

オゾン酸化処理が CFRTP の機械的特性に及ぼす影響

日大生産工（院） ○能勢 祐治 日大生産工 平山 紀夫 染宮 聖人

1. 緒言

熱可塑性樹脂である液晶ポリマー（以下、LCP）は線膨張係数が低く、寸法安定性や耐熱性、耐薬品性、ガスバリア性、高周波領域での電気的特性、低吸水性に優れることから、スマートフォンなどに搭載されているコネクタやパソコンなどの内部構造部品、軸受などに使用されている。その一方で、LCPは強化繊維である炭素繊維との接着性が悪いため、LCPをマトリックスとする炭素繊維強化熱可塑性プラスチック（以下、LCP-CFRTP）を構造部材として用いることが困難であった。

そこで本研究では、LCPと炭素繊維との接着性を向上させるために、炭素繊維に対して表面改質を実施し、LCP-CFRTPの機械的特性の向上を試みた。本報告では、繊維束内の空洞率を低減させるために、真空状態で作製したLCP-CFRTPと大気圧下で成形したLCP-CFRTPの空洞率と比較し、成形法を評価した。また、表面改質を施した炭素繊維を強化材とするLCP-CFRTPの曲げ試験及び破断面観察を実施し、炭素繊維の表面改質が機械的特性に及ぼす影響について明らかにした。

2. 炭素繊維の表面改質

2.1 溶剤処理（Acetone washing）

一般の炭素繊維表面に塗布されるエポキシ系のサイジング剤はLCPとの接着性を阻害する可能性がある。そのため、溶剤（アセトン）により炭素繊維に付着しているサイジング剤の除去を行った。具体的には、アセトンに炭素繊維を1plyずつ30秒間浸し、その後、浸した炭素繊維を再び未使用のアセトンに2時間浸し、自然乾燥させた。

2.2 熱処理（Heat cleaning）

杉俣らは、ある特定の条件下で熱処理を施すことで、アセトン処理で除去できなかったサイジング剤を燃焼させ、尚且つ酸素含有官能基が導入されることを明らかにされている¹⁾。本研究では、電気炉を用いて炭素繊維を大気中400℃×15分間の条件で熱処理を行った。

2.3 オゾン酸化処理（Ozone treatment）

オゾン酸化処理により炭素繊維や熱可塑性樹脂フィルムに酸素含有官能基が導入され、界面接着性が向上することが確認されている²⁾。本研究では、無性放電オゾン発生器によりオゾン濃度を142 mg/Lに調整したオゾン-酸素混合ガスを流量30 L/hで容量が11.5 Lのデシケータ内に2時間流入させ、炭素繊維の酸化処理を行った。

以上の表面改質処理を施した炭素繊維を3種類作製した。その処理条件をTable 1に示す。

Table 1 Treatment of LCP-CFRP

	No.1	No.2	No.3	No.4
Acetone washing	-	Processed	Processed	Processed
Heat cleaning	-	-	Processed	Processed
Ozone treatment	-	-	-	Processed

3. 成形方法および評価方法

3.1 成形条件と供試体

LCP-CFRTP のマトリックス樹脂にはフィルム状の LCP（ペリキュール、千代田インテグレ株）29 ply を用いた。一方で、強化繊維は平織炭素繊維（CO6343、東レ株）8 ply を用いた。成形方法はプレス成形法を採用し、平板形状の金型に、最上面と最下面 LCP4 枚、中間層は LCP 3 ply と炭素繊維 1 ply を交互に積層した。そして、積層した成形品を真空ポンプで真空状態にし、プレス成形した。プレスの条件は、はじめに 295℃×15 分間の条件で熔融させた後、3.65 MPa×1 分の条件で成形した。

3.2 静的 3 点曲げ試験の評価方法

本研究で作製した LCP-CFRTP の機械的特性を評価するため、JIS K 7074 に準拠して 3 点曲げ試験を行った。試験には万能試験機（株島津製作所）を用いて行い、試験片寸法は、長さ(l)が 100 mm、幅(b)が 15 mm、厚さ(h)が 2 mm、試験片本数は 5 本とした。試験条件は支点間距離(L)が 80 mm、試験速度が 5 mm/min で行った。また、曲げ強度は以下の式により算出した。

$$s = \frac{3FL}{2bh^2} \quad (1)$$

3.3 繊維体積含有率及び空洞率の試験方法

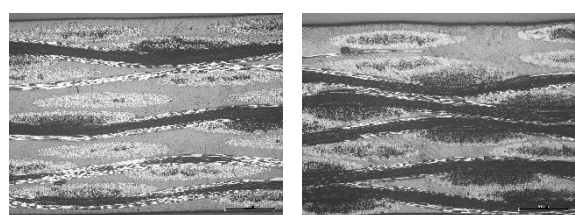
成形方法および成型品の機械的特性を評価するため、燃焼法に準拠し空洞率を算出した。

4. 試験結果

4.1 真空中で成形したLCP-CFRTPの空洞率

真空状態で成形したLCP-CFRTPの空洞率は0.12 %であった。これは、大気圧下で成形したLCP-CFRTPの空洞率が3.1 %であることから、非常に低いことがわかる。また、各LCP-CFRTPの断面画像をFig.1に示す。Fig.1に示すように、大気圧下で成形したLCP-CFRTPの断面は、繊維束の内部が黒く、LCPが十分に含浸していないことが確認できる。一方で、真空状態で成形したLCP-CFRTPの断面は繊維束の内部までLCPが含浸しており、空洞率が低いことが示唆される。

以上から、LCP-CFRTPの成形において、真空成形は空洞率を低減させることがわかった。



(a) Vacuum press (b) Normal press
Figure 1 Cross-sectional image of LCP-CFRTP.

4.2 静的三点曲げ試験の結果

静的三点曲げ試験より得られた各LCP-CFRTPの曲げ強度と応力ひずみ線図をFig.2に示す。Fig.2に示すように、サイジング剤が付着したLCP-CFRTPの曲げ強度は約300 MPa、アセトンでサイジング剤を除去したLCP-CFRTPの曲げ強度は約370 MPaであった。さらに、熱処理を施したLCP-CFRTPの曲げ強度は約480 MPa、オゾン酸化処理を施したLCP-CFRTPの曲げ強度は約520 MPaであった。一方で、熱硬化性エポキシ樹脂をマトリックスとする炭素繊維強化プラスチックの曲げ強度は約800 MPaと非常に高いことがわかった。

次に、LCPと炭素繊維の接着状況を確認するため、3点曲げ試験により破損した断面を走査電子顕微鏡 (SEM) にて観察した結果をFig.3に示す。Fig.3 (a)から分かるように、炭素繊維の表面にLCPがほとんど付着していないことが確認できる。一方で、Fig.3 (d)に示すように、表面

改質処理を施した炭素繊維の表面にはLCPが付着していることが観察された。このことから、炭素繊維の表面改質により、炭素繊維とLCPの接着性が向上したと推察される。

5. 結言

本研究では、炭素繊維に対して表面改質を実施し、CFRTPの機械的特性の向上を試みた。その結果、真空成型により空洞率を大幅に低下させることができた。また、炭素繊維の表面改質によりLCPとの接着性が向上された。そして、LCP-CFRTPの機械的特性が向上することが分かった。

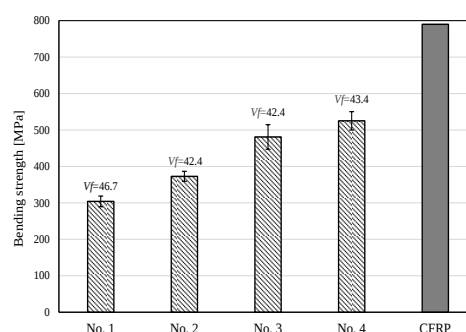


Figure 2 Bending strength in different condition.

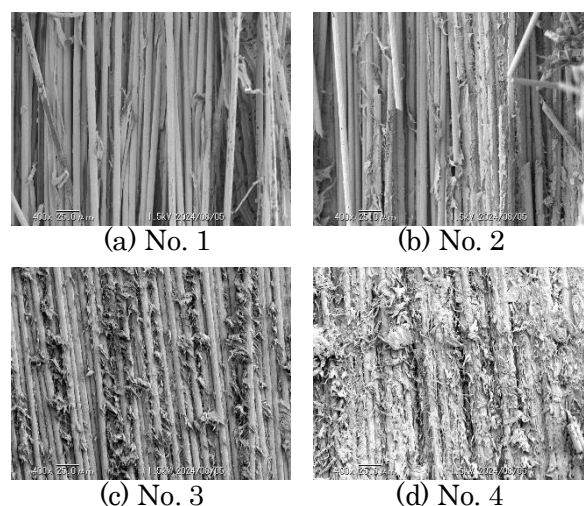


Figure 3 SEM photographs of LCP-CFRTP.

参考文献

- 1) 杉俣悦郎, 石田応輔, 附木貴行, 上田久偉, 奥村航, 長谷部裕之, 森大介, 鶴澤潔, Journal of Fiber Science and Technology, Vol. 76, No. 2, (2020) pp. 88-94.
- 2) 小熊広之, 坂本大輔, 原田雅典, 関根正裕, 平山紀夫, 邊吾一, 日本複合材料学会誌, Vol. 42, No. 5, (2016) pp. 178-184.