

論文 超臨界水処理による炭素繊維補強樹脂材料のリサイクルに関する研究

佐々木 隆^{*1}・湯浅 昇^{*2}・松井 勇^{*3}・山本 佳城^{*4}

要旨：超臨界水を用いて、炭素繊維補強樹脂に含まれる樹脂を溶解させ、繊維の分別回収を行い、さらに回収した繊維を用い繊維補強モルタルを作製し、その適用性について検討した。樹脂除去率に及ぼす影響は、処理温度および処理圧力が高いことが確認された。超臨界水処理により作製した再生繊維を用いた繊維補強モルタルでは、圧縮強度に対する曲げ強度の比については、バージン繊維を用いた場合よりも大きくなった。

キーワード：超臨界水、分別回収、FRP、炭素繊維、リサイクル

1. はじめに

超臨界水とは 374°C, 22.1MPa 以上の水のことを指し、反応溶媒としての分解効率が非常に高く、有機溶媒や焼却等による処理の必要がない廃棄物処理法として利用可能である。また、超臨界水は、温度および圧力を操作することにより、密度や粘度、拡散係数などの物性を幅広く調整できる特徴を持っており、用途に応じて溶媒特性を変化させることが可能である。本研究は、このような超臨界水の特性を活かし、各種建築材料の分別回収および再利用・再生利用技術への適用について研究開発を行うものであり、この一環として、超臨界水を用いた繊維補強樹脂の分解処理技術¹⁾に着目したものである。

繊維補強樹脂は、軽量かつ、強度、耐久性などに優れており、幅広い用途に採用されているが、廃棄物処理時の破碎や分解が容易ではなく、リサイクルが困難な材料の一つである。そこで本研究では、繊維補強樹脂として炭素繊維補強樹脂を取り上げ、超臨界水処理の温度、圧力、時間などの条件が樹脂の除去率に及ぼす影響について検討した。また、超臨界水処理により炭素繊維補強樹脂から分別回収した繊維を用いて繊維補強モルタルを作製し、その樹脂の除去率

が、モルタルの品質に及ぼす影響について検討した。

2. 実験概要

2.1 超臨界水処理による繊維補強樹脂の分別回収実験

本実験では、炭素繊維補強樹脂に対して超臨界水処理を施すことで樹脂を溶解し、繊維の分別回収を行う際の、処理条件の違いが樹脂の除去程度に及ぼす影響について検討した。処理条件としては、温度、圧力、時間および水 (W) に対する繊維補強樹脂 (F) の割合 (以下、表中では、W/F と表記する) を取り上げた。

2.1.1 炭素繊維補強樹脂の概要

本実験に用いた炭素繊維補強樹脂の概要を表-1 に示す。炭素繊維補強樹脂の形状は円筒状であり、厚さは約 0.7mm である。また、繊維の直径は 7 μm である。樹脂の種類はエポキシ樹脂で、質量の 33%分を占めている。

表-1 炭素繊維補強樹脂の概要

樹脂の種類	エポキシ
樹脂付着率	33wt%
繊維の形状	φ 7 μm
炭素繊維補強樹脂の形状	円筒状

*1 日本大学 大学院生産工学研究科建築工学専攻 (正会員)

*2 日本大学 生産工学部建築工学科助教授 博士(工学) (正会員)

*3 日本大学 生産工学部建築工学科教授 工博 (正会員)

*4 日本大学 生産工学部学術フロンティアリサーチセンター研究員 博士(工学) (正会員)

2.1.2 超臨界水処理方法

超臨界水処理に用いた反応容器は、図-1 に示した、HC-22 製の耐圧容器(内径φ22×約165mm、内容積62.9cm³)を用いた。反応容器内に、恒量になるまで真空乾燥を施した炭素繊維補強樹脂および水を所定量封入し、容器を加熱することで、容器内部を超臨界水状態にした。

反応容器の加熱には、攪拌機付硝石槽(槽内寸法 W200×D200×H450mm)を使用した。加熱に際しては、硝石槽内で亜硝酸塩を所定温度まで熱し、その中に、反応容器を投入することで行った。処理時間は、反応容器内が所定温度まで達した時点から、冷却開始までの時間とし

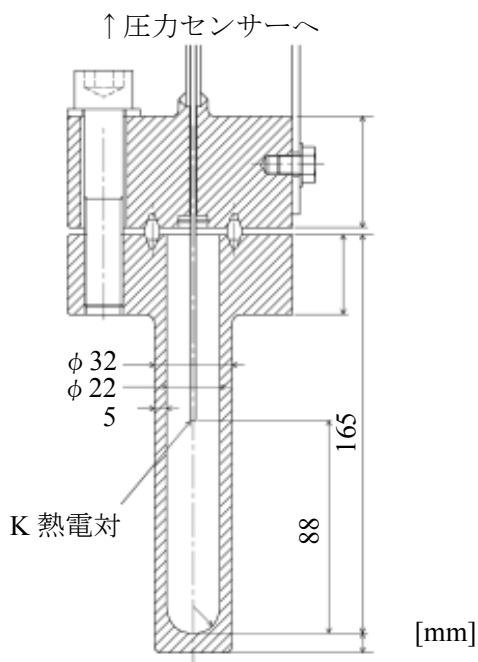


図-1 HC-22 製耐圧容器の形状・寸法

た。冷却は、所定の処理時間に到達した時点で、反応容器を硝石槽から取り出し、その後、放水により急冷した。

回収した繊維は、恒量となるまで真空脱水を施した後、質量を測定した。そして、処理前の樹脂付着率、処理前質量および処理後質量から、次式により樹脂除去率を求めた。

$$\text{樹脂除去率(\%)} = \frac{\text{処理前質量(g)} - \text{処理後質量(g)}}{\text{処理前質量(g)} \times 0.33} \times 100$$

2.1.3 超臨界水処理条件

表-2 に、超臨界水処理条件を示す。本実験では、樹脂の除去性に及ぼす影響を調べるために、①処理温度・処理圧力、②処理時間および③炭素繊維補強樹脂の質量(水に対する炭素繊維補強樹脂の割合)を変化させ、樹脂除去率に及ぼす影響について検討した。なお、処理温度条件の450℃は、反応容器の使用限界温度である。処理圧力に関しては、処理温度に付随して得られた圧力である。

2.2 超臨界水処理により回収した炭素繊維を用いた炭素繊維補強モルタルの物性実験

前節 2.1 で用いた炭素繊維補強樹脂に対し、超臨界水処理を施し、樹脂除去率の異なる繊維を作製した。また、繊維の樹脂除去率の違いが炭素繊維補強モルタルの物性に及ぼす影響について検討した。

表-2 超臨界水処理条件

	温度(°C)	圧力(MPa)	試料質量(g)	水量(g)	処理時間(min.)
①処理温度・圧力を変化させた場合	450	45	5	25	20
	400	31			
	384	24.5			
	364	19			
②処理時間を変化させた場合	450	45	5	25	5
					10
					20
					60
③試料質量(水と試料の割合)を変化させた場合	450	45	2	25	20
			5		

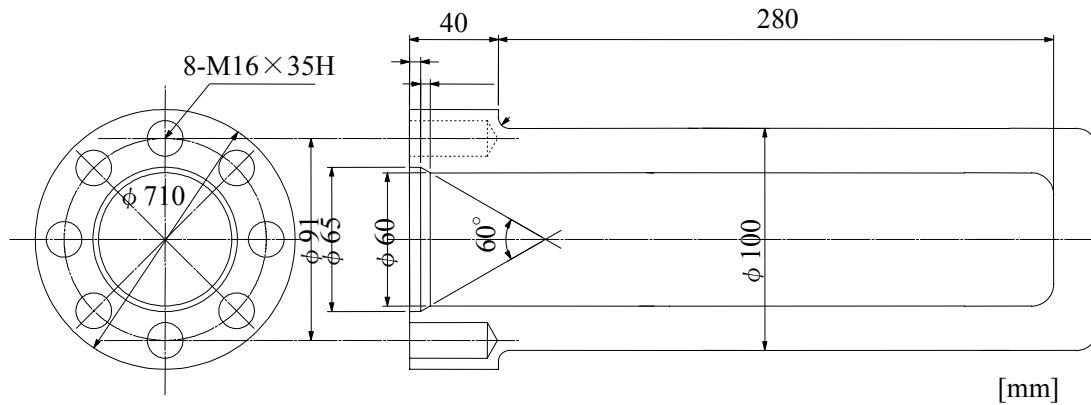


図-2 SUS316L 製耐圧容器の形状・寸法

2.2.1 超臨界水処理方法

図-2 に超臨界水処理に用いた反応容器の形状・寸法を示す。反応容器は、SUS316L 製の耐圧容器（内径φ60×280mm、内容積 850cm³）であり、加熱については、前述 2.1.2 と同様に攪拌機付硝石槽を用いて同様の手順によって加熱、冷却を行った。また、回収した繊維についても、2.1.2 の手順に従って、樹脂除去率を算出した。

2.2.2 超臨界水処理条件

炭素繊維補強モルタルに用いる繊維を分別回収するための、超臨界水処理条件を表-3 に示す。ここでは、超臨界水処理後の炭素繊維補強樹脂の樹脂除去率を、50%、60%および 80%に設定した。表-3 の超臨界水処理条件については、前述 2.1 の実験結果に基づき、所定の樹脂除去率が得られるよう、温度、圧力、処理時間および水 (W) に対する炭素繊維補強樹脂 (F) の割合 (W/F (g/g)) を定めたものである。

表-3 超臨界水処理条件

目標樹脂除去率 (%)	超臨界水処理条件			
	温度 (°C)	圧力 (MPa)	処理時間 (min.)	W/F (g/g)
50	400	30	20	0.2
60	450	45	10	0.2
80	450	45	20	0.08

2.2.3 炭素繊維補強モルタルの作製

モルタル供試体の概要および実験の要因と水準を表-4 に示す。モルタルの水セメント比は

表-4 実験の要因と水準

水セメント比	60%
砂セメント比	3.8
繊維の種類	・再生繊維：樹脂除去率 50%, 60%, 80% ・バージン繊維
繊維の長さ	6mm
繊維混入量	2vol%
試験体寸法	40×40×160mm
試験項目	フロー試験、圧縮強度試験、 曲げ強度試験
試験材齢	7日、28日

60%、砂セメント比は 3.8 とした。繊維には超臨界水処理により作製した、表-3 に示す 3 種類の再生繊維と、炭素繊維補強樹脂の材料であるバージン繊維（アセトン脱脂したもの）の計 4 種類を用いた。繊維は長さ 6mm に切断し、モルタル体積の 2%を混入した。また、比較用として、同一の水セメント比および砂セメント比の、繊維を混入しないモルタルを作製した。なお、繊維を混入した場合のモルタルには、高性能 AE 減水剤 (C×7wt%) を用いた。

モルタルの作製には、ホバート型のモルタルミキサーを使用した。練混ぜ方法は、セメントと水を 1 分間練混ぜた後、炭素繊維を加えて 2 分間練混ぜ、その後、砂を加えてさらに 2 分間練混ぜた。試験体寸法は、40×40×160mm とした。また、モルタル供試体は、材齢 3 日で脱型し、所定の材齢まで封かん養生を行った。

2.2.4 試験項目

試験項目については、フレッシュ時にフロー

試験を行い、材齢 7 日、28 日において、3 点曲試験および圧縮強度試験を行った。

3. 結果および考察

3.1 超臨界水処理による繊維補強樹脂の分別回収実験

超臨界水処理を行う際の、処理温度、処理圧力、処理時間および水に対する炭素繊維補強樹脂の割合が、樹脂除去率に及ぼす影響について、以下の(1)から(4)に記す。

(1) 処理温度・圧力が樹脂除去率に及ぼす影響

図-3 に処理温度と樹脂除去率の関係を示す。処理温度が上昇するにつれて、樹脂除去率は増加し、温度が 364°C から 450°C に上昇する間に、樹脂除去率も 30% から 65% 程度まで増加した。この樹脂除去率を、図-3 の各処理温度で得られた圧力によって整理すると図-4 のようになる。本実験条件の範囲では、圧力は処理温度にほぼ比例したため、図-3 と同様に、除去率と圧力の間には直線的な関係がみられた。なお、臨界点である 374°C、22.1MPa を挟んだ処理温度、圧力では、樹脂除去率の増加の傾向に変化は見られなかった。

(2) 処理時間が樹脂除去率に及ぼす影響

図-5 に処理時間と樹脂除去率の関係を示す。樹脂除去率は、処理時間 10 分までの間に 60% 程度まで急激に増加したが、処理時間が 10 分以上になると、時間に対する増加の割合が小さくなり、処理時間 60 分まで樹脂除去率は緩やかに上昇した。

(3) 水に対する炭素繊維補強樹脂の割合が樹脂除去率に及ぼす影響

図-6 に水に対する炭素繊維補強樹脂の割合と樹脂除去率の関係を示す。溶媒である水に対する炭素繊維補強樹脂の割合が少なくすることによって、樹脂除去率は増加することがわかる。本実験条件では、炭素繊維補強樹脂の割合を 0.2 から半分以下である 0.08 まで減少させることにより、樹脂除去率を 10% 程度増加させることができた。

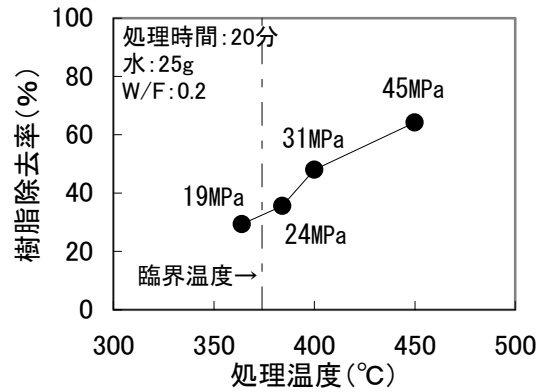


図-3 処理温度と樹脂除去率の関係

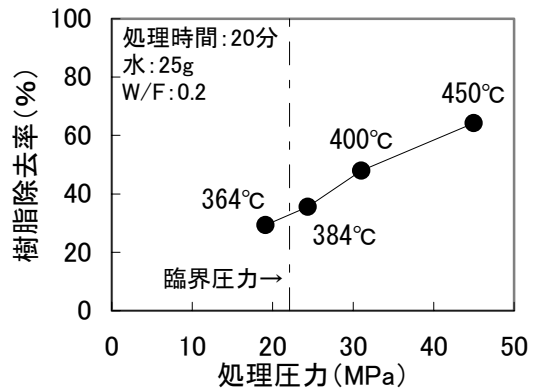


図-4 処理圧力と樹脂除去率の関係

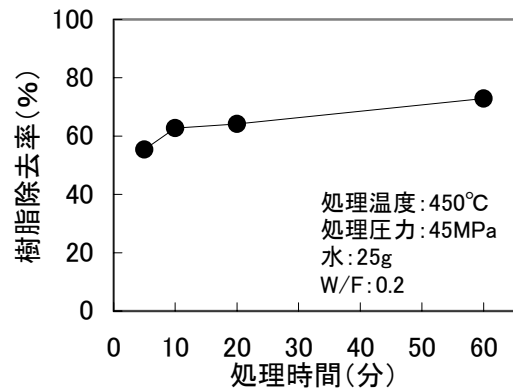


図-5 処理時間と樹脂除去率の関係

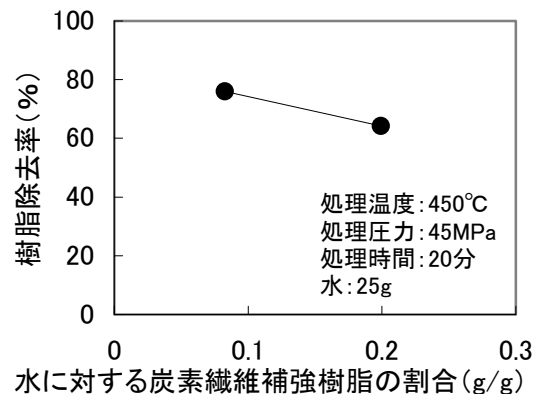


図-6 水に対する炭素繊維補強樹脂の割合と樹脂除去率の関係

これらの結果に基づき、前述 2.2.2 で定めた、所定の樹脂除去率を満足するよう、表-3 で示した処理条件を決定した。

3.2 超臨界水処理により回収した炭素繊維を用いた炭素繊維補強モルタルの物性実験

3.2.1 モルタル供試体に用いた繊維の超臨界水処理による分別回収結果

モルタル供試体に用いた繊維の樹脂除去率および水による置換体積から求めた繊維の密度を表-5 に示す。また、使用した繊維の樹脂の除去状況を写真-1 に示す。処理後の樹脂除去率は、処理前の設定値と比べ若干小さい値となったが、概ね設定値通りの結果が得られた。密度は樹脂除去率が高くなるにつれて大きくなるが、これは、炭素繊維よりもエポキシ樹脂の方が密度が小さいためであると考えられる。写真-1 より、CF-43 では、繊維間に樹脂が残存し、繊維が収束している様子が認められる。一方、CF-62 および CF-72 では、CF-V と比較して、繊維表面に粒状の樹脂がみられるものの、個々の繊維は分散されていることが確認できる。

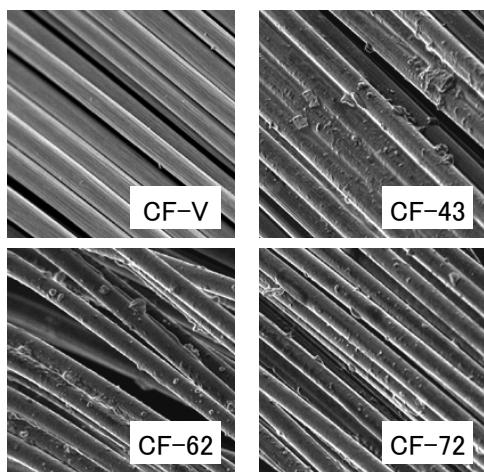


写真-1 樹脂の除去状況 (10 μm)

表-5 繊維の樹脂除去率および密度

記号	目標樹脂除去率 (%)	樹脂除去率 (%)	繊維密度 (g/cm ³)
CF-43	50	43	1.49
CF-62	60	62	1.56
CF-72	80	72	1.57
CF-V	バーজন	-	1.65

3.2.2 モルタルの各種試験結果

以下の(1)および(2)に、炭素繊維補強モルタル供試体に対して行った、各種試験結果を示す。

(1) フロー値およびモルタル密度

フレッシュ時におけるフロー試験結果、および材齢28日におけるモルタルの密度を表-6 に示す。フレッシュコンクリートのフロー値はCF-43 および CF-V が同程度の値を示すのに対し、CF-62 および CF-72 は20mm程度低下した。

材齢28日におけるモルタル密度については、繊維を混入したモルタルと比較すると、CF-43 および CF-62 が同程度であるのに対して、CF-72 が若干低く、また、CF-V が若干高い値を示した。

表-6 フロー値およびモルタルの密度

モルタルの種類	フロー値 (mm)	材齢28日におけるモルタル密度 (kg/m ³)
CF-43	157	1766
CF-62	141	1749
CF-72	145	1686
CF-V	162	1848
N	177	2182

(2) 強度試験結果

図-7 に圧縮強度試験結果を示す。材齢7日、28日ともに、CF-43、CF-62 および CF-72 においては、ほぼ同程度の値を示したが、これらをCF-Vと比較すると強度は約半分、Nと比較すると、4割程度まで低下する結果となった。この原因と

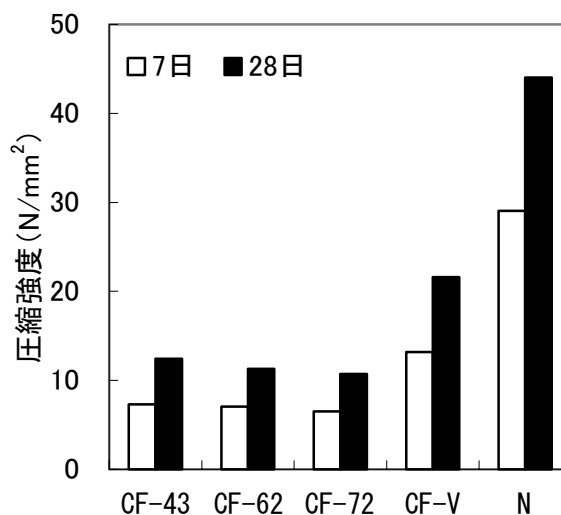


図-7 圧縮強度試験結果

しては、繊維を混入したモルタルでは、表-6 に示したモルタルの密度が小さく、特に強度低下が大きいCF-43、CF-62 およびCF-72 の密度が小さいことから、練混ぜの際に空気が多く混入されたことが、これらの強度低下に影響したものだと考えられる。

曲げ強度試験の結果を図-8 に示す。曲げ強度は圧縮強度と同様に、材齢7日、28日ともに、CF-43、CF-62 およびCF-72 は同程度の値を示し、若干ではあるが、樹脂除去率が高いほど曲げ強度は低下する傾向が見られた。これは、除去率が高いほど曲げ強度が増加するという予想と逆の結果となった。また、CF-V と比較すると、曲げ強度は約70%程度まで低下し、N と比較すると約半分まで低下した。このような強度低下についても、圧縮強度の結果と同様に空気量の影響が大きいものと考えられる。

図-9 に圧縮強度に対する曲げ強度の関係を示す。材齢7日においては、混入した繊維の樹脂除去率が高いほど、曲げ-圧縮比は大きくなるが、材齢28日では、CF-43、CF-62 およびCF-72 ともに同程度の値となった。曲げ-圧縮比については、繊維を混入した場合の方がN よりも大きく、また、超臨界水処理により作製した繊維を用いた場合の方が、バージン繊維を用いたCF-V よりも大きな値が得られた。

4. まとめ

本研究では、超臨界水処理を用いて炭素繊維補強樹脂の分別回収を行い、回収した繊維を用いた繊維補強モルタルの物性に及ぼす樹脂除去率の影響について検討した。本実験条件の範囲で得られた知見を以下に示す。

- (1) 炭素繊維樹脂に超臨界水処理を施した場合の樹脂の除去率には、処理時間および水に対する試料の割合よりも、処理温度および処理圧力による影響の方が大きい。
- (2) 本実験で作製した繊維補強モルタルでは、繊維を混入しない場合よりも圧縮および曲げ強度が小さく、モルタルの調合、作製方法に

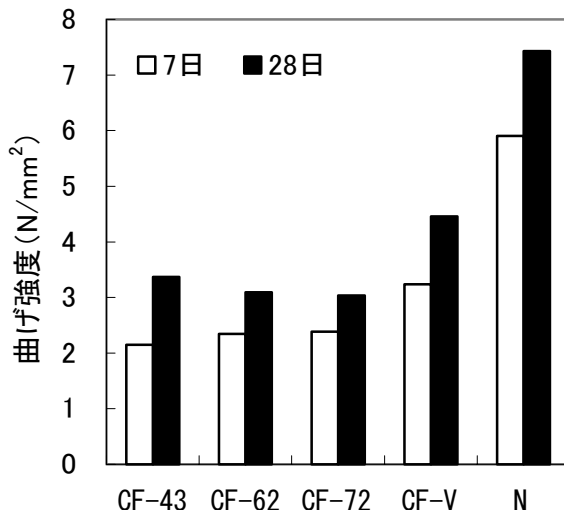


図-8 曲げ強度試験結果

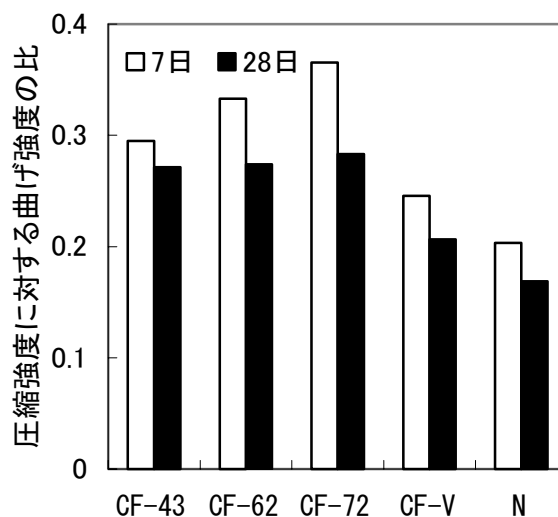


図-9 圧縮強度に対する曲げ強度の比

についての検討が必要である。しかしながら、圧縮強度に対する曲げ強度の比からは、超臨界水処理を用いた再生繊維によるモルタルの曲げ補強効果が示唆された。

参考文献

- (1) 菅田孟, 永岡昭二, 大竹勝人, 佐古猛: 超臨界流体を用いた繊維強化プラスチックの分解, 高分子論文集, 第568巻, 10号, pp.557~563, 2001