

CNF による FRP の繊維・樹脂界面強化

システム工学群

機能性材料工学研究室 1180066 古賀 俊規

1. 緒言

近年、新たに FRP の強化繊維として CNF(Cellulose nanofibers)が注目されている。CNF はパルプなどから製造することができるバイオマス素材である。CNF の特徴としては軽くて強い、超極細であること(幅約 3nm)があげられる。この CNF を樹脂と混ぜることにより強化された FRP について、 σ 、 ϵ が向上することが報告されている。

粉末状の CNF を樹脂の中で均等に混ぜ合わせることで FRP が強化されていることが報告されているが、樹脂が強化されたのか界面強度が強化されているのかは不明である。さらに、CNF を樹脂の中でダマにならないように均等に混ぜ合わせることはかなり手間がかかる工程である。本研究では、樹脂にエポキシ樹脂、強化繊維にガラス繊維を用いて CNF を樹脂と混ぜて強化するのではなく、CNF の分散水に繊維を直接浸し CNF を繊維につけて、物理的な界面処理剤として用いて FRP を強化することができるのではないかと。そうすることにより、前述で述べたような面倒な工程をなくし工業化向きな FRP 成形法として検討をするために本実験手順によって界面強度が向上しているのかマイクロドロップレット装置を用いて調査をする。

2. 材料及び実験方法

2.1 材料

本研究では、ガラス繊維(直径 10 μ m)を用い、樹脂には機械的強度の優れたエポキシ樹脂(主剤:ARALDITE LY5052, 硬化剤:ARADUR 5052 CH)を使用する。CNF は高知県紙産業技術センターの固形分率 2% の CNF を使用した。界面処理に使用するカップリング剤にはアミノシラン(信越化学工業の KBE-903 化学名 3-アミノプロピルトリエトキシシラン)を用いた。

2.2 試験片

試験片には、界面処理を行っていない試験片と CNF による界面処理を施した試験片、追加でアミノシランによる化学的界面処理と CNF による物理的界面処理を施した試験片を用意し CNF の固形分率を 0.01%、0.05%、0.1% とし 3 種類 7 条件の試験片を用意した。試験片はガラスクロスからガラス繊維を 1 本だけ引き抜いたものを金属製のジグに瞬間接着剤を使用して固定し、エポキシ樹脂のドロップをつけ炉で 80 $^{\circ}$ C、6 時間加熱を行った。ただし、界面処理を施す試験片には、エポキシ樹脂をつける前に、精製水で 1% に希釈したアミノシランにフィラメントを 15 分浸透させ、精製水で固形分率 0.01%、0.05%、0.1% にした CNF 分散水に直接フィラメントを浸し、100 $^{\circ}$ C に設定した炉にて 30 分乾燥させた後、ドロップをつけた。

2.3 マイクロドロップレット試験

マイクロドロップレット試験の模式図とジグの形状および寸法を図 1 に示し、マイクロドロップレット試験の写真を図 2 に示す。ジグの厚さは 1mm であった。2.2 で作成した試験片に付着しているドロップをロードセルに繋がったブレードで引っ掛けて、繊維から樹脂が剥離した時の最大荷重

F_s [N]を測定し、得た引張荷重 F_s を下記の(1)式に代入することで、界面せん断強度 τ_s [MPa]を得ることができる。本研究では CNF の濃度を変えて濃度による繊維樹脂界面に及ぼす効果や市販の状態であるガラス繊維にシランカップリング剤で再コーティングした場合の効果と比較する。

本研究のマイクロドロップレット試験機では、ロードセルは KYOWA(LTS-50GA)を使用した。計測時のブレード速度は 0.3[mm/min]とした。

$$\tau_s = \frac{F_s}{\pi dl} \quad \dots (1)$$

F_s : 最大荷重 τ_s : 界面せん断強度

d : 繊維直径 l : ドロップレット長

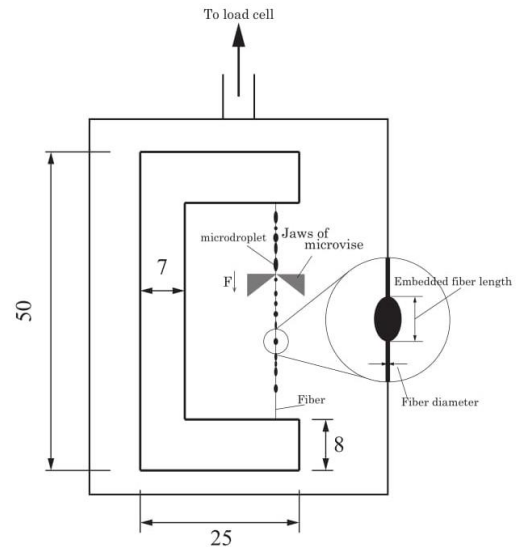


Fig.1 Specimen of micro droplet test

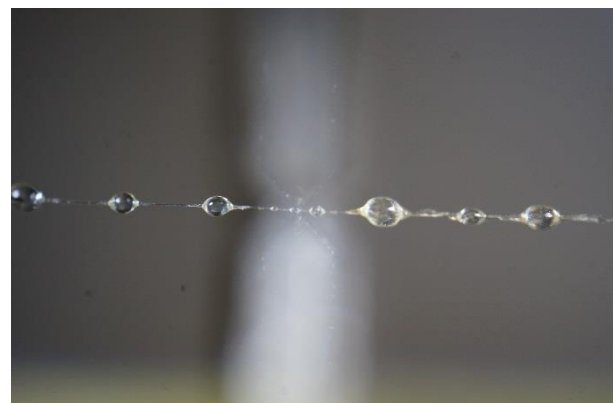


Fig2 Photograph of micro droplets

3. 実験結果および考察

各条件で得られた測定値の最大せん断応力の平均値と標準偏差の表を表 1, 縦軸に引っ張り応力, 横軸に条件の棒グラフを図 3 に示す. また, 縦軸に最大せん断応力, 横軸に接着面積の代表的な分散図を図 4, 図 5 に示す.

シラン処理ありの CNF0.1 は測定データが 3 回しか得られていないので表, 図には入れていない. 表 1 より, 表面処理なしより表面処理ありの場合ばらつきが大きくなっている. これは処理の際の CNF の付着度合いの違いから起こっている可能性があると考えられる. また, シラン処理ありの CNF0.1%以外の平均値が処理なしの平均値を上回っている. CNF による物理的な表面処理の効果があるということが分かり, データのばらつきはあるが, CNF で機械的な界面強化をして得られる効果は大きくても処理なしに比べ 10[Mpa] ほどであると予想出来る. CNF の固体分率 (0.1%~0.01%)による表面処理効果の大きな違いは見られなかったことより固体分率 0.01%でも CNF による物理的な表面処理の効果が十分に発揮されることが分かった. CNF による物理的表面処理の効果が 0.01%でも得られることが分かったが, もっと固体分率が低い場合でも同等の効果を得ることが期待できるので, さらに固体分率を低くして実験をしてみると良いかもしれない.

化学的な界面処理剤としてアミノシランを使用しても, ばらつきが少なくことはなく, より界面強度が向上することも無い. また, シラン処理の有無に関わらず, CNF0.05%では最大引っ張り応力の平均値が低いことが分かった. これは CNF0.05%やシラン処理あり CNF0.05%の試験片を作るときに選んだ繊維束が悪かった可能性がある. 試験片を作るときに繊維束を 1 本からではなくランダムに選定をし, 試験片作成を行えばよりデータが取れるようになることが考えられる.

本実験では, CNF に付ける前にシランカップリング剤で科学的な表面処理を行ったためシランカップリング剤の結合部を CNF が埋めてしまっている可能性があると考えられるため, フィラメントに CNF を付けた後十分に乾燥させて, シラン処理を行うことにより界面強度の更なる向上が期待できる.

Table 1 Average and standard deviation of shear strength

φ	No. treatment	0.01%	0.05%	0.10%	0.01%&silane	0.05%&silane
Average [MPa]	35.73	42.7	35.94	43.08	44.91	41.8
Standard deviation	3.41	10.21	6.46	9.79	9.47	7.78

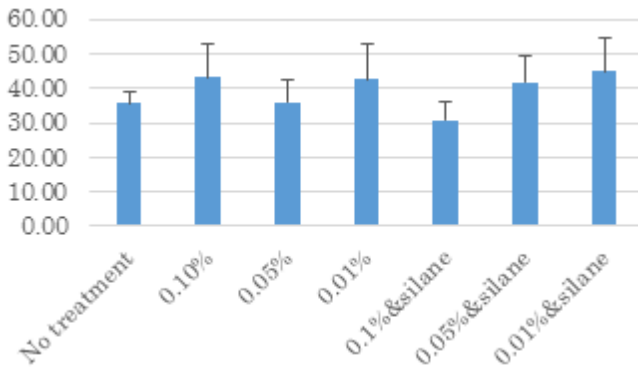


Fig.3 Average and standard deviation of each conditions

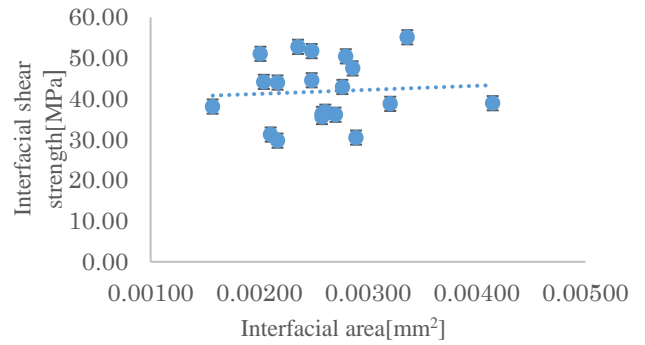


Fig.4 Relationship between interfacial shear strength and interfacial area (CNF 0.05%&silane)

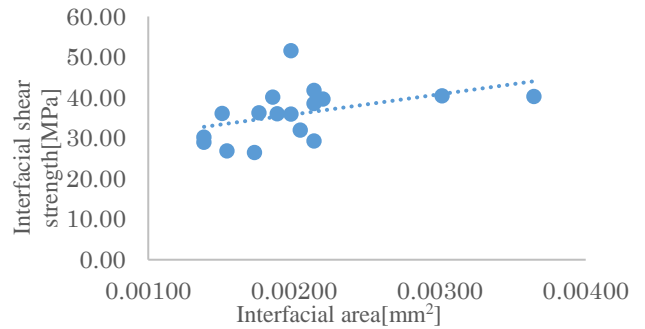


Fig.5 Relationship between interfacial shear strength and interfacial area (CNF 0.01%)

4. 結言

ガラス繊維に CNF(固体分率 0.1%, 0.05%, 0.01%)を物理的な表面処理剤として用いた場合の界面強度をマイクロドロップレット試験により調査した結果, 以下のような結果が得られた.

- (1) CNF を用いた表面処理によって, 繊維/樹脂界面を強化することができる.
- (2) CNF の固体分率 0.01%より増加させても, せん断強度はそれ以上向上しない.
- (3) アミノシランと CNF を用いて界面処理を行ったがせん断強度向上の効果は CNF のみの場合と同等となった.

5. 参考文献

- 1) “CFRP の繊維/樹脂界面制御と成形加工技術”, 技術情報協会
- 2) “CFRP の成形・加工リサイクル技術最前線”, 美研クリエイティブセンター
- 3) 信州大学繊維学部編, “はじめて学ぶ繊維”, 日刊工業新聞社
- 4) 繊維学会編, “やさしい繊維基礎”, 日刊工業新聞社