

# リサイクル CFRTP の高性能化に関する研究

## Research on developing high-performing recycled CFRTP

東京大学大学院 工学系研究科 システム創成学専攻  
37-106328 桐原貴大  
指導教員 高橋淳 教授

Key Words: CFRTP, Recycling, Fibre length distribution, Thermal history

### 1. 序論

地球温暖化問題やエネルギー資源枯渇問題の解決のために数多くの技術が開発されており、近年特に全石油需要の約半数を消費している自動車に対して低燃費化の要求が高まっている。運輸部門におけるエネルギー消費構造において自動車分野が突出している背景もあり、本研究室では比強度・比剛性に優れる CFRP (炭素繊維強化プラスチック) による自動車軽量化を通じて持続可能な社会の構築を目指している。CFRP は次世代の代替材料として期待されているものの、現在はコスト・量産性・リサイクル性等に問題があるために量産車への本格採用には至っていない。

本研究では、上述の課題点の一つであるリサイクル性の確立を目的とした実験を行った。リサイクル性の確立は廃棄物処理場問題等の社会的要求から必要なだけでなく、コスト低減効果や製造に要するエネルギーの削減効果をもたらす、CFRP 普及拡大に向けて喫緊に解決すべき課題である。

### 2. 研究着眼点

#### 2.1 研究対象材料

CFRP は成形後に再成形が不可能な CFRTS (炭素繊維強化熱硬化性プラスチック) と再成形が可能な CFRTP (炭素繊維強化熱可塑性プラスチック) に大別することができる。量産車への適用可能性を考慮し、成形サイクルの短い CFRTP を研究対象材料とした。

#### 2.2 既存リサイクル手法

CFRTS に関しては様々なリサイクル手法が検討されているが、これら手法の方向性は樹脂中に含まれる炭素繊維を分離・回収するという点で共通することが多い。その際に繊維 / 樹脂間の接着性の低減を招いてしまうことが観察され[1]、リサイクルのために必要なコスト・時間も考慮すると必ずしも望ましいリサイクル手法だとは言えない。一方 CFRTP は再成形可能なため、熱とプレスのみでリサイクルが可能である。従って、CFRTP のリサイクルでは上記のような繊維の分離・回収が不要となる点で優位性を持つが、この材料に関するリサイクルの研究はあまり進んでいない。

本研究室では昨年度も CFRTP のリサイクルに関する研究を行っており、そこでは(1)長い繊維長を残しつつリサイクルを行う事が難しい点、(2)リサ

イクルによる樹脂劣化が懸念される点、が挙げられていた[2]。そこで本研究においては両影響評価を中心に実験を行っている。

本論文における実験では、リサイクル原料の発生源を考慮して廃棄 CFRP を 2 種類に分け、各々に応じたリサイクル手法を用いて物性評価および用途開発について検討した。一つ目が工場由来の廃棄物(インプラントゴミと称する)であり、経年劣化が無く物性把握が容易なため、良質なリサイクル原料と言える。もう一つが市場に出回った製品由来の廃棄物(市場ゴミと称する)である。こちらは複数回のリサイクルプロセスを経ている可能性があり、平均繊維長が短くなっていることが想定される。従って、前者と比較して低い物性しか期待できない廃棄物である。

### 3. インプラントゴミのリサイクル

本章ではインプラントゴミのリサイクルを扱う。実際の製造現場で行われている成形プロセスを踏襲して試験片を作製することで、先行研究では検討が加えられていなかった破砕機による破砕および熱履歴の影響を把握することが目的である。最初にフレッシュ材とリサイクル材との物性比較を行い、次にリサイクル材の物性向上を目指して各種試験片を作製した。

#### 3.1 試験片の作製

企業から提供して頂いたフレッシュ材原板(A)、フレッシュ材製品(B)の物性を基準とする。尚、原板とは製品の一段階前の状態であり、原板に高圧プレスを加えて製品を得る。その高圧プレス時に材料は酸素雰囲気下で熔融状態まで加熱されるため、熱履歴を受けることになる。フレッシュ材原板・製品は繊維体積含有率が 20% で等方性を示し、樹脂には変性ポリプロピレンを用いた材料である。試験片作製の流れを以下に記した。

- (1) フレッシュ材製品を破砕して破砕片を得る。
- (2) 破砕片に対して熱・圧力を加え、リサイクル材原板(C)を作製する。
- (3) リサイクル材原板にスタンピング成形を施してリサイクル材製品(D)を得る。

#### 3.2 実験結果・考察

各試験片に対して 3 点曲げ試験、アイゾット衝撃試験による物性評価を行ったところ、曲げ強度とアイゾット衝撃値に関して物性低下が認められた (Fig.1, Fig.2)。この結果を受けて成形条件を変化さ

せた試験片を各種作製し、物性回復を試みた。

今回作製した試験片の一覧を Table 1 に記し, Fig.1, Fig. 2 に全ての試験結果をまとめた。

Table 1 試験片作製条件一覧

A	フレッシュ材原板
B	フレッシュ材製品
C	リサイクル材原板
D	リサイクル材製品
E	破砕片分級後に原板作製
F	破砕片分級後に製品作製
G	サンドイッチ構造の原板
H	サンドイッチ構造の製品

Fig.1 により、曲げ弾性率はほぼ全ての試験片においてフレッシュ材の物性値を保持していることがわかる。一方、曲げ強度とアイゾット衝撃値に関しては物性が回復したもの(G, H)と回復しなかったもの(E, F)が見られた。G, H 試験片は原板作製時に表皮にフレッシュ原板を配置し、コアに破砕片を並べてサンドイッチ構造として成形したものである。従って、曲げ試験では表皮のフレッシュ材が荷重を分担し、物性回復を図ることができたと考えられる。E, F 試験片に関しては破砕片をサイズ・形状をもとに3種類(大サイズ破砕片, 小サイズ破砕片, 立体形状を有する破砕片)に分級し、大サイズ破砕片のみを取り出して原板、製品を作製したものである。こちらの試験片においても物性回復が期待されたが、分級の影響はほとんど見られないことが示された。

Fig. 3 は Buffon の針モデルを用いて破砕前後の繊維長を推定したものであるが、元々の繊維長が破砕片サイズに対して十分小さい範囲では破砕による繊維断断はほとんど生じないことがわかる。今回用いた材料も元々の繊維長が短かったために、分級の影響が小さくなったことが推察される。

以上の結果から、物性回復のためにはサンドイッチ構造とすることが最も効果的であり、リサイクルに際して分級は必要性に乏しいことが示された。また、それぞれの原板と製品において物性低下が見られないことから、熟履歴の影響が比較的小さいことが予想される。

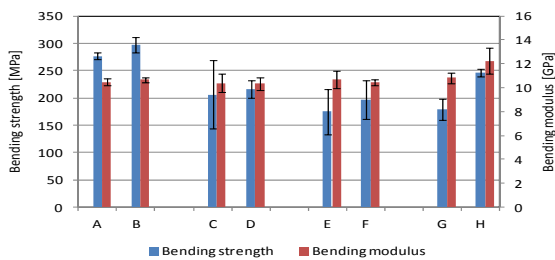


Fig. 1 成形条件別の3点曲げ試験物性評価

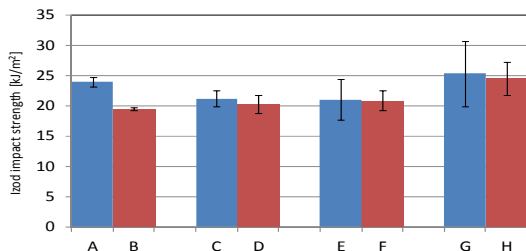


Fig. 2 成形条件別のアイゾット衝撃値評価

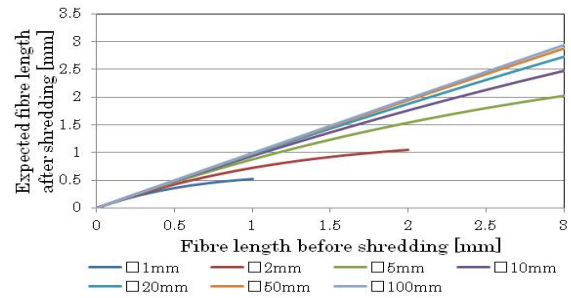


Fig. 3 破砕片サイズ別破砕前後の平均繊維長の関係

#### 4. 市場ゴミのリサイクル

本章では市場ゴミ由来の廃棄物を模擬した材料のリサイクルを行う。この廃棄物においてはリサイクルを何度も経て繊維長が短くなっていることが想定されるため、著しい物性低下が予想される。これら低物性を有するリサイクル材の用途開発の検討を行うことが、この章の目的である。

##### 4.1 フレッシュ材とリサイクル材の定義

フレッシュ材とリサイクル材の定義が本章と前章では異なっている。フレッシュ材は企業から提供して頂いた材料(前章でのフレッシュ原板と同じ材料)を用い、リサイクル材はフレッシュ材を混練したものを用いた。混練の過程を経る事で短繊維を有するリサイクル材を模擬しており、これにより得られたリサイクル材試験片の物性を Table 2 に示す。この表と Fig.1, Fig. 2 からわかるように、フレッシュ材と比較して物性が大きく低下しており、リサイクル材の用途開発を行う必要性がある。

Table 2 リサイクル材の物性値一覧

曲げ強度	曲げ弾性率	アイゾット衝撃値
103.7 MPa	8.71 GPa	7.96 kJ/m <sup>2</sup>

本論文では、リサイクル材のアプリケーションとしてリブ強化部材のウェブ部分とサンドイッチ部材のコア部分を検討する(Fig.4)。これら部分においては部材全体の板厚拡大を主目的としており、物性の劣るリサイクル材を用いた場合でも構造部材全体としての機能は十分に発揮できると期待される。

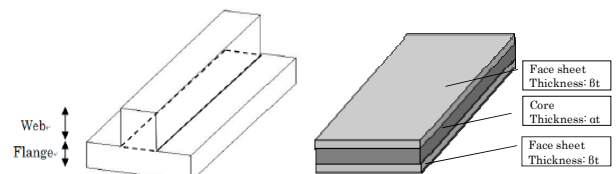


Fig. 4 リブ強化部材とサンドイッチ部材の模式図

#### 4.2 リブ強化部材

##### 4.2.1 試験片の作製

試験片作製方法を以下に箇条書きで記した。

- (1) ウェブに用いるリサイクル材とフレッシュ材、フランジに用いるフレッシュ材を用意する。
- (2) ウェブとフランジを超音波融着機を用いて融着、一体化させ、リブ強化部材を得る。

第3章と同様に3点曲げ試験とアイゾット衝撃試

験を行うが、リブ強化部材においては荷重方向の定義が必要である。今回は Fig.5 に示された荷重方向を定義し、左図をウェブ側圧縮サイド(Com.)と称し、右図を引張りサイド(Ten.)と称している。この項で作製した試験片について Table 3 にまとめた。

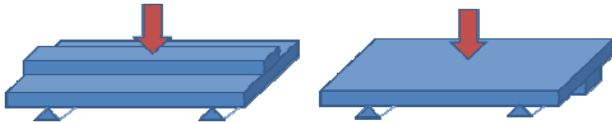


Fig. 5 リブ強化部材の荷重方向の違い

Table 3 リブ強化部材で用意した試験片

	ウェブ	フランジ	荷重方向	グラフ中 表記
1	フレッシュ材	フレッシュ材	Com.	Fresh + Fresh Com.
2	リサイクル材		Com.	Recycle + Fresh Com.
3	フレッシュ材		Ten.	Fresh + Fresh Ten.
4	リサイクル材		Ten.	Recycle + Fresh Ten.
5	フレッシュ材			Fresh (panel)

#### 4.2.2 実験結果・考察

Fig. 6 にリブ強化部材の各試験片における荷重-たわみ線図を示す。この試験においては圧縮サイド荷重と引張りサイド荷重で破壊の様相が異なっていることが特徴的であった。圧縮サイド荷重ではウェブ上面から座屈が生じ、その後も延性的に破壊が進行している。一方で、引張りサイド荷重ではウェブ材料の破断によって一度は脆性的に破壊するものの、フランジ材料で再び荷重を負担していた。この傾向は、③番試験片と④番試験片における2番目の荷重ピークと⑤番試験片における荷重ピークの最大値が一致していることから読み取ることが可能である。

リブ強化部材全体としてはウェブに用いる材料で曲げ剛性・最大荷重が多少異なることが示されているものの、その違いはウェブの有無による補強効果の差に比べると限定的である。フレッシュ材でウェブを作製した場合に対してリサイクル材でウェブを作製した場合の最大荷重は引張りサイド荷重で約80%、圧縮サイド荷重で約90%であった。一方で、ウェブ無しの試験片とリサイクル材でウェブを作製した試験片の最大荷重は引張りサイド、圧縮サイドそれぞれで約1.3倍、約2倍の違いがあった。アイゾット衝撃試験も同様の荷重-たわみの挙動を示し、リブ強化部材のウェブ部分にリサイクル材を用いても十分に構造体としての剛性を発揮できると言える。

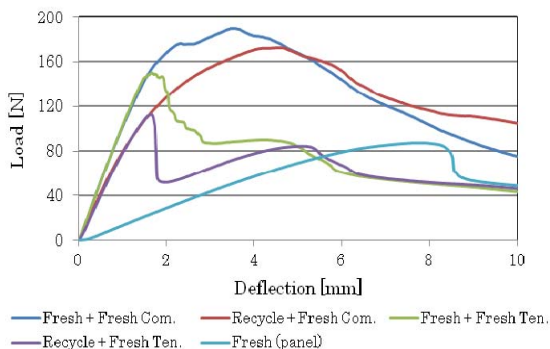


Fig. 6 リブ強化部材の荷重-たわみ線図

### 4.3 サンドイッチ部材

#### 4.3.1 試験片の作製

Fig.4 中に示される  $\alpha$ ,  $\beta$ の値を変化させ、Table 4 に示されるようにリサイクル率が25%、50%、75%の3種類のサンドイッチ部材試験片を作製した。

Table 4 サンドイッチ部材で用意した試験片

Spec. No.	表皮材 (上面)	コア材	表皮材 (下面)	リサイクル率	Vf
1	4mm (Fresh)			0%	20%
2	1.5mm (Fresh)	1mm (Recycle)	1.5mm (Fresh)	25%	22%
3	1mm (Fresh)	2mm (Recycle)	1mm (Fresh)	50%	18%
4	0.5mm (Fresh)	3mm (Recycle)	0.5mm (Fresh)	75%	17%
5	4mm (Recycle)			100%	16%

#### 4.3.2 実験結果・考察

Table 5 にサンドイッチ部材における物性回復率を示し、Fig.7 にこれら試験片の応力-ひずみ線図を示した。Table 5 から、リサイクル率25%の試験片においてはフレッシュ材とほぼ同等の物性値を示すものの、それ以上のリサイクル率の試験片においては物性低下が認められることがわかった。

この現象にはコア材の破壊が関与していると考えられる。初等梁理論に本サンドイッチ部材の材料物性を当てはめると、リサイクル率40%程度以上の範囲ではコア材の破壊が予想されることになる。この傾向は Fig.7 の応力-ひずみ線図からも推測可能であり、リサイクル率上昇と共に線形弾性範囲が小さくなることが読み取れ、コア材破壊が推定される。

従って、部材を線形弾性範囲で設計する場合にはリサイクル率を考慮に入れなければならない。一方で、物性が低いリサイクル材に対してフレッシュ材を薄く積層させるだけで曲げ強度を70%程度まで回復させることができたことと捉えることも可能である。リサイクル材はフレッシュ材強度の38%しか保持していなかったことを考慮すると、サンドイッチ構造はリサイクル材を有効に活用できると言える。

Table 5 サンドイッチ部材における物性回復率

リサイクル率	曲げ強度回復率	アイゾット衝撃値回復率
0% (Fresh)	100%	100%
25%	92.4%	102%
50%	81.0%	89.1%
75%	70.9%	84.1%
100% (Recycle)	37.5%	33.3%

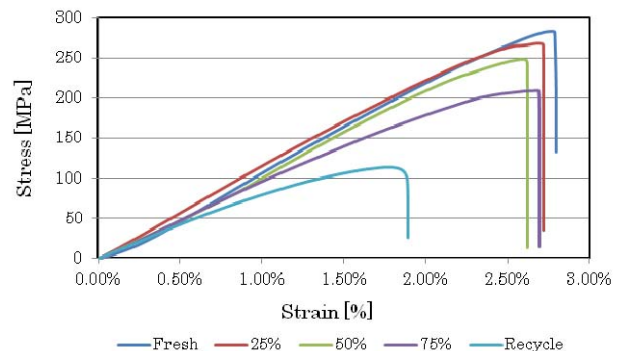


Fig. 7 サンドイッチ部材の応力-ひずみ線図

## 5. 繊維長と各物性の関係

この章では以上までの実験および別途行った射出成形により得られた各物性と繊維長との関係を記す。

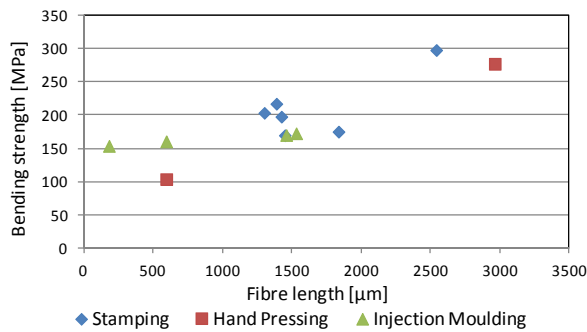


Fig. 8 成形方法別の曲げ強度比較

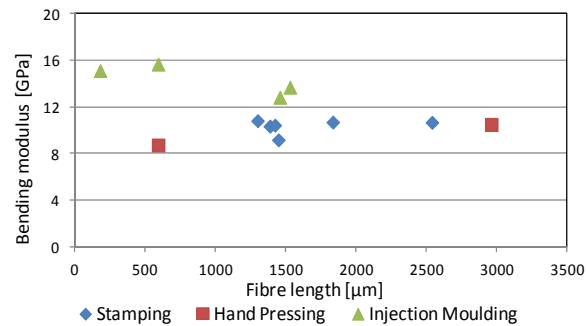


Fig. 9 成形方法別の曲げ弾性率比較

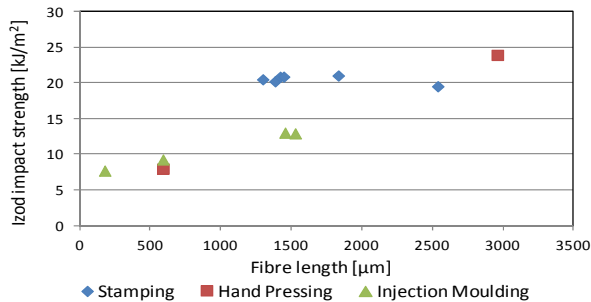


Fig. 10 成形方法別のアイゾット衝撃値比較

Fig.8 - Fig.10に見られるように、各物性はそれぞれ繊維長の影響を受ける。これらの中で最も繊維長の影響を受けないのが曲げ弾性率であり、短い繊維長でもフレッシュ材の性能を発揮できている。一方、曲げ強度とアイゾット衝撃値は繊維長の影響を強く受け、繊維長 500 μm 付近においてはフレッシュ材の半分程度しか物性を保持していないことがわかる。

また、各物性は繊維長のみならず成形方法にも影響を受け、特に射出成形において他の成形方法との物性の差が大きい。これは射出成形品が強化繊維の配向性の影響を受けているからであり、曲げ弾性率と曲げ強度においては物性を過大評価していることが示された。

## 6. 結論

本研究では、リサイクル原料の発生源を考慮して廃棄 CFRP を 2 種類に分け、それぞれに応じたリサイクル手法を用いて物性評価および用途開発について検討した。

以下に、インプラントゴミのリサイクルで得られた結論を述べる。

- インプラントゴミは比較的長い繊維長を有するため、繊維長を残しつつリサイクルする必要性が特に大きい。繊維破断はリサイクル時の廃棄物破砕とプレス成形時の両方で発生し、もともとの繊維長に応じた破砕機の選定が重要である。
- リサイクルにおいて破砕片分級が必要かどうか検討したところ、力学特性の向上が見られず、本研究で用いた材料に関しては分級の必要性は乏しいことが示された。
- リサイクル材の物性回復に最も有効な手段はフレッシュ材を表皮に用いたサンドイッチ構造を有する板を作製することであり、曲げ強度は 85% 程度まで回復した。
- “原板”と“製品”間での物性低下は認められず、熱履歴による影響は相対的に小さい。

以下に、市場ゴミのリサイクルで得られた結論を述べる。

- リブ強化部材ではウェブに用いる材料に依らず部材全体としての性能は十分に発揮された。
- サンドイッチ部材ではリサイクル材をコアとし、表面に薄くフレッシュ材を積層することで物性は大幅に向上した。完全な物性回復のためにはリサイクル率の検討が必要である。
- 上記 2 つの部材において、構造部材中にリサイクル材の適用が可能であることが示された。従って市場ゴミに起因するリサイクル材に関して、カスケード利用以外にもアプリケーションの可能性を有していることが示された。

また、繊維長と各物性の関係より、曲げ弾性率発現のためには短繊維で十分であるが、アイゾット衝撃値や曲げ強度を発現させるためには長繊維が必要なことが示された。各物性において十分な物性を発揮するための繊維長は異なり、製品毎に求められる要求性能を念頭に繊維長設計を行う必要がある。

この研究により、廃材の種類に応じたリサイクル手法を適用することでそれぞれのリサイクル原料の特性を十分に発揮できることがわかった。CFRP の難リサイクル性に対して一つの解決策が見出せたと言える。

## 謝辞

本研究は経済産業省-NEDO プロジェクト「サステナブルハイパーコンポジット技術の開発」(平成 20~24 年)の一環として行われたものであり、関係各位に謝意を表します。

## 参考文献

- [1] G. Jiang, S.J. Pickering, E.H. Lester, et. al., "Characterisation of carbon fibres recycled from carbon fibre/epoxy resin composites using supercritical n-propanol", Composites Science and Technology, Volume 69, Issue 2, February 2009, Pages 192-198.
- [2] 川島知也, 量産車用 CFRTP のリサイクル方法の検討, 2010 年度東京大学卒業論文