

# Effect of Alumina Addition to Resin on the Fiber Matrix Interfacial Shear Strength of Carbon Fiber Reinforced Polyamide Resin

Kazuto TANAKA\*, Nobuhiko MORIOKA\*  
Masataka KAWAGUCHI\* and Kimitaka WATANABE\*

(Received Oct 14, 2021)

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with different particle sizes were added to the polyamide 6 resin (PA6), and its crystallinity, density, and coefficient of thermal expansion were measured. To evaluate fiber matrix interfacial shear strength, microdroplet tests were conducted using Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> added PA6 and carbon fibers. The improvement mechanism of interfacial shear strength by the addition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to PA6 was clarified in this study. The higher the elastic modulus of the matrix, the greater the force with which the resin tightens the fibers. In order to obtain higher interfacial shear strength, it is effective to use a matrix resin with a higher elastic modulus.

**Key words** : carbon fiber reinforced thermoplastics(CFRTP), polyamide 6, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Alumina), interfacial shear strength, elastic modulus

**キーワード** : 炭素繊維強化熱可塑性樹脂複合材料 (CFRTP), ポリアミド6, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (アルミナ), 繊維樹脂界面せん断強度, 弾性率

## 炭素繊維強化ポリアミド樹脂の繊維樹脂界面せん断強度に及ぼす マトリックス樹脂へのアルミナ添加の影響

田中 和人, 森岡 宣彦, 川口 正隆, 渡辺 公貴

### 1. 緒言

炭素繊維強化熱可塑性樹脂複合材料 (Carbon Fiber Reinforced Thermoplastics: CFRTP) は, 比強度や比剛性に優れるため, 軽量化が必要とされる自動車の部材への利用が期待されている<sup>1-3)</sup>.

CFRTPにおける繊維と樹脂の界面は, 樹脂から繊維への応力の伝達において重要な役割を果たす<sup>4, 5)</sup>. 繊維樹脂界面せん断強度は, マイクロドロプレット試験, フラグメント試験, 単繊維引抜き試験などから測定することができる. Jiらはこれらの試験形

状における界面端の応力特異性について検討し, マイクロドロプレット試験が最も信頼性の高い繊維樹脂界面せん断強度を算出できると報告している<sup>6)</sup>.

繊維樹脂界面せん断強度に影響する要因として, 樹脂の繊維締め付け力<sup>7, 8)</sup>や界面の摩擦力<sup>9, 10)</sup>に関する物理的結合と化学的結合<sup>7, 8)</sup>が挙げられる. Thomasonらは, 繊維樹脂界面せん断強度の約70%が物理的結合によると報告している<sup>7)</sup>. 締め付け力に影響する要因としては, マトリックス樹脂の結晶化度<sup>11, 12)</sup>, 密度<sup>13)</sup>, 熱膨張係数<sup>14)</sup>, 弾性率<sup>14)</sup>が挙げ

\*Department of Biomedical Engineering, Faculty of Life and Medical Sciences, Doshisha University, Kyoto  
Telephone & FAX: +81-774-65-6408, E-mail: ktanaka@mail.doshisha.ac.jp

られる。筆者らは、炭素繊維とポリアミド6 (PA6), PA12, PA9T の熱膨張の差に注目し、繊維樹脂界面せん断強度への熱膨張の影響を明らかにした<sup>13)</sup>。Wang らは、マイクロドロップレット試験での締め付け力をマトリックス樹脂および炭素繊維の弾性率、熱膨張係数、ポアソン比を用いた式から求めることができると報告しており<sup>10)</sup>、この式から考えると、高い繊維樹脂界面せん断強度を得るためには、熱膨張係数と弾性率の制御が重要であるということがわかる。

マトリックス樹脂の熱膨張係数抑制や弾性率向上には、ナノフィラーの添加が有効であることが報告されている。荒尾らは、ポリプロピレン樹脂にアルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) を添加することで、弾性率が高くなることを報告している<sup>14)</sup>。また、Wong らは、エポキシ樹脂に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を添加することで、樹脂単体と比べて小さい熱膨張係数を得られることを報告している<sup>15)</sup>。マトリックス樹脂にナノフィラーを添加することで、高い弾性率や小さい熱膨張係数が得られ、高い繊維樹脂界面せん断強度を有する複合材料の開発が期待できる。

そこで本研究では、マトリックス樹脂に粒子径の異なる  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を添加し、その結晶化度、密度および熱膨張を評価するとともに、炭素繊維と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を添加した PA6 を用いてマイクロドロップレット試験を実施し、繊維樹脂界面せん断強度に及ぼすマトリックス樹脂への  $\text{Al}_2\text{O}_3$  添加の影響を明らかにした。さらにマイクロドロップレット試験中の繊維樹脂界面における摩擦力から、マトリックス樹脂への  $\text{Al}_2\text{O}_3$  添加による繊維樹脂界面せん断強度向上メカニズムを明らかにした。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

ナノフィラーに  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (AO-502, アドマテックス, メーカー公表メジアン径 0.2  $\mu\text{m}$ , 以下  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.2  $\mu\text{m}$  と称する。) および  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (AO-509, アドマテックス, メーカー公表メジアン径 10  $\mu\text{m}$ , 以下  $\text{Al}_2\text{O}_3$  10  $\mu\text{m}$  と称する。), マトリックス樹脂に PA6 (1015B, 宇部興産), 炭素繊維には PAN 系炭素繊維開繊糸 (24K, 日本特殊織物) を用

いた。炭素繊維の表面は走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope: SEM, JSM-6390LT, 日本電子) および電界放出型走査電子顕微鏡 (Field Emission Scanning Electron Microscope: FE-SEM, SU-8020, 日立ハイテクノロジー) を用いて観察した。

### 2.2 PA6 への $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子添加方法

PA6 は、ミニスピードミル (MS-05, ラボネトク) を用いて粉碎し、PA6 に対して 5.0 wt% の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.2  $\mu\text{m}$  および  $\text{Al}_2\text{O}_3$  10  $\mu\text{m}$  をそれぞれ攪拌・添加し、真空デシケーター (VL-C 型, アズワン) 内のホットプレート上に設置したパンチングメタルの  $\Phi 8, t1.5$  の穴の中に入れ、240  $^{\circ}\text{C}$  で溶融させながら窒素中で脱泡処理を行い、その後空冷することでペレットを作製した。それぞれの条件の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を添加した PA6 ペレットを PA6+  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.2  $\mu\text{m}$ , PA6+  $\text{Al}_2\text{O}_3$  10  $\mu\text{m}$  と称することとする。

### 2.3 マトリックス樹脂単体の特性評価

PA6 中の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の分散状態を確認するために、各種条件で作製した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を添加した PA6 ペレットを断面試料作製機 (Cross Section Polisher: CP, SM-09010, 日本電子) により加工し、断面を FE-SEM を用いて観察した。

PA6, PA6+  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.2  $\mu\text{m}$ , PA6+  $\text{Al}_2\text{O}_3$  10  $\mu\text{m}$  の密度は乾式自動密度計 (アキュピック II 1340, 島津製作所) を用い、He ガス中で定積膨張法を用いて測定した。

PA6, PA6+  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.2  $\mu\text{m}$ , PA6+  $\text{Al}_2\text{O}_3$  10  $\mu\text{m}$  のガラス転移温度 ( $T_g$ ), 融点および結晶化度は示差走査熱量計 (DSC-60, 島津製作所) を用いて、昇温速度 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で 300  $^{\circ}\text{C}$  まで昇温させて、測定した。示差走査熱量計では融点ピークと結晶化ピークの差が 30  $^{\circ}\text{C}$  を超えない場合、PA6 の結晶化度は比融解エンタルピーを考慮せずに測定することが可能である<sup>16)</sup>ことが報告されているため、得られた融解熱量を完全融解量 (229.7 J/g)<sup>17)</sup>で除した値を結晶化度として算出した。

PA6, PA6+  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.2  $\mu\text{m}$ , PA6+  $\text{Al}_2\text{O}_3$  10  $\mu\text{m}$  の熱膨張係数は熱機械分析装置 (TMA-60, 島津製作所) を用い、測定荷重 50 gf, 昇温速度 5.0  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  の条件で測定した。試験片は、5 mm  $\times$  5 mm  $\times$  10 mm の大きさの型を真空デシケーター内のホットプレート上に設置し、樹脂を入れ、窒素中で脱泡処理を行いながら 240  $^{\circ}\text{C}$  で溶融させ、その

後空冷することで作製した。熱膨張係数  $\alpha$  は以下の式(1)を用いて算出した。

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L_0 \Delta T} \quad (1)$$

ここで、 $\Delta L$  は樹脂の Tg と Tg+10 °C の時の寸法差、 $L_0$  は樹脂の Tg の時の寸法、 $\Delta T$  は Tg から Tg+10 °C の間の 10 °C とした。

PA6 の弾性率に及ぼす Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加の影響を明らかにするために次式 (2) <sup>18)</sup>を用いて、粒子分散型複合材料の弾性率  $E_m$  を算出した。

$$E_m = \frac{E_a \{E_a + (E_r - E_a)(1 - V_f)^{2/3}\}}{E_a + (E_r - E_a)(1 - V_f)^{2/3} \{1 - (1 - V_f)^{1/3}\}} \quad (2)$$

ここで、 $E_a$  は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の弾性率として 400 GPa<sup>19)</sup>を、 $E_r$  はマトリックス樹脂の弾性率として 2.5 GPa<sup>20)</sup>を、 $V_f$  は、添加した 5.0 wt% を粒子の体積含有率に換算した 1.47 % を用いた。

## 2.4 マイクロドロプレット試験

マイクロドロプレット試験の試験片作製概略図を Fig. 1 に示す。炭素繊維開繊糸から取り出した炭素繊維一本をアルミフレームに接着剤で固定し、240 °C のホットプレート上で溶融した PA6 あるいは各条件の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加した PA6 に、このアルミフレームに固定した炭素繊維を高速ディップコーター (DC4300, アイデン) にて 100  $\mu$ m/s の速度で浸漬し、500  $\mu$ m/s の速度で引き上げることで、マトリックス樹脂を炭素繊維に付着させ、空冷することで樹脂玉を形成した。

マイクロドロプレット試験は小型卓上試験機 (EZ-SX, ロードセル荷重容量 2 N, 島津製作所) を用い、Fig. 2 に示すように、自作のブレードを用いて引張変位速度  $1.0 \times 10^{-6}$  m/s (0.06 mm/min) の変位制御下で行った。

Wang らは、マイクロドロプレット試験での締め付け力  $q_0$  を次の式 (3) で求めることができると報告している <sup>10)</sup>。

$$q_0 = \frac{E_m E_f \Delta T (\alpha_m - \alpha_f)}{(1 + \nu_f) E_f + (1 + \nu_m) E_m} \quad (3)$$

ここで、 $E$ 、 $\alpha$ 、 $\nu$  はそれぞれ弾性率、熱膨張係数、ポアソン比で、添え字の  $m$ 、 $f$  はそれぞれ樹脂、炭素繊維を表している。また  $\Delta T$  は樹脂の融点と室温の温度差である。炭素繊維の弾性率  $E_f$  を 230 GPa、熱膨張係数  $\alpha_f$  を  $5 \times 10^{-5}$  /K、ポアソン比  $\nu_f$  を 0.26 とし <sup>16)</sup>、マトリックス樹脂のポアソン比  $\nu_m$  を 0.4<sup>21)</sup>、樹脂の融点 (225 °C) と室温 (25 °C) の温度差  $\Delta T$  を 200 °C とした。

Wang らは Fig. 3 (本研究での実験結果の一例) に示すように、マイクロドロプレット試験において最大荷重 (Maximum force) で界面破壊した後、樹脂玉を繊維上で移動することで摩擦力 (Friction force) を測定することができる<sup>10)</sup>。本研究においても最大荷重で界面破壊した後、樹脂玉を繊維表面で移動させることで単位面積当たりの摩擦力を測定した。その後、式 (3) で算出した締め付け力で除すことにより、各条件における界面での摩擦係数を求めた。

埋め込み長さ  $l$  と繊維直径  $d$  はデジタルマイクロスコープ (VHX-5000, キーエンス) を用いて測定し、マイクロドロプレット試験後の繊維表面は、FE-SEM を用いて観察した。繊維樹脂界面せん断強度  $\tau$  は以下の式 (4) により算出した。

$$\tau = \frac{F_{max}}{\pi d l} \quad (4)$$

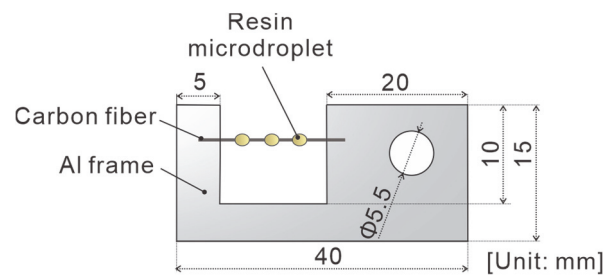


Fig. 1. Schematic drawing of CF/PA6 microdroplet specimen.

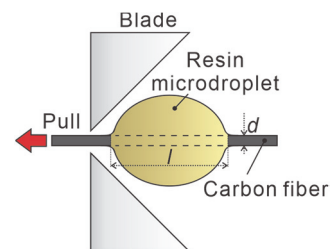


Fig. 2. Schematic drawing of microdroplet test.

### 3. 結果および考察

#### 3.1 マトリックス樹脂単体の特性評価

CPにより加工した PA6+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.2 μm と PA6+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 μm の断面を、FE-SEM を用いて観察した結果を Fig. 4 に示す。PA6+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.2 μm では 0.2~0.3 μm 程度の粒子とそれより小さな粒子が観察された。PA6+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 μm では 7~13 μm 程度の大きな粒子とともに 0.2~0.3 μm 程度の小さな粒子が観察された。いずれにおいても粒子間に空隙を伴うような大きな凝集は見られなかった。

PA6, PA6+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.2 μm, PA6+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 μm の密度測定結果を Fig. 5 に示す。密度に有意な差は見られなかった。マトリックス樹脂の密度が繊維樹脂界面せん断強度に影響を及ぼす<sup>22)</sup>ことが報告されている。本研究においては、樹脂の密度に有意な差は見られなかったことから、密度による繊維樹脂界面せん断強度への影響は少ないと考えられる。

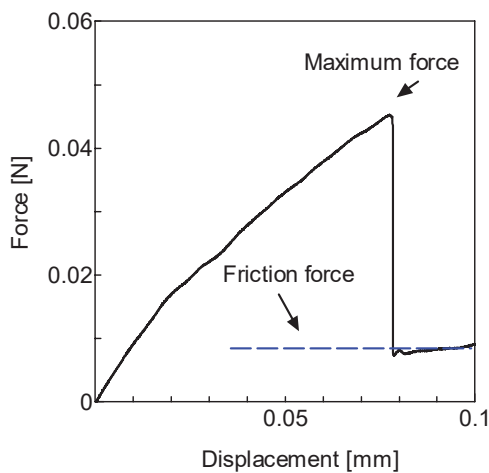
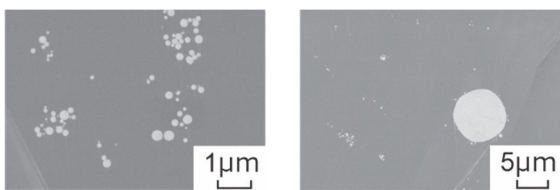


Fig. 3. Load-displacement curve obtained by microdroplet test.



(a) PA6+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.2 μm (b) PA6+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 μm

Fig. 4. SEM images of cross section of PA6 with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

PA6, PA6+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.2 μm, PA6+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 μm の融点測定結果を Fig. 6 に示す。融点に有意差は見られなかった。

ポリエーテルエーテルケトン樹脂 (PEEK) に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 5.0 wt% 加えたとき融点は変化しなかった<sup>23)</sup>と報告されており、本研究で用いた PA6 に 5 wt% の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加した程度では融点に影響しないことが分かる。

PA6, PA6+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.2 μm, PA6+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 μm の Tg 測定結果を Fig. 7 に示す。PA6+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 μm は PA6 と比較

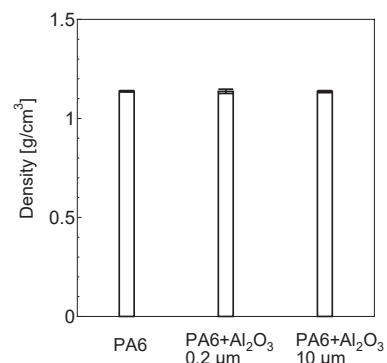


Fig. 5. Density of PA6 and PA6 with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (N = 5, mean ± S. D.)

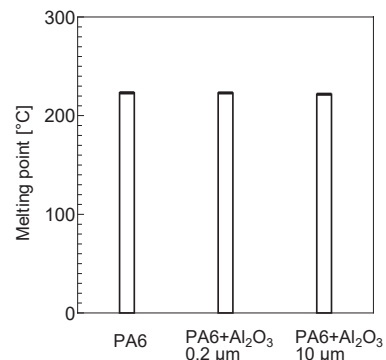


Fig. 6. Melting point of PA6 and PA6 with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (N = 5, mean ± S. D.)

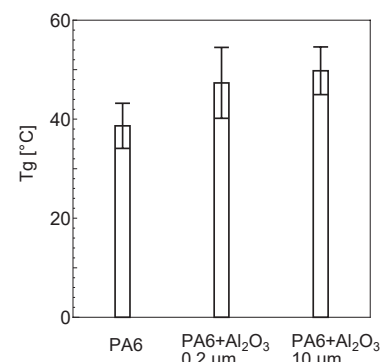


Fig. 7. Tg of PA6 and PA6 with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (N = 5, mean ± S. D.)

して有意な差がみられた。これまでポリフェニレンサルファイド樹脂(PPS)に硬質なフィラーを加えることでTgが高くなること<sup>24)</sup>が報告されている。本研究において、PA6にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を5wt%添加することで高いTgを示したと考えられる。

PA6, PA6+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.2 μm, PA6+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 μm の結晶化度測定結果を Fig. 8 に示す。結晶化度に有意差は見られなかった。マトリックス樹脂の結晶化度が繊維樹脂界面せん断強度に影響を及ぼすこと<sup>11)</sup>が報告されている。本研究においては、樹脂の結晶化度に有意な差は見られなかったことから、繊維樹脂界面せん断強度への結晶化度の影響はないと考えられる。

PA6, PA6+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.2 μm, PA6+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 μm の熱膨張係数を Fig. 9 に示す。PA6 と比較して PA6+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 μm および PA6+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.2 μm は、有意な差はないものの小さい熱膨張係数を示す傾向がみられた。エポキシ樹脂に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 30 vol% 添加することで、樹脂単体と比べて小さい熱膨張係数が得られ<sup>15, 25)</sup>、これは Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> がエポキシ鎖

のセグメント運動を制限することで小さい熱膨張係数が得られた可能性がある<sup>25)</sup>と報告されている。一方、グラフェン添加エポキシ樹脂において、フィラーが凝集すると熱膨張係数が大きくなること<sup>26)</sup>が報告されている。本研究において、Fig. 4 に示したように粒子間に空隙を伴うような大きな凝集は見られず、PA6 樹脂に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加することで Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が PA6 のセグメント運動を制限し、熱膨張係数が小さい傾向を示したと考えられる。

式 (2) より算出した PA6, PA6+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.2 μm, PA6+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 μm の弾性率を Fig. 10 に示す。PA6 単体と比較して PA6+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.2 μm および PA6+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 μm は高い弾性率となった。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の弾性率は 400 GPa であり、PA6 の弾性率 2.5 GPa と比較して高いため、5 wt% の添加であっても弾性率は 2.4 倍になることがわかる。

### 3.2 マイクロドロプレット試験

式 (3) から求めた PA6 および各条件の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加した PA6 の締め付け力を Fig. 11 に示す。PA6+

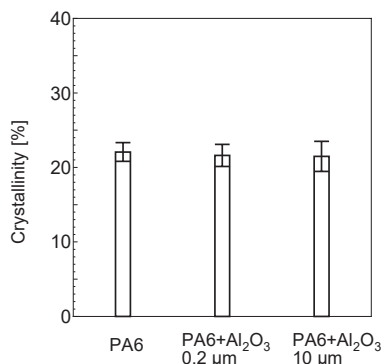


Fig. 8. Crystallinity of PA6 and PA6 with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (N = 5, mean ± S. D.)

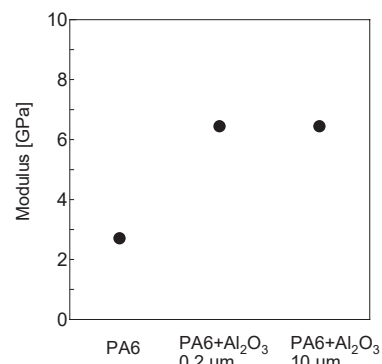


Fig. 10. Modulus of PA6 and PA6 with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

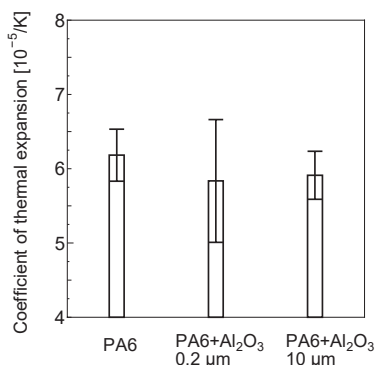


Fig. 9. Coefficient of thermal expansion of PA6 and PA6 with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (N = 5, mean ± S. D.)

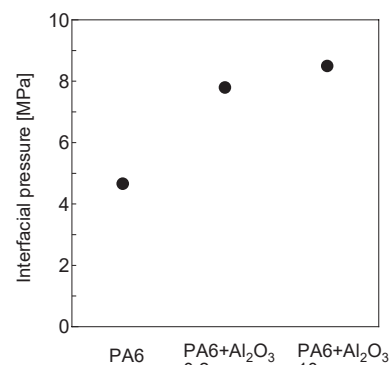


Fig. 11. Interfacial pressure of PA6 and PA6 with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 μm が一番大きく、ついで PA6+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.2 μm, PA6 と小さい値を示した. 本研究において, Fig. 9 に示したように熱膨張係数は PA6+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 μm と PA6+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.2 μm は PA6 と比較して小さい値を示し, Fig. 10 に示したように弾性率は PA6+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 μm と PA6+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.2 μm は PA6 と比較して高い値であった. 式 (3) において, 炭素繊維の弾性率は 230 GPa であるのに対し, マトリックス樹脂の弾性率は最大 6.4 GPa 程度であることから, マトリックス樹脂の弾性率が式 (3) の分母に及ぼす影響は分子と比較して小さいことがわかる. したがって, マトリックス樹脂の熱膨張係数および弾性率が高いほど締め付け力は大きくなることがわかる. PA6+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 μm と PA6+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.2 μm は PA6 と比較して小さい熱膨張係数を示したが, その差は小さく, 弾性率は高い値を示したことから大きい締め付け力となった. したがって, PA6 に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 5 wt% 添加する場合, 締め付け力には熱膨張係数よりも弾性率の影響が大きいと考えられる.

PA6, PA6+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.2 μm, PA6+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 μm のマイクロドロプレット試験で得られた単位面積当たりの摩擦力を Fig. 12 に, 摩擦力と Fig. 11 に示した締め付け力から算出した摩擦係数を Fig. 13 に示す. PA6 が最も小さく, PA6+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.2 μm, PA6+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 μm の順で大きい摩擦力を示したものの摩擦係数に差は見られなかった. これまで, マトリックス樹脂にフィラーを添加した際, 摩擦力が繊維樹脂界面せん断強度に影響を及ぼすと考察されている<sup>9)</sup>. 本研究の結果から考えて, 摩擦係数には有意差がみられなかったことから, 締め付け力が大きくなることによって大きい摩擦力が生じることが, 繊維樹脂界面せん断強度が大きくなる原因であると考えられる.

PA6, PA6+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.2 μm, PA6+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 μm のマイクロドロプレット試験で得られた繊維樹脂界面せん断強度を Fig. 14 に示す. PA6 が最も低く, PA6+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.2 μm, PA6+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 μm の順で高い繊維樹脂界面せん断強度を示した. この結果は Fig. 11 の締め付け力の大小関係と対応している. すなわち, 大きい締め付け力の樹脂を用いることで, 高い繊維樹脂界面せん断強度を得ることができるとわかる. 本研究では, PA6+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 μm が最も大きい締め付け力を示し, 最も高い繊維樹脂界面せん断強度を示した. また, PA6 と比較すると密度, 結晶化

度に差はなく, 熱膨張係数は小さく, 弾性率は高いことから, 繊維樹脂界面せん断強度を高くするには, 高い弾性率のマトリックス樹脂を利用することが効果的であると考えられる.

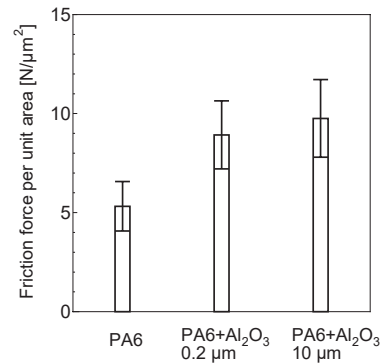


Fig. 12. Friction force per unit area obtained by microdroplet test. (N = 5, mean ± S. D.)

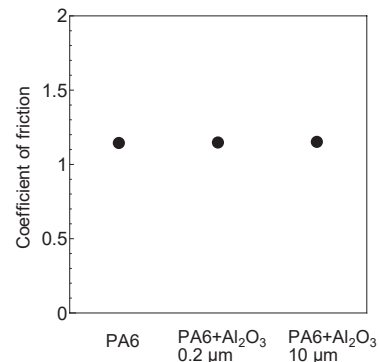


Fig. 13. Coefficient of friction of PA6 and PA6 with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (N = 5, mean ± S. D.)

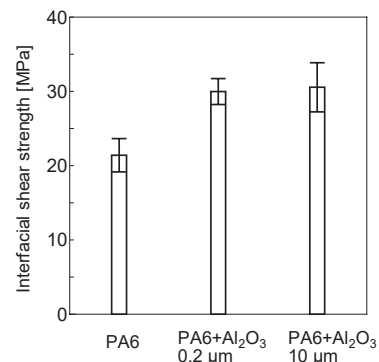


Fig. 14. Interfacial shear strength obtained by microdroplet test. (N = 5, mean ± S. D.)

#### 4. 結言

本研究では、マトリックス樹脂に粒子径の異なる  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を添加し、その結晶化度、密度および熱膨張を評価するとともに、炭素繊維と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を添加した PA6 を用いてマイクロドロプレット試験を実施し、繊維樹脂界面せん断強度に及ぼすマトリックス樹脂への  $\text{Al}_2\text{O}_3$  添加の影響を明らかにした。さらにマイクロドロプレット試験中の繊維樹脂界面における摩擦力から、マトリックス樹脂への  $\text{Al}_2\text{O}_3$  添加による繊維樹脂界面せん断強度向上メカニズムを明らかにした。以下に得られた知見を示す。

1. PA6+  $\text{Al}_2\text{O}_3$  10  $\mu\text{m}$  と PA6+  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.2  $\mu\text{m}$  は PA6 と比較して有意な差はないものの小さい熱膨張係数を示したが、弾性率は高い値を示したことから、PA6 に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を 5 wt% 添加する場合、締め付け力に及ぼす影響は熱膨張係数よりも弾性率の方が大きい。
2. PA6, PA6+  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.2  $\mu\text{m}$ , PA6+  $\text{Al}_2\text{O}_3$  10  $\mu\text{m}$  において界面における摩擦係数に差がないことから、繊維樹脂界面において摩擦力が大きくなる原因は摩擦係数ではなく、樹脂が繊維を締め付ける力である。
3. 繊維樹脂界面せん断強度は、PA6 が最も低く、PA6+  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.2  $\mu\text{m}$ , PA6+  $\text{Al}_2\text{O}_3$  10  $\mu\text{m}$  の順で高い値を示した。この結果は締め付け力の大小関係と対応しており、高い繊維樹脂界面せん断強度を得るためには、高い弾性率のマトリックス樹脂を利用することが効果的であると考えられる。

#### 参考文献

- 1) T. Ishikawa, "Overview of Carbon Fiber Reinforced Composites (CFRP) Applications to Automotive Structural Parts Focused on Thermoplastic CFRP", *Journal of the Japan Society for Precision Engineering*, **81**[6], 489-493(2015).
- 2) A. Jacob, "Car Makers Increase Their Use of Composites", *Reinforced Plastics*, **48**[2], 26-32(2004).
- 3) J. Dufloy, J. Moor, I. Verpoest and W. Dewulf, "Environmental Impact Analysis of Composite Use in Car Manufacturing", *CIRP Annals - Manufacturing Technology*, **58**, 9-12(2009).
- 4) Y. Nakanishi and N. Ikuta, "Interphase of FRP and Its Chemical Control", *Journal of the Society of Materials Science*, **45**[12], 1307-1315(1996).
- 5) J. Koyanagi, H. Hatta, M. Kotani and H. Kawada, "A Comprehensive Model for Determining Tensile Strengths of Various Unidirectional Composites", *Journal of Composite Materials*, **43**[18], 1901-1914(2009).
- 6) X. Ji, Y. Dai, B. Zheng, L. Ye and Y. Mai, "Interface End Theory and Re-evaluation in Interfacial Strength Test Methods", *Composite Interfaces*, **10**[6], 567-580(2003).
- 7) J. L. Thomason and L. Yang, "Temperature Dependence of the Interfacial Shear Strength in Glass-Fibre Polypropylene Composites", *Composites Science and Technology*, **71**[13], 1600-1605(2011).
- 8) M. Nakatani, F. Nakao, "Effect of Fiber/Matrix Interphase on the Properties of CFRP", *SEN-I GAKKAISHI*, **44**[2], 61-66(1988).
- 9) M. H. Gabr and K. Uzawa, "Effect of Different Types of Nano/Micro Fillers on the Interfacial Shear Properties of Polyamide 6 with De-sized Carbon Fiber", *International Scholarly and Scientific Research & Innovation*, **11**[1], 82-87(2017).
- 10) X. Wang, D. Xu, H. Liu, H. Zhou, Y. Mai, J. Yang and E. Li, "Effects of Thermal Residual Stress on Interfacial Properties of Polyphenylene Sulphide/Carbon Fibre (PPS/CF) Composite by Microbond Test", *Journal of Materials Science*, **51**, 334-343(2016).
- 11) H. Quan, Z. M. Li, M. B. Yang and R. Huang, "On Transcrystallinity in Semi-crystalline Polymer Composites", *Composites Science and Technology*, **65**, 999-1021(2005).
- 12) Y. Aratani, S. Okuda and K. Tanaka, "Effects of Cooling Speed of Specimen at Preparation, Temperature During Test and Sizing Agent on Glass Fiber/Polyamide Resin Interfacial Shear Strength", *Journal of the Society of Materials Science*, **70**[9], 684-689(2021).
- 13) K. Tanaka, N. Hosoo and T. Katayama, "Effect of Temperature on the Fiber Matrix Interfacial Properties of Carbon Fiber Reinforced Highly Heat Resistant Polyamide Resin", *Journal of the Society of Materials Science*, **66**[10], 746-751(2017).
- 14) Y. Arao, S. Yumitori, H. Suzuki, T. Tanaka, K. Tanaka, T. Katayama, "Mechanical Properties of Injection-molded Carbon Fiber/Polypropylene Composites Hybridized with Nanofillers", *Composites Part A*, **55**, 19-26(2013).
- 15) C. P. Wong and Raja S. Bollampally, "Thermal Conductivity, Elastic Modulus, and Coefficient of Thermal Expansion of Polymer Composites Filled with

- Ceramic Particles for Electronic Packaging”, *Applied Polymer*, **74**[14], 3396-3403(1999).
- 16) C. Millot, L. Fillot, O. Lame, P. Sotta and R. Seguela, “Assessment of Polyamide-6 Crystallinity by DSC: Temperature Dependence of the Melting Enthalpy”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **122**, 307-314(2015).
  - 17) E. Sakai and M. Kawagoe, “Evaluation of the Diffusion and Mobility of Water in Elongated Polyamide 6”, *Kobunshi Ronbunshu*, **65**[5], 355-361(2008).
  - 18) 藤井太一, “複合材料 (Ⅲ) 複合材料の力学 (弾性的応力と変形挙動)”, 材料学会, **25**[269], 199-206(1976).
  - 19) 日本材料学会, 改訂機械材料学, (公益社団法人 日本材料学会, 京都, 2015), p. 371.
  - 20) UBE Engineering Plastics technical data.
  - 21) I. Taketa, G. Kalinka, L. Gorbatikh, S. Lomov and I. Verpoest, “Influence of Cooling Rate on the Properties of Carbon Fiber Unidirectional Composites with Polypropylene, Polyamide 6, and Polyphenylene Sulfide Matrices”, *Japan Society for Composite Materials*, **25**[4], 123-128(2018).
  - 22) K. Tanaka, N. Hosoo, T. Katayama, Y. Noguchi and K. Izui, “Effect of Temperature on the Fiber/Matrix Interfacial Strength of Carbon Fiber Reinforced Polyamide Model Composites”, *Mechanical Engineering Journal*, **3**[6], 147-170(2016).
  - 23) M. Kuo, C. Tsai, J. Huang and M. Chen, “PEEK Composites Reinforced by Nano-sized SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Particulates”, *Materials Chemistry and Physics*, **90**[1], 185-195(2005).
  - 24) A. Pascual and M. Naffakh, “Enhancing the Thermomechanical Behaviour of Poly(phenylene sulphide) Based Composites Via Incorporation of Covalently Grafted Carbon Nanotubes”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **54**, 10-198(2013).
  - 25) S. Lu, J. Ban and K. Liu, “Preparation and Characterization of Liquid Crystalline Polyurethane/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Epoxy Resin Composites for Electronic Packaging”, *International Journal of Polymer Science*, **2012**, 1-4(2012).
  - 26) Q. Duan, J. Xie, G. Xia, C. Xiao, X. Yang, Q. Xie and Z. Huang, “Molecular Dynamics Simulation for the Effect of Fluorinated Graphene Oxide Layer Spacing on the Thermal and Mechanical Properties of Fluorinated Epoxy Resin”, *Nanomaterials*, **11**[5], 1344-1358(2021).