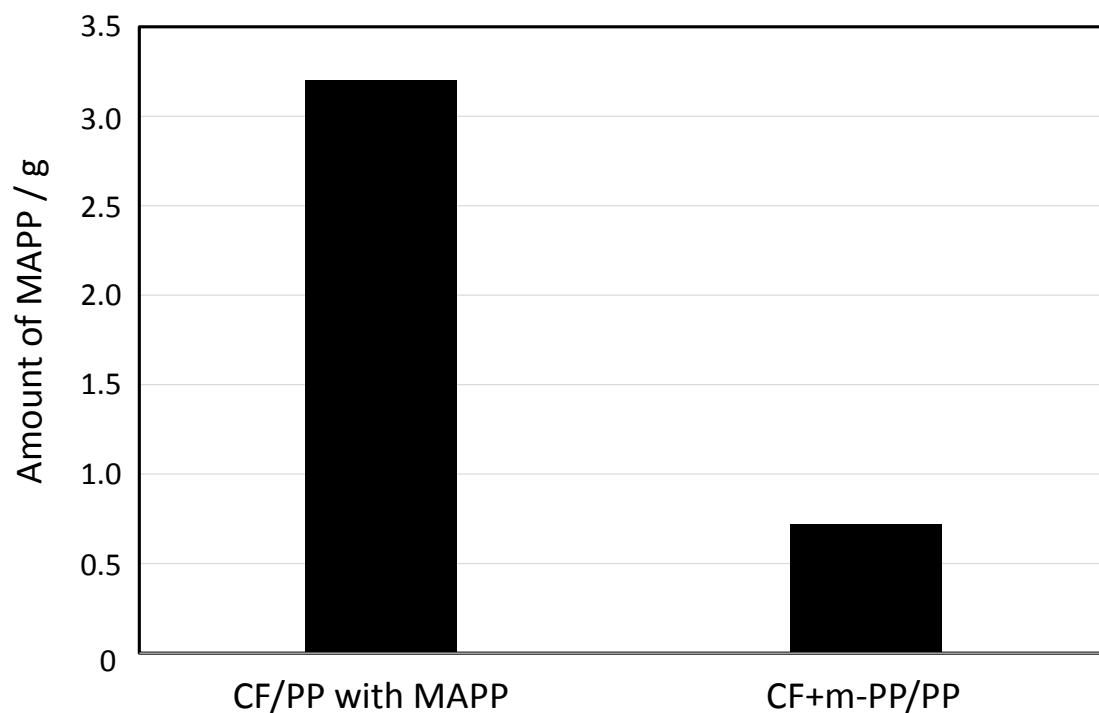


Figure 6.12 : Amount of MAPP to achieve equivalent IFSS in each system.

6.4 結論

本研究では、MAPPサイジング剤 (m-PP sizing) を用いて炭素繊維の表面改質を行い、繊維/樹脂界面の化学的機能の制御を試みると共に、成形品の機械的特性への影響について検討した。得られた知見を、以下に示す。

- (1) MAPP をサイジング剤として 4wt%まで希釈して使用した場合と、ペレットとして使用した場合との界面接着性は同程度であった。
- (2) MAPPサイジング剤 (m-PP sizing) の界面接着性を上げる効果は、サイジング剤の濃度が 4wt%以降になると見られなかった。
- (3) MAPP をサイジング剤として使用した場合、MAPP の量は、ペレットとして使用した場合と比較すると、約 78%削減可能であった。
- (4) MAPP をサイジング剤として用いることにより、複合材料界面において MAPP を局在化させることができ、界面における接着性を効率的、効果的に制御できる可能性が見出せた。

第7章 炭素繊維上のカーボンナノチューブ成長による炭素繊維/ポリプロピレン複合材料の界面特性の改善

7.1 目的

炭素繊維強化樹脂系複合材料(CFRP)の産業用途を考える場合、自動車産業での用途促進は極めて重要である。自動車産業のような大量生産においては、生産性や再生可能性の観点から短繊維強化熱可塑性樹脂 (SFRTTP) が採用されてきた^{94)~97)}。特に、自動車用部品には、通常ガラス繊維強化ポリプロピレン複合材料システムが使用されるが、剛性や強度の点で一次構造部材としては用いられなかった。そこで、ガラス繊維に代わって炭素繊維を用いることで、複合材料の剛性を向上させようとしたが、強度に関しては炭素繊維とポリプロピレンの界面せん断強度 (IFSS) が低いために改善することが容易ではないとの認識が一般的となっている。

界面せん断強度向上への具体的な対策としては、成形工程において臨界繊維長以上の長い繊維を残すことによる成形家庭における物理的な構造制御や、無水マレイン酸変性ポリプロピレン (MAPP) のような相溶剤の使用^{98), 99)}、さらには第6章で検討したように、MAPP を局在化させるという化学的な界面構造制御により、界面における接着性向上を図る手法もあるが、SFRPP を一次構造材料として用いるためには、より一層の強度と剛性の向上を実現する手法を模索する必要がある。

そこで、本章ではカーボンナノチューブ (CNT) を用い、炭素繊維 (CF) とポリプロピレン (PP) との界面を材料側から物理的に、より強い作用を発生させる界面構造を作り出すことに着目した。CNT が潜在的に有する非常に優れた特性に対しては、これまで非常に大きな関心が寄せられてきている。実際、CNT を、従来からの CFRP に導入することで、複合材料の階層的な界面の強化構造を作り出し、複合材料性能を向上させることも報告されている^{100)~110)}。即ち、CNT を従来からの複合材料に添加することで IFSS を向上させ、複合材料強度を向上させることが出来るのである。しかしながら、十分な量の CNT を均一に分散させる方法や配向制御において、まだ多くの解決すべき課題が残されている。

本章では、これらの課題を解決し、産業的な適用の可能性も見通せる手法として、炭素繊維上に CNT を成長させる方法に注目した。炭素繊維表面上に CNT を成長させることにより、界面での機械的なインターロッキング効果が生じ IFSS を向上させる上、繊維強化複合材料の弱点であった繊維軸に垂直方向の強度の向上も図ることができると考えた。

CNT を炭素繊維上に成長させる方法としては、Thostenson ら¹⁰⁰⁾ が、金属触媒を予め炭素繊維表面上に析出させ、熱化学蒸着法 (CVD) により炭素繊維表面上への CNT の合成に初めて成功している。CNT の形態は、温度、触媒、炭化水素源や合成時間を変化させることによって制御することができる^{102), 105)}。それらの中でも触媒のタイプが最も影響を及ぼし、触媒の炭素繊維表面上への接着エネルギーや拡散速度も重要なパラメーターと考えられる。エポキシ樹脂と表面上に CNT を成長させた炭素繊維 (以降、グラフト炭素繊維)

における界面せん断強度の向上は、多くの研究者らによって報告されており^{100)~105)}、繊維表面上の CNT の存在は、エポキシ樹脂の毛細管現象を促し、CNT の隙間にエポキシ樹脂を浸透させる。IFSS の向上は、報告する研究者によってさまざまに 20%~470%までであるが、それらは CNT の合成方法にも依存すると思われる。

更には、近年、階層強化型繊維の短繊維強化プラスチック (SFRP) の強度への影響が報告されており、Vishkaei ら¹⁰⁷⁾、Rahmanian ら¹⁰⁸⁾ は、従来からの SFRP に比べ、引張強度と剛性が、それぞれ 40%および 30%向上をすることを確認している。彼らは、CNT によって繊維と樹脂の界面結合力が向上することに加え、CNT 自体が強化繊維として働いていること結論付けている。SFRP の界面結合向上が期待できる手法であるが、熱可塑性樹脂の粘性はエポキシ樹脂に比較して高く、グラフト炭素繊維であっても、熱可塑性樹脂においては、エポキシ樹脂で期待できるようなキャピラリー作用は期待できず、繊維表面上に CNT をグラフトさせた場合の、繊維と熱可塑性樹脂との界面せん断強度の向上に及ぼす影響は明確ではない。

本章では、フローティング CVD 法を用いて CNT を炭素繊維表面に成長させ、PP との IFSS を、引き抜き試験により評価した。加えて、CNT をグラフトする前後の繊維強度についても調査を行い、炭素繊維上のカーボンナノチューブ成長による炭素繊維/ポリプロピレン複合材料の界面特性の改善効果を明らかにすることを目的とした^{79), 81), 111)}。

7.2 実験試料および実験方法

7.2.1 炭素繊維上での CNT の触媒成長

本研究では、東レ株式会社から提供された PAN 系炭素繊維 (T300) を用いた。供給された炭素繊維は、通常の商用ベースでの表面処理とエポキシ系のサイジング処理を施されたものである。

炭素繊維上での CNT 成長は、反応炉中でのフローティング CVD 法によった。炭素繊維束に施されたサイジング剤を、SiC ヒーターで真空中、750°C で 1 時間の加熱処理を行って除去し、その後、CNT を析出させるための触媒である $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (フェロセン) 0.1mg を炭素繊維の下に置いて昇華させ、炭素繊維表面上に Fe を析出させた。次いで、炭素源としてエタノール 0.5~1.0ml を炉内下部から 15~20min 噴射し、炭素繊維表面上に CNT を析出させた。CNT の成長には、およそ 900 秒を要した。炭素繊維上の CNT 成長状態については、高分解能電子走査型顕微鏡 (SEM) (日立製 S-4500) を用いて調査した。

7.2.2 単繊維引張試験

CNT の成長による炭素繊維の軸方向特性への影響を調査するため、JIS R 7606 (日本工業規格) に基づく、単繊維の引張強度試験を行った。1 本の炭素繊維の両端を紙製の枠にエポキシで接着し、引張試験用サンプルを調製した。炭素繊維の直径は、引張試験前に SEM で計測され、平均繊維径は 7.4 μm であった。なお、ここで用いた平均繊維径は、グラフト

炭素繊維の直径は測定が困難なため、グラフトに供された炭素繊維の平均径を用いた。炭素繊維単繊維の引っ張り試験は、micro-servo 試験装置（島津製 MMT-11N）を用い、室温下、クロスヘッドスピードを 1mm/min で実施した。ゲージ長さ 20mm で 10 本以上の単繊維について引張試験を実施し、引張強度を決定した。

7.2.3 繊維引き抜き試験

IFSS を得るために、繊維引き抜き試験を行った。使用したポリプロピレンは、230℃での熔融粘度が 45g/10min の低粘性タイプ（プライムポリマー製 J108M）で、炭素繊維は as-received、アセトン洗浄繊維、グラフト炭素繊維の 3 種類とした。引き抜き試験片の調整方法および引き抜き試験方法は、前章 6.2.3 で示した方法と同様とした。

なお、IFSS の平均値を求めるために、5 回以上の引き抜き試験を実施した。

7.3 結果と考察

7.3.1 黒鉛繊維の表面形態

Figure 7.1 に、as-received（エポキシサイジング済み）、アセトン洗浄繊維およびグラフト繊維の表面状態を示す。炭素繊維表面の状態は、アセトンでの洗浄後もほとんど変化なかった。T-300 炭素繊維は、繊維軸方向に細い溝のような特徴を有しており、表面はなめらかではない。このように表面がスムーズではない炭素繊維を CNT 生成基盤として用いることにより、Figure 7.1 (c)に示したような、炭素繊維上にランダム配向した直径 20~60nm の CNT が得られた。CNT の生成により、炭素繊維の見かけの直径は 5~10%増大した。炭素繊維表面上に生成した CNT は容易に炭素繊維表面から剥がれ、CNT と繊維表面の結合力が弱いことを示していた。本研究では炭素繊維表面上で絡み合った CNT が得られたが、表面が滑らかな炭素繊維を使用し適切な触媒と析出方法を選択すれば、絡み合わず、きれいに配向した CNT を得ることも可能である¹⁰⁵⁾。

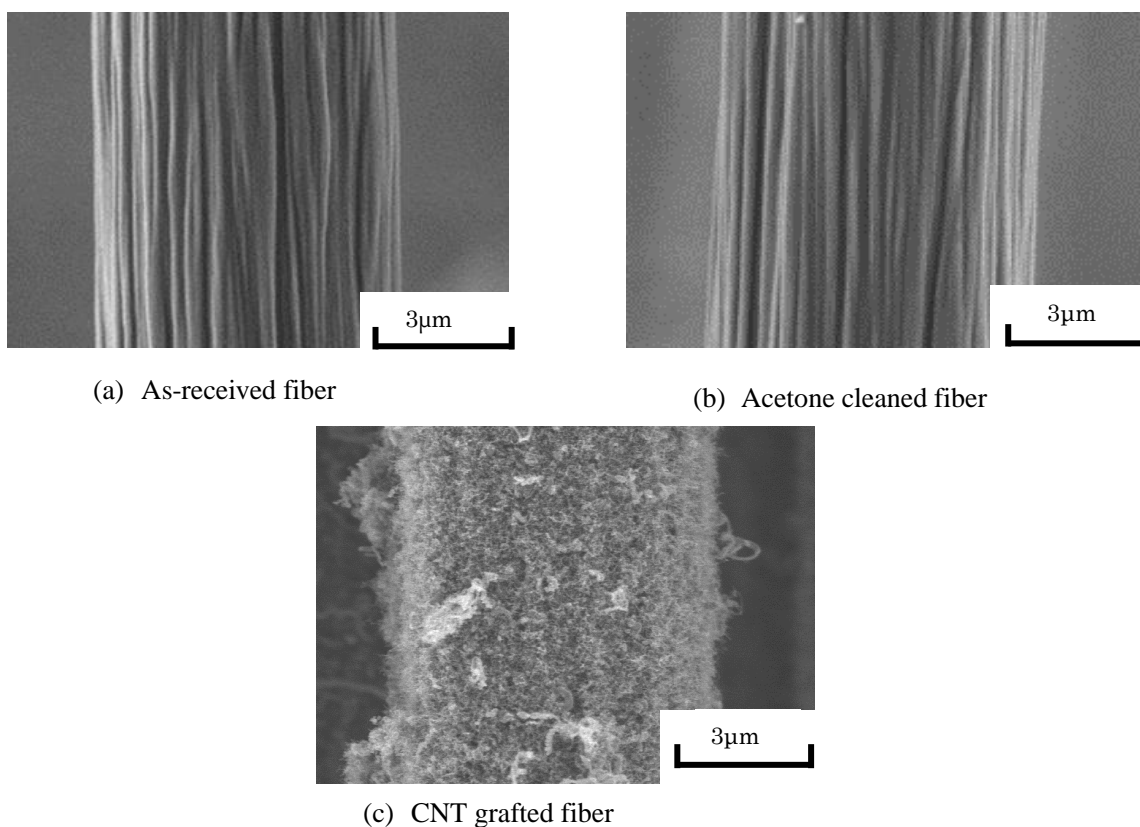


Figure 7.1 : Surface morphology of carbon fiber and CNT grafted fiber

7.3.2 単繊維引張試験結果

Figure 7.2とTable 7.1に、単繊維の引張試験結果を示した。アセトン洗浄は炭素繊維の引張強度に影響を及ぼさなかったが、グラフト炭素繊維の引張強度はおよそ9%低下した。グラフトによって炭素繊維の引張強度が低下することは、他の研究とも一致しており、いくつかの研究例では、グラフトさせることで炭素繊維の強度は10~50%程度低下することが報告されている^{101), 104), 105)}。Qianら¹⁰¹⁾は、CNTグラフトによる炭素繊維強度の低下について調べるため、CNTをグラフトさせた後、炭素繊維表面上の触媒および生成したCNTを塩酸で除去し、炭素繊維表面を観察した。その結果、触媒として用いたフェロセン由来のFeの溶解によって生成された、ナノサイズの小孔が多くあることを報告しており、これらの繊維表面上の小孔が欠陥となり、炭素繊維の強度を低下させるとしている。グラフト炭素繊維の強度は、触媒の析出によって生じた炭素繊維表面上の小孔によって低下したと考えられる。

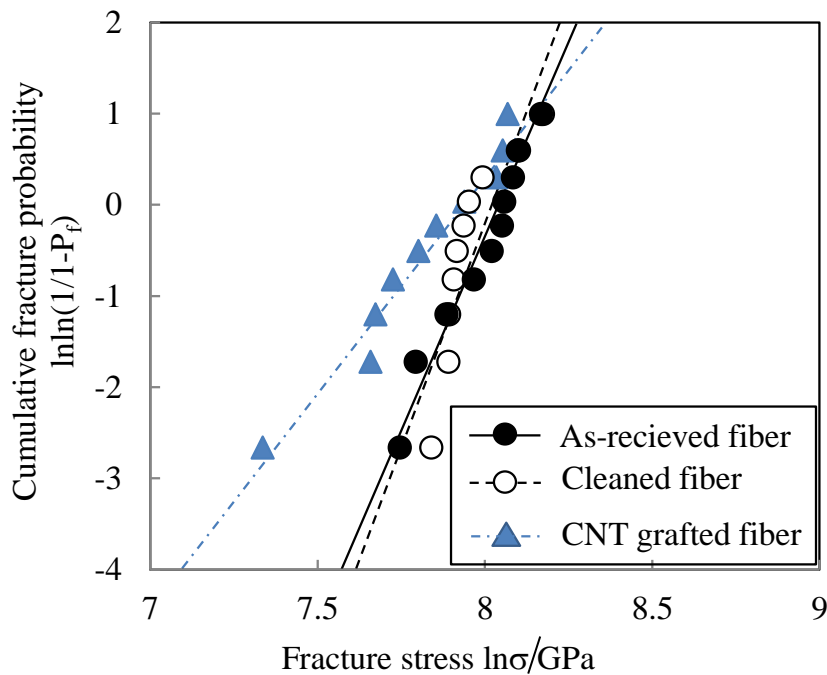


Figure 7.2 : Weibull distribution of single fiber tensile test

Table 7.1 : Weibull parameter

	As-received fiber	Cleaned fiber	CNT grafted fiber
m	7.9	9.3	4.8
σ_0 MPa	3120	3030	2680

7.3.3 繊維引き抜き試験結果

Figure 7.3は、各炭素繊維がポリプロピレンに埋め込まれた長さ、繊維引き抜き試験における最大荷重との関係を示している。試験の結果得られるIFSSもFigure 7.3中に示した。炭素繊維とポリプロピレンのIFSSはおよそ8.8MPaで、エポキシサイジングを除去することにより、IFSSは僅かに増大した。しかしながら、どちらの場合においても、炭素繊維とポリプロピレンのIFSSは、炭素繊維とエポキシのIFSS (15MPa以上) に比べると低い値であった^{104)~106)}。炭素繊維は表面が非極性であるため、多くの樹脂と弱い化学的な相互作用しか有しない上、ポリプロピレンも非極性であるため、炭素繊維との濡れ性、接着性は他の樹脂に比べ低くなっている。

一方、炭素繊維表面にCNTをグラフトさせることにより、清浄な表面の炭素繊維の場合と比べてIFSSは35%改善された。本研究におけるCNT層の厚みは1 μ mより小さく、他の研

究例に比較して薄い層である^{105), 108)}。このような薄い層の場合、ポリプロピレンがCNTの間に入り込みやすく、結果的に炭素繊維とポリプロピレンの間の界面層において、CNTとポリプロピレンが混ざり合った従来とは異なる物理構造を有する界面層を形成し、結果的にCNTとの機械的なインターロッキング効果を生じさせることにより、IFSSを増大させたと考えられる。単繊維引き抜き試験中に生じる破壊メカニズムを調べるため、引き抜き試験後の炭素繊維表面の観察を実施し、その結果をFigure 7.4.に示した。

Figure 7.1(c)とFigure 7.4を比較してみると、Figure 7.4では、ポリプロピレンがCNT層内に十分侵入していることがわかる。また、引き抜き試験後に炭素繊維自体の表面が、むき出しの状態になっていることも観察された。これらのことから、引き抜き試験における破壊は、炭素繊維とCNTとの接続部で生じたと考えられた。実際に、炭素繊維とCNTの結合力は弱く、CNTグラフト炭素繊維の束から繊維を一本引き抜いた際にも、CNTは容易に炭素繊維表面から脱落した。

Figure 7.5は、CNTグラフト炭素繊維の引き抜き試験において、想定しうる破壊の形態を示している。即ち、炭素繊維とCNTの結合力が、種々考え得る破壊モードの中で最も弱いとした場合、Figure 7.5(a)に示したような炭素繊維とCNTとの結合部破壊が観察されることになり、本研究では、正にこのような破壊が観察されたと考えられる。Figure 7.5(b)、Figure 7.5(c)で示した破壊モードの場合、CNTの役割をより強くすることになり、CNTグラフト炭素繊維とポリプロピレンの界面せん断強度は更に向上することが期待される。炭素繊維とCNTとの結合強度は、グラフトの方法によって制御することが可能であり、Kimら¹⁰⁶⁾は、高い結合力と繊維強度を備えたCNTグラフト炭素繊維の調製に成功している。彼らの研究においては、熱処理工程において、炭素繊維表面にNi触媒を分散させている。この熱処理においてNi粒子が炭素繊維内に埋め込まれ、結果として、CNTの根っこの部分が、炭素繊維表面層からその下層に浸潤していることを観察したとしている。この場合、IFSSは約470%の向上が観察されている。

これらのことから、本研究において用いたフローティングCVD法では、Kimら¹⁰⁷⁾がNi触媒を用いたときに見られたような触媒の拡散とアニーリングが行われず、結果的に、CNTと炭素繊維表面の結合強度は、引き抜き試験においてFigure 7.5(b)や(c)で示されるような破壊モードとなるほど強くなかったと考えられる。

以上のことから、炭素繊維表面上にCNTを形成させることにより、ポリプロピレンとの界面層における物理構造は、IFSSを向上させる方向に変化することがわかり、炭素繊維とCNTの結合力をコントロールすることにより、炭素繊維とポリプロピレンのIFSSを制御できる可能性を示唆できた。

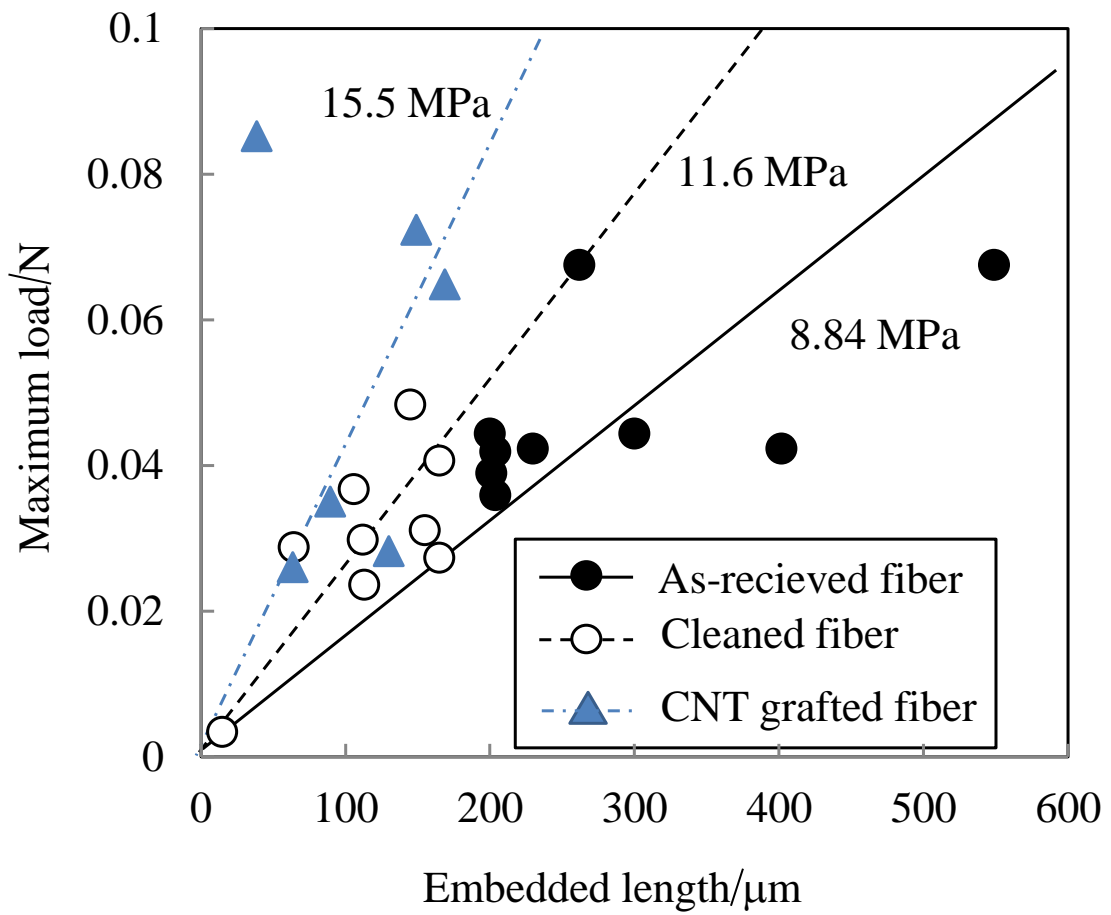


Figure 7.3 : Relationships between embedded fiber length and maximum load

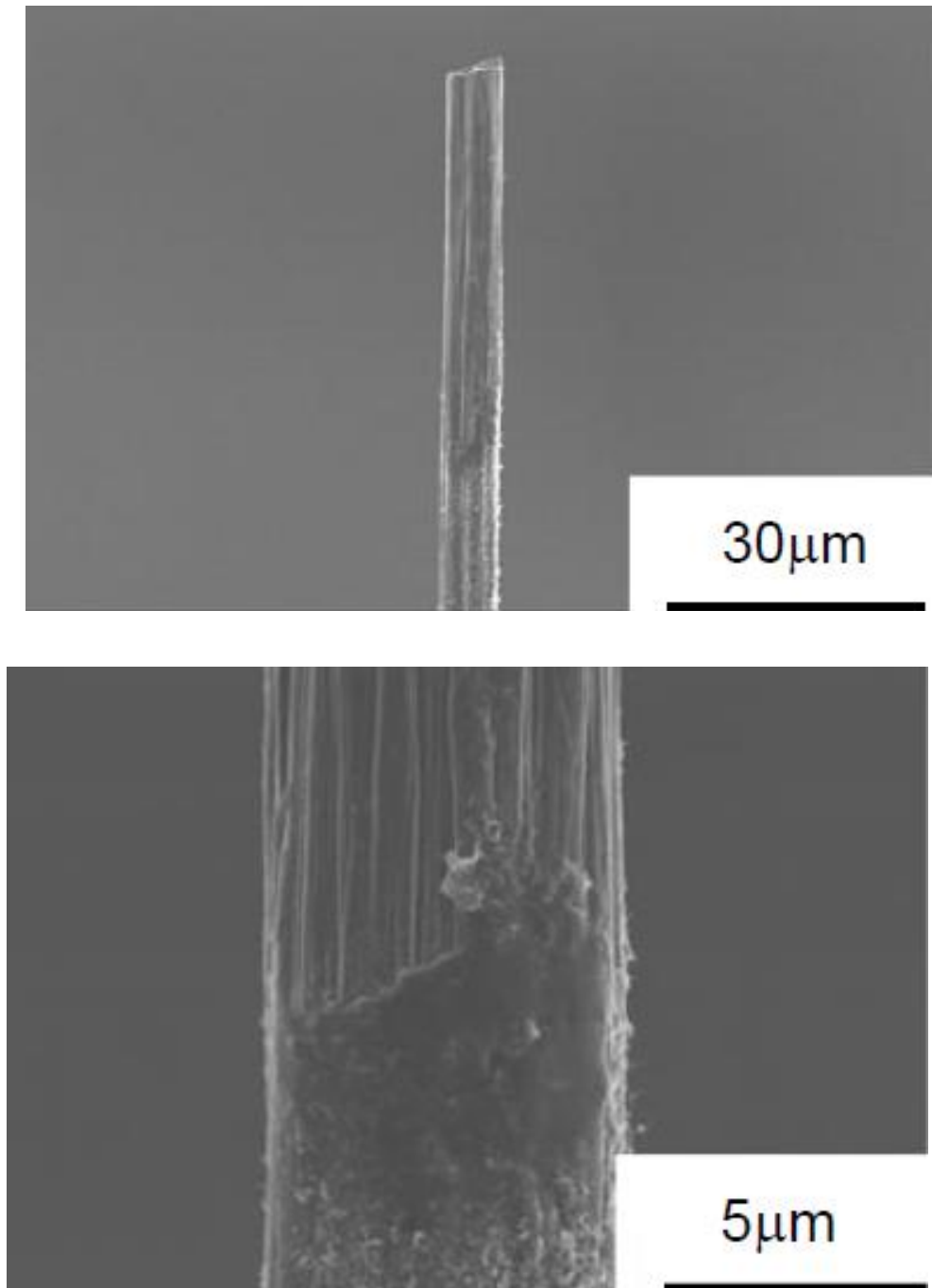


Figure 7.4 : Surface CNT grafted fiber after pull-out test

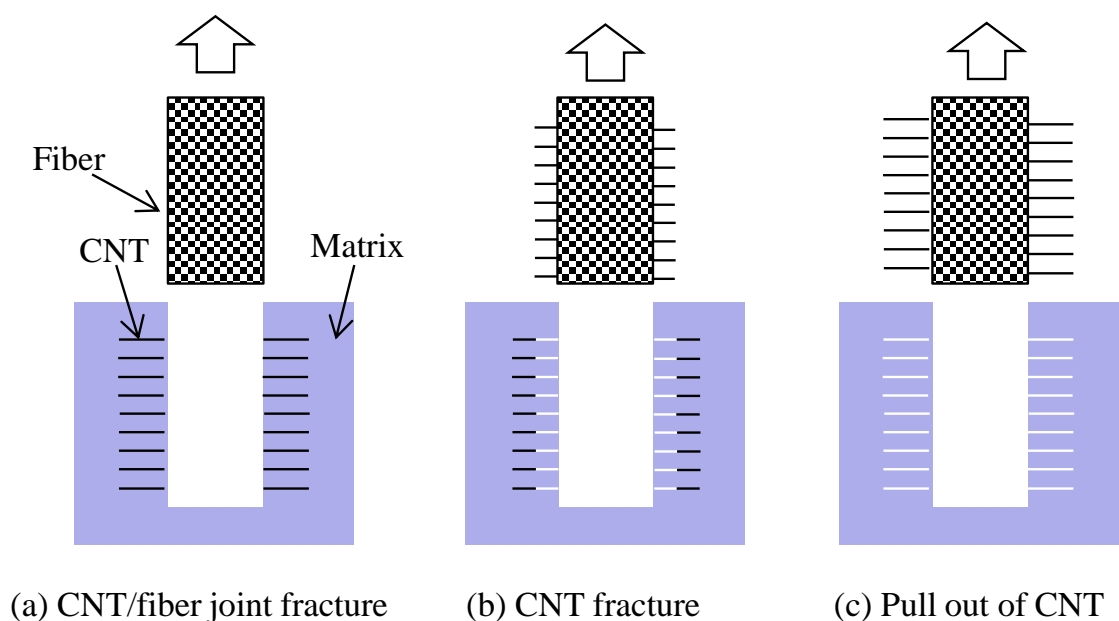


Figure 7.5 : Fracture type of grafted carbon fiber during fiber pullout

7.4 結論

炭素繊維強化ポリプロピレン複合材料のIFSSを向上させるため、フローティングCVD法を用いて、炭素繊維表面上に厚み $1\mu\text{m}$ 未満の絡み合ったCNT層をグラフトさせることができた。グラフト繊維の強度は、CVD法で用いた触媒が炭素繊維表面に沈着することによって生じた表面欠陥のため12%程度低下したが、ポリプロピレンとのIFSSは35%程度向上した。単繊維引き抜き法を行った後の繊維表面観察から、炭素繊維とポリプロピレンの間には、ポリプロピレンがCNT間に浸潤し、CNTとポリプロピレンが絡み合った、従来とは異なる物理構造を有する界面層が存在していることが分かった。また、この界面層における構造、即ち、炭素繊維表面とCNTの結合力等を制御することにより、界面における接着性を効率的、効果的に向上させることが可能であることが示唆された。

第8章 結言

炭素繊維 (CF) の非常に優れた機械的特性を複合材料として生かすため、炭素繊維とマトリックス樹脂との界面および界面層に着目し、その機能を化学的および物理的な視点から検討・解明し、求める複合材料特性発現に向けた界面・界面層の構造制御の可能性について産業応用までの視点を持って示すことを目的に、種々の検討を行った。

まず、炭素繊維表面の化学的特性変化を捉える X 線光電子分光法 (XPS) について、モデル材料として平板状で均質な表面酸化が期待できるガラス状炭素 (GC) を用いて予備的検討を行い、表面酸化処理に伴って表面酸素濃度や含酸素官能基が増減する状態の確認を行った。

次に、炭素材料を実際の樹脂系複合材料に用いられる石炭ピッチ系炭素繊維とし、炭素繊維表面とマトリックス樹脂との界面に注目した検討を行った。具体的には、炭素繊維の陽極酸化において、電解質の種類や陽極酸化処理時の電気量が、炭素繊維表面に導入される酸素量や炭素繊維表面の形態などに及ぼす影響を検討し、それらが炭素繊維とマトリックス樹脂の界面せん断強度 (IFSS)、即ち、接着性に及ぼす影響を明らかにした。

更に、炭素繊維とマトリックス樹脂との界面層に着目し、検討を行った。具体的には、化学構造に臭素を導入した新たなエポキシ系サイジング剤を使用することで、飛行時間型二次イオン質量分析系 (ToF-SIMS) による界面・界面層領域のイメージングを可能とし、炭素繊維とマトリックス樹脂との間に、マトリックス樹脂とサイジング剤が構造的に絡み合う界面層の存在を明らかにした。また、そのような界面層が、炭素繊維とマトリックス樹脂との接着性に影響を及ぼしている可能性を見出した。

最後に、炭素繊維強化複合材料界面の機能制御の考え方を、産業的に活用する観点から、より簡便かつ効果的、経済的な手法を、化学的あるいは物理的な界面・界面層の構造制御手法として提案し、いくつかの検討を行った。具体的には、今後、産業用として更なる需要が想定される炭素繊維強化ポリプロピレンについて、化学的な界面・界面層の構造制御として、繊維とポリプロピレンとの接着性改善効果を有する無水マレイン酸変性ポリプロピレン (MAPP) を炭素繊維表面にコーティングする手法について検討し、その効果を明らかにした。一方、物理的な界面・界面層の構造制御としては、炭素繊維表面にカーボンナノチューブ (CNT) を合成し、炭素繊維と樹脂との機械的な絡み合いを促進し、樹脂との接着性を向上させる方法についても提案した。

以下に各編各章の成果を要約し、今後、より高性能・高機能な炭素繊維強化樹脂系複合材料に望まれる界面および界面層の特性とその制御の方向性を述べ、本論文の結論とした。

第1章では、総論として、炭素繊維の複合材料としての産業利用の変遷について概説した。ここでは、我が国において、炭素繊維製造技術は世界のトップであるが、複合材料としての産業用途展開、産業利用技術については、我が国が圧倒的に強いとは言い切れない現状認識を示した。複合材料の航空機等への需要の本格的な市場拡大期を迎え、複合材料

の更なる性能向上、品質の安定を目指す必要があり、そのためには古くて新しい課題である界面について、その機能解明と構造制御を目指すことが重要であることを示した。

第2章では、炭素繊維表面の化学的な状態を把握する上での重要な分析手法となる XPS について、その有用性の把握を目的に、GC を用いて予備的な検討を行った。その結果、陽極酸化条件と共に変化する表面酸素濃度や、表面に形成される含酸素官能基の変化は捉えられており、XPS は炭素材料を表面処理した際の化学的な状態について評価する手法として、十分に有用な手法となることが確認できた。

第3章では、炭素繊維強化熱硬化性樹脂複合材料について、炭素繊維と熱硬化性樹脂の界面が、複合材料の機械的特性に及ぼす影響の検討を行った。具体的には、 H_2SO_4 、 NaOH の2種類の異なる電解質水溶液を用いて陽極酸化し、電解質の種類や電気量の変化により、炭素繊維表面に導入される酸素量や含酸素官能基量を測定すると共に、エポキシ樹脂との接着性に及ぼす影響を検討した。その結果、どちらの場合も電気量の増加と共に炭素繊維表面の酸素量が急速に増加し、その後はほぼ一定値になることを確認した。炭素繊維とエポキシ樹脂との接着性については、単繊維埋め込み法によって評価し、 H_2SO_4 及び NaOH のどちらの場合も、陽極酸化時の電気量の増大と共に、IFSS も高くなることが確認された。これらのことから、炭素繊維とエポキシ樹脂との接着性は、表面酸素濃度の影響、即ち、陽極酸化によって炭素繊維表面に形成されたヒドロキシ基、カルボニル基およびカルボキシ基との化学的な結合力が、IFSS の向上に寄与していることが示唆された。

一方、表面酸素濃度は H_2SO_4 水溶液において高い値を示したが、IFSS は NaOH 水溶液中での陽極酸化処理を行った方が高い値を示した。ラマン分光法を用いた炭素繊維表面の分析結果からは、 H_2SO_4 水溶液中で陽極酸化した炭素繊維表面に酸化によって乱れた黒鉛構造 (Disordered structure) の増加することが示された。このような乱れた黒鉛構造は、容易に炭素繊維表面から脱落してしまい、結果的に界面せん断強度を低下させると考えられた。炭素繊維とエポキシ樹脂との界面における接着特性を制御するには、含酸素官能基とエポキシ樹脂との化学的な要因と、炭素繊維表面の結晶構造の乱れという物理的な要因の両方を考えることが重要であることがわかった。

第4章では、第3章での結果を受け、石炭ピッチ系炭素繊維の陽極酸化処理が、エポキシ樹脂との接着性に及ぼす影響について、3種類のアルカリ水溶液を用いた比較検討を行い、界面の接着性を向上させる要因の解明とその制御について、更なる検討を行った。具体的には、電解質として異なる3種類のアルカリ水溶液、 NaOH 、 NaHCO_3 および Na_2CO_3 を用い、電気量を種々変化させて陽極酸化を行った後、陽極酸化後は XPS による炭素繊維表面の分析と、単繊維埋め込み方による接着性評価を行った。その結果、電気量が $1.00 \times 10^{-3} \text{coulomb/mm}^2$ までは、 $\text{NaOH} > \text{NaHCO}_3 > \text{Na}_2\text{CO}_3$ の順で酸素濃度は高いことや、どの電解質においても、陽極酸化処理による IFSS の向上が認められた。しかしながら、 $1.00 \times 10^{-3} \text{coulomb/mm}^2$ を超えて陽極酸化処理を行った場合、 NaHCO_3 水溶液および Na_2CO_3 水溶液中での処理においては IFSS が向上したものの、 NaOH 水溶液中で処理した場合は IFSS

が急速に低下した。高分解能 SEM による炭素繊維表面の観察結果、実験時の水溶液状態の観察、化学反応メカニズム等から総合的に考えて、NaOH 水溶液を用いた場合には炭素繊維表面が過度にエッチングされ、表面が壊れやすい脆弱な構造を形成したことが推定された。このように、電解質の選択により、炭素繊維表面に導入される酸素量は変化し、エポキシ樹脂との化学的結合力に差異をもたらすことや、炭素繊維表面がエッチングされるとい物理的、形態的な変化を与え、それらが複合的に界面の接着性に影響していることが明らかとなった。

第5章においては、炭素繊維強化ポリエーテルスルホン (PES)を用い、炭素繊維とマトリックス樹脂との間の界面層の構造と、その構造が複合材料の機械的特性に及ぼす影響について検討を行った。具体的には、臭素化エポキシ樹脂を用いたサイジング剤を新規に調製し、炭素繊維にコーティングした後、エポキシ樹脂および PES との IFSS の測定を行うと共に、複合化した後の破断面について、ToF-SIMS を用いた破断面の元素イメージングを行った。その結果、PES との IFSS は、臭素化エポキシサイジング剤のコーティングにより高くなることが確認され、一方、エポキシ樹脂をマトリックスとした場合、臭素化エポキシサイジング剤のコーティングによる IFSS の低下が確認された。さらに、破壊した際の破断面を ToF-SIMS によりイメージングした結果、エポキシ樹脂をマトリックスとした場合においては、破断面に見られる炭素繊維表面には、ほぼ臭素しか存在しておらず、サイジング層における破壊が生じたと考えられた。一方、PES をマトリックスとした場合においては、破断面に見られる炭素繊維表面には、サイジング剤に起因する臭素と、マトリックスに起因する硫黄が混在することが確認された。これらのことから、PES をマトリックスとした場合、サイジング剤とマトリックス樹脂が混ざり合い、一定の厚みを有する界面層として存在し、複合材料の機械的特性に影響を及ぼすことが明らかとなった。これらの結果は、複合材料系によっては、各々異なる界面あるいは界面層構造があり、複合材料の機械的特性に影響を及ぼす可能性を示唆したものと考えられた。

第6章では、ここまでの検討で明らかになった界面あるいは界面層が、複合材料の機械的特性に及ぼす影響に鑑み、主として界面あるいは界面層における化学的機能に注目し、機能制御の可能性を検証した。新規に調製した無水マレイン酸変性ポリプロピレン

(MAPP) サイジング剤を炭素繊維表面に塗布し、MAPP が最も必要とされる炭素繊維と PP との界面に局在化させ、CF/PP の界面接着性の制御と機械的特性の向上を試みた。その結果、炭素繊維とマトリックス樹脂との接着性は大きく向上し、MAPP をマトリックス樹脂であるポリプロピレン (PP) に混練する従来の方法に比べ、約 22% の MAPP の使用量で、ほぼ同等の界面接着性を実現可能であることが確認された。複合材料界面における MAPP 量を比較的容易に制御可能な上、従来の方法に比べ、高価な MAPP の使用量を約 78% も大幅に削減可能な効率的、効果的な手法であり、産業的にも利用価値の高い手法となり得ることを見出すことができた。

第7章では、複合材料界面における物理的な効果、特にアンカー効果に着目し、炭素繊

維上にカーボンナノチューブ（CNT）を成長させ、炭素繊維/ポリプロピレン複合材料の物理的な界面構造制御および界面特性の改善を試みた。具体的には、CNTは優れた機械的特性を有するものの、十分な量のCNTの分散方法に課題がある点に鑑み、フローティングCVD法を用いて、CNTを炭素繊維表面に成長させることを試みた。得られた繊維に関しては、引き抜き試験により、PPとの界面せん断強度を評価した。その結果、フローティングCVD法を用いることにより、1 μ m未満の絡み合ったCNT層を炭素繊維表面に合成させることができ、IFSSを35%程度向上させることができた。単繊維引き抜き法を行った後の繊維表面観察から、炭素繊維とCNTとの結合部での破壊が生じていることが観察され、炭素繊維とCNTとは比較的弱い結合力であったが、PPがCNT層に浸透することにより界面層におけるアンカー効果が発現し、IFSSを向上させる結果となることがわかった。

以上、本研究結果から明らかとなったように、炭素繊維強化樹脂系複合材料の機械的特性の向上を図るため考えるべき界面領域の機能要因とその構造制御の方向性について、次のようにまとめることができる。

- 1) 炭素繊維強化樹脂系複合材料の界面接着性向上のためには、炭素繊維表面の酸素濃度や含酸素官能基といった化学的な特性変化を捉え、最適化することが重要である。
- 2) 一方、過度の表面酸化処理による炭素繊維表面への脆弱構造等の導入という物理的特性変化にも着目し、化学的特性の変化とのバランスを考慮しつつ、物理的な特性変化の最適制御を考えることも重要である。
- 3) 界面あるいは界面層構造という概念を持ちつつ、接着性向上を図ることが重要である。即ち、サイジング剤とマトリックス樹脂との間で明確な界面が発生するような界面構造は界面における接着性を低下させる可能性があり、サイジング剤とマトリックス樹脂とが物理的に混ざり合った場合、界面での接着性が向上する可能性がある。
- 4) 界面あるいは界面層構造の化学的特性制御について、炭素繊維強化ポリプロピレンを用いて検討を試みた。接着性向上に寄与するMAPPをコーティングした炭素繊維を用いた結果、従来と比べ78%程度MAPPの使用量を削減できることがわかった。界面あるいは界面層構造の化学的特性の制御により、界面接着性を効果的、効率的に制御でき、産業利用を見通した新たな手法としての可能性を示すことができた。
- 5) 同様に、界面あるいは界面層構造の物理的特性制御に着目し、炭素繊維強化ポリプロピレンを用いて検討を試みた。表面上にCNTを合成した炭素繊維を新たに調整し、ポリプロピレンとの接着性向上を評価した。その結果、界面領域でマトリックス樹脂がCNT間に浸潤し、マトリックス樹脂と絡み合う層構造を形成し、効率的、効果的に接着性向上を図ることが可能であることがわかり、界面あるいは界面構造の物理的特性を制御し得る、新たな方法の一つとして提案することができた。
- 6) 以上のように、炭素繊維強化樹脂系複合材料においては、炭素繊維とマトリックス樹脂との界面あるいは界面層が存在し、その化学的、物理的な機能が炭素繊維とマトリックス樹脂との接着性、更には複合材料の機械的特性に大きく影響することが明らか

となった。

- 7) 界面あるいは界面層における化学的、物理的機能を十分に把握し、所望する機械的特性に鑑み、それらをバランスよく機能発現させ、界面あるいは界面層の構造制御を行うことにより、今後様々な産業分野で、炭素繊維強化樹脂系複合材料の優れた機械的特性を有効活用することが可能となることが示唆された。

炭素繊維樹脂系複合材料において、炭素繊維本体やマトリックス樹脂本体に比し、物理的な領域としては圧倒的に小さい界面あるいは界面層であるが、材料全体の機能発現に大きな影響を及ぼしており、研究対象としての奥深さと拡張性がある。本研究が、界面あるいは界面層の本質に迫り、その機能解明と構造制御を可能とするためのOne Stepとなり、炭素繊維強化樹脂系複合材料研究および、その更なる産業利用に資するものとなれば幸いである。

第9章 参考文献

- 1) 深川, “ピッチ系炭素繊維の現状と将来”炭素繊維協会第24会セミナー資料, 2011
- 2) 北野彰彦, 化学と教育, **59**(4), 226-229 (2011)
- 3) 渋谷, “ピッチ系炭素繊維の現状と将来”炭素繊維協会第25会セミナー資料, 2012
- 4) 特許庁 平成23年度調査報告書「平成23年度 特許出願技術動向報告書 (概要) 炭素材料およびその応用技術」
- 5) 「サステナブルハイパーコンポジット技術の開発」中間評価報告書, 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (2012)
- 6) Landro, L. D. and Pegoraro, M. *J Mater Sci* 1987, **22**, 1980-1986
- 7) Kodokian, G. K. A. and Kinloch A. J. *J Mater Sci Lett* 1987, **7**, 625-627
- 8) Donnet, J. B. and Bansal, R. C. ‘Carbon Fibres’, International Science and Technology Series, Vol. 3, Marcel Dekker, 1984, pp. 109-161
- 9) Hughes, J. D. H. *Compos. Sci. Technol.* 1991, **41**, 13-45
- 10) Wright, W. W. *Compos. Polymer* 1990, **3**(4), 231-257
- 11) Watts, J. F., Denison, P. and Jones, F. R. *Surface and Interface Analysis* 1988, **12**, 455-460
- 12) Ishitani, A. *Carbon* 1981, **19**(4), 269-275
- 13) Kozlowski, C. and Sherwood, P. M. A. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 1985, **81**, 2745-2756
- 14) Harvey, J., Kozlowski, C. and Sherwood, P. M. A. *J. Mater. Sci.* 1987, **22**, 1585-1596
- 15) Sawada, Y. and Nakanishi, Y. *Tanso* 1989, No.140, 248-254
- 16) Piggott, M. R. *Compos. Sci. Technol.* 1991, **42**, 57-76
- 17) Madhukar, M. S. and Drzal, L. T. *J. Compos. Mater.* 1991, **25**, 932-957
- 18) Drzal, L. T., Rich, M. J. and Lloyd, P. F. *J. Adhesion* 1982, **16**, 1-30
- 19) Proctor, A. and Sherwood, P. M. A. *Carbon* 1983, **21**(1), 53-59
- 20) Ishitani, A. *Carbon* 1981, **19**(4), 269-275
- 21) Xie, Y. and Sherwood, P. M. A. *Applied Spectroscopy* 1990, **44**(10), 1621-1628
- 22) Nakanishi, Y. and Fujita, K. *Advances in Fiber Composite Materials* 1994, **12**, 213-236
- 23) Kimura, H. and Kubomura, K. *Proc. Japan-U.S. CCM-V* 1990, 387-394
- 24) Takahagi, T. and Ishitani, A. *Carbon* 1984, **22**(1), 43-46
- 25) Yumitori, S. *J. of Materials Science* 2000, **35**, 139-146
- 26) Yumitori, S., Nishizawa, T. and Hirai, Y. *Preprints for 117 committee of Japan Material Society*, 15 Nov. 1991

- 27) Nakano, F. Takenaka, Y. and Asai, H. *Composites* 1992, **23**(5), 365-372
- 28) Jones, C. and Sherwood, P. M. A. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 1984, **80**, 2009-2017
- 29) Sundberg, K. M., Smyrl, W. H., Atanasoska, Lj. And Atanasoski, R. *J. Electrochem. Soc.* 1989, **36**(2), 434-439
- 30) Jones, C. *Composites Science and Technology* 1991, **42**, 275-298
- 31) Donnet, J. B. and Guilpain, G. *Carbon* 1989, **27**(5), 749-757
- 32) Harvey, J., Kozlowski, C. and Sherwood, P. M. A. *J. Mater. Sci.* 1987, **22**, 1585-1596
- 33) Fitzer, E., Jager, H., Popovska, N. and Strum, F. V. *J. Appl. Electrochem.* 1988, **18**, 178-182
- 34) Nakanishi, Y. and Fujita, K. *Current Japanese Mater. Res.* 1994, **12**, 213-236
- 35) Donnet, J. B. 'Interface in Polymer, Ceramic, and Metal Matrix Composites', Elsevier, New York, 1988, pp. 35-39
- 36) Lin, S. S. and Yip, P. W. 'Proc. 19th Biennial Conference on Carbon', Penn State University, USA, 1989, pp. 25-30
- 37) Tsushima, E., Takayasu, J. and Kimpara, I. *Current Japanese Mater. Res.* 1994, **12**, 41-57
- 38) Xie, Y. and Sherwood, P. M. A. *Appl. Spectroscopy* 1990, **44**(10), 1621-1628
- 49) Fukunaga, A. and Ueda, S. 'Proc. 19th Biennial Conference on Carbon', Penn State University, USA, 1989, pp. 240-241
- 40) Kimura, H. and Kubomura, K. 'Achievement in Composites in Japan and the United States' (Ed. A. Kobayashi), Proc. of Japan-US CCM-V, Tokyo, 1990, pp.387-394
- 41) Yumitori, S. and Nakanishi, Y. *Composites Part A* 1996, **27A**, 1051-1058
- 42) Takahagi, T. and Ishitani, A. *Carbon* 1984, **22**(1), 43-46
- 43) Tuinstra, F. and Tamai, K. *J. Chem. Phys.* 1970, **53**, 1126
- 44) Sawada, Y. and Nakanishi, Y. *Tanso* 1989, No.140, 248-254
- 45) Sawada, Y., Nakanishi, Y. and Fukuda, T. 'Proc. 36th Japan Congress on Materials Research', The Society of Material Science, Kyoto, Japan, 1993, pp. 219-225
- 46) Sawada, Y., Nakanishi, Y. and Fukuda, T. *Composites* 1993, **24**(7), 573-579
- 47) Kelly, A. and Tyson, W. P. *J Mech. Phy. Solid* 1965, **13**, 329-350
- 48) Ohsawa, T., Nakayama, A., Miwa, M. and Hasegawa, A. *SEN-I GAKKAIHI* 1977, **33**(1), 39-44
- 49) Cheng, T.H., Zhang, J., Yumitori, S., Jones, F. R. and Anderson, C.W., *Composites* 1994, **23**, 661-670

- 50) Fukunaga, A. and Ueda, S. 'Proc. 19th Biennial Conf. on Carbon' Penn State University, USA, 1989, pp. 240-241
- 51) Ehrburger, P., Herque, J. J. and Donnet, J. B. 'Proc. 4th Conf. on Industrial Carbon and Graphite, The Plastics Institute, London, 1974, pp. 201-208
- 52) Shindo, A. Tnaso 1989, No.140, 296-305
- 53) Shimizu, K., Nakahara, M. and Noguchi, K. *J. Mater. Sci.* 1992, **27**, 6134-6140
- 54) Fitzer, E., Geigl, K. H., Huttner, W. Nd Weiss, R. *Carbon* 1979, **18**, 389-393
- 55) Yumitori, S. and Nakanishi, Y. *Composites Part A* 1996, **27A**, 1059-1066
- 56) Ishitani, A. *Carbon* 1981, **19**(4), 269-275
- 57) Takahagi, T. and Ishitani, A. *Carbon* 1984, **22**(1), 43-46
- 58) Drzal, L. T., Rich, M. J., Koenig, M. F. and Lloyd, P. F. *J Adhesion* 1983, **6**, 133-152
- 59) Shimizu, K., Nakahara, M. and Noguchi, K. *J. Mater. Sci.* 1992, **27**, 6134-6140
- 60) Kozlowski, C. and Sherwood, P. M. A. *Carbon* 1987, **25**(6), 751-760
- 61) King, T. R., Adams, D. F. and Buttry, D. A. *Compos. Sci. Technol.* 1992, **44**, 351-359
- 62) Ehrburger, P. Herque, J. J. and Donnet, J. B. 'Proc. 4th Conference on Industrial Carbon and Graphite', The Plastic Institute, London, 1974, pp. 201-208
- 63) Kozlowski, C. and Sherwood, P. M. A. *J. Chem.Soc. Faraday Trans. I* 1985, **81**, 2745-2756
- 64) Fitzer, E. and Weiss, R. *Carbon* 1987, **25**(4), 455-467
- 65) Yumitori, S., Wang, D. and Jones, F. R. *Composites* 1994, **25**, 698-705
- 66) Wang, D., Yumitori, S. and Jones, F. R. *Report to Kobe Steel Ltd* (May 1993)
- 67) Cheng, T. H., Zhang, J., Yumitori, S., Jones, F. R. and Anderson C. W. *Composites* 1994, **25**(7), 661-670
- 68) Kelly, A. and Tyson, W. P. *Mech Phys Solids* 1965, **13**, 329-350
- 69) Herrera-Franco, P. J. and Drzal, L. T. *Composites* 1992, **23**, 2
- 70) Desaegeer, M., Lacroix, Th., Tilmans, B., Keunings, R. and Verpoest, I. *Composites Sci and Technol* 1992, **43**, 379
- 71) Favre, J. P. *Interfacial Phenomena in Composite Materials '89* edited by F. R. Jones (Butterworths, London, 1989), 7-12
- 72) Wang, D. and Jones, F. R. *Surface Interface Anal* 1993, **20**, 457
- 73) Drzal, L. T., Rich, M. J., Koenig, M. F. and Lloyd, P. F. *J Adhesion* 1983, **6**, 133-152
- 74) Alexander, M. R. *PhD Thesis* (Sheffield University, UK, 1992)
- 75) Jones, F. R., Cheng, T.H. and Yumitori, S. *Proc ICCM 9*, Vol 2, Ceramic

- MatrixComposites and Other Systems edited by A. Miravete (Woodhead Publishing, Cambridge, UK, 1993), 599-606
- 76) Cheng, T. H. *PhD Thesis* (Sheffield University, UK, 1993)
- 77) Denison, P., Jones, F. R and Watts, J. F. *Surface Interface Anal* 1988, **12**, 455
- 78) Denison, P., Jones, F. R and Watts, J. F. *Interface in Polymer, Ceramic and Metal Matrix Composites* edited by Ishida (Elsevier, 1988), 77-86
- 79) Tanaka, K., Katayama, T. 同志社大学大学院修士論文, 2011
- 80) Arao, Y., Yumitori, S., Suzuki, H., Tanaka, T., Tanaka, K., Katayama, T. *Composites : Part A* 2013, **55**, 19-26
- 81) Arao, Y., Suzuki, H., Yumitori, S., Tanaka, T., Tanaka, K., Katayama, T. *ECCM-15-15th European Conference on Composite Materials*, 2012, **55**, pp.19-26
- 82) Rezaei, F., *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 2008, **47**, pp.351-357
- 83) Fujita, Y., *Society of Automotive Engineers of Japan* 2009, **63**, pp.16-21
- 84) Yang, L. and Thomason, J. L., *Composites Science and Technology* 2011, **71**, pp.1600-1605
- 85) Thomason, J.L. *Science and Technology* 2002, **62**, pp.1455-1468
- 86) Fu, S. Y., Lauke, B., Mader, E., Yue, C.Y. and Hu, X., *Composite Part A* 2000, **31**, pp.1117-1125
- 87) Tamur, M., *48th FRP CON-EX 2003*, pp.111-113
- 88) Kristofer Gamstedt, E., Berglund, L. A. and Peijs, T., *Composites Science and Technology* 1999, **59**, pp.759-768.
- 89) LIN, C., *J. of Mate. Sci. Lett.* 1993, **12**, pp.612-614
- 90) Kumar, M. S., Ghosh, A. K. and Bhatnagar, N., *Polymer Composites* 2007, **28**, pp.259-266
- 91) Fu, X., He, B. and Chen, X., *J. of Reinforced Plastics and Composites* 2010, **29**, pp.936-949
- 92) Karsli, N. G. and Aytac, A., *Materials and Design* 2011, **32**, pp.4069-4073
- 93) 山口章二郎, “JIS 使い方シリーズ—新版プラスチック材料選択のポイント”, 日本規格協会, pp.145-150, (2003).
- 94) Rezaei F, Yunus R, Ibrahim NA, Mahdi ES. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 2008, **47**, 351-357.
- 95) Thomason JL. *Composite Part A* 2002, **33**, 1641-1652.
- 96) Fu SY, Lauke B, Mäder E, Yue CY, Hu X. *Composite Part A* 2000, **31**, 1117-1125.
- 97) Kumar MS, Ghosh AK, Bhatnagar N. *Polym Compos* 2007, **28**, 259-266
- 98) Fu X, He B, Chen X. *J Reinf Plast Compos* 2010, **29**, 936-949.

- 99) Karsli NG, Aytac A. *Mater Design* 2011, **32**, 4069-4073
- 100) Thostenson ET, Li WZ, Wang DZ, Ren ZF, Chou TW. *J Appl Phys* 2002, **91**, 6034-6037.
- 101) Qian H, Bismarck A, Greenhalgh ES, Kalinka G, Shaffer MSP. *Chem Mater* 2008, **20**, 1862-1869.
- 102) Qian H, Greenhalgh ES, Shaffer MSP, Bismarck A. *J Mater Chem* 2010, **20**, 4751-4762.
- 103) Kamae T, Drzal LT. *Compos A* 2012, **43**, 1569-1577.
- 104) Qian H, Bismarck A, Greenhalgh ES, Shaffer MSP. *Compos A* 2010, **41**, 1107-1114.
- 105) Lv P, Feng Y, Zhang P, Chen H, Zhao N, Feng W. *Carbon* 2011, **49**, 4665-4673.
- 106) Kim KJ, Kim J, Yu W, Youk JH, Lee J. I. *Carbon* 2013, **54**, 258-267.
- 107) Vishkai MS, Salleh MAM, Yunus R, Biak DRA, Danafar F, Mirjalili F. *J Compos Mater* 2010, **45**, 1885-1891.
- 108) Rahmanian S, Thean KS, Suraya AR, Shazed MA, Salleh MAM, Yusoff HM. *Mater Design* 2013, **43**, 10-16.
- 109) Naito K, Yang J, Tanaka Y, Kagawa Y. *Appl Phy Lett* 2008, **23**, 1912
- 110) Kim KJ, Yu W, Youk JH, Lee J. *Appl Mater Interface* 2012, **4**, 2250-2258.
- 111) Yumitori, S., Arao, Y., Tanaka, T., Naito, K., Tanaka, K., Katayama, K. *Computational Methods and Experimental Measurements XVI* 2013, pp275-283

【Appendix】

1. (3.1)式～(3.3)式

$$L_{CL} = 4/3L_{AV} \quad (3.1)$$

$$\tau_f = \sigma_{CL}d/2L_{CL} \quad (3.2)$$

$$\sigma_{CL}/\sigma_L = (L/L_{CL})^{1/m} \quad (3.3)$$

- d : 炭素繊維径 (μm)
L : 炭素繊維強度測定におけるゲージ長さ (mm)
L_{CL} : 単繊維埋め込み法から求められる炭素繊維の臨界繊維長 (mm)
L_{AV} : 単繊維埋め込み法において測定される破断繊維の平均破断繊維長 (mm)
m : weibull 係数
 τ_f : 単繊維埋め込み法を用いて求められる界面せん断強度 (MPa)
 σ_{CL} : 臨界繊維長さにおける炭素繊維強度 (MPa)

2. (4.1)式～(4.3)式

$$S_{C-OH} = O_{1S}/C_{1S} \times \frac{A_{C-OH}}{A_{C-OH} + A_{C=O} + 2 \times A_{COOH}} \quad (4.1)$$

$$S_{C=O} = O_{1S}/C_{1S} \times \frac{A_{C=O}}{A_{C-OH} + A_{C=O} + 2 \times A_{COOH}} \quad (4.2)$$

$$S_{COOH} = O_{1S}/C_{1S} \times \frac{2 \times A_{COOH}}{A_{C-OH} + A_{C=O} + 2 \times A_{COOH}} \quad (4.3)$$

- S_{C-OH} : ヒドロキシル基に由来する酸素の比率
S_{C=O} : カルボニル基に由来する酸素の比率
S_{COOH} : カルボキシル基に由来する酸素の比率
A_{C-OH} : C_{1S} のカーブフィッティングに基づくヒドロキシル基由来の面積比率
A_{C=O} : C_{1S} のカーブフィッティングに基づくカルボニル基由来の面積比率
A_{COOH} : C_{1S} のカーブフィッティングに基づくカルボキシル基由来の面積比率

3. (5.1)式

$$\tau_p = \frac{F_{max}}{\pi dl}$$

- τ_p : 引き抜き試験により求められる界面せん断強度 (MPa)
F_{max} : 繊維/樹脂界面破壊荷重 (N)
d : 炭素繊維の直径 (μm)
l : 炭素繊維の埋め込み長 (mm)

謝 辞

本論文をまとめるにあたり、終始暖かい激励とご指導ご鞭撻を下さいました同志社大学理工学部教授 田中達也博士に心より感謝申し上げます。様々な困難に途中で諦めかけたこともありましたが、研究成果を一つの体系としてまとめあげる難しさ、一方でその意義と価値をご教示頂き、何とかこれまでの集大成として一つの形にして残すことができました。大きな自信になると共に、生涯忘れられぬ貴重な経験となりました。深く感謝申し上げます。学位論文審査においては、学術面でのご指導のみならず、博士として具備すべき視点や考え方をご教示頂き、また将来目指すべき姿へ示唆など、大変貴重なご指導とご助言を下さいました同志社大学理工学部教授 松岡 敬博士、神戸大学大学院教授 界面科学研究センター長 西野 孝博士に心より感謝申し上げます。頂いたご助言等を将来に活かすよう、引き続き精進して参ります。最新の研究を進めるにあたっては、同志社大学生命医科学部教授 田中和人博士、同 理工学部 元助教 荒尾与史彦博士、同 修士課程に在籍中であった鈴木裕史氏に大変お世話になりました。皆様からの多大なるご支援、ご協力がなければ、本論文をまとめることはできませんでした。心から感謝申し上げます。

本論文は、1985年に神戸製鋼所に入社以来進めて来た研究成果をまとめたものです。当時、業務が多忙な中にあっても当該研究を継続させて下さり、複合材料界面の研究を更に進めるため英国シェフィールド大学への留学も許可して下さいました 株式会社神戸製鋼所化学研究所石炭化学研究室 元室長 斎藤海三郎博士、同 元主任研究員嶋崎勝乗氏、そして、研究を実施する上で、多大なるご支援とご協力を下さいました同 高橋知二氏、同 西澤 節博士、同 鈴木哲雄博士、同 小松信行氏、同 濱口眞基博士他、皆様に厚くお礼申し上げます。表面分析においては、測定方法について様々なご提案頂き、また大変迅速かつ正確な結果を出して下さいました株式会社コベルコ科研 平井洋氏に心よりお礼申し上げます。

本研究の核心的なテーマである複合材料界面の研究を開始するにあたり、多くの貴重なご助言、ご指導を頂き、また炭素繊維の表面処理技術、表面分析、複合材料界面の機械的特性の評価技術等、基盤的な技術のほとんどを大変丁寧にご指導下さり、英国シェフィールド大学への留学をはさみ、長きにわたってご指導ご鞭撻下さいました、当時の大阪工業技術研究所 元室長 中西洋一郎博士、同 元主任研究員 澤田吉裕博士に深く感謝申し上げます。結果に対する大変有益な討論はもちろんのこと、研究に向き合う姿勢や今後の取組みの方向性など大変多くの示唆を頂き、時の経つのも忘れて研究に取り組んだことが、昨日のここのように思い出されます。素晴らしい研究環境を頂き、心から感謝申し上げます。

英国シェフィールド大学 教授 F. R. Jones 博士には、大変ご多忙にも関わらず留学を快く受け入れて下さり、また当初は英語でのコミュニケーションも必ずしも十分でない中、丁寧に多くのご指導を賜りました。心から感謝申し上げます。1年3か月という期間は、留学期間として必ずしも十分ではありませんでしたが、厳しい制約条件の中でも、界面に関する新しい研究テーマを立ち上げ、論文として発表できるまでにご指導頂いたことに深く感

謝申し上げます。F. R. Jones 博士の研究スタッフとして、様々なご支援ご協力を下さった D. Wang 博士、T. H. Cheng 博士、J. Zhang 博士、C. W. Anderson 博士他、シェフイーロド大学 School of Material Science のスタッフの皆さまに心から感謝申し上げます。また、英国シェフイーロド大学留学中および、その後の Kobe Steel Europe, Ltd. 英国研究所駐在を通じ、英国での慣れない生活や研究環境で苦勞する中、多大なるご支援と心温まる励ましを下さると同時に、研究に関する大変有益なアドバイスを下さいました Kobe Steel Europe, Ltd. Sir Geoffrey Allen、鈴木茂子博士、C. Phillips 博士、G. Wells 博士他、英国研究所の皆様に心から感謝申し上げます。

日々の業務をこなしつつ、週末や休暇に論文をまとめることは容易なことではありませんでしたが、論文をまとめることを勧めて下さり、ご理解と温かい励まし、ご支援を下さいました国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 元理事 和坂貞雄博士、同 理事 佐藤嘉晃博士、同 元部長 森田弘一氏に心から感謝申し上げます。

また、研究を進めるにあたり、そして論文をまとめるにあたり、多大なるご支援、ご協力を頂きながら、ここにお名前を記すことができなかった多くの方々に、心から深く感謝申し上げます。

最後になりますが、平成 15 年 7 月 28 日に永眠した父にこの論文を捧げるとともに、いつも温かく見守り、可能性を信じてくれた母、姉、妹に心から感謝します。そして、論文をまとめることを決意して以来 5 年もの長きにわたり、いつも応援し支えてくれた妻、今は社会人、大学生となった子供たちに心から感謝します。君たちがいたから、何とかやり遂げることができました。本当にありがとう。