CFRP の熱分解法によるリサイクル†

牛 越 憲 治* 小 松 信 行** 杉 野 守 彦**

Recycling of CFRP by Pyrolysis Method

by

Kenji USHIKOSHI*, Nobuyuki KOMATSU** and Morihiko SUGINO**

A pyrolysis method was applied for recycling of carbon fiber in CFRP. From the results of thermo-gravimetry and differential thermal analysis, carbon fiber in CFRP began to be oxidized after almost all the resin in CFRP disappeared by pyrolysis. Consequently, it was possible to recover carbon fiber with an almost 100% yield as a residue by pyrolyzing CFRP under appropriate conditions. The recovered carbon fiber has good mechanical properties and a surface condition as those of the original, enough to be used again.

Key words : CFRP, Recycle, Pyrolysis, TG, DTA

1 緒 言

FRP のリサイクル技術については、ガラス繊維強化プラスチック (GFRP) は歴史が古く、また使用量も多いこと、船舶、浴槽など大型製品が多いことなどにより、既にいくつかの研究例があり、実証段階に到ったものもある^{1),2)}。最近の環境問題への関心の高まりに伴い、炭素繊維強化プラスチック (CFRP) についても力学的特性や価格の他にリサイクル性を考慮することが重要となってきた。GFRP の代表的なリサイクル方法である粉碎処理法と熱分解法について両者を比較すると、現時点では粉碎法の方が全量リサイクルできないなどの問題は残っているものの具体的な事業として進みつつある³⁾。GFRP の熱分解処理法では、ガラス繊維が加熱処理を受けるために繊維内部の結晶化度が変わり、熱分解後に回収されるガラス繊維の力学的特性が低下する。このため強化繊維として再使用が不可能となり、焼却灰としての利用となる^{4),5),6)}。一方 CFRP のリサイクルに関する研究は、未硬化プリプレグからの炭素繊維の回収や粉碎法によるリサイクルが検討されているが、GFRP に比べ非常に少ない^{7),8)}。CFRP を熱分解することを想定した場合は、炭素繊維がもともと高温で熱処理されて製造されているため、マトリックス樹脂の分解温度では、ガラス繊維のような加熱による強度低下が生じないことが予想される。また、ガラス繊維に比べ炭素繊維はもともと高価であるため、回収する価値があると判断して熱分解法に着目して実験を行った。

2 実験方法

実験には東レ(株)製 PAN 系炭素繊維“トレカ”T300、

M40 とエポキシ樹脂、フェノール樹脂を使用した一方強化複合材を用いた。実験に使用した試料を Table I に示す。

2・1 熱分解特性

熱分解特性は熱重量分析装置(真空理工(株)製 TGD-7000RH 型)を用いて測定した。流速 0.3 m/min の空気流通下で、昇温速度 5°C/min で 900°C まで加熱し、分解の傾向を把握したのち、同じく流速 0.3 m/min の空気流通下で昇温速度 5°C/min で所定の温度まで昇温したのち 180 min 保持して熱分解特性を調べた。

2・2 CFRP からの炭素繊維回収

CFRP を流速 0.3 m/min の空気流通下、赤外加熱式炉で昇温速度 50°C/min で 400, 500, 600°C まで加熱し 120 min 保持して回収物の重量、状態を観察した。さらに炭素繊維が回収された試料については、単繊維引張試験、SEM 観察および ESCA により、炭素繊維の強度、表面性状を観察した。なお引張試験の繊維断面積はレーザー外径測定器(安立電気(株)M550A)により繊維の直径を測定し求めた。また炭素繊維表面の O/C 元素濃度比は波形分離は行わず ESCA の C1s, O1s のピーク面積を感度因子で除して求めた。

3 実験結果および考察

3・1 熱重量変化

CFRP の熱重量曲線を Fig. 1 に、示差熱分析の結果を Fig. 2 に示す。CFRP は 300°C 付近から重量減少が始まり、400°C から急激に重量が減少し、500°C 付近ではほぼ樹脂に相当する重量が減少している。500°C 付近で重量減少は一度緩やかになり 600°C 以上で再び急激な重量減少が見られ、T300/Epoxy では 720°C 付近、M40/Epoxy では 800°C 付近で完全に消失している。示差熱分析は 500°C 付近と 700°C 付近の 2 つのピークが見られる。熱重量変化と合わせて考えると 500°C 付近が樹脂の酸化、700°C 付近が炭素繊維の酸化による発熱ピークと推測される。

Table I. Composition of CFRP samples.

No.	Carbon fiber	Matrix resin
1	T300, 64 wt%	Epoxy, 36 wt%
2	M40, 67 wt%	Epoxy, 33 wt%
3	T300, 55 wt%	Phenol, 45 wt%

† 原稿受理 平成 6 年 6 月 28 日 Received June, 28, 1994

* 正 会 員 (株)神戸製鋼所 〒651-22 神戸市西区高塚台, Kobe Steel, LTD., Nishi-ku, Kobe, 651-22

** (株)神戸製鋼所 〒651-22 神戸市西区高塚台, Kobe Steel, LTD., Nishi-ku, Kobe, 651-22

Fig. 1. TG curves of CFRP samples.

Fig. 2. DTA curves of CFRP samples.

Fig. 3. TG curves of CF and CFRP.

Fig. 3 には、比較用としておのおの炭素繊維のみを空气中で 500°C まで昇温し、180 分間保持したときの重量変化のようすと共に CFRP の結果を示す。炭素繊維は 500°C までは重量減少を示すことなく、500°C で保持している間に重量が減少し始める。その減少率は高弾性品の M40 に比べ汎用品の T300 の方が大きい。CFRP はほぼマトリックス樹脂に相当する量が 500°C に達するまでに重量減少しており、500°C で保持している間の重量減少は比較的少ない。

以上の結果から、500°C 付近の温度領域で CFRP の熱分解処理を行えば、CFRP 中の樹脂成分のみが分解され、炭素繊維は酸化減量することなく、残さとして回収できることが推測される。そこで、この温度付近で CFRP の熱分解実験を行った。

3・2 CFRP からの炭素繊維回収

CFRP を熱分解試験した結果を Table II に示す。ここで炭素繊維回収物の収率とは、熱分解前の CFRP 中の炭素繊維の重量に対する回収物全体の重量比を表して

Table II. The experimental results of CFRP pyrolysis.

CFRP samples		Heat treatment temperature		
		400°C	500°C	600°C
T300/Epoxy	form of residue	Sheet-like	Fiber-like	Fiber-like
	CF yield	130.4%	100.6%	30.1%
M40/Epoxy	form of residue	Sheet-like	Fiber-like	Fiber-like
	CF yield	119.8%	100.2%	97.5%
T300/Phenol	form of residue	Sheet-like	Partially Sheet-like	Fiber-like
	CF yield	—	113.7%	95.5%

Pyrolysis : Holding time : 2h, Atmosphere : air.

CF yield : Weight of all residue/CF weight of original CFRP.

おり、100% に近いほど炭素繊維がそのまま回収されていることを示している。

いずれの CFRP も 400°C で熱処理した時には分解が十分進んでおらず回収物中に樹脂成分がまだ残っており元の形状を保った板状 (Sheet-like) となっている。また 600°C で処理した時には回収物は樹脂成分が完全に消失しているが、炭素繊維の収率が 100% を大きく下回り、炭素繊維までが酸化により重量減少していることを示している。これらに比べ 500°C で処理した場合は、CFRP 中の樹脂成分のみが酸化分解し、炭素繊維が繊維状でほぼ 100% に近い収率で回収できており好適な処理条件といえる。

3・3 回収した炭素繊維の引張試験結果

CFRP から回収した炭素繊維の単繊維引張試験結果を Table III に示す。いずれの CFRP においても 500°C で熱処理し回収した炭素繊維は、未使用炭素繊維に比べ大きな強度低下は見られなかった。600°C で熱処理した場合、T300 では回収した炭素繊維の引張強度が大きく低下した。これは回収率と合わせて考えると、炭素繊維も酸化されているためと考えられる。M40 は 600°C で熱処理し回収した炭素繊維も未使用炭素繊維に比べ大きな強度低下は見られなかった。

一方、炭素繊維のみを空气中で 500°C、3 時間加熱処理した後のサンプルの強度を Fig. 4 に示す。空气中で熱処理された繊維は、未使用炭素繊維に比べ、引張強度が 1000 MPa 以上も低下しており、炭素繊維は酸化による損傷を受けていると考えられる。これに対して、CFRP

Table III. Tensile properties of carbon fiber recovered from CFRP.

Pyrolysis conditions		Tensile properties	
CFRP samples	Temperature (°C)	Tensile strength (MPa)	Tensile modulus (GPa)
Original carbon fiber (T300)		3660	241
Original carbon fiber (M40)		3360	395
T300/Epoxy	500°C	3370	194
	600°C	2450	174
M40/Epoxy	500°C	3130	355
	600°C	3360	347
T300/Phenol	500°C	3500	212
	600°C	2600	175

Fig. 4. Tensile strength of carbon fibers recovered from CFRP and after heat treatment in air.

より回収した炭素繊維はこのような強度低下を示さない。炭素繊維単独の場合に比べ CFRP の熱分解では、マトリックス樹脂が優先的に酸化され樹脂の酸化が進んでいる間は、炭素繊維の表面近傍がより還元的な雰囲気となっているため、繊維表面の酸化が抑えられていることが考えられる。このことについては、今後さらに検討して行く予定である。

3・4 SEM 観察

炭素繊維の表面状態を観察するために、未使用の炭素繊維と T300/Epoxy と M40/Epoxy を 500°C で熱分解し回収した炭素繊維を SEM により観察比較した。その代表的 SEM 写真を Fig. 5 と Fig. 6 に示す。500°C で CFRP を熱分解し回収した炭素繊維の表面には欠陥、傷等の大きな損傷を観察することはできず、未使用炭素繊維と比べ表面状態の違いは観察されなかった。

3・5 ESCA 測定

未使用炭素繊維 (T300, M40) と空気または窒素中で

Fig. 5. Original Carbon fiber (SEM).

Fig. 6. Carbon fiber recovered from CFRP (SEM).

500°C 2 時間加熱処理した炭素繊維の測定結果を、T300/Epoxy と M40/Epoxy を熱分解して回収した炭素繊維の測定結果と合わせて Fig. 7 に示す。未使用炭素繊維に比べ、空気または窒素中で加熱処理した炭素繊維は表面酸素濃度が大きく低下しており、表面にある含酸素

Fig. 7. ESCA measurements of surface oxygen.

Fig. 8. CFRP and recovered CF by pyrolysis.

官能基が消失している。これに対して、CFRPを熱分解処理して回収した炭素繊維では表面酸素濃度の低下は比較的小さく、含酸素官能基が残っていると考えられる。

4 CFRP製品への適用

以上の結果に基づき、ノートパソコンの外装材に使用されている当社製のCFRP製品への熱分解技術の適用を試みた。このCFRPは12~25 mm長さの長繊維炭素繊維をランダムに配向させた不織布とフェノールをベースとしたポリマーアロイをマトリックスとした複合材料である⁹⁾。このCFRPを熱分解し炭素繊維を回収したところ、回収された炭素繊維の強度は3000~3600 MPaであり、一方向CFRPの結果と同様に大きな強度低下は見られなかった。熱分解に供したCFRPと回収した炭素繊維をFig. 8に示す。

5 結 言

CFRPから熱分解法で炭素繊維を回収する方法を試み、以下の結果を得た。

(1) CFRPを適切な条件で熱処理することにより、CFRP中の樹脂成分のみが分解され、炭素繊維がほぼ100%に近い収率で、残さとして回収できることが判明した。

(2) CFRPの熱分解後に回収した炭素繊維は、力学的特性、表面状態の点で未使用炭素繊維に比べ大きな差

異はなく、十分再使用可能なものと考えられる。

今後は、回収した炭素繊維を使用して再度CFRPを成形することを行い、CFRPリサイクル技術を完成させる予定である。

(平成6年3月16日 日本材料学会第23回FRPシンポジウムにて講演)

参 考 文 献

- 1) 小林良生, 精密工学会誌, **56**, 634 (1990).
- 2) 竹鼻三雄, 強化プラスチック, **29**, 533 (1983).
- 3) 小松信行, 成形加工学会誌, **5**, 213 (1993).
- 4) 小島 昭, 古川 茂, 日本複合材料学会誌, **19**, 201 (1993).
- 5) SMC Automotive Alliance, Pyrolysis as a Means of Recycling Thermoset Composite, Annu Conf. Compos. Inst. Soc. Plast. Ind., **46**, 18 (1991).
- 6) M. Ruffier and I. Trocherie, Recycling of SMC-BMC fibers in thermoplastics composites, ECCM Recycling concepts and procedures, p. 23 (1993).
- 7) G. Schinner, J. Brandt and H. Richter, Recycling concepts and methods for carbon-fiber-reinforced plastics, ECCM Recycling concepts and procedures, p. 47 (1993).
- 8) 中西洋一郎, 燃料及燃焼, **60**, 8, p. 29 (1993).
- 9) 杉野守彦, 工業材料, **41**, 14, p. 34 (1993).