

炭素繊維強化プラスチックの電解酸化法における電解液の検討

大島 一真*¹, 松田 伸也*², 保阪 真喜*³, 里川 重夫*⁴

Investigation of Electrolyte Solution in Electrochemical Oxidation Treatment of Carbon Fiber Reinforced Plastics

Kazumasa OSHIMA*¹, Shinya MATSUDA*², Masaki HOSAKA*³, Shigeo SATOKAWA*⁴

ABSTRACT : In order to recover carbon fiber from CFRP (Carbon Fiber Reinforced Plastics), the effect of electrolyte solution in the electrochemical oxidation treatment of the unidirectional CFRP was investigated. A two-electrode cell using a CFRP monolayer as an anode was used for the treatment. As a result, the weight loss of the CFRP depended on the treatment time, although the carbon fiber was damaged in case of over 15 h treatment. From the damage mechanism estimation based on the observation of the CFRP after the treatment, it was suggested that the generation of localized high electric field caused the damage of carbon fiber recovered from the CFRP. From the investigation of the electrolyte solution and the its pH, a clear correlation between the weight loss and the electrolyte solution was not obtained.

Keywords : carbon fiber reinforced plastic, electrochemical oxidation, damage mechanism

(Received December 4, 2018)

1. はじめに

炭素繊維強化プラスチック(CFRP: Carbon Fiber Reinforced Plastics)は、炭素繊維をエポキシ樹脂やポリプロピレン等で強化した複合材料であり、軽量・高強度・高剛性を有する優れた材料である。近年、その特性を活かし、航空機や自動車の一次構造部材や大量生産部材として需要が高まっている。2014年には世界で年間約70,000トンであったCFRP需要は、2020年には140,000トンまで増加すると見込まれており、今後も需要は増大すると予想されている[1]。一方で、航空機は約30年、自動車は約10年で使用を終えるため、近い将来CFRPは使用済み廃材として大量に排出されることが容易に想定される。炭素繊維は高価な材料であるため、経済性および環境負荷軽減の観点から、使用済みCFRPのリサイクル技術に注目が集まっている。一般にメカニカルリサイクルが最も環

境負荷の小さい技術であるが、CFRPは加工困難な複合材料であるため、リサイクル品の質および経済性に課題が残っている。またエネルギーリカバリーは、原料の形状・特性の影響を受けない利点を有しているが、欧州のELV指令[2]に代表されるように使用が制限される場合があるため、強く依存することは望ましくない。このような状況から、炭素繊維を選択的に回収するCFRPフィードストックリサイクルへの注目が高まっている。

現在のCFRPフィードストックリサイクルは、樹脂と炭素繊維の熱分解温度差を利用した熱分解法が主流となっている。熱分解法は高い処理能力を有する一方で、炭素繊維への熱的損傷が問題となっており、リサイクル品の繊維強度は新品と比較して70~80%程度にまで低下する[3]。加えて熱分解中に有毒ガスが発生するため、その処理も技術拡大の障壁となっている。この熱分解法の課題を解決する手法として、超臨界や亜臨界流体を用いた化学的な処理によるリサイクル法が研究されている[4,5]。超臨界および亜臨界の水やアルコールは、樹脂を選択的に溶解させる溶媒となるため、繊維損傷なく炭素繊維を回収することが可能である。しかし超臨界や亜臨界流体は汎用性が乏しく、経済的な観点に課題が残っているの

*1 : 理工学部物質生命工学科助教 (koshima@st.seikei.ac.jp)

*2 : 香川大学創造工学部創造工学科 講師

*3 : 理工学部物質生命工学科 学部学生

*4 : 理工学部物質生命工学科 教授

が現状である。

この課題を解決する手法として、高い汎用性を有する電気エネルギーを用いた電解酸化法が挙げられる[6,7]。電気エネルギーは将来的に、再生可能エネルギーより得られることが見込まれており、本プロセスは環境的にも経済的にもポテンシャルを秘めている。電解酸化法は、電気エネルギーを選択的に樹脂分解に投入することで、炭素繊維の熱的損傷や有毒ガス排出の抑制を期待できる。電解酸化法の知見としてSunらの報告[6,7]が先行しているが、材料がCFRP織物材と限定されている点、処理に21日間を要求している点から、実用化への課題は山積している状況にある。加えて炭素繊維回収のメカニズムや、各操作因子が電解酸化に及ぼす影響が十分に検討されておらず、上記課題解決のための基礎的な知見が蓄積されていない。とりわけ長い処理時間は実用化への大きな障壁であり、早期解決のための具体的な提案が望まれている。そこで本稿では、単層CFRPを作成し、電解酸化における電解液が樹脂溶出に及ぼす影響について検討した。Sunらは、CFRP電解酸化にNaCl溶液を用いているが[6]、電解液の詳細な検討にまでは至っていない。本稿では中性電解液を始めとした電解質成分や電解液pHの影響について検討した。加えてデジタルマイクロスコープによる電解処理後のCFRPの観察を通して、電解酸化処理が炭素繊維に及ぼす様々な影響について検討した。

2. 実験

本実験には、単層CFRPの原料として一方向炭素繊維強化エポキシ複合材料(T700SC/2592、繊維体積含有率 0.6、トレカプリプレグ)を用いた。本プリプレグを70 mm×70 mmに裁断し、加圧下で130°C、2時間焼成することで単層CFRPを得た。その後、ダイヤモンドカッターを用いて50 mm×15 mmの矩形形状に切断した。電解酸化処理試験は、アノードに単層CFRP、カソードに炭素棒(2.0 mmφ)を用いた二電極セルにて実施した。単層CFRPを繊維方向と液面が垂直になるように電解液に長手方向20 mmまで浸漬させ、定電圧制御下にて電解処理を行った。電解液にはNaCl水溶液、各種緩衝液、各種pH標準液を用いた。電解処理時間は最大で20時間とし、処理中は電流値を測定した。単層CFRPの重量減少率は、電解処理前後の単層CFRPの重量差に対して、浸漬部分の重量を分母として算出した。なお重量測定前には60°Cで2時間以上乾燥させて水分を除去した上で重量を測定した。電解処理後の電解液はpHメーターによりpH測定を行い、CFRPはデジタルマイクロスコープ(SKM-S31C-PC：斉藤光学)による表面観察を行った。

3. 結果および考察

図1にNaCl水溶液を電解液とした電解酸化試験における重量減少の処理時間依存性を示す。処理時間の経過に伴い重量減少は増加し、処理開始後5時間で樹脂含有率の40 wt%にまで達した。さらに15時間以降は重量減少量がさらに増大し、初期の樹脂含有率を上回る重量減少量が観察された。電解処理後の電解液の写真を図2に示す。処理時間の増加に伴い電解液の変色が観測されたことから、樹脂成分が電解液中に溶出したと考えられる。以上の結果より、単層CFRPでは電解処理開始後5時間で樹脂がほぼ完全に溶出したと考えられる。

また、20時間の電解処理を行った場合は、単層CFRPに含まれる樹脂含有率(40 wt%)以上の重量減少率が測定されたことや、電解液が黒変していたことから、炭素繊維自体が損傷・破断して一部が溶出してしまったと考えられる。そこで、電解酸化処理後の単層CFRPの状態を評価するためにデジタルマイクロスコープにて単層CFRPの表面観察を行った。未処理の単層CFRPでは炭素繊維が均一であるのに対して、電解処理後の単層CFRPでは炭素繊維の露出や凝集、また繊維のうねりが観察された。とりわけ電解処理時間が5時間以降のサンプルでは、図3に示すように炭素繊維特有の光沢が観察されており、樹脂溶出・炭素繊維の露出が容易に判断できた。そして、樹脂溶出により炭素繊維に「うねり」が生じた結果、電

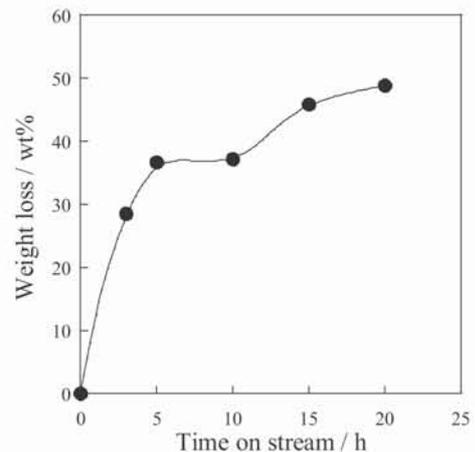


図1 単層CFRPの重量減少量と反応時間の関係

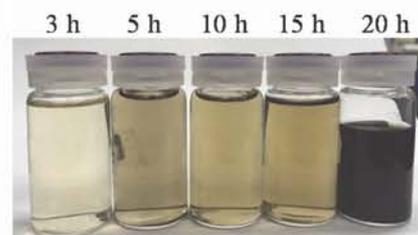


図2 電解処理後の電解液の写真

解処理中に局所的な高負荷な部分が生じて、炭素繊維の破断が発生したと推察した。

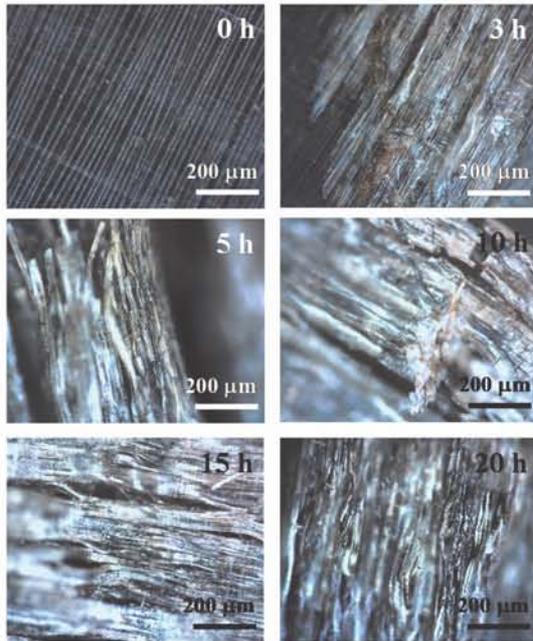


図3 処理後のCFRPデジタルマイクロSCOPE観察

上記検討を基に、電解処理時間を3時間とし、電解液成分の検討を行った。まず、NaCl水溶液中に含有される塩素の影響について検討するため、塩素成分を含有しないpH緩衝液(りん酸系緩衝液, pH 7.0)およびpH標準液(中性りん酸塩標準液, pH 6.86)にてCFRP電解酸化を行った。NaClは汎用性の高い電解液であるものの、結晶析出やpH変化が生じやすい電解液であり、また含有される塩素成分は分解反応に寄与する物質である。各電解液を用いた電解酸化における電流値の経時変化を図4に示す。各電解液で電流の初期挙動は異なるものの、いずれの電解液においても180 min経過後には約50 mAの電流値を示した。その際の重量減少率は、NaCl溶液が28 wt%、緩衝液が33 wt%、標準液が22 wt%と異なる値を示した。高い初期電流を示した電解液ほど重量減少率が大きい傾向を示しているが、電解酸化処理におけるNaCl水溶液中に含有する塩素の影響は示されなかった。

表1 各pHにおけるCFRP電解酸化処理結果

pH	Weight loss	Current	pH
/-	/ wt%	/ mA	/-
1.68	26.3	94	2.12
4.01	28.2	66	3.96
6.86	21.9	72	6.65
9.18	15.2	38	7.71
10.01	39.9	68	8.61

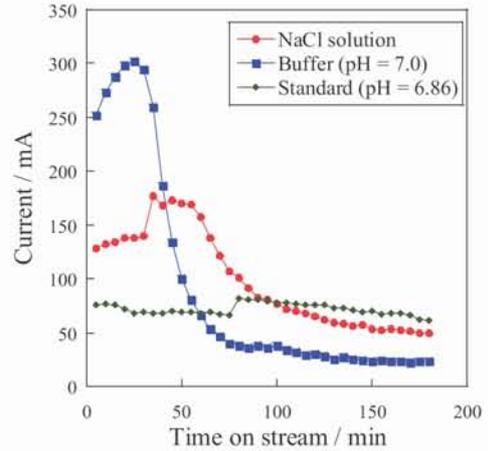


図4 各中性電解液における電流値依存性

そして電解液のpHの影響について図5および表1に示す。各pHの電解液には、低pH側から、シュウ酸塩、フタル酸塩、りん酸塩、ほう酸塩、炭酸塩を電解質とした標準溶液を用いた。pHが大きくなるほど、重量減少率が小さくなる傾向を示したが、pH 10.1では重量減少率が増大した。その際の電流値との経時変化を図6に示す。pH 1.68を除き、ほぼ安定した電流値を示した。また重量減少率と電流値の相関では、低い電流値を示したpH 9.18は低い重量減少率を示したものの、電解液pHと重量減少率に明確な相関は示さなかった。また表1に示す電解処理後のpHは、最も酸性度の高いpH 1.68を除き、酸性に傾くことが示された。pH変化の要因として、樹脂成分の溶出や、水の電気分解の進行に伴う電解液中のイオン濃度の変化が考えられるが、現時点では明確に断定できない。樹脂溶出の具体的なメカニズムも含め、更なる検討が必要である。

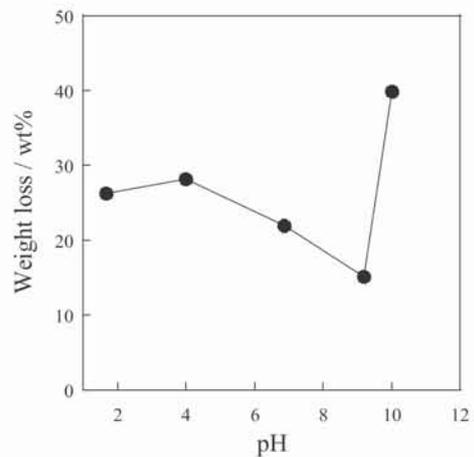


図5 電解処理後のCFRP重量減少率とpHの相関

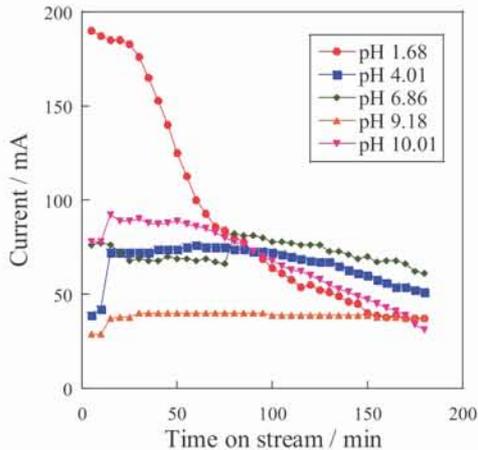


図6 各pHにおける電流値の経時変化

4. 結論

炭素繊維強化プラスチック(CFRP: Carbon Fiber Reinforced Plastic)のリサイクル促進を目的として、一方向ブリプレグから成形した単層CFRPの電解酸化処理における電解液の影響を検討した。その結果、以下の知見が得られた。

1. 反応の進行に伴い電解酸化が進行するが、電解酸化の進行に伴い、炭素繊維自体の損傷・破断も観察された。
2. 炭素繊維損傷の要因として、樹脂溶出によって炭素繊維のうねりが生じ、局部的に発生した高電界によって炭素繊維が損傷したと推察する。
3. 各種電解液やpHを検討では、初期電流値と重量減少に若干の相関を得たが、電解液種と重量減少の間に明確な相関は示さなかった。

以上の結果より、単層CFRP電解酸化においては、繊維損傷が生じない程度の処理時間で運用する必要があり、電解液種には強く依存しない傾向が示された。しかしながら、電解酸化処理における樹脂溶出メカニズムは依然として不明な点が残る、さらなる検討が必要であることが示された。

謝辞

本研究は一般財団法人向科学技術振興財団の平成29年度研究助成により実施された。

参考文献

- 1) S. Pimenta, S.T. Pinho, "Recycling carbon fibre reinforced polymers for structural applications:

technology review and market outlook", Waste Management, Vol.31, No.2, pp.378-392, 2011年

- 2) Official Journal of the European Union, "Directive 2005/64/EC of the European parliament and of the council", L310/10, 2005年11月
- 3) P. Feraboli, H. Kawakami, B. Wade, F. Gasco, L. DeOto, A. Masini, "Recyclability and reutilization of carbon fiber fabric/epoxy composites", Journal of Composite Materials, Vol.46, No.12, pp.1459-1473, 2012年
- 4) R. Pinero-Hernanz, C. Dodds, J. Hyde, J. Garcia-Serna, M. Poliakoff, E. Lester, M.J. Cocero, S. Kingman, S. Pickering, K.H. Wong, "Chemical recycling of carbon fibre reinforced composites in nearcritical and supercritical water", Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Vol.39, No.3, pp.454-461, 2008年
- 5) I. Okajima, K. Watanabe, S. Haramiishi, M. Nakamura, Y. Shimamura, T. Sako, "Recycling of carbon fiber reinforced plastic containing amine-cured epoxy resin using supercritical and subcritical fluids", Journal of Supercritical Fluids, Vol.119, pp.44-51, 2017年
- 6) H. Sun, G. Guo, S.A. Memon, W. Wu, Q. Zhang, J. Zhu, F. Xing, "Recycling of carbon fibers from carbon fiber reinforced polymer using electrochemical method", Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Vol.78, pp.10-17, 2015年
- 7) H. Sun, S.A. Memon, Y. Gu, M. Zhu, J.H. Zhu, F. Xing, "Degradation of carbon fiber reinforced polymer from cathodic protection process on exposure to NaOH and simulated pore water solution", Materials and structures, Vol.49, No.12, pp.5273-5283, 2016年