耐熱性熱可塑樹脂複合材料の炭素繊維再利用を主眼としたリサイクル方法

Recycling methods for thermoplastic-matrix composites having high thermal stability in focusing on reuse of the carbon fibers

入澤寿平^{a),*}, 岩村亮佑^{a)}, 小澤慶記^{a)}, 小林更紗^{a)}, 田邊靖博^{a)}

Toshihira Irisawa^{a),*}, Ryosuke Iwamura^{a)}, Yoshiki Kozawa^{a)}, Sarasa Kobayashi^{a)} and Yasuhiro Tanabe^{a)}

This study has focused on the recycling of carbon fiber-reinforced thermoplastics (CFRTP) based on polyethersulfone (PES) that have a high thermal stability from the viewpoint of reusing the carbon fibers (CFs). The first recycling method is the remolding of the CFRTP; *i.e.*, the reuse of CFs through material reuse. From the viewpoint of collection, it is expected that the waste CFRTP is gathered in a shredded form. Therefore, shredded prepregs that simulate waste CFRTP were prepared, and discontinuous CFRTP was molded as reshaped CFRTP. The reshaped CFRTP had isotropic mechanical properties; the bending modulus and strength were 35 GPa and 400 MPa, respectively. The other recycling method is the reuse of the CFs. The matrix resin was removed by pyrolysis and chemical decomposition, and the CFs were recovered by a pyrolysis process (Re-pyro-CF) or a chemical process (Re-chem-CF). It is difficult to perfectly thermally decompose PES and it is also difficult to obtain clean surfaces of Re-pyro-CF. As the result under the optimum conditions in our work the fiber tensile strength decreased by 50% compared with fresh CF (Fre-CF). Meanwhile, Re-chem-CF depolymerized under ambient pressure using *N,N*-dimethylformamide could be recovered with a clean surface and its tensile strength was about the same as that of Fre-CF.

KEYWORDS: CFRTP, Recycle carbon fiber, Remolding, Thermoplastic

1. 緒言

炭素繊維強化プラスチック (CFRP) は、高い比強度・比弾性率などの特徴を活かし、1980年代からスポーツ分野や航空・宇宙分野を中心に用途展開が進められ、現在でも種々の新規な産業用途を開拓し需要を拡大し続けている材料である^{1),2)}。特に、航空機や自動車などの輸送機器にCFRPを使用した場合、機体・車体の軽量化の観点から省エネルギー化や二酸化炭素排出量を削減する効果が得られるため、輸送機器ではさらなる需要拡大が見込まれている³⁾。

実用化されているCFRPの母材にはエポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂が採用されている (このCFRPをCFRTSと表記する)。一方で、CFRTSの成形には長時間と多量な熱エネルギーを要するため、生産性と高コストが課題となっている^{4),5)}。この課題を解決する手段として加熱プレス成形などによる熔融成形により高速成形化が期待される熱可塑性樹脂を母材とした炭素繊維強化熱可塑性プラスチック (CFRTP) が注目されている^{4),7)}。

CFRTP開発は、低コスト、高生産性の観点から特に自動車用途向けに進められており^{3),9)}、母材樹脂としてコストの低いポリプロピレンやポリアミドなどの汎用性プラスチック (汎プ

ラ) が検討されている⁷⁾⁻⁹⁾。一方で、航空機用途でもCFRTPに対する期待は高まりつつあるが²⁾、この用途において母材を汎プラとした場合、耐熱性の観点から性能不足が懸念されている¹⁰⁾。そこで、筆者らは熱可塑性樹脂の中から耐熱性の優れたポリエーテルサルフォン (PES) (Fig. 1) に注目し、連続繊維強化型のCFRTPの母材樹脂として適合性を検討した¹¹⁾。PESは耐熱性樹脂に部類する芳香族系高分子の一種であるが、分子鎖に回転自由度の高い結合部位 (-O-, -SO₂-) を導入することにより、熱可塑性も有する。PESを母材とするCFRTPをホットプレスによって成形し、そのCFRTPが150℃まで構造材料として安定的に使用可能であることを報告した¹¹⁾。

ところで、CFRPの需要拡大が予想される中で、廃棄CFRP

Fig. 1 The chemical structure of PES.

* Corresponding Author, E-mail: irisawa.toshihira@material.nagoya-u.ac.jp

a) 名古屋大学大学院工学研究科：〒464-8603 愛知県名古屋市中千種区不老町

Graduate School of Engineering, Nagoya University: Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, Aichi 464-8603, Japan

http://dx.doi.org/10.7209/tanso.2017.175

の処理が大きな課題となりつつある。廃棄CFRPは使用済みのCFRPのほかに、CFRPの前駆体に当たるプリプレグ（炭素繊維織物に樹脂が含浸した状態のもの）の端材（切れ端）も挙げられ、現状ではこれらすべてが埋め立て処理されるか、熱源のみを回収する熱焼却処理によるサーマルリサイクルのみされている。しかし、炭素繊維およびCFRPの成形には既に多量の熱エネルギーを要していることを考慮すると、マテリアルリサイクルする手法開発が急務となっている^{3),4)}。こうした背景から近年、いくつかのCFRPのリサイクル技術が提案されている。一つはCFRPから炭素繊維を分離回収し再利用する手法であり、細かく分類すると化学処理によって樹脂を溶解させ炭素繊維を回収する常圧溶解法などの化学プロセス法¹²⁾と、熱により樹脂を分解させて炭素繊維を回収する熱分解プロセス法¹³⁾が挙げられる。回収炭素繊維の損傷評価、CFRPの強化繊維としてのポテンシャル評価が進められている。もう一つは、リユース・再成形によるリサイクルプロセスであるが、CFRTSでは再賦形は難しく、この手法ではCFRTPを中心に検討が進められている。CFRTPを粉碎した後に作製される再生ベレットあるいは細断したCFRTPをそのまま加熱溶融成形することが想定されるが、前述した汎用では繰り返しの熱履歴によって樹脂の劣化も懸念される²⁾。PESを母材としたCFRTPは航空機用途として開発が進められており、廃棄CFRPが課題となりつつある現状において、同時にリサイクル性を検討することは必須である。

そこで本研究では劣化を伴わない炭素繊維のリサイクル回収あるいは複合材料としての再成形リサイクル手法確立を主眼に、PESを母材とするCFRTPのマテリアルリサイクルについて考察した。まず、CFRTPの再成形によるリサイクルについて検討した。廃棄CFRPに関して、使用済CFRPは輸送の観点から数十mm角のスクラップ状での回収、プリプレグ端材は数十mm幅での回収が想定されている¹⁴⁾。そこで再成形するリサイクルCFRTPの形状として不連続繊維強化型のCFRTPを対象とし、スクラップされたCFRTPを模した20 mm角細断プリプレグからホットプレス法においてCFRTPを成形し、力学物性を評価することで再成形リサイクルにおける複合材料の劣化と炭素繊維の劣化との関係について考察した。なお、一部の細断プリプレグに、使用済CFRTPの再成形によるリサイクルも想定し、使用済CFRTPに負荷されているはずの成形時の熱履歴をあらかじめ付与した。不連続繊維強化型CFRTPの目標物性として、2012年まで実施されたNEDO「サステナブルハイパーコンポジット技術の開発」における自動車用途としての目標値であった、弾性率30 GPa、強度400 MPa等を等方的に実現することと設定した。つづいて、CFRTPから炭素繊維を分離し、回収する手法について検討した。この手法は、CFRTSへの展開あるいは母材樹脂が混在する場合でも適用が可能であり、より広範な複合材料のリサイクル技術となりうると考えられる。回収手法として熱によって樹脂を分解させる熱分解法と、溶媒に常圧で浸漬させ樹脂を溶解させる常圧溶解法を採用し、それ

ぞれの最適条件について検討した。また、回収した炭素繊維の力学物性と新品の炭素繊維の力学物性の比較を行い、リサイクルに伴う炭素繊維の劣化について考察した。

2. 実験

2.1 プリプレグ

汎用グレードのPAN系炭素繊維（3K: 3000本束品）を使用した平織物に、母材としてPESが約37 wt%の割合で含浸したプリプレグ（東邦テナックス株式会社提供品）を準備した。なお、PESは非晶性の熱可塑性樹脂であり、ガラス転移温度は220 °C付近（示差走査熱量(DSC)測定による実測値）である。

2.2 連続繊維強化CFRTPの成形¹¹⁾

CFRTPは、プリプレグを炭素繊維が0°, 90°となる向きに交互に9枚積層させ、280×280 mmの型内にてホットプレスすることによって成形した(Fig. 2(a))。ホットプレスは型内温度を320 °Cとし、一次加圧0.5 MPaで900 s、二次加圧2.5 MPaで1200 sの条件で行った。その後、直ちに型を取り出して、室温の水を循環させた金属プレートに挟み込み、2.5 MPa下で冷却させ、型から脱却することでCFRTPを回収した。CFRTPは280×280 mmの正形状、厚みは約1.7 mmであり、炭素繊維の体積含有率は約60 vol%であった。

成形した連続繊維強化型CFRTPの力学物性を理論値とともにTable 1にまとめる¹¹⁾。なお、平織物を強化繊維とした複合材料に適用可能な複合則^{11),15)}により理論値を計算した。先行研究で示したとおり¹¹⁾、PESを母材とする連続繊維強化型のCFRTPは室温で理論値の85%以上の物性値を実現しているほか、150 °Cにおいても弾性率を維持しつつ、金属材料と遜色ない強度(420 MPa)を有しており、熱可塑性樹脂を母材とするCFRTPとしては品質の高い物性値を実現している。

2.3 再成形によるリサイクルCFRTPの成形と物性評価

2.3.1 不連続繊維強化型CFRTPの成形

廃棄CFRTP（使用済CFRTPおよびプリプレグ端材）の再成

Fig. 2 Procedure of molding method for making (a) continuous and (b) discontinuous CFRTPs.

Table 1 The modulus and strength from bending tests at the room temperature and 150 °C for CFRTP with the theoretical values calculated from the rule of mixture.

Room temperature		150 °C		Theoretical value	
Modulus (GPa)	Strength (MPa)	Modulus (GPa)	Strength (MPa)	Modulus (GPa)	Strength (MPa)
63.5 ± 2.03	1090 ± 31.1	57.5 ± 0.84	419 ± 46.9	73.1	1361

±: Standard deviation

形を想定し、プリプレグを20 mm角に細断した。280 × 280 mmの型内に細断プリプレグをランダムに投入し、2.2と同条件にてホットプレスを行い、20 mm不連続繊維強化CFRTPを作製した(**Fig. 2(b)**)。細断プリプレグの分量は、CFRTPの厚みが約1.7 mmになるように設定した。使用済CFRTPの再成形を想定し、細断プリプレグから作製したCFRTPにもう一度2.2と同条件のホットプレスを行い、熱履歴を2倍としたCFRTPも作製した。

2.3.2 CFRTPの3点曲げ試験

CFRTPの力学物性評価として、3点曲げ試験を実施した。CFRTPを100 × 15 mmに切断し、それぞれを試験片とした。曲げ試験は、室温下で支点間距離80 mm、曲げ速度5 mm/minで行った。曲げ試験から得られた応力-歪み(S-S)曲線の傾きから弾性率、CFRTPの破断が生じた応力を強度として算出した。

また、比較として二次元等方的な不連続繊維強化型複合材料の弾性率および強度の理論値を(1)式で示す複合則¹⁶⁾によって計算した。

$$E_c = R_0 C_a V_f E_f + (1 - V_f) E_m, \sigma_c = R_0 C_a V_f \sigma_f + (1 - V_f) \sigma_m \quad \dots\dots\dots (1)$$

(E : 弾性率, σ : 強度, V_f : 繊維体積分率, $R_0 C_a$: 形状係数, c : 複合材料, m : 母材, f : 繊維)

なお、 $R_0 C_a$ は不連続繊維の長さ(アスペクト比)や配向による剛性利用率を示す係数である。今回、CFRTP中の炭素繊維のアスペクト比は十分大きく、二次元等方的に配向したと仮定し、 $R_0 C_a = 0.3$ とした¹⁶⁾。また、強化繊維および母材樹脂の物性値は、Fre-CFおよびPESフィルムの引張試験により実測した値を採用した。

2.3.3 PESの物性評価

CFRTP成形時の熱履歴による樹脂物性への影響を調査するため、熱重量(TG)測定、オストワルド粘度計を用いた固有粘度測定を実施した。TG測定は試料台に熱履歴がないPES(CFRTP母材として採用したPESと同一品)ペレットを設置し、空気雰囲気中で320 °Cまで直ちに昇温した後に30 min間320 °Cに保持した。昇温終了時点での重量を基準とし、30 min間の重量減少率を測定した。固有粘度測定では、熱履歴がないPESペレット、そのペレットをCFRTPの成形熱履歴と同様の条件でホットプレスしフィルム状としたもの、さらにもう一度同条件にてホットプレスを行い、熱履歴を2倍としたフィルムをそれぞれ*N,N*-ジメチルホルムアミド(DMF)に所定量溶解させ、30 °Cに設定したオストワルド粘度計内の落下時間を計測することにより、それぞれの熱履歴が与えられたPESの固有粘

Fig. 3 Schematic illustrations of (a) pyrolytic method and (b) depolymerization under ordinary pressure method to recover the recycled each CFs.

度を算出した¹⁷⁾。

2.4 リサイクル炭素繊維の回収手法と炭素繊維の力学物性評価

2.4.1 熱分解法によるリサイクル炭素繊維の回収

2.2で成形したCFRTPを約50 × 10 mmに切断した。任意のキャリアガスに置換可能な管状炉内の端にCFRTPを設置し、所定の温度に到達後に棒を用いてCFRTPを炉内の中心部に投入し、所定の時間をかけて母材樹脂を熱分解させた(**Fig. 3(a)**)。炉内を自然冷却させた後にリサイクル炭素繊維(Re-pyro-CF)を回収した。

熱分解条件の最適化を測るため、CFRTPの母材および強化繊維として使用したものと同一グレードのPESペレットおよび炭素繊維を準備し、熱重量(TG)測定を行った。TG測定は窒素雰囲気および空気雰囲気下において昇温速度を20 °C/minで実施した。また、炭素繊維単体が高温下においてどの程度損傷するかを評価するため、管状炉内に窒素雰囲気および空気雰囲気下にて所定の温度で設置し、熱履歴を付与した炭素繊維も準備した。

2.4.2 常圧溶解法によるリサイクル炭素繊維の回収

2.2で成形したCFRTPを約50 × 10 mmに切断し、スクリュウ管に投入した。スクリュウ管を寝かせた状態でDMFが完全に浸漬する量(重量比としてCFRTP: DMF=1:8程度)を注入し、45 °Cに設定したホットプレート上に静置させた(**Fig. 3(b)**)。一定時間静置後に、同量のDMFが注入されたスクリュウ管に回収物を移し、再度45 °Cに設定したホットプレート上に一定時間静置した。この作業を2回繰り返した。最後に取り出した炭素繊維をアセトンで洗浄後乾燥させ、リサイクル炭素繊維(Re-

chem-CF)を回収した。

溶解条件の最適化を測るため、一定時間放置後の残留物を回収し、アセトン洗浄後乾燥させ、その残留物重量の測定を行った。

2.4.3 炭素繊維の力学物性および結晶性評価と表面観察

新品の炭素繊維(Fre-CF)、Re-pyro-CF、およびRe-chem-CFの力学物性評価として、単繊維引張試験を実施した。JIS-R7606に従い、試長25 mmの試験片に対して引張速度1 mm/minとして各50回行った。炭素繊維の引張強度は最大荷重を繊維断面積で除した値として算出した。なお、繊維断面積は、繊維直径を各試験片に対してHe-Neレーザー回折法(JIS-R7607)にて測定することによって算出した。炭素繊維の引張弾性率は、本来装置コンプライアンスを加味した補正が必要であるが、今回リサイクル炭素繊維の繊維長が短いため、この補正を実施することができなかった。したがって、参考値となるが、引張応力が2 GPaとなる前後0.01 GPa区間のS-Sカーブの傾きを各繊維の引張弾性率と定義した。

各炭素繊維の結晶性の評価として、炭素繊維束の浮沈法による密度(d)測定および広角X線回折(WAXD)測定を実施した。炭素繊維束を隙間のないように1方向に引きそろえたWAXD用試料を作成した。WAXD測定はニッケルフィルタで単一波長化したCuK α 線を用いて対称透過法によって行った。得られた赤道方向の002面回折プロフィールから結晶子パラメータとして炭素網面の面間隔 d_{002} 、積層厚 L_c を算出した¹⁸⁾。また、炭素繊維の表面観察として繊維側面の走査型電子顕微鏡(SEM)観察を実施した。SEM観察は、炭素繊維には蒸着処理は行わず、加速電圧を15 kVとして実施した。

3. 結果と考察

3.1 CF RTPの再成形によるリサイクル

プリプレグ端材のリサイクルを想定した細断プリプレグから成形した不連続繊維強化CF RTPの力学物性について考察する。正方形状に成形したCF RTP板のある一辺に対し、0°, 45°, 90°方向に曲げ試験片を切り出し、各方向試料について3点曲げ試験を行った。その結果から得られた平均弾性率および強度を、二次元等方的な不連続繊維強化型複合材料の複合則¹⁶⁾によって計算した理論値とともにFig. 4に示す。それぞれの方向で弾性率、強度ともに大きな差は認められず、今回採用した成形手法によって等方的に不連続繊維強化CF RTPが得られることが明らかとなった。また、方向にかかわらず、弾性率はおおよそ35 GPa、強度は400 MPaの値を示した。一方で、理論値と比較するとそれぞれ弾性率および強度の達成率は約85と55%となり、連続繊維強化CF RTPの理論値に対する達成率と比較して低くなった。不連続繊維強化CF RTPの代表的な成形は混練後に射出成形などを行う手法であり、この場合、繊維長が短くなる短所を有する一方で、炭素繊維は母材樹脂内に単繊維として均一分散させやすい。今回採用した細断プリプレグをランダムに配置した後にホットプレス成形する手法では、ある程度の繊維

Fig. 4 The bending modulus and strength of discontinuous CF RTP cut into 0, 45, 90° direction with the theoretical values calculated from the role of mixture. Error bars mean the standard deviations.

Fig. 5 The bending modulus and strength of CF RTP with 1 or 2 times of thermal history. Error bars mean the standard deviation.

繊維長（今回は20 mm）を確保できるものの、母材樹脂内に単繊維として均一分散させることは難しく、ストランド（束）として分散していると考えられる。したがって、強度が理論値と比較して低い傾向を示したのは、炭素繊維の分散が十分ではなかったためと推察される。しかし、リサイクル材料であるにもかかわらず、不連続繊維強化CF RTPの物性目標値を達成可能なことが明らかとなった。

つづいて、使用済CF RTPの再成形によるリサイクルを想定し、成形時熱履歴によるCF RTPの力学物性への影響について検討する。熱履歴1回および2回としたCF RTPの3点曲げ試験から得られた弾性率および強度をFig. 5に示す。熱履歴が2回のCF RTPの曲げ弾性率および強度は熱履歴が1回のCF RTPと比較して高い値を示した。一般的な熱可塑性樹脂では、加熱成形時に加水分解などによる低分子量化が懸念される。一方で、PESは分子構造内に芳香環を有した耐熱性に優れた高分子であり、熱疲労に対して強い樹脂でもある。PESペレットをCF RTPの成形と同様条件（空气中320 °C）で保持した際の時間に対す

Fig. 6 The TG curve of PES films under 320 and 450 °C for 30 min.

Table 2 The intrinsic viscosity of PES obtained with thermal history with 320 and 400 °C.

Mold temperature (°C)	Intrinsic viscosity (dL/g)		
	Number of thermal history		
	0	1	2
320	0.319	0.319	
450	0.321	0.238	0.195

るTG曲線を比較として空气中450 °Cで保持した際の曲線とともにFig. 6に示す。また、Table 2にCFRTPの成形条件と同様の熱履歴（1回および2回）を付与したPESフィルムの固有粘度を、比較として450 °Cで成形したフィルムの結果とともにまとめる。450 °CではPESの熱分解に起因したと推察される重量減少が発現し（Fig. 6）、熱履歴を2倍とすることによって固有粘度の低下（すなわち分子量の低下）が観察された（Table 2）。これは、この温度の履歴は母材樹脂の劣化を誘引することを示している。一方で、320 °Cの熱履歴では、重量減少、固有粘度の低下ともに観察されなかったことから、PESの劣化は生じなかったと推察される。したがって、320 °Cの熱履歴では母材樹脂の組成・物性には影響を与えず、この温度での成形では懸念された熱履歴によるCFRTPの力学物性低下を引き起こさないことが明らかとなった。なお、熱履歴を2回とすることによって、CFRTPの力学物性がむしろ増大した傾向が認められたが、PESの再溶融によって、炭素繊維束へのPESの含浸性あるいはCFRTP中への炭素繊維の単繊維としての分散性の増大に起因したと推察される。

3.2 CFRTPから炭素繊維を分離・回収することによるリサイクル

CFRTP中から炭素繊維を分離・回収する手法として、最初に熱分解法によるリサイクル手法の検討を行う。熱分解法では、炭素繊維の分解・消耗による損傷を極力抑えつつ、CFRTPの強化繊維として再利用するために樹脂残渣を極力少なくする条件を探索することが重要である。Fig. 7(a)に炭素繊維のTG測定を行った結果を示す。炭素繊維は100~500 °Cにおいて

Fig. 7 The TG curve of (a) Fre-CF and PES films from 100 °C to 700 °C.

僅かに重量減少が進むが、これは炭素繊維束を結束させるために処理されたサイジング剤が分解酸化したためと考えられる。炭素繊維自体は、不活性ガスである窒素中であれば700 °Cまで大きな重量減少は観察されなかった一方で、空气中では570 °C付近から重量減少が生じた。炭素繊維の重量減少は炭素繊維表面の酸化分解によるものと推察され、この場合表面欠陥の発生による大きな強度低下が懸念される。実際に窒素および空气中600 °C、30 min保持した炭素繊維の引張強度と比べると、窒素中で保持した繊維ではFre-CFの強度をほぼ維持したのに対し、空气中で保持したものは40%程度低下した。Fig. 7(b)に空气中、窒素中でPESを昇温速度20 °C/min、最高到達温度700 °CとしてTG測定を行った結果を示す。PESは窒素中において570 °C付近から重量減少が進行するが、窒素中では35 wt%程度の樹脂残渣が残存した。空气中ではPESの分解温度が低温側に若干シフトするものの、最終的に残存する樹脂残渣は10 wt%程度となった。PESは分子構造内に芳香環を有しており炭素成分として残存しやすいこと、またガス化しにくい硫黄を直鎖内に有していることが要因として挙げられる。完全にPESを熱分解させることは難しいことが明らかとなった。以上の結果から熱分解法による炭素繊維回収に際し、炭素繊維に損傷を与えないためには極力窒素中において分解処理を行うことが好ましいが、PESを極力分解させるためには酸素存在下（空气中）で処理することが必要であると考察し、現段階での最適条件としてPESを母材とするCFRTPから炭素繊維を回収する最適条件を窒素中600 °Cで30 min保持後、空气中550 °C

で30 min処理することとした。このプロセスでも樹脂残渣は最終的に10 wt%以上であり、熱分解法によるリサイクル炭素繊維の回収は困難であることが明らかとなった。なお、回収炭素繊維の力学物性に関する考察は後述する。

次に、常圧溶解法によるリサイクル手法の検討を行う。常圧溶解法は、炭素繊維の分解・消耗による損傷に対する懸念は少ないが、熱分解法と同様に樹脂残渣を極力少なくする条件を探索することが重要である。Fig. 8にDMF中にCFRTPを30~120 minの所定時間浸漬させた後の重量減少率を示す。時間の経過とともにPESの溶解が進行し、90~120 min後にはほぼすべての母材樹脂を溶解させることが可能と明らかとなった。一方で、繊維束には手触り感として繊維間の膠着に起因したためと考えられる硬直さが残っていたため、DMFの交換後60 minの浸漬を2回繰り返す、完全にPESを除去した。得られた炭素繊維は、柔軟な繊維として回収され、PESを母材とするCFRTPは汎用的な溶媒として知られるDMFを用いることで、容易に樹脂を抽出し、炭素繊維が回収可能なことが明らかとなった。

Fig. 8 Mass loss ratio of CFRTP during depolymerization under ordinary pressure at 45 °C.

回収炭素繊維の力学物性に関する考察は後述する。

Fig. 9にFre-CF, Re-pyro-CFおよびRe-chem-CF側面のSEM像を示す。Fre-CF側面の繊維長さ方向に観察されるしわは、CF前駆体繊維の湿式紡糸工程の際に形成されるものと推察される。Re-chem-CF側面にも同様に観察され、PESが完全に除去できていることがSEM像によっても支持された。一方で、Re-pyro-CF側面には多数の樹脂残渣と推察される付着物が観察され、SEM像からも熱分解法によるリサイクル炭素繊維の回収の難しさが明らかとなった。最後にTable 3に各炭素繊維の引張弾性率、強度、密度および d_{002} , L_c をまとめる。炭素繊維の引張弾性率は、結晶子サイズの発達度具合と高い相関がある¹⁹⁾。Re-pyro-CF, Re-chem-CF共にFre-CFとほぼ同程度の密度および結晶子サイズを有しており、実際に弾性率にも差は生じておらず、リサイクル後も弾性率が維持された。炭素繊維の結晶子サイズは炭素化時の焼成温度と高い相関があることが知られている¹⁹⁾。PAN系炭素繊維の焼成温度は1000~1500 °C程度であるが²⁾、常圧溶解法では加熱工程（熱履歴）はなく、熱分解法で与えられる熱履歴も最高で600 °Cであり、焼成温度よりも低い。したがって、どちらの手法でも炭素繊維の結晶子サイズに影響を与えず、弾性率には変化が生じなかったものと考えられる。一方で引張強度に関し、Re-chem-CFではFre-CFと比較して低下は見られなかったものの、Re-pyro-CFでは著しい低下が生じた。常圧溶解法では、樹脂を完全に除去ができおり繊維

Table 3 The tensile modulus, strength, $c/2$, L_c and density of Fre-, Re-pyro- and Re-chem-CF.

Type of CFs	Tensile test		WAXD		Sink-float
	Modulus (GPa)	Strength (MPa)	d_{002} (nm)	L_c (nm)	Density (g/cm ³)
Fre-CF	213 ± 14	3.99 ± 0.72	0.354	1.43	1.79
Re-pyro-CF	208 ± 12	2.31 ± 0.53	0.355	1.38	1.78
Re-chem-CF	211 ± 20	4.01 ± 0.75	0.352	1.47	1.79

Fig. 9 SEM images of (a), (b) Fre-CF, (c), (d) Re-pyro-CF, (e), (f) Re-chem-CF.

表面に応力集中源になるような異物も存在しないほか、攪拌等の繊維間の接触が生じるような処理も行っておらず新たな欠陥が生じる可能性も低いと考えられる。したがって、実際に常圧溶解法では繊維の強度低下が生じなかったと考えられる。しかし、熱分解法では、繊維表面に樹脂残渣が多量に残存しており応力集中源になる可能性があること、また樹脂を極力分解させるために空気中で熱分解処理を行ったため繊維表面の酸化分解も懸念される。したがって、今回の条件で実施した熱分解法から回収されるリサイクル炭素繊維には著しい強度低下が生じたものと推察される。

4. 結 論

PESを母材とするCFRTPのマテリアルリサイクル手法に関して、プリプレグ端材および使用済CFRTPを再成形することによるリサイクル手法と、熱分解法および常圧溶解法によるCFRTPからリサイクル炭素繊維を分離し、回収するリサイクル手法について検討を行った。

プリプレグ端材の再成形によるリサイクルを想定した、20 mm角に細断したプリプレグから不連続繊維強化CFRTPを成形し、その力学物性を評価したところ、等方的に弾性率35 GPa、強度400 MPaを達成するCFRTPが得られることが明らかとなった。また、使用済CFRTPからの再成形を想定し、熱履歴を2倍とした不連続繊維強化CFRTPも成形し、力学物性を測定したところ、熱履歴が1回のCFRTPと比較して力学物性は増大した。PESの熱分解による劣化が懸念されていたが力学物性の低下は伴わず、むしろ炭素繊維の均一性・分散性が増大したためと考察した。炭素繊維を含め、界面、母材樹脂に大きな劣化を与えずに再成形可能なことを示すことができた。

CFRTPから炭素繊維を分離し、回収するリサイクル手法については、熱分解法ではPESが芳香族高分子であること、分子構造内に硫黄が存在するなどの要因で完全にPESを分解させることは難しいことがわかった。一方、常圧溶解法では汎用的な溶媒であるDMFを用いることによって容易にPESを分解させることが可能であることがわかった。回収炭素繊維の弾性率は、リサイクル処理時の熱履歴による結晶子サイズの変化はないため、新品の値を維持していた。強度については、常圧溶解法で回収した炭素繊維は新品の値をほぼ維持していた。しかし、熱分解法で回収した炭素繊維の値は大きく低下した。熱分解時に残存した樹脂残渣への応力集中、あるいは分解時の繊維表面の酸化分解による損傷に起因したものと考察した。

PESを母材とするCFRTPのリサイクル手法を検討したが、熱分解法によるリサイクル炭素繊維を回収する手法に関しては適切な条件を見いだせず、その手法の難しさが明確となった。一方、不連続繊維強化CFRTPへの再成形、あるいは常圧溶解法によるリサイクル炭素繊維の回収は、目的物の特性低下を伴わない手法であり、将来的に実用可能な成果を提示できた。本

研究はPESを母材とするCFRTPの開発の一環でもあるが、高いリサイクル性を有していることが示された。

謝 辞

本研究は、東邦テナックス株式会社から試料の提供を受けて行った。また、本研究はJSPS科研費、JP16K18245の助成によって実施した。関係者各位に御礼を申し上げます。

文 献

- 1) C. Soutis, *Mater. Sci. Eng. A* **412** (2005) 171-176.
- 2) T. Irisawa, *Seikei-Kakou* **28** (2016) 260-264 [in Japanese].
- 3) J. Takahashi, *Zairyou (J. Soc. Mater. Sci., Jpn.)* **57** (2008) 852-855 [in Japanese].
- 4) H. Zushi, M. Tamura, I. Ohsawa, K. Uzawa, J. Takahashi and H. Yasuda, *Nihon Fukugou Zairyou Gakkaishi (J. Jpn. Comp. Mater.)* **32** (2006) 153-162 [in Japanese].
- 5) G. Ben, K. Sakata and W. Ishida, *Nihon Fukugou Zairyou Gakkaishi (J. Jpn. Comp. Mater.)* **41** (2015) 112-121 [in Japanese].
- 6) A. R. Offringa, *Compos., Part A Appl. Sci. Manuf.* **27** (1996) 329-336.
- 7) K. Tanaka, H. Kashiara and T. Katayama, *Zairyou (J. Soc. Mater. Sci., Jpn.)* **60** (2011) 251-258 [in Japanese].
- 8) X. Yan, Y. Imai, K. Nagata, K. Shimamoto and Y. Hotta, *Polymer* **55** (2014) 6186-6194.
- 9) F. Rezaei, R. Yunus, N. A. Ibrahim and E. S. Mahdi, *Polym. Plast. Technol. Eng.* **47** (2008) 351-357.
- 10) E. C. Botelho, J. C. Bravim Jr., M. L. Costa and M. C. Magalhaes de Faria, *J. Aerosp. Technol. Manag.* **5** (2013) 241-254.
- 11) T. Irisawa, R. Hashimoto, M. Arai and Y. Tanabe, *Sen'i Gakkaishi (JFST)* **73** (2017) 61-66 [in Japanese].
- 12) K. Shibata, *Nihon Secchaku Gakkaishi (J. Adhe. Soci. Jpn.)* **42** (2006) 153-157 [in Japanese].
- 13) L. O. Meyer, K. Schulte and E. Grove-Nielsen, *J. Compos. Mater.* **43** (2009) 1121-1132.
- 14) T. Fujii and K. Okubo, *Sen'i Gakkaishi (JFST)* **71** (2015) 535-546 [in Japanese].
- 15) K. Fujii, *Zairyou (J. Soc. Mater. Sci., Jpn.)* **19** (1970) 934-942 [in Japanese].
- 16) W. Nagatsuka, T. Matsuo, T. Murakami and N. Hirano, *Nihon Fukugou Zairyou Gakkaishi (J. Jpn. Comp. Mater.)* **41** (2006) 75-84 [in Japanese].
- 17) N. Shibukawa and A. Nakamura, *Kobunshi Kagaku* **11** (1954) 142-148.
- 18) M. Shioya and A. Takaku, *TANSO* **1989** [No. 139] 189-198 [in Japanese].
- 19) D. D. Edie, *Carbon* **36** (1998) 345-362.

入澤寿平

名古屋大学大学院工学研究科材料
デザイン工学専攻 助教