

## 亜臨界・超臨界メタノールによる炭素繊維強化プラスチックのリサイクル技術の開発 Recycling of carbon fiber reinforced plastics using sub- and supercritical methanol

○学 平松正敬(静岡大学大学院)、正 岡島いづみ(静岡大学)、正 佐古猛(静岡大学大学院)\*

Recycling technique of carbon fiber reinforced plastics(CFRP) was studied. At first, epoxy resin was decomposed with supercritical methanol in a small batch reactor from 250 to 350 °C, 10 MPa and 5 to 120 min of reaction time. As a result, the cross-linkage elements in the resin were broken selectively and the resin dissolved in supercritical methanol. This resin could be cured to thermosetting resin again. Next, CFRP was treated in supercritical methanol and the carbon fiber without resin was recovered. It had the strength close to a virgin carbon fiber. Finally large amount of CFRP was treated using bench-scale plant, and the carbon fiber without thermal damage and methanol-soluble resin, which could be cured again, were recovered with high yields.

Keywords: supercritical methanol; recycling; CFRP; epoxy resin

### 1. 緒言

炭素繊維強化プラスチック(CFRP)は炭素繊維と樹脂の複合材料であり、軽量で強度が大きいため航空機やテニスラケットなど幅広い分野で使用されている。更に近い将来、燃費の向上のために、自動車の部材として使用される可能性が高い。一方、近年の使用量の増加に伴い、廃棄量も増加している。CFRPには熱硬化性樹脂を用いるケースが多いことからリサイクルが難しく、更に炭素繊維は難燃性のために、焼却の際、多量の補助燃料が必要である。そのため現在、大部分の廃CFRPが埋立て処分されている。しかしながら今後、CFRPの用途拡大と共に、炭素繊維と樹脂成分を回収し再利用することが求められる。

本研究ではまず初めに、小型バッチ反応器を用いて熱硬化性エポキシ樹脂単独を超臨界メタノールで処理し、架橋点のみを選択的に切断してアルコールに可溶性樹脂に変換した。次にCFRPを超臨界メタノールで処理し、CFRP中の熱硬化性エポキシ樹脂を可溶化して炭素繊維と分離し、回収した炭素繊維が再利用可能かどうかを検討した。そして最後に実用化を想定して製作したベンチプラントを用いてCFRPを超臨界メタノールで処理し、バッチ反応器で得られた実験結果が中型の半流通式反応器でも再現できるかチェックした。

### 2. 実験方法

熱硬化性エポキシ樹脂は、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂と硬化剤のシクロヘキサジカルボン酸無水物を 5:4 の重量比で混合し、150°Cで 30 時間硬化させて合成した。その樹脂を約 3 mm の大きさの粒状に破碎して使用した。一方、CFRP は炭素繊維の織物であるトレカクロス を 8 枚積層してビスフェノール A 型エポキシ樹脂と硬化剤を含浸した後、150°Cで 30 時間硬化して作製した。それを小型バッチ反応器には 50 mm × 3 mm × 3 mm、ベンチプラントには 200 mm × 45 mm × 2 mm に裁断して用いた。

小型バッチ実験では、ステンレス製反応管(内容積約 9 cm<sup>3</sup>)に熱硬化性エポキシ樹脂単独あるいはCFRPとメタノールを所定量仕込み、反応温度に加熱しておいたソルトバスに入れて一定時間分解を行った。その後、反応管を取り出して冷却してから、反応管内の生成物を回収し、エポキシ樹脂分解生成物の分子量測定、炭素繊維のSEM観察、引張り強度試験、表面のESCA分析を行った。

ベンチプラントによる実験では、ステンレス製反応器(内容積約 4.7 L)にCFRPを仕込んだ後、所定量のメタノールを高圧ポンプで注入し、ヒーターによって反応温度まで加熱した。反応温度に達してからメタノールを流通して所定の時間CFRP中の樹脂を分解した。そして冷却後、メタノールで反応器内を洗浄し固体残渣を回収した。

3. 結果と考察

初めに小型バッチ反応器を用いて超臨界メタノールによる熱硬化性エポキシ樹脂単独の分解実験を行った。その結果をFig.1に示す。Fig.1より反応温度の上昇とともに分解反応が促進され、同一反応時間における熱硬化性エポキシ樹脂の残存率は低下したことが分かった。反応温度が高いほど短時間でエポキシ樹脂中の架橋点が切断されて、エポキシ樹脂はメタノール中に可溶化するが、同時に熱分解により架橋点以外の結合も切断される可能性がある。そのため樹脂成分の回収・再利用を目指す本研究においては、架橋点の選択的分解が可能な低温処理の方が適切である。一方で反応時間があまり長くなならないことも必要である。それらを考慮した結果、熱硬化性エポキシ樹脂を超臨界メタノール中に可溶化するための最適条件は 270°C、10 MPa、60 分とした。

最適条件で処理し回収したエポキシ樹脂分解生成物の分子量をMALDI-TOF/MSにより測定し、分解生成物の同定を行った。その結果をFig.2に示す。熱硬化性エポキシ樹脂を超臨界メタノールで処理すると、架橋点のエステル結合のみが選択的に切断されるために、一定間隔の分子量の生成物が回収された。また分解された樹脂の架橋点の多くにヒドロキシル基が導入されているために再硬化が可能な構造であることが明らかとなった。

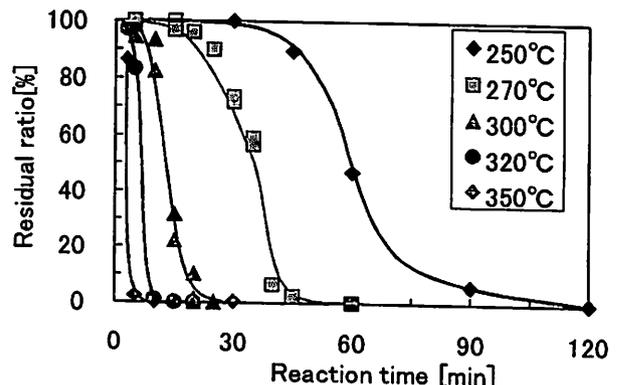


Fig.1 Relationship of residual ratio of epoxy resin with reaction time and temperature at 10MPa using supercritical methanol

同じ小型バッチ反応器を用いて、超臨界メタノールによるCFRPの処理を行った。Fig.3に処理前のCFRPと処理後に回収した炭素繊維の写真を示す。先ほどのエポキシ樹脂単独での最適条件で Fig.3 中の左側の写真のCFRPを処理すると、中央の写真や右側のSEM写真で示すように、表面に樹脂分が全く付着しておらず、大きな亀裂や損傷も見られない炭素繊維を回収できた。

Fig.4に超臨界メタノール処理後に回収した炭素繊維の単繊維引張り強度試験の結果を示す。バージンの炭素繊維に比べて回収炭素繊維の引張り強度の低下は5%程度と、十分に再利用可能なレベルだった。一方、炭素繊維表面の含酸素官能基の一部が脱離しており、炭素繊維の再利用の際には表面の酸化処理が必要ながかった。

次の段階として、ベンチプラントによる大きなサイズのCFRPの処理を検討した。その結果、小型バッチ反応器で得られた最適温度とほぼ同じ温度で、反応時間を小型バッチ反応器を用いた場合の1時間の約2倍にすることでCFRP中のエポキシ樹脂を完全に可溶化できた。反応時間の増加は、CFRPが大きくなったことで小さなCFRPよりも比表面積が減少し、超臨界メタノールのCFRP内部への浸透に時間を要したためであると考えられる。

処理後に回収したエポキシ樹脂分解生成物の分子量からその同定を行った結果、小型バッチ反応器と同様に、再硬化が可能な構造を持つ生成物であることが確認できた。

次にエポキシ樹脂分解生成物にバージンのエポキシ樹脂と硬化剤を添加して再架橋した。分解生成物の配合比を0~100wt%とし、硬化温度は120~150℃、硬化時間は30時間とした。Fig.5に分解生成物の配合比を変化させて硬化した再生エポキシ樹脂を示す。分解生成物の配合比が高くなると、硬化温度を上昇させなければ十分な強度が得られなかった。これはバージン樹脂に比べて、回収した樹脂内には架橋可能な点が少ないために硬化速度が遅くなったためであると推測できる。

一方、炭素繊維については、小型バッチ実験と同様に繊維表面に大きな亀裂や損傷がなく、付着した樹脂も見られない織物の形状を維持した状態で回収できた。

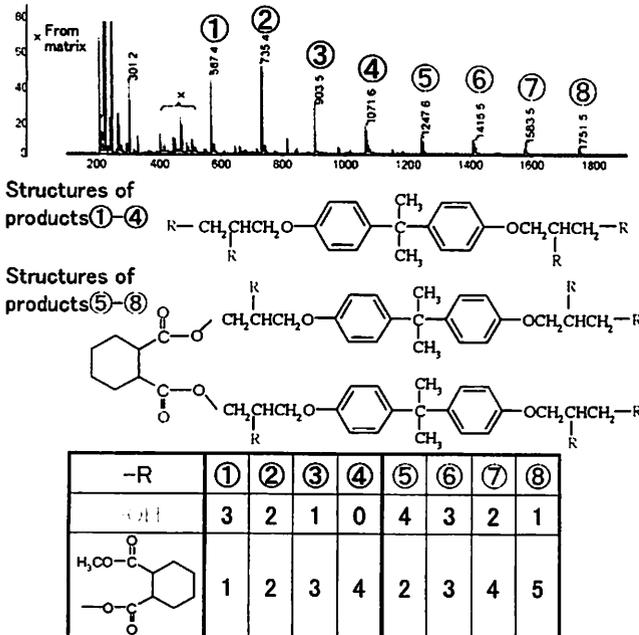


Fig.2 Result of MALDI-TOF/MS analysis and estimated products (Decomposition condition: 270°C, 10 MPa, 60 min)

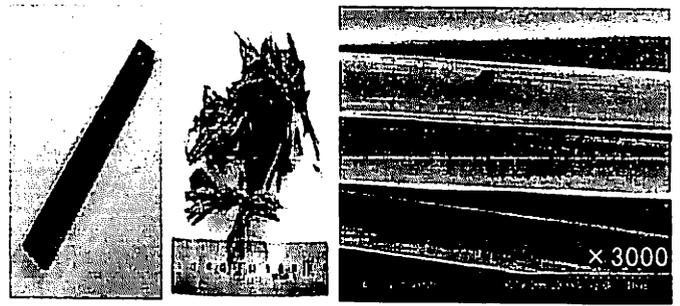


Fig.3 Untreated CFRP and recovered carbon fibers after treatment with supercritical methanol in a small batch reactor

(Left: Untreated CFRP, Center: recovered carbon fiber after treatment, Right: SEM photo of recovered carbon fiber after treatment)

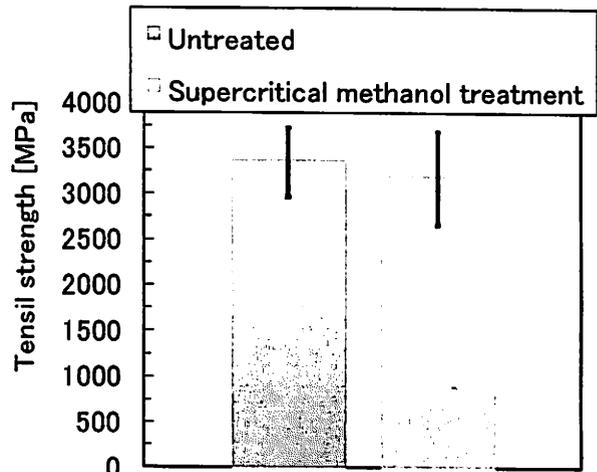


Fig.4 Tensile strength of carbon fiber treated by supercritical methanol at 270°C, 10 MPa and 60 min

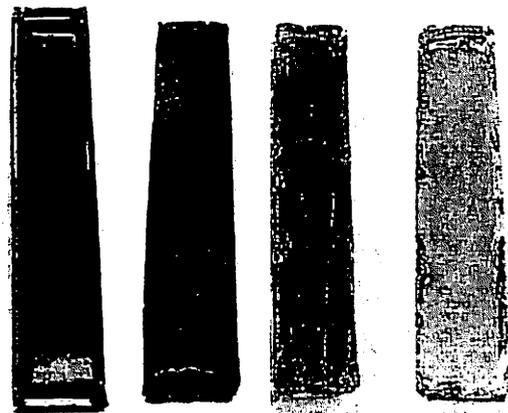


Fig.5 Epoxy resins produced from mixture of recycled and virgin resins for 30 h of curing time.

(Ratio of recycled resin; a: 75%, b: 50%, c: 25%, d: 0%)

謝辞

本研究は新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の産業技術研究助成事業(若手 Grant)の助成を得て行いました。ここに記して謝意を表します。

\* e-mail: ttsako@ipc.shizuoka.ac.jp