

いぶし窯を活用した効率的なリサイクル炭素繊維回収技術の開発

安達春樹 中村健治 竹田真之介 井門良介 雁木邦之

Development of recycled carbon fiber recovery using Ibushi kiln

ADACHI Haruki, NAKAMURA Kenji, TAKEDA Shinnosuke, IMON Ryosuke and GANGI Kuniyuki

廃棄される炭素繊維強化プラスチック（CFRP）から付加価値の高い炭素繊維を低コストで回収することを目的に、いぶし窯を活用した CFRP のリサイクル技術の開発を行った。いぶし窯内での熱処理条件検討の結果、アルミ容器へサンプルを入れ同じ高さに設置すること、600°Cでサンプル量に応じた時間を保持すること、窒素ガスを30分以上封入することで強度のあるリサイクル炭素繊維（rCF）を回収できることが分かった。また、回収した rCF と汎用の熱可塑性樹脂であるポリプロピレン（PP）と複合化することで、コストの低い新たなリサイクル炭素繊維強化熱可塑性樹脂（rCFRTP）として活用できる可能性が考えられた。

キーワード：CFRP、rCF、いぶし窯

はじめに

CFRP は、軽量・高強度、さびないなどの機能を有する高機能素材として注目されてきた。近年では、航空機の機体や一部自動車の構造材、高圧ガスのボンベなどに使用されており、市場の拡大が進んでいる。

しかしながら、使用量が増加する一方で、今後廃棄される CFRP の処理が問題となっている。CFRP はペットボトル等と異なり、一度成形すると形が固定されてしまい、再度 CFRP を溶かし、別の形に作り替えることができない。そのため、現在、CFRP 廃棄物の大部分は埋め立て処理されている。

廃棄 CFRP をリサイクルする際に問題となっているのが CFRP に複合化されている樹脂を取り除く工程であり、炭素繊維（CF）にダメージを与えることなく樹脂を取り除き、付加価値の高い CF を低コストで回収する技術が求められていた。そのような背景の中、愛媛県の特産品である菊間瓦を焼成するいぶし窯は、ガスを封入し、密閉できるという特徴があることから、不活性ガスを封入することで、酸素による CF へのダメージを抑えつつ、低コストで rCF を回収できる可能性が考えられた。そこで、本研究では、いぶし窯を活用し CFRP 廃棄物から付加価値の高い CF を回収する技術を開発した。

実験方法

1. 試料

実験に用いた CFRP 材料は、トレカプリプレグ P3252S-15（東レ株式会社）を用いた。アルミ容器の効果確認試験では、縦 40mm、横 10mm、厚さ 2 mm の試験片 5つを同一のアルミ容器に入れ、試験を実施した。窒素封入効果確認試験では、縦 40mm、横 10mm、厚さ 1 mm の試験片を 1つアルミ容器に入れ、試験を実施した。また、大型容器での試験では、窒素封入効果確認時の試験片を複数個入れ、試験を実施した。

2. いぶし窯内の温度変化の実測

いぶし窯は高砂工業株式会社の密閉冷却型単独ガス窯（縦 1 m、横 1 m、奥行き 0.85m）を用いた。昇温温度 450°C の試験では、図 4 のようにいぶし窯内の 5 ヶ所に熱電対を設置し、熱源の点火箇所は対角線上の 2 ヶ所（向かって左奥及び右手前）として温度変化を調査した。昇温温度 600°C の試験では、図 2 のようにいぶし窯内の 4 ヶ所（高さは天井より 20cm）に熱電対を設置し、熱源の点火箇所は 4 隅の 4 ヶ所として温度変化を調査した。

この研究は、「いぶし窯を活用した効率的なリサイクル炭素繊維回収技術の開発」の予算で実施した。

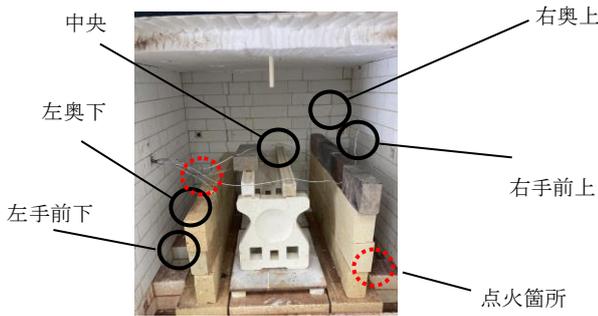


図1 いぶし窯内部の熱電対の設置場所
(450℃検討時)

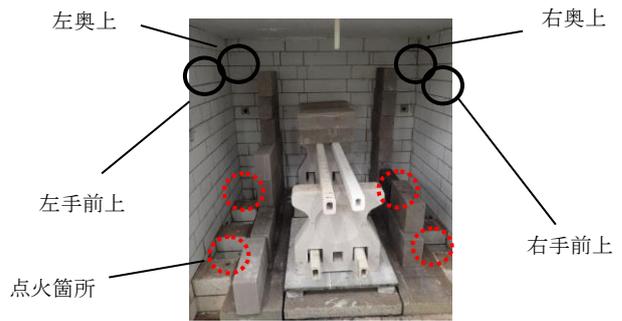


図2 いぶし窯内部の熱電対の設置場所
(600℃検討時)

3. 引張試験について

熱処理したCFRPより、rCFを取り出し、オートグラフ（AG-X plus 100kN 株式会社島津製作所）にて引張試験を実施した。試験はJIS R 7606 炭素繊維-単繊維の引張特性の試験方法に準拠し実施した。rCFの直径は0.008 mmとした。

4. アルミ容器の効果確認試験

CFRPをアルミ容器に入れることによる酸素からのダメージ低減効果の確認を行った。アルミ容器の効果を確認するため、以下の条件で熱処理したrCFを作製後、引張強度を測定し評価を行った。温度、保持時間及びサンプル量は、樹脂除去率がおおよそ100%となる条件で実施した。

アルミ容器の効果確認用rCF

上部に約7mmの排気口を空けたアルミ容器へ約6.5gのCFRPを入れ、600℃で5時間20分保持後、回収しrCF。

比較用rCF-1 (保持時間が同一)

約6.5gのCFRPをアルミ容器に入れずに500℃で5時間20分保持し、回収したrCF。

比較用rCF-2 (温度が同一)

約6.5gのCFRPをアルミ容器に入れずに600℃で20分保持し、回収したrCF。

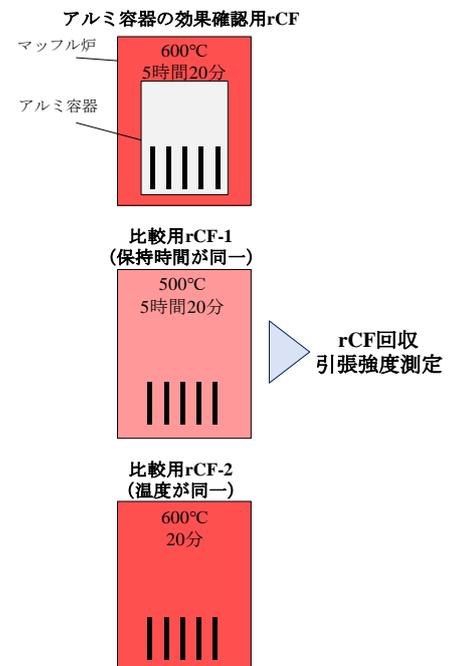


図3 アルミ容器効果確認試験模式図

5. いぶし窯での熱処理及び回収したrCFの観察

サンプルは、図2の熱電対と同じ場所にアルミ容器を設置した。いぶし窯での熱処理は600℃で実施した。昇温時間は2時間30分とし、その後、サンプル量に応じた時間温度を保持後、火を止め、不活性ガスである窒素ガスを30～60分間(3m³/min)封入し、自然冷却した。CFRPはアルミ容器に入れ、上部に約7mmの排気口を空け、熱処理を行った。また、アルミ容器は小型のラボスケールのも(Φ74mm×192mm 厚み約1.37mm)と実用化を視野にいたれた大型のもの(外寸445mm×285mm×233mm フタ外寸457mm×297mm×25mm)で試験を行った。また、再現性を確認するため、小型アルミ容器での試験は3回行った。

回収したrCFは、卓上走査電子顕微鏡(JCM-5000 日本電子株式会社)で観察を行った。

6. rCF RTPの試作について

いぶし窯よりリサイクル処理を行ったrCFと市販のポリプロピレン(PP NOBLEN 住友化学株式会社)の複合化を混練機(TDR100-3 株式会社トーシン)で実施した。rCFの量は重量比で10%とし、分散性向上のため、マレイン酸変性PP(ユーマックス 1010 三洋化成工業株式会社)を5%添加した。混練条件は約190℃で5分間、28rpmとし総重量90gで実施した。

結果と考察

1. いぶし窯内部の温度変化

いぶし窯は瓦を焼成する際、本来は 1000℃程度で運転することから、450～600℃における窯内部の温度挙動を調査した。昇温温度を 450℃に設定し、測定を行った結果、窯の上下で温度差が 300℃以上あることが分かった（図 4）。また、右奥上の箇所では温度がばらついており、窯全体が均質に昇温できていないことが分かった。そのため、均質な熱処理には高さをそろえる必要があること、及び点火箇所を増加させ温度のバラつきがないよう昇温する必要があることが推察された。

前述の試験結果を踏まえ、点火箇所を 4 ヶ所に増加し、熱電対の設置場所する高さをそろえ、600℃にて同様の試験を実施した。測定の結果、昇温時の温度変化は各設置場所で大きな差は見られなかった（図 5）。以上の結果より、均質な熱処理を行うためには、温度のバラつきが無いように昇温すること、高さを合わせる必要があることが分かった。

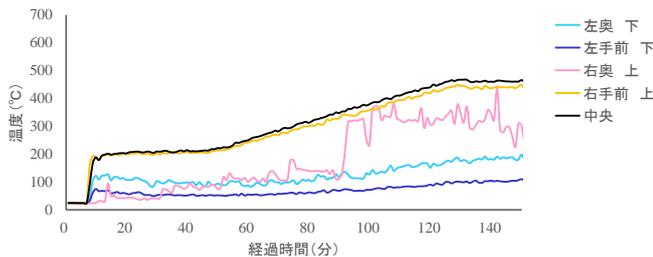


図 4 いぶし窯内部の温度変化（450℃検討時）

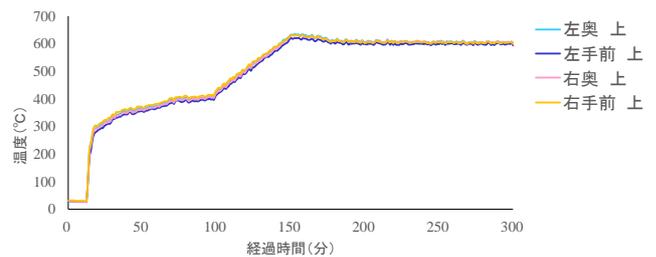


図 5 いぶし窯内部の温度変化（600℃検討時）

2. CFRP の熱分解反応及びアルミ容器に入れることによる rCF の強度上昇の可能性

CFRP は、CF とビスフェノール A 型エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂の複合材料であり、rCF を回収するためには、樹脂部分を取り除く必要がある。図 6 に CFRP の樹脂除去時の反応概略を示す。ビスフェノール A 型エポキシ樹脂は、約 400℃で熱分解することが報告されており、第一段階の分解でビスフェノール A やフェノール樹脂類似体へ分解される¹⁾²⁾。その後、酸素が存在する雰囲気下では、ビスフェノール A は、熱分解反応（熱分解温度 220℃）を進行しつつ、温度上昇に伴い 510℃～570℃で自然発火し、燃焼反応へ移行する³⁾。また、フェノール樹脂類似体については、400～450℃で熱分解反応が進行後、580℃で全面発火し燃焼する¹⁾⁴⁾。燃焼した上記分解物は、最終的に水、二酸化炭素、エチレンオキシドやフェノールなどのベンゼン環を有する化合物となる¹⁾。しかしながら、酸素が少ない雰囲気下であれば、燃焼を伴う反応が少なくなり、熱分解反応のみとなる。なお、高純度の窒素雰囲気下では、温度が 1000℃以上となっても CF の重量が減少しないことが報告されている⁵⁾。そのため、本研究では、CFRP のリサイクル時に廃 CFRP をアルミ容器へ入れ、発生するガスで容器内を満たし、酸素がほとんどない雰囲気を作り上げることにより、rCF へのダメージ低減を試みた。

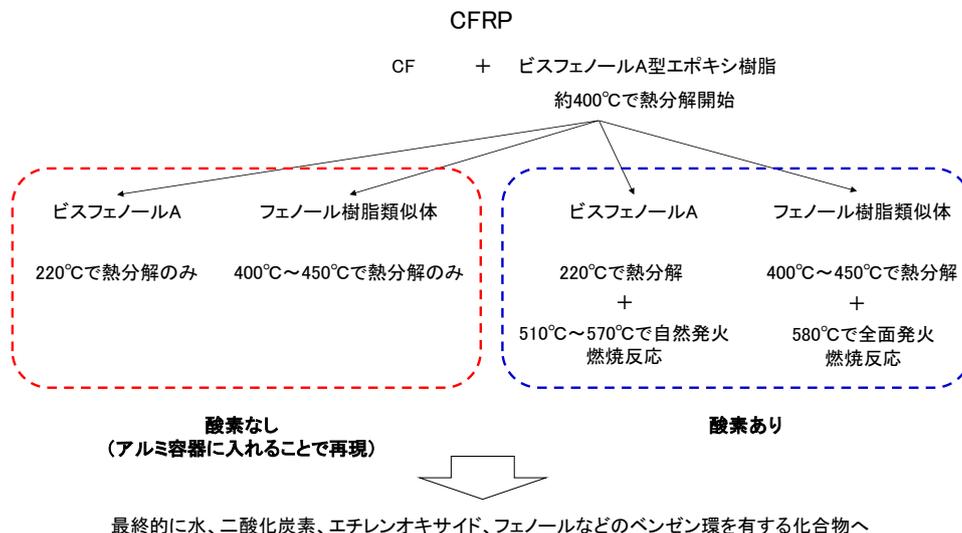


図 6 CFRP の樹脂除去時の反応概略

3. いぶし窯での熱処理及び回収した rCF の引張強度試験

(1) アルミ容器の効果

アルミ容器内へ CFRP を入れ熱処理し、発生する燃焼ガスを容器内へ満たすことで酸素からのダメージ低減を試みた。アルミ容器の効果を確認するため、「アルミ容器効果確認用 rCF」、「比較用 rCF-1 (保持時間が同一)」、「比較用 rCF-2 (温度が同一)」を作製し検討を行った。

検討の結果、アルミ容器効果確認用 rCF の引張強度は、比較用 rCF-1 (保持時間が同一) と比べた場合、引張強度が約 1.26 倍、比較用 rCF-2 (温度が同一) と比べた場合、引張強度が約 1.31 倍高くなることが分かった (表 1)。また、アルミ容器に入れた場合、繰り返し測定時のバラつきの値も小さくなることが明らかとなった。以上の結果から、アルミ容器に入れ熱処理することにより、rCF の強度上昇及び均質な熱処理が可能となることが分かった。

表 1 アルミ容器に入れることによる効果

引張強度	アルミ容器内で 熱処理したサンプル	比較用サンプル1 (保持時間が同一)	比較用サンプル2 (温度が同一)
単位	N/mm ²	N/mm ²	N/mm ²
1本目	1940	1320	690
2本目	2070	1360	1290
3本目	2270	2050	2080
4本目	2480	2060	2260
5本目	2480	2110	2260
平均	2248	1780	1716
樹脂除去率(%)	104.9	100.8	101.6

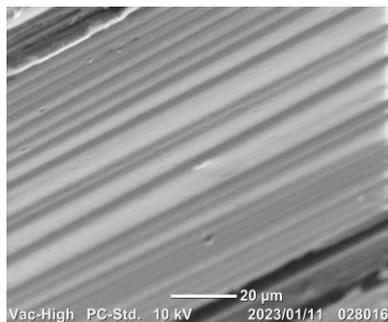
(2) いぶし窯でのリサイクル処理及び回収した rCF の引張強度

いぶし窯で熱処理し、回収した rCF の引張強度の測定を行った結果、約 2000~3000MPa の強度を保持しており、バージン材 (4100Mpa) と比較し⁷⁾、約 60% の強度を維持していた⁷⁾。

回収した rCF について、卓上走査電子顕微鏡で観察を行った結果を図 7 に示す。観察の結果、rCF 上に極少量の樹脂が残存するものの、そのほとんどが取り除かれており、樹脂の除去は十分できていると考えられた。

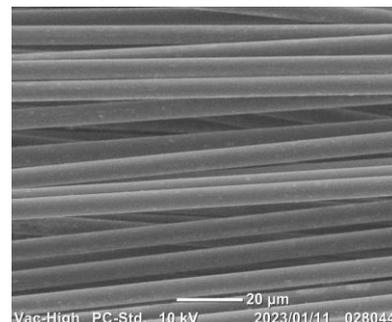
表 2 熱処理後の rCF 引張強度

引張強度 (n=5 最大値) 単位: N/mm ²	試験1回目	試験2回目	試験3回目
いぶし窯(左奥)	2880	2020	2540
いぶし窯(左手前)	2210	2280	2460
いぶし窯(中央)	2360	2810	2520
いぶし窯(右奥)	3000	2500	2510
いぶし窯(右手前)	2430	2430	2520
平均	2576	2408	2510
樹脂除去率(%) 平均	97.7	98.3	97.2



熱処理前の CFRP

×1000



いぶし窯での熱処理後 CFRP

×1000

図 7 卓上走査電子顕微鏡での観察画像

(3)窒素封入効果

CFRPの熱処理後に窒素を封入・密閉することによる効果を確認するため、いぶし窯での試験結果（窒素あり）とマッフル炉での試験結果（窒素なし）の比較を行った（表3）。比較の結果、窒素封入を行った場合、引張強度が平均約1.3倍となることが分かった。これは、窒素を封入することにより、酸素からのダメージが低減されたことに由来すると考えられる。

表3 窒素導入の有無によるrCFの引張強度比較

(n=5 中央値) 引張強度 単位: N/mm ²	窒素あり (いぶし窯)	窒素なし (マッフル炉)
いぶし窯(左奥)	2760	1470
いぶし窯(左手前)	2150	2170
いぶし窯(中央)	2270	2330
いぶし窯(右奥)	2650	1400
いぶし窯(右手前)	2280	1710
平均	2422	1816
樹脂除去率(%)	97.7	98.7

(4)大型容器での試験

大型アルミ容器で熱処理し、回収したrCFの引張強度を測定した結果、大型アルミ容器での熱処理においても小型アルミ容器で熱処理した場合と同等の引張強度があることが確認できた（表4）。

表4 アルミ容器の大きさによる回収したrCF引張強度

単位: N/mm ²	大型容器	小型容器
1本目	2560	2760
2本目	2530	2150
3本目	2990	2270
4本目	2230	2650
5本目	2150	2280
平均	2492	2422

*小型容器のデータは表3のデータ

4. rCFRTP（リサイクル炭素繊維強化熱可塑性樹脂）の試作

回収したrCFについて、混練機を用いPPとの複合化を実施した。複合化の結果、大きな問題なく実施可能であり、目視での確認では、分散性についても良好であった（図8）。現在、流通している樹脂添加剤としてのCFは、繊維長が3～6mmのチョップドファイバーや0.05～0.2mmのミルドファイバー等があり、CFRTPとして、CFの充填率が10～30%となっている。そのため、今後は、充填率の上昇や射出成形機でダンベル試験片を試作・強度試験を実施することで、現在流通している市販品と同品質以上のrCFRTPを開発し、実用化に繋げていきたい。



図8 回収したrCFとPPを複合化したrCFRTP

ま と め

いぶし窯を活用し、CFRP から付加価値の高い炭素繊維を回収する技術の開発を行い、以下のことが分かった。

1. いぶし窯内でサンプルの設置高さを合わせ、600℃にてサンプル量に応じた時間を保持後、30～60 分間窒素を封入・密閉後、自然冷却させることで、強度のある rCF を回収できることが分かった。
2. rCF と汎用プラスチックの複合化については、樹脂の種類や rCF の含有量、混練条件など、検討課題はあるものの、汎用樹脂の 1 つである PP との複合化については実施可能であることが分かった。

文 献

- 1) 石川朝之,宮原康弘,渡邊佑典,上野智永,水野幸志郎,武田邦彦「分子量の違いによるエポキシ樹脂の燃焼性と熱分解」Journal of the Society of Materials Science, Japan Vol 58, No.3, p.251-256(2009).
- 2) 久保内昌敏「エポキシ樹脂の化学分解とケミカルリサイクル」J.Jpn.Soc.Colour Mater 79 [10] p. 449-454(2006).
- 3) 安全データシート「ビスフェノール A」.
- 4) 星野昌一「合成樹脂の耐熱性と燃焼性」生産研究第 11 巻第 2 号(1959).
- 5) (公財) 航空機国際共同開発促進基金 (解説概要 R1-3)「R1-3 炭素繊維リサイクルの現状と今後の展望」.