

(様式第 6 号)

令和 5 年度仙台市既存放射光施設活用事例創出事業（トライアルユース） 事例報告書

1 課題名

リサイクル炭素繊維および炭素繊維/ポリアミド 6 樹脂複合材料における繊維/樹脂界面近傍の結晶構造に関する検討

2 測定にあたっての体制（社外委託先を含め記載）

採択事業者 株式会社ミライ化成

担当 リサイクル CF サンプルの準備、リサイクル CF/PA6 板試験片の作成、Spring8 測定、力学的特性評価

共同研究先 国立大学法人福井大学

担当 バージン smooth,roughCF/PA6 板試験片の作成、試験片のバルク XRD 測定、Spring8 測定用薄膜試料作製

3 背景と測定目的

○背景

炭素繊維強化プラスチック（CFRP）は自動車の軽量化・風車の大型化に貢献することによって CO₂ 削減に寄与することが期待されている。一方で、炭素繊維自体が製造時に多量のエネルギーを消費するという問題を抱えているため、需要の高まりに合わせて CFRP のリサイクルシステムの構築と廃棄問題の解決が求められてきた。

現在使用されている大半の熱硬化性 CFRP からリサイクル CF（rCF）を取り出すためには高温、高圧、強い酸化条件下等での処理が必要であり、処理によって炭素繊維の炭素繊維表面の表面粗さや結晶構造、表面官能基等、様々な繊維特性の変化が生じることが報告されている。しかしながら、炭素繊維はメーカーや品番によって特性が異なるため、処理によって各々の繊維そのものや rCF 複合材料の特性がどう変化するか、体系的に示された例が少ないのが現状である。

さらに、近年はリサイクル性、成形性に優れた熱可塑性樹脂と CF を複合化する検討が盛んに行われている。熱可塑性樹脂は結晶性樹脂と非晶性樹脂に大まかに二分される。従来の研究でポリアミド（PA）のような結晶性樹脂と炭素繊維を複合化する場合、炭素繊維表面の表面官能基、表面粗さが樹脂の結晶構造に影響することや、樹脂の結晶構造が複合化したコンポジットの機械的特性に影響を及ぼすことも示されてきた。

rCF も同様に、リサイクル処理によって炭素繊維表面の結晶構造や表面官能基、表面粗さが変化することによって、PA と複合化した際に PA の結晶構造やコンポジットの力学特性に影響を及ぼすことが推測されるが、明確にされていない。

○目的

本研究では、ポリアミド6樹脂 (PA6) /CF コンポジットをモデルとし、放射光施設を利用することで従来の分析手法では解析が困難であった炭素繊維/樹脂の界面近傍の結晶構造を、約 $5\mu\text{m}$ 間隔レベルの分解能で明らかにすることを目的とする。

具体的には Spring-8 BU40XU を用いた、マイクロビーム X 線回折測定を用いて、主に繊維に対して垂直方向に X 線マイクロビームを照射し、炭素繊維/PA6 樹脂界面近傍の結晶構造と配向を多方向から測定することで、炭素繊維そのものの内部から表層の樹脂近傍にかけてと、炭素繊維/樹脂界面近傍の結晶構造を nm 間隔で解析し、CF/PA6 界面近傍の結晶の状態を捉えたいと考えている。リサイクル処理の前後で CF 界面近傍の結晶構造がどのように変わるのか、また、結晶構造がコンポジットの機械的特性に及ぼす影響について検討する。得られた知見あるいは解析技術を基に、結晶構造を制御した熱可塑性 rCFRP の実用化を加速させたい。

4 測定方法 (測定手法、測定セットアップ、使用ビームラインなど)

1) 試料の作成 以下 4 種類の CF を PA6 と複合化し CFRTP とした。

- ① CF の表面が rough な vCF : UD (一方向) 材
- ② CF の表面が smooth な vCF : UD (一方向) 材
- ③ リサイクル CF(vCF):繊維 50 mm, ランダム不織布化
- ④ バージン CF(rCF):繊維 50 mm, ランダム不織布化

2) バルク XRD 測定

- ③、④のサンプルを XRD 測定し、バルクでの結晶状態を確認した
(①、②は先行研究で測定済)

3) 力学的特性試験

- ③、④のサンプルを 3 点曲げ試験で強度評価した
(①、②は先行研究で測定済)

4) Spring8 測定用薄膜試料測定

- 1) の試験片をマイクロトームでスライスし、薄膜試料とした。

5) Spring8 測定

ビームライン : BL40XU@SPring-8

X線エネルギー 12.4keV (波長 0.10nm)

試料位置での X 線ビームはピンホールを用いて幅 10 ミクロン、垂直 5 ミクロンの大きさにした。

散乱角 (q 値) は CeO₂ の回折を用いて規格化した

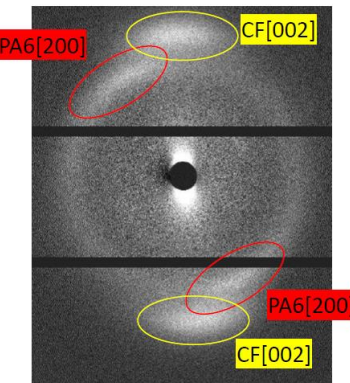
試料から検出器までの距離 : 135mm

検出器 : PILATUS 300K (画素数 487(H)x619(V))

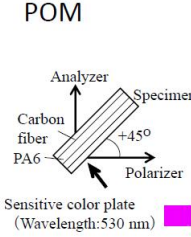
露光時間 : 1 秒

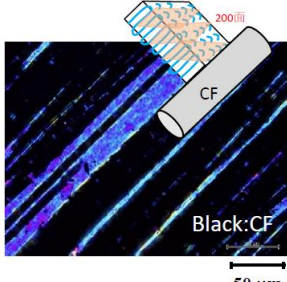
5 結果及び考察 (代表的なグラフや図を用いて分かりやすく説明すること)

rough_0deg_22
242フレーム



POM

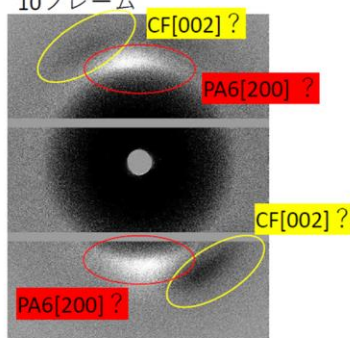




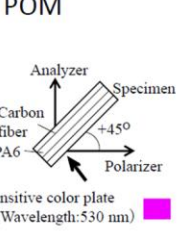
50 μm

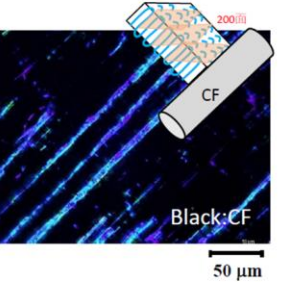
CF軸方向にPA6鎖が配向している

smooth_0deg_22
10フレーム



POM





50 μm

CF軸方向にPA6鎖が配向している

- ・バルクの散乱像と Spring8 の結果の整合性については今後さらなる解析が必要となるが、POM 像の結果と Spring8 の結果に整合性があることは分かった
- ・CF からは黒鉛の面間隔である(002)のピークと、ボイド由来の小角散乱ピークが観察された。
- ・ナイロン6のα1ピークはCFの(002)ピークと同じ方向に観察されることが多く、ナイロン6の(200)面はCF表面に並行になる傾向があるらしい。一方ナイロン6のα2ピークはα1と直行して観察されることが多く、(002)/(202)面はCF表面と垂直になる傾向があるらしい。

⇒ (002)/(202)面の002面は200面と垂直の関係になるので、その002面の寄与が大きいと考えられる

- ・ナイロン6の(001)に相当する位置にピークが観察されることがあった。
- ・CFと平行に切った切片ではα1ピークが観察され、α2ピークが見えることは稀だった。一方、CFに垂直に切った切片では、平行に切った切片よりもα2ピークが観察されることが多かった。これは(002)/(202)面がCF表面と垂直であるとすれば説明できる。⇒ランダム配向のrCF,vCFサンプル由来と考えられる
- ・再生CFRPではナイロン6のピークが観察される確率が高く、結晶化に適した条件で作られた可能性がある。

⇒樹脂含有率が高いことも影響しているか

<総括>

Spring8測定によってCF,樹脂のより細かな結晶配向が明らかになり、従来の測定との相関性含めいろいろな検討事項が明らかになった。大気圧下で多数のDiffraction像が取得できた。

3

6 今後の課題

- ・今回多数の Diffraction 像を取得したため、さらに詳細な画像解析を進め、先行の XRD 測定の結果との整合性等をさらに調査する。
- ・スライスによってポイド由来のピークが見られたのか CF 固有のものか今後解析をすすめる。
- ・PA6 についても γ 結晶由来が示されるので綿と UD の PA6 に違いがないか、解析を行う
- ・特に rCF/PA6、vCF/PA6 の界面の結晶構造が異なることが示唆された。今までの解析で見られなかった違いが見られた。n 数を増やして検証し、Spring8 測定 of Diffraction の結果との考察を進める。

7 参考文献

- 1 小林大悟、高原淳 高分子論文集(2017)
- 2 Yamanaka et al., J. Fiber Sci. Technol. (2020)
- 3 X. Yan, Y. Imai, D. Shimamoto, Y. Hotta. Relationship study between crystal structure and thermal/mechanical properties of polyamide 6 reinforced and unreinforced by carbon fiber from macro and local view. Polymer (2014) 55, 6186-6194.