T2R2 東京工業大学リサーチリポジトリ
Tokyo Tech Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	CFRPの包括的リサイクルに向けたエポキシ樹脂の硝酸分解挙動の解明と応用
Title(English)	
著者(和文)	花岡拓磨
Author(English)	Takuma Hanaoka
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12100号, 授与年月日:2021年9月24日, 学位の種別:課程博士, 審査員:久保内 昌敏,大塚 英幸,青木 才子,桑田 繁樹,松本 秀行,森 伸介
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12100号, Conferred date:2021/9/24, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

Powered by T2R2 (Tokyo Institute Research Repository)

学位論文

CFRP の包括的リサイクルに向けた エポキシ樹脂の 硝酸分解挙動の解明と応用

東京工業大学 物質理工学院

応用化学系 応用化学コース

花岡 拓磨

2021 年 9 月

目次

第 1 章 緒論 1
1. 廃棄プラスチックの課題と対策 1
1.1. 埋め立て 1
1.2. 焼却 2
1.3. リサイクル 2
2. プラスチックの種類とリサイクル 3
2.1. 熱可塑性樹脂のリサイクル 3
2.1.1. 熱可塑性樹脂のマテリアルリサイクル 3
2.1.2. 熱可塑性樹脂のケミカルリサイクル 4
2.2. 熱硬化性樹脂のリサイクル 5
2.2.1. エポキシ樹脂 5
2.2.2. CFRP 7
3. CFRP のリサイクル 7
3.1. CFRP のマテリアルリサイクル･熱回収 7
3.2. CFRP のケミカルリサイクル 8
4. 樹脂の回収とリサイクル 10
5. 硝酸を用いたエポキシ樹脂のケミカルリサイクル 12
参考文献 16

第 2 章 エポキシ樹脂リサイクルを指向した各種樹脂骨格に対する硝酸分解挙動の解析 25
1. 序論 25
2. 実験方法 25
2.1. 使用した材料 25
2.2. 硝酸分解の手順 27
2.3. 分析方法 28
2.4. モデル分子の合成と分解 28
3. 結果と考察 29
3.1. 樹脂の重量変化について 29
3.2. 分解物の分析について 34
3.3. モデル分子の分解について 43
3.4. 分解機構について 46
3.4.1 C–N 結合の開裂 46
3.4.2 環構造の開裂 49
3.4.3 硝酸によるエーテルの開裂と芳香族求電子置換反応 49

4. 結論 50
参考文献 51

第 3 章 水添したエポキシ樹脂硝酸分解物のリサイクル樹脂への応用 52
1. 序論 52
2. 実験方法 53
2.1. 使用した材料 53
2.2. エポキシ樹脂の硝酸分解 53
2.3. Extract の水添 54
2.4. リサイクルエポキシ樹脂の作製 54
2.5. 分析方法 55
3. 結果と考察 56
3.1. エポキシ樹脂の分解について 56
3.2. Extract の水添と水添 Extract の分析 58
3.3. リサイクル樹脂と水添リサイクル樹脂の特性 61
3.4. モデル分子を用いた水添リサイクル樹脂及びリサイクル樹脂の強度発現の考察 64
3.5. 20 mass%における最適配合量について 70
4. 結論 75
参考文献 77

第 4 章 硝酸分解を用いたプリプレグからの炭素繊維回収とリサイクル CFRP の評価 78
1. 序論 78
2. 実験方法 79
2.1. 使用した材料 79
2.2. 試験管スケール硝酸分解 79
2.3. 反応釜スケール硝酸分解 80
2.4. 分析方法 80
2.5. 単繊維引張試験 81
2.6. フラグメンテーション試験 82
2.7. コンポジットの作製 84
3. 結果と考察 85
3.1. 試験管中でのプリプレグの分解について 85
3.2. スケールアップしたプリプレグ分解 89
3.3. リサイクル炭素繊維の分析 92
3.4. リサイクル炭素繊維の引張強度と界面せん断強度 97
3.5. リサイクル炭素繊維を用いたコンポジットの作製 101

4. 結論 102
参考文献 103

第 5 章 結論 105

研究業績 109

謝辞 111

第 1 章 緒論

1. 廃棄プラスチックの課題と対策

世界初の合成樹脂(プラスチック)であるフェノール樹脂が 1907 年に Baekeland によって発明されて以来[1]、数多くの種類のプラスチックがこれまで生産されてきた。プラスチックは一般的に軽量であり、耐水性・耐腐食性に優れており、なおかつ成形が容易であることから、食品包装材や食器などの日用品に始まり、コンピューターやスマートフォンなどの精密機器、さらには自動車や航空機といった輸送機器といった身の回りのあらゆる用途で使用されている。しかし、プラスチックは我々の生活を格段に豊かにした一方で、プラスチックの生産量は急増しており[2]、2015 年には 400 万トンに達している。そして、生産されるプラスチックが増えるということは廃棄されるプラスチックの量も増えていくことを意味しており、新たに解決しなければならない問題も発生している。実際に、同じく 2015 年には廃棄プラスチックの量は 300 万トンに達している[3]。

通常、プラスチックは埋め立てもしくは焼却によって最終処分されることが多く、リサイクルが行われているプラスチックの割合は、2018 年のアメリカでは生産量全体に対して 9%であり[4]、比較的リサイクルが浸透している EU でも 2016 年におけるプラスチックのリサイクル率は 31%と高くはない[5]。

1.1. 埋め立て

廃棄プラスチックの埋め立てにおいては、埋め立て処分場のキャパシティの問題や、自然界で分解されないプラスチックが土壌に引き起こす悪影響などが懸念される。現在、EU においてはプラスチックの埋め立てを制限している国も多い[6]。また、一度埋め立て処分を

行ってしまえば、プラスチックに使用された資源が再利用されることは二度とない。

廃棄プラスチックの土壌での分解性に関する課題に対しては、生分解性プラスチックを使用することで対応する案もあるが、例えば市販ポリ乳酸の一つでは堆肥条件が 58℃, 60% RH であり、しばしば生分解性のためにコントロールされた環境が必要である点に難しさがある[7]。また、生分解性プラスチックを経済的に生産することにあたってもハードルが存在する[8]。また、多くの生分解性プラスチックが可食植物由来の澱粉を使用していることも食糧問題の観点からは課題である[9]。

1.2. 焼却

廃棄プラスチックの焼却処分においては、燃焼によって発生する熱を取り出してエネルギーを回収したり[10]、単なる熱回収以上の付加価値を与える高炉還元剤[11]やセメントキルン[12]において使用することもできるため、現時点では最も現実的な方法かもしれない。しかし、発生した焼却灰は埋め立てる必要があり、焼却に伴って発生する排ガスの処理も必要である。そして、埋め立てと同様に、焼却においては有限の化石燃料からつくられたプラスチックを 1 回のみの使用で処分してしまうことになるだけでなく、二酸化炭素として放出してしまうことになる。

なお、化石燃料ではなくバイオマスでつくられたプラスチックを使用することで、循環資源を使用しつつ、焼却しても植物由来の二酸化炭素のみを放出させる(カーボンニュートラル)案もあるが、こちらもバイオマス由来で従来のプラスチックを生産する上ではコストが大きく増加してしまうといったハードルがある[13]。

1.3. リサイクル

リサイクルにおいては、発生した廃棄プラスチックを使用して別のプラスチックまたは

製品をつくる際の材料とする。現段階では適用できるプラスチックの種類や用途が限られており、コスト的または技術的な障壁を超える必要があるのは事実だが[14]、現在の社会で既に流通しているプラスチックを対象とするのでターゲットが明確で取り組みやすく、インパクトも大きい。限りある資源を節約する観点からも、埋め立てや焼却ではなくプラスチックのリサイクルを行うのが望ましいと考える。

2. プラスチックの種類とリサイクル

プラスチックは大別すると熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂に分かれる。熱可塑性樹脂は加熱すると溶融し、溶融状態で金型に流し込むことで任意の形状に成形することができる。基本的に直鎖の高分子で構成されており、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステル等が含まれる。対して、熱硬化性樹脂は加熱等によってモノマーもしくはオリゴマー同士の反応により網目状の高分子鎖を形成させたもので、エポキシ樹脂やフェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂などが該当する。熱可塑性樹脂が熱によって何度も形を変えられるのに対して、熱硬化性樹脂は一度硬化させると不溶不融となり、その変化は不可逆である。そのため、それぞれの樹脂におけるリサイクルの事情は大きく異なる。

2.1. 熱可塑性樹脂のリサイクル

2.1.1. 熱可塑性樹脂のマテリアルリサイクル

熱可塑性樹脂は再溶融可能であるため、廃棄物を融解させて再成形することが可能な材料である。廃棄物に化学的処理を加えずに再利用する手法をマテリアル(メカニカル)リサイクルと呼称し、この手法は盛んに行われている。例えば、ポリエステルの一種であるポリエチレンテレフタラートを使用した PET ボトルは分別回収後に粉砕されてペレットとする。これを再び溶融させて成形することで PET ボトルとして使用したり、または包装フィルム

や繊維などに再利用されている[15]。なお、前者のようなリサイクル前とリサイクル後の製品の価値が同等であるリサイクルを水平リサイクル、後者のようなリサイクル前よりもリサイクル後の製品の方が価値が低くなるリサイクルをカスケードリサイクルという。一般的に、マテリアルリサイクルによって得られる樹脂はバージン樹脂よりも機械物性が劣っていることが多いが[16]、成形条件を調整することでバージン樹脂と同等の物性が得られることもある。例えば、八尾らはリサイクルしたポリエチレンの押出成形において、押出の直前に溶融状態を保持することでバージンポリエチレンと同等の物性が得られることを報告している[17]。

2.1.2. 熱可塑性樹脂のケミカルリサイクル

また、熱可塑性樹脂に含まれる樹脂の中でもポリエステルやポリアミド、ポリウレタンなどは、加溶媒分解によって解重合可能な化学構造を有していることから、その構造を起点として分解させ、樹脂を構成する最小単位であるモノマー相当の分子として有価物を取り出すことを狙う取り組みも行われている。廃棄物を化学的に変化させた上で再利用する手法をケミカルリサイクルと呼称し、前述の PET ボトルにおいても、PET ボトルの粉砕によって得られたフレークをエチレングリコールで解重合することでモノマーを取り出し、再び重合することでマテリアルリサイクル品よりも高品質な PET ボトルを得る取り組みが行われている[18]。

加溶媒分解の手法についても様々な研究が行われており、例えば PET の解重合においてもエチレングリコールだけでなく水、メタノール、酸、アミンなどを用いて解重合を試みた例も知られている[19,20]。さらに、メタノールを超臨界状態で用いて PET の解重合を行った例も報告されている[21,22]。

また、ポリアミドについても複数の例が知られており、例えば上村らは 6-ナイロンをイ

オン液体中で解重合させて原料のε-カプロラクタムを取り出すことに成功している[23]。また、Datta らはエチレングリコールを用いて 6,6'-ナイロンを解重合し、得られたジオールとジアミンの混合物をポリウレタンウレアの原料として使用することを提案している[24]。

一方で、前述のような加溶媒分解可能な起点を持たないポリオレフィンやアクリルにおいても、熱分解によってモノマー相当まで分解し、回収を試みる研究も行われている[25]。Donaj らはポリエチレンとポリプロピレンの混合物をチーグラー・ナッタ触媒存在下で熱分解することで、熱分解後のガス中に含まれるエチレン及びプロピレンの割合を従来手法よりも最大 55%増やせることを報告している[26]。さらに、Achilias らはポリスチレンを酸化バリウムを触媒に用いて熱分解することで、熱分解後に得られる留分中のスチレンモノマー及びダイマーの割合を 88%まで高め、さらに得られた留分を用いてリサイクルポリスチレンを作製できることを報告している[27]。

2.2. 熱硬化性樹脂のリサイクル

前述の熱可塑性樹脂に対して、熱硬化性樹脂のリサイクル方法は限られている。架橋構造を有するため再溶融させることができないだけでなく、溶媒に溶かすことも難しいためである。熱硬化性樹脂がプラスチックに占める割合はおよそ 9%であるが[28]、熱硬化性樹脂は高強度、高耐熱性、易成形性であることから様々な用途で確固たる地位を築いており、社会に欠かせない樹脂である。よって、将来的に循環型社会を目指していく上ではこれらのリサイクルが困難な樹脂に対してもアプローチを行う必要がある。

本研究では、熱硬化性樹脂の中でもエポキシ樹脂に着目して研究を行った。

2.2.1. エポキシ樹脂

エポキシ樹脂とは、骨格内に 2 つ以上のグリシジル基を持つ化合物、またはその化合物

と硬化剤を反応させて硬化させた樹脂のことを指す。1934 年に Schack によってジグリシジル化合物とアミン系化合物との縮合により樹脂を得る手法が発明され[29]、さらに 1938 年には Castan によってビスフェノール A 型エポキシ樹脂と酸無水物系化合物を縮合させた樹脂が発明された[30]。ビスフェノール A はクメン法でつくられるフェノールとアセトンから製造できるために原料のコスト的な優位性があり、現在でもビスフェノール A 型エポキシ樹脂がエポキシ樹脂の主流である[31]。その後、Castan の特許は Ciba 社に売却され、1949 年頃には Ciba 社がエポキシ樹脂を用いた製品を上市した[32]。以来、エポキシ樹脂は塗料、接着剤、絶縁材料、複合材料等の数多くの分野で使用されている。

エポキシ樹脂が有するオキシラン環はひずみが大きく様々な求核剤と反応するほか、触媒を用いてオキシラン環同士を重合させることもできる。求核剤として 1,2 級アミン系化合物、メルカプタン系化合物、酸無水物系化合物、またはフェノール系化合物が主に使用されており、触媒としては 3 級アミン系化合物やルイス酸系化合物が主に使用される[33]。硬化前のエポキシ樹脂及び硬化剤は常温で液体、または熱をかけると容易に液体となるため取り扱い性に優れているだけでなく、エポキシ樹脂の硬化は付加反応であることから副生成物が発生しないため成形性にも優れている。2 つ以上のグリシジル基を持つ主剤に対して、グリシジル基の数よりも多くの反応点を有するアミン系硬化剤を作用させたり、酸無水物系硬化剤によってグリシジル基が開環して発生した水酸基が別の酸無水物を攻撃することで生成物は架橋構造を持つ。エポキシ樹脂は架橋構造に由来する耐熱性及び耐薬品性や、オキシラン環が開環して生じる水酸基に由来する接着性、さらには電気的特性など様々な利点がある一方で、強固な架橋構造を持つが故に他の熱硬化性樹脂と同様に溶融や溶媒への溶解が困難であり、リサイクルに関する取り組みは進んでいないのが現状である。エポキシ樹脂の使用量は年々増加しており[34]、特に炭素繊維強化プラスチック(CFRP)のマトリックス樹脂として車両等への展開が進められている。

2.2.2. CFRP

世界的に地球温暖化が問題となっている昨今において、二酸化炭素の排出を抑制することが強く求められており、多くの国が 2050 年までに二酸化炭素の排出量をネットゼロにすることを目標に掲げている[35]。そこで、二酸化炭素の排出量対策の一環として、軽量化材料として CFRP を用いた自動車が開発されている。CFRP は炭素繊維でつくられたシート(織物もしくは不織布の状態)に液状樹脂を含浸させて硬化させることで作製され、耐熱性や易成形性、あるいは接着の悪い炭素繊維との接着性の観点からマトリックス樹脂としてエポキシ樹脂が主に使用されている[36]。CFRP の比強度は金属よりも圧倒的に高いため[37]、次世代自動車の構造材料として大きな期待が寄せられており、これまでは高級車の一部のグレードにのみ採用されていたが、2014 年に BMW 社が量産車である i3 に CFRP を採用したことを皮切りに、量産車への CFRP 採用例はますます増加している[38]。一方で、車両は特にリサイクルに関しては厳しい分野であり、例えば ELV 指令では 85%以上の車体材料をリサイクルすることを求めており[39]、必然的にエポキシ樹脂のリサイクル技術も求められてくる。今後、二酸化炭素排出量の低減がますます強く求められていく中で、自動車の樹脂化は間違いなく加速していくと考えられる。そのような状況の中でリサイクルができない材料を使い続けることは難しく、この課題を解決しないと自動車の樹脂化に歯止めがかかってしまうことも考えられる。そこで、CFRP のリサイクル方法を確立することが求められている。

3. CFRP のリサイクル

3.1. CFRP のマテリアルリサイクル・熱回収

CFRP のマテリアルリサイクルを行う場合、剛直かつ高強度な炭素繊維を有する CFRP をそのまま粉砕して、他の樹脂[40–42]やコンクリート[43,44]にフィラーとして添加するこ

とでリサイクルする研究が数多く行われている。一般的に、熱硬化性樹脂を単純に粉砕してバージン樹脂に充填するだけでは、バージン樹脂と結合できる官能基を有していない限り単純に強度を低下させるだけだが[45,46]、CFRP の場合は粉砕された炭素繊維が強化フィラーとして主に機能することで、得られた材料の強度向上に寄与することができる。一方で、マテリアルリサイクルによって得られた粉砕品はフィラーとしての使用しかできないため用途が限られてくる。加えて、CFRP に含まれる炭素繊維は粉砕時に繊維長が大幅に短くなるため、繊維本来の価値を損なってしまうことが問題である。炭素繊維を製造するのに必要なエネルギーは 198-595 MJ/kg と莫大であるためコストが高く[47]、極力価値を残す形でリサイクルできることが望ましい。また、CFRP ごと炭素繊維を燃やしてしまい熱量を回収する方法もあるが、CFRP の燃焼熱はおよそ 32 MJ/kg であり[48]、炭素繊維の製造時に必要とするエネルギーに対してはるかに小さいため、効率的な手法ではない。

3.2. CFRP のケミカルリサイクル

そこで、CFRP のリサイクルにおいては、CFRP から炭素繊維を極力傷つけずに分離・回収することが求められている。CFRP は炭素繊維と樹脂から構成されているが、炭素繊維は樹脂よりも相対的に価値が高いことから、まずは CFRP から炭素繊維を取り出すことに注力したリサイクルの研究例が数多く報告されている。この時、CFRP から炭素繊維を取り出すには炭素繊維表面を覆っている樹脂をまずは分解して除去する必要がある。

樹脂分解の手法として非常に盛んに研究されているのが熱分解である。熱分解法では CFRP を 400-700℃まで加熱することで樹脂のみを分解し、炭素繊維を回収する。高温まで加熱するため多くのエネルギーを消費するが、炭素繊維を製造する際に必要なエネルギーと比較すると、熱分解に必要なエネルギーは 5-10%であるため、エネルギー節約の観点からも有効な手段である[48]。また、現在商業的に CFRP のリサイクルを行っているのは熱

分解法がほとんどである[49]。一方で、熱分解における課題として、繊維の劣化が挙げられる。一般的に樹脂が繊維上に残っていると、リサイクル品成形時においてマトリックス樹脂との密着性を阻害するため、樹脂残渣の量は極力減らすことが求められる。しかし、そのためには分解温度を向上させたり、分解雰囲気における酸素の割合を増やしていく必要があり、熱分解条件が厳しいとその分炭素繊維が劣化して強度が低下する傾向にある[50,51]。Tang らは、CFRP を異なる酸素濃度、温度、時間条件で熱分解した結果を基に樹脂残渣の量と繊維の劣化を考慮した最適な熱分解条件を提案したが、その際の炭素繊維の強度保持率は 83%であった[52]。そのため、$ZnCl_2$[53]や Cr_2O_3[54]といった触媒を併用して分解効率を向上させることで分解時間を短縮し、炭素繊維の劣化を抑える研究も行われている。また、熱水蒸気を用いて樹脂の熱分解を行う研究も報告されており、Kim らは熱分解中に炭素繊維表面に酸素を含む官能基が付与されることでバージン炭素繊維よりもリサイクル炭素繊維の界面せん断強度が向上することを見出した[55]。

熱分解法に対して、液相分解法も数多く研究されている。熱分解法よりも低い温度で樹脂を分解できることから、樹脂分解をより省エネルギーで行える可能性がある。液相分解において、特に盛んに研究されているのが超臨界流体や亜臨界流体を用いた分解法である。溶媒を超臨界または亜臨界状態にするために高温高圧条件、さらに耐腐食性の容器が必要となるが、20-30 分といった短時間での樹脂分解が可能であることが特徴である[56]。一方で、条件によっては熱分解と同様に回収した炭素繊維の引張強度や界面せん断強度はバージン繊維よりも低下する傾向にある[57–59]。Pickering らは、CFRP を超臨界プロパノール（310℃, 5.2 MPa）で分解した後に得られた炭素繊維表面の水酸基はバージン炭素繊維と比較すると減少しており、そのために界面せん断強度が低下することを見出している[60]。触媒として KOH を添加したり[61]、適切な溶媒や温和な条件を設定することで炭素繊維への損傷を低下させた例も報告されている[62]。

液相分解では、過酸を含む溶液を用いた分解方法も検討されている。過酸化水素[63]、過酸化アセトン[64]、過カルボン酸[65–68]、過マンガン酸カリウム[69]などが使用されている。これらの手法においても炭素繊維における多少の損傷は避けられないが、条件を調整することでダメージを緩和することが可能であることが報告されている。

上記以外にも、UV 照射によって半導体として用いた CeO_2 を励起させることで、空気中にラジカルを発生させて CFRP の樹脂を分解する手法や[70]、リンタングステン酸を含む電解液を用いて、電極上に取り付けた CFRP の樹脂を電気分解する手法[71]、リン酸溶液中で CFRP の樹脂を分解する手法[72]などの様々な方法が報告されている 。

一方で、上記の手法では基本的に炭素繊維の回収に重きを置いているため、樹脂の利用についてはほとんど考慮されておらず、樹脂は処分されてしまう。一部の研究においては熱分解時に発生するガスを燃焼させて熱量を回収したり[73]、超臨界流体分解[57]や過酸分解[67]で得られた分解物をリサイクル樹脂に混合して評価した例も存在するが、数は少ない。そこで、これらの炭素繊維の回収を優先した研究に対して、樹脂の回収に主眼を置いた研究も数多く行われている。

4. 樹脂の回収とリサイクル

樹脂の回収に着目した研究についても複数知られている。主に、樹脂骨格に選択的な切断が容易な官能基を組み込むことで樹脂のリサイクルを可能とした研究が複数知られており、例えばイミノ基を用いた例では、Abu-Omer らはイミノ基を組み込んだアミン硬化エポキシ樹脂を作製し、加水分解を用いることでエポキシ樹脂の再成形が可能となることを報告しており[74]、Liang らも同様にイミノ基を有するフェノール系硬化剤を用いた再成形可能なエポキシ樹脂を報告している[75]。Gu らは酸無水物硬化エポキシ樹脂中にジスルフィド骨格を組み込むことで、エポキシ樹脂を塗布したインダクタを加熱下ジ-*t*-ブチルジスルフ

ィドの DMF 溶液に浸漬させて加熱することでジスルフィド同士の結合交換反応によってエポキシ樹脂中の結合を切断し、エポキシ樹脂を回収することに成功している[76]。Zhou らはジスルフィド結合に加えて、酸によって分解可能なヘキサヒドロトリアジン骨格を組み合わせたエポキシ樹脂を作製し、高強度かつ樹脂回収可能な CFRP の作製に成功している[77]。橋本らはアセタール骨格を有するエポキシ樹脂をサイジング剤として用いた CFRP を作製し、サイジング剤を選択的に塩酸で分解することで、マトリックス樹脂と炭素繊維を容易に分離させるだけでなく、サイジング剤由来のビスフェノール A も回収できることを示した[78]。さらに、Fischer らはフラン骨格を有するエポキシ樹脂とビスマレイミドを組み合わせた樹脂を用いて GFRP を作製し、Diels-Alder 反応を利用してガラス繊維と樹脂の両方を回収することに成功している[79]。このように数多くの報告がなされている一方で、これらの手法においては通常のエポキシ樹脂は有していない骨格を組み込む必要があり、そのために特殊な材料を使用する必要があるため、コスト的な問題が大きい。

一般的な樹脂骨格(アミン硬化エポキシ樹脂、酸無水物硬化エポキシ樹脂)を対象として、樹脂を分解後に分解生成物を回収し、これを再利用している研究は非常に少ない。その中で比較的研究例が多いのは、酸無水物硬化エポキシ樹脂を加溶媒分解する方法である。アルコールで樹脂を分解した場合は、アルコールを取り除いてそのまま再加熱することで樹脂を再生するか[80]、新品の酸無水物硬化エポキシ樹脂に一部分解した樹脂を加えることでリサイクルを行っている[81]。また、Xu らは酸無水物硬化エポキシ樹脂をマイクロ波照射下でジエチレントリアミンを用いて分解し、末端にアミノ基を有する分解物をエポキシ樹脂のアミン系硬化剤として再利用している[82]。その他、Ma らはアミン硬化エポキシを過酢酸で分解し、分解物を酸無水物硬化エポキシ樹脂の触媒として使用しており[83]、Goh らは次亜塩素酸ナトリウム水溶液を用いてアミン硬化エポキシ樹脂を分解し、水酸基とアミノ基を有する分解物をポリウレタンウレアの原料として使用した[84]。Hou らは $ZnCl_2$ を用

いてアミン硬化エポキシ樹脂を分解し、アミノ基を含む分解物をアミン系硬化剤に加えてリサイクル樹脂を作製したが、実施した分析はシャルピー衝撃試験のみであった[85]。アミン硬化エポキシ樹脂の触媒分解はいくつか報告例があるが[86,87]、分解物を硬化剤まで応用しているのは知る限りこの報告のみである。アミン硬化エポキシ樹脂から得られた分解物をアミン硬化エポキシ樹脂の硬化剤として使用して品質の高いリサイクル樹脂を得ることは困難であり、そのため研究例はほとんどない。

5. 硝酸を用いたエポキシ樹脂のケミカルリサイクル

本研究では、硝酸を用いた分解法に注目した。硝酸は液相分解に分類され、比較的低温(80℃~)かつ常圧で実施できる点に優位性がある。Dang らは、アミン硬化エポキシ樹脂を80℃の 4 M 硝酸中に浸漬させることで分解し、さらに得られた硝酸分解物を酸無水物硬化エポキシ樹脂に混合することで、分解物の触媒的作用によって樹脂の強度向上に寄与できることを報告している[88]。また、GFRP を硝酸分解することで樹脂と繊維の回収を同時に行えることも示している[89]。さらに、硝酸分解を CFRP に適用し、炭素繊維を回収した例も複数報告されている[90–92]。よって、理論上は硝酸分解を用いることで CFRP からの分解樹脂の回収と炭素繊維の回収を同時に行うことができるため、リサイクル手法として有望であると言える。

加えて、硝酸を炭素繊維の改質剤とする研究が報告されている。例えば、Jang らは炭素繊維を硝酸処理すると時間とともに比表面積が増大し、硝酸処理炭素繊維を使用した CFRP の界面せん断強度はバージン炭素繊維からなる CFRP よりも向上することを報告している[93]。Sun らは、炭素繊維の硝酸処理を行うことで炭素繊維表面の酸素原子の割合が増加していることを発見し、酸素を含む官能基によって樹脂と炭素繊維間の相互作用が強くなることで CFRP の界面せん断強度が向上することを報告している[94]。よって、CFRP の分

解時に炭素繊維の硝酸処理を同時に行うことで、改質された付加価値の高い炭素繊維を得ることができる可能性がある。

以上の通り、硝酸分解法は CFRP を包括的にリサイクルする手法として非常に有望である。一方で、エポキシ樹脂または CFRP の硝酸分解に関連する先行研究を見返すと、硝酸分解法を発展させるうえでいくつかの課題が見えてきた(図 1-1)。これらを順に説明する。

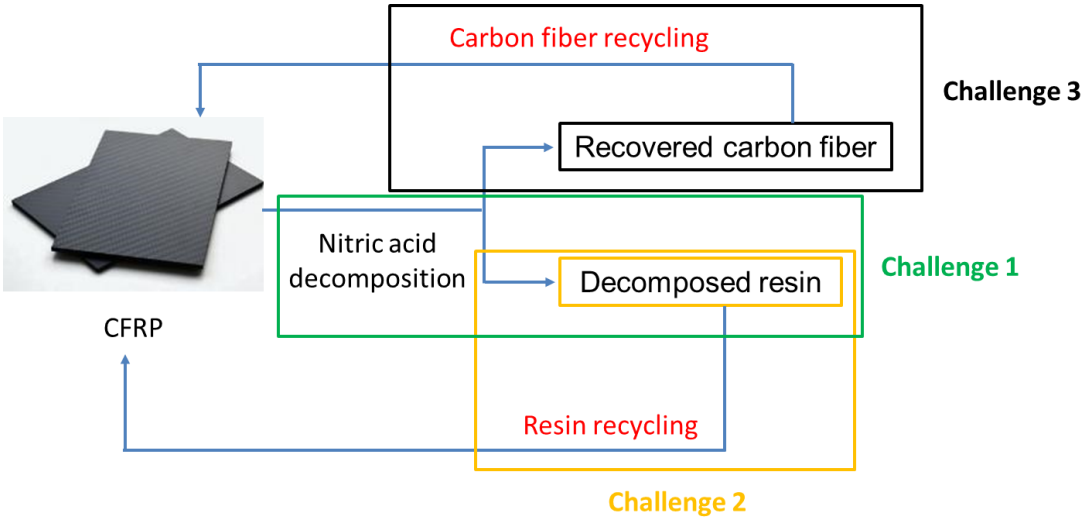

図 1-1. 硝酸分解における CFRP の包括的リサイクルの模式図と各課題

1 つ目が、硝酸分解における分解挙動の系統的な理解である。これまでの硝酸分解の研究報告の中で最も分解時間が速いものは、Wang らによる 60℃の条件でマイクロ波を併用した例であり、分解時間は 3 時間であった[95]。分解方法や条件が異なるため一概に比較できるものではないが、例えば Tang らの熱分解の研究における処理時間は 45 分であることからも[52]、さらなる分解時間の短縮が必要である。Wang らの研究では特定の構造を持つ樹脂について分解手法の条件を検討していたが、さらなる分解の効率化を目指す上では樹脂骨格にも着目する必要がある。しかし、これまでの報告においては、異なるエポキシ樹脂や

硬化剤の組み合わせで実験がなされているものの、温度、硝酸濃度、試験片サイズが異なるため樹脂骨格が硝酸分解に及ぼす影響を系統的に見ることができていなかった。CFRP の硝酸分解の実用化を考えるうえで、どのような樹脂骨格であれば硝酸分解の容易さと樹脂性能の両立が可能であるかを追求することは重要であり、そのために硝酸分解挙動を系統的に調査することはその一助となると考える。

2 つ目は、アミン硬化エポキシ樹脂への分解樹脂の適用である。汎用的な材料を使用したエポキシ樹脂を分解して、その分解樹脂を再利用した研究がそもそも非常に少ないことに加えて、アミン硬化エポキシ樹脂を分解して、その分解樹脂をアミン硬化エポキシ樹脂に再利用した例は硝酸分解に限らずほとんどなく、硝酸分解においてもアミン硬化エポキシ樹脂を酸無水物硬化エポキシ樹脂の触媒として応用した例が報告されているのみである[88,89]。汎用的なエポキシ樹脂に適用可能な樹脂リサイクルを硝酸分解法で確立する上で、樹脂リサイクルの応用幅を広げるにあたっては、酸無水物硬化エポキシ樹脂だけでなく、アミン硬化エポキシ樹脂においても分解樹脂が適用できることを実証するのが望ましいと考える。

3 つ目は、CFRP から硝酸分解によって取り出した炭素繊維の評価と応用である。硝酸には炭素繊維を改質できることが報告されてきたにもかかわらず、これまでの報告では CFRP の硝酸分解後に炭素繊維の引張強度を測定した程度であり、詳細な分析は行われていなかった。まして、硝酸分解法で回収した炭素繊維を実際に CFRP に応用した例は報告されていない。よって、CFRP から炭素繊維を分離させるだけでなく、回収した炭素繊維の詳細な分析と共に、リサイクル CFRP に応用が可能であるかどうかを実証することで硝酸分解の実用化に近づくことができると考える。

よって、本論文では CFRP の硝酸分解の実用化に向けて上述の 3 つの課題に着目し、それぞれの課題に対して多角的な検討を行い、硝酸分解法がカバーする研究エリアを拡大す

ることを目指した(図 1-2)。

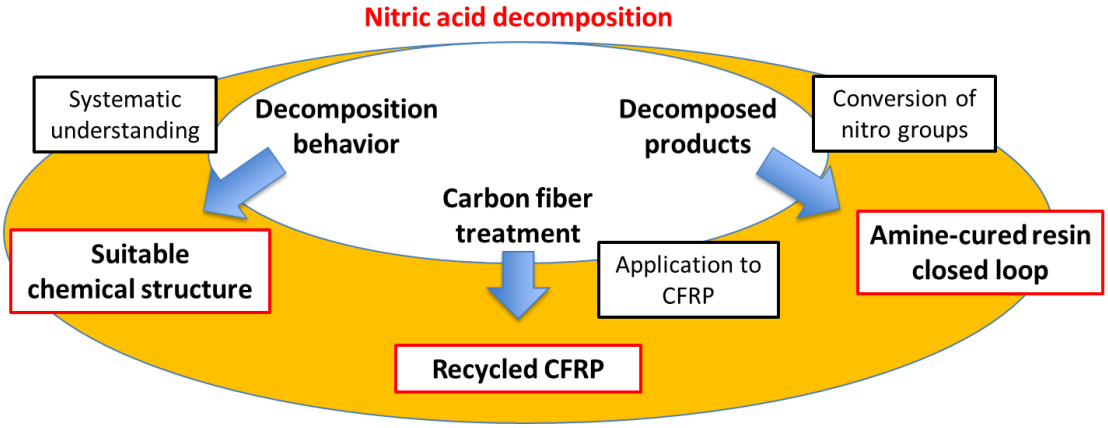

図 1-2. 硝酸分解法における研究範囲の拡大

参考文献

[1] L. H. Baekeland, Method of making insoluble products of phenol and formaldehyde, U.S. Patent 942,669. 1909-12-7.

[2] Organisation for Economic Co-operation and Development, Improving Markets for Recycled Plastics: Trends, Prospects and Policy Responses, https://www.oecd.org/environment/improving-markets-for-recycled-plastics-9789264301016-en.htm, (参照 2021-6-20).

[3] United Nations Environment Programme International Environmental Technology Centre, Single-use plastics: A Roadmap for Sustainability, https://www.unep.org/ietc/ja/node/53?%2Fresources%2Fpublication%2Fsingle-use-plastics-roadmap-sustainability=, (参照 2021-6-20).

[4] United States Environmental Protection Agency, National Overview: Facts and Figures on Materials, Wastes and Recycling, https://www.epa.gov/facts-and-figures-about-materials-waste-and-recycling/national-overview-facts-and-figures-materials, (参照 2021-6-20).

[5] PlasticsEurope, Plastics - the Facts 2017, https://www.plasticseurope.org/en/resources/publications/274-plastics-facts-2017, (参照 2021-6-20).

[6] S.J. Pickering, Recycling technologies for thermoset composite materials-current status, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 37, (2006) 1206–1215. https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.05.030.

[7] G. Kale, T. Kijchavengkul, R. Auras, M. Rubino, S.E. Selke, S.P. Singh, Compostability of bioplastic packaging materials: An overview, Macromolecular Bioscience, 7, (2007) 255–277. https://doi.org/10.1002/mabi.200600168.

[8] A. K. Mohanty, M. Misra, G. Hinrichsen, Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview, Macromolecular Materials and Engineering, 276–277, (2000) 1–24. https://doi.org/10.1002/(SICI)1439-2054(20000301)276:1<1::AID-MAME1>3.0.CO;2-W.

[9] M. Soyama, M. Iji, Improving mechanical properties of cardanol-bonded cellulose diacetate composites by adding polyester resins and glass fiber, Polymer Journal, 49, (2017) 503–509. https://doi.org/10.1038/pj.2017.10.

[10] W. R. Lea, Plastic incineration versus recycling: A comparison of energy and landfill cost savings, Journal of Hazardous Materials, 47, (1996) 295–302. https://doi.org/10.1016/0304-3894(95)00117-4.

[11] S. Devasahayam, G. Bhaskar Raju, C. Mustansar Hussain, Utilization and recycling of

end of life plastics for sustainable and clean industrial processes including the iron and steel industry, Materials Science for Energy Technologies, 2, (2019) 634–646. https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.08.002.
[12] A. Yazdanbakhsh, L. C. Bank, A critical review of research on reuse of mechanically recycled FRP production and end-of-life waste for construction, Polymers, 6, (2014) 1810–1826. https://doi.org/10.3390/polym6061810.
[13] M. H. Rahman, P. R. Bhoi, An overview of non-biodegradable bioplastics, Journal of Cleaner Production, 294, (2021) 126218. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126218.
[14] W. Leal Filho, U. Saari, M. Fedoruk, A. Iital, H. Moora, M. Klöga, V. Voronova, An overview of the problems posed by plastic products and the role of extended producer responsibility in Europe, Journal of Cleaner Production, 214, (2019) 550–558. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.12.256.
[15] PETボトルリサイクル推進協議会, マテリアルリサイクル, https://www.petbottle-rec.gr.jp/more/material.html, (参照 2021-6-20).
[16] S. H. Park, S. H. Kim, Poly (ethylene terephthalate) recycling for high value added textiles, Fashion and Textiles, 1, (2014) 1–17. https://doi.org/10.1186/s40691-014-0001-x.
[17] H. Okubo, H. Kaneyasu, T. Kimura, P. Phanthong, S. Yao, Effects of a twin-screw extruder equipped with a molten resin reservoir on the mechanical properties and microstructure of recycled waste plastic polyethylene pellet moldings, Polymers, 13, (2021) 1058. https://doi.org/10.3390/polym13071058.
[18] PETボトルリサイクル推進協議会, ボトルtoボトル, https://www.petbottle-rec.gr.jp/more/chemical.html, (参照 2021-6-20).
[19] V. Sinha, M. R. Patel, J. V. Patel, Pet waste management by chemical recycling: A review, Journal of Polymers and the Environment, 18, (2010) 8–25. https://doi.org/10.1007/s10924-008-0106-7.
[20] M. E. Grigore, Methods of recycling, properties and applications of recycled thermoplastic polymers, Recycling, 2, (2017) 1–11. https://doi.org/10.3390/recycling2040024.
[21] Q. Liu, R. Li, T. Fang, Investigating and modeling PET methanolysis under supercritical conditions by response surface methodology approach, Chemical Engineering Journal, 270, (2015) 535–541. https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.02.039.
[22] Y. Yang, Y. Lu, H. Xiang, Y. Xu, Y. Li, Study on methanolytic depolymerization of PET with supercritical methanol for chemical recycling, Polymer Degradation and Stability, 75, (2002) 185–191. https://doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00217-8.
[23] A. Kamimura, S. Yamamoto, An efficient method to depolymerize polyamide plastics: A

new use of ionic liquids, Organic Letters, 9, (2007) 2532–2535. https://doi.org/10.1021/ol070886c.
[24] J. Datta, K. Błażek, M. Włoch, R. Bukowski, A New Approach to Chemical Recycling of Polyamide 6.6 and Synthesis of Polyurethanes with Recovered Intermediates, Journal of Polymers and the Environment, 26, (2018) 4415–4429. https://doi.org/10.1007/s10924-018-1314-4.
[25] D. Jubinville, E. Esmizadeh, S. Saikrishnan, C. Tzoganakis, T. Mekonnen, A comprehensive review of global production and recycling methods of polyolefin (PO) based products and their post-recycling applications, Sustainable Materials and Technologies. 25, (2020) e00188. https://doi.org/10.1016/j.susmat.2020.e00188.
[26] P. J. Donaj, W. Kaminsky, F. Buzeto, W. Yang, Pyrolysis of polyolefins for increasing the yield of monomers' recovery, Waste Management, 32, (2012) 840–846. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.10.009.
[27] D. S. Achilias, I. Kanellopoulou, P. Megalokonomos, E. Antonakou, A. A. Lappas, Chemical recycling of polystyrene by pyrolysis: Potential use of the liquid product for the reproduction of polymer, Macromolecular Materials and Engineering, 292, (2007) 923–934. https://doi.org/10.1002/mame.200700058.
[28] 日本プラスチック工業連盟, 2019年 プラスチック原材料生産実績（確定値）, http://www.jpif.gr.jp/3toukei/conts/getsuji/2019/2019_genryou_c.htm, (参照 2021-6-20).
[29] P. Schack, Manufacture of amines of high molecular weight, which are rich in nitrogen, U.S. Patent 2, 136, 968. 1938-10-15.
[30] P. Castan, Process of preparing synthetic resins, U.S. Patent 2, 324, 483. 1943-7-20.
[31] エポキシ樹脂技術協会，エポキシQ&A, http://epoxygk.world.coocan.jp/OAepoxy.html, (参照 2021-6-20).
[32] 垣内弘，エポキシ樹脂 ―最近の進歩―，熱硬化性樹脂, 15 (1994) 149–173. https://doi.org/10.11364/networkpolymer1980.15.149.
[33] 原修，スリーボンド・テクニカルニュース No.32, https://www.threebond.co.jp/ja/technical/technicalnews/pdf/tech32.pdf, (参照 2021-6-20).
[34] Market Data Forcast Inc. Epoxy Resin Market - By Physical Form (Liquid, Solid, and Solution), Application (Paints & Coatings, Adhesives & Sealants, Composites), End-Use Industry (Building & Construction, Aerospace, Wind Power, Marine, Consumer Goods) & By Region (North America, Latin America, Europe, Asia Pacific, Middle East & Africa) - Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Investment, and Forecasts (2020–2025).
[35] 経済産業省，第2回 中央環境審議会地球環境部会 中長期の気候変動対策検討小委員会

産業構造審議会産業技術環境分科会 地球環境小委員会地球温暖化対策検討ワーキンググループ 合同会合 資料3 2050年カーボンニュートラルを巡る国内外の動き, https://www.meti.go.jp/shingikai/sankoshin/sangyo_gijutsu/chikyu_kankyo/ondanka_wg/pdf/002_03_00.pdf, (参照 2021-6-20).
[36] 岸肇, FRP構成素材入門 第2章 構成素材と種類 ―エポキシ樹脂―, 日本複合材料学会誌, 33, (2007) 232–237. https://doi.org/10.6089/jscm.33.232.
[37] P. Alam, D. Mamalis, C. Robert, C. Floreani, C.M. Ó Brádaigh, The fatigue of carbon fibre reinforced plastics - A review, Composites Part B: Engineering, 166, (2019) 555–579. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.02.016.
[38] 石川隆司, 自動車構造部品への炭素繊維強化プラスチック(CFRP)の応用の展望(CFRTPを中心に), 精密工学会誌, 81, (2015) 489–493. https://doi.org/10.2493/jjspe.81.489.
[39] Directive 2000/53/EC of the European Parliament and of the Council of 18 September 2000 on End-of Life Vehicles.
[40] J. M. Park, D. J. Kwon, Z. J. Wang, G. Y. Gu, K. L. Devries, Effect of thermal treatment temperatures on the reinforcing and interfacial properties of recycled carbon fiber-phenolic composites, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 47, (2013) 156–164. https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2012.12.002.
[41] C. Thomas, P. H. R. Borges, T. H. Panzera, A. Cimentada, I. Lombillo, Epoxy composites containing CFRP powder wastes, Composites Part B: Engineering, 59, (2014) 260–268. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.12.013.
[42] W. Song, A. Magid, D. Li, K. Y. Lee, Application of recycled carbon-fibre-reinforced polymers as reinforcement for epoxy foams, Journal of Environmental Management, 269, (2020) 110766. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110766.
[43] M. Mastali, A. Dalvand, A. Sattarifard, The impact resistance and mechanical properties of the reinforced self-compacting concrete incorporating recycled CFRP fiber with different lengths and dosages, Composites Part B: Engineering, 112, (2017) 74–92. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.12.029.
[44] C. Xiong, Q. Li, T. Lan, H. Li, W. Long, F. Xing, Sustainable use of recycled carbon fiber reinforced polymer and crumb rubber in concrete : mechanical properties and ecological evaluation, Journal of Cleaner Production, 279, (2021) 123624. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123624.
[45] S. Bayat, O. Moini Jazani, P. Molla-Abbasi, M. Jouyandeh, M. R. Saeb, Thin films of epoxy adhesives containing recycled polymers and graphene oxide nanoflakes for metal/polymer composite interface, Progress in Organic Coatings, 136, (2019) 105201.

https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.06.047.
[46] L. Yang, J. Runt, M. C. Kuo, K. S. Huang, J. T. Yeh, Regeneration and utilization of waste phenolic formaldehyde resin: A performance investigation, Journal of Applied Polymer Science, 136, (2019) 1–12. https://doi.org/10.1002/app.47445.
[47] F. Petrakli, A. Gkika, A. Bonou, P. Karayannis, E. P. Koumoulos, D. Semitekolos, A. F. Trompeta, N. Rocha, R. M. Santos, G. Simmonds, G. Monaghan, G. Valota, G. Gong, C. A. Charitidis, End-of-life recycling options of (nano)enhanced CFRP composite prototypes waste-a life cycle perspective, Polymers, 12, (2020) 2129. https://doi.org/10.3390/POLYM12092129.
[48] R. A. Witik, R. Teuscher, V. Michaud, C. Ludwig, J. A. E. Månson, Carbon fibre reinforced composite waste: An environmental assessment of recycling, energy recovery and landfilling, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 49, (2013) 89–99. https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2013.02.009.
[49] J. Zhang, V. S. Chevali, H. Wang, C. H. Wang, Current status of carbon fibre and carbon fibre composites recycling, Composites Part B: Engineering, 193, (2020) 108053. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108053.
[50] L. Giorgini, T. Benelli, L. Mazzocchetti, C. Leonardi, G. Zattini, G. Minak, E. Dolcini, M. Cavazzoni, I. Montanari, C. Tosi, Recovery of Carbon Fibers From Cured and Uncured Carbon Fiber Reinforced Composites Wastes and Their Use as Feedstock for a New Composite Production, 36, (2015) 1084–1095. https://doi.org/ 10.1002/pc.23440.
[51] C. Ma, D. Sánchez-Rodríguez, T. Kamo, Influence of thermal treatment on the properties of carbon fiber reinforced plastics under various conditions, Polymer Degradation and Stability, 178, (2020) 109199. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109199.
[52] J. Yang, J. Liu, W. Liu, J. Wang, T. Tang, Recycling of carbon fibre reinforced epoxy resin composites under various oxygen concentrations in nitrogen-oxygen atmosphere, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 112, (2015) 253–261. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.01.017.
[53] T. Wu, W. Zhang, X. Jin, X. Liang, G. Sui, X. Yang, Efficient reclamation of carbon fibers from epoxy composite waste through catalytic pyrolysis in molten $ZnCl_2$, RSC Advances, 9, (2019) 377–388. https://doi.org/10.1039/c8ra08958b.
[54] H. Cheng, Y. Sun, Z. Zhou, J. Zhang, X. Wang, J. Chang, Kinetics of Recycling CF/EP Composites by Thermal Excitation of Cr_2O_3, Journal of Polymers and the Environment, 27, (2019) 1937–1947. https://doi.org/10.1007/s10924-019-01482-3.
[55] K. W. Kim, H. M. Lee, J. H. An, D. C. Chung, K. H. An, B. J. Kim, Recycling and

characterization of carbon fibers from carbon fiber reinforced epoxy matrix composites by a novel super-heated-steam method, Journal of Environmental Management, 203, (2017) 872–879. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.05.015.
[56] C. Morin, A. Loppinet-Serani, F. Cansell, C. Aymonier, Near- and supercritical solvolysis of carbon fibre reinforced polymers (CFRPs) for recycling carbon fibers as a valuable resource: State of the art, Journal of Supercritical Fluids, 66, (2012) 232–240. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2012.02.001.
[57] I. Okajima, M. Hiramatsu, Y. Shimamura, The Journal of Supercritical Fluids Chemical recycling of carbon fiber reinforced plastic using supercritical methanol, The Journal of Supercritical Fluids, 91, (2014) 68–76. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.04.011.
[58] Y. Bai, Z. Wang, L. Feng, Chemical recycling of carbon fibers reinforced epoxy resin composites in oxygen in supercritical water, Materials and Design, 31, (2010) 999–1002. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2009.07.057.
[59] F. Knappich, M. Klotz, M. Schlummer, J. Wölling, A. Mäurer, Recycling process for carbon fiber reinforced plastics with polyamide 6, polyurethane and epoxy matrix by gentle solvent treatment, Waste Management, 85, (2019) 73–81. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.12.016.
[60] G. Jiang, S.J. Pickering, E.H. Lester, T.A. Turner, K.H. Wong, N.A. Warrior, Characterisation of carbon fibres recycled from carbon fibre/epoxy resin composites using supercritical n-propanol, Composites Science and Technology, 69, (2009) 192–198. https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.10.007.
[61] Y. Liu, J. Liu, Z. Jiang, T. Tang, Chemical recycling of carbon fibre reinforced epoxy resin composites in subcritical water: Synergistic effect of phenol and KOH on the decomposition efficiency, Polymer Degradation and Stability, 97, (2012) 214–220. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.12.028.
[62] I. Okajima, K. Watanabe, S. Haramiishi, M. Nakamura, Y. Shimamura, T. Sako, Recycling of carbon fiber reinforced plastic containing amine-cured epoxy resin using supercritical and subcritical fluids, Journal of Supercritical Fluids, 119, (2017) 44–51. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2016.08.015.
[63] P. Xu, J. Li, J. Ding, Chemical recycling of carbon fibre / epoxy composites in a mixed solution of peroxide hydrogen and N , N-dimethylformamide, Composites Science and Technology, 82, (2013) 54–59. https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2013.04.002.
[64] J. Li, P. Xu, Y. Zhu, J. Ding, L. Xue, Y. Wang, A promising strategy for chemical recycling of carbon fiber / thermoset composites: self-accelerating decomposition in a mild oxidative system, Green Chemistry, 14, (2012) 3260–3263.

https://doi.org/10.1039/c2gc36294e.
[65] Y. Ma, S. Nutt, Chemical treatment for recycling of amine/epoxy composites at atmospheric pressure, Polymer Degradation and Stability, 153, (2018) 307–317. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.05.011.
[66] M. Das, R. Chacko, S. Varughese, An Efficient Method of Recycling of CFRP Waste Using Peracetic Acid, ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 6, (2018) 1564–1571. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b01456.
[67] O. Zabihi, M. Ahmadi, C. Liu, R. Mahmoodi, Q. Li, M. Naebe, Development of a low cost and green microwave assisted approach towards the circular carbon fibre composites, Composites Part B: Engineering, 184, (2020) 107750. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.107750.
[68] C. A. Navarro, E.A. Kedzie, Y. Ma, K. H. Michael, S. R. Nutt, T. J. Williams, Mechanism and Catalysis of Oxidative Degradation of Fiber-Reinforced Epoxy Composites, Topics in Catalysis, 61, (2018) 704–709. https://doi.org/10.1007/s11244-018-0917-2.
[69] D. H. Kim, A. Yu, M. Goh, Oxidative chemical depolymerization of thermoset epoxy resin for green recycling, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 96, (2021) 76–81. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.01.047.
[70] P. R. C. Böhnke, I. Kruppke, D. Ho, M. Richter, E. Häntzsche, T. Gereke, B. Kruppke, C. Cherif, Matrix Decomposition of Carbon-Fiber-Reinforced Plastics via the Activation of Semiconductors, Materials, 13, (2020) 3267. https://doi.org/10.3390/ma13153267.
[71] C. Pei, P. Guo, J. H. Zhu, Orthogonal experimental analysis and mechanism study on electrochemical catalytic treatment of carbon fiber-reinforced plastics assisted by phosphotungstic acid, Polymers, 12, (2020) 1866. https://doi.org/10.3390/POLYM12091866.
[72] X. Huan, T. Wu, J. Yan, X. Jia, L. Zu, G. Sui, X. Yang, Phosphoric acid derived efficient reclaimation of carbon fibre for re-manufacturing high performance epoxy composites reinforced by highly-aligned mat with optimized layup, Composites Part B: Engineering, 211, (2021) 108656. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.108656.
[73] 板津秀人，神吉肇，守富寛，省エネ型熱分解法による長繊維リサイクル炭素繊維回収技術，廃棄物資源循環学会誌, 24, (2013) 371–378. https://doi.org/10.3985/mcwmr.24.371.
[74] S. Zhao, M. M. Abu-Omar, Recyclable and Malleable Epoxy Thermoset Bearing Aromatic Imine Bonds, Macromolecules, 51, (2018) 9816–9824. https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b01976.
[75] X. Liu, L. Liang, M. Lu, X. Song, H. Liu, G. Chen, Water-resistant bio-based vitrimers based on dynamic imine bonds: Self-healability, remodelability and ecofriendly recyclability,

Polymer, 210, (2020) 123030. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.123030.
[76] Y. Zhang, L. Yuan, G. Liang, A. Gu, Developing Reversible Self-Healing and Malleable Epoxy Resins with High Performance and Fast Recycling through Building Cross-Linked Network with New Disulfide-Containing Hardener, Industrial and Engineering Chemistry Research, 57, (2018) 12397–12406. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b02572.
[77] Q. Zhou, X. Zhu, W. Zhang, N. Song, L. Ni, Recyclable High Performance Epoxy Composites Based on Double Dynamic Carbon–Nitrogen and Disulfide Bonds, ACS Applied Polymer Materials, 2, (2020) 1865–1873. https://doi.org/10.1021/acsapm.0c00105.
[78] R. Aoki, A. Yamaguchi, T. Hashimoto, M. Urushisaki, T. Sakaguchi, K. Kawabe, K. Kondo, H. Iyo, Preparation of carbon fibers coated with epoxy sizing agents containing degradable acetal linkages and synthesis of carbon fiber-reinforced plastics (CFRPs) for chemical recycling, Polymer Journal, 51, (2019) 909–920. https://doi.org/10.1038/s41428-019-0202-7.
[79] M. Lejeail, H. R. Fischer, Development of a completely recyclable glass fiber-reinforced epoxy thermoset composite, Journal of Applied Polymer Science, 138, (2020) 49690. https://doi.org/10.1002/app.49690.
[80] Q. Shi, K. Yu, M. L. Dunn, T. Wang, H. J. Qi, Solvent Assisted Pressure-Free Surface Welding and Reprocessing of Malleable Epoxy Polymers, Macromolecules, 49, (2016) 5527–5537. https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b00858.
[81] X. Kuang, Y. Zhou, Q. Shi, T. Wang, H. J. Qi, Recycling of Epoxy Thermoset and Composites via Good Solvent Assisted and Small Molecules Participated Exchange Reactions, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 6, (2018) 9189–9197. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b01538.
[82] X. Zhao, X.L. Wang, F. Tian, W.L. An, S. Xu, Y.Z. Wang, A fast and mild closed-loop recycling of anhydride-cured epoxy through microwave-assisted catalytic degradation by trifunctional amine and subsequent reuse without separation, Green Chemistry, 21, (2019) 2487–2493. https://doi.org/10.1039/c9gc00685k.
[83] Y. Ma, C.A. Navarro, T.J. Williams, S.R. Nutt, Recovery and reuse of acid digested amine/epoxy-based composite matrices, Polymer Degradation and Stability, 175, (2020) 109125. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109125.
[84] D. H. Kim, M. Lee, M. Goh, Enhanced and Eco-Friendly Recycling of Carbon-Fiber-Reinforced Plastics Using Water at Ambient Pressure, ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 8, (2020) 2433–2440. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b06371.
[85] T. Deng, Y. Liu, X. Cui, Y. Yang, S. Jia, Y. Wang, C. Lu, D. Li, R. Cai, X. Hou,

Cleavage of C-N bonds in carbon fiber/epoxy resin composites, Green Chemistry, 17, (2015) 2141–2145. https://doi.org/10.1039/c4gc02512a.
[86] Y. Wang, X. Cui, H. Ge, Y. Yang, Y. Wang, C. Zhang, J. Li, T. Deng, Z. Qin, X. Hou, Chemical Recycling of Carbon Fiber Reinforced Epoxy Resin Composites via Selective Cleavage of the Carbon-Nitrogen Bond, ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 3, (2015) 3332–3337. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00949.
[87] M. J. Keith, G. A. Leeke, P. Khan, A. Ingram, Catalytic degradation of a carbon fibre reinforced polymer for recycling applications, Polymer Degradation and Stability, 166, (2019) 188–201. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.05.020.
[88] W. Dang, M. Kubouchi, S. Yamamoto, H. Sembokuya, K. Tsuda, An approach to chemical recycling of epoxy resin cured with amine using nitric acid, Polymer, 43, (2002) 2953–2958. https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00100-3.
[89] W. Dang, M. Kubouchi, H. Sembokuya, K. Tsuda, Chemical recycling of glass fiber reinforced epoxy resin cured with amine using nitric acid, Polymer, 46, (2005) 1905–1912. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.12.035.
[90] Y. Liu, L. Meng, Y. Huang, J. Du, Recycling of carbon/epoxy composites, Journal of Applied Polymer Science, 94, (2004) 1912–1916. https://doi.org/10.1002/app.20990.
[91] J. H. Ma, X.B. Wang, B. Li, L. N. Huang, Investigation on Recycling Technology of Carbon Fiber Reinforced Epoxy Resin Cured with Amine, Advanced Materials Research, 79–82, (2009) 409–412. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.79-82.409.
[92] S. H. Lee, H.-O. Choi, J.-S. Kim, C.-K. Lee, Y.-K. Kim, C.-S. Ju, Circulating flow reactor for recycling of carbon fiber from carbon fiber reinforced epoxy composite, Korean Journal of Chemical Engineering, 28, (2011) 449–454. https://doi.org/10.1007/s11814-010-0394-1.
[93] J. Jang, H. Yang, Effect of surface treatment on the performance improvement of carbon fiber/polybenzoxazine composites, Journal of Materials Science, 35, (2000) 2297–2303. https://doi.org/10.1023/A:1004791313979.
[94] J. Li, F. F. Syn, The Interfacial feature of thermoplastic polystyrene composite filled with nitric acid oxidized carbon fiber, Surface and Interface Analysis, 41, (2009) 255–258. https://doi.org/10.1002/sia.3019.
[95] F. Tian, X. L. Wang, Y. Yang, W. An, X. Zhao, S. Xu, Y.Z. Wang, Energy-Efficient Conversion of Amine-Cured Epoxy Resins into Functional Chemicals Based on Swelling-Induced Nanopores, ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 8, (2020) 2226–2235. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b06013.

第2章 エポキシ樹脂リサイクルを指向した各種樹脂骨格に対する硝酸分解挙動の解析

1. 序論

第 1 章で述べたように、エポキシ樹脂のケミカルリサイクルを目的とした硝酸分解に関する研究においては、異なる種類の樹脂に対する樹脂分解の挙動に関する報告はあるものの、硝酸分解における樹脂の分解時間と化学構造の関係性を系統的に調査した例はない。硝酸分解によるリサイクル法の実用化に向けて、分解時間を短縮し有用物の回収率を高めるなどリサイクルが容易な樹脂設計を行うためには、エポキシ樹脂の硝酸分解挙動を詳細に解析していく必要がある。

そこで、本研究においてはビスフェノール F 型エポキシ樹脂をベース樹脂として、各種アミン系硬化剤を用いてエポキシ樹脂を作製し、一定の硝酸濃度及び温度におけるそれぞれの樹脂の硝酸分解挙動を解析することで、アミン系硬化剤の化学構造が分解挙動に及ぼす影響について考察した。樹脂骨格が似通った様々な硬化剤を用いて樹脂を作製し、分解時間や分解挙動を比較することで、樹脂の硝酸分解挙動を詳細に解き明かすことが目標である。この研究によって、硝酸分解に適した樹脂構造設計の提案や、分解手法の改善が期待できる。

2. 実験方法

2.1. 使用した材料

本実験で使用したエポキシ樹脂は、主剤にビスフェノール F 型エポキシ樹脂(EPICLON

830, DIC 製)を、硬化剤に汎用的な脂環族アミン及び芳香族アミンを使用した。硬化剤のアミンとして、*m*-xylylenediamine (MXDA), 1,3-bis(aminomethyl)cyclohexane (BAC), 1,8-diamino-*p*-menthane (menthanediamine, MDA), isophoronediamine (IPDA), bis(aminomethyl)norbornane (norbornanediamine, NBDA), *m*-phenylenediamine (MPDA)を使用した(図 2-1)。アミンはいずれも東京化成工業かシグマアルドリッチジャパンから購入したものをそのまま用いた。エポキシ樹脂は表 2-1 の条件で配合し、80 ℃/2 時間+150 ℃/3 時間で硬化させた。いずれの配合もエポキシ当量と活性水素当量が 1:1 となるように設定している。2 mm 厚さの板状に作製したエポキシ樹脂は 60 mm×25 mm×2 mm のサイズにカットした。

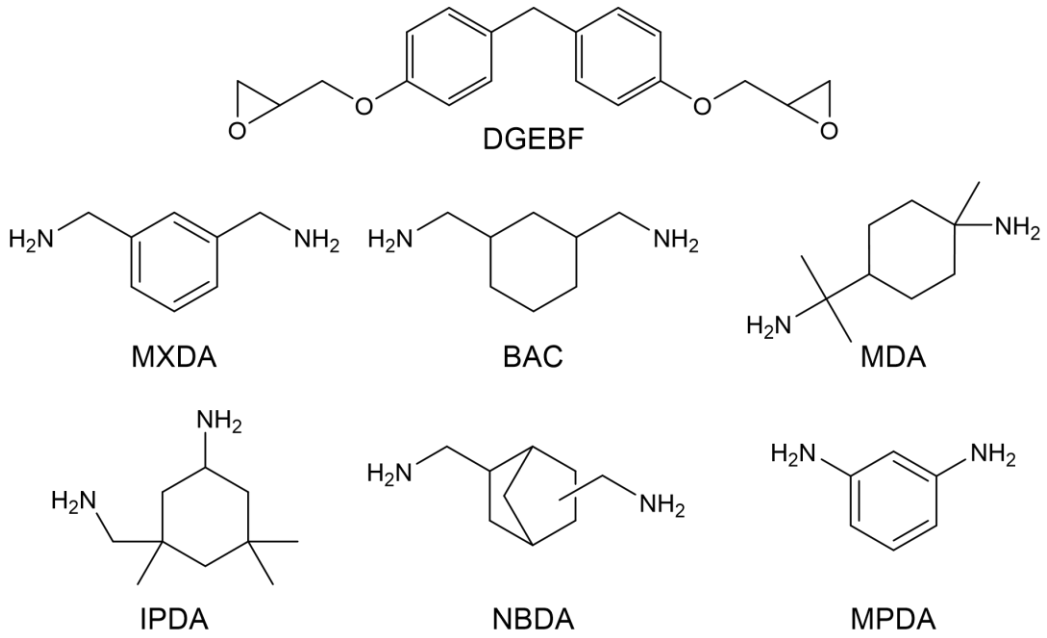

図 2-1. エポキシ樹脂と各アミン硬化剤の構造式

表 2-1. エポキシ樹脂の配合条件

	Epoxy (g)	Hardener (g)
DGEBF/MXDA	100	20
DGEBF/BAC	100	21
DGEBF/MDA	100	25
DGEBF/IPDA	100	25
DGEBF/NBDA	100	23
DGEBF/MPDA	100	16

2.2. 硝酸分解の手順

カットした試験片を内径 30 mm のガラス製試験管に入れ、4 M 硝酸 70 mL に浸漬させた。次に、試験管を 80 ℃の恒温水槽中に設置した。試験片全体が試験管内の硝酸水溶液に漬かるように PTFE 製の治具に保持された試験片は次第に分解し、硝酸水溶液は黄色に変色するとともに黄褐色のゲル状分解生成物(Residue)が発生した。さらに浸漬を継続すると、固体の試験片は完全に分解して消失し、ゲル状分解生成物が一部残ったもののほとんどが硝酸水溶液に溶解した(図 2-2)。

最初に、生成したゲル状の分解生成物をろ過によって回収して乾燥させた。次に、残存する試験片(Retained resin)を硝酸水溶液から取り出した後、水溶液中に残存する分解生成物を酢酸エチル 100 mL×3 回で抽出し、抽出した酢酸エチル相を炭酸水素ナトリウム飽和水溶液 100 mL で中和した。中和した抽出液をわずかに液が残る程度まで濃縮した後、析出した無機物を濾過で取り除いた。その後、再度濃縮を行うことで固形物(Extract)を得た。ここで中和を行っている理由は、Extract から硝酸を完全に取り除くことで硝酸が悪影響を及ぼさないようにするためである。

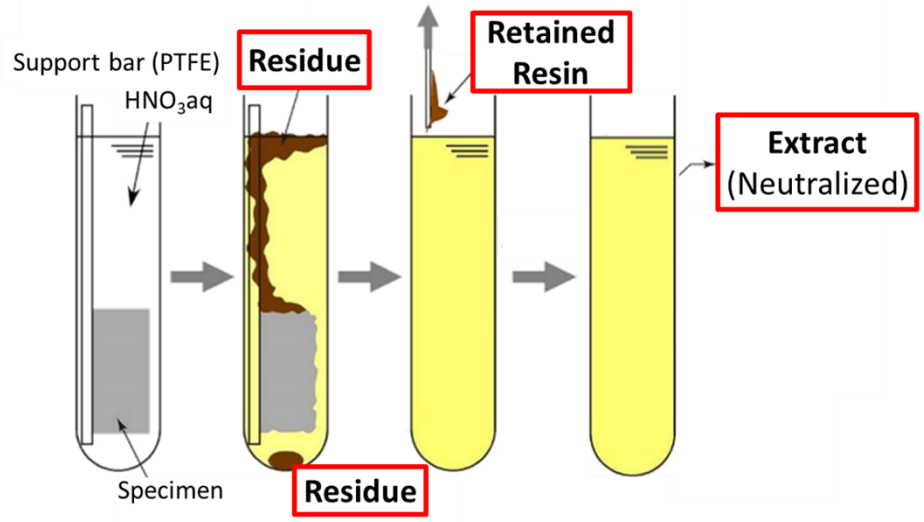

図 2-2. エポキシ樹脂の硝酸分解の模式図

2.3. 分析方法

試験片(Retained resin)、Residue、Extract は、質量を測定してその経時変化を調べた。得られた樹脂分解物の官能基の分析を行うためにフーリエ変換型赤外分光分析器 FTIR-8300 (島津製作所製)を用いた。樹脂片は ATR 法で、それ以外は透過法(BaF_2)で測定した。また、樹脂分解物の分子量分布を調べるためにサイズ排除クロマトグラフィー (PU-980 (JASCO 製), RI-930 (JASCO 製), 分離カラム: Shodex KF-802, KF-803 (昭和電工製, 移動相: THF)) を用いた。その他、^{1}H NMR 分析には ECX 400 (JEOL 製)または AVANCE 500 (Bruker 製)を、エポキシ樹脂の熱分析には DSC 25 (TA Instruments 製)を、エレクトロスプレーイオン化質量分析(ESI-MS)には micrOTOF II (Bruker 製)を使用した。

2.4. モデル分子の合成と分解

エポキシ樹脂ネットワーク構造のモデル分子として、それぞれのアミンとフェニルグリ

シジルエーテル(PGE, 東京化成工業製)を反応させて PGE/MXDA, PGE/BAC, PGE/MPDA を合成した。合成は、フェニルグリシジルエーテル (4 mol)と MXDA, BAC, MPDA (1 mol)を混合し、100 ℃ (PGE/MXDA, PGE/BAC) または 150℃ (PGE/MPDA) で 2 時間加熱することで行った。その後、得られた各試料 3 g を 80 ℃の 4 M 硝酸 (70 mL) に 1 時間浸漬させ、硝酸分解されたそれぞれのモデル分子の ^{1}H NMR スペクトルを取得することで分解挙動を観察した。

3. 結果と考察

3.1. 樹脂の質量変化について

本実験では、アミン系硬化剤として脂環式アミンと芳香族アミンを選択した。ジエチレントリアミンやトリエチレンテトラアミンなどの脂肪族アミンは GFRP のマトリックス樹脂などの用途でもよく使用されているが、本実験においては耐熱性や耐久性の観点から CFRP のマトリックス樹脂として広く使用されている脂環式アミンや芳香族アミンに的を絞った。現行の複合材料リサイクルはコストの観点からほとんどが CFRP を対象としているためである。

樹脂の分解度合いは質量変化で確認した。樹脂を 80℃の硝酸に浸漬開始後は、薄い黄色だった樹脂は濃いオレンジ色に変色し、樹脂表面から徐々に分解が進行した(図 2-3)。但し、MPDA を用いた樹脂のみ元々の色は濃い黄色で、硝酸浸漬後は濃紫色となっていた(図 2-4)。ニトロ化または酸化によって芳香族アミン硬化エポキシ樹脂の可視光の吸収スペクトルは変化しており、脂環式アミン硬化エポキシ樹脂における変化挙動とは異なっているためであると考える[1]。分解された樹脂は、しばらくの間はゲル状となって樹脂表面にくっついていたが、次第に Residue となって樹脂表面から離れて硝酸中に浮かんでいった。但し、条件により Residue の一部は図 2-2 に示すように試験管底に沈殿するものもあった。

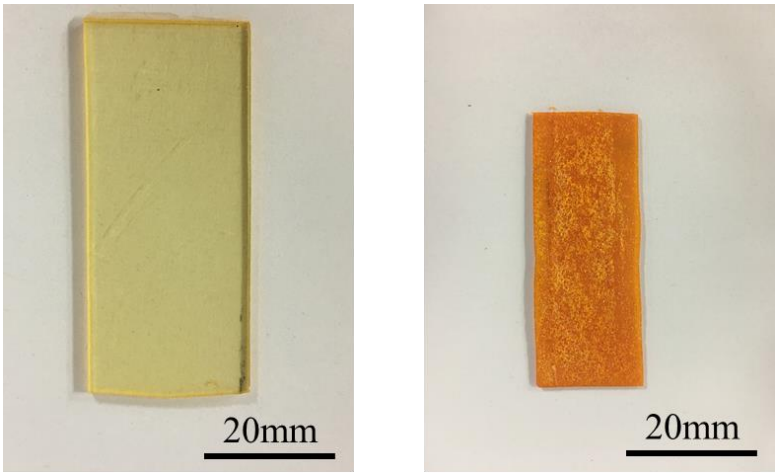

図 2-3. 硝酸浸漬前の DGEBF/BAC 試験片(左)及び浸漬 12 時間後の試験片(右)

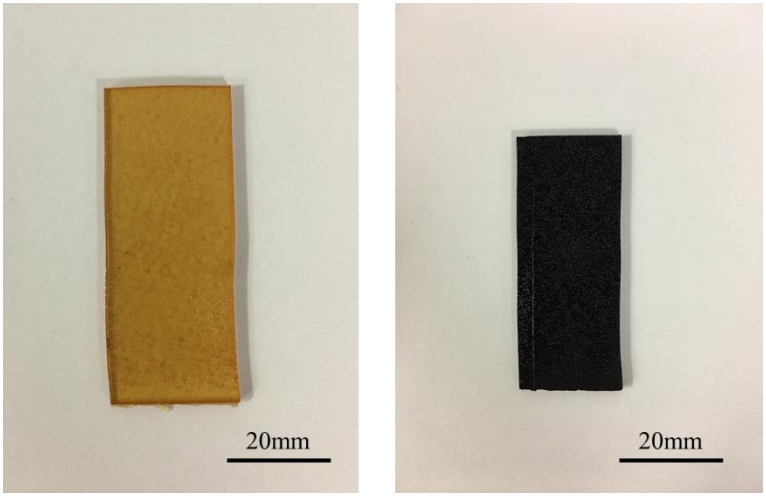

図 2-4. 硝酸浸漬前の DGEBF/MPDA 試験片(左)及び浸漬 168 時間後の試験片(右)

試験片(Retained resin)、 Residue、Extract の質量変化を図 2-5 に示した。図 2-5 の(a)から、樹脂片の質量減少は硬化剤の構造によって大きく異なっていることが分かる。最も早く分解したエポキシ樹脂は BAC を硬化剤に使用した樹脂であり、硝酸浸漬後に急激に試験片は分解され、およそ 30 時間程度で樹脂は完全に消失していた。その次に分解が速かったのが NBDA を硬化剤に使用した樹脂であり、以降 MXDA, IPDA, MDA, MPDA の順であっ

た。よって、樹脂に使用する硬化剤によって分解挙動が異なっていることが分かった。なお、分解前の各樹脂のガラス転移温度(T_g)を DSC で確認したところ、いずれの樹脂も T_g は 80 ℃以上であり、硝酸の温度が樹脂の T_g を上回ることによって樹脂が軟化し、樹脂への硝酸の浸入が促進されるような影響は無かったことを確認している(表 2-2)[2]。

Residue は、樹脂片が分解するにつれてその質量が増加し、その後試験片が完全に分解したタイミング(例えばDGEBF/BACの例では約30時間)でResidueも減少を開始している。Extract に関しては、時間が経過するとともに単純増加している。このことから、試験片が硝酸によって分解されたのちに Residue となり、さらに Residue が分解されて Extract となっていることが分かる。試験片(Retained resin)、 Residue、Extract の分解時間と Extract 収率を表 2-3 に示した。ここで、168 時間後の Extract の収率は樹脂の分解時間程の差がほとんど認められない。これは、非常に分子量が小さくなった樹脂分解物や、分解が進んで水溶性が高くなったものは、CO_2 として揮発したり、液液抽出で有機相に分配しないなどにより、Extract として回収されていないためであると考える。

なお、Extract はアセトンのような極性溶媒だけでなく、トルエンといった非極性溶媒にも溶解したが、Residue は溶解する溶媒が限られていた(表 2-4)。

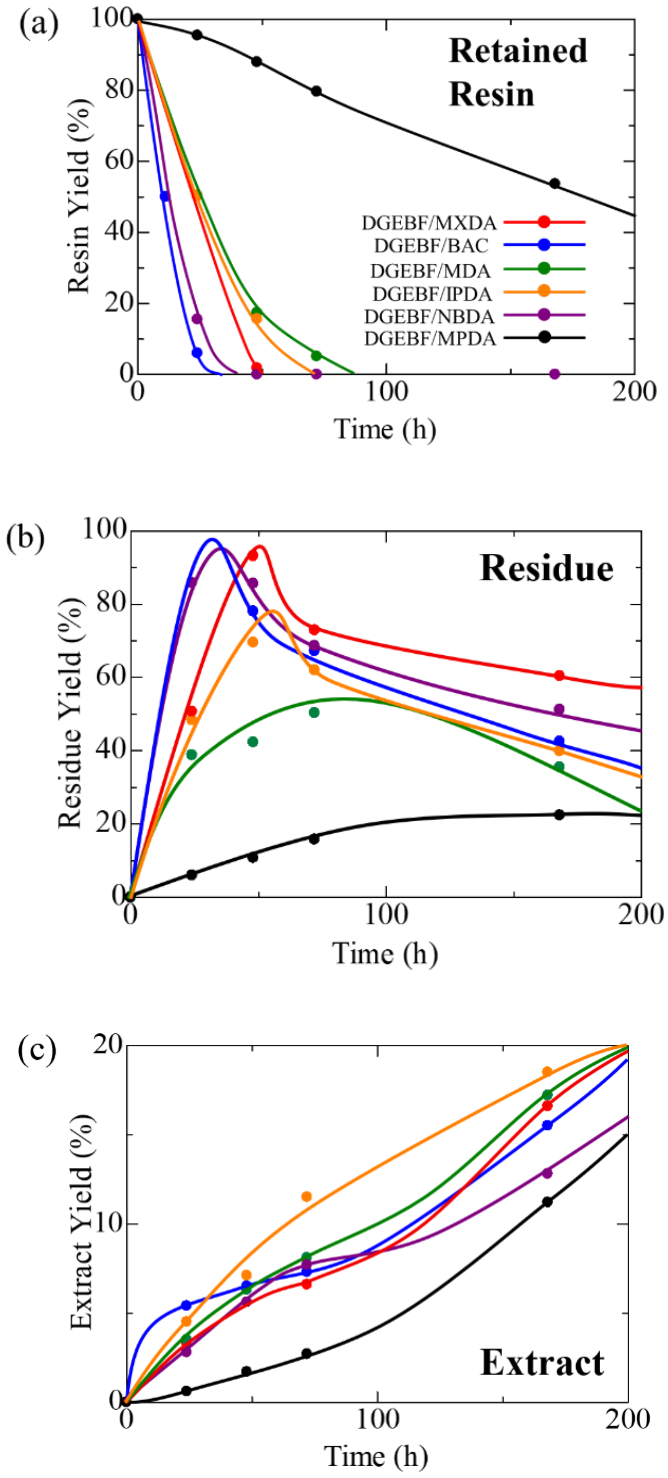

図 2-5. (a) 試験片(Retained resin)、(b) Residue、(c) Extract の質量変化

表 2-2. 各エポキシ樹脂の T_g

	T_g (°C)
DGEBF/MXDA	92
DGEBF/BAC	107
DGEBF/MDA	108
DGEBF/IPDA	120
DGEBF/NBDA	110
DGEBF/MPDA	125

表 2-3. 各樹脂の分解時間と Extract の収率

	Decomposition time (h)	Extract yield at 168 h (%)
DGEBF/MXDA	50	17
DGEBF/BAC	33	16
DGEBF/MDA	83	17
DGEBF/IPDA	72	18
DGEBF/NBDA	40	13
DGEBF/MPDA	-	11

表 2-4. 各溶媒に対する Extract 及び Residue の溶解性

	Acetone	THF	Ethyl acetate	Toluene
Extract	○	○	○	○
Residue	○	○	×	×

3.2. 分解物の分析について

分解物の官能基を調べるため、フーリエ変換型赤外分光分析器を用いて分解生成物の分析を行った。まず、最も分解の速かった DGEBF/BAC 試験片の IR スペクトルの変化を確認した(図 2-6)。浸漬前の試験片の IR スペクトルに対して、浸漬から 24 時間後の試験片表面では 1730 cm^{-1} において新たなピークの生成が確認できる。これは C=O 伸縮運動に由来するピークと同定することができる。硝酸は酸化剤であることから、試験片のネットワークが酸化された結果であることが分かる。

なお、浸漬から 24 時間後の試験片における 1310 cm^{-1} にニトロ基に由来するピークが確認できる。硝酸との反応によって芳香環がニトロ化されたためである。なお、浸漬前に同じ箇所に位置する小さなピークはアルコール由来と考えられる。硝酸浸漬後に試験片の色が変色したのもこのニトロ化の影響と考えられる。

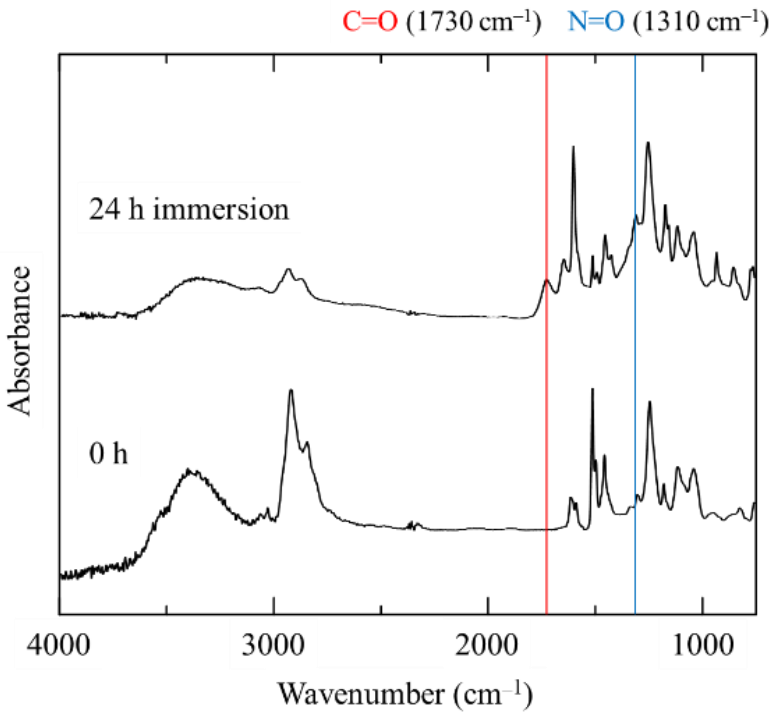

図 2-6. 硝酸浸漬前の DGEBF/BAC 試験片と 24 時間浸漬後の

Retained resin 表面の IR スペクトル比較

DGEBF/MXDA, DGEBF/MDA, DGEBF/IPDA, DGEBF/NBDA も同様の傾向であった。DGEBF/MPDA でもニトロ化基に由来するピークが確認できたが、C=O のピークは 168 時間後の樹脂片においても確認できなかった。DGEBF/MPDA では酸化の進行が遅いためと考える(図 2-7)。

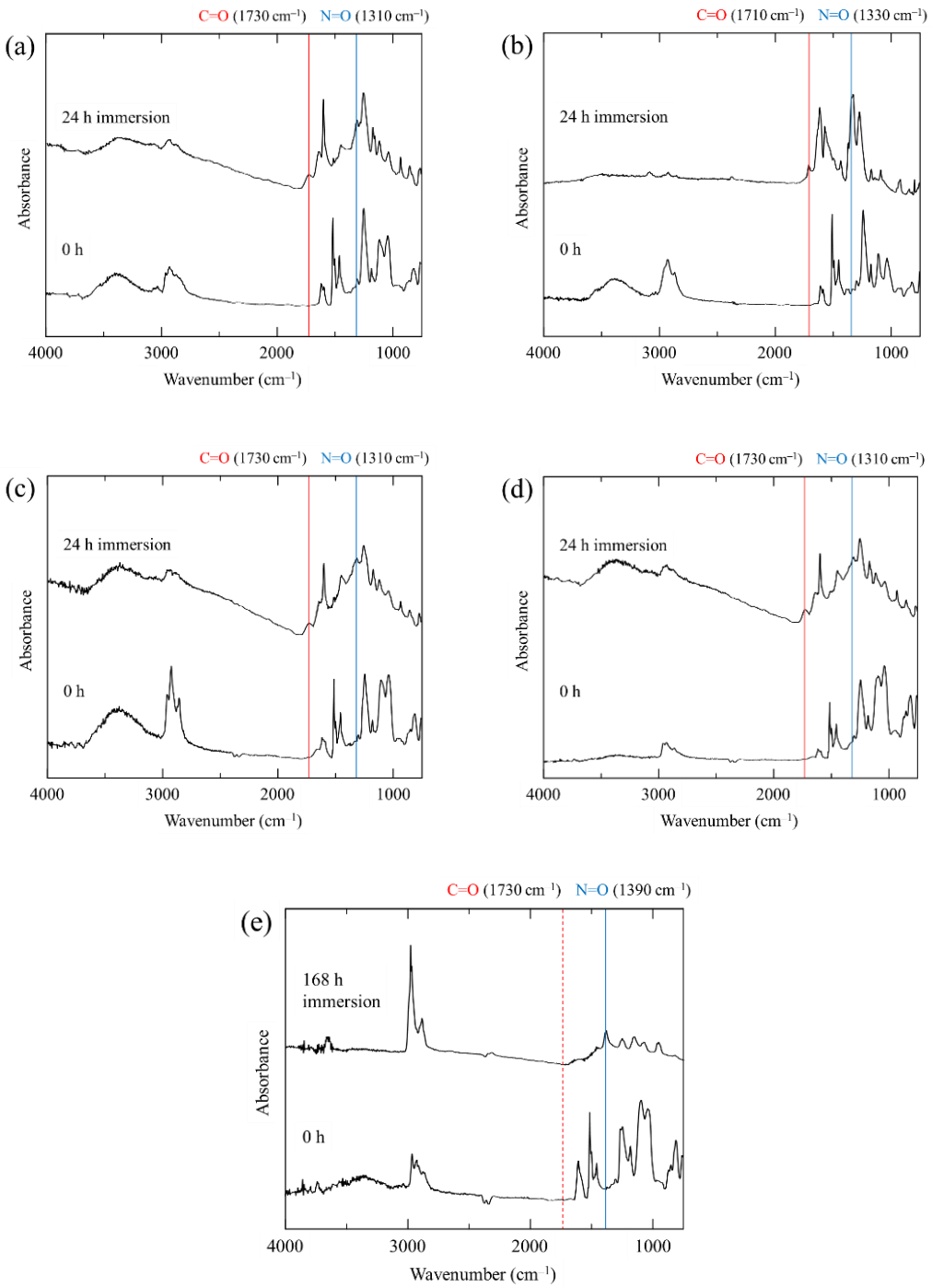

図 2-7. 硝酸浸漬前の試験片と 24 時間または 168 時間浸漬後の

Retained resin の IR スペクトル比較（(a)DGEBF/MXDA (b) DGEBF/MDA

(c) DGEBF/IPDA (d) DGEBF/NBDA (e) DGEBF/MPDA）

続いて、DGEBF/BAC における Extract の IR スペクトルを確認した(図 2-8)。DGEBF/BAC の系で浸漬前の試験片と比べると、浸漬から 24 時間後の Extract では 1350 cm^{-1} や 1540 cm^{-1} に N=O 伸縮運動に由来するピークが確認できるため、Extract においても芳香環が硝酸によってニトロ化されていることが示唆される。その他、浸漬前の試験片では 1030 cm^{-1} に確認できていた C–N 伸縮運動のピークが、Extract においては非常にピークが小さくなっていることから、C–N 結合の開裂が示唆される。

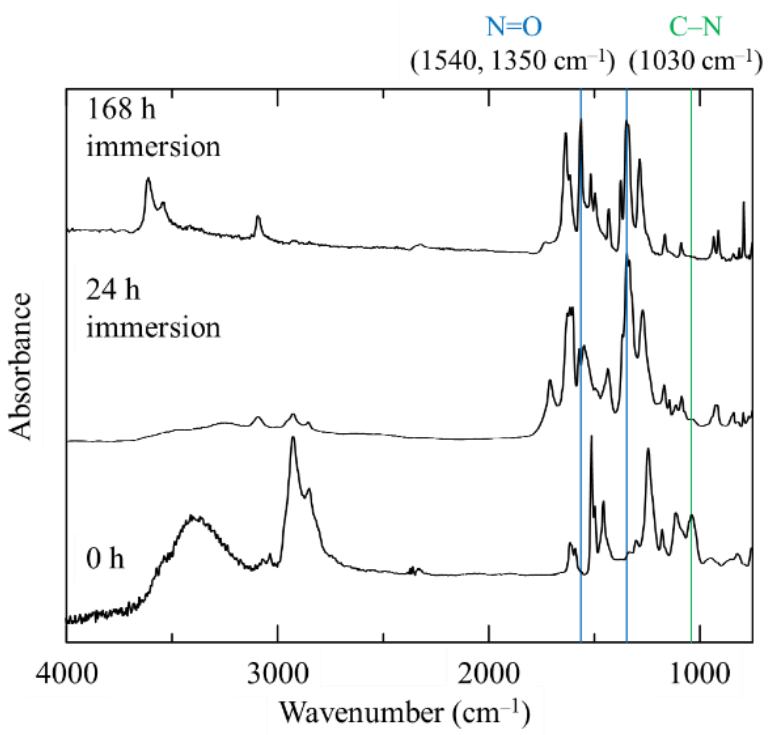

図 2-8. DGEBF/BAC の Extract における IR スペクトル

次に、サイズ排除クロマトグラフィーを用いて DGEBF/BAC の Extract の分子量分布を確認した。Extract の分子量分布は狭く、検出時間から見ても非常に低分子となっていることが分かった。このことから、Extract は限界まで分解され切った小分子が主成分であることが示唆される(図 2-9)。

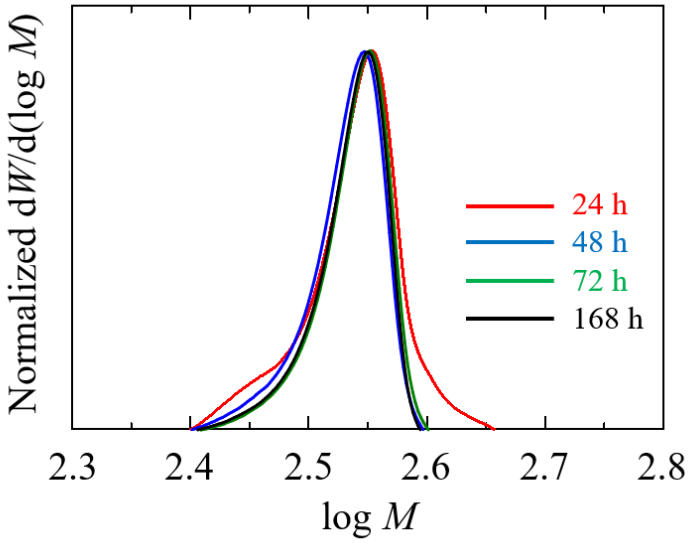

図 2-9. DGEBF/BAC の Extract の分子量分布

Extract の ESI-MS 分析を行ったところ、ピクリン酸と一致する質量の、大きなピークが確認できたことから、エポキシ樹脂は硝酸によってピクリン酸まで分解されている(図 2-10)。但し、ピクリン酸以外のピークの存在も確認できる。また、ピクリン酸の IR スペクトルと Extract の IR スペクトルを比較すると 1730 cm^{-1} のピーク等が完全には一致しないことから、Extract に含まれるのはピクリン酸だけではないことが推測できる(図 2-11)。

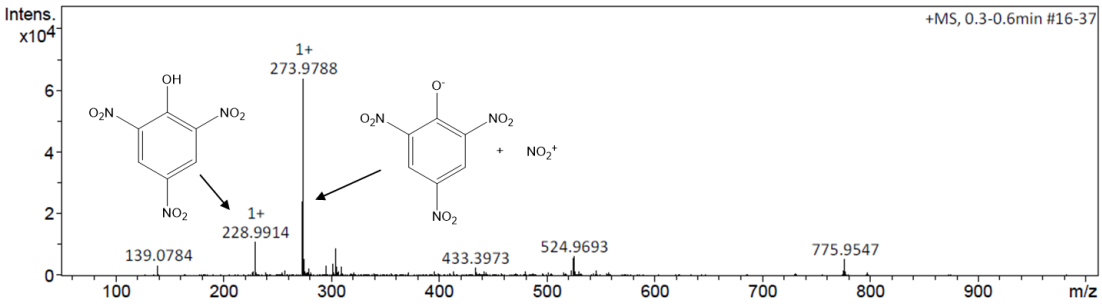

図 2-10. DGEBF/BAC 試験片を 168 時間硝酸に浸漬させた後に得られた

Extract の ESI-MS チャート

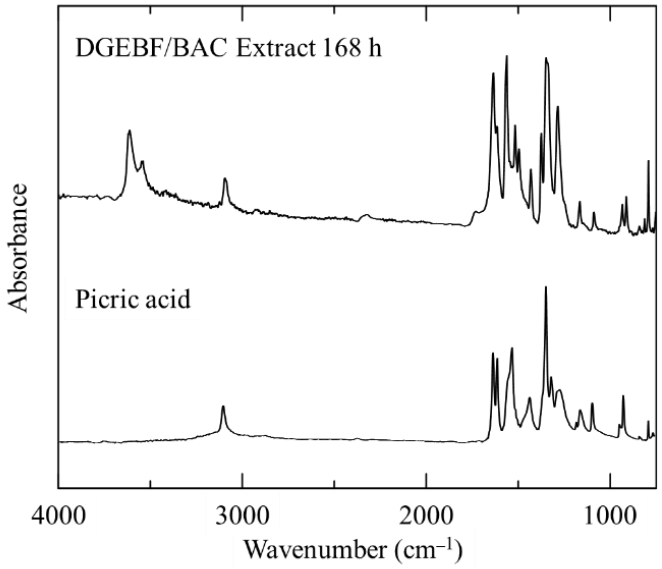

図 2-11. DGEBA/BAC の Extract とピクリン酸の IR スペクトル比較

Extract については DGEBF/BAC 以外でも似たような IR スペクトル、分子量分布が得られた。これらについて図 2-12 に IR スペクトルを、図 2-13 に分子量分布を示す。DGEBF/MPDA のみ、24 h における分子量分布が特に高分子量側に広く、IR スペクトルでもアルキルに由来するピークの強度が大きかったことから、アルキル鎖を含む高分子量体が比較的多いことが分かった。

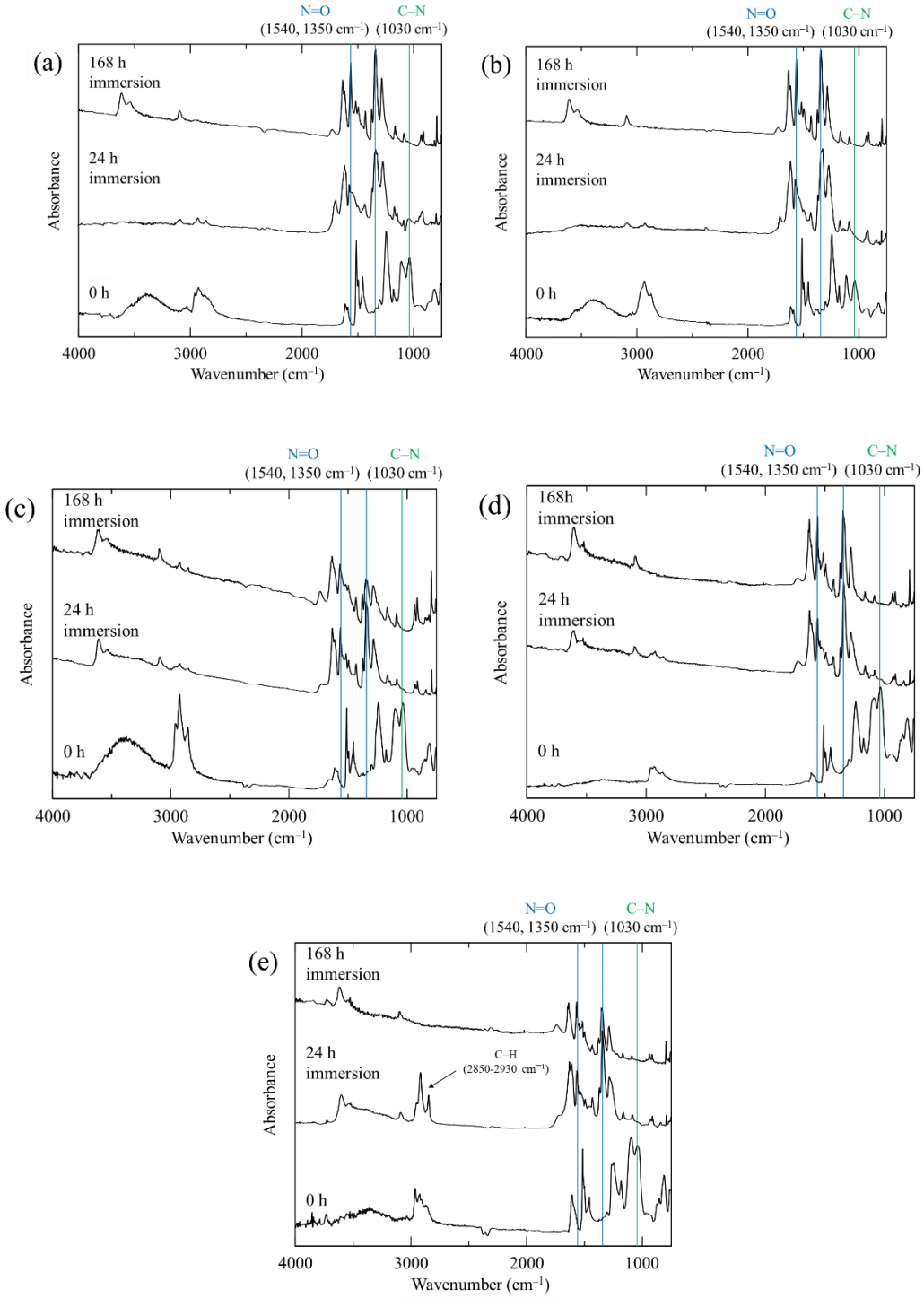

図 2-12. 各 Extract における IR スペクトル（(a)DGEBF/MXDA (b) DGEBF/MDA (c) DGEBF/IPDA (d) DGEBF/NBDA (e) DGEBF/MPDA）

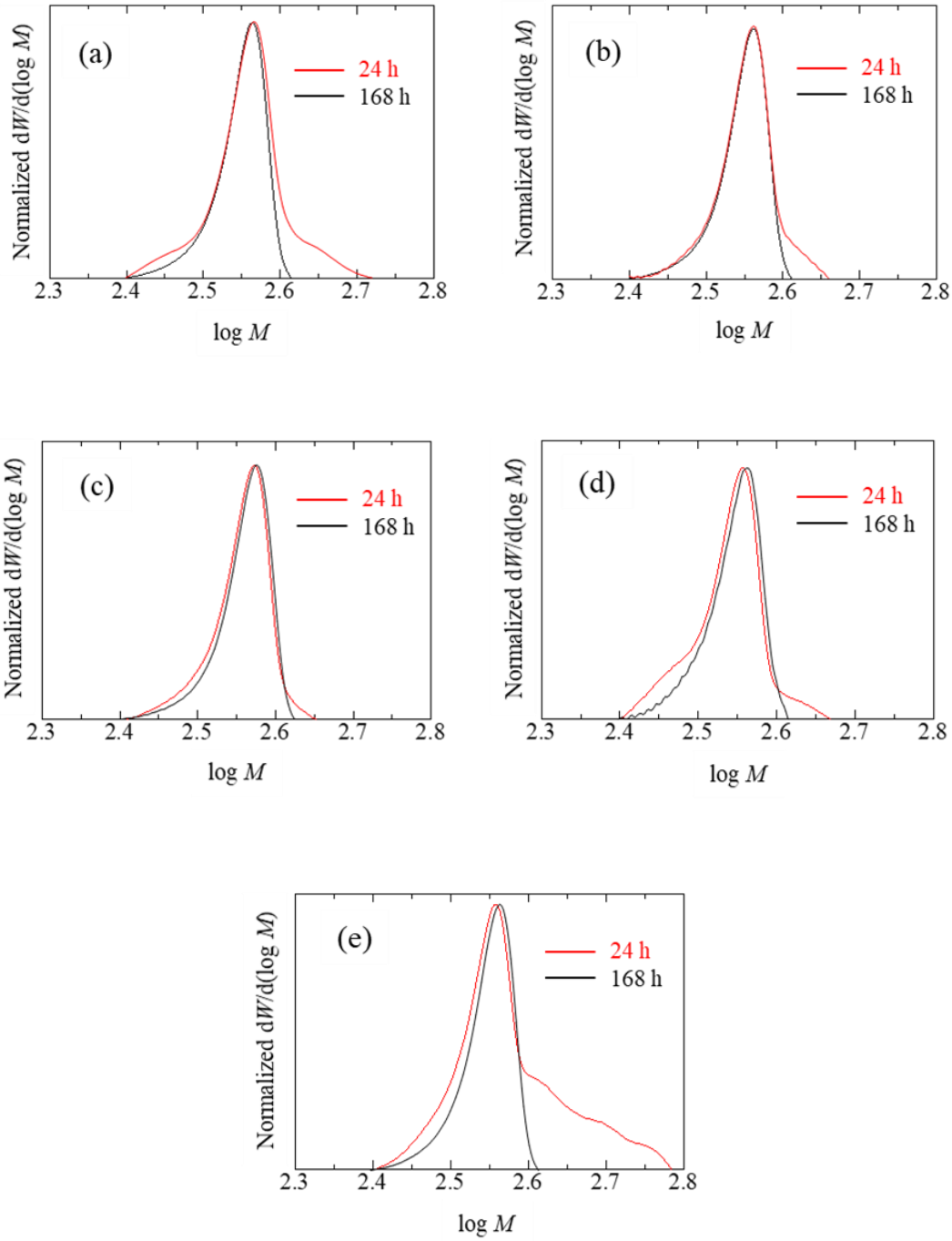

図 2-13. 各 Extract の分子量分布((a)DGEBF/MXDA (b) DGEBF/MDA

(c) DGEBF/IPDA (d) DGEBF/NBDA (e) DGEBF/MPDA)

Residue に関しても同様の分析を行った。IR スペクトルからは、これまでの分析と同様に、ニトロ化や酸化に由来するピークが確認できた(図 2-14)。また、Extract に比べて Residue は比較的分子量分布が広く、試験片が分解した直後であるために、ある程度高分子量の分解物から、分解が進んだ低分子量のものまでの混合物であることが分かった(図 2-15)。例えば、log M = 2.53 のピークはビスフェノール F 型エポキシ樹脂モノマー相当であり、log M = 2.68 のピークはエポキシモノマーと BAC が反応したオリゴマー相当、log M = 2.91 はエポキシモノマーが BAC を介して連結したオリゴマー相当であることから、おおよそポリマーのユニットごとにピークが現れていると推測する。

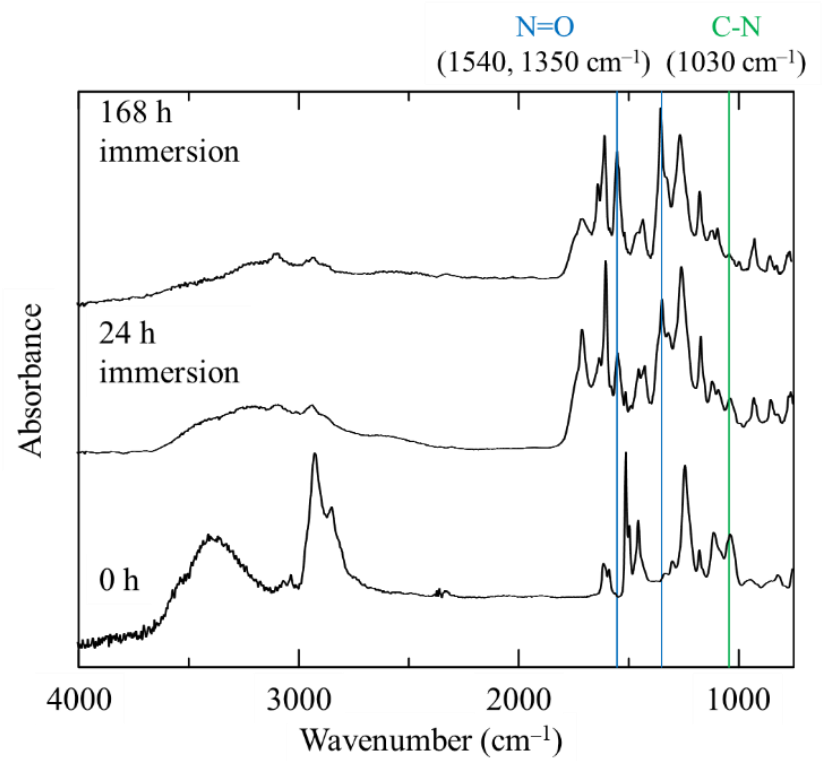

図 2-14. DGEBF/BAC の Residue における IR スペクトル

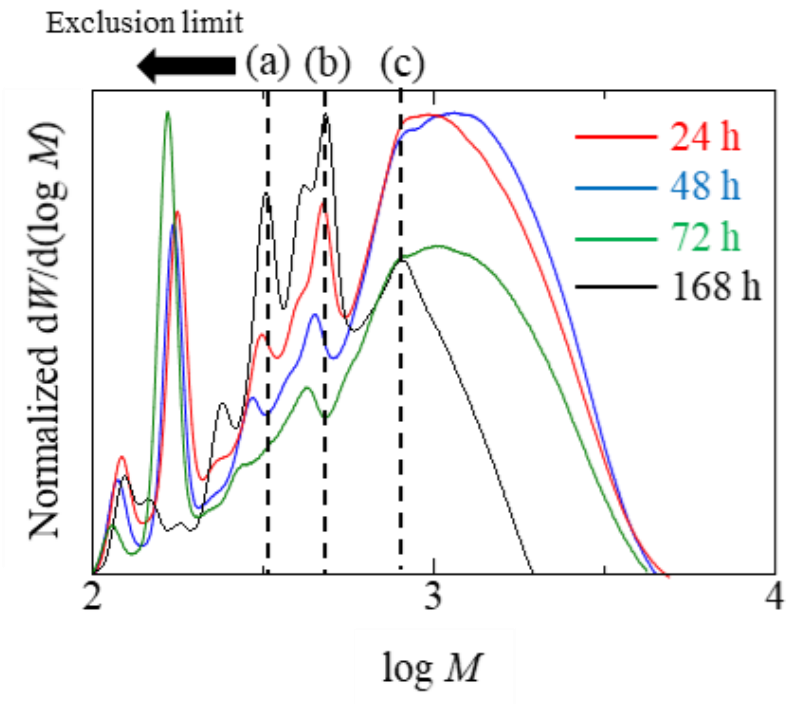

図 2-15. DGEBF/BAC の Residue における分子量分布

((a) log M = 2.53, (a) log M = 2.68, (a) log M = 2.91)

3.3. モデル分子の分解について

さらに、分解機構について深く考察するために、エポキシ樹脂ネットワークのモデル分子として MXDA とフェニルグリシジルエーテルを反応させた化合物(PGE/MXDA)及び BAC とフェニルグリシジルエーテルを反応させた化合物(PGE/BAC)を合成し、モデル分子の硝酸分解前後の ^{1}H NMR スペクトルを観察した。

PGE/MXDA の硝酸浸漬前の ^{1}H NMR スペクトルにおいて、C–N 結合における炭素原子上のプロトンは 2.8ppm にそのピークが観測できるが、浸漬後の ^{1}H NMR スペクトルにおいては、2.8 ppm にプロトンは観測できない。この結果は、C–N 結合が開裂したことを裏付けている。その他、硝酸浸漬後は低磁場側にアルデヒドに由来すると考えられるピークも確認できた(図 2-16)。

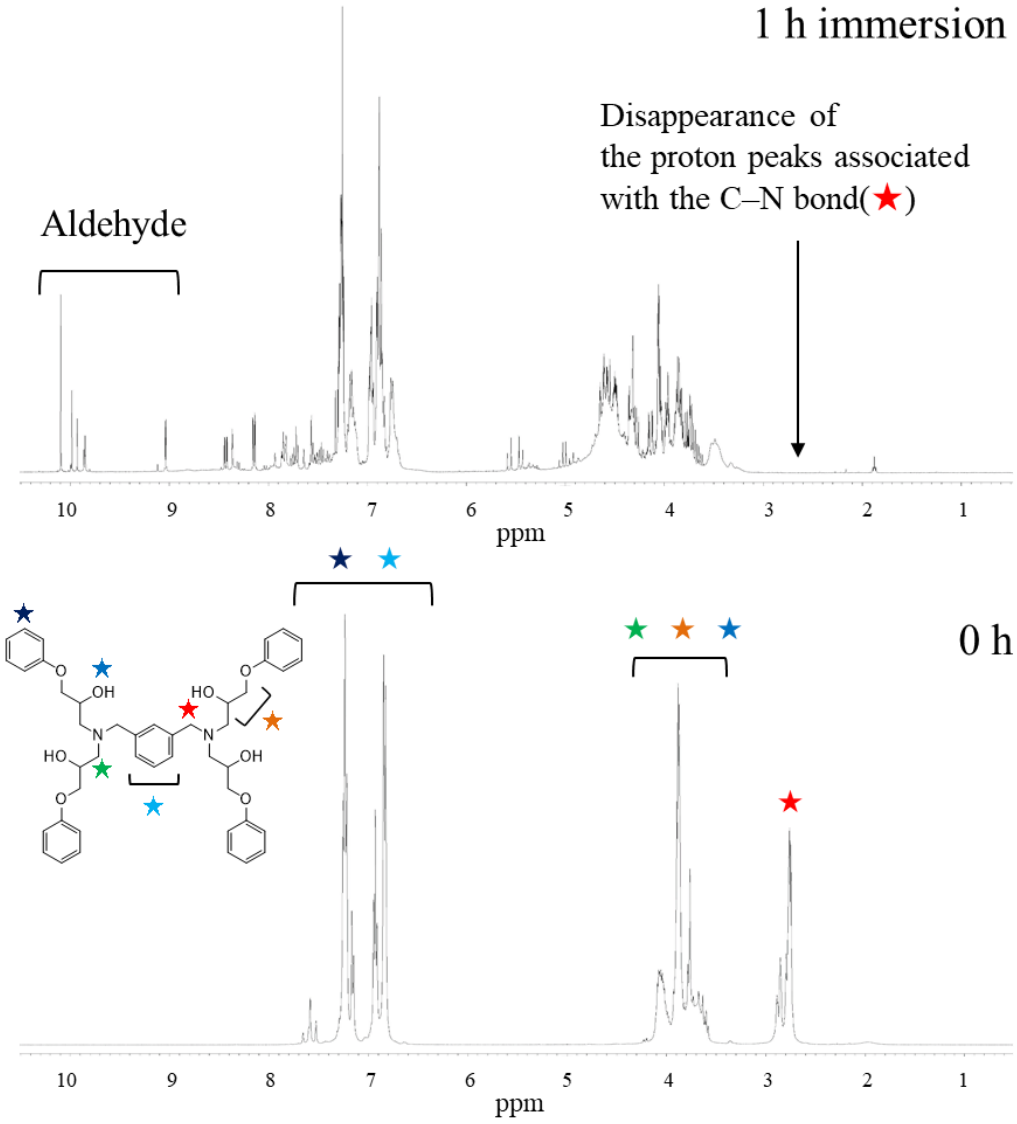

図 2-16. PGE/MXDA の硝酸浸漬前後における ^{1}H NMR スペクトルの変化(重溶媒:$CDCl_3$)

さらに、PGE/BAC の ^{1}H NMR スペクトルにおいても 2.2–2.9 ppm にかけて C–N 結合の炭素原子上のプロトンに由来するピークが確認できるが、それに加えてシクロヘキサン環上のプロトンに由来するピークが 0.3–2.0 ppm にかけて確認できる。一方で、硝酸浸漬後はシクロヘキサン環上のプロトンに由来するピークは、芳香環上のプロトンに由来するピークを基準としたときに積分値が 1/2 に減少していることが分かった。よって、シクロヘキ

サン環においても開裂が進んでいることが示唆される。その他、アルデヒドに由来すると考えられるピークはこちらでも硝酸浸漬後に確認できた(図 2-17)。

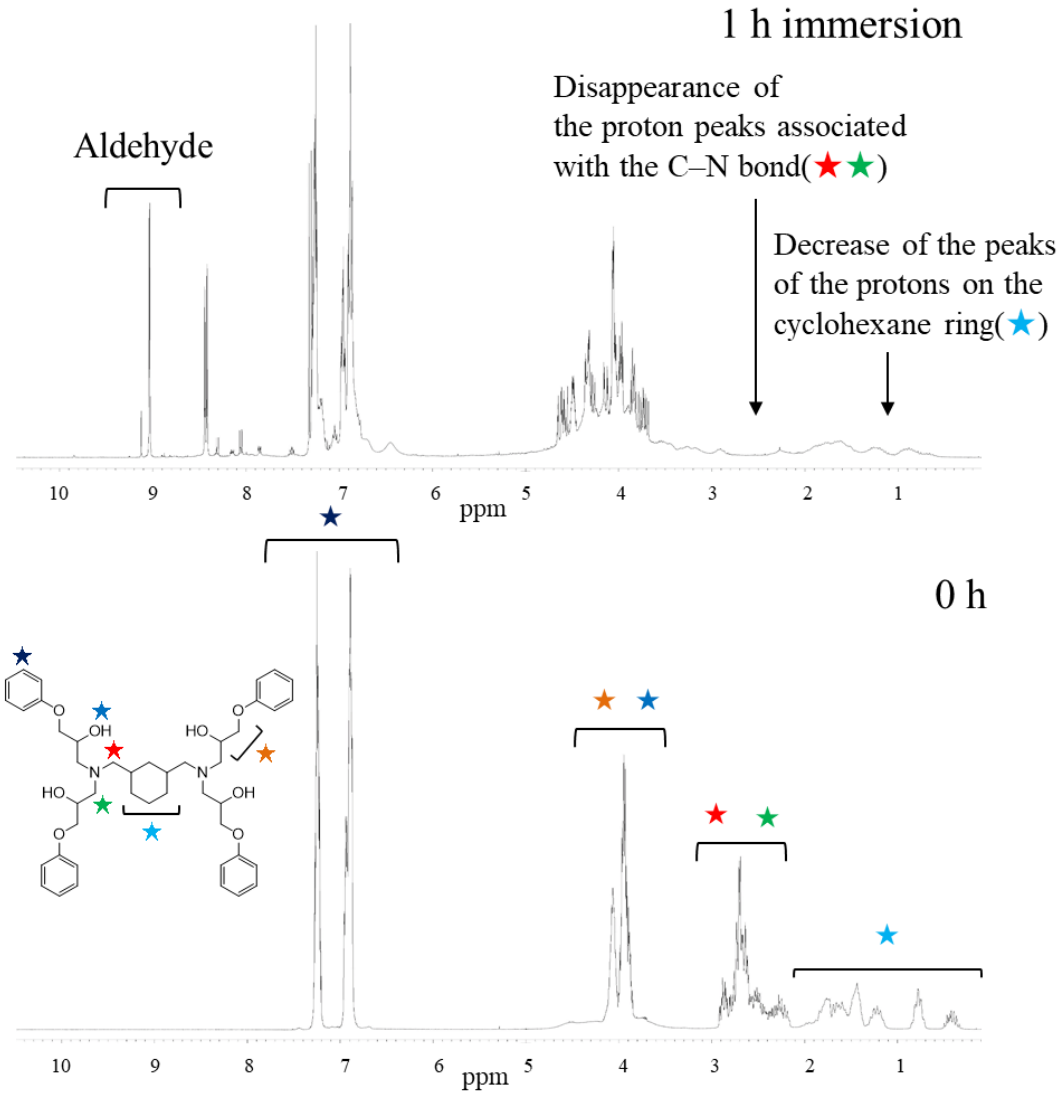

図 2-17. PGE/BAC の硝酸浸漬前後における ^{1}H NMR スペクトルの変化(重溶媒:$CDCl_3$)

3.4. 分解機構について

各データから得られた情報から、硝酸分解におけるエポキシ樹脂の分解機構を推定した。まず、C–N 結合の開裂については硝酸が寄与しているのは明白だが、既報[3]によると硫酸のような強酸ではエポキシ樹脂の分解は起こらず、硝酸のみがエポキシ樹脂を分解できたとのことであり、硝酸のみが持つ酸化剤としての機能が C–N 結合の開裂に寄与していると考えた。これより分解機構は次の通りと推定する。

3.4.1. C–N 結合の開裂

まず、第 3 級の窒素原子が硝酸から酸素原子を受け取って N-オキシドを形成した後に、イミン結合が形成される[4]。さらにイミンが加水分解されることで C–N 結合が開裂する。その結果、アミンとアルデヒドが生成する。モデル分子の硝酸分解後の ^{1}H NMR スペクトルにおいては、窒素原子上のプロトンに由来するピークは他のピークと被っているためか見えないものの、低磁場側にアルデヒドに由来すると考えらえるピークが確認できる。また、この理論によれば、BAC や NBDA を硬化剤に用いたエポキシ樹脂では、硬化剤の窒素原子は一級炭素原子と結合していることから生成するイミンが加水分解されやすいのに対して、IPDA を硬化剤に用いたエポキシ樹脂では片方の窒素原子が二級炭素原子と結合していることから、生成するイミンは BAC や NBDA を用いたエポキシ樹脂に比べて加水分解が遅くなることを示唆しており、実験結果と一致する。さらに、MDA を使用したエポキシ樹脂では MDA の窒素原子はいずれも 3 級炭素に結合していることから、その炭素原子に対してはイミンの形成ができない(図 2-18)。そのため、DGEBF/MDA ではグリシジル基とアミノ基の反応によって形成された C–N 結合のみが窒素原子の周囲における開裂可能な結合であり、DGEBF/BAC などの他の樹脂に比べて開裂可能な結合が少なくなっているために分解時間がやや長くなったと考える(図 2-19)。

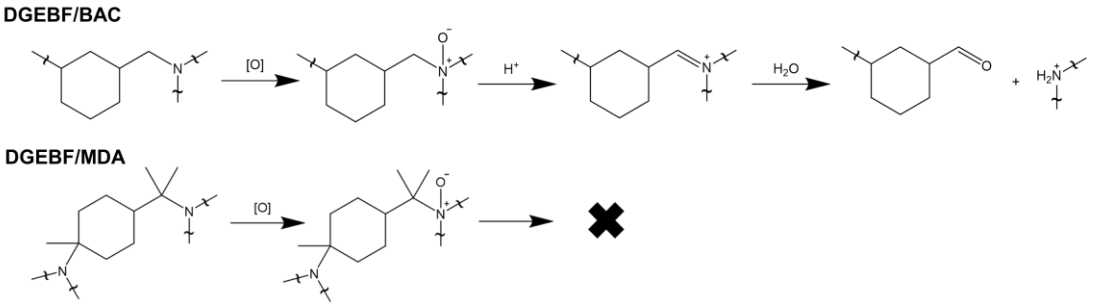

図 2-18. C–N 結合開裂における反応スキーム

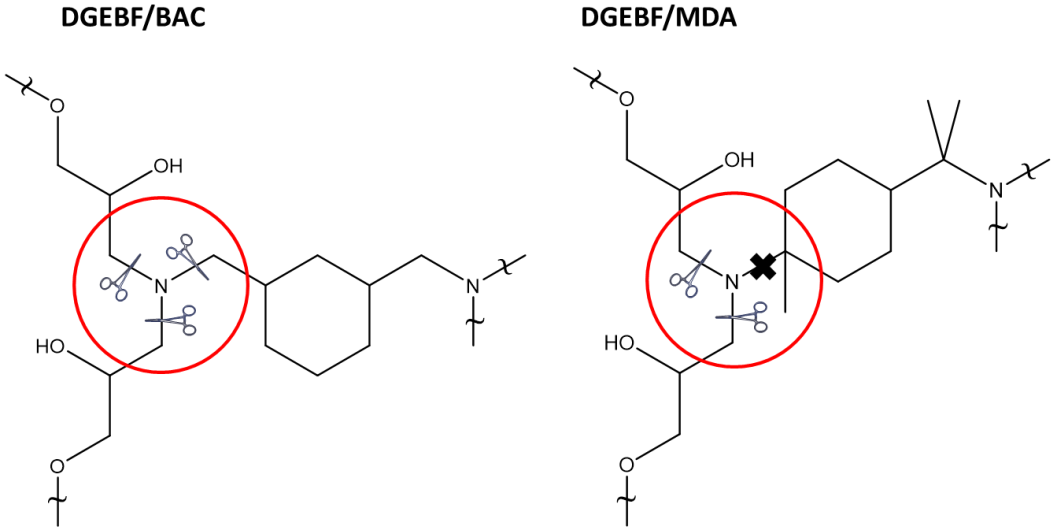

図 2-19. DGEBF/BAC と DGEBF/MDA における開裂可能な C–N 結合の比較

さらに、MPDA に関しては窒素原子が芳香環に直接結合していることから窒素原子上の非共有電子対が非局在化されることで N-オキシドの形成の段階で不利になっており、分解が非常に遅い。よって、DGEBF/MPDA のグリシジル基とアミノ基の反応によって形成される C–N 結合は非常に開裂しにくいと推測できる。そのため、DGEBF/MPDA は硝酸浸漬開始から 168 時間が経過しても樹脂が完全に分解しなかったと考える。なお、モデル分子として PGE/MPDA を硝酸に 1 時間浸漬させると、PGE/MXDA や PGE/BAC と同様に ^{1}H NMR スペクトルから C–N 結合の開裂が確認できた(図 2-20)。この結果は単純にモデル分

子と硝酸が十分に接触したために分解したことを示しており，C–N 結合の耐久性を定量的に観察することの困難さを示している。

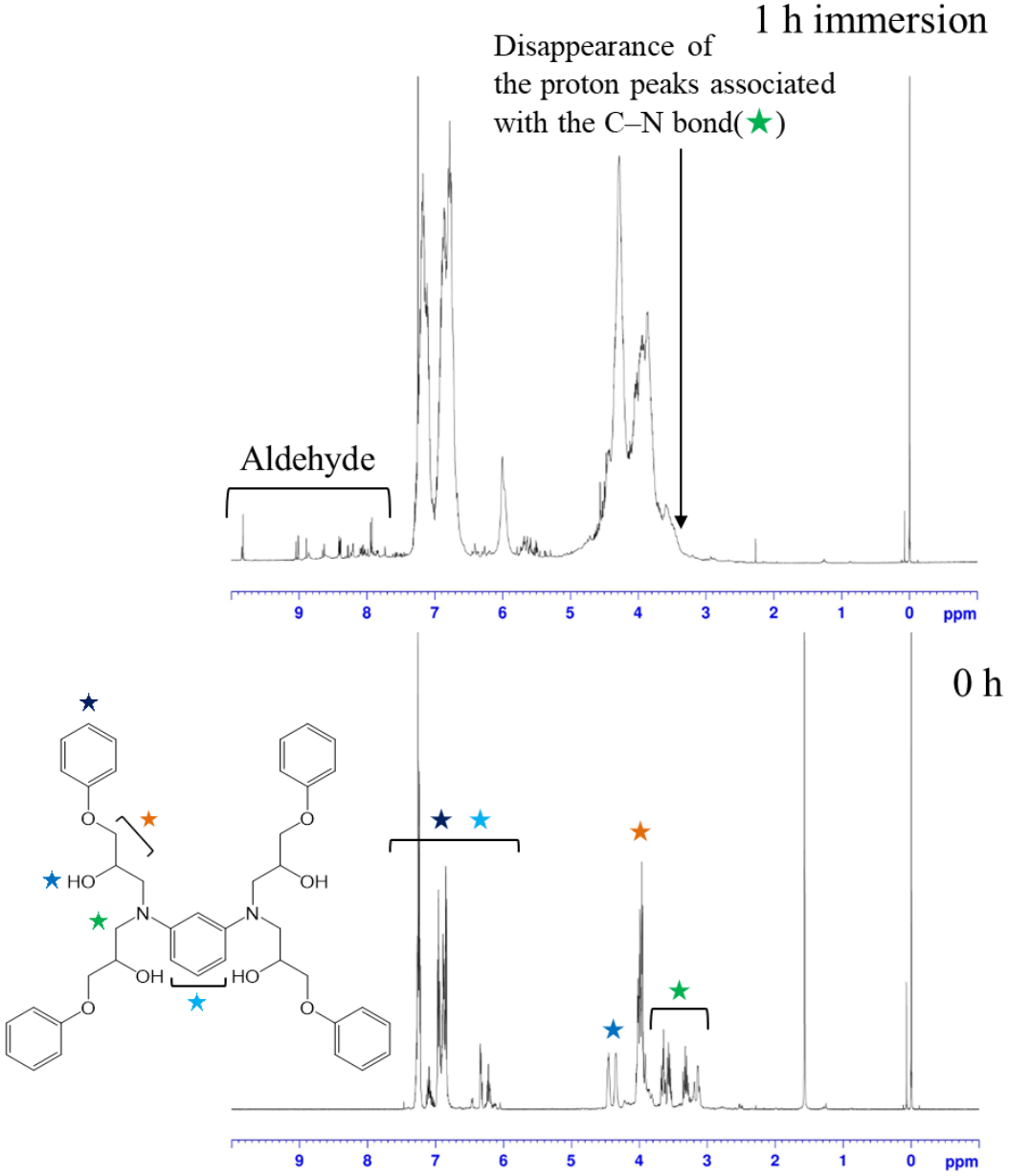

図 2-20. PGE/MPDA の硝酸浸漬前後における ^{1}H NMR スペクトルの変化(重溶媒:$CDCl_3$)

3.4.2. 環構造の開裂

環構造に関してはベンゼン環は硝酸による芳香族求電子置換反応によってニトロ化されるのみであるが、シクロヘキサン環の場合は硝酸による酸化によってシクロヘキサノンの生成を経由した開裂が起きている[5,6]。そのため、DGEBF/MXDA と比較すると DGEBF/BAC は環構造でも分解が起こるため完全に試験片が分解するまでの時間が早い(図 2-21)。また、ノルボルナン環を持つ DGEBF/NBDA と DGEBF/BAC を比較すると、NBDA を硬化剤に使用した樹脂の方がやや分解が遅かった。これは、環構造が複雑な NBDA の方がノルボルナン環部分の開裂に時間がかかったためだと推定される。

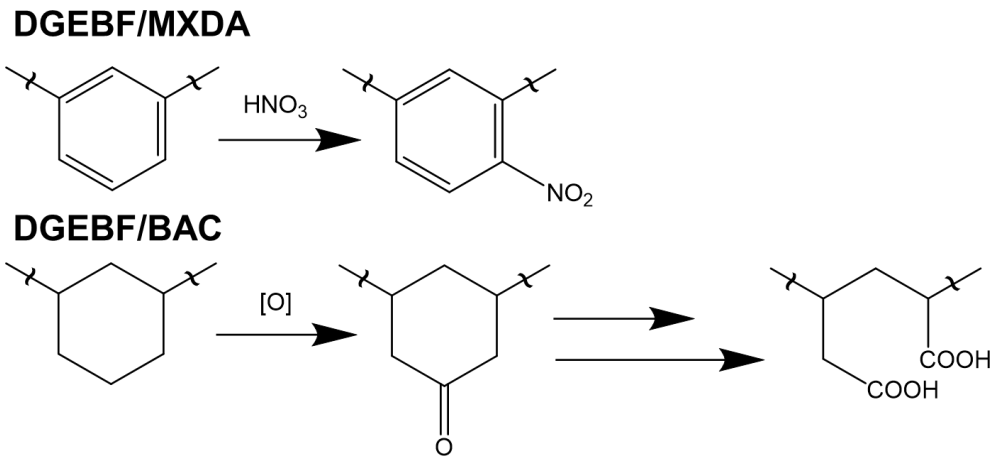

図 2-21. 環構造の開裂における反応スキーム

3.4.3. 硝酸によるエーテルの開裂と芳香族求電子置換反応

ビスフェノール骨格の開裂は、ピクリン酸の形成から下記のメカニズムで起こっていると推定できる。厳密にはビスフェノール F には構造異性体が存在するが、ここではフェノールのパラ位同士がメチレンで連結された骨格を念頭に記載する。まず、芳香環が硝酸によってニトロ化され、次いでビスフェノール骨格のエーテル結合が硝酸によって開裂する[7]。さらに、ニトロ化されたフェノール環においては、フェノール環のパラ位は電子供与基の効

果によって電子密度が高まっており、加えてオルト位のニトロ基による電子求引によってフェノール環のメタ位の電子密度が下がっていることから、3 つ目のニトロ化はフェノール環のパラ位において優先的に起こり[8]、その際にビスフェノール骨格のメチレン部位が開裂する(図 2-22)。

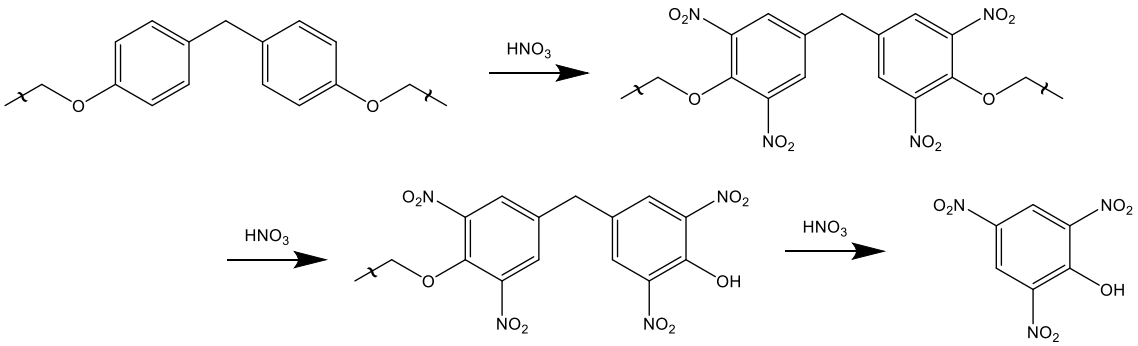

図 2-22. ピクリン酸の生成メカニズム

4. 結論

本研究ではエポキシ樹脂の硝酸分解の挙動を系統的に解析するため、主剤にビスフェノール F 型エポキシを、硬化剤に異なる化学構造の各ジアミンを使用してそれぞれのエポキシ樹脂を作製し、硝酸分解を行って分解挙動を解析した。その結果、化学構造の違いによって樹脂が完全に分解するまでの時間は異なることが分かった。完全分解までの時間は、DGEBF/BAC> DGEBF/NBDA> DGEBF/MXDA> DGEBF/IPDA> DGEBF/MDA> DGEBF/MPDA の順に早かった。IR スペクトル及びモデル分子を用いた ^{1}H NMR スペクトルの測定から、C–N 結合周辺の化学構造及び環構造の違いが分解までの時間に影響を及ぼすことが分かった。これらの知見は、硝酸分解リサイクルの高効率化や、硝酸分解を念頭に置いたリサイクルが容易なエポキシ樹脂の設計に役立てることができると言える。

参考文献

[1] J. A. Bornmann, C. J. Wolf, Reaction of Nitric Acid with a Solid Epoxy Resin, Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 22, (1984) 851–856. https://doi.org/10.1002/pol.1984.170220334.

[2] Y. Ma, D. Kim, S.R. Nutt, Chemical treatment for dissolution of amine-cured epoxies at atmospheric pressure, Polymer Degradation and Stability, 146, (2017) 240–249. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.10.014.

[3] M. Kubouchi, K. Tsuda, T. Nishiyama, H. Hojo, A study on an application of corrosion behavior to glass fiber composite disposal and recycling, Advanced Composites Letters, 4, (1) (1995) 13–15. https://doi.org/10.1177/096369359500400103.

[4] C. A. Navarro, E. A. Kedzie, Y. Ma, K. H. Michael, S. R. Nutt, T. J. Williams, Mechanism and catalysis of oxidative degradation of fiber-reinforced epoxy composites, Topics in Catalysis, 61, (7–8) (2018) 704–709. https://doi.org/10.1007/s11244-018-0917-2, Pubmed: 30288016.

[5] A. M. Gol'dman, I. Ya. Lubyanitskii, S. M. Sedova, M. S. Furman, Oxidation of 3- methyl cyclohexanol by nitric acid, Doklady Akademii nauk SSSR, 170, (1966) 1330–1333.

[6] G. Gut, H. Reich, A. Guyer, Reaktionen der Salpetersäuter mit aliphatischen Verbindungen. 1. Mitteilung. Nitrierung von Cyclohexan, Helvetica Chimica Acta, 46, (7) (1963) 2526–2533. https://doi.org/10.1002/hlca.19630460707.

[7] R. L. Burwell Jr., The cleavage of ethers, Chemical Reviews, 54, (4) (1954) 615–685. https://doi.org/10.1021/cr60170a003.

[8] R. L. Atkins, R. A. Hollins, W. S. Wilson, Synthesis of polynitro compounds. Hexasubstituted benzenes, The Journal of Organic Chemistry, 51, (1986) 3261–3266. https://doi.org/10.1021/jo00367a003.

第3章 水添したエポキシ樹脂硝酸分解物のリサイクル樹脂への応用

1. 序論

第 2 章におけるアミン硬化エポキシ樹脂の硝酸分解においては、ピクリン酸を主成分とする樹脂分解物を得ることができた。第 1 章で述べたように、この樹脂分解物は酸無水物硬化エポキシ樹脂の硬化触媒として使用することができるが、アミン硬化エポキシ樹脂に適用した例は知られていない。また、そもそもアミン硬化エポキシ樹脂から得られた分解物をアミン硬化エポキシ樹脂の硬化剤として使用して品質の高いリサイクル樹脂を得た研究例がほとんどない。

そこで、第 3 章においてはアミン硬化エポキシ樹脂の硝酸分解物をアミン系硬化剤として再利用し、材料のクローズドループを形成することを目指した。アミン硬化エポキシ樹脂からアミン硬化エポキシ樹脂へとリサイクルできれば、リサイクル樹脂は元の樹脂と物性が近く、同じ分野で扱うことができるため、リサイクルのフローを形成しやすい。そのために、硝酸分解によって分解物に付加するニトロ基に着目し、分解物に付加したニトロ基を水添してアミノ基に変換することで、アミン系硬化剤として機能するのに十分なアミンを有する特徴的な化合物を得る新しい手法を開発した。そして、得られた化合物を用いてリサイクルエポキシ樹脂を作製し、一連の物性の評価を行った。本研究で利用する分解物のニトロ基は硝酸分解特有であり、他のリサイクル手法にはない独自の効果を生み出せると考える。

なお、本研究では第 2 章での結果を踏まえて、エポキシ樹脂には硝酸分解の研究において頻繁に使用されており、またビスフェノール A 型エポキシ樹脂よりも硝酸分解における

分解時間が早く、硝酸分解リサイクルに適しているビスフェノール F 型エポキシ樹脂を[1]、硬化剤には環状構造を有するアミンの中では最も硝酸分解における分解時間が早く、硝酸分解に適した硬化剤である 1,3-Bis(aminomethyl)cyclohexane を使用しており、第 2 章において最も分解までの時間が早いことが示された組み合わせを採用した。

2. 実験方法

2.1. 使用した材料

本実験で使用したエポキシ樹脂は、主剤にビスフェノール F 型エポキシ樹脂(EPICLON 830, DIC 製)を、硬化剤に汎用的な脂環式アミンの 1,3-Bis(aminomethyl)cyclohexane (BAC, 東京化成工業製)を使用した。

エポキシ樹脂は当量比 1:1 となる重量比で主剤:硬化剤=100:21 の割合で配合し、80℃/2h+150℃/3h で硬化させた。2 mm 厚さの板状に作製したエポキシ樹脂は 60 mm×25 mm×2 mm のサイズにカットした。

その他の本実験で使用した試薬は、東京化成工業または関東化学から購入し、精製は行わずに使用した。

2.2. エポキシ樹脂の硝酸分解

第 2 章で用いた手法と同様に、カットした試験片を内径 30 mm のガラス製試験管に入れ、80 ℃の 4 M 硝酸 70 mL に浸漬することで分解した。PTFE 製の治具に保持された試験片は次第に分解し、黄褐色のゲル状分解生成物(Residue)が発生した。さらに浸せきを継続すると、試験片は完全に分解して消失した。最初に、生成したゲル状の分解生成物を回収した。次に、ゲル状物質および残存する試験片(Retained resin)を除去した後の水溶液中に残存する分解生成物を酢酸エチル 100 mL×3 回で抽出し、さらに有機相を炭酸水素ナトリウム飽

和水溶液 100 mL で中和することで有機相内に残存する硝酸を除去した。その後、1 M の塩酸を水相が pH 1-2 となるまで加えることで再度有機相内の分解物を酸性に戻した後、有機相をエバポレーターで濃縮することで固形物(Extract)を得た。

2.3. Extract の水添

得られた Extract は以下の手順で水添した。Extract は 168 時間の分解の後 2.2 に示した方法で得られたものを用いた。Extract(3.0 g)を THF 30 mL 中に溶解させ、10% Pd/C を 0.45 g 添加した。その後、還流を行いながら 2.5 時間水素バブリングを行った。その後、10% Pd/C をさらに 0.15 g 添加し、2.5 時間水素バブリングを追加で行った。最終的に得られた反応液はセライト 503 を用いて濾過し、THF を濃縮することで黒色固体として水添 Extract(Hydrogenated Extract, HE) 2.5 g を得た。なお、2.2 で記載した塩酸を用いて行う Extract の酸性化を実施しなかった場合、この水添反応は進行しなかった。

水添時間を延長した場合の比較実験として、ピクリン酸を用いた実験も実施した。ピクリン酸(3.0 g)を THF 30 mL 中に溶解させ、10% Pd/C を 0.60 g 添加した。その後、還流を行いながら 10 時間水素バブリングを行った。得られた反応液はセライト 503 を用いて濾過し、THF を濃縮することで黒色固体として水添物 0.67 g を得た。

2.4. リサイクルエポキシ樹脂の作製

水添 Extract を用いて、リサイクル樹脂を作製した。まず、HE を BAC に 5, 10, 20 mass% となるように配合した。バージン樹脂の混合重量比と同様に 10 g の DGEBF と 2.08 g の水添 Extract を含む BAC を混合し、シリコーン型に流し込んで 23°C / 24 h + 80°C / 2 h + 150°C / 3 h で硬化させ、引張試験用のダンベル試験片(図 3-1)と DMA 測定用の短冊試験片(40 mm×8 mm×2 mm^{t})を作製した。20 mass%の水添 Extract を含有する BAC を用いた

系のみ、DGEBF10 g に対して硬化剤 2.27, 2.33, 2.39, 2.45 g を混合したリサイクル樹脂も作製した。

また、比較用に 5, 10, 20 mass%の Extract、10 mass%のピクリン酸、10 mass%のピクラミン酸、10 mass%のナフタレンをそれぞれ BAC に配合し、10 g の DGEBF と 2.08g の各成分を含む BAC もしくは純粋な BAC を混合し、上記と同じ硬化条件で硬化させた樹脂も作製した。加えて、20 mass%の Extract を含有する BAC を用いた系では、DGEBF10 g に対して硬化剤 2.27, 2.33, 2.39, 2.45 g を混合した樹脂も作製した。

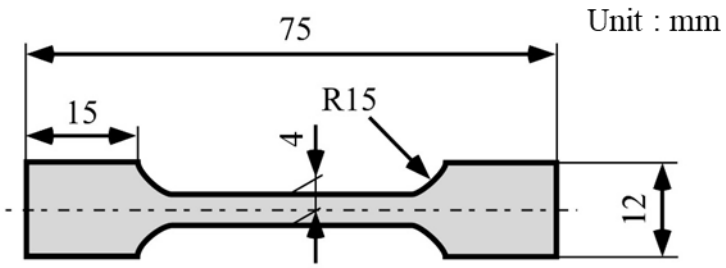

図 3-1. 引張試験用のダンベル試験片（厚さ:2 mm）

2.5. 分析方法

得られた樹脂分解物の官能基の分析を行うために、フーリエ変換型赤外分光分析器(FTIR-8300, 島津製作所製)を用いた。樹脂片は ATR 法で、それ以外は透過法(BaF_2)で測定した。Extract や水添 Extract の質量分析には FD-MS(JMS-T100GCV, 日本電子製)を用いた。樹脂の引張試験には万能試験機(AG-Xplus, 島津製作所製)を用いた。1 kN のロードセルを用いて、つかみ具間距離は 42 mm、引張速度は 1 mm/min で実施した。1 つの系につき少なくとも 3 つ以上の試験片を用いて測定を行った。特に試料に限りがあった系は n = 3 で実施している。樹脂の DMA 試験にはレオメーター(AERS G2, TA Instruments 製)を用いた。昇温速度は 3 ℃/min とし、30 ℃から 150 ℃の範囲で測定を行った。与えた荷重の

周波数は 1 Hz、変位幅は 25 μm で実施した。アミン化合物の電位差滴定には電位差滴定装置(AT-610, 京都電子工業製)を使用し、滴定液には 0.1 N の過塩素酸—酢酸溶液を用いた。

3. 結果と考察

3.1. エポキシ樹脂の分解について

樹脂の質量変化を図 3-2 に示す。第 2 章の実験で得られた結果と同様に、硝酸浸漬後に Retained resin の質量は減少していき、エポキシ樹脂の分解が進んで低分子量化したものである Residue と、Residue が硝酸によってさらに低分子に分解された Extract がそれぞれ得られた。なお、この時の総収量は 100%に届いていないが(表 3-1)、抽出物を中和した後に水相に残存した化合物が回収されなかったことや、樹脂の一部が酸化によってガス化したことなどが原因として推測できる。

次に、Extract 及び Residue を FD-MS を用いて改めて分析した。まず、Extract の分析においてはピクリン酸の質量と一致するピークが検出された(図 3-3)。第 2 章での分析結果と同じく、Extract はピクリン酸を主成分としたエポキシ樹脂分解物であることを確認した。一方で、Residue においてもピクリン酸の質量と一致するピークがいくつか検出されたが、より高分子量の物質に相当するピークも数多く検出されていた(図 3-4)。Residue はまだ硝酸分解が不十分であるため、ピクリン酸よりも高分子量の分解物が多く含まれているためである。加えて、Extract は酢酸エチルやトルエンなどの溶媒にも溶解したのに対して、Residue はこれらの溶媒に溶解しなかった。よって、一連の分析の結果から、リサイクル樹脂の作製には Extract を用いることとした。分解物をバージン樹脂に組み込むうえでは相溶性が重要であり、高分子量の成分を多く有する Residue ではバージン樹脂への均一な混合が難しいことが予想され、より低分子量の Extract の方が相溶性の観点から有利であると考えられるためである。

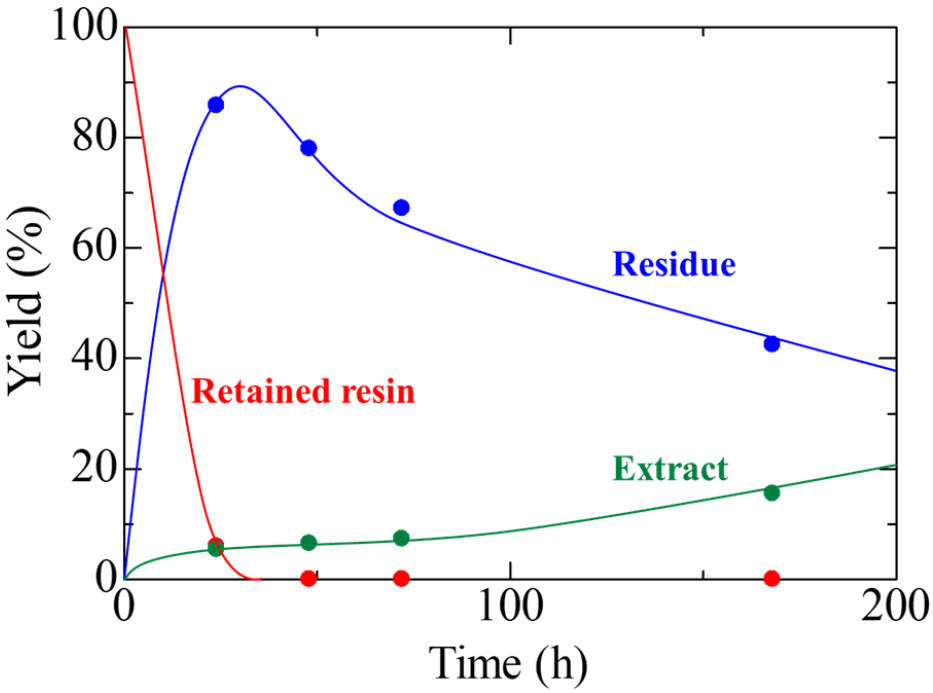

図 3-2. DGEBF/BAC の硝酸分解における質量変化

表 3-1. 各分解物の質量バランス

Decomposition time	Resin mass%	Residue mass%	Extract mass%	Total
24 h	5.96	85.77	5.40	97.13
48 h	0.00	77.98	6.49	84.47
72 h	0.00	67.16	7.32	74.48
168 h	0.00	42.48	15.50	57.98

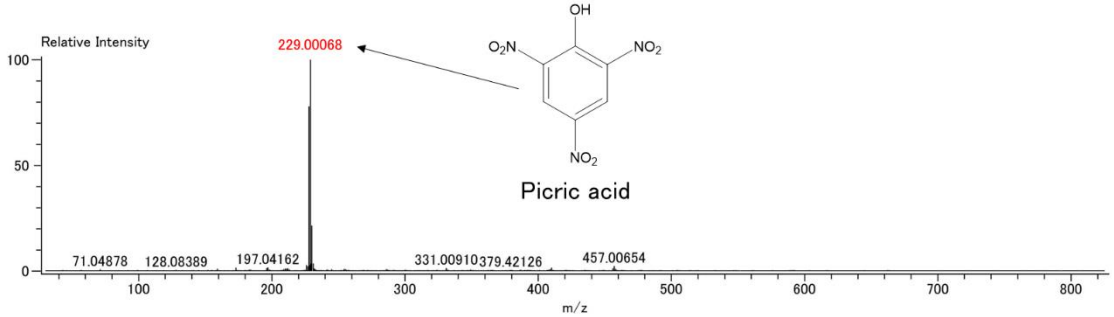

図 3-3. Extract の FD-MS チャート

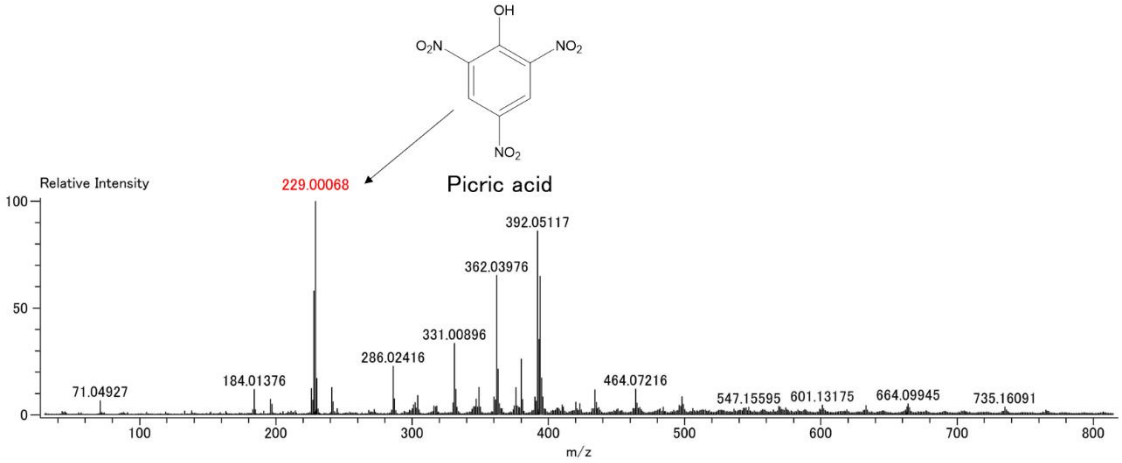

図 3-4. Residue の FD-MS チャート

3.2. Extract の水添と水添 Extract の分析

次に、Extract の水添を試みた。ピクリン酸は分子内に 3 つのニトロ基を有しており、ニトロ基は還元することでアミノ基へと変換することができる。この手法によって、エポキシ樹脂に対して水添 Extract を添加する際にアミン系硬化剤として機能させることができ、質の高いリサイクル樹脂が得られると期待できる。

THF 中に Extract を溶解させ、触媒に Pd/C を用いてここに水素を吹き込むことで Extract の水添を行った。フーリエ変換型赤外分光分析器を用いて得られた水添 Extract の官能基分析を行ったところ、第 2 章でも示したように Extract の IR スペクトルにおいてはニトロ基に由来するピークが 1350 cm^{-1} に確認できたのに対して、水添 Extract の IR スペクトルで

は 1310 cm^{-1} にピークがシフトしていることが分かった。加えて、アミノ基に由来するピークが 3350 cm^{-1} に明確に出現していることから、一部のニトロ基はアミノ基に変換されたことが認められた(図 3-5)。

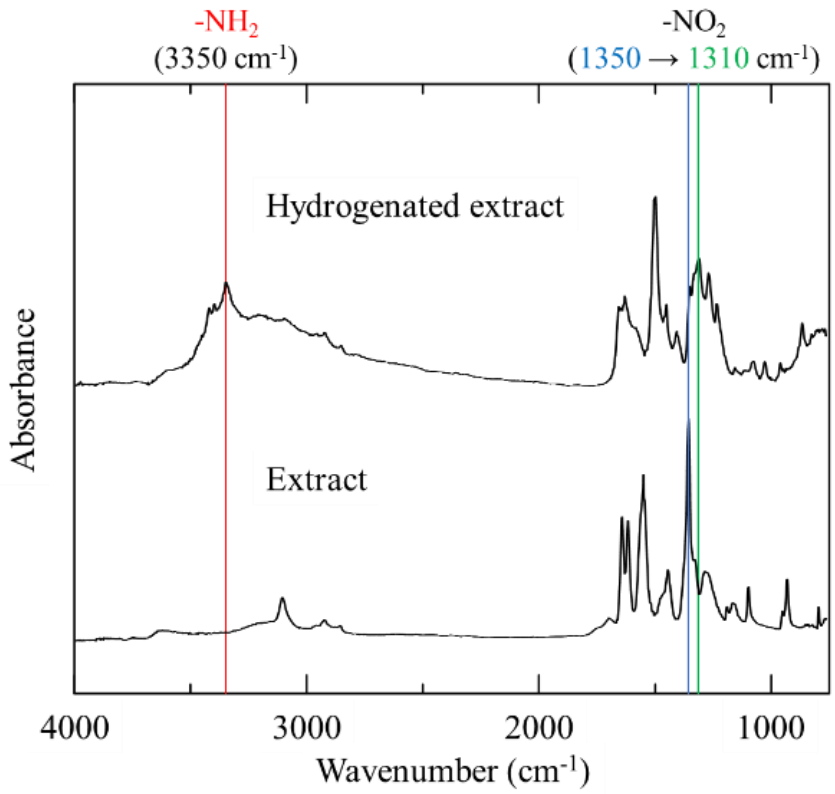

図 3-5. 水添 Extract と Extract の IR スペクトルの比較

続いて、FD-MS を用いて水添 Extract の質量分析を行った(図 3-6)。まず、ピクリン酸のピークは検出されなかったため、ピクリン酸は全て何らかの水素添加を受けたものと考えた。一方で、2-アミノ-4-ニトロフェノール(または 2-アミノ-6-ニトロフェノール, 2-ニトロ-4-アミノフェノール)、ピクラミン酸(または 2,6-ジニトロ-4-アミノフェノール)、2,6-ジアミノ-4-ニトロフェノール(または 2,4-ジアミノ-6-ニトロフェノール)のピークが新たに検出

されていることから、ピクリン酸の一部のニトロ基が還元されて、これらのアミノ基を有する分子が生成したことが示唆された。但し、ピクリン酸よりも分子量の大きい化合物に由来するピークも検出されており、単純にピクリン酸のニトロ基が変換された化合物以外にも副生成物が生じていることが分かった。

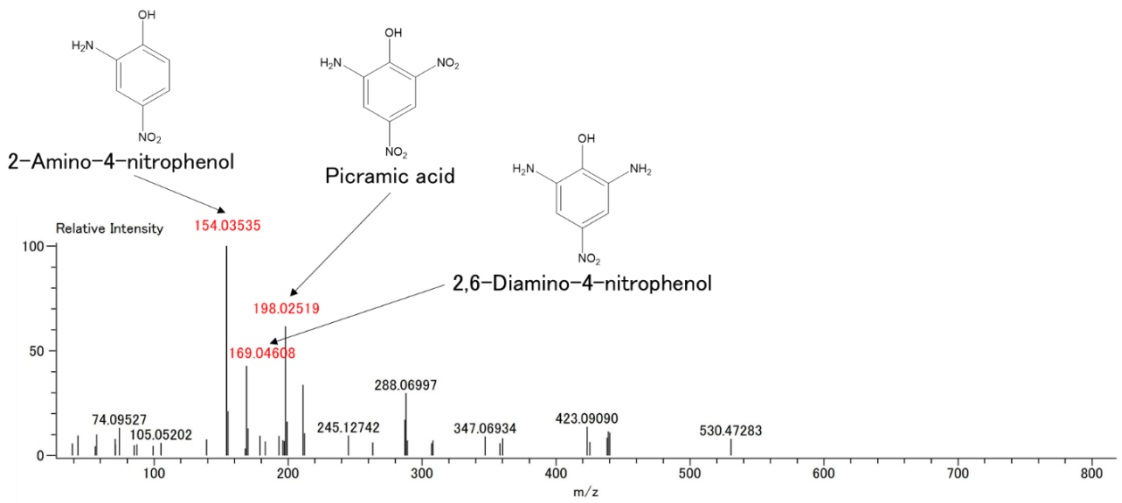

図 3-6. 水添 Extract の FD-MS チャート

一方で、ニトロ基の水添率を上げるために水添時間を延長した。ピクリン酸をモデル分子として用いて、Extract の水添と同条件で水添バブリングを 10 時間実施したところ、同様に黒色固体が得られたものの、THF に対して溶解しにくい固体が含まれていた。また、質量ベースの収率(水添後の生成物の質量/水添前の原料の質量)についても、水添 Extract が 83%であったのに対して 10 時間の水素バブリング後のピクリン酸水添物では 22%と明らかに少なかった。FD-MS で質量分析を行うと、反応時間 5 時間で得られた水添 Extract と比較して、10 時間の水素バブリング後のピクリン酸水添物ではより高分子量側でもピークが存在していることが分かった(図 3-7)。但し、ピクリン酸のニトロ基が全てアミノ基に変換された 2,4,6-トリアミノフェノールに由来するピークも観測されている。パラジウム触媒下に

おいては、アミンは脱アンモニア縮合を起こすことも知られており[2]、反応時間が長いと生成したアミノ基が縮合するために、THF に溶解しにくい生成物が生じたと考えている。これらの高分子量体は、リサイクル時のバージン樹脂との混合においては相溶性の観点から少ないほうが望ましいと考える。また、高分子量で THF に溶解しにくい生成物はセライト濾過で触媒を除く際に同様に除かれていたと考えられ、収率の観点からも高分子量化は望ましくない。よって、本検討においてはニトロ基の変換率よりも高分子量化の抑制を優先して、Extract の水添は 5 時間で実施することとした。

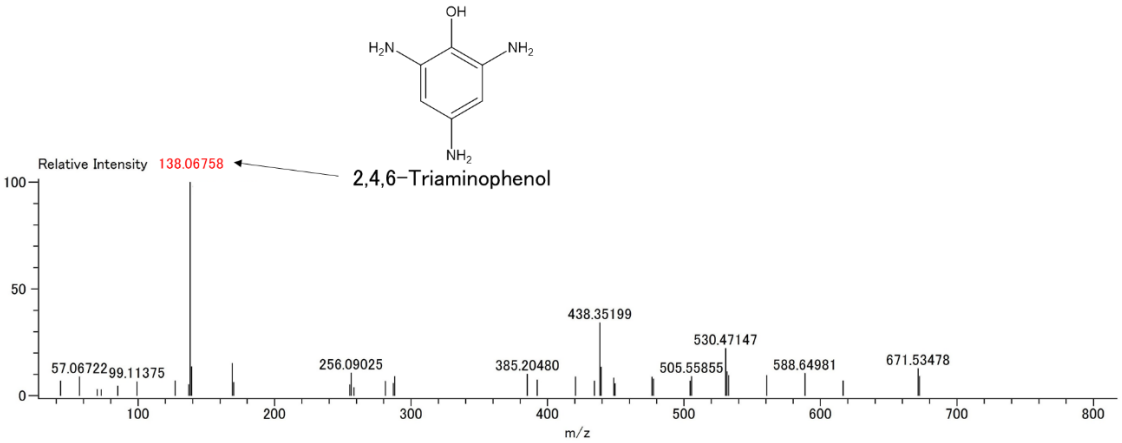

図 3-7. 10 時間の水素バブリングを実施したピクリン酸水添物の FD-MS チャート

3.3. リサイクル樹脂と水添リサイクル樹脂の特性

5 時間の水添で得られた水添 Extract をアミン系硬化剤として使用するため、BAC と水添 Extract を質量比 95:5, 90:10, 80:20 で混合した。すなわち、BAC の一部が水添 Extract に置き換えられた硬化剤を用意した。比較として Extract でも同様の混合比の硬化剤を用意した。

主剤に DGEBF を、硬化剤にそれぞれ BAC、水添 Extract 含有 BAC、Extract 含有 BAC を用いた樹脂を用意した(図 3-8)。この後 DGEBF と BAC を当量で配合して作製したエポキシ樹脂をバージン樹脂、DGEBF と水添 Extract 含有 BAC を混合して作製したエポキシ

樹脂を HE-リサイクル樹脂、Extract 含有 BAC を混合して作製したエポキシ樹脂を E-リサイクル樹脂と呼称する。

図 3-8. バージン樹脂、HE-リサイクル樹脂(10 mass%)、
E-リサイクル樹脂(10 mass%)の外観

バージン樹脂、HE-リサイクル樹脂、E-リサイクル樹脂から作製したダンベル片を用いて引張試験を行い、樹脂間の強度比較を行った(図 3-9)。まず、バージン樹脂と HE-リサイクル樹脂を比較すると、水添 Extract を 5 mass%, 10 mass%含有する HE-リサイクル樹脂ではバージン樹脂をやや上回る引張強度を有していることが分かった。弾性率においても水添 Extract を 5 mass%, 10 mass%含有する HE-リサイクル樹脂ではバージン樹脂に匹敵する弾性率を維持していることが分かった。水添 Extract がアミノ基を有することで、バージン樹脂の組成における硬化剤の一部を水添 Extract で置き換えても強度を維持できており、硝酸分解で付加されたニトロ基をアミノ基に変換して利用する手法の有用性を示すことができた。一方で、硬化剤に Extract を 5mass%, 10mass%含有する E-リサイクル樹脂においても引張強度はバージン樹脂に近い値を維持しているが、弾性率はバージン樹脂と比較して大

きく減少していた。また、水添 Extract を硬化剤に 20 mass%含む HE-リサイクル樹脂、または Extract を硬化剤に 20mass%含む E-リサイクル樹脂においては、どちらの場合でも引張強度、弾性率共にバージン樹脂と比較して大きく低下していた。なお、特に 20 mass%の樹脂は非常に脆く、値のばらつきが大きくなっていた。

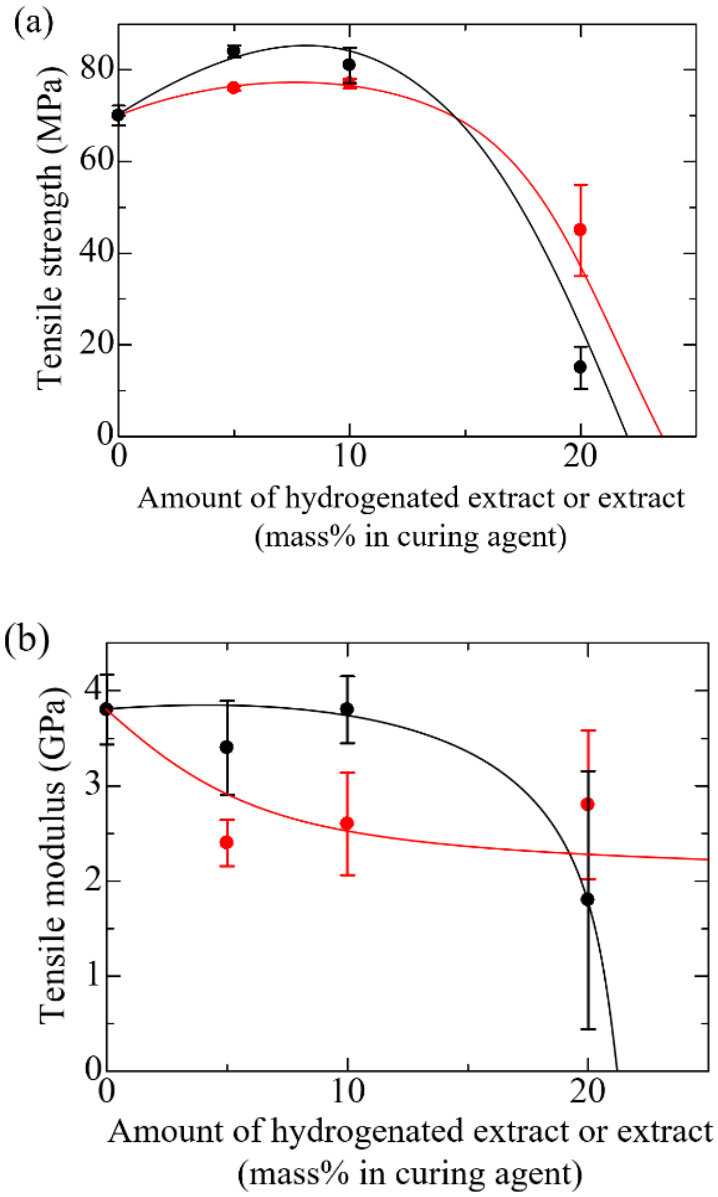

図 3-9. HE-リサイクル樹脂(黒)と E-リサイクル樹脂(赤)の(a)引張強度及び(b)引張弾性率

次に、バージン樹脂、HE-リサイクル樹脂、E-リサイクル樹脂の T_g を DMA 測定で確認した(表 3-2)。HE-リサイクル樹脂の T_g と E-リサイクル樹脂の T_g を比較すると、5 mass%と 10 mass%の場合においては HE-リサイクル樹脂の方が E-リサイクル樹脂よりも高い T_g を示していた。一方で、どちらの場合も硬化剤を置き換えた量が大きいほど樹脂の T_g は低下していることが分かった。架橋密度[3]も確認したところ、同様に硬化剤を置き換えた量が大きいほど低下しており、T_g の低下は樹脂の架橋密度の低下が影響していると考えられる。

表 3-2. バージン樹脂、HE-リサイクル樹脂、E-リサイクル樹脂の T_g と架橋密度

Resin composition	DGEBF/BAC						
	Control	mass% of HE in curing agent			mass% of E in curing agent		
		5	10	20	5	10	20
T_g (°C)	124	114	98	49	104	94	82
Crosslinking density (mmol/cc)	2.8	2.1	1.3	0.090	2.2	1.4	0.89

(HE: 水添 Extract, E: Extract)

3.4. モデル分子を用いた水添リサイクル樹脂及びリサイクル樹脂の強度発現の考察

HE-リサイクル樹脂及び E-リサイクル樹脂においては、バージン樹脂よりも引張強度が増加した。これらは、各分解物に含まれる化合物の影響だと考えられる。硬化剤置き換えの効果を裏付けるため、硬化剤の 10 mass%をそれぞれ試薬のピクラミン酸、ピクリン酸、ナフタレンに置き換え、DGEBF と各硬化剤を 100:21 で混合した樹脂を作製した。ピクラミ

ン酸は水添 Extract のモデル分子として、ピクリン酸は Extract のモデル分子として、ナフタレンは反応可能な官能基を持たない比較用の芳香族分子として選定した。作製した樹脂を用いて、引張試験(図 3-10~3-12)及び DMA 測定(表 3-3)を実施した。

まず、ピクラミン酸で硬化剤の 10mass%を置き換えた系では、水添 Extract を 10 mass%加えた時と同様にバージン樹脂よりも引張強度が向上し、引張弾性率もほとんど低下しなかった。一般的に、芳香族アミンに由来する化学結合は剛直であり、芳香族アミンを用いたエポキシ樹脂の強度及び弾性率は脂肪族アミンを用いたエポキシ樹脂よりも高くなる[4]。そのため、水添 Extract の強度の向上は芳香環に付加したニトロ基を還元して得られた芳香族アミノ基に由来することが示唆された。一方で、T_g は水添 Extract の系よりも高い。これは、水添 Extract には水添の過程で発生した副生成物が含まれるための影響であると考えている。また、ピクラミン酸で硬化剤の 10 mass%を置き換えた系でも T_g 及び架橋密度はバージン樹脂と比較するとやや低い。これは、ピクラミン酸がモノアミンであることなどが原因として考えられる。なお、引張弾性率を維持しているにもかかわらず HE-リサイクル樹脂の架橋密度がバージン樹脂よりも低い理由は、前述の芳香族アミンの影響だけでなく、架橋密度が必ずしも弾性率と連動せず、材料の組み合わせによっては架橋密度が上がらずとも弾性率が向上する場合もあり、組み合わせの影響も大きいと考える[5,6]。

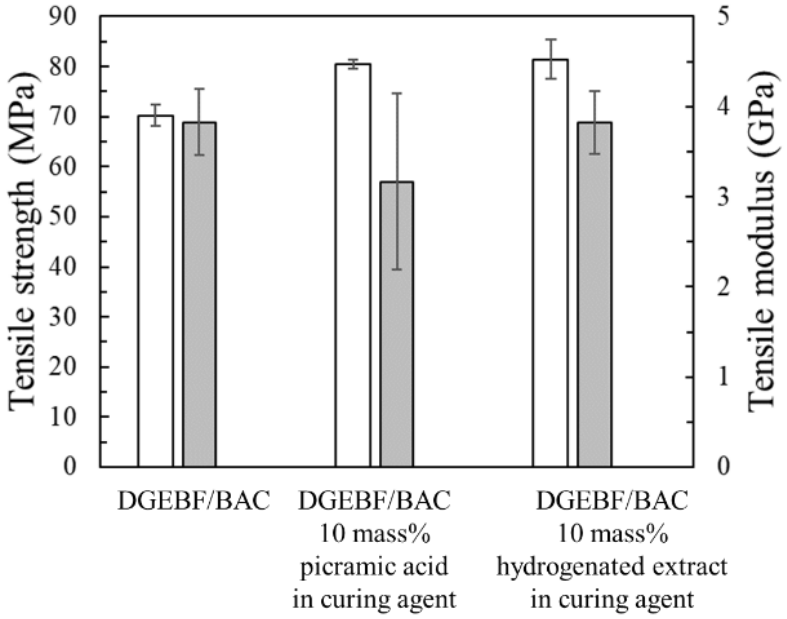

図 3-10. バージン樹脂、10 mass%ピクラミン酸置換樹脂、

10 mass%HE-リサイクル樹脂の引張強度(白)及び弾性率(灰色)の比較

次に、ピクリン酸で硬化剤の 10mass%を置き換えた系では、Extract の系と同様に引張強度が維持できていた。よって、E-リサイクル樹脂の強度の維持は Extract に含まれるピクリン酸の影響であると考えられる。ピクリン酸とエポキシが反応することは知られており[7]、さらにピクリン酸とエポキシ樹脂を混合して加熱することでエポキシ樹脂が硬化し、硬化に伴いラジカルが発生することが川村によって実験的に確認されている[8]。そのため、本反応系ではピクリン酸が触媒的に作用して、ラジカルによる影響を伴うエポキシ基同士の重合反応が起こっていると考えられる。加えて、Extract を 20 mass%含む E-リサイクル樹脂でも触媒作用によってグリシジル基は消費されるためにある程度樹脂が架橋されており、結果として水添 Extract を 20 mass%含む HE-リサイクル樹脂よりも引張強度が高く出たと考える。一方で、ピクリン酸の系ではやはり弾性率が Extract の系同様低いことから、エポキシ基同士の重合によって得られるエーテル結合では弾性率の維持に課題があることが分

かる。このように、HE-リサイクル樹脂はエーテル基よりも結合エネルギーの高い芳香族アミノ基を有しており[9]、5, 10 mass%の硬化剤置き換えにおいて引張強度や弾性率を維持できることから、樹脂の性能としては E-リサイクル樹脂よりも優れていると言える。また、ピクリン酸の系と Extract の系の T_g 及び架橋密度を比較すると、Extract の方が低い。これは、水添 Extract と同様に Extract にはピクリン酸以外の不純物が一部含まれており、樹脂物性に悪影響を与えているためと考えられる。

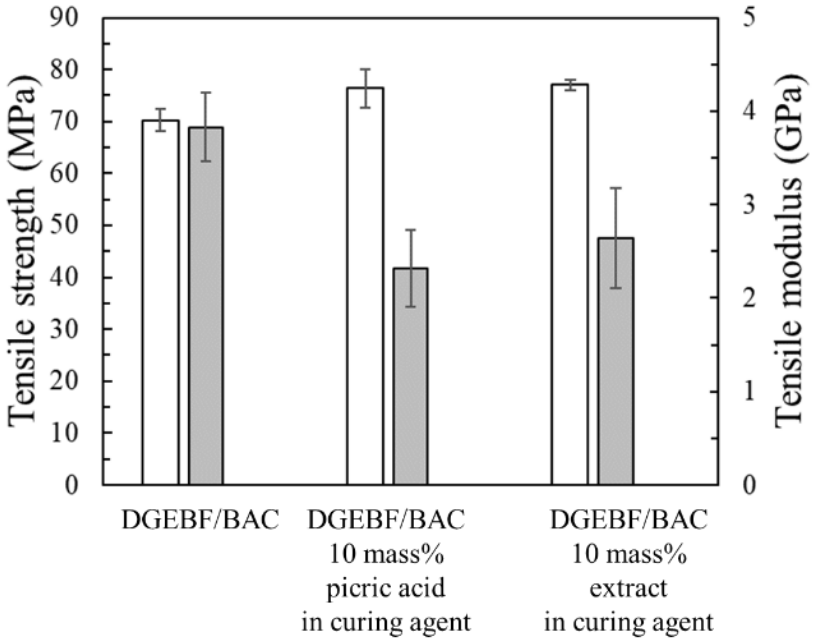

図 3-11. バージン樹脂、10 mass%ピクリン酸置換樹脂、10 mass%E-リサイクル樹脂の引張強度(白)及び弾性率(灰色)の比較

さらに、エポキシ樹脂と反応できる官能基を一切持たない分子としてナフタレンを選定した。硬化剤の 10 mass%をナフタレンで置き換えた系においては、引張強度も弾性率もバージン樹脂と比較して大きく低下していた。T_g や架橋密度の分析も行ったが、やはりバージン樹脂よりいずれも大きく低下していた。ネットワークの状態を分析すべく tan δ のプロ

ットを行ったところ、ナフタレンの系はバージン樹脂や水添リサイクル樹脂と比較して tan δのピークがシャープさに欠けるとともに非対称であり、100°C付近においてショルダーが確認できる(図 3-13)。これは、ナフタレンが単に可塑剤として機能しており、ネットワークに組み込まれていないことに起因して可塑剤的に作用していることが示唆される。すなわち、反応可能な官能基によるリサイクル成分のネットワークへの組み込みはリサイクル樹脂性能の向上において重要であると言える。

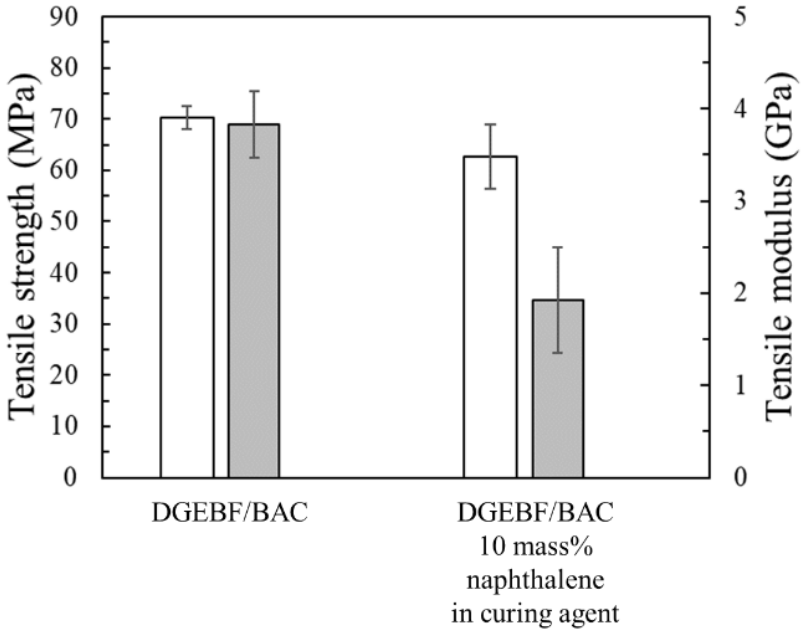

図 3-12. バージン樹脂及び 10 mass%ナフタレン置換樹脂の

引張強度(白)及び弾性率(灰色)の比較

表 3-3. 硬化剤の 10 mass%をピクラミン酸、ピクリン酸、ナフタレンで置き換えた

エポキシ樹脂とバージン樹脂、HE-リサイクル樹脂、E-リサイクル樹脂の

T_g と架橋密度の比較

Resin composition	DGEBF/BAC					
	Control	PCR	HE	PA	E	NAP
		10 mass% in curing agent				
T_g (°C)	124	114	98	110	94	94
Crosslinking density (mmol/cc)	2.8	2.1	1.3	2.5	1.4	1.5

PCR : ピクラミン酸, HE : 水添 Extract, PA : ピクリン酸,

E : Extract, NAP : ナフタレン

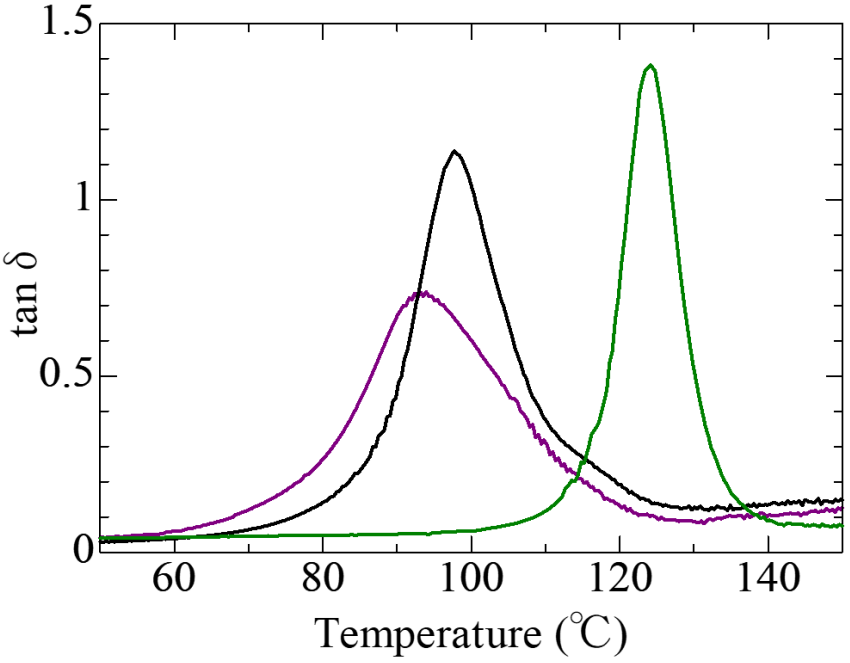

図 3-13. バージン樹脂(緑)、HE-リサイクル樹脂(黒)、

10 mass%ナフタレン置換樹脂(紫)の tan δ プロット

3.5. 20 mass%における最適配合量について

上記の通り、水添 Extract を含む硬化剤を用いて、バージン樹脂と比較して引張強度と引張弾性率の両方を保持した HE-リサイクル樹脂を得ることができた。一方で、水添 Extract の配合量を 20 mass%まで増やすと引張強度、引張弾性率共に低下してしまった。HE-リサイクルを作製する際は、廃棄物利用の効率の観点からは、硬化剤に対して水添 Extract をより多く含めた上で高い性能が出るのが望ましい。上述の実験における強度低下の原因として、主剤におけるエポキシ当量(1 mol のエポキシ基を得るために必要な重量)と水添 Extract を混合した硬化剤における活性水素当量(1 mol の活性水素(エポキシ基との反応に関与する水素であり、本検討ではアミノ基上の水素のみを指し、フェノール性水酸基はその求核性の低さと温度条件からして反応に関与していないものとして計算から除外する)を得るために必要な重量)の不一致が原因の一つに考えられる。エポキシ樹脂においては、主剤と硬化剤の配合比によって樹脂の性能が大きく変化する[10,11]。よって、水添 Extract のエポキシに対する最適配合量を算出することでより引張強度及び引張弾性率の高いリサイクルアミンが得られる可能性が高い。そこで、水添 Extract の活性水素当量を測定するために電位差滴定装置を用いたが、中和点を検出することができなかった。同様にピクラミン酸単独で測定してもやはり中和点が検出できずに測定に失敗した。酸性の官能基と塩基性の官能基を持つピクラミン酸のような化合物の中和点を測定するのは難しいと考えられる。そこで、20mass%の水添 Extract を含む硬化剤のエポキシに対する配合量を振ることで、実験的に最適配合量を算出することを試みた。

FD-MS の結果から想定される水添 Extract の構成成分を考慮すると、もっとも活性水素当量が小さいであろう 2,6-ジアミノ-4-ニトロフェノールにおいてもアミン当量は 42.3 であり、BAC の 35.5 と比較すると大きいため、配合においてアミンが不足していた状態であったと考えられる。そこで、BAC と水添 Extract の比を 20 mass%に保った状態で、主剤に

対する硬化剤の配合量を振ったところ、主剤 10 g に対して硬化剤が 2.39 g の系で最も高い引張強度と引張弾性率が得られた(図 3-14)。なお、やはり樹脂の脆さのために値のばらつきは大きいが、強度変化の傾向が判断可能な範囲内であると考える。また、この時の引張強度はバージン樹脂とほぼ同等であった。よって、水添 Extract を多く含む場合でも主剤と硬化剤の配合量の調整を行うことでバージン樹脂に性能が近いリサイクル樹脂が得られることが示唆された。なお、この配合量がおおよそ化学量論比に近いと仮定すると、水添 Extract の活性水素当量は 103.5 と見積もることができる。この場合、図 3-9 および表 3- 2 に示した実験における各化学量論比は表 3-4 のように計算できる。よって、表 2 に示す架橋密度の低下は化学量論比の不一致もその一因と考えられる。また、最も活性水素当量が大きいピクラミン酸でも 99.5 であることから、やはり水添 Extract には反応に寄与しない副生成物、もしくは活性水素当量が非常に大きい副生成物が含まれている可能性が高いことが示唆された。一方で、T_g や架橋密度に関しては配合量が 2.39 g の系よりも 2.45 g の系の方が高かった(表 3-5)。これは、配合量が多くなると配合される BAC の量も増すため、反応速度の速い BAC が優先的にグリシジル基と反応することで、ネットワーク骨格における水添 Extract に含まれるモノアミンの割合が減少したためと考えている。しかし、この場合は樹脂に含まれる可塑成分としての未反応化合物が結果的に増加するため、引張強度及び弾性率は低下したと考えられる。

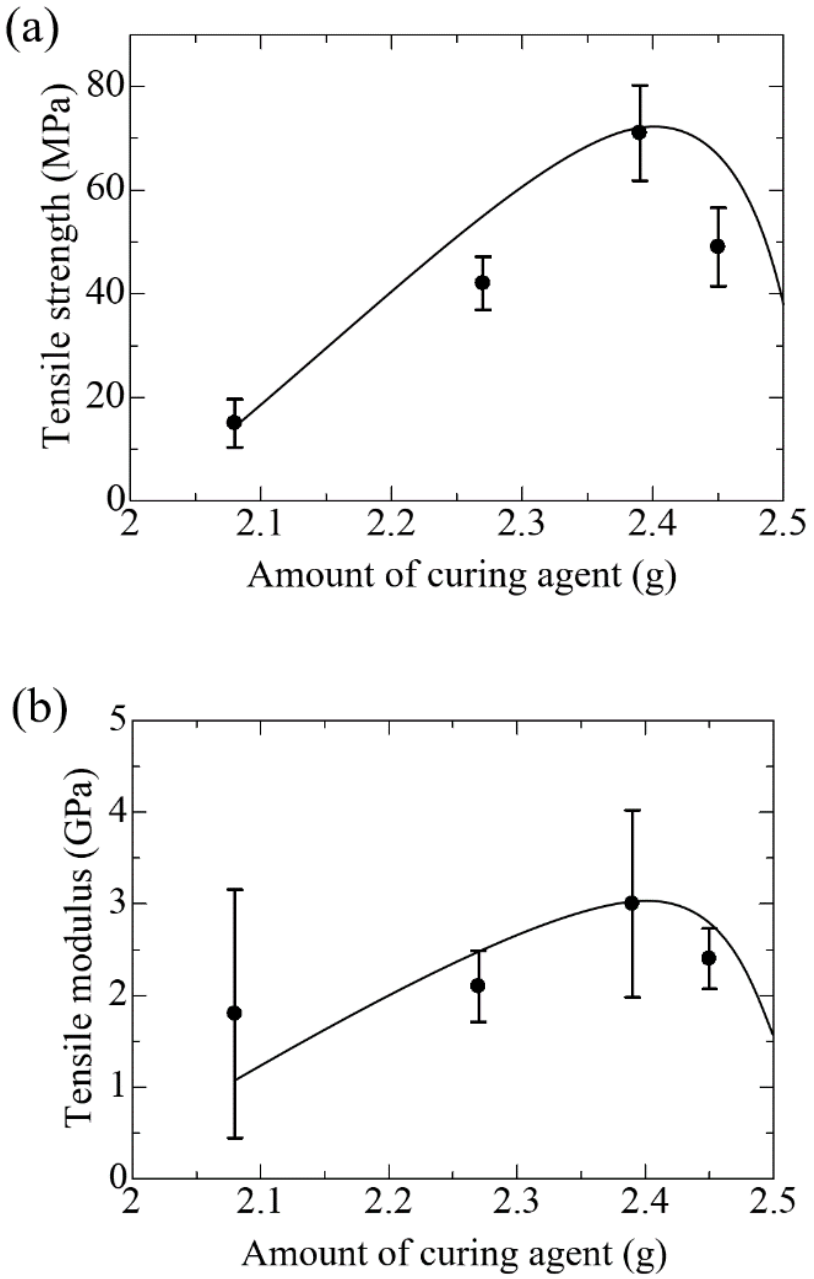

図 3-14. HE-リサイクル樹脂(20 mass%)における

エポキシ樹脂 10 g に対する硬化剤の配合量と(a)引張強度及び(b)引張弾性率の変化

表 3-4. バージン樹脂、HE-リサイクル樹脂、E-リサイクル樹脂における化学量論比

	Stoichiometric ratio (Epoxy:Active hydrogen)
Virgin resin	1:1
HE-recycled resin 5mass%	1:0.97
HE-recycled resin 10mass%	1:93
HE-recycled resin 20mass%	1:0.87
E-recycled resin 5mass%	1:0.95
E-recycled resin 10mass%	1:0.9
E-recycled resin 20mass%	1:0.8

表 3-5. HE-リサイクル樹脂(20 mass%)におけるエポキシ樹脂 10 g に対する硬化剤の配合量と T_g 及び架橋密度の変化

Resin composition	DGEBF/BAC				
	Control	HE 20mass%			
		2.08 g	2.27 g	2.39 g	2.45 g
T_g (°C)	124	49	75	93	102
Crosslinking density (mmol/cc)	2.8	0.090	0.35	1.2	1.4

なお、比較として硬化剤に 20 mass%の Extract を含む E-リサイクル樹脂についても同様の手法でいくつかの処方を試した。しかし、硬化剤の添加量を同様に変化させた結果、E-リサイクル樹脂の最大強度は HE-リサイクル樹脂よりも低かった(図 3-15)。架橋密度につい

ては、硬化剤の量が増えると 1,3-BAC の量も増えるために増加が見られたが(表 3-6)、Extract はエポキシと効果的に反応するアミノ基を持たず、その大部分が結果的に可塑剤として機能し、強度は増加しなかったと考える。よって、水添 Extract は樹脂に対する添加量を増やしても機械強度を維持できる観点から、Extract よりもリサイクルとして用いるのに優れているといえる。

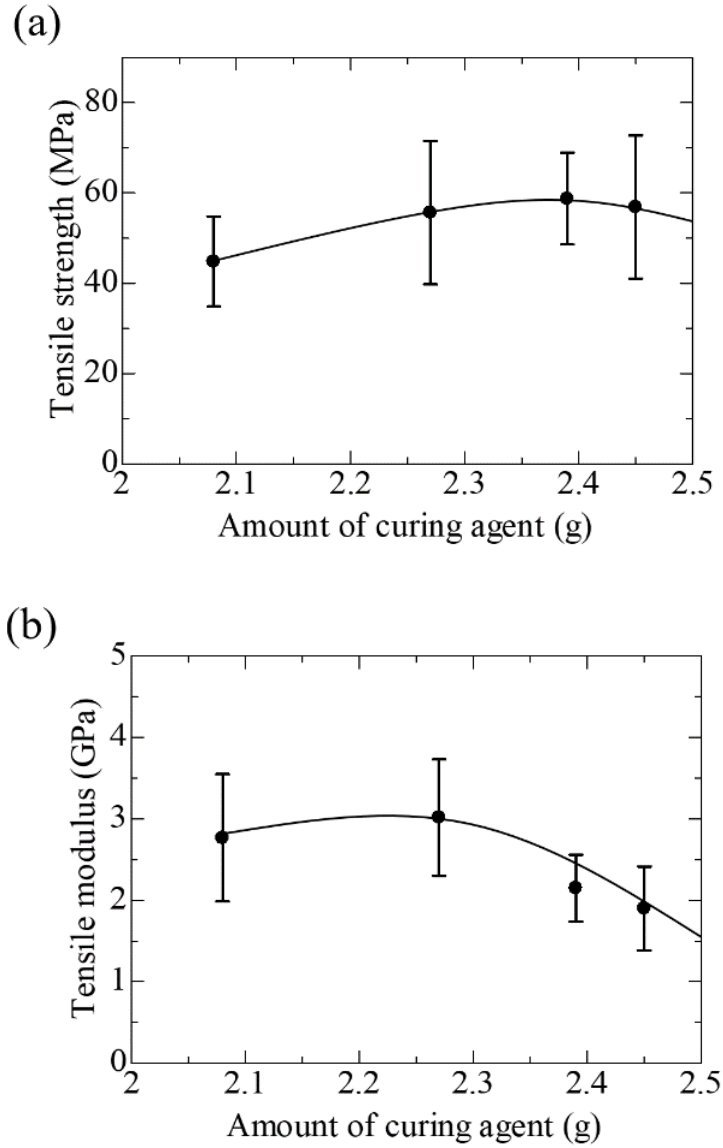

図 3-15. E-リサイクル樹脂(20 mass%)におけるエポキシ樹脂 10 g に対する硬化剤の配合量と(a)引張強度及び(b)引張弾性率の変化

表 3-6. E-リサイクル樹脂(20 mass%)におけるエポキシ樹脂 10 g に対する

硬化剤の配合量と T_g 及び架橋密度の変化

Resin composition	DGEBF/BAC				
	Control	E 20mass%			
		2.08 g	2.27 g	2.39 g	2.45 g
T_g (°C)	124	82	109	116	120
Crosslinking density (mmol/cc)	2.8	0.89	2.1	2.5	2.5

4. 結論

本研究においては、アミン硬化エポキシ樹脂を硝酸分解し、得られたニトロ基を有する硝酸分解物を水添することで、アミノ基を含む分解物を得た。この水添した分解物をアミン系硬化剤として再利用することを試みた。

まず、分解時間の観点からビスフェノール F 型エポキシ樹脂と BAC で構成される樹脂(DGEBF/BAC)を用意し、80℃の 4 M の硝酸に浸漬させたところ、樹脂片は 30 時間程度で完全に分解し、ピクリン酸を含む Extract として高収率で回収できた。さらに、この Extract を水素のバブリングにより水添することで、2-アミノ-4-ニトロフェノール、ピクラミン酸、2,6-ジアミノ-4-ニトロフェノールを含む水添 Extract を得ることができた。

次に、DGEBF/BAC に対して水添 Extract を用いて BAC の一部を置き換えた HE-リサイクル樹脂を作製し、引張強度及び引張弾性率を確認したところ、引張強度は元の DGEBF/BAC を上回っており、引張弾性率も DGEBF/BAC と同等であったことから、元の樹脂に対して強度を落とさずに HE-リサイクル樹脂を作製することに成功した。また、モデル分子としてピクラミン酸を用いて硬化剤の BAC を置き換えた系についても同様の傾

向が確認できた。よって、水添 Extract が剛直な芳香族アミノ基を含んでおり、これがエポキシ基と反応することで分解物を樹脂骨格のネットワークに取り込むことができたために、引張強度の向上と引張弾性率の維持が可能であったと考えられる。一方で、T_g や架橋密度は元の樹脂に対してやや低下しており、これは水添 Extract にピクラミン酸等のモノアミンや水添時の副生成物が含まれることが一つの原因として挙げられる。

また、硬化剤を任意の質量の分解物で単純に置き換えるとエポキシ基と活性水素の数が化学量論比からずれるため、HE-リサイクル樹脂の硬化剤を 5, 10 mass%置き換えた系では芳香族アミノ基の寄与により機械強度が維持されたが、20 mass%置き換えた系では機械強度が著しく低下していた。そこで、水添 Extract を 20 mass%含む硬化剤においても、化学量論比を最適化するための適切な配合を行った HE-リサイクル樹脂の引張強度はバージン樹脂と同等の値であった。最適処方であればより多くの硬化剤を置き換えることができるため、水添 Extract の有用性を最大限に高めることができる。

本検討は、アミン硬化エポキシ樹脂から硝酸分解によって得られた分解物をアミン硬化エポキシ樹脂に再度組み込んでリサイクルを行い、得られた樹脂を詳細に解析した最初の例である。この手法によって、アミン硬化エポキシ樹脂のリサイクルループの構築が期待できる。一方で、この手法を工業的に用いるためには硝酸分解のスケールアップや分解時間の短縮、さらには硝酸分解物の水添においては副生成物を可能な限り抑制して、2,4,6-トリアミノフェノールを高収率で得る手法を考案する必要がある。今後は、これらの課題についても取り組んでいく必要がある。

参考文献

[1] M. Kubouchi, H. Sembokuya, S. Yamamoto, K. Arai, K. Tsuda, Decomposition of Amine Cured Epoxy Resin by Nitric Acid for Recycling, Journal of the Society of Materials Science, Japan, 49, (2000) 488–493. https://doi.org/10.2472/jsms.49.488

[2] C. Su, R. Tandiana, J. Balapanuru, W. Tang, K. Pareek, C.T. Nai, T. Hayashi, K.P. Loh, Tandem catalysis of amines using porous graphene oxide, Journal of the American Chemical Society, 137, (2015) 685–690. https://doi.org/10.1021/ja512470t.

[3] N. Furukawa, K. Kawasaki, K. Imura, T. Ureshino, M. Yamamoto, T. Takeichi, Thermal and mechanical properties of newly developed poly-functional benzoxazine, Journal of The Adhesion Society of Japan, 43, (2007) 89–96. https://doi.org/10.11618/adhesion.43.89.

[4] S. Siva Sankari, N. Murugan, S. Sivaraj, Effect of filler materials on the mechanical and thermal properties of epoxy resin, Applied Mechanics and Materials, 592–594, (2014) 206–210. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.592-594.206.

[5] Y. Ma, C.A. Navarro, T.J. Williams, S.R. Nutt, Recovery and reuse of acid digested amine/epoxy-based composite matrices, Polymer Degradation and Stability, 175, (2020) 109125. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109125.

[6] F. F. de Nograro, R. Llano-Ponte, I. Mondragon, Dynamic and mechanical properties of epoxy networks obtained with PPO based amines/mPDA mixed curing agents, Polymer, 37, (1996) 1589–1600. https://doi.org/10.1016/0032-3861(96)83707-4.

[7] J. Urbański, W. Balasiewicz, Thin-layer chromatography of low-molecular epoxy compounds after derivatization with picric acid, Chromatographia, 21, (1986) 77–78. https://doi.org/10.1007/BF02311679.

[8] K. Kawamura, Radical Formation through Curing Reaction of Epoxy Resin with 2,4,6-Trinitrophenol or 2,4,6-Trinitroresorcinol, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 56, (1983) 676–679. https://doi.org/10.1246/bcsj.56.676.

[9] Y. Ma, D. Kim, S.R. Nutt, Chemical treatment for dissolution of amine-cured epoxies at atmospheric pressure, Polymer Degradation and Stability, 146, (2017) 240–249. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.10.014.

[10] M.R. Gude, S.G. Prolongo, A. Ureña, Effect of the epoxy/amine stoichiometry on the properties of carbon nanotube/epoxy composites, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 108, (2012) 717–723. https://doi.org/10.1007/s10973-011-2056-x.

[11] H. Wang, S. Li, Y. Yuan, X. Liu, Study of the epoxy / amine equivalent ratio on thermal properties , cryogenic mechanical properties , and liquid oxygen compatibility of the bisphenol A epoxy resin containing phosphorus, High Performance Polymers, 32, (2020) 429–443. https://doi.org/10.1177/0954008319871340.

第4章 硝酸分解を用いたプリプレグからの炭素繊維回収とリサイクル CFRP の評価

1. 序論

第2章及び第3章ではエポキシ樹脂の分解と再利用に着目してきたが、第4章では CFRP からの炭素繊維の回収と再利用に焦点を当てた。第1章で述べたように、CFRP に対して硝酸分解法を適用することで、樹脂と炭素繊維の両方を回収することが見込めるだけでなく、樹脂の分解と同時に炭素繊維の硝酸処理を同時に行うことでリサイクル炭素繊維の機能向上を狙うこともできる。これまでの CFRP の硝酸分解に関する研究で、リサイクル炭素繊維の特性について、界面せん断強度を含めて詳細に検討した研究はほとんどなかった。よって、硝酸分解のポテンシャルを確認するためにも、硝酸分解後のリサイクル炭素繊維の詳細な分析は必須である。

なお、本研究では分解する CFRP はプリプレグを用いた。既往の研究の対象のほとんどが完全硬化させた CFRP であったが、実際の製造現場においては 20%から 50%のプリプレグが成型加工の過程で廃棄されており、その割合は無視できない量である[1]。しかし、これらの端材を工場で回収すれば、まとまった量かつ均質な廃棄 CFRP プリプレグを容易に得ることができ、リサイクルのプロセスに組み込みやすい。これまでに、プリプレグに対する硝酸分解の研究報告は行われていないことから、本検討においては現実的に実施可能なリサイクルプロセスを確立することを目指して、プリプレグからの炭素繊維の回収及びリサイクル炭素繊維の詳細な分析を実施し、さらにはリサイクル炭素繊維の有用性を証明するため、リサイクル炭素繊維から不織布を作製してリサイクル CFRP の物性を評価した。

2. 実験方法

2.1. 使用した材料

本研究では、実際の CFRP 製造工程で発生するプリプレグの端材を用いた。プリプレグは東レ製のトレカ T800SC/3900-2B であり、東レ製の炭素繊維 T800SC から成るシートにマトリックス樹脂としてエポキシ樹脂が含浸されている。なお、エポキシ樹脂の組成は非公開である。

本研究で使用した試薬は、いずれも市販品を関東化学から購入しており、精製は行わずに使用した。

2.2. 試験管スケール硝酸分解

プリプレグを加温した硝酸中に浸漬させる手法で、樹脂の分解による炭素繊維の回収を試みた[2]。まず、厚さ 0.1 mm の一方向性プリプレグを長さ 200 mm×幅 2 mm にカットして内径 30mm のガラス製試験管に入れ、7.1 M の硝酸 70 mL に浸漬させた後に 60 ℃の恒温槽に 30 分間静置した。次に、プリプレグを室温の 10 % 水酸化ナトリウム水溶液 200 mL に浸漬させ、1 時間撹拌した。続いて、室温の 1% 亜硫酸ナトリウム水溶液 100 mL に浸漬させ、超音波処理を 1 時間行った。最後に、大気中 40℃で 24 時間乾燥させることでリサイクル炭素繊維を得た。

分解終了後の樹脂分解物を含む硝酸水溶液は酢酸エチル 100 mL×3 回で液液抽出操作を行い、分解樹脂を含む酢酸エチルを飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 100 mL で中和した後にエバポレーターで濃縮して樹脂分解物を得た。また、処理後の水酸化ナトリウム水溶液についても、1 M 塩酸を pH 1-2 となるまで加えることで中和を行い、酢酸エチル 100 mL×3 回で液液抽出操作を行い、樹脂分解物を含む酢酸エチルをエバポレーターで濃縮することで樹脂分解物を回収した。

比較として、7.1 M 硝酸の代わりに 7.1 M 過酸化水素水、DMF/過酸化水素水(DMF/9.8 M 過酸化水素水=1/2 (vol/vol))[3]、過酢酸(酢酸/9.8 M 過酸化水素水=10/1 (vol/vol))[4]、アセトンを用いる実験も行った。樹脂分解のための浸漬液を変更した以外は硝酸処理と同様に行った。

2.3. 反応釜スケール硝酸分解

多量のプリプレグを一度に硝酸処理するために、容量 100 L の反応釜を用いた(図 4-1)。反応釜に長さ 200 mm×幅 100 mm×厚さ 0.1 mm のプリプレグ 10 kg と 7.5 M 硝酸 52.4 L を入れ、一定温度で 30 分間撹拌した。処理温度は 60, 70, 80℃でそれぞれ実施した。硝酸処理後、試験管スケールでの実験と同様に水酸化ナトリウム水溶液での処理及び亜硫酸ナトリウム水溶液での超音波処理を行い、リサイクル炭素繊維を得た。

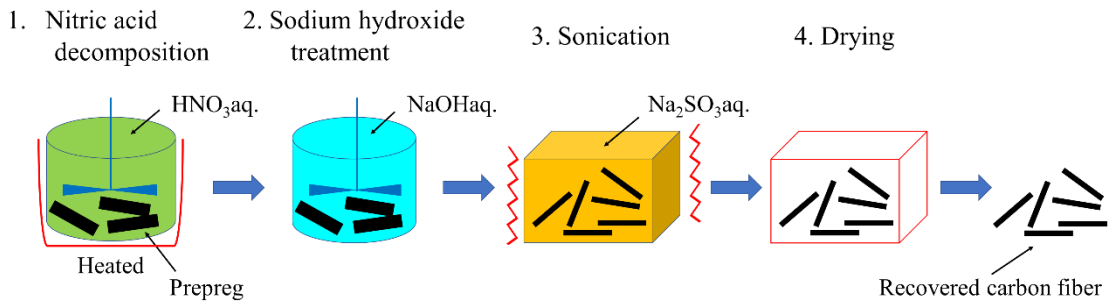

図 4-1. 反応釜を用いた硝酸分解による炭素繊維回収のフロー図

2.4. 分析方法

得られたリサイクル炭素繊維の樹脂残渣を定量するために、熱重量分析(TGA)装置(STA2500-TKK27 Regulus, ネッチ・ジャパン製)による分析を行った。分解物の官能基分析は FT-IR(5500 Series, Agilent Technologies 製)を用いて ATR 法で実施した。分解物の質量分析には FD-MS(JMS-T100GCV, 日本電子製)を用いた。繊維表面の観察は LV-

SEM(JSM-5500, 日本電子製)を用いた。さらに、ImageJ を用いて得られた画像から繊維径の算出を行った。リサイクル炭素繊維の欠陥量評価はラマン分光計(inVia Reflex, Renishaw 製)を使用し、励起波長は 532 nm を用いた。炭素繊維表面の元素分析は光電子分光(XPS)装置(JPS-9010, 日本電子製)を用いた。

2.5. 単繊維引張試験

炭素繊維の引張試験は JIS R 7606 に基づいて紙に炭素繊維を固定した試験片(図 4-2)を作製し、万能試験機(AG-100NXplus, 島津製作所製)を用いて標点間距離 25 mm、引張速度 1 mm/min で実施した。

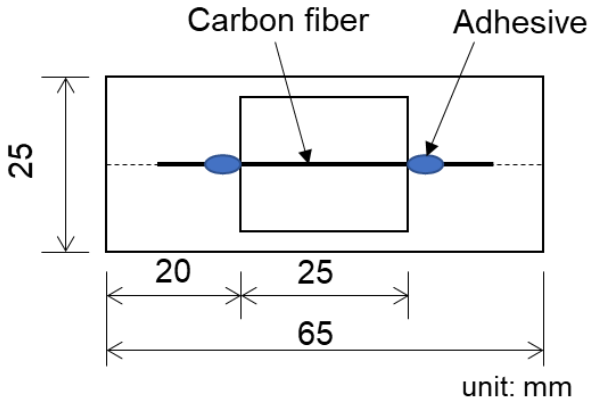

図 4-2. 単繊維引張試験用の試験片

各サンプルについて少なくとも 25 回の測定を実施した。繊維径測定の結果と合わせて、式(1)によって引張強度 σを算出した。但し、Fは引張荷重、dは繊維径を示す。

$$\sigma = \frac{4F}{\pi d^2} \tag{1}$$

加えて、強度のばらつきを考察するために式(2)に示すワイブル分布関数を用いて評価を行った[5,6]。P_fは累積破断確率を示し、式(3)に示すメジアンランク法により算出した。mは形状係数、σ_fは破断応力、σ_0は尺度係数、iは要素番号、nは要素数である。

$$\ln\ln\left(\frac{1}{1-P_{\mathrm{f}}}\right) = m\ln\frac{\sigma_{\mathrm{f}}}{\sigma_0} \tag{2}$$

$$P_{\mathrm{f}} = \frac{i-0.3}{n+0.4} \tag{3}$$

また、引張弾性率は JIS R 7606 に基づき、破断ひずみの値に応じてひずみ範囲を決定して算出した(表 4-1)。

表 4-1. 炭素繊維の弾性率計算用のひずみ範囲

Fracture strain ε_f %	Strain range ε_f %
$1.2 \leqq \varepsilon_f$	0.1~0.6
$0.6 \leqq \varepsilon_f \leqq 1.2$	0.1~0.3
$0.3 \leqq \varepsilon_f \leqq 0.6$	0.05~0.15

2.6. フラグメンテーション試験

炭素繊維の界面せん断強度は Kelly-Tyson モデルに基づいてフラグメンテーション試験を行うことで測定した[7]。まず、1 本の炭素繊維をダンベル片の引張軸に沿って埋め込んだ試験片の作製を行った(図 4-3)。ダンベル片のマトリックス樹脂には、エポキシ樹脂として jER828(三菱ケミカル製)を、アミン系硬化剤として jER キュア 113(三菱ケミカル製)を当量比 1:0.95 で混合し、80 ℃/1 時間+150 ℃/3 時間で硬化させた。繊維に対する残留圧縮応力を取り除くために、硬化成形時に繊維に対して 4.6 g の重りを付けた状態として、残留圧縮応力を解消できるプリテンションを負荷した。

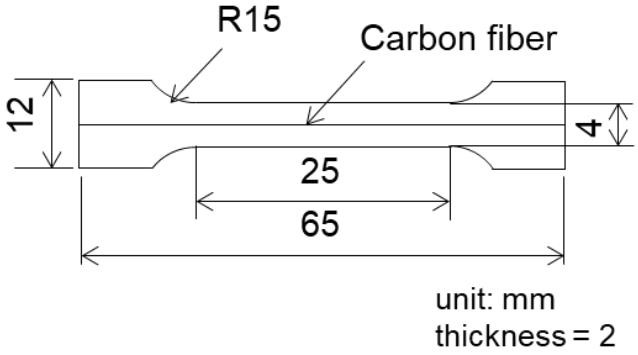

図 4-3. フラグメンテーション試験用の試験片

得られた試験片は小型引張試験機(LM ガイドアクチュエーター(KR26, THK 製)+ステッピングモーター(PK543AW-H100S, オリエンタルモーター製))を用いて 0.2 mm/min の速度で引張荷重をかけた。繊維破断が飽和するまで、偏光板を介して繊維及び樹脂界面の観察を行い、得られた画像より繊維破断数をカウントし、さらに ImageJ を用いて界面剥離長さ[8]を算出した(図 4-4)。

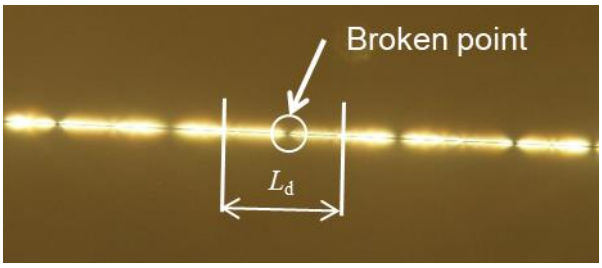

図 4-4. フラグメンテーション試験における炭素繊維の破断点と界面剥離長さ L_d

界面せん断強度 τ は式(4)の通り算出した。なお、$\sigma(L_c)$は臨界フラグメント状態における繊維強度[9]、L_c は臨界フラグメント長さであり、それぞれ式(5), 式(6)で表される[10]。ここで、L_0 はワイブル分布における基準長さ、L_r は標点間距離, n_c は繊維破断数, L_d は界面剥離長さである。

$$\tau = \frac{\sigma(L_{\mathrm{C}})d}{2L_{\mathrm{C}}} \tag{4}$$

$$\sigma(L_{\mathrm{C}}) = \sigma_0 \left(\frac{L_{\mathrm{C}}}{L_0}\right)^{-\frac{1}{m}} \Gamma\left(1 + \frac{1}{m}\right) \tag{5}$$

$$L_{\mathrm{C}} = \frac{4}{3}\left(\frac{L_{\mathrm{r}}}{n_{\mathrm{c}} + 1} - L_{\mathrm{d}}\right) \tag{6}$$

2.7. コンポジットの作製

以下の手順でリサイクル炭素繊維を用いた複合材料を用意した。まず、80 ℃の硝酸処理で得られたリサイクル炭素繊維を 9 mm 長にカットし、目付量 100 g/m^2 で 250 mm×250 mm の不織布を作製した。続いて、金型内に得られた不織布を 4 層に重ねて、樹脂(jER828/jER キュア 113)を注入し、次いで金型内を 0.1 kPa まで減圧した。この後ホットプレスにより、40 MPa を加えつつ 80℃/1 時間+150℃/3 時間で硬化させて、厚さ 2 mm の板状リサイクル CFRP 試験片を得た。比較として、バージン繊維を用いて同様の手順で不織布を作製し、これを同じ手法で成形することでバージン CFRP 試験片を得た。

作製した CFRP 試験片における繊維の体積含有率の測定は JIS K 7075 に従って 燃焼法による評価を用いた。なお、炭素繊維の密度は 1.8 g/cm^3 [11]、樹脂の密度は 1.1 g/cm^3 として計算した。

引張強度は、作製した CFRP 試験片を 190 mm×19 mm×2 mm にカットを行った後に GFRP 製のタブを両端のつかみ部に接着し、万能試験機(AG-1S 100kN, 島津製作所製)を用いることで測定した。この時、引張弾性率はひずみゲージ(KFGS-1-120-C1-11 L3M2R, 共和電業製)を用いて測定した。

3. 結果と考察

3.1. 試験管中でのプリプレグの分解について

まず、プリプレグの硝酸分解を試みた。試験管中でプリプレグを硝酸に浸漬させて加温することで、わずか 30 分の浸漬によりほぼ全ての樹脂が分解して硝酸が黄色に着色した。硝酸処理直後では、目視で分解した樹脂が炭素繊維上に多く残っていたが、炭素繊維を水酸化ナトリウム水溶液に浸漬して撹拌した後は大部分の分解樹脂を炭素繊維上から取り除くことができた。その後、僅かに残存する樹脂を亜硫酸ナトリウム水溶液中での超音波処理で炭素繊維表面から取り除き、リサイクル炭素繊維を得た。

得られた炭素繊維に残留する樹脂残渣は TGA で定量した(図 4-5)。まず、未処理のプリプレグの TGA チャートでは 300 ℃付近から重量減少が始まった。最終的に 600 ℃に到達した時点で重量は 25%減少しており、これはマトリックス樹脂が熱分解したためである。硝酸処理によって得られたリサイクル炭素繊維の TGA チャートを確認すると、600 ℃においても重量の減少はほとんどなく、炭素繊維から十分に樹脂を取り除けたと言える。硝酸分解で得られたリサイクル炭素繊維の SEM 画像を確認しても、炭素繊維上の樹脂残渣は残っていないことが分かる(図 4-6)。

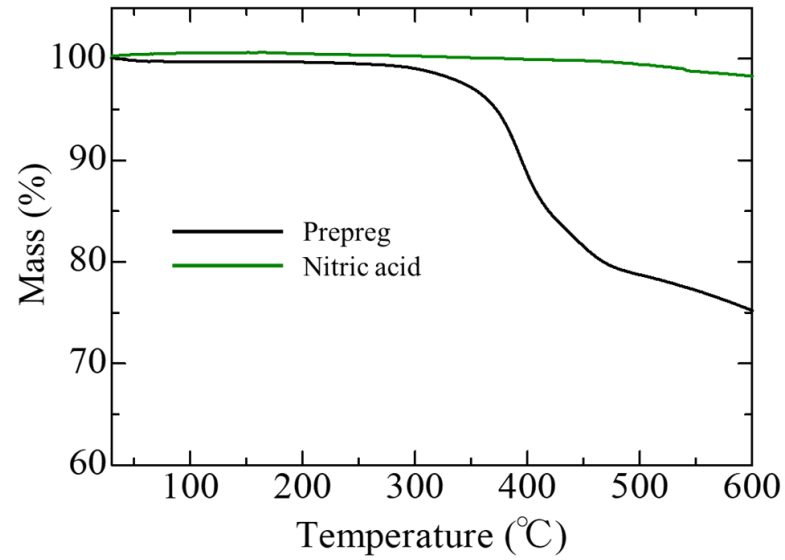

図 4-5. プリプレグ及び硝酸処理から回収した炭素繊維の窒素雰囲気下における

TGA チャート

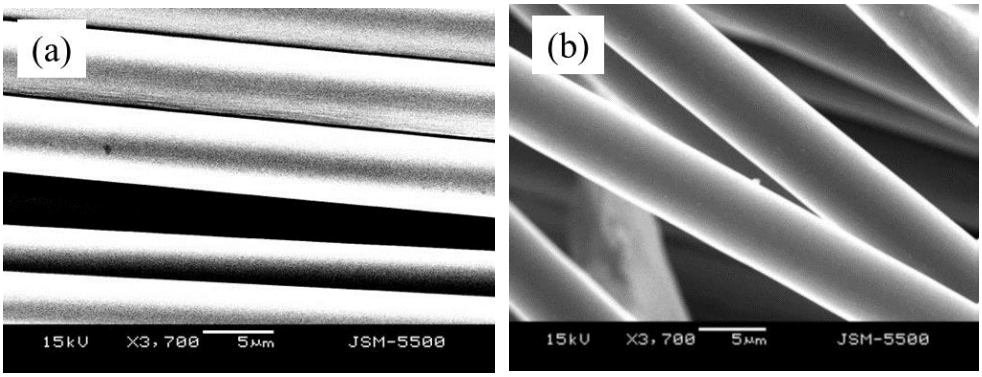

図 4-6. (a)バージン炭素繊維及び(b)試験管内での硝酸分解後に得られた

リサイクル炭素繊維の SEM 画像

また、処理後の硝酸及び水酸化ナトリウム水溶液から抽出した分解樹脂の分析を行った。プリプレグの樹脂と抽出樹脂の IR スペクトルを比較すると、抽出樹脂ではいずれも C=O 結合と N=O 結合に由来するピークが確認できた(図 4-7)。第 2 章の実験において、硝酸分

解においては酸化的切断とニトロ化が起こることが分かっており、今回の実験でも同様のメカニズムで分解が起こったことが示唆される。加えて、抽出樹脂の FD-MS スペクトルを確認すると、硝酸から抽出した樹脂では比較的低分子量の分子に由来するピークの割合が大きく、これらはエポキシ樹脂のニトロ化された部分構造と推定した(図 4-8)。水酸化ナトリウム水溶液から抽出した樹脂では分解物の分子量分布が広く、比較的高分子の分解物も含まれていることが分かった(図 4-9)。この場合にも、エポキシ樹脂のニトロ化された部分構造と推定できる分子のピークが発見された。これらの結果から、分解が進行した低分子量の樹脂は硝酸中に溶け出したが、分解が十分に進んでいなかった高分子量の樹脂は炭素繊維上に残存したことが分かる。30 分の硝酸処理後に繊維状に残存する樹脂は、硝酸によって酸化されてカルボキシル基などの酸性官能基を多く有していたと考えられ、このために水酸化ナトリウム水溶液に暴露されると酸性官能基を中和することで急速な膨潤が起こり、樹脂が繊維から剥離して水相に移動したために高分子量の樹脂も取り除くことができたものと推定される。

加えて、硝酸の分解効率を他の処理液と比較するため、過酸化水素水、DMF/過酸化水素水混合液、過酢酸、アセトンを用いて処理したプリプレグについても樹脂残渣の定量を行った。これらを用いた場合に得られた炭素繊維の TGA チャート(図 4-10)ではいずれも 300 ℃からの重量減少が確認できた。過酢酸を用いた系では比較的分解が進行しているが、それでも硝酸と比べると十分ではなく、その他の系ではプリプレグの重量減少チャートからほとんど変化がないため、樹脂がほとんどに取り除けていないことが分かる。よって、硝酸は低温かつ短時間でもプリプレグから樹脂を十分に取り除ける有望な処理液だと言える。

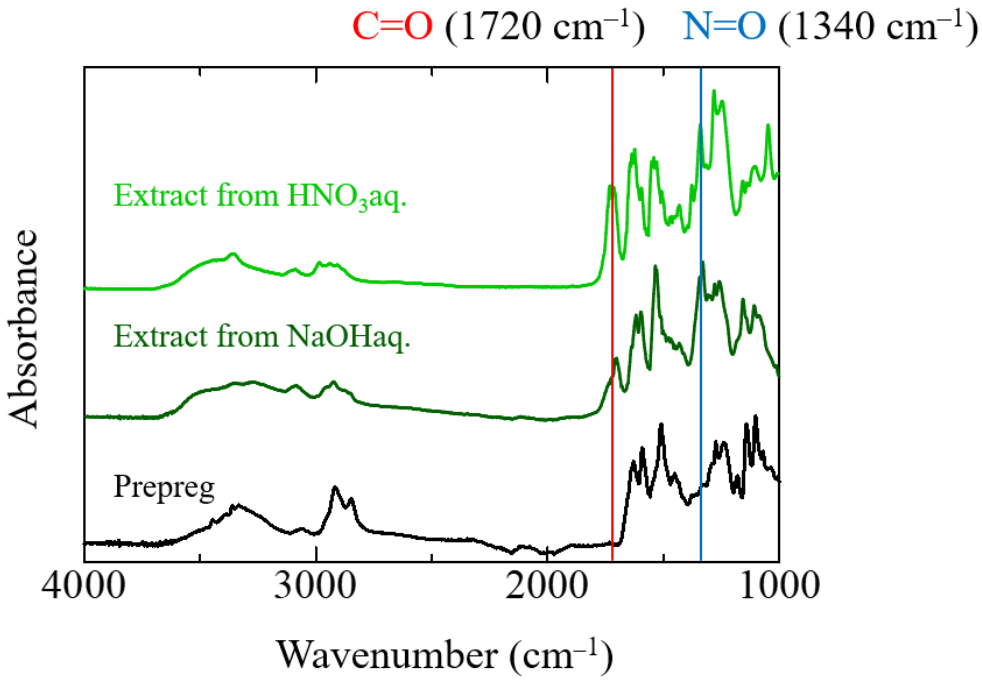

図 4-7. プリプレグ、水酸化ナトリウム溶液からの抽出物、硝酸溶液からの抽出物における IR スペクトルの比較

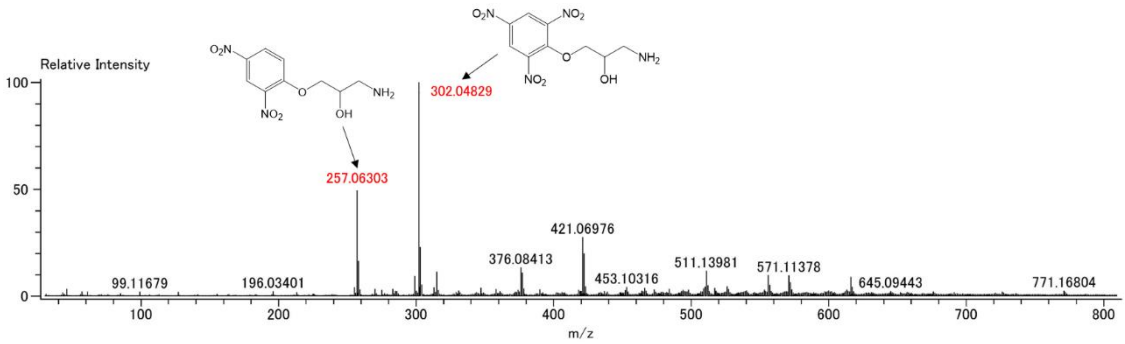

図 4-8. 硝酸水溶液からの抽出物の FD-MS チャート

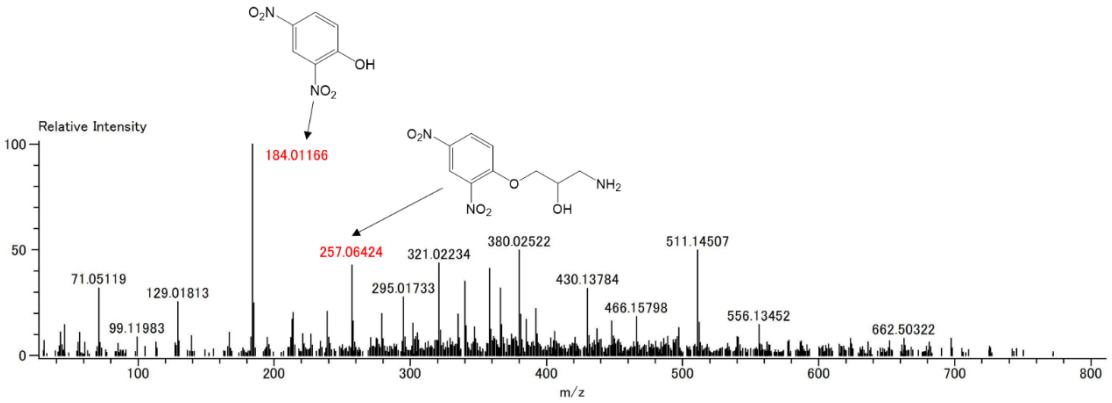

図 4-9. 水酸化ナトリウム水溶液からの抽出物の FD-MS チャート

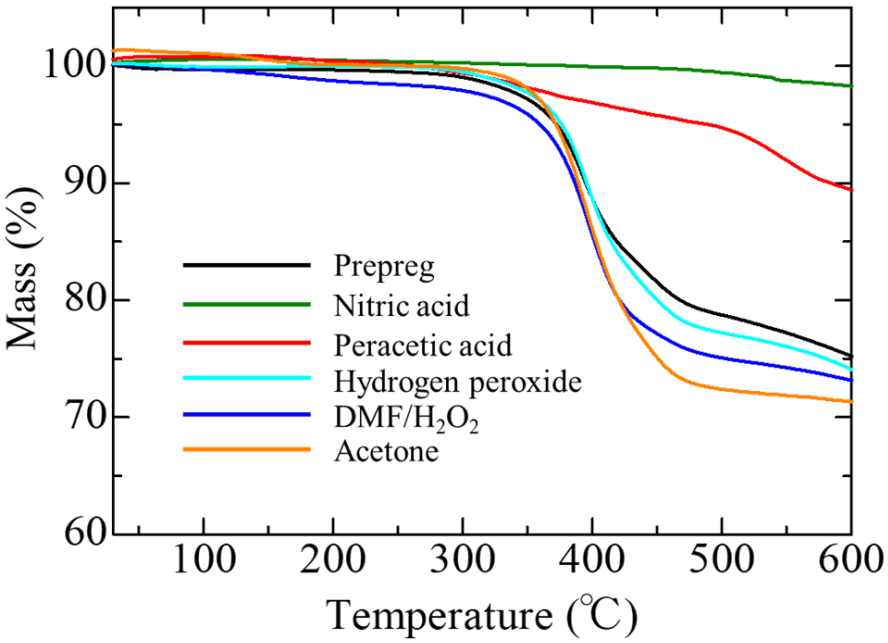

図 4-10. プリプレグ及び回収した各炭素繊維の窒素雰囲気下における TGA チャート

3.2. スケールアップしたプリプレグ分解

次に、容量 100 L の反応釜を用いてプリプレグの硝酸分解処理のスケールアップを行った。各温度での硝酸分解と水酸化ナトリウム水溶液中での処理及び亜硫酸ナトリウム水溶液中での超音波処理を行うことで、プリプレグからリサイクル炭素繊維を得た(図 4-11)。

得られたリサイクル炭素繊維の TGA チャートを確認したところ、いずれのサンプルでも重量減少はほとんどなく、樹脂残渣が取り除けていることを確認できた(図 4-12)。但し、SEM で炭素繊維の表面観察を行うと、試験管で行った実験と比較すると樹脂残渣がやや残っていることが確認できた(図 4-13)。スケールアップの影響により、硝酸中での分解樹脂成分の拡散がやや不十分であったためと考える。最も温度が高い 80 ℃でもやや樹脂残渣が残っているため、樹脂残渣を完全に取り除く場合は処理温度の上昇や処理時間の延長、または撹拌効率の改善が必要であると考える。

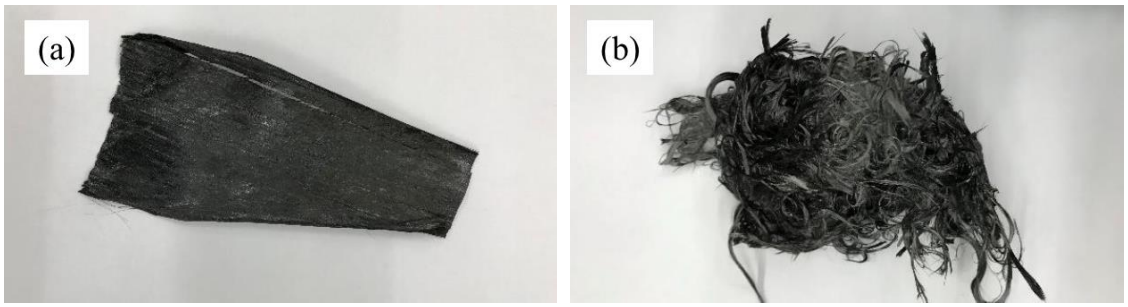

図 4-11. (a)プリプレグ及び(b)反応釜を用いた硝酸分解で得られた

リサイクル炭素繊維の外観

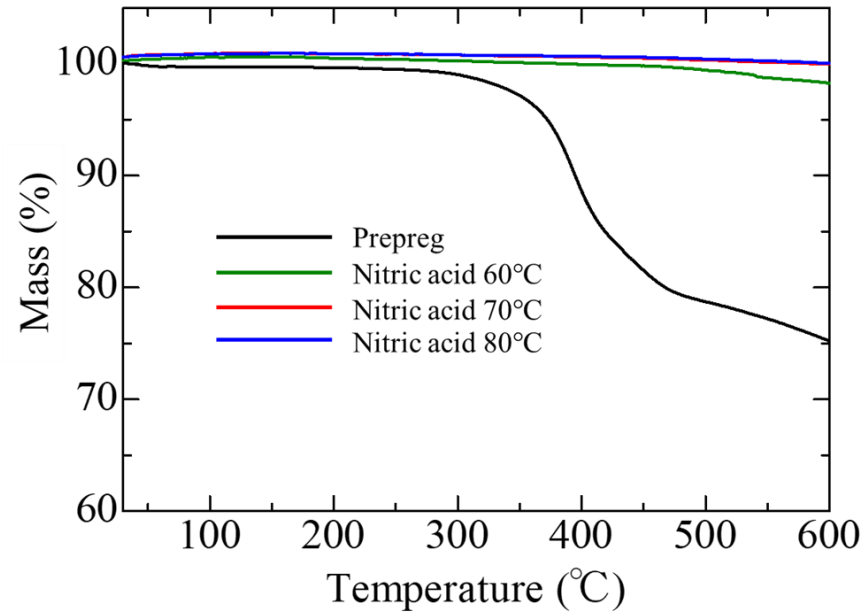

図 4-12. 反応釜での硝酸分解で得られた各リサイクル炭素繊維の窒素雰囲気下における

TGA チャート

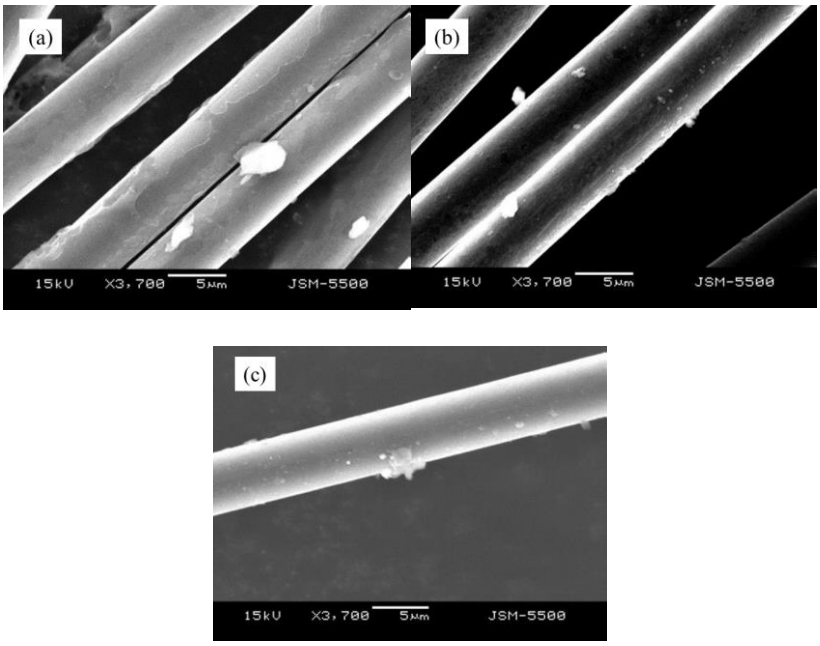

図 4-13. 反応釜での硝酸分解で得られた各リサイクル炭素繊維の SEM 画像

((a) 60 ℃, (b)70 ℃, (c) 80 ℃)

スケールアップした手法で得られたリサイクル炭素繊維の繊維径をSEM画像から計算したところ、バージン繊維の本来の繊維径は5.4 μmであるが[12]、リサイクル炭素繊維の繊維径はバージン炭素繊維とほとんど変わらなかった(表4-2)。また、試験管中で得られたリサイクル炭素繊維についても同様の結果であった。これらの結果より、繊維の大きな損傷はほとんどないと言える。

表4-2. 各リサイクル炭素繊維の直径

Decomposition process condition	Diameter (μm)
Nitric acid 60 °C (reactor vessel decomposition)	5.4±0.17
Nitric acid 70 °C (reactor vessel decomposition)	5.5±0.03
Nitric acid 80 °C (reactor vessel decomposition)	5.4±0.04
Nitric acid 60 °C (glass tube test)	5.5±0.04

3.3. リサイクル炭素繊維の分析

続いて、得られたリサイクル炭素繊維の分析を行った。リサイクル炭素繊維は反応釜で温度の異なる処理によって得られた 3 種類を用いた。まず、リサイクル炭素繊維のラマン分光スペクトルを取得し、バージン炭素繊維と比較した(図4-14)。一般的に、炭素材料のラマンスペクトルにおいては結晶構造に由来するGバンド(1580 cm^{-1})と欠陥に由来するDバンド(1360 cm^{-1})が確認できる。そのため、このDバンドとGバンドの強度比 I_D/I_G により

炭素繊維がリサイクルによってどれほどダメージを受けているかを判断することができる。強度比 I_D/I_G を算出してバージン炭素繊維とリサイクル炭素繊維を比較したところ、リサイクル炭素繊維とバージン炭素繊維間で I_D/I_G はほとんど変化が無かった(表 4-3)。そのため、今回の硝酸分解では、100 L スケールの反応釜で処理した場合においても、表面における炭素の構造という観点でも炭素繊維はほとんどダメージを受けていないと言える[3]。

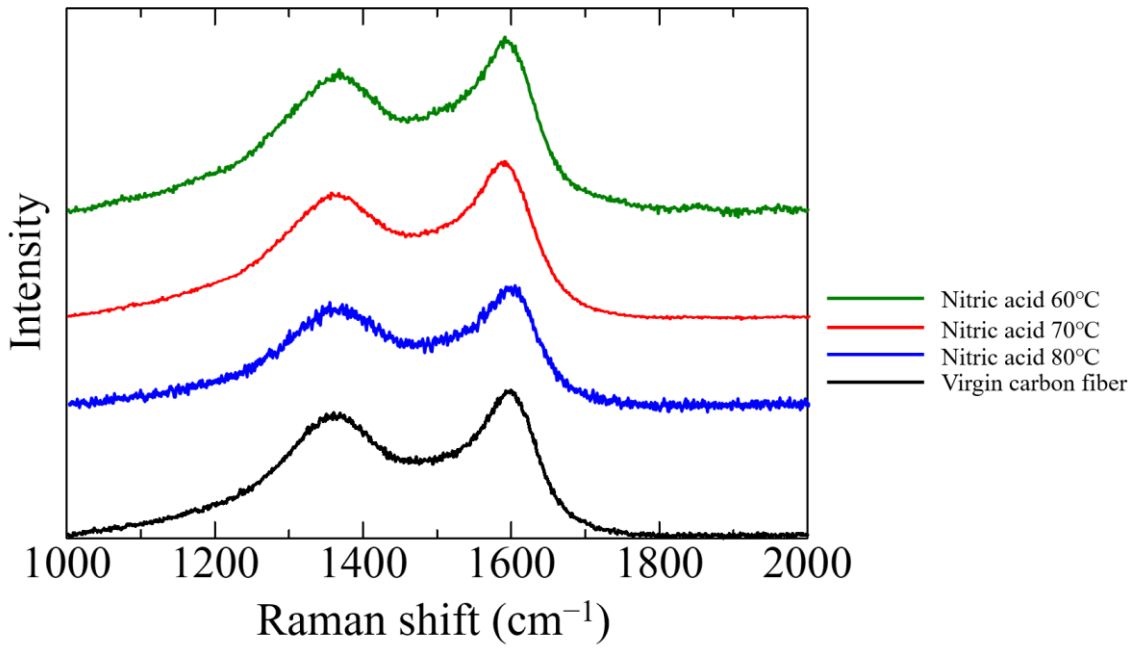

図 4-14. 各リサイクル炭素繊維とバージン炭素繊維のラマンスペクトル

表 4-3. 各リサイクル炭素繊維とバージン炭素繊維の I_D/I_G 比

	I_D/I_G
Nitric acid 60 °C	0.79±0.02
Nitric acid 70 °C	0.79±0.004
Nitric acid 80 °C	0.82±0.02
Virgin carbon fiber	0.82±0.02

次に、XPS を用いて炭素繊維表面の元素分析を行った。サーベイスキャンを図 4-15 に、算出した元素の構成比を表 4 に示した。

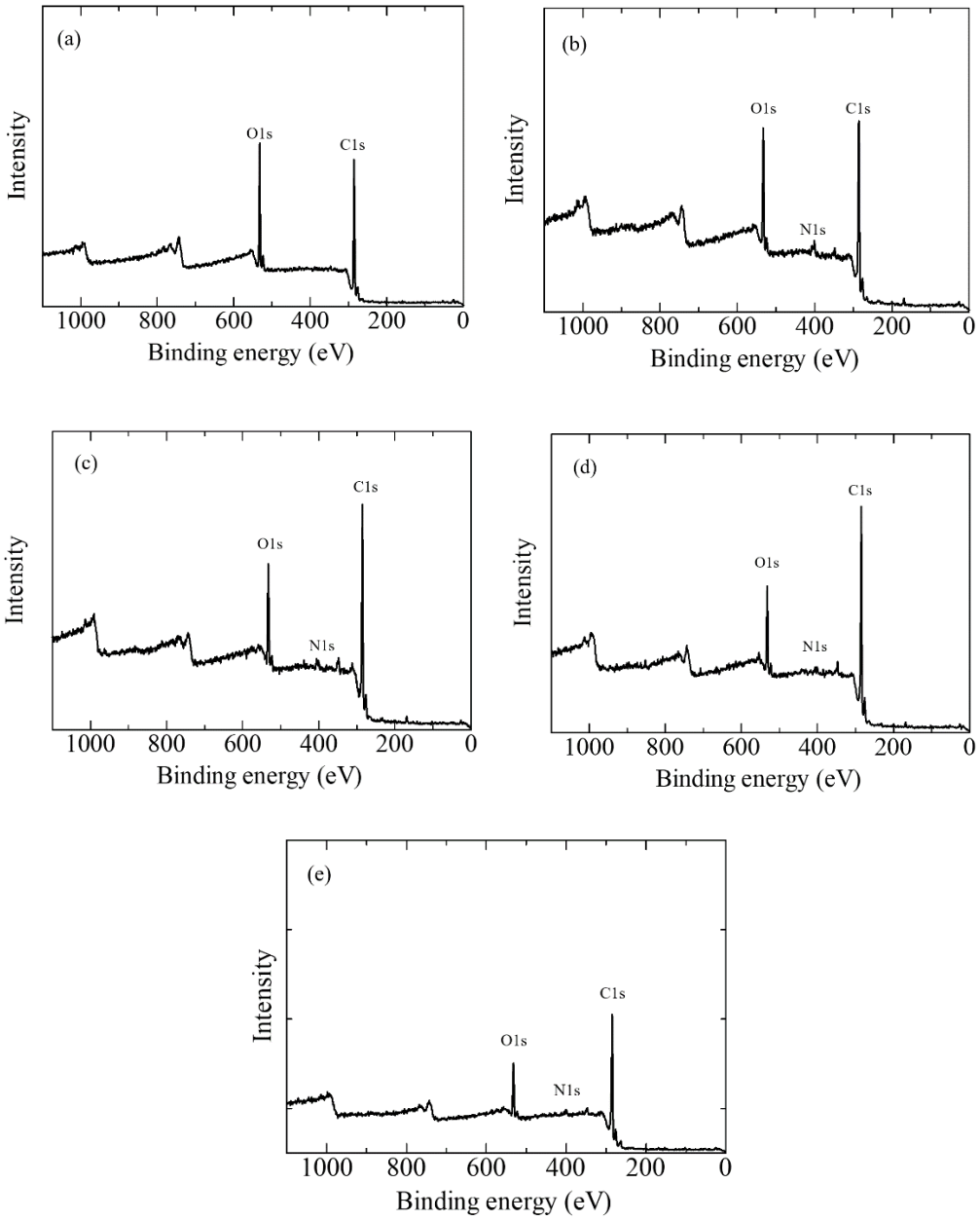

図 4-15. (a)バージン炭素繊維及び各リサイクル炭素繊維の XPS サーベイスキャン

((b) 60 ℃, (c) 70 ℃, (d) 80 ℃（反応釜), (e) 60 ℃（試験管))

表 4-4. バージン炭素繊維及び各リサイクル炭素繊維の元素構成

	C (%)	O (%)	N (%)	Other (%)	O/C	N/C
virgin carbon fiber	69.8	28.3	0.8	1.2	0.41	0.01
Nitric acid 60 °C (reactor vessel)	68.7	22.3	6.3	2.8	0.32	0.09
Nitric acid 70 °C (reactor vessel)	71.9	20.7	5.0	2.5	0.29	0.07
Nitric acid 80 °C (reactor vessel)	76.6	18.2	4.2	1.9	0.24	0.05
Nitric acid 60 °C (glass tube)	76.9	16.2	4.6	2.3	0.21	0.06

窒素原子に着目すると、バージン炭素繊維ではほとんど検出されなかったにも関わらず、リサイクル炭素繊維においては窒素原子の割合が 5%前後に増加していた。N1s スペクトルにおいては複数のピークが確認でき(図 4-16)、これらのピークは、ニトロ基及びアミノ基に由来する[13]。ニトロ基は硝酸による芳香環への求電子置換反応によって付加したものであると考えられる。アミノ基については、ニトロ基が亜硫酸ナトリウムによって還元されてアミノ基になった場合と、樹脂残渣に元々含まれる窒素原子に由来する場合の二通りが考えられる。ここで、窒素原子の割合は、反応釜を用いて得られたリサイクル炭素繊維間では硝酸処理の温度が高いほど低くなっていることから、検出された一部の窒素原子は炭素繊維上に残っている樹脂残渣に付加している、もしくは元々の樹脂骨格に由来していると考えられる。そのため、SEM 画像で樹脂残渣が比較的多く残っていることが観察された 60℃処理のリサイクル炭素繊維では窒素の割合が多く出ていると考える。一方で、試験管を用いて得られたほとんど残渣が無いリサイクル炭素繊維でもニトロ基及びアミノ基の存在が確

認できることから、5%前後のうちの多くは炭素繊維に結合した官能基であると考えられる。

また、リサイクル炭素繊維ではバージン繊維と比較して炭素に対する酸素の割合(O/C比)が減少している。これは、バージン繊維ではサイジング剤が繊維表面に存在していたが、硝酸分解の過程でサイジング剤が分解除去されたためであると考える。

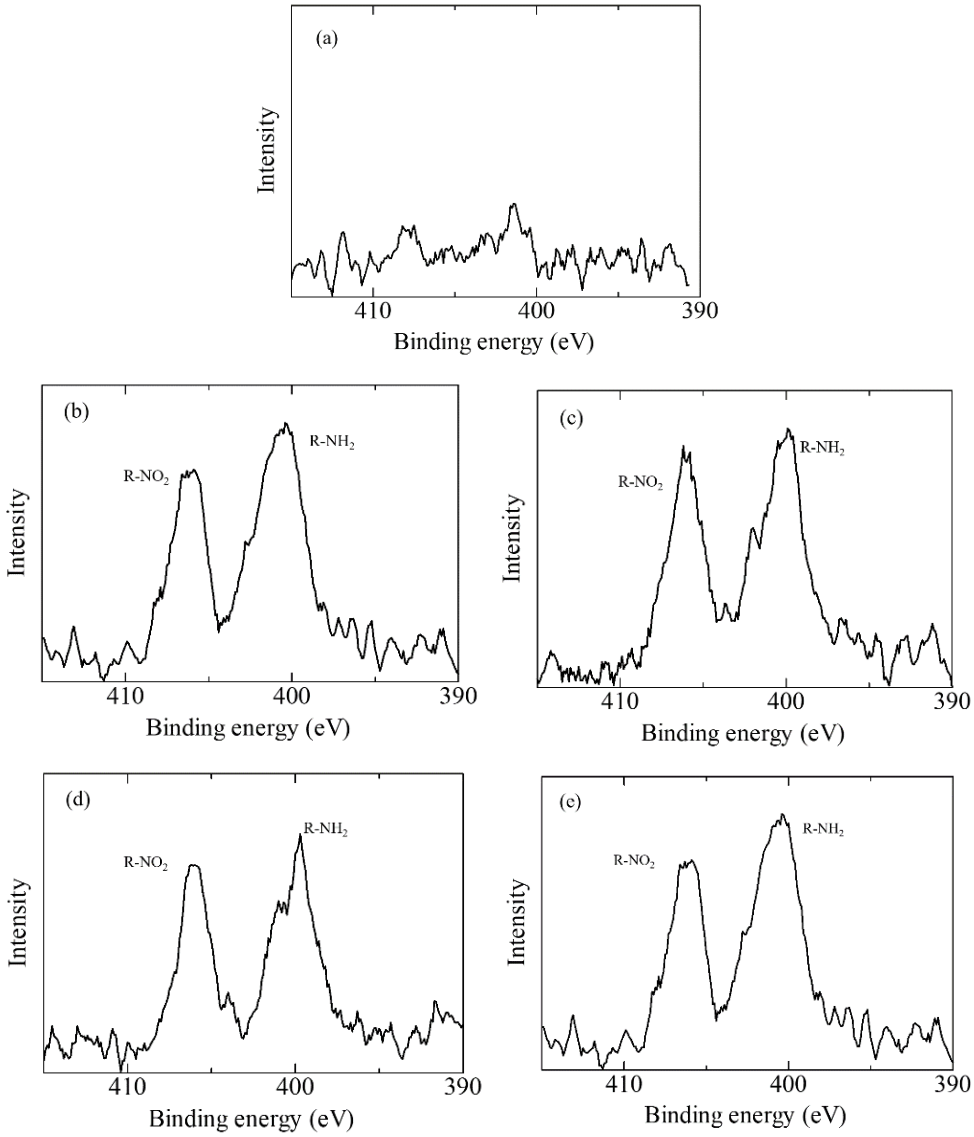

図 4-16. (a)バージン炭素繊維及び各リサイクル炭素繊維の N1s スペクトル

((b) 60 ℃, (c) 70 ℃, (d) 80 ℃（反応釜), (e) 60 ℃（試験管))

3.4. リサイクル炭素繊維の引張強度と界面せん断強度

次に、硝酸処理がリサイクル炭素繊維の強度に与える影響を調査するため、単繊維引張試験を実施した。得られた応力―ひずみ曲線を図 4-17 に示す。強度の算出においては、リサイクル繊維のダメージはほとんどなくバージン繊維と同等の繊維径を維持しているとして、5.4 μm で統一して計算した。算出したリサイクル炭素繊維の強度をバージン繊維の強度と比較すると、いずれのリサイクル繊維もバージン繊維と同等の引張強度及び引張弾性率を示していた(図 4-18)。リサイクルの過程で炭素繊維が損傷する場合、結晶構造の割合が減少することで繊維強度が低下するが、上述のラマンスペクトルの結果において結晶構造の割合はバージン繊維と比較しても減少していないことからも、本章で述べた硝酸処理においては炭素繊維に損傷させて強度を低下させることなく回収できたことが示された。

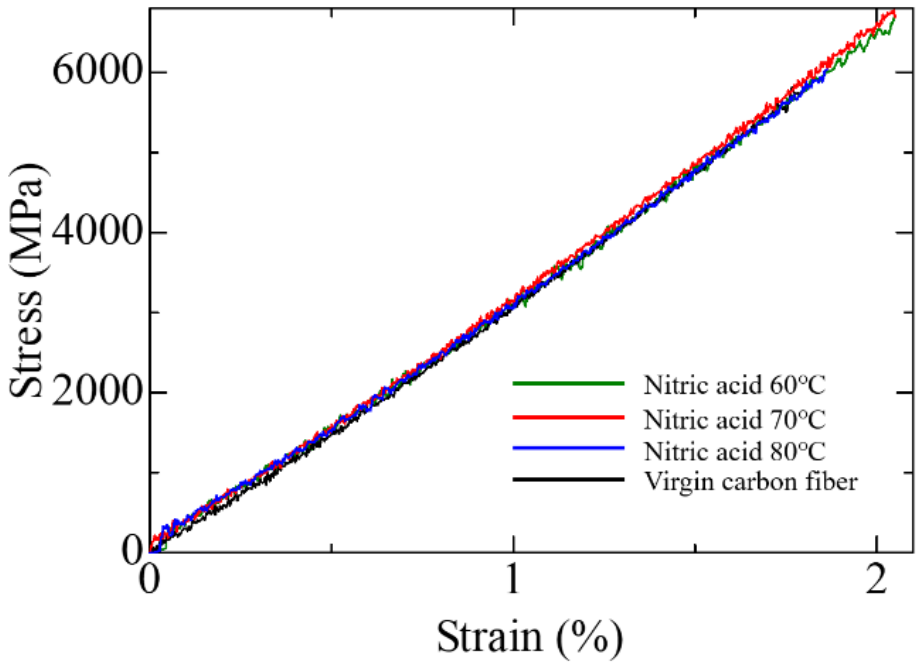

図 4-17. バージン炭素繊維及び各リサイクル炭素繊維の応力―ひずみ曲線

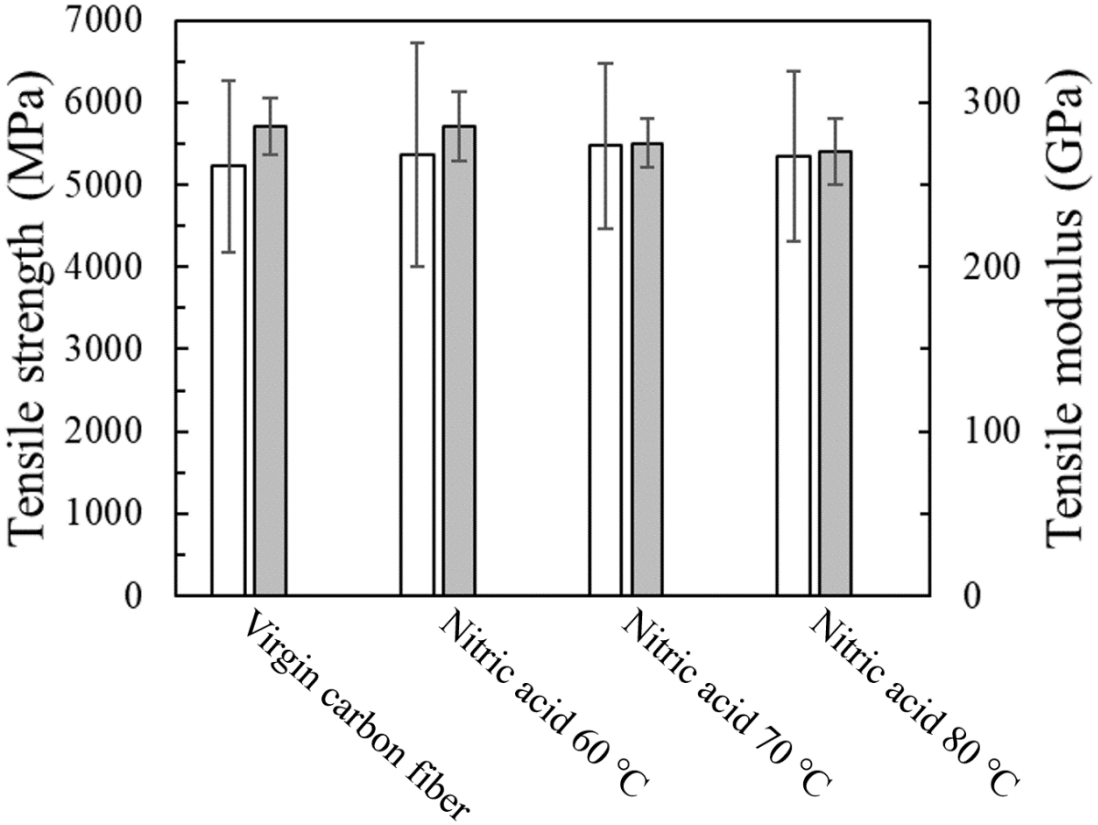

図 4-18. バージン炭素繊維及び各リサイクル炭素繊維の引張強度(白)及び弾性率(灰色)

また、ワイブル分布プロット(図 4-19)から形状係数及び尺度係数の算出を実施した(表 4-5)。形状係数 m の値は強度のばらつきを示しており、値が大きいほどばらつきが小さいが、一般的に損傷の激しい炭素繊維はばらつきが大きくなる傾向にある[5]。今回の実験では、バージン繊維と各リサイクル繊維間で大きな差はなく、強度値の信頼性は高いことが示された。

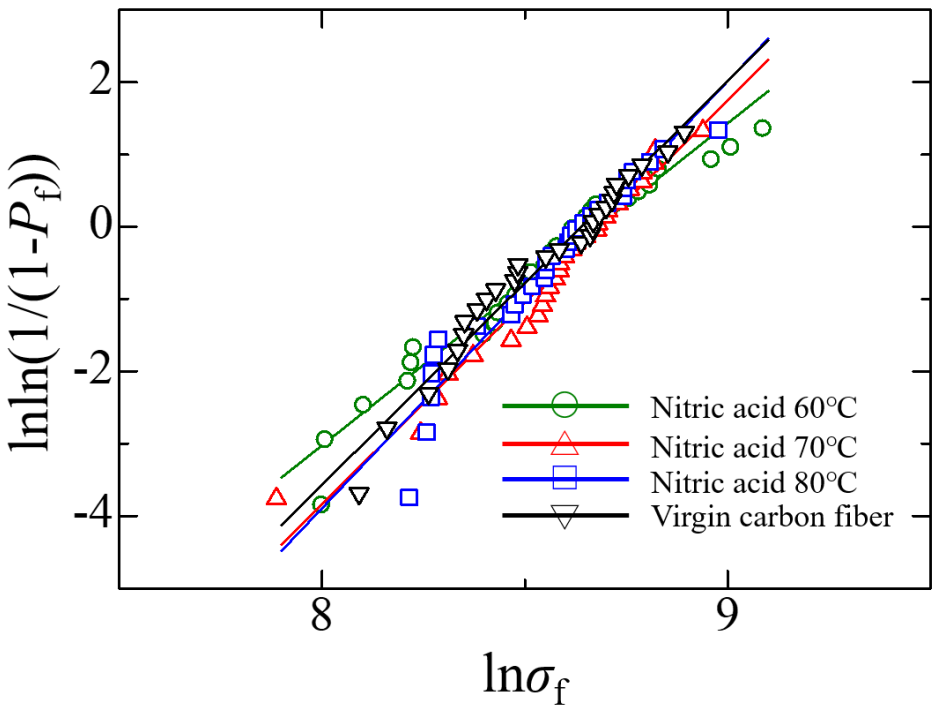

図 4-19. バージン炭素繊維及び各リサイクル炭素繊維のワイブル分布プロット

表 4-5. バージン炭素繊維及び各リサイクル炭素繊維のワイブルパラメーター

	m	σ_0 (GPa)
Virgin carbon fiber	5.6	5.6
Nitric acid 60 °C	4.5	5.9
Nitric acid 70 °C	5.6	5.9
Nitric acid 80 °C	5.9	5.8

続いて、炭素繊維の界面せん断強度を測定した(図 4-20)。バージン炭素繊維の界面せん断強度とリサイクル炭素繊維の界面せん断強度を比較したところ、60 ℃で処理を行ったリサイクル炭素繊維の界面せん断強度は向上しており、70 ℃または 80 ℃で処理を行ったリサイクル炭素繊維もバージン樹脂に近い値を維持していた。通常、バージン繊維ではサイジ

ング剤を用いることで繊維表面と樹脂間の接着力を高めているが[14]、本実験のリサイクル炭素繊維ではサイジング剤が失われているにも関わらずの界面せん断強度を維持できている。その理由は、硝酸処理によって付加されたニトロ基[15]、またはニトロ基が還元されて得られたアミノ基[16,17]が樹脂と水素結合によって相互作用、もしくは樹脂と共有結合を形成することで結びつきを強めているためであると考える。実際に、最も窒素の割合が多い60 ℃処理のリサイクル炭素繊維では、酸素の割合がバージン繊維よりも少ないことからサイジング剤は確実に失われているにも関わらず、界面せん断強度は強くなっている。よって、硝酸分解法によって得られるリサイクル炭素繊維は官能基付与によってサイジング剤が失われてもバージン繊維と同等の界面せん断強度を有しており、非常に有用性の高いリサイクル手法であると言える。

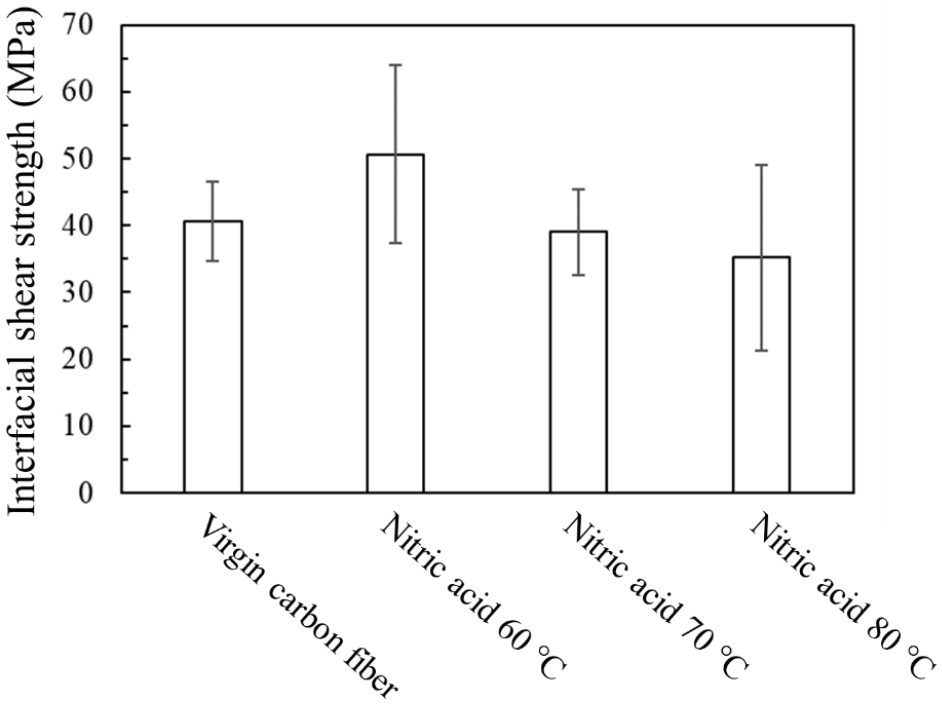

図 4-20. バージン炭素繊維及び各リサイクル炭素繊維の界面せん断強度

3.5. リサイクル炭素繊維を用いたコンポジットの作製

最後に、硝酸処理で得られたリサイクル炭素繊維がバージン繊維と同様に複合材料でも使用できることを示すために、80 ℃の処理によって得られたリサイクル炭素繊維を用いて不織布を作製し、さらにこの不織布を強化材としたCFRPを作製して引張強度を測定した。比較として、バージン炭素繊維でも同様の手順で不織布及びCFRPを作製した。

まず、CFRP における繊維の体積含有率はリサイクル炭素繊維を用いたCFRPが11.9%、バージン炭素繊維を用いたCFRP が12.5%であり、ボイドの割合もほぼ変わらないことから両者間でCFRPの構造的な差は無いと言える。

引張強度及び引張弾性率をリサイクル炭素繊維から得られた CFRP とバージン炭素繊維から得られた CFRP で比較すると、強度及び弾性率はほぼ同等であり、リサイクル炭素繊維はバージン炭素繊維と同様に使用できることが示された(図 4-21)。今回使用した 80 ℃の処理によって得られたリサイクル炭素繊維は、本実験のリサイクル炭素繊維の中では界面せん断強度が最も低かったが、リサイクル炭素繊維の CFRP を作製する上では強度的に問題が無いことが示されたため、他のリサイクル炭素繊維も同様に CFRP に用いることができると考えられる。

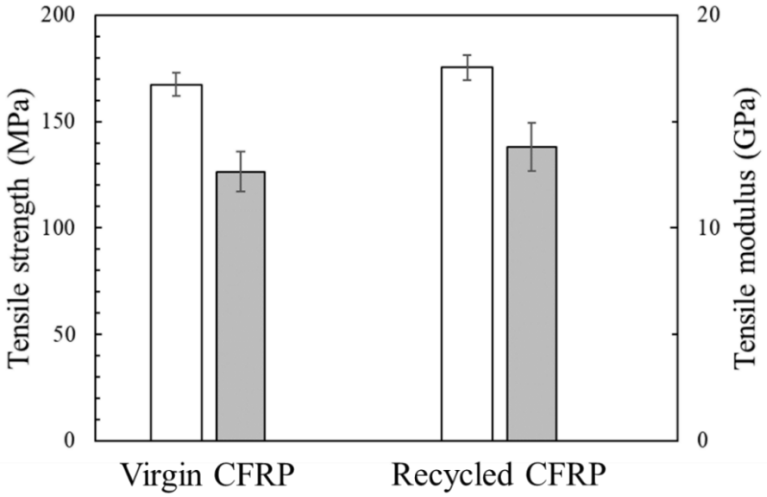

図 4-21. バージン CFRP 及びリサイクル CFRP の引張強度(白)及び弾性率(灰色)

4. 結論

本研究では、炭素繊維プリプレグの硝酸分解によって樹脂を取り除き、炭素繊維のリサイクルを試みた。硝酸における樹脂分解時間は過酸化水素や過酢酸と比較しても非常に早く、60℃の硝酸に 30 分浸漬することで樹脂を取り除くことができた。また、硝酸分解は反応釜を用いた大きなスケールにも適用可能であった。取り出した炭素繊維のラマンスペクトルの結果から、炭素繊維に対するダメージはほとんどなく、単繊維引張試験においてもリサイクル炭素繊維はバージン炭素繊維と同等の引張強度及び引張弾性率を示していた。加えて、サイジング剤が硝酸処理で失われているにも関わらずリサイクル炭素繊維の界面せん断強度はバージン炭素繊維と同等であり、リサイクルの過程で炭素繊維にニトロ基及びアミノ基が付加したために樹脂との密着性が補強されたことが分かった。さらに、得られたリサイクル炭素繊維を用いて不織布を作製し、さらに作製したリサイクル CFRP を評価したところ、バージン炭素繊維から得られた不織布の CFRP と同等の引張強度及び引張弾性率を示しており、リサイクル炭素繊維をバージン炭素繊維と同様に複合材料に用いることができることを示した。本検討は、硝酸分解法を炭素繊維プリプレグに適用し、得られたリサイクル炭素繊維の詳細な分析を行い、リサイクル炭素繊維から CFRP を作製した最初の例である。また、本検討における分解された樹脂はニトロ化されており、還元することでアミノ基に変換することができるためエポキシ樹脂硬化剤として利用できる可能性がある。今後は繊維と樹脂の双方をリサイクルした CFRP の作製を目指していく必要がある。

参考文献

[1] G. Nilakantan, S. Nutt, Reuse and upcycling of aerospace prepreg scrap and waste, Reinforced Plastics, 59, (2015) 44–51. https://doi.org/10.1016/j.repl.2014.12.070.

[2] Y. Kasai, N. Ijuin. Methods for manufacturing carbon fiber and for manufacturing carbon fiber reinforced composition, U. S. Patent application publication US 2019/0283279 A1. 2019-9-19.

[3] P. Xu, J. Li, J. Ding, Chemical recycling of carbon fibre/epoxy composites in a mixed solution of peroxide hydrogen and N, N-dimethylformamide, Composites Science and Technology, 82, (2013) 54–59. https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2013.04.002.

[4] Y. Ma, S. Nutt, Chemical treatment for recycling of amine/epoxy composites at atmospheric pressure, Polymer Degradation and Stability, 153, (2018) 307–317. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.05.011.

[5] J. Yang, J. Liu, W. Liu, J. Wang, T. Tang, Recycling of carbon fibre reinforced epoxy resin composites under various oxygen concentrations in nitrogen-oxygen atmosphere, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 112, (2015) 253–261. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.01.017.

[6] T. Wu, W. Zhang, X. Jin, X. Liang, G. Sui, X. Yang, Efficient reclamation of carbon fibers from epoxy composite waste through catalytic pyrolysis in molten $ZnCl_2$, RSC Advances, 9, (2019) 377–388. https://doi.org/10.1039/c8ra08958b.

[7] A. Kelly, W. R. Tyson, Tensile properties of fibre-reinforced metals: Copper/tungsten and copper/molybdenum, Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 13, (1965) 329–350. https://doi.org/10.1016/0022-5096(65)90035-9.

[8] S. Kimura, J. Koyanagi, H. Kawada, Evaluation of inititation of the interfacial debonding in single fiber composite, JSME International Journal Series A Solid Mechanics and Material Engineering, 49, (2006) 451–457. https://doi.org/10.1299/jsmea.49.451.

[9] H. D. Wagner, J. R. Wood, G. Marom, Clarifying the application of Weibull Statistics for Determining the Stress state of A Fibre from Fragmentation Tests, Advanced Composites Letters, 2, (1993) 173–176. https://doi.org/10.1177/096369359300200504.

[10] T. Ohsawa, A. Nakayama, M. Miwa, A. Hasegawa, Temperature dependence of critical fiber length for glass fiber-reinforced thermosetting resins, Journal of Applied Polymer Science, 22, (1978) 3203–3212. https://doi.org/10.1002/app.1978.070221115.

[11] 東レ株式会社，トレカ®糸, https://www.torayca.com/lineup/product/pro_001.html, (参照 2021-7-1).

[12] J. Watanabe, F. Tanaka, R. Higuchi, H. Matsutani, H. Okuda, T. Okabe, A study of stress concentrations around fiber breaks in unidirectional CF/epoxy composites using double-fiber

fragmentation tests, Advanced Composite Materials, 27, (2018) 575–587. https://doi.org/10.1080/09243046.2017.1416567.
[13] M. Abe, K. Kawashima, K. Kozawa, H. Sakai, K. Kaneko, Amination of activated carbon and adsorption characteristics of its aminated surface, Langmuir, 16, (2000) 5059–5063. https://doi.org/10.1021/la990976t.
[14] N. Dilsiz, J. P. Wightman, Surface analysis of unsized and sized carbon fibers, Carbon, 37, (1999) 1105–1114. https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00300-5.
[15] W. F. Baitinger, P. von R. Schleyer, T. S. S. R. Murty, L. Robinson, Nitro groups as proton acceptors in hydrogen bonding, Tetrahedron, 20, (1964) 1635–1647. https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)99161-6.
[16] Q. Peng, Y. Li, X. He, H. Lv, P. Hu, Y. Shang, C. Wang, R. Wang, T. Sritharan, S. Du, Interfacial enhancement of carbon fiber composites by poly(amido amine) functionalization, Composites Science and Technology, 74, (2013) 37–42. https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.10.005.
[17] H. Xu, X. Zhang, D. Liu, Y. Chun, X. Fan, A high efficient method for introducing reactive amines onto carbon fiber surfaces using hexachlorocyclophosphazene as a new coupling agent, Applied Surface Science, 320, (2014) 43–51. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.08.124.

第 5 章 結論

第 1 章「緒論」では、研究の背景として廃棄プラスチックのリサイクルにおける課題について概観した。特に、エポキシ樹脂を始めとする熱硬化性樹脂においてはリサイクル性に課題があり、数々の研究が行われているものの炭素繊維の回収を優先した例や、特殊な樹脂を用いて樹脂の再利用を試みる例がほとんどであった。そこで、硝酸分解法を用いて汎用的なアミン硬化エポキシ樹脂において分解樹脂の再利用と繊維の回収を行う意義を示し、併せて硝酸分解法の実用化に向けた課題について述べた。

第 2 章「エポキシ樹脂リサイクルを指向した各種樹脂骨格に対する硝酸分解挙動の解析」では、各種アミン系硬化剤を用いてエポキシ樹脂を作製し、一定の硝酸濃度及び温度におけるそれぞれの樹脂の硝酸分解挙動を解析することでアミン系硬化剤の化学構造が分解挙動に及ぼす影響について考察した。その結果、化学構造の違いによって樹脂が完全に分解するまでの時間は異なり、IR スペクトル及びモデル分子を用いた ^{1}H NMR スペクトルの測定から、C–N 結合周辺の化学構造及び環構造の違いが分解時間に影響を及ぼすことが分かった。

第 3 章「水添したエポキシ樹脂硝酸分解物のリサイクル樹脂への応用」では、アミン硬化エポキシ樹脂から得られた分解物をアミン硬化エポキシ樹脂の硬化剤として再利用することで材料のクローズドループを形成することを目指し、硝酸分解によって分解物に付加したニトロ基を水添してアミノ基に変換することで、アミン系硬化剤として機能するのに十分なアミンを有する特徴的な化合物を得る新しい手法を開発した。水添処理を行った分解物を使用してリサイクルエポキシ樹脂を作製し、一連の物性の評価を行ったところ、リサイクル樹脂の引張強度は元のバージン樹脂を上回っており、引張弾性率もバージン樹脂と同等であったことから、元の樹脂に対して強度を落とさずにリサイクル樹脂を作製すること

に成功した。水添した分解物に含まれるピクラミン酸をモデル分子として用いて作製した樹脂の評価においても同様の傾向が確認できたことから、水添した分解物が剛直な芳香族アミノ基を持つ化合物を含んでおり、エポキシ基と反応することで分解物を樹脂骨格のネットワークに取り込むことができたために、引張強度の向上と引張弾性率の維持が可能となったことが分かった。

第 4 章「硝酸分解を用いたプリプレグからの炭素繊維回収とリサイクル CFRP の評価」では、CFRP からの炭素繊維の回収と再利用に焦点を当てた。実際の製造現場において大量に廃棄されるプリプレグを対象に、プリプレグからの炭素繊維の回収及びリサイクル炭素繊維の詳細な分析を実施し、さらにはリサイクル炭素繊維の有用性を証明するため、リサイクル炭素繊維から不織布を作製してリサイクル CFRP の物性を評価した。硝酸における樹脂分解時間は過酸化水素や過酢酸と比較しても非常に早く、反応釜を用いた大きなスケールにも適用可能であった。取り出した炭素繊維のラマンスペクトルや単繊維引張試験の結果からはリサイクル炭素繊維の損傷はほぼないことが示されており、さらに界面せん断強度はリサイクルの過程で炭素繊維に付加したニトロ基及びアミノ基によってバージン炭素繊維と同等の値を有していることが分かった。得られたリサイクル炭素繊維を用いた不織布でリサイクル CFRP を作製したところ、バージン炭素繊維から得られた不織布の CFRP と同等の引張強度及び引張弾性率を示していた。

これらの研究成果は、CFRP の硝酸分解を実用化する上で有用なものであると考えている。第 2 章においてはエポキシ樹脂の化学構造が硝酸分解における分解時間に及ぼす影響を明らかにしており、CFRP として実用的な性能を出しつつ、硝酸分解が容易な樹脂設計の指針を示すことができたと言える。第 3 章においては硝酸分解において得られたエポキシ樹脂分解物を水添することでアミン硬化エポキシ樹脂の硬化剤として再利用可能なことを実証しており、かつ得られるリサイクル樹脂の機械的特性がバージン樹脂と同等以上であ

ることを見出したことで、硝酸分解によって得られた分解物は酸無水物硬化エポキシ樹脂だけでなく、アミン硬化エポキシ樹脂にも適用できることを示したことで樹脂の再利用の幅が広がった。第 4 章においては CFRP プリプレグを硝酸分解することで損傷がなく、かつ界面せん断強度を維持したリサイクル炭素繊維を取得し、リサイクル CFRP へと適用できることを示したことで、リサイクル炭素繊維をバージン炭素繊維と同様に扱えることを実証した。これらの成果を組み合わせることで、リサイクルに適した CFRP の樹脂設計を行いつつ、硝酸分解によって樹脂と炭素繊維の両方を回収し、分解樹脂とリサイクル炭素繊維から完全リサイクル CFRP を作製することが可能である。

一方で、完全リサイクル CFRP の作製と詳細分析に加えて、効率的な硝酸分解プロセスの開発、樹脂回収の効率化、水添の転化率の向上などの実用化までに解決しなければならない課題は複数存在する。例えば、硝酸分解プロセスにおいては樹脂と硝酸が効率的に接触できるように適切な撹拌を行ったり、超音波やマイクロ波などによって外部からエネルギーを与えることで分解時間を短縮できるシステムを組んでいく必要がある。また、酸化反応に伴って発生する二酸化窒素が系外に放出されてしまうのも課題であり、二酸化窒素をトラップして再び硝酸に戻すようなシステムの併設が必要となる。加えて、Extract の抽出操作で使用する酢酸エチルの再利用も必須となる。水添反応においても、触媒を他の均一系触媒に変更してニトロ基の変換率を上げる、脱安縮合を抑制するために反応溶液の濃度を調整する、フロー反応システムを用いて生成したアミンが系中に留まり続けるのを防ぐ、水素バブリングではなくオートクレーブ等の密閉式容器を用いて水素の消費を減らすなどの改良が必要となる。他にも、ピクリン酸のみをリサイクル対象とするとビスフェノール骨格の一部しかリサイクルできていないことになるため、より高分子量である樹脂分解物もリサイクル樹脂に応用していけるかどうかを検討することで全体的なリサイクル率を向上させていく必要がある。このように、硝酸分解の課題は未だ多いが、これらを順次達成していくこ

とで CFRP の硝酸分解を実装した社会に近づくことができると考える。

研究業績

学術論文

① Takuma Hanaoka, Yoshihiko Arao, Yoshihito Kayaki, Shigeki Kuwata, Masatoshi Kubouchi, "Analysis of nitric acid decomposition of epoxy resin network structures for chemical recycling", Polymer Degradation and Stability, Vol. 186, Page 109537, Feb. 2021. (2 章)

② Takuma Hanaoka, Yoshihiko Arao, Yoshihito Kayaki, Shigeki Kuwata, Masatoshi Kubouchi, "New approach to recycling of epoxy resin using nitric acid: regeneration of decomposed products through hydrogenation", ACS Sustainable Chemistry and Engineering, *in press* (3 章)

③ Takuma Hanaoka, Hiroki Ikematsu, Suguru Takahashi, Natsuki Ito, Noriaki Ijuin, Hiroyuki Kawada, Yoshihiko Arao, Masatoshi Kubouchi, "Recovery of carbon fiber from prepreg using nitric acid and evaluation of recycled CFRP", Composites Part B: Engineering, *submitted* (4 章)

学会発表

① 花岡拓磨, 荒尾与史彦, 桑田繁樹, 久保内昌敏. "ケミカルリサイクルに向けたエポキシ樹脂の化学構造に対する硝酸分解挙動の解析", マテリアルライフ学会 第 30 回研究発表会, 特別講演会, マテリアルライフ学会 第 30 回研究発表会, 特別講演会 予稿集, マテリアルライフ学会, pp. 89-90, July 2019.

② 花岡拓磨, 荒尾与史彦, 桑田繁樹, 久保内昌敏. "エポキシ樹脂リサイクルを指向した各種樹脂骨格に対する硝酸分解挙動の解析", 第 8 回高分子学会グリーンケミストリー(GC)研究会シンポジウム 第 22 回プラスチックリサイクル化学研究会(FSRJ)研究討論会 合同発表会, 第 8 回高分子学会グリーンケミストリー(GC)研究会シンポジウム 第 22 回プラスチックリサイクル化学研究会(FSRJ)研究討論会 合同発表会 予稿集, p. 4, Aug. 2019.
(ポスター賞受賞)

③ 花岡拓磨, 荒尾与史彦, 榧木啓人, 桑田繁樹, 久保内昌敏. "エポキシ樹脂の硝酸分解とリサイクル樹脂への応用", 第 9 回 JACI/GSC シンポジウム, 第 9 回 JACI/GSC シンポジウム 予稿集, C-15, June 2020.

その他

① 花岡拓磨, 荒尾与史彦, 久保内昌敏. “エポキシ樹脂のケミカルリサイクルについて”, 強化プラスチックス, Vol. 65, No. 9, pp. 389-393, Sept. 2019. (解説)

② 伊東捺輝, 花岡拓磨, 荒尾与史彦, 久保内昌敏. “電子基板からの金属回収と樹脂リサイクルを目指した硝酸分解法の検討 〜銅張積層板の硝酸分解に及ぼす銅の影響とリサイクル樹脂の成形〜”, 強化プラスチックス, Vol. 67, No. 5, pp. 171-172, May 2021.

謝辞

本研究は、東京工業大学 物質理工学院 応用化学系 久保内昌敏先生のご指導の下で実施いたしました。心よりお礼申し上げます。

本論文の審査においては、大塚英幸先生、青木才子先生、桑田繁樹先生、松本秀行先生、森伸介先生から様々なご助言をいただきました。特に桑田繁樹先生からは合成実験を遂行する上で多大なるご支援を頂きました。また、榧木啓人先生からは合成実験や論文作成において多くのご助言を頂きました。先生方に厚くお礼申し上げます。

早稲田大学の川田宏之先生、荒尾与史彦先生、池松拓紀さん、高橋傑さんにはリサイクル炭素繊維の評価においてデータの取得や実験結果の議論において大変お世話になりました。皆様に厚くお礼申し上げます。

アイカーボン株式会社の伊集院乗明社長には、CFRP プリプレグのご提供を始めとして、リサイクル CFRP の作製において多大なるご支援を頂きました。厚くお礼申し上げます。

Winarto Kurniawan 先生を始めとする久保内研究室のメンバーには学生生活において大変お世話になりました。特に、同じリサイクルチームの伊東捺輝さんには実験データの取得においても大変お世話になりました。皆様に厚くお礼申し上げます。

一部の測定は三菱ガス化学株式会社 平塚研究所が所有する機器を使用させていただきました。関係諸氏にお礼申し上げます。

最後に、私の学生生活を温かく見守り、励ましてくれた祖父 芳夫、祖母 トリノ、私の挑戦を応援し、惜しみなく支援してくれた父 敦、母 照子、そして、常に私に寄り添い支えてくれた妻 綾子に心から感謝します。

2021 年 9 月 花岡拓磨