

高度FRPリサイクルシステムの開発 ～混合溶剤によるCFRPの化学処理リサイクル(第2報)～

坂本大輔*¹ 熊谷知哉*¹ 関根正裕*²

Development of advanced FRP recycling system

—Chemical processing of CFRP recycling in a mixed solvent (Part 2)—

SAKAMOTO Daisuke*¹, KUMAGAI Tomoya*¹, SEKINE Masahiro*²

抄録

本研究では、炭素繊維強化プラスチック(CFRP)廃材から、常温常圧下で炭素繊維(CF)、樹脂および溶剤を回収することを目的として、混合溶剤による熱可塑性CFRP(CFRTP)の化学処理リサイクルについて検討した。CFRTPのマトリックス樹脂として、ポリカーボネート(Polycarbonate(PC))を使用した。ハンセン溶解度パラメーター(HSP)を利用して混合溶剤を探索し、THF-シクロヘキサノン系2種混合溶剤を選定した。混合溶剤により、常温常圧下でCFRTPシート中のPCを溶解させ、CFを分離した。分離後の溶解液から、THFおよびPCを回収することができた。

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，ハンセン溶解度パラメーター(HSP)

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、廃棄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いる。

CFRTPのリサイクルについては、樹脂を高温高压で分解する熱分解法や、CFRTPを粉砕して再成形するマテリアルリサイクル等が検討されている^{2,3)}ものの、いまだ実際に事業化に至ったものはなく、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。

そこで、本研究では、CFRTP廃材から常温常圧

下でCF、樹脂および溶剤を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、ハンセン溶解度パラメーター(HSP)を利用して混合溶剤を探索し、NMP-THF-アセトン系3種混合溶剤によりCFRTPプリプレグの溶解・回収実験を行った結果を報告した⁴⁾。本年度は、さらに実用品に近い形態のCFRTPシートを用い、CF、溶剤、樹脂まで含めたリサイクルシステムについての検討を行った。

2 実験方法

2.1 試料

CFRTPのマトリックス樹脂として、昨年度と同様、ポリカーボネート(Polycarbonate(PC))を使用した。溶解・回収実験、CFRTPシートには、

*¹ 技術支援室 化学技術担当

*² 技術支援室(現 事業化支援室)

PC ペレット (パンライト L-1250Y、帝人) を使用した。溶解・回収実験に用いた試薬は、市販品をそのまま使用した。

2.2 CFRTP シートの作製

シート状に成形した PC を CF 織物(平織、3 K) に重ねて、熱プレス機で無圧、300℃で 2 分間保持して樹脂を溶融させた後、0.8MPa で 2 分間加圧して CFRTP プリプレグシートを作製した。

プリプレグシートを 8 層積層し、熱プレス機で無圧、300℃で 10 分間保持して樹脂を溶融させた後、2MPa で 5 分間加圧して、厚さ 2mm の積層 CFRTP シートを成形した。

2.3 溶解・回収実験

2.3.1 PC ペレットの溶解実験

溶解性評価実験では、PC ペレット 0.2g に混合溶剤 2 ml を加え、室温で 3 時間静置した。その後、室温で低沸点溶剤を揮発させ、残留物を目視により評価した。

THF-シクロヘキサノン混合溶剤の比率を変えた溶解実験では、PC ペレット 1.0g に混合溶剤 10 ml を加え、25℃の恒温振盪器で、100 rpm にて 30 分間振盪した。残留物を 105℃で乾燥し、処理前後の質量から溶解率を算出した。

2.3.2 CFRTP シートの溶解・回収実験

700mm×200mm に切断した厚さ 2mm の CFRTP シートに混合溶剤を 50ml 添加し、25℃ の恒温振盪器で、100 rpm にて 6 時間振盪した。シートを取り出し、混合溶剤で洗浄したのち、CFRTP シートを 105℃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 50ml 添加し同様の処理を計 3 回行った。

処理後の混合溶剤からの PC の回収では、混合溶剤に対して、沈殿が発生しなくなるまで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。

2.3.3 溶解液からの溶剤の回収実験

CFRTP シート中の樹脂を混合溶剤で溶解させ、CF を分離した後の溶液について、図 1 に示

す蒸留装置を用い溶剤の回収を行った。

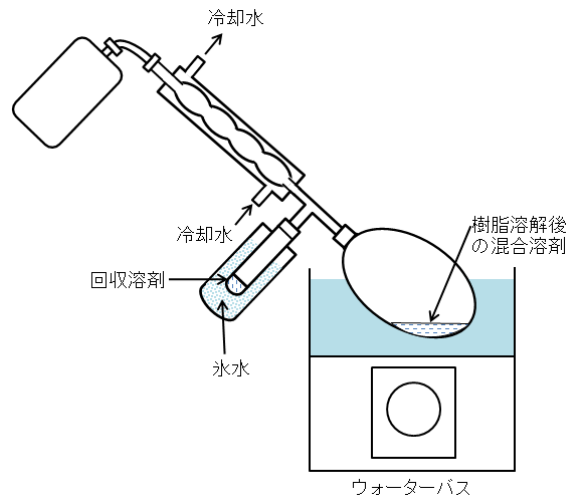


図 1 蒸留装置

2.4 CFRTP シートの炭素繊維質量含有率の測定

2cm×2cm に切断した CFRTP シート 0.6g に塩化メチレン 10ml を加え、25℃の恒温振盪器で、100 rpm にて 3 時間振盪した。この操作を 3 回繰り返す、処理前後の炭素繊維質量から CFRTP プリプレグの炭素繊維質量含有率を測定した。

2.5 HSP を用いた混合溶剤の探索

HSP-D の計算をソフトウェア Hansen Solubility Parameter in Practice (HSPiP ver. 4.1)を用い、昨年度の報告⁴⁾と同様に行った。

また、2 成分混合溶媒 (体積比 a:b) の HSP [dDm(分散項)、dPm(極性項)、dHm (水素結合項)] は下記式から計算した⁵⁾。

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

3 結果及び考察

3.1 HSP を用いた混合溶剤の探索

低沸点溶剤としては、PC の良溶媒である THF を第 1 成分とし、第 2 成分の探索を HSP により行った。なお、PC のハンセン溶解度パラメーターは、前報⁴⁾と同じく (17.3、9.1、7.6) と設定した。さらに、最適化した組成比により PC を溶解させた時の溶解性を目視で評価した。その後、THF を揮発させた後の状態を表 1 に示した。こ

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する。

HSP-D が 3 以下の溶剤系において、いずれも良好な溶解性を示した。溶解後、溶液中の THF 溶剤を揮発させると、ほとんどの溶剤系で残留 PC が粘調化し、溶剤との分離が困難となった。しかし、THF-シクロヘキサノン系では溶解性も良く、THF を揮発させた後、分離しやすい状態であったため、THF-シクロヘキサノン系を選定した。

表 1 2種混合溶剤の探索結果

溶剤1	溶剤2	溶剤1 (Vol.%)	溶剤2 (Vol.%)	HSP-D	溶解性	低沸点溶剤揮発
THF HSP-D 3.6	Dimethyl Sulfoxide (DMSO)	63	37	1.3	◎	白色粘調化
	Propylene Carbonate	69	31	1.3	△~○	白色粘調化
	1,3-dimethyl-2-imidazolidinone	13	87	1.5	○	白色粘調化
	N,N-Dimethyl Formamide (DMF)	57	43	1.9	○~◎	白色粘調化
	Cyclohexanone	50	50	2.3	○	透明沈殿+透明液
	Isophorone	15	85	2.7	△~○	白色沈殿+透明液
	Tetrahydrofurfuryl Alcohol	71	29	3.3	△	白色粘調化

溶解性 ◎:溶解、○:ほぼ溶解、△:膨潤+白濁

3.2 THF-シクロヘキサノン系 2種混合溶剤による溶解

3.2.1 2種混合溶剤による PC ペレットの溶解実験

PC ペレットの混合溶剤として、THF とシクロヘキサノンを各種比率で混合し、溶解実験を行った結果とその組成での HSP-D を計算した結果を図 2 に示した。

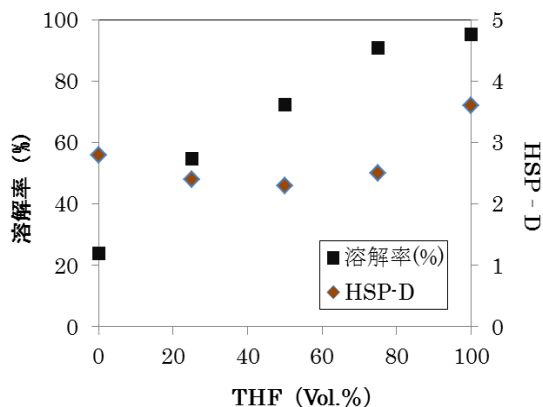


図 2 THF-シクロヘキサノン混合溶剤による PC の溶解率と HSP-D (処理時間 30 分)

THF の割合が 75Vol.%以上では、PC を 90%以上溶解することが分かった。実験での溶解率は THF 割合の増加とともに増加するが、HSP-D は、THF が 50Vol.%で最小値を取っており、実験結果を反映していない。この原因は、現在検討中であるが、THF や PC の HSP 値の見直しなどさらなる検討が必要と考えられる。

3.2.2 2種混合溶剤による溶剤回収

図 2 の溶解実験結果より、シクロヘキサノン 100%では PC の溶解率が低下することを利用して、PC を混合用剤で溶解させた後、低沸点溶剤である THF を蒸留により回収除去することで、PC を析出させることが可能になると思われた。そこで、混合溶剤の比率を THF/シクロヘキサノン=75/25(v/v)として、PC ペレットを溶解させた溶剤から、THF の回収を行った。

その結果、THF を 89%回収することができた。しかし、蒸留後の残留溶剤中に、PC は析出せず粘調化した。これは、蒸留時に溶剤を加温したために PC が粘調化したものと思われた。

3.2.3 2種混合溶剤による CFRTP シートの溶解

CFRTP シートの溶解には、THF/シクロヘキサノン=75/25(v/v)の比率で混合した溶剤を使用し、溶解・回収実験を行った。処理回数と溶解率の関係を表 2 に、溶解処理前後の写真を図 3、図 4 に示した。

処理回数を 3 回にすると溶解率が 90%まで上がるものの、樹脂すべてを溶解できなかった。積層した CFRTP シートでは、樹脂と溶媒の接触に時間がかかったため、溶解率が低下したと考えられた。

図 4 に示した溶解後 CF に残存していた白色の PC について、示差走査熱量 (DSC) 測定 (リガク製 DSC8230) を行ったところ、236°C付近に融点のみが現れ、PC の結晶化が示唆された。PC は、溶剤により結晶化することが知られていることから⁶⁾、本来、非晶質であった PC が溶剤と長時間接触したことにより結晶化が起り、溶解率が低下したことが推察された。

表 2 処理回数と溶解率

処理回数	1回目	2回目	3回目
溶解率(%)	77.7	88.2	90.7

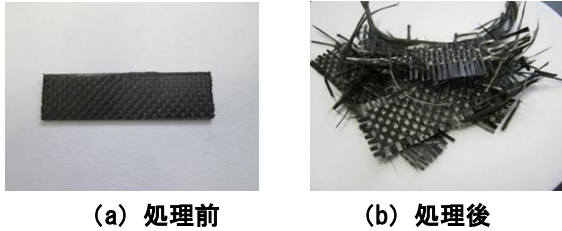


図 3 溶解処理前後のCFRTPシート

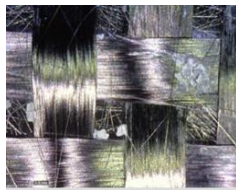


図 4 処理後のCFRTP

3.2.4 CFRTP シートの溶解液からの溶剤、樹脂の回収

CFRTP シート中の樹脂を溶解させた後、CF を分離した溶解液から THF の回収を行った結果、回収率は 70% となった。この溶剤中に含まれるシクロヘキサノン比率をガスクロマトグラフ (GC) (GC-14B, 島津製作所社製) により分析を行った。その結果、回収溶剤には、シクロヘキサノンが 4.3% 含まれることが分かった。

次に、蒸留により残留した溶剤に、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 69% であった。

回収物を FT-IR を用いて 1 回反射 ATR 法により測定した結果、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。

4 まとめ

(1) 2 種混合溶剤による PC ペレットの溶解

HSP を用いて PC の混合溶剤を探索し、THF-シクロヘキサノン系 2 種混合溶剤を選定した。2 種混合溶剤により PC ペレットの溶解実験を行った結果、THF の割合が 75Vol.% 以上では、樹脂を

90% 以上溶解することができた。また、蒸留により、THF を 89% 回収することができた。

(2) THF-シクロヘキサノン系 2 種混合溶剤による CFRTP シートの溶解・回収

2 種混合溶剤により CFRTP シートの溶解・回収実験を行った結果、3 回の処理により PC の溶解率は 91% となった。蒸留による THF の回収率は 70% であった。

以上の結果より、THF-シクロヘキサノン系 2 種混合溶剤により、CFRTP シート中の PC を溶解することはできたものの、樹脂単独を溶解するよりも時間がかかる結果となった。

今回は、溶剤の回収率を高めるために溶解性にやや劣る THF-シクロヘキサノン系を選定したが、この系では樹脂の結晶化も伴い、繰り返し溶解を行っても樹脂付着の無い CF を回収することができなかった。

したがって、CFRTP シートを効率よくリサイクルするために、樹脂の溶解性と溶剤の回収性を両方満たした溶剤系を改めて選定予定である。

参考文献

- 1) 影山裕史, 廃棄物資源循環学会誌 24(5), 351, (2013)
- 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, 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, 12, (2014)
- 5) 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>
- 6) 松金幹夫, 田原省吾, 加藤修士, ポリカーボネート樹脂, 日刊工業新聞社, (1969)89