## 平成23年度

# 環境研究総合推進費補助金 研究事業 総合研究報告書

常圧過熱水蒸気によるコンプレックス材料 の分解メカニズムと回収物の再利用 -低コストかつ高回収率のFRPリサイクル法と装置の開発

## (K2101,) K22099, K2341

## 平成 24 年 4 月

信州大学 鮑 力民

- 補助事業名 環境研究総合推進費補助金研究事業(平成 21 年度~平 成 23 年度)
- 所 管 環境省
- 国庫補助金 24,313,000 円
- 研究課題名 常圧過熱水蒸気によるコンプレックス材料の分解メカ ニズムと回収物の再利用

-低コストかつ高回収率の FRP リサイクル法と装置の開発

研究期間 平成 21 年 6 月 1 日~平成 24 年 3 月 31 日代表研究者 鮑 力民 (信州大学)

## 常圧過熱水蒸気によるコンプレックス材料の

## 分解メカニズムと回収物の再利用

## --低コストかつ高回収率の FRP リサイクル法と装置の開発

## 鮑 力民 信州大学繊維学部

## 目次

- 第1章 FRP の応用拡大と廃棄物の現状およびリサイクルの問題
- 1.1 FRP の応用状況
- 1.2 FRP 廃棄物の現状
- 1.3 FRP リサイクルに関する開発と研究
- 1.4 本研究の概要と計画

第2章 常圧過熱水蒸気による GFRP 分解のメカニズムと影響要素

- 2.1 緒言
- 2.2 試験方法
- 2.3 実験結果と考察
- 2.4 まとめ

## 第3章 常圧過熱水蒸気による CFRP 分解のメカニズムと最適分解条件 16

- 3.1 緒言
- 3.2 試験方法
- 3.3 実験結果と考察
- 3.4 まとめ

第4章 FRP 分解システムにおける樹脂の回収と再利用の可能性

- 4.1 緒言
- 4.2 廃樹脂回収装置と回収物
- 4.3 回収樹脂の評価と再利用の可能性
- 4.4 まとめ

第5章 回収された強化繊維(ガラス繊維)の表面処理とGFRPの再成形

41

29

2

6

- 5.1 緒言
- 5.2 FRP 成形法及び表面処理法
- 5.3 接着実験と回収された強化繊維の接着性の確認

5.4 FRP の曲げ試験と回収された繊維を利用した FRP の力学特性

5.5 まとめ

- 第6章 回収カーボン繊維を利用したリサイクル CFRP の成形 54
- 6.1 緒言
- 6.2 CFRP 成形法及び表面処理法
- 6.3 CFRP の曲げ試験と回収された繊維を利用した FRP の力学特性
- 6.4 まとめ

第7章 回収された強化繊維で成形したリサイクルFRPのCAI特性

- 7.1 緒言
- 7.2 強化繊維の回収、表面処理と GFRP サンプルの作製
- 7.3 FRP の衝撃後圧縮実験
- 7.4 実験結果と考察
- 7.5 まとめ

研究発表と論文リスト

75

65

## 第1章 FRP の応用拡大と廃棄物の現状およびリサイクルの問題

## 1.1 FRP の応用状況<sup>1)</sup>

繊維強化複合材料(FRP)とは,異なった材料(強 化繊維・母材)を組み合わせて作られたもので,単 ー材料にはなかった優れた特性を持つ材料であ る. FRP の特徴のひとつは強くかつ軽いであり, すなわち FRP の比弾性と比強度が普通の金属材 料に比べて極めて大きいことである.また,複合の 多機能性により,FRP は小型化・軽量化の時代的 要求に合致し,宇宙機器から航空機,船舶,自動 車,スポーツ用品などの身近なものまで広い分野 で用いられている.近年では材料の研究開発が進 み先進複合材料を始め,インテリジェント材料, スマートストラクチャ等々機能性材料・構造体の 開発が進められている.

一例として,乗り物、特に自家用乗用車やトラ ックなどを軽量化するより環境負荷低減(自動車 の燃費向上)に効果的であるから,CFRP など高 比強度の材料が今までの金属材料の代替として 研究と開発が盛んに行われている.現有の技術の ままで,車の重量は 30%~ 50%の削減が可能で, これから FRP の応用と普及が格段に増加すると 予測している。

## 1.2 FRP 廃棄物の現状

一方, FRP製品が世に出て半世紀近くになろう としており,中古漁船の廃棄や,建築解体やリフ オーム件数の増加に伴って排出される使用済みF RP製品は年々増加している.FRP廃棄物の発生量 について公式な数字はなかったが,各製品の推定 取替年数を基に,FRP協会が試算した数字で見る と,日本では2000年には約40万トン,2005年には, 約45万トンもの発生量が見込まれている.世界 で見ればもっと多く発生していると考えている.

これらの材料・構造体は、母材と強化材やセン サー材としての光ファイバー、プロセッサー材と してのマイクロチップスやアクチュエータ材と してのピエゾ素子等々、複数の材料により構成さ れていてそれらをまとめてコンプレックス(compl ex:複雑)材料と呼ぶことにする.コンプレックス 材料の再利用(Recycle)、再使用(Reuse)とゴミの減 量化(Reduce)のいわゆる3Rは、非常に困難で系統 立った研究開発はこれまで少なかった.FRPは熱

## 鮑 力民(信州大学)

硬化性樹脂なので再成形できず、無機物比率が高いため自己燃焼せず、リサイクルが非常に困難で、 廃棄量約40万tのほとんどが現状、埋め立てられている.環境省の2001年のアンケート調査では,全 国の56%の自治体では処理困難性により受け入れられていない。

廃FF	〕廃FRP製品発生量(推定)						
	用途	取替年数	1995年	2000年	2005年	2010年	
住機·建	詰み		15.1	21.7	29.2	26.2	
	住宅機材	12年	9.6	15.5	20.4	17.7	
	タンク・容器	15年	3.0	3.5	4.9	4.3	
	建設資材	15年	2.5	2.7	3.9	4.2	
輸送機	뮮		4.3	6.7	5.6	6.5	
	舟艇船舶	20年	2.6	4.4	3.3	3.9	
	自動車車両	7年	1.7	2.3	2.3	2.6	
工業・他	1		6.5	10.9	10.8	9.9	
	工業機材	10年	3.6	5.4	5.7	5.0	
	雑貨	10年	1.9	4.0	3.9	3.7	
その他		15年	1.0	1.5	1.2	1.2	
	合計		25.9	39.3	45.6	42.6	

社団法人強化プラスチック協会2)

## 1.3 FRP リサイクルに関する開発と研究

経済産業省はFRPのリサイクルを支援する ため平成11年度第二次補正予算にて「廃強化プ ラスチック製品再資源化実証システム研究」とし て約3.6億円を新エネルギー・産業技術総合開発 機構に補助することで、廃FRPを破砕し、熱量調 整等を行うとともに、廃FRPを破砕し、熱量調 整等を行うとともに、廃FRPをセメント原燃 料として再資源化するシステムを構築し、平成1 3年実用化されているが、処理委託費用は35円/k g前後で、埋立て費用よりも高く、セメント原燃 料の実価値(15円/kg)よりはるかに低く、国の補助 金がなくては実施できない現状なので、現在リ サイクル実施率は廃FRP全体の約1~2%に過ぎな い。廃棄物の低減とともに、3Rの技術が一層求 められている.

今までのFRPリサイクル研究としては国内では セメント原燃化技術<sup>2)</sup>が実用化されるが,処理コ ストが高く,採算が取れなく,国の補助金頼りで, 将来性は不透明である.松下電工(株)の中川ら<sup>3)</sup> は亜臨界水分解によるFRPリサイクル法を提案し, 世界で初成功した.かなり有望なリサイクル技 術であるが,高温(360℃)・高圧(5MPa)の環境で行 った分解で,膨大な設備を要し、実用化にはコス ト面と安全面の検証が必要である.日立化成工業 (株)の前川ら<sup>4)</sup>は常圧溶解法によるFRPリサイク ル技術を提案した.溶媒としてアルコールとアミ ドなどを使用し,常温・常圧で,FRPを分解し回 収できることは魅力的なことである.溶媒の回収 の新リサイクル問題,コスト問題など更なる検討 の余地があると考えている.

FRPのリサイクルは先進国で盛んに行っている. ドイツのERCOM社やフランスのMCR社は国の FRP協会の支援のもとに車と船舶メーカと連携し, 90年代後期から試験的に廃FRPの粉砕化による 再資源化のリサイクルを行っている.イタリアの TOPGLASS社やノルウェイのEuCIA事務所は最 近もFRPのリサイクル新構想を提案し,業界の参 入を発表した.アメリカのMarshall社はERCOM 社の指導を受け,FRP粉砕したフィラーを販売し ている.各社現在の粉砕粒子の事業をしながら, 新リサイクル方法を探索している.表1は廃FRP 分解技術開発状況である.各国も日本と同様,FR Pのリサイクルは補助金を頼っているのが現状で

現在, FRPリサイクル技術はまた発展途中のもので,低コスト・安全・環境にやさしいFRPリサイクルの新技術や手法が求められている.

方式	投入廃	処理生	状況	問題点	備考
	棄物	成物			
熱分解	全タイ	油状物	パイロ	生成物	高価
(モルテ	プのGF	ガラス	ットブ	の応用	
ン塩法)	RP		ラント		
化学的高	エポキ	ガラス	研究室	生成物	高価,
分子分解	シ系GF		段階	の応用	生成物
	RP				の劣化
					問題
高温熱分	全タイ	ガラス	パイロ	生成物	高価,
解	プのGF	(溶融物)	ットブ	の応用	生成物
	RP		ラント		の劣化
					問題
焼却	全タイ	エネル	工業規	再利用	
	プのFR	ギー	模ユニ	ものな	
	Р		ット	L	

表1. 欧米諸国における廃FRP分解処理技術状況<sup>6)</sup>

## 1.4 本研究の概要と計画

ある.

私達は実用化可能な低コスト的な繊維強化複 合材料のリサイクル法を目指して、廃棄されたF RP部材から、常圧過熱水蒸気発生器により強化繊 維と樹脂を回収する方法を提案した.私たち<sup>7)</sup>は 予備実験として、チョップマットと一方向材のGF RP(不飽和ポリエステル樹脂)に対して常圧高圧 水蒸気装置(Fig.1-1、デンソウ(株)、食品用)を利用 し、450℃、2.5hと550℃、1.5hでFRPの分解を試み た. Fig.1-2は分解前のGFRP板と分解して回収された繊維である. FRPが分解可能で,かつ水蒸気が再循環利用可能(省エネルギー)であり,かなり有力なFRPリサイクル技術と考えている.回収された繊維を利用して,再びFRP(Cascade FRP)板を成形し,はじめに成形したFRPと静的な力学特性を比較した.前後の変化が小さく,FRP分解による繊維の損傷が小さく,繊維の再利用の可能性を明らかにした.



Fig.1-1 常圧過熱水蒸気発生器



Fig.1-2 分解する前のFRPと回収された繊維

現在,カーボン繊維とガラス繊維の価格はそれ ぞれ7000円/kgと750円/kgで,廃FRPの繊維は ほとんど劣化していないことより,国の補助がな くても,持続できるFRPリサイクルのポイントは, 低コストの分解方法,回収物の強化繊維が低損傷 かつ高付加価値で再利用可能,回収物の樹脂は再 利用できる技術開発が必要と考えている.

ここで、私達は実用化可能な低コストのFRPの リサイクル法を目指して、廃棄FRP部材から、常 圧過熱水蒸気発生器によりFRPを分解かつ繊維と 樹脂を回収する方法(Fig1-3)を提案し、強化繊維 に損傷を与えない常圧過熱水蒸気のFRP分解反応 のメカニズムを解明する.回収された強化繊維の 表面処理を含め、高付加価値FRPの再成形法、回 収された樹脂の燃料化方法を確立し、回収物の実 用価値がリサイクルコストより大きいFRPリサイ クルシステムの構築を試み、循環型社会の持続的 な発展を促進する(図1-3はその概要である.).



Fig.1-3 常圧過熱水蒸気発生器によりFRPリサイク ルシステムの提案

## 常圧過熱水蒸気発生器の改造

本研究室が所有している常圧過熱水蒸気装 置は食品を焼成するためのものである.廃 FRPを分解するために、伝熱の効率などを考 慮したチャンバー構造と使用済みの水蒸気の 循環利用も可能な部分を追加する.これによ り、FRP分解の大幅なコストタウンにつなが る.食品の解凍と焼成用のためFRP分解によ る生成物-樹脂を回収する部分がなく、水蒸気 と樹脂を混合しているガス状のものをそのま ま排気している.FRPのリサイクルには樹脂 の回収は不可欠で、樹脂の回収と排ガス環境 基準をクリアできる装置を提案し、試作する.

- ② 常圧過熱水蒸気による FRP 分解のメカニズ
- ム

常圧過熱蒸気を利用した FRP の分解につい ては、不明な点が多い. 樹脂の軟化温度を超え て無酸素雰囲気内での FRP 分解のメカニズム (水蒸気温度・時間と分解速度の関係)を追及す る.強化繊維を再利用するのは、繊維の力学性 能が維持されることが重要である. 常圧過熱 蒸気法による FRP 分解で得られた各種繊維に 対して、分解条件(温度、時間など)の影響を 繊維の力学特性の測定により検証し、FRP 分解 条件の基準を提供する.

③ 回収された強化繊維の FRP 成形法

従来の FRP 作製法をそのまま応用できない ため、本研究室で実績がある表面処理法を取 り入れ、廃 FRP の種類(UD,織物、マット) をあわせ、回収された繊維を利用して、高付 加価値の FRP を成形する方法(VaRTM法)を開 発する.リサイクル FRP に対して、その強度、 剛性、衝撃特性および動荷重寿命を測定し、 分解条件や成形条件による FRP 力学特性の変 化を把握し、リサイクルシステムの設計資料 を得る.

#### 回収された樹脂の油化法

廃FRPの樹脂部分は長年に使用され、老化お よび劣化されているので、回収された樹脂を 油化し、燃料として使用する方法を確立する.

本研究での研究成果は、常圧過熱水蒸気によるFRPのリサイクル法およびFRPの3Rのために理 論根拠を提示し、新リサイクル技術の参考になり、 低コストFRP分解する工業規模のユニットを実 現し、循環型社会への発展を促進する.現在、バ ージンカーボン繊維の価格はおよそ7000円/kgで あり、FRP分解に必要な常圧過熱水蒸気エネルギ ー消費などを含めても約2000円/kgのコストと試 算されていて、産業化や専用分解機械になると、 更にコストタウンでき、FRPリサイクルに有力 な方法のひとつと考えている.

本研究で扱おうとしている(FRPの分解, 再利用) リサイクル問題は学術的に普遍性があり, この問 題の調査は工学上, 実用上, 持続社会の構築も意 義が十分あるのと考えられる。

#### 参考文献

- 日本複合材料学会,複合材料活用事典,産業調 査会,(2001年)
- 2) 強化プラスチック協会ホームページ: http://w ww.jrps.or.jp/frpcenter/st1\_genjyou.html
- 3) 久保田 静男,不飽和ポリエステル樹脂のケミ カルリサイクル技術,工業材料,44,118-201(1 996)
- 4) 中川 尚治, ト部 豊之, 亜臨界水分解によるFRPリサイクル法, 松下電工技報,54,1,23-2 9(2006)
- 5) 前川 一誠, 常圧溶解法によるFRPリサイク ル技術, 強化プラスチック, 52, 6, 251-254(20 06).
- 6) Leif Ole Meyer, Lennart Stutz and Karl Schul te, Recycling of FRP's, Lab-scale and producti on-scale pyrolysis experiments, The 10<sup>th</sup> Japan

ese –European Symposium on Composite mate rials, P12(2006)

強化プラスチック, 52, 7, 295-301 (2006).

7) 剱持 潔, 榎本祐嗣, 鮑 力民, 後藤 卒土 民, 繊維強化プラスチック3Rパッチの可能性,



## 低コスト常圧過熱水蒸気による FRP の分解法と回収物の高付加価値の再利用

図 1-3 本研究の概要と各年度の計画

## 第2章 常圧過熱水蒸気による GFRP 分解のメカニズムと影響要素

## 炮 力民(信州大学), 施 建(信州大学大学院 M1)

## 2.1 緒言

FRP 製品が世に出て半世紀近くになろうとして おり,その用途も浴槽をはじめ船舶,タンク,建設 資材,自動車等幅広く使用されている.一方で建築 解体やリフォーム件数の増加に伴って排出される使 用済み FRP 製品などは年々増加している.FRP は熱 硬化性樹脂のため加熱再成形ができず,ガラス繊維 や充填材など無機物の比率が 5~7 割と高いため,自 己燃焼しない.そのためリサイクルが困難で,FRP 廃棄物の処理については再利用,再資源化されてい るのはごく僅かであり,大部分は単純焼却や埋め立 てにより処分されているのが現状である.

今までの FRP リサイクル研究としては国内ではセ メント原燃化技術が実用化されているが、処理コス トが高く、採算が取れなく、国の補助金が頼りなの で、将来性は不透明である.松下電工(株)の中川ら<sup>1)</sup> は亜臨界水分解による FRP リサイクル法を提案し、 世界で初めて成功した.設備が高価かつ回収した繊 維にダメージが大きいことから、まだいろいろ課題 が残っている.日立化成工業(株)の前川ら<sup>2)</sup>は常圧溶 解法による FRP リサイクル技術を提案した.溶媒と してアルコールとアミドなどを使用し、常温・常圧 で、FRP を分解し回収できることは魅力的なことで ある.溶媒の回収や繊維強度の維持ではさらなる検 討が必要である。

本研究では、常圧過熱水蒸気を用いて、FRP を分 解し、強化繊維と樹脂を回収することを試みている.

沸騰させて水蒸気になった水が理想的な断熱状態 の容器にあった場合,沸騰蒸発した水は完全に気体 状態の水蒸気(乾き蒸気)となる.しかし,熱損失など がある場合には,その程度に応じてきた以上の水が 部分的に凝縮して微小水滴となり,気体-水滴混合 系の水蒸気(湿り蒸気)となる.したがって,水蒸気の 温度は100℃でも,湿り具合によって蒸気の持つ熱量 は異なる.湿り蒸気に存在する微小水滴を全て気化 させるだけの熱量を与えると水蒸気は100℃の乾き 蒸気となり,さらに加熱することで100℃以上の気体 状態の乾いた水蒸気になる.これを過熱水蒸気と言 う.常圧過熱水蒸気は水と空気よりはるかな高いエ ンタルピーと伝熱特性を持ち,加熱分解では有利で, 水蒸気が再循環利用可能(省エネルギー・低コスト), 無酸素状態の加熱で,材料の損傷が少ない利点があ る.

この過熱水蒸気を用いる事でバイオマスや有機化 合物などを燃焼させずに分解する事ができることが 報告されている.この分解法は化学薬品を使わない ため、低コストかつ環境にも優しい.また、従来の 熱分解では炭素化を防ぐためにアルゴンガスを用い て擬似真空状態を作っているが、過熱水蒸気の方法 ではアルゴンガスが必要ない.

本章では、GFRPリサイクル技術確立を目指し、常 圧過熱水蒸気のGFRP分解反応のメカニズムを追及 し、GFRP用熱硬化性樹脂の分解理論を確立する. GFRP分解反応における強化繊維の損傷状況を把握 し、それらの影響要素(時間、温度)を解明し、最適な 分解条件を確立する.

	不飽和ポリエステル樹脂①	エポキシ樹脂 XNR6815
	158BQT-1	(ナガセケムテックス株式会社)
樹脂	不飽和ポリエステル樹脂②	
	258BQTN-1	
	リゴラック (昭和高分子株式会社)	
经出现代	一方向ガラス繊維	一方向ガラス繊維
利以术臣	(ユニチカ株式会社)	(ユニチカ株式会社)
硬化	パーメック N	XNH6815

## Table 2-1 Raw materials for specimens

(ナガセケムテックス株式会社)

剤 (日油株式会社)

## 2.2 試験方法

## 2.2.1 試験片の作製

## 実験材料

成形する FRP 試験片に使用した材料を Table 2-1 に示す.

## VaRTM による FRP 試験片の成形

Fig.2-1に VaRTM (Vacuum Aided Resin Transfer Molding)工法の模式図を示す. VaRTM 工法は,成形型の上に積層した強化繊維基材(ガラス繊維やカーボン繊維の織物など)を,プラスチックフィルム等に封入して真空吸引した後に,液状樹脂を注入・含浸して硬化させる FRP 部材の成形方法で RTM 工法の1つである.強化繊維基材と成形型あるいはプラスチックフィルムの間には,樹脂を拡散しやすくするための樹脂拡散用網状シート(パスメディア)や表面性状を整えるための剥離シート(ピールプライ)を使用する.本研究では4層繊維シートを用いてFRP 板を成形した.(Fig2-2)

#### 2.2.2 異なる環境での繊維加熱・引張り試験

今までの予備実験で,常圧過熱水蒸気で回収され た繊維の強度がやや低下していることが分かった. 繊維強度が低下する原因を追究するために,異なる 環境(空気,無酸素,常圧過熱水蒸気)でガラス繊維を 加熱してから,引張試験を行った.



Fig.2-1 Model of VaRTM



Fig.2-2 VaRTM



Fig.2-3 Heating equipment

空気環境の実験はFig.2-3 に示した加熱装置で繊維 を直接加熱し,加熱した繊維に対して大気状態で引 張試験を行う.



Fig.2-4 Schematic diagram of experimental film-maker

無酸素環境の実験は, Fig2-4 に示したようにガラ ス管の一端を密封して,繊維をガラス管の中に入れ て,真空ポンプでガラス管の中の空気を排出し,ア ルゴンガスをガラス管に注入し,高温バーナーでガ ラス管のもう一端を密封する.それで無酸素環境が できた.できたサンプルを Fig.2-3 の加熱装置で加熱 する.加熱した繊維に対して大気状態で引張試験を 行った.



Fig.2-5 Separation equipment

Fig.2-5 は常圧過熱水蒸気分解装置である.常圧過 熱水蒸気装置で繊維を直接加熱する.加熱した繊維 に対して大気状態で引張試験を行った.

## 2.2.3 樹脂の残留率の測定

三種類樹脂(不飽和ポリエステル樹脂①,②,エポキ シ)を利用し、サンプルを作製し、乾燥したサンプル を電子天秤で図り、缶の中に入れて、常圧過熱水蒸 気で分解する.分解後、残留したサンプル重量を元 のサンプル重量で割り、樹脂の残留率(Residual rate) とする.



Fig.2-6 Films and can of decomposition rate experiment

## 2.2.4 常圧過熱水蒸気発生器による分解

常圧過熱水蒸気装置はある設定した加熱温度まで 加熱してから, FRP サンプルを投入し加熱分解する. ここで, その設定温度を分解温度とする. またサン プルを投入してからある時間で加熱する. その時間 を分解時間とする.

不飽和ポリエステル樹脂①とエポキシ樹脂で成形 した FRP の分解温度と分解状態の関係を追求するた めに, Table2-2 に示したように,常圧過熱水蒸気分 解試験を行った.回収された繊維に対して引張試験 を行って,測定より得た繊維残存強度を繊維損傷程 度として,最適分解条件の評価標準となる.

100102 2 L'Aperintentul conditions
------------------------------------

樹脂	温度(℃)	時間 (min)					
不飽和ポリエ	370	30	60	120	180	240	300
ステル樹脂	450	5	30	60	90	150	_
マモキシ掛肥	340	30	60	120	180	240	300
エホキシ樹脂	450	5	30	60	90	150	

### 2.2.5 回収された繊維表面の観察

回収された繊維の表面の傷や付着している樹脂の 状況を把握するために.マイクロスコップ(VW-6000, キーエンス(株))と走査型電子顕微鏡(SEM, S-3000N, 日立(株))を用いて、観察する.

## 2.2.6 回収された繊維残存強度の測定

AUTO GRAPH AG-20KND(島津製作所(株))を用い, 引張り試験により回収された繊維残存強度の測定を 行なった. 試験条件を Table2-3 に示す. 試験機の写 真を Fig2-7 に示す.

Table 2 -3 Tensile testing conditions for fiber's strength

experiment

• · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·							
ロード	F/S □	テスト モ	支点間	試験速度			
セル	ード	ード	距離				
20kN	1000N	Single	150mm	10mm/min			
		tension					



Fig. 2-7 The photograph of the tensile tester.

## 繊維繊度の測定

2-1 式により、ガラス繊維の繊度を算出する.

$$T = \frac{M}{L} \times 1000 \qquad (2-1)$$

ここで*L*はガラス繊維の長さ(m),*M*はガラス 繊維の重量(g),*T*は繊維の繊度(tex)である.

## 繊維残存強度の算出

2-2 式により、繊維残存強度を算出する.

$$\sigma_t = \frac{F}{T} \qquad (2-2)$$

ここで σ<sub>t</sub> は繊維強度(N/tex), *F* は繊維破壊荷重(N), *T* は繊維の繊度(tex) である.

## 2.2.7 繊維接着性能の測定方法

回収された繊維と樹脂の接着性能を把握するため に、繊維と樹脂との接着力(略:繊維接着力)の測定 が必要である.

## 試験片の成形

回収されたガラス繊維のシート(長さ 15mm×幅 16mm)を取り,新品のガラス繊維のシート間に挟み, VaRTM により回収された繊維の接着性測定用試験 片を成形する. Fig2-8 に試験材料の配置と寸法で, Fig2-9 に接着性測定の試験片を示す.



Fig.2-8 Placement and size of films



Fig. 2-9 Experimental film of adhesive strength

## 繊維接着力の測定

引張り試験により接着力の測定を行なった. 試料 が引張られ,回収繊維の接着部分が破壊された際の 荷重を記録し,破壊荷重とする. 試験条件を Table2-4 に示す. 試験機は AUTO GRAPH AG-20KND (島津 製作所(株))を用いた.

Table	2-4	Tensile	testing	conditions	for	adhesive
experin	nent					

ロード	F/S 🗆 —	テスト モ	支点間	試験速度
セル	ド	ード	距離	
20kN	4000 N	Single	100mm	10mm/min
		tension		

## 繊維接着力の算出

2-3 式により繊維接着力を算出する.

$$\sigma = \frac{F}{S} \qquad (2-3)$$

ここで σ は繊維と樹脂との接着力(MPa), F は破壊 荷重(N), S は接着面積(15×16(mm<sup>2</sup>)))である.

## 2.3 実験結果と考察

## 2.3.1 回収された繊維の残存強度に影響する分解温度

回収された繊維の再利用は、本リサイクルの経済 性に大きく関連している. 再利用にあたり、繊維強 度の維持は重要である.ここで、FRP 分解温度と繊維 の残存強度の関係を調べた.

Fig.3-1 は異なる FRP 分解温度による繊維残存強度 の測定値である. 横軸が分解温度, 縦軸が残存強度で ある. 黒い線と赤い線はそれぞれ不飽和ポリエステ ル樹脂①とエポキシ樹脂を用いて成形した FRP の結 果である. 分解時間は 30min である. 水平点線は未 使用繊維(新繊維)の強度で, およそ 0.44N/tex である. 図に示したように不飽和ポリエステル樹脂①とエポ キシ樹脂を使用した FRP では, それぞれ 370℃と 340℃で分解され, 繊維を取り出すことができる(回 収できる). 両 FRP から回収された繊維の残存強度 は 370℃と 340℃で始点として, FRP 分解温度の上昇 にしたがって, 低下している.ただし、始点付近で 残存強度は未使用繊維の強度と同じである.すなわ ち,回収された繊維を最大限に再利用するのは,始 点付近を FRP 分解条件としてよいと考えている.



Fig. 3-1 Strength of recycled fiber, which collected from the decomposed FRP

Fig.3-1 の曲線形状に左右する要素を把握するため に異なる加熱環境の引張り実験と樹脂分解実験を行った.

繊維だけをそれぞれ空気環境で, 無酸素環境(2.2) で, と常圧過熱水蒸気環境(2.2)で加熱してから, 引 張試験を行った. Fig3-2 は加熱して加熱した繊維の 残存強度と加熱温度の関係図である.



Fig3-2 Under different circumstances the changes in strength of fiber with increasing temperature

横軸が加熱温度,縦軸が残存強度である.青い線 が常圧過熱水蒸気環境で加熱した繊維の残存強度で, 赤い線が無酸素環境で加熱した繊維の残存強度で, 黒い線が空気環境で加熱した繊維の残存強度である. 加熱時間はともに 30 分である.点線は未使用繊維(新 繊維)の強度である. Fig.3-2示したよう,異なる環境で加熱した繊維の残存強度は 100℃を超えて,低下している.未使用繊維(新繊維)の強度より低くなっていく.また,残存強度が下がる程度は,常圧過熱水蒸気,無酸素状態,普通大気状態の順になり,常圧過熱水蒸気で加熱したほうが低下程度は少ないである.ただし大きな差がなかった.これより,酸素有無と関係なく,熱により繊維の残存強度が低下している.つまり,温度が繊維強度下がる主な原因である.また,370℃では繊維の残存強度とFig.3-1同じ温度で回収された繊維の残存強度がかなり異なっている.これは樹脂が繊維を包んでいて,繊維の加熱を防いだと考えた.ここで,樹脂の加熱分解状況を調べた.

2.3 の実験の方法を用いて,樹脂だけの加熱分解を 行い,樹脂残留率を求める.

三種類樹脂を用いて,樹脂の分解温度と樹脂残留 率の関係を求め, Fig.3-3 に示す.





Fig.3-3 の横軸が分解温度,縦軸が樹脂残留率である.赤い線が不飽和ポリエステル樹脂①で,みどり線が不飽和ポリエステル樹脂②で,青い線がエポキシである.分解時間は30分である.Fig.3-3 に示したように,分解温度が上昇にしたがって,樹脂残留率が少なくなる.

図によりエポキシ樹脂では 250℃の分解温度で分 解が始め、340℃のときもう大体分解完了した.残っ ている樹脂がわずかで、10%ぐらいである.一方、不 飽和ポリエステル樹脂では 280℃の分解温度で分解 が始め、370℃のときもう大体分解完了した.

Fig.3-1 で繊維残存強度が下がる始点はその Fig.3-3

の樹脂分解温度と一致しているから、樹脂が繊維を 包んでいて、繊維の加熱を防いで、繊維の残存強度 を維持した考えを確認した.

したがって、繊維の再利用かつ省エネルギーの観 点からみると分解温度をできるだけ低く、 やっと強 化繊維を取り出すぐらいの分解温度が最適だと考え る.

## 2.3.2 FRP の分解時間

FRP 分解条件(温度,時間など)が繊維の残存強度な どの力学特性と関連があると考え,ここで,Fig.3-1 より,回収された繊維を最大限に再利用できるため に,残存強度が下がる始点付近を FRP の適当な分解 温度として,その分解時間が繊維の力学特性への影 響を調べる.

## 不飽和ポリエステル樹脂

Fig.3-4 は不飽和ポリエステル樹脂で成形した FRP を分解し,その分解時間と回収された繊維の残存強 度の関係である.分解温度は 370℃である.横軸が分 解時間,縦軸が残存強度である.水平点線は未使用 繊維の強度で,およそ 0.44N/tex である.Fig.3-4 から, 回収された繊維の残存強度は未使用繊維の強度より 低くなる.分解時間が長くなるにつれ残存強度が低 下し,30 分以上になると,残存強度が大幅に下がる ことが分かった.分解時間が 30 分以内で残存強度の 変化が少ないが,30 分以後残存強度がだんだん下が った.そのため分解時間をできるだけ短くしたほう がよいと考えている.



Fig.3-5 は不飽和ポリエステル樹脂で成形した FRP を分解し, その分解時間と回収された繊維の残存強

度の関係である.分解温度は450℃である. 横軸が分 解時間,縦軸が残存強度である.水平点線は未使用 繊維の強度で,およそ0.44N/tex である. Fig3-5 から, 回収された繊維の残存強度は未使用繊維の強度より 低くなる.分解時間が長くなるにつれ残存強度が低 下し,Fig.3-4 と比較すると,分解温度が高くにつれ 残存強度が大幅に低下し,450℃で30分後,繊維の 残存強度がはとんど一定になる.繊維を包んでいる 樹脂がなくなって,樹脂の保護もなくなって,繊維 の残存強度が下がったと考えている.



Fig.3-5 Strength of fiber which decomposed at different times under 450°C



times under 340°C

Fig.3-6 はエポキシ樹脂で成形した FRP を分解し, その分解時間と回収された繊維の残存強度の関係で ある.分解温度は 340℃である.横軸が分解時間,縦 軸が残存強度である.水平点線は未使用繊維の強度 で,およそ 0.44N/tex である. Fig3-6 から,回収された 繊維の残存強度は未使用繊維の強度より低くなる. 分解時間が長くなるにつれ残存強度が低下し,30 分 以上になる残存強度が大幅に下がることが分かった. 分解時間が30分以内では残存強度の変化が少ないが, 30分以後残存強度がだんだん下がった.エポキシ樹 脂で成形した FRP の場合,340℃で分解するとき,分 解時間が30分ぐらいにしたほうがいいと考えている. 5時間のとき,樹脂がほとんど残ってなかった,樹脂 が繊維を保護してなかった.Fig.3-4 と比較する, エポキシのほうが残存強度が全体的に高い.それは 分解の温度が異なり,エポキシのほうが低いからで ある.これも間接的に分解温度は繊維強度が下がっ た主な原因を示している.



Fig. 3-7 Strength of fiber which decomposed at different times under 450°C

Fig.3-7 はエポキシ樹脂で成形した FRP を分解し, その分解時間と回収された繊維の残存強度の関係で ある. 分解温度は450℃である. 横軸が分解時間, 縦 軸が残存強度である.水平点線は未使用繊維の強度 で、およそ 0.44N/tex である. Fig.3-7 より、回収され た繊維の残存強度は未使用繊維の強度より低くなる. 分解時間が長くなるにつれ残存強度が低下し, Fig. 3-6 と比較すると、分解温度が高くにつれ残存強度が 低下し、450℃で 30 分後、繊維の残存強度がほとん ど一定になる.繊維を包んでいる樹脂がなくなって、 樹脂の保護もなくなって、繊維の残存強度が下がっ たと考えている.5分とき,Fig.3-5と比較する,エ ポキシのほうが残存強度が低い、それはエポキシ樹 脂の分解が不飽和ポリエステル樹脂より早くて、5 分ときに、残存樹脂の量が少ない. これも間接的に 分解温度は繊維強度が下がった主な原因を示してい る.

## 2.3.3 繊維表面観察

Table3-1 は不飽和ポリエステル樹脂①で成形した Table3-1. SEM micrograph of recycled fibers from pyrolysis of unsaturated polyester glass fiber composite under

FRP を分解してから,回収された繊維の SEM 写真で ある. Table.3-2 はエポキシ樹脂で成形した FRP を分 解してから,回収された繊維の SEM 写真である.第 一列目は 250 倍の倍率で取った SEM 写真で,第二列 目は 5000 倍の倍率で取った SEM 写真で,第三列目 は分解温度で,第四列目は分解時間である (Table3-2 が同じ).第一列目の SEM 写真より,樹脂が残存し た量が観察できる.第二列目の SEM 写真より,加 熱によるガラス繊維の損傷が観察できる.Table3-1 と Table3-2 から,分解温度が高くなるにつれ,樹脂の 残った量が少なく,分解時間が長くなるにつれ,樹脂 の残った量も少なくなる.だたし,現段階では繊維表 面は平滑で健全で,加熱損傷は観察されなかった.

SEM 写真 250×	SEM 写真 5000×	分解温度[℃]	分解時間[min]
	antie kui sta das' est ai " urbui	370	60
es unversion to det table ( todai	1678 Self 20 ONF 45 CA <sup>10</sup> 15ari	370	300
		450	5
es conscience and and an	63 Eachta deal an an an Air Thair	450	150

different decomposition conditions.

 Table 3-2. SEM micrograph of recycled fibers from pyrolysis of epoxy glass fiber composite under different decomposition conditions.

SEM 写真 250×	SEM 写真 5000×	分解温度[℃]	分解時間[min]
	angelag Spain da dage yek og er forse	340	60
152 market kan in der darft stegent i kanstan	க பல்லியன் லேல்லில் கூடியில்	340	300



#### 2.3.4 接着性の測定結果

3.3 の SEM 写真に示したように、回収された繊維 の表面には樹脂残留物があった。回収された繊維を 用い、FRP 板を成形する時に、樹脂残留物が回収さ れた繊維と新樹脂との接着力に対する影響を検討す る.

## 分解時間変化による接着力の測定結果

Fig.3-8 に一定温度で分解時間の変化による接着力の測定結果を示す.



Fig.3-8 Adhesive strength between glass fiber, decomposed at different times under 450°C, and resin

Fig.3-8 は回収された繊維と樹脂の接着力と分解時間の関係である.分解温度は 450℃である.横軸は分解時間で、縦軸は接着力である.水平点線は未使用繊維と樹脂の接着力で、およそ 10.62MPa である.回収された繊維を用い、成形した FRP の引張試験を行った、算出した接着力は未使用繊維と樹脂の接着力

より低い結果となった. 測定した各分解時間による 接着力はすべて 6.2MPa~7.6MPa の間にある. 最も短 い分解時間での接着力と最も長い時間での接着力は あまり値が変わらず,最も短い時間でも完全に分解 が行なわれていると考えられる. そのため,データ のばらつきは誤差であり,温度一定の場合は接着力 の変化があまりみられなかった.

## 温度変化による接着力の測定結果



Fig.3-9 Adhesive strength between glass fiber, decomposed at different temperature under 30 minutes, and resin

Fig.3-9 は回収された繊維と樹脂の接着力と分解温 度の関係である.分解時間は 30 分である.横軸が分 解温度,縦軸が接着力である.水平点線は未使用繊 維と樹脂の接着力で,およそ 10.62MPa である.370℃ 以下の温度で分解する際,規定時間内 FRP が不完全 分解で、繊維が取り出せなかった. Fig.3-9 から、同様に、回収された繊維を用い、成形した FRP を引張 試験を行った、算出した接着力は未使用繊維と樹脂 の接着力より低い結果となった. 各温度点において 接着力には少し変化があるが誤差範囲であり、接着 力の変化があまりみられなかった.

## 2.4 まとめ

- ①温度が回収された繊維の残存強度下がる主な原因である.回収するとき、温度が低いほうが良いと考えている.
- ②エポキシ樹脂は不飽和ポリエステル樹脂より分解 温度が低くて、樹脂が繊維を包んでいるため、加熱 の時繊維を保護したことが分かった。
- ③分解条件のよって、繊維表面に樹脂が残存した様子と残存量が定性的に確認した、繊維表面は平滑で、加熱による損傷は観察されなかった。
- ④不飽和ポリエステル樹脂で成形した GFRP は 370℃,30分の分解条件が適当な条件で、エポキシ 樹脂で成形した GFRP は340℃,30分の分解条件が 適当な条件である.樹脂が分解できる前提で、温度 が低いほうが良いと考えている.
- ⑤回収された繊維と樹脂の接着力は未使用繊維と樹 脂の接着力に比べて低い値となった.繊維を再利用 するあめに,回収された繊維の表面処理など措置が 必要である.

## 参考文献

 1.中川 尚治, 卜部 豊之, 亜臨界水分解による FRP リサイクル法, 松下電工技報,54,1,23-29(2006)
 2.前川 一誠, 常圧溶解法による FRP リサイクル技 術, 強化プラスチック, 52, 6, 251-254(2006).

## 第3章 常圧過熱水蒸気による CFRP 分解のメカニズムと最適分解条件

## 鮑 力民(信州大学), 施 建(信州大学大学院 M2)

## 3.1 緒言

炭素繊維は金属よりも軽く強度や弾性率に優れていることから,航空機や橋梁等の土木建築補強資材, テニスラケットやゴルフクラブ,釣り竿といったスポーツ・レジャー用品などに幅広く利用されている. さらに今後は環境規制への対応や省エネルギーへの期待から,自動車分野や市場規模の大きい一般産業 分野への取り組みも始まっている.

炭素繊維の開発が始まった背景としては,当時米ソ間の宇宙開発での技術開発競争が行われており, 宇宙開発には欠かせない材料として,高温に耐える材料の開発が米国政府の後押しで進められ,その結 果,米国のユニオンカーバイド社(UCC)が再生セルロースを原料とした炭素繊維を商品化に至ったので あった.

この開発に触発されて日本においても炭素繊維開発が着手され、ポリアクリロニトリル(PAN)系ならび にピッチ系炭素繊維が生まれるに至った.炭素繊維製造の基本技術は、いずれも日本発の技術である. 現在では日本の繊維メーカー3社が全世界の生産量のほぼ3/4を占めることとなっている.

一方,炭素繊維は単独では利用されることは少なく,一般には樹脂や金属等と組み合わせた複合材料 として利用されている.炭素繊維はその構造から,長さが長くなると欠陥数が増えることになり,強度 が落ち,炭素繊維の持つ性質を十分に発揮できないことになる.そのため,炭素繊維と樹脂を極めて短 い間隔で化学結合させることによって,繊維束の中のある繊維1本が切断しても,その点へ応力集中が 起こり他の繊維に破断が進行することを避けることにより,高い強度を達成している.短繊維強化プラ スチックに用いる樹脂には,熱硬化性樹脂で成形したもの(CFRP)と熱可塑性樹脂成形したもの(CFRTP) があるが,強度・弾性率が高いこと,力学的・化学的な耐久性に優れていること,繊維含有率が高いなど の特徴から,エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂を用いることがほとんどである.

現在発生している炭素繊維強化複合材料の廃材はCFRP が多く占めており、そのマトリックスにはエ ポキシ樹脂が用いられているものがほとんどである.本章では、エポキシ樹脂をマトリックスとして成 形したCFRPのリサイクル技術確立を目指し、常圧過熱水蒸気のCFRP分解反応のメカニズムを追及し、 CFRP用熱硬化性樹脂の分解理論を確立する.CFRP分解反応における炭素繊維の損傷状況を把握し、そ れらの影響要素(時間、温度)を解明し、最適な分解条件を確立する.

## 3.2 試験方法

## 3.2.1 試験片の作製

### 実験材料

成形する CFRP 試験片に使用した材料を表 3-1 に示す.

盘距	エポキシ樹脂 XNR6815
们的几日	(ナガセケムテックス株式会社)
944 944	クロス炭素繊維 CO6343
利以术臣	(東レ株式会社)
面化刘	XNH6815
4天16月1	(ナガセケムテックス株式会社)

#### Table 3-1 Raw materials for specimens

## **VaRTM**による FRP 試験片の成形

クロス炭素繊維 4 層を VaRTM 法により成形した(図 3-1). 図 3-2 は成形後の CFRP である.



Fig.3-1 VaRTM による成形



Fig.3-2 CFRP composed of carbon fiber with 4 ply's

## 3.2.2 異なる環境での炭素繊維加熱・引張り試験

今までの GFRP リサイクル実験で、常圧過熱水蒸気で回収されたガラス繊維の強度がやや低下していることが分かった(昨年度報告書<sup>2)</sup>を参考).炭素繊維の強度が低下するかどうかまだ不明なので、調べるために、ガラス繊維のように異なる環境(空気,無酸素,常圧過熱水蒸気)で炭素繊維を加熱してから、引張試験を行った.

空気環境の実験はマッフル炉で繊維を直接加熱し,加熱した繊維に対して大気状態で引張試験を行う. 無酸素環境の実験は,Fig2-3 に示したようにガラス管の一端を密封して,繊維をガラス管の中に入れて, 真空ポンプでガラス管の中の空気を排出し,アルゴンガスをガラス管に注入し,高温バーナー(図 2-4)で ガラス管のもう一端を密封する.それで無酸素環境ができた.できたサンプル(図 2-3)をマッフル炉 で加熱する.加熱した繊維に対して大気状態で引張試験を行った.常圧過熱水蒸気装置で繊維を直接加 熱する.加熱した繊維に対して大気状態で引張試験を行った.



Fig.2-3 Sample for oxygen-free experiment (carbon fiber)



Fig.2-4 High temperature burner

## 3.2.3 常圧過熱水蒸気発生器による分解

常圧過熱水蒸気装置はある設定した加熱温度まで加熱してから, CFRP サンプルを投入し加熱分解する.ここで, その設定温度を分解温度とする.またサンプルを投入してからある時間で加熱する.その時間を分解時間とする.

エポキシ樹脂で成形した CFRP の分解温度と分解状態の関係を追求するために,表 3-2 に示したように,常圧過熱水蒸気分解試験を行った.回収された炭素繊維に対して引張試験を行って,測定より得た繊維残存強度を繊維損傷程度として,最適分解条件の評価標準となる.

樹脂	温度 (℃)	時間(min)			
	340	15	30	60	90
エポキシ樹脂	390	—	30		—
	440	_	30		_

Table 3-2 Experimental conditions

## 3.2.4 回収された炭素繊維表面の観察

回収された繊維の表面の傷や付着している樹脂の状況を把握するために,走査型電子顕微鏡 (SEM, S-3000N,日立(株))を用いて,観察した.

## 3.2.5 回収された炭素繊維残存強度の測定

AUTO GRAPH AG-20KND(島津製作所(株))を用い,引張り試験により回収された繊維残存強度の測定 を行なった. 試験条件を表 3-3 に示す. 図 3-5 は引張試験行っている様子である.

ロードセル	F/S ロード	テスト モード	支点間距離	試験速度
20kN	1000N	Single tension	150mm	10mm/min

Table 3-3 Tensile testing conditions for fiber's strength experiment



Fig. 3-5 The photograph of tensile testing

## 繊維繊度の測定

式 3-1 により、カーボン繊維の繊度を算出する.

$$T = \frac{M}{L} \times 1000 \qquad (3-1)$$

ここでLはカーボン繊維の長さ(m), Mはガラス繊維の重量(g), Tは繊維の繊度(tex)である.

## 繊維残存強度の算出

式 3-2 により、繊維残存強度を算出する.

$$\sigma_t = \frac{F}{T} \qquad (3-2)$$

ここで $\sigma_t$ は繊維強度(N/tex), Fは繊維破壊荷重(N), Tは繊維の繊度(tex)である.

#### **3.3** 実験結果と考察

### 3.3.1 回収された炭素繊維の残存強度に影響する分解温度

炭素繊維は高価なものなので、1キロは数千円である.回収された炭素繊維の再利用は、本リサイクルの経済性に大きく関連している.再利用にあたり、繊維強度の維持は重要である.ここで、CFRP 分解 温度と炭素繊維の残存強度の関係を調べた.

図 3-6 は CFRP 分解温度による繊維残存強度の測定値である. 横軸が分解温度, 縦軸が残存強度であ

る. 黒い線はエポキシ樹脂を用いて成形した CFRP の結果である. 分解時間は 30min である. 水平点線 は未使用繊維(新繊維)の強度で,およそ 0.70N/tex である. 昨年度研究報告書<sup>1)</sup>に示したようにエポキ シ樹脂は 340℃で分解され,繊維を取り出すことが可能であり,ここで 340℃で回収した. CFRP から回 収された炭素繊維の残存強度は 340℃で始点として, CFRP 分解温度の上昇に伴って,下がっている. ただし,始点付近で残存強度は未使用繊維の強度より少々高い. それは, 340℃で回収された繊維の表 面にエポキシ樹脂は少し残っている. 引張試験を行ったとき,残っている樹脂は繊維を集中しているの で,回収された繊維は未使用繊維より少々強いと考える. 回収された炭素繊維を最大限に再利用するの は,始点付近を CFRP 分解条件としてよいと考えている.



Fig.3-6 Strength of recycled fiber, which collected from the decomposed CFRP



Fig.3-7 Under different circumstances the changes in strength of carbon fiber with increasing temperature

図 3-6 の曲線形状に左右する要素を把握するために異なる加熱環境の引張り実験と樹脂分解実験を行った.

繊維だけをそれぞれ空気雰囲気で、無酸素雰囲気で、と常圧過熱水蒸気雰囲気で加熱してから、引張 試験を行った.図 3-7 は加熱して加熱した繊維の残存強度と加熱温度の関係図である.

横軸が加熱温度,縦軸が残存強度である.青い線が常圧過熱水蒸気雰囲気で加熱した繊維の残存強度で、赤い線が無酸素雰囲気で加熱した繊維の残存強度で、黒い線が空気雰囲気で加熱した繊維の残存強度である.加熱時間はともに 30 分である.点線は未使用繊維(新繊維)の強度である.

図 3-7 示したよう,異なる雰囲気で加熱した繊維の残存強度は 100℃を超えても,低下していない. 加熱温度の上昇に伴って,加熱された繊維は未使用繊維(新繊維)の強度より少々低くなっていく.また,残存強度が下がる程度は,雰囲気と関係なく,ほぼ同じである.これより,酸素有無と関係なく, 熱により繊維の残存強度が少し低下している.つまり,温度が繊維強度に影響する.また,340℃では 繊維の残存強度は図 3-6 同じ温度で回収された繊維の残存強度より低い.これはエポキシ樹脂が炭素繊 維を包んでいて,繊維の加熱を防いだと考えた.

#### 3.3.2 CFRP の分解時間

FRP 分解条件(温度,時間など)が繊維の残存強度などの力学特性と関連があると考え,ここで,図 3-6 より,回収された繊維を最大限に再利用できるために,残存強度が下がる始点付近を CFRP の適当な分 解温度として,その分解時間が繊維の力学特性への影響を調べる.



Fig.3-8 Strength of fiber which decomposed at different times under 340°C

図 3-8 はエポキシ樹脂で成形した CFRP を分解し, その分解時間と回収された繊維の残存強度の関係 である.分解温度は 340℃である.横軸が分解時間,縦軸が残存強度である.水平点線は未使用繊維の 強度で,およそ 0.70N/tex である.図 3-8 から,回収された繊維の残存強度は時間の増加に伴って,低下 している.30 分以上になる残存強度が未使用繊維のより低くなっていく.分解時間が 30 分以内では残 存強度は未使用繊維のより高い.それは 15 分のとき,エポキシ樹脂はまだ大量残っているので,残存 強度が高かった.下記の SEM 写真見れば,15 分のとき樹脂が大量残っている様子が観察される.30 分 のとき,回収された炭素繊維の残存強度が未使用繊維より少々高いのは少し残っている樹脂が繊維を集 中しているので,強度が未使用繊維のよりやや高くなった.それより,分解時間も残存強度に影響していると考えられる.

## 3.3.3 炭素繊維表面観察

図3-9は未使用炭素繊維のSEM写真である.表3-4はエポキシ樹脂で成形したCFRPを分解してから, 回収された繊維のSEM写真である.表3-5は普通大気状態で加熱し炭素繊維のSEM写真である.表3-6 は無酸素雰囲気で加熱した炭素繊維のSEM写真である.表3-7は常圧過熱水蒸気雰囲気で加熱した繊維 のSEM写真である.第一列目は1000倍の倍率で取ったSEM写真で,第二列目は5000倍の倍率で取っ たSEM写真で,第三列目は分解温度(加熱温度)で,第四列目は分解時間である(四つの表が同じ). 第一列目のSEM写真より,樹脂が残存した量が観察できる.第二列目のSEM写真より,加熱によるガ ラス繊維の損傷が観察できる.表3-4から,分解温度が高くなるにつれ,樹脂の残った量が少なく,分 解時間が長くなるにつれ,樹脂の残った量も少なくなる.だたし,現段階では繊維表面は平滑で健全で, 加熱損傷は観察されなかった.異なる雰囲気で加熱し,回収した炭素繊維の表面には損傷など観察され なかった.



Fig.4-9 SEM micrographs of virgin carbon fiber at (a) 1000×, (b) 5000× magnification

Table. 3-4. SEM micrograph of recycled	fibers from	pyrolysis of epo	oxy carbon fib	er composite	under d	ifferent
	decompos	sition conditions.				

SEM 写真 1000×	SEM 写真 5000×	分解温度[℃]	分解時間[min]
53	23 India. Taini fia. dará sá. da. "stani	340	30
0028 28KV x1.0K 50m	0024 20kV x5.0k 10/m	390	30

22

0012 20RV ×1.0K 50JM	0016 20KV ×5.0K 10Vm	440	30
	as more the and set of " when	340	15
	55 TOORS, Ann' YE, OKT VS. OK - YOUN	340	60
	static is swale insti-	340	90

Table. 3-5. SEM micrograph of carbon fibers heated under atmosphere

SEM 写真 1000×	SEM 写真 5000×	分解温度[℃]	分解時間[min]
8946 28KV x1.8k 504m	0043 20KV ×5.0K 10M	100	30
8837 20kV ×1.8k 50m	0039 20KV ×5.0k 10um	200	30

0031 20KV x1.0K 50µm	0034 20KV ×5.0K 10Mm	300	30
0857 201V ×1.0k 50um	0058 20KV ×5.0k 10um	400	30
0011 20KV x1.0k 50um	0015 20KV ×5.0K 10Jm	340	15
0030 20KV ×1.0k S0µm	0031 20KV X5.0K 10Mm	340	30
8027 20kV ×1.0k 30±m	0028 20kV x5.0k 10vm	340	60
0824 29kV ×1.8k 50mm	0025 28kV x5.0k 184m	340	90

SEM 写真 250×	SEM 写真 5000×	分解温度[℃]	分解時間[min]
0041 20KV ×1.0K 50µm	0045 20kV ×5.0k 10mm	100	30
9049 20kV x1,0k 50um	8026 20kV ×5.0k 10Jm	200	30
0006 20kV x1.0k 50um	0003 201V ×5.04 10×m	300	30
0003 20KV ×1.0K 50Mm	0008 20KV ×5.0k 10mm	400	30
0013 20kV x1,0k 50×m	0017 20KV ×5.8k 10µm	340	15
0924 20KV ×1.0K 505m	0027 20KV ×5.0K 10Jm	340	30

Table. 3-6. SEM micrograph of carbon fibers heated under oxygen free



Table. 3-7. SEM micrograph of carbon fibers heated under superheated steam

SEM 写真 250×	SEM 写真 5000×	分解温度[℃]	分解時間[min]
0017 20KV ×1.0k 50vm	0019 20KV ×5.0k 10µm	100	30
0003 20kV ×1.0k 50vm	0012 20kV ×5.0k 10um	200	30
0003 20KV ×1.0k 50×m	1006 28kV ×5.0k 104m	300	30
0063 20kV ×1.0k 50×m	0069 20KV >5.0K 10vm	400	30



## 3.3.4 CFRP 分解のメカニズムと最適条件

以上まとめると、Fig.4-10のように常圧過熱水蒸気による CFRP の分解も二段階に分けられる.第一段 階は繊維を包んでいるエポキシ樹脂が先に分解される.第一段階の分解は樹脂だけの分解メカニズムと 全く同じだと考えられる.3.2.3 によって、エポキシ樹脂が分解されていることは明らかにしていた.エ ポキシ樹脂は 340℃から分解始まる.最終には少しでも炭化物が残っている.回収した繊維を再利用す るために、その残したものを取り除くのは必要である.これは今後の課題として他の研究者が研究を継 続している.第二段階は樹脂の分解が大部終わるところから始まる.樹脂の保護がなくなるため、炭素 繊維が常圧過熱水蒸気雰囲気中で加熱された.その段階は繊維だけの加熱とほぼ同じだと考えられる. 3.2.2 によって、常圧過熱水蒸気雰囲気で温度の上昇に伴って、炭素繊維の残存強度が少々低下している ことが分かった.CFRP の場合、第二段階に入ってから炭素繊維の残存強度も若干下がった.炭素繊維 の残存強度が高ければ高いほど回収された繊維の価値が高いため、CFRP の樹脂を大部取り除いた時点 (第一段階が終了)、加熱分解をやめ、繊維を炉から取り出すことを勧める.



Fig.4-10 FRP 分解の過程と繊維残存強度との関係

## 3.4 まとめ

①高温分解が回収された繊維の残存強度下がる主な原因である.分解するとき、温度が低いほうが良いと考えている.分解時間も少し影響している.

②樹脂が繊維を包んでいるため、加熱する時繊維を保護している.

- ③分解条件のよって、繊維表面に樹脂が残存した様子と残存量が定性的に確認した.繊維表面は平滑で、 加熱による損傷は観察されなかった.異なる雰囲気で加熱した場合は、加熱雰囲気と関係なく、ほぼ 同じ程度まで下がってきた.
- ④エポキシ樹脂で成形した CFRP は 340℃, 30 分の分解条件が適当な条件である.樹脂が分解できる前 提で,温度が低いほうが良いと考えている.
- ⑤GFRP の分解と比べると、CFRP 分解の場合、回収された強化繊維の強度残存率が高い. FRP 分解の メカニズムによると、第一段階が終了した後に、繊維が加熱された. 炭素繊維の耐熱性はガラス繊維 より優れ、加熱しても強度があまり下がらないと考えられた.

## 参考文献

- 1) 日本複合材料学会, 複合材料活用事典, 産業調査会(2001年)
- 2) 鮑 力民, 平成21年度循環型社会形成推進科学研究費補助金研究報告書(2010.5)

## 第4章 FRP 分解システムにおける樹脂の回収と再利用の可能性

## 鮑 力民(信州大学), 和田 翔吾(信州大学繊維学部 B4)

## 4.1 緒言

FRP(Fiber Reinforced Plastics)とは<sup>1)</sup>, プラスチック樹脂の中に各種繊維シートを入れる事で力学的強度 を向上させた強化プラスチックである.現在、その強度や耐腐食性の高さから金属に変わる材料として 注目され,様々な所で利用されている.FRP の性能は主に使用する繊維と構成する樹脂の種類によって 変化する.

代表的な繊維として<sup>2)</sup>,ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維、ポリエチレン繊維(ダイニーマ)が あり、それぞれに特徴が違う.

高強度かつ軽量を重視した FRP では繊維の含有率が重要であるため, FRP で使用される樹脂は一般的 に熱硬化性樹脂という合成樹脂を使う事が多い<sup>3)</sup>. 熱硬化性樹脂 (Thermosetting resin) は<sup>3)</sup>、加熱する と重合を起こして高分子の網目構造を形成し,硬化して元に戻らなくなる樹脂である.これらの樹脂は 通常のプラスチックよりも強固な分子鎖を持つため通常のプラスチックと同様のリサイクル方法が適 用できない.使用に際しては,流動性を有するレベルの比較的低分子の樹脂を所定の形状に整形し,そ の後加熱等により反応させて硬化させる.代表的な熱硬化性樹脂に不飽和ポリエステルとエポキシ樹脂 がある.不飽和ポリエステルは無水マレイン酸などの不飽和一塩基酸とエチレングリコールなどの多価 アルコールとの重縮合で得られ,引張強度に優れ耐熱・耐寒性に優れている.エポキシ樹脂は<sup>4)</sup>ビスフ ェノールAとエピクロルヒドリンから合成され,接着性、強靱性、耐熱性、電気絶縁性、耐食性等など の点で優れており,また接着性の高さから接着剤としても広く使われている.

現在, 廃 FRP の処理は埋め立て, 焼却後の埋め立てなどがあるが環境汚染・負担に繋がるためリサイクル法が求められている.現在行われている廃 FRP のリサイクルは廃材の粉砕後, セメント原燃料やFRP 用フィラーとして使用する方法だが, これらは加工にコストがかかり, 使用価値も低く一般化には遠い.<sup>5-6)</sup>

FRP 中で価格が高いのは繊維である.使用後も劣化していないため、国の補助なく利益を生むリサイクルシステムは、廃 FRP を分解し、回収された強化繊維は高付加価値の再生 FRP を作成し、再利用する. 本研究プロジェクトでは過熱水蒸気を用いた FRP リサイクル法を提案している. 廃 FRP を過熱水蒸気で分解後、繊維と樹脂をそれぞれで回収し、繊維は表面処理などを行い FRP 製作に再利用し、水蒸気に混合している樹脂を回収し、燃料として利用する.



Fig.4-1 本研究プロジェクトの流れ

本章では分解後の樹脂を回収,油化を目的とする.一方,樹脂の回収は排ガスが周囲環境を汚染しないためもある.樹脂の燃料化においては再々利用された樹脂である可能性も考慮し,より低コスト利用, 高価値,環境配慮のできたリサイクルシステムを目指す.

過熱水蒸気により分解された樹脂は高温の気体状であるため、冷却する事で回収できると考えている. そのための回収装置を提案し、試作する.回収装置の高い冷却効率が必要である.回収装置の製作後は 回収物の分解温度による変化や分析測定を行い燃料として利用可能かを評価する.

## 4.2 廃樹脂回収装置と回収物

## 4.2.1 過熱水蒸気分解装置の排気部

本研究で利用する過熱水蒸気分解装置は食品焼き用で,排気部分と分解試料のセット部分がなかったため,装置の改造と増設が必要である.

開発を行っていくことも考慮に入れ、排気システムの設計方針は以下のようになる.

- ・ 周囲に迷惑を掛けない正常な排気
- 樹脂のつまりを防ぐ(長期使用)
- ・ 樹脂回収部まで温度を保つ(樹脂の詰りを防ぐ)
- ・ 今後の樹脂回収装置を製作する際に適応できる

装置から出る排気が回収装置に届く前に冷却されると樹脂の詰りが起こすため、これらの条件を満 たした設計が必要である.



①:過熱水蒸気分解装置取り付け部 ②:回収装置取り付け部 ③:白ガス管 ④操作バルブ Fig.4-2 過熱水蒸気装置の排ガス部分の設計図

Fig.4-2はその設計図と設置後の写真である.過熱水蒸気分解装置からの排気ガスは,①の接続継手に流れ込み,④の操作バルブを操作する事で②に取り付ける樹脂回収装置に排気を流すか,③の方に流し,

室内天井約5mを通り室外に排気される.樹脂をつまり難くするために管の内径を48.6mm設けた,分 解装置から回収装置までの管を保温テープで巻く事により途中で冷却し固形化するのを防ぐ.また, 図のような分岐とバルブをつけることで今後,開発する装置が取り付けやすいように配慮した.

過熱水蒸気分解装置を起動させ300℃の水蒸気だけで空焚きした.途中で水蒸気漏れすることなく運転する事ができ,また,樹脂回収装置取り付け部の温度も300℃近い温度であった.その結果,正常な排気,回収部までの温度の持続が確認できた.

## 4.2.2 樹脂回収と排気ろ過装置

Fig.4-3は提案した樹脂回収と排気ろ過装置の概略図である.過熱水蒸気分解装置からの樹脂を含ん だ排気ガスは第一槽の密閉缶に入り,密閉缶の周囲を外槽に貯めた冷却水で排気ガスを冷却し,樹脂 を分離し第一槽に残る. ①部分が過熱水蒸気分解装置排気管との接続部にあたる.一槽目に仕切り 板②を入れる事で少しでもガスの一槽目に滞留する時間が長くなるように取り付けた.③の金属性フ レキシブルホースを通り2槽目へ一槽目で回収できなかったガスを流す.2槽目には水を張り③を通っ たガスは④で水を潜りつつ,ろ過し排気される.







(b) 3D 設計図

Fig4-3 樹脂回収・排気ろ過装置



Fig.4-4 缶内の仕切り板



Fig.4-5 樹脂回収・排気ろ過装置の写真

Fig.4-4 は密閉缶に取り付けた仕切り版を 3DCAD で示したものである.

Fig.4-5 は完成した樹脂回収・排気ろ過装置の写真である.

正常に動作するかを確認するために樹脂を入れずに分解装置の試運転を 3 回繰り返した. 装置は正常に動作した. この装置を利用して,樹脂の回収・排ガスのろ過を試みる.

#### 4.2.3 樹脂回収実験

不飽和ポリエステルとエポキシ樹脂で試験片を作り,ある温度に設定した過熱水蒸気分解装置で一時 間分解した時の分解物を回収する.冷却によって分解物を回収できるかどうか確認する.

## 試験材料

不飽和ポリエステル樹脂(158BQTN-1,昭和高分子(株))と硬化剤(パーメック N,昭和高分子(株)) を用いて,常温で硬化し,不飽和ポリエステル樹脂のみサンプルを作成した.サンプルの厚さは 10mm である. Fig.4-6 はその写真である.



Fig.4-6 不飽和ポリエステル樹脂の試験片

エポキシ樹脂 (DENATITE XNR 6815 と DENATITE XNH 6815, ナガセケムテック(株))を用いて,常 温で硬化し,エポキシ樹脂のみサンプルを作成した.サンプルの厚さは 10mm である.

## 分解条件

前章により繊維の損傷が比較的少なく再利用に適した温度が 350℃であることで, 300℃, 350℃, 400℃ の温度で1時間の分解実験を行った.



Fig. 4-7 回収された不飽和ポリエステル樹脂



Fig.4-8 回収したエポキシ樹脂

分解実験の結果,一槽目の缶内壁と底面に黒いタール状の回収物を得られた. Fig. 4-7 と Fig. 4-8 はそ れぞれ回収された不飽和ポリエステル樹脂とエポキシ樹脂である. 300℃の分解温度で樹脂の分解がで きなかったが,350℃,400℃の温度では,ほぼ全部分解された. エポキシ樹脂回収物の粘度は不飽和ポ リエステル樹脂回収物に比べて,粘度が高く,底面に付けて,取り出す工夫が必要である.

#### 4.2.4 冷却水の再利用

本研究プロジェクトでは冷却排水を過熱熱水蒸気分解装置に再利用することで水資源のみならず,冷却時に得られる熱エネルギーをもリサイクルできると考え, Fig.4-9の水の流れから Fig.4-10 に変更し試みた.



冷却水の再利用が可能と確認できた.

Fig.4-9 冷却水に使われる水の流れ(案 1)



Fig.4-10 冷却水に使われる水の流れ(案 2)

#### 4.2.5 回収装置のまとめ

過熱水蒸気で FRP を分解し, 樹脂を含んだ排ガスに対して, 樹脂回収装置の提案, 設計と試作を行った. いろいろな改善を通じて, 試作した樹脂回収装置と排気システムの試運転を行い, 装置は設計通り 運転でき, 樹脂の回収もできた. 不飽和ポリエステルとエポキシ樹脂の2種類について 300~400℃の間 で3点の分解を行い, 各分解物の回収を行った..

次の章では、回収できたエポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂の分解物を分析・測定を行うことで 燃料としての評価を行う.

#### 4.3 回収樹脂の評価と再利用の可能性

回収物が分解された事の確認,燃料としての評価について,赤外分光分析で回収物の分子構造を確認 し,熱量計で回収物が持つ熱量を測定し,質量分析より回収物の分子量の測定を行う.

## 4.3.1 赤外分光分析

物質に赤外線を照射すると、それを構成している分子が光のエネルギーを吸収し、量子化された振動 あるいは回転の状態が変化する.したがって、ある物質を透過(あるいはある物質で反射)させた赤外 線は、照射した赤外線よりも、分子の運動の状態遷移に使われたエネルギー分だけ弱いものとなってい る.この差を検出することで、分子に吸収されたエネルギー、言い換えれば対象分子の振動・回転の励起 に必要なエネルギーが求まる.

分子の振動・回転の励起に必要なエネルギーは、分子の化学構造によって異なる.したがって、照射し
た赤外線の波数を横軸に,吸光度を縦軸にとることで得られる赤外吸収スペクトルは,分子に固有の形 を示す.これにより,対象とする物質がどのような構造であるかを知ることができ,特に有機化合物の 構造決定によく使われている.

今回使用する実験装置は、「島津製 IRPrestige-21 FT-IR(フーリエ変換赤外分光光度計)」である. Fig.4-11 に示す.

300℃,375℃,400℃で分解した不飽和ポリエステル樹脂と300℃,350℃,400℃で分解したときのエポキシ樹脂の分解物を分析した.今回,定量分析を行っていないので吸光度の大小は意味を成さない.



Fig.4-11 FT-IR 装置



Fig. 4-12 不飽和ポリエステル樹脂 FT-IR 分析結果(異なる分解温度)



Fig. 4-13 分解前後の不飽和ポリエステル樹脂の回収物の比較

Fig. 4-12 は異なる分解温度における不飽和ポリエステル樹脂の FT-IR 分析の結果である. 300℃, 375℃, 400℃共にピークがほとんど同じ場所に出ていることからそれぞれの官能基に大きな差は無く, 回収物の分子構造の変化が少ない事が分かった.

Fig. 4-13 は分解前後の不飽和ポリエステル樹脂の回収物の FT-IR 分析の結果である. 図に示したよう に, ピークの位置からみると, 不飽和ポリエステル樹脂とその回収物について, 官能基に大きな差はな かったことを示している.



Fig.4-14 エポキシ樹脂 FT-IR 分析結果(異なる分解温度)



Fig.4-15 エポキシ樹脂 (原料)と回収物(375℃)の比較

Fig. 4-14 は異なる分解温度におけるエポキシ樹脂の FT-IR 分析の結果である. 300℃, 350℃, 400℃共 にピークの出る位置がほとんど同じことから不飽和ポリエステル同様, 分解温度によって官能基は大き な変化がないことがわかった.

Fig. 4-14 は分解前後の不飽和ポリエステル樹脂の回収物の FT-IR 分析の結果である. エポキシ樹脂では,分解物と大きな差はほとんどない.回収量も不飽和ポリエステル樹脂と比べて多く回収できた事から,過熱水蒸気分解では分子構造には大きな変化がないことがわかった.

### 4.3.2 回収物の熱量

物質の熱量は、別の形態になっているエネルギーが燃焼によって、熱エネルギーに変わった場合に得 られるエネルギーの量を指す.物質は燃料として価値があるかどうかとの判断に行く使用されている. 今回使用する熱量計(カロリーメータ)は「島津製 CA-4AJ ボンブカロリメータ」である.ボンブ熱 量計,爆発熱量計ともいい,燃焼熱を求める試料を厚いステンレスの筒に入れ,密封して気相を高圧の 酸素とし,微弱な電流をニクロム線などに通して発火させ,発する熱量を筒に取り囲む一定量の水に伝 えて,その水の温度の上昇から発熱量を求める装置.今回使用した装置を Fig. 4-16 で示し,試料を入れ るステンレス筒を Fig.4-17 に示す.



Fig. 4-16 島津 CA-4AJ 熱量計



Fig. 4-17 試料を入れるステンレス筒



(a) 不飽和ポリエステル樹脂



(b) エポキシ樹脂 Fig.4-18 時間経過による燃焼温度上昇

Table 4-1 熱量分析結果

	エポキシ	不飽和ポリエステル
測定重量 (g)	1.638	1.77
測定熱量(J)	49390	64320

lg あたりの熱量(J)	30152	36339
--------------	-------	-------

赤外分光分析の結果より、温度による物質の違いが見られなかったため、今回測定する物は各分解温度から 400℃の物を選び測定する.

Table 4-1 は測定した時間経過による燃焼温度上昇曲線(Fig.4-17,18)から求めた熱量値である. 回収したエポキシ樹脂は約 30.2kJ,回収した不飽和ポリエステル樹脂は約 36.3kJ との熱量が持っている.

オイル	熱量	比重	1g あたり
			の熱量(J)
灯油	36.7MJ/L	0.78~0.83	約 45875
軽油	38.2 MJ/L	$0.805 \sim$	約 46303
		0.85	
A 重油	39.1 MJ/L	約 0.8~1.0	約 45465
B・C 重油	41.7 MJ/L		約 41700
固体バイオマス	15.0 MJ/kg		15000
燃料			
プラスチック	29.3 MJ/kg		29300

Table 4-2 エネルギー源別標準発熱量<sup>7)</sup>

一般燃料の熱量は Table 4-2 に示し,回収したエポキシ樹脂と不飽和ポリエステル樹脂がマイオマス燃料やプラスチックよりかなり高熱量を持ち,燃料として有用性があることがわかった.

### 4.3.3 回収物の質量分析

質量分析法 (Mass Spectrometry) とは、試料の質量電荷比を求めるときに使用される分析法である. 高 電圧をかけた真空中で試料をイオン化すると,静電気によって試料は装置内を飛行する. 飛行している イオンを電気的・磁気的な作用などにより質量電荷比に応じて分離し,その後それぞれを検出する事で 質量電荷比を横軸,検出強度を縦軸とするマススペクトルを得る事ができる. ここで,回収物の質量分 析を通じて,その回収物の分子量を把握する.

今回使用する質量分析器は「島津製作所製 GCMS-QP5050A」であり, Fig. 4-19 はその写真である.



Fig. 4-19 GCMS-QP5050A 質量分析器

Fig.4-20 はエポキシ樹脂の回収物の質量分析結果で、図に示したように

エポキシの質量分析結果を以下に示す. 回収物の分子量は150付近(①)と220付近(②)に集中していることがわかった.また,ピークのもっとも伸びている部分(③)でデータベースを利用したシミラリティ分析を行った結果,フェノール類 C15H16O2(分子量228)との類似率が非常に高く,分解物はフェノール基を多く含んでいると予想できる.

不飽和ポリエステル樹脂の回収物の質量分析した結果は Fig. 4-21 に示す. これらの結果から分子量は 200 付近(④)の物質が多く含まれていることがわかる.また,の図中でピークが高い部分(⑤)でデ ータベースを利用したシミラリティ解析を行った結果,ベンゼン環を含む C16H16(分子量 208)と C15H16 (分子量 196)に比較的近いことがわかった.



Fig.4-20 エポキシ樹脂の質量分析結果



Fig. 4-21 不飽和ポリエステルの質量分析結果

不飽和ポリエステル樹脂,エポキシ樹脂は共に高分子材料であるため,分子量も不飽和ポリエステル の場合は 5000~10000 前後の高い分子量を持ち,エポキシ樹脂においても 10000 以上の分子量を持って いる.今回,質量分析を行った結果ほとんど 100~200 前後の分子量である事を確認できたので分子量 の低下を確認できた.

#### 4.4 まとめ

本章では過熱水蒸気を用いた FRP 分解法で排出された樹脂混合水蒸気に対して, 樹脂の回収法と差利 用のための評価を行った.

過熱水蒸気で FRP を分解し、樹脂を含んだ排ガスに対して,樹脂回収装置の提案,設計と試作を行った. いろいろな改善を通じて,試作した樹脂回収装置と排気システムの試運転を行い,装置は設計通り運転 でき,樹脂の回収もできた.

回収物が分解された事の確認,燃料としての評価を赤外分光分析,熱量測定,質量分析から評価を行った.

赤外分光分析では, FT-IR を用いて分析を行った.不飽和ポリエステルとエポキシ樹脂は共に官能基 に変化はなく,粘性も近い事から分解温度に関係なく回収物の分子量は低いと予想できた.

熱量測定では、ボンブ式熱量計を用いて分析を行った. エポキシは 1g あたり約 30.2kJ, 不飽和ポリエ ステルは 1g あたり約 36.3kJ の熱量を持っていて燃料として使用できることがわかった.

質量分析では, GC/MS を用いて分析を行った. 回収物の分子量は 100~200 前後で分子量の低下を確認できた.

参考文献

1) 強化プラスチックハンドブック,日刊工業新聞社,(1965), p.1-p.9

- 2) プロトタイプ・モデリング・サーブ株式会社:<u>http://www.asaka-koubou.co.jp/index.html</u>
- 3) FRP 構成素材入門:日本複合材料学会誌 33, 6(2007), 227-231

- 4) FRP 構成素材入門:日本複合材料学会誌 33, 6(2007), 232-237
- 5) 大崎徹朗, 吉海和正, 石橋完, 高分子材料のリサイクル技術と自動車部品等への応用開発, 福岡県 工業技術センター研修レポート, (2006), http://www.fitc.pref.fukuoka.jp/
- 6) 社団法人日本化学工業協会,リサイクル CFRP(炭素繊維強化プラスチック)粉砕品の標準化,(2001), p.7-p.8
- 7) 経済産業省資源エネルギー庁, [エネルギー源別標準発熱量一覧表, http://www.enecho.meti. go.jp/info/statistics/jukyu/resource/pdf/070601.pdf

# 第5章 回収された強化繊維(ガラス繊維)の表面処理と GFRP の再成形

# 鮑 力民(信州大学), 小林 良平(信州大学 B4),施 建(信州大学大学院 M2)

#### 5.1 緒言

近年資源の枯渇,地球環境保全が全人類共通の課題となっている.産業の発展に伴って廃棄物の量が増え ていく.そこで、廃棄物の減量化のためには、廃棄された後は、速やかにリサイクルされることが肝要とな っている.特に繊維強化プラスチック(FRP:Fiber Reinforced Plastics)は高強度かつ軽量という特徴から船 舶や自動車・車両など多くの産業分野をはじめ、浴槽、電気部品など生活の隅々に用いられて、2005年年間 出荷量は35万トンに達してきた.しかし、FRPの欠点として、廃FRPのリサイクルが困難であるという問題も 持っている.

FRP 中で価格が高いのは繊維である.そのため、国の補助なく利益を生むリサイクルシステムを作る為には、FRP で利用されている繊維を再利用できれば良いと考えている.

本研究プロジェクトでは常圧過熱水蒸気を用いた FRP リサイクル法を提案している. 廃 FRP を過熱水蒸気 で分解後,繊維と樹脂をそれぞれで回収し,繊維は表面処理を行い FRP 製作に再利用し,樹脂は燃料として 利用する.



#### Fig.5-1 Flow of research endeavor

昨年度研究結果と今年度の2章で、CFRPとCFRPにおける過熱水蒸気による分解メカニズムを解明 し、その最適分解条件を把握した. 強化繊維の高付加価値の利用に一歩前進した、しかし FRP を分解す る際、繊維に表面処理された部分も破壊され、樹脂との接着力の低下している.また、回収された繊維の表 面にわずかながら劣化された樹脂が繊維の表面に残留している. 回収された強化繊維を利用して高付加価 値 FRP を再成形するために、回収された強化繊維表面に残留樹脂を除き、傷んだ繊維表面の再処理法を確立 する必要がある.

回収された強化繊維を利用して、高い付加価値がある産業構造材のFRPを成形し、再使用されることは環 境負荷低減に大きく貢献できる. 廃 FRP の分解より得られた強化繊維に対して、従来のFRP 成形法でそのま ま応用するのは問題がある. 回収された強化繊維のFRP 成形法を試み、分解と洗浄と表面再改質用の固定す る器具の開発などを通じて、高い付加価値のFRP の成形法を完成する.

#### 5.2 FRP 成形法及び表面処理法

まず,分解用のFRPを作製し,そこから常圧過熱水蒸気の処理によって,繊維のみを回収し,表面処理に より繊維表面に付着した樹脂を除去する.

#### 5.2.1 分解用の FRP 作製

使用する強化繊維、樹脂、硬化剤の仕様を以下の表 5-1 に示す.

本実験ではFRPの成形法として VaRTM 法:真空含浸工法(Vacuum assisted Resin Transfer Molding)を用いる. VaRTM 法は真空圧と大気圧の差圧を利用し、繊維に樹脂を含浸させ FRP を成形する方法である.ここ近年、 大量生産・品質安定を満たす FRP の成形方法として VaRTM 法が注目されている.

作製した FRP の一例を図 5-2 に示す.

ガラス繊維	一方向ガラス繊維 ユニチカ株式会社
	R450N 103V X
	不飽和ポリエステル樹脂リゴラック
樹脂	158BQT-1, $1.22g/cm^3$ , $Em = 3.8GPa$
	昭和高分子(株)
	パーメック N 2010F000110
硬化剤	日本油脂(株)

Tab. 5-1 Material



Fig.5-2 成形した GFRP



Fig.5-3 Recovered fiber



Fig.5-4 Recovered fiber of SEM

#### 5.2.2 繊維回収方法と回収した繊維

繊維を回収するには常圧過熱水蒸気発生器を使用する. 繊維回収の手順を以下に示す.

1. サンプルを加熱する分解槽のふたを開け, GFRP をセットする.

2. ふたを閉め、恒温槽の温度を規定の温度(370℃)にセットし,加熱を始める

3. 恒温槽温度が 370℃になってから、さらに 30 分待ち加熱を止める. その後、排水を行う.

5. 分解槽から, 繊維を回収する.

なお,加熱温度(370℃)と時間(30分)は21年度研究報告書を参考し,提案された不飽和ポリエステル樹脂の最適条件を利用した.

上記の方法で回収した強化繊維を図 5-3 にまたその SEM 写真を図 5-4 に示す.

常圧過熱水蒸気によって回収した繊維はバージン繊維比較すると見た目は茶色く,また SEM 写真から分かるように、繊維表面に樹脂が付着していることが分かった.

#### 5.2.3 回収した繊維の表面処理

回収した繊維の表面に付着している樹脂を除去するために,表面処理として市販の洗剤を用いて繊維の浸 漬,洗浄を試みる.使用する洗剤の種類を図 5-5 に示す.



Fig.5-5 Kind of detergent

次に洗浄の手順を以下に示す.

- 1. 洗浄過程における繊維のバラつきを抑えるために、回収した繊維を鉄のネットで挟み、四方をクリップ で留める(図 5-6 参照).
- 2. 固定した繊維を容器に入れ,洗剤に浸すようにして一定時間浸漬する(図 5-7 参照).
- 浸漬した繊維を超音波洗浄器に入れ温度 50℃で1時間洗浄する.またこの際, 攪拌機を用いて洗剤を攪 拌する(図 5-8 参照).

使用した超音波洗浄器を図 2-3-5 に示す.

洗浄の予備実験で, Fig.5-5 に示した各種類の洗剤で洗浄時間など変えて洗濯した結果、花王のキッチンハイ ターを用いて洗浄した繊維が最も白くなり、一番有効なので、ここで、ここで花王キッチンハイターの効 果を詳細に調べる.キッチンハイターの仕様を表 5-2 に示す.



Fig.5-5 Procedure (1)



Fig.5-6 Procedure (2)



Fig.5-7 Procedure (3)



Fig.5-8 Ultrasonic washing machine

Tuble.5.2 Speen	incution of function fluitu
品名	台所用漂白剤(塩素系漂
	白剤)
成分	次亜塩素酸ナトリウム
	(塩素系)、界面活性剤
	(アルキルエーテル硫
	酸エステルナトリウ
	ム)、水酸化ナトリウム
	(アルカリ剤)
液性	アルカリ性

Table.5.2 Specification of Kitchen Haita

キッチンハイターによる洗浄

キッチンハイター(以下,市販の洗剤)を用いて 24 時間浸漬させ,1 時間超音波洗浄機で洗浄を行った繊維 を図 5-7 に,またその SEM 写真を図 5-8 に示す.

洗浄をしていない繊維と比較すると、見た目は白くなり樹脂が除去できたように思えるが、SEM 写真を見 てみると実際にはまだ細かな樹脂が付着していることが確認できる.



Fig.5-7 Washed fiber by Kitchen Haita 24h



Fig.5-8 SEM of Washed fiber by Kitchen Haita 24h

アセトンによる洗浄

アセトン (acetone) は有機溶媒として広く用いられる有機化合物で、もっとも単純な構造のケトンである. 示性式 CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> と表される.両親媒性の無色の液体で、水、アルコール類、クロロホルム、エーテル類、 ほとんどの油脂をよく溶かす.蒸気圧が 20℃で 24.7 kPa と高いことから常温で高い揮発性を有し、強い引火 性がある.

また,有機溶媒も水もよく溶かし,沸点が低く乾きやすいため,有機化学研究の分野で器具の洗浄に使われる.アセトンの仕様を表 5-3 に示す.

1d01c 5-5	Specification of accione
物理的性質	mp: -94°C, bp: 56°C, d: 0.791
	アセトン含有率:99.5%
会社	純正化学株式会社
製品コード	11265-0359

### Table 5-3 Specification of acetone

アセトンを用いて4時間浸漬させた繊維を図 5-8 に、またその SEM 写真を図 5-9 に示す.







Fig.3-9 SEM of washed fiber by acetone 4h

図から分かるように、市販の洗剤で洗浄したものと比較してアセトンで洗浄したものは浸漬時間が短いに も関わらず、見た目もより白くなり繊維表面に付着している樹脂もほとんど除去できたことが確認できる.

### 5.3 接着実験と回収された強化繊維の接着性の確認

第 5.2 章の洗浄の結果に基づいて回収した繊維の洗浄を行い,その繊維を用いて再び FRP を作製し接着試験 を行う.

接着力実験装置には、荷重負荷装置に島津製作所(株)AUTO GRAPH AG-20KND,センサに島津製作所(株)LOAD CELL 20-KNAG を用い引張り試験を行う.引張り速度は 10mm/min とする.

ガラス繊維を用いて VaRTM 法により FRP を作製する.そして常圧過熱水蒸気により繊維を回収する.回 収した繊維を第 5.2 章の結果に基づいて,洗浄を行う.

具体的な洗浄の条件を表 5-3 に示す.

Table5-3 Kind of test piece		
洗浄液	洗浄時間	
アセトン	4 時間	
アセトン	8 時間	
市販の洗剤	8 時間	
市販の洗剤	24 時間	
バージン繊維		
回収のみの繊維		

尚,バージン繊維とは回収や洗浄などの加工を行っていないガラス繊維のことである.

試験片作製手順を以下に示す.

- 1 VaRTM を用いて 4 層の FRP を作製する.
- 2 作製した FRP を常圧過熱水蒸気に入れ、繊維を回収する.
- 3 回収した繊維を上記の洗浄条件をもとに洗浄を行う.
- 4 洗浄を行った繊維を2層ずつに剥離させる.
- 5 剥離させたものを2層ずつ15mmで重ねる.
- 6 重ねたものがばらつかないように注意しながら再び FRP を作製し、接着面を固定させる
- 7 最後に 15mm 幅に切って試験片にする.
- 同じ条件で5回以上重複試験を行った.

試験片の大きさは 15mm×200mm とし、また接着面の面積は 225mm<sup>2</sup>とする(15mm×15mm より). 試験片の寸法を図 5-10 に示す.実験の様子は図 5-11 に示す.





Fig. 5-10 Size of test piece

Fig.5-11 Hitching examination

引張り試験により得られた,最大引張り荷重Fをもとに接着強度(の)を以下の式より算出する.

$$\sigma = \frac{F}{S}$$

F: 最大引張り荷重(N), S: 接着面積(m<sup>2</sup>)とする.

### 試験結果

接着試験の結果を図 5-11 に示す.縦軸は接着強度である.



Fig.5-11 Graph of sample's bond stress

試験片のそれぞれの洗浄条件と試験後の試験片を以下に示す.

No.1:バージン繊維

No.2:アセトンに8時間浸漬したもの



Fig.5-12 Virgin fiber

Fig.5-13 Maceration 8h by acetone

No.3:アセトンに4時間浸漬したもの

No.4:洗剤に8時間浸漬したもの



Fig.5-14 Maceration 4h by acetone

Fig.5-15 Maceration 8h by detergent

No.5:洗剤に 24 時間浸漬したもの

No.6:洗浄なしで回収のみの繊維



Fig.5-16 Maceration 24h by detergent

Fig.5-17 Unwashed

である.

図 5-11 から示したように,バージン繊維(No.1)に関しては結果にバラつきが少なく値が集中している.

アセトンで浸漬したもの(No.2,3)はバージン繊維と比較すると値のバラつきが大きくなっている.しかし, 平均値よりバージン繊維の9割近い接着強度を維持している.また,洗浄時間8時間と4時間とではほとん ど差がない.

洗剤で浸漬したもの(No.4,5)はバージン繊維の5割ほどの接着強度しか維持することができなかった.また, 洗浄時間8時間と24時間ではほとんど差がないことから,市販の洗剤ではこれ以上洗浄時間を長くしても接 着強度の向上は見込めないと推測する.

洗浄を行わなかった回収のみの繊維では、繊維表面に付着している残留樹脂が多いために、バージン繊維 の半分以下の接着強度という結果になった.

ここで,第5.2章に示した SEM 写真をもう一度確認する.図 5-9 はアセトンに4 時間浸漬させたときの SEM 写真である.この図から分かるように,繊維表面にほとんど樹脂が付着していない.この SEM 写真と接着試

験の結果より、樹脂を洗い落としたことが接着性の向上に繋がったと考えられる.

また,洗浄なしでは繊維表面に樹脂が付着しているため,接着力が低下してしまうということが確認できた.

市販の洗剤とアセトンを比較した場合では、アセトンで洗浄したほうは効果が大きく、バージン繊維の 9 割近い接着強度を維持することができた.また、洗剤で浸漬したものは浸漬時間を長くしても接着力の向 上は見込めないということが確認できた.

#### 5.4 FRP の曲げ試験と回収された繊維を利用した FRP の力学特性

接着試験の結果より,アセトンによる洗浄によって回収された繊維の接着力が向上するということが確認 できた.そこで本章では接着力と FRP 自体の強度の関係を調べるために曲げ試験により実験を行った.

#### 5.4.1 実験条件

JIS K 7017 に従い,3 点曲げ支点間距離と試験速度を決定する.今回3 点曲げ試験に使用する試験片厚さh は 2.0mm であるため,支点間距離 L は 40mm とする.また試験片の寸法は 15mm×60mm である.

3 点曲げ試験の概略図を図 5-19 に示す. 試験速度 Vは 1mm/min である.



Fig.5-19 Outline of Test

3 点曲げ試験より得られた試験力,最大荷重  $P_b$ ,変位,応力より,曲げ破壊強さを算出する.曲げ破壊強 さ $\sigma_b$ は次の式より求める.

$$\sigma_b = \frac{3P_bL}{2bh^2}$$

ここに, *σb*:曲げ破壊強さ(MPa)

Pb:最大荷重(N)

- L: 支点間距離(mm)
- b: 試験片の幅(mm)
- *h*:試験片の厚さ(mm)

#### 5.4.2 アセトン浸漬によるガラス繊維の強度変化の検証

接着試験の結果より、繊維表面に付着した樹脂を除去するにはアセトンが有効であるということが確認された.ここでアセトンがガラス繊維に及ぼす影響について,調べる.

何も処理をしていないガラス繊維(バージン繊維)を左に,アセトンに4時間浸漬したガラス繊維を右にして 図 4-20 に示す.

アセトンに4時間浸漬したガラス繊維とバージン繊維を用いて FRP を作製し,3点曲げ試験を行い,確認する.





Fig.5-22 Virgin FRP





Fig.5-23 Acetone 4h FRP

図 5-21 に実験結果を示す.縦軸は曲げ破壊強さである. 試験片 No.1 はバージン繊維を用いて FRP を作製 したもので,試験片 No.2 はアセトンに 4 時間浸漬した繊維を用いて FRP を作製したものである. 図 5-22 と 5-23 に試験後のそれぞれの試験片を示す.

図 5-21 に示したように、バージン繊維とアセトンに浸漬した繊維とでは曲げ破壊強さはほとんど変わらず、 アセトンがガラス繊維に及ぼす影響はないものと考えられる.

### 5.4.3 回収して洗浄した繊維で成形した FRP の曲げ破壊強さ

ここで、回収して洗浄した繊維で FRP を成形し、その力学特性を調べる.

バージン繊維と回収のみの洗浄を行わない繊維,それと回収して洗浄を施した繊維を用いて VaRTM 法によ り FRP を作製する. その FRP に対して 3 点曲げ試験を行う. 尚, 洗浄の条件はアセトンに 4 時間浸漬したも のを超音波振動機で1時間洗浄であった.

図 5-24 に回収のみの繊維で成形した FRP を,図 5-25 に洗浄を施した繊維で成形した FRP を示す.ともに 3点曲げ試験後のサンプルの写真である.



Fig.5-24 Unwashed

Fig.5-25 Washed

各試験片の応力-ひずみ曲線から,曲げ弾性率(Young' Modulus)と曲げ破壊強さを図 5-26 と図 5-27 に示す.



Fig.5-26 Young' Modulus



Fig.5-27 Result of Three Point Bending Test

試験片 No.1 はバージン繊維を用いて作製した FRP, No.2 は回収のみの繊維を用いて作製した FRP, No.3 は洗浄を施した繊維を用いて作製した FRP を示している. 図 5-27 から示したように,回収のみ(洗浄を施さない)の繊維を使用した FRP ではバージン繊維を使用した FRP と比較すると曲げ破壊強さは 5 分の 1 程度しかない. 一方,洗浄を施したものではバージン繊維の 9 割近くの曲げ破壊強さが維持できている.

ここに試験後の試験片 No.2 と No.3 の側面図を図の 5-28, 5-29 に示す.洗浄を施していない繊維を用いて 作製した FRP は試験後に層間剥離を起こしている.これは樹脂付着による接着力の低下が原因だと考えられ る.このため3 点曲げ試験を行った際に試験片が破断せず,たわんでしまったのだと考えられる.

一方,洗浄を施した繊維を用いて作製した FRP では層間剥離が見られない.これは洗浄により繊維表面の 樹脂を除去し,接着力が向上したためと考えられる.



Fig.5-28 Unwashed

Fig.5-29 Washed

#### 5.5 まとめ

本研究プロジェクトでは過熱水蒸気を用いた FRP リサイクル法を提案している. 廃 FRP を過熱水蒸気で分 解後,繊維と樹脂をそれぞれで回収し,繊維は表面処理などを行い FRP 製作に再利用し,樹脂は燃料として 利用する.本章では,プロジェクトの中でも分解後の繊維に表面処理をし,再び繊維として再利用すること を目的とする.

回収した繊維の表面には樹脂が残留しているため,再度 FRP として使用する際に接着力の低下に繋がって しまう.

そこで、本研究では回収した繊維の表面に付着している樹脂を除去するために、表面処理として繊維の浸 漬,洗浄を試みた.洗浄の方法としては、アセトンを用いて回収した繊維を一定時間浸漬させ超音波洗浄器 により洗浄を行った.アセトンで洗浄したものを SEM 写真で観察した結果、残留樹脂はほとんどないことが 確認できた.そこで、樹脂が付着しているものとそうでないものの接着力を比較するために接着試験を行っ た.結果は、SEM 写真で観察した通り残留樹脂が少ないものほど接着力が大きいという結果になった.具体 的な洗浄の条件としてアセトンに4時間浸漬させ、1時間超音波洗浄を行う、というのが時間的、効果的に も優れているということが確認できた.

アセトン浸漬による繊維の強度変化を調べるために3点曲げ試験を行った. 試験の結果から, アセトンが ガラス繊維に及ぼす影響がないということが確認できた.

次に,接着力と FRP の曲げ強度の関係を調べるために,バージン繊維,常圧過熱水蒸気によって回収した 繊維,回収をして洗浄を施した繊維を用いて FRP を作製して 3 点曲げ試験を行った.

回収のみの繊維で作製した FRP は試験時に層間剥離を起こしてしまい,試験片は破断することなくたわん でしまった.これは回収のみの繊維では繊維表面に残留樹脂が多いために,接着性が良くないことが原因だ と考えられる.

一方,回収して洗浄を施した繊維では,バージン繊維のものと比較して9割近い曲げ破壊強さを維持できることが確認できた.9割という値はまだ改善の余地があるがバージン繊維と併用するなどの工夫をすれば再びFRPとして再利用できる可能性があるものだと考えられる.

この方法を利用して, 高い付加価値がある産業構造材の FRP は実現できた. 回収された強化繊維で成形した FRP の価値ははるかにリサイクルなど工程でかかった費用より大きく,提案した方法は有効で,持続できる FRP リサイクルが可能であることを確認した.

## 第6章 回収カーボン繊維を利用したリサイクル CFRP の成形

# 胞 力民(信州大学), 施 建(信州大学大学院 D1)

### 6.1 緒言

エネルギー資源の約8割を海外に依存する我が国にとって、これを効率的に利用することは、エネル ギー政策上の重要な課題である。車などの運送機器や産業機器に軽量化・高強度化部材の採用は省エネ ルギー・CO<sub>2</sub>削減で大きな役割を占めている.例えば、ガソリン乗用車が100kgの軽量化で10%以上の燃費 が改善される(国土交通省の試算). 繊維強化複合プラスチック(FRP)とは異なった材料(連続強化繊維・熱 硬化性樹脂)を組み合わせて作られたもので、単一材料にはなかった優れた特性を持つ材料である. カ ーボン繊維を強化繊維としたFRPはCFRPという. CFRPの特徴のひとつとして強くかつ軽いであり、す なわちCFRPの比弾性と比強度が普通の金属材料に比べて極めて大きいことである. また、複合の多機能 性により、CFRPは小型化・軽量化の低エネルギー消費時代的要求に合致し、宇宙機器から航空機、船 舶、エネルギー機器、スポーツ用品などの身近なものまで広い分野で用いられている. CFRPはアルミ合 金材料に比べて、約30%の重量軽減が達成できるとされているため、航空機の標準材料として地位を築 きつつある.しかし、CFRPが高強度カーボン繊維と熱硬化性樹脂の構成でリサイクルが困難である. 低 エネルギー消費・循環型社会に向かっている今日、CFRPのリサイクル技術が求められている.

本研究プロジェクトでは常圧過熱水蒸気を用いた FRP リサイクル法を提案している. 廃 FRP を過熱 水蒸気で分解後,繊維と樹脂をそれぞれで回収し,繊維は表面処理を行い FRP 製作に再利用し,樹脂は 燃料として利用する.



### Fig.6-1 Flow of research endeavor

今までの研究結果で、CFRPにおける過熱水蒸気による分解メカニズムを解明し、強化繊維の強度が低下しない最適分解条件を把握した.強化繊維の高付加価値の利用に一歩前進した、しかし CFRP を分解する際、回収された繊維の表面にわずかながら劣化された樹脂が繊維の表面に残留している.回収された強化繊維を利用して高付加価値 CFRP を再成形するために、回収された強化繊維表面に残留樹脂を除き、傷んだ繊維表面の再処理法を確立する必要がある.

回収されたカーボン繊維を利用して、高い付加価値がある産業構造材のCFRPを成形し、再使用され ることは環境負荷低減に大きく貢献できる. 廃 CFRP の分解より得られた強化繊維に対して、従来の CFRP 成形法でそのまま応用するのは問題がある. CFRP で使用された母材が GFRP と異なり、ここで、 リサイクル GFRP の成形を参考して、回収された強化カーボン繊維の CFRP 成形法を提案し、分解と洗 浄方法の開発などを通じて、高い付加価値の CFRP の成形法を完成する.

#### 6.2 CFRP 成形法及び表面処理法

まず,分解用の CFRP を作製し,そこから常圧過熱水蒸気の処理によって,繊維のみを回収し,表面 処理により繊維表面に付着した樹脂を除去する.図 6-2 は表面処理と再成形実験流れの概要図です.



Fig. 6-2 Schematic view of the experiment.

### 6.2.1 分解用の CFRP 作製

使用する強化繊維、樹脂、硬化剤の仕様を以下の表 6-1 に示す.

本実験では FRP の成形法として VaRTM 法:真空含浸工法(Vacuum assisted Resin Transfer Molding)を用いる. VaRTM 法は真空圧と大気圧の差圧を利用し,繊維に樹脂を含浸させ FRP を成形する方法である.

ここ近年,大量生産・品質安定を満たす CFRP の成形方法として VaRTM 法が注目されている. 作製した CFRP の一例を図 6-3 に示す.

	1d0. 0-1 Material
ガラス繊	クロス炭素繊維 CO6343
維	東レ (株)
樹脂	エポキシ樹脂 XNR6815
	ナガセケムテックス (株)
硬化剤	XNH6815
	ナガセケムテックス株式会社)

Tab. 6-1 Material



Fig.6-3 CFRP



Fig.6-4 Recycled carbon fibers



Fig.6-5 SEM of recycled carbon fibers

### 6.2.2 繊維回収方法と回収した繊維

繊維を回収するには常圧過熱水蒸気発生器を使用する. 繊維回収の手順を以下に示す.

1. サンプルを加熱する分解槽のふたを開け, CFRP をセットする.

- 2. ふたを閉め、恒温槽の温度を規定の温度(340℃)にセットし,加熱を始める
- 3. 恒温槽温度が 340℃になってから, さらに 30 分待ち加熱を止める. その後, 排水を行う.
- 5. 分解槽から, 繊維を回収する.

なお,加熱温度(340℃)と時間(30分)は21年度研究報告書を参考し,提案されたエポキシ樹脂の最適 条件を利用した.

上記の方法で回収した強化繊維を図 6-4 にまたその SEM 写真を図 6-5 に示す.

常圧過熱水蒸気によって回収した繊維はバージン繊維比較すると見た目はまったく同じです。また SEM 写真から分かるように、繊維表面に樹脂が付着していることが分かった.

#### 6.2.3 回収した繊維の表面処理

回収した繊維の表面に付着している樹脂を除去するために,表面処理として市販の洗剤を用いて繊維 の浸漬,洗浄を試みる.

次に洗浄の手順を以下に示す.

- 洗浄過程における繊維のバラつきを抑えるために、回収した繊維をアルミテープで貼り付ける(図 6-6 参照).
- 2. 固定した繊維をビーカーに入れ,洗剤に浸すようにして一定時間浸漬する(図 6-7 参照).
- 浸漬した繊維を超音波洗浄器に入れ温度 50℃で1時間洗浄する.(図 6-8 参照).
  使用した超音波洗浄器を図 6-9 に示す.

21 年度研究報告書に参考し、GFRP に対して、最も有効な洗剤はアセトンであったため、ここでエポ キシ樹脂に対し、効果があるかどうかを詳細に調べる.アセトンの仕様を表 6-2 に示す.



Fig.6-6 Recycled carbon fibers



Fig.6-7 Soaking Process



Fig.6-8 Cleaning by Ultrasonic washing machine



Fig.6-9 Ultrasonic washing machine

1001010 -	
物理的性質	mp: -94℃, bp: 56℃, d: 0.791 アセトン含有率:99.5%
会社	純正化学株式会社
製品コード	11265-0359

Table.6-2 Specification of acetone

アセトンによる洗浄

アセトンを用いて 5 日浸漬させ,1 時間超音波洗浄機で洗浄を行った繊維を図 6-10 に,またその SEM 写真を図 6-11 に示す.

洗浄をしていない繊維と比較すると,見た目は真っ黒で一緒であるが,SEM 写真を見てみると洗浄前 とはほぼ同じであり, 実際にはたくさん樹脂が付着していることが確認できる.エポキシ樹脂に対して、 アセトンは効果が少ないと考えられます.



Fig.6-10 Washed fiber by acetone



Fig.6-11 SEM of Washed fiber by acetone

#### NMP による洗浄

エポキシ樹脂に対して、アセトンの効果が少ないという結果からみると、一般の市販洗剤では効く 可能性が低いと考え、アセトンよりもっと強い有機溶媒を洗剤として洗浄を行う.予備実験で、小さな エポキシ樹脂ブロックを下記の有機溶媒メタノール(CH<sub>3</sub>OH)、エタノールと(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH)、ベンゼン (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)、トルエン(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>)、DMSO(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>OS)、DMF(CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>NCHO)、クロロホルム(CHCl<sub>3</sub>)、 ジクロロエタン(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>)、NMP(C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>NO)に投入し、三日間浸漬した結果、DMF、クロロホルム、 ジクロロエタンと NMPで浸漬したエポキシ樹脂ブロックは小さくなり、溶かしたが、他の有機溶媒で は変化なし.DMF、クロロホルム、ジクロロエタンは有毒性があり、実験や今後の応用に大きな危険性 を与えられ、不適と考える.NMPはDMF、クロロホルム、ジクロロエタンより毒性が低いです.また、 NMPは高い溶解性を持つため、特に高分子化学の分野を中心に様々な物質に対する溶媒として用いら れる.また各種繊維やレジン樹脂、金属皮膜プラスチックの表面処理時の溶媒や、ペンキはがし剤とし ても用いられる.NMPの仕様を表 6-3 に示す.

	1
物理的性質	Pp: 95°C, bp: 202°C, d:
	1.027
	NMP 含有率: >99.0%
会社	関東化学株式会社
製品番号	25336-70

Table 6-3 Specification of NMP

NMP を用いて 3 日間浸漬させ、1 時間超音波洗浄機で洗浄を行った繊維を図 6-12 に, またその SEM 写真を図 6-13 に示す.



Fig.6-12 Washed fiber by NMP



Fig.6-13 SEM of washed fiber by NMP

図から分かるように、アセトンで洗浄したものと比較して NMP で洗浄したものは浸漬時間が短いに も関わらず、SEM 写真より NMP で洗浄した繊維表面に付着している樹脂はほとんど除去できたことが 確認できる.

### 6.3 CFRP の曲げ試験と回収された繊維を利用した CFRP の力学特性

第 6.2 章の洗浄の結果に基づいて回収した繊維の洗浄を行い,その繊維を用いて再び CFRP を作製し三 点曲げ試験を行う.

### 6.3.1 実験条件

JIS K 7074 に従い,3 点曲げ支点間距離と試験速度を決定する.今回3 点曲げ試験に使用する試験片 厚さ *h* は 2.0mm であるため,支点間距離 *L* は 80mm とする.また試験片の寸法は 15mm×100mm である.

3 点曲げ試験の概略図を図 6-14 に示す.実際の実験様子は図 6-15 に示す. 試験速度 V は 5mm/min である.







### Fig.6-15 Three Point Bending Test

3 点曲げ試験より得られた試験力,最大荷重  $P_b$ ,変位,応力より,曲げ破壊強さを算出する.曲げ破壊強さ $\sigma_b$ は次の式より求める.

$$\sigma_b = \frac{3P_bL}{2bh^2}$$

ここに, *σb*:曲げ破壊強さ(MPa)

*Pb*:最大荷重(N)

L:支点間距離(mm)

b: 試験片の幅(mm)

*h*:試験片の厚さ(mm)

### 6.3.2 洗剤浸漬による炭素繊維の強度変化の検証

SEM の結果より、繊維表面に付着した樹脂を除去するには NMP が有効であるということが確認された.ここで洗剤が炭素繊維に及ぼす影響について,調べる.

何も処理をしていない炭素繊維(バージン繊維)、アセトンに5日間浸漬した炭素繊維とNMPに3日間 浸漬した炭素繊維を用いて CFRP を作製し,3点曲げ試験を行い,確認する.



Fig.6-18 TV-CFRP(acetone)



Fig.6-19 TV-CFRP(NMP)

図 6-16 に実験結果を示す. 縦軸は曲げ破壊強さである. 試験片 V-CFRP はバージン繊維を用いて CFRP を作製したもので、試験片 TV-CFRP(acetone)はアセトンに5日間浸漬した繊維を用いて CFRP を作製したもので、試験片 TV-CFRP(NMP)は NMP に 3 日間浸漬した繊維を用いて CFRP を作製した ものである.図 6-17、6-18 と 6-19 に試験後のそれぞれの試験片を示す.

図 6-16 に示したように、バージン繊維、アセトンに浸漬した繊維と NMP に浸漬した繊維では曲げ破 壊強さはほとんど変わらず、アセトンと NMP が炭素繊維に及ぼす影響はないものと考えられる.

### 6.3.3 回収して洗浄した繊維で成形した CFRP の曲げ破壊強さ

ここで、回収して洗浄した繊維で CFRP を成形し、その力学特性を調べる.

バージン繊維と回収のみの洗浄を行わない繊維、それと回収して洗浄を施した繊維を用いて VaRTM 法により CFRP を作製する. その CFRP に対して 3 点曲げ試験を行う. 尚,洗浄の条件はアセトンに 5 日間浸漬したものを超音波振動機で1時間洗浄と NMP に3日間浸漬したものを超音波振動機で1時間 洗浄であった.

図 6-20 に回収のみの繊維で成形した CFRP を.図 6-21 にアセトンで洗浄を施した繊維で成形した CFRP を、図 6-22 に NMP で洗浄を施した繊維で成形した CFRP を示す. ともに 3 点曲げ試験後のサン プルの断面写真である.



Fig.6-21 Washed by acetone

Fig.6-22 Washed by NMP

以上の断面写真からみると、洗浄なしとアセトンで洗浄した炭素繊維で成形した CFRP はせん断破壊 と圧縮面の座屈が見られる.これは樹脂付着による接着力の低下が原因だと考えられる.このため3点 曲げ試験を行った際に試験片が破断せず、たわんでしまったのだと考えられる.一方、NMP で洗浄し た炭素繊維で成形した CFRP は引張側の繊維破壊が見られる.これは付着している樹脂が少なくなるた め、接着性が向上したためと考えられる.

各試験片の応力-ひずみ曲線から、曲げ破壊強さを図 6-23 に示す。



Fig.6-23 Result of Three Point Bending Test

試験片 V-CFRP はバージン繊維を用いて作製した CFRP, 試験片 R-CFRP は回収のみの繊維を用いて 作製した CFRP, 試験片 TR-CFRP (acetone) はアセトンで洗浄を施した繊維を用いて作製した CFRP、 試験片 TR-CFRP (NMP) は NMP で洗浄を施した繊維を用いて作製した CFRP を示している. 図 6-23 から示したように,回収のみ(洗浄を施さない)の繊維を使用した CFRP ではバージン繊維を使用した CFRP と比較すると曲げ破壊強さは 2 分の 1 程度しかない. アセトンで洗浄を施した繊維を用いて作製 した CFRP の曲げ破壊強さは向上せずに、バージンの約半分しかない. 一方, NMP で洗浄を施したもの ではバージン繊維の 8 割近くの曲げ破壊強さが維持できている.

ここに試験後の試験片 V-CFRP、TR-CFRP(NMP)と R-CFRPの破壊部分の SEM 写真を図の 6-24 の (a)(b)(c)に示す.試験片 V-CFRP(a)の SEM 写真は樹脂がしっかり繊維を包んでいる.樹脂部分 では川模様、リバーパターンが観察される.試験片 TR-CFRP(NMP)(b)の SEM 写真は樹脂がしっか り繊維を包んでいる部分もあるし、してない部分もある.平滑な樹脂面や繊維面も見つかれる.それは もう少し樹脂が残っていることと繊維が樹脂との接着性が弱くなったと考えられる.曲げ強さをこれ以 上に向上するなら、プラズマ、シランカップリング剤などの他の方法が考えられる.試験片 R-CFRP(c) の SEM 写真は樹脂と繊維の剥離が見られる.これは曲げ強さ低下の原因と考えられる.



(a)



(b)

Fig. 6-24 SEM of fracture surface of samples (a) V-CFRP, (b) TR-CFRP, (c) R-CFRP

### 6.4 まとめ

本研究プロジェクトでは過熱水蒸気を用いた FRP リサイクル法を提案している. 廃 FRP を過熱水蒸 気で分解後,繊維と樹脂をそれぞれで回収し,繊維は表面処理などを行い FRP 製作に再利用し,樹脂は 燃料として利用する.本章では,プロジェクトの中でも分解後の繊維に表面処理をし,再び繊維として 再利用することを目的とする.

回収したカーボン繊維の表面には樹脂がわずかに残留しているため、再度リサイクル CFRP を成形する際,接着力の低下と懸念されている.

そこで、本章では回収した繊維の表面に付着している樹脂を除去するために、表面処理として繊維の 浸漬、洗浄を試みた. CFRP の母材として使用されたエポキシに対して、洗浄の方法としては、アセト ンと NMP 溶剤を用いて回収した繊維を一定時間浸漬させ超音波洗浄器により洗浄を行った. アセトン の洗浄ではあまり効果がなかった. NMP で洗浄したものを SEM 写真で観察した結果、残留樹脂はほと んどないことが確認できた. 具体的な洗浄の条件として NMP に 3 日間浸漬させ、1 時間超音波洗浄を 行う、というのが時間的、効果的にも優れているということが確認できた.

アセトンとNMP 浸漬による繊維の強度変化を調べるために3点曲げ試験を行った.試験の結果から,

アセトンと NMP が炭素繊維に及ぼす影響がないということが確認できた.

次に,接着力と CFRP の曲げ強度の関係を調べるために,バージン繊維,常圧過熱水蒸気によって回 収した繊維,回収をして洗浄を施した繊維を用いて CFRP を作製して 3 点曲げ試験を行った.

回収のみの繊維で作製した CFRP は試験時に層間剥離を起こしてしまい,試験片は破断することなく たわんでしまった.これは回収のみの繊維では繊維表面に残留樹脂が多いために,接着性が良くないこ とが原因だと考えられる.

一方,回収して NMP で洗浄を施した繊維では,バージン繊維のものと比較して 8 割近い曲げ破壊強 さを維持できることが確認できた. 8 割という値はまだ改善の余地があるがバージン繊維と併用するな どの工夫をすれば再び CFRP として再利用できる可能性があるものだと考えられる.

この方法を利用して, 高い付加価値がある産業構造材のリサイクル CFRP は実現できた. 回収された 強化繊維で成形した CFRP の価値ははるかにリサイクルなど工程でかかった費用より大きく, 提案した 方法は有効で, 持続できる FRP リサイクルが可能であることを確認した.

## 第7章 回収された強化繊維で成形したリサイクル FRP の CAI 特性

## 鮑 力民(信州大学), 加藤 潤(信州大学 B4), 施 建(信州大学大学院 D1)

### 7.1 緒言

不飽和ポリエステルなどのプラスチック母材に強化材としてガラス繊維や炭素繊維などの繊維を 組み合わせた複合材料のことを繊維強化プラスチック(FRP:Fiber Reinforced Plastics)という.FRP は高 比強度,高比弾性率,軽量などの特徴があり,浴槽や船舶,タンク,建設資材,自動車等幅広く使用さ れ,注目されている.しかし,一般的にFRP に使用されている熱硬化性樹脂は再度過熱溶融することが できないため,FRP のリサイクルが困難である.現在行われている廃 FRP のリサイクルは廃材の粉砕後, セメント原燃料や FRP 用フィラーとして使用する方法である.この方法は繊維を回収できず,加工後の 使用価値が低いため,加工コストに見合わない.FRP の中で価格が高いのは繊維である.そのため, 加工後の使用価値が加工コストに見合うリサイクル方法を確立させるためには,FRP で利用されている 繊維を再利用する必要がある.

本研究では、常圧過熱水蒸気を用いた FRP リサイクル研究を行っている.常圧過熱水蒸気を用いて、 ガラス繊維強化プラスチック(GFRP)の樹脂と繊維を分離し、それぞれを回収することに成功している. また、回収した繊維にアセトンによる表面処理を行い、再び作製したリサイクル GFRP は、バージン GFRP と比較し、9割程度の曲げ強度をもつという結果が得られた.

高付加価値のリサイクルFRP は静的な力学特性はもちろん,動的特性も重要である. 特に,リサイクル繊維表面の状態と微小クラックなどによる影響などは未知である. 一般的に, FRP 動的な力学特性を評価する際,衝撃後圧縮(CAI: Compression After Impact)試験がよく用いられている. FRP 板の表面に垂直に衝撃荷重を与えて板内に層間破壊を生成,伸展させ,その後,面内圧縮試験をおこなって残留圧縮強さを得る評価方法である.

本章では、持続可能な FRP リサイクルシステムを確立することを目指して、回収した繊維で成形した GFRP に高い付加価値をもたせるため、動的な特性(CAI)を測定と評価し、動的な特性の影響要素と向上 方法を探る.

#### 7.2 強化繊維の回収, 表面処理と GFRP サンプルの作製

CIA 評価用のサンプルを作製するために,分解用の FRP を作製し,常圧過熱水蒸気の処理によって, 繊維を回収し,アセトンによる表面処理により繊維表面に付着した樹脂を除去する. VaRTM 法で FRP を成形する.

### 7.2.1 分解用の GFRP の成形

使用する強化繊維、樹脂、硬化剤の仕様を以下に示す.

ガラス繊	一方向ガラス繊維 R450N 103V X
維	ユニチカ株式会社
441.012	不飽和ポリエステル樹脂リゴラック 158BQT-1, 1.22g/cm <sup>3</sup> , Em = 3.8GPa
倒脜	昭和高分子(株)
硬化剤	パーメック N 2010F000110
	日本油脂(株)

本実験では FRP の成形法として VaRTM 法:真空含浸工法(Vacuum assisted Resin Transfer Molding)を用 いる. VaRTM 法は真空圧と大気圧の差圧を利用し,繊維に樹脂を含浸させ FRP を成形する方法である. ここ近年,大量生産・品質安定を満たす FRP の成形方法として VaRTM 法が注目されている.成形した GFRP は図 7-1 に示す.



Fig.7-1 Schematic of the method VaRTM and GFRP

### 7.2.2 常圧過熱水蒸気で GFRP の分解と強化繊維の回収

強化繊維を回収するには今までで紹介した常圧過熱水蒸気発生器を使用する.使用した常圧加熱水蒸 気発生器を図 7-2 に示す.

繊維回収の手順を以下に示す.

1. サンプルを加熱する分解槽のふたを開け, GFRP をセットする.

2. ふたを閉め、恒温槽の温度を規定の温度(370℃)にセットし,加熱を始める.

3. 恒温槽温度が 370℃になってから、さらに 30 分待ち加熱を止める. その後、排水を行う.

5. 分解槽から, 繊維を回収する.

なお,加熱温度(370℃)と時間(30分)は参考文献1を参考し,提案された不飽和ポリエステル樹脂の最 適条件を利用した.

回収されたガラス繊維シートは図 7-3 に、繊維表面の SEM 写真は図 7-4 に示す.常圧過熱水蒸気によって回収した繊維はバージン繊維比較すると見た目は茶色く、また SEM 写真から分かるように、繊維表面に樹脂が付着している.



Fig.7-2 Superheated steam equipment



Fig.7-3 Recycled fiber



Fig.7-4 SEM of recycled fiber



Fig.7-5 SEM of Recycled fiber washed by

acetone for 4h

### 7.2.3 回収したガラス繊維の表面処理

参考文献2を参考し、回収されたガラス繊維シートの洗浄を行った. 洗浄の手順を以下に示す.

- 1. 洗浄過程における繊維のバラつきを抑えるために、両端にアルミテープを張る. 次に、回鉄のネットで挟み、四方をクリップで留める.
- 2. 固定した繊維を容器に入れ、アセトンに浸すようにして4時間浸漬する.
- 3. 浸漬した繊維を超音波洗浄器に入れ温度 50℃で1時間洗浄する.またこの際, 攪拌機を用いて攪拌 する.

アセトンを用いて4時間浸漬させた繊維のSEM写真を図7-5に示す.回収後の繊維と比較すると、繊維表面に付着している樹脂もほとんど除去できていることが確認できる.

7.2.4 CAI 試験用 GFRP とリサイクル GFRP 試験片の作製

分解用 GFRP の作製と同様に、VaRTM 法を用いてバージン GFRP を作製する.使用する強化繊維、 樹脂,硬化剤の仕様も分解用 GFRP と同様である.図 7-6 のように一方向ガラス繊維を[0/90]に交互に重 ね、計7層の積層 GFRP 試験片を作製する.

また,回収し,浸漬,洗浄した繊維を十分に自然乾燥させた後,バージン GFRP と同様にリサイクル GFRP を作製する.

「JIS K 7089 炭素繊維強化プラスチックの衝撃後圧縮試験方法」に準拠し、試験片を作製する.

試験片寸法について本試験では材料・破壊現象研究に適しており、少量の材料で試験を行うことがで きる小型試験片寸法 80mm×50mm×2.5mm を採用した. 試験片の切り出しには、ダイヤモンドカッターを 使用し、切り出した後、上下端部の平行度をだすため、自動研磨機で研磨する.

試験片数は各試験 5 枚とする. 作製した CAI 試験用バージン GFRP 試験片, リサイクル GFRP 試験片 の例をそれぞれ, 図 7-7, 図 7-8 に示す.



Fig.7-6 Unidirectional glass fiber

Fig. 7-7 Virgin GFRP

Fig.7-8 Recycled GFRP

### 7.3 FRP の衝撃後圧縮実験

軽量高強度・高剛性を必要とする構造の材料として使用される FRP は、積層板として用いられること が多く、この積層板については、繊維強化されている面内方向には非常に高い強度・剛性を有している. しかし、面外方向に対しては、各層間は繊維強化されていないため、非常に異方性の強い材料となって いる.したがって、FRP の一般的破壊形態の1つとして、層間破壊が挙げられる.FRP は面外から低速 衝撃を受けた場合、積層板内部に表面からでは分からないような破壊(層間剥離)が生じていることが 多く、その後の様々な力学的特性、特に面内圧縮強度が低下し、重大な事故を引き起こす起因となる.

このため,層間の破壊特性を評価する方法として,層間破壊靱性試験と衝撃後圧縮(CAI: Compression After Impact) 試験がおこなわれる. CAI 試験は,FRP 板の表面に垂直に衝撃荷重を与えて板内に層間 破壊を生成させ,その後,面内圧縮試験をおこなって残留圧縮強さを得るものである.Fig.7-9 に試験の 原理を示す.



Fig.7-9 Principle of the test



Fig.7-10 Impact tester



Fig.7-11 AUTO GRAPH



衝撃試験機は、 Zwick GmbH&Co.製シャルピー衝撃試験機(図 7-10)を使用した.また、ストライカに 共和電業(株)製加速度センサを取り付け、試験片に衝撃を加えた瞬間の加速度の変化を測定し、衝突前 後で試験片が吸収するエネルギを、衝撃負荷時の荷重-変位の関係から求め、衝撃エネルギとする.衝 撃エネルギ値は、衝撃損傷が固定部の額縁形状内に生じるよう、 1.82 J (持ち上げ角 40°)の衝撃で試 験を行った.

圧縮試験は島津製作所(株)製 AUTO GRARH(図 7-11)と JIS 規格に示す圧縮試験冶具(図 7-12)を用いた. 圧縮荷重負荷時における試験片の左右端部の座屈を防止する為に支持ガイドを設けてあり、試験片と接触部をナイフエッジ状になっている.支持ガイドはスライドする機構となっており、ボルトを締め込む ことで試験片を固定できる.衝撃を与えていないバージン GFRP、衝撃を与えたバージン GFRP、衝撃 を与えていないリサイクル GFRP, 衝撃を与えた GFRP の計4種類の試験片で試験を行った. 試験結果 より衝撃による圧縮強さへの影響を確認する. 試験速度は 1.0[mm/min]とした. 衝撃後圧縮強さは以下 に示す式から算出して求めた.

$$\sigma_{ULT} = \frac{P}{ht}$$

σ<sub>ULT</sub>:衝撃後圧縮強さ, P:最大圧縮荷,重b:試験片幅,t:試験片厚さ

### 7.4 実験結果と考察

### 7.4.1 衝撃試験

衝撃を与えたバーシン GFRP 試験片とリサイクル GFRP 試験片の表と裏の状態の例を図 7-13 と図 7-14 に示す.



Front



Back

Fig.7-13 Virgin GFRP after impact



Fig.7-14 Recycled GFRP after impact

衝撃による層間剥離の規模は衝撃を与えた側の層より、与えていない側の層の方が大きいことが観察 できる.

試験片に衝撃を与えた瞬間の時間と加速度グラフの一例を図7-15に示す. 得られた加速度から衝撃荷重を求め,その比較したグラフを Fig.7-16に示す. 図に示したようにリサイクル GFRP の方がバージン GFRP より衝撃荷重が小さいことが分かる. バージン GFRP とリサイクル GFRP の剛性はほとんど変わらないことから, リサイクル GFRP はバージン GFRP より, 衝撃エネルギを吸収したと言える. また, 使用する繊維, 樹脂は同じものを使用していることから, リサイクル GFRP は層間剥離して衝撃エネルギをより吸収したのではないかと考えられる.


Fig.7-15 Diagram of the acceleration



Fig.7-16 Diagram of the Impact Load



Front

Back

Fig.7-17 Virgin GFRP after Compression



Front

Back

Fig.7-18 Recycled GFRP after Compression

## 7.4.2 衝擊後圧縮試験

衝撃を与えた衝撃圧縮試験後のバージンとリサイクル試験片の表と裏の状態の例をそれぞれ図 7-17 と図 7-18 に示す.衝撃を与えた部分付近で試験片が破断していることが観察でき,実験結果の有効性が 確認された.

衝撃を与えていない GFRP の圧縮強度を比較した結果を図 7-19 に示す. バージン GFRP, リサイクル GFRP ともに圧縮強度はほぼ同じ値となった. すなわちバージン GFRP の静的な力学特性は, リサイク ル GFRP とほぼ同じである.



Fig.7-19 Compressive strength of GFRP

バージン GFRP とリサイクル GFRP に対して, それぞれの衝撃を与えた GFRP と衝撃を与えていない GFRP の圧縮強度を比較したグラフを図 7-20 に示す. バージン GFRP の圧縮強度の保持率は約6割に対 して, リサイクル GFRP の圧縮強度の保持率は約5割であった. リサイクル GFRP の CIA 性能がやや低 下した. 衝撃を与えた GFRP の圧縮強度を比較したブラフを図 7-21 に示す. 衝撃を与えたリサイクル GFRP はバージン GFRP の約8割の圧縮強度となった. 衝撃を与えたリサイクル GFRP の圧縮強度がバ ージン GFRP より低い原因として, リサイクル GFRP の方がバージン GFRP より, 層間剥離が進展して いるためだと考えられる.



Fig.7-20 CAI of virgin and recycled GFRP



Fig.7-21 Compressive strength after impact of GFRP.

CAI 試験後の試験片の破壊した部分の側面の観察を行った. 観察したバージン GFRP とリサイクル GFRP の試験片の例をそれぞれ図 7-22,図 7-23 に示す. バージン GFRP では層間剥離がほぼ見られな いが、リサイクル GFRP では破壊した部分の周辺で層間剥離を観察することができた. このことから、 リサイクル GFRP の方がバージン GFRP より、層間剥離が進展しているといえる. この原因の一つとし て残留樹脂の影響により、樹脂と繊維の接着性が低下したことが挙げられる.



Fig.7-22 Virgin GFRP



Fig.7-23 Recycled GFRP

7.5 まとめ

本研究プロジェクトでは過熱水蒸気を用いた FRP リサイクル法を提案している. 廃 FRP を過熱水 蒸気で分解後,繊維と樹脂をそれぞれで回収し,繊維は表面処理などを行い, FRP として再利用し,樹 脂は燃料として利用する.本研究では,プロジェクトの一部で,回収した繊維で成形した GFRP に高い 付加価値をもたせるため,動的な特性(CAI)を測定と評価し,動的な特性の影響要素と向上方法を探るこ とを目的とした.

- 試験の結果から、リサイクル GFRP の方がバージン GFRP より衝撃荷重が小さく、緩衝特性がよい ことを確認した. バージン GFRP とリサイクル GFRP の剛性はほとんど変わらないことから、リサイクル GFRP はバ ージン GFRP より、衝撃エネルギを吸収している.また、使用する繊維、樹脂は同じものを使用して いることから、リサイクル GFRP は層間剥離よりエネルギを吸収したのではないかと考えられる.
- ② 衝撃を与えていないバージン GFRP, リサイクル GFRP ともに圧縮強度はほぼ同じ値となった. バージン GFRP の圧縮強度の(衝撃後の)保持率は約6割, リサイクル GFRP の圧縮強度の保持率は約5割であった. 衝撃を与えたリサイクル GFRP はバージン GFRP の約8割の圧縮強度となった. 衝撃を与えたリサイクル GFRP の圧縮強度がバージン GFRP より低い原因として, リサイクル GFRP の方がバージン GFRP より, 層間剥離が進展しているためだと考えられる.
- ③ CAI 試験後の試験片の破壊した部分の側面の観察を行った. バージン GFRP では層間剥離が見られ ないが、リサイクル GFRP では破壊した部分の周辺で層間剥離を観察することができた. このこと から、リサイクル GFRP の方がバージン GFRP より、層間剥離が進展しているといえる. この原因 の一つとして残留樹脂の影響により、樹脂と繊維の接着性が低下したことが挙げられる.

回収した繊維の価値をより高いものとするためには、より動的な特性がバージン繊維と比較しても遜 色ないものであることが重要である.そのために、今後アセトン以外の溶剤を用いた洗浄方法を検討し ていく必要がある.図 7-24 と図 7-25 はアセトンと NMP で洗浄後の回収された繊維シートの写真である. NMP の使用により、繊維表面残留樹脂がさらに少ないことが分かる.



Fig.7-24 Recycled glass fiber washed by acetone



Fig.7-25 Recycled glass fiver washed by NMP

## 参考文献

- 1) 鮑 力民, 平成21年度循環型社会形成推進科学研究費補助金研究報告書(2010.5)
- 2) 鮑 力民, 平成22年度循環型社会形成推進科学研究費補助金研究報告書(2011.5)
- 3) JISハンドブック26プラスチックプラスチック I 試験(2010), 「K7089 炭素繊維強化プラスチック の衝撃後圧縮試験方法」, pp. 1678-1686, 日本規格協会
- 4) Shi J, Bao LM. Optimum decomposition conditions for glass fiber reinforced plastic recycling by superheated steam. Jpn J Appl Phys 2011;50: 01AJ01.

研究発表

- Jian SHI, <u>Limin BAO</u>, and Shougo WADA, The Possibility of FRP Recycling by Overheated Vapor and the Mechanical Property of Recycled Glass Fiber, THE 10<sup>TH</sup> ASIAN TEXTILE CONFERENCE, Japan, Proceedings, G4-P-16, 1-3(2009) October 7-9
- 2. JIAN SHI AND LIMIN BAO, The Optimal Decomposition Conditions for FRP Recycling by Overheated Vapor, ISPIasma2010, p223,(2010) March7-10,in Nagoya.
- J.Shi, Shougo WADA, Kiyosi KENMOCHI, L.M.Bao, Development of Recycling System for Fiber-Reinforced Plastics by Superheated Steam, 6<sup>th</sup> China- Japan International Conference Mechatronics (CJCM' 2010), CD-PJ001 1-5
- 4. Limin BAO, Jian SHI and Kiyosi KEMMOCHI, Recycling System for Fiber-Reinforced Plastics, Proceedings of the 9<sup>th</sup> China-Japan Joint Conference on Composites(CJJCC-9), 114-116(2010) September 7.
- Jian Shi, Jun Kato, Limin Bao. Effect of Pyrolysis Parameters on Mechanical Property of Glass Fiber Recycled by Superheated Steam. Proceeding of 4th International Symposium on High-Tech Fiber Engineering for Young Researcher, p133-136, August 29-September 4, 2011, Ueda, Japan.
- Jian Shi, Kiyoshi Kemmochi, Limin Bao. Research in recycling technology of fiber reinforced polymers for reduction of environmental load: Optimum decomposition conditions of carbon fiber reinforced polymers in the purpose of fiber reuse. Proceeding of 2011 International Conference on Materials for Environmental Protection and Energy Application, CD-ROM No.133, September 27-28, 2011, Kuala Lumpur, Malaysia
- SHI Jian, WADA Shougo, KATO jun, KEMMOCHI Kiyoshi, BAO Limin. Development and Research of Sustainable Recycling Technology of Fiber Reinforced Plastics. Proceeding of 2011 China Textile Academic Conference, p211-215, October 21-22, 2011, Shanghai, China.
- Jian SHI, Jun KATO, Limin BAO. Effect of Superheated Steam on Tensile Strength of Glass Fiber. Proceeding of the 6th International Conference on Advanced Fiber / Textile Materials. IP20, December 7-9, 2011, Ueda, Japan.
- Jian SHI, ryouhei KOBAYASHI, Limin BAO. Research in recycling technology of fiber reinforced polymers by superheated steam: Effect of Surface Treatment on Recycled Glass Fiber. Proceeding of 36th International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites, ICACC-S8-P099-2012, January 22-27, 2012, Daytona Beach, Florida, USA
- 10. 林 良平, 鮑 力民, 施建, 常圧過熱水蒸気を用いた FRP リサイクル法の開発 (回収した繊維の表面処理による再利用), 日本機械学会北陸信越支部研究発表講演会, DVD 702(2011). In 上田 3月
- 11. 施 建、加藤 潤、鮑 力民. FRP リサイクルを目的とした常圧過熱水蒸気による分解メカニズム の解明. 複合材料および新エネルギーへの応用と評価研究集会報告書 49-52, 2012 年1月6日~7日, 春日, 福岡

査読つき論文

- 1. 剱持 潔, 榎本祐嗣, 鮑 力民, 後藤 卒土民, 繊維強化プラスチック 3R パッチの可能性, 強化プ ラスチック, 52, 7, 295-301(2006).
- 2. Jian Shi and Limin Bao, Optimum Decomposition Conditions for Glass Fiber Reinforced Plastic Recycling by Superheated Steam, Jpn. J. Appl. Phys. **50**, No.1, 01AJ01-01AJ05 (2011)
- 3. Jian SHI, Shougo WADA, Kiyosi KEMMOCHI and Limin BAO, Development of Recycling System for

Fiber-Reinforced Plastics by Superheated Steam, *Key Engineering Materials* Vol. 464 (2011) pp 414-418, (2011)

- 4. Jian SHI, Kiyosi KEMMOCHI and Limin BAO, Research in recycling technology of fiber reinforced polymers forreduction of environmental load: Optimum decomposition conditions of carbon fiber reinforced polymers in the purpose of fiber reuse, *Advanced Materials Research* Vols. 343-344 (2012) pp 142-149
- Jian Shi, Limin Bao, Ryohei Kobayashi, Jun Kato and Kiyoshi Kemmochi. Reusing Recycled Fibers in High-Value Fiber-Reinforced Polymer Composites: Improving Bending Strength by Surface Cleaning. Composites Science and Technology, In reviewing