

CFRP のハイブリッドリサイクル方法に関する研究

Development of hybrid recycling method of CFRP

東京大学大学院 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

Key Words: CFRTTP, CFRTS, recycle, production vehicle, mechanical properties

1. 序論

世界の運輸部門のエネルギー消費量の 9 割以上は石油で賄われており、その用途の大半が自動車燃料であるため、自動車の車体軽量化による燃費向上は、省エネルギー対策として有効な手段である。特に、軽量化材料としては、比強度・比剛性に優れる CFRP（炭素繊維強化プラスチック）が有望である。しかし、CFRP はコストやリサイクル性などの課題があり、量産車への本格適用には至っていない。

本研究では、課題の一つであるリサイクル性の向上を目的として様々なリサイクル方法を試みた。自動車用材料として利用拡大が見込まれる CFRTTP（炭素繊維強化熱可塑性プラスチック）と、既に航空機用途などに用いられている CFRTS（炭素繊維強化熱硬化性プラスチック）を、いずれも自動車用 CFRTTP にリサイクルする方法として、両側の表皮部をフレッシュ材で挟んで成形することで、フレッシュ材と同等の力学特性を目指すハイブリッドリサイクルを検討した。

2. 研究着眼点

2.1 研究対象材料

CFRTTP には、CF/PP の不連続繊維等方性材料の CMT (carbon fiber mat reinforced thermoplastics) を採用した。これは東レから提供していただいた開発途中のものであり、炭素繊維は航空機用グレードのものである。

また、CFRTS には航空機用部材の CF/EP のクロス材を採用した。付加する樹脂は、無水マレイン酸で酸変性して界面接着性を向上させた PP を用いた。なお、 V_f （繊維体積含有率）は 20%とした。

2.2 既存リサイクル手法

CFRTTP は加熱溶融による再成形が可能のため、低コストのリサイクルが期待できるが、その研究は未発達である。先行研究によって、廃棄 CFRTTP を約 5 cm 角に破碎し、金型にランダムに並べてプレス成形するリサイクル方法が、比較的高い力学特性を維持した有効な方法であるとわかっている[1]

現在市場に流通している CFRP の大半は CFRTS であり、その難リサイクル性から埋立処分が主流である。CFRTS のリサイクルは樹脂を分解して炭素繊維 (CF) を取り出す必要があり、方法としては、熱分解や流動床、加溶媒分解などによって CF を回収する研究が進められている[2]。

3. CFRTTP のハイブリッドリサイクル

3.1 CMT ハイブリッドリサイクル

先行研究の発展した方法として、本研究では、Fig. 1 のように表皮部にフレッシュ材、コア部に破砕片からプレス成形したリサイクル材を用いるハイブリッドリサイクルを行った。リサイクル材の体積割合（リサイクル率）を、100%、83%、66%、49%と変えて、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と各種観察を行うことで、最適な割合を検討した。

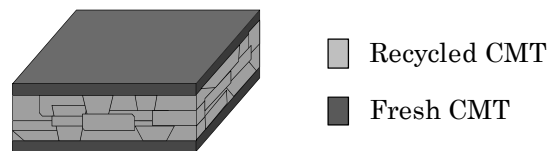


Fig. 1 Hybrid recycle

リサイクルによって曲げ特性は低下したが、ハイブリッドリサイクルによって回復した。フレッシュ材の割合を増やすほど、曲げ強度と弾性率は回復し、リサイクル率 66%では約 9 割の回復が達成できた。曲げ試験片はいずれも引っ張り側から破壊し、低い結果を示したリサイクル材の破壊の様子は、Fig. 3 の上図のように破壊面が斜めになることがあった。アイゾット衝撃値では低下は確認されなかった。

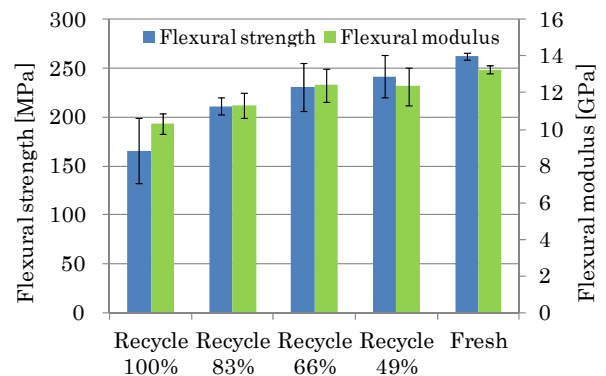


Fig. 2 Flexural properties of CMT hybrid recycle



Fig. 3 Breaking section of recycled CMT

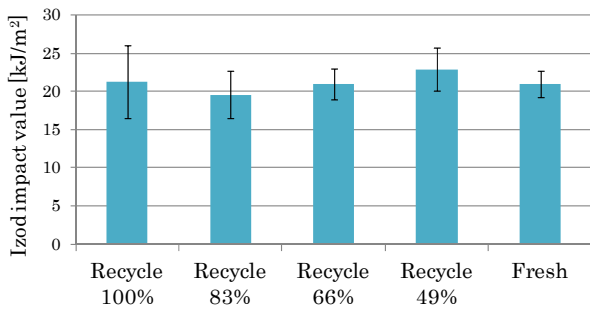


Fig. 4 Izod impact value of CMT hybrid recycle

X線CT装置で試験片の内部の様子を観察すると、リサイクル材とハイブリッド材ではFig. 5のような白い線が確認された。これはコア部の破砕片間の境界がウェルドとして残ったものだと考えられる。

樹脂を電気炉で焼き飛ばし、内部の繊維長を光学顕微鏡によって400本ずつ測定したところ、リサイクルプロセスによって平均繊維長がおよそ1mm程度短くなっていることがわかった。また、ハイブリッド材のコア部とリサイクル材、表皮部とフレッシュ材はそれぞれよく似た繊維長分布であった。

これらの結果から、リサイクル材の力学特性の低下の原因は、繊維の破断と破砕片間のウェルドであり、表皮部をフレッシュ材で覆うことでかなりの性能の回復をできることがわかった。

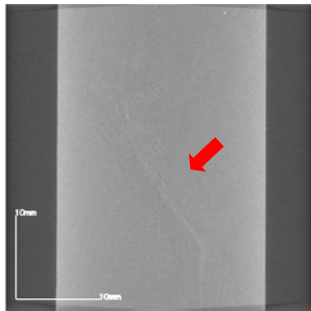


Fig. 5 X-ray photograph of CMT hybrid recycle

Table. 1 Average fiber length of CMT hybrid recycle

	Total [mm]	Core part [mm]	Surface part [mm]
100%	2.62	—	—
83%	—	2.44	3.46
66%	—	2.47	3.14
49%	—	2.69	3.59
Fresh	3.53	—	—

3.2 傾斜機能リサイクル

CMT ハイブリッドリサイクル材は、曲げにおいて引っ張り側から破壊していたので、その部分を強化できれば高い曲げ特性が期待できる。そこで、フレッシュ材の引っ張り側と両側、リサイクル材の両側の表皮部に、引っ張りに強い $V_f 50\%$ のCF/PP連続繊維UDテープ（三菱レイヨン・東洋紡開発品）を融着して成形した傾斜機能材料を作製し、3点曲げ試験による評価を行った。

結果として、曲げ特性は向上し、リサイクル材でもフレッシュ材とほぼ同等の結果を示した。また、

フレッシュ材の変化から、曲げ強度は引っ張り側の影響が大きく、曲げ弾性率は引っ張りと圧縮の両側の影響を受けることがわかった。このように、一部に高性能材料を用いるとリサイクル材の物性は大きく向上することから、CFRTPの曲げ特性において表皮部の寄与が大きいことがわかった。

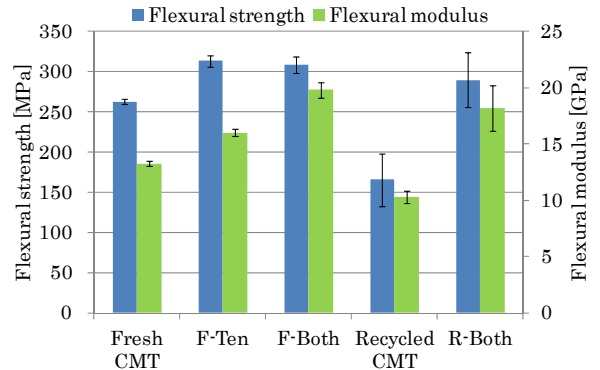


Fig. 6 Flexural properties of functionally gradient recycle

4. CFRTS 由来材料のハイブリッドリサイクル

4.1 回収CFによる混練リサイクル

CFRTS からCFを回収し、大型混練機でPPと混練して、プレス成形によってCFRTPとする混練リサイクルを行った。

CFの回収方法は加溶媒分解の一種である常圧溶解法を用いた。この方法は破砕などの予備加工が不要であり、常圧下で処理できることから、長繊維のCFを低コストで回収することができる[3]。PPの酸変性率は0.5%とし、2つのスクリーを持つ大型混練機によって、低速(25, 17 rpm)と高速(41, 27 rpm)の2つの回転速度で、混練時間を6分・9分・15分と変化させることで、計6種類の試験片を作製した。物性評価と各種観察によって最適な混練条件の検討を行った。

混練条件によって力学特性は変化し、曲げ・衝撃ともに遅い回転速度で短い混練時間の方が高い物性を示す傾向が見られた。しかし、6分間混練材は、成形板の様子を比較しても、十分に混ざっていない部分があくつか確認され、破壊様相と試験結果も試験片によって大きく異なっていた。また、15分混練すると、回転速度による差はほぼ無くなった。いずれの物性もCMTと比較するとかなり低い結果となってしまった。

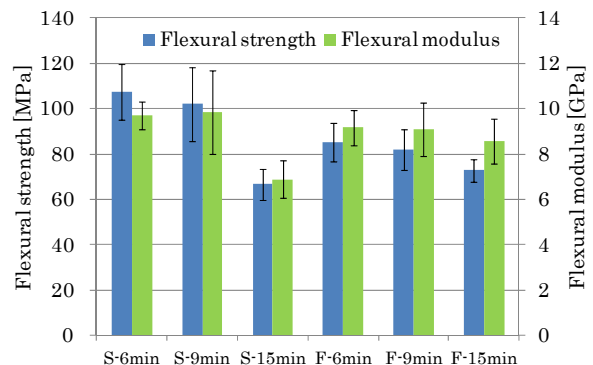


Fig. 7 Flexural properties of kneading recycle

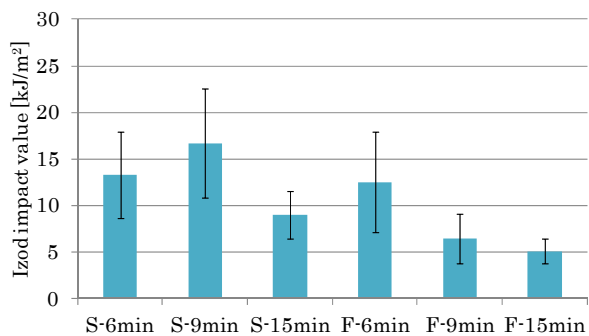


Fig. 8 Izod impact value of kneading recycle

X線CT装置による内部観察を行うと、混練条件によって内部の様子が大きく異なった。低速の6分混練材と15分間混練材をFig. 9に示す。6分間混練材では内部に多くのCFの塊が存在し、混練が進むほど拡散していく様子がわかる。また、高速混練材は、同じ混練時間の低速混練材と比べると、全体的にCFの塊の量は少なかったが、混練が進むと塊が無くなる同様の傾向が確認された。内部の様子から、最低でも9分以上の混練が必要であると思われる。

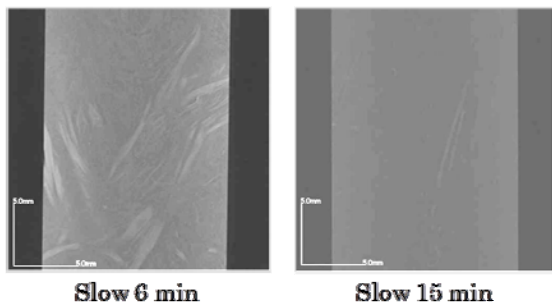


Fig. 9 X-ray photograph of kneading recycle

樹脂を焼き飛ばして繊維を回収すると、内部のCFは、長さ1mmにも満たない粉状の繊維と、5cm程度の長繊維の塊に二極化していた。そこで、網目が約2mmの金網でふるいにかけることによってそれぞれを分離し、その質量比を測定した。回転速度によって繊維が粉砕される速度が異なり、低速混練だと混練時間が長くてもある程度の長繊維が残っていたが、高速混練だと9分の時点でほとんど粉状CFしか存在していない状態となっていた。

粉状CFの平均繊維長を測定したところ、低速混練材の方が平均繊維長が長い傾向が観測されたが、時間経過とともに短くなり、15分の時点では混練速度によらず250μm程度に収束した。

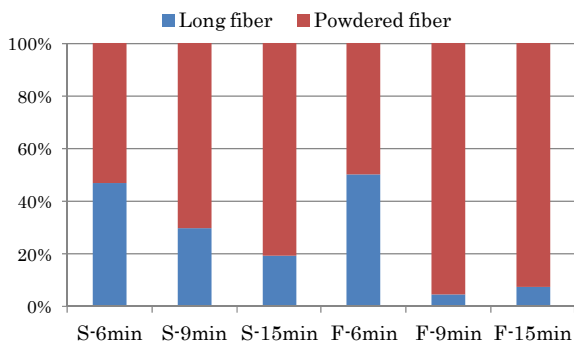


Fig. 10 State of CF in kneading recycle

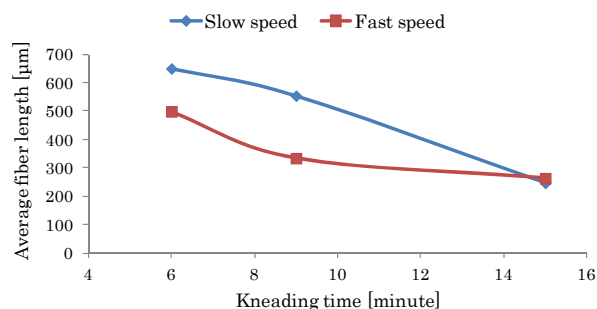


Fig. 11 Change of average fiber length

それぞれの結果から考察すると、長繊維CFの割合はアイゾット衝撃値に対する寄与が多少見られたが、力学特性全体に対して強い正の相関関係が見られたのは粉状CFの平均繊維長であった。このことから、十分に樹脂が含浸したCFの繊維長が力学特性においてかなり支配的である事がわかった。本来ならば回収CFの長い繊維長を生かして、高い力学特性を達成したかったが、今回の混練条件ではCFは塊として残るか、含浸しても粉状CFとなってしまう、長繊維CFを十分に含浸させることができなかった。つまり、混練リサイクルにおいて、繊維の状態の悪さと平均繊維長の短さが大きな課題であることがわかった。

4.2 混練ハイブリッドリサイクル

力学特性を向上させる方法として、混練リサイクル材をコア部、CMTを表皮部として用いた混練ハイブリッドリサイクルを行った。コア部には、比較的物性の高かった低速9分間混練材と、物性は低い安定している高速15分間混練材を使用し、コア部の違いによる影響を比較した。また、リサイクル率はCMT材において有効であった83%と66%とした。

表皮部にCMTを用いることによって、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すると、高い曲げ強度、弾性率、アイゾット衝撃値はいずれも大きく上昇した。一方、低速混練材の場合は、曲げ強度の回復は見られたものの、その度合いは高速混練材に劣り、弾性率、衝撃値はほとんど上昇しなかった。破壊時に層間剥離が多く見られたことから、内部に残っている長繊維CFの塊がリサイクル材とフレッシュ材との境界面の接着に悪影響を及ぼしたのではないかと考えられる。

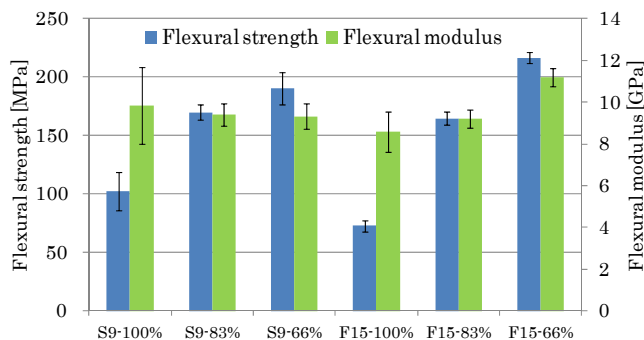


Fig. 12 Flexural properties of kneading hybrid recycle

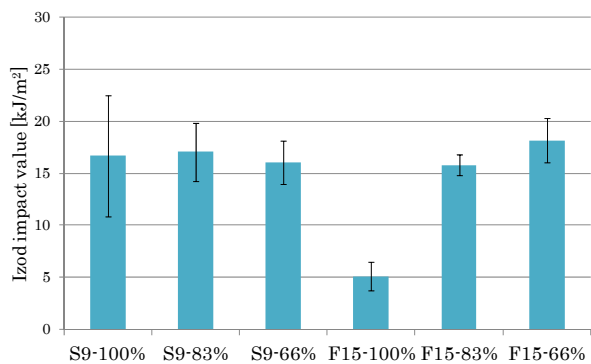


Fig. 13 Izod impact value of kneading hybrid recycle

5. リサイクル率と曲げ特性の関係

ハイブリッドリサイクルのコア部の違いによる影響について考察するため、表皮部であるフレッシュのCMT材の力学特性を100%とした場合のリサイクル率に対する各種ハイブリッドリサイクル材の力学特性の回復率の比較を行った。曲げ強度については、低速混練材の回復率があまり良くないものの、CMT材と高速混練材がフレッシュ材比80%以上にまで回復できた。このようにコア部の元々の力学特性による影響は小さく、かなり高い強度まで回復可能であった。曲げ強度は表皮部による影響が支配的であり、ハイブリッドリサイクルの効果が高いと考えられる。

一方、曲げ弾性率は、CMT材と低速混練材がリサイクル材では同程度であったが、リサイクル率を減らすとCMT材は上昇し、低速混練材は変化しなかった。高速混練材の曲げ弾性率は上昇していることから、これは低速混練材内部のCFの塊が表皮部との境界面の接着性に悪影響を与えたためだと考えられる。衝撃値も同様に、コア部の違いの影響により、低速混練材は回復しなかった可能性がある。

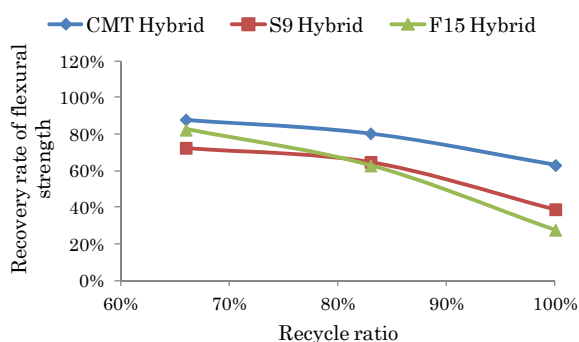


Fig. 14 Recovery rate of flexural strength

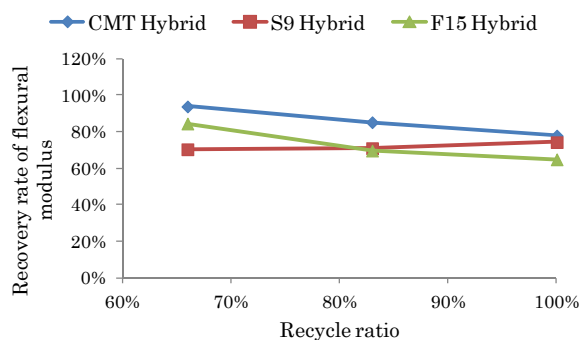


Fig. 15 Recovery rate of flexural modulus

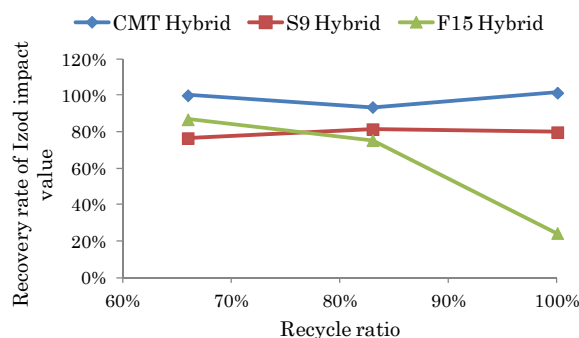


Fig. 16 Recovery rate of Izod impact value

6. 結論

本論文ではCFRTPとCFRTSそれぞれについて、一部にフレッシュ材を用いてCFRTPとするハイブリッドリサイクルを行い、以下の結論が得られた。

CMT材の破砕片から成形したリサイクル材の物性の低下は、表皮部の破砕片間の境界の影響が大きく、その部分をフレッシュ材で覆うことによって大きく回復した。また、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。

回収CFとPPによる混練リサイクルでは、よく樹脂に含浸した粉状CFの平均繊維長の影響が力学特性において支配的であった。長繊維であっても、塊として存在していたら物性への寄与は小さい。つまり、高い力学特性を達成するためには長い繊維長を保ったままよく含浸させる必要がある。

混練ハイブリッドリサイクルによって、元々かなり弱い材料であっても、CMT材に近い力学特性まで回復でき、コア部の力学特性はあまり重要ではなかった。また、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確認された。

これらのハイブリッドリサイクルによって、力学特性は大きく回復し、リサイクル材をフレッシュ材と同じ用途で展開するCFRPのセミクロスドのマテリアルループの実現の可能性が示された。しかし、この方法はフレッシュ材を必要とするため、過去の廃棄量よりも現在の生産量が多くなければ成り立たない。今後はCFRPの需要増加が見込まれているが、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だろう。

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ジット技術の開発」(平成20~24年度)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] 桐原貴大, リサイクル CFRTP の高機能化に関する研究, 2011年度東京大学大学院修士論文
- [2] Soraia Pimenta and Silvestre T. Pinho, Recycling carbon fibre reinforced polymers for structural applications, Technology review and market outlook, J. of Waste Management, 31 (2), pp.378-392, 2011
- [3] 前川一誠, 柴田勝司, 岩井満, 常圧溶解法によるFRPリサイクル技術, 日立化成テクニカルレポート, No.42, pp.21-24, 2004