

# CFRPのハイブリッドリサイクル方法に関する研究

平成25年2月5日  
 東京大学 工学系研究科 システム創成学専攻  
 37-116309  
 川島 知也  
 指導教員 高橋 淳 教授

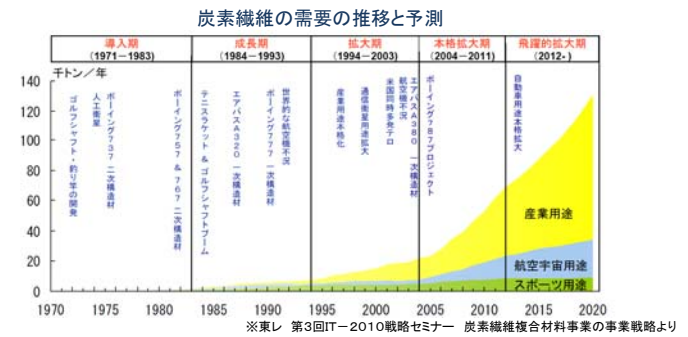
## 発表内容

- 研究背景
- CFRTPのハイブリッドリサイクル
  - CMTハイブリッドリサイクル
  - 傾斜機能リサイクル
- CFRTS由来材料のハイブリッドリサイクル
  - 回収CFによる混練リサイクル
  - 混練ハイブリッドリサイクル
- リサイクル率と力学特性についての考察
- 結論

## 発表内容

- **研究背景**
- CFRTPのハイブリッドリサイクル
  - CMTハイブリッドリサイクル
  - 傾斜機能リサイクル
- CFRTS由来材料のハイブリッドリサイクル
  - 回収CFによる混練リサイクル
  - 混練ハイブリッドリサイクル
- リサイクル率と力学特性についての考察
- 結論

## 研究背景① 炭素繊維(CF)の廃棄量増加



航空機や自動車の軽量化材料として  
 CFの需要は今後も増大していくことが予測されている

廃棄物の大量発生が考えられるので  
 主な用途であるCFRPのリサイクル性の向上が必要

## 研究背景② CFRTSとCFRTP

■ CFRP(炭素繊維強化プラスチック)の種類

	CFRTS	CFRTP
母材	熱硬化性樹脂	熱可塑性樹脂
市場	既存 今後も成長	未確立 広い用途
成形時間	長い 1~2時間	短い 数分
リサイクル	煩雑	容易

■ リサイクルプロセス

**CFRTS**

熱分解や加溶媒分解などの方法による炭素繊維と樹脂の分離・回収が必要

**CFRTP**

加熱溶融により再成形が可能 迅速かつ簡便

生産性・リサイクル性を考えるとCFRTPの方が量産に適しており自動車などに大量導入する場合はCFRTPが主流となると考えられる

5

## 本研究の着眼点 CFRTPとしてのリサイクル

**現在のCFRP市場**

- ほぼ全てCFRTS
- 少数高品位の用途

**廃棄 CFRTS**

- まだ少量
- リサイクルにはCFの分離・回収が必要

**埋立処分**

- 資源の無駄

リサイクル CFRTS

**将来のCFRP市場**

- 自動車用CFRTP中心に多様な用途
- 現在の市場より巨大さらに成長する

**廃棄 CFRTP**

- 大量に発生
- 再成形が可能

**リサイクル CFRTP**

- 高機能な方法は未確立
- 広い用途と拡大する需要
- 持続可能なリサイクル性

CFRTPの高機能なリサイクル方法の確立が必要  
将来的な市場規模と用途の広さを考えるとCFRTSもCFRTPとしてリサイクルの方が望ましい

6

## 対象材料

**CFRTP (CF/PP)**

自動車用開発品

CMT  
(Carbon fiber mat reinforced thermoplastics)  
不連続繊維等方性中間基材 V<sub>f</sub>20%

UDテープ  
(Unidirectional tape)  
連続繊維一方向材 V<sub>f</sub>50%

**CFRTS (CF/EP)**

航空機用CF/EP  
連続繊維クロス材

回収CF

ホモPP

酸変性PP

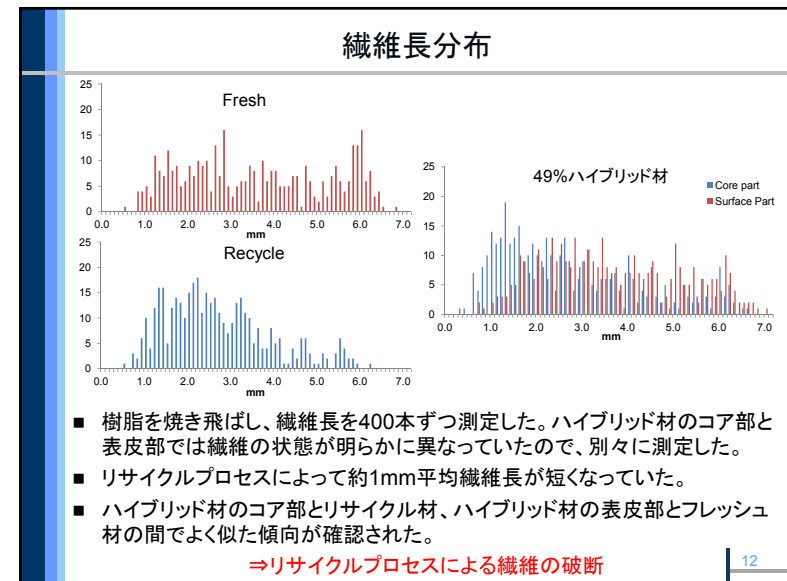
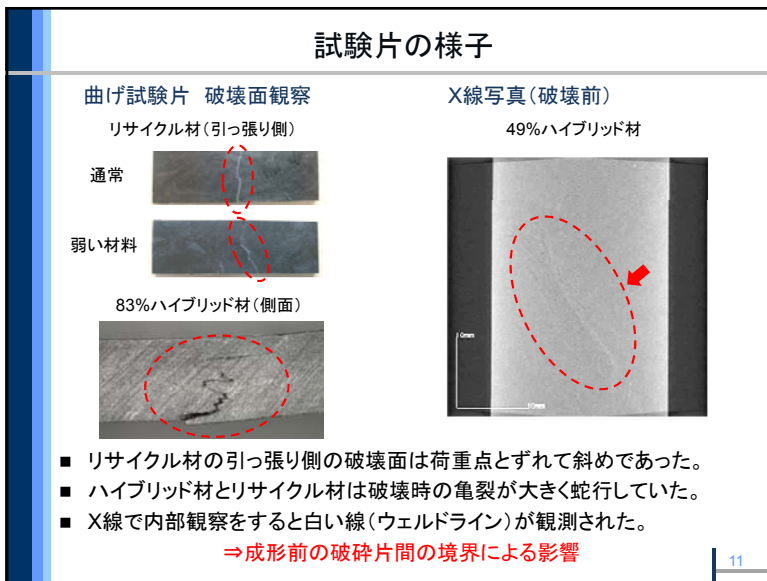
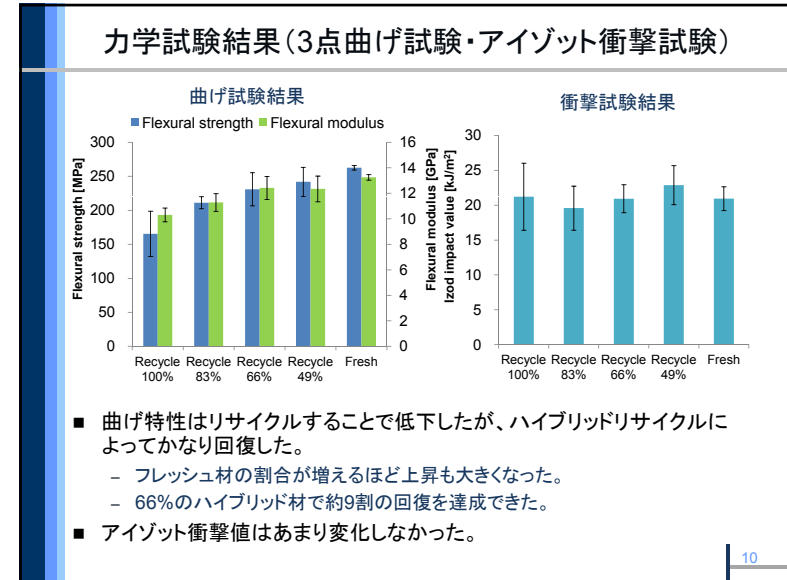
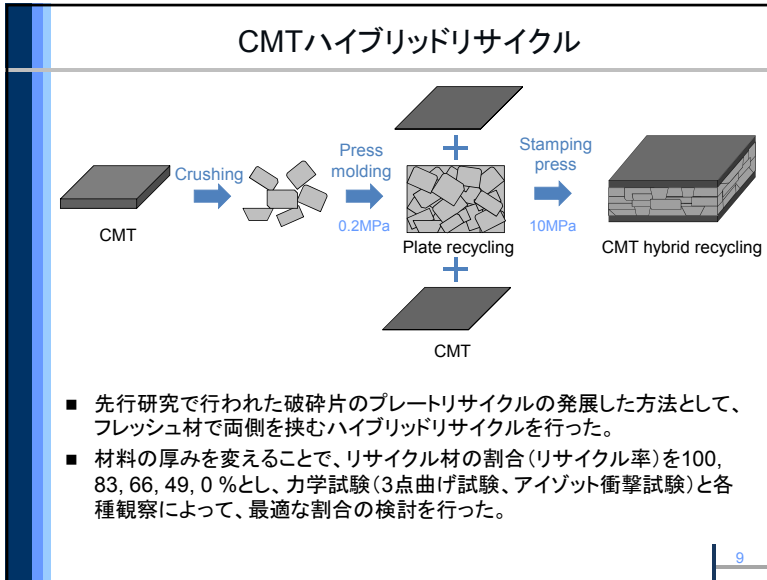
これらを用いて高機能なCFRTPとしてリサイクルする方法を検証する

7

## 発表内容

- 研究背景
- CFRTPのハイブリッドリサイクル
  - CMTハイブリッドリサイクル
  - 傾斜機能リサイクル
- CFRTS由来材料のハイブリッドリサイクル
  - 回収CFIによる混練リサイクル
  - 混練ハイブリッドリサイクル
- リサイクル率と力学特性についての考察
- 結論

8

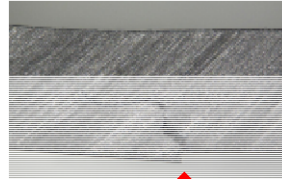


## CMTハイブリッドリサイクルの課題

CMTフレッシュ材



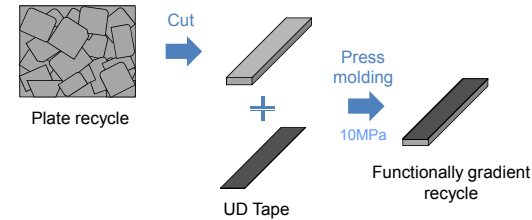
CMTリサイクル材



- いずれの材料も曲げ試験の際に、引っ張り側から破壊していた。
- その部分が強化できれば、更なる力学特性の向上が見込める。

13

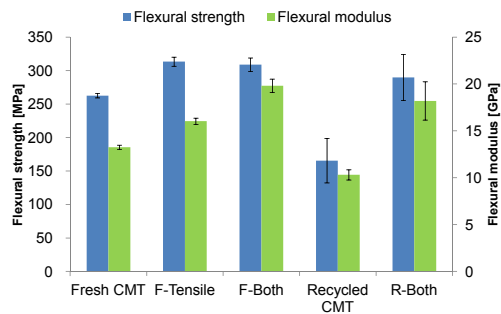
## 傾斜機能リサイクル



- 引っ張り側の強化のために、引っ張りに強い材料であるUDテープを表皮部に融着して成形する傾斜機能リサイクルを行った。
- 傾斜機能の効果を測るために、CMTのフレッシュ材の引っ張り側のみと、両側に融着した試験片を作製した。その中で効果の大きかった両側の強化をリサイクル材に行った。

14

## 曲げ試験結果



- フレッシュ材において曲げ特性が大幅に向上した。
  - 強度は引っ張り側の影響が大きく、弾性率は両側からの寄与が確認された。
  - 引っ張り側強化材は熱膨張率の差で試験片が反ってしまった。
- リサイクル材でも両側をUDテープで強化することによってフレッシュ材と同等以上の曲げ特性を達成することができた。

15

## CFRTPリサイクルの結果と考察

- CMT材の破砕片によるプレートリサイクルでは、曲げ強度・弾性率が低下してしまった。
  - リサイクルプロセスにおける長繊維の破断と成形時に生じた破砕片間の境界の影響であると考えられる。
- CMTハイブリッドリサイクルは、一部にフレッシュ材を用いることによって、曲げ特性の大幅な回復ができた。
  - 物性の低下には表面における破砕片間の境界による影響が大きく、その部分をフレッシュ材で覆うことに大きな効果があった。
- コア部がリサイクル材でもUDテープのような高品位の材料を表皮部に用いることで、フレッシュ材以上の物性を達成できた。
  - 曲げ特性における表皮部の寄与は非常に大きい。
- 一部にフレッシュ材を用いるハイブリッドリサイクルによって、フレッシュ材と同じ用途でリサイクルできる方法の可能性を示せた。

16

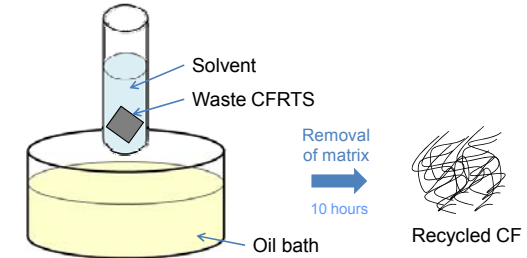
## 発表内容

- 研究背景
- CFRTTPのハイブリッドリサイクル
  - CMTハイブリッドリサイクル
  - 傾斜機能リサイクル
- **CFRTS由来材料のハイブリッドリサイクル**
  - 回収CFによる混練リサイクル
  - 混練ハイブリッドリサイクル
- リサイクル率と力学特性についての考察
- 結論

17

## CFRTSのリサイクル

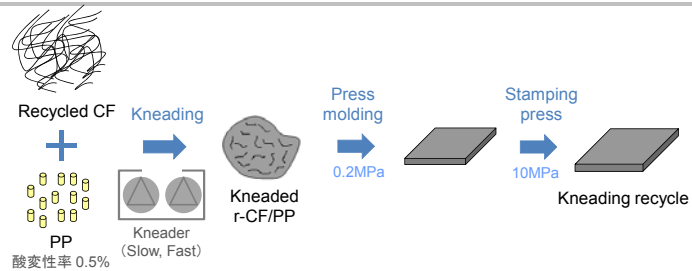
- CFを回収する方法は加溶媒分解の一種である常圧溶解法を採用した。  
常圧溶解法の特長
  - 粉砕等の前処理が不要
  - 長い繊維のCFが回収可能
  - 常圧200℃以下という穏やかな条件で分解



溶媒: BZA (ベンジルアルコール)  
触媒: リン酸三カリウム

18

## 回収CF混練リサイクル

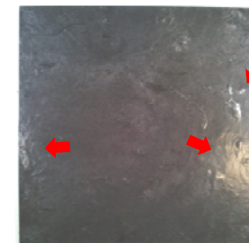


- 廃棄CFRTSから回収したCFをCFRTTPとしてリサイクルする方法として、混練リサイクルを用いる。
- 最適な混練条件(スクリューの回転速度、混練時間)の検討を行う。
  - 回転速度
    - ・ Slow (25・17 rpm), Fast (41・27rpm)
  - 混練時間
    - ・ 6, 9, 15 minutes

19

## 成形板の外観

Slow 6 minutes



混練不十分で繊維が露出し  
かけている部分がいくつか存在

Fast 15 minutes

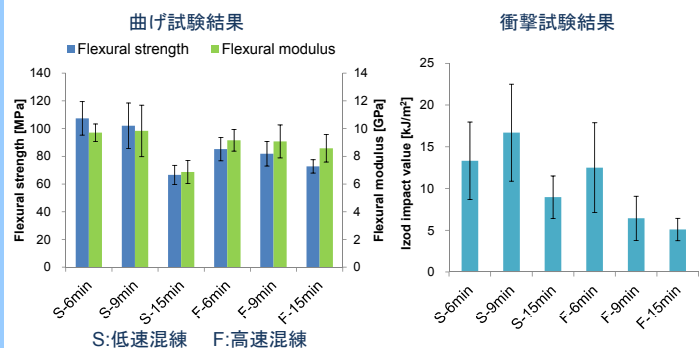


外観的には問題なし

- 混練条件によって板の状態が異なり、混練時間が長くなるにつれて繊維の露出部分は無くなっていった。

20

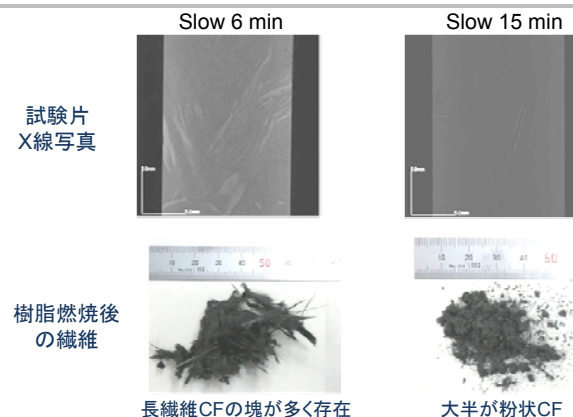
## 力学試験結果



- 回転速度が遅く、混練時間が短いほど比較的高い力学特性を示した。
  - 緩い混練条件だと平均は高いが、結果のばらつきが大きくなった。
  - 15分間混練すると回転速度による差が小さくなった。
- いずれもCMT材ほどの力学特性は達成できなかった。

21

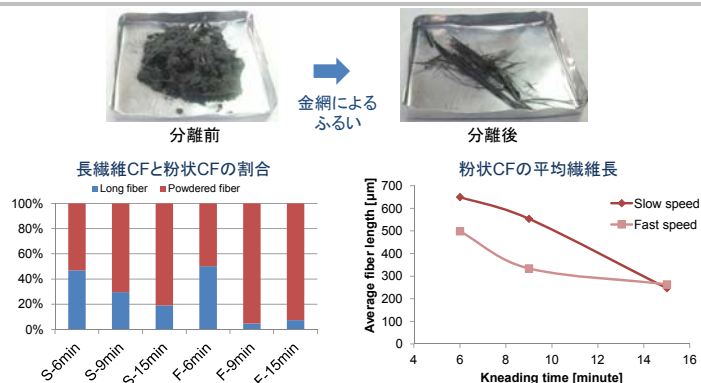
## 内部の繊維状態



- 内部の繊維の状態は、長さ5cm程度の長繊維CFと1mm未満の粉状CFに二極化しており、その割合は条件によって異なっていた。

22

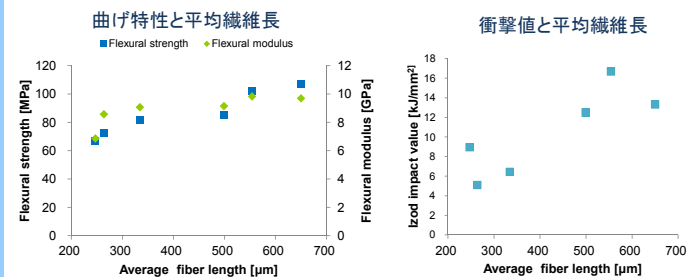
## 繊維の定量的評価



- 短い混練時間か遅い回転速度だと長繊維CFの塊が残っている。
  - 高速混練だと9分でほぼ全て粉状になった。
- 粉状CFの平均繊維長は遅い回転速度の方が長く残る。
  - 15分間混練するといずれも250μm程度に収束した。

23

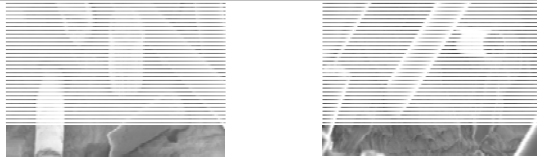
## 粉状CFの平均繊維長と力学特性の関係



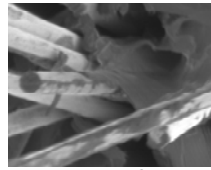
- 粉状CFの平均繊維長と力学特性の間には、正の相関関係が確認された。
- 長繊維CFの割合はアイゾット衝撃値への影響がある程度確認されたが、他の力学特性への寄与は小さかった。
- 混練リサイクルの力学特性においては、よく樹脂に含浸した粉状CFの平均繊維長の影響が支配的であった。
  - 長繊維であっても、塊として存在していたら物性への影響は小さい

24

## SEMによる破壊面における繊維と樹脂の界面観察



Slow 6 min  
Fast 15 min  
混練条件の差による界面接着性への影響はなし

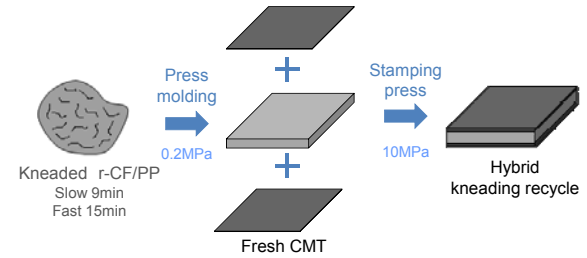


Recycle CMT  
繊維によく付着している

- 混練条件の違いによる界面接着性は差異は見られなかったが、CMT材と比較するといずれも劣っていた。

25

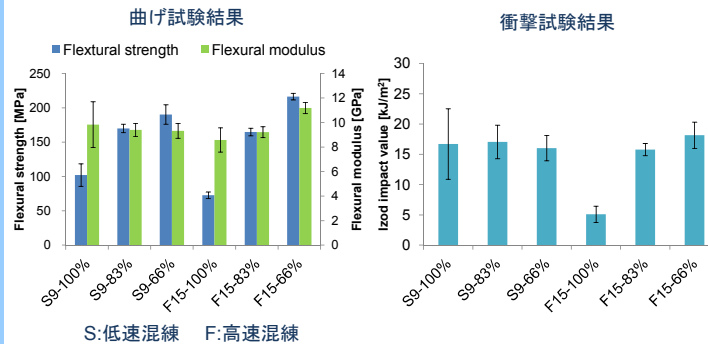
## 混練ハイブリッドリサイクル



- 混練リサイクル材の力学特性を向上するために、フレッシュCMT材を用いた混練ハイブリッドリサイクルを試みる。
- コア部に回収CF混練リサイクル材、表皮部にフレッシュCMT材を用いる。
  - コア部材の混練条件
    - ・ 低速混練9分間、高速混練15分間
  - リサイクル率
    - ・ 83%、66%

26

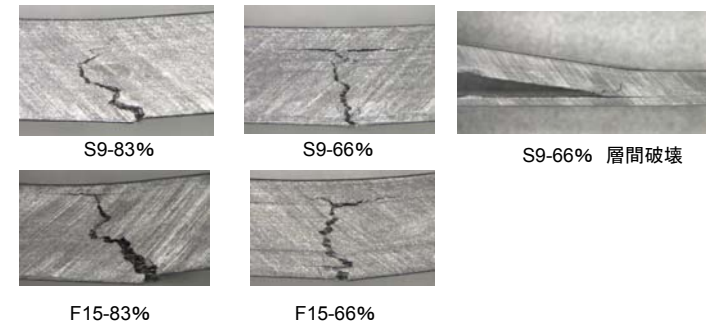
## 力学試験結果



- 高速混練材をコア部にすると、曲げ強度、弾性率、アイゾット衝撃値はいずれも大きく上昇した。
- 低速混練材の場合、曲げ強度の上昇は見られたものの、その度合いは高速混練材に劣り、曲げ弾性率と衝撃値はほとんど上昇しなかった。

27

## 曲げ破壊の様子

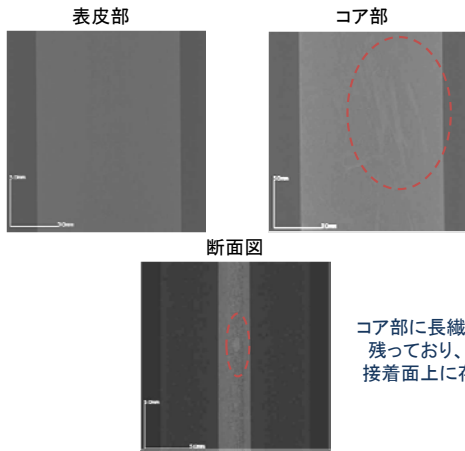


- 引っ張り側から破壊が起こり、表皮材との境界面に達すると層間方向にT字型に破壊するという挙動が確認された。
  - 低速混練66%材の一つは、引っ張り破壊する前に層間で破壊してしまった。
- 表皮部とコア部の境界面の接着性があまり良くない。
  - 特に低速混練材においてその傾向が顕著である。

28

## 試験片の内部観察

X線写真  
S9-66%



コア部に長繊維CFの塊が残っており、表皮部との接着面上に存在している

- 低速混練材の接着性の悪さの原因は内部のCFの塊と考えられる。

29

## CFRTSのリサイクル 結果と考察

- 今回の条件の混練リサイクルでは高い力学特性は達成できなかった。
  - 塊として存在するなど繊維の状態が悪い、含浸したCFの平均繊維長が短い、樹脂と繊維間の界面接着性が悪いといった点が原因と推測される。
  - 改善策としては、混練機のスクリューの改良や回収CFの表面処理による接着性の改善などが考えられる。
- 混練リサイクル材をコア材に用いた混練ハイブリッドリサイクルでは力学特性の大幅な向上が確認された。
  - 高速混練材をコア部に用いた場合に、その傾向が顕著に確認された。
- 低速混練材におけるハイブリッドリサイクルの効果は比較的小さかった。破壊挙動から、表皮部との接着性に問題があると考えられる。
  - その原因は内部のCFの塊である可能性が高い。
  - 混練ハイブリッドリサイクルにおいては、コア部自体の力学特性よりも表皮部とコア部の接着性の方が重要である。

30

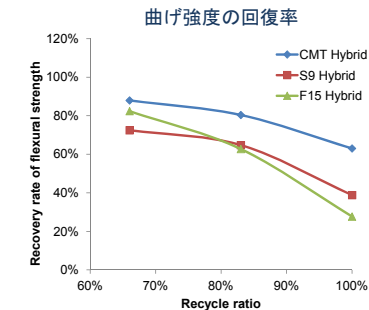
## 発表内容

- 研究背景
- CFRTPのハイブリッドリサイクル
  - CMTハイブリッドリサイクル
  - 傾斜機能リサイクル
- CFRTS由来材料のハイブリッドリサイクル
  - 回収CFによる混練リサイクル
  - 混練ハイブリッドリサイクル
- **リサイクル率と力学特性についての考察**
- 結論

31

## リサイクル率と力学特性の関係

CMTフレッシュ材の力学特性を100%として、各コア部材ごとのリサイクル率に対する力学特性の回復率を比較した。

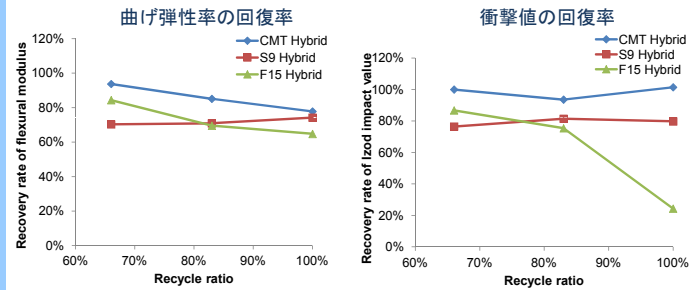


- 曲げ強度はいずれも大幅な回復が確認され、CMT材と高速混練材でほぼ同程度の強度を達成できた。
  - 表皮部の力学特性の影響が支配的で、ハイブリッドリサイクルの効果が大きい。

32



## リサイクル率と力学特性の関係



- 曲げ弾性率は低速混練材でのみ改善が見られなかった。
  - 表皮部との接着性による影響が大きいと考えられる。
- アイゾット衝撃値も同様に、低速混練材の上昇が見られなかったが、高速混練材では大幅な回復が確認された。
  - 衝撃値向上の効果も表皮部との接着性の影響が大きいと考えられる。

33

## 発表内容

- 研究背景
- CFRTFのハイブリッドリサイクル
  - CMTハイブリッドリサイクル
  - 傾斜機能リサイクル
- CFRTS由来材料のハイブリッドリサイクル
  - 回収CFIによる混練リサイクル
  - 混練ハイブリッドリサイクル
- リサイクル率と力学特性についての考察
- **結論**

34

## 結論

- CFRTFのリサイクルにおいて、表皮部に少量のフレッシュ材を用いることで、力学特性の回復ができた。
  - 同じ材料でフレッシュ材とほぼ同等のリサイクルが可能になった。
  - 高品位の材料を用いることで、フレッシュ材以上の物性を達成できた。
- CFRTSからの回収CFIによる混練リサイクルでは、内部の繊維の状態は二極化し、あまり高い力学特性は達成できなかった。
  - 高機能なリサイクルには長い繊維長を保ったまま十分に含浸させる方法の確立が必要である。
- 混練ハイブリッドリサイクルによって、かなり弱い材料であっても、フレッシュ材に近い力学特性まで回復できた。
  - コア部の力学特性はあまり重要ではない。
  - ハイブリッド材の性能において、表皮部とコア部の接着性の影響が大きい。
- ハイブリッドリサイクルによって、リサイクル材をフレッシュ材と同じ用途で用いるセミクロードのマテリアルループの実現の可能性が示せた。
  - いずれはリサイクル率100%の高機能なリサイクル方法が必要となる。

35

ご清聴ありがとうございました

36