解説シリーズ

自動車の安全設計と信頼性向上に貢献する複合材料技術—VII.

——「NEDO プロジェクト 4」：スチール、アルミ等/
樹脂の分離技術の開発——

岸 肇*

1. はじめに

様々な工業製品のリサイクルが法的に義務化され、原材料ごとの分別回収のため使用後に解体し易い製品設計や接合技術が必要とされている。当然ながら製品使用中には十分な接合強度が要求されるため、高接合強度と部材解体性という本来は相反する特性を両立させる技術が求められていることになる¹⁻⁶⁾。NEDO「自動車軽量化炭素繊維強化複合材料の研究開発」プロジェクトにおいても、「解体性接着技術」を重要視し、4つのサブプロジェクトの1つと位置づけ、筆者は東京工業大学の佐藤千明助教授とともに担当している。車体軽量化を目的に自動車産業では繊維強化複合材料やアルミニウムといった軽量構造材の使用が増加傾向にあり、異種材料の接合には溶接を用い得ないため接着接合への期待が大きいが、現状の構造用接着剤には解体性はない。本サブプロジェクトは、構造材に必要な接着強さや耐熱性を有する「解体性接着剤」の開発を目標とするものである。

2. 構造用解体性接着剤開発の考え方

非構造用途向けには加熱もしくは温水浸漬操作によりはく離する接着剤が既に開発され、化粧板を貼り付けた内装建材、ガラス/金属複合ボトル、LSI等の電子部品のリワーク用途などに適用されている¹⁻³⁾。接着剤樹脂に熱膨張性マイクロカプセル等の膨張剤が分散されており、その熱膨張応力により元々柔軟な接着剤層あるいは加熱により軟化した接着剤層が解体分離される⁴⁾。樹脂分子の基本骨格が同じ場合、樹脂の熱軟化を大きくするために架橋密度を低下させるとガラス転移温度(T_g)も低下し、逆に耐熱性・ T_g を維持しようと架橋密度を高くすれ

ば熱軟化程度も小さくなる。すなわち、一般には耐熱接着性と加熱解体性はトレードオフの関係となりがちであり、両特性を兼備させるためには樹脂設計において新しい要素技術が必要である。

そこで、耐熱接着性と加熱解体性を兼備させる接着剤樹脂組成設計指針として図1に示すコンセプトを考えた⁷⁾。現在構造用接着剤に使用されているアミン硬化型エポキシ樹脂は、ガラス転移温度(T_g)が高く耐熱性に優れているが、解体トリガーとして膨張剤を添加しても、樹脂 T_g 以上の温度域におけるゴム状弾性率が高いため加熱解体性に乏しい。一方、既存解体性接着剤はゴム状弾性率が低く、膨張剤の体積膨張により解体できるが、 T_g が低く耐熱性に劣る。こうしたトレードオフ関係を克服すべく、実用耐熱温度以上の T_g を有しつつ、解体トリガーが働く軟化レベルまでゴム状弾性率を大きく低下させる次のアプローチを試みた。

①ガラス転移温度(T_g)を100°C程度に維持し、 T_g を超えると著しく軟化させる樹脂分子骨格を見出す。

②次いで、上記樹脂の加熱軟化とタイミングを合わせて大きく体積膨張する解体トリガーを見出す。

3. 構造用解体性接着剤の樹脂組成設計

2官能のビスフェノールA型エポキシ樹脂に各種の単官能エポキシを各々40%配合した樹脂組成物を作製し、イミダゾール触媒により硬化させた。その動的粘弾性の温度依存性を図2に示す。単官能エポキシ樹脂の添加により、 T_g とゴム状弾性率が低下するが、その中においてグリシジルフタルイミド(GPI)ブレンド系は、ゴム状弾性率を効果的に低減しながらも T_g 低下度合は比較的小さいことを見出した⁷⁾。GPI分子構造の高極性・高剛性が反映されたと考えられる。

貯蔵安定性に優れ接着力も高いため、1液型接着剤用途に用いられるDICY-DCMU硬化系についても、GPI

*Hajime KISHI: 兵庫県立大学大学院工学研究科
(671-2201 姫路市書写 2167)

図1 構造成材用解体性接着剤の樹脂組成設計コンセプト

図4 DICY-DCMU 硬化系の引張せん断接着強さおよびはく離接着強さへの GPI 添加効果

図2 硬化樹脂粘弾性への種々の単官能エポキシ添加効果 (イミダゾール硬化系)

図3 硬化樹脂粘弾性への単官能エポキシ GPI 添加効果 (DICY-DCMU 硬化系)

図5 熱膨張マイクロカプセルおよび膨張黒鉛の加熱膨張性

添加による粘弾性変化を検討した。動的粘弾性の温度依存性を図3に示す。GPIの増加に伴い T_g は徐々に低下するものの、40%までの添加量では80°C以上の T_g を維持することが知られた。図2のイミダゾール硬化系と比

図 6 GPI/膨張性フィラー（熱膨張マイクロカプセル、膨張黒鉛）添加樹脂の加熱解体性と室温せん断接着性（DICY/DCMU 硬化系）

較すると、GPI 添加量が等しい場合、DICY-DCMU 硬化系の方が効果的にゴム状弾性率を低下させ得ることもわかった⁸⁾。

GPI 添加がアルミ被着体への接着強さにおよぼす効果を図 4 に示す。引張せん断接着強さ、はく離接着強さ共に GPI 添加量 20～25% までは GPI 添加による接着強さ向上傾向が認められた。一方、GPI 添加量が 25% を超えると接着強さの低下が認められた。破面観察の結果、GPI 無添加の場合はアルミ/樹脂界面破壊モード主体であったが、GPI 添加に伴い樹脂内凝集破壊モード主体に変化したことがわかった。高極性成分である GPI が硬化過程にて樹脂/アルミニウム界面付近に高濃度化し、被着体金属との引力的相互作用が増したことが少量添加範囲にて接着強さ向上をもたらした理由である⁹⁾。また、GPI 添加量が一定量を超えると接着強さが低下傾向を示すのは、接着剤のバルク樹脂破壊靱性が低下するためである⁸⁾。したがって、GPI 添加量はバルク樹脂物性を低下させない範囲であるエポキシ中 25wt% 以内とした。

そこで、ここまでに見出した GPI 添加エポキシ樹脂組成物に、加熱下にて体積膨張する膨張剤を添加し、解体性と耐熱接着性を両立しうる樹脂組成を探索した。膨張剤として熱膨張性マイクロカプセルと膨張黒鉛を比較し、図 5 に両者の熱膨張の様子を示した。体積膨張に用いた温度はマイクロカプセルが約 170°C、膨張黒鉛は約 250°C と異なるが、両者とも加熱前に比較して大きく膨張したことがわかる。GPI 添加量 25% の樹脂組成にこれらの膨張剤を添加した組成物をそれぞれ作製し、23°C でのせん断接着強さおよび解体性（上記の各膨張剤の膨張温度にて 5 分保持した後、23°C にまで冷却し、せん断接着強さを評価）を比較した（図 6）。マイクロカプセル添加系については 20% 添加しても加熱解体せず、10 MPa ものせん断接着強さが残存していた。これに対し、膨張黒

図 7 GPI 25% 添加樹脂の 23°C、80°C せん断接着強さおよび 250°C 5 分加熱解体性における膨張黒鉛添加効果（DICY/DCMU 硬化系）

鉛添加系では初期せん断接着強さが 15 MPa であったものが、10% の膨張黒鉛添加により加熱解体し、残存強度がゼロとなることがわかった⁸⁾。膨張黒鉛の膨張応力がマイクロカプセルのそれより大きいことを示すものと考えられる。この膨張黒鉛添加系について、23°C せん断接着強さ、80°C せん断接着強さおよび解体性に対する膨張黒鉛添加量の関係を評価した（図 7）。GPI 25%、膨張黒鉛 10% 添加樹脂は、80°C せん断接着強さが 20 MPa という構造材適用レベルの耐熱接着性を発現しながら 250°C 5 分の加熱にて解体する接着剤組成となった。検討したいずれの組成においても 80°C せん断接着強さが 23°C せん断接着強さより高めであるが、接着剤樹脂硬化物の T_g （約 95°C）に評価温度が近づくにつれ接着剤層の残留応力が緩和されることがその理由と考えられる。

4. お わ り に

組成設計により特徴的粘弾性を有する樹脂を作製し、適切な解体トリガーを添加することにより耐熱接着性と加熱解体性を兼備した構造用解体性接着剤を開発するとこのコンセプトが、本プロジェクトにて実証された。今後さらに、構造用接着剤としての信頼性を高めるべく、疲労特性等の耐久性の評価・改良を行う。解体性接着技術の発展が繊維強化複合材料の用途拡大に貢献することを期待する。

参 考 文 献

- 1) 石川博之, 瀬戸和夫, 前田直彦, 下間澄也, 佐藤千明: 日本接着学会誌, **40**, 4 (2004), 146-151.
- 2) 石川博之, 瀬戸和夫, 中川雅博, 岸 信夫, 牧野雅彦, 佐藤千明: 日本接着学会誌, **40**, 5 (2004), 184-190.
- 3) Y. Nishiyama, N. Uto, C. Sato & H. Sakurai: *Int. J. Adhesion and Adhesives*, **23**, 5 (2003), 377-382.

- 4) 西山勇一, 佐藤千明, 宇都伸幸, 石川博之: 日本接着学会誌, **40**, 7 (2004), 298-304.
- 5) 宇都伸幸: *Eco Industry*, **11**, 1 (2006), 32-38.
- 6) 佐藤千明: *Eco Industry*, **11**, 1 (2006), 5-11.
- 7) 岸 肇, 稲田雄一郎, 植澤和彦, 松田 聡, 村上 惇: 第51回高分子研究発表会, 神戸 (2005), A-21, p. 37.
- 8) 岸 肇, 稲田雄一郎, 今出 陣, 植澤和彦, 松田 聡, 佐藤千明, 村上 惇: 日本接着学会誌, **42**, 9 (2006), 356-363.
- 9) 岸 肇, 植澤和彦, 稲田雄一郎, 西田裕文, 松田 聡, 佐野紀彰, 村上 惇: 日本接着学会誌, **42**, 6 (2006), 224-230.

解説シリーズ

自動車の安全設計と信頼性向上に貢献する複合材料技術—VIII. ——「NEDO プロジェクト 5」: 自動車用 CFRP リサイクル技術の開発——

高 橋 淳^{*1}, 鷗 沢 潔^{*1}, 大 澤 勇^{*1}, 北野 彰彦^{*2},
山口 晃司^{*2}, 白井 勝宏^{*3}

1. はじめに

本稿では, 経済産業省の地球温暖化防止新技術プログラムとして行われているプロジェクト「自動車軽量化炭素繊維強化複合材料の研究開発」(平成15~19年度, 運営機関: 新エネルギー・産業技術総合開発機構)の一項目である「自動車用 CFRP のリサイクル技術」について概説する。

2. CFRP をリサイクルする意義

ゴミ処分場の逼迫からリサイクルの必要性が叫ばれて久しく, プラスチックについてはケミカルリサイクルとサーマルリカバリーの損益の議論^{1,2)}が思い出されるが, CFRP においては炭素繊維を再活用する形でのリサイクルが明らかに省エネルギーに寄与する^{3~5)}。

CFRP のリサイクル方法に関しては, 炭素繊維協会による系統的な調査・実証研究^{6~9)}があるが, 本プロジェク

トではその結果も踏まえて, LCA による効果の検討と乗用車の再成形技術の検討を行っている。

まず図1はスチール部品とCFRTS (炭素繊維強化熱硬化性樹脂, 図はエポキシでの計算結果)部品, CFRTTP (炭素繊維強化熱可塑性樹脂, 図はポリプロピレンでの計算結果)部品のリサイクル前後での単位重量あたりの製造エネルギー比較である¹⁰⁾。金属材料はリサイクル材の製造エネルギーがフレッシュ材の1/5から1/10となることが知られているが, 同図よりまず, 部品への加工まで入れるとフレッシュ材の約1/2となることがわかる。一方, CFRP では炭素繊維の製造エネルギーが大きいことから, リサイクルによる部品製造までの省エネルギー効果が金属材料の数倍となることがわかる。なお, 図1は単位重量あたりの部品製造エネルギーを示しているためこのままで優劣は比較できないが, CFRP やリサイクル CFRP の物性が高く, 同じ性能の部品をより軽く作ることが出来れば, 部品製造までの消費エネルギーがそれだけ有利になることがわかる。

次に, 図2はCFRPにより30%の軽量化を行った乗用車のライフサイクルでのエネルギー消費量を計算した結果である¹¹⁾。すなわち, 炭素繊維の製造エネルギー原単位の大きさに起因して, CFRTS だけで軽量化した場合には部品製造までの消費エネルギーが大きく, ライフサイクルでの省エネ効果は-17%にとどまること,

Jun TAKAHASHI,^{*1} Kiyoshi UZAWA,^{*1} Isamu OHSAWA,^{*1} Akihiko KITANO,^{*2} Koji YAMAGUCHI^{*2} and Katsuhiko USUI^{*3}

^{*1} 東京大学大学院工学系研究科環境海洋工学専攻 (113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1)

^{*2} 東レ(株) (791-3193 愛媛県伊予郡松前町筒井 1515)

^{*3} 日産自動車(株) (243-0192 厚木市岡津古久 560-2)