

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
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	（工学）
学生氏名： Student's Name	花岡 拓磨		指導教員（主）： Academic Supervisor(main)	久保内 昌敏	
			指導教員（副）： Academic Supervisor(sub)		

要旨（和文 2000 字程度）

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

炭素繊維強化プラスチック(CFRP)とは、炭素繊維からつくられた織物にマトリックス樹脂を侵襲させて硬化させた複合材料であり、高い比強度に加えて耐熱性や耐薬品性に優れていることから輸送機器の構造材料を始めとして様々な用途で使用されている。近年では二酸化炭素の排出を抑制するために軽量化材料としての自動車への採用が増えており、今後ますます CFRP の需要は高まっていく見込みである。一方で、CFRP のマトリックス樹脂には熱硬化性樹脂のエポキシ樹脂が採用されていることが多く、エポキシ樹脂は 3 次元ネットワーク構造に由来する高い性能を持っている一方で不溶不融であるためにリサイクル性に乏しいことが課題である。よって、限りある資源を有効活用する観点からも、CFRP のマトリックス樹脂を効率的に分解し、樹脂と炭素繊維の両方をリサイクル可能な手法の開発が望まれている。本研究では CFRP の分解手法として硝酸分解に着目し、硝酸分解リサイクルの実用化に向けてエポキシ樹脂の硝酸分解挙動を調査し、硝酸分解に適した構造について考察した。加えて、分解樹脂のエポキシ樹脂硬化剤としての応用や、回収炭素繊維の詳細分析とリサイクル CFRP への適用も行った。

本論文は、以下の 5 章から構成される。

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 ¹H-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速度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。硝酸の樹脂分解速度は過酸化水素や過酢酸と比較しても非常に速く、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回収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。得られた回収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おり、回収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。

第 5 章「結論」では、本研究を総括して、本研究における成果と今後の展望を述べた。

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： 応用化学 系
Department of Graduate major in 応用化学 コース
学生氏名： 花岡 拓磨
Student's Name

申請学位 (専攻分野)： 博士 (工学)
Academic Degree Requested Doctor of
指導教員 (主)： 久保内 昌敏
Academic Supervisor(main)
指導教員 (副)：
Academic Supervisor(sub)

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

Carbon fiber reinforced plastic (CFRP) is a composite material comprising carbon fiber fabrics and matrix resin. CFRP is used in a variety of applications including structural materials for transportation equipment because of its high specific strength and excellent heat and chemical resistance. Epoxy resin, which possesses excellent properties derived from its three-dimensional network structure, is usually employed as the matrix resin of CFRP, while its recyclability is very poor since it is not meltable and soluble. Therefore, from the viewpoint of effective use of limited resources, it is desirable to develop a method of efficiently decomposing the matrix resin of CFRP and recycling both resin and carbon fiber. In this study, focusing on nitric acid decomposition as a recycling method of CFRP, the nitric acid decomposition behavior of epoxy resin was investigated to find the structure suitable for nitric acid decomposition. According to the analyses of the decomposed resins, it was found that the chemical structure around the C-N bond and the ring structure affected the decomposition rate. In addition, the decomposed resin was applied to an amine curing agent for epoxy resin. The recycled resin comprising hydrogenated decomposed products showed higher tensile strength and comparable tensile modulus comparing to the virgin resin, succeeding in creating the recycled resin without losing strength to the virgin resin. Furthermore, the recovered carbon fiber was specifically analyzed and applied to recycled CFRP. The analyses revealed that the recovered carbon fibers were almost intact, and the interfacial shear strength of the recovered carbon fibers was comparable to that of virgin carbon fibers. Moreover, the recycled CFRP comprising nonwoven fabrics made of the recovered carbon fibers showed the same tensile properties as virgin CFRP comprising nonwoven fabrics made of virgin carbon fibers, indicating that the recovered carbon fibers can be employed for composite materials in the same way as the virgin carbon fibers. These results will greatly help to establish the practical recycling method for CFRP using nitric acid decomposition.