

廃FRPの炭素材料化の研究

谷口秀樹・光来要三^{*}・上村誠一^{*}・持田勲^{*}
工業化学部・九州大学機能物質科学研究所

Carbonization of Glass Fiber Reinforced Plastics

Hideki TANIGUCHI, Yozo KORAI^{*}, Seiichi UEMURA^{*}, Isao MOCHIDA^{*}
Industrial Chemical Division, ^{*}Institute of Advanced Material Study, Kyushu Univ.

要旨

廃ガラス繊維強化プラスチック(GFRP)処理において、従来技術では粉碎時のガラス繊維残差あるいは焼成処理後の残さの処理が問題になっていたが、ガラス繊維の性能を落とすことなくそのまま補強材とした活性炭素構造物の製造を試みた。この構造物は水浄化材魚礁材料として用いることを目的としている。本研究では、GFRP 炭化時の形状安定性、GFRP の炭化条件、生成物の表面評価を行った。

1. はじめに

繊維強化プラスチック (FRP) はガラス繊維あるいは炭素繊維とマトリックス樹脂からなる複合材料であり、高強度、高耐久性かつ軽量であるため、小型船舶、航空部材等に広く利用されている。しかし、これらの特性のため、耐久年数が過ぎたものの処分が大きな問題となっている。これまでにいくつかの処分方法が提案されている。たとえば、樹脂を燃焼させ、ガラス分を碎石として回収する方法、あるいは樹脂をガス化回収する方法が提案されているが、実用に至っていない。

著者らはGFRPを不活性雰囲気下で炭化することによって得られる、ガラス繊維をマトリックス樹脂から生成される薄膜の炭素がコーティングした新規な複合材料を調整することにより、水浄化材料、魚礁材料としてGFRPをリサイクルする新規な処理方法を提案している。本研究ではGFRPの炭化条件の検討および炭化GFRPを評価した結果を報告する。

2. 実験

2種類のガラス繊維 (チョップドストランドマット(M)及びロービングクロス(R)) を強化材とし、マトリックスに不飽和ポリエステルを用いて、0.5×1mのガラス繊維強化プラスチック(GFRP)を作成し適当な大きさに切断し、実験に用いた。厚さは約5mmである。積層構造は、実際のGFRP 製造漁船の船側構造と同じ表面からM,M,R,M,R,Mの順に積層した。このGFRPの元素分析、熱重量分析、空気中の燃焼残差から、ガラス繊維含有率を測定した。

炭化実験はFig. 1の炭化装置を用いて、アルゴン中、あるいは空気中で反応温度600から1100℃、昇温速度10から100℃/分、保持時間30分の条件で炭化または焼成し、炭化GFRPを得た。得られた炭化GFRPの表面構造を高分解能走査型電子顕微鏡(FE-SEM)及びエネルギー分散型X線分析装置(BDX)を用いて分析した。また、炭化GFRPの断面

構造を偏光顕微鏡を用いて評価した。

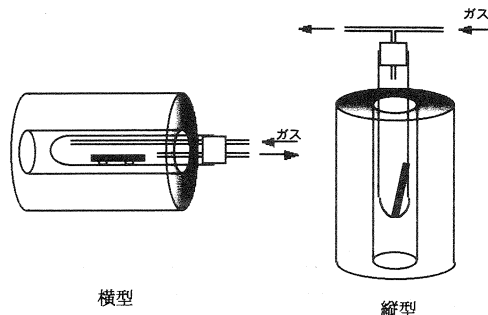


Fig. 1 炭化炉形状

横型 発生ガスを不活性ガスによって強制的に排気する構造

縦型 炭化反応時は不活性ガスの流通を止め、発生ガスを系内に留めやすい構造

3. 結果および考察

3.1 元素分析結果およびガラス繊維含有率

用いた不飽和ポリエステル元素分析結果およびガラス繊維含有率をTable 1に示す。ガラス繊維含有率は作成したGFRPを空气中600℃で焼成した残さの重量と焼成前の重量とから求めた。用いた樹脂は不飽和ポリエステルであるため高分子鎖中に多くの酸素官能基をもつ。ガラス繊維の含有率は45.8wt%であった。

Table 1 樹脂の元素分析結果及びガラス繊維含有率
繊維含有率は空气中600℃での残さより求めた

H(%)	C(%)	O(%)	繊維含有率(wt%)
6.5	71.9	21.6	45.8

3.2 GFRP 炭化時の形状変化

魚礁材料、水浄化材料として炭化GFRPを用いるには、炭化反応後も破碎することなく構造体として形状を保持

していることが必要である。そこで、各種の条件で炭化反応を行い、炭化反応前後の GFRP の形状変化を調べた。比較のため空気中での焼成をした。その結果（写真）を Fig. 2 に示す。図中の左より炭化条件は(A)未処理、(B)空気中 600°C焼成、(C)空気中 900°C焼成、(D)アルゴン中 600°C炭化、(E)アルゴン中 900°C炭化、(F)アルゴン中 1100°Cである。まず、(B)ではマトリックスである不飽和ポリエステル樹脂は燃焼しガラス繊維のみが残さとして残っているが、ガラス繊維同士は互いに接合されておらず、構造体として利用することはできない。また、(C)では同じくマトリックス樹脂は燃焼しており、さらに残さとして残るガラス繊維は互いに軟化融着し大幅に収縮していることがわかる。ここで、不活性な雰囲気であるアルゴン中で炭化した(D)は未処理(A)と比べ全く形状の変化はなく構造体として利用できることを示唆している。さらに、ガラスの軟化点以上の高温で処理した(E)については、(D)に比べ体積比 11%収縮はしているものの板状の構造を保持しており、同じく構造体として利用できる。さらに高温で処理した(F)については収縮率は(E)と同じく 11%であった。ガラスの軟化点以上であるのに形状を保持している理由として、マトリックス樹脂より生成した炭素がガラス繊維を包み込むことにより、軟化変型することを防いでいることが考えられる。

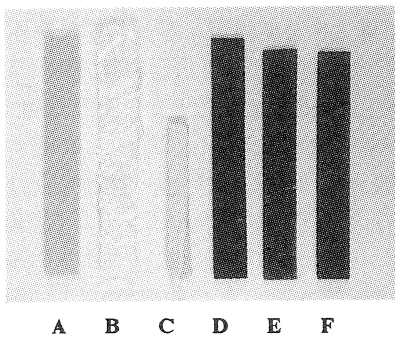


Fig. 2 GFRP 炭化時の形状変化
炭化焼成条件 (A) 未処理

- (B) 600°C (空気中)
 - (C) 900°C (空気中)
 - (D) 600°C (アルゴン中)
 - (E) 900°C (アルゴン中)
 - (F) 1100°C (アルゴン中)
- 昇温速度：10°C/分

3.3 FE-SEM, EDX による表面構造解析

高分解能走査型電子顕微鏡(FE-SEM)による炭化 GFRP の表面構造解析を行った。まず、炭化温度の影響の表面構造に及ぼす影響を調べた。炭化温度(A)600、(B)700、(C)800、(D)900°Cで炭化した。昇温速度、保持時間は一条件でそれぞれ 10°C/分、30分で行った。その結果を fig. 3 に示す。この結果より、まず、どの条件での炭化 GFRP も繊維間空隙が生じていることがわかる。

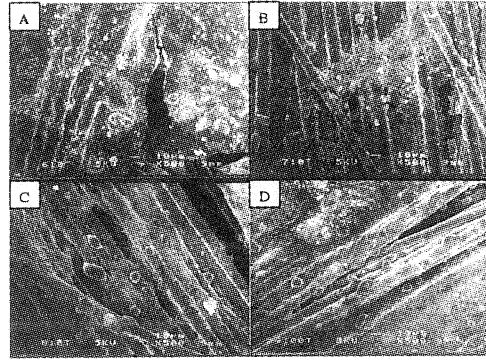


Fig. 3 炭化温度の表面構造におよぼす影響
炭化温度 (A) 600°C、(B) 700°C、(C) 800°C、(D) 900°C
昇温速度 10°C/分、保持時間 30分

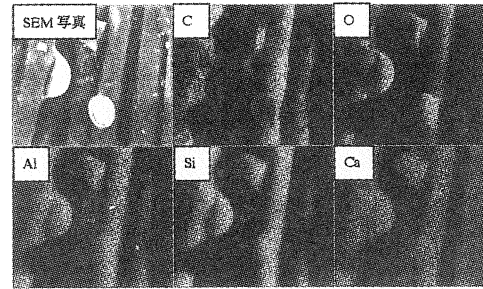


Fig. 4 半球状構造物の EDX 分析
炭化条件 温度 900°C、昇温速度 10°C/分、保持時間 30分

さらに細部を観察すると、(C)、(D)の一部の繊維上にガラスが溶出してできたと思われる半球状構造が見られる。この半球状構造の成分を調べるためにエネルギー分散型 X 線分析装置(EDX)を用いて元素分析を行った。結果を Fig. 4 に示す。結果よりこの半球状構造物には酸素、アルミニウム、珪素、カルシウムが含まれており、炭素は含まれていない。これより、この構造物はガラス繊維が軟化点以上の温度で軟化膨張した際に、外殻の炭素膜を破って溶出したものであることが示唆される。さらにこの構造物の高倍率での観察を行った。結果を Fig. 5 に示す。(A)は全体、(B)は亀裂部分を示している。(B)の亀裂部分の断面よりガラス繊維を被覆している薄膜状炭素の厚さは約 200nm である。

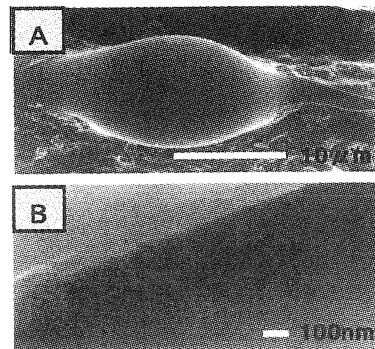


Fig. 5 半球状構造の高倍率 FE-SEM 写真
A：半球状構造全体、B：亀裂部分
(炭化条件 温度 900°C、昇温速度 10°C/分、保持時間 30分)

3.4 表面構造におよぼす昇温速度の影響

次に異なる昇温速度 (10, 100°C/分) における表面構造の違いを(3)と同じく FE-SEM, EDX により解析した. 炭化温度 600, 900°Cでの FE-SEM 結果を Fig. 6, Fig. 7 に示す. また, EDX 結果を Fig. 8, Fig. 9 に示す. これらよりいずれの炭化温度においても急速な昇温速度(100°C/分)の方がより微細な構造が発達している. ガラス繊維上の薄膜炭素は小粒状の集合から構成されていることから熱硬化樹脂のマイクロドメインが熱分解して炭素を形成しているであろう.

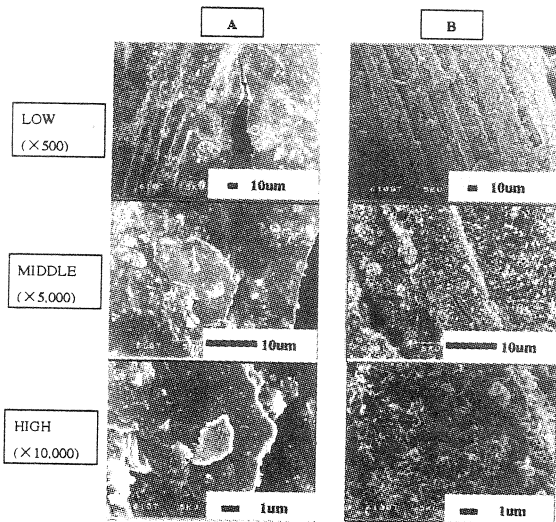


Fig. 6 表面構造に及ぼす昇温速度の影響
炭化条件 温度 600°C、保持時間 30 分
昇温速度 A: 10°C/min.
B: 100°C/min.

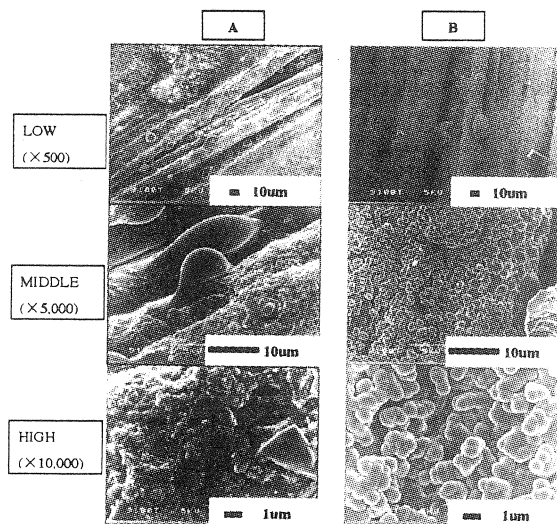


Fig. 7 表面構造に及ぼす昇温速度の影響
炭化条件 温度 900°C、保持時間 30 分
昇温速度 A: 10°C/min.
B: 100°C/min.

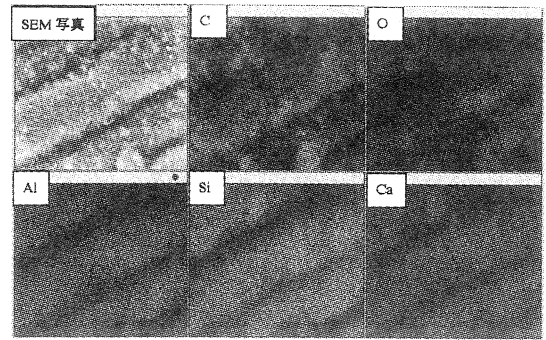


Fig. 8 EDX による表面分析
炭化条件 温度 600°C、昇温速度 10°C/分、保持時間 30 分

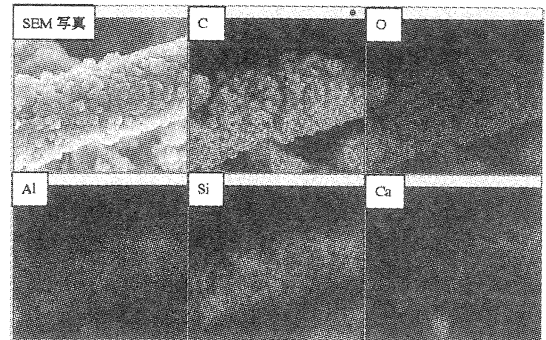


Fig. 9 EDX による表面分析
炭化条件 温度 900°C、昇温速度 10°C/分、保持時間 30 分

3.5 炭化収率に及ぼす炭化方法の影響

これまでの実験結果は Fig. 1 に示す横型の炭化炉での結果である. この炭化炉は不活性ガスであるアルゴン系内に継続的に導入させ発生ガスを強制的に系外に排出する特徴を持つ. この方式では, 炭化収率 (マトリックス樹脂からの炭素生成量の割合) は 5 から 10%程度であった. そこで炭化収率の向上を目指し, Fig. 1 に示す発生ガスが系内に滞留しやすい縦型の炭化炉を検討した. 炭化方法はまず, 横型と同じく系内をアルゴンガスで置換した. 置換後はアルゴンガスの導入を止め, 発生ガスのみが排出する方法で炭化反応を行った. 生成物の FE-SEM 写真を Fig.10 に示す. 炭化収率は 20%であった.

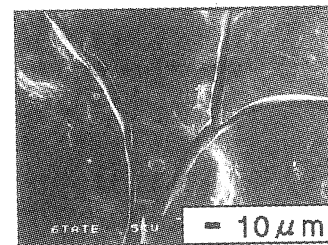


Fig. 10 縦型炭化炉による炭化 GFRP
炭化条件 温度 600°C、昇温速度 10°C/分、保持時間 30 分
炭化方式 縦型炭化炉による非強制排気型

これまでの横型での生成物にくらべ, 表面に繊維形状は見られず, 大きな亀裂が観察されている. これは, 発生するガスが系内に留まりやすいため, 表面の樹脂が揮発することなく炭化し, 炭素収率を向上してかなり厚い炭素膜を形成しているためと考えられる.

3.6 炭化収率の検討

炭化収率の異なる炭化 GFRP の断面構造を偏光顕微鏡を用いて評価した。その結果を Fig. 11 に示す。これによると炭化収率の大きなものには内部にも炭素が多く残っている。これらの模式図を Fig. 12 に示す。炭素がガラス繊維を被覆し、さらに炭素がガラス繊維間の連結剤として働いていると考えられる。また、ガラス繊維層（マットやクロス）間も結合させている。このことが構造体として得られる理由と考えられる。

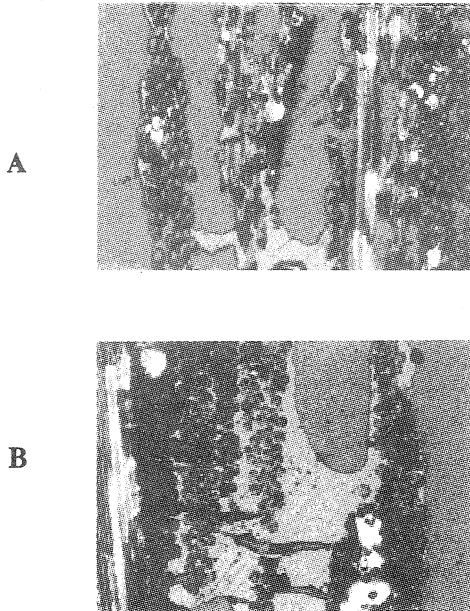


Fig. 11 炭化収率の異なるものの断面の偏光顕微鏡写真
A 炭化収率 5%、 B 炭化収率 20%

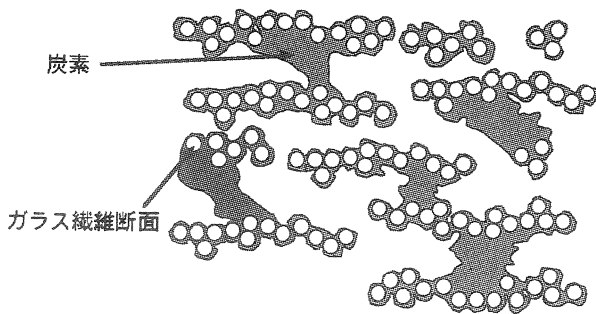


Fig. 12 断面の模式図

4. 結言

GFRPを炭化処理することにより、新規な炭素被覆ガラス繊維構造体を製造することができた。また、炭化条件の検討により、表面構造、炭化収率を制御できた。今後この構造物の強度、生物親和性、吸着性能の評価、炭化時の発生ガスの分析を進め、GFRP炭化プロセスの確立を目指す。

謝辞

本研究は九州大学を代表とする研究組織が（財）地球環境産業技術研究機構「RITE優秀研究企画委託事業」の支援により実施した研究の一部である。同機構及び関係機関に謝意を表します。

参考文献

- 1) 廃FRPのリサイクルの試み, 林慎也他, 船舶技術研究所報告, 第35巻第3号 (平成10年), 総合報告p.151