

博士（工 学）中原 雅 則

学位論文題名

Spectroscopic Studies on Graphite
and Carbon Fiber Surfaces

(黒鉛および炭素繊維表面の分光学的研究)

学位論文内容の要旨

炭素繊維（CF）は、複合材料用強化繊維として利用されている。CFを用いた複合材料の比強度・比弾性率は高く、航空機などの一次構造材への応用が検討されている。その際、複合材料の機械的性質はもちろんのこと、材料としての高い信頼性が要求される。CF表面とマトリックス樹脂との接着性は、複合材料全体の性質を左右し、材料としての信頼性に大きな影響を与える。この接着性はCF表面を酸化処理することによって改良が可能であるが、表面処理方法・条件がCF表面のグラファイト構造および化学的性質に及ぼす効果が十分に理解されていないのが現状である。この主な原因は、CF表面の構造が複雑であること、適当な界面の解析手段がないことにあり、これらが界面で起こる諸現象の基礎的な理解を困難にしている。これらのことことが界面の理解が進展しない最大の問題である。

CFは基本的にはグラファイト微結晶の端面および基底面から構成されている。そこで、CF表面のモデル表面として熱分解黒鉛の端面および基底面について、表面処理がグラファイト構造および表面の化学的性質に及ぼす効果を分光学的方法により調べ、さらにこれらのモデル表面と樹脂との相互作用についても検討した。このことによって、CF表面および複合材料界面に対する理解を深め、さらには界面制御に応用できる知見を得ることができる。これらのこととを本研究の目的とした。

本論文は6章からなる。以下にその要約を述べる。

第1章は序論であり、研究の背景、既往の研究および目的について述べた。

第2章では、本研究で用いたモデル表面および表面処理方法について述べた。表面処理方法としては、現在CFで主に検討されている陽極電解処理、酸素プラズマ処理およびイオン注入法を検討した。それぞれの処理方法の特徴について述べた。

第3章では、上記表面処理方法が表面のグラファイト構造に及ぼす効果をレーザーラマン分光法により検討した結果について論じた。電解処理の場合、電解質の種類および処理量によりグラファイト構造に及ぼす効果が異なる。酸電解質、アルカリ電解質とともに処理量とともに表面グラファイト構造の乱れが増大する。酸電解質は、アルカリ電解質よりも低いレベルから表面グラファイト構造を破壊することを明らかにした。その破壊の程度は処理量とともに増大するが、最終的にはアルカリ電解質でも酸電解質と同レベルに達する。酸素プラズマ処理では端面と基底面でその効果に相違が認められた。酸素プラズマ処理では端面、基底面ともに酸素の導入は認められるが、基底面の場合、その表面グラファイト構造は乱れるが、端面では乱れないことが判明した。イオン注入法は、端面、基底面ともにその表面のグラファイト構造を大きく破壊し、無定形構造にまで変化させる。すなわち、上記2つの処理方法とは基本的に異なることが判明した。

第4章では、上記表面処理方法が表面の化学的性質に及ぼす効果を主にX線光電子分光

法（XPS）およびフーリエ変換赤外線全反射吸収法（FTIR-ATR）により調べ、表面に形成される含酸素官能基の種類・量について詳細に調べた。電解処理の場合、処理量とともに表面酸素濃度が増大するが、特に酸電解質を用いて端面を処理すると表面酸素濃度が著しく増大する。アルカリ電解処理の方が、端面の構造を乱さずに水酸基を導入できる。また、表面のグラファイト構造の破壊の程度とカルボキシル基の導入量との間には高い相関性があることを明らかにした。深さ方向で酸素濃度に分布があり、表面から内部へいくほどその濃度は低下する。表面には主としてカルボキシル基が、より内部には主として水酸基やカルボニル基が存在することを明らかにした。酸素プラズマ処理は、端面にケト-エノール基を導入する。すべての酸化処理された表面では、表面に導入された含酸素官能基の一部は互いに水素結合を形成していることが判明した。表面の炭素網面が10nm以上の官能基の評価には、FTIR-ATR法が特に有効であることを示した。

第5章では、酸化処理したモデル表面とエポキシ樹脂およびポリ塩化ビニル樹脂（PVC）との相互作用について、XPSおよびFTIR-ATR法により調べた結果を述べた。酸化処理によりモデル表面に導入された水酸基とカルボキシル基はエポキシ樹脂中のエポキシ基と共有結合することを明らかにした。また、表面官能基とPVCは界面で静電気的引力によって結合している。黒鉛端面／エポキシ樹脂の界面剪断試験および破壊面のSEM観察から、端面のグラファイト構造を乱さずに水酸基を導入することが、界面接着力向上に最も有効であることが判明した。

第6章は総括で、本研究で得られた結果について要約した。

以上のように本研究では、CF表面のモデル表面として熱分解黒鉛の端面および基底面を用いることによって、これまでに明らかにされていなかった表面グラファイト構造・表面官能基の特性に関して新知見を得ることができた。これらの知見は、炭素繊維強化複合材料を製造するに当たり、その界面制御および界面設計についての指針となることが期待される。

学位論文審査の要旨

主査 教授 真田 雄三
副査 教授 成田 敏夫
副査 教授 稲垣 道夫

学位論文題名

Spectroscopic Studies on Graphite and Carbon Fiber Surfaces

(黒鉛および炭素繊維表面の分光学的研究)

炭素繊維（C F）を用いた複合材料の比強度・比弾性率は他の複合材料に比べて高く、航空機・宇宙用などの一次構造材への応用が検討されているが、機械的性質はもちろんのこと、材料としての高い信頼性が要求される。C F表面とマトリックス樹脂との接着性は、複合材料全体の特性、信頼性に大きな影響を与える。

本研究は、C F表面および複合材料界面の構造と特性、さらには界面制御に応用できる基礎的知見を得ることを目的としている。C F表面のモデル表面として熱分解黒鉛の端面および基底面について、表面処理がグラファイト構造および表面の化学的性質に及ぼす効果を分光学的方法により調べ、さらにこれらのモデル表面およびC F表面と樹脂との相互作用についても検討したものである。

本論文は6章からなる。

第1章は序論であり、研究の背景、既往の研究および目的について述べている。

第2章では、熱分解黒鉛をC Fの表面モデルとして取り上げ、その表面処理方法について述べている。表面処理方法としては、陽極電解処理、酸素プラズマ処理およびイオン注入法についてを検討し、それぞれの処理方法の特徴について比較考察している。

第3章では、上記表面処理方法が表面のグラファイト構造に及ぼす効果をレーザーラマン分光法により検討した結果について論じている。電解処理の場合、電解質の種類および処理量によりグラファイト構造に及ぼす効果が異なる。酸電解質、アルカリ電解質とともに処理量とともに表面グラファイト構造の乱れが増大する。中性に近い電解質が表面処理法として広い範囲で適用できることを見出した。酸素プラズマ処理では端面、基底面とともに酸素の導入は認められるが、基底面の場合、その表面グラファイト構造は乱れるが、端面では乱れないことを明らかにした。イオン注入法は、端面、基底面とともにその表面のグラファイト構造を大きく破壊し、無定形構造にまで変化させる。すなわち、上記2つの処理方法とは基本的に異なる機構であることを認めている。

第4章では、上記表面処理方法が表面の化学的性質に及ぼす効果を主にX線光電子分光法（XPS）およびフーリエ変換赤外線全反射吸収法（FTIR-ATR）により調べ、表面に形成される含酸素官能基の種類・量について詳細に調べている。電解処理の場合、処理量とともに表面酸素濃度が増大する。また、表面のグラファイト構造の破壊の程度とカルボキシル基の導入量との間には高い相関性があることを明らかにしている。表面から内部に向かっての深さ方向で酸素濃度に分布があり、表面から内部へいくほどその濃度は

低下する。表面には主としてカルボキシル基が、より内部には主として水酸基やカルボニル基が存在することを明らかにしている。酸素プラズマ処理では、端面にケト・エノール基を導入されることを見出している。すべての酸化処理された表面では、表面に導入された含酸素官能基の一部は互いに水素結合を形成していることなど、直径10nm以上の表面炭素網面に結合した官能基の評価にはFTIR-ATRが特に有効であるとの実験例を示している。

第5章では、酸化処理したモデル表面とエポキシ樹脂およびポリ塩化ビニル樹脂(PVC)との相互作用について、XPSおよびFTIR-ATRにより調べ、炭素と樹脂の界面における相互作用を詳細に検討している。表面官能基とPVCは界面で静電気的引力によって結合している。酸化処理によりモデル表面に導入された水酸基とカルボキシル基はエポキシ樹脂中のエポキシ基と共有結合することを明らかにするため、エポキシ基を有する小さな分子をプローブとする実験法を提案し、エポキシ基が共有結合することを証明している。黒鉛端面/エポキシ樹脂の界面剪断試験および破壊面のSEM観察から、端面のグラファイト構造を乱さずに水酸基を導入することが、界面接着力向上に最も有効であるとの結論を導いた。これは材料設計に対して極めて有用な知見として評価される。

第6章は総括で、本研究で得られた結果について要約している。

これを要するに、筆者は、種々の分光学手法を用いて黒鉛結晶ならびに炭素繊維の表面構造、表面官能基の特性を解明するとともに、表面官能基が炭素繊維強化複合材料の強度を決定する重要な因子であることなど有益な知見を得ており、材料工学の進歩に貢献するところ大なるものがある。

よって筆者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。