

CFRPにおける界面の接着強度と炭素繊維の表面特性の関係

大阪工業技術試験所 正 ○ 中西洋一郎

正 澤田 吉裕

本庄 孝子

1. はじめに

これまで、炭素繊維表面の個別の化学的要素と炭素繊維強化プラスチック(CFRP)の層間せん断強度(ILSS)との関係について調べた報告はいくつかあるが¹⁾、他の接着強度も含めて炭素繊維の表面特性との関係を幅広く調べた報告はない。ここではCFRPにおける炭素繊維の母材樹脂に対する接着適合性を評価することを目的に、CFRPの接着強度と炭素繊維の表面状態との関係を複数の特性について調べたので、得られた結果を報告する。

2 実験

2.1 炭素繊維と表面特性

PAN系の炭化糸(高強度タイプと高伸度タイプ)および黒鉛化糸(高弾性率タイプ)で、東レ(株)のトレカと東邦バスロン(株)のベスファイトの未表面処理糸と表面処理糸の合わせて12種類の炭素繊維を用いた。これらの繊維については、表面要素として酸素化学吸着法により活性表面積率(S_a)を、アルカリ中和法により表面酸性官能基量($A_{s.g.}$)を、ESCAのスペクトルから表面酸素濃度($C_o = O_{1s}/C_{1s}$ 比)などを測定した²⁾。

2.2 接着特性の測定

上記炭素繊維を用い、マトリックスにはエポコート828をBF₃-MEAで硬化するエポキシ樹脂を用いてプリプレグを作製し、積層加熱加圧硬化して厚み2mmの一方向強化CFRP板を得た。そして、長さ(繊維軸方向)15mmで、幅10mmの試験片を使用してILSSを測定し、長さ75mmで、幅(繊維軸方向)10mmの試験片を使用して90°引張強度(F_T)を測定した。ILSSについては、金型を用いて作製した小型試験片を用いる測定も行った。さらに、単繊維埋め込み法により同一樹脂に対する界面せん断強度(τ)を測定した³⁾。

2.3 相 関 性

炭素繊維の表面特性と接着特性との関係を最小二乗法により数式化した。そして、求めた関係式の相関性の妥当性を直線の場合は相関係数(r)により、あるいは2次曲線の場合は標準偏差(S_D)の大きさから判断した。

3. 結 果

3.1 表面特性と接着特性の相関性

図1-3に S_a 、 C_o および $A_{s.g.}$ に対する各接着強度の関係を示す。また、最小二乗法から求めた関係式で相関性がよい場合の式を表1に示す。図1-3の中の直線あるいは曲線は表1の式によるものである。

図1に見られるように、 S_a とILSSとの間には黒鉛化糸を除いた炭化糸だけについてメーカー別に直線関係が得られ、そして F_T は炭化糸、黒鉛化糸に関係なくメーカー別に2本の直線関係が得られた。 τ との間には炭化糸と黒鉛化糸別に2本の直線関係が認められた。

C_o と接着強度との関係は、2次曲線で表される場合が多く、黒鉛化糸の τ との関係だけが直線で表された(図2)。炭化糸について、ILSSあるいは τ との関係はメーカー別に分離した。

図3に示したように、 $A_{s.g.}$ の場合に接着強度との間に相関関係が認められたのは、炭化糸についてのILSSおよび τ との間の直線関係だけであった。そし

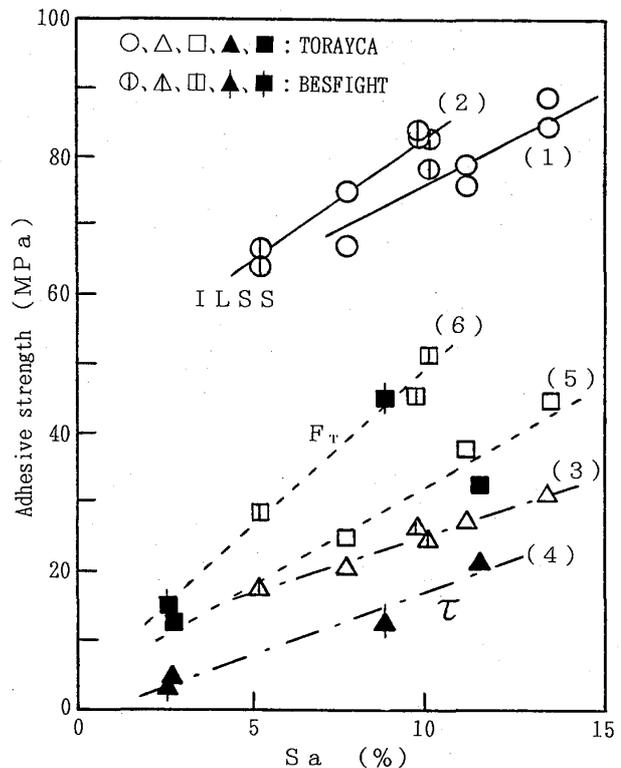


図1 活性表面積率と接着強度の関係

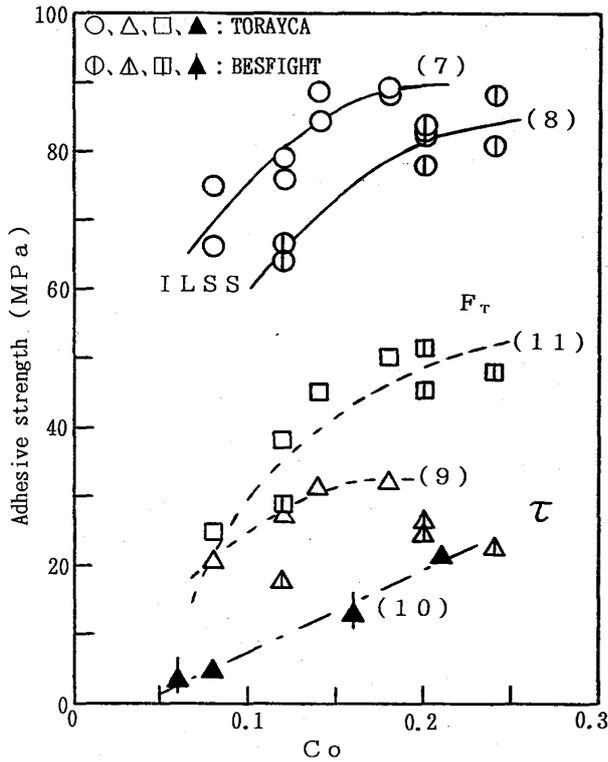


図2 酸素濃度と接着強度の関係

て、 F_T および黒鉛化糸のすべてに対して明瞭な関係が得られなかった。

3. 2 黒鉛化糸と樹脂の接着強度

図1-3で見たように、表面特性と接着特性との関係で、炭化糸と黒鉛化糸とを合わせて同一の関係式で表わすことが出来たのは S_a と F_T の関係だけであっ

表1 炭素繊維の表面特性と接着特性の関係式

活性表面積率 (S_a) との関係

$I L S S = 2.66 S_a + 49.8$	$r = 0.89$	(トレカ炭化糸)	(1)
$I L S S = 3.59 S_a + 46.9$	$r = 0.95$	(ベスファイト炭化糸)	(2)
$\tau = 1.72 S_a + 8.25$	$r = 0.98$	(炭化糸)	(3)
$\tau = 1.87 S_a - 1.45$	$r = 0.98$	(黒鉛化糸)	(4)
$F_T = 2.96 S_a + 3.17$	$r = 0.98$	(トレカ)	(5)
$F_T = 4.63 S_a + 3.62$	$r = 0.99$	(ベスファイト)	(6)

表面酸素濃度 (C_o) との関係

$I L S S = -1280(C_o - 0.208)^2 + 90.1$	$S_b = 3.63$	(トレカ炭化糸)	(7)
$I L S S = -1270(C_o - 0.243)^2 + 84.6$	$S_b = 3.32$	(ベスファイト炭化糸)	(8)
$\tau = -1230(C_o - 0.179)^2 + 32.5$	$S_b = 1.15$	(トレカ炭化糸)	(9)
$\tau = 120.3 C_o - 4.87$	$r = 0.99$	(黒鉛化糸)	(10)
$F_T = 4.44 + 1.51 \times 10^4 \times C_o - 963$	$(S_b = 0.033)^*$	(炭化糸)	(11)

表面酸性官能基量 (A_{ac}) との関係

$I L S S = 3.18 A_{ac} + 66.3$	$r = 0.90$	(炭化糸)	(12)
$\tau = 1.97 A_{ac} + 17.7$	$r = 0.95$	(炭化糸)	(13)

* C_o についての標準偏差

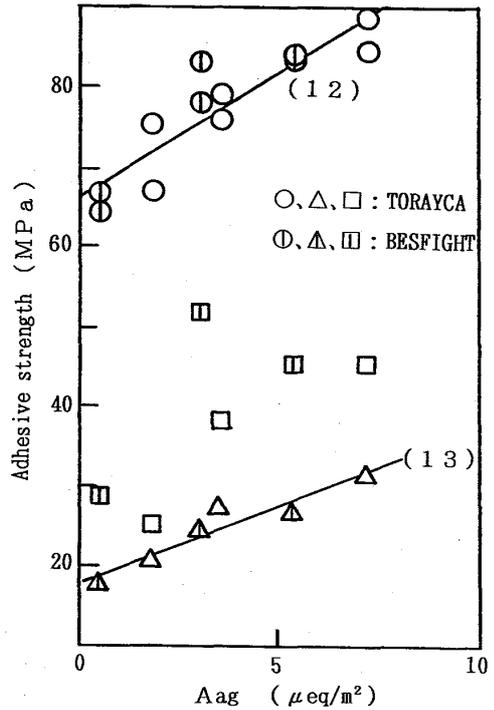


図3 酸性官能基量と接着強度の関係

た。そして、炭化糸では相関関係が得られても、黒鉛化糸ではそれらと一致しないだけでなく、明瞭な関係が認められない場合が多かった。

3. 3 表面官能基との関係

炭素繊維と樹脂との接着に寄与する表面官能基は水酸(OH)基あるいはカルボキシル(COOH)基であると考えられている。そこで、ESCAの C_{1s} ピークを285.5 eVがOH基、288.3 eVがCOOH基に基づくものとして⁴⁾分離し、全ピークに対するそれら各基の面積割合(%)を求めた。そして、この面積割合と C_o とを掛け合わせることで各基の存在濃度を算出し、 S_a あるいは C_o との間の関係をみた。その結果、図4に示すように、同一の S_a に対してはCOOH基よりOH基の方が多くなり、OH基、COOH基ともにトレカよりもベスファイトの方が多くなった。

また、図示していないが、黒鉛化糸の場合もOH基の方がCOOH基より多くなった。トレカの場合はOH基とCOOH基の濃度が炭化糸よりも黒鉛化糸の方で多く、ベスファイトでは逆に黒鉛化糸よりも炭化糸の方が若干多かった。そして、どちらの官能基もベスファイトよりもトレカの方が多くなった。

一方、図5に示すように、 C_o に対するOH基の存在濃度はトレカとベスファイトでほぼ等しいが、COOH基の存在濃度は少しいであるがトレカの方が高くなる傾向が認められた。

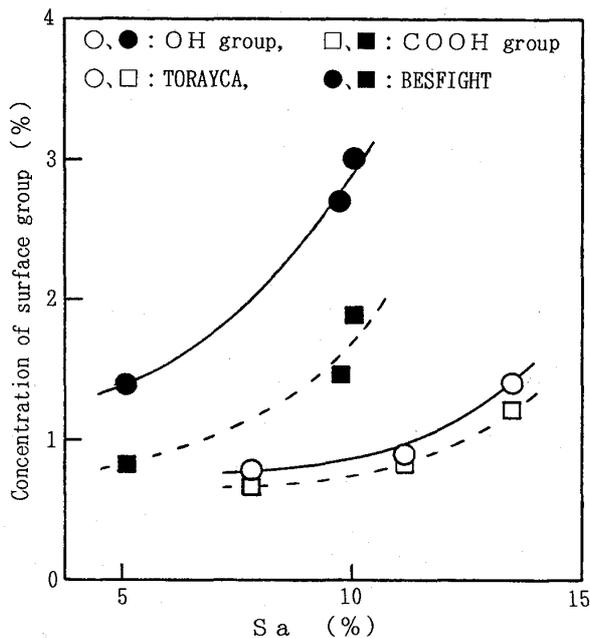


図4 表面水酸基濃度およびカルボキシル基濃度と活性表面積率との関係

4. 考察

図1で S_a と $ILSS$ 、 S_a と F_T の間に直線関係が認められたが、活性表面積率 S_a が同一であっても、 $ILSS$ と F_T はトレカよりもベスファイトの方が高い値を示した。一方、図2では $ILSS$ と τ はトレカの方が逆に高くなった。そして、図1では分離していた F_T が図2では一つの曲線となり、図1では一つの直線であった τ が図2では分離した。これは、図1のベスファイトの関係を固定してトレカの関係だけを上方に回転させると図2のようになるとして理解することが出来る。そして、図4と5で見られたOH基とCOOH基の量が、 S_a に対してはともにベスファイトの方が多く、 C_o に対してはCOOH基がトレカが多いことに対応している。即ち、図1や2で見られる同一の S_a と C_o に対して接着強度がメーカー別に異なることはこのような表面官能基の存在濃度が異なることによって説明することが出来る。

炭素繊維と樹脂との接着については、炭化糸と黒鉛化糸とで異なり、黒鉛化糸では凹凸が効くとも言われている⁵⁾。しかし、上でみたように表面官能基が接着に寄与するものとするれば、黒鉛化糸の場合もその表面官能基は同じように樹脂と接着しているはずである。しかも、トレカの黒鉛化糸の場合にはOHとCOOH基の量がむしろ炭化糸よりも多かった。したがって、図1-3で見られた、黒鉛化糸の場合に表面特性と接着特性との間に相関性が少なく、炭化糸の場合の相関関係と一致しないのは、黒鉛化糸と樹脂との界面の破

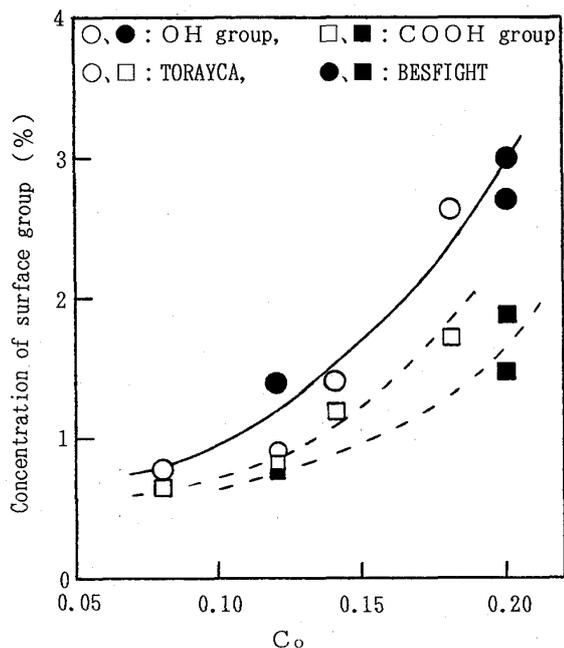


図5 表面水酸基濃度およびカルボキシル基濃度と酸素濃度との関係

壊機構に、炭化糸の場合とは異なる別の機構が存在することを示しているものと考えられる。

5. おわりに

以上、CFRPの接着強度と炭素繊維の表面状態との関係を調べた結果などが得られた。

1) 炭化糸の場合、活性表面積率と接着強度の間にはよい直線関係が認められたが、表面酸素濃度との間には曲線関係が多く認められた。

2) 炭化糸の場合、表面特性と接着強度の間の相関関係を示す直線あるいは曲線がメーカー別に分離することがあったが、これは水酸基とカルボキシル基の存在濃度の違いで説明できた。

3) 黒鉛化糸の表面特性と接着強度の関係は、炭化糸の相関関係と一致しないだけでなく、相関関係が認められない場合が多かった。

参考文献

- 1) 例えば、E.Fitzer 他、Carbon, Vol.18, p.389 (1980).
- 2) 澤田：第3回次世代産業基盤技術シンポジウム - 金属・複合材料技術 - 予稿集 (1985) p.105.
- 3) 澤田：第6回次世代産業基盤技術シンポジウム - 金属・複合材料技術 - 予稿集 (1989) p.281.
- 4) T.Tkahagi 他、Carbon, Vol.22, p.43 (1984).
- 5) 西岡 他：第一回複合材料シンポジウム要旨集 p.50 (1975).