

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 (第2報)

坂本大輔*¹ 熊谷知哉*¹ 小熊広之*² 原田雅典*³ 関根正裕**Recycling of Carbon Fiber Reinforced Polyamide Composite Using Organic Solvents
(Part 2)SAKAMOTO Daisuke*¹, KUMAGAI Tomoya*¹, OGUMA Hiroyuki*², HARADA Masanori*³,
SEKINE Masahiro**

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 には、ナイロン 6 をマトリックス樹脂とした廃材 (廃 CFRTP) を使用した。前報¹⁾の結果をふまえて、Hansen 溶解度パラメータ(HSP)を利用して選択した HCl-Benzyl Alcohol 溶剤を用いて、常温常圧下で超音波処理により廃 CFRTP 中のナイロン 6 を溶解させ、損傷のない CF を分離回収した。さらに、廃 CFRTP の溶解液から蒸留により 92.3%の溶剤を回収することができた。回収した溶剤は、HCl を再添加することで、CFRTP の溶剤として再利用可能であることが確認できた。

キーワード：炭素繊維強化複合材料，ナイロン6，リサイクル，廃材

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²⁾。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³⁻⁵⁾。

本研究では、CFRTPの製造工程から排出される

廃材等を使用し、常温常圧下でCFと樹脂とを簡易な方法で分離・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ナイロン6を使用したCFRTPをHCl-Benzyl Alcohol 溶剤を用いて、常温常圧下でCFRTP中のナイロン6を溶解させ、CFを分離回収した結果を報告した¹⁾。本年度は、CFRTP製造業者より排出されたシート状廃材 (廃CFRTP) のリサイクルについて検討した。廃材は、CFRTPシートをプレス成形後、切断する際に発生したものをを用いた。廃CFRTPを用い、溶剤により樹脂を溶解させ、CF、樹脂及び溶剤を分離回収する条件について検討し、回収物について物性評価を行った。

*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 事業化支援室 製品開発支援担当

** 現 早稲田大学 環境総合研究センター

2 実験方法

2.1 試料

廃 CFRTP として、一村産業(株)より提供された

CFRTP シート (ナイロン 6) の廃材を使用した。
 廃 CFRTP の寸法は、40mm×30mm×1.1mm 程度
 である。

廃材の溶剤には、前報⁶⁾において、Hansen 溶解
 度パラメータ (HSP)⁹⁾を利用して選択した
 10mol/L-HCl (5vol%)- Benzyl Alcohol 系混合溶剤
 (HCl-BZA 溶剤) を用いた。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⁷⁾。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 廃 CFRTP シートの溶解実験

廃 CFRTP 1 枚を 100mL のビーカーに加え、HCl-
 BZA 溶剤を 65mL 添加した後、パラフィルムで密
 閉し、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 3 時間照射
 した (図 1)。処理後、CFRTP を取り出し、HCl-BZA
 溶剤及びエタノールで洗浄した後、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。
 この処理を樹脂が溶解するまで繰り返した。

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 をベンゼン
 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。

2.2.2 溶解液からの溶剤の回収実験

廃 CFRTP シート中の樹脂を HCl-BZA 溶剤で溶
 解させ、CF を分離した後の溶液について、図 2 に
 示す蒸留装置を用いて溶剤の回収を行った。

2.2.3 回収物の評価

回収した樹脂の評価には、熱分析装置 (DSC、
 リガク製 Thermo plus EVO2) を用いた。回収した
 CF の表面状態観察には、走査型電子顕微鏡 (SEM、
 日本電子製 JIB-4600F) を用いた。

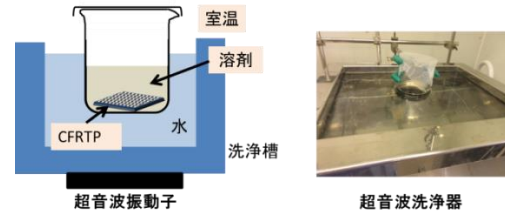


図 1 溶解処理装置

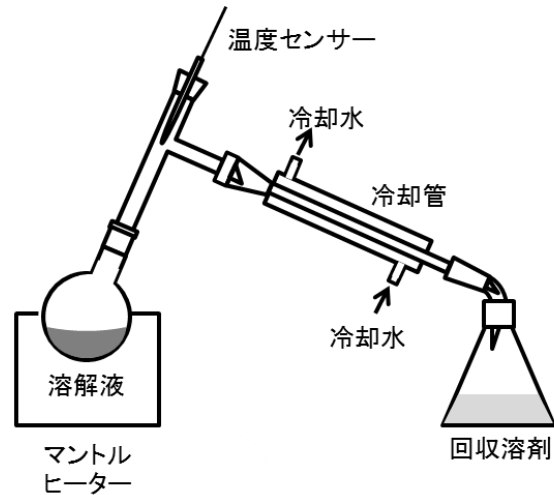


図 2 蒸留装置

3 結果及び考察

3.1 廃 CFRTP シートの溶解及び評価

廃 CFRTP シートに HCl-BZA 溶剤を添加し
 て、超音波処理により溶解実験を行った結果を図
 3、図 4 に示した。3 時間の超音波処理を 2 回行
 うことにより、ナイロン 6 樹脂を 100%溶解する
 ことができた。また、2 回の処理による CF の回収
 率は 100%であった。

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 5 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
 比較して損傷も見られず、表面上に差異は見られ
 なかった。

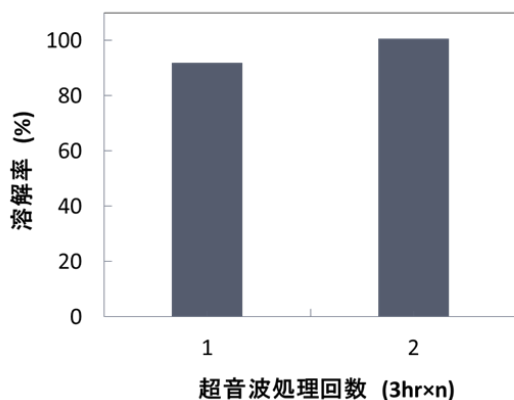


図3 廃 CFRTP の溶解率

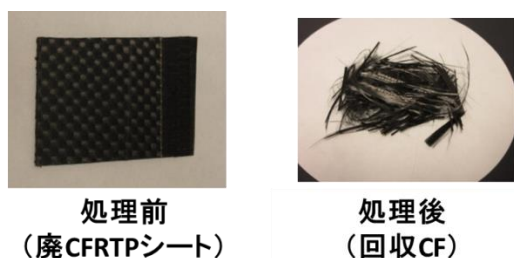


図4 溶解処理前の廃 CFRTP と処理後の CF

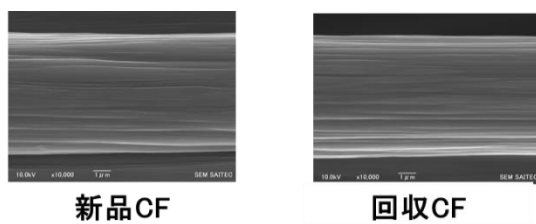


図5 CF の SEM 画像

3.2 廃 CFRTP シート溶解液からの溶剤、樹脂の回収

廃 CFRTP シート中のナイロン 6 樹脂を溶解させた後、CF を分離した溶解液から、蒸留により溶剤の回収を行った結果、回収率は 92.3% となった。

次に、蒸留残渣をエタノールで洗浄後、乾燥して樹脂を回収した結果、回収率は 1.5% と低い値となった。さらに、回収した樹脂の色は、茶褐色に変色しており、蒸留時の加熱によるナイロン 6 樹脂の分解が示唆された。そこで、回収物の示差走

査熱量 (DSC) 測定を行った。ナイロン 6 の融点は 225°C であるが、回収物の融点は 161°C と低下したことから、蒸留時に溶剤中の HCl によりナイロン 6 樹脂が加水分解され、ナイロン 6 が低分子化したと考えられた。

3.3 回収溶剤を用いた廃 CFRTP シートの溶解

蒸留により回収した溶剤のリサイクル性を評価するため、回収溶剤を用いて、廃 CFRTP の溶解試験を行った。試験方法は、新規の溶剤を用いたときと同様、超音波処理を 3 時間行ったものの、ナイロン 6 樹脂は全く溶解しなかった。これは、蒸留時に、HCl-BZA 溶剤中の HCl が揮発したため、回収した溶剤の酸濃度が低下したものと推察された。そこで、この溶剤に 10mol/L-HCl を 5vol% 追加して、再度、超音波処理を行った結果を図 6 に示した。新規の溶剤を用いたときと同様、3 時間の超音波処理を 2 回行うことにより、ナイロン 6 樹脂を 100% 溶解し、CF を 100% 回収することができた。

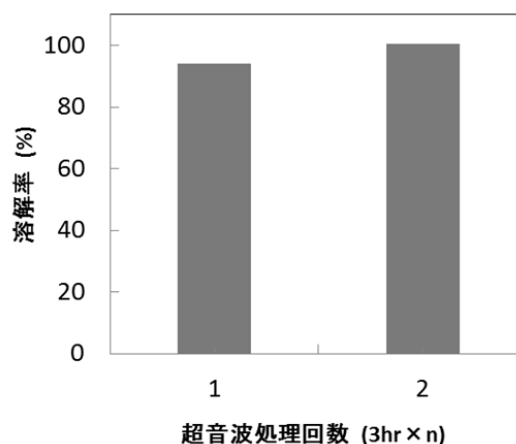


図6 10mol/L-HCl を 5vol% 追加した回収溶剤による廃 CFRTP の溶解率

4 まとめ

10mol/L-HCl (5vol%)-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廃 CFRTP の樹脂を 100% 溶解し、CF を

100%回収することができた。回収した CF の表面 SEM 画像からは、新品の CF と比較して損傷も見られず、差異は認められなかった。

廃 CFRTP を溶剤で溶解させた後、CF を分離した溶解液から蒸留により溶剤の回収を行った結果、92.3%の溶剤を回収することができた。回収した溶剤に 10mol/L-HCl を 5vol% 添加することにより、再度、CFRTP の溶剤として再利用可能であることを確認できた。

溶剤を用いた本方法は、常温常圧の比較的簡易な装置で CFRTP の分離・回収を行える特徴があり、工程廃材など組成が明確な CFRTP の処理に有効であると考えられた。

謝 辞

本研究において、CFRTP シートの廃材をご提供いただきました一村産業(株)に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 坂本大輔, 熊谷知哉, 小熊広之, 原田雅典, 関根正裕: 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, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **16**, (2017) 18
- 2) 影山裕史: 廃棄物資源循環学会誌, **24**, 5(2013) 351
- 3) 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
- 4) 藤井透, 大窪和也: 炭素繊維のリサイクルと問題点, 強化プラスチック, **63**, 5(2017)226
- 5) 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
- 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) 浅原照三他: 溶剤ハンドブック, 講談社サイエンスティフィック, (2004)388