

リサイクル炭素繊維を利用した樹脂系複合材料の開発*

村上 総一郎**、鈴木 一孝**

炭素繊維強化プラスチック廃材から単離回収されたリサイクル炭素繊維の用途開発として、その特性評価および樹脂複合材料としての適用について検討した。その結果、リサイクル炭素繊維(RCF)は、樹脂との界面接着性に寄与する酸性官能基に富み、バージン炭素繊維と同等の結晶化度を有することを明らかとした。また、RCF表面を分子接合処理したRCFとポリアミド樹脂(ナイロン66)との複合材料は、未処理RCFのものと比較し、引張強度が1.4倍向上することを明らかとした。

キーワード : CFRP、リサイクル炭素繊維、分子接合技術

Development of Resin based Composite using Recycled Carbon Fiber

MURAKAMI Soichiro and SUZUKI Kazunori

Key words : CFRP, Recycle Carbon Fiber, Molecular Bonding Treatment

1 緒言

炭素繊維を補強材とする炭素繊維強化プラスチック(CFRP : Carbon Fiber Reinforced Plastics)は、軽量で高強度という特徴を有するため、鋼材に代わる軽量基幹材料として輸送機器を中心に幅広い分野で適用が進められている。特に航空機分野では、燃費および航続距離の向上を理由に、急速に需要が拡大しており、現在は構造質量の約50%がCFRPであると言われている。これに伴いCFRP廃材の排出量も年々増加しているが、通常の焼却炉での処理が難しいため、殆どが埋立て処理されている現状があり、CFRPのリサイクル技術の実用化が喫緊の課題であると言える。

CFRP廃材から炭素繊維を単離回収するリサイクル炭素繊維(RCF : Recycle Carbon Fiber)の製法について、多くの研究報告がなされている。例えば、熱分解法はCFRPのマトリックス樹脂を加熱分解させ炭素繊維を回収する製法であり、最も実用化に近いプロセスである。その反面、高温処理によるRCFの劣化、樹脂残渣が課題として挙げられ、用途が制限される可能性がある。これに対し、アイカーボン(株)が開発中の電気分解と酸アルカリ処理を組み合わせた製法(以下、酸アルカリ処理法と略す)は、それらの課題解決、原価低減、表面官能基の導入による界面接着性向上が期待される¹⁾。

我々はアイカーボン(株)との共同研究において、RCFの特性評価および好適な用途の開発を推進してきた。様々な原料との複合化に際しては、RCFの炭素と樹脂の接着性を高めるためのサイジング処理が必要となる。そこで、その処理技術として森らが開発した分子接合技術に着目し、その効果についても検討を行っている²⁾。分子接合

技術とは、図1(b)のように材料Aと材料Bとそれぞれ化学的に反応する官能基を持つ2官能性化合物X(分子接合剤)を用いて共有結合により平滑面同士を強固に接合するものであり、同種あるいは異種材接合技術として様々な工業分野への展開が図られている。本研究においては、RCFとマトリックス樹脂との界面接着性向上に伴う複合体強度向上への効果を期待するものである。

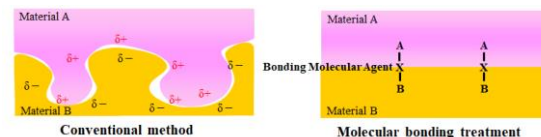


Figure 1. Schematic diagram of bonding mechanism

本研究では、①酸アルカリ処理法により製造されたRCFの特性評価として表面官能基分析や結晶構造解析、②RCFのサイジング処理としての分子接合処理(MBT : Molecular Bonding Treatment)を適用し、マトリックス樹脂として6,6-ナイロン樹脂(PA66)を用い、分子接合処理したRCF複合化による引張強度に及ぼす効果について検討したので報告する。

2 実験方法

2-1 供試材

樹脂材料は、ポリアミド樹脂(旭化成(株)、PA66、レオナTM1300S)を用いた。炭素繊維は、酸アルカリ処理法により製造されたRCF(アイカーボン(株)、ポリアクリロニトリル(PAN)系リサイクル炭素繊維、繊維長約2~5mm)、および比較材としてバージン炭素繊維CF-a、b、c(東レ(株))を用いた。なお、aは中弾性、b、cは高弾性グレード

* 平成30年度~平成31年度経済産業省戦略的基盤技術高度化支援事業

** 機能材料技術部

である。RCF 表面のサイジング処理には、分子接合剤(株)いおう化学研究所製、0.1%MB1015 水溶液)を用いた。

2-2 RCF の各種評価

RCF の表面官能基分析には、X線光電子分光分析(XPS)装置(KRATOS、AXIS-NOVA)を用い、X線源には単色化 Al α 線($h\nu = 1486.6$ eV)を使用し、出力 15 kV-5 mA として分析した。RCF の結晶構造解析には、ラマン分光装置(Thermo Fisher Scientific、Nicolet Almega XR)を使用し、各試料 5 か所を測定し、その N5 平均スペクトルについて解析した。RCF 複合材料の引張試験には、50 kN 万能試験機(Instron、5982 型)を使用し、クロスヘッド移動速度 10 mm/min で試験した。RCF とマトリックス樹脂との界面接着性評価には、走査型電子顕微鏡(SEM: 日本電子(株)、JCM-600)を使用し、引張試験後の試験片破断面を観察した。

2-3 RCF 表面のサイジング処理

RCF 表面へのサイジング処理は分子接合剤に浸漬後乾燥し、水洗とした。RCF 表面への分子接合剤の導入は XPS 表面分析により確認した。

2-4 RCF 複合樹脂ペレットおよび試験片の作製

二軸押出機 (株)テクノベル、KZW25-50MG)を使用し、260 $^{\circ}$ C、30 rpm で熔融混練し、複合樹脂ペレットを得た。なお、原料配合比は PA66/RCF = 95/5 (w / w%)とした。作製した複合樹脂ペレットは、インライン射出成形機(東芝機械(株)、IS100EN)を使用し、成形温度 260 $^{\circ}$ C、射出圧力 60 MPa にて、引張試験用に JIS K 7162 ダンベル 1A 形試験片(ゲージ部長さ 50 mm、幅 10 mm、厚さ 5 mm)を作製した。

3 結果および考察

表1は RCF およびバージン炭素繊維の C1s XPS スペクトルにおける表面官能基の解析結果を示す。いずれもグラファイト(B. E. = 284.5 eV)の他、酸性官能基として、C-OH (B. E. = 286.3 eV)、C=O (B. E. = 287.7 eV)、COOH (B. E. = 288.8 eV)が存在することが確認された。また、RCF はバージン炭素繊維に比べ COOH 量が増加していることから、分子接合剤との反応性向上、すなわち、樹脂との複合化における界面接着性に大きく寄与するものと思われる。

Table 1. Atomic concentration of RCF obtained from XPS

S/N	Atomic concentration ^a (a.c.%)			
	Graphite	C-OH	C=O	COOH
RCF	54.9	30.5	3.0	11.6
CF-b	35.4	37.6	26.8	0.2
CF-c	46.3	40.3	9.2	4.1

^a Estimated by peak separation of C1s spectrum for XPS analysis.

図2は RCF 表面のラマンスペクトルを示す。1350 cm^{-1} と 1580 cm^{-1} に、それぞれ、Dバンド、Gバンドに起因する

ピークが観測された。Dバンドは結晶構造の欠陥に、Gバンドは炭素電子の六員環の面内振動に帰属され、そのエリア面積比は炭素繊維の強度に影響されるため、黒鉛構造の欠陥(劣化)の程度がわかる。すなわち、相対的に Dバンドのエリア面積が大きいほど、構造欠陥が大きいことを意味する。そこで、バージン炭素繊維についても同様に2つのバンドが観測されたため、結晶性評価として G/D 比を算出し比較したが、試料間で有意差は認められなかった。一方、1480 cm^{-1} の Gバンドと Dバンドの間の谷部のピーク高さ (I_v) にわずかながら差が認められた。

Gバンドのピーク高さ (I_g) と I_v との比 (I_v / I_g) の比較

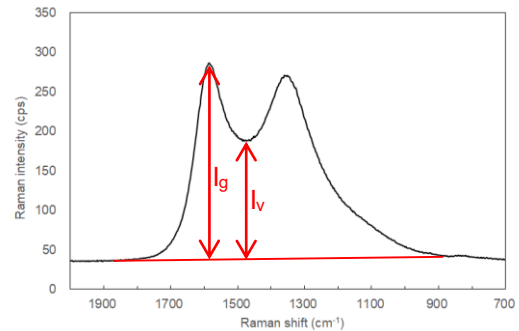


Figure 2. Raman spectrum of RCF

結果を図3に示す。RCF とその原料であることが予想される CF-c は、ほぼ同等の I_v / I_g を示したことから、RCF の酸アルカリ処理による繊維構造の欠陥はほぼないものと思われる。また、 I_v / I_g と繊維単糸の破断応力 σ (メーカーカタログより転記) との間には相関関係があることが確認された。すなわち、 I_v / I_g は単糸強度(=結晶化度)を示すパラメータとして定義することが可能である。

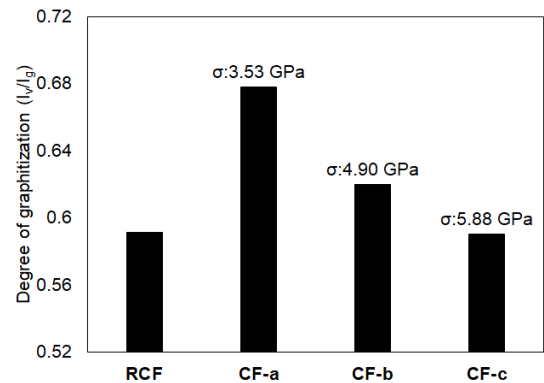


Figure 3. Degree of graphitization of RCF

RCF 断面における径方向の結晶性の分布評価として、断面中心から表層にかけて I_v / I_g を測定した。なお、RCF の直径はおおよそ 8 μm 程度であるのに対し、ラマン分光装置の空間分解能は最小で数 μm であるため、測定点が少なく測定精度に欠ける。そこで、図4に示すように試料断面を斜め切削法で長手方向の直径を 33 μm とし、見かけ上の空間分解能を上げて測定することとした。

図5は RCF の傾斜断面における断面中心から表層にかけて 1 μm 間隔で I_v / I_g を測定した結果を示す。表層に

かけて I_v / I_g は徐々に増加傾向にあることが確認されたことから、繊維中心から表層にかけて若干だが結晶化度が低下しているものと思われる。

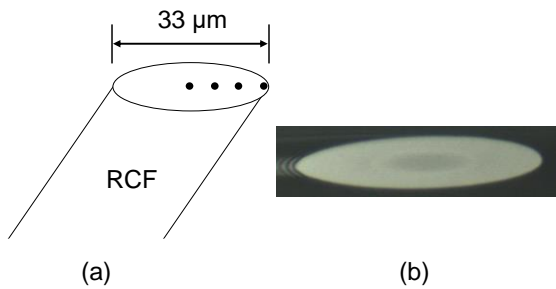


Figure 4. Preparation of sloped RCF in the radial direction (a) and the photograph

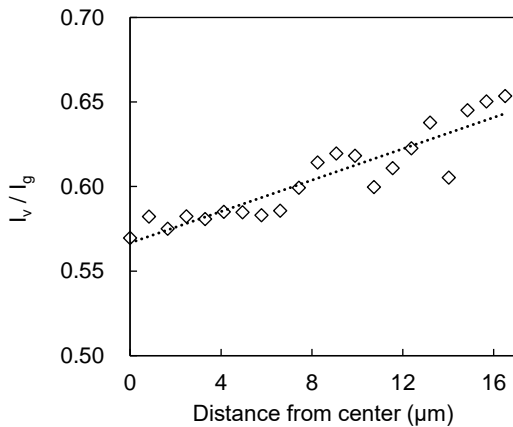


Figure 5. Graphitization of RCF in the radial-direction

RCF 複合化による引張強度への効果

図6は RCF を複合化した PA66 複合材料 (RCF/PA66) の引張試験の結果を示す。

PA66 の引張強度は 77.6 MPa であるのに対し、RCF を質

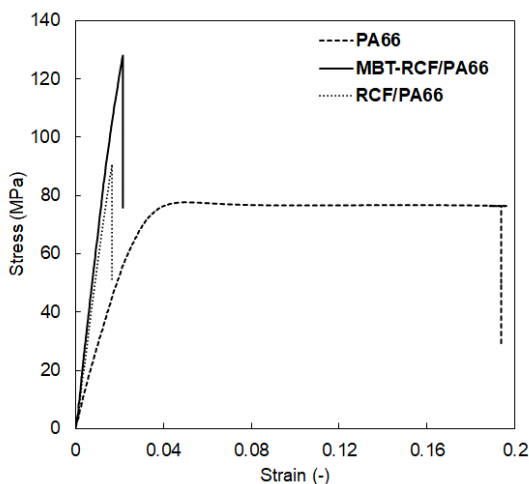


Figure 6. Stress-Strain curves of RCF composites

量比で 5% 配合した RCF/PA66 は 90.7 MPa の強度が得られた。さらに分子接合処理した RCF を用いた PA66 複合材料 (MBT-RCF/PA66) の引張強度は 127.9 MPa であり、PA66 に

対し 1.4 倍以上の強度向上が認められた。

図7は RCF/PA66 および MBT-RCF/PA66 における引張試験後の破断面の SEM 画像を示す。RCF/PA66 の場合は、RCF が PA66 から引き抜かれた跡とともに、繊維表面に付着している PA66 が少なく、繊維-樹脂界面の剥離が著しいことが観察できた。これに対して、強度が高かった MBT-RCF/PA66 は、繊維表面に樹脂がよく付着している様子が確認できた。以上のことより、分子接合処理が繊維と樹脂の界面強度の向上に大きく寄与し、その結果、界面剥離が抑制され、強度と破断ひずみが大きくなったと考えられる。



(a) RCF/PA66 (b) MBT-RCF/PA66

Figure 7. SEM image of fracture surfaces of RCF/PA66 (a) and MBT-RCF/PA66 (b)

4 結 言

RCF の表面官能基分析や結晶構造解析における特性評価および PA66 との熔融混練による複合化について検討し、以下の知見が得られた。

- (1) RCF 表面からは酸性官能基として、C-OH、C=O、COOH 基が観測され、バージン炭素繊維に比べ COOH 基に富むことが確認された。
- (2) RCF とその原料であることが予想される CF-c は、ほぼ同等の結晶化度を示したことから、RCF の製造過程における繊維構造への影響はほぼないものと思われる。
- (3) RCF の傾斜断面における径方向の結晶性の分布評価において、繊維中心から表層にかけて結晶化度が低下傾向にあることがわかった。
- (4) MBT-RCF/PA66 は、サイジング処理なし RCF/PA66 に対し、引張強度で 1.4 倍向上した。
- (5) MBT-RCF/PA66 の引張試験後の破断面観察から、表面に樹脂がよく付着している様子が確認され、分子接合処理が RCF 表面と樹脂の界面強度の向上に大きく寄与することがわかった。

謝 辞

本研究の一部は、経済産業省戦略的基盤技術高度化支援事業(平成 30 年度～平成 31 年度)の支援を受けて行われたものであり、ここに謝意を表す。

文 献

- 1) プラスチックス 7 月号, 32 (2018).
- 2) 八甫谷明彦, 森邦夫, エレクトロニクス実装学会誌, 23, No. 1, 2 (2020)