

## プラズマ処理によるリサイクル炭素繊維とポリプロピレン の界面接着性向上に関する研究

### Improvement of the interfacial adhesion between recycled carbon fibers and polypropylene by plasma treatment

学籍番号 110853 尾崎 幸雄  
指導教員 高橋 淳

(平成 25 年 2 月 6 日提出)

Keywords: 炭素繊維, リサイクル, 界面接着性, プラズマ処理

#### 1. 序論

世界のエネルギー消費量は年率 1.5%程度とほぼ世界人口に比例して増加してきたが、昨今、非 OECD 諸国の急速な経済発展により、世界の自動車保有台数の年率 3.9%という急増が石油価格の高騰を招き、電気自動車等、自動車の脱石油化に関する技術開発が急ピッチで進められている。

自動車関連技術の中でも、動力の革新とバッテリーすることなく即効的に脱石油化に寄与する技術として車体軽量化があり、中でも軽量化率の高い CFRP (炭素繊維強化プラスチック) への期待が高い。しかしながら、リサイクル炭素繊維 (rCF) は不連続で、かつ樹脂との界面接着性がフレッシュ炭素繊維に比べて低下するため、リサイクル CFRP (rCFRP) の物性は著しく低く [1]、利用できる用途に限られるという問題がある。

そこで本研究では、rCFRP の物性向上のために、プラズマによる表面処理を rCF に施し、その界面接着性および力学特性を評価する。

#### 2. 界面特性評価

ここではまず rCF に常圧プラズマ処理を施し、表面形態や樹脂との接着性への影響を検討した。

##### 2.1 試料

本研究では、日立化成工業が常圧溶解法によって CFRP から取り出した rCF を用いた。元の炭素繊維 (CF) は東レ製 T700SC である。ポリプロピレン (PP) は、先行研究 [2] を参考にしてホモ PP (プライムポリマー製) と酸変性 PP (三洋化成製) を酸変性率が 0.5% となるように調整して用いた。また、常圧プラズマ処理はイースクエア製のものを用い、プロセスガスはスクリーニングにより最も界面改質効果の高かったドライエアーによって行った。

##### 2.2 XPS 分析

CF と樹脂との化学的接着性と良い相関があることで知られる表面酸素濃度 (O/C) [3] を、プラズマ処理を施した rCF に対して XPS 分析により求めた結果を Table 1 に示す。同表より、0.167 秒という極めて短時間のプラズマ処理により O/C

が向上し、その処理効果はその後若干低下した後には飽和することが明らかとなった。プラズマ処理には官能基増加と同時に物理的なエッチングの効果もあり、本結果は高速に官能基が付与された後にエッチングが進んだとも解釈できるが、装置機能の限界からそのことを分離しての検証は今後の課題である。

Table 1 Oxygen ratio of plasma treated rCF surface.

Treatment time (sec)	0	0.167	0.333	0.500
O/C	0.114	0.180	0.172	0.175

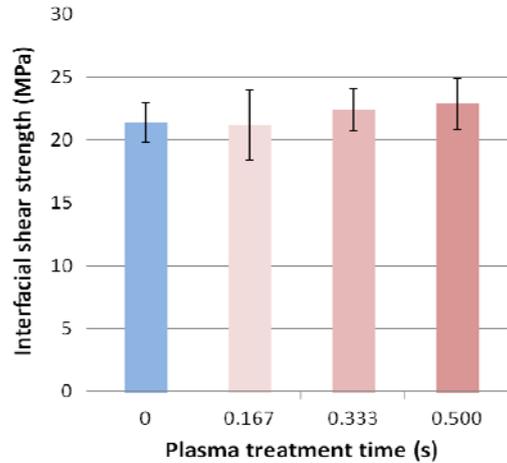


Fig. 1 Relationship between plasma treatment time of rCF and interfacial shear strength with PP obtained by micro droplet test.

##### 2.3 マイクロドロプレット (MDL) 試験

単繊維に付着させた樹脂粒 (ドロプレット) を繊維から引き抜くことで、通常は次式において  $D$  を一定として界面せん断強度を計算する。

$$\tau = \frac{F}{\pi DL} \quad (1)$$

ここで、 $\tau$ ,  $F$ ,  $L$ ,  $D$  はそれぞれ界面せん断強度、最大引き抜き荷重、樹脂の埋め込み長さ、繊維直径であり、Fig.1 は  $D$  を一定と仮定して計算した見かけの  $\tau$  である。

しかしプラズマ処理は rCF の表面に官能基を付与して  $\tau$  を向上させると同時に、rCF をエッチングして  $\pi D$  すなわち周長 (=rCF の表面積) を変化させる可能性がある。よって、表面に凹凸のある rCF では単なる直径  $D$  の測定では不十分であるが、残念ながら凹凸も含む直径  $5 \mu\text{m}$  の繊維の周長を測定する方法が無かったため、以下、定性的ではあるが AFM (Atomic Force Microscope) により rCF 表面の凹凸観察を行った。

## 2.4 AFM 観察

Fig.2 はプラズマ処理前後の rCF の表面形状であり、プラズマ処理により rCF の表面の凹凸が削り取られて平滑化している様子がわかる。すなわち、定量化は難しいものの、プラズマ処理が進むにつれて式(1)の  $\pi D$  は小さくなり、真の  $\tau$  が上昇すると考えられる。

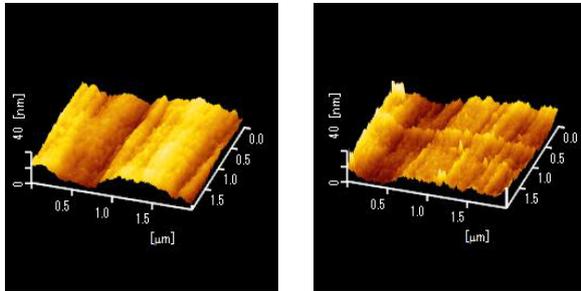


Fig. 2 Three-dimensional AFM images of rCF. (left: before plasma treatment, right: after plasma treatment of 0.500 second)

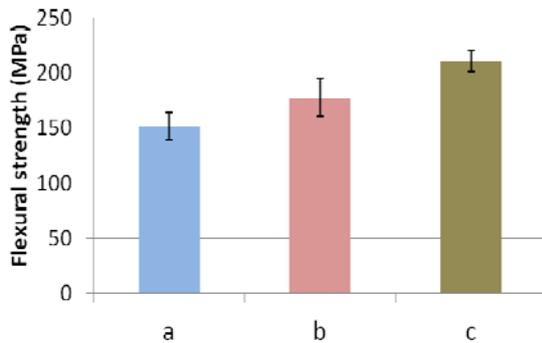


Fig. 3 Flexural strength of injection molded CF/PP.

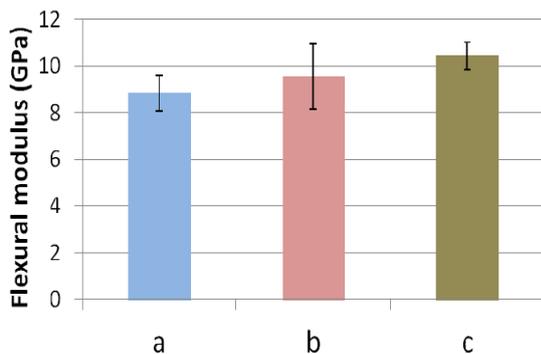


Fig. 4 Flexural modulus of injection molded CF/PP.

## 3. 成形板の力学特性評価

PP の酸変性率 0.5 %, CF の体積含有率 15% の CF/PP を射出成形により作製した。次の 3 種の CF による力学特性の違いを Figs.3,4 に示す。

- (a) プラズマ処理していない rCF
- (b) 0.500 秒のプラズマ処理を施した rCF
- (c) フレッシュ CF

Table 1 および Fig.2 の結果からも予測されたことではあるが、今回使用した常圧溶解法による rCF はプラズマ処理前から O/C が 11% もあり、表面積も大きかったため、熱処理による rCF を用いた rCF/PP の力学特性[1,2]よりもかなり高く、フレッシュ CF による CF/PP との力学特性差が小さかったものの、プラズマ処理により rCF/PP の力学特性が向上していることがわかる。

## 4. 考察

プラズマ処理によって rCF 表面の O/C が向上し、化学的接着性は向上したものの、表面の凹凸が削られて表面積やアンカー効果が減少したため、MDL で測定される接着力 ( $F$ ) は変化しなかった。一方、射出成形材では、プラズマ処理による強度の有意な改善が見られた。

以上のことから、プラズマ処理が rCFRP の性能向上に及ぼす効果は rCF の表面の凹凸度合いに依存すると結論できる。つまり、今回用いた常圧溶解法は元の CF の表面凹凸や官能基を比較的残すため、プラズマ処理の効果がそれほど顕著には現れなかったが、一般に良く行われている熱処理による rCF では、著しい酸化により表面の官能基や凹凸は少なくなっていると考えられるため、プラズマ処理の効果が高いと推察される。

## 5. 結論

CFRP の大量消費時代に備え、rCFRP の性能向上へのプラズマ処理の利用可能性を検討したところ、まずはその高速処理性と O/C の十分な回復性から、大量処理への利用可能性が確認された。また、同時にエッチング効果についても確認でき、これらをうまく組み合わせることで、低コストで高性能な rCFRP の製造への寄与が期待できる。

## 謝辞

本研究は経済産業省-NEDO プロジェクト「サステナブルハイパーコンポジット技術の開発」(平成 20~24 年度)の一環として行われたものであり、開発中の試料ならびに評価装置の提供等、関係者各位のご協力に謝意を表します。

## 参考文献

- [1] G. Jiang, S. J. Pickering, E. H. Lester, *et. al.*, Composite Science and Technology, **69**, pp.192-198, (2009).
- [2] 山内美穂: 東京大学修士論文, (2010).
- [3] 辻岡則夫ら, 材料, **41**, pp.163-169, (1997).