

CNF を用いた FRP の繊維／樹脂界面強度向上に関する研究

Study on improvement of interfacial strength between fiber and resin by CNF

システム工学群

機能的材料工学研究室 1190014 井上 光

1. 緒言

近年、FRP の疲労強度と向上のため母材にナノサイズの繊維や粒子を添加し FRP の強化を図る研究が盛んに行われている⁽¹⁾。代表的なものとして、CNT(Carbon Nano Tube)や CNF(Cellulose Nano Fiber)があげられる。中でも CNF は繊維幅約 3nm の超極細繊維で、鉄の 1/5 の軽さで鉄の 5 倍の強度を持つ天然繊維であり、CNF、資源も豊富であるため、特に注目を集めている。CNF を樹脂に添加して FRP が強化される主な要因として、繊維／樹脂界面強度や、樹脂の靱性の向上があげられているが、詳しいメカニズムはわかっていない。さらに、CNF は増粘剤としての役割を持っているため、樹脂に混ぜると粘度が増してしまい、成形性が悪くなると考えられる。そこで、繊維表面のみに処理を施して、効果が発揮されるなら、より製作時間の短縮かつ界面処理の簡略化された FRP の成形法として検討できると考えられる。

本研究では、CNF 添加による繊維／樹脂界面強度向上を目的として、マイクロドロプレット法によって繊維／樹脂界面強度を、3 点曲げ試験によって曲げ強度の定量的評価を試みた。

2. 材料

本研究では、平織ガラスクロス(繊維直径 9.3 μ m, 目付 100g/m²)とエポキシ樹脂(主剤:ARALDITE LY5052, 硬化剤:ARADUR 5052 CH)を用いる。ガラス繊維には製造段階でサイジング剤が施されているため、350 $^{\circ}$ C のマッフル炉で 1 時間熱処理をし、炉冷後アセトン、イソプロパノール、精製水の順で各 10 分間超音波洗浄を行った。CNF は高知県産業技術センターの重量パーセント 2% の CNF を使用し、界面処理剤にエポキシシラン(信越化学工業の KBM-403 化学名 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン)を用いた。

3. 実験方法

3.1 マイクロドロプレット試験法

図 1 にマイクロドロプレット試験法の概略を示す。本研究ではマイクロドロプレット試験機(佐藤鉄工所:ロードセル KYOWA(LTS-50GA 定格荷重 500mN))を用い、ブレード速度 0.3[mm/min]として試験を行った。50 μ m 前後のドロプレットにブレードを引っかけ、ドロプレットが繊維から剥離した時の荷重 F をロードセルで測定した。 d を繊維直径、 l をドロプレット長さとして界面せん断強度、(IFSS:Interfacial shear strength) τ_s を以下の式(1)から求めた。

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

図 2 にドロプレット試験で使う試験片の寸法を示す。ガラスクロスから繊維束からガラス繊維 1 本を取り出し、厚さ 1mm の金属製のジグに繊維を瞬間接着剤で固定した。ガラス繊維は息を吹きかけてもなびかない程度にテンションを持たせて張り付けた。

界面処理は CNF、エポキシシランの順で行った。CNF の

界面処理では、固形分率 2% の CNF を精製水で薄めて CNF 分散水を作り、重量パーセント 0.5%, 0.1%, 0.05%, 0.01%, 10ppm, 5ppm, 1ppm の 8 種類用意した。CNF の界面処理方法は、繊維を CNF 分散水に 5 秒浸し、60 $^{\circ}$ C に設定した乾燥炉で 1 時間乾燥させた。加えて 0.1% で 2, 3 回浸漬処理を施した試験片も用意した。エポキシシラン処理では、ミキサーで酢酸 1wt% の水溶液 100 g を攪拌しているところに、エポキシシラン 1g を滴下して出来たエポキシシラン水溶液に 5 分間浸し、同じく 60 $^{\circ}$ C の乾燥炉で 1 時間乾燥させた。最後に硬化剤を加えた樹脂でドロップをつけ、80 $^{\circ}$ C に設定した乾燥炉で 6 時間加熱硬化させ試験片を作製した。

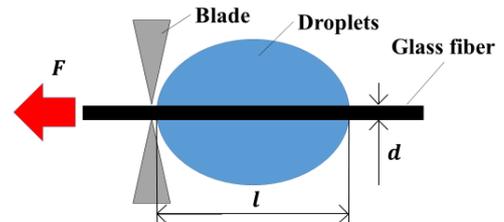


Fig.1 Schema of micro-droplet test

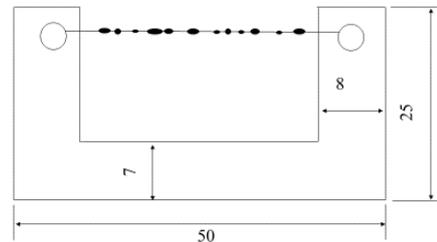


Fig. 2 Dimensions of specimen of micro-droplet test.

3.2 3 点曲げ

長さ 175mm, 幅 100mm のガラスクロスに 40 枚積層したプリフォームに、VaRTM (Vacuum-assisted Resin Transfer Molding) 成形法を応用して真空引きで CNF 分散水を含浸させ、界面処理を施した。含浸後 60 $^{\circ}$ C の乾燥炉で 3 時間乾燥させ、水を除去した。その後再び VaRTM 法により樹脂を流し込み、常温常圧下で 20 時間かけて硬化させた。しかし、完全硬化に至っていないので最後に、80 $^{\circ}$ C のマルチオープンに 2 時間入れ完全硬化させた。硬化後、FRP 板をファインカッターで全長 90mm, 幅 15mm, 厚さ約 4mm の短冊状に切り出し、試験片を作成した。

支点間距離 60mm, 圧子直径 ϕ 5mm の治具を使い、3 点曲げ試験を行った。荷重点変位制御で 120s かけて 5mm の変位を試験片に与え、曲げを作用させた。

4 結果と考察

4.1 マイクロドロプレット試験

マイクロドロプレット試験で得られたデータにはばら

つきが生じる。そこで、2母数のワイブル分布を用いて統計処理を行い、強度と偏差を求めた。

CNF 処理のみと CNF, シラン両方処理した IFSS についてまとめたものを図 3 に、に示す。CNF 処理のみについて、CNF 濃度 1ppm~0.1% で無処理のもの比べて界面強度の向上が見られた。向上率は 10ppm において最大となり、約 77% の向上を見せた。理由として繊維/樹脂界面において CNF によるアンカー効果が発現したためと考えられる。CNF 濃度 0.5% での IFSS が未処理のものより小さくなることが分かった。これは、高い CNF 濃度で処理を行ったことで繊維表面上に CNF 層が厚く堆積してしまい、樹脂の含侵を妨げてしまったためであると考えられる。CNF, シラン両方処理した物については、CNF 濃度 10ppm~0.1% においてシラン処理のみと比較して界面強度の向上が見られた。やはり、10ppm において最大となり、17.6% の向上を見せた。これは CNF によるアンカー効果とエポキシシランによる化学的な界面接着力強化が 2 重に現れたためと考えられる。CNF 濃度 0.5% で IFSS が未処理のものより小さくなる結果となったが、理由は CNF 処理のみの場合と同じと考えられる。

CNF 処理を 2, 3 回施した条件の IFSS を図 4 に示す。処理回数を 2, 3 回と増やしても、界面強度の顕著な向上は見られなかった。これは、CNF 濃度 0.5% の場合と同じく処理回数を増やすことで繊維上の CNF 層が厚くなり、樹脂の含侵を妨げたためと考えられる。

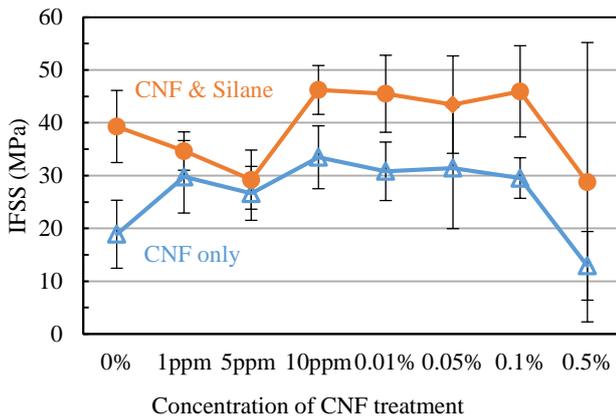


Fig.3 Interfacial shear strength of Glass/Epoxy interface-treated by CNF

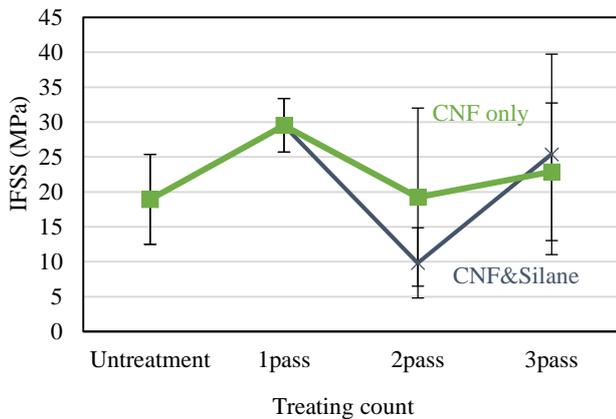


Fig.4 Interfacial shear strength of Glass/Epoxy interface-treated by CNF(0.1%)

4.2 3点曲げ試験

3点曲げ試験から得られた各条件の最大曲げ応力を図 5 に示す。図より、CNF 濃度を上げていくにつれ最大曲げ応力も

向上する結果となり、CNF 濃度 0.1% の時に最大 23% の向上を見せた。しかし、同じ CNF 濃度 0.1% の IFSS 向上率は 56% なのに対し、最大曲げ応力の向上率は 23% と低くなる結果となった。これは FRP の曲げ強度には繊維/樹脂界面強度だけではなく、樹脂の靱性も大きく影響していると考えられる。これまでの研究では数%~十数%という大量の CNF を樹脂に添加することで、FRP の強度を向上させるものがよく見られた。この場合は、界面処理に使用する CNF の量が少なかったため、VaRTM 成形時における樹脂の含侵性の影響も少なく、処理されたプリフォームを用いて VaRTM 成形を容易に行うことができることが分かった。本研究より少量の CNF による界面処理で GFRP の強度を向上させることが可能であることが分かった。

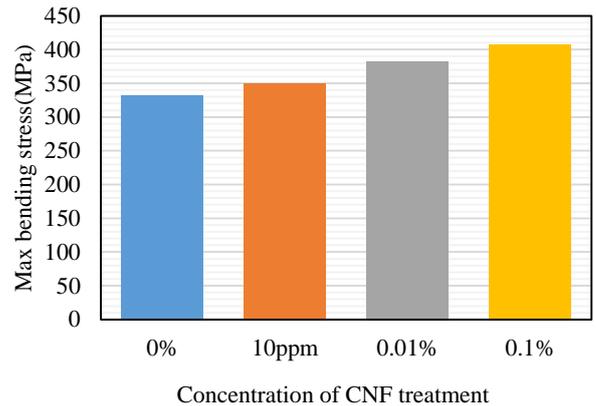


Fig.5 Maximum bending stress of Glass/Epoxy interface-treated by CNF

5. 結言

本研究では、以下の結果を得た。

- (1) 1ppm~0.1% という低濃度の CNF 分散水で界面処理を施しても、大きく IFSS を向上させ、未処理のものより最大 77% 向上する。
- (2) 10ppm~0.1% においてシラン処理のみと比べて IFSS の向上が見られ、最大 17.6% の向上が見られた
- (3) CNF 層が厚くなると樹脂の含侵を妨げてしまい、未処理のものより IFSS が低下する。
- (4) VaRTM 法を用いて界面処理を施し、作成した GFRP の最大曲げ応力は 10ppm~0.1% 間上昇し続け最大 23% 向上する。

謝辞

本研究を行うにあたり、CNF を提供していただいた高知県立紙産業技術センターの皆様、ご指導いただいた岐阜大学 仲井朝美教授ならびに、実験装置を使用に関しましてご協力いただいた京都工芸繊維大学 大谷章夫准教授に深く感謝申し上げます。

また、実験装置の使用方法についてご指導いただいた、大谷研究室の皆様にも深く感謝申し上げます。

参考文献

- (1) 林研太 大窪和也 小武内清貴 “母材への名の繊維添加による CFRP の界面接着強度および機械的的特性の改善” 接着学会誌 Vol.54 No.11(2018) pp. 402~409