

リサイクル CFRP の衝撃性能改善に関する研究

IMPROVEMENT OF THE MECHANICAL PROPERTIES OF RECYCLED CFRP

指導教官 高橋淳 准教授
 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
 66336 岡住鉄也

1 序論

現在のエネルギー消費構造は、世界人口の 2 割程度を占める 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 諸国が経済発展し、一人当たりのエネルギー消費量が OECD 諸国並みになること、また非 OECD 諸国の爆発的な人口増加を考慮すると、エネルギー問題はますます深刻になることが容易に予測できる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²⁾。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 諸国の経済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。例えば、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。そのためより早急で効果的な策として CFRP (Carbon Fiber Reinforced Plastics) による自動車の軽量化に着目した。

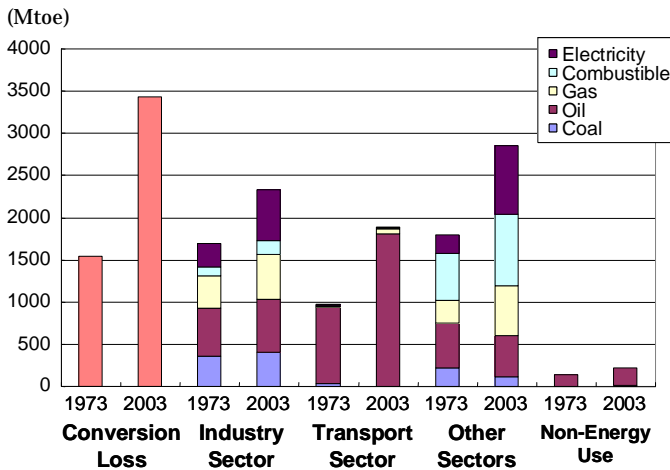


図 1 世界の部門別エネルギー消費内訳

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。本研究ではこれらの問題を解決する方法としてリサイクルに着目し、リサイクル CFRP において問題となる衝撃吸収値の低下を改善することを目的とした。

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利用し、再び成形する際に処理を加えることで衝撃吸収値の改善を目指した。

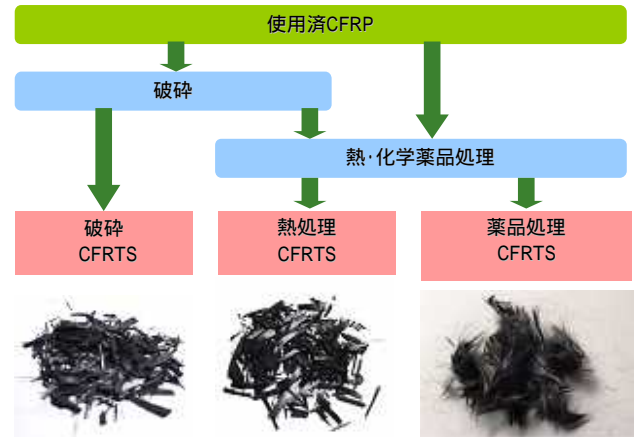


図 2 リサイクルの種類

2.2 衝撃性能改善リサイクル材の試験片成形

図 3 に示すように本研究のリサイクル方法は 2 つに分けられる。

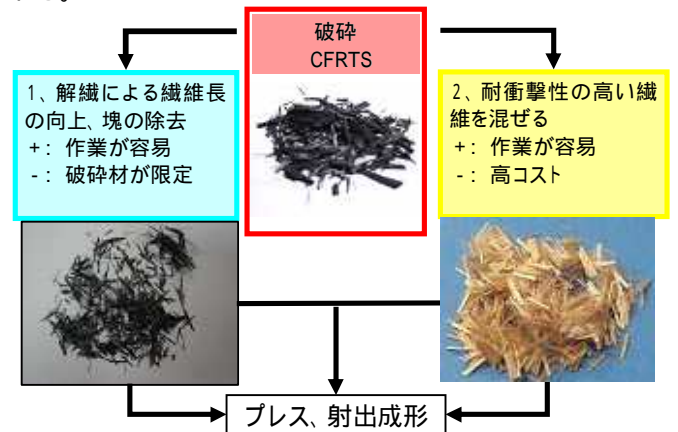


図 3 試験片作成

まず一つ目は、破砕 CFRTS の CF/Epoxy の塊を取り除くために解繊を行った。二つ目は、耐衝撃性の高いアラミド繊維を混ぜた。本研究では破砕材にプロペラシャフトの破砕材(東レ製 T700S)を使用し、樹脂には PP(Polypropylene: 出光工業製 MFR60、マレイン酸 0.5%変性)を使用し、アラミド繊維(帝人製テクノロジー)を使用した。

本研究では、ラボプラストミル(東洋精機製)を用いて混練し、ホットプレス機(東洋精機製)を用いてプレス成形した。混練条件は 200、10rpm、プレス条件は 200、35MPa で加圧後、130 で 30 分アニリングを行った。試験片は曲げ試験片と衝撃試験片を各 6 本ずつダイヤモンドカッターで切り出した³⁾。

3 解繊をした場合の材料特性評価

まず、解繊を施した場合の基本的な力学特性を評価した。

3.1 解繊の効果

リサイクル CFRP の衝撃性能の低下は繊維長の低下と繊維束が原因と考えられている⁴⁾。解繊と塊の効果を評価するために、破砕 CFRP の小、中、解繊の三種類用意した。解繊に

関しては、CF/Epoxy の塊はそのままで解繊できないため、500 の炉に30分間入れ、ある程度Epoxyをとばしたものを、手で裂いた。

3.1.1 試験

曲げ試験はクロスヘッドスピード 2mm/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 4,5 に示す。

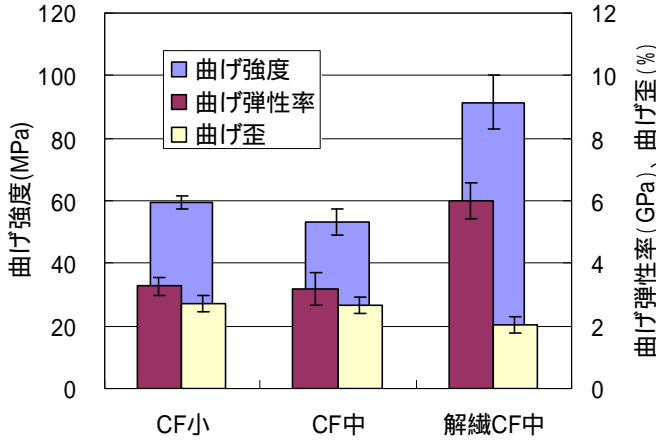


図 4 曲げ試験結果

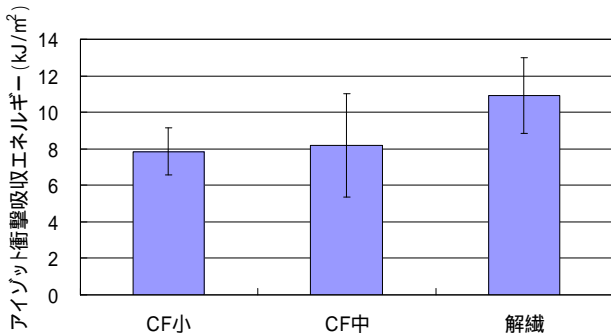


図 5 アイゾット衝撃試験結果

3.1.2 SEM 観察

それぞれの曲げ試験片を SEM 観察し、破断面の様子を確認した。これらを図 6 ~ 8 に示す。

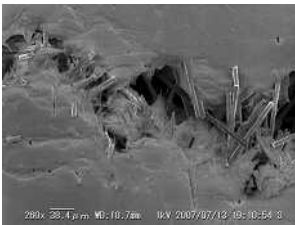


図 6 破碎小破断面



図 7 破碎中破断面



図 8 解繊破断面

3.1.3 考察

実際の Vf (試験片の密度より計算) は破碎小が約 12%、破碎材中が約 11%、解繊が約 8% であった。その値通り、破碎 (小) と破碎 (中) との間にはほとんど差がなかったが、解繊を行ったものは Vf が低いにもかかわらず、物性値に上昇

が見られた。

SEM 写真から、破碎 (小) は繊維の短さが原因となり、破碎 (中) では塊が原因となって衝撃性能が低くなると考えられる。そのため、繊維長が長く塊もない解繊破碎材が他に比べ良い値となったのだろう。

このことから、解繊は非常に効果的であるといえる。しかし、この解繊作業は時間がかかる上に、手作業であることから再現性が低いといえる。そのため次の節では、熱処理の時間を変えることで、手作業で解繊することなく混練の段階で勝手に解繊されるような条件を調べる。

3.2 熱解繊の効果

破碎 CFRP に熱処理を施すことで解繊効果を調べた。処理条件は大気中で 500、処理時間は 10 分、20 分、30 分、40 分、50 分、60 分の六通りで行った。時間経過とエポキシ除去率の関係を図 9 に示す。これらの除去率を考慮し、全て Vf が 15% になるように試験片をプレス成形で作成した。

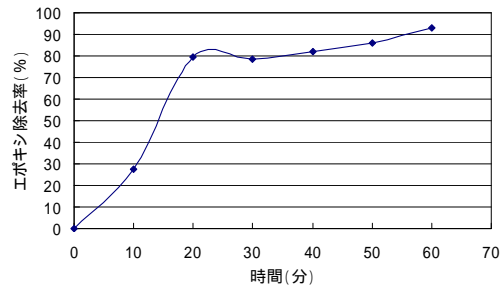


図 9 エポキシ除去率 時間グラフ

3.2.1 試験

曲げ試験はクロスヘッドスピード 2mm/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 10、11 に示す。

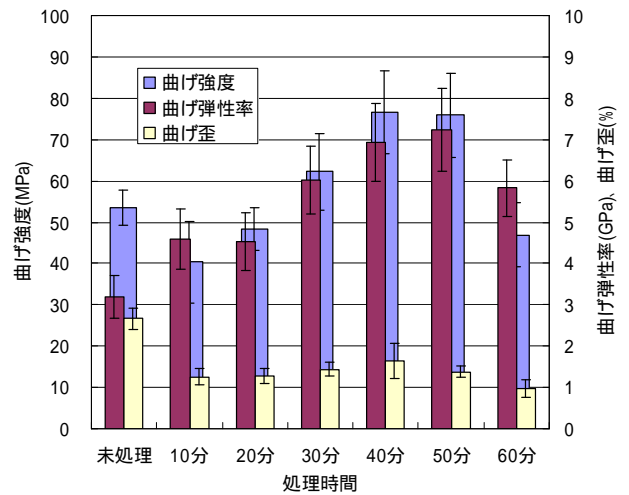


図 10 曲げ試験結果

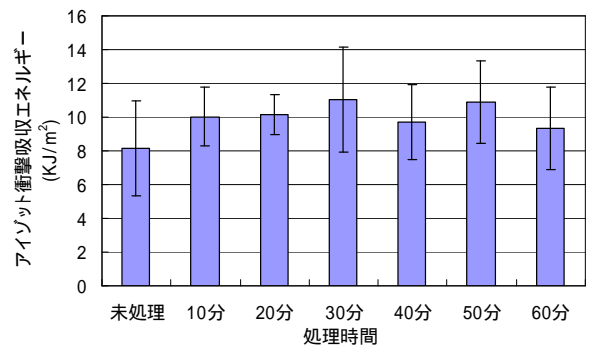


図 11 アイゾット衝撃試験結果

3.2.2 SEM 観察

熱処理後の破碎 CFRP を SEM 観察した。その様子を確認した。これらを図 12 ~ 15 に示す。

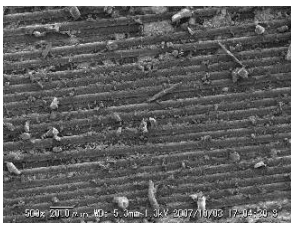


図 12 未処理破碎材表面

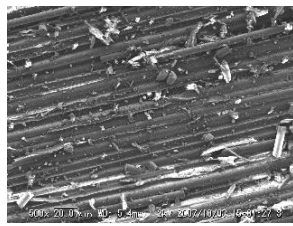


図 13 10 分処理破碎材表面

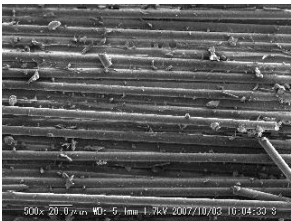


図 14 40 分処理破碎材表面

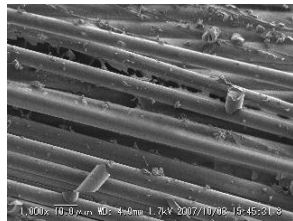


図 15 60 分処理破碎材表面

3.2.3 考察

図 9 から、熱処理では 20 分までで急激にエポキシが除去され、その後は穏やかに除去されていく様子がわかる。SEM から分かるように、はじめの 20 分まで、表面付近のエポキシが除去され、その後、繊維の間にあるような表面から離れている部分のエポキシが除去されるためだろう。

次に、図 10 より曲げ弾性率・曲げ強度がもっとも高い値となるのが 40 分と 50 分であることがわかった。これは繊維束の間にあるエポキシが程よく除去され、PP との接着性が増したためだと考えられる。以上のことから、最適な処理時間は 40 分としてこれを射出成形した。

3.3 熱解織材の射出成形

熱処理のみで力学特性の改善が得られたので、熱解織材について射出成形を行った。

3.3.1 試験

曲げ試験とアイゾット衝撃試験の結果を図 16,17 に示す。

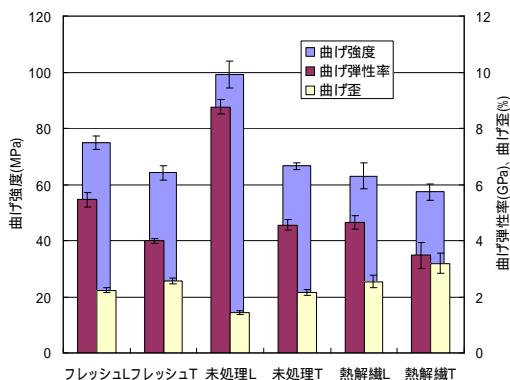


図 16 曲げ試験結果

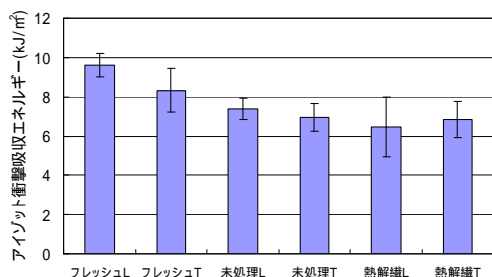


図 17 アイゾット衝撃試験結果

表 1 射出成形品の平均繊維長

	フレッシュ	未処理	熱解織
平均繊維長 (μm)	131.64	197.74	97.69

3.3.2 考察

熱解織材はプレス成形では、ゆっくり混練するため、繊維長を保つことができ、物性値は改善されるが、射出成形の際には、ペレットサイズでかかる大きなせん断力によって繊維が短くなってしまふということがわかった。そこで、ペレットサイズの条件を変え、せん断力が小さくなるように工夫し、再び比べた。

3.4 熱解織材の射出成形改良

射出成形のペレットサイズ段階で起こる繊維長の低下を防止するために、ペレットサイズの条件を変更した。

3.4.1 試験

曲げ試験とアイゾット衝撃試験の結果を図 18,19 に示す。

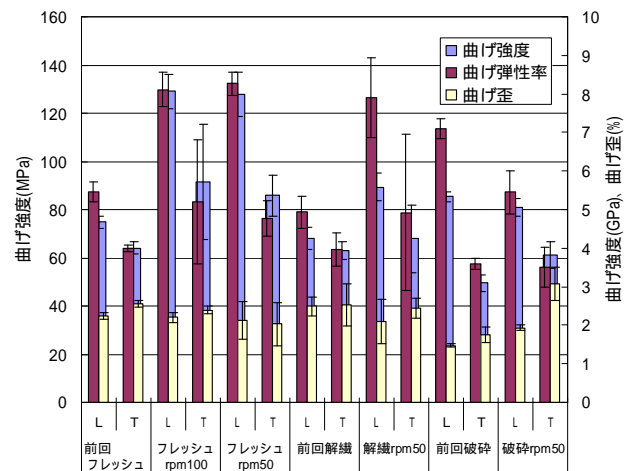


図 18 曲げ試験結果

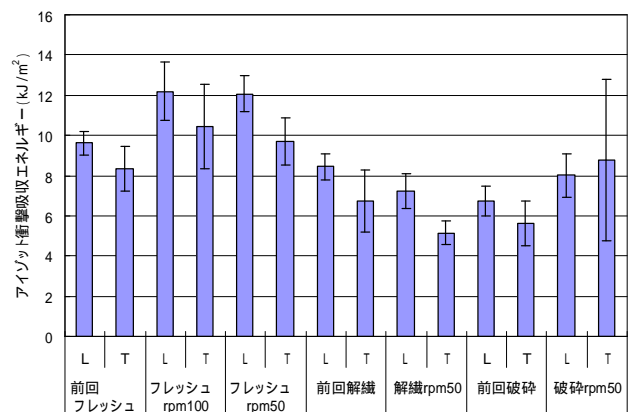


図 19 アイゾット衝撃試験結果

表 2 改良射出成形品の平均繊維長

	フレッシュ	未処理	解織
平均繊維長 (μm)	339.88	401.34	242.42

3.4.2 考察

繊維長分布を見ると改良後のものの方がいずれにおいても二倍以上長いことがわかる。力学特性を見ると、フレッシュの性能は繊維長の増加に伴い全ての値を改善することができた。解織の改良前後を比較すると、曲げ試験の結果も改善されているが衝撃性能が低下してしまっていることが分かる。破碎については前回よりも力学特性が低くなるということがわかった。これは、混練が十分に行われなかったために多くの繊維束が残りってしまったためと考えられる。

以上のことから、ペレットサイズの条件を改善することで、織

維長が長くなることが分かった。しかし、混練条件がソフトなため破砕CFRPを混ぜる時には、十分な混練がされず、結果として物性値の低下、板の不均一化につながる事が分かった。したがって、より良い射出成形品を破砕CFRPから作るには、解繊ではなくエポキシを全て取り除いた上で今回の混練条件で繊維長を長くし、より均一な板とすることが良いといえる。

4 アラミド強化リサイクルCFRPの材料特性評価

この章では耐衝撃性のあるアラミド繊維をリサイクル材に混ぜることで性能改善を目指した。

4.1 アラミド繊維の基本的な力学特性

アラミド繊維は1mm、3mm、7mmの三種類用意したので、どの長さが最も適しているのかをプレス成形・射出成形によって調べた。プレス成形ではVfが15%になるように作成した。

4.1.1 試験

曲げ試験とアイゾット衝撃試験の結果を図22~25に示す。

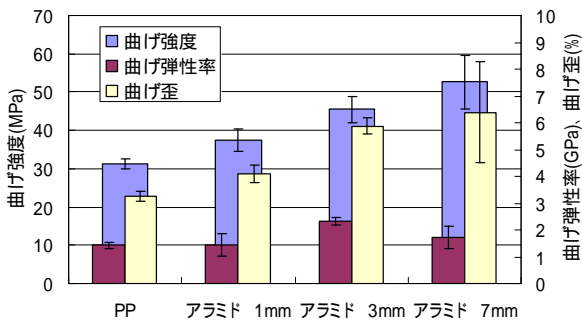


図22 プレス成形曲げ試験結果

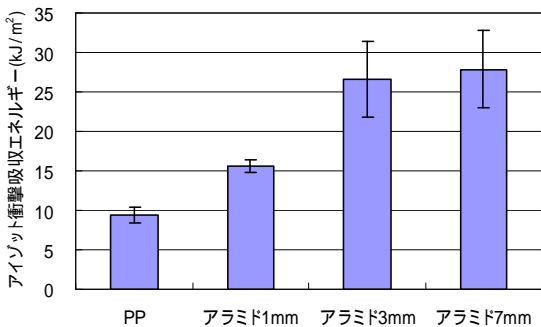


図23 プレス成形アイゾット衝撃試験結果

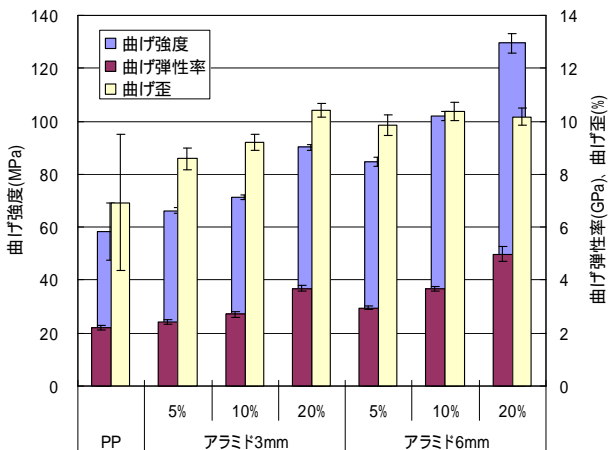


図24 射出成形曲げ試験結果

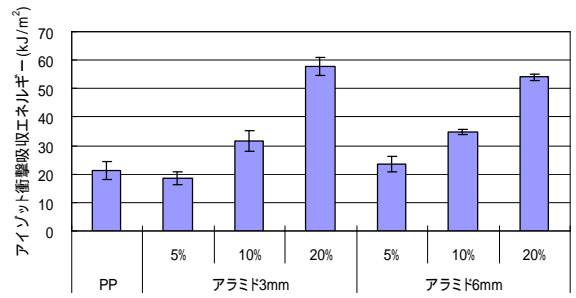


図25 射出成形アイゾット衝撃試験結果

4.1.2 SEM観察

プレス成形の曲げ試験片をSEM観察し、破断面の様子を確認した。これらを図26~28に示す。

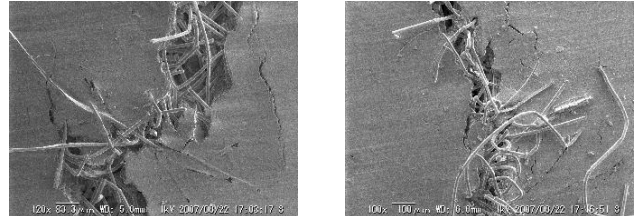


図26 アラミド1mm破断面

図27 アラミド3mm破断面



図28 アラミド7mm破断面

4.1.3 考察

プレス成形の物性値を見てみると、全ての力学特性でアラミド1mmの補強効果が小さいことがわかる。さらに、曲げ弾性率に関しては、いずれの長さにおいても補強の効果が小さいこともわかる。これはアラミド繊維が板内で曲がってしまっているためだと考えられる。3mmと7mmを比較すると、全ての値に大きな差がないことが分かった。

次に、射出成形の物性値を見てみると、Vfが高くなると曲げ弾性率・曲げ強度・アイゾット衝撃吸収エネルギーの値が高くなる事が分かる。3mmと6mmを比較すると、曲げ弾性率・曲げ強度は6mmの方が高い値を示すがアイゾット衝撃試験に関しては大きな差はないことが分かった。

4.2 アラミド強化リサイクルCFRPの材料特性

アラミド繊維と破砕CFRPの混練順序には大きな差がないことが分かった。また、アラミド1mmに補強効果は期待できないことから3mm、7mmのアラミド繊維を添加した。

4.2.1 試験

曲げ試験とアイゾット衝撃試験の結果を図29,30に示す。

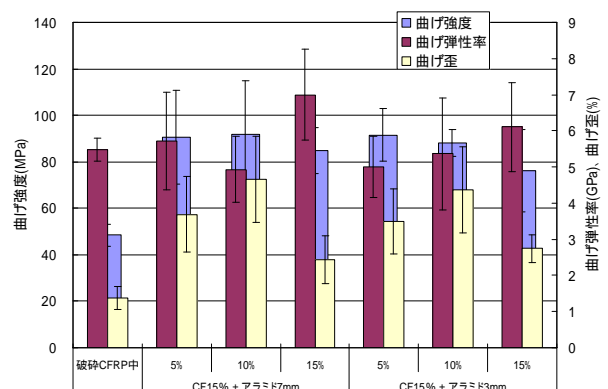


図29 曲げ試験結果

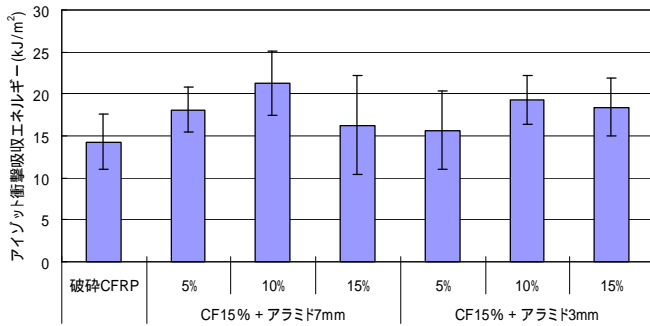


図30 アイゾット衝撃試験結果

4.2.2 考察

曲げ弾性率を見ると、アラミド繊維が混ざっているものの曲げ強度を見ると Vf にかかわらず破砕 CFRP のみのものの二倍程度の値になることが分かった。

曲げ歪、衝撃性能はアラミド繊維の Vf が 10% のときが最も高い値になることが分かった。破断面をみると、アラミド繊維 5% のときは破砕 CFRP の塊の部分で破断している箇所が見られたが、10% になるとほとんどアラミド繊維が曲がっている場所、もしくは長いアラミド繊維に沿って破断していることが分かった。このことから、アラミド繊維が 5% の場合、アラミド繊維が十分にきわたっていないため、曲げ歪が低下しそのことが衝撃性能にも影響していると考えられる。

アラミド繊維の Vf が 15% になると、混練が不十分になってしまうことが原因で、板内に非常に壊れやすい部分が出来てしまい力学特性に悪影響を与えたものと考えられる。

4.3 AF 強化リサイクルCFRPの繰り返しリサイクル効果

4.2 で良いと思われたアラミド 3mm、7mm を 10% 添加したリサイクル CFRP を繰り返しリサイクルした場合の効果を検討した。

4.3.1 試験

曲げ試験とアイゾット衝撃試験の結果を図 31, 32 に示す。

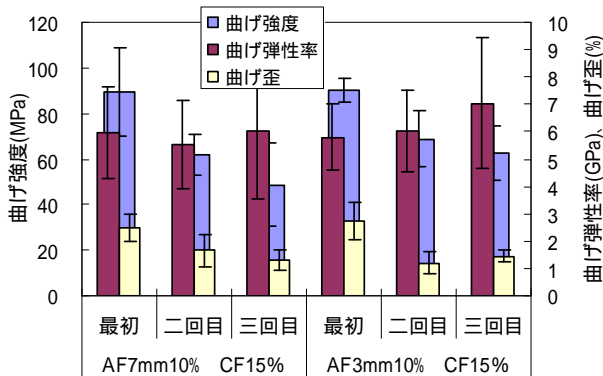


図31 曲げ試験結果

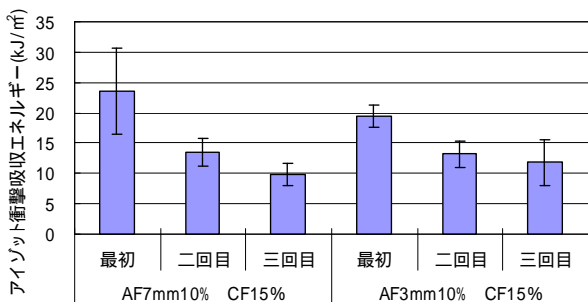


図32 アイゾット衝撃試験結果

4.3.2 考察

リサイクルを繰り返すと、曲げ弾性率以外の物性が低下し

てしまうことが分かった。この原因を SEM 写真、繰り返しリサイクル後の繊維長の様子から考察する。

繊維長を確認したところ、破砕する前のものと比べて、非常に短くなるわけではなく、ある程度の繊維長が残ることが分かった。以上のことから、このような物性値の低下は樹脂の劣化によるものが大きいと考えられる。

ことからプレス成形を用いて、アラミド繊維を混ぜたりリサイクル CFRP を繰り返しリサイクルする場合は、樹脂を取り除き新しい PP を使う等の処理を行うことが必要であるといえる。しかし、射出成形の場合の繰り返しリサイクルでは、このような劣化は起きなかったため、射出成形のような熱を加える時間が短いものについては、そのままの樹脂でも何度かリサイクル出来るのではないだろうか。

5 結論

本研究により以下のことが明らかになった。

- 繊維長を保持しながら、繊維束を解繊することによって、力学特性が改善する。
- 射出成形では、フレッシュ CF、破砕 CFRP、解繊破砕 CFRP のいずれにおいても、繊維長を長く保つことに成功した。しかし、フレッシュ CF と解繊破砕 CFRP については力学特性が改善したが、混練がソフトになるため、解繊破砕 CFRP と破砕 CFRP においては CF/Epoxy 繊維束がより多く残り、これが衝撃性能に悪影響を与える。
- 破砕 CFRP のエポキシを完全に除去し、繊維長を保つように射出成形することで全ての力学特性が改善することが推測できる。

以上より破砕 CFRP と PP から成形するリサイクル材の性能が、前処理と成形条件の調整により改善しうることを明らかにした。

- アラミド繊維の繊維長が 1mm では力学特性の強化効果が薄い。
- プレス成形ではアラミド繊維の長さにかかわらず、曲げ弾性率は繊維が曲がっているため強化効果がほとんどなく、その他の力学特性は 3mm と 7mm で大差のない結果となった。
- 射出成形では基本的な力学特性は、繊維長が長いほど良くなるが、衝撃性能に関しては 3mm 以上の繊維長では大きな差がでない。
- アラミド繊維の含有量が増加するにつれて衝撃性能が上がるが曲げ弾性率、曲げ強度はによる変化はあまり無い。また、破砕 CFRP にアラミド繊維を Vf15% で混ぜると、含浸不足が起ってしまい全ての力学特性が低下する。
- アラミド繊維を混ぜた破砕 CFRP のリサイクル材について繰り返しリサイクルを行うと、樹脂の劣化により力学特性が低下してしまう。

アラミド繊維を混ぜるリサイクル材についても、力学特性の改善に成功したが、繰り返しリサイクルの際に樹脂が劣化してしまう。そのため、射出成形など成形工程に時間のかからない成形法の検証が今後必要となるだろう。

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) 日本エネルギー経済研究所計量分析部, エネルギー・経済統計要覧 2004, (財)省エネルギーセンター, 2004
- 3) 圖子博昭, 環境対策技術としての複合材料の開発と評価, 2006 年度東京大学博士論文
- 4) 松塚展国, 量産用 CFRP のリサイクル研究, 2007 年度東京大学修士論文