# 平成29年度

# 戦略的基盤技術高度化・連携支援事業

## 戦略的基盤技術高度化支援事業

「高強度・軽量で低コストの炭素繊維複合体作製を可能とす

るプラズマ照射技術・装置の開発」

## 研究開発成果等報告書

# 平成30年3月

担当局 中国経済産業局

補助事業者 公益財団法人ちゅうごく産業創造センター

目 次

第1章 研究開発の概要	1
1. 研究開発の概要(目的)・背景及び目標	1
1.1 研究開発の概要(目的)	1
1.2 研究開発の背景	2
1.3 研究目標	3
2. 研究体制	<b>5</b>
2.1 研究体制	<b>5</b>
2.2 管理員及び研究員	<b>5</b>
2.3 研究開発推進会議委員	<b>7</b>
3. 成果概要	<b>7</b>
4.当該研究開発の連絡窓口	9
第2章 本論	10
1. プラズマ照射による炭素繊維の表面活性化技術及び樹脂との接合技術の開発	10
1.1 炭素繊維表面活性化のためのプラズマ照射技術の開発	10
1.2 表面活性化炭素繊維と樹脂との接合技術の開発	21
2. 実用化プラズマ照射装置及び電極の開発	28
3. プラズマ照射炭素繊維と樹脂との複合体の機械強度の評価と接合機構の解明:	39
第3章 全体総括	52
1. 研究開発の成果(平成 27~29 年度)	52
1.1 プラズマ照射による炭素繊維の表面活性化技術及び樹脂との接合技術の開発	
	52
1.2 実用化プラズマ照射装置及び電極の開発	53
1.3 プラズマ照射炭素繊維と樹脂との複合体の機械強度の評価と接合機構の解明	
	53
2. 今後の課題・事業化展開	54
1.1 今後の課題	54
1.2 事業化展開	54

## 第1章

### 1. 研究開発の概要(目的)・背景及び目標

### 1.1研究開発の概要(目的)

炭素繊維複合体は軽くて丈夫であるという特徴を利用して実用化がなされて来たが、その製造プロセスが複雑なために高価であり、適用範囲が限られている。

今後、自動車部材などに汎用化するためには、製造コストの低減と共に更なる強度の増 強及び軽量化が必須である。そのために以下に述べるような「プラズマ接合(結合)技術」 を開発する。

### <炭素繊維及び炭素繊維複合体の製造>

炭素繊維メーカーでは、繊維原糸が極めて表面が不活性なので、陽極酸化などで活性化した後、エポキシ系樹脂でサイジング処理し、トウ及びシート状の炭素繊維を製造し、販売している。以降、表面処理とサイジング処理したものを炭素繊維と呼ぶ。複合体メーカーはこの炭素繊維に高温・高圧で樹脂含浸して接合を形成し、プリプレグや複合体成形品(以降複合体(CFRP)と呼ぶ)を製造し、販売している。

【従来技術】炭素繊維に高温・高圧で樹脂含浸して接合させる技術



### 【従来技術の課題】

- i. 炭素繊維と樹脂の界面での接合が、近年の強度要求に不十分な場合が多い。
- ii. 樹脂含浸の工程で高温(約 400℃)・高圧(約 30MPa)が必要でコスト高(900 万円/トン)である。(ただしこれらの数値は樹脂の種類に依存する)
- iii.特に自動車での利用が検討されている熱可塑性樹脂は粘性が高く炭素繊維となじ み難く、接合し難い。
- 【新技術】炭素繊維表面にプラズマを照射して活性化させて樹脂含浸性を高め、さらに樹 脂との接合力を強くする技術



### 【新技術の特徴】

- i. 高密度の官能基の形成で結合力が高まり、炭素繊維と樹脂が強固に接合する。
- ii. 低温・低圧での樹脂含浸でコストが削減できる。
- iii. 炭素繊維はプラズマ照射で濡れ性が改善され、熱可塑性樹脂と接合し易くなる。

#### 1.2 研究開発の背景

### 【背景】

炭素繊維は、通常、母材樹脂に埋め込まれ、複合体の形で使用されている。しかしその製造プロセスが複雑なためにコストが高くなり、これまでは航空機部材などの高性能で付加価値の高い製品として、限られた分野で開発、使用されてきた。1970年代当初、 テニスラケット、高級釣り竿、ゴルフシャフトなど、高価な趣味に関わる分野から実用が始まった。次に、特別に高い信頼性が要求される航空機部材としての需要が始まった。 最近では、土木建築材、風力発電風車翼及び自動車の軽量化部材等への適用が検討されている。

本事業では、炭素繊維のプラズマ照射により複合体の軽量化や高強度化を行い、自動 車部材等に活用出来る技術・装置を開発する。自動車の場合、燃費や道路・橋などの耐 久性を考えれば、軽量化は必須である。強度に関しては、非常に強度の大きい部材を必 要とするパーツ(車体骨格、床材、プロペラシャフトなど)や、逆に多少柔軟性を持つ 方が望ましいパーツ(例えば衝突時の衝撃を吸収できるバンパーなど)が求められ、強 度ばかりでなく弾性をコントロールできることが要求される。更に、大衆車に利用しよ うとすれば、コストを下げることも重要である。これらは自動車業界の川下企業におけ る共通の課題である。

### 【研究開発の動向】

このような背景に対応して、帝人系の東邦テナックス㈱は元来炭素繊維の供給メーカ ーであったが、2011年に自動車の車体骨格に複合体を開発し、今や会社組織を編成変え して自動車部材への実用化に力を入れている。東レ㈱は自動車部材への適用を目標とし て、ナノ技術を利用した射出成形法を実現した。これは熱可塑性樹脂を用い、短時間で の成型を可能にする。しかし炭素繊維との濡れ性と接合力に問題を残している。今後、 複合体を広く普及するためには、原料の安定供給は言うに及ばず、加工技術、生産性向 上、長寿命性といった課題を解決する研究開発の取組みが必要である。

炭素繊維(原糸)に関しては、強靱であるという特徴を活かしてこれを実用化するため に、i. 陽極酸化表面活性化技術、ii. サイジング処理に依る撚り糸や編み物の形成保 持技術、iii. 樹脂を炭素繊維に強く接合するための接着剤(エポキシ)の利用、iv. 様々 な樹脂含浸・加熱と硬化の技術等の開発が行われて来た。サイジング剤は各種樹脂に応 じて調整したり、様々な種類から選ぶ必要があり、時間・労力を必要としている。

しかし、その後、複合体の強度の増強を目指し、炭素繊維と樹脂との接合力を増大す るための、新しい研究開発の成功例は無い。取り組みとしては以下の報告例がある。岐 阜大学(仲井教授)は、マレイン酸変性樹脂を使って界面の接着性を改善している。大 阪大学では、エキシマレーザー照射を利用して樹脂の深部溶融に依る積層材の接着性を 向上し、東海大学では電子ビーム照射に依って深部複合体界面部の励起結合を促進して いる。これら2つは共に複合体を形成した後の処理であるのに対して、我々の技術は、 複合体を形成する前の炭素繊維極表面(1-10 nm)をプラズマ照射により活性化する技術 である。この方が、炭素繊維内部に影響を与えず(劣化させず、強度低下をもたらさず) 接合を促進すると共に高い生産性を持つ点で有利である。

1.3 研究目標

1.3.1 プラズマ照射による炭素繊維の表面活性化技術及び樹脂との接合技術の開発

(1)炭素繊維表面活性化のためのプラズマ照射技術の開発

炭素繊維表面へのプラズマ照射による表面活性化効果については、表面の OH 及び COOH などの官能基密度を技術目標として設定する。

★プラズマ照射による炭素繊維表面の<u>官能基(OH や COOH)密度:10<sup>14</sup>/cm<sup>2</sup>以上</u> また、これまでのプラスチックフィルムの接合に関する研究により、プラズマ照射エ ネルギーは低過ぎても高過ぎても接合できないので、プラズマ照射条件としての目標 項目については、

i.最大接合強度を有する複合体を得ることができる最適なガス種特定

ii. 電圧、電流、時間及び照射エネルギー調整して最適条件を特定

として、それぞれの技術目標を以下とする。

★プラズマのガス種:<u>0, CO2, Ar, N2, のうち</u>最適ガスの選定

★最適照射ネルギー密度:100~10000 W・min/m<sup>2</sup>で特定

★目標とする表面活性化保持時間:プラズマ照射後6ヶ月を保証

(2)表面活性化炭素繊維と樹脂との接合技術の開発

炭素繊維と樹脂とを強く接合させるためには、熱エネルギーと圧力が必要であり、現 在行われている接合技術では、最大で 400℃、30MPa という過酷な条件が必要である。

これに対して、プラズマ照射した場合は、炭素繊維表面の活性化のために、脱水縮合

反応に依る化学結合の形成を促進できるので、従来よりも低温・低圧力条件での接合が 可能となる。加えて、結合力の増大に依って層間剥離などの欠陥が低減できるので、強 度が大きく向上できる。更に表面活性化保持時間は通常のプラズマ照射に比べて大幅な 延長が可能となる。

技術目標とする、炭素繊維と樹脂の接合条件は以下とする。

i. 目標とする接合条件(温度・圧力):<u>100℃、5MPa</u>

目標範囲は、温度:70~300℃、圧力:2~30 MPaとする。

ii. 機械強度の目標
 現状複合材(熱可塑性樹脂として PA6 を用いた場合)の曲げ強度:約 600MPa
 1) 定量的目標: 現状に対して 30%向上かつ 300~800MPa 制御可とする

(樹脂の種類により強度は異なる)

- 定性的目標:層間剥離、繊維の蛇行とうねり、ボイド、複合体の変形等の欠陥 低減。
- 1.3.2 実用化プラズマ照射装置及び電極の開発

研究用プラズマ照射装置の開発で培った技術を基盤に、炭素繊維と樹脂との接合を強 固にし、軽くて丈夫で、安価な複合体を製造するため、ロール状の炭素繊維にプラズマ 照射処理が可能な真空チャンバー式装置を開発する。真空チャンバー内にロールツーロ ールの機構を組み込み、巻き出しロールに未照射の炭素繊維シートを巻き、巻き取りロ ールにプラズマを照射した炭素繊維を巻き取る。その中間に放電電極を設置してプラズ マを発生し、このプラズマ領域に炭素繊維を通すことによって、炭素繊維の両面にプラ ズマ照射を行う。

技術目標は、以下のとおりである。

- ★型式:真空チャンバー式。到達真空度 5Pa 以下で真空度可変式、真空チャンバー容 量約 980L とする。
- ★処理能力:両面一括処理、処理速度 MAX 5m/min、有効処理幅 500mm とする。
- ★販売価格:1台約1億円。
- ★電極:電極とドラム間の軸方向に沿う間隔を一定に保つため、長尺でもたわみが無 く、長時間のプラズマ照射に耐え得る強度を持つ、有効照射範囲 500mm の電極を実 用化プラズマ照射装置に搭載する。
- 1.3.3 プラズマ照射炭素繊維と樹脂との複合体の機械強度の評価と接合機構の解明

接合機構の解明については、炭素繊維プラズマ照射によって形成される官能基(OH、 COOH、C=O など)と樹脂との接合力の関係、更に、官能基密度と機械強度との関係を調べ て、この結果を企業の開発に反映する。

具体的な技術目標を以下の通りとする。

・プラズマ照射炭素繊維と樹脂の複合体の機械強度の評価
 各種機械強度として、引張強度、引張弾性率、圧縮強度、曲げ強度、曲げ弾性率、層

間せん断強度を測定する。

・表面分析と接合機構の解析

i. プラズマ照射炭素繊維表面及び樹脂表面のそれぞれの OH と COOH 基の形成を確認 する

- ii. 樹脂含浸後の熱プレス硬化複合体の界面での、エーテル結合、エステル結合、無 水カルボン酸結合の存在を確認する。
- iii. 脱水縮合反応の確認

## 2. 研究体制

## 2.1 研究体制

エステック㈱は APC㈱は共同で炭素繊維表面活性化のためのプラズマ照射技術、 実用化プラズマ照射装置を開発する。岐阜大学は、機械強度の測定、接合機構の 解明などで協力する。

アドバイザーとして、大手炭素繊維メーカーである東邦テナックス㈱(帝人系)、 炭素繊維複合体メーカーとして、サカイオーベックス㈱に参加してもらい、炭素 繊維の供給と樹脂含浸複合体の作製、および強度測定と評価、自動車等への利用 に係わる助言等で協力してもらう。また、マツダ㈱からは自動車への利用に関す る助言を受け、効率的かつ効果的な開発を行う。

	補助	事業者 公益財団法人ちゅう	ごく産業創造センター
		間接補助 ▶ エステック株:	式会社
		間接補助 ▲ PC株式会	社
		間接補助 ▶ 岐阜大学	
		総括研究代表者(PL) エステック株式会社 代表取締役 永島 正嗣	副総括研究代表者(SL) APC株式会社 代表取締役 與倉 三好
2.	2 管理	里員及び研究員	

【補助事業者】

(公財)ちゅうごく産業創造センター 管理員

氏名	所属・役職
植松秀仁	産業部統括部長
松原健之	産業部 産業創出部長
中谷郁夫	産業部 部長

石原稔久	産業部 部長
佐藤あけみ	産業部 主任

### 【間接補助事業者】

エステック株式会社

(担当テーマ)

- 【1】 プラズマ照射による炭素繊維の表面活性化技術、及び樹脂との接合 技術の開発
  - 【1-1】炭素繊維表面活性化のためのプラズマ照射技術の開発
  - 【1-2】表面活性化炭素繊維と樹脂との接合技術の開発
- 【2】実用化プラズマ照射装置及び電極の開発

研究所

氏名	所属·役職
永島 正嗣	代表取締役
崔 源煥(チェ ウォナン)	技術部 主任

## 【間接補助事業者】

APC(株)

(担当テーマ)

【1】 プラズマ照射による炭素繊維の表面活性化技術、及び樹脂との接合技 術の開発

【1-1】炭素繊維表面活性化のためのプラズマ照射技術の開発

- 【1-2】表面活性化炭素繊維と樹脂との接合技術の開発
- 【2】 実用化プラズマ照射装置及び電極の開発

研究員

氏名	所属·役職
興倉 三好	代表取締役
冨田 茂久	技術顧問

### 【間接補助事業者】

岐阜大学

### (担当テーマ)

- 【1-2】表面活性化炭素繊維と樹脂との接合技術の開発
- 【3】 プラズマ照射炭素繊維と樹脂の複合体の機械強度の評価と接合機構の 解明

研究員

## 前屋. 沿階

氏名	所属·役職
野々村 修一	工学部長 教授
武野 明義	工学部 教授
西田 哲	工学部 准教授

2.3 研究開発推進会議委員

氏名	所属・役職	備考
永島 正嗣	エステック株式会社 代表取締役	ΡL
崔源煥(チェ ウォナン)	エステック株式会社 技術部 主任	
興倉 三好	A P C 株式会社 代表取締役	SL
冨田 茂久	A P C 株式会社 技術顧問	
野々村 修一	岐阜大学 工学部長 教授	
武野 明義	岐阜大学 工学部 教授	
西田 哲	岐阜大学 工学部 准教授	
松田 祐之	マツダ株式会社 技術研究所 先端材料	アドバイザ
	研究部門 構造材料研究 主幹研究員	<u> </u>
鈴木 慶宜	東邦テナックス株式会社 技術生産部門	アドバイザ
	技術開発グループ 炭素繊維技術開発チ	<u> </u>
	ーム 主任研究員	
北口 哲也	サカイオーベックス株式会社 複合部材	アドバイザ
	事業部	<u> </u>
竹内 博紀	サカイオーベックス株式会社 テクニカ	アドバイザ
	ルセンター 複合部材開発グループ	<u> </u>

## 3. 成果概要

開発テーマ	目標	結果	評価
【1】プラズマ照射	(1)について		
による炭素繊維の表	・プラズマ照射による炭素繊維表	•10 <sup>14</sup> /cm <sup>2</sup> 以上	・達成
面活性化技術及び樹	面の官能基密度 10 <sup>14</sup> /cm <sup>2</sup> 以上	了进入 <b>上</b>	
脂との接合技術の開	・プラズマの最適ガスの選定	・最適ガス選定	・達成
発	・最適照射エネルギー密度:100	• 3.01kW •	・達成
(1)炭素繊維表面活性	$\sim 10000 \mathrm{W} \cdot \mathrm{min/m^2}$	min/m <sup>2</sup>	
化のためのプラズマ	・表面活性化保持時間 : プラズマ	・7ヶ月保持で強	・80%達成
照射技術の開発	照射後6ヶ月を保証	度が数%程度の	
(2)表面活性化炭素繊		低下	
維と樹脂との接合技	(2)について		
術の開発	・目標とする接合条件(温度・圧	・大気中プレスで 975℃ 5 分	・90%達成
	力):100℃, 5MPa	275 C,5 万、 1MPa で最適	
	目標範囲:温度 70~300℃	(要微調整:圧力、	
	压力 2~30MPa	h-4][目1)	
	・機械強度の目標	・ (定量)未照射の	
	定量的目標:現状の 30%向上	38%程度向上	・90%達成
	かつ 300~800MPa 制御可	プラズマ照射条	

	定性的目標:層間剥離、繊維の	件により強度の	
	うねり、ボイド、複合体の変形等	可変制御	
	の欠陥低減	(定性)繊維のう	
		ねり、ボイド、複	
		合体の変形は低	
		減したが、層間剥	
		離強度は低下し	
		た	
【2】実用化プラズ マ照射装置及び電極 の開発	<ul> <li>・型式:真空チャンバー式</li> <li>・処理能力:両面一括処理、処理</li> <li>速度 MAX5m/min、有効処理幅</li> <li>500mm</li> </ul>	<ul> <li>・真空チャンバー式</li> <li>・両面一括処理</li> <li>処理速度</li> <li>0.5~18m/min</li> <li>処理幅 500mm</li> </ul>	・達成 ・達成
	<ul> <li>・販売価格:1台約1億円</li> <li>・電極:電極とドラム間の軸方向</li> <li>に沿う間隔を一定に保つため、長</li> <li>尺でもたわみなく、長時間のプラ</li> <li>ズマ照射に耐え得る強度を持つ、</li> <li>有効照射範囲 500mmの電極を実用</li> </ul>	・処理幅 500mm の 電極を実用化プ ラズマ装置に搭 載	・ 達成
	化プラズマ照射装置に搭載する。	・処理幅 1000mm の電極を開発	・達成
【3】 プラズマ照射炭	・プラズマ照射炭素繊維と樹脂の	・曲げ強度、曲げ	・達成
素繊維と樹脂との複	複合体の機械強度の評価	弾性率、層間せん	
合体の機械強度の評	引張強度、引張弾性率、圧縮強	断強度に絞り測	
価と接合機構の解明	度、曲げ強度、曲げ弾性率、層間	定	
	せん断強度を測定する。		
	・表面分析と接合機構の解析		
	・プラズマ照射炭素繊維表面及び	・形成を確認	・達成
	樹脂表面のそれぞれの OH と		
	COOH 基の形成を確認する。		
	・樹脂含浸後の熱プレス硬化複合	・エーテル結合の	・80%達成
	体の界面でのエーテル結合、エス	形成を推定	
	テル結合、無水カルボン酸結合の		
	存在を確認する。		
	・脱水縮合反応の確認	・脱水縮合反応を	・80%達成
		推定	

## 4. 当該研究開発の連絡窓口

当該研究開発に関する連絡窓口は、以下のとおりである。

【郵便番号】 〒730-0041
 【住所】 広島市中区小町 4-33 中電ビル2号館
 【組織名称】 公益財団法人ちゅうごく産業創造センター
 【担当者氏名】 産業部 部長 石原 稔久
 電話:082-241-9912
 FAX:082-240-2189
 E-mail:zdishiha@pnet.gr.energia.co.jp

なお、平成30年4月から組織名称等が以下の通り変更になります。

【郵便番号】 〒730-0041

【住所】 広島市中区小町 4-33 中電ビル 3 号館 5 階 公益

- 【組織名称】 財団法人中国地域創造研究センター
- 【担当者氏名】 産業創造部 主幹 石原 稔久

電 話:082-241-9912

FAX: 082-245-7629

E-mail:ishihara@crirc.jp

## 第2章 本論

## 1. プラズマ照射による炭素繊維の表面活性化技術及び樹脂との接合技術の開発

## 1.1 炭素繊維表面活性化のためのプラズマ照射技術の開発

プラズマ照射による表面の活性化を確認する方法として水滴を滴下し接触角を測定する 方法が一般的に用いられている。この方法は、樹脂フィルムの様に水の吸収のない材質で あれば有効であるが、炭素繊維のように繊維間の隙間がある材料については不向きである。

本研究では、テープ状の炭素繊維表面の活性化を測定するため粘着テープや熱圧着した 樹脂フィルムの剥離強さを測定した。なお、炭素繊維織物(以下 CF クロスと言う)へのプ ラズマ照射効果の確認は、熱可塑性樹脂であるポリアミド6(以下 PA6 と言う)フィルム を母材とした炭素繊維強化熱可塑性プラスチック(CFRTP)積層板を作製し、3点曲げ強度 を測定することで、プラズマ照射による表面活性化の効果を確認し最適プラズマ照射条件 を特定した。

### (1) プラズマ照射条件

プラズマの性質は、プラズマ照射時の真空圧、供給されるガスの種類、電極に印加され る電圧など様々なパラメータにより決められる。プラズマ照射に必要なパラメータは、

- ・供給エネルギー
- : 電圧×電流(電力)
- ・プラズマ照射性質 : ガス種、導入量
- ・プラズマ照射環境 : 真空度
- ・プラズマ照射範囲
- : 速度×照射幅(面積)

の要素があげられる。次の図は各条件を模式で表現した図である。



図 1.1.1 プラズマ照射条件の要素

これらの組み合わせは無限であるが、本研究開発では、今までのノウハウからプラズマ 処理時の真空度とガス導入量を決めておき、ガスの種類と照射エネルギーの最適化を行な った。プラズマ照射エネルギーは、エネルギー密度(単位面積当たりの供給エネルギー) として次の式で計算する。 E 値[ $kW \cdot min/m^2$ ] =  $\frac{\overline{aE[kV]} \times \overline{a}\overline{m}[A]}{\underline{M}\overline{s}\overline{m}[m] \times \overline{D}\overline{m}\overline{s}\overline{x}\overline{g}[m/min]}$  ---------------式 1.1.1

以降では、単位は省略した E 値と表現する。

(2) プラズマ照射用ガスの特定

プラズマの性質を決める導入ガスは一般的に入手が容易な工業用のガスを使用し、以下 の条件でプラズマ照射したサンプルを用いて剥離試験を行った。

- ・ガス種:5種類( $O_2$ 、 $CO_2$ 、Ar、 $N_2$ 、 $H_2$ )
  - ※ ガスの種類については非公開であるため A、B、C、D、E の記号で表記する。上記 順番でない。
- ・照射エネルギー: E 値 10.6
  ※ ガス間の有意差を付けるために照射エネルギーは強めに設定した。
- ① 粘着テープによる剥離強さ
- 導入ガスが異なるプラズマ処理炭素繊維 5 種類と処理無しの炭素繊維に粘着テープを貼 り、引張試験機で剥離強さを測定しその差を比較した。
  - · 使用試験装置

プラズマ照射:ベルジャー型真空プラズマ照射装置(エステック製)

はく離試験:引張試験機(今田製作所製)

·供給材料

炭素繊維:幅10mm テープ状繊維 (東邦テナックス社製)

粘着テープ:ポリエステル粘着テープ(日東電工㈱製)

(テープ幅:19mm、接着剤:アクリル系接着剤)

・引張試験機による剥離試験

剥離試験用サンプルの炭素繊維を固定側のクランプに固定、粘着テープを引張側 のクランプに固定し、速度 50mm/min の一定速度で引っ張り上げ、引張側の上昇変位 とその時の応力を計測した。



・結果

プラズマ照射したサンプルで粘着テープの剥離強さが上昇しており、ガス種による粘着力(引張力)の差も明確に現れた。プラズマ照射無しサンプルと比べて、ガスAとBでは約4倍以上、Cで約3.5倍、DとEガスでも約2.5倍に、剥離強さが増大したことが分かった。

一方、本テストでは炭素繊維の表面のみが評価対象となっており、粘着テープの 接着剤と炭素繊維表面の相性の影響も大きく影響していると考えられる。



図 1.1.3 ガス種による粘着テープの剥離強さ

② 樹脂フィルムによる剥離強さ比較実験

樹脂は、自動車の部品も含め産業全般に幅広く用いられている熱可塑性のポリプロピレン(以下 PP)フィルムを入手し、プラズマ照射した炭素繊維との接着性を確かめた。プラズマ照射用ガスは前回の粘着テープによる剥離強さ比較試験の結果を踏まえ、上位の A, B, Cの3種類について検証した。実験の方法と結果は以下のとおりである。

· 使用試験装置

プラズマ照射:ベルジャー型真空プラズマ照射装置(エステック製)

はく離試験:引張試験機(今田製作所製)

·供給材料

炭素繊維:幅10mm テープ状繊維 (東邦テナックス社製) PP フィルム: 厚み0.07mm

・引張試験用サンプルの形状と圧着方法

サンプル作製条件を同一にするため、プラズマ照射した炭素繊維と照射無し炭素 繊維を並べて置き、その上に PP フィルムを載せ、同時に熱圧着した。

圧着時のプレートの温度を175℃にした場合、樹脂が完全に溶けてしまい、クラン プできなくなる。165℃では、樹脂は溶けずに残っていたが、炭素繊維間の接着が弱 かった。170℃が樹脂をクランプできる状態に残る最高温度であったので、この温度 でプレスに20kNの圧力を加えて圧着接合した。



図 1.1.4 サンプルの作製

・引張試験機による剥離試験

粘着テープによる剥離強さ比較試験と同様に、サンプルの炭素繊維を固定側のク ランプに固定、樹脂フィルムを引張側のクランプに固定し、速度 50mm/min の一定速 度で引っ張りあげながらその時の応力を計測した。

・結果

樹脂による剥離試験では炭素繊維の表面だけの接着ではなく、樹脂の含浸による 効果も現れている。樹脂の剥離強さについては A ガスの方が他のガスより効果が高 いことが分かった。



図 1.1.5 ガス種による樹脂フィルムの剥離強さ

#### ③ CFRTP 積層板の3点曲げ強度測定

粘着テープによる剥離強さの比較試験で上位4種類のプラズマ照射用ガスを用いてプラ ズマ照射した CF クロスをメーカに提供し、JIS 法に基づき積層板を作製、3点曲げ強度測 定を行った。CFRTP の母材樹脂は PA6 である。

曲げ強度の傾向も剥離試験の結果と同様であり、A ガスで効果が最大限に得られたことが 確かめられた。



図 1.1.6 ガス種による 3 点曲げ強度

④ プラズマ処理による含浸性の確認

厚み 0.05mm の CF クロス両面に厚み 0.07mm、幅 30mm の PP フィルムを重ね、170℃、10 kN で熱圧着し、溶けた樹脂が繊維に含浸していく様子を確認した。プラズマ照射有無によ って含浸の様子が異なり、プラズマ照射したサンプルで炭素繊維の配向に影響を与えず含 浸していることが確認出来た。次の図にその様子を示す。



(a) プラズマ照射あり

(b) プラズマ照射なし

図 1.1.7 プラズマ照射による含浸性向上

(a) プラズマ照射ありサンプルでは、溶けた樹脂が繊維の中に含浸でき、糸の配向の変化 が無いことが視認された。プラズマ照射で CF 表面が活性化され溶けた樹脂が抵抗無く繊維 の中に含浸したと推測される。含浸性がよく積層板の中の空隙の発生を抑えられることが 後述する SEM 端面観察でも確認出来た。(b) プラズマ照射なしサンプルでは、樹脂が含浸さ れた領域の外部で糸が外側にずれていることが分かる。これは、熱圧着によって溶融した 樹脂が CF クロスの中央部から外側に流れた時、うまく含浸出来ず一部が縦糸を押したと推 測される。 先述の CF クロスと PP 樹脂の積層板について断面 SEM 観察を行った。

プラズマ照射ありの積層版では、照射なしの積層板に比べ、大幅に空隙が低減されていることが分かる。残っている空隙はプレス時の温度や圧力の最適化により更に低減できると推測する。



図 1.1.8 断面 SEM 結果

### (3) プラズマ照射エネルギー

プラズマ照射用ガスはAガスに特定された。Aガスを用い CFRTP 作製により優れたプラズ マ照射条件を見出すために、積層板を作製しその強度を測定・比較する実験を行った。

JIS 規格では炭素繊維強化プラスチック(CFRP)の強度測定方法として3点曲げ(A 法)及び4点曲げ(B 法)による曲げ試験方法が規定されている。本研究開発では、CFRP メーカーでも広く用いられている3点曲げによる曲げ試験方法を採用した。3点曲げ試験用の試験 片の大きさ及び試験方法は以下のように定められている。

試験片: 長さ(1) =100±1 幅(b) =15±0.2 厚さ(h)=2±0.4 支点距離: 80mm 試験速度:  $5\pm1mm/min$ 



図 1.1.9 JIS 法による 3 点曲げ試験方法

次の式より曲げ破壊強さまたは曲げ強さを計算する。

(a) (δ/L≤0.1)になる場合 (たわみが少ない場合)

(b) (δ/L>0.1)になる場合 (たわみが大きい場合)

- $P_b$ :破壊時の荷重または最大荷重 (N)  $\{kgf\}$
- L : 支点間距離(mm)
- b : 試験片の幅(mm)
- h : 試験片の厚み(mm)
- δ:荷重 Pb の時のたわみ(mm)

本研究開発でもプラズマ照射した CF クロスと PA6 の積層板を作製し、3 点曲げ強度の測 定値から最適なプラズマ照射エネルギーを探ることした。しかしながら、エステック㈱保 有の3 点曲げ試験機は、小型で測定可能最大荷重が十分ではなかった、試験片及び支点距 離を調整し、「簡易試験法」を用いて試験片間の強度の差を測定することにした。



図 1.1.10 3 点曲げ試験方法

簡易試験法では、式 1.1.2 及び式 1.1.3 から試験片の幅は 15mm に維持し、支点間距離 L を 40mm に短くすることで、荷重 Pb が小さくても、試験片の厚み b の厚みを調整すること で測定可能範囲を広げた。

測定装置の測定可能最大荷重が 50N の時、試験片の厚み 0.5mm にすると 800 (たわみ有り 時 850) MPa まで測定可能になる。

測定可能最大荷重を 500N に改造してからは、試験片の厚みを 1.0mm し、最大測定可能値 2,000 (たわみ有り時 2,125) MPa で測定を行った。

	たわみδが 4mm 以下で	たわみδが4mmを超え
	δ/L≦0.1の場合	δ/L>0.1 の場合(例δ=5mm)
最大荷重 50N	$\sigma_{\rm b} = \frac{3 \times 50 \times 40}{3 \times 50 \times 40} = 800[MPa]$	$\sigma_{\rm b} = \frac{3 \times 50 \times 40}{2} \left[ 1 + 4 \left( \frac{5}{2} \right)^2 \right] = 850 [MPa]$
試験片厚 0.5mm	$2 \times 15 \times 0.5^2$	$2 \times 15 \times 0.5^{2}$ [ 1 (40) ] $2 \times 15 \times 0.5^{2}$ [ 1 (40) ]
最大荷重 500N	$3 \times 500 \times 40$ = 2 000[MDz]	$3 \times 500 \times 40 \begin{bmatrix} 1 & 4 & 5 \\ 1 & 4 & 5 \end{bmatrix}^2 = 2.125 [MBc]$
試験片厚 1mm	$\sigma_{\rm b} = \frac{1}{2 \times 15 \times 1^2} = 2,000[MPa]$	$o_{b} = \frac{1}{2 \times 15 \times 1^{2}} \begin{bmatrix} 1+4 \\ 40 \end{bmatrix} = 2.125 \begin{bmatrix} MPa \end{bmatrix}$

表 1 簡易試験法による測定可能範囲

① プラズマ照射効果の傾向

プラズマ照射効果の傾向を簡易的に確認するために、CFクロス8枚とPA6フィルム16枚の試験片を用い、単純な方法として、曲げによる破壊時の曲げ荷重を比較した。

広い範囲の比較では 2kV 印加電圧による E 値 2.12 を複数回照射することで照射エネルギーを倍増させた。低い範囲の比較では 2kV 以下に印加電圧を下げて比較した。





(a)の結果から、E 値 4.24 以上の条件では、照射エネルギーが増加すると炭素繊維複合体の強度が減少する傾向であることが判明した。(b)の結果では、E 値 2.12 以下の低いエネルギー範囲では E 値 0.11~0.49 の範囲でピーク値が見られた。即ち、複数回の照射が必要な高いレベルの照射エネルギーではなく、1回の照射と電圧の調整で最適条件が特定出来る可能性を確認した。

<熱硬化性炭素繊維強化プラスチック(CFRP)でのプラズマ照射効果>

従来の CFRP 用 CF クロスに、エネルギー範囲の E 値 0.11~0.49 で処理し、JIS 規格の 3 点曲げ強度試験を依頼して、次の結果が得られた。



図 1.1.12 CFRP での効果

平均値で比較すると E 値 0.16 で強度の向上が見られた。CFRP 用クロスでもプラズマ照射 による複合体の強度改善効果があることが判明した。即ち、熱硬化性樹脂用のサイジング 剤が塗布されている炭素繊維でもプラズマ照射による表面改善効果があることが分かった。

しかし、CFRP は既に理論強度に近い水準まで達しているため、残された強度アップ代は 少ないと言われており、これ以上の最適化は省いた。

② プラズマ照射効果の詳細比較

プラズマ照射エネルギーと照射による効果の傾向を検討してきたベルジャー型プラズマ 照射装置(STC 保有研究機)と本研究開発で新たに制作した実用化プラズマ照射装置では、 スケールアップによる差が生じた。その差を次の表で示す。

区分	ベルジャー型プラズマ照射装置	実用化プラズマ照射装置
照射空間	ガラスベルジャー 約 80L	ステンレス製チャンバー 約 980L
電極	放電範囲 150mm 1本	放電範囲 620mm 4本

表 2 プラズマ照射装置間の仕様の差

仕様の差があるため、実用化プラズマ照射装置で低い範囲のエネルギー水準で再度プラ ズマ照射の効果を比較した。

実用化プラズマ照射装置ではより面積の広いプラズマ照射 CF クロスが確保出来るため、 試験片の数を増やし、3 点曲げ強度測定による比較を行った。

積層板は、測定装置の測定範囲を考慮し、CFクロス7枚とPA6フィルム14枚の構成で、 理論厚み0.6mmの試験片で測定した。積層板の構成や作製方法については「1.2表面活性化 炭素繊維と樹脂との接合技術の開発」で述べる。



図 1.1.13 照射エネルギーと曲げ強度の関係

プラズマ照射と曲げ強度の関係では、2つの山に分かれ、E値 0.48の低いエネルギー水 準と E 値 2.77 の比較的高い水準で強度アップ効果が現れていた。

<熱可塑性炭素繊維強化プラスティック(CFRTP)の確認>

上記の社内テストで特定した E 値 0.48 と E 値 2.77 近辺のプラズマ照射エネルギー条件 で処理した CF クロスを炭素繊維メーカーに提供し、CFRTP の作製及び JIS 規格による3点 曲げ強度の測定を行った。



(a) CFRTP 試験片(PA6 樹脂)

## 図 1.1.14 CFRTP 積層板及び照射電圧と曲げ強度の関係

その結果、E 値 0.48 近辺の条件では未照射(BL)より低い結果となり、E 値 2.77 近辺で BL 材を上回る結果が確認出来た。

③ 最適プラズマ照射条件の特定

メーカーに依頼していたテスト結果に基づき、E 値 2.77 時の印加電圧を固定して、プラ ズマ照射時の CF クルスの送り速度を 0.1m/min 刻みで制御してプラズマ照射処理を行った。 電流値は印加電圧とプラズマ照射時のチャンバーの条件により変化するため、E 値もその 都度若干の変動がある。今回の実験では、実測した電流値を適用した E 値を示した。



図 1.1.15 プラズマ照射条件の特定

測定結果では、曲げ強度は E 値 3.01 でピーク値となっており、プラズマ照射エネルギーの最適値は E 値 3.01 kW・min/m<sup>2</sup> であることを特定した。

④ 表面活性化の保持

2017 年 7 月 13 日に照射エネルギー毎の CF クロスを作製して、翌日の強度測定で最適 E 値 3.01 を突き止めた。当時の CF クロスを保管して置き、7 ヶ月後である 2018 年 2 月 14 日 に同じ接合条件で積層板を作製し、3 点曲げ強度を測定した。



図1.1.16 7ヶ月後の3点曲げ強度測定結果

最適条件の前後の値では 7~10%の強度低下があったが、最適 E 値 3.01 では初期強度の約 3%程度の強度低下でとどまっていた。すなわち、最適条件でのプラズマ照射処理では、強 度アップ効果と共に、照射効果の持続特性も兼ねて持つことが確認された。

## 1.2表面活性化炭素繊維と樹脂との接合技術の開発

CFRTPの強度を向上させるためには、炭素繊維と樹脂間の含浸性を高める必要がある。特に熱可塑性樹脂は熱で溶けたときの粘度が比較的高いため、炭素繊維の間に樹脂が含浸しにくく、強度低下や層間はく離の原因となるボイド(空隙)が積層板の中に発生するという課題がある。プラズマ照射した CF クロスに、母材の PA6 樹脂が最適に含浸出来る、プレス圧、加熱温度、加熱時間等の接合条件の最適化を行った。

### (1) プラズマ照射条件検討のための積層板作製

① 積層板の構成と厚み

本研究開発で使用した CF クロス及び PA6 フィルムの厚みは以下の通りである。

CFクロス厚み:35.6µm(計算値)

※ SA-3203(サカイオーベックス(株製)

CF クロスの重さ: 63g/m<sup>2</sup> 繊維密度: 1.77g/cm<sup>3</sup> より厚みtを計算

 $100 \text{ cm} \times 100 \text{ cm} \times \text{t} \times 1.77 \text{g/cm}^3 = 63 \text{g}$ 

t = 0.00356cm = 35.6 µm

·PA6 フィルム厚み:25µm

- ・理論厚み:使用する CF クロスと PA6 フィルムの厚みの和
- ・Vf(繊維体積含有率):体積中の繊維の割合

例えば、CFクロス1枚の両面に PA6フィルム2枚で積層した場合

理論厚み =  $35.6+25\times2=86.5\mu$  m

Vf = CF クロス厚み÷理論厚み = 35.6 ÷ 86.5 ≒ 0.412 で約 41.2%になる。 積層板を作製した時、出来上がった厚みが理論厚みより厚い場合、内部にボイドが残っ ている可能性が高いため、厚みを理論厚み以下に作製する必要がある。

② 真空加熱油圧プレスを用いた積層板の作製と改善



図 1.2.1 積層板作製方法

CFRTPの積層板は、図 1.2.1 のように PA6 フィルムと CF クロスを交互に重ね合わせ、離型 フィルムで保護し、熱盤プレスで加圧し成形する。

大気中の予備テストで、PA6フィルムが加熱中に酸化し、ひどく変色してしまう現象が発生したため、安定した積層板作製すべく、真空プレスで積層板を作製することになった。

積層板は CF クロス 8 枚と PA6 フィルム 16 枚の理論厚み 0.68mm の積層板とし、PA6 母材 の CFRTP 作製に一般的に用いられている 280℃、1MPa の条件で成形し、3 点曲げ強度を測 定した。

しかしながら、図 1.2.2(a) であるように曲げ強度のバラツキが非常に目立つ結果が得られた。積層板から裁断した試験片の厚みは、図 1.2.2(b) に示したように、0.69mm 以上でムラも大きいことが判明した。これがバラツキの大きい原因となっていた。



図 1.2.2 真空加熱油圧プレス機で作製した積層板の測定結果

試験片の厚みが安定して作製できないと照射エネルギーと曲げ強度の関係を解明するこ とが困難になるため、試験片の厚みを一定にする対策を講じた。

③ 積層板の厚みムラ解消策

積層板成形に用いた真空加熱油圧プレス機は小型で機械的剛性が弱く、力を加えると熱 盤の平行度が狂うことが調査の結果判明した。貧弱なプレスでも安定した積層板を作製す るための方法として、厚みガイドを用いる方法を採用した。



図 1.2.3 厚みガイド板を用いた積層板作製

CF クロスと PA6 フィルムの積層板をガイド板の中央に置いて加圧すると、ガイドの厚み までプレスの面が作用し、積層板全体で同じ厚みで押し付けることになる。部分的に高い 圧力がかかることをガイド板によって防ぐこともできるので積層板には同じ圧力がかかる。

厚みガイド板の厚みが 0.565mm であり、加熱時の樹脂の流れ出しも考慮し、積層板の構成を1層薄くし、CFクロス7枚とPA6フィルム14枚に変更して理論厚 0.60mm の積層板を 作製することにした。



成形時にボイドが残らないようにするため、プレス圧も 1MPa から 1.5MPa に上げた。

図 1.2.4 厚みガイド板を用いた作製した積層板の測定結果

厚みガイド板を用いた作製した積層板では厚みムラがなくなり、図 1.2.4 のように 3 点 曲げ試験による曲げ強度の結果も偏差の少ない安定した結果が得られた。

積層板を用いたプラズマ照射条件の検討には、厚みガイドを用いて作製した積層板を用いて検討を行った。

④ 真空熱盤プレス導入と積層板作製の改善

熱盤の精度と剛性が高い真空プレスの導入により、安定した積層板作製が可能になった。





導入した真空熱盤プレスは以下の特徴を持つ。

- ・熱盤サイズ: 300×300mm(有効加熱範囲 200×200mm)
- ・プレス圧: 油圧制御による一定圧維持
- ・温度管理: プログラミングによる自動制御
- ・チャンバー環境: 真空可能(加熱による酸化防止)

熱盤のサイズが大きくなったため、積層板のサイズを 150×150mm に拡大し、試験片の N 数を11枚まで増やすことが出来た。厚みも、より JIS 規格に近づけ、CF クロス 12枚と PA6 フィルム 24枚の構成の 1mm にした。

積層板成形時のプレス圧、プレス温度を図 1.2.6 のように自動制御した。



図 1.2.6 真空熱盤プレスの温度と圧力制御

自動制御により試料成形条件一定になったため、積層板作製時の外乱の影響がなくなり 一層安定した評価が可能となった。これにより、20ページ図 1.1. 15 のプラズマ照射条件 の最適値を見出すことが出来た。

真空熱盤プレスを用いた、プレズマ照射条件検討のための積層板作製条件は表 3 の通り である。

項目	設定値	備考
積層板構成	CF クロス 12 枚 PA6:24 枚	Vf: 41.6%(理論値)
接合温度	280°C	10 分間キープ
接合圧力	1.5MPa	
積層板厚み	t1(目標値)	t1 厚みガイド使用

表 3 プラズマ照射条件検討用積層板の接合条件

### (2) 実用化プラズマ照射条件検討

プラズマ照射条件の最適値を見出すための接合方法として、真空中で厚みガイドを用い て積層板を作製して評価し、最適プラズマ照射条件として、E値3.01kW・min/m<sup>2</sup>にたどり着 くことが出来た。

しかしながら、生産現場での積層板作製は、大気中の環境で熱盤プレスが行われている ので、実際の積層板作製の条件に近づけ、プレスの真空機能を使わないで積層板の作製を 試した。そして、厚みガイドも廃止し、プレス圧の最適化も試みた。

150×150mmのCFクロスとPA6フィルム積層を120×120mmの銅板で鋏、大気中で熱プレスした。プラズマ照射条件の最適値を見出すための接合条件では、積層板が大きく湾曲し、糸の配列が乱れる現象が発生したので、接合温度とプレス時間、プレス圧を調整しながら条件を探った。









先ずは、今までの条件をそのまま適用して、積層板を作製したが、図 1.2. 8 の①のよう に大きく湾曲した積層板が出来上がった。②のプラズマ照射したサンプルでも少なくはな ったが湾曲が残っていたので、圧力を下げ、更に温度を下げた上で、接合時間を半分の 5 分にした所、⑤と⑥の様に平坦なサンプルが作製出来た。次の表に各々のサンプルについ て条件を整理した。

		プレス条件		CEAHZ	
No	温度	圧力	時間	しF クロス プラブラ加理左無	積層板形状
	(°C)	(MPa)	(分)	ノノスマ処理有無	
$\bigcirc$	280	1.5	10	処理無し	多きく湾曲
2	280	1.5	10	処理有り	湾曲
3	280	1.0	10	処理無し	湾曲
4	270	1.0	10	処理無し	湾曲
5	270	1.0	5	処理無し	平坦
6	270	1.0	5	処理有り	平坦

表 4 プレス条件と積層板の形状

接合温度 270℃、圧力 1MPa、時間 5 分で湾曲のない積層板が得られた。プラズマ照射したサンプルでも同じく平坦な積層板が得られた。

プラズマ照射した最適プラズマ照射条件で処理した CF クロスを用いて、低い温度と高い 温度で作製した積層板の強度測定を行った。



図 1.2.9 プラズマ照射サンプルのプレス温度と曲げ強度の関係

プレス温度 250℃から 280℃までの範囲で 10℃刻みの積層板を作製し3点曲げ強度を測 定すると、270℃と 280℃のサンプルでより高い強度を示していた。ただし、280℃のサン プルでは繊維の配向の乱れが生じていて積層板の湾曲も見られた。 上記両サンプルの中間の温度である 275℃のサンプルを作成し測定した結果、927MPa も最も高い曲げ強度を示し、この温度が最適接合温度であると判断される。積層板の形状 も良好であった。

以上の結果から、接合温度が低い場合は、PA6 自体の流動性が足りず繊維の間へ含浸し づらく、結果、積層板の強度が低下すると推測される。

275℃で最高強度を示してから 280℃で強度低下してしまうのは、高温により樹脂の溶融 粘度は下がるが、熱の影響で樹脂の酸化による変質や CF クロス表面の官能基との反応に悪 影響を及ぼしたと考えられる。

接合温度 280℃は CFRTP メーカで用いられている条件ではあるが、プラズマ照射した CF クロスを用いる場合は、接合温度を既存より低めに設定することでより積層板の強度向 上効果をより発揮出来ると判断する。

## 2. 実用化プラズマ照射装置及び電極の開発

炭素繊維クロス(炭素繊維織物)をロールツーロール処理可能な大型の実用化プラズマ照 射装置を製作した。

装置の構成は、プラズマ照射処理が行われる処理部(大型の真空チャンバー)、ローラや 真空をコントロールする制御部、電極の温度調整部、チャンバー内を真空に保つ真空ポン プ、プラズマ電源で構成される。



図 2.1 実用化プラズマ照射装置の外観

装置に組み込まれた機構は以下の条件を満たす機構である。

- ・プラズマ処理面選択機能:両面又は片面のいずれかを選択可
- ・プラズマ照射効率アップ:新型の電極を開発
- ・処理速度(送り速度): MAX 5m/min、処理時一定速度維持出来ること
- ・真空度制御:到達真空度 1Pa、プラズマ照射時に真空度を一定に維持
- ・電極の冷却:放電による電極及び材料表面の温度上昇を防止

(1) 処理部(チャンバー内)

炭素繊維クロスロールの巻出、巻取、プラズマ照射は作業部全体をチャンバーで覆い、 内部を真空にして行われる。手動で開け閉めが出来るよう、軽量のチャンバーを製作した。 サイズは以下のとおりである。

内径: φ1042mm 長さ: 1150mm (直線部)、1350mm (max 鏡板頂点まで) 容量:約980L



チャンバー内部の各構機構は以下の断面図の通りである。

図 2.2 処理部(チャンバー内の作業領域)の構成



図 2.3 チャンバー全開状態

チャンバーは横にスライド出来る可動式にすることで作業領域が完全に露出できる。炭 素繊維ロールを容易に脱着できる作業性の確保と真空側の全部品について簡単に点検及び 掃除が出来るメインテナンス性を向上させた構造である。 巻出し・巻取り軸

炭素繊維ロールを装置の正面で出し入れできるよう、作業領域の表側に軸を受けるホル ダーを上下に設けた。下の方が巻出し、上の方が巻取り側になる。

軸は両側にベアリングを装着しており、炭素繊維ロールを装着した状態で持上げベアリ ングで位置合わせし、ホルダーに載せてからクランプで固定する。

2本の軸は同じ形状をしており、左右の区別も無いので、方向などを気にせず使用できる。



巻出し・巻取り軸

軸受け

図 2.4 巻出し・巻取り軸

軸に装着可能なロールのサイズを次の図 2.5 に示した。炭素繊維クロスのロールサイズ が幅 500mm 以下、巻径 315mm 以下のロールであれば処理可能である。

ロールのコアーは、真空の中で不純物(若しくはガス)を発生しないようにするため、 プラスチック製のコアーを使用する。



図 2.5 炭素繊維ロールのサイズ

軸に炭素繊維ロールやコアーを装着するには、図2.6のようにロール着脱機構を使用す る。トグルクランプで軸の片方のベアリングを押え、軸を片持状態にして、ロールをスラ イドさせ装着する。特に重さがあるロールの場合は台車を使用する。台車の上盤は電動で 高さを調整出来るので、軸とロールの中心高さを合わせて、実用化プラズマ照射装置の本 体側のガイド板に沿って直動し、軸にロールを装着する。軸が回転する時にロールが空回 りしないよう、軸上にあるロール固定用六角を回し軸とコアーをしっかり固定する。 炭素繊維ロール装着した軸は重量物であるため、リフターで持上げホルダーに載せる。



図 2.6 ロール着脱機構



(a)手動リフター



(b) 電動リフター(STC 保有機)

```
図 2.7 リフターを用いたロールの出し入れ
```

② 駆動と張力維持機構

ドラム電極の上部に駆動ローラを配置した。駆動ローラは炭素繊維の進行速度を制御する。駆動用モータは正確な速度で制御するために AC サーボーモータを用いた。最大 25m/min まで炭素繊維を送る事ができる。炭素繊維の送り中に滑らないよう、ゴムの部分にはエチ レン・プロピレン・ジエンゴム (EPDM)を選定した。

真空チャンバー内に6本のフリーローラを配置し、炭素繊維を巻出し側から巻き取り側 への進行をガイドした。その内2ヶ所のフリーローラはテンションコントローラで炭素繊 維の張り状態検出し、巻出し・巻取りローラの駆動側にあるパウダークラッチへのフィー ドバック信号により軸にかかる力を調整することで炭素繊維に一定の張力がかかるように 制御した。



図 2.8 ドラム電極と駆動ローラ

③ ドラム電極と新型対向電極の開発

作業領域の裏側に2本のドラム電極を配置した。炭素繊維が下のドラムから上のドラム にS字で進行する間に両面にプラズマ照射する。

ドラム電極は炭素繊維との接触面積を大きくするため、直径 260mm で製作し、表面は摩擦による摩耗とプラズマ照射による変質を防ぐために、高硬度の表面処理と研磨処理を施した。プラズマ照射による温度上昇を防ぎ、プラズマ照射時の炭素繊維の温度を一定にするために、ドラムの内部には冷却水が流れる構造にした。

プラズマ照射効果をより高めるために、新たな構造の電極を開発した。図 2.9 にその構造を示す。

プラズマ照射エネルギーは電極の長さが長くると、単位面積当たりのエネルギーは減少

する。エステック㈱で今まで使用していた電極は、処理が行われるドラム電極の面を大き く超える範囲までプラズマを発生させていて、エネルギー効率の面で不十分であった。 新型の電極では、余剰放電部分がなく、導電体の長さを精密に制御した電極として完成 した。



図2.9 新型電極の開発

新型電極の導電体は、ドラム電極の幅 600mm に対し、電極装着時のズレやエッジ部分での放電を和らげるために長さ 620mm で製作した。

電極の配置については、よりマイルドなプラズマ照射処理を実現するため、照射面あた りの電極数を 4 本にした。投入するトータルの照射エネルギーは変わらないが、各電極か ら 1/4 のエネルギーで 4 回照射される効果が得られる。よりマイルドな照射を重ねて行う ことでプラズマ照射効果をさらに高めた。



図 2. 10 4本の電極配置

将来、生産用装置として発展させるためには、一般に流通されている 1000mm を超える炭 素繊維クロスへの対応が必要であり、電極の長尺化が必須である。本研究開発で開発した 電極の構造を長尺化して、他の大型真空装置に実装し、性能を試したところ、電極自体の 機械的強度、プラズマ照射の均一性や安定性が確認された。そして、24時間以上の長時間 の照射でも問題なく動作することを確認した。

### (2) 制御部

チャンバー内の駆動ローラー、ドラム電極2本は真空側から回転導入機を経て大気側に 出ている軸を直接回転させる。各軸はタイミングベルトとキヤでつなぎ、軸間の回転速度 のズレが起こらない機構にした。駆動原はACサーボーモータを用いて、回転速度を正確に 制御し、炭素繊維の送り速度を0.5~18m/minの範囲で0.1m/min刻みで設定が可能である。

(3) 真空及びガス導入

真空制御

タンク容量 980L のチャンバーを素早く真空環境にするために 3 台の真空ポンプを配置した。



図 2.11 真空ポンプ

ポンプの排気能力は以下のとおりである。

- ・メインのコントロールポンプ:10,000L/min (メカニカルブースタポンプを追加)
- ・ 荒引きポンプ2台: 2,400L/min(1台当たり1200L/min)

真空引き初期段階では素早く真空にするために3台共に動作し、所定圧力に達した時は 2台の荒引き用ポンプは配管のバルブを閉めて停止する。最終真空度の調整はメインのコ ントロールポンプ1台で行う。

到達真空度は 1Pa で、運用においては 6Pa まで真空化し、プラズマ照射時には設定圧力 で運転する。チャンバー内の圧力調整はチャンバーとメインのコントロールポンプの間に 設けた調節弁の開度を制御して行う。プラズマ照射中、計測した真空圧と設定圧の値を比 較するフィードバック制御で調節弁を常に開け閉めしながら真空度を保つ。プラズマ照射 により、チャンバ内の圧力が大幅に変動しコントロールポンプで対応しきれなくなった場 合は、粗引きポンプも同調作動しメインのコントロールポンプを補うよう制御した。

ガス導入

プラズマ照射用ガスは装置の側面から供給する。一般用2系統と特別1系統の導入ラインを設け、複数のガスを同時に導入できる構成にした。供給するガスの量はそれぞれの系統に設けたマスフローコントローラーで正確に制御する。



図 2. 12 ガス導入ラインとロータリージョイント

② 冷却水

プラズマ照射中の電極を一定温度に維持するためにドラム電極と対向電極に冷却水を流 す。ドラム電極は電極自体が回転するため、ロータリージョイントを介して内部に冷却水 を入れ、電極を冷やした水を回収する。 対向電極には直接ホース配管を接続し冷却水を循環させる。冷却水の流量の制御は、装 置前面に流量計を設け、ドラム電極と各対向電極への流量を制御した。



図 2.13 電極冷却用の流量調整

(4) 制御用ソフト (PLC)

すべての操作は装置正面のタッチパネルで行う。タッチパネルには操作用ボタン及び装置の状態をモニタリングできる画面を設けているため、ひと目で装置全体の動作を確認することができる。



機器操作スイッチ



「連続設定/状態表示」のスイッチを押すと図2.15の設定画面が表示される。

処理速度 m/min	45.	6 🍱	\$73-6	45.	6 閉	じる
処理長さ m	1234. !		56 ~ 234. !	123 56 IN	34. 56 ≋#u Dt	9F
ガス流量	Ħ	ス1	ガフ	ガス2		3
mL/min	456	456	456/	456⁄ <mark>456</mark>		456
チャンパー圧力	チャンバー圧力Pa		i-mn m	ブ全	開率9	6
345.6/345.6			345.6	5	P DOW	N
テンションコントローラ モート゜		処理回数				
AUTO	9P		12/	12	10長押し 引やット	

図 2. 15 プラズマ照射条件設定画面

この画面から連続処理に関わるパラメータとガス量とチャンバー圧のプラズマ照射条件 の設定が出来る。画面の白い数字は設定値を青緑色は現在の値を意味し、設定値の入力と 現在状況のモニタリングが同時に可能である。各項目に関する詳細は表 2-1 に示した。

項目 単位 内容 設定範囲 処理速度 m/min 材料の送り速度  $0.5 \sim 18$ 処理長さ 左は正転時の距離、右は逆転時の距離 m  $0 \sim 9999.99$ 制御画面で選択したガスの流量を設定 ガス流量 mL/min  $2 \sim 100$ 複数選択の可能 チャンバー圧力 プラズマ処理時のチャンバー圧 Pa  $\sim 266$ コントロールバ バルブ開信号で開けるバルブの開度  $0 \sim 100$ % ルブ開閉率 ゆっくり排気する場合に使用 巻出、巻取時の張力をフィードバックで テンションコン AUTO/STOP トローラモード 制御する時に AUTO を選択、STOP は手動 ドラムの回転方向を正逆転することで複 処理回数  $0 \sim 99$ 数回の処理

表 5 プラズマ照射条件設定項目

(5) 運用の例

実用化プラズマ照射装置を用いた炭素繊維クロスのロールツーロール処理は以下の手順 で行われる。

- ① 巻取ホルダーに、カラのプラコアを装着しロール軸をセット
- ② 巻出ホルダーに、炭素繊維クロスロールを装着し軸をセット
- ③ 炭素繊維クロスの先端をローラとドラム電極の所定の経路をくぐり巻取ロール面に 貼り付け
- ④ 巻取、巻出軸を回転させ、所定の張力をかける
- ⑤ チャンバーを閉め、自動運転開始
- ⑥ 自動運転は、チャンバー内の真空度を管理しながら炭素繊維クロスを巻取しながら プラズマ照射を行う。図 2.16 でチャンバー内の真空度と作業の内容を示した。



図 2.16 チャンバー内の真空度変化とプラズマ処理

- ・粗引き : チャンバー内の空気を排気し真空化
- ・置換 : 真空状態をプラズマ処理ガスで注入し置換
- ・荒調 :設定した処理圧になるまで排気
- ・調圧 : コントロールバルブで排気速度を制御し処理圧力を維持
- ・処理 : プラズマ照射、炭素繊維クロスの巻取開始でプラズマ照射実行
- ・終了 :炭素繊維クロスの設定巻取長さに達すると、プラズマ照射、巻取を停止し、チャンバー内を排気して、全バルブを閉めて停止
- ⑦ 炭素繊維クロスの端末処理をし、取出して作業終了

## 3. プラズマ照射炭素繊維と樹脂との複合体の機械強度の評価と接合機構の解明

3.1 プラズマ照射炭素繊維と樹脂の複合体の機械強度の評価

炭素繊維の表面処理効果が十分に発揮され、樹脂との接着性が向上した上で複合体を成 形したとしても、機械的強度に十分な効果が表れるとは限らない。これは、内部に気泡が 残留したり、繊維束内部まで樹脂が浸透しなかったりと言ったケースに起こる。そこで、 炭素繊維複合体の試験経験が豊富なサカイオーベックス株式会社複合材料事業部に依頼し て機械的特性を評価した。

まず、プラズマ照射条件を広範囲変えた試験片で検証し(1回目)、その後、条件を絞った形で再検証(2回目)した。実験に用いた開繊炭素繊維織物のグレードと物性値を表 3.1.1 に示す。樹脂はポリアミド6フィルム(融点 215℃,比重 1.14,25µm)を用い、大気中で 成形している。

		式 I. DINAD	人 升下和成小田和战 1950 2.	阿工吧		
	グレード	繊維重量	繊維弾性率	繊維強度	繊維伸度	繊維密度
		$[g/m^2]$	[GPa]	[GPa]	[%]	$[g/cm^3]$
炭素繊維織物	SA-3203	63	240	4400	1.8	1.77





図 3.1.1 に示すように、樹脂フィル ム(PA6) と炭素繊維織物を 30 層、 PA6フィルムを 60 層交互に積層し た。積層数は, JIS 試験規格寸法に 収まるように設定した織物とフィ ルムは 140mm×190mm にカット したものを積層した。表面処理条 件を徐々に強くして、表 3.1.2 のよ うに SCF-1 から SCF-6 の炭素繊維 織物を用意した。

#### 表 3.1.2 試験水準と試験項目

	式験水準	試験項目				
		3点曲げ試験	層間せん断試験			
SA-3203	未照射	6本	5本			
"	S C F - 1	6本	5本			
11	SCF-2	6本	5本			
11	S C F – 3	6本	5本			
"	S C F – 4	6本	5本			
11	SCF = 5	5本	5本			
11	S C F – 6	6本	5本			

表 3.1.3 および図 3.1.2 に機械的特性の評価結果を示す。含有繊維量にわずかにバラツキが生じ るため Vf50%になるように換算している。曲げ弾性率は、プラズマ照射が進むにつれ上昇する 傾向にあるが、曲げ強度、弾性率および層間せん断強度はほとんどが低下傾向か未照射と同等の 値となった。我々研究グループ内の評価結果では、機械的特性にも効果が認められている。 樹脂の含浸性に関しては、超音波探傷画像により確認したが問題がないレベルであった。

表	3.1.3	SA-320	)3/PA6	成形板(	り機械的特性

	未照射	SCF-1	SCF-2	SCF-3	SCF-4	SCF-5	SCF-6
曲げ強度 [MPa] (Vf 50%換算値)	709	671	673	656	671	731	716
曲げ弾性率[GPa] (Vf 50%換算値)	49.3	50. 1	52.5	52.8	53.0	53.8	56.4
層間せん断強度[MPa]	47.4	34. 5	31.6	32.6	30.5	31.5	27.9
破断ひずみ[%]	1.55	1.47	1.40	1.35	1.38	1.53	1.41



図 3.1.2 SA-3203/PA6 成形板の曲げ強度と弾性率.

3 点曲げ試験の応力ひずみ曲線を図 3.1.3 に示す。未処理とプラズマ照射した試料について、 試験 6 回分を表している。これを見ると、未処理試料は限界の応力で突然破断しているの に対して、照射試料は段階的に破壊が進むことが分かる。この曲線から破断に要したエネ ルギーを推定するとふたつのサンプルで大きな差がないことが分かる。界面の接着性が劣 ると言うより、むらがあるため、界面接着性に劣る炭素繊維から徐々に界面破壊を起こし ていると推定できる。



図 3.1.3 SA-3203/PA6 成形板の応力ひずみ曲線 (左未処理、右 SCF-6).

また、XPS等による表面改質効果の推定結果から、プラズマ照射効果は、1)繊維のサ イジング剤表面への改質、2)サイジング剤のスパッタ除去、3)炭素繊維の表面酸化層 の改質、3)炭素繊維表面酸化層のスパッタ除去、4)炭素繊維の改質とスパッタの繰り 返しへと進行することが予想される。そこで、照射エネルギーおよび速度等について最適 と考えられる照射条件を設定し、その前後の条件について2回目の試験を行った(表 3.1.4)。

成形条件は1回目と同じ である。表3.1.5は、2回 目の結果をまとめた表で あり、図3.1.4および3.1.5 は、それをグラフにしたも のである。

表 3.1.4 SA-3203/PA6	成形板の機械的特性(2回目)
---------------------	----------------

	試験水準	試験項目		
	×.	3 点曲げ試験	層間せん断試験	
SA-3203	BL(未処理)	6本	5本	
"	SCF-1.3(弱い)	6本	5本	
"	SCF-1.0(中程度)	6本	5本	
"	SCF-0.9(最適)	6本	5本	
"	SCF-0.7(強い)	6本	5本	

表 3.1.5 SA-3203/PA6 成形板の機械的特性(2回目)

	BL	SCF-1.3	SCF-1.0	SCF-0.9	SCF-0.7
曲げ強度 [MPa] (Vf 50%換算値)	670	621	679	606	612
曲げ弾性率[GPa] (Vf 50%換算値)	51.8	52.6	52. 2	52.4	52.1
層間せん断強度[MPa]	39.5	23. 9	26.5	27.0	26.8
破断ひずみ[%]	1. 55	1.47	1.4	1, 35	1. 38

1回目に比べると条件を最 適化しているため、曲げ強度 および弾性率ともに、未処理 と同等の値となっている。し かし、この成形条件では十分 にプラズマ照射の効果を生か せていない。層間せん断強度 に関しては大幅に低くなった。 図 3.1.6 に示すように未処理 とプラズマ処理した試料の応 力ひずみ曲線を見ると、1回目 の試験と同様に、破壊が徐々 に発生しており、表面接着性の 均一性に問題があることが分 かる。しかし、層間せん断強度 の低下が著しいことから、表面 のむらだけでなく、なんらかの マイナス要因があると予想さ れる。この点については、後述 した接着機構の解明と併せて 検討した。



図 3.1.4 SA-3203/PA6 成形板の曲げ強度と弾性率(2 回目).



図 3.1.5 SA-3203/PA6 成形板の曲げ強度と層間せん断 試験(2回目).



図 3.1.6 SA-3203/PA6 成形板の応力ひずみ曲線(2回目) (左未処理、右 SCF-0.7).

3.2 表面分析と接合機構の解析

3.2.1 プラズマ照射炭素繊維表面及び樹脂表面の OH と COOH 基

プラズマ照射により炭素繊維と樹脂の複合体の強度上昇を説明するために接合機構の解 明を行った。そのために、まず、プラズマ照射による炭素繊維改質について明らかにし、 次いで、照射を行った複合体の評価を行った。

### プラズマ照射による炭素表面改質

<動的接触角による評価>

今回用いたプラズマ照射技術(以下、本手法と表現)が通常の一般的なプラズマ照射とどの ように異なるか明らかにするため、PET 表面にプラズマ照射を行い動的接触角(DCA)測定 法による測定を行った。動的接触角は、液体に基板が入る時と出る時との動的な接触角を それぞれ測定するものである。この評価は岐阜大学で行った。図 3.2.1.1 にその結果を示す。 横軸は試料を表し縦軸は出入りの接触角の差を表している。4 本の棒グラフの内、右の2つ が本手法で処理したもので、一番左が未処理、左から2 番目は岐阜大学で一般的な非平衡 プラズマ処理装置により処理したものである。本手法で処理したものは動的接触角の差が ちいさいことがわかった。

動的接触角の差は値が小さいほど表面の官能基が安定していることを表している。本結 果より、本手法では、一般的なプラズマ処理に比べて表面に安定に官能基を形成できてい ることが明らかとなった。



図 3.2.1.1 動的接触角による比較(左から未照射、一般的なプラズマ照射、 本手法によるもの(条件 1)、本手法によるもの(条件 2)である。

#### <X線光電子分光による評価>

表面に存在する官能基を分析するために X 線光電子分光法(XPS)を使用しプラズマ処理前後の表面状態を評価した。XPS では対象に X 線を照射することにより表面近傍にどのような元素が存在するか、またその元素がどのような化学結合状態にあるかを評価できる手法である。XPS による評価は、炭素繊維に対してプラズマ未照射のもの(BL)とプラズマ照射したサンプルを(株)東レリサーチセンターに分析依頼したものである。分析は2016年2月、2017年2月、2017年9月の3回行った。



図 3.2.1.2 XPS による表面近傍の元素割合

図 3.2.1.2 に XPS による表面近傍の元素の割合を示す。横軸は各サンプルになっていて 縦軸は元素比になっている。サンプルは炭素繊維であるので炭素を分母に取りそれ以外の 元素を分子に取っている。3回の分析をまとめて表示しているが各回の一番左(2016.2のみ 左の2つ)が未処理のものでそれ以外がプラズマ照射したものである。

この結果からプラズマ照射することにより、ケイ素(Si)成分が増加すること、酸素(O)成 分も増加することが多いことがわかった。これはプラズマ処理時に処理装置に使用されて いるガラス分がプラズマによりエッチングされ、炭素繊維上に付着した影響と考えられる。 また酸素分については先に説明したガラス(SiO<sub>2</sub>)分による増加の影響を除いたものになっ ている。酸素の増加は、炭素表面に酸素由来の官能基(-OH、-COOH)が形成されている可 能性を示している。

次に表面の化学結合状態を評価するため炭素の XPS シグナルのピーク形状に着目した。 図 3.2.1.3 は XPS により得られた C1S のピークを表している。横軸が結合エネルギー、縦 軸は強度を合わしており、色の異なる線は、それぞれプラズマ処理条件の違いを表してい る。この図を見てわかるように、炭素繊維の C1S のシグナルは1本のピークで形成されて いるのではなく複数のピークから構成されていることがわかる。その複数のピークの1本1 本が、結合状態を表しており、それぞれの帰属は図に書かれているような結合状態である。 処理条件によって各ピークの強度比が異なることから、これらをまとめたのが 3.2.1.4 であ る。横軸は各サンプルを表し、縦軸は各結合の存在割合(%)を表している。これも図 3.2.1.2 同様、依頼した 3 回分を表示している。







図 3.2.1.4 各処理条件による炭素の結合状態の存在割合(%)

図 3.2.1.4 よりプラズマ照射により C-O,C-N の減少、CHx, C-C, C=C の増加、π-π\*サ テライトの増加が確認された。しかしプラズマ照射の有無による変化は明確であったもの の、ピーク強度の変化のプラズマ照射強度による依存は確認できなかった。このことから、 プラズマ照射により表面近傍の炭素の化学結合状態が変化していることが明らかとなった。 このことからも官能基が形成されていることが示唆される。

通常の XPS では表面に存在する-OH や-COOH などの官能基を区別して分析することが できない。そこで、これらの官能基をフッ素化合物により置換し、フッ素(F)で評価するこ とにより表面の-OH や-COOH の評価を試みた。その結果を図 3.2.1.5 に示す。横軸が各サ ンプルを表し、縦軸が官能基の存在割合である。この分析は依頼した 3 回の内、2 回目と 3 回目しか行っていないためその 2 回の結果を示している。



図 3.2.1.5 XPS による表面の官能基の分析

2回目と3回目の結果で若干差があるもののプラズマ処理により未処理時には表面に 0.3%程度しか存在していなかった-OH(図では-COH)が1~1.5%に増加し、検出限界以下だ った-COOHが0.2~0.5%へと増加した。このことから本手法によるプラズマ処理により表 面に-OH や-COOHが形成されていることが明らかとなった。

<炭素繊維表面の官能基密度>

炭素繊維表面の官能基の数密度について 10<sup>14</sup>/cm<sup>2</sup>という目標があるため、官能基を割合 でなく、数密度で評価する。炭素繊維の炭素は大部分が sp<sup>2</sup>のグラファイト構造を取ってい る。そのため図 3.2.1.6 で示すような炭素 6 つで構成される 6 員環を考える。グラファイト では R=0.142 nm 程度であるので、この 6 員環の面積 A は A=5.24×10<sup>-20</sup> m<sup>2</sup>となる。各頂 点の炭素原子の内この面積に含まれるのは 1/3 なので都合 2 個の炭素原子が A の中に含ま れることになる。従って、炭素の単位面積当たりの存在数は 4.4×10<sup>15</sup>/cm<sup>2</sup>となる。また、 炭素繊維は平面ではなく断面が筒状の構造を取っている。このため、実際の面積と比べ有 効面積が π倍になる。官能基は表面にのみ形成されるが、XPS では X 線を利用しているの で原理的に表面だけではなく表面から 2 nm 程度の内部までのまとまった情報しか得られない。侵入長を 2 nm、炭素繊維を構成するグラファイト構造の層間距離を 0.333 nm とすると XPS の全シグナルの内、表面由来のシグナルの割合は約 50%となる。XPS の測定より表面の 1.2%に官能基が形成されている。これを元に計算すると、本手法により炭素繊維 1 cm<sup>2</sup> あたり 1.7×10<sup>14</sup>/cm<sup>2</sup> の官能基が形成されていることになり当初の目標を達成できたと考えられる。



図 3.2.1.6 表面の炭素密度の計算

接着界面において何が起こっているか 解明するため、界面における分光学的な 評価が必要であるが、表面から電子ビー ムなどによりスパッタし、徐々に界面を 露出させる方法は、界面の位置まで正確 に到達することが困難であること、スパ ッタにより界面構造を破壊してしまう可 能性があることなどから、時間的にも費 用的にも達成できないと考えた。そこで、 最新の手法を使用することにした。図 3.2.2.1は、走査型原子間力顕微鏡(AFM) と赤外分光法(IR)を組み合わせた分 析装置である。特定の赤外波長を試料 に照射すると、それを吸収する分子結 合の運動が激しくなり膨張する。これ をAFMにより原子スケールで検出す る。これにより、IR の波長から来る分 解能の限界を超えることができる。こ の評価は東レリサーチセンターに依頼 した。図 3.2.2.2 はプラズマ処理を加え た炭素繊維を使用した複合体(サンプ ルF)と未処理炭素繊維を使用した複 合体(サンンプルC)から薄片を作成し、 全反射測定法(ATR)に得た赤外分光(IR) スペクトルである。この図からは、両サ ンプルに差異を見出すことはできない。 図 3.2.2.3 は、複合体薄片を AFM-IR に 取り付けた様子を示している。薄片の厚 みは 500 nm である。写真右の下の方に は炭素繊維(CF)の断面が見え、その表面 から 250, 750, 1250, 2250, 4750 nm の 各地点における IR スペクトルを観察し た。図 3.2.2.4 は、炭素繊維表面から離 れた地点の AFM-IR の結果を示してい











図 3.2.2.3 AFM-IR における試料断面切片の光学顕微鏡像.

る。照射有のサンプル F と無しの C を比較すると、NH の伸縮振動 に起因する吸収ピークの形に変化 が見られる。次に、CF 表面から 250から4750 nm の範囲における 曲線の変化を図 3.2.2.5 に示した。 サンプルCでは、ナイロンに関係 する吸収に変化が見られなかった が、CF の極表面では、C-O の変 角振動の吸収が現れた。これは、 表面のサイジング剤に起因する吸収 と考えられる。一方、図 3.3.2.6 のサ ンプル F の場合については、CF 表 面に近づくにつれて、NH 伸縮、NH 変角の吸収に変化が現れ、C=O 伸縮 が減少し、C-O 変角吸収が現れてい る。このサンプルは走査電子顕微鏡 観察や XPS の結果から、サイジング 剤が取り除かれているはずである。 NH 伸縮振動と変角振動についてピ ークを取り出して、図 3.2.2.7 に示し

ークを取り出して、図 3.2.2.7 に示し た。未処理のサンプル C は CF 表面か らの距離にほとんど依存しないが、プ ラズマ照射したサンプル F は、形に 変化が見られた。アミド結合の水素結 合が強くなると NH 伸縮ピークが低 波数シフトすることから、CF 界面近 傍では相対的に水素結合が強い成分 が増加していることが示唆される。こ れは、プラズマ処理後の CF 表面の官 能基と樹脂のアミド基との間に相対 的に強い水素結合成分が増加したと







(サンプルC).



推定される。次に、NH 変角振動強度に対する C=O 伸縮振動吸収に関してマッピングを行い図 3.2.2.8 に示した。プラズマ照射した CF 表面付近はナイロン構造内の C=O が減少し 青くなっている。次に C-O 変角振動の吸収強度をマッピングした結果を図 3.2.2.9 に示した。 サンプル C の場合には、サイジング剤が残っているため、CF 表面に不均一に C-O の構造 が存在することが分かる。一方、サン プル F は、CF 表面に明確な C-O 結合 の層を形成している。

サイジング剤はほとんど除去された 状態であることを考えると、新たに形 成された C-O 結合である。これら 2 点のマッピング像は、プラズマ照射し た CF 表面のみに、C=O が減少し、 C-O が増加する結合が生じているこ とを示している。これらのことから、 図 3.2.2.10 にプラズマ照射した CF表 面で起こっている界面結合について 模式図を示す。プラズマ照射により CF のグラファイト構造には-OH あ るいは-COOH と言った極性官能基 が付与される。これら、高表面エネ ルギーとなるため、通常接着性を高 める効果を持つ。しかし、今回のプ ラズマ照射の結果では、図中の右矢 印のように、ナイロンの持つ C=O が、 熱により-OH に変化し、これらが、 CF 表面の官能基と反応し強固に結 合すると考えられる。そのため、C=O の減少と C-O の増加が CF 表面での み限定的に起こったと考えられる。

検証できたサンプ ル数がこの2点の みであるため、今 後さらにデータの 蓄積が必要である。 ここで、図 3.2.2.10 は、無酸 素の状態で起こる サンプルC サンプルモ NHM NHMIR (1290 cm (3290 cm<sup>-1</sup>) 白近橋では高速 大きな変化なし 教育成分的减少 2000 2290 3200 2340 3328 3308 3280 32 3940 3220 3340 3320 NHER NHRE (1538 cm<sup>4</sup>) 1538

CF近傍~道方におけるNH 伸縮・変角ビーク形状変化の詳細



図 3.2.2.7 NH に起因する AFM-IR 吸収.



図 3.2.2.8 NH 変角振動に対する C=O 伸縮振動 強度の AFM-IR マップ.



図 3.2.2.9 C-O 変角振動の AFM-IR 吸収マップ.

反応を推定している。周囲から酸素が供給される環境では、さらに複雑な可能性が想定で きる。図 3.2.2.11 は、ナイロン 66 を例とした熱かつ酸化が起こる条件下での反応例である。 複雑な反応経路を経て黄変することが知られている(ポリアミドの劣化,服部 宏,高分子 / 11 巻 (1962) 6 号, p431)。ところで、今回の複合体は大気中で熱プレス (280℃) を行う と容易に黄変してしまう。ところで、AFM-IR に使用したサンプルはエステック㈱による ものであり、真空下で複合体の成形を行っている。一方、サカイオーベックス㈱は、大気 中で注意深く熱プレスを行っている。このことを考えると、本事業の強みである強固な界 面接着は、反応接着によるところが大きく、これは酸素を嫌うと推定できる。



図 3.2.2.10 プラズマ照射後の界面接着の機構.

熱+酸化



図 3.2.2.11 ナイロンを熱プレスした際に大気中の酸素が関与する反応例.

## 第3章 全体総括

## 1. 研究開発の成果(平成 27~29 年度)

1.1 プラズマ照射による炭素繊維の表面活性化技術及び樹脂との接合技術の開発 CF クロスにプラズマを照射し表面活性化することで、CFRTP の強度を向上させる為の最 適プラズマ照射条件及び接合条件を見出すための研究を行った。

アクリル系粘着テープと PP 樹脂フィルムの剥離テストを行い、5 種類のガスから最適な プラズマ照射用ガス種を決定した。続いて、CFRTP の母材として広く使われている PA6 樹脂 と様々な水準のエネルギーでプラズマ照射した CF クルスを用いて積層板を作成し3 点曲げ 強度測定を行うことで、最適なプラズマ照射エネルギー水準を決めた。

積層板の接合は、プレス圧・温度・時間を検討し、PA6 樹脂とプラズマ照射 CF クロスの 最適接合条件を見出すことが出来た。以下にその条件を示す。

プラズマ照射条件

	・ガス種	:	Aガス
	・照射エネルギー	-:	3.01 kW $\cdot$ min/m <sup>2</sup>
接合	条件		
	・プレス圧力	:	1 MPa
	・プレス温度	:	275℃ ※ 大気中プレス
	・プレス時間	:	5 分 ※ PA6+CF クロス、積層板厚み 1mm の場合

上記条件で処理した CF クロスを用い作成した積層板の 3 点曲げ強度は 927MPa で、CFRTP メーカが既存の条件で作成した CFRTP の強度 670MPa より約 38%の強度向上効果が得られた。 プレス温度も 5℃下げた条件で最大効果が得られた。

既存の作成方法の積層板(BL)とプラズマ照射 CF クロス(E 値 3.01)で作成した積層板の 曲げ破断面及び研磨端面の形状を比較した。



a. 曲げ破断面

b. 研磨断面



BL の積層板では内部に多くボイド(気泡)が残存していることが分かった。更に、曲げ によって一気に破断に至るため破断面がきれいに切れていることが分かった。

E 値 3.01 のプラズマ照射サンプルでは、内部のボイドが殆どなく、曲げによる破断もじわじわ進行するため、複雑な破断面になっていた。

炭素繊維クロスのプラズマ照射は、既存より低いプレス温度でも炭素繊維間で溶融した PA 樹脂の含浸性向上と共に積層板内のボイドの低減と炭素繊維と樹脂の接合力向上にも貢 献し、結果 CFRTP の強度アップに繋がったことが判明された。

#### 1.2 実用化プラズマ照射装置及び電極の開発

ロールツーロールでプラズマ照射処理が可能な実用化プラズマ照射装置を開発した。印 加電圧が 0.1~4kV まで可変出来ると共に、炭素繊維クロスの搬送速度も 0.5~18m/min ま で設定可能である。

装置は複数のガスが導入可能でプラズマ照射時に単独もしくは複合したガスの使用も可 能である。無駄なプラズマ照射範囲を省いた新型電極を開発し、プラズマ照射効率が高く なった。そして、長さ 1m 超えの電極も製作し、広幅で幅方向の処理ムラのないプラズマ照 射出来ることが確認出来た。

巻出し・巻取りロール着脱機構により装置の利便性を高めることが出来た。

1.3 プラズマ照射炭素繊維と樹脂との複合体の機械強度の評価と接合機構の解明 ・プラズマ照射炭素繊維と樹脂の複合体の機械強度の評価

プラズマ照射によって、サカイオーベックス㈱による評価結果は、未処理と同等あるい は低下傾向を示した。これは、エステック㈱の評価とは異なる。原因は、前者が真空中の 加熱プレスであるのに対し、後者は大気中で行っているため樹脂(PA6)の酸化劣化反応が進 行していることが原因と考えられる。

・表面分析と接合機構の解析

プラズマ照射により炭素繊維表面に OH および COOH 基数が目標値以上に付与できている ことが分かった。樹脂に関しては AFM-IR にて詳細に検討した。複合体から薄片を取り出し AFM-IR により評価した結果、CF 表面では、C=O の減少と C-O の増加が認められた。熱プレ スにより炭素繊維とナイロン樹脂との間で、エーテル結合、エステル結合、無水カルボン 酸結合等が脱水縮合により生成したと考えられる。

### 2. 今後の課題・事業化展開

## 1.1 今後の課題

本研究では炭素繊維複合体の母材樹脂として PA6 に重点的に最適化を行ったが、それ以 外の PP や PE などの樹脂に関しても検討を行い、プラズマ照射 CF クロスの活用範囲を広げ る必要がある。

既存の(エポキシ系)熱硬化性樹脂用 CF クロスへのプラズマ照射による、CFRP の強度ア ップもしくは熱可塑性樹脂への展開を可能にする。

更に、本研究では入手出来なかった、サイジング剤が塗布されていない CF クロスが入手 出来、最適なプラズマ照射条件が見いだすことで、樹脂の種類を選ばないプラズマ照射 CF クロスへの発展の実現を目指す。

### 1.2 事業化展開

- (1)現在、大手炭素繊維メーカにプラズマ照射サンプルを提供した。プラズマ照射効果 についての評価が進行中である。
- (2) 自動車用途向けに、薄い鉄板と CFRTP の接合について検討し、ハイブリット材としての展開を検討している。