

# 廃棄 CFRP のリサイクル技術に関する研究

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  
46290 福井良平

## 1. 序 論

CFRP は比強度、比剛性の面から、自動車の車両軽量化による環境負荷低減効果が既存車の-30%以上になることがわかっている<sup>1)</sup>。さらに、使用済み CFRP をリサイクルすることで、よりその効果を高めることができるといわれている。

しかし、CFRP の廃棄の現状は、大部分が焼却や埋立処分であり、自動車リサイクル法への対応もさることながら、CFRP を量産車に適用して地球環境問題の解決に寄与するためには、その低コスト化のためにも炭素繊維の有効な再利用法の確立が急務であるといえる。

そこで、本研究では現在世に普及している熱硬化性 CFRP を破碎し、強化材として熱可塑性樹脂に充填するというリサイクル形態を想定し、そのリサイクル技術について検討する。具体的には、まずリサイクルの際の CFRP 中の熱硬化性樹脂の処理の必要性を明らかにし、複数の処理方法について検討を行う。また、成形方法としては、複雑形状の高速成形に有利な射出成形と、大型で高性能な部材製造に有利なプレス成形を対象とし、それぞれに適した処理方法を検討する。

## 2. 評価試料の異方性の検討

本研究では、複数の条件のもとでリサイクル CFRP の平板の成形、材料特性評価を繰り返した。すなわち、本研究における試験片は平板を図 1 右に示すように切り出して作製するが、射出成形の場合はもちろん、プレス成形であっても、試験片に異方性があり、しかもそれが平板からの採取位置に依存する可能性があるため、本節ではまず図 1 左に示すように縦、横に 5 本の試験片を切り出し、異方性の検討を行った。

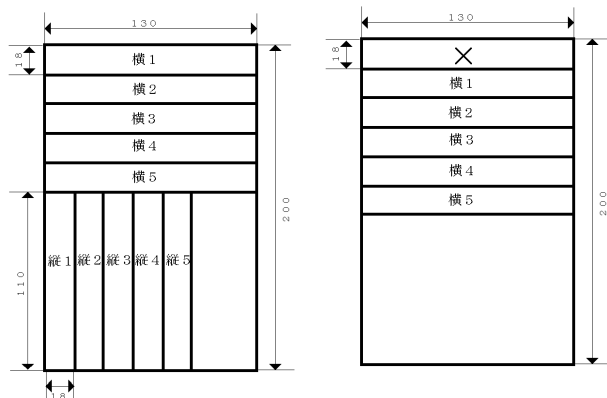


図 1 試験片の切り出し位置

### 2.1 試験片の作製

本研究では再成形に用いる熱可塑性樹脂として、現在、自動車の窓や屋根への使用が検討されているポリカーボネート (PC) を使用した。

まず、繊維 (本節では 6mm チョップ炭素繊維) と PC を十分に乾燥させ、繊維含有率 (Vf) が 30% の配合比で混練を行った。混練には東洋精機製ラボプラストミル (10C100 R60) を使用した。また、混練条件は、混練温度 300、混練速度 100rpm、混練時間 5 分とした。

次に、プレス成形を行った。プレス成形には東洋精機製ホ

ットプレス (MP-S) を使用した。成形温度は混練温度と同じ 300 である。作製された平板のサイズは 200mm × 130mm × 2mm である。

最後に、成形した板をダイヤモンドカッターで図 1 左のように切り出し試験片とした。

### 2.2 試験

試験は、3点曲げ試験と衝撃エネルギー吸収試験を行った。

まず、3点曲げ試験は、50kgf ロードセルを使用しクロスヘッドスピード 5mm/min で行った。支持スパンは 80mm である。

次に、3点曲げ試験に使用した試験片の健全部を用いて、衝撃エネルギー吸収試験を行った。用いた試験機は東洋精機製作所製アイソット衝撃吸収試験器であり、ノッチはなし、振り子は 80kgf・cm を使用した。

### 2.3 試験結果

それぞれの試験結果を図 2 に示す。

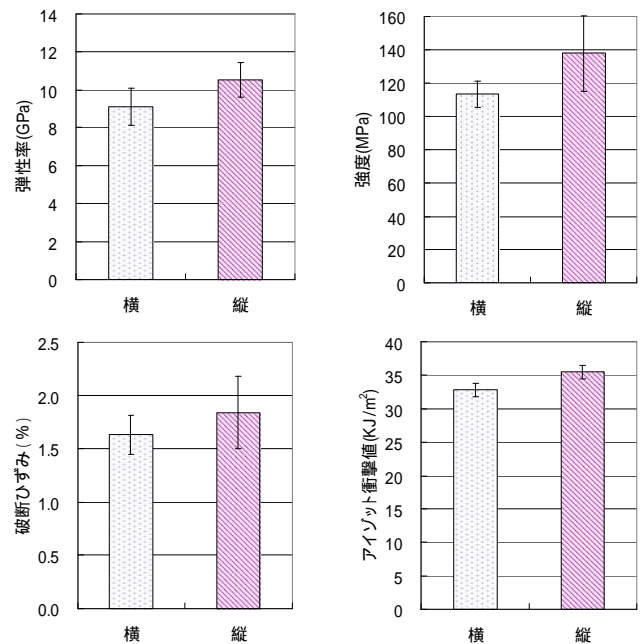


図 2 切り出し方向による材料特性の違い

### 2.4 考察

まず、3点曲げ試験、衝撃エネルギー吸収試験の結果から、どの値も縦方向の試験片が高い値を出している。これは、繊維の異方性が原因であり、プレス成形時に繊維が長手方向に流れたためであると考えられる。

### 2.5 まとめ

以上の結果よりリサイクル CFRP の平板における異方性が確認された。そこで、本研究では、図 1 右のように試験片を切り出すこととした。その理由は、それぞれの試験結果の値が安定していること。また、材料の実用化に際しては、弱い横方向の値が有効になってくるからである。

また、先の研究により、平板の端が若干、特異な値を出す

場合が確認されており、本研究では平板を横方向に6本切り出し、はじめの1本を除く5本を試験に使用することとした。

### 3. エポキシ樹脂の処理状態によるリサイクルCFRPの材料特性比較

本章では、実際にCFRPの破砕材を強化材とし、繊維と混練することでどのような効果が得られるのかを検討する。

まずは、3.1節で、CFRPの破砕材を強化材とした、リサイクルCFRPの材料特性評価を行う。次に、3.2節で、複数回リサイクルの可能性について検討する。

#### 3.1 1st リサイクル

本節では、廃棄CFRPを想定したCFRPの破砕材を熱可塑性樹脂で再成形したときの材料特性評価を行った。ここで、CFRPの破砕材とは炭素繊維(東レ、T700S)とエポキシ樹脂のCFRP製品を破砕・分級したものである。

また、残留したエポキシ樹脂の影響を見るために、破砕材に熱処理を施してエポキシ樹脂をある程度焼きとばしたもの(エポキシ樹脂残量10%)市販の炭素繊維を6mmに切りそろえたものも同時に成形した。

以降、熱処理を行っていない破砕材を試料C(Crush)、熱処理を行った破砕材を試料CH(Crush Heat)、フレッシュな繊維を試料F(Fresh)と表記する。

##### 3.1.1 試験結果

これらの繊維を用いた試験結果を図3に示す。また、試料CCとあるが、これは6章の常圧溶解法におけるデータであるが、これについては6章で説明する。

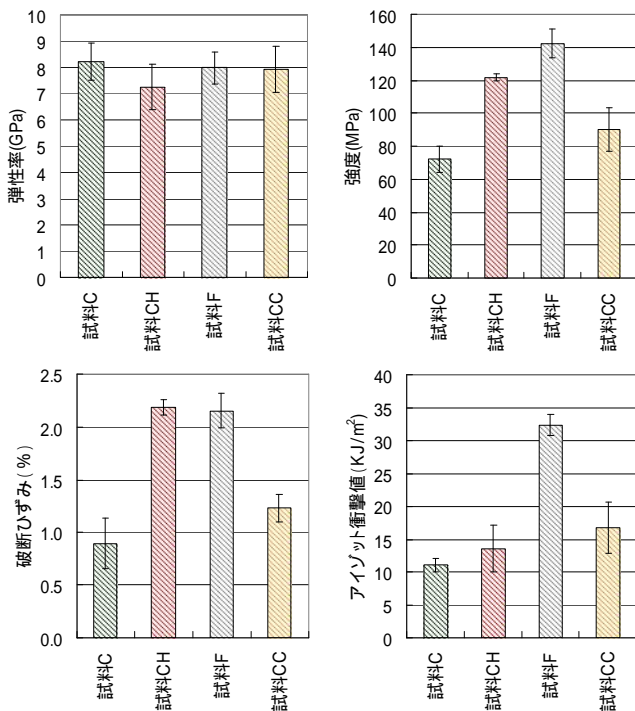


図3 試験結果(1stリサイクル)

##### 3.1.2 考察

3つの試料ともVfが同じであり、弾性率については若干の差異はあるもののほぼ同じ値が出ていると考えてよい。この差異については、多少繊維の異方性が出てしまったのではないかと考えられる。

次に、破断ひずみについてであるが、図から試料Cの値が極端に低いことがわかる。これは、試料Cには多くのポイドが存在し(以降、ポイド率については付録参照)その影響によるものであると考えられる。

また、強度については、試料Fがもっとも高い値を出して

おり、次いでエポキシ樹脂をある程度焼きとばした試料CHが高い値を出している。しかし、CFRPを破砕したのみで残留エポキシ樹脂が多い試料Cの強度は低くなっている。つまり、純粋な繊維であるほど高い値がでるとことがわかった。ここから、残留したエポキシ樹脂が欠陥として作用したのではないかと推測することができる。また、ポイドの存在も強度を低下させる要因になっている。

さらに、衝撃吸収値についても、強度と同様にエポキシ樹脂が負の影響をもたらしていることがわかる。これは、エポキシ樹脂とPCの界面接着が弱いことが影響しているのではないかと考えられる。

#### 3.2 2nd リサイクル

次に、3.1節で作製した平板の破砕、再成形を行い、その材料特性評価を行った。これにより、CFRPの複数回リサイクルの可能性を検討した。このとき、破砕した破片は2cm角程度であり、その破片をそのまま混練機により混練した。また、その他の成形条件は先の実験と同じである。

##### 3.2.1 試験結果

このときの材料特性評価の結果を図4に示す。また、比較のために1stリサイクルの結果も併せて図示した。

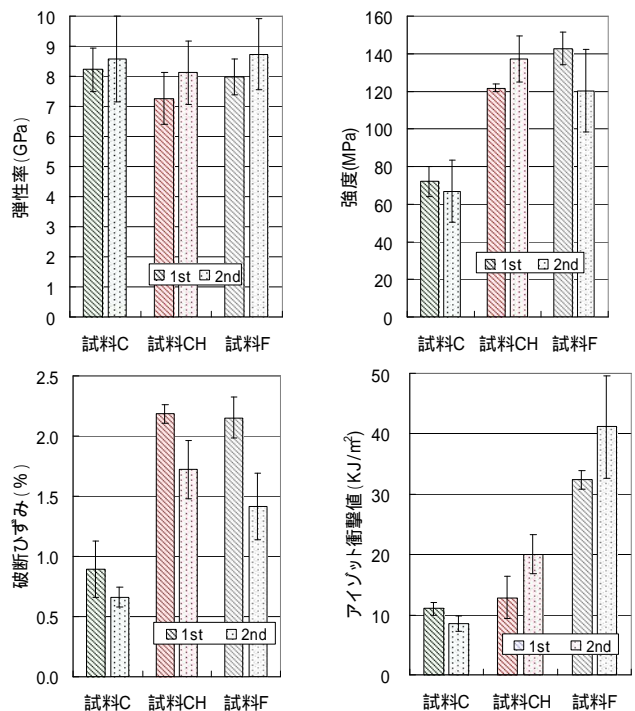


図4 試験結果(2ndリサイクル)

##### 3.2.2 考察

まず、2ndリサイクルの弾性率を比較すると、1stリサイクルと同様に3つの試料ともほぼ同じ値である。また、1stリサイクルと2ndリサイクルの結果を比較すると、どの試料においても、後者の方が高い値を出している。これは、再成形の過程で樹脂が流出し、Vfが上昇したためであると考えられる。

次に、破断ひずみを見ていく。図4より、どの試料においても、破断ひずみが低下していることがわかる。また、試料Fの低下の割合が大きいこともわかる。破断ひずみの低下の要因としては、2回の混練を経て繊維が短くなった、加水分解性のあるPCの性能劣化が起こったことなどが考えられる。

次に、強度についてであるが、試料CHにおいては、破断ひずみの低下の割合が小さく、弾性率の上昇を受けて、強度も上昇したと考えられる。しかし、試料Fにおいては、破断ひずみの低下の割合が大きく、それに伴い強度も低下したと考えられる。最後に、試料Cについても強度が低下していることがわかる。これは、2ndリサイクルの際に、1stリサイク

ルの際よりも多くのポイドが混入し、破断ひずみが低下したためであると考えられる。

最後に、衝撃エネルギー吸収であるが、衝撃値がエポキシ樹脂の残留量に起因しているという傾向は 1<sup>st</sup> リサイクルと同様である。また、1<sup>st</sup> リサイクルと 2<sup>nd</sup> リサイクルの値を比較すると、試料 C においては、衝撃吸収値は低下しているものの、試料 CH、試料 F についてはその値が上昇している。これは、1<sup>st</sup> リサイクルと 2<sup>nd</sup> リサイクルのポイドの差に起因していると考えられる。つまり、試料 C は 2<sup>nd</sup> リサイクルの際に、ポイドが増加したが、試料 CH、試料 F においてはポイドが減少しているためであると考えられる。

### 3.3 まとめ

まず、1<sup>st</sup> リサイクルの結果から、CFRP の破砕材をそのままリサイクルした場合（試料 C）破断ひずみ、強度が非常に低いことがわかった。また、エポキシ樹脂をある程度除去した場合（試料 CH）には、純粋な炭素繊維を用いた場合（試料 F）に近い値を出している。ここから、CFRP をリサイクルするには、エポキシ樹脂をある程度除去することで、材料強度を向上させる効果があることがわかった。

次に、2<sup>nd</sup> リサイクルの結果から、CFRP を複数回リサイクルする際には、ある程度の破断ひずみの低下が見られたものの、その他の性能に関しては顕著な劣化は見られなかった。つまり、複数回リサイクルする際にはフレッシュな繊維、樹脂の添加などにより、1<sup>st</sup> リサイクル程度の性能を実現することは十分可能であると考えられる。

また、2<sup>nd</sup> リサイクルを行う過程で、ある程度エポキシ樹脂が残留している試料 CH の強度が、純粋な繊維の試料 F の強度を逆転している。この際、今回の実験では 1<sup>st</sup> リサイクルから 2<sup>nd</sup> リサイクルを行う過程での性能劣化の大きな要因として考えられるのが、長時間の混練による繊維または樹脂の劣化である。また、エポキシ樹脂を含む試料の性能向上の要因としては、エポキシ樹脂の分散による欠陥作用の低下である。つまり、長時間の混練の際には、ある程度エポキシ樹脂が残留していても純粋な繊維と同等の性能を得る可能性があるということが言える。

この結果を受けて、次章では 3 種類の試料をさらに長時間混練することで、長時間混練の材料特性への影響について検討していく。

## 4. 混練時間がリサイクル材の特性に及ぼす影響

前章の結果から、長時間の混練の際には、ある程度エポキシ樹脂が残留していても純粋な繊維と同等の性能を得る可能性があるということが言える。そこで、本章では 1 度の混練時間を前章での 5 分よりも長くすることで、長時間混練の与える材料特性への影響について検討する。

また、これと同時に破砕 CFRP を射出成形によりリサイクルする際のエポキシ樹脂の適切な処理方法の検討も行った。

### 4.1 試験結果

まず、はじめにそれぞれの試料の混練時間を 10 分、20 分にしたものを成形し、試験を行った。また、比較のために、5 分混練したものも併せて図示した（図 5）。

### 4.2 考察

まず、図 5 の弾性率を見ていく。この図からは、混練時間による弾性率の顕著な変化は確認することができなかった。しかし、全体的な傾向としては、エポキシ樹脂が残っている試料 C の弾性率が最も高いことが見て取れる。また、次に続くのがエポキシ樹脂が若干残留している試料 CH ではなく、試料 F となっている。つまり、ここからは弾性率がエポキシ樹脂の残留量に影響を受けているのではないということが言える。そこで、本研究では、試料の違いによる樹脂の

流動性、つまり試料ごとに異方性の出方が違うのではないかと推測した。この検討については、次節で補足試験を行い詳しく説明する。

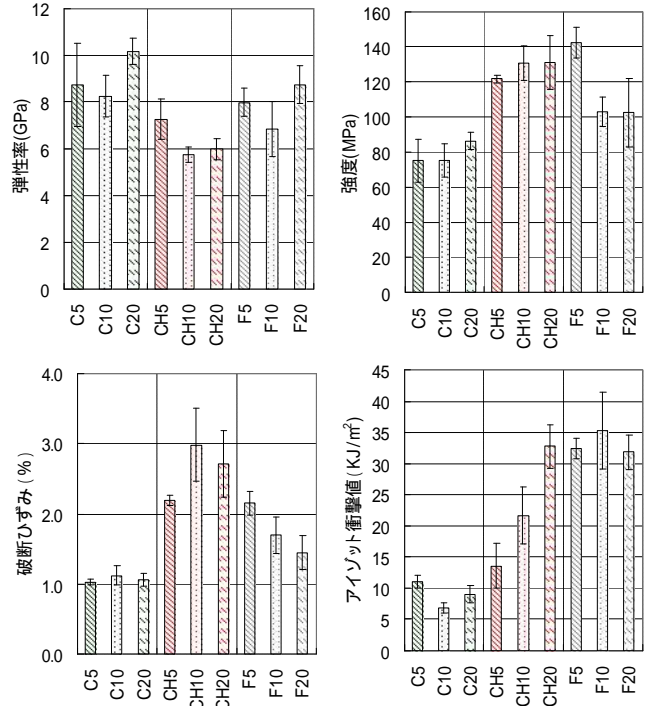


図 5 リサイクル材の特性に及ぼす混練時間の影響

次に、破断ひずみを見ていく。まず、試料 C の時間経過による破断ひずみの変化は見られなかった。しかし、試料 CH については、5 分混練の値よりも、10 分混練の値が高く、20 分混練では 5 分混練よりも高いが 10 分混練のものよりも低いという結果を得た。ここで、破断ひずみが上昇する要因としては、試料 CH 中にエポキシ樹脂が固まって存在し欠陥のように作用していたが、長時間の高温下での混練によりそれが分散したことが考えられる。さらに、破断ひずみが低下した要因としては、繊維長が短くなったなどの推測ができる。同様に、試料 F については、繊維長が短くなり、破断ひずみの低下につながったと考えられる。また、CH20 と F20 の比較から、ポイドの存在も大きく影響していると考えられる。

次に、強度を見ていく。図 5 は、エポキシ樹脂が残っている試料 C と試料 CH においては、混練時間が長い方が強度も高くなるという結果を得た。逆に、純粋な繊維である試料 F においては、混練時間が長くなると、強度が低くなっている。これは、破断ひずみの低下が原因であると考えられる。

以上より、長時間混練するにあたっては、ある程度エポキシ樹脂が残留していても高い材料特性を得る可能性があるということがわかった。

最後に、衝撃エネルギー吸収値についてであるが、全体的な傾向として試料 F が最も高く、次いで試料 CH、試料 C という傾向がわかる。これは、エポキシ樹脂の存在が衝撃吸収値を低下させていることを示していると考えられる。

しかし、試料 CH においては、長時間の混練を行うことで衝撃値が上昇していることも確認された。この点から、長時間の十分な混練をする際にはエポキシ樹脂の影響は小さくなる可能性があるということが推測される。

### 4.3 補足試験

本節では異方性の検討のために、先ほど作製した 10 分混練の平板の残りを縦方向に切断し、3 点曲げ試験を行った。その試験結果を図 6 に示す。

### 4.4 考察（補足試験）

以上の補足試験より、試料 CH の極端な異方性が確認され

た。それに対して、試料 C における異方性はほとんど確認されなかった。

また、評価項目別に見ていくと、弾性率ではそれぞれ異方性の出方に差異はあるものの、平均をとるとどの試料もほぼ同じ弾性値を示している。しかし、強度、破断ひずみに関しては、試料 CH が最も高い特性値を持っており、次いで試料 F、試料 C という結果になった。

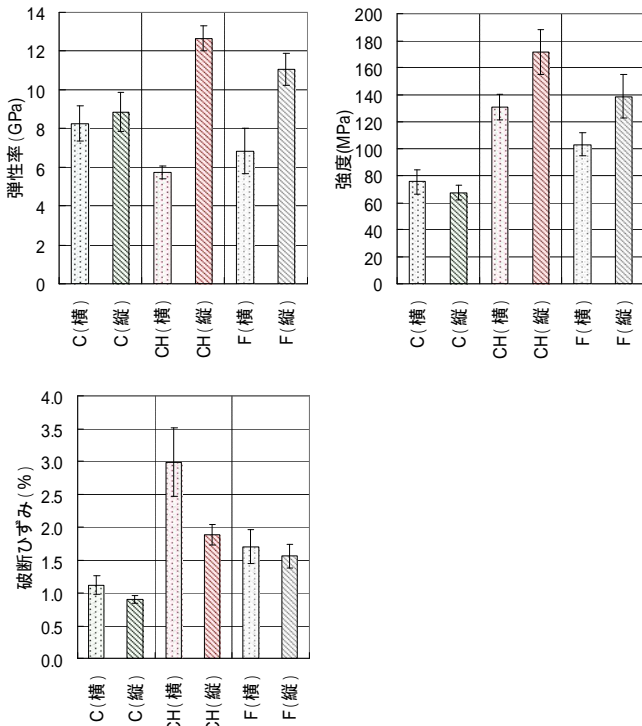


図6 リサイクル材における異方性の検討結果

この理由としては、やはり試料による流動性の違いが影響をしているのではないかと推測される。つまり、流動性が高い試料ほど成形時のポイドが抜けやすく、その影響で破断ひずみ、強度も向上すると考えられる。

ここで、流動性に関してであるが、実際の成形作業においても試料 CH の流動性がその他のそれよりも高かったように感じられた。この流動性が違う原因については、エポキシ樹脂の影響によるものだと考えられる。おそらく高温下に長時間さらされたことで、エポキシ樹脂に何らかの変化が起こったのだと推測される。

#### 4.5 まとめ

まず、補足試験の結果から、試料による極端な異方性の差異が確認された。その影響は、成形時に流動性の高かった試料 CH が最も高く、次いで試料 F、また、試料 C にいたってはほとんど異方性を確認することはできなかった。

また、流動性の違いにより、ポイドの混入量にも差異が生じることが理解された。つまり、流動性が高い試料 CH、試料 F、試料 C の順にポイドの残留量が少なくなっていた。今後、ポイドの混入が予想されるプレス成形を行う際には、この流動性に留意して樹脂を選択することが高性能材料の作製につながってくると考えられる。

次に、長時間混練の結論として、まず、短時間の混練では、破砕 CFRP に残留したエポキシ樹脂が破断ひずみ、衝撃吸収値を低下させる要因になることが確認された。しかし、長時間の十分な混練を行うことで、破砕材のエポキシ樹脂による材料特性の低下を抑制できる可能性があるということがわかった。逆に、エポキシ樹脂を含まない試料 F においては長時間混練により材料特性が低下することも分かった。

つまり、少なくとも十分な混練を行うことが可能であれば、CFRP のリサイクルにおいてエポキシ樹脂を完璧に取り除く

ことは不要であるという結論を得た。

また、今回の試験で、前処理を施していない試料 C に関しては、ポイドの混入が材料特性の低下として顕著に現れた。その為、エポキシ樹脂自体が材料特性に与える影響を見ることができなかった。

そこで、次章では、十分な混練を行い、さらに高压によりポイドの混入が少ない射出成形を実際に行うことで、エポキシ樹脂自身の材料特性に与える影響を見ていく。

## 5. 射出成形におけるリサイクル CFRP の特性評価

前章で、破砕 CFRP をリサイクルする際に、長時間の十分な混練を行う場合には、エポキシ樹脂の負の影響が出なくなる可能性があるということがわかった。そこで、本章では、実際に破砕 CFRP を射出成形によりリサイクルし、その材料特性評価を行った。

### 5.1 射出成形による試験片の作製

本章では、繊維として破砕材(試料 C)とフレッシュ材(試料 F)を使用し、樹脂には ABS 樹脂を使用した。試験片は DJK 横浜事業所に作製を依頼した。

作製された試験片のサイズは 3 点曲げ試験用に試験片は JIS K7113 1号(厚さ 3mm)、衝撃エネルギー吸収試験用に 80mm × 10mm × 4mm の短冊試験片である。

### 5.2 試験結果

このときの試験結果を図 7 に示す。

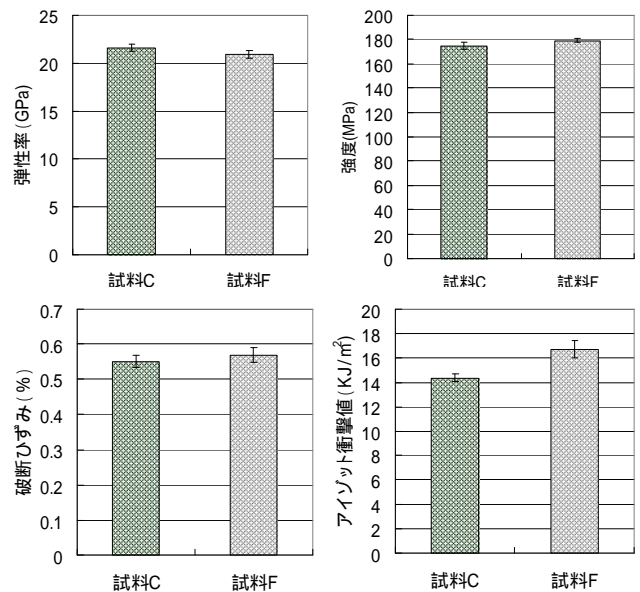


図7 試験結果(射出成形)

### 5.3 考察

図 7 から、エポキシ樹脂が多く残留している試料 C と純粋な繊維を用いた試料 F の材料特性がほぼ同じであることがわかる。この結果から、短時間の混練の際には、強度を大きく低下させていたエポキシ樹脂であるが、射出成形による十分な混練を行う際には、それが見られないことがわかった。さらに、ポイドが存在していないというのも材料特性が同等になった大きな理由であると考えられる。

また、この結果は単純にプレス成形のものと比較すると、弾性率が高いことがわかる。これは、射出成形に起こりうる極端な異方性が出たためである<sup>2)</sup>。また、破断ひずみ、衝撃吸収値が低いことは、繊維が短くなったことが影響したためであると考えられる。

## 5.4 まとめ

以上の結果から、射出成形により CFRP のリサイクルを行う際には、エポキシ樹脂の前処理は不必要であるということがわかった。つまり、CFRP を破碎し、そのまま射出成形に持っていくことが適当であると考えられる。

## 6. 常圧溶解法による CFRP のリサイクル<sup>3)</sup>

前章では、射出成形による十分な混練を行う際には、エポキシ樹脂の除去は不必要であるという結果を得た。しかしながら、大型部材を成形するには射出成形では難しく、プレス成形を行う必要がある。また、3 章の結果から、短時間混練によるプレス成形を行う際にはエポキシ樹脂をある程度除去する必要があることがわかっていく。

そこで、本章では、3 章で用いた試料 CH (熱処理を施した破碎 CFRP) に加えて、常圧による薬品処理 (常圧溶解法) により CFRP のエポキシ樹脂を除去した試料 CC (Crush Chemical) を用いて、先の実験と同様にその材料特性評価を行った。

### 6.1 試験結果

まず、はじめにデータは載せていないが、試料 CC の異方性の検討を行った。その際、その他の試料とは逆方向の異方性が確認された。このため、試料 CC のデータには材料特性が弱い方向、つまり縦方向の試験片のデータを用いた。試験結果は図 1 に併せて図示している。

### 6.2 考察

この異方性の出方の原因は、プレス成形時の混練物の配置の仕方によると考えられる。というのも、試料 CC を成形するにあたっては、ほとんど流動性が無く、そのため混練物を型の長手方向に配置してしまったためである。以下、図 1 を用いて考察をしていく。

まず、試料 CC の弾性率についてであるが、他の試料とほぼ同等の値が出ていることがわかる。これは、試料中の繊維含有率が同等であるためである。

次に、強度、破断ひずみについてであるが、エポキシ樹脂の処理をしていない試料 C よりも良い性能を出しているが、熱処理を施した試料 CH の性能には及ばない。このような結果が出た理由としては、先の考察にも上げたように、樹脂の流動性によるポイドの残留が最も大きな原因だと考えられる。

また、衝撃吸収値に関しては、ポイドの残留量が多いにも関わらず、エポキシ樹脂が残留する他の試料よりも高い値が出ている。つまり、エポキシ樹脂の残量が少ないことが衝撃吸収値を向上させた要因であると推測することができる。

### 6.3 まとめ

本章では、常圧溶解法による処理を施した試料により、試験片を作製し、材料特性試験を行った。その結果、弾性率以外のすべての特性において、処理を施していない試料 C よりも高い性能を示した。

次に、熱処理を施した試料 CH との比較であるが、今回の試験結果だけを見ると、破断ひずみ、強度は熱処理を施したもののほうが高く、衝撃吸収値に関しては薬品処理の方が高い値を示した。これは、熱処理に関してはエポキシ樹脂が 10% ほど残留し、薬品処理ではほぼ完全に溶解したという差異が影響していると考えられる。このため、本実験からはどちらの処理方法が適当であるという結論を導くことはできない。

しかし、少なくとも常圧溶解法による効果は確認され、今後はその除去率などによる影響を検討していく必要があると考えられる。

## 7. 結論

本論文では、破碎 CFRP のリサイクルにおける材料特性を

向上させる技術に関して論じてきた。

まず、プレス成形の場合であるが、破碎材のある程度のエポキシ樹脂の除去が必要であるという結論を得た。

本研究では、その除去方法に関して、熱処理と薬品処理を検討してきた。しかし、両者のエポキシ樹脂の除去率の違いから、どちらが適当かという結論を導き出すことはできなかった。ただし、この研究の過程で、残留したエポキシ樹脂が試料の流動性を向上させる効果を持つ可能性があるということ、流動性の良い試料ほどポイドの残留量が少ないこと、またポイドの残留が破断ひずみ、強度を低下させるということ、さらにエポキシ樹脂の残留が衝撃吸収値を低下させるという結論を得た。

次に、射出成形によるリサイクルを行う場合であるが、破碎材のエポキシ樹脂の処理は不必要であるという結論を得た。

最後に、プレス成形における今後の研究課題をあげていく。まず、プレス成形において、ある程度エポキシ樹脂を処理した方が、全く処理をしない場合と比較して、その材料特性が飛躍的に向上することが確認された。このことから、今後、さまざまな処理方法におけるエポキシ樹脂の除去率を検討する必要が出てくる。

つまり、CFRP リサイクルの実用化には、それぞれの除去率に応じた破断ひずみ、強度、衝撃吸収の材料特性を把握し、求められる特性に応じた最適な処理方法や処理時間を提案できることが望まれる。また、この際、処理コストや処理時間なども含めた総合的な検討を行う必要がある。

また、リサイクルに用いる適切な樹脂の検討も必要である。つまり、できるだけ流動性の高い樹脂を選定することが破断ひずみ、強度の向上につながるのではないかと考えられる。

最後に、本研究により得られたデータからリサイクル時に留意しなければならない要因をまとめたものを図 8 に示す。

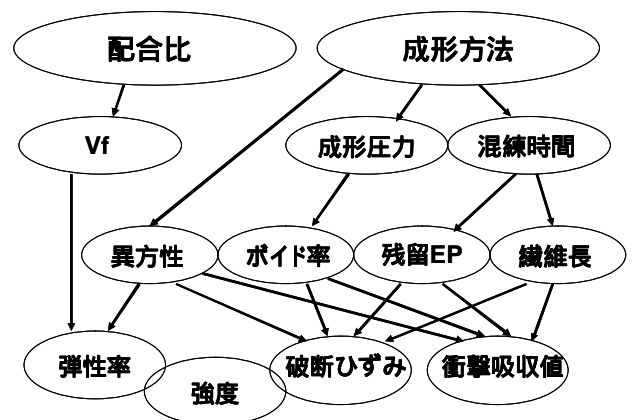


図 8 リサイクル時に留意すべき要因

## 付 録

表 1 ポイド率

単位 (%)	試料 C	試料 CH	試料 F	試料 CC
1st リサイクル	4.0	2.5	2.9	5.7
2nd リサイクル	5.8	0.9	1.0	-
10 分混練	5.4	2.5	3.1	-
20 分混練	4.5	1.4	2.2	-

注) 1st リサイクル = 5 分混練

## 参考文献

- 1) T. Suzuki and J. Takahashi, LCA of Lightweight Vehicles by Using CFRP for Mass-produced Vehicles, Proceedings of 15th International Conference on Composite Materials (ICCM-15), 2005-6
- 2) D. ハル/ T.W. クライン共著, 複合材料入門[改訂版], 培風館, 2003
- 3) 柴田勝司, 常圧溶解法による FRP リサイクル, 材料システム第 22 巻, 2004-1