

廃繊維強化プラスチックの再生技術に関する調査研究

報 告 書

平成 29 年 3 月 31 日

一般社団法人日本海事検定協会

(理化学分析センター)

学校法人君が淵学園崇城大学工学部ナノサイエンス学科

准教授 池永和敏

要 旨

ガラス繊維（Glass Fiber）を基材として不飽和ポリエステルからなる繊維強化プラスチック（Fiber Reinforced Plastic : FRP）の GFRP は年間約 30 万 t が廃材として処理されているが、その強固な材質のため通常は 90%以上が埋め立て処理であり、数%がエネルギー回収としてサーマルリサイクルされている。現在までの実用的な GFRP の解重合リサイクル技術は極めて少なく、「資源の循環活用」の観点から、高い分解効率であり、性状の安定した再生原料を供給するための革新的な技術の確立は大きな課題となっている。

そこで我々は、数年前よりハイパフォーマンスなエネルギー源のマイクロ波を利用した GFRP の分解リサイクルの研究を推進した結果、GFRP の樹脂部分を 100%分解できる技術を開発することに成功した。しかし、近年、宇宙船・航空機や自動車に多用されている炭素繊維（Carbon Fiber : CF）を基材とした CFRP は、さらに強靱な複合材であるため、その再生技術には、さらなる強烈なパワーを持った技術が必要であった。

目 次

1. 本事業について
 - 1-1 報告書の適用範囲等
 - 1-2 事業目的

2. 研究背景と目的
 - 2-1 研究背景
 - 2-2 研究目的

3. 実験試料および器具・装置

4. 研究内容（実験・結果・考察）
 - 4-1 GFRP の樹脂分解物の回収と構造解析
 - 4-2 樹脂分解物を使用した再生 GFRP の製造及び曲げ強度測定
 - 4-3 エポキシ樹脂のマイクロ波分解反応

5. 総 括
 - 5-1 本事業により得られた知見
 - 5-2 本事業により得られた成果

6. 文 献

1. 本事業について

1-1 報告書の適用範囲等

本報告書は、一般社団法人日本海事検定協会（以下、日本海事検定協会）と学校法人君が淵学園崇城大学（以下、崇城大学）の共同研究である「廃繊維強化プラスチックの再生技術に関する調査研究」（以下、本事業）の適用範囲に基づく研究成果を取りまとめたものである。本事業の実施場所は崇城大学工学部ナノサイエンス学科および日本海事検定協会理化学分析センターである。

1-2 事業目的

平成 28 年度は、昨年度までの研究成果である廃棄ガラス繊維強化プラスチック（Glass Fiber Reinforced Plastic : GFRP）の完全分解・リサイクル技術を基盤として、近年、需要が著しい炭素繊維強化プラスチック（Carbon Fiber Reinforced Plastic : CFRP）の分解リサイクル技術の基礎的知見を得るために調査研究を崇城大学と日本海事検定協会が共同で実施し、その成果を報告書としてまとめ、公表するものである。廃 CFRP の供給源として国内では、CFRP 製の航空機および自動車の製造端材などが一般的である。将来的には廃棄された航空機や自動車の廃棄物が発生すると予想される。一般に、炭素繊維は高温焼成過程で製造されるので、高いコストと巨大なエネルギーが必要であるため、そのリサイクルが課題となっている。いくつかの方法は既に提案されているが、環境保全・循環型社会の形成には、できるだけ簡便な方式・装置を使用し、且つ環境影響を抑えることが前提となる。

本事業で廃 CFRP の有効な再生方法が確立された場合には、航空業界や自動車業界への波及効果は絶大であり、回収炭素繊維の再利用や家電製品への流用などが予想され、益々の需要拡大へつながると考える。さらに、軽量製品の提供が促進されることから、省エネルギー・スマート社会の構築の一助となると考える。CFRP のリサイクルは、日本国内のみならず世界の環境技術として意義深いものと考えている。

2. 研究背景と目的

2-1 研究背景

(1) これまでの研究活動と研究構想の背景と経緯

約 10 年前より筆者は、マイクロ波によってエステル化合物のエステル交換反応が極めて活性化されることを見出し、2006 年に、「PET のアルカリ分解と酸化チタン触媒のグリコール分解反応」についての特許を出願した(**特許 4531855**)。次いで、ガラス繊維強化プラスチック(GFRP)中の架橋された不飽和ポリエステルについても容易にエステル交換反応が進行して、樹脂部分の分解がマイクロ波によって極めて促進されることを見出し、GFRP のリサイクルを目指した特許を出願した(**特許 4602469**)。これらの技術はすべて常圧のマイクロ波加熱の反応であった。その後、廃食油からのバイオディーゼル油の製造反応も同様のエステル交換反応であるので、マイクロ波照射は容易に反応を促進することを見出した。2010 年ごろから、加圧が可能なマイクロ波装置を購入することができたので、これまで常圧で実施してきた反応をすべて加圧マイクロ波反応に置き換えて、比較検討を開始した。アルカリ触媒や酸化チタン触媒が系中に存在すると、反応が極めて促進されて装置の制御ができなくなった。そこで、種々触媒を検討したところ、塩基性の弱い炭酸水素ナトリウムの使用はある程度、反応を制御可能であることが分かった。一方、触媒のない状態での検討を行ったところ、反応制御が十分に可能となり、PET の無触媒グリコール分解反応及び本調査研究の平成 27 年度の成果でもある GFRP の無触媒グリコール反応(**特開 2015-036394**)を見出すことに成功した。その後、水のみ PET の加水分解反応を偶然にも見出したので、テレフタル酸ジメチルの加水分解反応も併せて検討を開始した。前者の系では、炭化ケイ素製容器を用いた実験との比較により、加圧マイクロ波加熱の方が加圧通常加熱より反応が加速されている結果を見出すことに成功した。これは、「マイクロ波効果」の 1 つの例となり、論文発表及び特許出願した(**Procedia Engineering, 148, pp.314–318, 2016 ; 特開 2015-168741**)。テレフタル酸ジメチルについては、PET より加水分解が極めて速いことを見出した。

平成 28 年度の本調査研究において GFRP の無触媒分解反応を応用して、2 重結合をもつアルコールを分解反応に用いたところ、架橋反応性を持つ 2 重結合が導入された樹脂分解物が生成することが分かった。すなわち、不飽和ポリエステルの架橋剤の代替化合物として、再生 GFRP の製造に利用できることが分

かった(特許出願中)。



図1. マイクロ波を用いるCFRPの分解とリサイクルの概念図

筆者は、これまでの調査研究において、上記で述べてきたように、加圧マイクロ波加熱を用いる反応では、常圧マイクロ波加熱や通常加熱に比べると、エステル交換反応や加水分解反応が飛躍的に加速することを明らかにしてきた。特に、極めて強靱な有機物質の分解反応には有効であることを上述の GFRP の無触媒分解反応が示唆していた。すなわち、今年度の調査研究の対象物である CFRP の樹脂の分解反応に、加圧マイクロ波加熱は極めて有効であることが容易に予測できた。しかし、マイクロ波照射下では、導電性 CF の存在はプラズマ放電の発生源となり、反応が暴走的に進行する。つまり、CFRP の分解反応にはマイクロ波を積極的に使用することができなかつた（黒鉛からのグラフェン製造にはマイクロ波が良好である報告もある）。また、本研究では無触媒反応を用いるので、樹脂分解物の容易な単離が可能となり、回収 CF の劣化を最小限に抑えられることが期待される。なお、得られた回収 CF と樹脂分解物を同時に使用する再生 CFRP の製造は世界で初めての例となる(図 1)。

(2) 本調査研究の意義

これまでの「常圧溶解法」、「超臨界流体法」及び「熱分解法」は、CF を回収しているのみである。これらの技術のコンセプトは、ほとんどが CF のみの回

収が目的であるので、樹脂分解物の再利用についての報告例が極めて乏しい。つまり樹脂分解物の末端構造を全く考慮していない分解反応であることが原因である。

そこで本調査研究において、上述の GFRP の樹脂分解反応に有効であった無触媒加圧マイクロ波法を用いた 2 重結合をもつアルコールによる架橋反応性を持つ樹脂分解物の回収を目指した。無触媒であるので回収 CF の劣化は最小限に抑えることが可能であり、樹脂分解物の再利用をセットで実施することが可能となる(図 2)。つまり、世界で初めての CFRP の完全分解リサイクル技術が確立されることになる。

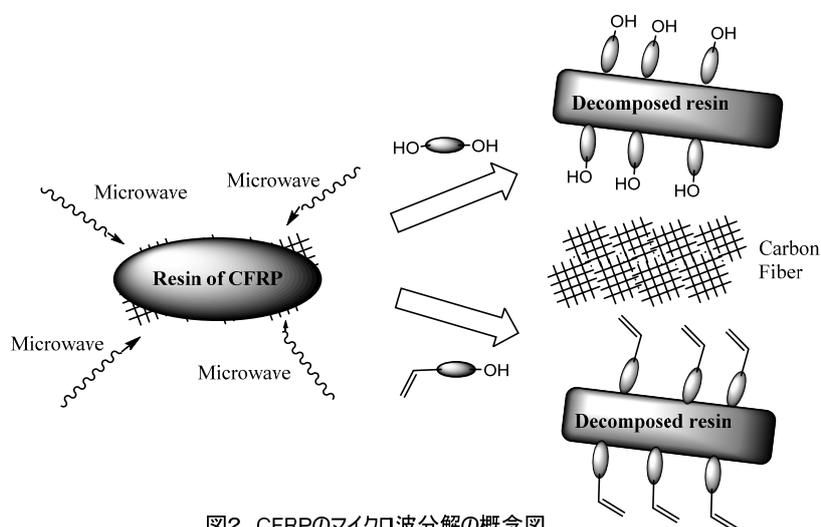


図2. CFRPのマイクロ波分解の概念図

2-2 研究目的

一般的な材料の寿命は有限であり、十分に使用され、リサイクル・リユースを含めた再利用の後、解体・分解・破碎・焼却・埋立などの適切な方法で処理され、生産コストにある程度見合ったマテリアルライフを持っている。しかし、ライフスタイルが複雑化・高度化すると、単一物質では達成できない超高度な機能を追求することになり、例えば、特殊合金、超伝導体、ラミネート材、複合材などの複合系材料が数多く使用された結果、高度な分離方法の開発が同時に必要になっている反面、分離やリサイクルは極めて困難になってきている。

さて、本調査研究においてターゲットとする CFRP は、ポリアクリロニトリル(PAN)もしくは、石炭や石油のピッチを原料とする CF とエポキシ樹脂または熱可塑性プラスチックとの複合材料であり、高硬度と軽量であるため、航空機のアルミ合金の機体や自動車のスチール車体の代替材料として、近年、急速に需要が伸びてきた。特に二酸化炭素の排出量と直結する低燃費の革新技術は重

要であったため、軽量化が達成できる CFRP の導入は必須であった。しかし、CFRP の原料の CF 製造過程では 300°C の加熱が必要であり、さらに CFRP の作製時には、莫大なエネルギーを必要とする加圧加熱をするため、従来の金属材料価格の約 3 倍になった。更に組立工程で発生する端材が 40-50% を占めることから、CFRP は高価な材料となっていた。また、重要である分解・リサイクルは高硬度のため全く不可能であり、殆どが産業廃棄物として埋め立てられていた。環境保全や資源循環の観点より CFRP の分解・リサイクル技術の開発は極めて重要かつ急務な課題の 1 つと言える。近年、例えば、柴田勝司氏（日立化成株式会社）の「常圧溶解法」、佐古猛氏、岡島いづみ氏（静岡大学）の「超臨界流体法」や板津秀人氏（カーボンファイバーリサイクル工業株式会社）と守富寛氏（岐阜大学）の「熱分解法」などの CFRP のリサイクル技術が提案されている[1-3]。しかし、これらは全て 270°C を越す高い反応温度や燃焼温度または高压が必要であり、200°C まで温度を下げた「常圧溶解法」では、10 時間

研究機関	静岡大学	岐阜大学 カーボンファイバーリサイクル工業株式会社	日立化成
分解方法	超臨界流体法	二段階熱処理	常圧溶解法
溶媒	メタノール	なし	ベンジルアルコール
触媒	なし	なし	リン酸三カリウム
前処理	粉碎	粉碎	なし
温度	285°C	ガス化：400-500°C 燃焼：1100°C	200°C
圧力	8.1MPa	常圧	2-3MPa
時間	1.5時間	約6時間	10時間以上

図3. これまでのCFRPの分解技術

の反応が必要であった(図3)。つまり、強靱な CFRP の分解には極めて高いエネルギーが必要であることが示唆されていた。また、3法とも回収 CF のみの再利用は示されているが、樹脂分解物については全く再利用されていない不十分な技術であった。このような現状を鑑み、筆者らは「超臨界流体法」と「常圧溶解法」の中間的な方法が、CFRP の分解・リサイクル技術に必要であると考え、これまで筆者らが研究してきた「加圧マイクロ波法」を駆使して、CF および樹脂分解物が再利用可能となる CFRP の分解・リサイクル新技術を開発することを目標に、本調査研究を実施した（実施年度の4月に熊本地震が起り、研究室が約3か月使用不能であり、マイクロ波装置の Initiator+8 も損傷を受け

修理等で、実施期間が縮小されたため、CFRP の樹脂分解反応の条件検討のみの実施となった。)

なお、マイクロ波照射下での導電性の CF はプラズマ放電が生じて反応温度が急激に上昇すると予想されるので、確認のため予備実験を行った。筆者研究室保有のマイクロ波装置 (Initiator+8、Biotage 社) を用いて 300°C、2.9MPa の反応条件に設定してジエチレングリコールを溶媒に用いたところ、炭酸水素ナトリウム触媒を用いた場合、分解反応率が 40% となった。一方、無触媒の反応では分解反応率が 80% 以上であり、本研究においてマイクロ波による CFRP の分解は十分可能であることを示唆していた。なお、反応条件のプログラムによっては、反応圧力が急激に上昇して、装置が緊急停止した。

3. 実験試料および器具・装置

【実験試料】

・ CFRP...作業部会の新日鉄住金マテリアルズ株式会社から提供。CFRP の構成：炭素繊維約 70%・樹脂約 30%、炭素繊維の種類：PAN 系およびピッチ系、樹脂の種類：アミン系硬化型エポキシ樹脂。

・ B 社の CFRP...CFRP の構成：炭素繊維約 60%・樹脂約 40%、炭素繊維の種類：PAN 系、樹脂の種類：アミン系硬化型エポキシ樹脂。

【装置】

マイクロ波装置...崇城大学工学部ナノサイエンス学科池永研究室所有の Initiator+8(Biotage 社)。マイクロ波加熱と通常加熱の違いを図 4 にまとめた。

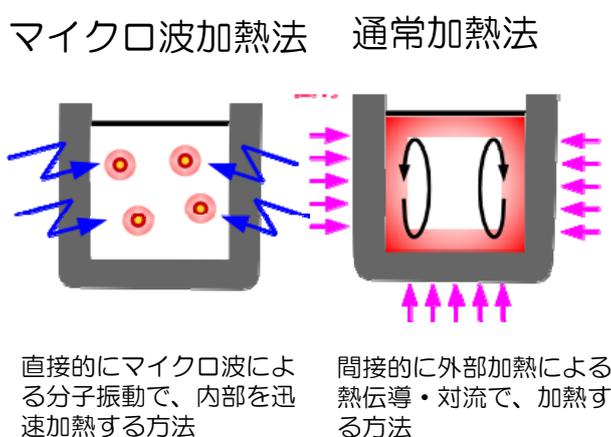


図4. マイクロ波加熱と通常加熱相違点

【その他の器具装置類】

- ・ 崇城大学工学部ナノサイエンス学科池永研究室。
- ・ 崇城大学工学部ナノサイエンス学科機能物質解析センター内の装置。

【支援装置】

- ・ GPC 分析装置、SEM 分析装置...新日鉄住金化学株式会社および新日鉄住金マテリアルズ株式会社所有の機器で、作業部会参加企業としての協力。
- ・ 液体クロマトグラフ質量分析計...日本海事検定協会所有のリース装置。

4. 研究内容（実験・結果・考察）

現在追加となる実験を行っており、追加で成果が確認され次第、改訂版を公開する。

6. 文 献

- [1] 柴田勝司、「常圧溶解法による CFRP リサイクル技術」、廃棄物資源循環学会誌、24、pp.358(2013).
- [2] 岡島いづみ、佐古 猛、「超臨界・亜臨界流体を用いる CFRP のリサイクル」、廃棄物資源循環学会誌、24、pp.364(2013).
- [3] 板津秀人、神吉 肇、守富 寛、「省エネ型熱分解法による長繊維リサイクル炭素繊維回収技術」、廃棄物資源循環学会誌、24、pp.371(2013).

7. 謝 辞

平成24-28年度の5年間の本調査研究を許可いただきました一般社団法人日本海事検定協会に大変感謝いたします。研究遂行にあたり、ご助言・ご教授をいただきました委員会・作業部会のメンバーの方（下記一覧表に記載）には、深く感謝いたします。

株式会社堀甲製作所並びに新日鉄住金マテリアルズ株式会社からは研究に使用した GFRP および CFRP サンプルをそれぞれ提供いただきました。感謝申し上げます。

GPC 分析および SEM 観察測定には新日鉄住金化学株式会社および新日鉄住金マテリアルズ株式会社にそれぞれお世話になりました。感謝申し上げます。

廃繊維強化プラスチックの再生技術に関する調査研究

委員一覧 (敬称略)

(職名は平成 28 年 4 月現在)

	氏 名	所 属
委員長	山脇 隆	一般社団法人廃棄物資源循環学会
	池永 和敏	学校法人学校法人君が淵学園崇城大学工学部ナノサイエンス学科 准教授
	西田 治男	国立大学法人九州工業大学大学院生命体工学研究科 教授
	高砂 武司	一般社団法人日本海事検定協会 次長
	野本 英朗	新日鉄住金化学株式会社 参事
作業部会長	堀江正二郎	株式会社堀甲製作所、社長
	池永 和敏	学校法人学校法人君が淵学園崇城大学工学部ナノサイエンス学科 准教授
	二子石 修	株式会社堀甲製作所
	和泉原芳一	新日鉄住金マテリアルズ株式会社コンポジットカンパニー 取締役社長
	倉田 功	新日鉄住金マテリアルズ株式会社 コンポジットカンパニー
	山本 義成	新日鉄住金化学株式会社 参事
	吉野 貴彦	新日鉄住金化学株式会社
	丸山 慎一	トヨタ自動車株式会社 主幹
	荒井 豊	新日鉄住金マテリアルズ株式会社 工学博士
	穴久保健吾	一般社団法人日本海事検定協会

委員会及び作業部会開催記録（敬称略）

委員会及び作業部会は同日同会場で実施した。なお、平成24年度第2回以降は、合同開催とした。

平成28年度

第1回 平成28年12月2日（横浜）山脇，池永，野本，高砂，堀江，二子石，山本，吉野，穴久保

第2回 平成29年3月24日（熊本）山脇，池永，野本，高砂，堀江，二子石，山本，吉野，倉田，山崎，荒井，穴久保