

量産用 CFRP のリサイクル研究

Recyclability of CFRP for mass production

指導教官 高橋淳 助教授
 東京大学大学院 工学系研究科
 環境海洋工学専攻 安全評価工学研究室
 46831 松塚展国

1. 序論

産業革命以降の大量生産大量消費の風潮を引きずった結果、20 世紀以降環境エネルギー問題は我々が生活していく上で無視することのできない問題となっている。

現在のエネルギー消費をとって考えても、人口にして世界の 2 割程度の OECD 諸国が世界の 6 割のエネルギーを消費している。今後非 OECD 諸国が発展し、OECD 諸国並みにエネルギーを消費し始めること、また非 OECD 諸国の爆発的な人口増加を考えると、エネルギー問題はますます深刻になることが容易に想像できる¹⁾。

図 1 は世界の部門別エネルギー消費の内訳を示している。この中で運輸部門が過度に石油に依存している。上記したように非 OECD 諸国の発展に伴う自動車社会への転換を考慮すると、きわめて深刻な問題であることがわかる。中国を例にとって考えると、中国では今後 20~30 年の間に急激に自動車保有台数が伸び、2014 年には現在の日本の乗用車保有台数に並び、2040 年には現在の世界の自動車保有台数に並ぶと予想されている。この問題に対し、ハイブリッド自動車や燃料電池自動車などの技術が開発、導入されつつある。しかし燃料電池自動車は量産段階に入るまで時間がかかる。そのためより早く効果的な策として CFRP による自動車の軽量化に着目した。

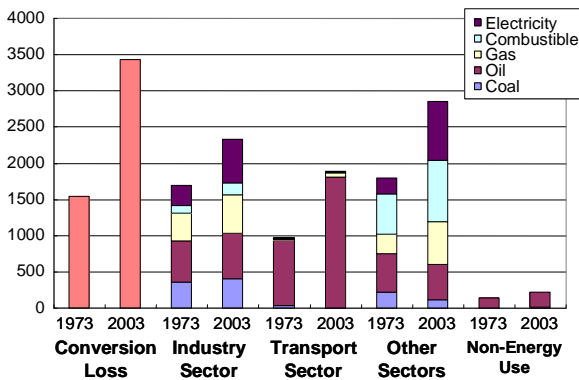


図 1 世界の部門別エネルギー消費内訳

CFRP は Carbon Fiber Reinforced Plastics の略で比強度比剛性に優れた材料で、航空機や F1 等に用いられている材料である。しかし現段階では量産化はされていない。その理由はコスト、製造速度、製造エネルギー原単位、リサイクル性といった問題を抱えているからである²⁾。本研究ではこれらの問題を解決し、かつ量産車の 2 次部材への適用を可能とするリサイクルシステムを提案、検証する。

2. リサイクル CFRP の成形

2.1 リサイクル方式選定

図 2 に示すように CFRP のリサイクル方法は大きく分けて三通りある。本研究ではその中で最も低コストで迅速なリサイクル方法である破砕材をそのまま射出成形するという方式を採用した。

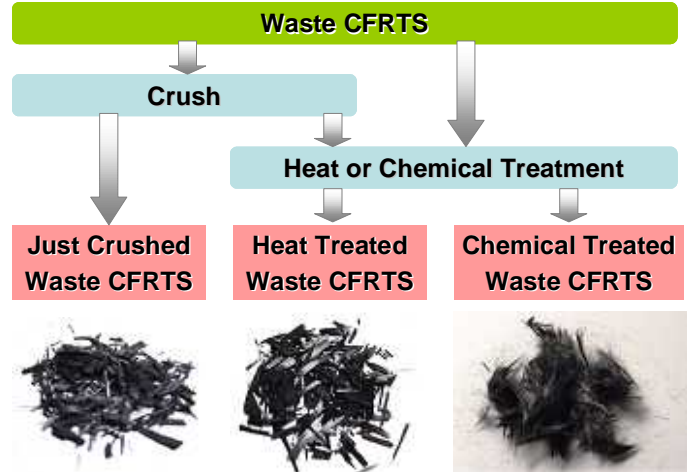


図 2 リサイクルの種類

2.2 リサイクル材・試験片成形

本研究のリサイクルの工程は 2 つに分けられる。まず 25mm 同方向二軸押し出し機(PEAKER 製 HK25D(41D))を用いて破砕材と樹脂を混練しペレット状にする。その後射出成形機(CLOCKNER 製 F40)によって試験片や平板を作成した(図 3 参照)。

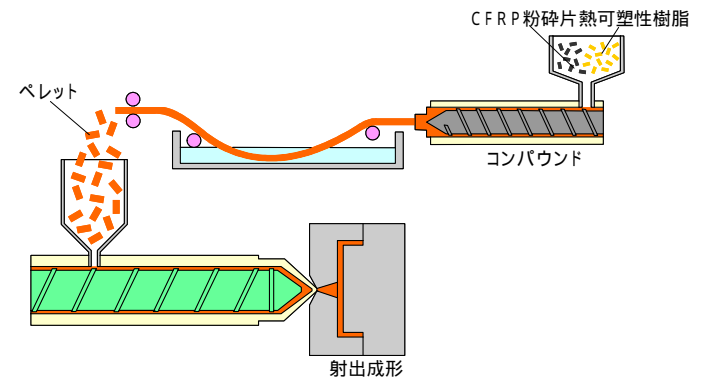


図 3 試験片作成

本研究では破砕材にプロペラシャフトの破砕材(東レ製 T7 00S)を使用し、樹脂には ABS(Acrylonitrile, Butadiene, Styrene: 東レ製トヨラック 250X10)と PP(Polypropylene: カルプ工業製 MFR30、マレイン酸 0.5%変性)を使用した。成形した材料は ABS に関してはフレッシュ材 Vf30(Vf: Volume fraction)、リサイクル材 Vf30、24、15、7そして樹脂のみのもの、PPに関してはフレッシュ材 Vf15、リサイクル材 Vf30、24、15、7そして樹脂のみの平板を作成した(図 4)。



図 4 CFRP 平板

試験片の切り出し方は、射出成形品内の異方性を検証するために射出方向(L【Longitudinal】方向)と、その垂直方向(T【Transversal】方向)の 2 通りに切り出して試験片を作成した(図 5)。試験片は曲げ試験片と衝撃試験片を各 5 本ずつ作成した。

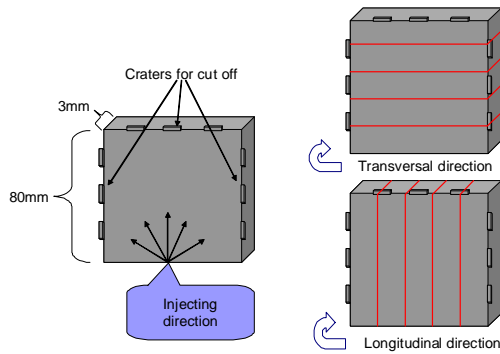


図5 試験片切り出し方法

3. 材料特性評価

量産に向けてまず樹脂、Vfの選定を行うため基本的な力学特性を評価した。ここで得た結果を踏まえて4章でより具体的な評価を行っていく。

3.1 目標物性

本研究ではリサイクルCFRPを自動車の2次部材へ代替することを目標としている。ここで自動車の2次部材へ必要な力学特性の目安として以下の値を用いた。

- ・ 曲げ強度 130MPa ・ 曲げ弾性率 5.2GPa
- ・ アイゾット衝撃強度 33kJ/m²

3.2 CF/ABS

3.2.1 試験

曲げ試験はクロスヘッドスピード 5mm/min で行った。またアイゾット衝撃試験は JIS K7062 に準じて行った。結果を以下の図 6,7 に示す。

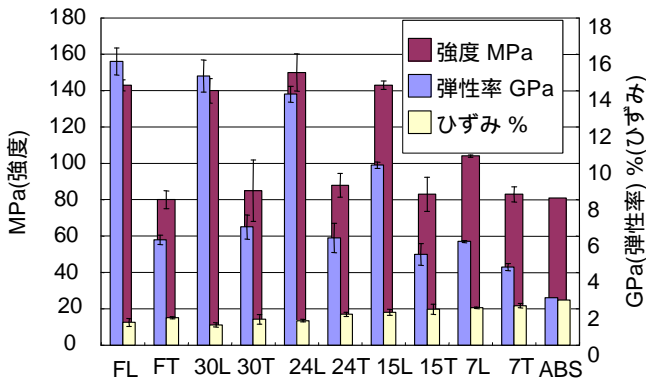


図6 CFABS 曲げ試験結果

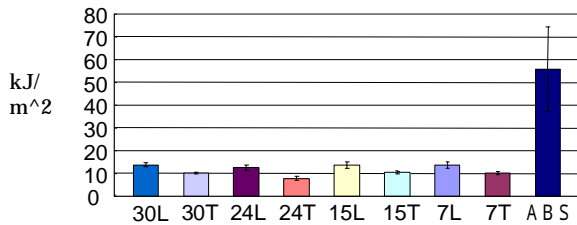


図7 CFABS 衝撃試験結果

3.2.2 顕微鏡写真および繊維長分布

試験片内には図にあるような短繊維と未解織の繊維束が見られた。特に繊維束は Vf が高くなるにつれ増えていく傾向があった。また図 8,9,10,11 を見てわかるように明らかに繊維配向は射出方向にそっていた。

また試験片内の繊維長の測定を行った。まず平板をガスバーナーで燃焼し、樹脂を蒸発させた。その後カラーレーザー顕微鏡(KEYENCE 製 VK8500)を使用し 50μm ごとの分布を直接測定法で測定した。フレッシュ材とリサイクル材の Vf30 の結果を以下の図 12,13 に示す。x 軸は繊維長、y 軸は割合(%)を示している。



図8 短繊維



図9 繊維束

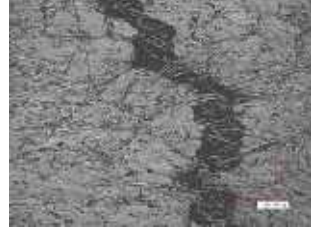


図10 L 試験片

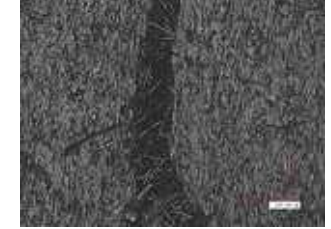


図11 T 試験片

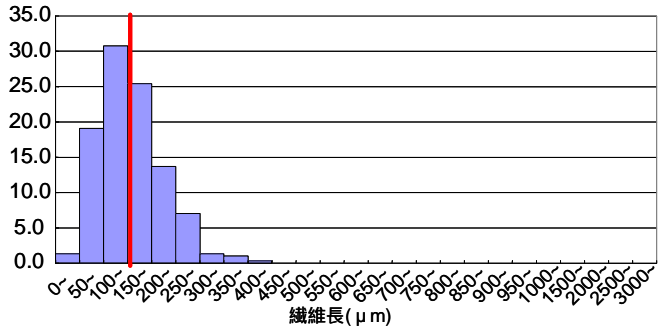


図12 繊維長分布フレッシュ材 Vf30

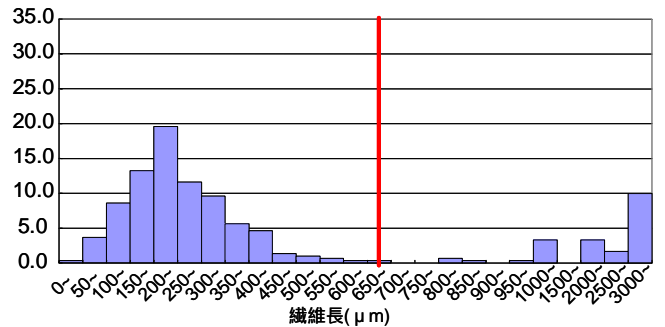


図13 繊維長分布リサイクル材 Vf30

3.2.3 考察

試験結果、顕微鏡写真からわかるようにL方向とT方向では繊維配向に大きな偏りがある。射出点が一箇所であることが原因だと考えられる。またリサイクル材の中で弾性率は Vf30 が一番高い値を示していたが強度は Vf24 が最大だった。弾性率に関してフレッシュ材と比較しても差があまりないことからリサイクル材内の未解織の繊維束が影響していると考えられる。繊維長分布と試験結果からもわかるようにリサイクル材内の未解織の繊維束が力学特性に影響を与えていることが予想できる。しかし繊維束は含浸していないためそこが原因で破断がおこっている可能性がある。

3.2.4 CFABS まとめ

得られた知見を以下にまとめる。

- ・ 射出成形品内には強い異方性が存在する。
- ・ 破碎再成形というシンプルなりサイクル法で CFABS は十分要求性能を満たす。
- ・ 未解織の繊維束は力学特性に寄与する。

3.3 CF/PP

3.3.1 試験

CFPP に関してはまずリサイクル材だけで 3.2 と同様の試験を行った。試験結果を以下の図 14,15 に示す。

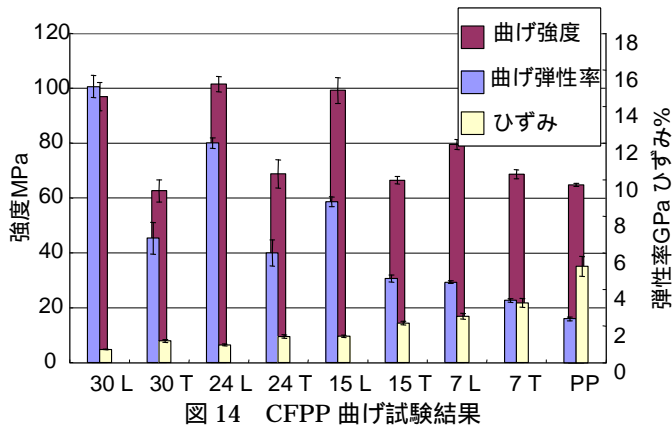


図 14 CFPP 曲げ試験結果

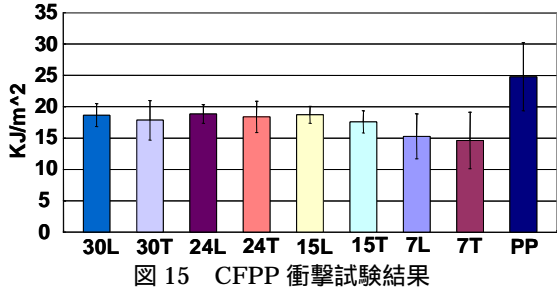


図 15 CFPP 衝撃試験結果

3.3.2 繊維長分布

続いて試験片内の繊維長の測定した。Vf30,24,15の結果を以下の図 16,17,18 に示す。

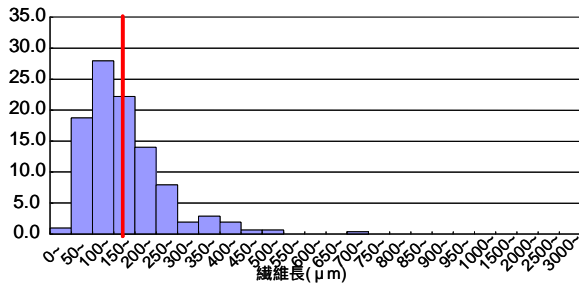


図 16 繊維長分布 Vf30

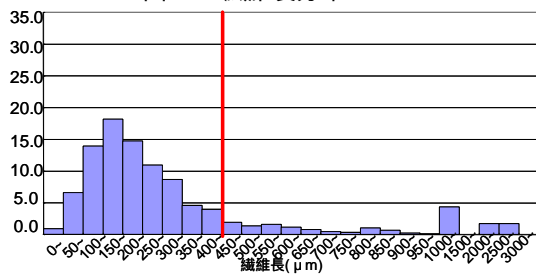


図 17 繊維長分布 Vf24

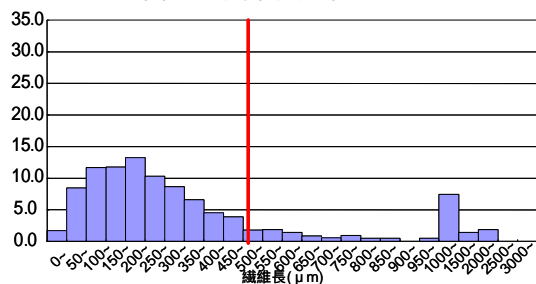


図 18 繊維長分布 Vf15

3.3.3 考察

ABS の場合と同じ様にリサイクル材の Vf24 で強度が最大となった。本研究でのリサイクルシステムにおいて適した Vf は 15~24 であることが考えられる。また繊維長分布に関しては強度の高かった Vf15、24 に同じ傾向が見られた。リサイクル材の力学特性は、繊維長と繊維束の量に依存していると

考えられる。しかし、サンプルは 1000 本程度であるので違う試験片だと違う結果になる可能性は否めない。樹脂が違うという点と Vf が違う事から繊維長分布と力学特性は一概には評価しきれないものとなった。

3.3.4 CFPP まとめ

3.4 樹脂、Vf 選定

具体的に量産車の 2 次部材への適用を考慮し、コスト、性能などの面から適切な樹脂と Vf を選定した。

力学特性は CFABS の方が概ね高い値を示している。しかし、CFPP でも要求性能を満たす可能性は十分ある。さらに耐薬品性などにおいて PP は ABS に優っている。加えて、価格は PP はおよそ 140 円/kg であるのに対し、ABS は 280 円/kg である。量産を視野に入れた場合価格、汎用性は重要な項目である。これらを加味した上で PP を選定した。また Vf に関しては、弾性率は概ね要求性能を満たしているため強度の高い Vf15 とした。

3.5 3章のまとめ

3章で得た知見を以下にまとめる。

- ・ 破碎から射出成形という単純なりサイクル方法で量産車の 2 次部材の要求性能を満たす可能性が十分ある。
- ・ 射出成形品内には強い異方性が存在する。
- ・ リサイクル CFPP においてコスト面なども考慮すると Vf15 が望ましい。

4. 繰り返しリサイクル

リサイクル材を量産車の 2 次部材へ適用する際に必要な要素として繰り返しリサイクルでの性能の再現性である。量産する場合にシュレッダーダストをまとめて回収して再成形するため、リサイクル回数異なる破碎材同士を混練することになる。そのため繰り返しリサイクルの過程で性能が著しく落ちるようであれば、使用範囲が狭まり量産化への道のりが厳しくなる。

そこで本章では前章で選定した CFPP の Vf15 に着目し、繰り返しリサイクルした場合の力学特性を評価した。リサイクルは計 4 回繰り返し平板を作成した。

4.1 試験

試験片は前章と同じように配向性も考慮して作成した。表 1 に繰り返し各試験片の実質 Vf を示す。再成形の過程で若干繊維が減少しているのがわかる。

表 1 実質 Vf

	1st	2nd	3rd	4th
Vf	15.9	15.6	15.1	14.6

比較用にフレッシュ材の Vf15 も加え試験を行った。試験は曲げ試験と衝撃試験を 3 章と同様に行った。試験結果を以下の図 19,20 に示す。

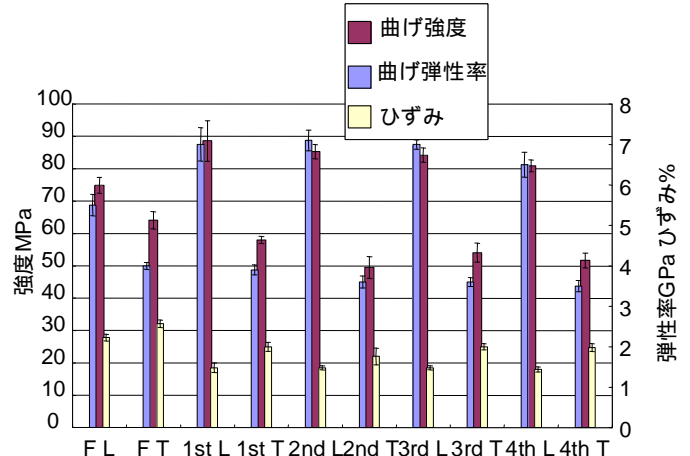


図 19 曲げ試験結果

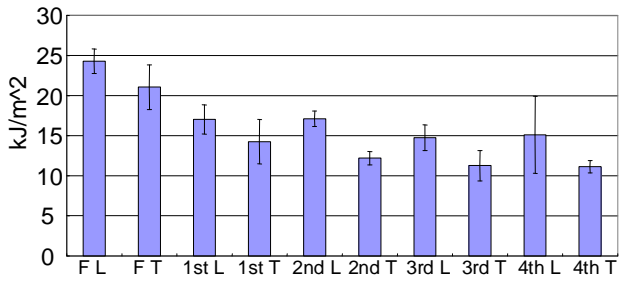


図20 アイゾット衝撃試験結果

4.2 繊維長分布

3章と同じ様に繊維長分布を測定した。紙面の都合上 1st リサイクルと 4th リサイクルの結果のみを図 21,22 に示す。リサイクルを繰り返すごとに繊維長が短くなっている。

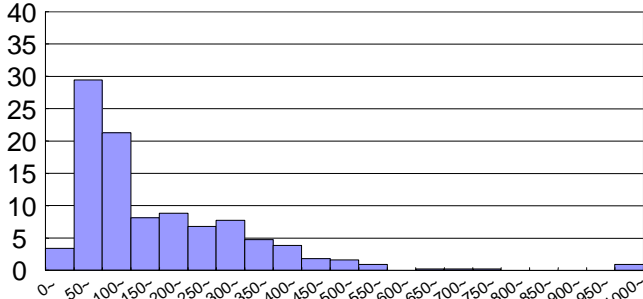


図21 繊維長分布 1st リサイクル

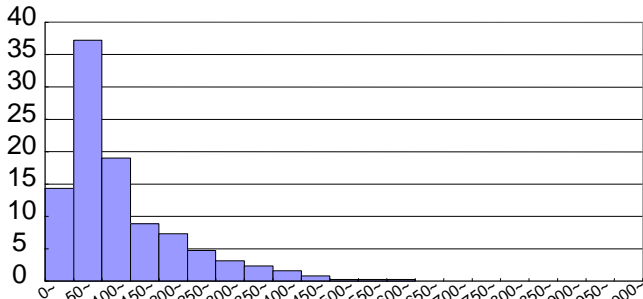


図22 繊維長分布 4th リサイクル

4.3 SEM 写真

続いて試験片の破断面の様子を SEM(JOEL 製 JSM7000F) で撮影した。撮影箇所については図 23 に示す。SEM 写真の中で特徴的なものを抜粋し、以下に示す。

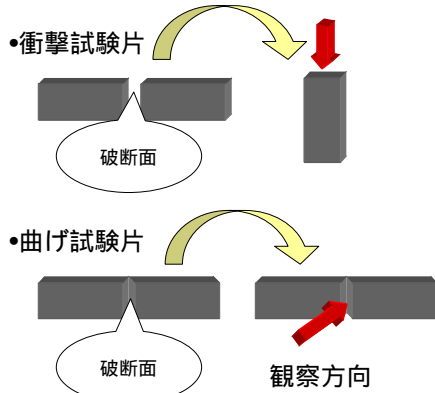


図23 SEM撮影

・ 1st リサイクル 衝撃試験片 L 方向

試験片の表層部に短繊維、中心部に未解繊の繊維束が多く見られた(図 24)。破断は短繊維、繊維束が樹脂から引き抜けるように破断している事が確認できる(図 25)。

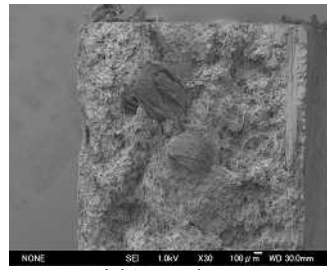


図24 破断面写真×30

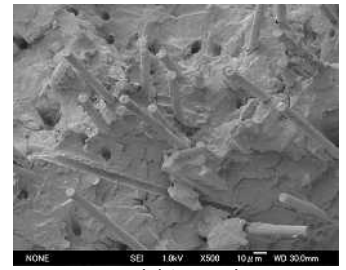


図25 破断面写真×500

・ 2nd リサイクル 衝撃試験片 L 方向

図 26 に示すように試験片表層部の繊維は射出方向に沿っているが、中心部は必ずしも射出方向に沿っていないことが確認された。また図 27 は繊維束を撮影したものである。繊維の周りにエポキシ樹脂と思われるものが付着している。

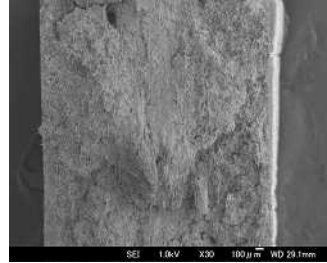


図26 破断面写真×30



図27 破断面写真×1500

・ 4th リサイクル 衝撃試験片 L 方向

試験片の表層部と中心部の傾向は 1th~4th を通して同じ傾向であることが今回の SEM 観察で確認できた。また破断面から出ている繊維の長さがリサイクルを重ねるごとに短くなる傾向が見られた(図 28)。

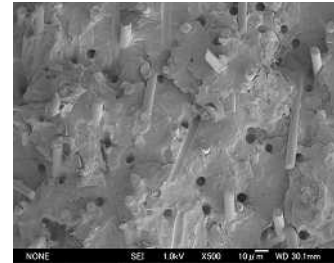


図28 破断面写真×500

・ 曲げ試験片 L 方向

曲げ試験においても試験片の破断は繊維の破断ではなく繊維が樹脂から抜ける、もしくは未含浸の繊維束が原因となって起こっている。特に繊維束に沿って破断が起こっている様子は全ての試験片に共通して見られた(図 29,30,31)。また樹脂が伸びながら破断している様子も確認できる(図 32)。

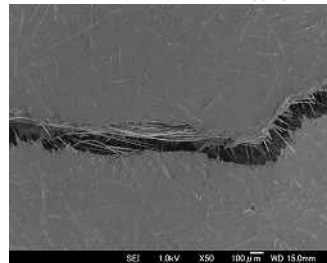


図29 1st 試験片×50

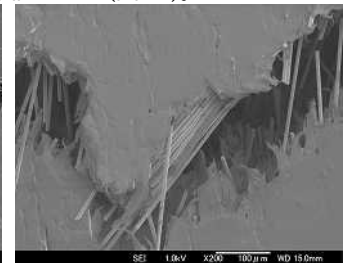


図30 2nd 試験片×200



図31 3rd 試験片×50

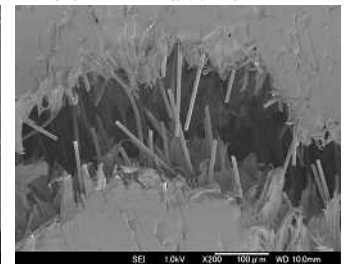


図32 1st 試験片×200

4.4 考察

・ 試験結果に関して

まず注目すべき点として、CFABSの場合と違い、フレッシュ材よりリサイクル材の方が明らかに高い力学特性を示していたことが挙げられる。PPはもともと含浸性の低い樹脂であるため、エポキシ樹脂の有無に関わらずフレッシュ材、リサイクル材共に含浸性は低かったと考えられる。加えて、繊維束の効果がある分だけリサイクル材が高い力学特性を示すに至ったと考えられる。ただしリサイクル材とフレッシュ材は違う日に成形したため、外部要因(天候、湿度、気温など)が影響した可能性も否定できない。

そして、リサイクルを繰り返す事で若干力学特性が下がるが、顕著ではない事がわかった。これは繰り返しリサイクルの過程で未解織の繊維束が解織され、かつ短繊維の繊維長がスクリュによって短くなることで含浸性が向上していることが大きく影響していると考えられる。つまりリサイクルを繰り返す事で、弾性率にプラスの作用を及ぼす繊維束が減る代わりに含浸性が僅かながらも向上するため力学特性に大きな差をもたらさなかったのだろう。

またひずみに関してはリサイクルを繰り返してもほぼ変化がなかった。SEM写真を見てもわかるように未解織の繊維束は割合は減っても必ず材料内に存在し、繊維束に沿って材料の破断が起こっている。つまりひずみは繊維束の量ではなく有無に依存している可能性がある。

目標物性は前述したように曲げ弾性率 5.2GPa、曲げ強度 130MPa である。強度は足りないものの弾性率は繰り返しリサイクルの過程で十分満たすことがわかった。強度、衝撃吸収エネルギーに関しては改善の必要がある。

・ SEM写真について

衝撃試験片

破壊様式はみな繊維の破断ではなく繊維が樹脂から抜けていることが確認できた。また破断面に繊維束がある場合も同様に繊維束ごと樹脂からはがれている様子が確認された。本研究のCFRPの衝撃吸収エネルギーが低い要因は繊維が強化効果を発揮できずに樹脂から抜け落ちてしまっているためであると考えられる。また本研究のPPはマレイン酸変性をしているため靱性が低下していることも要因の一つだろう。

より高い衝撃吸収エネルギーが必要な部材に適用する際には、限界繊維長が短くなるように界面接着性の高い樹脂を用いるか樹脂を改質する対策が必要になる。

また繊維束にエポキシ樹脂が付着している様子が多く見られた。混練の過程である程度解織することはできるが、完全に解織させるためには薬品処理などが必要になってくる。含浸性やひずみが必要な場合な材料を作成するにはそのような処理が必要である。

曲げ試験片

全てのリサイクル材に共通して繊維束に沿って破断が起こっている。これは明らかに繊維束が曲げ破壊に関与していることが伺える。破断面に沿って存在する繊維束は、その方向の応力には強化効果を発揮しないので、そこから破断するのは当然の結果であるともいえる。

つまりこれまでの試験を総括して考えると、応力方向に沿っている繊維束が曲げ、引っ張り特性にプラスに働き、破断方向に沿っている繊維束が欠陥となって寄与しているのだといえる。

しかし材料成形段階で繊維束が応力のかかるであろう方向に並ぶように成形すればいいというわけではない。実際に本研究で目標としているような3次元構造物を作成するには異方性は存在しない方が好ましいため、今後は繊維束を減らしつつ短繊維の繊維長を維持できるような混練方法を開発していく必要がある。

4.5 4章のまとめ

本章で得られた知見を以下にまとめる。

- ・ 破砕後射出成形という単純なリサイクル方法でも材料特性はあまり低下しない。
- ・ 繊維束の補強効果によりフレッシュ材よりリサイクル材の方が高い力学特性を示す。
- ・ 衝撃試験では繊維、繊維束が抜けるため高い性能を発現できない。
- ・ 応力方向に並んでいる繊維束は強化効果をもたらすが、応力と垂直に沿って並んでいる繊維束が原因となって破断が起こる。

5. 結論

現在使用されているCFRPは熱硬化性樹脂を用いており、リサイクル方法、コスト、成形スピードなど様々な問題を抱えているため、一部のコストなどを度外視できる分野のみへの適用に留まっている。CFRPの量産にあたりこれらの問題は必ず解決しなければならない。本論文ではこれらの問題を踏まえ、CFRPの幅広い分野への適用ならびに、量産の実現に向けて検証を行った。以下に本論文で得られた知見をまとめる。

- 破砕して射出成形というシンプルなリサイクル方法は量産に必要な条件(リサイクル、コスト、迅速成形)を満たしており、自動車の2次部材の要求性能をABSなら十分満たし、PPでもその可能性が十分ある。
- 上記したリサイクル方法で繰り返しリサイクルを行っても力学特性を比較的維持することができる。
- 射出成形品内には射出方向とその逆方向で強い異方性が存在する。そのため三次元形状のものを設計する際には異方性を考慮する必要がある。
- フレッシュ材と比較した際、リサイクルCFABSはフレッシュ材と同等、リサイクルCFPPはフレッシュ材を上回る性能を示す。
- リサイクル材内には未解織の繊維束が存在し、材料の弾性率を上げる効果をもたらす一方で、繊維束に沿って破断がおこるためひずみにくくなる。

以上が本論文で得られた知見である。リサイクルCFRPの量産に向け、破砕、射出成形というリサイクル方法は十分に適しているという結論が得られた。ただ現時点では衝撃吸収エネルギーなどの問題点があるのも事実である。今後は成形段階での条件設定、含浸性の向上が鍵になってくる。

また前述した薬品処理によるリサイクル方法では繊維を長繊維のまま取り出すことができ、エポキシ樹脂とのプレス再成形によって成形されたリサイクル材は高い力学特性を示している。つまりリサイクル方法ごとに適用部材を分けることで今後ますますリサイクルCFRPの適用範囲は広がる事が予想される³⁾。

ボディも内部部材も全てリサイクルCFRP製という自動車の誕生もそう遠くない未来なのかも知れない。

6. 参考文献

- 1) 中塚史紀, 運輸部門におけるエネルギー消費構造の分析と対策, 2005年度東京大学修士論文
- 2) W.Krause, F.Henning, S.Troster, O.Geiger and P.Eyerer, LFT-D-A Process Technology for Large Scale Production of Fiber Reinforced Thermoplastic Components, Journal of Thermoplastic Composite Materials, Vol.16, 2003, p289-302
- 3) Katsuji Shibata, Composites recycling using depolymerizing thmosets under ordinary pressure, The 9th Japan International SAMPE symposium, 2005, p38-43
以下、紙面の都合により省略する。