

溶剤による炭素繊維強化ナイロン複合材料のリサイクル

坂本大輔*¹ 熊谷知哉*¹ 小熊広之*² 原田雅典*² 関根正裕*³

Recycling of Carbon Fiber Reinforced Polyamide Composite Using Organic Solvents

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

抄録

熱可塑性樹脂をマトリックス樹脂とし、炭素繊維(CF)と複合化した炭素繊維強化複合材料(CFRTP)から炭素繊維と樹脂を分離回収することを目的として、溶剤によるCFRTPの溶解-分離方法について検討した。CFRTPのマトリックス樹脂として、ナイロン6を使用した。Hansen溶解度パラメータ(HSP)を利用して最適溶剤を探索し、HCl-Benzyl Alcohol 溶剤を選定した。選定した溶剤を用いて常温常圧下で超音波処理によりCFRTP中のナイロン6を溶解させ、CFを分離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，ナイロン6，リサイクル，HSP

1 はじめに

ポリプロピレン、ナイロン、ポリカーボネートなどの熱可塑性樹脂を炭素繊維(CF)と複合化した炭素繊維強化複合材料(CFRTP)は、短時間で低コストの成形加工が可能であることから、自動車用途を中心として、今後、市場の急拡大が予想されている¹⁾。一方、CFRTP使用量の増加は、処分や再利用の難しい廃材の大量発生につながり、環境負荷低減のためにも、熱分解法、超臨界分解法、電解酸化法、加熱水蒸気法、マテリアルリサイクル法などの様々なリサイクル技術の開発が行われている^{2,3)}。

本研究では、CFRTPの廃材等から常温常圧下で炭素繊維、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、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きた。

昨年度は、マトリックス樹脂にポリカーボネー

*¹ 技術支援室 化学技術担当

*² 技術支援室 材料技術担当

*³ 技術支援室

ト(PC)を使用したCFRTPを1,3-Dioxolane-THF系混合溶剤を用いて、常温常圧下で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、マトリックス樹脂として自動車用途として普及が見込まれるナイロン6を使用したCFRTPを用い、溶剤により樹脂を溶解させ、CFを分離回収する条件について検討を行った。

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、ナイロン6ペレット(アミラン CM1017、東レ)を使用した。

CFRTPには、ナイロン6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に切断したものをを用いた。

溶解実験に用いた試薬は、市販品をそのまま使用した。

2.2 溶解・回収実験

2.2.1 HSP を用いたナイロン6ペレットの溶剤探索

ナイロンは、アミド基の分子間水素結合により結晶性が高く、このため高融点で機械的強度、耐熱性、耐薬品性に優れた樹脂⁹⁾である。常温では、フェノール類、ギ酸、塩化カルシウム飽和メタノール溶液などに溶解するが、溶解できる溶剤は限定される。そこで、物質-物質間の溶解性評価に広く用いられている Hansen 溶解度パラメータ (HSP)⁶⁾ を利用し、ナイロンへの溶解性の高い溶剤を探索した。

HSP は、一般に SP 値として知られるヒルデブランドの溶解度パラメータの凝集エネルギーの項を分散項(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⁷⁾。そして、その原点から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。

$$\text{HSP-D} = \{4 * (\text{dD}_1 - \text{dD}_2)^2 + (\text{dP}_1 - \text{dP}_2)^2 + (\text{dH}_1 - \text{dH}_2)^2\}^{0.5}$$

なお、HSP-D の計算は、ソフトウェア Hansen Solubility Parameter in Practice (HSPiP ver. 4.1)により行った。

2.2.2 ナイロン6ペレットの溶解実験

汎用溶剤だけでは、ナイロンを溶解できる溶剤は非常に限られているため、汎用溶剤に塩酸(HCl)を少量添加した混合溶剤を用いて溶解試験を行った。

ナイロン6ペレット0.1gをHSP値既知の13種の溶剤(図1)1.8mLおよび10mol/L-HCl0.2mLの混合溶液に添加し5(w/v%)に調製した。マグネチックスターラーにより室温で24時間攪拌した後、目視により溶解性を評価した。この結果をHansenの3Dグラフ上にプロットした。良溶剤のHSP値が球の内側、貧溶剤のHSP値を球の外側になるよう最少の球を求めた。

2.2.3 ナイロン6ペレットの回収実験

溶剤探索により選定した最適な溶剤について

は、溶解試験後、溶解液をホットプレートで加熱して溶剤を除去した。残留物をエタノール、純水で洗浄した後に乾燥した。なお、選定した溶剤の比較として、安全性に優れたナイロン溶剤と報告⁸⁾がある塩化カルシウム二水和物とメタノールの混合溶液(CaCl₂-MeOH)を利用した。CaCl₂-MeOH溶液の濃度は、塩化カルシウム二水和物400g/L-MeOHとした。溶解試験は、ナイロン6ペレットの濃度を5(w/v%)とした溶液で行った。

2.2.4 CFRTP シートの溶解実験

15mm×15mm×2mmのCFRTP1枚を50mLの共栓付き三角フラスコに加え、溶剤を10mL添加し、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6時間照射した。処理後、CFRTPを取り出し、混合溶剤およびエタノールで洗浄した後、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。この処理を樹脂が溶解するまで繰り返し行った。

CFRTPの繊維質量含有率の測定は、JIS K7075に規定された燃焼法に従い、CFRTPをブンゼンバーナの還元炎中で加熱し、樹脂分だけを燃焼除去させ、燃焼前後の質量から算出した。

2.2.5 回収物の評価

回収したナイロン6ペレットの評価には、赤外分光光度計(FT-IR、Thermo Fisher Scientific製 Nicolet iN10MX/iZ10)を用いて1回反射ATR法により測定した。分子量測定は、カラムとして昭和電工製 Shodex GPC LF-404を用い、移動相に5mM トリフルオロ酢酸ナトリウム(TFA-Na)を含むヘキサフルオロイソプロパノール(HFIP)を用いた。検出には示差屈折率検出器(日本分光製 RI-4035)を用いた。表面状態観察は、走査型電子顕微鏡(SEM、日本電子製 JIB-4600F)を用いた。

3 結果及び考察

3.1 ナイロン6ペレットの溶剤探索

3.1.1 HSP を用いた溶剤の探索

13種類の溶剤を用いてナイロン6ペレットの溶解実験を行い、溶解、不溶を目視で判定し、Hansenの3Dグラフ上にプロットしたHansen溶解球を図

1 に示した。汎用溶剤に HCl を 10 (Vol.%) 添加した混合溶剤を用いると、THF (テトラヒドロフラン) (①)、1,4-Dioxane (②)、2-Phenoxy Ethanol (③)、Ethyl Lactate (⑩) の 4 種類の混合溶剤でナイロン 6 ペレットは溶解した。このうち、Hansen 溶解球の端部にプロットされた 2-Phenoxy Ethanol (③) が最も良好な溶解性を示した。そこで、2-Phenoxy Ethanol と HSP 値が近い溶剤をさらに HSPiP により算出した結果、表 1 に示す 7 種の溶剤を新たに選定し、ナイロン 6 ペレットの溶解実験を行った。20 種溶剤による溶解試験結果を Hansen の 3D グラフ上にプロットした Hansen 溶解球を図 2 に示した。その結果、8 種類の溶剤が溶解性を示し、Hansen 溶解球内の一部の領域に集まる傾向があった。そこで、溶解した 8 種類の溶剤のうち、目視による判断で良好な溶解性を確認した 6 種類の溶剤 (表 2) について、HCl 濃度を 5mol/L に半減させて、ナイロン 6 ペレットの溶解試験を行った結果を表 2 に示した。最も良好な溶解性を示す溶剤として Benzyl Alcohol を選定した。Benzyl Alcohol は、塗料の溶剤や合成香料の製造などに用いられる毒性が低い高沸点溶剤である⁹⁾。以上の結果、ナイロン 6 ペレットの溶剤として HCl を添加した Benzyl Alcohol を選定した。

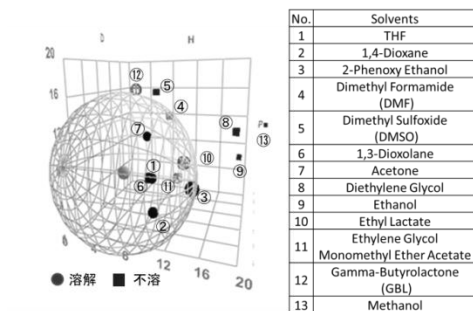


図 1 13 種溶剤による Hansen 溶解球

表 1 2-Phenoxy Ethanol と類似の HSP-D を持つ溶剤探索結果

Solvents	D	P	H	HSP-D
2-Phenoxy Ethanol	17.8	5.7	14.3	0.00
Benzyl Alcohol	18.4	6.3	13.7	1.47
Cyclohexanol	17.4	4.1	13.5	1.96
Tetrahydrofurfuryl Alcohol	17.8	8.2	12.9	2.87
2-Phenyl Ethanol	18.3	5.6	11.2	3.26
Ethylene Glycol Monomethyl Ether	16	8.2	15	4.44
2-Propanol	15.8	6.1	16.4	4.54
Methyl iso-Butyl Carbinol	15.4	3.3	12.3	5.73

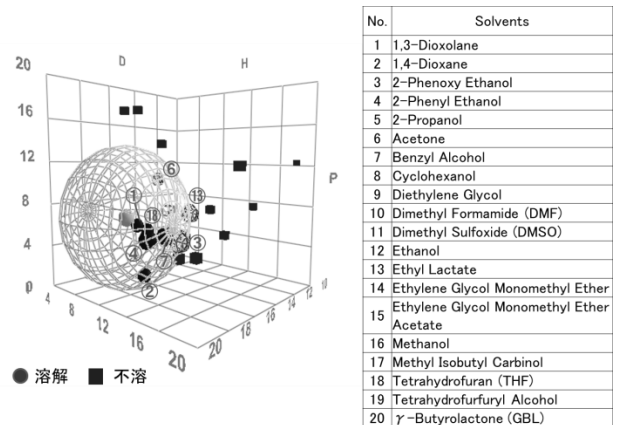


図 2 20 種溶剤+HCl(10Vol.%)による Hansen 溶解球

表 2 5mol/L-HCl 添加溶剤による溶解試験結果

Solvents	24時間溶解性
THF	× ~ △
1,4-Dioxane	△ ~ ○
2-Phenoxy Ethanol	△
Ethyl Lactate	× ~ △
Benzyl Alcohol	◎
2-Phenyl Ethanol	×

◎:完全溶解 ○:ほぼ溶解 △:一部溶解 ×:不溶

3.1.2 HCl 添加量の最適化

ナイロン 6 ペレットによる溶解性評価の結果より、HCl- Benzyl Alcohol (BZA) 系混合溶剤で良好な溶解性を示すことが分かったため、HCl 添加量の最適化について検討した。HCl は強酸性の腐食性物質であるため、できるだけ少量での使用が望ましい。そこで、ナイロン 6 ペレットの溶解に際し、BZA に添加する HCl 配合率の検討を行った結果を表 3 に示した。

HCl 配合率の上昇に伴い、溶解時間は短縮した。ただし、配合率が 30 (Vol.%) を超えると溶解液が白濁するため、HCl によるナイロンの加水分解が推定された。一方、配合率を 5 (Vol.%) まで低下させてもナイロン 6 ペレットを 7 時間で溶解でき、BZA に HCl を少量添加する混合系が有効であることが分かった。

表3 10mol/L-HClの配合率と溶解時間

10mol/L-HCl (Vol.%) [HCl+BZA]	0	3	5	10	20	30	50	70	100
溶解時間(h)	24↑	24↑	7	6	6	4	3	2	2
状態	不溶		溶解 (透明粘調液)			溶解 (白濁液)			

3.2 ナイロン6ペレットの溶解・回収実験および評価

ナイロン6を溶解する混合溶剤として、10mol/L-HCl (5Vol.%) -BZA 溶剤および比較としてCaCl₂-MeOH 溶液を使用し、ナイロン6ペレットを溶解させ、溶解液をホットプレートで加熱して溶剤を除去した結果を図3に示す。

どちらも白色の固形物が回収でき、図4に示すFT-IRの結果からナイロン6ペレットと類似した波形であることが確認できた。回収率はHCl-BZAで87.4%、CaCl₂-MeOHで86.2%であった。

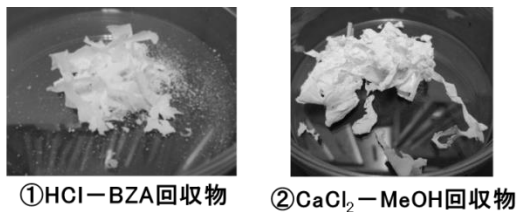


図3 ナイロン6ペレットの溶解回収物

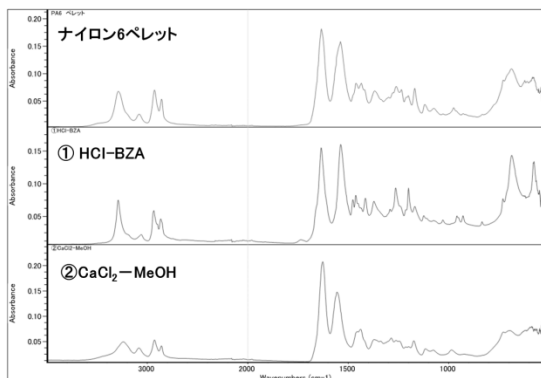


図4 回収物のFT-IRスペクトル

次に、回収物の分子量 (Mw) を測定した結果、ナイロン6ペレットの分子量が36,949であったのに対し、HCl-BZA 回収物では26,754、CaCl₂-MeOH 回収物では34,931であった。CaCl₂-MeOHでは、分子量はほとんど変化がないが、HCl-BZAでは、

分子量の低下がみられた。これは、ナイロン6の溶解性を上げるために添加した5 (Vol.%) のHClにより、ナイロン6の一部が加水分解された可能性が示唆された。

3.3 CFRTP シートの溶解実験および回収CFの評価

ナイロン6ペレットによる溶解性評価の結果より、HCl-BZA 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を用いて超音波処理による溶解試験を行った結果を図5に示した。なお、比較として、CaCl₂-MeOH 溶液も使用した。

HCl-BZA 溶剤では、6時間の処理を3回行うことにより、ナイロン6の溶解率は100%であり、樹脂を完全に溶解できた。また、この時のCF回収率を求めると99.7%であった。一方、CaCl₂-MeOH 溶剤を使用した時は、6時間の処理を5回行っても溶解率は96.1%であり、ナイロン6樹脂を完全に溶解除去できなかった。

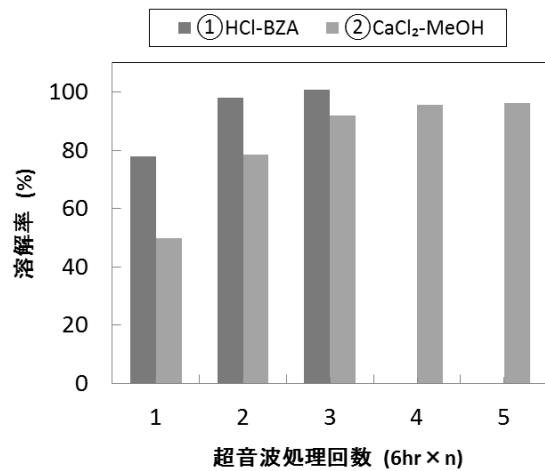


図5 CFRTPの溶解率

溶解処理したCFの表面を走査型電子顕微鏡で観察した画像を図6、図7に示した。比較として、新品のCFについても併せて示した。HCl-BZA 溶剤で回収したCFのSEM画像からは、新品のCFと比較して、CFの劣化は見られなかった。一方、CaCl₂-MeOH 溶剤で回収したCFでは、CF表面の全面にナイロン樹脂の付着が確認された。



図6 溶解処理後のCF

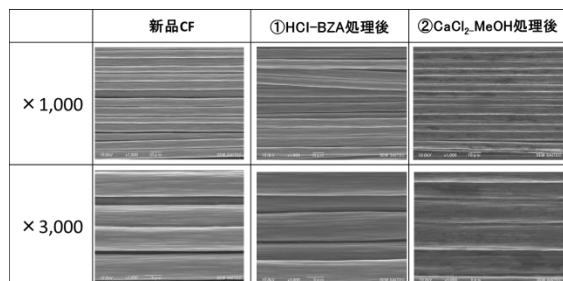


図7 溶解処理後のCFのSEM画像

4 まとめ

(1) ナイロン樹脂の溶剤選定

HSPを用いてナイロン6ペレットの溶剤探索を行った結果、10mol/L-HClを5(Vol.%)添加したBZA溶剤が最も良好な溶解性を示した。回収したナイロン6は、HClにより分子量の低下が見られた。

(2) CFRTPシートの溶解

10mol/L-HCl(5Vol.%) \cdot BZA溶剤により、常温常圧の温和な条件下でナイロン6をマトリックス樹脂としたCFRTPの樹脂を100%溶解し、CFを99.7%回収することができた。

今後は、CFの回収のみならず、樹脂、溶剤の回収・再利用も含めたリサイクルシステムについて検討していく予定である。

謝辞

本研究において、分子量分布の測定にご協力をいただきました日本分光株式会社に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 影山裕史：廃棄物資源循環学会誌, **24**, 5(2013) 351
- 2) 杉山和夫：CFRPリサイクルの現状と今後の展

開, 強化プラスチック, **63**, 5(2017)199

- 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, **15**, (2017), 1
- 5) 讀井浩平: 縮合系ポリマー, 高分子, **29**, 6(1980)452
- 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**, 4(2014)1
- 7) 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
- 8) 山本秀樹他: 製紙用フェルト材料からのナイロン6およびナイロン6,6の分離再生技術の開発, 化学工学論文集, **39**, 3(2013)238
- 9) 浅原照三他: 溶剤ハンドブック, 講談社サイエントフィック, (2004)388