

炭素繊維強化プラスチックのリサイクル性評価

Recyclability of Carbon Fiber Reinforced Plastic

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

36257 尾台竜也

1. 序論

炭素繊維強化プラスチック(CFRP : Carbon Fiber Reinforced Plastic)はこれまで、航空、宇宙分野等の用途に軽量、高性能な材料として使用されている。しかし今後幅広い分野への適用、普及を考えるにあたり大きな課題となっているのが、製造に必要なエネルギーの大きさと、リサイクルの問題である。

CFRP 図 1 に示すように、鉄鋼やアルミと比較して、比強度、比剛性に優れているが、その製造時の消費エネルギー、コスト等が大きい。特に、強化材である炭素繊維(CF)製造時の消費エネルギー、コストが大きいため、CFの再利用が非常に有効であることがこれまでの研究で示されており、CFRP-3R のビジョンと関連技術の早急な確立が望まれている¹⁾。

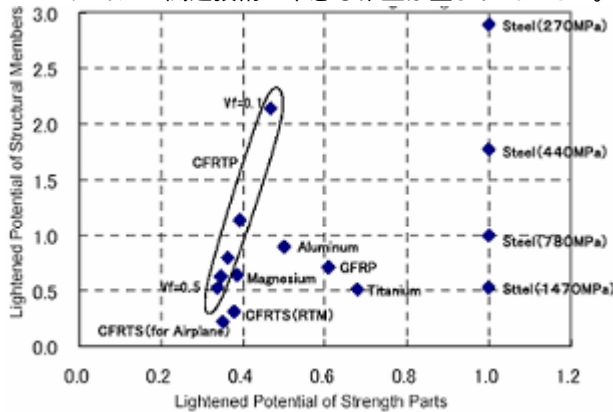


Fig. 1 Lightened potential of materials

本研究の目的は、CFRP リサイクルシステムの確立を目指し、その議論のための基本的な各種データを得るとともに、リサイクルの効果について論じることである。

まず、想定されるリサイクル材について基本的な材料特性を確認し、CFRP リサイクルにおける課題と対策について論じ、リサイクルに適したCFRPの開発についても検討する。

また、CFRPを量産自動車に適用した場合²⁾を想定し、その具体的な用途を提示するとともに、熱硬化性樹脂製CFRP(CF/TS)、熱可塑性樹脂製CFRP(CF/TP)それぞれのバージン材、リサイクル材について材料特性を考慮した適用部材を検討し、リサイクル時の環境負荷の変化をLCA(ライフサイクルアセスメント)の手法を用いて評価する。

2. 炭素繊維強化プラスチックリサイクル材の材料特性

2.1. 熱硬化性樹脂製CFRPのリサイクル

現在、CFRPマトリックスの殆どはエポキシなどの熱硬化性樹脂(TS)である。これは、一度硬化すると容易には樹脂と繊維を分離できないため、リサイクルに適していない。実際、使用済みのCFRPについては現在殆ど焼却処理か、セメントなどへの充填・強化材としての利用がある程度である。

CF/TSのリサイクルとしては、樹脂の熱分解や超臨界流体による分解、加溶媒分解などの方法による繊維と樹脂の分離・回収が考えられている。リサイクルにおいては、製造時の消費エネルギーの大きなCFを回収することが有効であるが、リサイクル処理時の消費エネルギーがあまり大きくなる

とリサイクルの効果が小さくなるため、処理方法と回収効率、そしてリサイクル後の材料特性を考慮し、目的に即した処理方法を検討することが必要である。

本節では、CF/TSからのリサイクル工程において想定されるリサイクル材を作製し、その材料特性を評価した。

今回、リサイクル材として利用したのは、CF/EPのCFRP製品(繊維体積含有率 Vf=60%)を破砕処理し回収したものの、また、それに熱処理を加え樹脂を飛ばしたものの2種類である。以降、熱処理していないものをCFRP.A、熱処理したものをCFRP.Bと呼ぶ。CFRP.Bについては、処理前後の重量から、熱処理後のVfが平均90%になっているものとした。(樹脂残留率は約17%)

2.1.1. 熱硬化性樹脂による再成形

CFRP.A及びBについて、エポキシ樹脂による再成形を行った。使用した樹脂はWestsystem製の105-206を利用した。樹脂と破砕材を混練し、常温で板状に硬化させた後40で16時間保持した。硬化後、ダイヤモンドカッターで試験片を切り出した。試験片寸法は130×18×2mmとし、引張試験を行った。その結果を図2に示す。

Vfから計算されるヤング率の理論値と比較すると、剛性は60%程度の発現率を示している。強度では、樹脂と同程度かむしろ低下しており、非常に脆い材料であることがわかる。

脆さの原因として、気泡が破断のきっかけとなっていることが考えられる。これは成形時に発生する欠陥であるが、この点を改善する方法として成形時に樹脂を型に入れ真空引きをするなどといった方法が考えられる。

しかし、リサイクル材であることを考えると、工程が増えることは避けるべきである。また、リサイクルの一つの目的である省エネ、省資源化ということを考えると、製造エネルギーが大きく高価なエポキシ樹脂を用いてリサイクル材を作成することは好ましくない。少なくとも今回行った成形法において、CFRP破砕材をエポキシ等の熱硬化性樹脂で再成形することはリサイクルとしては不適切であると考えられる。

2.1.2. 熱可塑性樹脂による再成形

前節と同じ破砕材を、熱可塑性樹脂を使って再成形を行っ

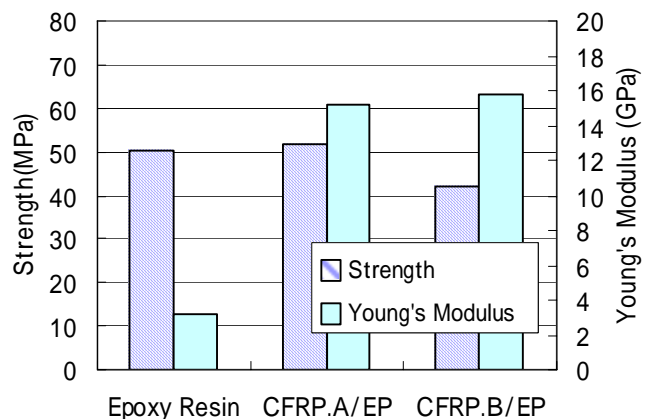


Fig. 2 Tensile Strength and Young's Modulus of CFRP/EP

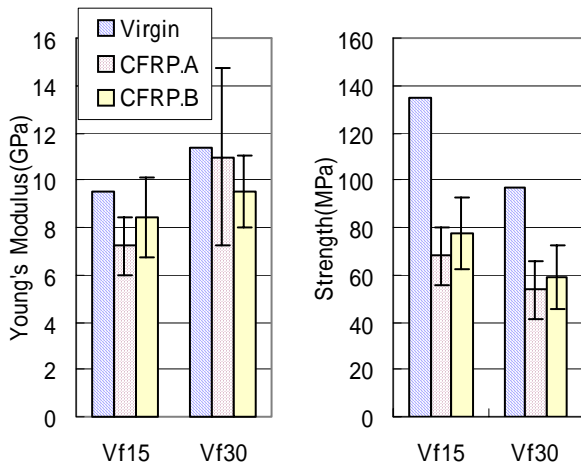


Fig. 3 Flexural Modulus and Strength of CFRP/PP

た。樹脂はポリプロピレン(IDEMITSU 製,G3000HP) である。また、樹脂と繊維の接着のため無水マレイン酸を 0.3wt% 添加した。

樹脂と破砕材を、ラボプラストミル(東洋精機製,10C100 R60)を使って混練し、ホットプレス(東洋精機製,MP-S)を使用して板状に成形した。試験片サイズは 100×18×2mm とした。3 点曲げ試験の結果を図 3 に示す。

バージン材と比較すると、リサイクル材でも剛性では 75~96% 程度の値が得られている。強度については 50~60% 程度しか値が出ていない。これは、機械混練によっても破砕材が完全には解れず、また、破砕材に残っていたエポキシ樹脂が固まりあるいは粉状になって含まれるため、繊維と樹脂との接着を阻害したり、欠陥として働くためであると考えられる。

CFRP.A/PP のヤング率で非常に大きな値が出るがあった。これは、破砕材が塊のまま残り、部分的に一方向的な特性を示す部分があるからと思われる。熱処理によって繊維がほぐれやすくなり、材料特性は安定する。また、強度も 10% 程度向上した。

2.1.3. まとめ

CF/TS 破砕材のリサイクルについては、熱硬化性樹脂による再成形は適さないことがわかった。熱可塑性樹脂によって混練・再成形した場合も、強度の面で脆くなることがわかった。より特性を向上させるには、さらに効率の良い樹脂除去方法を検討する必要がある。

また、リサイクル材の使い方として、強度の必要ない剛性部材として利用したり、サンドイッチ材などの一層として使用するなどの用途が考えられる。

今回樹脂を除去する方法として熱処理を行ったが、薬品による化学的な処理や超臨界流体を使用した処理なども提案されており、樹脂の除去効率を上げることで強度面での材料特性改善が期待される。

ただし、リサイクル材であることを考えると、リサイクル時の処理に必要なエネルギーやコストを考慮することが必要となる。熱処理や薬品処理をする場合の環境負荷等を考え、得られるリサイクル材の材料特性と用途を検討するべきであろう。

2.2. 熱可塑性樹脂製 CFRP のリサイクル

熱可塑性樹脂は熱を加えることで軟化し再成形が可能であるため、リサイクル性に優れている。CFRP とした後も、熱

Table 1 Material Property

	MFR	Maleic Anhydride	Carbon Fiber
	2	Nod add	Normal
	2	Add	Normal
	2	Not add	Chemical washed
	2	Add	Chemical washed
	30	Add	Chemical washed

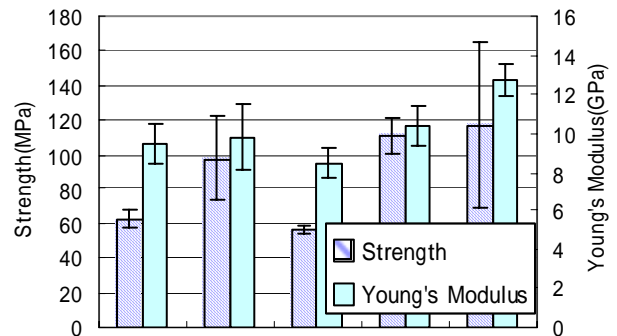


Fig. 4 Flexural Modulus and Strength of CF/PP

を加えることで傷の補修、補強や再成形が可能であり、CF/TS に比べてリサイクル性に優れると考えられる。しかしまだ CF/TP はその生産技術等が確立されておらず、材料特性も CF/TS と比べて劣るという問題がある。

そこで、CF/PP バージン材の材料特性の確認と特性改善のための検討、リサイクル材の材料特性確認を行った。

2.2.1. CF/PP バージン材の材料特性

熱可塑性樹脂としてポリプロピレン(PP)を使用した。PP は、広く利用されているプラスチックの中でも比重が小さく、リサイクルの実績も豊富な樹脂である。CFRP において、樹脂の強度への寄与分は小さいとされるが、比重の面での影響は大きく、PP の軽量であるという点は重要である。

今回使用した材料は、PP(IDEMITSU 製,Melt Flow Rate(MFR) 2~30、マレイン酸添加有無)と CF(東レ製,T700S、薬品洗浄による解繊の有無、6mm チョップ)である。混練には、ラボプラストミル(東洋精機製)を使用した。混練後、ホットプレス(東洋精機製)を使用して成形を行った。混練条件は 40rpm で 2 分とした。混練、成形温度はともに 200 とした。板状に成形し、試験片を切り出し試験を行った。各試料の条件は表 1 の通り。繊維含有率 Vf はすべて 30% である。結果を図 4 に示す。

この結果より、マレイン酸を加えることで強度が向上することがわかる。MFR の小さな樹脂と薬品洗浄した繊維の組み合わせではかえってヤング率の低下を招いているが、MRF が大きい樹脂と組み合わせることでさらにヤング率、強度ともに向上している。

2.2.2. CF/PP リサイクル材の材料特性

前節の結果をもとに、PP(MFR=30、マレイン酸 0.3wt% 添加)と 6mm チョップ炭素繊維(薬品洗浄による解繊処理)の組み合わせによる CFRP を作成し、破砕後の再成形を行い擬似的なリサイクル材として材料特性評価を行った。Vf は 15.30% の 2 通りの試料を作成した。

前節と同様の方法で試験片を作り測定後、破砕して再びラボプラストミルで混練し、ホットプレスで成形した。破砕に

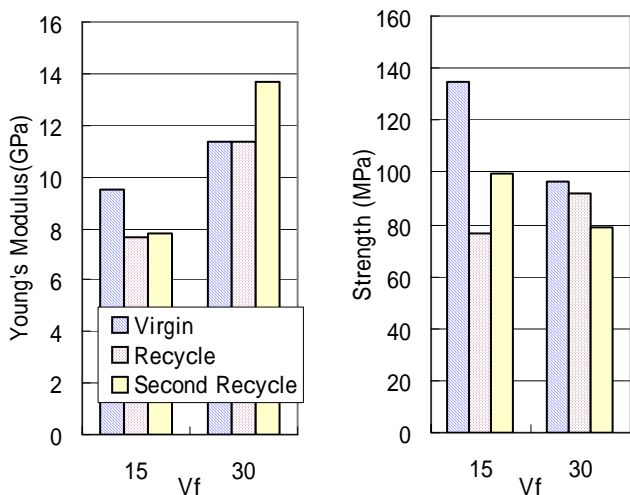


Fig. 5 Flexural Modulus and Strength of CF/PP (Virgin and recycle)

はグッドカッター(氏家製作所)を使用した。破碎後の試料は~2cm 程度の破片となっており、繊維も多少せん断されていると思われる。破砕片を前節と同じラボプラストミルにより溶解し、ホットプレスで成形した。混練・成形・試験片サイズは100×18×2mmとした。3点曲げ試験の結果を図5に示す。

破碎・再成形により、Vf15%での強度が大きく下がっている。Vf30%の強度はほぼ同じであった。ヤング率についてはどちらもほぼ同等となった。

強度低下の原因としては、マレイン酸の熱履歴による劣化の影響や不純物の混入などがある。ただ、Vf30%の方では強度の低下は殆ど見られないため、成形不良の影響があった可能性もある。

また、複合則から求められるヤング率の理論値を考えると、Vf15で理論値の8割を発現しているのに対して、Vf30では5割程度となっている。この原因についてだが、樹脂中で繊維が絡み合うため樹脂が含浸しにくくなったり繊維の剛性が十分発揮されないといったことが考えられる。今後は、再成形時の条件と同時に、バージン材の時点で材料特性の改善が必要である。

2.2.3. その他熱可塑性樹脂によるCFRP

ポリプロピレン以外の熱可塑性樹脂として、ポリカーボネート(PC)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、アクリロニトリルブタジエンスチレン(ABS)について、同様に試料を作製し、再成形による材料特性の変化を見た。混練、成形温度はPC,PETは300、ABSは220とした。Vfはすべて30%、その他の条件等は前節と同様とした。結果を図6に示す。

ABSはリサイクル後のほうがヤング率、強度ともに向上しており、PETはヤング率は大きいものの強度が小さく、リサイクルによってさらに低下している。

PETについては、加水分解による樹脂の劣化が起きてしまったものと思われる。混練、成形前には乾燥炉で乾燥を行っているが、混練後の塊内部まで十分に乾燥ができていなかったり、混練、成形に時間がかかっている間に空気中の水分と反応してしまったといったことが考えられる。

逆に、ABSについては、再混練、再成形を行うことで、繊維と樹脂がより含浸、接着しヤング率、強度ともに向上しているものと考えられる。一回目の混練では不十分だったともいえるため、樹脂に応じて適切な混練成形条件を検討する必

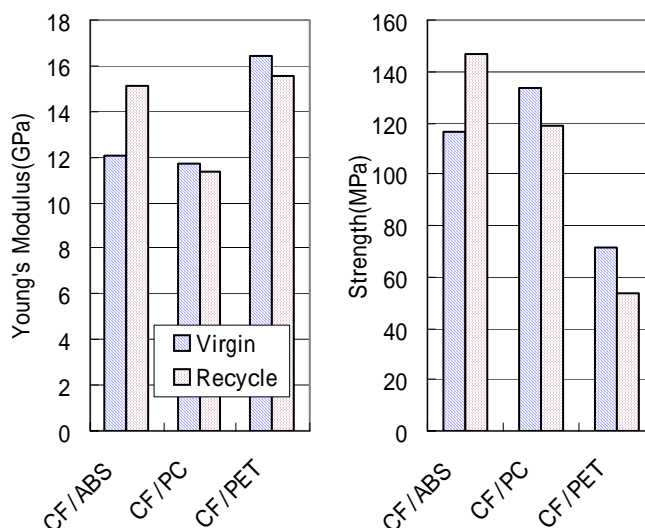


Fig. 6 Flexural Modulus and Strength of CF/TP

要がある。

リサイクルによって材料特性が低下する原因として考えられるのが、繊維長の低下、樹脂の熱履歴による劣化、不純物の混入、といったことである。

繊維長については、理論的な繊維長と剛性の関係を考えて、0.5mm程度の繊維長があれば大きな材料特性の低下は無いはずであり、今回行った破碎処理程度では繊維長の変化による影響は小さいと考えられる。射出成形機によって成形したものを再利用する場合などには繊維がコンマ1ミリからそれ以下程度にまで短くなってしまうと思われるため、考慮が必要であろう。

樹脂の劣化については、ポリプロピレンやABSの樹脂については一般的な成形温度の範囲内であれば大きな影響はないと考えられる。しかし、PCやPETなど、加水分解が起こる場合や、PPに接着性向上のためにマレイン酸を添加した場合には、熱履歴による樹脂の劣化が考えられる。今回の試料作製時には、樹脂ペレットを乾燥炉で120 3時間以上の乾燥の後に混練、成形を行ったが、混練から成形までの間に時間を置いてしまったためにその間に吸湿してしまったと思われる物もあり、一連の成形作業の流れについても検討の必要がある。

実用化に向けては不純物混入の問題がある。今回は、破碎の際に多少の不純物が混ざる場合があったが、視認できる限り取り除いて再成形を行った。特に塗装などを行う場合は、再成形前に塗装を除去する必要があると思われる。

2.2.4. まとめ

リサイクルに適した熱可塑性樹脂によるCFRPを作成し、バージン材、リサイクル材の材料特性を確認した。

ポリプロピレンで短繊維ランダム配向CFRPを作成する場合、繊維の薬品洗浄やマレイン酸の添加が材料特性向上に効果的である。また、リサイクルについて、破碎後の再成形が可能であり、リサイクルに適した材料であることを確認した。ただし、樹脂によっては熱履歴による劣化や雰囲気管理に注意することが必要である。

3. 炭素繊維強化プラスチックリサイクルの環境負荷評価

3.1. CFRPの自動車への適用

第2章では、CFRPのリサイクル時の材料特性の変化について、基本的な材料特性データを得た。本章では、それらの

データをふまえ、実際に CFRP を使用する具体例として、量産自動車を選定して LCA による分析を行った。

自動車への CFRP の適用は、車体の軽量化による燃費の向上などの効果が期待されているが、CFRP の素材製造時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としては効果が小さいとされてきた。CFRP のリサイクルが可能となれば、実質的な CFRP の製造原単位は小さくなり、軽量化による燃費向上がより効果的になると期待できる。

自動車に CFRP を適用する場合、想定される適用部位は、ボディ、シャーシ、内外装、タンク類である。これまで航空機等で使用されてきた CFRP を用いれば、等強度または等剛性で鉄製部品に対して 70% 程度の軽量化が可能である。しかし、航空機等に使用されている CFRP はエポキシ等熱硬化性樹脂による CFRP であり、高価でリサイクル性に乏しく、量産自動車用として大量生産するには不適切である。

CFRP 適用の際には、強度部材と剛性部材に適した CFRP があると考えられる。ボディについては剛性が、シャーシについては強度が求められるため、CFRP との代替においては、ボディでは比曲げ剛性を、シャーシは比強度を比較し代替率を求めることとした。

3.2. LCA 諸設定

3.2.1. 初期設定

実施目的

従来の量産自動車に CFRP を適用した際の環境負荷の変化を調査する。また、CFRP がリサイクル可能となった場合も比較する。

評価対象製品

排気量 2000cc、重量 1380kg のガソリン車

機能単位及び基準フロー

機能単位を「排気量 2000cc で 91720km 走行可能」とし、それを満たすガソリン車を基準フローとする

システム境界

素材製造、部品・車体の製造、使用(走行)、輸送・再生処理・廃棄の 4 段階を対象とした。

環境負荷項目

エネルギー消費量及び二酸化炭素排出量

3.2.2. 素材製造段階

従来車の素材構成は表 2 の通り。CFRP 車については 3.3 節においていくつかのケースを想定している³⁾⁻⁴⁾。

3.2.3. 車体製造段階

従来の自動車組み立て製造原単位は 15.5MJ/kg とした。CFRP を自動車に適用した場合、一体成形が可能となるために鉄鋼製自動車に比べ大幅な部品点数の削減が可能となる。本研究では、CFRP 車の車体製造段階での消費エネルギーは 20% 低下すると仮定し 12.4MJ/kg とした。

3.2.4. 使用段階

車体重量と自動車燃費の関係は図 7 のようになっている。CFRP 車の燃費はこの図より近似式を求め、計算した。走行距離は統計量より年平均 10057km、平均車体寿命 9.12 年とし、生涯総走行距離 91720km としている。

3.2.5. 輸送・再生処理・廃棄段階

自動車解体・リサイクル業者のデータより、従来車の回収、廃棄及び素材再生処理に必要な環境負荷を計算した。また、想定されている CFRP リサイクル処理方法から、CFRP 車のリサイクルに必要な環境負荷を見積もった。

従来車について、輸送 0.4MJ/kg、廃棄 0.3MJ/kg、再生処

理 5.5MJ/kg となっている。CFRP 車については輸送と廃棄は従来車と同じ、繊維回収処理は 15MJ/kg とした。

回収品については素材製造原単位分をマイナスとして計上し、リサイクル効果として表現した。

3.3. CFRP 適用ケース

従来車の部位別重量構成は表 2 とした。これに対し、ボディ、シャーシ、内外装について、鉄鋼を CFRP に置き換える場合を考えた。CFRP を自動車に適用するにあたり、適用部位と CFRP の種類との組み合わせを考えることができる。ここでは、次の 3 通りのケースについて計算を行った。

CF/EP のみ

CF/EP と CF/PP の組み合わせ

とりサイクル材との組み合わせ(繊維回収率 80%)

それぞれの適用箇所について、¹⁾ はボディとシャーシに CF/EP を使用、²⁾ はシャーシに CF/EP を、ボディと内外装に CF/PP を使用、³⁾ はシャーシに CF/EP、ボディに CF/PP と CF/PP リサイクル材のハイブリッド、内外装にリサイクル材を使用するとした。また、¹⁾ については後にリサイクル率を変化させて比較した。

軽量化率は、CF/EP ではシャーシで 70%、ボディその他で 65% の軽量化とした。CF/PP は 65% の軽量化、リサイクル材では 50% の軽量化、ハイブリッド材では 60% の軽量化とした。

3.4. LCA 計算結果

従来車及び、CFRP 車の各ケースにおける LCA の計算結果を表 3、図 7 に載せる。

素材製造においては、CFRP 化によって従来車より消費エネルギーが大きくなるが、走行段階で軽量化によるエネルギー消費量の減少が大きいため、全体でのエネルギー消費量は、Case¹⁾ で 17.6%、Case²⁾ では 23.3% 低下した。

Table 2 Parts and Materials of Vehicle

	Steel	Nonferrous metals	Others
Body	450	5	15
Chassis	210	40	40
Interior & Exterior	70	0	150
Engine	140	40	10
others	80	40	90
Total (kg)			1380

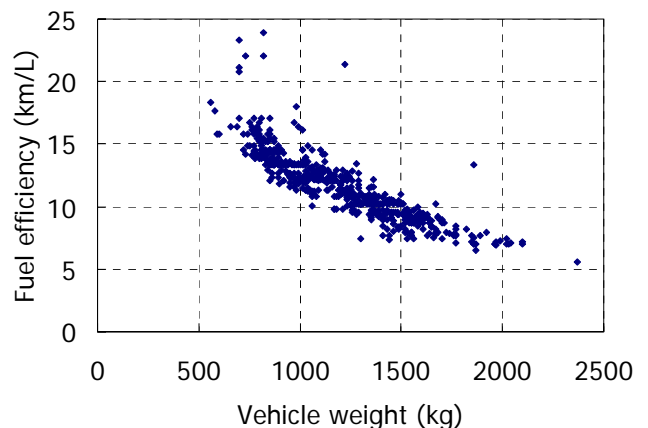


Fig. 7 Relation between vehicle weight and fuel efficiency

Table 3 Energy consumption during the lifecycle of Vehicle

(Unit: GJ)	Conventional Vehicle	Case	Case	Case
material production	64.8	95.6	81.2	88.2
vehicle production	21.4	10.6	10.6	11.0
use	369.8	254.0	254.0	261.3
transition/recovery/disposal	8.2	5.2	5.2	8.0
recycle	-56.8	-29.8	-29.8	-56.1
total	407.4	335.6	321.2	312.4

3.5. リサイクル効果分析

3.5.1. 素材回収分エネルギー

鉄鋼部品のリサイクルは、1kg に対して 5.5MJ のエネルギーを投入することで 33MJ 分の素材を回収する計算になる。

CFRP について、繊維回収率と樹脂回収率を変化させてみると、素材の原単位の大きな繊維の回収率を上げることが重要であることがわかる。また、繊維だけの回収処理と、樹脂と繊維の回収処理を比べると、繊維回収率が同じであれば、多少、処理原単位が大きくなって樹脂を回収する効果は現れる。ただし、樹脂回収のために繊維回収率が低下するとリサイクルの効果は悪くなることがわかった。

3.5.2. 回収素材の再利用の効果

素材製造及び組立における消費エネルギーは、車体製造時のコスト、すなわち車の販売価格と強い相関があると考えられる。その点から、素材製造+組立工程の消費エネルギーを比較すると、従来車の 88 に対し、Case では 108、Case では 94、Case では 99 となる。高価な CF/EP のみを使った場合では従来車に及ばないものの、Vf の小さな CF/PP を合わせて使用することで従来車との価格面での競争力も得られる可能性があることが示唆される。

さらに回収した素材を製造段階に投入することができれば、リサイクルによって素材・車体製造時の消費エネルギーの削減、つまり車体販売価格の低下が可能となる。使用段階以外のエネルギー消費量を合計すると、従来車の 44 に対し、Case では 83、Case では 69、Case で 53、Case で樹脂回収率も 0.8 とすると 48 となる。ただし、スクラップ鉄は電炉によって鋼材になるため、すべてが自動車に使用できるとは限らないと考えると、従来車の値は 80 となる。対して、回収された炭素繊維は理想的にはすべて自動車用途に再利用が可能である。再利用率が低下すると繊維回収の効果は小さくなるため、繊維をより良い状態で回収することが重要である。

4. 結論

CFRP の今後の幅広い分野への適用のためには、そのリサイクル技術の確立が不可欠である。本論文では、リサイクル技術の確立を目指し、CFRP リサイクルの可能性について論じた。

まず、これまでの CFRP の生産量の殆どを占める熱硬化性樹脂製 CFRP のリサイクルについて、その破砕材からの再成形を行い材料特性を確認した。元のマトリックス樹脂の残留度に応じて非常にもろい材料になることを確認した。さらに効率の良い繊維の回収技術の検討が必要であるが、その用途としても、非強度部材に利用するか、ハイブリッド材の中間層として使用するなどの工夫が考えられる。

また、リサイクルに適した、熱可塑性樹脂による CFRP に

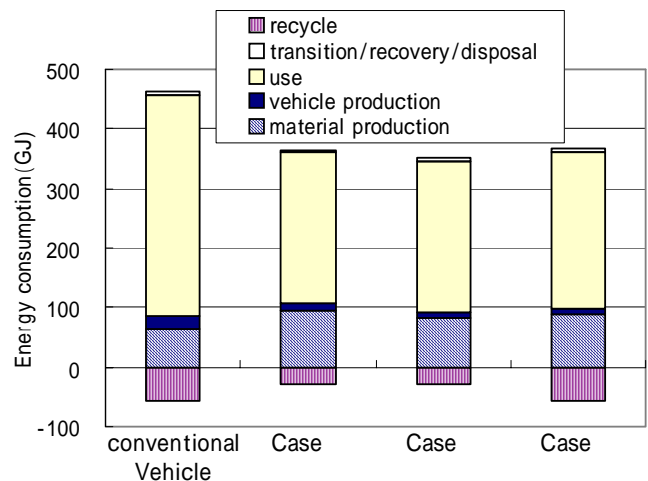


Fig. 8 Energy consumption during the lifecycle of Vehicle

ついて、バージン材、リサイクル材についての材料特性を確認した。バージン材について、MFR を大きくする、繊維を洗浄するといった方法で材料特性の向上を確認した。

熱可塑性樹脂 CFRP のリサイクルについて、破砕・再成形のサイクルを行い確認した。樹脂によっては材料特性の低下は見られる場合もあったが、リサイクルが可能な材料であることは確認できた。樹脂の選定や、破砕・保管条件、混練・成形時やその前後での雰囲気管理等に注意が必要であろう。

CFRP を量産自動車に適用することを想定し、使用されるリサイクル材の材料特性と適用部材について考察した。また、LCA により、実際に CFRP を自動車に適用した際の環境負荷を定量的に評価した。素材製造段階での消費エネルギーは CFRP 化によって増加したが、走行段階における消費エネルギーが軽量化の効果により減少し、全体での消費エネルギーは低下することを確認した。

今回あらたに、廃棄・回収・再生段階の環境負荷推定を行った。鉄の再生処理における環境負荷より原単位は大きいものの、回収される炭素繊維の素材製造原単位が大きいいため、回収再生の効果は大きいことがわかった。

性能がやや低くても少ないエネルギーで製造でき安価な熱可塑性樹脂の CFRP との組み合わせにより、また、リサイクルによって素材を再利用することにより、車体販売価格においても CFRP 車が従来車と同等となりうる可能性を示した。

このように本研究では、CFRP リサイクルについて、材料特性と環境負荷との両面から検討し、評価を行った。リサイクル材の基本的な材料特性のデータを得ると同時に、リサイクルが CFRP の普及において重要であり、リサイクル工程までを視野に入れた材料・製品設計が必要であることを示した。

参考文献

- 1) Hiroaki Zushi, Effect of Lightened Automobiles on the Environmental Problem due to Asian Motorization EcoDesign2003
- 2) E.KANAWADE, P.K. MALLICK, Thermoplastic Matrix Composites for Structural Automotive Applications, TECHNICAL PAPER of ICCM-14(EM03-293)
- 3) 船崎敦, 種田克, 「自動車 LCA のためのインベントリ作成の考え方(4) - ライフサイクルにおける車両構成材料の物質フロー - 」, 自動車研究第 23 巻第 10 号, 日本自動車研究所, 2001
- 4) 製造業における環境影響評価指数の具体的算出に関する調査研究報告書 -電気自動車の LCA 計測- H10, 機械振興協会 経済研究所