

混合溶剤による熱可塑性CFRPのリサイクル

坂本大輔*¹ 熊谷知哉*¹ 小熊広之*² 関根正裕*³

Carbon Fiber Reinforced Thermoplastics Recycling in a Mixed Solvent

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

抄録

炭素繊維強化熱可塑性プラスチック (CFRTP) から炭素繊維(CF)と樹脂を分離回収することを目的として、混合溶剤によるCFRTPの溶解-分離方法ならびに処理速度について検討した。CFRTPのマトリックス樹脂として、ポリカーボネート(Polycarbonate (PC))を使用した。Hansen溶解度パラメータ(HSP)を利用して最適溶剤の選択及び溶剤の最適混合比を探索し、1,3-Dioxolane + Isophorone系2種混合溶剤を選定した。単独溶剤および混合溶剤を用いて超音波処理によりCFRTP中のPC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，ポリカーボネート，リサイクル，混合溶剤，Hansen溶解度パラメータ (HSP)，超音波処理

1 はじめに

熱可塑性樹脂を使用した炭素繊維強化プラスチック(CFRTP)は、成形時間の短縮が可能であることから、今後、自動車産業への普及が見込まれている¹⁾。一方、使用量の増加は、処分や再利用の難しい成形廃材、不良品、廃材の大量発生につながり、環境負荷の増大が懸念されており、現実的な廃材処理手段となるリサイクル技術の開発が求められている。

CFRTPのリサイクルについては、樹脂を高温で分解してCFを回収する熱分解法や、CFRTPを粉砕して再成形するマテリアルリサイクル等、様々な方法が検討されている^{2,3)}。

本研究では、CFRTPの廃材等から常温常圧下でCF、樹脂および溶剤を回収することを目的として、混合溶剤によるCFRTPの化学処理リサイクルにつ

いて検討を行っている。

昨年度は、Hansen溶解度パラメータ(HSP)を利用して混合溶剤を探索し、THF-シクロヘキサノン系混合溶剤によりCFRTPシートの溶解・回収実験を行った結果を報告した⁴⁾。本年度は、樹脂溶解速度を向上させるため、改めて混合溶剤の探索を行うとともに、溶解方法として超音波処理を用いてCFRTPシートのPC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、PC ペレット (パンライト L-1250Y、帝人)を使用した。

CFRTP には、PC をマトリックス樹脂、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 に切断したものを使用した。

溶解実験に用いた試薬は、市販品 (関東化学)

*¹ 技術支援室 化学技術担当

*² 技術支援室 機械技術担当

*³ 事業化支援室 (現 技術支援室)

をそのまま使用した。

2.2 溶解実験

2.2.1 PCペレットの溶解実験

溶解性評価実験では、PCペレット 0.2g に表 1 に示す溶剤 2 ml を添加し、25℃で 3 時間静置した後、目視により溶解性を評価した。

2 種混合溶剤の混合比を変えた溶解実験では、PCペレット 1.0g に混合溶剤 10 ml を添加し、25℃の恒温振とう器で、100 rpm にて 30 分間振とうした。残留物を 105℃で乾燥し、処理前後の質量から溶解率を算出した。

2.2.2 CFRTP シートの溶解実験

15mm×15mm×2mm の CFRTP シート 1 枚を 50ml の共栓付き三角フラスコに加え、溶剤を 10ml 添加し、25℃の恒温振とう器で、100 rpm にて所定時間振とうした。シートを取り出し、混合溶剤で洗浄したのち、CFRTP シートを 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。

さらに、CFRTP の PC 溶解速度を向上させるため、超音波洗浄器による処理の検討も行った。試料、溶剤は、振とう試験と同様の条件のものを用いた。超音波洗浄器 (AU-25C、アイワ医科工業) により、周波数 28kHz の超音波を所定時間照射した。

2.3 CFRTP シートの炭素繊維質量含有率の測定

15mm×15mm に切断した CFRTP シート 1 枚に塩化メチレン 10ml を加えた共栓付三角フラスコを超音波洗浄器に設置し、室温で 45 分間超音波を照射した。CF を取り出し、塩化メチレンで 2 回洗浄後、乾燥し、処理前後の質量から CFRTP シートの炭素繊維質量含有率を測定した。

2.4 HSP を用いた PC の溶解性評価⁵⁾

HSP は、ヒルデブランドの溶解度パラメータ (SP 値) 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。そして、そ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。

$$\text{HSP-D(Ra)} = \{4 \cdot (\text{dD1} - \text{dD2})^2 + (\text{dP1} - \text{dP2})^2 + (\text{dH1} - \text{dH2})^2\}^{0.5}$$

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。

次に、PC を用いた HSP の測定では、市販の PC ペレットを HSP 値既知の汎用溶剤 35 種 (表 1) の溶剤に浸漬し、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、その球の中心を HSP 値として算出した。

2.5 HSP を用いた混合溶剤の評価

2 成分混合溶剤の HSP [dDm(分散項)、dPm(極性項)、dHm(水素結合項)] は、ベクトルの足し算で表現することができる。溶剤 1 と溶剤 2 の体積比を a : b で混合すると、混合溶剤の HSP は下記式で表すことができる⁶⁾。

$$[\text{dDm}, \text{dPm}, \text{dHm}] = [(a \cdot \text{dD1} + b \cdot \text{dD2}), (a \cdot \text{dP1} + b \cdot \text{dP2}), (a \cdot \text{dH1} + b \cdot \text{dH2})] / (a + b)$$

この混合ベクトルと溶質との距離 (HSP-D) が短ければ、溶解性が高いと判断する。この探索には、HSPiP ver. 4.1 の溶媒最適化プログラム (Solvent Optimizer) により行った。

3 結果及び考察

3.1 PCペレットの HSP 値測定

PCペレットの溶解実験から、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。溶解した溶剤は、ほぼ溶解球内に集まっていることが分かる。球の中心値、すなわち HSP 値は、 $\text{dD} = 19.06 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 、 $\text{dP} = 9.80 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 、 $\text{dH} = 7.95 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ であり、溶解球の半径である相互作用半径 R_0 は、 $5.7 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ であった。また、このときの良溶剤が溶解球内に入る割合である Fitting は 0.844 と良好な値を示した。

表 1 溶解試験に用いた溶剤

No.	Solvents
1	1,3-Dimethyl-2-Imidazolidinone
2	1,3-Dioxolane
3	1,4-Dioxane
4	1-Nitropropane
5	2-Propanol
6	Acetone
7	Acetonitrile
8	Benzyl Alcohol
9	Benzyl Benzoate
10	Butyl Benzoate
11	Butyl Diglycol Acetate
12	Cyclohexane
13	Cyclohexanone
14	Cyclopentanone
15	Diethyl Succinate
16	Di-Isobutyl Ketone
17	Dimethyl Adipate
18	Dimethyl Carbonate
19	Dimethyl Formamide (DMF)
20	Dimethyl Sulfoxide (DMSO)
21	d-Limonene
22	Ethanol
23	Ethyl Acetate
24	Ethyl Lactate
25	Furfural
26	Hexane
27	Isophorone
28	Methyl Ethyl Ketone (MEK)
29	Methyl Isobutyl Ketone (MIBK)
30	Methylene Dichloride (Dichloromethane)
31	N-Methyl-2-Pyrrolidone (NMP)
32	Propylene Carbonate
33	Tetrahydrofuran (THF)
34	Tetrahydrofurfuryl Alcohol
35	Toluene

3.2 HSP を用いた混合溶剤の探索

2 種の混合溶剤の組み合わせと混合比率の最適化を溶媒最適化プログラム (Solvent Optimizer) により行い、8 種類の組み合わせを選定した結果を表 2 に示した。2 種混合溶剤の HSP-D 値は、溶質である PC ペレットの HSP 値と混合溶剤の HSP 値との距離を示しており、この距離(HSP-D) が短ければ、溶解性が高いと判断できる。求めた混合溶剤の HSP-D 値は、いずれも 3.1 項で求めた PC の相互作用半径 $R_0:5.7(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下の値であり、これは Hansen 溶解球内に内包されることを意味しているため、いずれの混合溶剤も PC の良溶剤となることが推定された。

3.3 2 種混合溶剤による PC ペレットの溶解実験

HSPiP により求めた 8 種類の混合溶剤の組み合わせについて、混合溶剤の混合比を変えて PC ペレットの溶解実験を実施した結果を図 2 に示した。いずれの系でも、良溶剤の比率が高くなるにしたがい、溶解率が上昇する結果となった。表に示した最適混合比 (最少 HSP-D) で、最大の溶解率を示すと推定したが、今回の 8 種類の組み合わせでは、いずれの系も相関を示さなかった。これは、PC ポリマーの分子量や立体構造による影響や、混合溶剤間の水素結合による計算値とのずれ等に起因していると考えられた⁹⁾。

一方、溶解率曲線は溶剤の種類によって差があることが分かった。特に、No.5 の 1,3-Dioxolane + Isophorone 系混合用溶剤系は、溶剤組成を変化させたとき、溶解率の差が大きくなることが分かった。この差を利用して、まず、混合溶剤により PC を溶解させた後、蒸留などにより低沸点の良溶剤を除去することで、貧溶剤中に PC を析出させ、PC を分離回収できる可能性が示唆された。これは、単独溶剤での溶解、回収と比較して、PC の分離回収に必要な溶剤の除去量を低減させることができると考えられる。

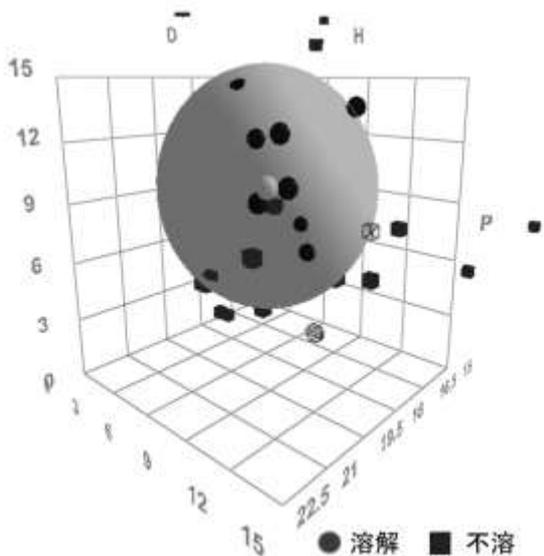


図 1 Hansen 溶解球

表 2 2種混合溶剤の探索結果

No.	成分1	成分2	成分1 (%)	成分2 (%)	HSP-D (J/cm ³) ^{1/2}
1	1,3-Dioxolane	N,N-Dimethyl Formamide (DMF)	80	20	1.4
2	Tetrahydrofuran (THF)	N,N-Dimethyl Formamide (DMF)	64	36	2.5
3	N,N-Dimethyl Formamide (DMF)	1,4-Dioxane	53	47	2.4
4	N,N-Dimethyl Formamide (DMF)	Cyclohexanone	31	69	2.4
5	1,3-Dioxolane	Isophorone	78	22	1.8
6	N,N-Dimethyl Formamide (DMF)	Cyclohexane	31	69	2.2
7	1,4-Dioxane	PropyleneCarbonate	61	39	1.6

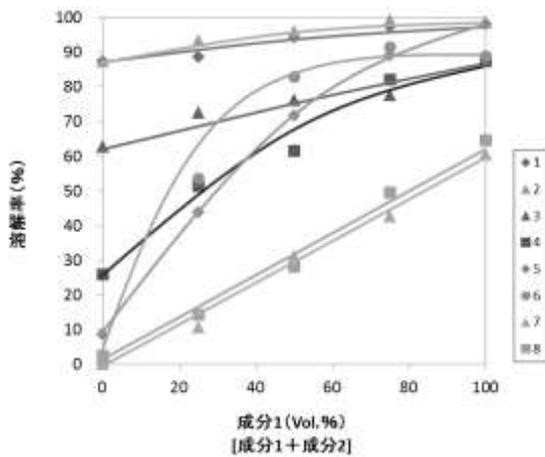


図 2 2種混合溶剤による PC ペレットの溶解

3.4 CFRTP シートの溶解実験

3.4.1 1,3-Dioxolane による CFRTP シートの溶解実験

これまでの研究から、CFRTP シートの樹脂溶解速度は、ペレット単体での溶解速度よりも低下することが分かっている⁴⁾。これは、積層した CFRTP シートでは、CF が障害となり、樹脂と溶媒の接触に時間がかかったため、溶解率が低下したと考えられた。そこで、恒温振とう器による溶解実験に加え、超音波洗浄器による超音波処理についての検討を行った。

超音波処理は、ガラス器具の洗浄等の超音波洗浄処理で広く利用されている。その洗浄原理は、キャビテーション、加速度、直進流の相乗効果によるものと考えられている⁷⁾。まずは、洗浄液に与えられる高い加速度と直進流で固体表面汚れと接触、次にキャビテーションによる衝撃波により汚れを除去、最後に分散作用により汚れを分散除去させる。

今回、超音波処理を CFRTP の樹脂溶解へ適用し、振とう法による溶解と比較を行った結果を図 3 に示す。

まず、PC ペレットの振とう処理では、樹脂は 30 分で完全に溶解した。次に、樹脂質量をペレットと同等にした CFRTP シートの振とう処理では、100% 溶解するまでの処理時間は、ペレットと比較して 6 倍の時間を要した。一方、CFRTP シートを超音波処理すると、60 分で樹脂が 100% 溶解し、振とう処理と比較して処理時間を 1/3 に短縮することができた。また、この時の CF 回収率は 97.4% であった。

溶解処理前後の写真を図 4 に、走査型電子顕微鏡 (SEM) 画像を図 5 に示す。回収した CF は、元の繊維長を保持したままの状態であった。SEM 画像からは、見かけ上、CF の劣化は見られなかったものの、PC 樹脂がわずかに観察された。これは、溶剤により溶解した樹脂が CF に再付着したものと考えられるため、今後、溶解後の洗浄方法についても検討していく。

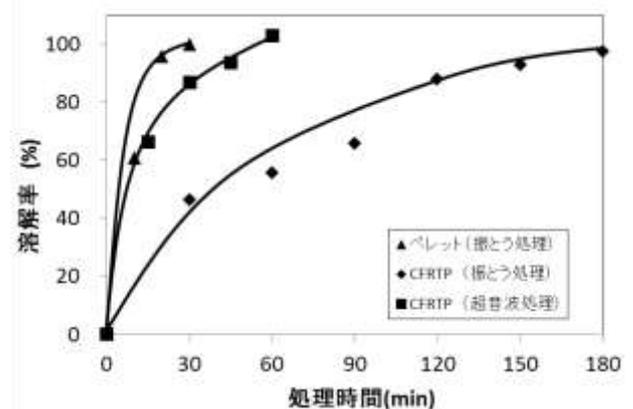
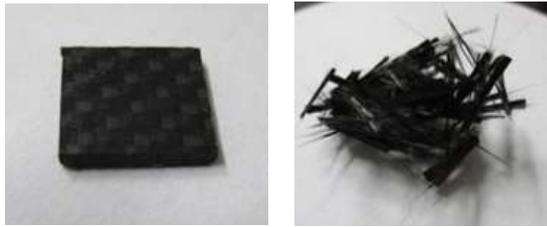
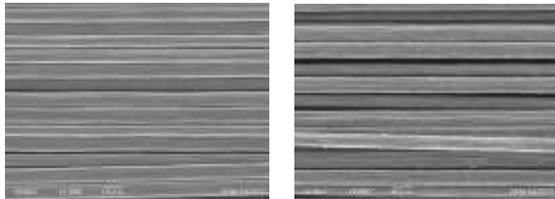


図 3 1,3-Dioxolane による CFRTP の溶解



(a) 処理前 (b) 処理後

図4 溶解処理前後のCFRTTPシート



(a) 未使用 (b) 処理後

図5 CFのSEM画像

3.4.2 1,3-Dioxolane + Isophorone によるCFRTTPシートの溶解実験

溶剤組成を 1,3-Dioxolane : Isophorone = 87.5 : 12.5 (vol%) とし、超音波処理により CFRTTP シートを溶解させた結果を図 6 に示した。1,3-Dioxolane のみの単独溶剤での溶解よりも処理時間はかかるものの、90 分で樹脂溶解率 98.1% であった。

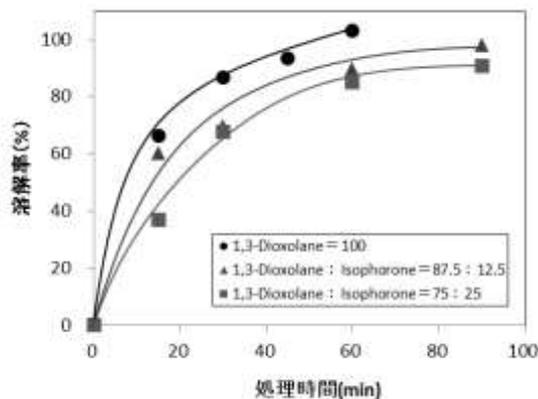


図6 1,3-Dioxolane+Isophorone 混合溶剤によるCFRTTPの溶解

4 まとめ

(1)HSPによる混合溶剤の選定

35種の溶剤を用いてPCペレットの溶解実験を行い、HSP値を算出した。HSP値を元に、混合

溶剤を探索し、1,3-Dioxolane + Isophorone 系混合溶剤を選定した。

(2)CFRTTPシートの溶解

1,3-Dioxolane 単独及び 1,3-Dioxolane + Isophorone 系2種混合溶剤により、CFRTTPシートの溶解実験を行った結果、PCを溶解することができ、ほぼ樹脂付着の無いCFを回収することができた。CFRTTPシートの溶剤による溶解処理では、超音波処理が溶解時間の短縮に有効な手段となることが分かった。

今後は、CFの回収のみならず、樹脂、溶剤の回収性について検討予定である。

参考文献

- 1) 影山裕史, 廃棄物資源循環学会誌 24(5), 351,(2013)
- 2) (株)三菱総合研究所,平成 21 年度経済産業省委託調査 炭素繊維・複合材料のリサイクル技術等に関する調査成果報告書
- 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ジット技術の開発
- 4) 坂本大輔, 関根正裕: 高度 FRP リサイクルシステムの開発, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, 13, (2015)
- 5) 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,34,3(2014)
- 6) ハンセン溶解度パラメータ・ユーザーフォーラム, <http://www.pirika.com/NewHP-/JP/polymer-solvent.html>
- 6) 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)
- 7) 鳥飼安生: 超音波の作用とその工業的応用,生産研究,13 (9) ,(1961), <http://hdl.handle.net/2261/31755>