

環境配慮型複合材料の適用範囲拡大のためのハイブリッド化に関する研究

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
 76318 宇野 秀和 指導教員 高橋 淳

1. 序論

1.1 脱石油技術開発の緊急性

近年、環境・エネルギー問題が地球規模でますます深刻化してきている。OECD 諸国のエネルギー消費量は石油依存度の高い運輸部門が約 1/3 を占め、また同じく約 1/3 を占める産業部門の半分以上は基礎素材の原料と加工に用いられる石油などの化石資源である [1]。そして BRICs に代表される非 OECD 諸国は、産業発展とモータリゼーションにより、急速に OECD 諸国と同様のエネルギー消費構造に向かっているが、このままでは、地球規模での化石資源不足が慢性化するの明白であり、中でもとりわけ脱石油社会に向けた技術開発が喫緊の課題であることが理解できる。

1.2 脱石油社会に向けて何をすべきか

上記の分析から、脱石油社会に向けた対策として、基礎素材の果たす役割がきわめて大きいことがわかる。すなわち、まず、原料に化石資源を使用する鉄鋼やプラスチックに関してはリサイクル技術や原料の再生可能資源化が重要であり、また基礎素材の使用時の脱石油技術としては輸送機器の軽量化や長寿命化が重要である。それらを合わせると最終エネルギー消費量の約半分に基礎素材による改善の可能性があることがわかる。

また、輸送機器のライフサイクルにおける化石資源消費量の大半は走行時であることがよく知られているが、電気自動車や再生可能エネルギーによる発電や車体軽量化により走行時の化石資源消費量は 1/10 程度にできるとも言われていることから、そのような場合も想定して、基礎素材自身の脱石油化の検討も同時に進めるべきと考えられる。

そこで本研究では、車体軽量化と基礎素材自身の脱石油化の両立を目指す、つまり、リサイクル CFRP のアプリケーション拡大と植物由来 FRP のアプリケーション拡大という 2 つの方向性の両立を目的とした。具体的にはまず、環境負荷低減効果の大きい構造材料を実際に作成し、その力学特性評価を通して化石資源由来の材料に劣る物性値を明らかにし、その改善策を考えるというアプローチをとることとした。

2. 成形法と試験法

FRP の成形法はさまざまあるが、近年増加傾向にあるモールドイングコンパウンドの中でも、使用強化繊維が短繊維であることと先行研究において使用され比較検討しやすいという理由から、バルクモールドイングコンパウンド(BMC)を採用することとした。また BMC は、プレス成形・射出成形のいずれにも適用されるが、金型設計の両面の改良により、プレス成形による成形法が見直されつつある現状と、本研究室の実験室で成形可能な条件を加味し、本研究ではプレス成形を採用することとした。

また、本研究における試験方法は、静的三点曲げ試験、ノッチあり・なしの試験片によるアイゾット衝撃試験、ヒートサグ試験によって、各試験片の力学特性を比較評

価した。以下、ノッチありの場合にだけ「ノッチありアイゾット衝撃試験」と記載することとする。

3. 複合材料の物性値評価

3.1 基礎素材の再検討

まず本節では、さまざまな複合材料の力学特性を比較することで、環境負荷低減効果の大きいリサイクル CFRP と KF/PLA の劣る物性値とその物性に強みを持つ材料を明らかにすることを目的とした。

強化繊維として破砕 CFRP 小・中、AF(繊維長 4.5mm)、GF(長繊維)、KF(繊維束を 5cm 程度に切ったもの)を選定し、母材となる樹脂として PP と PLA を選定した。試験片はこれらを組み合わせたもの(計 12 種類)を Vf=15% となるよう作成し、また樹脂のみも合わせた計 14 種類の成形板で力学特性の比較検討を行った。

ここでは、母材が PP の場合の静的三点曲げ試験結果とアイゾット衝撃試験結果を Fig.3-1 と Fig.3-2 に示す。母材が PLA の場合も同様の傾向が得られたので、ここでは紙面の関係上割愛した。

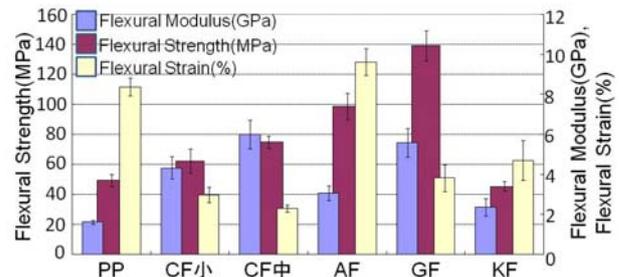


Fig.3-1 静的三点曲げ試験結果(母材 PP)

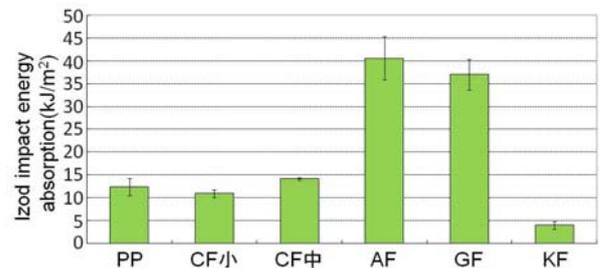


Fig.3-2 アイゾット衝撃試験結果(母材 PP)

まずは、リサイクル CFRP を着目材として比較検討を行った。その結果、曲げ弾性率に関しては優位性があるものの、樹脂と同程度の物性値である衝撃吸収値や曲げひずみに関しては改善が必要な物性であることが明らかとなった。一方で AF/PP がこれらの物性に優位性があることも明らかとなった。

次に、KF/PLA を着目材として比較検討を行った。総じて低い物性値であったが、特に衝撃吸収値が樹脂以下であったことから、最も改善が必要な物性値であると判

断した。一方で AF/PLA がこの物性に優位性があることも明らかとなった。

以上のような力学特性の比較評価を行った結果、リサイクル CFRP の比較対象材として AF/PP を、KF/PLA の比較対象材として AF/PLA を選定し、次節以降でさらに詳細な物性値の比較検討を行うこととした。破砕 CFRP 小における力学特性評価も行ったが、紙面の関係上、以下の図表のリサイクル CFRP はすべて破砕 CFRP 中とする。

3.2 リサイクル CFRP の力学特性の比較検討

本節では、材料をリサイクル CFRP と AF/PP(繊維長 4.5mm)に絞り、Vf を変えて力学特性を比較評価していくことで、リサイクル CFRP の劣る物性値を詳細に明らかにすることを目的とした。

試験片作成に際しては、リサイクル CFRP の CF は Vf=10%、15%、20%に、AF/PP は Vf=5%、10%となるようにした。実験結果を Fig.3-3 と Fig.3-4 に示す。

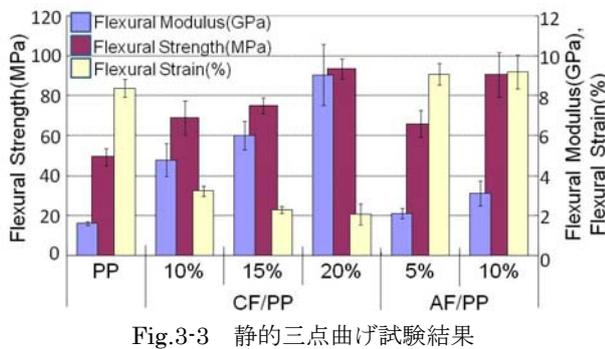


Fig.3-3 静的三点曲げ試験結果

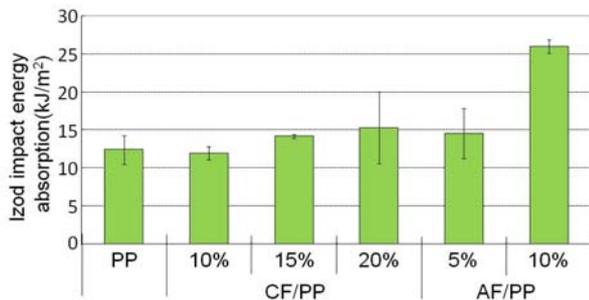


Fig.3-4 アイゾット衝撃試験結果

その結果、破砕 CFRP 中の Vf を 20%にしても、PP のみとそれほど大きな差がない衝撃吸収値や AF/PP の 1/5~1/3 程度しかない曲げひずみに関しては要改善であるといえる。一方で曲げ強度に関しては、破砕 CFRP 中の Vf10%と AF/PP(Vf5%)、Vf20%と AF/PP(Vf10%)が同等な値となり、上記した 2 つの物性ほど改善が必要という結果にはならなかった。

3.3 KF/PLA の力学特性の比較検討

本節では、材料を KF/PLA と AF/PLA(繊維長 4.5mm)に絞り、Vf を変えて力学特性を比較評価していくことで、KF/PLA の劣る物性値を詳細に明らかにすることを目的とした。

試験片作成に際しては、KF/PLA は Vf=10%、15%、20%に、AF/PP は Vf=5%、10%となるようにした。実験結果を Fig.3-5 と Fig.3-6 に、また Fig.3-7 には代表的な荷重・たわみ線図を示した。

その結果、KF/PLA の Vf を 20%にしても、PLA のみの 50%程度の物性値である衝撃吸収値や、AF/PLA の 70%程度かつ PLA のみと同程度の曲げ強度に関しては要改善であるといえる。また Fig.3-7 の荷重・たわみ線図から、曲げひずみに比べて曲げ強度に特別大きな差が見られないにも関わらず、衝撃吸収値に大きな差が見られるのは、この曲げひずみの差が大きく影響していると考えられる。この点において、曲げひずみは改善する重要性が高い物性であるといえる。

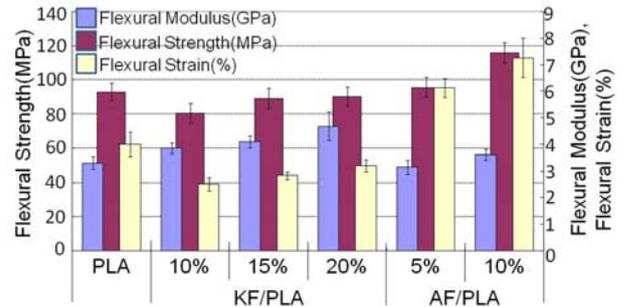


Fig.3-5 静的三点曲げ試験結果

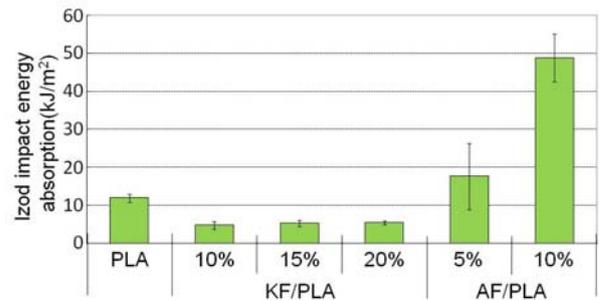


Fig.3-6 アイゾット衝撃試験結果

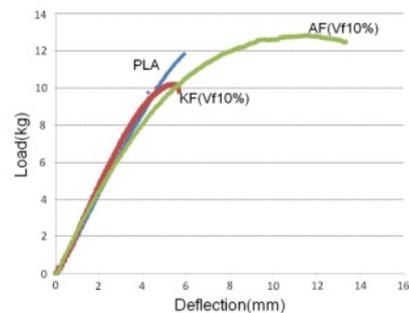


Fig.3-7 静的三点曲げ試験による荷重・たわみ線図

3.4 考察

この章で得られた知見と次章に向けた考察を以下にまとめる。

- リサイクル CFRP のアプリケーション拡大に向けて改善する重要性が高い物性を挙げると、耐衝撃性、曲げひずみ、曲げ強度の順となった。

破砕 CFRP には CF/Epoxy の塊が多く、この繊維束が物性に大きな影響を与えているため、現時点の技術ではそこまで高い物性値を出すことはできない。また、破砕 CFRP 中と小の物性値比較によると、総じて破砕 CFRP 小の物性値が低い。量産の際に使用すると考えられる射出成形ではリサイクルをする毎に繊維長が短くなってしまふことを考えると、リサイクル CFRP の使用範囲をさらに限定する結果となった。

● KF/PLA のアプリケーション拡大に向けて

改善する重要性が高い物性を挙げると、耐衝撃性、曲げひずみ、曲げ強度、曲げ弾性率の順となった。

KFとPLAはともに植物由来の繊維と樹脂であるため、接着性が良く、繊維が引抜けることなく破断すると考えられたが、物性全般において低い値となってしまった。これは、KFの添加によって可とう性が低下したためであると考えられるが、このままでは植物由来FRPの使用範囲を限定することになってしまうと考えられる。

そこで本研究では、本章により明らかとなった破砕CFRPとKF/PLAにおける改善が必要な物性を、その物性に優位性を持つ強化繊維を混入する(いわゆる複合材料のハイブリッド化)ことで解決を図ることを考え、次章でその検証を行うこととした。

4. ハイブリッド複合材料の物性値評価

4.1 ハイブリッド複合材料について

複合材料のハイブリッド化には、力学的ハイブリッド効果という大きな意義があることが知られている。ハイブリッド効果とは、2種以上の強化繊維を、例えば一方向強化材に用いた場合、初期破損応力や破損ひずみは複合則によって予想されるより大きくなり、最終破断までの吸収エネルギー、すなわち破壊靱性が増加することである[2]。

このようなハイブリッド効果はCF/AFのハイブリッド材でも見られるが[3]、一方向強化材の繊維方向の特性についてのみ論じられており、本研究のようなプレス成形におけるハイブリッド効果の検証は大きな意義があるといえる。

4.2 ハイブリッドリサイクルCFRPの力学特性評価

本節では、前章において明らかとなったリサイクルCFRPの改善すべき物性(耐衝撃性や曲げひずみ等)に優位性を持つ強化繊維(AF)を混入する(いわゆる複合材料のハイブリッド化)ことでそれらの問題の解決を図ることを目的としている。

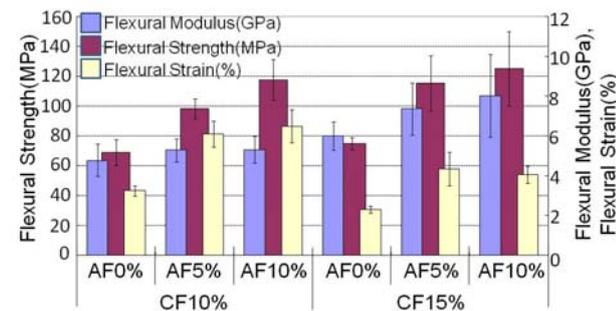


Fig.4-1 静的三点曲げ試験結果

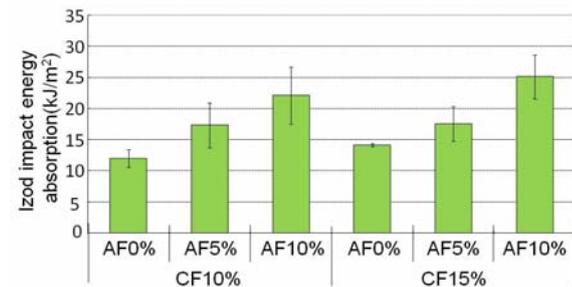


Fig.4-2 アイゾット衝撃試験結果

試験片作成に際しては、リサイクルCFRPのCFのVf=10%、15%、20%の各々に、AFをVf=5%、10%になるように成形した。つまり計6種のハイブリッド複合材料を成形した。実験結果のうち、紙面の都合上4種のハイブリッド成形板の物性値をFig.4-1とFig.4-2に示す。また、材料というのは総じて傷がある部分が破壊の起点となり得る。本研究においては、この点に関しての考察も行う必要があると考えノッチありアイゾット衝撃試験結果をFig.4-3に示す。

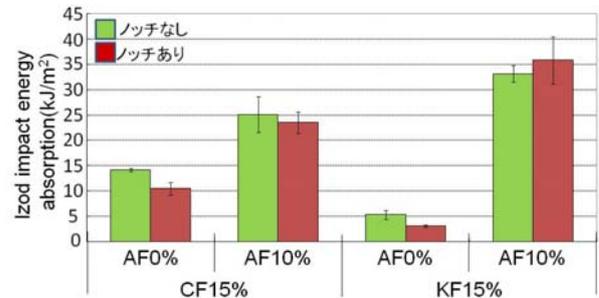


Fig.4-3 ノッチありのアイゾット衝撃試験結果

その結果、曲げ弾性率と曲げ強度に関しては、ハイブリッド化することで破砕CFRPとAF/PPよりも上昇する結果となり、ハイブリッド効果が得られた。また、課題となっていた耐衝撃性や曲げひずみに関しては、大幅に改善され(1.5~2倍程度)、AF混入のメリットが大きい結果となった。

4.3 KF/PLAのハイブリッド材の力学特性評価

本節では、前章において明らかとなったKF/PLAの改善すべき物性(耐衝撃性や曲げひずみ等)に優位性を持つ強化繊維(AF)を混入する(いわゆる複合材料のハイブリッド化)ことでそれらの解決を図ることを目的としている。

試験片作成に際しては、KF/PLAのVf=10%、15%、20%の各々に、AFをVf=5%、10%になるように成形した。つまり計6種のハイブリッド複合材料を成形した。実験結果のうち、紙面の都合上4種の成形板の物性値をFig.4-4とFig.4-5に示す。

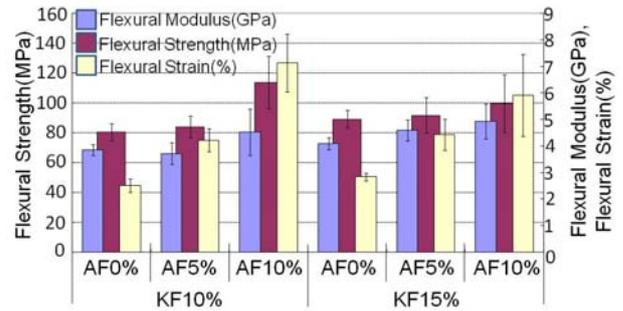


Fig.4-4 静的三点曲げ試験結果

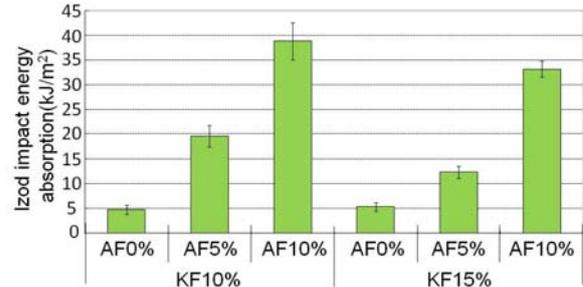


Fig.4-5 アイゾット衝撃試験結果

その結果、最も改善が必要であった衝撃吸収値は、AF5%の混入で2~4倍に、AF10%の混入で5~8倍以上となり、大幅な改善に成功した。また、曲げひずみに関しても1.5~2倍の改善となり、ハイブリッド効果は見られなかったもののKF/PLAにとってAF混入は大きなメリットがあることを示す結果となった。

加えて、Fig.4-6よりKF/PLAは65°Cでたわみ始めることから耐熱性に問題があったが、ハイブリッド化することで、自動車内装材に要求される耐熱温度(110°C)にも耐え得るほど耐熱性改善が確認された。

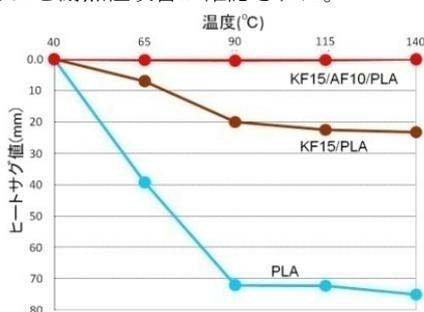


Fig.4-6 ヒートサグ試験結果

また Fig.4-3 より、ノッチを入れると破砕 CFRP や KF/PLA の場合 30~40%程度低下した物性値が、ハイブリッド化により数%の減少からほぼ横ばいにまで改善された。これは、ノッチ部におけるAFの塑性変形という効果が現れたことによると推測される。

4.4 考察

この章で得られた知見と次章に向けた考察を以下にまとめる。

リサイクル CFRP と KF/PLA のアプリケーション拡大に向けて、共通して問題となっていた耐衝撃性と曲げひずみに関して、ハイブリッド化という手法により、大幅な改善が得られた。加えて、自動車内装材に要求される耐熱性も確保できた。また、AFの塑性変形という効果によりノッチに対する耐衝撃性も大幅に改善され、総じてハイブリッド化に対するメリットが得られる結果となった。

しかし、CFRP はリサイクルされてこそ環境負荷低減効果が大きいと、AFがリサイクルできないのであればこの効果も一回きりとなり、本格的なアプリケーション拡大とは言えない。そこで次章では、ハイブリッド化されたリサイクル CFRP についてのリサイクル性に関して力学特性の検証を行うこととした。

5. ハイブリッド複合材料の擬似リサイクル材の物性値評価

5.1 複合材料の擬似リサイクル材の成形

先行研究における繰り返しリサイクルの特徴は、繊維長が短くなることであり、問題点として Vf の変化・曲げ特性の維持と衝撃特性の低下傾向などが挙げられる。

そこで本章では、プレス成形における混練段階の時間を変化させることで意図的に繊維長を減少させた擬似リサイクル材を成形し、力学特性の評価を行うことで、上記のような特徴を持ちつつ、同様な問題点も明らかとなるか検証を行った。

試験片作成に際しては、破砕 CF 中の Vf を 15% になるようにし、混練時間は 15 分(通常)、30 分、45 分、60 分、90 分の計 5 種を設定してプレス成形を行った。Table.5-1

に平均繊維長の変遷を表記しておく。これにより「意図的な繊維長の減少」という目的の 1 つは達成されたと考えた。実験結果を以下 Fig.5-1~5-4 に示す。

Table.5-1 混練時間による平均繊維長と Vf

μm	15分	30分	45分	60分	90分
平均繊維長	607.1	511.7	406.9	407.7	391.0
Vf	17.22	16.80	17.04	15.75	16.62

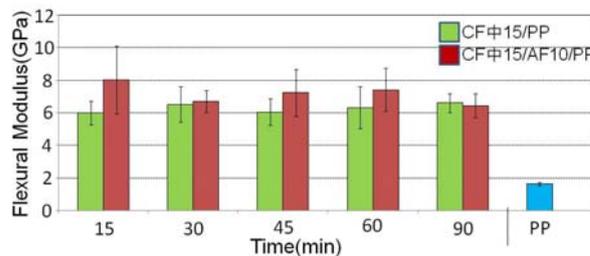


Fig.5-1 静的三点曲げ試験による曲げ弾性率

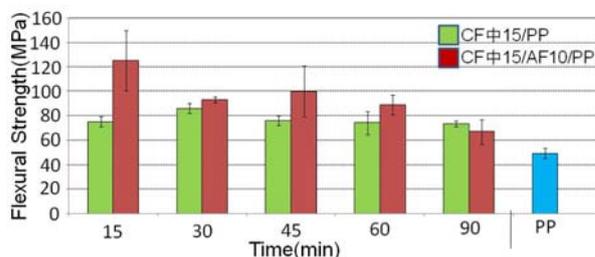


Fig.5-2 静的三点曲げ試験による曲げ強度

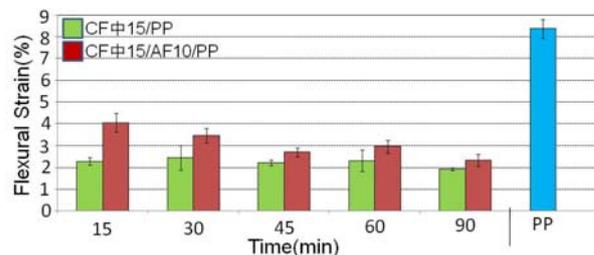


Fig.5-3 静的三点曲げ試験による曲げひずみ

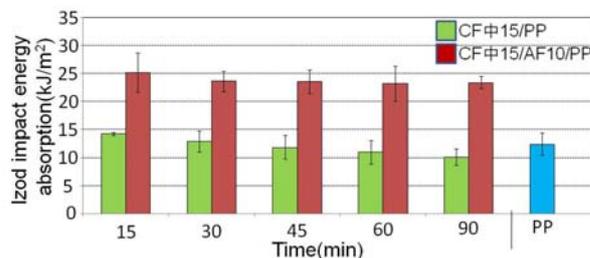


Fig.5-4 アイゾット衝撃試験による衝撃吸収値

その結果、まずは Table.5-1 により「Vf の変化」という問題点は解決された。これは、プレス成形する回数が 1 回のため、樹脂の溢れ出しを防ぎ、通常のプレス成形と同様な Vf を確保できるとも考えられる。

また、曲げ特性は混練時間によらずほぼ一定の物性値を示し、衝撃特性は低下傾向が見られ、「力学特性の傾向」とも合致した。

以上をもって、本研究では混練時間を変化させて成形された複合材料を「擬似リサイクル材」とした。そこで

問題となった耐衝撃性低下傾向を、擬似リサイクル材のハイブリッド化により解決を図ることを次節の目的とした。

5.2 ハイブリッド複合材料の擬似リサイクル材の力学特性評価

本節では、5.1 で明らかとなったプレス成形による繰り返しリサイクルにおける「リサイクル回数を重ねるごとに耐衝撃性減少傾向」という問題を解決するために、前章まででさまざまな力学特性の評価を行い、複合材料よりも優位性が示されたハイブリッド複合材料の擬似リサイクル材を実際に成形し、この問題点が解決されるかどうかの検証を行うことを目的とした。

試験片作成に際しては、破砕 CFRP 中の CF の Vf を 15%、AF は Vf=10% になるようにし、混練時間は 15 分(通常)、30 分、45 分、60 分、90 分の計 5 種を設定してプレス成形を行った。実験結果を Fig.5-1~5-4 に示す。

破砕 CFRP をハイブリッド化することで 1.8 倍近く物性値が改善された衝撃吸収値は、擬似リサイクルを施しても大幅な減少傾向は見られず、ほぼ一定の物性値を保てることが明らかとなった。このため、CF/PP や繰り返しリサイクルにおいて最も問題となっていた耐衝撃性は、ハイブリッド化することで解決できるものと考えられる。

また Fig.5-5 によると、ノッチを試験片に入れた衝撃吸収値においては、CF/PP はノッチありの試験片ではノッチなしの試験片よりも 30%程度物性値が低下する傾向は、混練時間を変化させても変わらない。一方で Fig.5-6 によると、ハイブリッド化された擬似リサイクル材では、混練時間が長くなるにつれ、8%程度の低下から 15%程度の低下へと、より大きな低下へ進んでいく傾向があるものの、CF/PP よりは依然として高い物性(2倍以上)を保てることが明らかとなった。

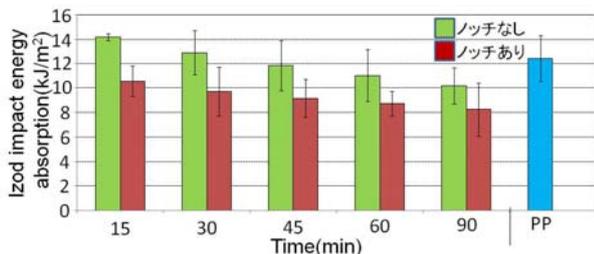


Fig.5-5 ノッチありアイゾット衝撃試験結果(CF/PP)

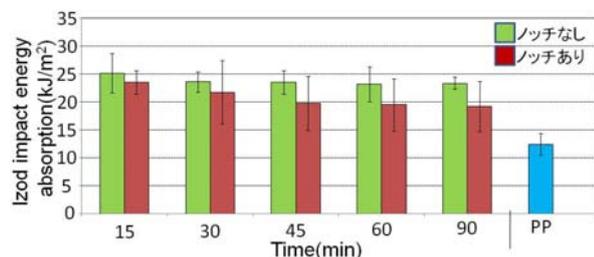


Fig.5-6 ノッチありアイゾット衝撃試験結果(CF/AF/PP)

一方で曲げ特性においては、混練時間 90 分で大きな物性値低下が確認され、ここに「擬似リサイクル材」の問題があるといえる。つまり、もともと CF と AF の合計 Vf が 20%以上となると混練が不十分になってしまい、成形不良を起こし得る可能性が高くなっている中で、さらに樹脂の劣化等も起こり、十分な物性を確保できないということである。

しかし実際に製品を生産する際は、生産性や成形速度を加味すると射出成形になると考えられ、その場合に繊維長が短くなるプロセスは、ペレタイザーと射出成形機をペレットが通るときであるが、熱可塑性樹脂なら数十秒、熱硬化性樹脂でも数分である。そのため 90 分という設定時間は通常ではありえないリサイクル回数であることも考慮する必要がある。

以上を持って、複合材料のハイブリッド化により、繰り返しリサイクルにおける問題点(耐衝撃性を始めとした物性値低下)を解決できるものと考えた。

本研究の実験結果を、リサイクル CFRP について改善が必要な物性として挙げた衝撃吸収値と曲げひずみに関してまとめたものを Fig.5-7 に示す。

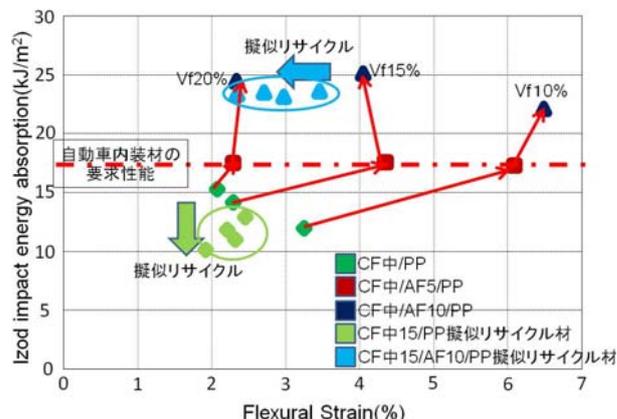


Fig.5-7 破砕 CFRP のハイブリッド化後と擬似リサイクル後の衝撃吸収値と曲げひずみの変遷

6. 結論

本研究ではまず、環境負荷低減効果の大きい構造材料としてリサイクル CFRP と KF/PLA を取り上げ、これらのアプリケーション拡大に向けて、どの物性に劣るのかを明らかにした。その結果、耐衝撃性が最も劣る物性であることが明らかとなった。

そこで、この物性に優位性があることが明らかとなった AF を混入し、ハイブリッド化を図ることでこの問題の解決を目指した。結果は Fig.5-7 に示すように自動車内装材の要求性能をも満たす衝撃吸収値にまで改善し、曲げひずみも大幅に改善され、アプリケーション拡大の可能性を示すことができた。

また、擬似リサイクルという新たな概念のもと、力学特性の評価を行ったところ、Fig.5-7 にあるように曲げひずみは適度な物性値にまで減少したが、衝撃吸収値は維持される結果となり、ハイブリッド化はリサイクルに関しても強みを示す結果となった。

今後、本研究において示された結果をもとに、環境負荷低減効果の高い複合材料の用途拡大に向けた動きが更に高まることを期待したい。

参考文献

- [1] (財)省エネルギーセンター, エネルギー・経済統計要覧, 2004.
- [2] T.Hayashi, K.Koyama, A.Yamazaki, M.Kihira, Fukugo Zairyo, 1972
- [3] 天城滋成, 宮野清, 日本複合材料学会誌, 11(2), 62-67, 1985