2025年3月31日

報告書

実施期間 2024 年 5 月 20 日~2025 年 3 月 31 日

軽量化材料のリサイクル技術開発

CFRP リサイクルランダムシート化と樹脂再利用技術

学校法人金沢工業大学 革新複合材料研究開発センター

斉藤 義弘

概要

名称

軽量化材料のリサイクル技術開発 CFRP リサイクルランダムシート化と樹脂再利用技術

実施期間

2024年5月20日~2025年3月31日

開発/調査 代表者

学校法人 金沢工業大学 革新複合材料研究開発センター 所長 鵜澤 潔

実施者

学校法人 金沢工業大学 革新複合材料研究開発センター
所長 鵜澤 潔
研究員 斉藤 義弘
技師 乾 伸晃

- 1. 研究背景
- 2. 目的
- 3. 研究内容
 - 3-1. CFRP リサイクルランダムシート化技術
 - 3-1-1.工程端材および rCF 不織布によるプリフォームの検討
 - 3-1-2. VaRTM 成形法による予備成形
 - 3-1-3.ロボット積層によるランダムプリフォームの作成
 - 3-1-4. HP-RTM 成形による平板成形
 - 3-1-5. RTM 成形品の評価
 - 3-2. 樹脂再利用化技術
 - 3-2-1. 樹脂再利用化の技術動向
 - 3-2-2. 易分解性エポキシ樹脂を用いた CFRP 分離技術の検証
- 4. まとめ

1. 研究背景

CFRP はスチール、アルミよりも軽く、スチールに対して、約 50%の軽量化を可能とする軽量化材 料であり、航空機をはじめ、自動車でも一部の車の外板や水素タンクに用いられている。一方、使用 済自動車のリサイクルでは、鉄や非鉄は再資源化されているが、ASR(シュッダーダスト)と呼ばれる プラスチックを中心とした残渣は、現在は、サーマルリサイクルによる再資源化されているが、将来、 CFRP が ASR に混入され、サーマルリサイクルでは焼却残渣となり、また、再資源化設備を痛めてし まうことが懸念されている。また、カーボンニュートラルの観点より、炭素繊維の製造段階では、鉄 に比較し CO2 の発生が多いことから、CFRP からリサイクル炭素繊維を取り出し、新品の部品に活用 していくことにより、CO2 削減を低減することが重要である。

これまで、CFRP のリサイクルについては、日本自動車工業会で CFRP 適正処理の取り組みとして、 再資源化施設での CFRP の燃焼特性と課題を検証してきた。また、CFRP リサイクルの技術について は、熱分解法やケミカルリサイクル法などが研究及び実証されてきた。このような従来の取組は炭素 繊維が高価であることから、CFRP から炭素繊維をいかに高品質に回収することが課題とされてきた が、近年では炭素繊維のみならず、CO2 排出削減の観点から樹脂の再生利用も注目され研究開発が進 んでいる。また CFRP に加工される前の工程端材についても有効活用が求められている。

このように CFRP リサイクルにおいては、製造プロセスからEOLまで、経済性も満足しかつ CO2 の排出を最小限にするさらに踏み込んだ再生技術やインフラの検討、回収材料の活用技術が課題となっている。

2. 目的

本実証研究では、2つの技術検証に取り組んだ。1番目は CFRP の製造工程でドライ基材を切断す る際に発生する工程端材の有用活用のために、再製品化におけるリサイクル方法の技術検討と物性評 価を行った。2番名は、従来の熱硬化樹脂を用いた CFRP のリサイクルは、主に熱分解法により炭素 繊維を取り出すことに注力されてきたが、再生可能な樹脂材料を用いた CFRP の分解プロセスを検証 し、再生樹脂材料の課題明確化を目的とした。 3. 研究内容

- 3-1. CFRP リサイクルランダムシート化技術
 - 3-1-1. 工程端材および rCF 不織布によるプリフォームの検討

RTM(レジントランスファーモールディング)等による CFRP 製品の製造方法においては、 第一の工程としてロールから引き出された繊維基材から自動裁断機により製品形状によるパ ターンカットが必要になる。その際にパターンカットした残材が工程端材となる。従来はこれ らの端材は回収し、不織布等に加工され再利用が行われているが、不織布状にすると繊維の直 進性が失われることに加え嵩高になることから Vf(繊維体積含有率)を高くすることが困難 で高い機械特性を得ることができない。そこで工程端材を不織布にせず、パターンカットの工 程で残材を短冊状にカットし、繊維の直進性をいかした状態で利用することを検討した。

使用した材料は±45°の NCF (ノンクリンプファブリック 308g/m) で端材を 50mm× 25mm のテープ状にカットした。



図1 工程端材から短冊状に裁断したカットテープ材

近年、このようなカットテープ材は熱可塑樹脂をマトリックスとして均一に散布したランダム材としてプレス成形用中間基材などに適用されるケースがみられる。その際テープ材が厚い場合はテープの重なりによる段差が大きくなり樹脂リッチ部が形成され、強度の低下や樹脂の引け(硬化収縮)による表面品質の低下が懸念される。今回使用する NCF 材は 308g 目付で約 0.2mm と比較的厚い材料である。そこで、工程端材のカットテープの利用形態として、カットテープを均一散布したランダム積層材に加えて、CFRP 製品から回収された r CF(リサイクル炭素繊維)不織布を組合わせることでランダム材の厚さの不均一を緩和するプリフォームを検討した(図 2)。



図2 カットテープランダム材と rCF 不織布の組合せによる積層構成

ランダム層は 0°、±45°、90°の4方向の簡易的な配向とし、配向パターンをプログラム しカットテープ材を手作業により積層した。1 ply のランダム層は NCF 材 1 ply と同量の繊維 量(308g/m²)として4 ply を積層した。

3-1-2. VaRTM 成形法による予備成形

上記図2のプリフォームをVaRTM成形法によりエポキシ樹脂を含浸し予備成形を行った。 VaRTM成形のバック構成を図3に示す。基材サイズは300mm×300mmで基材の含浸性を確 認するためバックサイドにはフローメディアを使用せずピールプライのみとした。注入は約 70分で完了した。注入状況を図4に示す。



図3 VaRTM 成形 バック構成



図4 VaRTM 成形の状況

成形品の外観と断面観察結果を図5に示す。成形品のバックサイドはカットテープのラン ダム積層による凹凸が顕著であるが、板厚内部は断面観察により不織布層に一部ボイドが確 認できるが比較的良好な含浸状態が確認できた。

またレーザースキャンにより表面の凹凸および板厚を測定した。測定結果を図5に示す。 VaRTM 成形のため注入側板厚が若干厚くなる傾向があるが、カラーコンターに占めすよう に概ね均一な凹凸がみられる。板厚は最小2.1mm、最大3.8mm で局所的には最大で1.9mm の凹凸がみられ、平均板厚は3.0mm となった。この平均板厚と繊維重量(69.1g)から Vf を 計算で求めると43.0%となった。



図5 VaRTM成形品と断面観察結果(中央付近)



図6 レーザースキャンによる表面凹凸測定

3-1-3. ロボット積層によるランダムプリフォームの作成

カットテープの積層方法は、既存の技術として自由落下による散布法等があるが、カットテ ープ材料はランダム(等方性)配向だけでなく、異方性を持たせることで機械特性の向上など が期待できる。そのため任意の配向が可能なロボットによる積層を検討した。

図7に今回使用したロボット自動積層機(株式会社サンコロナ小田 所有装置)を示す。本 装置はカットテープホッパーに供給されたテープ片を画像認識により角度と位置を検出可能 であり、吸着ヘッドでピックアップしたテープをプログラムされた位置および角度に配置した 後、超音波のスポット加熱により固定がする装置である。

本装置は熱可塑テープ用に開発された装置のため、今回ドライテープ(樹脂の未含浸の材料) の適用についてはいくつかの課題が生じた。主な課題はテープの固定であり、本カットテープ はバインダーがあらかじめ塗布された材料であるが、ドライで柔らかい状態であるためカット テープの重なり状態によって超音波では十分な加熱状態を得ることが出来なかった。そのため 今回はスプレーノリにより固定を行ったが、図8に示すように一部のテープに位置および角度 に若干のずれが生じた。ドライテープの固定方法については改良が必要である。



図7 カットテープロボット積層機 (株式会社サンコロナ小田 所有装置)



図8 テープ配置のずれ

3-1-4. <u>HP-RTM</u> 成形による平板成形

VaRTM による予備成形結果を踏まえ、HP-RTM 法による平板成形を行った。HP-RTM は 量産性に優れた成形法方法であり、欧州をはじめ海外では自動車パーツの成形に多くの実績が ある。今回使用する金沢工業大学 ICC 所有の HP-RTM 装置の概要を図9に示す。



図9 HP-RTM 装置と HP-RTM Process

表1に成形するプリフォームの一覧を示す。比較対象としてバージン材の連続繊維 NCF7 ply をベンチマークとして各積層構成の成形を行った。試作①は予備成形と同じ積層構成で表 層に NCF 連続繊維、中間層にランダム材と rCF 不織布を使用した。試作②、試作③について はバージン材を使用せずカットテープと rCF 不織布ですべてリサイクル材の構成とした。さ らに試作④についてはカットテープをランダム配向ではなく整列させることで物性向上を狙 った。試作④のプリフォームを図 10 に示す。25×50mm のテープ片をラップせずに突き合せ で整列させ、次の層のテープ配置を縦横で半ピッチずらすことでテープをラップさせる配置と した。

すべての試作パターンは金型の設定で板厚 3.1mm、Vf を約 40%とすることで繊維形態の違

いによる物性比較を行った。また再外層の材料形態の違いよる表面品質の違いについても比較 を行った。樹脂は DIC(株)の速硬化エポキシ樹脂を使用した。

	基準		試作 ①		試作 ②		試作 ③		試作 ④	
	NCF 7 Ply		再外層NCF 0/90 +不織布+ランダム		ランダム+不織布		不織布+ランダム		整列+不織布	
積層 パターン										
日的,其准		・再外層のみNCF連続 繊維 ・不織布をランダム材の 板厚ばらつきの吸収層に する		・再外層をランダムにする ・不織布を中間にする		・再外層を不織布にする		・カットテープ	を整列させる	
			⇒連続繊維に対する性 能把握		⇒工程端材とリサイクル 材のみの性能把握 ⇒表面品質の確認		⇒試作②との性能比較 ⇒試作②との表面品質 の比較		⇒基準①、試作②との 性能比較 ⇒基準①、試作②との 表面品質の比較	
Vf	Vf 40%		÷	_	~		<i>←</i>		<i>←</i>	
寸法	550×600, t=3.1		←		÷	← •		_	÷	_
成形方法	HP-RTM		~		~		←		÷	_
カットテープ サイズ	25×50mm、±45		÷	_	÷	_	÷	_	25×50m	ım. 0/90
	積層構成	繊維目付 g/m2	積層構成	繊維目付 g/m2	積層構成	繊維目付 g/m2	積層構成	繊維目付 g/m2	積層構成	繊維目付 g/m2
1	0/90	308	0/90	308	ランダム	308	rCF不織布	166	整列	308
2	45/-45	308	rCF不織布	166	ランダム	308	ランダム	308	整列	308
3	0/90	308	ランダム	308	ランダム	308	ランダム	308	整列	308
4	45/-45	308	ランダム	308	rCF不織布	166	ランダム	308	rCF不織布	166
5	90/0	308	ランダム	308	rCF不織布	166	ランダム	308	rCF不織布	166
6	45/-45	308	ランダム	308	ランダム	308	ランダム	308	整列	308
7	90/0	308	rCF不織布	166	ランダム	308	ランダム	308	整列	308
8	_	_	90/0	308	ランダム	308	rCF不織布	166	整列	308
	合計繊維量	2,156		2,180		2,180		2,180		2,180

表1 試作パターン一覧



図10 試作④の整列プリフォーム

3-1-5. RTM 成形品の評価

HP-RTM 装置による成形を行った。成形条件等を表2および表3に示す。すべての成形品 は外観、内部(断面)ともに良好な成形結果が得られた。成形品の外観および断面観察結果を 表4に示す。

プレス機型締め圧	樹脂注入速度	真空度	金型温度	硬化時間
(ton)	(g/sec)	(kpa)	(℃)	(min)
200	37	-96.0	100	5

表 2 HP-RTM 成形条件

	積層パターン	基材重量(g) 実測値	樹脂注入量(g) 実測値	vf(%) 計算値
基準	NCF 7 Ply	728	782.9	39.5
試作①	再外層NCF 0/90 + 不織布+ランダム	759	777.0	41.2
試作②	ランダム+不織布	758	778.5	41.2
試作③	不織布+ランダム	738	786.7	40.1
試作④	整列+不織布	723	794.1	39.2

表3 繊維、樹脂重量(実測值)

	積層パターン	成形外観	外観拡大	断面
基準	NCF 7 Ply			
試作 ①	再外層NCF 0/90 + 不織布+ランダム			NCF 0/90 不織布 ランダム 不織布 NCF 0/90
試作 ②	ランダム+不織布			ランダム 不織布 うンダム 不織布 ランダム
試作 ③	不織布+ランダム			不織布 ランダム mm mm
試作 ④	整列+不織布			整列 不織布 EE EE EE

表4 成形品の外観および断面観察結果

成形品から曲げ試験用の試験片を切り出し、曲げ試験を実施した。曲げ試験は JIS K7074 規格により幅 15mm で行うが、カットテープ寸法が 25×50mm のため試験結果のばらつきを考慮し幅 35mm で行った。結果を以下に示す。



















図11 曲げ試験結果

	曲げ強度 平均(MPa)	標準偏差	曲げ弾性率 平均(GPa)	標準偏差
基準	652.6	31.6	39.5	1.1
試作 ①	674.2	46.8	40.6	2.4
試作 ②	399.2	12.9	35.4	3.5
試作③	373.9	15.4	22.9	1.4
試作④	517.8	41.8	55.1	1.4

表5 曲げ強度、弾性率(平均)



図12 曲げ強度、弾性率(平均)

曲げ試験から以下結果が得られた。

・基準と試作①の比較では、<u>強度、弾性率ともにほぼ同等の値</u>となった。曲げ試験においては 再外層の繊維配向が支配的となることから中間層にランダム層、不織布層の構成でも、ばらつ きは大きいものの平均値では同等の結果となった。

・試作②、試作③については、試作①より<u>弾性率、強度ともに低くなり</u>、特に再外層が不織布 の試作③では弾性率が大幅に低下した。試作②では再外層にカットテープがあるため弾性率の 低下は比較的抑えられたが、試験後の破壊形態ではカットテープの端部が破壊の起点となって いるため、強度は大きく低下している結果となった。

 ・試作④については、<u>弾性率は基準より高い値となった</u>。基準では0/90 と±45 の交互積層 (0/90 は 4Ply)に対し、試作④ではカットテープの繊維配向を0/90 にしたカットテープを 整列させ、外層に3 Ply ずつ合計6 Ply の積層構成となっているため弾性率は基準を上回る結 果となった。<u>強度については</u>試作②と同様にカットテープの端部が破壊の起点となることから 基準より低い結果となった。

	積層パターン	成形外観	0.25mm分解能	0.02mm分解能
基準	NCF 7 Ply		21 21 11 11 11 11 11 11 -11 -5100	6.000 3.1 3.1 3.1 3.1 3.1 5.000 2 - 3.0 4.000 4.000
試作 ①	再外層NCF 0/90 + 不織布+ランダム		21000 21 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11	
試作 ②	ランダム+不織布		21000 21 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11	
試作 ③	不織布 + ランダム		2100 21 11 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10	6.500 # 3.1 3.6 6 6 6 7 7 -3.6 -3.6 -3.6 -3.6 -3.6 -3.6 -3.6 -3.6
試作 ④	整列+不織布		2100 21 11 11 0.00 -11 -11 -2100	

表 6 成形外観

外観については全てのパターンにおいてツール面が転写され良好な結果が得られた。特に試 作②では最外層をカットテープのランダム層としたため、樹脂リッチ部の引けによるカットテ ープパターンによる凹凸の発生が懸念され、表4に示す断面観察結果ではテープ端部に樹脂リ ッチ層がみられるが、高分解能(0.02mm)の測定においてもランダムパターンの凹凸は見ら れなかった。また樹脂流動に伴うテープの流れも見られなかった。

カットテープを再外層にした試作④についても試作②と同様に表面の凹凸、テープの流れも 観察されなかった。

全体の板厚についてはいずれのパターンについても樹脂注入の中心部から遠い左右端部で 板厚がやや厚い傾向がみられたが 0.2mm 程度ありおおよそ均一な板厚となっている。

3-2. 樹脂再利用化技術

3-2-1. 樹脂再利用化の技術動向

従来 CFRP のリサイクルは炭素繊維の製造時のエネルギー負荷が高いことと、コスト的に も高価なことから、炭素繊維のみ高品質に回収し再利用する回収技術に焦点がおかれていたが、 近年では CO2 排出削減やクローズドリサイクルの観点から樹脂についても燃焼、または分解 して廃棄するのではなく、再利用可能にすることが求められている。特に風力発電の分野では すでに大量に製造されたブレードの廃棄が問題となっており(欧州では廃棄ブレードの埋め立 て処理を 2025 年度までに禁止)、今後製造するブレードについては分解再利用可能な樹脂を 採用することが検討されている。例えば欧州の風量発電 OEM 大手のシーメンスガメサでは分 解・再利用可能なエポキシ樹脂を適用した「Recyclable Brade」をリリースし、2024 年までに 廃棄物ゼロの風車(Zero-waste wind turbines)実現させるとしている。またフランスを中心に した産学連携の ZEBRA (Zero wastE Blade ReseArch) プロジェクトでは解重合可能なアクリ ル樹脂を用いることで、完全に解重合した樹脂、繊維を分離し、新しいバージン樹脂としての 利用や回収した高性能ガラス繊維の再利用の実証が行われ、実用化が目指されている。

自動車分野においても今後特に水素タンクや大型のバッテリーケース等に CFRP の使用が 増大することが見込まれており、樹脂再利用も含めた 100%クローズドなリサイクルを実施し ていくことが期待されている。





図 13 易分解性エポキシ樹脂を使用した高圧水素タンクデモンストレーター 写真左 Swancor (台湾)、写真右 Aditaya Byral (インド) (JEC World 2025)

3-2-2. 易分解性エポキシ樹脂を用いた CFRP 分離技術の検証

前項で述べたように、あらかじめ分解性を考慮した分子設計により溶剤等で比較的簡単な条件下で分解可能で、さらに分解物を再利用可能な樹脂がすでに開発されている。本研究では専用の溶剤で150°の加熱により分解可能なA社のエポキシ樹脂について分解性を検証した。この樹脂は風力発電ブレードへの採用が進んでおり、従来のエポキシ樹脂と同様な成形条件で VaRTM成形が可能なことも特徴であり、成形性についても検証を実施した。

・VaRTM 成形による成形性の確認

VaRTM 成形により A 社樹脂の成形性を確認した。基材は含浸状況の確認が容易なガラス繊維

を用いた。成形状況を図14に示す。バック構成は前章のリサイクル材の成形と同様である。



材料仕様 ・樹脂:A 社工ポキシ樹脂 ポットライフ: 300min(5hr) at25℃ 混合粘度:200~240mpa・s (at 25℃) ・繊維:GF-NCF ±45° サイズ:220×450mm 繊維: 8PLY 重量:360g

図 14 VaRTM 成形状況

フローメディア無しの状態で含侵は約 120 分で完了した。樹脂粘度は室温(25℃)で 200m Pa・s 程度であり、含浸性、VaRTM での成形性は通常のエポキシ樹脂と同等であった。

・GFRP 成形品の分解性の確認

VaRTM で成形した GFRP 板をメーカー指定の分解液、分解条件により分解性を検証した。 分解作業については(株)ミライ化成の協力により実施した。図 15 に分解作業の状況を示す。

分解工程



GFRP板 ・サイズ:30mm×30mm、t =3mm ・枚数 :2枚



・分解液:200g ・温度:150℃ ・スターラー攪拌:100rpm

図 15 分解作業の状況

分解液 200g を 150℃に昇温し、GFRP 板 30mm×30mm 2 枚を分解液に浸漬し、スターラ ーで攪拌しながら分解を実施した。分解開始から 8 時間まで観察を行った。(メーカー推奨は 5 時間)

分解状況を図 16、図 17 に示す。8 時間までは分解液の色が濃くなり、分解が進行している ことが推察されたがその後変化が見られなったため終了した。



図 16 分解液の状態



図 17 GFRP の状態

8時間浸漬した後、GFRPを取出し、洗浄、乾燥工程を行った。作業工程を図 18 に示す。

8時間の浸漬により GFRP は内部まで樹脂が軟化している状況が確認できたが、NCF の層 間が固着しているため、ピンセットで分離後、洗浄工程を行った。洗浄は再度新規の分解液 で攪拌洗浄し、その後流水中で 30 分洗浄しガラス繊維を回収した。

回収後のガラス繊維を250°Cで乾燥を行ったが、樹脂の残渣物が炭化したことから上記条件の洗浄工程では完全に分解物を分離するには不十分であると考えられる。

本プロセスでの分解の程度、残渣物の組成、最適な洗浄工程等、引続き分析、検討が必要 である。

洗浄·乾燥工程



図18 洗浄·乾燥工程

4. まとめ

本研究では、工程端材等を用いたリサイクル材の活用技術および易分解性樹脂の検証を行った。工程 端材の活用技術では従来の不織布ではなくバージン材の性能を生かすためカットテープでのプリフォー ムを検討した。カットテープ材はテープ厚が厚い場合、テープ端部の段差が破壊の起点となることが懸 念されたが、不織布や連続繊維との組合せにより、曲げ試験においてはバージン材と同等の性能が確認 できた。またテープ材を整列配向することでより高い性能が得られることも確認でき、さらにテープサ イズや配向等を最適化することで高い性能が得られることも今後期待される。

また、易分解性エポキシ樹脂の検証については、少量サンプルのため定量的な検証までは至っていな いが、一定の分解性能は確認できた。今後自動車パーツに最適化したクローズドリサイクルについてさ らに調査、検証を進める必要がある。

参考文献

1)自動車メーカー(自工会)の取組みについて,

https://www.meti.go.jp/shingikai/sankoshin/sangyo_gijutsu/haikibutsu_recycle/jidosha_wg/pdf/056_06 _00.pdf