

炭素繊維強化ポリプロピレンのリサイクル性評価

Recyclability of Carbon Fiber Reinforced Polypropylene (CFRPP)

環境海洋工学専攻 指導教官：高橋 淳助教授 修士二年 26282 月森 隆雄

1. 背景

近年日本の運輸部門における CO₂ 排出量は車体の大型化などから年々増加傾向にあり、燃費の向上の必要性が指摘されている。燃費の向上にはエンジン効率の向上、車体の軽量化、空気抵抗の低減などがあるが、本研究では車体の軽量化に主眼をおくこととする。

車体の軽量化では強度・剛性は無論の事、それ以外に重要なのが材料の比重または密度であり、強度・剛性を密度で割った比強度・比剛性がもう一つの判断基準とされている。そこから現在使われている鋼に代わる材料として軽量で高比強度・高比剛性な材料である CFRP (Carbon Fiber Reinforced Plastics) が考えられている。現在の CFRP は高い性能を誇るが、高価であり、現在にいたるまで軍事・宇宙・航空・F1 など特殊な分野への適用に限られてきた。しかし近年の炭素繊維 (以下、CF) の低価格化により量産車への適用の可能性が出てきている。

量産車に必要とされている構造部材の性質としては高い力学的特性、低コスト、修理性の良さ、迅速な成形性、そしてリサイクル性といったものがあげられる。しかしこれらの条件をクリアする為には、これまでの CFRP のマトリックスとして用いられてきた熱硬化性樹脂では、比強度、比剛性が高いという利点はあるものの、成形時間の長さ、リサイクルの難しさといったような省エネ時代の流れに逆行する欠点ももち、また成形品が大変高価になる事から量産車には不向きである。そこでマトリックスを成形時間が短く、リサイクルし易く、尚且つ成形品が安価な熱可塑性樹脂へと置き換えた CFRTP (Carbon Fiber Reinforced Thermoplastics) の開発が求められている。近年特に自動車におけるリサイクルは重要視されており、現在の自動車リサイクルはシュレッダーダスト以外の 70~80% 程度の部品が素材、または部品としてリサイクルされているが自動車に還元されるマテリアルリサイクルは多く見積もっても 20% 程度で残りは別の産業へのカスケードリサイクルである。将来は更にリサイクル率が引き上げられると考えられるため、これからは車体材料から再び車体に戻るクローズドリサイクルが求められる事になる。したがって本研究では熱可塑性樹脂の中でもリサイクル性とコストと安定供給に優れたポリプロピレン (PP) をマトリックスに用いた炭素繊維強化ポリプロピレン (以下、CFRPP) のクローズドリサイクル性について検討する。

2. リサイクル性の評価

CFRPP をリサイクルするには、破碎・混練・再成形のプロセスを踏まなければならない。しかし破碎・混練の繰り返しによって CF は破壊され、再成形によりなおも樹脂は熱履歴を受ける。このような条件下では、CFRPP の物性は、CF 繊維長減少による影響と、マトリックスの熔融・凝固サイクルによる影響とを相乗的に考えねばならず、これらを総合的に評価することが重要である。しかし、不連続な CF で低い繊維体積含有率 (以下、 V_f) の CFRPP では、剛性発現の立場から、短繊維ということよりむしろ CF-マトリックス界面の影響、すなわち PP のリサイクルによる物性低下がもたらす CF との接着不良の影響が無視できなくなる。

そこで本研究ではリサイクルによる繊維の破壊の影響を除外し、マトリックスとして用いる PP のリサイクルによる劣化の影響が CFRPP の含浸性や界面接着性、さらにはそれらに支配される力学特性への影響について論じる。

3. 剛性・強度の発現機構

短繊維強化複合材料の剛性と強度は、シアラグ理論の短繊維一方向強化モデルによる式が有名である。この式によれば、その剛性と強度は繊維長の関数である剛性低下率および強度低下率により支配される。

しかし剛性は、繊維長というよりは、どちらかと言うと含浸性と界面接着性に効いてくるため、きちんと含浸させ、化学的もしくは物理的に CF-マトリックス界面の接着性を向上できさえすれば、擬似等方材の理論値 (連続繊維一方向強化材の約 1/3) 程度に発現するはずである。

一方、繊維長は主に強度に影響する。これは、CFRPP 内部での繊維の配向性や、繊維自体の撚れ、成形不良の影響が大きいために、破断ひずみをかせげないことに起因している。たとえ含浸したとしても樹脂の高分子鎖がマトリックスとしての役割 (物理的接着: CF への十分な絡みつき) を果たすのに満足のいかない長さにまで分解されていたり、またはうまく接着できたとしても撚れた CF が応力集中を引き起こし、そこが破壊の起点となって破断に至ったりといった具合に、このような不確定因子が強度低下を助長する。

強度についてはこのような因子を考慮した計算が必要となり理論値を出すのは困難であるが、剛性は先述した通り理論値に近い値を望めるので古典積層理論で求めたものを示せば、 V_f が 20% の場合、約 18GPa であった。

4. 使用した材料

本研究において PP は繊維への含浸を考え、高流動ブロック系 PP:J6083HP(カルプ工業提供)を用いた。このブロック系 PP は同程度の流動性を持つホモ系 PP に比べ衝撃性に優れているという特性も持っている。樹脂のバージン材の試験片は、この PP と、PP にマレイン酸変性 PP(ユーマックス 1010:三洋化成工業製)を重量比で 1%及び、10%を配合して各種類で 3 本ずつ作成した。ユーマックス 1010 は無水マレイン酸を 10%含有する変性 PP である。ユーマックス 1010 はフィラーとして樹脂に混ぜられる材料と樹脂との界面接着性と含浸性を向上させる際に用いられる変性材であるが、熱による劣化、分解などを促進するような試験結果も出ているため、リサイクルを想定する場合には少量の添加が望ましいと考えられる。

次にリサイクル PP の作成方法である。本来ペレットから成形材を作成し、それを破砕してからリサイクルペレットにするというプロセスを踏むのが実際のリサイクルに近いが、望ましいが、我々の現在のプレス成形の技術では熱履歴による劣化自体も適正な加熱時間ではない上に他の様々な劣化原因も存在する為、本研究では二軸押出成形機を用いて 3 回ペレット化したものをリサイクル材の原料として用いた。この回数は Fig.1 に示す MFR(Melt Flow Rate)の変化のグラフからリサイクル 3 回目以降で劣化の傾向が現れてきている事から選択した回数である。MFR は溶液状態にあるポリマーの流動性を示す最も普及している尺度の一つで、溶液指数ともいう。押出式プラストメーターで、一定圧力、一定温度の下に規定の寸法をもつノズル(オリフィス)から流出する量を測定し、g/10min の単位で表わした指数である。MFR の数値が大きいほど熔融時の流動性や加工性は良好とされる。

CFRTP の試験片は上記のように作成したバージン材及びリサイクル材と、10mm 程度に裁断した炭素繊維(三菱レイヨン製)で混練機とホットプレスを用いて CF の Vf を 20%として各種類 5 本ずつ作成した。

Table1 に作成した試験片の種類とグラフ上で用いる略称を示す。

Table1 Notation

	PP	マレイン酸変性 PP1%配合 PP	マレイン酸変性 PP10%配合 PP
樹脂バージン材	PP	MPP	M10PP
樹脂リサイクル材	RPP	RMPP	RM10PP
CFRTP バージン材	CF/PP	CF/MPP	CF/M10PP
CFRTP リサイクル材	CF/RPP	CF/RMPP	CF/RM10PP

5. 実験について

5.1. MFR のリサイクルによる変化

Fig.1 は 4 種類の PP に対して、熱履歴が MFR に及ぼす影響を調べたものである。4 種類の PP はそれぞれ流動性の異なる材料である。PP は熱分解を起こさない程度の温度に長時間保持した場合に材質や物性の安定性が熱吸収量の多いものほど劣化しやすいため、リサイクルの観点から 4 種類の異なる PP を用意し、実験を行った。

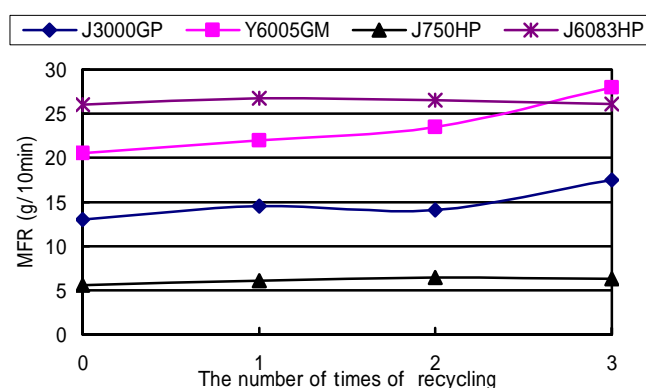


Fig.1 Influence of thermal cycle on melt flow rate of polypropylene at 190

試験結果からリサイクルによって起きる分子量の低下などの樹脂の劣化から MFR が上昇しているのがわかる。試験に用いたにブロック系 PP:J6083HP については樹脂自体の粘度が高いため、同程度の MFR を持つホモ系 PP:Y6005GM の結果を参考にしたい。グラフから MFR が高い樹脂ほど、リサイクル後の MFR の変化は大きくなる傾向にある事がわかる。しかし最も高い値を示した Y6005GM でも極端な MFR の変化は起きていない為、190 程度の温度でのリサイクルに関しては熔融による劣化は少ないと考えられる。

またマレイン酸変性を行った樹脂については樹脂の接着性が向上する為、正確な計測ができないという結果になった。

5.2. 引張試験

Fig.2, Fig.3, Fig.4 に PP 及び変性 PP の引張試験結果から得られた剛性・強度、破断ひずみを示す。グラフ中の名称は Table1 の通りとする。

剛性はバージン材、リサイクル材で大きな差は無く、ややリサイクル材の方が高いという結果になった。強度に関してもバージン材とリサイクル材で大きな差はない。破断ひずみに関しては M10PP とリサイクル材全般で PP 及び他のバージン材より減少している。

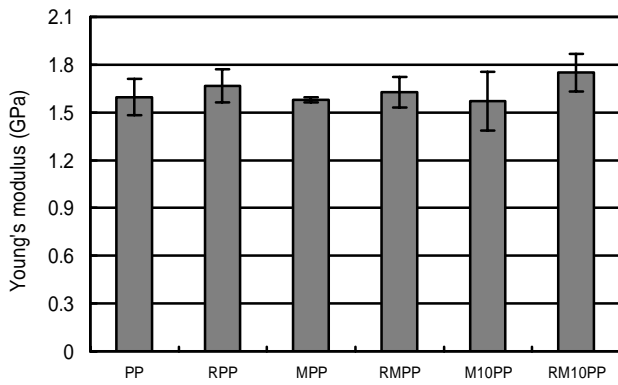


Fig.2 Young's modulus (PP Tensile test)

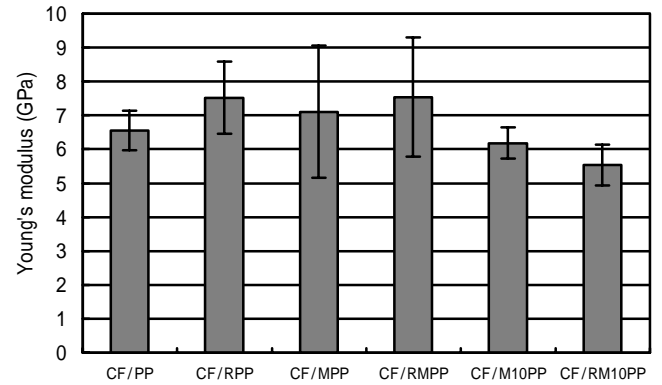


Fig.5 Young's modulus (CFRTP(Vf20%) Tensile test)

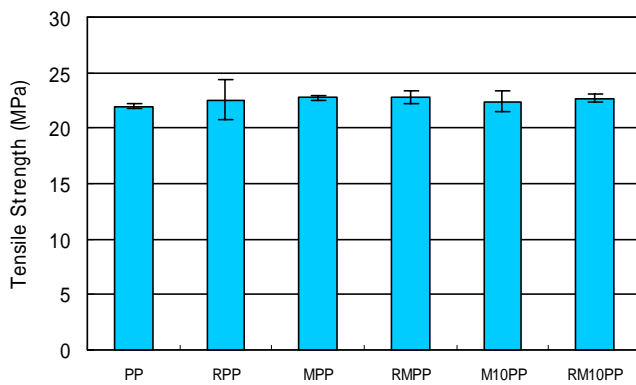


Fig.3 Tensile strength (PP Tensile test)

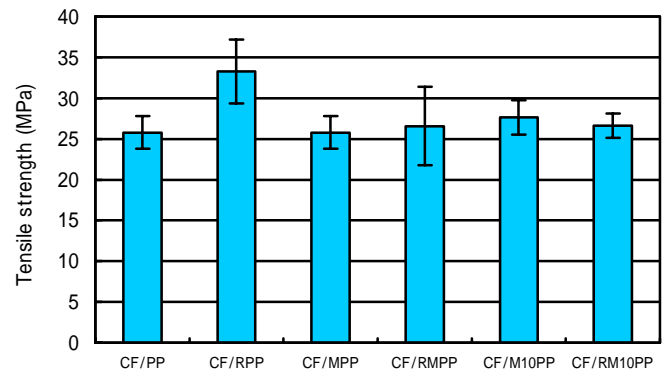


Fig.6 Tensile strength (CFRTP(Vf20%) Tensile test)

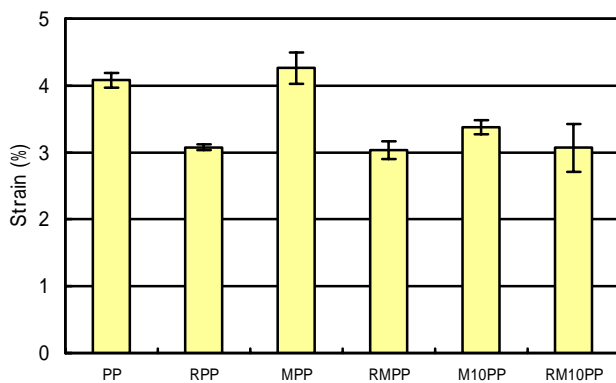


Fig.4 Failure strain (PP Tensile test)

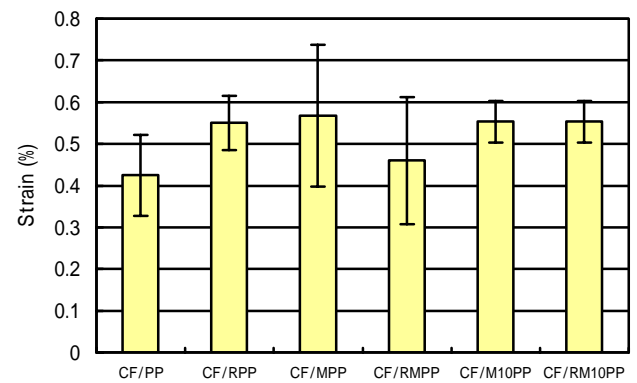


Fig.7 Failure strain (CFRTP(Vf20%) Tensile test)

リサイクル材全般と M10PP で強度、剛性が増加し、ひずみが減少している事からリサイクルとマレイン酸変性の影響によって材料が硬化して伸びが低下していると考えられる。

次に CFRTP の引張試験から得られた剛性・強度、破断ひずみを Fig.5, Fig.6, Fig.7 に示す。

リサイクルによる剛性への影響として CF/RPP と CF/RMPP がバージン材よりも高い剛性を示し、CF/RM10PP ではわずかに低くなっている。また界面接着性の向上を目的としてマレイン酸変性を行った CF/M10PP

は CF/PP よりむしろ低下しているという結果になった。強度に関しては CF/RPP がバージン材より高い値を示している。破断ひずみはリサイクルによって増加、もしくはバージン材と同等のひずみを示すという結果になった。これらの事からリサイクルによって繊維に対する樹脂の含浸性が向上したと考えられる。

5.3 . 曲げ試験

Fig.8, Fig.9, Fig.10 に曲げ試験から得られた剛性・強度、破断ひずみを示す。

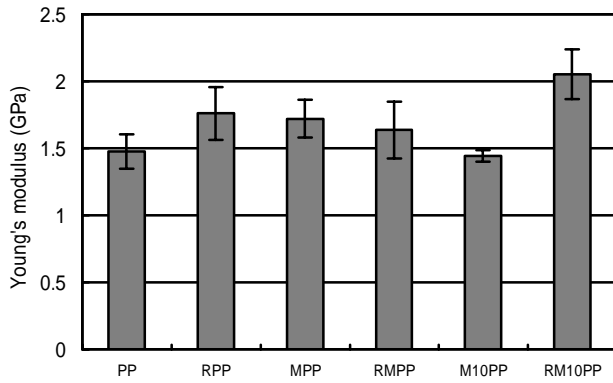


Fig.8 Young's modulus (PP Flexural test)

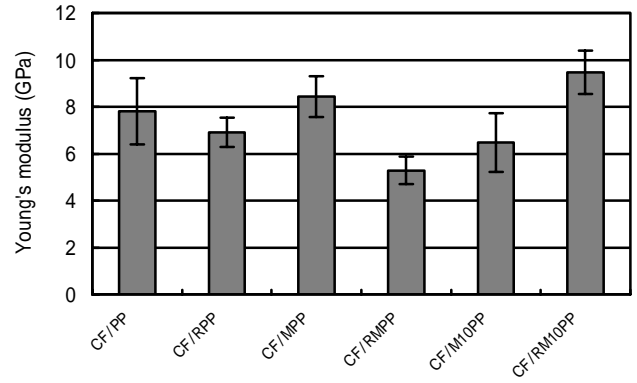


Fig.11 Young's modulus (CFRTP(Vf20%) Flexural test)

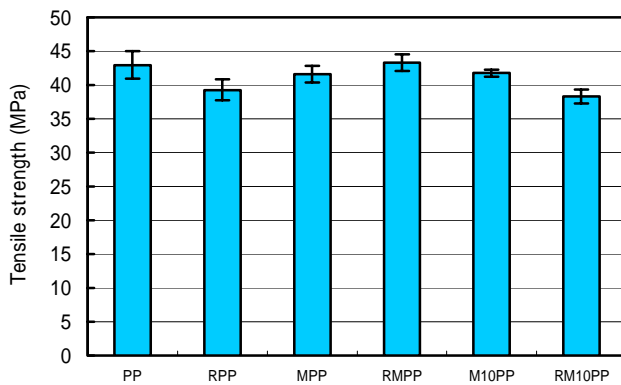


Fig.9 Flexural strength (PP Flexural test)

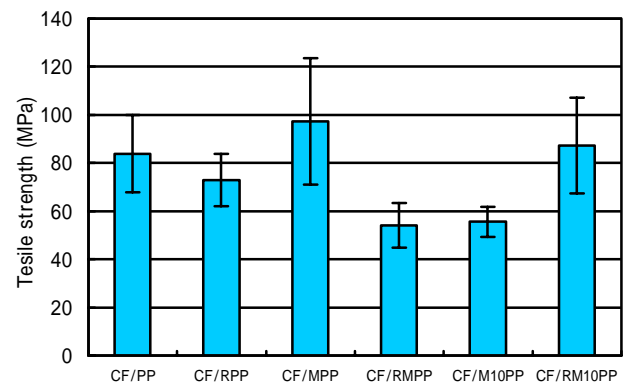


Fig.12 Flexural strength (CFRTP(Vf20%) Flexural test)

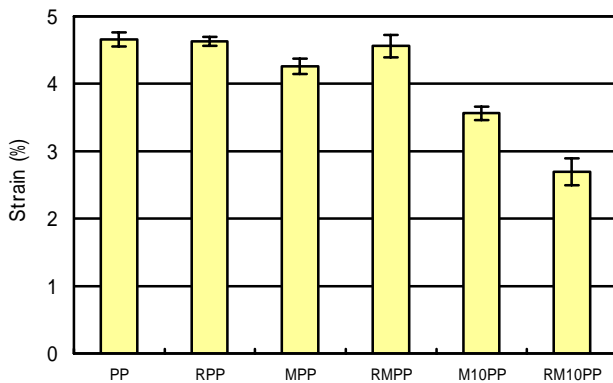


Fig.10 Failure strain (PP Flexural test)

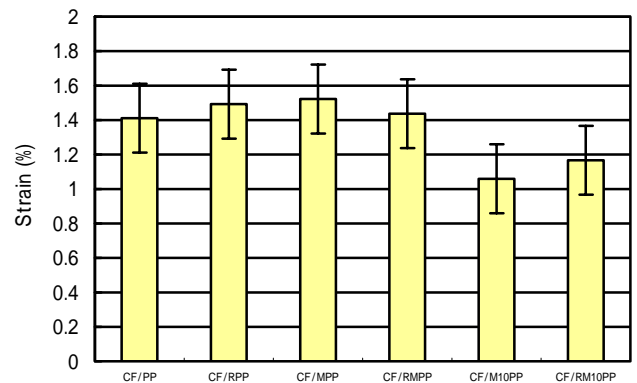


Fig.13 Failure strain (CFRTP(Vf20%) Flexural test)

曲げでは RPP, RM10PP の 2 つのリサイクル材で剛性が増加しているという結果になった。強度に関しては大きな変化は無い。破断ひずみは RPP では変化が無く、RMPP では増加、RM10PP では減少しているという結果になった。

次に CFRTP の引張試験から得られた剛性・強度、破断ひずみを Fig.11, Fig.12, Fig.13 に示す。CFRTP の曲げ試験では他のリサイクル材はバージン材より性能が下がっている中で CF/RM10PP が高い剛性を示している。強度においても CF/RM10PP はバージン材よりも物性が向上した。

曲げ強度時のひずみはリサイクル後、CF/RMPP 以外で増加しているという結果になった。

5.4. 衝撃試験

以下に計測によって得られた吸収エネルギーを示す。衝撃試験では PP のバージン材がもっとも強いという結果になった。MPP に関してはリサイクルすると性能が上がっているが、より多くのマレイン酸変性 PP を配合した M10PP はバージン、リサイクル双方で吸収エネルギーが低くなっている。そして CFRTP は全て樹脂単体よりも吸収エネル

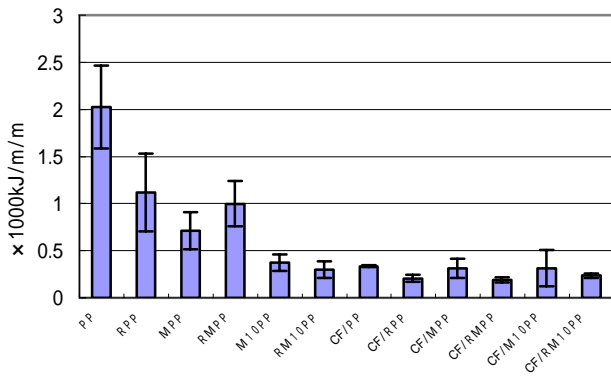


Fig.14 Result of impact test

ギーが低下しているという結果になった。

6. 考察

樹脂単体の試験では、マレイン酸を1%添加しても剛性・強度ともに大きな差異は確認されなかった。しかしリサイクル材は全体的にバージン材よりも力学的特性が上がるのがわかった。一方で破断ひずみはマレイン酸を添加するほど、またリサイクルするほど低下することが確認された。これは、リサイクルの熱履歴に伴う樹脂の低分子化もさることながら、急冷工程による結晶度制御(非結晶固化)の効果であると考えられる。したがって、非結晶状態の低分子鎖のため、力学的な物性はあまり変わらないものの、破断ひずみ(最終的な変形量)だけは低下するという現象がみられる。

CFRPPの試験では、CFとPPの界面接着性の悪さおよび成形不良が原因と思われる試験片ごとの剛性・強度のばらつきが目立った。Fig.5からCFRPP成形において、マレイン酸を添加しすぎると、逆に引張剛性低下につながるがわかった。強度には、あまり差異は見られなかった。しかし、CF/M10PPグループを除けば、リサイクルすると先ほどと同様に全体的に物性が上がった。これは、マレイン酸を添加しすぎてはいけないという警告ともたれ、また、物性上昇の原因は、熱履歴によりMFRが上昇(低分子化)したことに起因する含浸性の向上によるものであると考えられる。しかし、いくら含浸性が向上しても、界面接着性が悪いため、剛性は理論値の40%程度しか発現していない。ナチュラルなPPに比べ複合化することで破断ひずみが1%未満に減少した。一方で、CF/PPとCF/RPPに注目すれば、破断ひずみはマトリックスが低分子化したことで上昇した。このことから、強度は繊維長に強く依存することがわかる。曲げ剛性は、やはりリサイクルすると全体的に上がるが、傾向は引張剛性と似ている。この中で特筆すべきはM10PPとRM10PPで、リサイクル材の曲げ剛性が飛躍的に向上しているのがわかる。

これは、破断ひずみが小さいこと、曲げ強度にそれほど差異がないことから判断して、CFRPPの剛性は含浸性やCF-マトリックス界面の接着性に大きく支配されるということをよく表している。つまりマレイン酸の接着性への寄与は重要で、加えて、リサイクル熱履歴によりPPがさらに低分子化され、CF束に含浸した状態で、しっかりと接着した例である。

衝撃試験に関してはマレイン酸変性、CFの混入、リサイクルは悪影響という結果になった。マレイン酸変性に関しては使用したマレイン酸変性PP自体に衝撃に弱いという性質があるためだと考えられる。またCFRPPに関してはまだ現在のCFとPP間の界面接着では衝撃荷重に耐えられないのではないかと考えられる。

7. 結言

実施した試験によってCFRPPのリサイクルの可能性を示す事が出来た。またマレイン酸変性PPの界面の接着性もバージン材とリサイクル材の物性を比較して劣化が少ないと考えられることからリサイクルに対してPPへのマレイン酸の少量の添加は、その有効性が確認できたと考える。

最後に私見を述べさせてもらえば、Fig.15のような自動車パーツ3R(Reuse, Reduce, Recycle)システムを提案したい。CFRPパーツはマトリックスの中に埋め込まれたRFIDタグにより材料健全性から生産量までつねに監視・管理され、3R可能なものについては積極的にこれを行い、徹底的に無駄を省いていくことが重要である。本研究で明らかになったように、CFRPをリサイクル材として扱う場合は、その力学的特性の低下を防ぐために、リサイクルに伴う破碎・溶融・凝固サイクルにおいてCF-マトリックス間の界面強度の劣化を極力防止し、十分な繊維長を保持することが最も大切である。リサイクル性で有利なCFRTPは、今後も様々な分野で活躍する環境調和型新素材となることを期待して止まない。

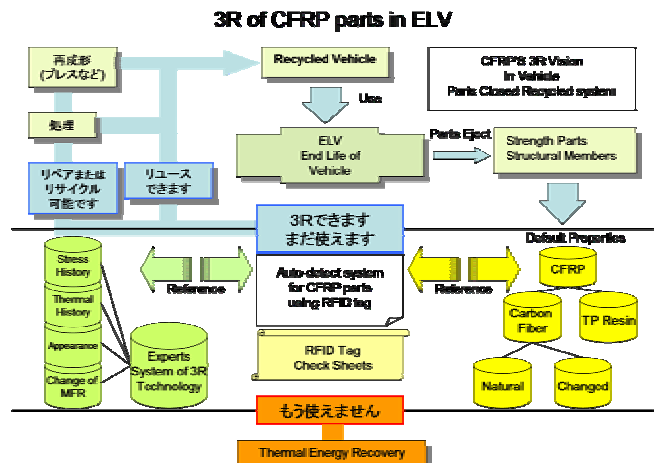


Fig.15 Recycle system vision of CFRP parts in Vehicle