環境負荷低減を目指した複合材料技術の進展

2. CFRP のリサイクル手法[†]

山口 晃 司* 北 野 彰 彦**

Development in Composites Technology for Reduction of Environmental Load

II : Recycle Method for CFRP

by

Koji YAMAGUCHI* and Akihiko KITANO**

Key words : CFRP, Recycle method, Material recycle, Concrete, Automotive

1 はじめに

炭素繊維が 1970 年代から本格的に先進材料として量産が開始され、2000 年代には飛躍的にマーケットが拡大しつつある。このような量的拡大の環境下におけるリサイクルの社会的な要請を見越して、様々なリサイクル方法が提案されてきた。本稿では現在までに提案されてきた CFRP のリサイクル手法について解説する。特に、本稿の目的は検討されてきたリサイクル手法が実用化に近いことを理解してもらうことにある。

2 リサイクル手法

CFRP のリサイクルの手法として図 1 に示すように、再利用、マテリアルリサイクル、サーマルリサイクルなどが検討されている。CFRP は炭素繊維と樹脂からなるものであるが、炭素繊維自体はまさに炭のようなものである。廃品として処理された場合、炭素繊維の導電性による電気障害が懸念されるため、埋め立て処理を施すよう MSDS (Material Safety Data Sheet) に記載されている。

一方、CFRP のようなプラスチック製品の場合、サーマルリサイクルとしての有用性は高い。特に、GFRP と比べて、CFRP を焼却したあとの灰が焼却炉を傷めることもなく、サーマルリサイクルとしてのポテンシャルが高い。過去に、CFRP を粉砕して得られた粉砕片を溶鉱炉

の原燃料材として利用できることが確認されており、本手法を鉄鋼メーカーにおいて採用していただいた実績もある。熱エネルギー源としての利用はマーケットとしても認めてもらえた手法であった。しかし、サーマルリサイクルを行った場合、作製にエネルギーを多く有している炭素繊維の再利用を行うことができない。このような背景もあり、作製エネルギーが大きく、劣化をほとんどしない炭素繊維の再利用が可能なマテリアルリサイクル手法が多く検討されている。その例を図 2 に示す。

3 マテリアルリサイクル

サーマルリサイクルよりも炭素繊維を再利用可能なマテリアルリサイクルの方が社会的要請が高く、各種のマテリアルリサイクルが取り組まれた。CFRP のマテリアルリサイクルには、廃棄 CFRP から炭素繊維とプラスチックとを劣化をしないように分けて取り出す手法と、廃棄 CFRP を所定の大きさに切り出して使用する手法とに大別される。

3・1 炭素繊維を取り出すリサイクル

初めに、炭素繊維を抽出するリサイクル手法について述べる。粉砕片を不活性ガス雰囲気下において、700 ～

図1 CFRP のリサイクル手法

図2 検討されてきた CFRP のリサイクル手法

[†] 原稿受理 平成 19 年 11 月 16 日 Received Nov. 16, 2007 ©2008 The Society of Materials Science, Japan

* 東レ(株)複合材料研究所 〒791-3193 愛媛県伊予郡松前町, CMRL, Toray Industries, Inc., Iyo-gun, Ehime, 799-3193

** 正 会 員 東レ(株)複合材料研究所 〒791-3193 愛媛県伊予郡松前町, CMRL, Toray Industries Inc., Iyo-gun, Ehime, 799-3193

800℃の高温により、マトリックス樹脂を熱分解して除去し、リサイクル炭素繊維を取り出した。取り出したリサイクル CF はミルド粉碎された後、熱可塑性樹脂に混練され、射出成形材として使用することが可能である。本ミルドファイバーは、繊維長が短くなるものの、射出成形品の強化繊維として、十分に性能を発揮し、樹脂単体と比較して強度が向上する。また、不活性化ガスで長時間分解させることで、単糸強度はほとんど劣化しないことが報告されている。¹⁾

また、有機溶媒をもちいて、温度と圧力をかけることにより、マトリックス樹脂を分解、除去することにより同様にリサイクル CF を取り出すことも技術的に可能であることが確認されている。さらに、有機溶剤を使用しない方法として、水を超臨界状態に持っていき、極めて強い酸化作用を利用して、プラスチックを分解する方法も多く研究されている。^{2), 3)}この方法においては、リサイクル前のバージンの単糸強度よりも若干強くなる条件があるとの報告もある。³⁾

さらに、特殊有機溶媒を用いて、エポキシ樹脂を常圧で分解し、炭素繊維を取り出す方法も検討されている。⁴⁾超臨界水を用いた手法では、高压化の水が必要なため設備も耐圧容器が必要になり、廃棄物のサイズを大きくするためには、耐圧容器の容量も増やす必要がある。これに対して、本手法を用いることで、6時間程度でエポキシ樹脂から炭素繊維を取り出すことが可能としている。これらの特性を比較したものを表 1 に示す。

このように CFRP 粉碎片からリサイクル CF を取り出

表 1 CFRP から炭素繊維を取り出す方法⁵⁾

	熱分解 (気中)	超臨界流体	常圧溶解
温度	>400℃	200-500	100-200℃
圧力	常圧	10-40MPa	常圧
溶媒	無	水・ アルコール	アミド・ アルコール
触媒	無	有・無	有・無
前処理	破碎	粉碎	無

すことは、付加価値の高い CF を取得できるメリットがある反面、多大なエネルギー・コスト・時間を有することにより実用化にはまだしばらくの時間が必要である。⁵⁾CF 製造には多くのエネルギーを消費するが、それを抽出するのに、同様のエネルギーを有しては、リサイクル方法として普及させることは難しくなる。そこで、より低コストで二酸化炭素の発生の少ない環境調和型のマテリアルリサイクルの実現が必要であった。その実現のために、粉碎した CFRP 片を使用するリサイクル法が提案されている。

3・2 粉碎 CFRP を利用したリサイクル

廃棄 CFRP リサイクルについては、NEDO による「新規産業支援型国際標準開発事業」において、「リサイクル CFRP 粉碎品の標準化」の委託を日本化学工業協会を通じて受託した。その受託したテーマの中で、CFRP の粉碎技術とその利用について研究が行われている。

粉碎方式は、乾式、湿式、水中、冷凍、常温、熔融条件での粉碎が考えられるが、常温乾式粉碎が最も汎用的である。粉碎方式は、粉碎時の粉碎力を基準に衝撃式、圧縮式、せん断式に分類されるが、リサイクル対称となる被粉碎物の性状やその形状を想定して予備検討を行った結果、横一軸せん断式粉碎機が最も適しているとの結論が得られている。

粉碎後の CFRP の性状や活用について考えた場合、その大きさを揃える必要があることから、粉碎と同時に分級するための機器選定も行われた。分級機として、汎用のある篩方式を採用することとし、① 旋回式、② 固定式、③ 振動式の 3 タイプから振動式を採用した。これにより、粉碎片をパンチングスクリーンの孔径を変化させることで分級できることが確認された。⁶⁾

粉碎・分級した本粉碎 CFRP 片を用いた場合の効果に関して、セメントと樹脂の場合で表 2 にまとめた。

3・2・1 CFRP 粉碎片混入セメント(CFRPRC)

CFRP 粉碎片をセメントに混入し、強度向上ならびにじん性向上を目指した。本 CFRPRC の作製方法は図 4 に示した通り、全ての材料を投入後、混練し養生を行う。

通常、従来のコンクリート組成に異種補強材を混入すると、コンクリートの流動性が低下する傾向にある。流

図 3 粉碎片 CFRP の形状

表2 粉砕片 CFRP を用いた工程および効果⁷⁾

	セメント	樹脂	
		熱可塑性プラスチック	熱硬化性プラスチック
工程	セメント昆錬	ペレット化	樹脂昆錬
	↓	↓	↓
	常温養生	射出成形	成形
効果	強度向上		強度向上
	靱性向上		靱性向上
	(き裂進展抑制効果)		(繊維補強材の添加)
	電磁波シールド性		電磁波シールド性
	損傷検知 (導電性の付与)		(導電性付与) 成形時のひけの減少 線膨張の低下 (高弾性低線膨張材の添加)

- ① 計量
(セメント、水、骨材、CFRP粉砕片 他)
- ② 混合・攪拌
- ③ スランプ試験(流動性確認)
- ④ 型入れ
- ⑤ 養生(14日間)
- ⑥ 脱型

図4 CFRPRCの工程

図5 スラブコーン試験用コーンの概略図

動性が低下すると、混練がしにくいなどのハンドリング性が悪化するだけでなく、型に注型できないなどの不具合が生じる。そこで、CFRP粉砕片を混入したコンクリート材について、流動性を評価するためにスランプ試験(JIS A 1011)を行なった。スランプ試験とは、図5に示すスランプコーンと呼ばれる容器を水平板上に置き、スランプコーンの中にコンクリートを詰めた後、このスランプコーンを鉛直に引き上げ、コンクリート中央部の下がり方を測定する。下がりが大きい程、コンクリートは柔らかく流動性

図6 スラブコーン試験による実験結果

は高い材料と言える。図6にCFRP粉砕片の大きさS, M, Lを混入したときの実験結果を示す。CFRP粉砕片S, M, Lを混入したコンクリートは、どの粉砕片も同様のスランプ値低下が確認され、10wt%の混入では、スランプ値が2cm程度と流動性が大きく悪化することを確認した。このことからCFRP粉砕片を混入する際には、流動性を向上させる表面活性剤の使用が不可欠であった。表面活性剤をセメント重量対比0.2%程度混入することにより、CFRP粉砕片10%混入した場合でも、スランプ値を8cm程度、4倍以上にすることが可能となった。

図7 CFRPRCの荷重変位線図

図8 CFRPRCの曲げ破壊仕事に及ぼす粉砕CFRP含有量の影響

図7に中サイズのCFRP片で強化した小試験片の曲げ荷重—変位曲線の典型的な例を示す。ブランク材ではき裂の発生後（約300kg）すぐに荷重がゼロになるが、CFRPRCでは、き裂の発生後もしばらく耐荷能力を維持するため、延性的な曲げ荷重—変位曲線となっている。

図8に小試験片の曲げ荷重—変位曲線から求めた破壊仕事の平均値を示す。CFRP片の混入量が多いほど、またCFRP片サイズが大きいくほど破壊仕事は増加している。

図9に破壊後の試験片において、CFRP片がき裂をブリッジングしている様子を示す。このき裂のブリッジング効果が延性的な破壊挙動を実現していると考えられる。

粉碎CFRP片を用いることにより、コンクリートのじん性を大きく改善することに成功した。なお、本検討により得られたCFRPRCは興国コンクリート様より、グレーディング材として市販された。単なる増量剤としての利用ではなく、機能向上が計られることが明らかになることで、CFRPの廃品としての価値も大きく上がり、廃品回収に対しても積極的になる。図10に本商品が適用された事例を示す。

3・2・2 CFRP 粉砕片混入熱可塑ペレット 表2で示したように、CFRP粉砕片の添加による効果には、大きく機械特性の向上と電磁気的な特性の付与の2種類がある。電磁波シールド性については、平成16年度「知的創造による地域産学官連携強化プログラム」（都市エリア産学官連携促進事業可能性試験研究）の一環である「リサイクルCFRP粉砕片を用いたエコ電磁波シールド材の研究」のもとで行われた。^{10)～13)}

図9 曲げ試験後の粉砕CFRPの破壊状況

図10 CFRPRCの施行例

図11 引張試験の応力ひずみ線図¹⁴⁾

本研究では、熱可塑性プラスチックとしてABSが選択された。ABSとCFRPの含有量比を10%～70%までとし、さらに、ミルド状にした繊維を体積重量比30%（図11中のNo.9）とし試験片を作製した。

図11に本材料の典型的な荷重変位線図を示す。粉碎CFRP片によって強度・剛性ともに向上することが確認できており、粉碎CFRP片の補強材としての特性を有していることが確認された。図12に引張試験の破面の様子を示す。炭素繊維と樹脂がよく絡み合っている。

同試験片について、シールド効果の周波数依存性およびCFRP混入量に対するシールド効果をそれぞれ図13、図14に示す。比較のためにCFRPクロスプライ積層板とアルミニウム（厚さ2mm）のデータも示す。CFRP混入量の増加に伴い、電磁波シールド効果は向上するが、周波数が高いほどシールド性能が低い。CFRP混入量70wt%の場合、高周波域（0.6～1.1Hz）のシールド効果が32～37dBであり、CFRPクロスプライ積層板と比べれば10dB程度低いものの、目標値に近い値が得られている。ハンダを混入させた試験片では体積固有抵抗がほぼ等しいCFRP60wt%試験片と同程度のシールド効果が得られる。一方、黒鉛を混入させた試験片ではCFRP70wt%試

図12 引張試験後の破面¹⁴⁾

図 13 周波数に対する電磁波シールド性の評価

図 14 粉碎 CFRP 含有量における電磁波シールド性

験片と同程度のシールド効果が得られるが、黒鉛を多量に入れると射出成形が困難になるため、その分 CFRP 混入量を減らす必要があろう。

これらの他にも、NEDO から委託を受けている「自動車軽量化炭素繊維複合材料の研究開発」のテーマの中でも、自動車への CFRP の本格適用時のリサイクルのあり方について研究が行われている。^{14)~17)} 本研究では、自動車構造体として CFRP が用いられた場合の再利用の用途を自動車部品に絞りその可能性が検討され、3 回リサイクルしても、自動車部品としての特性を有した材料が開発された。本研究開発により、自動車構造体に CFRP が適用された場合のリサイクル手法として、粉碎 CFRP 片を補強材とするリサイクル手法が有効であることが確認されている。

4 おわりに

本解説では CFRP のリサイクル手法に関して解説した。多くの再利用の手法を提案されており、一部では商品として扱われているものがある。しかし、炭素繊維のリサイクルが十分であるとはいえず、この問題は、炭素繊維の生産量の少なさに起因するところも大きい。廃棄 CFRP は一般産業用材料として、供給量を保証することができな

い問題もあり、ビジネスとして成立させるためには、材料供給を保証できないことが、大きな障壁となっている。今後、大量に製品化され、大量に廃棄されるとき、本稿で紹介したリサイクル手法が大いに活用されることを期待したい。

参考文献

- 1) L. O. Meyer, K. Schulte and E. Grove-Nielsen, "Optimisation of a pyrolysis process for recycling of CFRP'S", Proceeding of 16th international conference on composite materials, CD-ROM (2007) Kyoto.
- 2) G. Jiang, S. J. Pickering, E. Lester, P. Blood and N. Warrior "Recycling carbon fiber/epoxy resin composites using supercritical propanol." Proceeding of 16th international conference on composite materials, CD-ROM (2007) Kyoto.
- 3) K. Mitani, "Recycled method of CFRP using supercritical fluid" H18 Seni Ginjutsu Kenshukai, Proceeding (2006).
- 4) K. Shibata, "FRP/FRTP ni Motomerareru KankyoTaio -Jouonyoukaiho wo mochiita FRP risaikuru gijutsu-", Engineering Materials, Vol.54, No.4, pp.58-61 (2006).
- 5) J. Takahashi, N. Matsutsuka, T. Okazumi, K. Uzawa, I. Ohsawa, K. Yamaguchi and A. Kitano, "Mechanical properties of recycled CFRP by injection molding method", Proceeding of 16th international conference on composite materials, CD-ROM (2007) Kyoto.
- 6) The Japan Carbon Fiber Manufacturers Association, "Recycled technique of Carbon fiber reinforced thermosetting plastics, -Activity of The Japan Carbon Fiber Manufacturers Association-", Reinforced plastics, Vol.52, No.10, pp.485-491 (2006).
- 7) T. Shinoda, A. Kitano and K. Yoshioka, "Study of material recycle for CFRP", Proceeding of JSMS COMPOSITE-30, pp.181-182 (2001).
- 8) K. Ogi, T. Shinoda and M. Mizui, "Mechanical strength of concrete which reinforce Recycled CFRP", Proceeding of JSMS COMPOSITE-32, pp.181-182 (2003).

- 9) J. Takahashi, "Life cycled Assessment of FRP", Reinforced Plastic, Vol.52, No.8, pp.409-412 (2005).
- 10) K. Ogi, T. Nishikawa, Y. Okano and T. Taketa, "Micro-Structure and electrical properties of CFRP/TP", Proceeding of 2006 conference of the Japan society for composite materials, pp.65-66 (2006).
- 11) K. Ogi, T. Nishikawa, Y. Okano and I. Taketa, "Micro-Structure and mechanical properties of CFRP/TP", 47th conference for structural strength (2005).
- 12) T. Nishikawa, K. Ogi, Y. Okano and T. Taketa, "Electrical properties of ABS resin reinforced with recycled CFRP", Advanced Composite Materials, Vol.16, No.1, pp.1-10 (2007).
- 13) K. Ogi, T. Nishikawa, Y. Okano and T. Taketa, "Mechanical properties of ABS resin reinforced with recycled CFRP", Advanced Composite Materials, Vol.16, No.2, pp.181-194 (2007).
- 14) J. Takahashi, K. Uzawa, I. Ohsawa, N. Matsutsuka, A. Kitano and K. Nagata, "Mechanical properties of injection molded CFRTP by using recycled CFRP", The 10th Japanese-European Symposium on Composite Materials, pp.8-11 (2006).
- 15) J. Takahashi, K. Uzawa, I. Ohsawa, N. Matsutsuka, A. Kitano and K. Nagata, "Applicability of recycled CFRP to secondary parts of automobile", Proceedings of the 12th US-Japan Conference on Composite Materials, pp.398-410 (2006).
- 16) J. Takahashi, K. Uzawa, I. Osawa, A. Kitano K. Yamaguchi and K. Usui, "Recycle and LCA", Journal of Society of Automotive Engineers of Japan, Vol.61, No.10, pp.47-51 (2007).
- 17) J. Takahashi, K. Uzawa, I. Ohsawa, A. Kitano, K. Yamaguchi and K. Usui, "Development of recycled method for Automotive CFRP", Journal of the Japan society for composite materials, Vol.33, No.3, pp.82-86 (2007).