

1- 5 液相分解法によって CFRP から 回収された炭素繊維の性状

(北大院工) ○三浦 裕*、(東邦テナックス) 遠藤善博、(産総研) 佐藤芳樹

概要

マトリックス樹脂を 37wt%含む炭素繊維強化プラスチック (CFRP) の液相分解法による化学リサイクルを行った。実験には、水素供与性能の異なるテトラリン、デカリンおよびアルコール、石油系一般溶剤などを使用し、温度 350~440℃、初期窒素圧 2MPa の条件で行った。樹脂分の分解率は反応温度と溶剤によって変化し、テトラリンを使用した 440℃での反応では、樹脂分の分解率は 95wt%以上であり、回収された単繊維の引張強度は十分高く保持されていた。

1) 緒言

近年、FRP の強化繊維として炭素繊維 (CF) を使用した炭素繊維強化プラスチック (CFRP) は、汎用材料としての産業用途への使用拡大が進み、生産拡大と大幅な価格低下から、今後も需要は増加すると期待されている。しかし、今後 CFRP が汎用的な工業材料としての基盤を確保し、需要の拡大を図るためには、従来から実施されてきた製造・成型工程における合理的手法の検討に加えて、製品使用後の廃棄物のリサイクル・再利用についての技術的な方法の確立とその普及・実用化が重要な課題となる。

このような背景を基に、本研究では熱硬化性のエポキシ樹脂を CF に付着させ、硬化させてモデル的に作製した CFRP を試料とし、水素供与性溶剤であるテトラリンおよびその他の溶剤を使用した液相分解実験を行い、樹脂の除去率と溶剤との関連性ならびに再生 CF の性状解析を行って、その再利用について考察した。

2) 実験

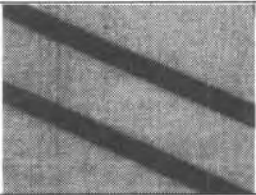
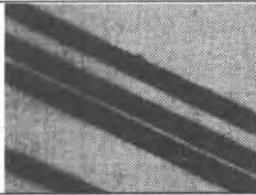
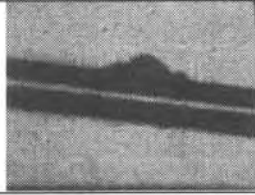
本実験で使用した CFRP モデルサンプルは、東邦テナックス(株)製・Besfight[®] プリプレグ(原系：HTA-12K)にフェノール系の熱硬化性エポキシ樹脂を 37wt%付着させ、その後、熱風乾燥機にて 2 時間硬化させ、50×50mm に切断したものである。液相反応は内容積 200ml の電磁攪拌式オートクレーブ内へ各種溶剤と切断した CFRP とを重量比、2.5 : 1 で仕込み、2MPa の窒素加圧下、380~440℃、反応時間 1hr の条件で行った。溶剤としては水素供与性の高い試薬としてテトラリンを使用した。また、比較例として、水素原子は多く含むものの供与性能の低いデカリンおよび極性溶剤であるシクロヘキサノール等のアルコール類、ならびに工業用溶剤として一般に使用されている LCO(Light Cycle Oil：石油精製工業において FCC 装置から製造される生成残油の軽質成分)を使用した。また CaCO₃ または Na₂CO₃ を反応促進用の触媒として使用した。液相熱分解法により処理した後の回収 CF は、脱イオン水ならびにアセトンを用いて洗浄し、付着している溶媒、触媒を除去した。その後、80℃で 1hr の加熱乾燥を施し各解析を行った。繊維表面の解析には光学顕微鏡を用いて観察を行い、さらに繊維の劣化を評価するためには、各回収 CF の比重および単繊維強度の測定を行った。

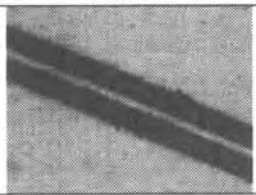
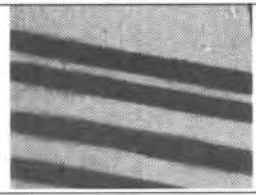
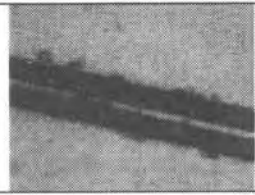
3) 結果と考察

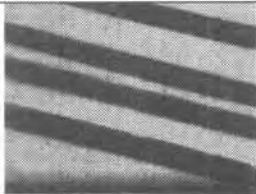
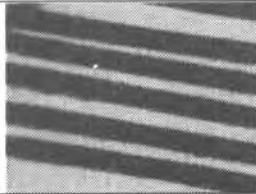
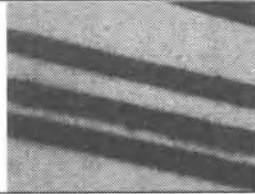
Table 1 に回収 CF の光学顕微鏡観察と比重測定、単繊維強度測定の結果を示した。なお、繊維劣化の比較対照としては未処理の原系 (HTA-12K、サイズ剤なし、比重：1.77、単繊維強度：4.0GPa) を用いた。Table 1 によると、溶剤としてテトラリンを使用し、反応温度を 440℃とした反応系では、繊維表面への付着物は観測されず、有機成分は 95wt%以上の分解率を示している。樹脂からの生成物としてはフェノール、イソプロピルフェノールなどが認められた。また、繊維比重の値が 1.77~1.75、単繊維強度も 4.0~3.8GPa と繊維劣化は認められず、物性的には十分再利用可能である。しかし、同様にテトラリンを使用しても、反応温度を 380℃へと低下させ、かつアルカリ触媒である Na₂CO₃ を添加した接触反応では、光学顕微鏡での観察において樹脂表面にコブ状の固形分が付着している様子が窺える。一方、非水素供与性のデカリンを使用し、反応温度を 440℃とした場合には、単繊維強度測定の結果が 3.7GPa と

低く、光学顕微鏡による観測からも樹脂表面への固形分付着が観察された。低温での樹脂分解を効果的に進める目的でシクロヘキサノールなどを使用した場合にも繊維表面全体を覆うように固体分が付着していた。また単繊維強度の値も 3.6GPa であり、多少の繊維劣化が認められた。CaCO₃ や Na₂CO₃ などの触媒を使用した場合には単繊維強度が 4.0~4.3GPa であり、繊維劣化は認められない。しかしながら、光学顕微鏡による観察では、溶剤に溶けていない固形分が、コブ状もしくは表面全体を覆うように繊維表面に付着している様子が観察されている。これらの固形分は、樹脂からの分解生成物が液体になるまで低分子化しないために発生し、CF 表面全体に付着したと考えられる。石油系溶剤である LCO を使用した場合などについても同様の観測、考察を行った。

Table 1 Properties of Recycling Carbon Fibers. (*250 rpm, **Tensile Strength of monofilaments)

Solvent	Tetralin	Tetralin*	Tetralin
React. Temp. (°C)	440	440	380
Catalyst (g)			Na ₂ CO ₃ (0.96)
Conversion (vs. CFRP, %)	37.1	37.0	35.2
Microscope (x 1000)			
Specific gravity	1.77	1.75	1.77
Tensile Strength (GPa)**	4.0	3.8	—

Solvent	Decalin	Cyclohexanol	Cyclohexanol
React. Temp. (°C)	440	400	400
Catalyst (g)			CaCO ₃ (0.96)
Conversion (vs. CFRP, %)	32.3	34.9	37.0
Microscope (x 1000)			
Specific gravity	1.75	1.77	1.77
Tensile Strength (GPa)**	3.7	3.6	4.3

Solvent	Cyclohexanol	Cyclohexanol	LCO
React. Temp. (°C)	400	380	440
Catalyst (g)	Na ₂ CO ₃ (0.96)	Na ₂ CO ₃ (0.96)	
Conversion (vs. CFRP, %)	36.5	37.8	34.5
Microscope (x 1000)			
Specific gravity	1.77	1.77	1.77
Tensile Strength (GPa)**	4.0	4.0	—

* 三浦 裕 E-mail: miura@poly-mc.eng.hokudai.ac.jp
Phone & Fax: 011-706-6605