

混合溶剤による熱可塑性CFRPのリサイクル

坂本大輔*¹ 熊谷知哉*¹ 小熊広之*² 原田雅典*³ 関根正裕*⁴

Recycling of Carbon Fiber Reinforced Thermoplastics in a Mixed Solvent

SAKAMOTO Daisuke*¹, KUMAGAI Tomoya*¹, OGUMA Hiroyuki*², Harada Masanori*³,
SEKINE Masahiro*⁴

抄録

炭素繊維強化熱可塑性プラスチック (CFRTP) から炭素繊維(CF)、樹脂、溶剤をそれぞれ回収することを目的として、混合溶剤によるCFRTPの溶解-分離方法について検討した。CFRTPの樹脂には、ポリカーボネート(Polycarbonate (PC))を使用した。1,3-Dioxolane-THF (Tetrahydrofuran) 系混合溶剤を用いて超音波処理によりCFRTP中のPCを溶解させ、CFを分離回収することができた。溶解後の溶液は、蒸留により混合溶剤を回収でき、残液からはPCを分離回収することができた。Hansen溶解度パラメータ(HSP)を利用して溶剤の混合比を評価した結果、実験結果と類似の傾向を示すことが確認できた。

キーワード：炭素繊維強化プラスチック，ポリカーボネート，リサイクル，混合溶剤，Hansen溶解度パラメータ（HSP），超音波処理

1 はじめに

熱可塑性樹脂を使用した炭素繊維強化プラスチック(CFRTP)は、成形時間の短縮が可能であることから、今後、自動車産業への普及が見込まれている¹⁾。一方、使用量の増加は、処分や再利用の難しい成形廃材、不良品、廃材の大量発生につながり、環境負荷の増大が懸念されており、現実的な廃材処理手段となるリサイクル技術の開発が求められている。

CFRTPのリサイクルについては、樹脂を高温で分解してCFを回収する熱分解法や、CFRTPを粉砕して再成形するマテリアルリサイクル等、様々な方法が検討されている^{2,3)}。

本研究では、CFRTPの廃材等から常温常圧下で

*¹ 技術支援室 化学技術担当*² 技術支援室 機械技術担当*³ 技術支援室 材料技術担当*⁴ 技術支援室

CF、樹脂および溶剤を簡易な方法で回収することを目的として、混合溶剤によるCFRTPの化学処理リサイクルについて検討を行っている。

昨年度は、1,3-Dioxolane + Isophorone系2種混合溶剤を用いて超音波処理によりCFRTP中のPCを溶解させ、CFを分離回収した結果を報告した⁴⁾。本年度は、CFRTPシートを用い、CF、溶剤、樹脂を全て回収するリサイクルシステムについての検討を行ない、併せて、選定した混合溶剤について、Hansen溶解度パラメータによる評価を試みた。

2 実験方法

2.1 試料

Hansen 溶解度パラメータ(HSP)を用いた溶解性評価用の樹脂として、PC ペレット (パンライト L-1250Y、帝人)を使用した。

CFRTP には、PC をマトリックス樹脂として、3K 平織の CF を 8 層積層した市販の CFRTP シー

ト（一村産業）をダイヤモンドカッターで 15mm×15mm×2mm および 150mm×30mm×2mm に切断したものを用いた。溶解実験に用いた試薬は、市販品（特級、関東化学）をそのまま使用した。

2.2 溶解・回収実験

2.2.1 PC ペレットの溶解実験

昨年度までの研究において、PC に対して良好な溶解性を示した 1,3-Dioxolane、THF（Tetrahydrofuran）、NMP（N-Methyl-2-Pyrrolidone）の3種を選定し、このうち1種および2種混合溶剤によるPCペレットの溶解実験を行った。

PCペレット0.3gに溶剤10mlを添加し、25°Cの恒温振とう器で、100rpmにて10分間振とうした。残留物を105°Cで乾燥し、処理前後の質量から溶解率を算出した。

2.2.2 CF RTP の溶解実験

15mm×15mm×2mmのCF RTP1枚を50mlの共栓付き三角フラスコに加え、溶剤を10ml添加し、25°Cの恒温振とう器で、100rpmにて所定時間振とうした。また、振とう処理の比較として、超音波処理も行った。上記と同様の試料を超音波洗浄器（US-10RS、エスエヌディ社製）により、周波数28kHzの超音波を所定時間照射した。処理後、CF RTPを取り出し、混合溶剤で洗浄した後、105°Cの乾燥器で乾燥し、処理前後の質量から溶解率を算出した。

2.2.3 CF RTP シートの溶解・回収実験

150mm×30mmに切断した厚さ2mmのCF RTPシート1枚をアルミ製バットに入れ、混合溶剤を300ml添加し、蓋をした状態で超音波洗浄器により、周波数28kHzの超音波を60分間照射した。シートを取り出し、CF RTPシートを105°Cの乾燥器で乾燥し、処理前後の質量から溶解率を算出した。処理後のシートに再度、混合溶剤を300ml添加し同様の処理を行った。

混合溶剤で溶解させ、CFを分離した後の溶液は、既報⁵⁾と同様、蒸留装置により溶剤の回収を行った。また、PCの回収のため、蒸留後の残液にエタノールを添加し、生成した固形物をろ過、

水洗、乾燥後、質量を測定した。

2.3 HSP を用いた PC の溶解性評価⁶⁾

HSPは、ヒルデブランドの溶解度パラメータ(SP値)を分散項(dD)、極性項(dP)、水素結合項(dH)の3つに分解し、3次元ベクトルとして表したものである。そして、そのベクトルが似ているもの同士（ベクトル間の距離(HSP-D)が短い)は溶解性が高いと判断する。

HSP-Dは、溶質と溶剤の溶解度パラメータより、以下の式により求められる。

$$HSP-D(Ra) = \{4 \cdot (dD1 - dD2)^2 + (dP1 - dP2)^2 + (dH1 - dH2)^2\}^{0.5}$$

2成分混合溶剤のHSP[dDm(分散項)、dPm(極性項)、dHm(水素結合項)]は、ベクトルの足し算で表現することができる。溶剤1と溶剤2の体積比をa:bで混合すると、混合溶剤のHSPは下記式で表すことができる^{7,8)}。

$$[dDm, dPm, dHm] = [(a \cdot dD1 + b \cdot dD2), (a \cdot dP1 + b \cdot dP2), (a \cdot dH1 + b \cdot dH2)] / (a + b)$$

この混合ベクトルと溶質との距離(HSP-D)が短ければ、溶解性が高いと判断する。

なお、HSP-Dの計算は、ソフトウェアHansen Solubility Parameter in Practice (HSPiP ver. 4.1)の溶媒最適化プログラム(Solvent Optimizer)により行った。

3 結果及び考察

3.1 PC ペレット溶解実験

1,3-Dioxolane、THF、NMPの3種のうち1種および体積比50:50の混合溶剤によるPCペレットの溶解実験を実施した結果を表1に示した。1,3-Dioxolane、THFでは、良好な溶解性を示し、1,3-Dioxolane:THF=50:50(Vol.%)の混合溶剤では、1種溶剤よりも溶解性が向上した。溶解性の評価をHSPにより行うため、それぞれの溶剤のHSP-Dを計算した結果を表1に併せて示した。なお、PCのハンセン溶解度パラメータは、HSPiP ver. 4.1に記載のPolycarbonate(PC)(dD、dP、dH)=(18.2、5.9、6.9)の値を用いた。ここで、HSP-Dは、PCと溶剤のベクトル間距離を表

しており、HSP-D が短いほど溶解性が高いと判断できる。表1の結果から、溶解率が良好な組成ほど HSP-D の値が小さくなっており、HSP により溶解性を評価できると考えられた。

表1 3種溶剤によるPCペレットの溶解率

1,3-Dioxolane (Vol.%)	THF (Vol.%)	NMP (Vol.%)	溶解率 (%)	HSP-D (J/cm ³) ^{1/2}
100	0	0	73.2	2.5
50	50	0	73.9	2.3
0	100	0	68.4	3.0
0	50	50	54.1	3.6
0	0	100	28.2	6.4
50	0	50	46.5	3.8

3.2 CFRTP 溶解実験およびHSPによる評価

PCペレットによる溶解性評価の結果より、1,3-Dioxolane-THF系混合溶剤で良好な溶解性を示すことが分かったため、15mm四方のCFRTPを用いて混合溶剤の各種比率で混合し、最適混合比を検討した。温度25℃で1時間振とうした時の溶解率と混合溶剤のHSP-Dの計算結果を図1に示した。表1の結果と同様、1,3-Dioxolane-THF系混合溶剤を用いた方が1種溶剤よりも溶解性が向上した。混合溶剤の配合比は、1,3-Dioxolane : THF=75 : 25(Vol.%)付近で溶解率は最も高い値

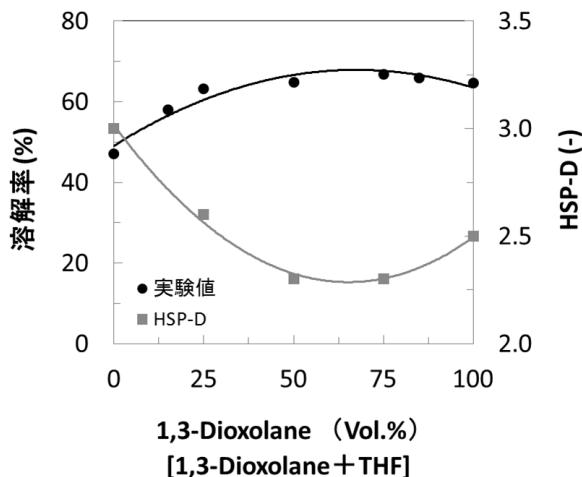


図1 2種混合溶剤によるCFRTPの溶解 (1時間振とう)

を示した。HSP-Dによる計算でも同様の傾向であり、1,3-Dioxolane : THF = 50 : 50 ~ 75 : 25(Vol.%)付近でHSP-D値は低い値を示した。以上の結果から、PCの溶剤として、1,3-Dioxolane : THF=75 : 25(Vol.%)の混合溶剤を選定した。また、HSPにより混合溶媒の配合比を推定できることが確認できた。

3.3 超音波処理によるCFRTPの溶解実験および回収CFの評価

これまでの研究から、CFRTPの樹脂溶解速度は、ペレット単体での溶解速度よりも低下するが、ガラス器具の洗浄等で利用される超音波処理が溶解時間の短縮に有効な手段となることが分かっている⁴⁾。そこで、1,3-Dioxolane : THF=75 : 25(Vol.%)の混合溶剤を用い、15mm四方のCFRTPを超音波処理し、振とう法による溶解と比較を行った結果を図2に示した。

振とう処理では、樹脂を100%溶解するためには180分要するが、超音波処理では、60分となり、処理時間を1/3に短縮することができた。

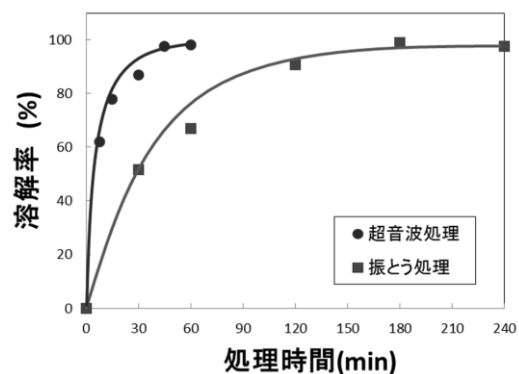


図2 2種混合溶剤によるCFRTPの溶解

溶解処理したCF表面を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した画像を図3に示した。比較として、未使用のCFについても併せて示した。回収したCFのSEM画像からは、未使用CFと比較して微小の残留物が確認できたものの、CFの劣化は見られなかった。

次に、溶解処理したCF表面の化学結合状態を確認するため、XPS分析した結果を図4(a)に示した。比較として、小熊ら⁹⁾による未使用

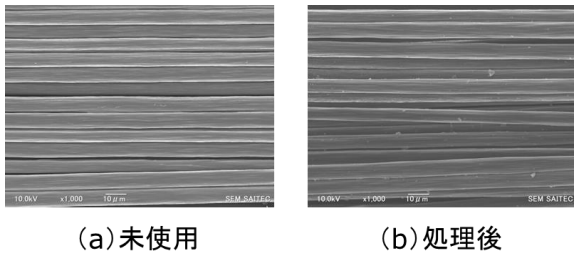


図3 CFのSEM画像

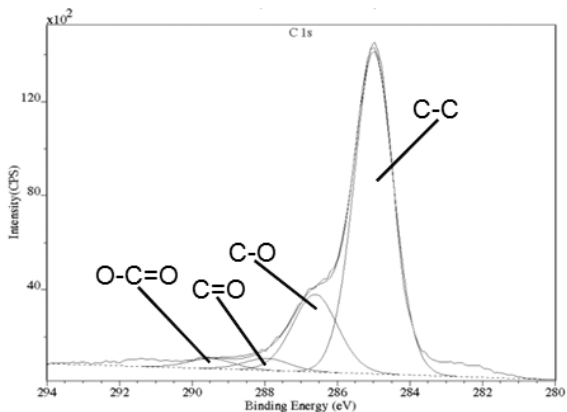
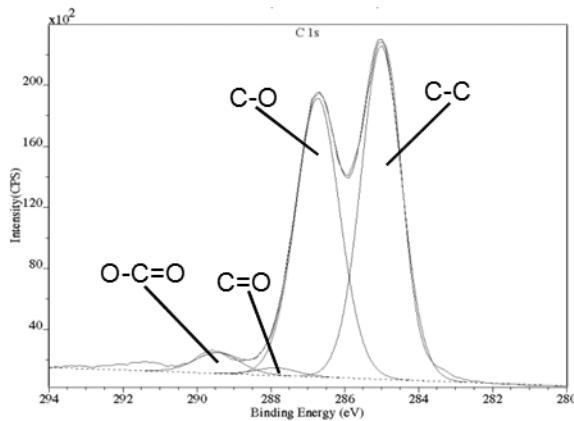
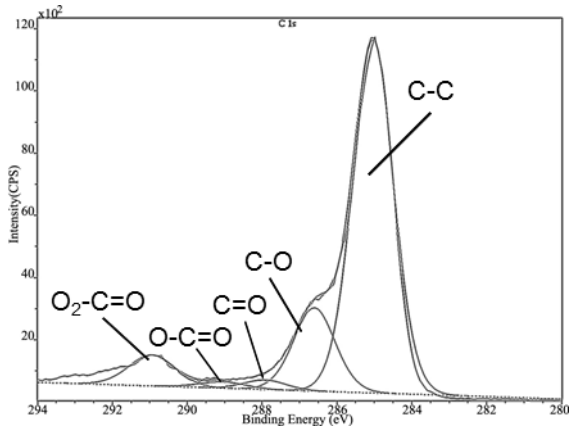


図4 CF表面のXPSスペクトル

CFの表面および未使用CFに塗付されたエポキシ系サイジング剤をアセトン洗浄により除去したCF表面のXPS分析結果を図4(b)、(c)に併せて示した。溶解処理後のCF表面のスペクトルは、280~290eVの範囲ではアセトン洗浄CFと類似していることから、溶解処理後のCF表面は、サイジング剤が除去された状態であることが確認できた。さらに、291eV付近には、アセトン洗浄CFには見られない炭酸エステル($O_2-C=O$)結合のピークが確認された。これは、PCの炭酸エステル結合由来と推定され、SEM画像の結果からも、溶解処理後のCF表面には、微量のPCが残存していることが考えられた。

3.4 CFRTPシートの溶解および溶解液からの溶剤、樹脂の回収実験

15mm四方のCFRTPでは、超音波処理により60分間で樹脂を溶解することができたため、次に150mm×30mmのCFRTPシートを用いて溶解実験および溶剤、樹脂の回収実験を行った。CFRTPシートから溶解分離し、回収したCFとPCを図5に示した。シートのサイズを大きくすると60分間の溶解率は91.5%であったが、同じ処理を再度行うことで、樹脂を完全に溶解することができた。また、溶解処理後のCF回収率を求めると95.0%であった。

CFRTPシートを溶解させた後、CFを分離した溶解液から蒸留により混合溶剤の回収を行った結果、回収率は89.8%となった。溶解に使用した混合溶剤および回収した混合溶剤の組成をガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)(7200 Q-TOF GC/MS, アジレント・テクノロジー社製)により分析した結果、回収溶剤の組成は、溶解に使用した混合溶剤の組成と変化なかったことが確認できた。このことから、溶解処理した回収液から蒸留により溶剤を回収し、再度、樹脂の溶解プロセスに利用可能であることが示された。

次に、蒸留後の残液にエタノールを添加してPCを回収した結果、白色の樹脂を回収することができ、回収率は98.1%であった。

FT-IRを用いて1回反射ATR法により回収物

の分析を行った結果を図6に示した。回収物はPCの波形であり、PCペレットと比較して、スペクトルに大きな差異はないことが確認できた。

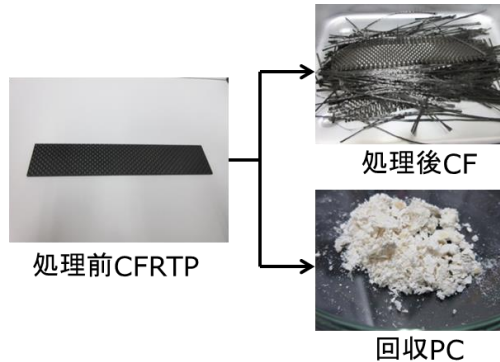


図5 溶解処理後のCFとPC

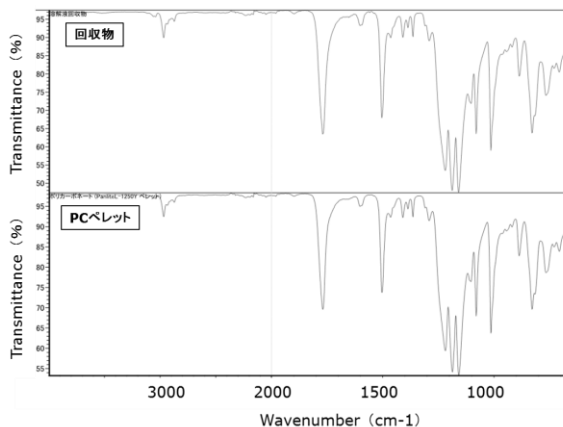


図6 回収物のFT-IRスペクトル

4 まとめ

(1) 混合溶剤の選定

3種の溶剤を用いてPCの溶解実験を行った結果、1,3-Dioxolane : THF=75 : 25(Vol.%)の2種混合溶剤が最も良好な溶解性を示した。それぞれの溶剤の溶解性を評価するためHSP-Dを計算した結果、実験結果と類似の傾向を示し、HSPにより評価可能であることが確認できた。

(2) CFRTTPシートの溶解

1,3-Dioxolane : THF=75 : 25(Vol.%)の2種混合溶剤により、CFRTTPシートの溶解実験を行った結果、PCの溶解率100%、CFの回収率95.0%であった。溶解後の溶液を蒸留により回収した結果、溶剤回収率は89.8%、PCの回収率は98.1%となった。

以上のことから、混合溶剤を用いて熱可塑性CFRP(CFRTP)を溶解することにより、CF、PC、溶剤の分離回収が可能であることが分かった。今後は、他のCFRTPへの適用についても検討を進めていく予定である。

参考文献

- 1) 影山裕史, 廃棄物資源循環学会誌 **24**,5(2013) 351
- 2) (株)三菱総合研究所, 平成21年度経済産業省委託調査 炭素繊維・複合材料のリサイクル技術等に関する調査成果報告書
- 3) NEDO 平成20年度~24年度成果報告書, サステナブルハイパーコンポジット技術の開発
- 4) 坂本大輔, 熊谷知哉, 小熊広之, 関根正裕: 混合溶剤による熱可塑性CFRPのリサイクル, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **14**, (2016),39
- 5) 坂本大輔, 関根正裕: 高度FRPリサイクルシステムの開発, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **13**, (2015),40
- 6) 山本秀樹: Hansen溶解度パラメータ(HSP値)を用いた溶解性評価, 接着の技術, **34**,3 (2014)
- 7) ハンセン溶解度パラメータ・ユーザーフォーラム, <http://www.pirika.com/NewHP-/JP/polymer-solvent.html>, 2017.3.10
- 8) 山本博志: Hansen溶解度パラメータを用いたポリマーの溶媒探索, 化学工業, **61**,4 (2010) 62
- 9) 小熊広之, 熊谷知哉, 佐野勝, 坂本大輔, 井上裕之, 篠崎誠, 細見喜洋, 関根正裕: オゾン酸化処理による連続炭素繊維強化熱可塑性樹脂複合材料の力学特性向上, 成形加工, **27**,3 (2015) 102