<総 説>

(受理：平成 29 年 2 月 13 日)

廃棄プリプレグから熱分解抽出した再生炭素繊維と
PP との界面接着強度特性
—再生抽出条件の違いによるマイクロドロップ界面強度の変化—
Shear Strength between PP Resin and Recycled Carbon Fiber
Extracted from Wasted Prepreg
—Change of Interfacial Shear Strength Measured by
Micro Drop Let Test with Recycled Extraction Condition—

糸川 幸輝*・大窪 和也*・藤井 透*
Koki ITOKAWA, Kazuya OKUBO, Toru FUJII

1. 緒 言

1.1 炭素繊維および CFRP の需要増大と廃棄

自動車をはじめとする各種製品の軽量化に應えるため、炭素繊維（以下、CF と呼ぶ）の需要は右肩上がりが増加と予想¹⁾される（図 1）。これらの製品も寿命を迎えた時に、適切に破棄しなければならない。CF の大量使用には新たに廃棄の問題がある。例えば、ボーイング B787 や、AIR-BUS A350 では機体重量の半分に CFRP が使われるように

図 1 炭素繊維の用途別需要と予測¹⁾

* 同志社大学 理工学研究科 機械工学専攻
京都府京田辺市多々羅都谷 1-3 〒610-0394
Doshisha University
1-3, Tataramiyakodani, Kyotanabe 610-0394, Japan

糸川 幸輝

経歴：2015 年 同志社大学・理工学部・機械システム工学科卒。同年同大学院・理工学研究科・機械工学専攻に入学。構造工学研究室にて、材料工学を学ぶ。2014 年から再生炭素繊維の抽出方法およびその工程への応用に関する研究に従事。

大窪 和也

経歴：1989 年 同志社大学・工学修士課程卒。1992 年同大学院機械工学博士課程了。同年ニッタ株式会社入社。1999 年に同志社に入社。2007 年より同校教授。現在に至る。複合材料及び接着剤の破壊ならび損傷の研究に従事。

藤井 透

経歴：1972 年 同志社大学・工学修士課程卒。1980 年同大学院機械工学博士課程了。1972 年防衛庁技術研究本部入社。1982 年に同志社に入社。1990 年より同校教授。現在に至る。接着継ぎ手・構造物の静的および疲労荷重下に於る破壊に関する研究に従事。

なった。これを考えると、航空機では、品質維持のために期限切れのプリプレグやトリム廃材が大量に生じる。そのため、その製造過程での歩留まり率は 50 % 程度と言われている²⁾。この事例を見ても、プリプレグを含む CFRP 廃材、あるいは使用されなかった CF について、リサイクルの必要性は極めて高い。

1.2 リサイクルに伴うもう一つの視点

製造工程中または使用後に回収された炭素繊維（以下、Recycled Carbon Fiber : RCF と呼ぶ）を利用する必要性は、他にもある。現在、CFRP の廃棄には埋め立て処理が主流である（炭素繊維協会）。一般ごみの焼却炉では CF が完全には燃えない。電気集塵機が設置された焼却炉では、燃え残りの短い繊維（フライ）が電気短絡事故の原因ともなる³⁾。この際に、集束剤も焼失するため、CF は空中に飛散する可能性もある。飛散した炭素繊維を効率的に捕捉する方法は現状ではなく、新たな公害も生む⁴⁾。一般廃棄物にならないようにするためにも廃棄 CFRP を資源として活用できる道筋が必要である。また、CF を作るには莫大なエネルギーを必要とする。そのため、廃棄 CFRP から低エネルギー、かつ低コストで RCF を取り出し、これを利用することによる CO₂ 削減効果は大きい⁵⁾。そのリサイクル手法においては炭素繊維を抽出し再利用する形が明らかに省エネルギーに寄与する⁶⁾。国内においても、CFRP 廃材から炭素繊維を抽出する様々な研究が行われている^{7~10)}。加えて我が国のみならず、EU・米国でも廃棄 CFRP からの CF の回収と、その利用は極めてホットな話題である^{11~15)}。その中でも、CFRP 廃材を焼却し母材を熱分解させることで再生炭素繊維を抽出する方法¹⁶⁾ はエネルギー、コスト、生産などの面で優れている反面、CFRP の熱分解時にサイジング剤が除去される。このように、リサイクル過程に伴い再生炭素繊維の表面状態に変化が生じる。しかしながら再生炭素繊維の抽出条件の違いが再生炭素繊維のせん断接着強さに及ぼす影響は明らかになっていない。

そこで本研究の目的を廃棄プリプレグから抽出した再生炭素繊維と PP（ポリプロピレン）樹脂との界面接着強度特性に及ぼす再生炭素繊維の抽出条件の影響を明らかにすることとした。研究では、空気雰囲気下での熱分解法を用いて、廃棄されたプリプレグの樹脂部を除去することで、短繊維状の再生炭素繊維を抽出した。サイジング剤を除去した再生炭素繊維を、含有率を制御するロール法を用いて二軸混練機に供給し、PP 樹脂との混練を行った。単繊維の強度試験を行うことで、再生炭素繊維の抽出に伴う強度低下を確認した。再生炭素繊維を用いて射出成形を行いその成形品の強度を測定した。再生炭素繊維と PP 樹脂とのせん断接着強さをマイクロドロップレット法により測定し、それを用いた RCF/PP 射出成形品の強度との関係を調

べた。

2. 試 ABV 験片および実験方法

2.1 再生炭素繊維の抽出方法

製造時の端材のリサイクルを想定し、母材をエポキシ樹脂と、強化材を PAN 系炭素繊維（TR 50s 15L, (株)三菱レイヨン）とする汎用の一方向プリプレグ（図 2）を素材に用いた。これを市販の裁断機を用いて約 10 cm のサイズに切断した。使用したプリプレグの炭素繊維の含有率は約 63 wt% であった。小型マッフル炉内（KDF-300PLAUS, (株)デンケン）で熱分解法によりプリプレグの母材を除去し、再生炭素繊維を抽出した。この際の熱分解温度を 600 °C とした。熱分解時間を 90 または 180 min のいずれかとした。比較のために、オリジナルの炭素繊維（TR 50s 12L, (株)三菱レイヨン）および、以下の手順を用いてサイジング剤を除去したオリジナル繊維の 2 種類も併せて用いた。すなわちリサイクル工程の熱分解に伴い再生炭素繊維の表面に付着しているサイジング剤が除去される。そこで、オリジナル繊維の表面に付着したサイジング剤をアセトン洗浄により除去した。アセトン処理の時間は 1 時間で十分とされている¹⁷⁾ が、サイジング剤の影響を確実に除去するため、ここでは約 2 時間とした。

図 2 再生炭素繊維

2.2 RCF/PP 試験片の作成

造粒手法の模式図を図 3 に示す¹⁸⁾。所定の含有率となるように炭素繊維を PP 製の不織布（6640-1A, (株)シンワ）に包んだロール状のストラップを予作成した。母材には、ポリプロピレンペレット（J708UG, (株)プライムポリマー）およびマレイン酸変性 PP（ユーメックス 1001, (株)三洋化成工業）を用いた。マレイン酸変性 PP の重量含有率を未変性 PP に対して 5 wt% とした。予作成したストラップを二軸混練押出機（ZSK 18, Coperion Corporation）のサイドフィーダから、ドライブレンドしたペレットをメインフィーダにそれぞれ所定の時間毎に供給することで造粒した。炭素繊維の重量含有率を 30wt%（体積含有率を約

17.8 vol%)とした。押出されたストランドを水冷した後に、ペレタイズした。造粒した CF/PP ペレットを 24 時間、60℃の条件で乾燥した。射出成形機 (PLASTER ET40V, (株)東洋機械金属) を用いて、JIS K7139:2009 に規定される 1A 形多目的試験片を成形した。

図3 RCF/PPペレットの造粒方法

2.3 単繊維の引張試験

単繊維を接着した仮の試験用台紙を試験機のチャック部に取り付けた後に、試験用台紙の標点間部分を切断した (図4)。標点間距離を 5 mm、試験速度 1 mm/min とした。引張試験前には、光学顕微鏡 (VHX-2000, (株)キーエンス) で撮影した写真上の画像処理を行い、繊維直径を求めた。断面形状を円形と仮定し、炭素繊維の断面積を算出した。試験数を 20 以上とした。再生炭素繊維の強度 σ_f に関する累積破壊確率 P_F を、最弱リンク概念モデルに基づく統計の分布関数である 2 母数ワイブル関数と仮定した。

$$P_F = 1 - \exp \left\{ - \left(\frac{\sigma_f}{\sigma_0} \right)^{m_f} \right\} \quad (1)$$

ここで、 P_F は累積破壊確率、 m_f はワイブル係数、 σ_0 は材料定数である特性応力を示す。ワイブル分布 m_f は分布の範囲を、特性応力 σ_0 は分布の位置をそれぞれ特徴づけるパラメータである。累積破壊確率 P_F の算出には、平均ランク法¹⁹⁾である次式を用いた。

$$P_F = \frac{i}{n+1} \quad (2)$$

ここで、 i は低応力レベルからの各試験片の番号、 n は試験片の総数を示す。式 (1) を次式に変換する。

$$\ln \left\{ \ln \left(\frac{1}{1 - P_F} \right) \right\} = m_f \ln(\sigma_f) - m_f \ln(\sigma_0) \quad (3)$$

式 (3) の左辺を縦軸に、強度 σ_f の対数を横軸とするワイブル確率紙にプロットした実験結果を、最小二乗法を用いて近似することでワイブル係数 m_f を算出した。ここで、ワイブル係数 m_f は、再生炭素繊維の強度 σ_f のばらつきを示し、その値が低下することはデータのばらつきが大きくなることを示す。

図4 再生炭素繊維の単繊維の引張試験

2.4 マイクロドロップレット試験

マイクロドロップレット法により炭素繊維と母材とのせん断接着強さ τ を測定した。マイクロドロップレット試験片の形状を図5に示す。また、その試験の概要図を併せて図中に記す。単繊維を試験用台紙に接着し、樹脂球を単繊維の中央部に融解接着した。光学顕微鏡を通して撮影した写真の画像処理を行うことで繊維と樹脂球との接着部の長さ L および繊維径 D を事前に測定し、接着面積 A を算出した。マイクロバスの両先端を樹脂球に近接させ、樹脂球が通過できない状態で挟持した。その後、試験用台紙を引っ張り、炭素繊維と PP 樹脂との間で界面せん断破壊をさせることで樹脂球を引抜いた。試験速度を 0.12 mm/min とし、試験数を 20 以上とした。せん断接着強さ τ の算出には、次式を用いた。

$$\tau = \frac{F}{\pi D L} = \frac{F}{A} \quad (4)$$

ここで、 F は引抜荷重、 D は繊維径、 L は接着長さを、 A は接着面積を示す。引抜荷重 F を縦軸に、接着面積 A を横軸にプロットした実験結果を、最小二乗法を用いて近似することで、せん断接着強さ τ を算出した。

図5 マイクロドロップレット試験方法

2.5 RCF/PP 射出成形品の引張試験

精密万能試験機 (AG-1, (株)島津製作所) を用いて射出成形品の引張試験を行った。JIS K7161:2014 に準拠し、試験速度を 1 mm/min とした。試験数を 5 とした。

2.6 残存繊維長の測定方法

複合材料の強化材である炭素繊維は、成形中に折損が生じた後に、成形品に内部に存在する。そこで一般に、その繊維を射出成形品内部の残存繊維と呼び、その長さを残存繊維長と定義される。まず射出成形機を用いて成形した RCF/PP 試験片から試料を $3.95 \times 9.8 \times 10$ mm のサイズにそれぞれ切り出した。熱分解温度を 500 °C とし、卓上マッフル炉 (KDF-300PLAUS, (株)デンケン) 中で、切り出した射出成形品の試料から、PP 樹脂を除去することにより、各試料の内部に存在する炭素繊維を抽出した。抽出した繊維をビーカー内の水中に分散させ、光学顕微鏡で撮影した写真上で画像処理を行うことで、各繊維の繊維長 L_i を測定した。残存繊維の平均繊維長の算出には、繊維体積を考慮した繊維長の重みつき平均値 L_w を用いた。平均繊維長 L_w の算出式を次式に示す。

$$L_w = \frac{\sum N_i L_i^2}{\sum N_i L_i} \quad (5)$$

ここで、 i は測定序数、 L_i は残存繊維長、 N_i は L_i の区間の残存繊維長を有する繊維の本数を示す。ここでは残存繊維長 L_i のデータの区間幅を 30 μm とした。測定本数を 600 本以上とした。

3. 結果および考察

3.1 単繊維の強度に及ぼす抽出条件の影響

抽出した再生炭素繊維の表面状態の一例の SEM 写真を図 6 に示す。再生炭素繊維の抽出条件に依らず、再生炭素繊維の表面には廃棄されたプリプレグの母材であるエポキシ樹脂は残余せず、孔 (いわゆるピンホール) の存在が認められた。大気雰囲気下での加熱処理では、炭素繊維の酸化が促進されることで孔の発生に至る事が知られている²⁰⁾。本研究でも同様に、再生炭素繊維の表面に生じた孔は酸化現象によるものと考えられる。そこで SEM を用いて観察した画像から、孔の形状を円形と仮定し、再生炭素繊維の表面に存在する孔の長径 (以下、サイズと記す) を調べた、その結果を図 7 に示す。測定数を 20 以上とした。抽出時間を 180 min とした再生炭素繊維の表面に散在する孔の直径のサイズは、抽出時間を 90 min とした場合のそれと比較して約 58 % 増加した。抽出時間の増加に伴い炭素繊維の酸化が促進され、表面に散在する孔のサイズが増加することが分かった。

ワイブル確率紙上に各条件で抽出した炭素繊維の単繊維の強度 σ_f をプロットした結果を図 8 に示す。また、それ

(a) オリジナル炭素繊維

(b) 再生炭素繊維 (90分) (c) 再生炭素繊維 (180分)

図 6 再生炭素繊維の SEM 写真

図 7 再生炭素繊維の表面の孔のサイズ

図 8 再生炭素繊維の引張強度のワイブル分布

ぞれの条件でのワイブル係数 m_f も図中に示す。熱分解時間に依らず、ワイブル係数 m_f に関する決定係数 R^2 は約 0.95 となった。再生炭素繊維の単繊維の平均強度 (以下、単に、単繊維の強度 σ_f と記す) およびそのワイブル係数 m_f は、オリジナル炭素繊維のそれらと比較してそれぞれ低下した。さらに、再生炭素繊維の抽出時間が増加するに伴い、再生炭素繊維の単繊維の強度 σ_f およびそのワイブル係数

m_f はともに低下した。抽出条件に対する単繊維の強度 σ_f と孔サイズとの関係を図9に示す。抽出時間の増加に伴う孔のサイズの増加による孔部での応力集中率の増加に起因し、単繊維の強度 σ_f が低下したと思われる。

図9 再生炭素繊維の平均引張強度と酸化孔のサイズとの関係

3.2 抽出条件の違いによるせん断接着強さの変化

抽出した再生炭素繊維からのPP樹脂球の引抜荷重 F と、マイクロドロップの接着面積 A との関係を図10に示す。さらに、その引抜荷重 F と接着面積 A との関係から算出したせん断接着強さ σ の違いを図11に示す。熱分解時間を90 minとした場合のせん断接着強さ τ に関する決定係数 R^2 が最大となり、その値は約0.82となった。一方で、熱分解時間を180 minとした場合に、それは最小となり、約0.41となった。再生炭素繊維と樹脂とのせん断接着強さ τ は、アセトン洗浄のみを行ったオリジナル炭素繊維とのそれと比較して、約24.7%低下した。また、アセトン

洗浄によるサイジング剤の除去により、PP樹脂とのせん断接着強さ τ が向上した。さらに、再生炭素繊維の抽出時間の増加に伴いせん断接着強さ τ は低下した。抽出した再生炭素繊維とPP樹脂とのせん断接着強さ τ と繊維表面に散在する孔のサイズとの関係を図12に示す。孔サイズの増加に伴いせん断接着強さ τ が低下することが分かった。

図11 再生炭素繊維とPP樹脂とのせん断接着強さ

図12 せん断接着強さと酸化孔サイズの関係

図10 引抜荷重と接着面積の関係

3.3 RCF/PP 射出成形品内の残存繊維長に及ぼす抽出条件の影響

RCF/PP 射出成形品内の残存繊維長の測定結果を図13に示す。ここで図の横軸は残存繊維長のデータを有限数の区分に区分分けする際のその区分 L_i の中央値、縦軸は区分 L_i の繊維数 N_i が全体数 N_{total} を占める割合を表す相対度数 N_i/N_{total} を示す。また、式(5)より算出した残存繊維の平均繊維長 L_w の算出結果を図14に示す。再生炭素繊維を用いた場合には、比較的短い繊維の出現頻度が多くなった。さらに再生炭素繊維を用いた試験片内に残存する繊維の平均繊維長 L_w も、オリジナル繊維を用いた場合のそれと比較して短くなった。せん断接着強さ τ と残存繊維長 L_w との関係を図15に示す。オリジナル炭素繊維とPP樹脂

脂とのせん断接着強さ τ から算出した臨界繊維長 l_c は約 1.2 mm となった。ここで言う臨界繊維長 l_c とは、複合材料の破壊形態の指標であり、せん断接着強さ τ と繊維の引張強度 σ_f との関係から、次式を用いて算出される。

$$l_c = \frac{\sigma_f d_f}{2\tau} \quad (6)$$

繊維が臨界繊維長 l_c 以上の長さを持つ場合には、複合材料の破断時に繊維破断となり、それ以下の場合には、繊維と

樹脂との間で界面破断となる。このことから、再生炭素繊維を用いた場合の RCF/PP 射出試験片の内部に存在するほぼすべての繊維の長さ L_i は、臨界繊維長 l_c より小さい値であることが確認された。従って本実験で作成したいずれの射出成形品の破壊形態は、界面破断先行型であることが分かった。

3.4 RCF/PP 射出成形品の強度

抽出した再生炭素繊維を用いた RCF/PP 射出成形品の引張強度 σ_c の違いを図 16 に示す。再生炭素繊維を用いた場合には、アセトン洗浄を行ったオリジナル炭素繊維を用いた場合の引張強度 σ_c と比較して、最大で約 12.1 % 低下した。抽出時間を 180 min とした再生炭素繊維を用いた場合には、RCF/PP 射出成形品の強度も低下した。再生炭素繊維を用いた RCF/PP 試験片の引張破断後の破面の状態を図 17 に示す。図に示すように、引張破面には多数の炭素繊維の引き抜け跡が確認できた。

引張試験により得られた RCF/PP 射出成形品の引張強度 σ_c とその繊維と樹脂とのせん断接着強さ τ との関係を図 18

図 13 RCF/PP 射出試験片内の残存繊維長分布

図 14 残存繊維の平均繊維長

図 15 残存繊維長の平均繊維長とせん断接着強さとの関係

図 16 RCF/PP 射出成形品の引張強度

図 17 RCF/PP 射出成形品の破面の SEM 写真

に示す。RCF/PP 試験片の引張強度 σ_c とせん断接着強さ τ との関係は正の相関が確認できた。さらに、再生炭素繊維を用いた場合の引張強度 σ_c とせん断接着強さ τ との関係は、オリジナル炭素繊維を用いた際の RCF/PP 射出成形品の引張強度 σ_c とせん断接着強さ τ の関係の延長上にあることも分かった。従って、オリジナル炭素繊維を用いた場合と同様に、再生炭素繊維を用いた射出成形品の強度 σ_c の違いは、PP 樹脂とのせん断接着強さ τ の違いによって説明できることが分かった。さらに、射出成形品の強度はせん断接着強さ τ を用いて整理できることも分かった。

図18 せん断接着強さに対する RCF/PP 射出成形品の引張強度の違い

4. 結 言

- (1) 再生炭素繊維の抽出時間の増加に伴い炭素繊維の酸化が促進され、表面に散在する孔のサイズが増加することが分かった。
- (2) 再生炭素繊維の抽出時間の増加に伴い、PP 樹脂と再生炭素繊維とのせん断接着強さ τ は低下した。オリジナル炭素繊維の表面に付着するサイジング剤を除去することで、PP 樹脂とのせん断接着強さを向上することが分かった。
- (3) 再生炭素繊維を用いた場合の RCF/PP 射出試験片の内部に存在するほぼすべての繊維の長さ L_f は、臨界繊維長 l_c よりも小さい値であることが確認された。従って本実験で使用した再生炭素繊維の抽出時間に依らず、射出成形品の破壊形態は界面破断先行型であることが分かった。
- (4) 再生炭素繊維を用いた場合においても、オリジナル炭素繊維を用いた場合と同様に、せん断接着強さ τ と引張強度 σ_c との関係に正の相関が確認された。よって、オリジナル炭素繊維を用いた場合と同様に、再生炭素繊維を用いた射出成形品の強度 σ_c の違いは、PP 樹脂

とのせん断接着強さ τ の違いによって説明できることが分かった。

- (5) 射出成形品の強度 σ_c はせん断接着強さ τ で整理できることも分かった。

謝 辞

本研究は、公益財団法人福岡県リサイクル総合研究事業化センター及び H25 ～ H29 年度文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成支援事業（同志社大学）の支援を受けた。記して謝意を表す。

文 献

- 1) 河村雅彦, “PAN 系炭素繊維の現状と将来”, 炭素繊維協会 第 27 回複合材料セミナー資料 (2014).
- 2) 藤井 透, 大窪和也, 機能材料, **33**(10), 54 (2013).
- 3) 昭, 古川 茂, 日本複合材料学会誌, **19**, 201 (1996).
- 4) McConnell, V.P., *Reinforced Plastics*, **54**(2), 33 (2010).
- 5) 炭素繊維協会, 強化プラスチック, **52**, 485 (2006).
- 6) 高橋 淳, 鶴沢 潔, 大澤 勇, 北野彰彦, 山口晃司, 白井勝宏, 自動車技術, **61**(10), 47 (2007).
- 7) 柴田勝司, 廃棄物資源循環学会誌, **24**, 358 (2013).
- 8) Idzumi Okajima, Kaori Watanabe, Takeshi Sako, *Journal of Advanced Research in Physics*, **3**(2012).
- 9) 和田匡史, 田中 誠, 河合和彦, 北岡 諭, 平 博仁, 鈴木智幸, セラミックス, **49**, 44 (2014).
- 10) J. Mizuguchi, Y. Tsukada, H. Takahashi, *Materials Transactions*, **54**(3), 384 (2013).
- 11) Yuyan, Liu, Shan Guohua, and Meng Linghui. “Recycling of carbon fibre reinforced specimens using water in subcritical conditions.” *Materials Science and Engineering: A* 520. 1 (2009): 179-183.
- 12) Meyer, L. O., Karl Schulte, and E. Grove-Nielsen. “CFRP-recycling following a pyrolysis route: process optimization and potentials.” *Journal of specimen materials* (2009).
- 13) Jody, Bassam J., et al. “A process to recover carbon fibers from polymer-matrix specimens in end-of-life vehicles.” *JOM* 56. 8 (2004): 43-47.
- 14) Dauguet, Michel, et al. “Recycling of CFRP for high value applications: Effect of sizing removal and environmental analysis of the SuperCritical Fluid Solvolysis.” *Procedia CIRP* 29 (2015): 734-739.
- 15) Lester, Edward, et al. “Microwave heating as a means for carbon fibre recovery from polymer specimens: a technical feasibility study.” *Materials Research Bulletin* 39. 10 (2004): 1549-1556.
- 16) 牛越憲治, 小松信行, 杉野守彦, 材料, **44**, 428 (1995).
- 17) 邊 吾一, et al. 日本複合材料学会誌, **39**, 127 (2013).
- 18) Junko KOIKE, Kazuya OKUBO and Toru FUJII, “Experimental Study on Effect of PVA Treatment on Flexural Strength and Flexural modulus of Stampable sheet Fabricated with Bamboo Fibers”, The Seventh International Workshop on Green Specimens (IWGC-7), pp. 77-80, (2012)
- 19) Cao, Yong, and Yi-qiang Wu. “Evaluation of statistical strength of bamboo fiber and mechanical properties of fiber reinforced green specimens.” *Journal of Central South University of Technology*, 15 (2008): 564-567.
- 20) Feih, S., Mouritz, A. P., *Specimens: Part A*, **43**, 765 (2012).