

常圧溶解法によるCFRPリサイクル技術

CFRP Recycling Technology Using Depolymerization under Ordinary Pressure

柴田 勝司 *Katsuji Shibata* 中川 光俊 *Mitsutoshi Nakagawa*
新事業本部 筑波総合研究所

常圧溶解法はリン酸三カリウムとベンジルアルコールを用いて、炭素繊維強化プラスチック(CFRP)のエポキシ樹脂(EP)を解重合して可溶化し、炭素繊維(CF)とEP解重合物を分離回収する技術である。この方法によって、200℃、10hの条件で、使用済みテニスラケットから炭素繊維を回収し、それを不織布にして、CFRPに再利用した結果、新品と同等の機械的性質を有することが分かった。一方、回収した酸無水物硬化EP解重合物については、ジベンジルエステルとビスジオールが含まれていることが分かり、これらはいずれもEPの原料に再生できる可能性がある。現在は、回収CFと回収EPの用途開発を中心に研究を進めている。

We have developed carbon fiber reinforced plastic (CFRP) recycling technology using depolymerization of cured epoxy resin (EP) under ordinary pressure. Carbon fiber (CF) was recovered from used tennis rackets by dissolving EP with tripotassium phosphate as a catalyst and benzyl alcohol as a solvent at 200°C for 10h. We were able to produce non-woven fabrics with the recovered CF using a carding machine. With these fabrics we then produced recycled CFRPs, and measured their mechanical properties. Their properties were nearly equal to the CFRP using commercial fresh CF non-woven fabric. At the same time, the depolymerized EP cured with acid anhydride was analyzed with HPLC and NMR. Our results showed that the depolymerization was proceeded by a transesterification to produce diesters and bis-diols, which can be used for recycled EP.

1 緒言

CFRPは、軽量化による燃費の向上が図れるとして、航空機や自動車などの輸送機器の用途が急拡大している。しかしながら、CFを製造する際に、長時間、高温で焼成するため、多量のエネルギーを必要とし、環境影響評価(LCA)の結果では、環境に良い材料ではないとされる。CFRPを用いて輸送機器を軽量化すれば燃料は節約できるが、商業用輸送機器でのみ僅かに効果が得られる程度という東京大学の高橋らの試算がある^{1),2)}。その対策としては、使用済みの輸送機器から回収したCFを、同種の輸送機器に再利用することが、最良の方法としている。

CFRPからCFを回収して再びCFRPに利用するリサイクル技術は、まだ実用化されていないが、実用化検討中の技術としては表1に示す技術がある。

東レ株式会社、帝人株式会社、三菱レイヨン株式会社の三社では、500℃～700℃で樹脂を分解して除去する熱分解法によるリサイクル技術を検討中である^{3),4)}。2010年には福岡県大牟田市にある日本コークス工業株式会社の再生プラントに委託して事業化し、年間1,000トンのCFRPリサイクルが可能になる。同じ熱分解法ではあるが、粉碎等の前処理をしないため、長いCFが回収できる技術を高安株式会社が開発した⁵⁾。回収したCFを任意の長さに切断する技術も開発し、良質な不織布を乾式法ならびに湿式法で製造できる。処理能力が5トン/月の設備を所有する。

静岡大学の岡島らは、超臨界アルコールを利用したCFRPリサイクル技術をNEDOの助成によって進めている^{6),7)}。超臨界メタノールを用いてCFRPのマトリクス樹脂であるEPを分解してCFを回収する。分解した樹脂はメタノールを除去して硬化

表1 国内におけるCFRPケミカルリサイクル技術
Table 1 CFRP chemical recycling technologies in Japan

項目	熱分解		超臨界流体法	亜臨界流体法	常圧溶解法
機関	東レ, 帝人, 三菱レイヨン	高安	静岡大学	熊本大学	日立化成
温度	500-700℃	不明	250-350℃	300-400℃	200℃
圧力	常圧	常圧	5-10 MPa	1-4 MPa	常圧
溶媒	無	無	メタノール	ベンジルアルコール	ベンジルアルコール
触媒	無	無	無	アルカリ金属塩	アルカリ金属塩
前処理	粉碎	無	粉碎	無	無
処理能力(設備規模)	1,000トン/年	60トン/年	(5 L)	(0.5 L)	12トン/年(200 L×2槽)

剤を加えれば、再成形可能な熱硬化性樹脂となる。

一方、熊本大学の後藤らは亜臨界アルコールを利用してCFRPをリサイクルする方法を検討している^{8),9)}。ベンジルアルコールなどの高沸点アルコールを、300℃～400℃に加熱して亜臨界状態にしてCFRPを処理すると1時間以内に樹脂がすべて分解する。触媒を使用しなくても樹脂は分解するが、アルカリ金属塩を触媒として使用するほうが、CFの損傷が少ない。この方法は高沸点アルコールを用いるため、圧力が4 MPa程度と比較的低いことが特長であり、超臨界流体を利用する場合よりも溶解槽の低コスト化が図れる。

常圧溶解法は、低コスト、低エネルギーでCFRPからCFならびに樹脂を回収し、これらを再利用することによって、環境影響、経済性の双方に優れたリサイクル事業を展開することを目的に開発された。以下、常圧溶解法を利用したCFRPのリサイクル技術について報告する。

2 常圧溶解法の概要

常圧溶解法は、触媒であるアルカリ金属塩をアルコール溶媒に配合した処理液を用いて、樹脂硬化物を解重合して可溶化する技術である。これをEP、不飽和ポリエステル樹脂(UP)などの熱硬化性樹脂を使用した各種複合材料に適用すれば、樹脂は解重合して溶解し、金属、ガラス繊維(GF)、CFなどの無機物は分離回収できる¹⁰⁾⁻¹²⁾。

CFRPを処理する場合は、触媒としてリン酸三カリウム(K_3PO_4)を用い、溶媒としてベンジルアルコール(BZA)を用いた処理液を使用する。 K_3PO_4 、BZAとも食品添加物に指定されており、人体に対する安全性が高い。この溶解処理液を用いて、常圧下、約200℃でCFRPを処理すれば、EP硬化物は速やかに解重合して可溶化し、損傷のないCFが回収できる。処理時間はCFRPの厚さに左右されるが、概ね10hですべてのEPが溶解する。

他のケミカルリサイクル技術と比較した場合、常圧溶解法には三つの大きな特長がある。常圧下での処理が可能で、樹脂が回収できること、粉碎等の前処理が不要なことである。これらはいずれも、樹脂中の特定の結合を選択的に切断するための、最適な触媒と溶媒の組み合わせを見出したことによる。常圧下で処理できることは設備費用が低く抑えられ、しかも連続処理等によって量産時のコストも低減しやすい。また、回収した樹脂を再合成すれば、再び付加価値の高い樹脂として利用できる。更に、前処理が不要なことによる利点は、破砕、粉碎の費用を削減できるとどまらず、回収材の用途拡大にもつながる。粉碎した場合には、回収できる繊維は長さ1 mm以下の短いものであり、強化材としての再利用は困難である。更に、安全衛生の面では、粉碎による粉塵爆発、塵肺などの危険性を排除できる。

3 CFRPの溶解処理

CFRPを用いた代表的なスポーツ用品であるテニスラケットならびにバドミントンラケットを常圧溶解法で処理した結果を図1、図2に示す¹³⁾。テニスラケットはすべてFRP製で、回収できた素材は、若干GFが混合したCFであった。また、今回用いたバドミントンラケットからは、アルミニウム製のフレーム、木製のグリップ、シャフトに使用されていたCFを回収した。いずれのガットも処理によって溶解したため、エステル系ポリマー製だったと推定した。このように、本技術ではアルミニウム、木材などがそのまま回収できることも大きな特徴である。

常圧溶解法によってラケットならびに輸送機器用成形品から回収したCFのSEM写真を図3に、単繊維の引張試験結果を表2に示す¹⁴⁾。比較のため、熱分解法で回収したCFと新品のCFも併せて示す。常圧溶解法で成形品から回収したCFは、表面形状は新品とほぼ同等であった。また、ラケットから回収したCFには縦筋があるが、それは規則正しいため損傷によるものではないと推定する。引張試験結果については新品と同等以上であり、CFRPの強化材として利用できる可能性が高い。

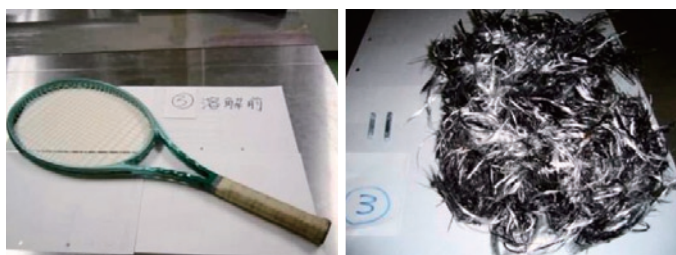


図1 CFRP製テニスラケットの溶解処理前(左)と処理後(右)
Figure 1 A treated CFRP tennis racket, before (left) and after (right)



図2 CFRP製バドミントンラケットの溶解処理前(左)と処理後(右)
Figure 2 A treated CFRP badminton racket, before (left) and after (right)

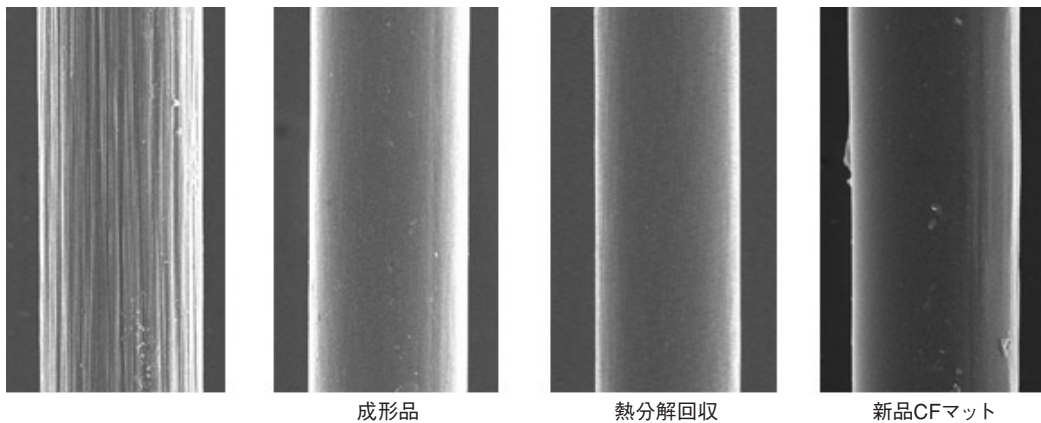


図3 回収CFのSEM写真

Figure 3 SEM photographs of Recovered CFs

表2 回収CFの単繊維引張試験結果

Table 2 Results of single fiber tensile tests of recovered CFs

項目	ラケット	成形品	熱分解回収	新品CFマット
引張強さ (MPa)	3,200	4,393	3,459	3,198
弾性率 (GPa)	188	303	301	152
伸び (mm)	0.34	0.29	0.23	0.21

4 回収CFの用途開発

CFRPから回収されたCFは綿状であり、そのままではCFRPの生産効率が低下するとともに、良好な特性のCFRPが製造できないと予想した。その対策として、回収CFを用いた不織布の作製方法を検討した。不織布の作製方法には乾式法と湿式法があるが、それらのいずれの方式を用いても、回収CF不織布が作製できることが分かった¹⁴⁾。乾式法は綿などから布団綿を作製するカード機を使用し、湿式法は紙梳き機を使用する。CFは導電性であるため、加工機械に十分な絶縁対策が施されている必要がある。

回収CFを用いて乾式で不織布を作製するためにカード機を導入した。この装置で開繊と梳綿を行い、図4に示す薄いシート状のCFを数枚重ねて不織布を作製した。得られた回収CF不織布を図5に示す。この不織布を用いて、圧縮成形法によってCFRPを試作した。成形したリサイクルCFRPを図6に示す。単繊維を比較したときと同様に、熱分解法で回収したCFの不織布、



図4 カード機による回収CF不織布の作製

Figure 4 Production of recovered CF non-woven fabric with a carding machine



図5 回収CF不織布

Figure 5 Recovered CF non-woven fabric



図6 回収CF不織布を用いたリサイクルCFRP

Figure 6 Recycled CFRP using recovered CF non-woven fabric

新品のCFマットを使用したCFRPと比較した引張試験の結果を図7、図8に、曲げ試験の結果を図9、図10に示す¹⁵⁾。

これらの結果から、いずれの回収CFを用いた場合も、新品のCFマットのCFRPと比較して、大きな違いは見当たらず、CFRPに適用可能と考える。なお、25%以上で各特性が低下するのは、成形に使用した機器または成形条件が最適でなく、良好に成形できなかったことが原因と考えられる。

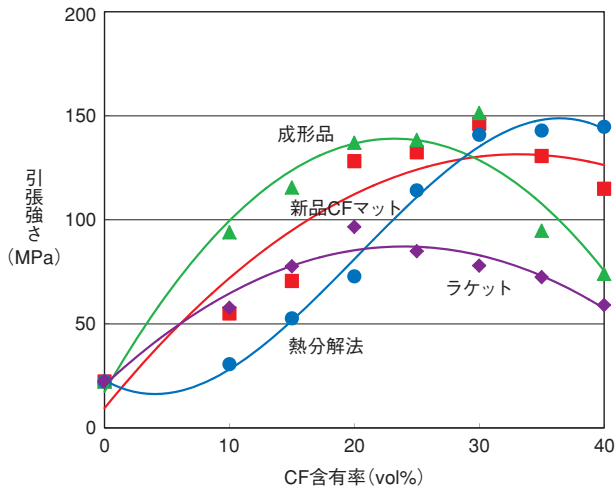


図7 リサイクルCFRPの引張強さ
Figure 7 Tensile strength of recycled CFRPs

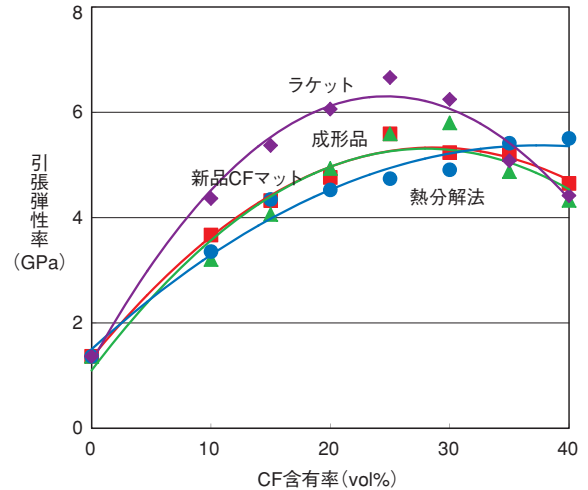


図8 リサイクルCFRPの引張弾性率
Figure 8 Tensile modulus of recycled CFRPs

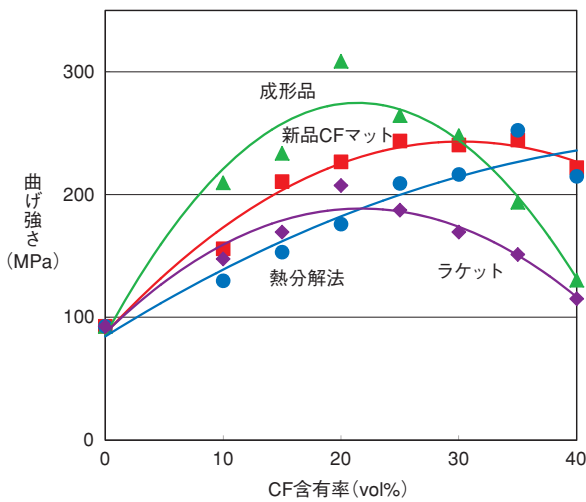


図9 リサイクルCFRPの曲げ強さ
Figure 9 Bending strength of recycled CFRPs

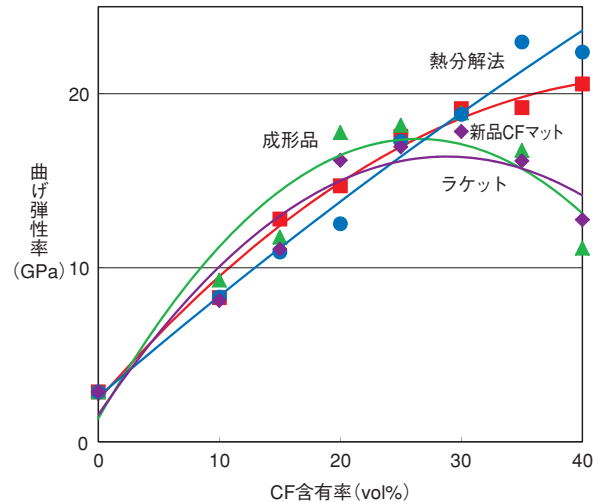


図10 リサイクルCFRPの曲げ弾性率
Figure 10 Bending modulus of recycled CFRPs

5 回収樹脂の用途開発

CFRPに主に使用されるEPは、硬化剤にアミン(Am)を用いたアミン硬化EP(EP/Am)と酸無水物(Ah)を用いた酸無水物硬化EP(EP/Ah)である。常圧溶解法は樹脂骨格中のエステル結合を溶媒であるモノアルコールで交換するエステル交換反応を解重合に利用しているため、これまではEP/AhのCFRPのみに適用してきた。しかしながら、EP/Amを対象とした常圧溶解法の詳細な条件探索によって、EP/Amにも適用できることが明らかになった¹⁶⁾。EP/Amの解重合反応機構については現在解析中であるが、これによって大部分のCFRPのリサイクルに常圧溶解法が適用できることになった。

EP/Ahの解重合機構はすでに明らかになっており、エステル交換反応によって解重合し、末端がベンジルエステルまたはジオールの解重合物が生成する¹⁷⁾。EP/Ahの推定解重合反応式を図11に示す。

これらの生成物を変性することによって、EPプレポリマーが再生できると考える。

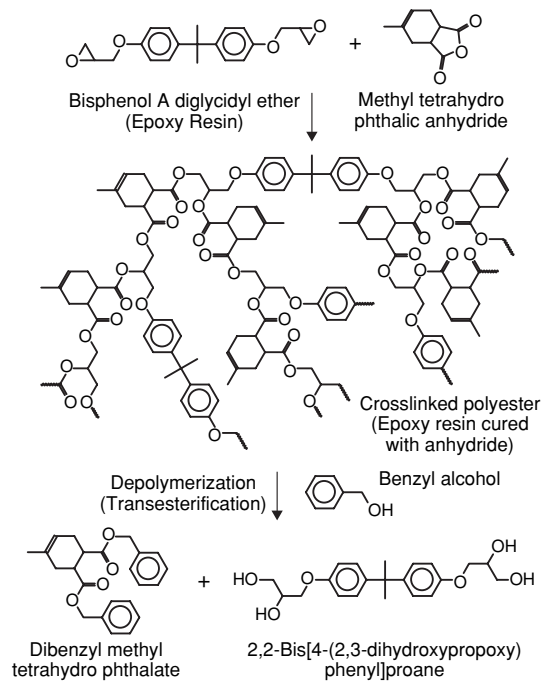


図11 EP/Ahの推定解重合反応式

Figure 11 A estimated depolymerization reaction of EP/Ah

6 回収CFのLCA

溶解処理対象物は、CF含有率が50 wt%のCFRP製テニスラケットとした。常圧溶解法で処理した結果、当該品は10時間ですべての樹脂が溶解し、EP解重合物とCFを回収した。処理量を1,000本/月、2,000本/月、17,000本/月の3種類と設定し、それぞれに適した設備と処理条件を想定し、溶解工程、洗浄工程、乾燥工程に分けて必要なエネルギーを計算し、それらを合計してCFの回収に必要な総エネルギーを算出した。

その結果、処理量が1,000本/月、2,000本/月、17,000本/月の場合に、それぞれ91 MJ/kg、78 MJ/kg、63 MJ/kgであった(図12)。17,000本/月の場合の内訳をみると、蒸留エネルギーが38 MJ/kgで、全体の約60%を占めることが分かった¹⁸⁾。CF回収エネルギーを更に低減するために、洗浄液の新たな再生方法を検討する予定である。

新品CFの製造エネルギー286 MJ/kg^{19),20)}との比較では、いずれの処理量でもエネルギーは小さくなり、17,000本/月では約1/4以下になる(図13)。

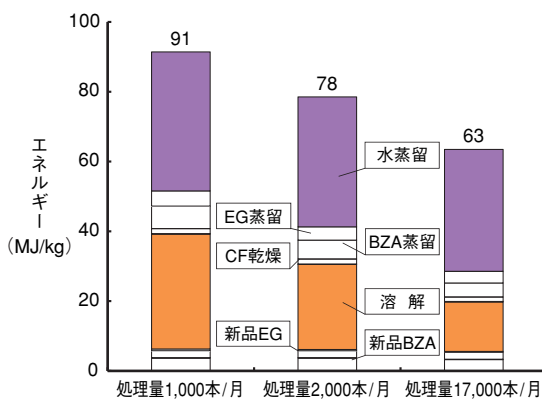


図12 常圧溶解法による回収CFエネルギー

Figure 12 Energy of recovered CF by dissolving method under ordinary pressure

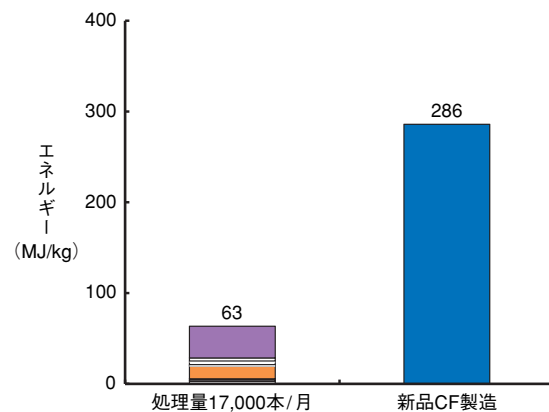


図13 常圧溶解法と新品CF製造のエネルギー比較

Figure 13 A comparison of energy of a recovered CF by dissolving method under ordinary pressure with a fresh CF on the market

7 結 言

CF並びにCFRPは、日本企業のシェアが高く、日本を代表する技術のひとつといえる。また、CFRPのリサイクル技術開発についても現段階では日本が一番進んでいると考えられる。海外でも超臨界プロパノールなどを用いたCFRPのケミカルリサイクル技術²¹⁾も発表され始めたが、ほとんどの場合は熱分解によるCF回収技術である。しかしながら、欧州、米国などでは回収CFの用途開発を目的とした大きなプロジェクトが発足しており、多数の研究者、技術者が参加している。

一方、日本ではCFRPの技術開発に関するプロジェクトはあるが、リサイクル技術はそれらのプロジェクトのひとつの課題として掲げられているだけで、CFRPリサイクル技術の開発だけを目的とした国家プロジェクトは存在しない。当社では、2012年4月にCFRPリサイクルを中心とした事業化推進プロジェクトを発足させた。現在、CF加工メーカ、CFRPメーカ、CFRPユーザなどと連携しながら、事業化を検討中である。

なお、本技術は平成17-18年度関東経済産業局地域新規産業創造技術開発費補助事業に採択されて進めてきたものである。

【参考文献】

- 1) 高橋淳：自動車の軽量化と樹脂材料の展望(CFRP活用の観点から), Polyfile, 46, p.26-31(2009)
- 2) 高橋淳:CFRPのLCAと省エネルギー効果, 材料, 57, p.852-855(2008)
- 3) 日本経済新聞, 2008年5月4日朝刊第1面
- 4) 山藤家嗣, 「炭素繊維の環境負荷性能とリサイクル」, 土木学会平成20年度全国大会研究討論会 研-05資料, p.10-11 (<http://www.jsce.or.jp/committee/fukugou/zenkoku/2008.pdf>) (2008)
- 5) 宮本徳孝, 「プラスチックにみるエコロジー CFRP廃材リサイクル技術の開発」, プラスチック, 60, p.55-57(2009)
- 6) 岡島いづみ, 佐古猛, 「炭素繊維強化プラスチックのリサイクル」, 工業材料, 56, p.70-72(2008)
- 7) NEDO, 静岡大学工学部物質工学科, (<https://app3.infoc.nedo.go.jp/informations/koubo/press/CA/nedopressplace.2008-11-26.1174332432/nedopress.2009-02-23.5630056298/>) (2008)
- 8) 桑原稯, 佐々木満, 後藤元信, 「繊維強化プラスチックの亜臨界流体処理法による原料成分の回収」, ケミカル・エンジニアリング, 53, p.501-504(2008)
- 9) 後藤元信, 繊維学会誌, 「超臨界・亜臨界流体を利用した繊維強化プラスチックのリサイクル」, 65, p.62-66(2009)
- 10) 柴田勝司:FRPのリサイクル技術, ネットワークポリマー, 28, p.247-255(2007)
- 11) エポキシ樹脂技術協会編:“エポキシ樹脂複合材料のリサイクル技術”, 総説エポキシ樹脂 最近の進歩 I. 第6章 第1節, エポキシ樹脂技術協会, p.195-201(2009)
- 12) 福田博, 邊吾一, 末益博志監修:“複合材料のリサイクル”, 新版 複合材料・技術総覧, 第7章, 第7節, 産業技術サービスセンター, p.829-837(2011)
- 13) 柴田勝司, 前川一誠, 池田ゆかり, 廣瀬祐子, 平澤秀典:常圧溶解法によるテニスラケットからの炭素繊維の回収, 第56回高分子学会年次大会予稿集, 56, p.2351(2007)
- 14) 柴田勝司:次期自動車をめぐる材料の動きとリサイクル問題-常圧溶解法によるCFRPリサイクル技術-, 工業材料, 54, p.50-53(2006)
- 15) 中川光俊, 柴田勝司, 西河裕:回収炭素繊維不織布を用いたCFRPの機械的性質, 第62回高分子学会年次大会予稿集, 62, p.2048(2013)
- 16) 柴田勝司, 廣瀬祐子, 池田ゆかり, キタイン アルマンド, 佐々木満:アミン硬化エポキシ樹脂の加アルコール分解, 第62回高分子学会年次大会予稿集, 62, p.2054(2013)
- 17) 柴田勝司, 池田ゆかり, 廣瀬祐子, キタイン アルマンド, 佐々木満:酸無水物硬化エポキシ樹脂の加アルコール分解, 第62回高分子学会年次大会予稿集, 62, p.2053(2013)
- 18) 前川一誠, 柴田勝司, 栗谷弘之, 中川光俊:常圧溶解法を用いてCFRPから回収した炭素繊維の環境影響評価(LCA), 第60回高分子学会年次大会予稿集, 60, p.2088(2011)
- 19) 尾台竜也, 鈴木徹也, 高橋 淳:ライフサイクルインベントリ分析による量産車用CFRPの原単位予測, 第48回FRP CON-EX2003 講演要旨集, p.66-68(2003)
- 20) 高橋淳:軽量化に寄与する高分子系複合材料の現状と将来, 自動車技術, 59, p.17-23(2005)
- 21) Guozhan Jiang, Stephen J. Pickering, Edward H. Lester, Nick A. Warrior: Decomposition of Epoxy Resin in Supercritical Isopropanol, Ind. Eng. Chem. Res., 49, p.4535-4541(2010)