

平成31年度
戦略的基盤技術高度化・連携支援事業
戦略的基盤技術高度化支援事業

「新規常温水中リサイクル炭素繊維の量産技術確立とそれを利用した
高強度樹脂複合材の開発」

研究開発成果等報告書

令和2年8月

担 当 局 東北経済産業局

補助事業者 地方独立行政法人青森県産業技術センター

目 次

第1章 研究開発の概要

- 1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標
- 1-2 研究体制
- 1-3 成果概要
- 1-4 当該研究開発の連絡窓口

第2章 本論

- 2-1 炭素繊維の新規常温水中リサイクル技術確立と樹脂複合体強度の課題への対応
 - 2-1-1 常温酸アルカリ水中リサイクル技術の確立
 - 2-1-2 リサイクル炭素繊維の評価分析
 - 2-1-3 マスターバッチ化におけるリサイクル炭素繊維の繊維長の変化の検証
 - 2-1-4 リサイクル炭素繊維・樹脂複合体の力学的強度評価
- 2-2 リサイクル炭素繊維・樹脂複合体の高強度化の課題への対応
 - 2-2-1 水系反応性高分子による表面処理と複合体の力学的特性評価
 - 2-2-2 水系反応性高分子及びカーボンナノチューブによる表面処理と複合体の力学的特性評価

第3章 全体総括

- 3-1 研究開発成果まとめ
- 3-2 研究開発後の課題
- 3-3 事業化展開について

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

(1) 研究開発の背景

炭素繊維は軽量かつ高強度で、炭素繊維強化プラスチック（CFRP）として航空機やスポーツ用品等に広く使用されている。今後、炭素繊維の需要は急激に拡大すると考えられており、それに伴いCFRP 廃材や端材が多く排出されることが想定される。炭素繊維は製造時の環境負荷が高いため（鉄と比較して約5倍）、環境負荷低減の観点からCFRP リサイクルシステムの確立が必要とされてきた。

CFRP リサイクルシステムの確立のためには、金属等の別材料からの置き換え、バージン炭素繊維から安価なリサイクル品への置き換えを目的とした市場の要求を満たす必要がある。これらの要求を満たすためには既存材料と比較して性能・コスト双方での優位性が求められているが、既存のマトリックス分解CFRP リサイクル法である熱分解法、超（亜）臨界法、溶解法、電解酸化法はいずれもリサイクルの工程での性能低下、形状変化、コスト面での問題があり、市場の要求を満たすことができなかった。

炭素繊維は繊維単体で使用されることは少なく、合成樹脂と複合材料化し使用される。そのため、複合材料化した際に既存材料と同等以上の性能を発現することが要求されるが、既存の熱分解法や電解酸化法ではコンタミ（CFRP 内エポキシ樹脂由来の樹脂残渣）や界面特性の変化、繊維の熱劣化によりその要求に答えられないという問題があった。超（亜）臨界法や溶解法の場合も、得られるリサイクル品が綿状になり炭素繊維-合成樹脂混合の際に使用する2軸押出機へのハンドリング性が悪く複合材料化できない、高温・高圧下条件を要するためコストが高くなるといった問題があった。これらが原因となり、現在に至るまでリサイクル炭素繊維の普及は進んでこなかった。

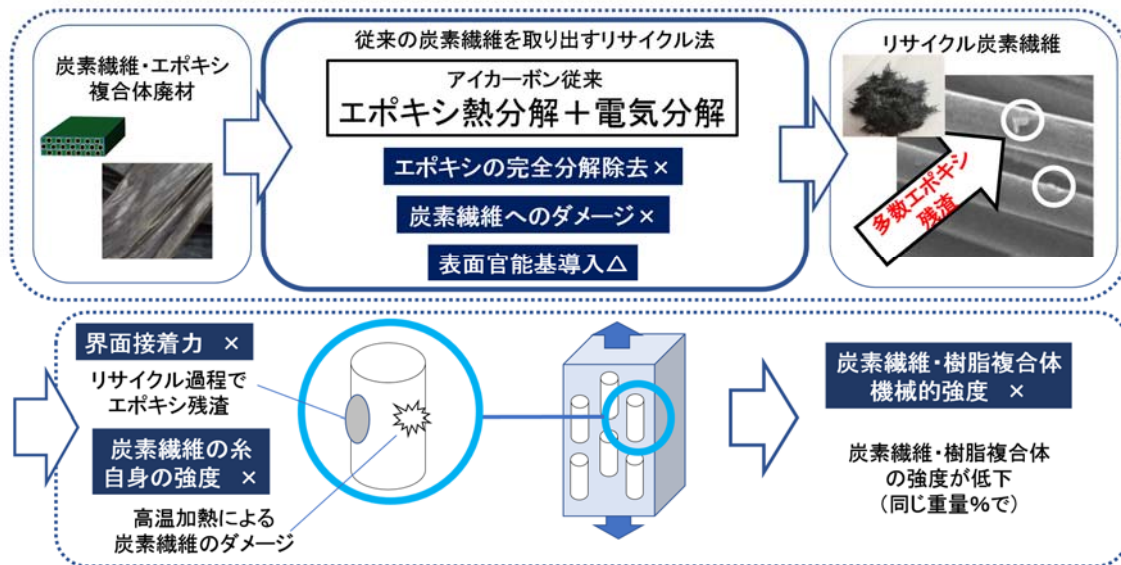
川下分野横断的な共通の課題・ニーズとして、低コスト化と高機能化がある。この市場の要求に応えるべく、具体的には

- ① リサイクルの低コスト化 ② 炭素繊維の高機能化 ③ 樹脂複合材の高強度化

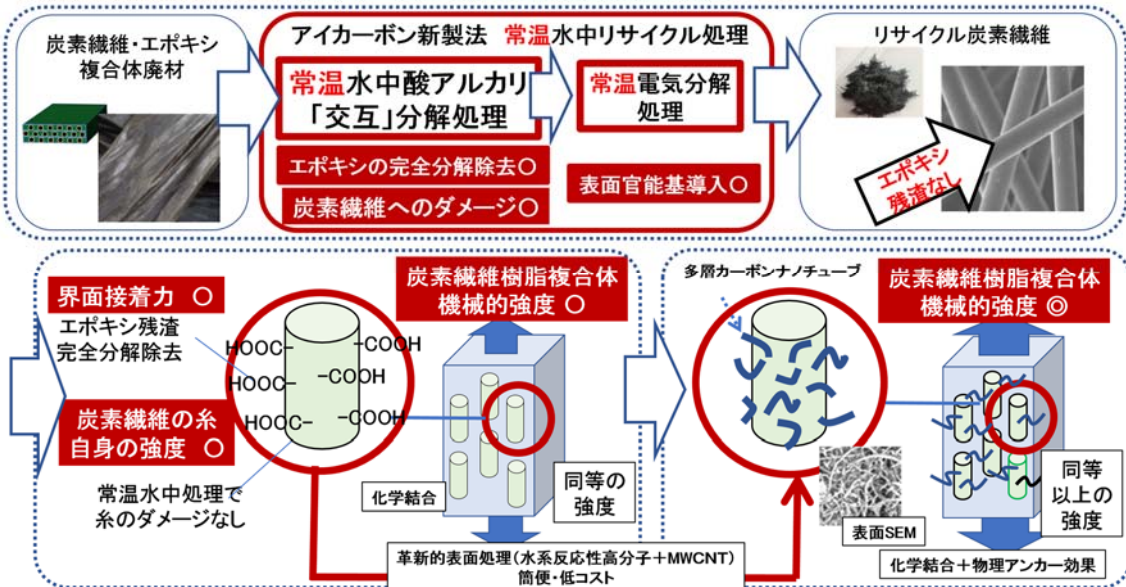
の全てにおいて、既存材料と同等以上の優位性を持つCFRP リサイクルシステムの確立が

求められてきた。

【従来技術】(従来のリサイクル法と樹脂複合体の課題)



【新技术】(新規な常温リサイクル法と樹脂複合体の特徴)



(2) 研究目的および目標

本研究は、新規開発した化学分解リサイクル法である「常温水中リサイクル法」により市場要求を満たす CFRP リサイクルシステムの確立が主たる目的である。「常温水中リサイクル法」は常温・常圧下で酸とアルカリ液を用いて交互に CFRP を処理することで、CFRP 中のエポキシ樹脂のみを分解し、リサイクル炭素繊維（以下、RCF）を取り出す方法である。取り出した RCF は、今後スポーツ・自動車分野での需要が見込まれるナイロン樹脂を用いて樹脂複合化し商品化する。

本研究では、100kg/日の製造に対応できる量産技術、ナイロン11との樹脂複合体強度が市販品（アルケマ社製 BSR30）強度と同等以上となる技術を確立し、さらには RCF・樹脂複合体を高強度化するためのコストアップを100円/kg以下とし、ナイロン11との樹脂複合体強度を1.25倍に高めることを目標とする。ちなみにナイロン11は天然素材を原料とした熱可塑性樹脂である。

より具体的に以下のサブテーマに分けてそれぞれ高度化を図る。

【サブテーマ1】

炭素繊維の新規常温水中リサイクル技術確立と樹脂複合体強度の課題への対応

① 常温酸アルカリ水中リサイクル技術の確立

常温酸アルカリ水中リサイクルにおいて100kg/日製造のための量産化要素技術を確立する。

② リサイクル炭素繊維の評価分析

リサイクル炭素繊維における樹脂残渣が0.3wt%以下、
単系の引張強さが5300MPa、
表面酸性官能基量が 1×10^{-7} mol/g以上であることを確認する。

③ マスターバッチ^{*}化におけるリサイクル炭素繊維の繊維長の変化の検証

RCFが60wt%以上のマスターバッチ化を実現する。

^{*} マスターバッチ：高濃度炭素繊維含有樹脂複合体

④ リサイクル炭素繊維・樹脂複合体の力学的強度評価

ナイロン11との樹脂複合体が市販品（アルケマ社製 BSR30）の強度と同等以上

となることを確認する（グラムオーダー）。

【サブテーマ2】

リサイクル炭素繊維・樹脂複合体の高強度化の課題への対応

①水系反応性高分子による表面処理と複合体の力学的特性評価

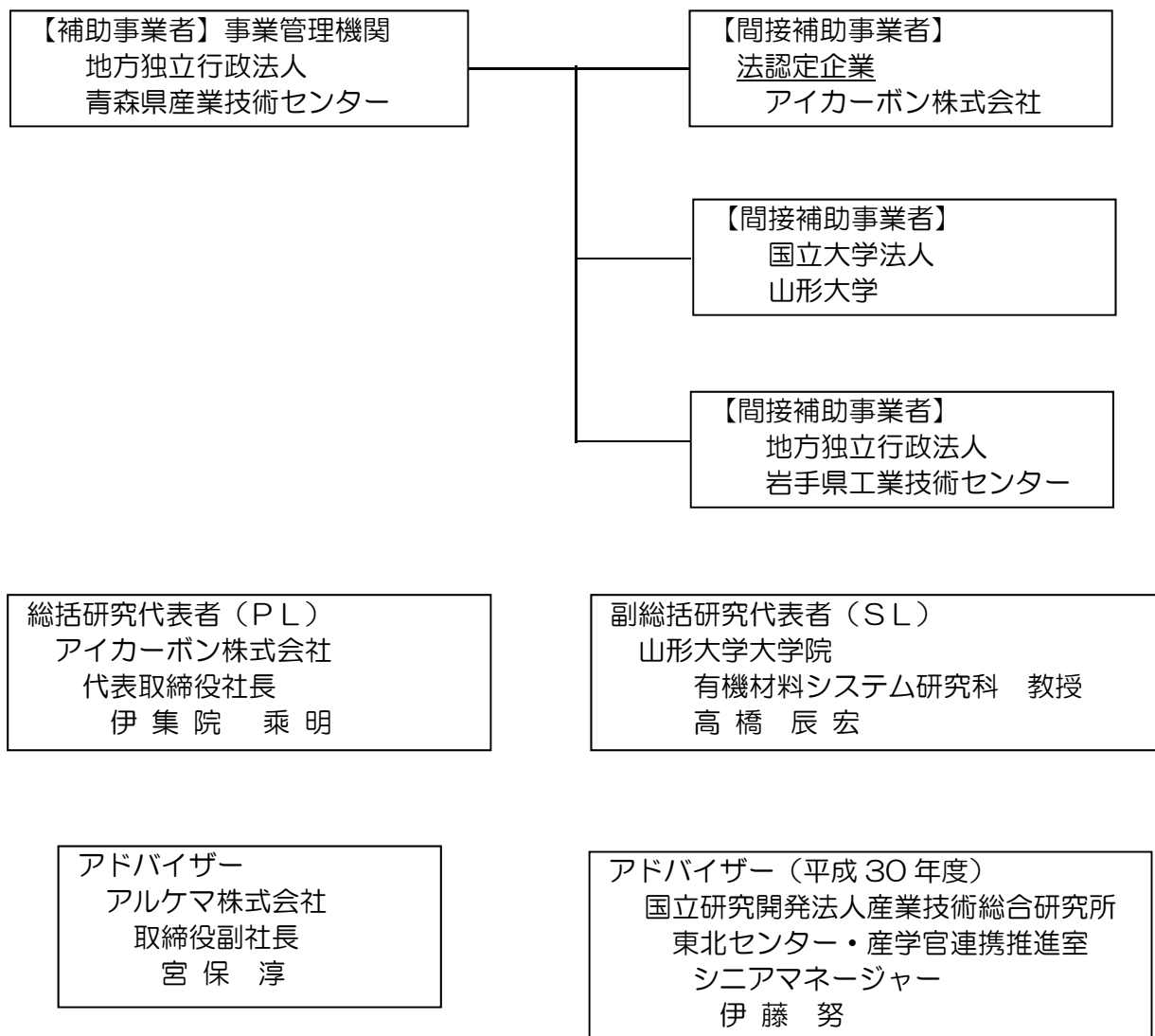
製造コストが100円/kg以下で、キログラムレベルでのリサイクル炭素繊維の反応性高分子被覆法を確立する。

②水系反応性高分子及びカーボンナノチューブによる表面処理と複合体の力学的特性評価

製造コストが100円/kg以下で、ナイロン11との樹脂複合体強度が市販品（アルケマ社製 BSR30）強度の1.25倍を達成する。

1-2 研究体制

1-2-1 実施体制



1-2-2 研究者等氏名

(1) 研究員

アイカーボン株式会社

氏名	所属・役職	備考
伊集院 乗明	代表取締役社長	PL
神谷 一男	製造部長	
葛西 有希	技術担当・主任研究員	平成 30 年度
赤坂 幸介	技術担当・研究員	令和元年度
円子 春菜	技術担当・研究員	令和元年度
池田 江利子	経理担当	
秋田 由也	製造担当	平成 30 年度
佐々木 悠馬	製造担当	令和元年度
木村 千賀子	製造担当	
林 亮	製造担当	
武田 ゆみ子	製造補助員	平成 30 年度
木村 里美	製造補助員	平成 30 年度
板橋 友香	製造補助員	

国立大学法人 山形大学

氏名	所属・役職	備考
高橋 辰宏	大学院有機材料システム研究科 教授	SL
後藤 晃哉	米沢キャンパス 有機エレクトロニクスイノベーションセンター プロジェクト教員（助教）	
鈴木 大河	大学院 有機材料システム研究科 有機材料システム専攻 博士前期課程	

地方独立行政法人 岩手県工業技術センター

氏名	所属・役職	備考
鈴木 一孝	機能材料技術部・首席専門研究員兼部長	
村上 総一郎	機能材料技術部・主任専門研究員	
村松 真希	機能材料技術部・主任専門研究員	
樋澤 健太	機能材料技術部・専門研究員	

地方独立行政法人青森県産業技術センター八戸工業研究所

氏名	所属・役職	備考
高柳 和弘	技術支援部・研究管理員	

(2) 管理員（事業管理機関）

地方独立行政法人青森県産業技術センター

氏名	所属・役職	備考
齋藤 幸司	八戸工業研究所・総括研究管理員（技術支援部長）	平成30年度
佐々木 正司	八戸工業研究所・総括研究管理員（技術支援部長）	令和元年度

1-2-3 協力者及び指導・協力事項

アドバイザー 氏名	所属／主な指導・協力事項
宮保 淳	アルケマ株式会社／リサイクル炭素繊維の用途開拓、事業化アドバイス
伊藤 努	国立研究開発法人産業技術総合研究所 東北センター・産学官連携推進室／炭素繊維や複合材・力学特性・界面の影響に関する専門的アドバイス（平成30年度）

1-3 成果概要

研究項目	要素技術	研究開発目標値	成果	目標達成：○ 未達：×
サブテーマ1 炭素繊維の新規常温水中リサイクル技術確立と樹脂複合体強度の課題への対応	量産化	100kg/日	108kg/日	○
	樹脂残渣	0.3wt%以下	装置の誤差範囲 0.5wt%以下	— (装置精度限界)
	単糸の引張強さ	5300MPa	5597MPa	○
	表面酸性官能基量	1×10^{-7} mol/g以上	1×10^{-6} mol/g以上	○
	マスターバッチの炭素繊維比率	60wt%以上	90wt%	○
	市販品に対するRCF-ナイロン11樹脂複合体強度比	1	1.2倍	○
サブテーマ2 リサイクル炭素繊維・樹脂複合体の高強度化の課題への対応	製造コスト	100円/kg以下	100円/kg以下	○
	市販品に対するナイロン11樹脂複合体強度比	1.25倍	1.55倍	○

1-4 当該研究開発の連絡窓口

アイカーボン株式会社

代表取締役社長 伊集院乗明 (PL)

TEL 080-9422-2758

E-mail: noriaki_ijuin*aicarbon.co.jp (メールの際は*を@に変えてください)

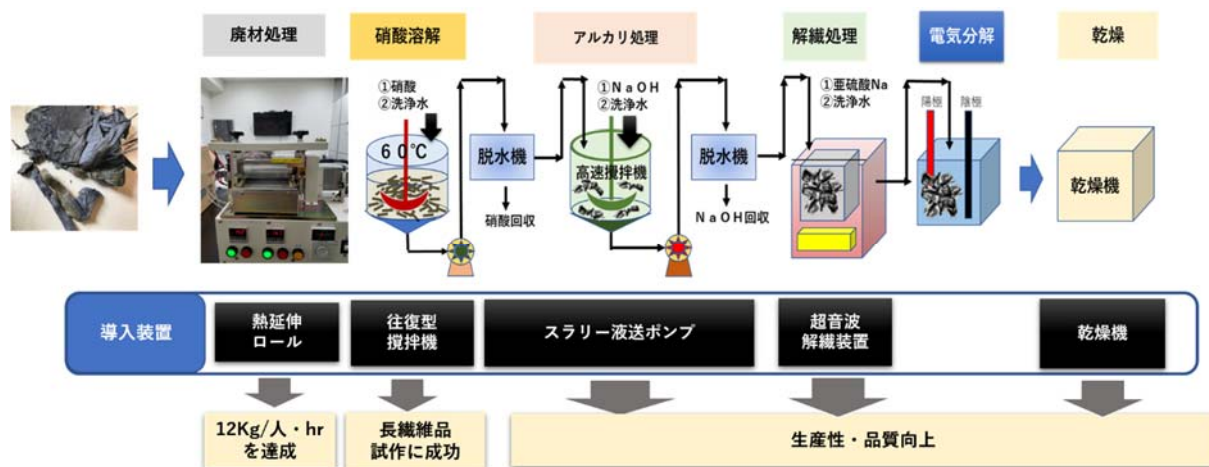
第2章 本論

2-1 炭素繊維の新規常温水中リサイクル技術確立と樹脂複合体強度の課題への対応

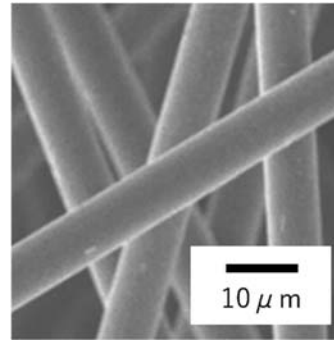
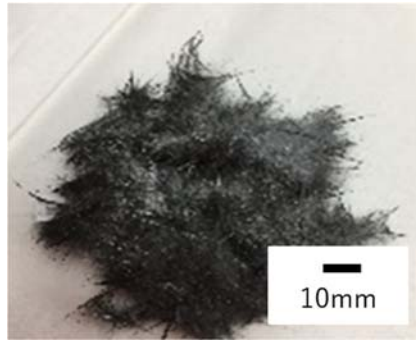
2-1-1 常温酸アルカリ水中リサイクル技術の確立

CFRP廃材を酸アルカリ交互処理し、RCFを取り出すまでの工程を以下に示す。処理量が12kg/時間以上になるように反応条件、処理方法についての要素技術を確立するとともに最適化について検討を行った。

まず、新たに装置導入したロールプレス機に廃材を通すことで廃材のカットをしやすくした。そして次の硝酸の工程では効果的な攪拌を行う改良を加え、更に次のアルカリの工程でも効果的な攪拌を行う改良を加えた。電気分解においても電流と電圧条件また処理液を最適化した。また最後の乾燥においては最適な脱水機を選定しそれと連動させる改良を行った。各工程の処理ノウハウの蓄積とボトルネック解消のための新たな設備導入、工程の簡略化により生産性の向上を図ることで、12kg×9時間（シフト勤務）で、108kg/日のリサイクルの各要素技術を確立することができた。工程を改善し処理量を増大させても、サブテーマ2-1-2や2-1-4での単系の特性や複合体の特性を維持できるかを検討しつつ、各参画機関と連携して研究開発を行い、常温酸アルカリ水中リサイクル技術の確立を行った。



リサイクル製造工程

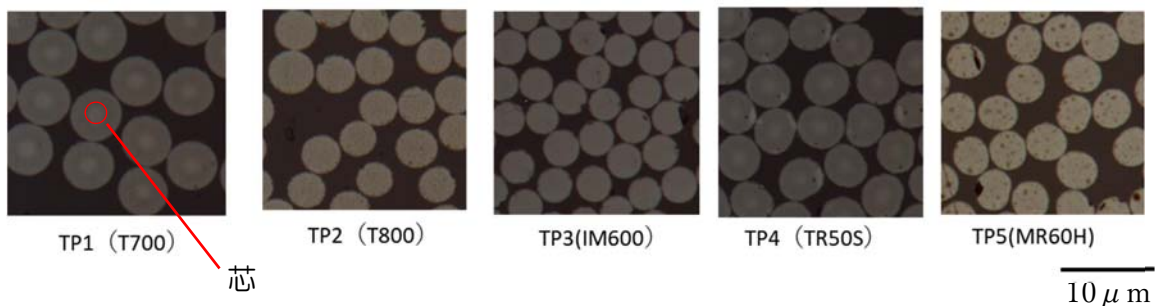


本方法で製造されたリサイクル炭素繊維（左写真）と
 残渣が見えない炭素繊維の電子顕微鏡写真（右写真）

2-1-2 リサイクル炭素繊維の評価分析

原料である廃CFRP中の炭素繊維（市販のリサイクル前の炭素繊維）のグレードの特定と、本リサイクル処理後の炭素繊維の引張強さの評価、エポキシ樹脂残渣の分析評価、繊維表面の酸性官能基の量について調べ、その結果についてサブテーマ2-1-1の処理工程の最適化にフィードバックした。

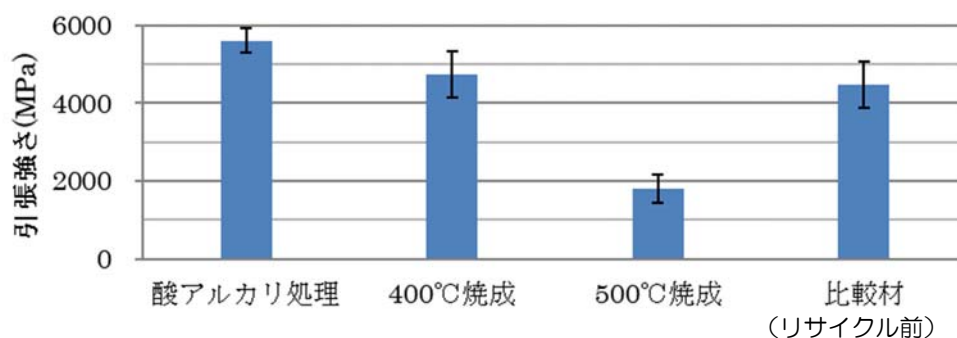
リサイクル前の炭素繊維のグレードについては、研磨断面の顕微鏡観察により、断面中心に芯がある構造が見られる繊維が見られ、その特徴が材種のグループ分けに活用できることがわかった。



白色光共焦点顕微鏡による炭素繊維単糸の断面

また、ラマン分光法を用い、ラマンシフト 1590cm^{-1} 付近のグラファイト構造由来の G-band のピーク高さ、 1349cm^{-1} 付近の結晶欠陥由来の D-band の間の溝高さの比を比較することで、グレードの特定評価ができることを明らかにした。

本リサイクル処理後の強度については、まずはばらつきの主要原因となる線径測定について各種方法を比較検討し、断面測定法が最も正確であることを明らかにした。これにより、リサイクル炭素繊維単糸がリサイクル前のバージン単糸（比較材）より引張強さが大きく、目標基準とした単糸引張強さ 5300MPa 以上であることを確認した。これは焼成法など他のリサイクル法では達成できない特色で、本リサイクル方法が単糸の高い力学的強度を維持できることを証明できた。

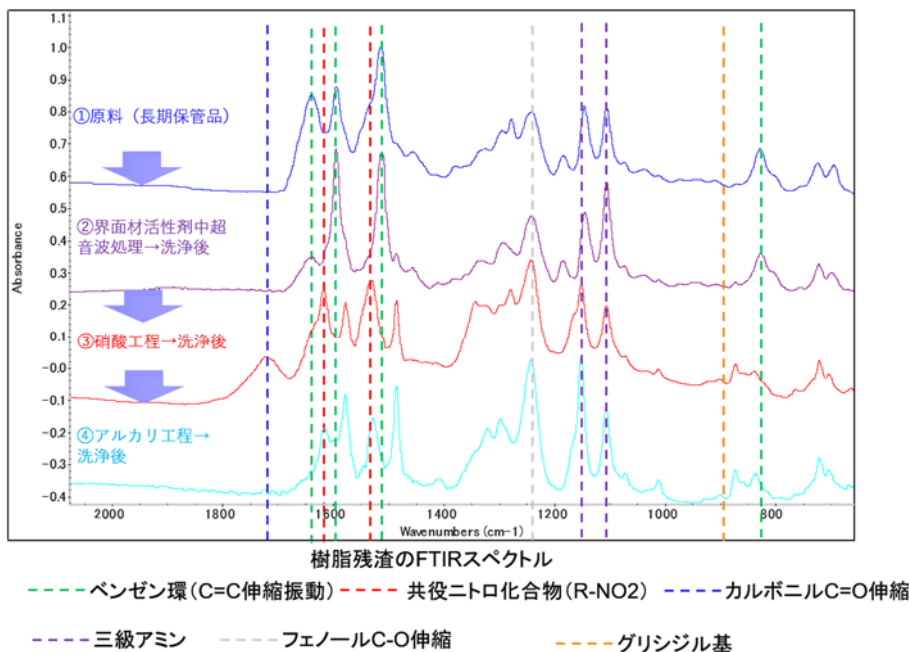


本リサイクル法による処理後の炭素繊維単糸の引張強さ

本リサイクル前後の炭素繊維単糸の引張強さ

炭素繊維	本リサイクル処理前	本リサイクル処理後
糸の引張強度 (MPa)	4468	5597
参考 目標値	—	5300

エポキシ樹脂残渣は酸アルカリ交互処理で、熱重量分析装置の検出限界である0.5wt%以下であることを確認した。白色光共焦点顕微鏡の観察でも樹脂残渣は確認できなかった。また、FT-IR分析から、各処理工程でのエポキシ分解物である化学構造を推定した。



酸アルカリ処理過程によるエポキシ残渣の FT-IR 分析

炭素繊維表面の酸性官能基量測定については中和滴定法を用いた。従来は炭素繊維の表面積が小さいために大量の試薬量が必要であったが、繊維量を少量でも正確に分析できる方法を確認し、酸性官能基量を定量することを可能とした。その結果、リサイクル炭素繊維表面の全酸性官能基量が $1 \times 10^{-6} \text{ mol/g}$ 以上であることを確認した。

2-1-3 マスターバッチ化におけるリサイクル炭素繊維の繊維長の変化の検証

RCFの短繊維は1本1本がまとまらなくハンドリングしにくいために、少量の樹脂などを用いてマスターバッチと呼ばれる炭素繊維高濃度含有複合体を作製する必要がある。この時、炭素繊維を高い濃度で入れる方が好ましいために60wt%以上を目標に掲げた。

マスターバッチを使用する際は、樹脂を添加して炭素繊維濃度を薄めて使用するが、その引張強さを市販品と同程度以上にする必要がある。その際のマスターバッチ中の炭素繊維の長さが強度に大きく影響するので、繊維長の影響について調べた。また、このマスターバッチを2軸熔融混合押出機に自動供給させる際の供給性を向上させるために、分子量を変えるなどの材料の最適化と加熱プロセスの最適化から検討を行った。

その結果、RCF含有量を90wt%（目標値の60wt%以上）まで作製することがで

き、初期のリサイクル炭素繊維の繊維長を 10mm以上とするマスターバッチを作製すれば、現行の樹脂複合体の力学的特性と同等以上の性能となることが判明した。

押出機への供給性については、ハンドリング性を大幅に改善できるマスターバッチは作製できたものの、完全な機械での供給には至らなかった。

2-1-4 リサイクル炭素繊維・樹脂複合体の力学的強度評価

アルケマ社の現行商品である BSR30 (30wt%炭素繊維含有ナイロン 11) と RCF 含有ナイロン 11 熱可塑性樹脂との強度比較試験を行った。

樹脂 2 グラム量で RCF30wt%での比較を試みたが、リサイクル炭素繊維がかさ高いため混練りがうまくいかなかった。そこで、RCF 含有量を 10wt%に下げた結果、RCF/ナイロン 11 複合体強度が 70MPa となり、現行品の強度 58MPa との強度比が 1.2 倍となり目標を達成した。また、簡易射出成型機を用いて、樹脂量 10 グラムにスケールアップした試験でもほぼ同様の結果であることを確認した。

2-2 リサイクル炭素繊維・樹脂複合体の高強度化の課題への対応

2-2-1 水系反応性高分子による表面処理と複合体の力学的特性評価

RCF とナイロン 11 との樹脂複合体強度を高めるために、両方と反応性を有する水系反応性高分子を RCF に被覆処理してから樹脂と複合体化し、その引張強さを評価した。RCF の含有量は 10wt%、樹脂量は数十 g スケールで行った。また、水系反応性高分子を被覆処理する場合、高分子中にモノマーが混じるためモノマーを取り除く精製過程が入るが、それではコスト低減は望めないため、いかにモノマーの未反応率を低くし重合度を高めるかが求められる。そこで水系反応性高分子が溶けている重合溶媒をそのまま希釈してリサイクル炭素繊維に表面処理できないか検討した。さらに、MALDI-TOF/MS にて水系反応性高分子の品質評価を行った。

その結果、水系反応性高分子の重合度をほぼ 100%にすることができ、かつリサイクル炭素繊維表面に被覆できることが確認できた。水系反応性高分子を被覆した RCF をナイロン 11 と複合体化し引張試験したところ、86MPa の強度を得ることができた。未処理 RCF/ナイロン 11 複合体に比べて 1.23 倍 (86/70MPa) の強度向上、現行市販品 (BSR3

0) との比較でも約 1.48 倍 (86/58MPa) の強度向上であった。RCF 表面に反応性高分子を被覆処理することにより、RCF 10wt%-ナイロン11 複合体で強度が 1.25 倍以上向上することを確認できた。

MALDI-TOF/MS による水系反応性高分子の構造解析を実施した結果、ポリマー末端基構造の異なる成分の同定および分子量等、品質管理において有益な情報を取得することができた。さらに、保管安定性評価として、2か月経過後に再分析を実施したところ、変質等は一切認められず、初期品質を保持していることがわかった。

2-2-2 水系反応性高分子及びカーボンナノチューブによる表面処理と複合体の力学的特性評価

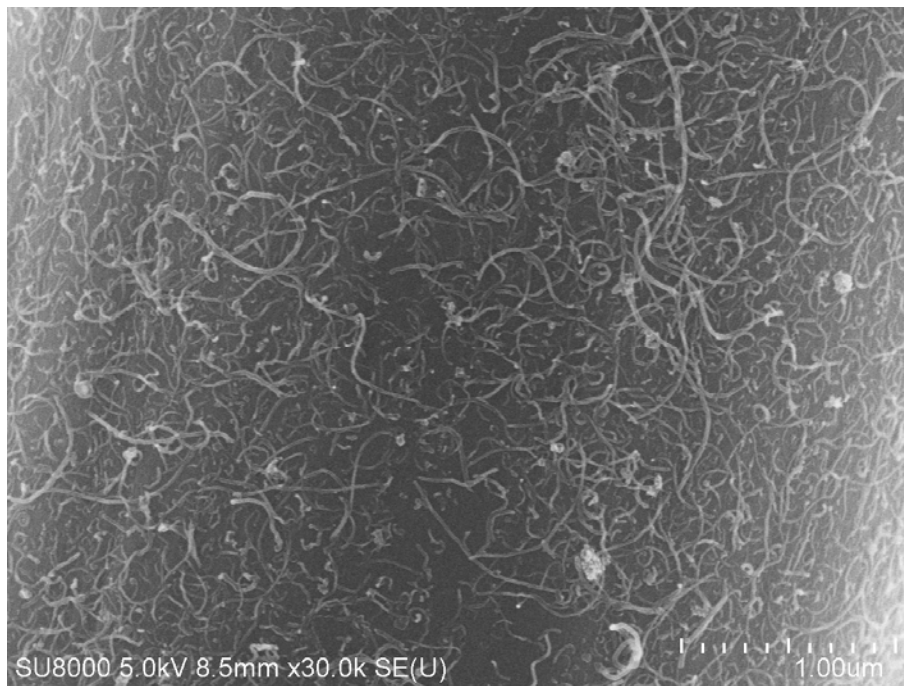
RCF-樹脂複合体のさらなる高強度化のために、水系反応性高分子に加え、カーボンナノチューブを被覆する条件の検討と、その樹脂複合体の強度評価を行った。表面被覆に要するコストは 100 円/kg 以下を目標とした。なお、MALDI-TOF/MS により品質評価を 2-2-1 同様に行った。

水系反応性高分子を被覆した RCF をカーボンナノチューブが分散した溶液に含浸させ、カーボンナノチューブ被覆 RCF を作製した。その RCF の含有量を 10wt%としたナイロン11 樹脂複合体強度は、未処理 RCF/ナイロン11 複合体に比べて 1.29 倍 (90/70MPa) の向上が確認された。また、現行市販品 (BSR30) との比較でも、約 1.55 倍 (90/58MPa) の強度向上であった。結果として、ナイロン11 との複合体で強度向上が目標値の 1.25 倍以上を実現できた。

また、保管安定性評価として、MALDI-TOF/MS による2か月経過後の表面分析を実施したところ、被覆に変質等は一切認められず、初期品質を保持していることがわかった。

RCF (10wt%) -ナイロン11 複合体の引張強さと相対比

	未処理の RCF	反応性高分子による表面被覆	反応性高分子とカーボンナノチューブによる表面被覆	市販品 (比較材)
ナイロン11との複合体強度 (MPa)	70	86	90	58
市販品を基準とした強度比 (目標値)	1.2 (1以上)	1.48 -	1.55 (1.25以上)	1
表面被覆未処理の RCF を基準とした際の強度比	1	1.23	1.29	-



反応性高分子とカーボンナノチューブで表面被覆された RCF 表面の電子顕微鏡写真

第3章 全体総括

3-1 研究開発成果まとめ

量産化への要素技術開発、エポキシ残渣量、RCFの高強度特性、また、それを用いた複合体の高い強度特性と更なる高強度化など、目標数値を達成し、常温水中リサイクル法が既存材料の置き換えニーズに十分に応えることができるリサイクル法であることが実証された。炭素繊維グレードの特定方法も確立されたことにより、量産化に伴うCFRP廃材の調達元増加にも対応できる体制となった。

2軸押出機へのハンドリング性向上を目的とした熔融複合化によるマスターバッチ作製については、RCF繊維長条件について最適化を図ったものの、機械での供給性を完全に満足するまでには至らなかった。

3-2 研究開発後の課題

RCFの用途展開を考慮すると、事業化へ向けて一日の製造量がトンレベルの量産化技術が必要である。常温・常圧下での化学薬品リサイクル法であるため、トンレベルでの量産体制の確立によって価格面での既存材料に対する優位性が示されることが期待される。また、本研究開発で得られた解析結果をベースに、更なるCFRP原料母材樹脂や反応機構の解析を行い、原料保管から製品出荷までの品質管理体制を構築する必要がある。最も重要なのは樹脂複合体化である。RCF単体の性能優位性が本研究により示され、RCF-ナイロン複合体強度も現行市販品同等以上であることも判明した。しかし、炭素繊維-合成樹脂混合の際に使用する2軸押出機へのハンドリング性が悪く、複合材料化できないという問題について改善はできたものの完全に克服することはできなかった。これについては今後も検討を行い、樹脂複合体化を実現する必要がある。価格、炭素繊維性能、樹脂複合材強度の全てにおいて、市場要求を満たすCFRPリサイクルシステムとして成立させるためにも、常温水中リサイクル法の更なる改良による量産化・樹脂複合体化への検討を進めていく必要がある。

3-3 事業化展開について

本研究開発で得られたRCFは、不織布用途として市場要求を満たす性能の優位性が示されている。トンレベルでの量産体制の確立ができれば価格面での優位性が示されることになり、スピード感をもって事業化展開できる。本事業により、炭素繊維樹脂複合体の射出成形品についても、性能面での優位性を確認することができた。2軸押出機へのハンドリング性が良好なRCFのマスターバッチの製法を確立することができれば、具体的に以下のような分野で研究開発成果の展開が可能となる。

(1) スポーツ関連部品用途

スポーツ向け自転車のサドル、スポーツ用シューズ用として、天然素材由来のナイロン11に炭素繊維（短繊維）を30%含んだ複合体が既に射出成形製品として広くビジネス展開されている。環境配慮されたRCFを使うことで、強度向上・軽量化・外観感性保持・低コスト化が期待できるので、自転車サドル、シューズ裏面など、様々な用途での展開が図れる。

(2) 自動車部品用途

自動車では、ナイロン12（合成品のためナイロン11より安価）で炭素繊維（短繊維）を15%含んだ部品が、高強度・低吸水性・帯電防止特性の点からガソリンのホースの接続部材として使用されている。リサイクルという環境配慮されたRCFと、天然素材由来のナイロン11を樹脂に用い、強度向上、低コスト化を行うことで、自動車用途への展開が図れる。また、高温強度に優れたナイロン6を用いれば、高温環境になるエンジン回りの部品等への展開も図れる。

(3) 電気電子部品用途

カメラの筐体ではすでに、ポリカーボネートをベースにした、炭素繊維（短繊維）複合体がすでに採用されており、高強度・低コスト化がクリアされれば、RCFの使用が広く展開できる。

(4) 建築分野等

RCFをコンクリートに添加することで補強効果も期待されており事業展開できる。

(5) その他波及効果

事業が本格的に立ち上がることになり、多くの川下企業が、既存材料から RCF の検討を始めることになる。これにより炭素繊維関連の端材や廃材の本格的な流通も始まり、競合他社の RCF メーカーも含め市場が大きくなる波及効果が出てくると考えられる。また、炭素繊維の端材・廃材の処理の社会的課題もあわせて解決できるという波及効果がある。

また、表面処理により未処理 RCF-ナイロン複合体に比べて 1.23 倍の強度向上、現行市販品との比較でも約 1.48 倍の強度向上となったことにより、特に強度を要するスポーツ関連、自動車関連分野での用途展開の際の応用が期待される。

これらの技術は RCF のみではなく、ガラス繊維にも適用でき、繊維強化プラスチックの界面に適用することで、すべての材料の軽量化につながり、「省エネルギー」の観点から波及効果は非常に大きい。その他の事業展開の可能性として、ドローンや小型風力、水力などの再生可能エネルギー分野など、新しい事業展開も考えられる。