

短繊維型 CFRTP の物性に及ぼすリサイクルの繰り返しの影響

村山正樹*, 藪谷祐希*, 森澤 諭**, 矢田喜大**, 舟木淳夫**

Effects of Repeated Recycling on Physical Properties of Short Carbon Fiber-Reinforced Thermoplastic

Masaki MURAYAMA, Yuki YABUYA,
Satoshi MORISAWA, Yoshihiro YADA and Atsuo FUNAKI

The authors studied the effects of repeated recycling on physical properties of short carbon fiber-reinforced thermoplastic (CFRTP), focusing their attention on the fiber length. The fiber length initially asymptotically decreased to a constant value as the number of the repeated recycling increased. Melt flow rate (MFR) simply increased as the fiber length increased. On the other hand, the tensile and the bending strength decreased with the progress of the repeated recycling. It indicated that the tensile and the bending strength were determined by the fiber length and by the number of the repeated recycling. The composite material made by press and injection hybrid molding kept the tensile strength through the repeated recycling.

Keywords: Short Carbon Fiber Reinforced Thermoplastic (Short-CFRTP), Repeated Recycling, Fiber Length, Melt Flow Rate, Tensile and Bending Strength

1. はじめに

炭素繊維強化プラスチック (Carbon Fiber Reinforced Plastic, 以下 CFRP と記す) は、軽量かつ高い比強度を有することから、航空機や一部の自動車で採用が進むマルチマテリアルである。中でも、マトリクスに熱可塑性樹脂を用いた炭素繊維強化熱可塑性プラスチック (Carbon Fiber Reinforced Thermoplastic, 以下 CFRTP と記す) は、熱によりマトリクス樹脂を熔融除去できることから、リサイクルに適するという特長を有する。

一般に、繊維強化プラスチックは生産性が劣ることが課題であり、汎用製品である自動車等の分野でより広く実用化するためには、タクトタイム

が十分短い効率的な生産方法が求められる。そのための1つのアプローチとして我々はこれまで、連続繊維シートと熱可塑性樹脂をハイブリッド成形する手法について研究を進めてきた¹⁻³⁾。このハイブリッド化により、高い強度を保持できることが明らかになっている。一方で、生産性向上のための他のアプローチとして、短繊維を熱可塑性樹脂にあらかじめ練りこんだペレットを作製し、これを射出成形する方法も考えられている⁴⁾。

しかし、この短繊維型の CFRTP では、熔融混練～射出成形時に繊維の折損が発生し、強度が低下することが課題となっている^{5,6)}。短繊維 CFRTP をリサイクルする場合、分別・洗浄した端材・廃材を粉碎した後に、熔融混練してペレットに再生し、製品の型に射出成形するが、この熔融混練～射出成形の工程 (中でも射出成形に比べ長い時間高温とせん断応力にさらされる熔融混練の

* 企画調整課

** ものづくり研究課

工程)を繰り返すことが懸念材料である。すなわち、リサイクルに向くCFRTPではあるが、短繊維型CFRTPについて何度もリサイクルを繰り返した場合、繊維長が連続的に短くなり、強度が低下していくことが想定される。しかしながら、CFRPの中でも新しい材料であるCFRTPについては、リサイクルに関する研究はまだそれほど進んでおらず、従来のCFRPでみられるような繰り返しリサイクルによる系統的な物性変化に関する報告等は少ない。そのような中、Yamaneらはペレットの再生ではなくプレス成形による比較的長い繊維をもつCFRTPの繰り返しリサイクルについて報告している⁸⁾。

リサイクルが容易なCFRTPであるからこそ、リサイクルを繰り返した場合の物性の変化を把握しておくことは重要である。今回、我々はリサイクルの繰り返しによる短繊維CFRTPの物性変化について、繊維長に着目して系統的に評価した。また最後に、リサイクルによって低下すると予想される強度を補うために、短繊維CFRTPのリサイクル試料と連続繊維シートとのハイブリッド化

についても検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1 材料

短繊維CFRTPとして、炭素繊維を21%含有するポリアミド66樹脂(Durethan TP-037-001 901510, LANXESS)を用いた。ハイブリッド成形には、この短繊維CFRTPと、連続繊維シート(プリプレグ)を併せて使用した。プリプレグには、短繊維CFRTPと同じポリアミド66樹脂をマトリクスに用いた厚さ1.0mmのシート(Tepex® dynalite201-C200(4)/45%, LANXESS)を採用した。

2.2 リサイクルCFRTP試料の調製及び評価

上述した一連のリサイクル工程中、核となる熔融混練～ペレット造粒を繰り返すことで、リサイクルCFRTP試料(ペレット)を調製し評価した。強度測定に際しては、これらリサイクルCFRTPペレットから試験体を作製し、試験に供した(図1)。

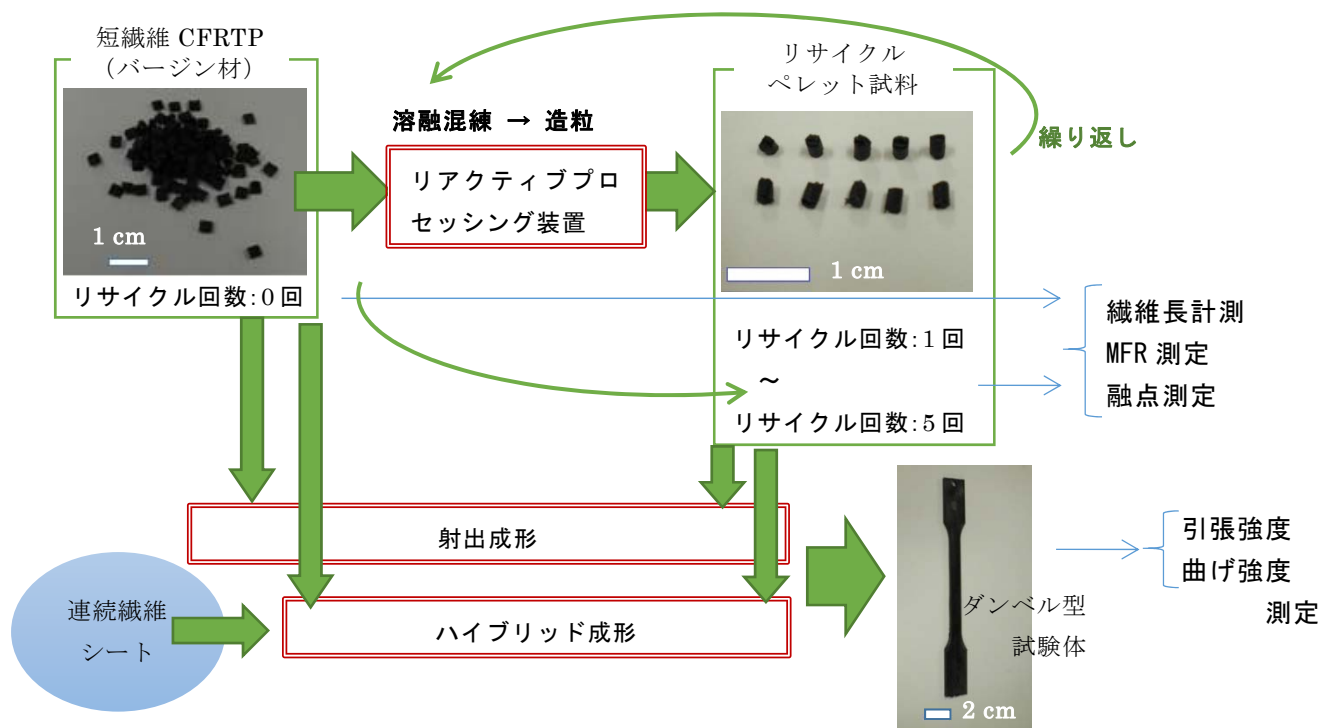


図1 リサイクル試料の調製及び評価のフロー

2. 2. 1 リサイクル CFRTP ペレットの調製

バージンの短繊維 CFRTP ペレットをリサイクル回数 0 回と定義し、これをリアクティブプロセッシング装置 (TEX30α-43BW-4V, 株式会社日本製鋼所) にて 280 °C で熔融混練し造粒してできたペレットをリサイクル回数 1 回の試料とした。以降、熔融混練～ペレット造粒を最大で 5 回まで繰り返すことで、リサイクル回数 0 回～5 回のペレット試料を得た。

2. 2. 2 試験体の作製

各リサイクル回数のペレット試料から、JIS K 7139:2009 多目的試験片 A1 に準拠したダンベル型の試験体を作製した。前報³⁾と同様にハイブリッド成形機の射出成形部 (EC100SX II, 芝浦機械株式会社) を用い、金型に射出成形することで試験体を得た。これまでの検討結果²⁾を受け、シリンダ温度は 280 °C, 金型温度は 80 °C とし、スクリュ回転数は 100 rpm, 射出圧力は 150 MPa, 射出速度は 100 mm/s とした。

ハイブリッド成形試料は、一連のハイブリッド成形機を用い、同条件で射出した短繊維 CFRTP を試料加熱部 (2700 W 近赤外ヒーター, ヘレウス株式会社) で 310 °C に加熱した連続繊維シートと複合成形することにより、同様のダンベル型の試験体を得た³⁾。

2. 2. 3 繊維長の計測

リサイクルペレット試料中の繊維を、JIS K7075:1991 における硫酸分解法に準拠した手法で取り出した後、文献⁹⁾を参考にした手法で繊維長を計測した。熱濃硫酸でマトリクス樹脂を溶解し、過酸化水素水を加えることによって分解を進めた後、放冷して取り出した繊維をろ紙上に回収した。回収した繊維をスキャナー (GT-X830, セイコーエプソン株式会社) にて撮像し、画像処理ソフトウェア (WinROOF2015, 三谷商事株式会社) にて繊維長を計測した。各リサイクル回数の試料について、約 9,000～40,000 本をカウントし、平均繊維長 (数平均繊維長および長さ加重平均繊維長) を算出した。

2. 2. 4 物性評価

リサイクルペレット試料のメルトフローレイト (MFR) 値の測定は、JIS K7210-1:2014 に準拠しメルトインデクサ (A-111A, 株式会社東洋精機)

により行った。温度は 280 °C, 荷重は 2.16 kg 重とした。融点は、同じくペレット試料を用い、示差走査熱測定装置 (Q2000, ティー・エイ・インストルメント・ジャパン株式会社) により室温から 300 °C まで 10 °C /分で昇温した時の融解ピークを計測した。

引張強度、曲げ強度はダンベル型試験体を用い、JIS 規格に準拠した方法で、万能試験機 (AG-100kNXplus, 株式会社島津製作所) を用いて測定した。それぞれ、引張強度は JIS K 7161-1:2014 における引張強さ、曲げ強度は JIS K 7171:2016 における曲げ強さを計測した。

3. 結果と考察

3. 1 繊維長について

各リサイクル回数の試料における繊維長の累積分布を図 2 に、平均繊維長を表 1 に示す。リサイクル回数の増加に伴い繊維が細かく裁断され、繊維長分布が短繊維側にシフトするとともに、平均繊維長 (数平均繊維長および長さ加重平均繊維長) が低下していくことが分かる。この平均繊維長の低下はリサイクル回数 3 回において収束し、以降は横ばいとなる傾向がみられた (図 3)。累積分布をみても、リサイクル回数 3 回以降は短繊維化がほとんど進んでいない。リサイクル回数 3 回までで 0.1 mm 以上の分布が短繊維側に移動し、0.3 mm 以上の繊維がほとんど無くなっていることから、裁断されやすい 0.3 mm 以上の繊維が短繊維化されてしまい、それ以上の短繊維化が進まなかったことが推察される。

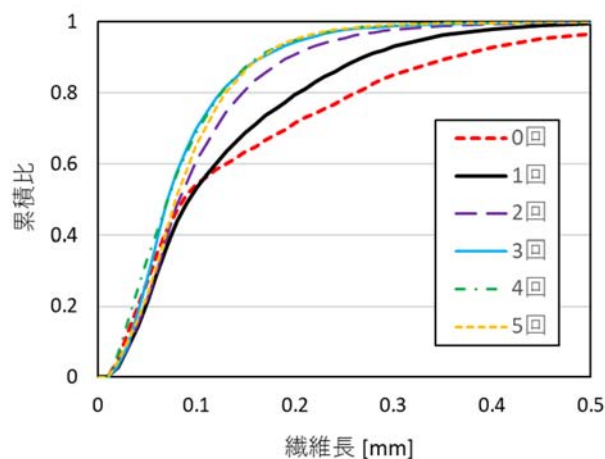


図 2 繊維長の累積分布

表 1 リサイクル回数と平均繊維長

リサイクル回数	数平均繊維長 [mm]	長さ加重平均繊維長 [mm]	標本数
0	0.154	0.319	9,027
1	0.127	0.207	9,502
2	0.103	0.155	19,940
3	0.088	0.131	12,150
4	0.085	0.129	32,247
5	0.092	0.133	40,278

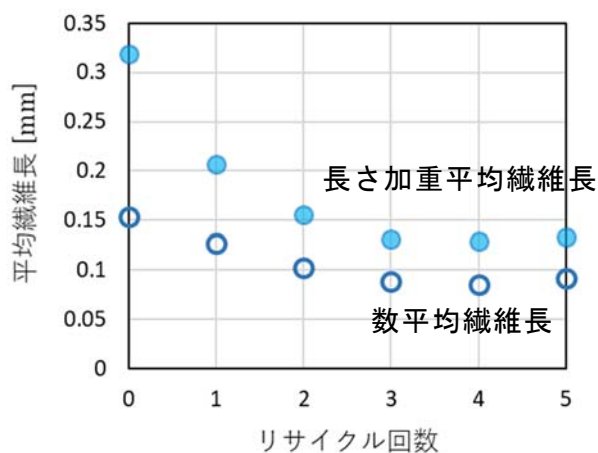


図 3 リサイクル回数に対する平均繊維長の変化

このような分布をもつ繊維長であるが、本研究では、簡易な解析方法として平均繊維長という1つのスカラー量を指標として利用できないか検討した。ここで、表1では、単純な算術平均である数平均繊維長に加え、パルプ等の1mmを切るような繊維長分布の解析においてよく用いられる、長さ加重平均繊維長 L_l (式1) も算出している。

$$L_l = \frac{\sum l_i^2}{\sum l_i} \quad (\text{式 1})$$

リサイクル回数に対する変化としては、数平均繊維長、長さ加重平均繊維長とも同様の傾向——平均繊維長の低下はリサイクル回数3回において収束し、以降は横ばいとなる傾向——を示している(図3)が、以下の理由により以降の解析では長さ加重平均繊維長を用いることとした。

- ・長さ加重平均繊維長の方が数平均繊維長よりリ

サイクルに伴う値の変化が大きいため、小さな変化をよく捉えることができる

- ・数平均繊維長は、短い繊維の影響が強調されるので、必ずしも最も意味をもつ指標になるとは限らない。長さ加重平均繊維長のほうが良い場合が多い¹⁰⁾

3. 2 成形に係る物性

リサイクル回数によるMFR値の変化を図4aに示す。リサイクル回数の増加に伴いMFR値は増加するが、リサイクル回数3回以降はほぼ一定の

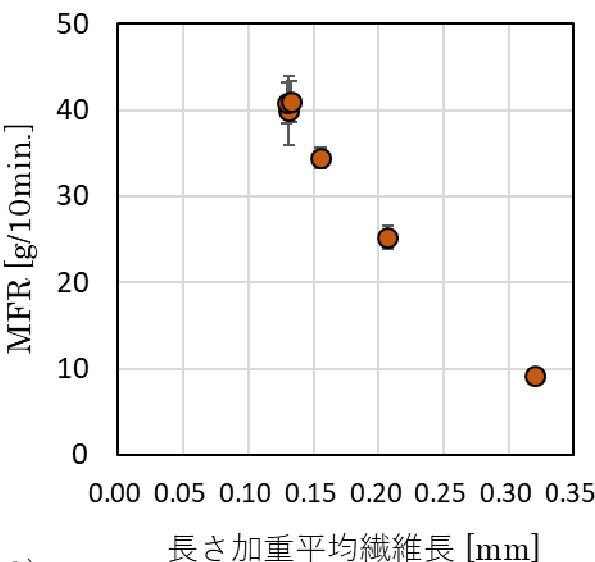
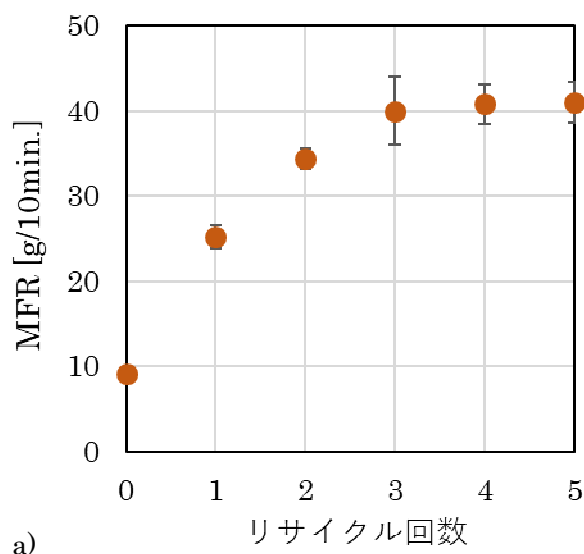


図 4 リサイクル回数(a)及び繊維長(b)に対するMFR値の変化(エラーバーは3SE(標準誤差), n=10)

値に収束した。この傾向は上述の繊維長の低下傾向と同じである。そこで、繊維長（長さ加重平均繊維長）に対し MFR 値をプロットしたものを図 4b に示す。繊維長の低下に伴い MFR 値が直線的に増加しており、繊維長と MFR 値の間には強い相関があると言える。MFR 値が大きくなるということは樹脂の流動性が向上することであり、リサイクル短繊維 CFRTP はバージン材に比べ、強度が低下する一方で、温度や圧力など射出成形条件を省エネルギー化できる可能性がある。

融点はリサイクル初回にわずかに低下したのみであり、以降は変化がみられなかった（図 5）。このこと及び MFR 値の変化が繊維長の変化で説明できた（図 4b）ことから、今回用いたリサイクル工程はマトリクス樹脂（PA66）の分子量に大きな変化を及ぼす程のものではなかったと考えられる。熱硬化性樹脂をマトリクスに用いる従来の CFRP では、マトリクス樹脂を熱分解する等して炭素繊維をリサイクルしており¹¹⁾、マトリクスが残らないばかりでなく取り出した炭素繊維にまでダメージが及ぶことが懸念されている¹²⁾。これに対し CFRTP は一般にリサイクルに向くとされている¹³⁾中で、今回実際に温和な条件でマトリクス樹脂ごと何度もリサイクルが可能であるという事例を示すことができた。

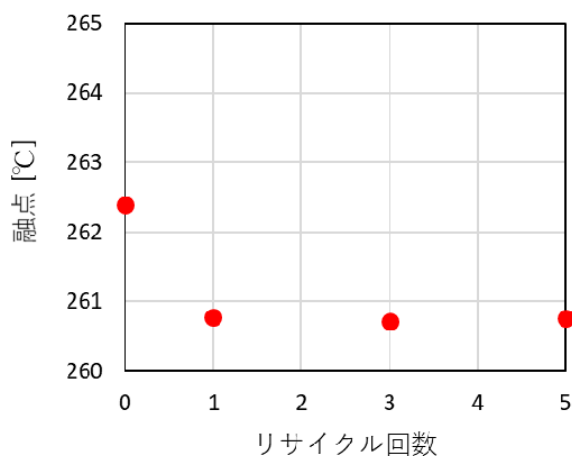


図 5 リサイクル回数に対する融点の変化 (n=1)

3. 3 各種強度

引張強度のリサイクル回数に対する変化及び繊維長との関係を図 6 に、曲げ強度に関する同様の

変化及び関係を図 7 に、それぞれ示す。引張強度はリサイクル回数の増加に伴い低下した（図 6a）。繊維長が一定となるリサイクル回数 3 回目以降においてもその低下がみられ、繊維長に対し単調な変化とはなっていない（図 6b）。しかしながらリサイクル回数 3 回目以降の引張強度の低下は、それまでの低下傾向に比べ緩やかである（図 6a）。同様の傾向は、曲げ強度においてもみられた（図 7a,b）。

これらのことは、短繊維 CFRTP の引張／曲げ強度において繊維長が確かに効いているが、それ以外の要因もあることを示唆している。前節で考

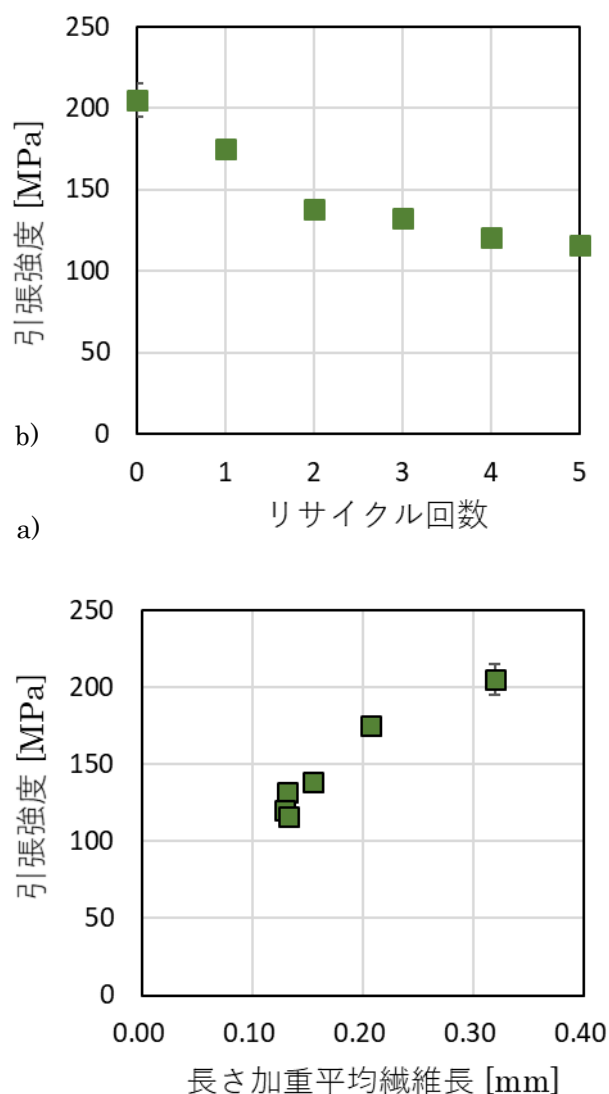


図 6 リサイクル回数(a)及び繊維長(b)に対する引張強度の変化（エラーバーは 3SE（標準誤差），n=5）

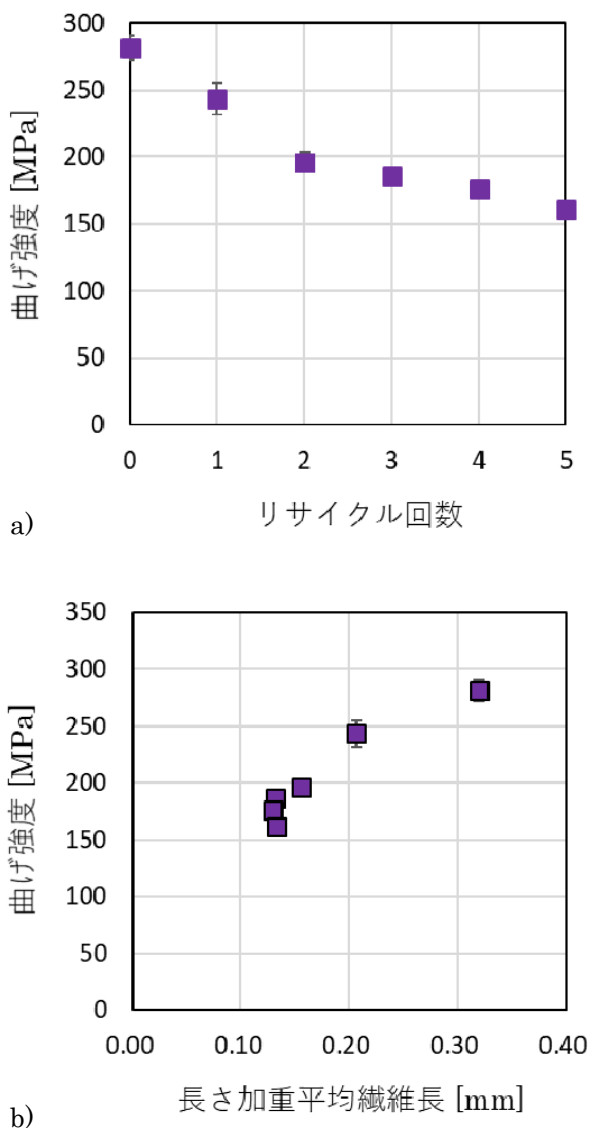


図 7 リサイクル回数(a)及び繊維長(b)に対する曲げ強度の変化 (エラーバーは 3SE (標準誤差), n=5)

察したように、リサイクル回数の増加によってマトリクス樹脂の変性はそれほど進んでいないと思われるため、繊維側に要因があると考えられる。一般的に、繊維強化プラスチックの強度に対する繊維側の要因としては繊維長ばかりでなく繊維径^{14,15)}や繊維/マトリクス配合比¹⁴⁾、繊維とマトリクス樹脂との界面特性^{16,17)}なども重要とされる。しかしながら今回のリサイクル工程では、折損により繊維長は短くなるものの、繊維径や配合比などの要因はほぼ変化しないと考えられる。そこで改めて繊維長について検討してみると、本研

究では繊維長の評価として長さ加重平均繊維長を用いたが、上述のようにこれはあくまで平均値であり、実際の繊維長は分布を持つ。この繊維長の分布が強度に影響している可能性がある。3 mm 程度の比較的長い繊維強化樹脂の事例ではあるが、射出条件次第では重量平均繊維長が大きくても、折損によって短い繊維の割合も増え、結果として引張特性や曲げ特性が低下する場合もあることが報告¹⁸⁾されている。今回、簡素な解析のために長さ加重平均繊維長を代表値として用いたが、成形品の強度に関してはより総合的な繊維長の理解が必要となる可能性がある。

最後に、リサイクルした短繊維 CF RTP と、連続繊維シートを複合化したハイブリッド成形試料の引張強度及び曲げ強度の変化をそれぞれ図 8 及び図 9 に示す。引張強度、曲げ強度ともにリサイクル回数の増加に伴い低下していく強度を、ハイブリッド化により一定程度補うことができている。リサイクルの繰り返しによって強度が低下する短繊維 CF RTP であるが、適切に複合化して適所に使用すれば十分にポテンシャルはあると言える。

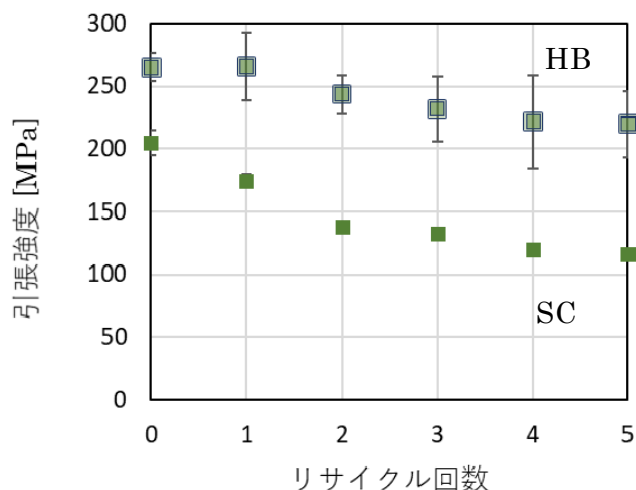


図 8 リサイクル回数に対する引張強度の変化 (HB:ハイブリッド成形品/SC:短繊維 CF RTP のみ) (エラーバーは 3SE (標準誤差), n=5)

4. 結論

生産性が高くリサイクルにも向くことで今後の普及が期待される短繊維型の炭素繊維強化熱

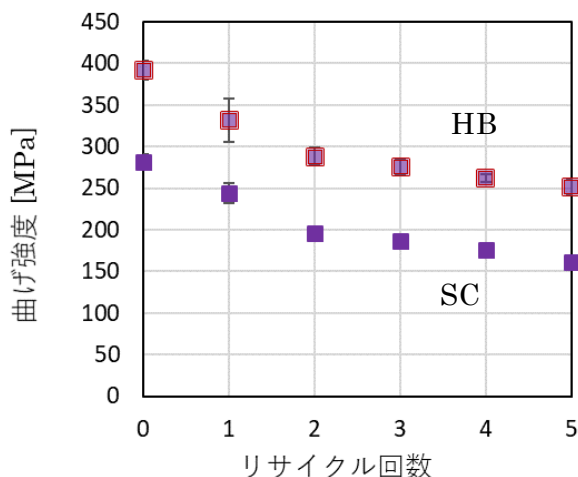


図9 リサイクル回数に対する曲げ強度の変化 (HB:ハイブリッド成形品/SC:短繊維CFRTPのみ) (エラーバーは3SE(標準誤差), n=3(HB)または5(SC))

可塑性プラスチック(CFRTP)について、リサイクルを繰り返したときの各種物性の変化を、繊維長を指標として解析した。その結果、以下のことが明らかになった。

- ・リサイクル回数の増加に伴い、平均繊維長は低下していき、一定の値に収束する様子がみられる
- ・MFR値は、平均繊維長の低下に伴い単調に増加する
- ・融点はほとんど変化しない。マトリックス樹脂の過度な変性はみられないと考えられる
- ・引張強度及び曲げ強度はリサイクル回数に伴い低下し続ける。これらの強度に対しては、平均繊維長以外の要因の存在が示唆される
- ・連続繊維シートとのハイブリッド化により、リサイクルを繰り返した試料においても高強度化を図ることが可能である

参考文献

- 1) 赤田英里ほか：“炭素繊維強化熱可塑性樹脂シート・ペレット複合成形品の物性”。三重県工業研究所研究報告，41，p39-43(2017)
- 2) 藪谷祐希ほか：“炭素繊維強化熱可塑性樹脂シート・ペレット複合成形品の成形性”。三重県工業研究所研究報告，42，p44-49(2018)
- 3) 藪谷祐希ほか：“ハイブリッド成形品におけるCFRTPシートの加熱条件が密着性に及ぼす影響”。三重県工業研究所研究報告，43，p58-63(2019)
- 4) 石川隆司：“自動車構造部品への炭素繊維強化プラスチック(CFRP)の応用の展望(CFRTPを中心に)”。精密工学会誌，81(6)，p489-493(2015)
- 5) 森 亮介ほか：“射出成形における金型内の炭素繊維折損挙動解析”。生産研究，65(6)，p835-838(2013)
- 6) 高橋 淳ほか：“量産車用CFRTPの研究開発”。第24回プラスチック成形加工学会要旨集，p323-324(2013)
- 7) 隈部和弘ほか：“リサイクル回数のリサイクル炭素繊維特性への影響”。化学工学論文集，45(1)，p35-38(2019)
- 8) M. Yamane et al.: “Possibility of Repeated Recycling of CFRTP for Mass Production Automotive Application”. Proceedings of the 15th European Conference on Composite Materials, 198(2012)
- 9) 近藤光一郎ほか：“デジタル画像による射出成形品の繊維長評価”。名古屋市工業研究所研究報告，104，p5-8(2019)
- 10) 日本工業規格 JIS P 8226：“パルプ-光学的自動分析法による繊維長測定方法-第1部：偏光法”。(一財)日本規格協会，p6(2001)
- 11) 牛越憲治ほか：“CFRPの熱分解によるリサイクル”。材料，44，p428-431(1995)
- 12) 大窪和也ほか：“廃棄されたCFRPからリサイクルする再生炭素繊維の抽出条件”。材料，65(8)，p580-585(2016)
- 13) 寺田幸平：“炭素繊維強化熱可塑性プラスチック-現状、応用分野および課題-”。精密工学会誌，81(6)，p485-488(2015)
- 14) J.L. Thomason: “The influence of fibre length, diameter and concentration on the strength and strain to failure of glass fibre-reinforced polyamide 6,6”. Composites: Part A, 39，p1618-1624(2008)
- 15) 小澤憲人ほか：“射出成形ガラス長線維強化ポリアミドの衝撃引張特性に及ぼす繊維径の影響”。日本機械学会論文集，82，p15-00657

- (2016)
- 16) 平野啓之ほか：“炭素繊維強化ポリプロピレンの繊維長および繊維/樹脂界面制御に関する研究”. 日本複合材料学会誌, 39(3), p113-119 (2013)
- 17) 播摩一成ほか：“炭素繊維強化ポリプロピレンの界面せん断強度と機械的特性”. 科学・技術研究, 5(2), p163-168 (2016)
- 18) 岡田光了ほか：“射出成形条件が長繊維強化樹脂の機械特性と繊維長分布に及ぼす影響”. あいち産業科学技術総合センター研究報告 2018, p10-13 (2018)
- (本研究は、法人県民税の超過課税を財源としています.)