

令和6年度環境省委託業務

令和6年度脱炭素型循環経済システム構築促進事業

(うち、プラスチック等資源循環システム構築実証事業)

(新規溶媒溶解法による CFRP リサイクルプロセス実証事業)

委託業務成果報告書

令和7年3月

東レ株式会社

本事業の成果概要

炭素繊維複合材料(CFRP)は炭素繊維(CF)を樹脂で固めた複合材料であり、軽量、高剛性、高強度といった特徴から、航空機、産業用途、自動車などの幅広い産業に使われている。一方で、そのリサイクル産業は確立されていないため、CFのリサイクル率は約6%(2022(令和4)年、世界)に留まり、大半は埋立や焼却廃棄処分されている。

CFRPのリサイクル手段としては、樹脂を高温で熱分解する方法(熱分解法)が検討されているが、炭素繊維が劣化することに加え、一部樹脂残渣がCF表面に残留するため、リサイクルCFRPの物性が低下するだけでなく、リサイクルCFRPの作成自体が困難となり、用途が一部の製品に限定される課題もある。さらに樹脂は二酸化炭素と水になり有効活用できない課題もあった。

そこで本提案では、ダメージレスかつ樹脂残渣レスでCFを回収する新規なリサイクル法(新規溶媒溶解法)を確立したうえで、得られたリサイクルCF(rCF)は連続繊維強化基材や不織布等の不連続繊維基材へ展開し、バージンCFRPに匹敵する高品位なリサイクルCFRPを作成することでCFRPリサイクル市場の確立に貢献することを目的とした。加えて、エポキシ樹脂分解物から化学変換により選択的にフェノール類、アニリン類などの有用化合物を回収し、樹脂成分をもリサイクルすることも目的とした。以下、本事業での成果概要を記載する。

(1) 新規溶媒溶解法による CFRP リサイクル

① CFRP の解重合

NMP 溶媒中、NaOH を分解剤として用いることで、航空機用 CFRP として用いられる芳香族アミン硬化エポキシ系CFRPをはじめ、酸無水物硬化エポキシ系やジシアンジアミド(DICY)硬化エポキシ系、ビニルエステル樹脂系などの種々のCFRPを分解できることを見出し、樹脂残渣の少ない(<1%)高品位なrCF が回収できることがわかった。また、外注先での6000Lスケールアップ試作の結果、プロセス性に課題はあったものの、収率91%で、樹脂残渣の少ない高品位なリサイクル CF 回収に成功した。

② rCF の評価

回収したrCF の評価を単糸引張強度分析、ラマン分析、XPS 分析、SEM 観察などで行った。一般的な熱分解法条件で回収されたrCF は、バージン CF 対比、単糸強度の低下や、表面酸素原子比率の上昇、結晶化度の上昇などの変化が見られたのに対して、本法で得られた rCF は、単糸強度の低下がほとんどなく、表面酸素原子の比率や結晶化度もバージン CF 類似の特性を示した。また、SEM 観察からも、表面に樹脂残渣は見られず、バージン CF に類似の特性を示す高品位なrCF が回収できることを実証した。

③ rCF の機能化

得られた rCF は樹脂残渣がないためにわた状であり、そのままでは取り扱い性、コンパウンド工程でのフィード性などに劣るため、所定の繊維長へのカット、サイジング剤処理と束化などを検討し、所望の長さへのカットおよびフィード可能な束化に成功し、rCFを用いた熱可塑CFRPペレットの製造を可能とした。また、rCF のオゾン処理などの表面処

理方法も検討し、酸素を含む官能基の増加が確認できた。

④ リサイクル CFRP の開発

サイジング／束化処理を行った rCF を用いて、熱可塑樹脂とのコンパウンドを検討した。その結果、ウレタン系サイジング剤で処理することで、未処理品対比、靱性が 2 割程度向上した。

(2) エポキシ樹脂分解物の有用化合物変換

① エポキシ樹脂分解物のフェノール類への変換技術の開発

エポキシ樹脂分解物を有用化合物へと変換するために、Pd1Ni1/CeO2 触媒を用いたエポキシ樹脂分解物の加水素分解を試みた。その結果、芳香族アミン硬化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂分解物を原料に用いた場合は、4-イソプロピルフェノールとフェノールへそれぞれ 65%、69%の GC 収率で変換できることがわかった。また、芳香族アミン硬化 TGDDM エポキシ樹脂分解物を原料に用いた場合は、TGDDM を構成する 4,4'-メチレンジアニリン、および 4,4'-ジアミノジフェニルスルホンがそれぞれ 34%、42%の GC 収率で得られることがわかった。

(3) LCA の評価・検証

① CFRP 解重合の LCA 試算

CFRP 処理量 2500t/y 規模の設備を仮定して、本事業者らで本技術の GHG 排出量試算を行った。その結果、バージン CF 製造時の GHG 排出量 19.8 kg-CO2/kg に対して、本法は 14.3 kg-CO2/kg であり、バージン対比約 3 割 GHG 排出量を削減可能なことがわかった。一方、本排出量のうち約半分は NMP 回収ロスに由来するものであり、今後、NMP 回収率向上に向けたプロセス検討も進める。

② エポキシ樹脂分解物の有用化合物変換に関する LCA 試算

本変換技術の LCA 試算に関して、算出支援業務を委託する機関を選定した。今後、試算に着手する。

Abstract

Carbon fiber reinforced plastics (CFRP) is a composite material made by reinforcing carbon fiber (CF) with resin. Due to its characteristics of being lightweight, high rigid, and strong, it is used in a wide range of industries such as aircraft, industrial applications, and automobiles. However, since the recycling industry for CFRP is not yet established, the recycling rate of CF remains around 6% globally (as of 2022), with most of it being disposed of by landfill or incineration.

As a recycling method for CFRP, thermally decomposing the resin at high temperatures (pyrolysis) has been considered. However, this method not only degrades the carbon fiber, but also leaves some resin residue on the CF surface, which not only lowers the physical properties of the recycled CFRP but also makes it difficult to produce recycled CFRP, limiting its applications to certain products. Additionally, the resin is converted into carbon dioxide and water, which cannot be effectively utilized.

Therefore, this proposal aims to establish a new recycling method (new solvent dissolution method) that recovers CF without damage and without resin residue. The obtained rCF will be developed into continuous fiber reinforced materials and non-woven fabrics, creating high-quality recycled CFRP comparable to virgin CFRP, contributing to the establishment of the CFRP recycling market. Additionally, the proposal aims to selectively recover useful compounds such as phenols and anilines from epoxy resin decomposition products through chemical conversion, thereby recycling the resin components as well. The following is a summary of the results of this project.

1. CFRP Recycling by New Solvent Dissolution Method

1.1 Depolymerization of CFRP

By using NaOH as a decomposing agent in an NMP solvent, it was found that various CFRPs, including aromatic amine-cured epoxy CFRPs used for aircraft, acid anhydride-cured epoxy CFRPs, dicyandiamide (DICY)-cured epoxy CFRPs, and vinyl ester resin CFRPs, could be decomposed. It was discovered that high-quality recycled CF with less than 1% resin residue could be recovered. Additionally, as a result of a 6000L scale-up trial at an external contractor, although there were challenges in processability, high-quality recycled CF with a yield of 91% and low resin residue was successfully recovered.

1.2 Evaluation of rCF

The recovered recycled CF was evaluated by single fiber tensile strength analysis, Raman analysis, XPS analysis, and SEM observation. Compared to rCF recovered under general pyrolysis conditions, which showed a decrease in single fiber strength, an increase in surface oxygen atom ratio, and an increase in crystallinity, the rCF obtained by this method showed almost no decrease in single fiber strength and exhibited characteristics similar to virgin CF in terms of surface oxygen atom ratio and crystallinity. SEM observation also demonstrated that high-quality rCF with no resin residue on the surface, similar to virgin CF, was recovered.

1.3 Functionalization of rCF

The obtained rCF is fibrous due to the absence of resin residue, making it less manageable and less suitable for feeding in the compounding process in its original state. Therefore, cutting to a specified fiber length and bundling through sizing agent treatment were considered. Successful cutting to the desired length and bundling for feedability were achieved, enabling the production of thermoplastic CFRP pellets using recycled CF. Additionally, surface treatment methods without sizing agents, such as ozone treatment of rCF, were also investigated, and an increase in oxygen-containing functional groups was confirmed.

1.4 Development of Recycled CFRP

Using rCF treated with sizing/bundling, compounding with thermoplastic resin was considered. As a result, treatment with a urethane-based sizing agent improved toughness by about 20% compared to untreated products.

2. Conversion of Epoxy Resin Decomposition Products into Useful Compounds

2.1 Development of Technology for Converting Epoxy Resin Decomposition Products into Phenols

To convert epoxy resin decomposition products into useful compounds, the hydrogenolysis of epoxy resin decomposition products using a Pd1Ni1/CeO₂ catalyst was attempted. As a result, it was found that when aromatic amine-cured bisphenol A-type epoxy resin decomposition products were used as raw materials, they could be converted into 4-isopropylphenol and phenol with GC yield of 65% and 69%, respectively. Additionally, when aromatic amine-cured TGDDM epoxy resin decomposition products were used as raw materials, 4,4'-methylenedianiline, which constitutes TGDDM, was obtained with a maximum GC yield of 34%, together with 42% of 4,4'-diaminodiphenylsulfone as the hardener.

3. Evaluation and Verification of LCA

3.1 LCA Estimation of CFRP Depolymerization

Assuming a facility with a CFRP processing capacity of 2500t/y, the GHG emissions of this technology were estimated by the project participants. As a result, it was found that the GHG emissions of this method were 14.3 kg-CO₂/kg, compared to 19.8 kg-CO₂/kg for virgin CF production, indicating that GHG emissions could be reduced by about 30% compared to virgin CF. However, about half of these emissions were due to NMP recovery losses, and further process considerations for improving NMP recovery rates will be pursued.

3.2 LCA Estimation of Conversion of Epoxy Resin Decomposition Products into Useful Compounds

An institution was selected to commission the support work for calculating the LCA estimation of this conversion technology. The estimation will be initiated in the future.

目次

1. 背景.....	9
1.1 炭素繊維複合材料.....	9
1.1.1 繊維強化プラスチック.....	9
1.1.2 FRP の用途.....	9
1.1.3 炭素繊維.....	12
1.1.4 炭素繊維複合材料.....	13
1.1.5 炭素繊維複合材料の成形方法.....	16
1.1.6 炭素繊維複合材料の市場.....	19
1.2 炭素繊維複合材料のリサイクルの現状と本事業の意義.....	19
1.2.1 炭素繊維複合材料のリサイクル状況とリサイクル方法.....	19
1.2.2 各リサイクラーの動向.....	20
1.2.3 本事業の意義.....	26
2. 本事業について.....	27
2.1 本事業の目標.....	27
2.2 本事業の目標達成のための課題.....	27
2.3 事業化の見込み時期と出口戦略.....	30
3. 本事業の成果(新規溶媒溶解法による CFRP リサイクルに関する技術開発).....	32
3.1 CFRP の解重合検討.....	32
3.1.1 CFRP 解重合ラボ検討.....	32
3.1.2 CFRP 端材の加工.....	34
3.1.3 CFRP 解重合スケールアップ試作.....	36
3.1.4 固液分離方法の検討.....	40
3.2 rCF の評価.....	40
3.2.1 ラボモデル CFRP 由来 rCF での評価結果.....	40
3.2.2 CFRP 製品由来 rCF の評価結果.....	64
3.3 rCF の機能化.....	74
3.3.1 オゾン処理.....	74
3.3.2 電子線処理.....	80
3.3.3 サイジング処理.....	84
3.4 リサイクル CFRP の開発.....	86
3.4.1 リサイクル熱可塑 CFRP の開発.....	86
3.4.2 リサイクル熱硬化 CFRP の開発.....	88
4. 本事業の成果(エポキシ樹脂分解物の有用化合物変換に関する技術開発).....	90
4.1 エポキシ樹脂分解物の分析.....	90

4.2 エポキシ樹脂分解物のフェノール類への選択的変換技術の開発	101
4.2.1 芳香族アミン硬化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂分解物の加水素分解	101
4.2.2 DICY 硬化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂分解物の加水素分解	108
4.2.3 芳香族アミン硬化 TGDDM エポキシ樹脂分解物の加水素分解	118
4.2.4 エポキシ樹脂のフェノール類への変換技術の比較	126
5. LCA の評価・検証	127
5.1 CFRP 解重合の LCA 試算	127
5.2 エポキシ樹脂分解物の有用化合物変換に関する LCA 試算	128
6. 学会等での収集情報	129
6.1 SAMPE Japan 先端材料技術展 2024(2024 年 9 月 18 日)	129
6.2 第 32 回プラスチック成型加工学会秋季大会(2024 年 11 月 27 日～28 日)	132
6.3 名古屋プラスチック工業展 2024(2024 年 11 月 20 日～22 日)	135
7. まとめ	136
[引用・参考文献]	139
[特許等の実績]	139

[略記号表]

CF	:炭素繊維
CFRP	:炭素繊維複合材料
rCF	:リサイクル炭素繊維
NMP	:N-メチル-2-ピロリドン
DMI	:1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン
DDS	:Diaminodiphenyl Sulfone
TGDDM	:N,N,N',N'-テトラグリシジル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン
DICY	:dicyandiamide
XPS	:X線光電子分光法
SEM	:走査型電子顕微鏡
PA6	:ポリアミド6
PPS	:ポリフェニレンスルフィド
PU	:ポリウレタン
PAN	:ポリアクリロニトリル
GPC	:Gel Permeation Chromatography
Mw	:重量平均分子量
Mn	:数平均分子量
GC/MS	:ガスクロマトグラフ質量分析法
LC/MS	:液体クロマトグラフィー質量分析法
RTM	:Resin Transfer Molding
SMC	:Sheet Molding Compound

1. 背景

1.1 炭素繊維複合材料

1.1.1 繊維強化プラスチック

繊維強化プラスチック(Fiber Reinforced Plastics、FRP)は、20世紀初頭に樹脂の開発が進んだことで誕生した。1940年代には、アメリカで不飽和ポリエステル樹脂をマトリックス樹脂として、ガラス繊維を強化繊維として使用したFRPが開発された。その後、FRPは賦形性や加工性に優れているため、日用品や自動車などさまざまな用途に広がっていった。最近では、マトリックス樹脂および強化繊維の種類が増え、用途に応じた多様なFRPが開発されている。

FRPは、高強度・高剛性の繊維と比較的軽量なプラスチックを組み合わせることで、軽量でありながら高強度・高剛性という特性を持つ。複合材料の特性を示す指標として、強度や剛性を密度で割った比強度と比剛性が用いられる。従来の金属材料と比較すると、FRPは非常に高い比強度・比剛性を持つため、重量軽減が重要な課題である飛行機などの輸送機器やスポーツ用器具に適した材料となっている。

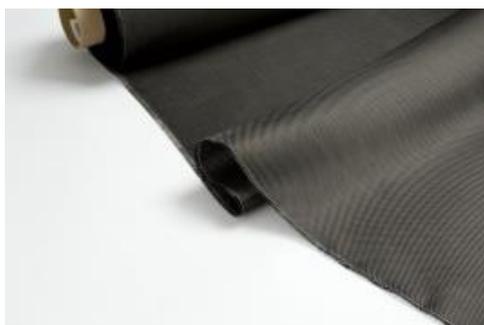


図 1-1-1 FRP 材料

1.1.2 FRP の用途

FRPは、その軽量性と強度に加え、熱的および電気的特性、メンテナンス性、経済性、成形性などの観点から、多岐にわたる用途で使用されている。以下に、水回り、船舶、航空宇宙機、自動車、環境・エネルギー、タンクの各用途について述べる。

水回り用途では、FRPの耐食性と軽量性、熱的特性から、浴槽・浴室ユニットや浄化槽にガラス繊維を強化材として用いたGFRPが使用されている。これにより、FRPは需要の中でも大きな割合を占めている。従来のステンレスやホーロー製浴槽に比べ、軽量で運搬・施工が容易であり、強度耐性が高く外観も優れていることが評価され、広まった。浄化槽においても、1961年に商品化されて以降、住宅建設の需要に伴い市場が成長してきた。ただし、最近では型代が安くリサイクル可能なジシクロペンタジエンを採用する製品も登場しており、浄化槽向けFRP材料の需要はやや減少している。



図 1-1-2 FRP 用途例 (船舶)

船舶用途では、プレジャーボートから大型船まで、多くの船舶構造部材として FRP の利用が拡大している。1970 年代頃から、耐海水性、軽量性、機械特性の改善を目的として FRP が船舶構造部材として広く用いられるようになった。船舶構造において、FRP は木材や金属材料に比べ、比強度が高く、成形性が良好で、曲面を主体としたデザインの自由度が高い、耐食性に優れている、成形に要する設備費が安価、修理が容易など多くのメリットがある。船舶で主に使用される FRP は GFRP であり、ガラス繊維は薬品に侵されにくく、電気絶縁性が良好で、生産性が高く他の強化材に比べて安価であるため用いられている。



図 1-1-3 FRP 用途例 (航空機)

航空宇宙機では、重量削減が主要課題の一つであり、従来の主要構造材料であるジュラルミンに代わり、炭素繊維を強化材として用いた CFRP の適用が急速に拡大している。最新の旅客機では、主翼や胴体構造部などの一次構造にも積極的に適用されており、CFRP の使用率が機体重量の約 50%に達する機体も存在する。航空機構造において、剛性確保などの理由から鋼などの金属材料が用いられるエンジンおよび着陸装置周りを除けば、機体のほとんどの部位の構造材料が CFRP をはじめとする複合材料構造に変わりつつある。



図 1-1-4 FRP 用途例(自動車)

自動車においても、航空機と同様に車体軽量化のために CFRP の適用が拡大している。メルセデス・マクラーレン SLR やトヨタ自動車 LEXUS LFA のような高級車では、車体の骨格や外板に CFRP が採用されている。近年では、このような高級車やコンセプトカーに加え、BMW i3 など一般乗用車への CFRP 使用も増加している。CFRP 車は軽量化による走行段階でのエネルギー消費量減少により、ライフサイクル全体で従来車よりもエネルギー消費量が減少するものの、車両製造段階では従来車よりも多くのエネルギー消費を必要とすることが示されている。今後さらに CFRP 構造の自動車分野での適用を拡大するためには、成形技術から車両組み立て技術に至るまで広範囲での大量生産技術の確立が必要であり、短時間成形技術の研究開発が進められている。



図 1-1-5 FRP 用途例(風車ブレード)

環境・エネルギー分野では、風力発電用風車ブレードと本体カバー用の FRP 製品の生産が世界的に増加している。地球温暖化などの環境問題の観点から、CO2 排出量が少なく、無尽蔵なエネルギー源を利用した持続可能エネルギーとして風力発電が注目されている。近年では、ウィンドファームの建設がオフショアへと向かっており、それに伴い風車の大型化が進められている。風車翼の大型化に伴い、現在の主要構造材である GFRP では強度不足や剛性不足による翼端のたわ

み増加が問題となっている。そのため、GFRP よりも比強度、比剛性に優れた CFRP を翼に使用した CF/GF ハイブリッド翼の研究開発が進められている。また、潮流や海流を利用した発電用のブレードにも FRP が同様に使用されている。

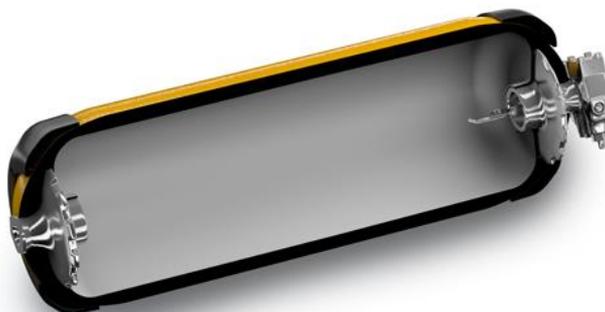


図 1-1-6 FRP 用途例(タンク)

タンク分野では、FRP が広い温度領域で金属材料よりも優れた断熱特性を有することから、液体水素タンク構造や既存極低温タンク構造の断熱性強化への用途が広がっている。また、CFRP 製圧力容器は金属製圧力容器と比較して優れた比強度を有することから、軽量化が要求される人工衛星用の気蓄器やロケットの推進薬タンクをはじめとする航空宇宙分野において近年利用されている。気密性が要求される場合は、タンク内側に金属ライナーが施された FRP 製タンクが用いられる。さらに耐食性、耐疲労性の面でも優れていることから、これらを要求する燃料電池自動車の高圧水素タンク、天然ガス(CNG)自動車の CNG タンクなど自動車分野への CFRP 製圧力容器の利用も拡大している。

1.1.3 炭素繊維

上述のように、FRP の用途は拡大傾向にある。特に、比強度・比剛性が求められる用途では、炭素繊維を強化材として用いた CFRP が多く適用されている。この炭素繊維には、原料により大きく二種類が存在し、用途に応じて使い分けられている。



図 1-1-7 炭素繊維

代表的な炭素繊維は、ポリアクリロニトリル(PAN)系炭素繊維である。PAN系炭素繊維の原料であるPAN繊維は、そのままでも酸素を遮断した環境で高温処理を行うことで炭素を主成分とする繊維状の残渣を得ることができる。しかし、融断に伴う長繊維の収率低下や不純物の残留、黒鉛化の不徹底などにより強度が低下する。そのため、十分な長さを維持しつつ高強度の炭素繊維を大量生産する際には、「大工試法」のように環化による不融化処理を施した後に炭化および黒鉛化を行う。このPAN系炭素繊維は市場に流通している炭素繊維の大半を占めており、軽量かつ高強度であることが特徴で、自動車や航空機の構造部品に多く使用されている。

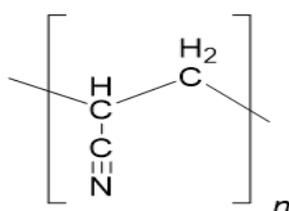


図 1-1-8 PAN 構造

もう一つは、ピッチ系炭素繊維である。石油精製時に残余となるボトム油や、石炭コークスの乾留時に残余となるコールターは安価かつ安定した供給が可能であるため、炭素繊維のような高付加価値製品に転用できれば大きな利益を生む。一方、PANのように化学的な均一性が明確な原料とは異なり、さまざまな芳香族分子が混じり合い組成変動が大きいピッチを原料とするためには、不純物を除去して均質化するための蒸留・溶剤抽出、フィルターや高温遠心分離などを用いた機械的分離を経て、適宜改質を施す必要がある。改質ピッチの均質化および高品質化は高コスト化とのトレードオフとなる。石炭系・石油系に続く「第三のピッチ系」とも称される、科学的に均質な原料を出発点として高品質かつ均質なピッチを合成する手法は、改質に伴うコストを大幅に削減できるため、原料価格の抑制に成功すれば、今後の主流となり得る潜在力を有している。塩化アルミニウムを触媒としてエチレンナフタールやナフタレンからピッチを合成する手法、あるいはナフタレンなどの均質な原料を HF-BF₃ などの超強酸触媒で重合して AR 樹脂と称するピッチを得る手法などが既に開発されている。これらの改質ピッチを 300~400°C に保ち、曳糸性を高めたものを紡糸して繊維化した後、PAN系繊維同様に不融化・炭化・黒鉛化のプロセスを経て炭素繊維を得る。このようにして得られたピッチ系炭素繊維は、弾性率、高熱伝導、極低熱膨張が特徴で、産業用ロボットアームや人工衛星部材などに使用されている。

1.1.4 炭素繊維複合材料

これらの炭素繊維を用いた FRP は炭素繊維複合材料と呼ばれ、炭素繊維だけでなく樹脂の種類によってもさらに分類される。炭素繊維複合材料に使用されるマトリックス樹脂のうち、熱硬化性樹脂を炭素繊維で補強したものが CFRSP (CFRP という CFRSP のことを指すことが多い)、熱可塑性樹脂を炭素繊維で補強したものが CFRTP と呼ばれる。熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂の違いは、架橋剤によって三次元化されているかどうかであり、三次元化されることで耐熱性や強度が向

上する。

CFRSP のマトリックス樹脂としては、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ビニルエステル樹脂、フェノール樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ポリウレタン樹脂などが用いられる。

不飽和ポリエステル樹脂は、グリコールと飽和多塩基酸および不飽和多塩基酸をエステル化させ、スチレンモノマーなどの架橋モノマーに溶解して得られる。使用する原料により性能が異なるが、不飽和ポリエステル樹脂の特徴としては、過酸化物を硬化剤として使用することで硬化を早め、生産性を高めることができる。また、強度物性や耐薬品性に優れ、比較的安価である。さらに、ハンドレイアップ、スプレーアップ、引き抜き、フィラメントワインディング、RTM、SMC、BMC など幅広い成形方法に対応可能である。

エポキシ樹脂は、骨格にオキシラン環が 2 個以上ある樹脂を指す。一般的にアミンや酸無水物を硬化剤として使用し、混合反応して三次元硬化する。特徴としては、接着性や機械特性に優れ、成形収縮率が小さく、耐薬品性や電気特性に優れている。代表的な硬化剤として最も使用されているのはアミン系硬化剤であり、室温から高温まで硬化可能である。酸無水物系硬化剤は主に加熱硬化用で使用され、ポットライフが長い特徴を有するが、硬化剤の吸湿性に注意が必要である。

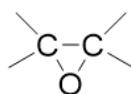


図 1-1-9 オキシラン環の構造

ビニルエステル樹脂は、エポキシ樹脂を(メタ)アクリレート化した樹脂である。使用するエポキシ原料により様々な性能を示し、一般的には耐酸性・耐アルカリ性に優れ、バランスの取れた機械的特性を示す。

フェノール樹脂は耐熱性と難燃性が特徴の樹脂で、高温環境での長時間使用において強度保持率が高い。また、高い難燃性を有し、燃焼時に煙の発生が少ない。原料はフェノールとホルムアルデヒドで、フェノール類とアルデヒド類の反応で製造される。硬化剤としては、塩酸などの無機酸、p-トルエンスルホン酸などの有機酸、スルホン化フェノール樹脂、リン酸などが単独または併用で使用される。

ジアリルフタレート樹脂は、ジアリルフタレートモノマー、有機過酸化物、アルコールを原料として合成され、電気絶縁性、耐熱性、耐薬品性に優れる。電気部品やコネクタ、スイッチなどに広く使用されている。

ポリウレタン樹脂は、ポリイソシアネートとポリオールを重縮合することで得られるウレタン結合を有する樹脂である。多官能のポリオールを用いることで架橋構造が形成され、使用する原料により様々な特性を発現する。特にポリオール構造に起因して高い柔軟性を発現することから、靱性が求められる用途に適している。

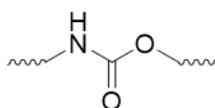


図 1-1-10 ウレタン結合の構造

CFRTP のマトリックス樹脂としては、ポリプロピレン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂などが用いられる。

ポリプロピレン樹脂は、プロピレンを重合させた樹脂で、プロピレンのみを重合した剛性が高いホモポリマー、少量のエチレンを共重合した透明性が高く柔軟なランダムポリマー、ゴム成分がホモ・ランダムポリマーに均一に微分散した衝撃性の高いブロックポリマーに分類される。汎用プラスチックの中では最も軽く耐薬品性に優れる。

ポリアミド樹脂は、アミド結合の繰り返し単位が主鎖を構成する結晶性の線状高分子である。脂肪族骨格を有するポリアミドはナイロンと総称される。また、芳香族骨格のみで構成されるポリアミドはアラミドと総称される。ポリアミド樹脂は機械特性が良く、引張り、圧縮、曲げ、衝撃に強く破損しにくく、自動車関連部品、電子部品、家庭用品など広く使用されている。

ポリカーボネート樹脂は、モノマー単位の結合部がすべてカーボネート基で構成されている。エンジニアリングプラスチックの中でも平均して高い物性を示し、特に透明性・耐衝撃性・難燃性などで高い物性を示す。物性に比べて安価であることから航空機、自動車、光学分野、医療分野などで広く使用されている。

ポリブチレンテレフタレート樹脂は、テレフタル酸(またはテレフタル酸ジメチル)と 1,4-ブタンジオールを重縮合させて得られるポリマーをベースとし、各種添加剤をコンパウンドして得られるポリエステル系のエンジニアリングプラスチックである。長期間熱安定性に優れることや寸法安定性や耐候性が良いといった特徴を持つ。また、電気的特性、耐薬品性、自己消化性、耐摩耗性に優れ、結晶化速度が大きく流動性も良好で成形性に優れるといった特徴も有する。これら優れた特徴から電気・電子、自動車分野を中心に広く普及している。

ポリエーテルエーテルケトン樹脂は、芳香族ポリエーテルケトン的一种であり、エーテル・エーテル・ケトンの順に結合を配置している。高耐熱、衝撃・引張・クリープ・疲労・摩耗に強く、耐薬品性も高いといった特徴を有する。また優れた電気絶縁性も有することから電気・電子分野でも広く使用されている。

ポリフェニレンサルファイド樹脂は、ベンゼン環と硫黄原子が交互に結合した直鎖状構造を持つ結晶性の樹脂である。この樹脂の融点は約 280℃であり、高い耐熱性、剛性を有し、高温クリープ特性も良好であり優れた電気絶縁性も有する。また吸水率がきわめて低いことも特徴として挙げられる。この特徴から、自動車部品や家電部品、機械分野などに広く使用されている。

1.1.5 炭素繊維複合材料の成形方法

炭素繊維複合材料の成形方法には、オートクレーブ成形、RTM 成形、プレス成形、SMC、シートワインディング成形、引抜き成形、射出成形などがある。樹脂の種類や中間基材、形状、コスト、数量、品質など、製品に求められる特性によって最適な成形方法を選定する必要があり、設計段階で成形方法を含めた計画を立てる必要がある。

オートクレーブ成形法は、オートクレーブ(圧力容器)を用いて、強化材となる炭素繊維に樹脂が含浸されたプリプレグと呼ばれるシート状の中間材料を使用し、加熱・加圧・真空引きをしながら樹脂を硬化させる成形法である。所定の形状にカットしたプリプレグを、設計された所定の位置・方向に必要枚数を積層し、オートクレーブ内で加熱・加圧しながら真空吸引を継続し、成形品の中から空洞(ボイド)を極力取り除くことにより、高品位な成形品が得られる。オートクレーブでは昇温・降温を含めて約 1~8 時間程度の時間を必要とし、製造コストが高くつくが、材料や形状など設計の自由度が高く、CFRP の特長や性能を最も引き出しやすい製法である。

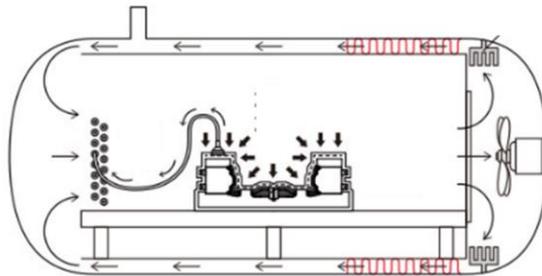


図 1-1-11 オートクレーブ成形

RTM 成形は、強化材となる炭素繊維の基材(織物などの中間基材)を金型内に設置した後、樹脂を注入して硬化させる成形法である。炭素繊維の織物を所定の形状に裁断し、設計された位置・方向に必要な量を配置して、製品形状に予備賦形された状態のプリフォームと呼ばれる中間基材を、雄雌一体の金型内へ配置し、樹脂と硬化剤を混合しながら高い圧力で金型内へ注入する。繊維間に樹脂を流して型内に樹脂を充填させながら加熱し、硬化させることで成形品が得られる。プリプレグを使用したオートクレーブ成形品に比べ樹脂の使用量が多くなる傾向にある。比較的安定した品質が得やすく、金型を使用することもあり量産に適した成形法で中規模程度の生産量に向いており、面形状など比較的シンプルな形状(自動車のフードやルーフといった外板など)に採用されている。また、RTM 成形の一種である VaRTM(バキュームアシスト)成形もある。VaRTM (Vacuum assisted Resin Transfer Molding) は、上型を使わず下型だけを使用し、上面はフィルムバックで覆い、圧力ではなく真空吸引の力を利用して樹脂を含浸させる成形法である。真空引きを利用することで上型を無くすことができ、また型に負荷される力も減るため、金属ではない樹脂製や木工製の型の使用が可能になり、型自体が安価にできるメリットがある。また、型の製作期間も短縮することが可能となり、結果的に型が軽くなるため型の取り扱いも楽になり、このことが RTM 成形法より大きいサイズの成形品に適用できる理由となっている。

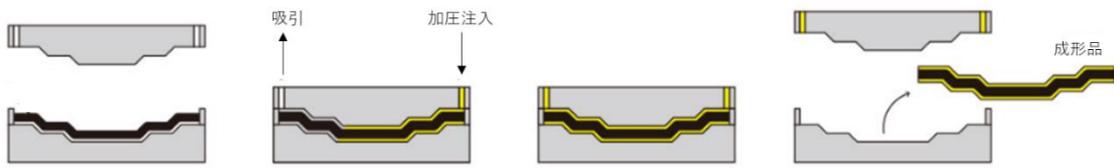


図 1-1-12 RTM 成形

プレス成形は、あらかじめ加熱しておいた金型にプリプレグや SMC 基材、BMC (Bulk Molding Compound) 基材などの中間基材を入れ、プレス機によって加圧しながら硬化させる成形法である。金型を使用するため、比較的寸法精度の高い成形品を得ることができ、成形時に昇温・降温を行わないため、オートクレーブ成形などに比べ成形サイクルを短縮することが可能である。ただし、プレス機を使用するため、成形品の形状が設計制約されることが多い。

SMC は、シート状に重ねられた SMC 基材を金型内に配置してプレス機によって加圧流動させる成形方法である。SMC 基材は、強化材となる炭素繊維を長さ 10～50mm 程に裁断し、樹脂、硬化剤、内部離型剤などを混合した樹脂ペーストに含浸させ、さらに加熱し増粘させたシート状の中間基材のことを指す。SMC 成形は、その SMC シートを裁断・計量して金型にチャージし、さらに加圧加熱し硬化させ成形品を得る成形法である。成形サイクルが短く大量生産に適しており、基材を流動させることでリブ、ボス、インサート、ネジなどの同時成形が可能であるといった特徴を持つ。ただし、強化材を裁断して使用することから、他の成形方法に比べ剛性や強度など物性が低くなる傾向にあり、強化繊維となる炭素繊維の優位性を完全に発現させることはできない。

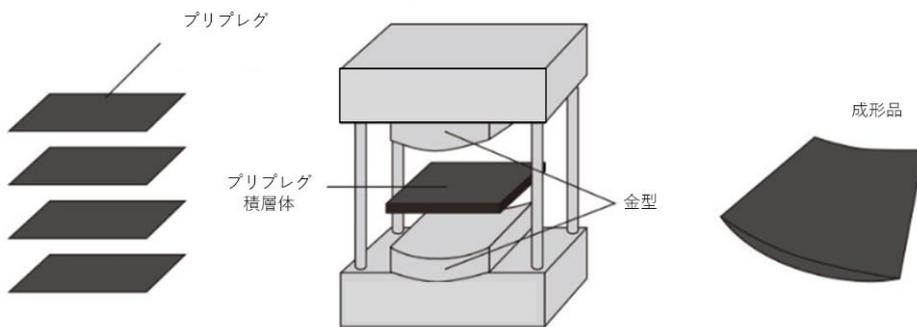


図 1-1-13 プレス成形

シートワインディング成形は、マンドレルと呼ばれる芯金にプリプレグ (強化材となる炭素繊維に樹脂が含浸されたプリプレグと呼ばれるシート状の中間材料) を巻き付けた後、さらに熱収縮テープを巻き付け、マンドレルごとオープンに入れて加熱・硬化させる成形法である。比較的肉厚が薄いパイプ形状を作るのに適した成形方法であり、ゴルフシャフトや釣竿などで採用されている。プリプレグの種類や繊維配向を設計に従いながら順に巻き重ねて積層するが、これがシートワインディ

ング成形の最も得意とする技術のひとつである。主に 0 度・90 度・45 度方向にプリプレグを巻きつけていくが、この組み合わせによって様々な特性を持ったパイプを作ることができることに加え、マンドレルを変えることにより様々な断面形状のパイプを製造することもできる。

引抜き成形は、炭素繊維の束(トゥ)を低速(30~300cm/分)でボビンから引き出し、樹脂槽の中を通して含浸させた後、金型に引き込みながら加熱(80~160°C)し、金型を通過する間に連続的に硬化(30~300 秒)させる成形法である。成形品は引き抜きながらカッターで切断したり、巻き取り装置で巻き取ったりして、一定の長さの成形品を連続的に製造する。丸棒や角パイプなど一様な断面形状の物を成形するのに適している。

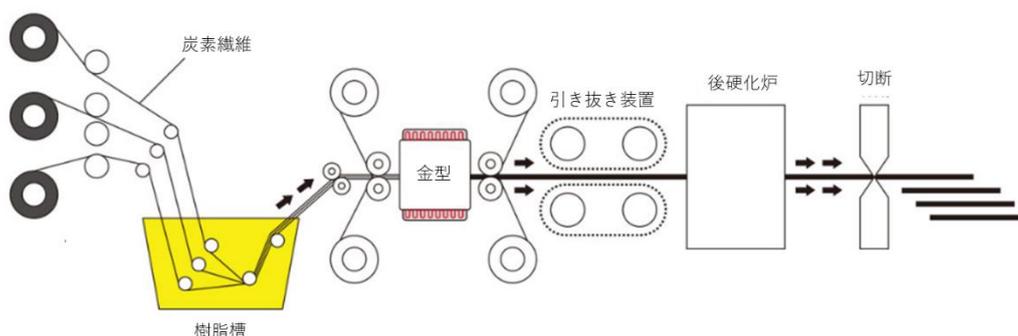


図 1-1-14 引き抜き成形

射出成型は、熱可塑性樹脂と短くカットした炭素繊維が混練されたペレットを加熱融解し、金型内に射出注入して冷却・硬化させる成形法である。ペレットをプランジャー内に入れ、スクリューの動きにより一定量のペレットが噛み込まれて加熱溶解され、金型の空洞(キャビティ)中に射出(押し込む)して成形し、金型内で冷却されて硬化した後、成形品を取り出す。ペレットを使用するため、成形自由度が高く複雑形状の製品が可能である。一般的な樹脂単体の射出成形品に比べ、強度や剛性は高くなるが、炭素繊維が長いまま成形する方法(オートクレーブ成形、RTM 成形)よりも強度や剛性は劣る。小型部品を大量生産するのに適した成形方法であり、自動車部品や産業設備の部品に使用されている。また、ノートパソコン筐体の成形にも用いられている。

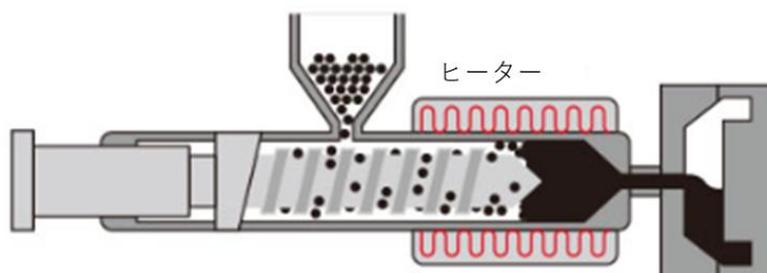


図 1-1-15 射出成形

1.1.6 炭素繊維複合材料の市場

炭素繊維複合材料の市場において、2021年時点で CFRSP のシェアは約 88%を占めている。CFRTP は数量市場での成長が見込まれる一方で、製造コストの低減技術が進展しており、製品単価の低下が予測される。そのため、2030年から2035年にかけて CFRTP の数量市場比率は 20%に上昇すると予測されるが、金額市場における比率は 10%に満たないと予測される。

CFRSP に着目すると、2021年における CFRSP の数量市場は風力発電ブレードを中心とした市場構成である。航空機市場はコロナ禍で縮小しているが、材料単価が高いため金額市場ではシェアトップである。2035年に向けては風力発電ブレード、航空機、圧力容器を主要用途として市場が拡大すると想定される。多くの分野において成形加工方法の脱オートクレーブ化が進むことから、数量市場に比べて金額市場におけるシェア拡大は緩やかになると予測されている。また、CFRSP は炭素繊維、中間基材、成形加工品の各工程において、欧米市場を中心に市場が形成されている。さらに、風力発電ブレード需要の拡大に伴い、中国市場のシェアが拡大している。

次に CFRTP に着目すると、CFRTP 市場では既存の静電部品や摺動部品が金額・数量市場ともにシェアが高い。熱可塑性ラミネートの採用により、2025年には航空機分野が拡大し、2030年には自動車分野が大きく拡大することが予測される。また、CFRTP は中国および他のアジア地域が静電部品などのコンパウンド用途において主要な成形拠点となっているため、CFRSP のエリア構成と比較してシェアが高い傾向にある。

1.2 炭素繊維複合材料のリサイクルの現状と本事業の意義

1.2.1 炭素繊維複合材料のリサイクル状況とリサイクル方法

近年、「大量生産・大量消費・大量廃棄」型の社会経済がもたらす海洋プラスチックや気候変動といった地球環境への悪影響が世界的に問題視されるようになり、脱炭素や資源循環を推進する動きが活発化している。特に環境問題への意識が高い欧州では、2010年に策定された EU の成長戦略「Europe2020」で「資源効率的な欧州」がフラッグシップイニシアチブの一つに掲げられ、2050年のビジョンと2020年までのマイルストーンを示す「資源効率的な欧州へのロードマップ (Roadmap to a Resource-Efficient Europe)」の発表を皮切りに、2015年12月の循環経済パッケージ (Circular Economy Package)、2018年1月の「EU プラスチック戦略 (EU Plastics Strategy)」、2020年の新循環経済行動計画 (New Circular Economy Action Plan) など、相次いで廃棄物削減や循環型社会構築に向けた法整備が進められている。日本においても、2018年に従来の「循環型社会形成基本法 (2001年)」を改正した「循環型社会形成推進基本計画」が施行された他、2019年5月には従来の 3R (リデュース、リユース、リサイクル) に「リニューアブル (再生可能資源)」を追加した「プラスチック資源循環戦略」、2022年4月には「プラスチック資源循環促進法」が施行されている。

国内外での国を挙げての取組みにより、プラスチック製品の端材及び使用済廃材はできる限り回収し有効利用するという気運が高まっている。廃プラスチック排出量に占める処理量の内訳をみると、「有効利用 (マテリアルリサイクル、ケミカルリサイクル+サーマルリカバリー)」と「未利用 (埋立・

焼却)」の比率は、2010年時点で日本が77%:23%、EUが47%:53%であったのが、2020年には日本が86%:14%、EUが76%:24%と、10年間で有効利用の比率が大幅に拡大している。

ただし、このように有効利用されるプラスチックは容器包装などで使用される単一素材のものが中心であり、炭素繊維とプラスチックのコンポジット材料である CFRP は、強化材である炭素繊維とマトリックス樹脂との分離が困難であることや、高耐熱材料でありサーマルリカバリーするにもエネルギー消費量が多く必要であることなどから、現状では端材・廃材共に廃棄物として処理される、つまり未利用となるケースがほとんどである。廃棄物に関する規制の厳しいEUにおいても、廃棄物を定義・分類した「EU 廃棄物カタログ(The European Waste Catalogue)」や、分類が困難な廃棄物の取り扱いを説明する「廃棄物分類についてのテクニカルガイダンス(Technical Guidance on the Classification of Waste(2018/C 124/01))」などが制定されているものの、CFRP を始めとする強化プラスチックの廃棄については、具体的な処理や対応に関する言及がされておらず、包括的なルールが指定されていない状況である。

CFRP は航空機、風力発電、圧力容器、自動車、スポーツ・レジャー用品など幅広い分野で使用されており、そのワールドワイドの市場規模は 2022 年で 148,900 トンに上ると推計される。このうち工程内端材として年間 15~16%程度、2022 年には 23,700 トンが排出されたと見られる。また、市中に出ている CFRP のうち航空機で約 30 年、その他用途で約 10 年という耐用期間を過ぎて同年に廃棄された量は 31,910 トンと見られ、2022 年の CFRP 廃棄物の量は端材・廃材を合わせて 55,610 トンに上ると推計される。CFRP 市場の拡大とともにこの量は増え続け、2030 年には端材・廃材を合わせた CFRP 廃棄物量は 10 万トンを超えるレベルとなる見込みである。一方で、排出された CFRP の端材・廃材がリサイクルに回る量を見ると、2022 年は 3,730 トンと推計され、端材排出量の 16%弱、使用済廃材と端材の合計量に占める比率は 7%弱と極一部にとどまる。CFRP 端材・廃材からのリサイクル炭素繊維(rCF)回収量は、ここ数年は 2,000 トン前後で推移しているものと見られるが、これは PAN 系のバージン CF(vCF)生産量の 2~3%という規模である。

CFRP から rCF を取り出すリサイクル技術の開発が進んでいないわけではなく、欧州では大手航空機メーカーであるエアバス社を中心に rCF 回収のための技術開発やリサイクルのためのサプライチェーン構築などが進められてきた。日本においても炭素繊維協会や CF メーカーなどにより 1997 年頃に CFRP の埋立処分に代わる処理方法の調査研究が行われたのを皮切りに、2000 年以降、CF メーカー、リサイクラー、大学、研究機関、NEDO、経済産業省、環境省など、産官学を挙げたプロジェクトが実施された。その結果、日本のリサイクラーの中には量産レベル、あるいはパイロット量産レベルの設備導入により商業規模での rCF 事業を開始するところも出てきている。従来主流であった熱分解方式だけでなく、酸や有機溶媒などを使用してマトリックス樹脂を分解する化学分解方式での開発も進み、パイロットスケールの量産設備の設置やパートナー企業との協業による量産プラント立ち上げの動きもみられるようになった。

1.2.2 各リサイクラーの動向

CFRP リサイクルでは、マトリックス樹脂と繊維を分離して rCF を回収するが、マトリックス樹脂の

分解・除去方法は、高熱による熱分解法と溶剤を用いる化学分解法の 2 つに大別される。熱分解法には、炉の外側をバーナー等で加熱して炉内を 600℃程度まで上げる方法、炉内を 800℃程度の過熱水蒸気で満たす過熱水蒸気法、500℃以下の熱風で樹脂を分解する熱風循環方式などがある。化学分解法には、硝酸や電解硫酸などの酸を利用する技術や、グリコール系溶媒を使用する技術がある。

熱分解法によるリサイクル CF 市場には、富士加飾、新菱、カーボンファイバーリサイクル工業 (CFRI)、高砂工業、高安、ウイスカなどのリサイクラーが参入している。化学分解法には、旭化成、アイカーボン、アースリサイクル、ミライ化成などが参入している。

富士加飾は、熱分解法を展開するリサイクラーの一社である。同社は Fick の第 1 法則に基づいた独自の乾留炉を活用して CFRP からリサイクル炭素繊維 (rCF) を回収し、PA を始めとする樹脂と複合化した rCF 配合率 30~50% の高配合 rCF コンパウンドや、100%rCF 不織布、rCF クロスなど、様々な用途・アプリケーションへの展開が可能な中間材料として市場に供給している。rCF 回収は独自で開発した熱風循環方式を用い、500℃以下の低温処理による劣化の少ない高純度な rCF を実現している。2022 年 8 月には生産部門を分離した子会社である富士デザイン株式会社を設立し、富士加飾は研究開発に特化し、量産は富士デザインが担当する体制とした。富士デザインでは、もともと富士加飾が保有していた 15 m³ の乾留炉に加え、2023 年 12 月末に大型乾留設備の増設を予定しており、rCF の生産 (回収) 能力を従来の約 5 倍の 10~20 トン/月 (120~240 トン/年) まで拡大する予定である。

新菱ではサーキュラーエコノミー事業の中で CFRP の端材・廃材からの rCF 回収を行っている。同社では 2010 年より CF リサイクルの技術開発を行っており、2012 年にはラボスケールでの CFRP 再生検討を開始した。2015 年からは親会社である三菱ケミカルと共同開発を開始し、ベンチスケールの熱分解バッチ炉を設置、2018 年に連続式の rCF 回収パイロット炉を導入し、CFRP の端材・廃材からの rCF 回収と rCF コンパウンド製造の本格的な展開が始まった。2023 年 3 月には子会社である㈱リサイクルテックで太陽光パネル高度リサイクルプラントが稼働を開始し、この分解炉では太陽光パネルだけでなく CFRP から rCF を回収することができる。新菱が保有する連続式パイロット炉による rCF 回収能力は 300 トン/年である。回収された rCF は基本的にはパイロット 2 軸押出機にて PC/ABS などの樹脂と複合化され、rCF 強化樹脂としてユーザーに供給される。2 軸押出機の生産能力は 2023 年 10 月時点で 1 系列 1,500 トン/年である。同社は 2015 年まで 35 年間にわたりコンパウンド事業を展開していたため、社内にコンパウンド技術の蓄積があり、rCF 強化樹脂の開発・製造の際にはこの知見・ノウハウを活用できる。さらに同社では 2023 年度内を目途に 2 系列目となる 2 軸押出機の設置によるコンパウンド能力増強を予定しており、ここが稼働すれば rCF 複合樹脂の能力は現在の倍の 3,000 トン/年まで拡大する見込みである。

CFRI は CF 廃材からの CF 再生事業を行うベンチャー企業として 2008 年に設立された。CF リサイクル自体は会社設立以前から自動車メーカーの要請を受け研究開発を開始していた。もともと保有していた還元焼成技術を応用し、二段階焼成により CFRP から rCF を回収する技術を開発した。CFRI では、CF メーカー、中間材 (プリプレグ、ファブリック) メーカー、CFRP 製品メーカーの工

程内端材(廃 CFRP)から rCF を回収している。

樹脂や合成繊維のリサイクル、資材のリユースを行う高安では 2004 年頃から CFRP 端材から rCF を回収する研究開発を開始した。CFRP 端材・廃材からマトリックス樹脂を加熱分解し rCF のみを取り出すため複数の方法を検討し、屋根瓦を製造する技術を応用して約 5 トン/月の処理能力を持つパイロットプラントを建設。rCF を回収後にカットした短繊維を原料とした不織布や紙などシート状材料の試作を行っている。

アイカーボンでは、電解酸化法による CFRP からの rCF 回収技術の商業化を目的として 2014 年 12 月に設立された。しかし、このプロセスは一般的な熱分解法と差別化が難しく、回収される rCF も高温焼成時の熱で劣化しやすいという問題があった。そのため、より高品質の rCF を回収する方法を模索し、2017 年後半以降は高温焼成と電解酸化法の展開を終了し、酸とアルカリによる 2 段階溶解でマトリックス樹脂から CF をほぼ完全に除去する酸アルカリ法に切り替えた。当初は rCF の用途として乾式不織布を想定していたが、rCF が幅広く利用されるためには射出成形への対応が不可欠であると判断し、二軸押出機で樹脂との複合化がしやすい rCF の開発を進め、2022 年に rCF カットファイバーの回収に成功した。不織布用スラリーとカットファイバーは現在バッチ式の分離槽で生産されており、分離槽をフル稼働させた場合の rCF 生産能力はスラリーが 600kg/月程度、カットファイバーが 2 トン/月程度である。スラリーとカットファイバーでは処理時間が異なり、処理時間の短いカットファイバーの方大きい回収能力である。

廃棄物の利活用を推進するベンチャー企業として 1997 年に設立されたアースリサイクルは、2013 年より炭素繊維リサイクルの開発を開始し、2015 年より事業化している。本社がある兵庫県によるリサイクルの推進と地域産業の振興のための産官学共同体であるひょうごエコタウン推進協議会の炭素繊維リサイクル研究会に参加し、自社の油化リサイクル技術(解重合法)を応用して CFRP から CF とマトリックス樹脂(エポキシ)を完全に分離する技術を開発した。CFRP からの rCF 回収は容積 1,400L の多機能分解装置で行われている。投入する CFRP 端材・廃材は 1.5m×0.7m、厚みは 17mm 程度のサイズまでであれば前処理無しで装置に投入し、長いままの繊維を回収することができる。現在はバッチ式であるが、同社では処理能力向上とコストダウンのために CFRP 端材・廃材の投入から樹脂の溶解、rCF の回収、洗浄、乾燥までを連続で行う連続式設備の建設準備を進めている。同社では協力会社とともに装置を開発・製作しており、自治体や企業などに装置を提案・販売する他、法人を対象とするユーザーから様々な廃材・端材の分離テストも受託している。端材・廃材の種類や状態に合わせた分離技術の基本設計や、ユーザーが分離装置を導入する際のテスト機からスケールアップする際の技術的支援などを通じ、最終的にはユーザーへの分離装置の販売・設置を目指している。

ミライ化成は 2010 年 10 月より rCF の開発を開始した。自社および親会社である三谷産業が持つ化学品に対する知見を活用し、溶媒法により CFRP のマトリックス樹脂を分解し rCF を回収する技術の研究開発に取り組んでいる。2021 年 11 月には青森県三沢市に rCF に関する研究開発およびパイロット生産を行う施設として「三沢 Lab」を開設した。化学分解法で参入するリサイクラーは、硝酸や電解硫酸などの酸やグリコール類などの溶媒を使用したマトリックス樹脂の分解法を開発す

の中で、自社の技術と溶媒の種類が紐づけられ、一種類の溶媒で展開しているのに対し、ミライ化成では溶媒の種類を一つに限定せず、有機溶剤や酸などの複数の薬品の中から分解対象となる樹脂の種類や回収される rCF の用途、そこで求められる繊維の性能などに合わせて最適化したものを使用している。CFRP のマトリックス樹脂は主にエポキシが使用されるが、それ以外に PA、PI、PPS などが使用されるケースもあり、CFRP の厚みや層構成も様々である。さらに、回収した rCF の用途によって要求される特性やスペックも異なるため、複数の溶媒を使い分けることでより幅広いニーズに対応できるようにしている。マトリックス樹脂の分解に当たっては幅広い手法を採用しており、数多くの薬品の中からニーズに合わせた溶媒の選定・選択には、同社および親会社である三谷産業がケミカル事業を展開する中で蓄積してきた知見が活かされている。現在、ミライ化成の rCF 事業は開発から実証を経て、パイロットスケールの量産設備を設置する段階に来ている。

旭化成株式会社は電解硫酸法による連続炭素繊維のリサイクルに関する基礎技術を開発し、2022 年 12 月にリリースした。従来の CFRP/CFRTP からの rCF 回収技術では、CFRP/CFRTP 製品を一定のサイズに切断することが一般的であった。ここから回収されるのは長さ 3mm~24mm 程度のチョップド rCF であり、射出成形用樹脂にコンパウンドするか不織布として利用されるものの、もともとの連続炭素繊維とは形状が異なるため、新たにコンポジット技術を開発する必要があった。一方、旭化成が北九州高専、東京理科大とともに開発した技術では rCF を連続繊維として回収できるため、バージン炭素繊維 (vCF) と同様のコンポジット技術を活用した製品開発・用途開発が可能である。同社の電解硫酸法による連続 rCF 回収技術は、①全ての樹脂を分解できる、②リサイクルした炭素繊維の強度が低下しない、③炭素繊維を連続繊維としてリサイクルできるという特長がある。樹脂分解の過程で電解硫酸にかかる熱は 100~150℃程度と低いいため、回収される rCF は熱劣化しない。また、ヨレや毛羽立ちなどを抑制したことにより、vCF と同様に扱うことが可能であるため、再びフィラメントワインディングを行えばタンク to タンクのリサイクルも可能である。また、UD テープとしての開発も進めている。ただし、同社の技術は開発途上であり、回収にかかる時間や処理条件、処理能力、また CFRP/CFRTP 端材・廃材の回収方法などの詳細については、今後開発を進めながら具体化していく考えである。2023 年度の NEDO が公募した「脱炭素社会実現に向けた省エネルギー技術の研究開発・社会実装促進プログラム／実用化開発」に採択され、炭素繊維のサーキュラーエコノミー技術開発と題したプロジェクトを通して、実証開発および事業開発を経て 2030 年頃の社会実装を目指している。

炭素繊維リサイクルは日本だけでなく海外でも進展している。Gen 2 Carbon Limited (以下、Gen 2 Carbon) は「連続熱分解」と呼ばれる特許取得済みの熱分解プロセスを採用している。これは 400~650℃の温度レンジで制御された環境下で樹脂を熱除去する技術である。新たに改良した工程では、樹脂を除去する際に発生する熱エネルギーを炉の運転に再利用するなど、省エネにも取り組んでいる。同社の熱分解プロセスは原料の種類に応じて最適化され、バージン炭素繊維 (vCF) に似た特性を持つクリーンな繊維が得られる。同社では分別された炭素繊維廃棄物を選別し、サイズに合わせて切断した後、熱分解炉に通して樹脂やその他の汚れを燃焼させ、酸化処理後にクリーンなりサイクル炭素繊維 (rCF) を取り出す。その後、ミルドファイバーやチョップドトウなどの一次

加工品や、樹脂と複合化したマスターバッチ、rCF をカーディング設備 (Carding Machine) にかけて、様々なサイズと重さの不織布などの二次加工品としても供給している。Gen 2 Carbon のリサイクルプロセスにより生産される製品は、G-TEX リサイクルカーボンマットであり、同製品の素材は自動車、海洋、航空宇宙産業の廃複合材から炭素繊維を回収し、加熱プロセスにより再生チョップドストランドマット製品 (Chopped strand mat) を生産する。想定される用途は自動車、鉄道、飛行機などである。

Mitsubishi Chemical Advanced Materials (MCAM) は 2020 年 8 月、親会社である三菱ケミカル株式会社がドイツのリサイクル会社 CFK Valley Stade Recycling GmbH (以下、CFK Valley) およびリサイクル製品販売会社 CarboNXT GmbH (以下、CarboNXT) を買収したことをきっかけに、欧州における炭素繊維リサイクル事業を開始した。旧 CFK Valley では主に Airbus 向けの内装側壁に rCF を配合した成形品を用いる技術なども開発しており、熱分解プロセスを利用して Mild およびチョップドの rCF を生産している。MCAM は欧州で、炭素繊維や CFRP などの製造、回収、リサイクルまでを一貫して実施できる体制を整える目的で両社の買収を行った。CFK Valley は回収した CFRP から炭素繊維とエポキシ樹脂などを分離し、再生した炭素繊維は主に欧州にある MCAM の拠点で再利用される。同社の rCF 製品は自動車部品向けや飛行機の内部側壁のサイドパネル向けなどに採用されている。また、今後期待される rCF の採用用途については、採用が徐々に増えている 3D プリンティング成形材のほか、メディカル関連にも注目している。

Carbon Conversions Inc. はドライ・ウェットプロセスおよび硬化後の製品から rCF を回収し、回収した rCF を高性能コンポーネントに再利用するリサイクルの仕組みづくりに取り組んでおり、Hexcel からの協力を得て rCF の特定航空宇宙アプリケーション向けの共同技術開発を進めている。同社は炭素繊維を様々な熱可塑性繊維と合わせ、「熱可塑性結合プリフォーム」と呼ばれる「制御された物理的特性を持つ結合熱可塑性プリフォーム」をつくる技術で特許を取得している。この技術は、複合材の循環型ソリューションとして rCF を再利用するための新しい採用形態になる可能性が高いとされており、チョップド炭素繊維や従来の炭素繊維不織布形状を超えた同社の独自製品として展開している。CFRP の処理能力は 1,900 トン/年で、端材・廃材を排出した企業に rCF を供給する Closet Loop システムを通じて顧客の CO2 排出削減に貢献している。

Vartega Inc. は加溶媒分解法や超臨界流体法によるリサイクル技術を開発し、CFRP から回収した rCF をチョップド rCF、Mild rCF として自動車や産業用途向けにバージン炭素繊維 (vCF) の代替品として提供している。ドライファイバーとプリプレグスクラップから再生される同社の rCF はバージン由来の炭素繊維に近い特性を有している。端材・廃材の回収元はスクラップ発生率が通常 30% 程度といわれる航空宇宙産業からの工程内端材 (PIR) が多い。一般的に、航空宇宙部品向けに使用される CFRP は高品質のプリプレグスクラップ材料がほとんどであるため、同社が入手する端材の品質も高い。また、このような航空宇宙構造物からのスクラップ炭素繊維は“廃棄物”でありながらも、素材自体が高品質であるため再利用は比較的容易とされており、航空機の内装、自動車用途、消費財、スポーツ用品など幅広い用途での活用が期待されることから、同社はそのためのリサイクルスキームの構築に注力している。回収された rCF は不織布、熱可塑性ペレット、3D プリ

ンテイングフィラメントなど、幅広い用途で使用されている。現在、最も需要が大きいのは rCF と PP または PA を複合化した CFRP (CFRTP) であり、消費財メーカー、スポーツ用品メーカー、自動車産業などが主な顧客となっている。

南通複源新材料科技有限公司 (FUY) は、2010 年に上海市の重大産業科学技術プロジェクト「上海交通大学大型民間航空機イノベーションプロジェクト」の資金援助を受けて rCF 回収プロジェクトの開発に着手した。2013 年から 2014 年にかけて 200 トン/年のパイロットラインの建設と試運転を開始し、2019 年には処理能力 1,500 トン/年の rCF ラインの稼働を開始した。現在、CF メーカー、CFRP メーカーおよび成形メーカーなど数十社に対して CFRP の回収処理サービスを提供している。2022 年 6 月には、中国の CFRP メーカー大手である澳豊複材科技有限公司 (澳豊複材)、樹脂メーカー國塑塑膠工業股份公司、マイクロ波熱分解技術で rCF 回収を行う安能聚綠能股份有限公司、CFRP 成形メーカーである江蘇澳盛複合材料科技有限公司などと提携し、CFRP リサイクルと回収した rCF の実用化に向けた共同開発を推進している。また、自動車メーカーとの共同実証プロジェクトも実施している。FUY が回収する製品は、プリプレグの端材や消費期限切れのロールなどの硬化前の端材のほか、釣竿や自転車、ゴルフクラブ、自動車部品、風力発電、航空機試作品など硬化後の端材も対象としている。FUY では rCF をチップ、不織布、rCF 表面フェルトなどに加工して供給している。チップの長さは 3~12mm で、コンパウンドメーカーに供給され樹脂と複合化される。不織布は rCF100% のものと、プレス成形に対応可能な熱可塑性繊維との混紡品をラインナップしている。rCF100% 品は樹脂やゴム、セメントと複合化することで、優れた導電性と強度、耐摩耗性を持つ複合材料となる。繊維密度は 1.78~1.81g/cm³、面密度は 150~1000g/m² で調整可能である。熱可塑性繊維との混紡品は PP、PA、PPS などと rCF を混紡したもので、rCF の添加率は最大 45% である。rCF 表面フェルトの面密度は 10~100g/m² で、補強材、バッテリー絶縁セパレーターなどとして使用が可能である。

新創碳谷集团有限公司 (NEWTEC) は、自動車、航空機、鉄道、エネルギーなど幅広い産業用途に向けて CFRP を供給している。複合材料の回収・リサイクルについては会社としての重要課題と位置付けており、社内に専門の CFRP 回収再生利用プロジェクトを立ち上げた。同社では熱分解による rCF 回収を実施している。rCF は所定の長さにカットしチョップドファイバーとするほか、不織布・フェルト等に加工される。チョップドファイバーは熱可塑性樹脂と複合化され、自動車の空調出口やグローブボックス、ドローンシェル、PC の筐体、楽器パネルなどの用途での展開が可能である。不織布・フェルト (ニードルパンチ不織布、ステッチフェルト) は、自動車のパネル部品などへの展開が期待される。

CATAACK-H は、化学分解により rCF だけでなくマトリックス樹脂であるエポキシも 90% 以上回収する技術を開発している。化学溶液を用いた解重合法を利用しており、rCF を取り出した後の廃液は蒸留・濃縮して再利用が可能であり、排出された有機残留物 (エポキシ分離物) は樹脂フォーミング技術によってアップサイクリングすることもできるため、廃棄物や廃液の発生がほとんどない。CFRP から回収された rCF はバージン炭素繊維 (vCF) と比較して引張強度が 90% 以上 (実験データでは 95% 以上) と高品質であり、熱による rCF 表面損傷もない。また、残留する樹脂残渣は

2%以下と高純度であるため、炭素繊維そのものの物性が維持されている。高歩留まりに加え、設備投資・維持費用も低く抑えられ、従来の熱分解法の rCF の 70%程度までコストダウンが可能であると主張している。同社では rCF 単体だけでなく、チョップドファイバー、ミルドファイバーなどの一次加工品、樹脂と複合化したコンパウンドペレット、3D 印刷フィラメントや rCF 不織布(湿式、乾式)などの二次加工品の開発も進めており、今後は車両部品などの三次応用製品の生産に向けた技術開発および設備投資にも取り組んでいる。

1.2.3 本事業の意義

上述のように各社 CFRP のリサイクル技術の開発が進められているが現状としてリサイクル産業は確立されていない。リサイクル産業として確立するための課題として①高品位な rCF の回収、②樹脂分解物の有効活用、③rCF 市場開拓の実施、④リサイクル炭素繊維の供給安定性確保などが挙げられる。これに対し本事業では、CFRP リサイクルの技術検証を行い各課題の解決に取り組む。①については新規溶媒溶解法により、熱分解法で課題となっていた rCF のダメージを低減し vCF 対比、rCF の強度低下を 10%以下への抑制を図る。②についてはエポキシ樹脂分解物を有用化合物として回収する合成ルートの確立を図る。③についてはリサイクル CFRP 物性のバージン同等化(バージン材対比 $\geq 90\%$)と用途展開を進め、出口戦略の明確化を図る。④については自社端材・廃材の活用による安定数量の確保を図る。これらを達成することによりゼロエミッションでサーキュラーエコノミーな社会実現に貢献する。

2. 本事業について

2.1 本事業の目標

前述のとおり、CFRPはCFを樹脂で固めた複合材料であり、軽量、高剛性、高強度といった特徴から、航空機、産業用途、自動車などの幅広い産業に使われている。一方で、そのリサイクル産業は確立されていないため、CFのリサイクル率は約6%（2022（令和4）年、世界）に留まり、大半は埋立や焼却廃棄処分されている。

CFRPのリサイクルが困難な要因として、CFRPを構成するマトリックス樹脂に、エポキシ樹脂等の化学分解が困難で不溶不融な熱硬化樹脂が用いられることが挙げられる。CFRPのリサイクル手段としては、樹脂を高温で熱分解する方法（熱分解法）が検討されているが、炭素繊維が劣化（強度が約40%低下）することに加え、一部樹脂残渣がCF表面に残留するため、rCFRPの物性が低下するだけでなく、rCFRP基材の作成自体が困難となり、熱可塑性樹脂とrCFが複合した炭素繊維強化熱可塑性樹脂複合材（rCFRTP）として射出成形等の一部の用途展開に限定される課題もある。さらに樹脂は二酸化炭素と水になり有効活用できない課題もあった。また、エポキシ樹脂を化学分解により有価物に変換可能な技術もほとんど存在しない。

そこで本提案では、ダメージレスかつ樹脂残渣レスでCFを回収する新規なリサイクル法（新規溶媒溶解法）を確立することを目的とし、得られたrCFはプリプレグやRTMといった連続繊維強化基材やSMC等の不連続繊維基材へ展開し、バージンCFRPに匹敵する高品位なrCFRPを作成することでCFRPリサイクル市場の拡大に貢献する。加えて、エポキシ樹脂分解物から化学変換により選択的にフェノール類を回収し、有用化合物へと変換する合成ルートも確立することも目的とし、ゼロエミッションでサーキュラーエコミーな社会実現に貢献する。

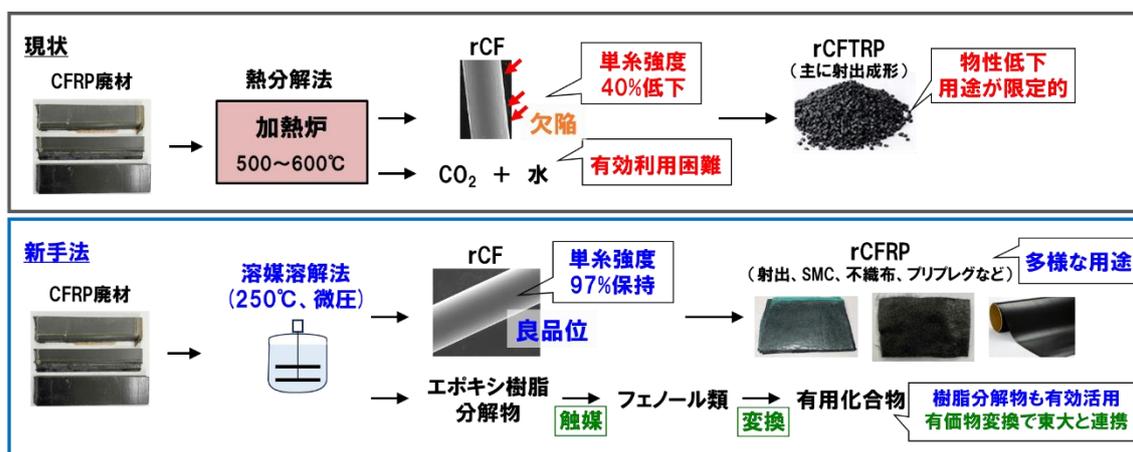


図 2-1-1 CFRP リサイクルの現状と本事業のイメージ

2.2 本事業の目標達成のための課題

本事業に向けて、予め事前検証を行った。溶媒中でCFRPの化学分解を行い、ダメージレスでrCFを回収できるとされる技術がいくつか発表されているが、当社で検証を行ったところ、硬化済のCFRP製品（航空機用CFRP硬化物）の分解は困難であり、相対的に分解難易度が低い未硬化

中間基材(未硬化状態のエポキシ樹脂が含侵された炭素繊維材料:プリプレグ)のみ分解可能であった。

一方、本提案では、2035年(令和17年)頃から急増すると予想される使用済CFRP廃材をリサイクル可能な技術を確認すべく、硬化済の航空機用CFRP端材をターゲットにダメージレスでrCFを回収可能な条件を探索した。種々の溶媒や分解剤を検討した結果、NMP溶媒中、約250℃で、分解剤としてNaOHを作用させることで、航空機用CFRP端材から樹脂残渣レスかつほぼ強度低下のないrCFを回収することができた。また、CF表面には、熱分解法に見られるような欠損がなく、良品位であった。

表 2-2-1 本技術の事前検証結果

	熱分解法	本提案	A社法	B社法
溶媒	—	NMP	水	有機溶媒
分解剤	—	NaOH	強酸・強塩基	強塩基
分解対象	対象CFRPに制限なし	対象CFRPに制限なし	硬化剤種に制限あり	硬化剤種に制限あり
rCF品質	△(劣化)	○	○	○
樹脂成分の回収	不可(CO ₂ 化)	検討予定	困難	可能性あり

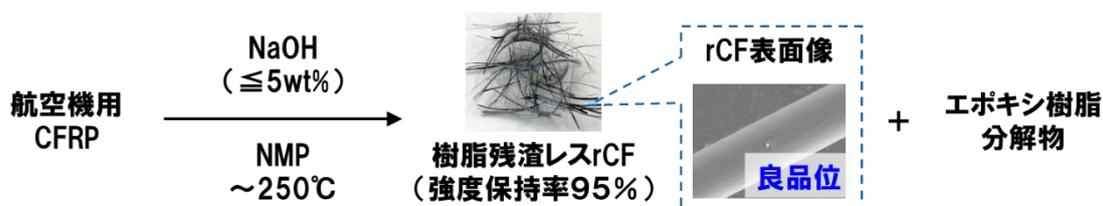


図 2-2-1 本技術でのラボ CFRP 分解試験

さらに、本提案の手法で得られたrCFをポリアミド樹脂とコンパウンドして得たrCFRTPの物性を評価した結果、バージンCFを用いた場合と同等の物性を示すことを確認した。



図 2-2-2 本技術で得られた rCF を用いたコンパウンド品の評価

以上を踏まえた新規溶媒溶解法CFRPリサイクルの今後の課題は、本提案手法のスケールアップ検討、工業プロセスの確立とコスト検証、CFPの精査、rCFの機能化(サイジング剤の付与、不織布など多様な形態への展開)とrCFRPの用途確立、CFRPリサイクル事業化のための連携ユーザー探索である。

さらに、エポキシ樹脂分解物の有価物変換に向けた調査・事前検討にも着手した。エポキシ樹脂は、不溶不融であり、通常解重合が困難であるため、エポキシ樹脂を分解して、その構成成分へと選択的に変換する手法は非常に限られた報告例しかない。一方で、本共同事業者らは、ビスフェノールA型エポキシ樹脂にアミド溶媒中、水素雰囲気下、有機ニッケル触媒を作用させることで、該エポキシ樹脂を分解し、ビスフェノールAへと選択的に変換する手法を開発している¹⁾。加えて、種々のエポキシ樹脂に含まれる共通骨格であるフェノール類へと変換する手法も開発中である。

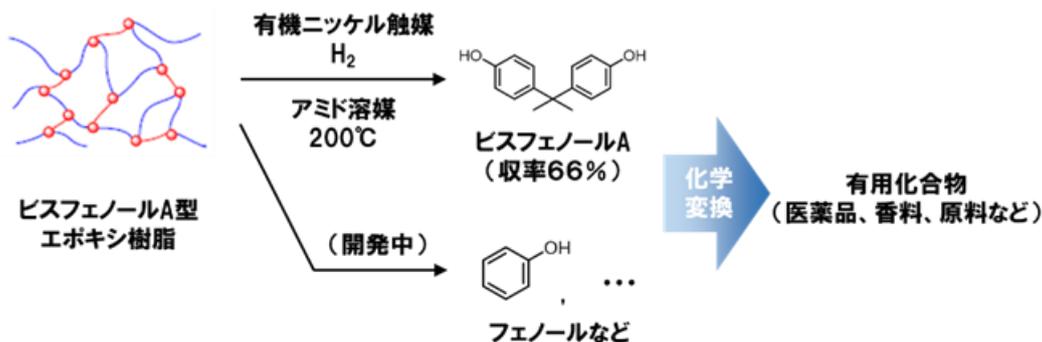


図2-2-3 エポキシ樹脂分解物の有価物変換に向けたスキーム

今後の課題は、新規溶媒溶解法と組み合わせることで、エポキシ樹脂分解物からフェノール類(ビスフェノールA、フェノールなど)へと選択的に変換する条件の確立、さらに、得られたフェノール類から医薬品、香料、樹脂およびそれら原料など有用化合物へと変換する合成ルート確立である。

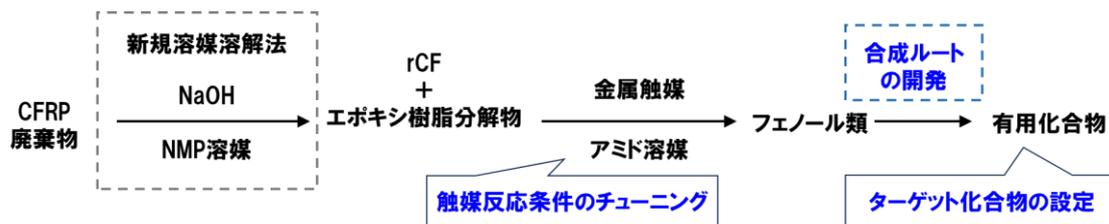


図 2-2-4 エポキシ樹脂分解物の有価物変換実証に向けたイメージ

以上の課題を達成することで、CFRP硬化物からのダメージレスCF回収と、エポキシ樹脂分解物の有用化合物回収を両立する全く新しいCFRPリサイクル技術創出を目指す。

2.3 事業化の見込み時期と出口戦略

本事業終了後、CFRP処理量300t/年(rCF生産量200t/年)のパイロットスケール設備(運転開始目標:令和10年度)、さらにCFRP処理量0.3万t/年(rCF生産量0.2万t/年)の商業設備を立ち上げ、rCFRPの用途開発を進める。本提案によるCFRPリサイクルでは、ダメージレスかつ樹脂残渣レスで、高品位なrCFの回収が期待できる。従来の熱分解法によるrCFでは、熱可塑樹脂とコンパウンドしたrCFペレット(射出成形)の開発がメインであったが、この用途に加えて、非連続繊維基材(不織布、SMCなど)や連続繊維基材(プリプレグ、RTMなど)への展開を進める。

熱可塑樹脂とコンパウンドしたrCFペレット(射出成形)に関しては、熱分解法と比較してrCFペレットの物性が向上し、バージンCFペレット同等の特性発現が期待できるので、バージンrCFペレットや熱分解法rCFペレットの置き換えを狙う。具体的にはパソコン筐体(rCF目標数量:10t/年、令和12年度)や、自動車部品(rCF目標数量:100t/年、令和12年度)、スポーツ用途への展開を行う。

さらに、市場成長率の高い自動車向け不連続繊維強化基材への適用を狙い、不連続繊維形態のrCFから製造できるrCF不織布やSMC(Sheet Molding Compound)基材を作成し用途展開を行う。自動車向けは軽量化・CFP削減ニーズが高く、アルミダイキャスト代替(インバーター等のEV部品)としてrCFRPの引き合いが大きい。

CFRP市場の圧倒的シェアを有する連続繊維強化基材への適用を狙い、不連続rCFを紡績することで、連続糸ライクな取り扱いが可能となるrCF紡績系に加工し、rCF織物(RTM成形)や一方向基材(プリプレグ)、引抜材などを作成し用途展開を行う。

これらの用途拡大を進め、CFリサイクル率の飛躍的な拡大を狙う。

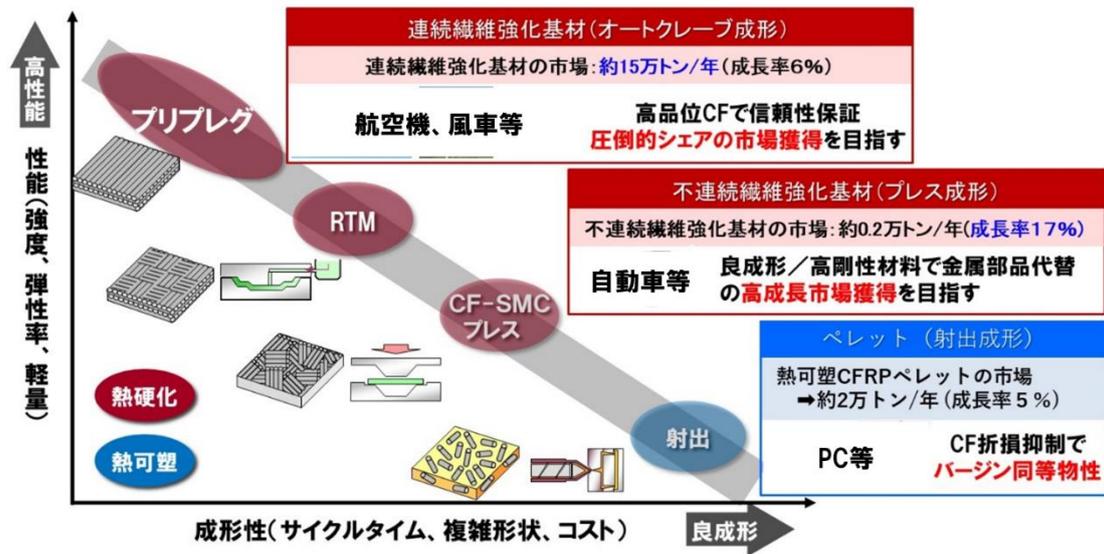


図 2-3-1 CFRP 成形加工法

さらに波及効果として、エポキシ樹脂分解物の有価物変換の技術が確立できれば、CFRP廃材のみにとどまらず、塗装剤や接着剤や封止材等のエポキシ樹脂単体のリサイクルにも応用できる。エポキシ樹脂単体の市場は2024年に355万t(エポキシ樹脂市場規模調査 2024)であり、CFRPの市場18万t(2023年度リサイクルCFRP市場の展望)と比較して大きく、本技術実証によりCFRPの飛躍的削減が期待できる。

3. 本事業の成果(新規溶媒溶解法による CFRP リサイクルに関する技術開発)

3.1 CFRP の解重合検討

3.1.1 CFRP 解重合ラボ検討

まず、溶媒中での CFRP 分解のイメージ図を示す。以下のように、まず、不溶不融なエポキシ樹脂が溶媒で膨潤し、ここに分解剤が作用する必要があると考えられたことから、膨潤率の高い溶媒を選定することとした。

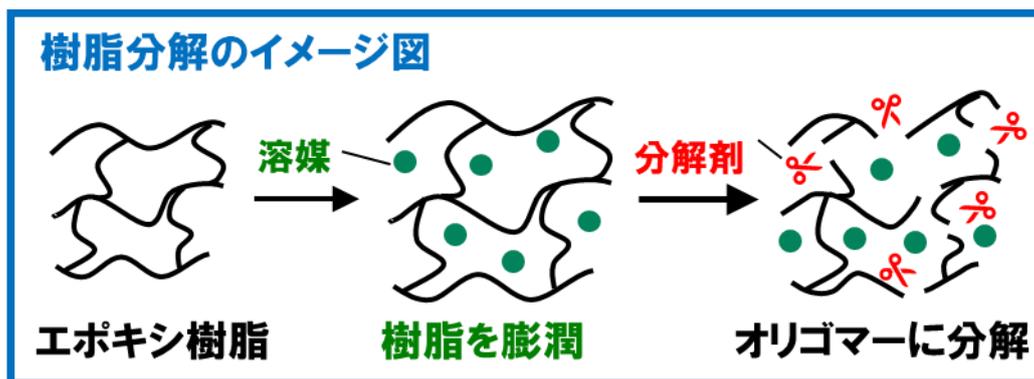


図 3-1-1 エポキシ樹脂分解のイメージ図

各種溶媒から、高沸点溶媒を中心に膨潤率を測定し、以下の図に結果を示した。用いた芳香族アミン硬化エポキシ樹脂の構造とともに示す。膨潤率の高い NMP、DMI のうち、安価な NMP を選定し、本技術に用いる溶媒とした。

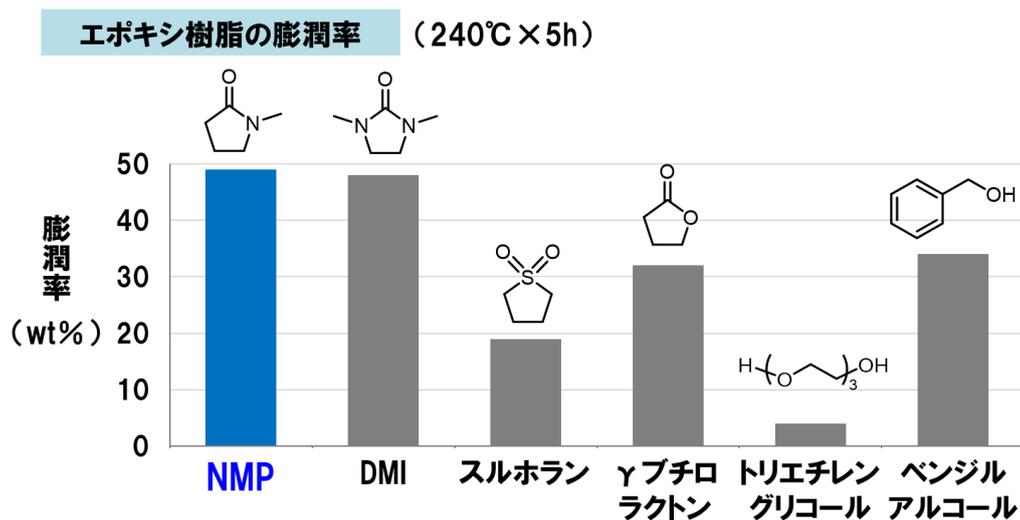


図 3-1-2 各種溶媒に対する膨潤率

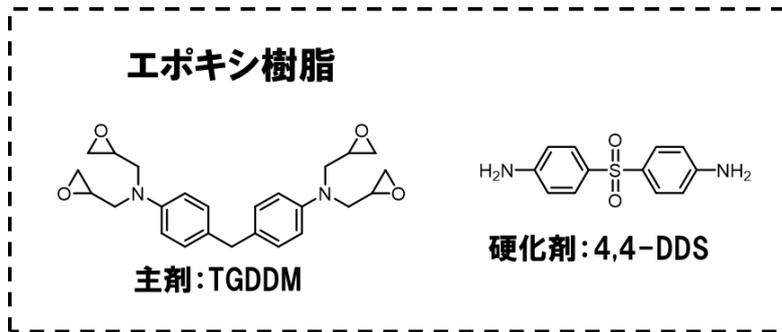


図 3-1-3 試験に用いたエポキシ樹脂の構造

次に、分解剤を選定するため、NMP 中、240℃×2h 条件にて、酸、塩基を検討した。以下の結果から、酸より塩基の方が分解効率に優れることがわかった。特に、分解剤としてNaOHを用いて、250℃で5時間反応することで、樹脂残渣のない r-CF を回収することが出来た。

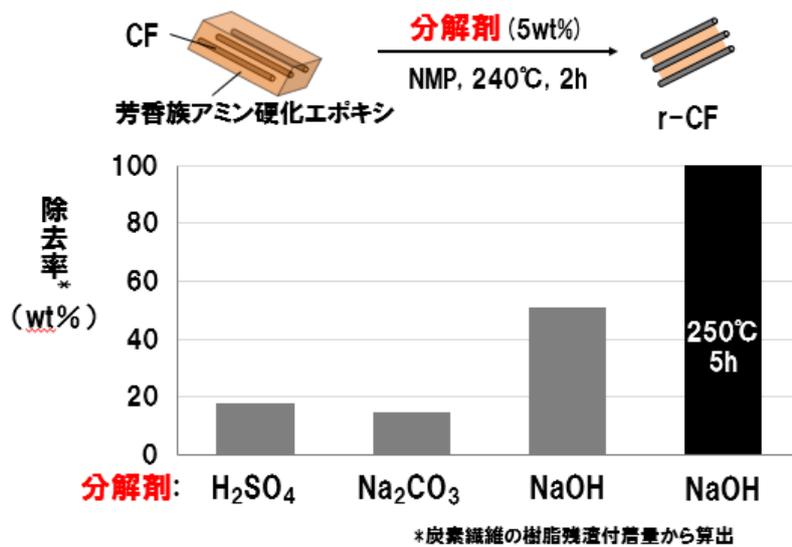
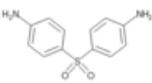
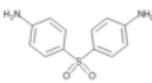
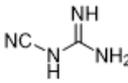
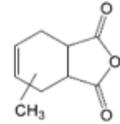


図 3-1-4 分解剤効果の比較

本条件にて、現行航空機用の CFRP だけでなく、次世代航空機用 CFRP、あるいは産業用 CFRP といった様々な CFRP の分解を検討した。結果を次の表に示したように、様々な CFRP に対して本技術は有効であり、いずれの CFRP からも樹脂残渣の少ない高品位な rCF が回収できた。なお、本技術を、以下では NMP 溶解法とも表記する。

表 3-1-1 種々の CFRP 分解試験結果

サンプル	芳香族アミン硬化CFRP-1	芳香族アミン硬化CFRP-2	DICY硬化CFRP-1	酸無水物硬化CFRP	ビニルエステル系CFRP
用途	現行航空機	次世代航空機	産業	産業	風車
硬化剤種					ラジカル反応
分解率*(%)	97	99	99	99	99

*rCFの樹脂残渣量から算出

本条件で種々の CFRP を分解できることが確認できた一方、本条件は NMP を沸点超の温度で加熱する加圧条件での反応であり、対応可能な試作先の制限や、適用できる設備、プロセスに制限がある点に改善の余地があった。

そこで、本分解条件の常圧反応化を狙い、あらためて高沸点溶媒と塩基をスクリーニングし、結果を次の図に示した。

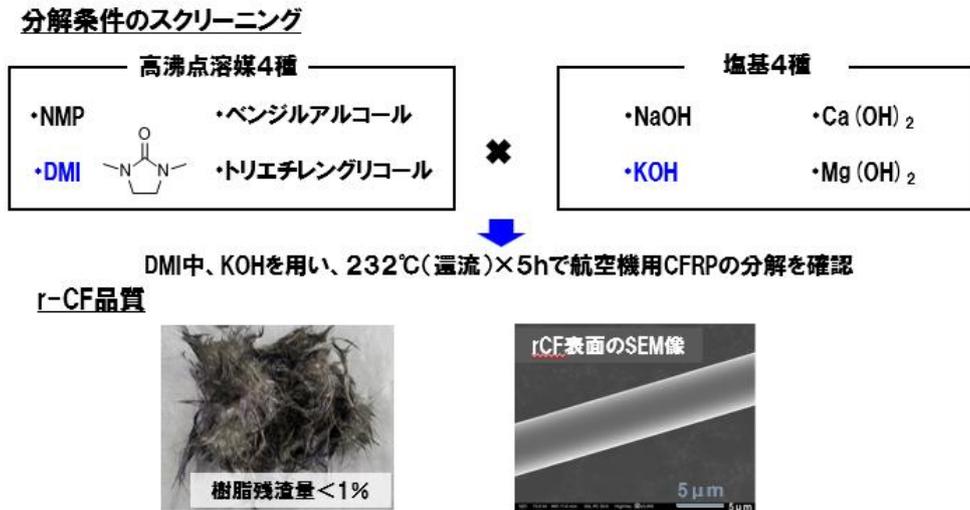


図 3-1-5 分解条件のスクリーニングと rCF 品質

分解条件検討の結果、DMI 溶媒中、KOH を用いて、沸点還流条件で反応を行うことで、航空機用 CFRP の分解が可能であり、樹脂残渣の少ない(<1%)rCF が回収できることを確認した。以下、この条件を DMI 溶解法とも記載する。今後NMP溶解法と並行して、DMI溶解法の検証も進める。

3.1.2 CFRP 端材の加工

前記 NMP 溶媒中での解重合、および DMI 溶媒中での解重合のスケールアップ試作には、航空

機用 CFRP 廃材を使用した。元の CFRP 廃材の形態を下記図に示すが、長さ約2mあり、そのままの形態では、試作先の装置で使用することが困難であったため、約5cm角に細断して用いることとした。



図 3-1-6 CFRP 廃材の形態

以下に CFRP 廃材細断後の写真を示す。



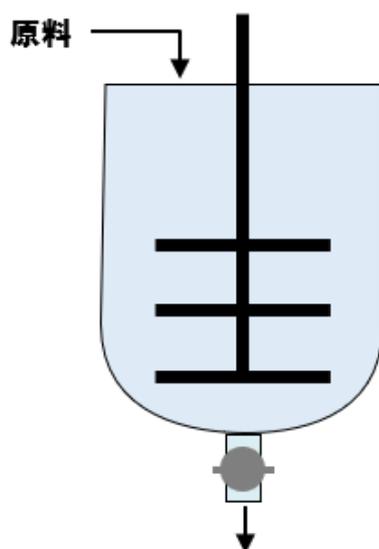
図 3-1-7 CFRP(細断後)の形態

CFRP 廃材は約5cm角に細断した。なお、厚みは約2cmであった。本形態の廃材約100kgを用意し、後述する6000L 反応釜での試作に用いた。

3.1.3 CFRP 解重合スケールアップ試作

NMP 溶媒中でのスケールアップ試作を外注先にて実施した。以下にスケールアップ試作の条件を記載した。なお、ラボ解重合条件は、CFRP/NMP=1/10の重量比、NaOH濃度は5質量%(/NMP)を基本としていたが、反応溶液の流動性と粘度を適正化し、スケールアップは、CFRP/NMP=1/30、NaOH濃度は0.75質量%(/NMP)にて実施した。

6000L反応釜イメージ



試作条件

CFRP端材:100kg(航空機端材)
NMP:3000kg
NaOH:22.5kg
反応条件:250°C(加圧条件)×5hr
攪拌回転数:45rpm

図 3-1-8 6000L スケールアップ試作条件と反応釜イメージ

航空機用 CFRP 廃材約 100kg を用いて試作の結果、下段のように、収量 61kg、収率 91%で樹脂残渣の少ない高品位な rCF が回収できた。その他特性の分析は、次章にて記載した。

試作結果



・収量:61kg
・収率:91%で
・樹脂残渣:<0.1%(TGA)

試作したrCF(一部)

図 3-1-9 6000L スケールアップ試作結果

本試作は、底栓弁からrCFを抜き出して回収する計画であった一方、試作時は底栓弁バルブでrCF詰まりが生じ、底栓弁からrCFをほとんど抜き出すことは出来なかった。今後、解重合工程プ

ロセス(バルブからrCF を抜き出す条件)の確立が課題であり、ラボ検討を進める。なお、反応時の内液性状も参考として以下図に記載する。



図 3-1-10 反応開始時の反応釜内液

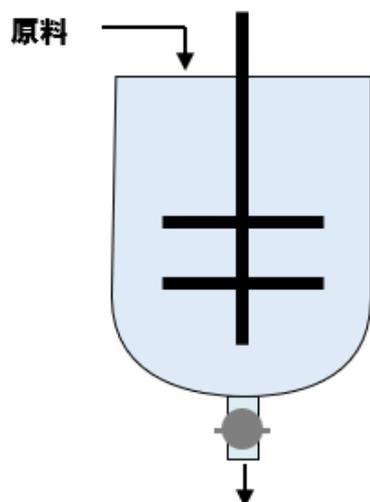


図 3-1-11 反応終了時の反応釜内液

次に、DMI 溶媒中でのスケールアップ試作も外注先にて実施した。以下にスケールアップ試作

の条件を記載した。

200L反応釜イメージ



試作条件

CFRP端材:0.3kg(航空機端材)
DMI:150kg
tBuOK:2.3kg
反応条件:232°C(還流)×5hr
攪拌回転数:50rpm

図 3-1-12 DMI 溶解法 200L スケールアップ試作条件と反応釜イメージ

DMIを溶媒に用いた常圧条件であっても、下図のように、収率92%で樹脂残渣の少ない高品位なrCFが回収できた。その他特性の分析は次章に記載した。



図 3-1-13 200L スケールアップ試作回収 rCF

なお、反応時の内液性状も参考として以下図に記載する。



図 3-1-14 反応開始時の反応釜内液



図 3-1-15 反応終了時の反応釜内液

ここで得られたrCF を用いて、次章以降で記載するrCF の機能化、リサイクル CFRP の開発を進めた。

3.1.4 固液分離方法の検討

解重合後のrCF とエポキシ樹脂分解物を含む溶液部の分離は、ラボ検討結果をもとにスケールアップ試作では加圧ろ過で実施した。また、後述する CFRP 解重合工程の GHG 排出量の試算もラボ加圧ろ過時の含液率をもとに、洗浄効率を考慮して試算している。ここで、含液率は、加圧ろ過時のケーキ中のrCF と、ケーキ中に含まれる液相部の比率であり、含液率が小さくなるろ過方法ほど、洗浄効率が高く、少ない洗浄回数(少ない溶媒量)で洗浄できるため、GHG 排出量も小さくなりやすい。そこで、LCA 精緻化に向けたプロセス検討として、固液分離方法を検討した。

ラボ加圧ろ過条件では、ケーキの含液率は約 300%であり、この値をベースに後述の GHG 排出量を試算しているが、含液率の低減(洗浄効率向上)を狙い、遠心分離機による固液分離を検討した。その結果、ラボ小型遠心分離機でrCF とエポキシ樹脂分解物を含む液相部を固液分離した場合、含液率を約 40%まで低減できることがわかった。今後は、遠心分離機でのプロセス性検証を進める。

3.2 rCF の評価

ラボ検討で得られたrCF や、その表面処理を行ったrCF、あるいはスケールアップ検討で得られたrCF の評価を行った。以下に評価結果の詳細を記載する。

3.2.1 ラボモデル CFRP 由来 rCF での評価結果

まず、東レ(ラボ)で製造した航空機用処方模擬したモデル CFRP をリサイクル原料として用いて、熱分解法(550°C、30分、空気下)で得られたrCF(熱分解法rCF)、および同 CFRP をラボ NMP 溶解法で処理して回収したrCF(NMP 溶解法rCF)の XPS 分析を、このモデル CFRP の製造に用いたバージン CF とあわせて行った。

XPS(X 線光電子分光法)の原理や特長は次のとおりである、超高真空中で試料表面に軟 X 線を照射し、表面から放出される光電子をアナライザーで検出する。光電子が物質中を進むことができる長さ(平均自由行程)が数 nm であることから、本分析手法における検出深さは数 nm となる。物質中の束縛電子の結合エネルギー値から表面の元素情報が、また各ピークのエネルギーシフトから価数や結合状態に関する情報が得られる。さらにピーク面積比を用いて定量することができる。

以下に、まずは測定結果を示す。

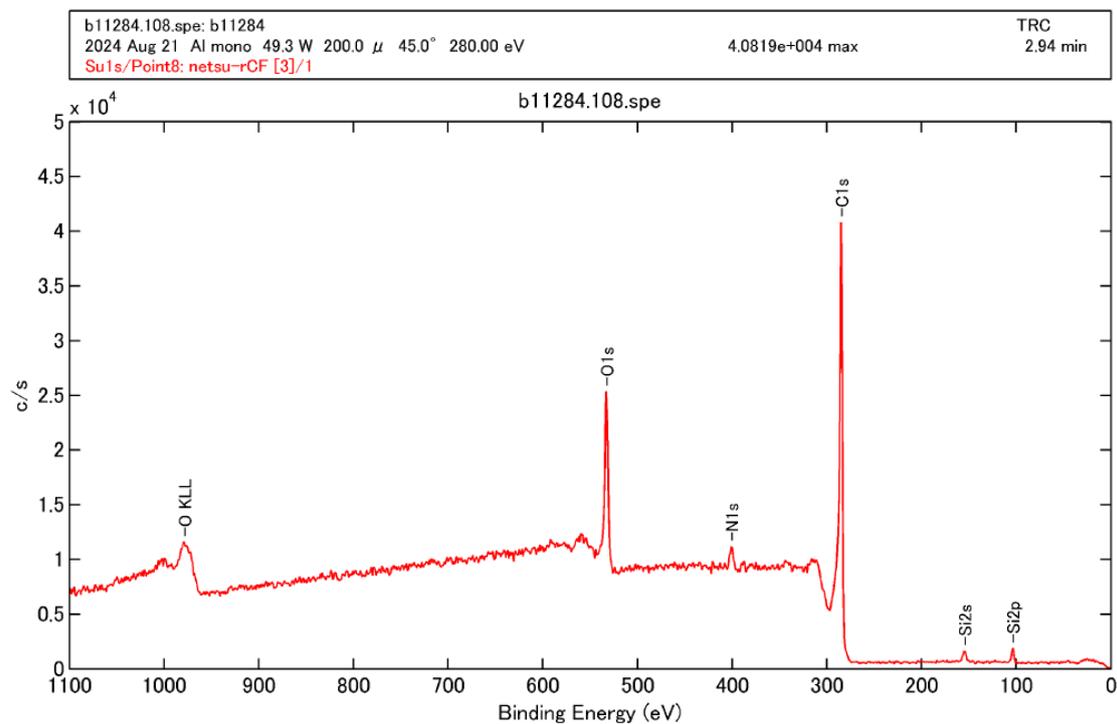


図 3-2-1 熱分解法rCF ワイドスキャン

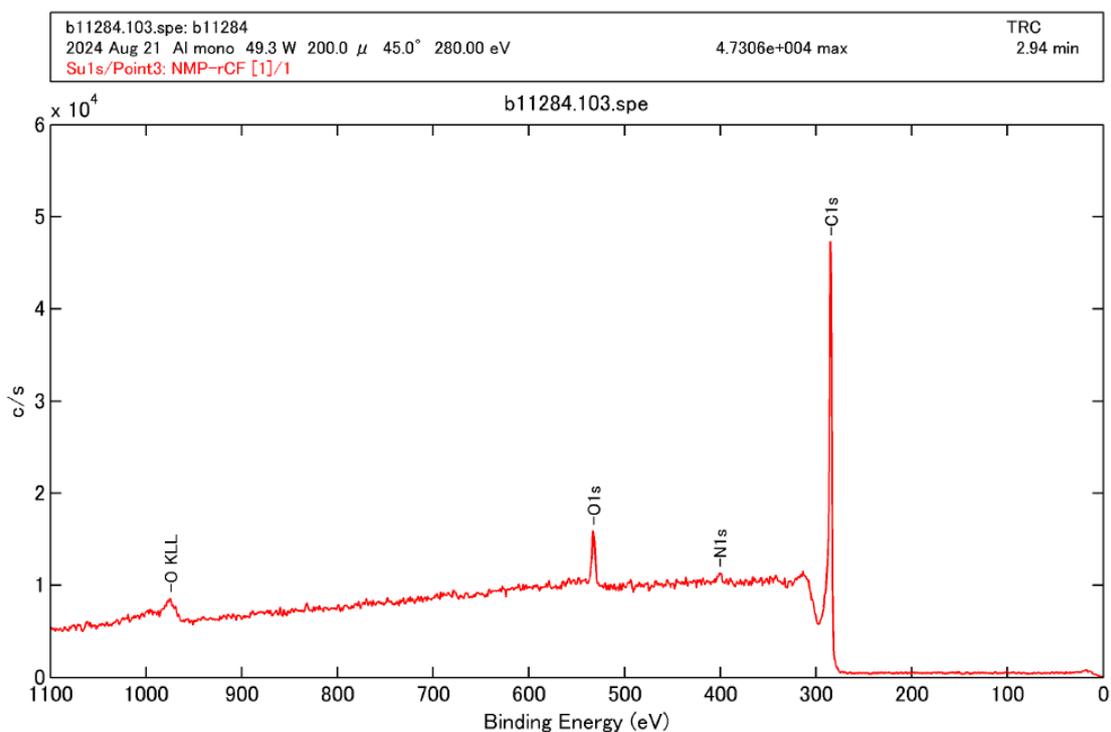


図 3-2-2 NMP 法rCF ワイドスキャン

b11284.101.spe: b11284
2024 Aug 21 Al mono 49.3 W 200.0 μ 45.0° 280.00 eV
Su1s/Point1: vCF [1]/1

4.2981e+004 max
TRC
2.94 min

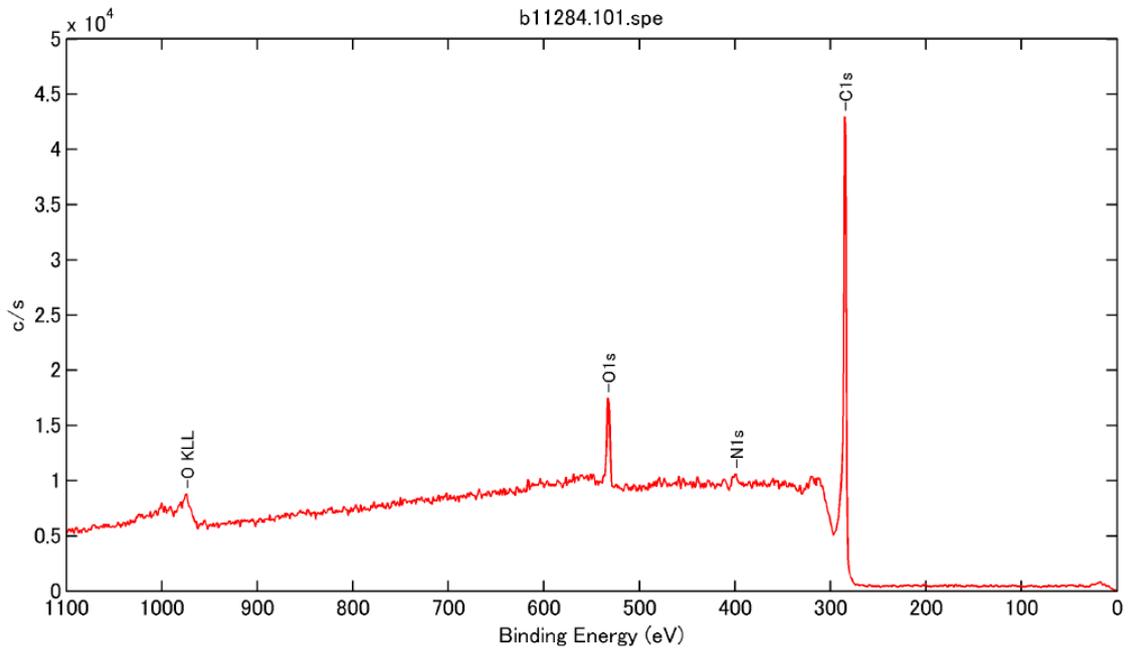


図 3-2-3 バージン CF ワイドスキャン

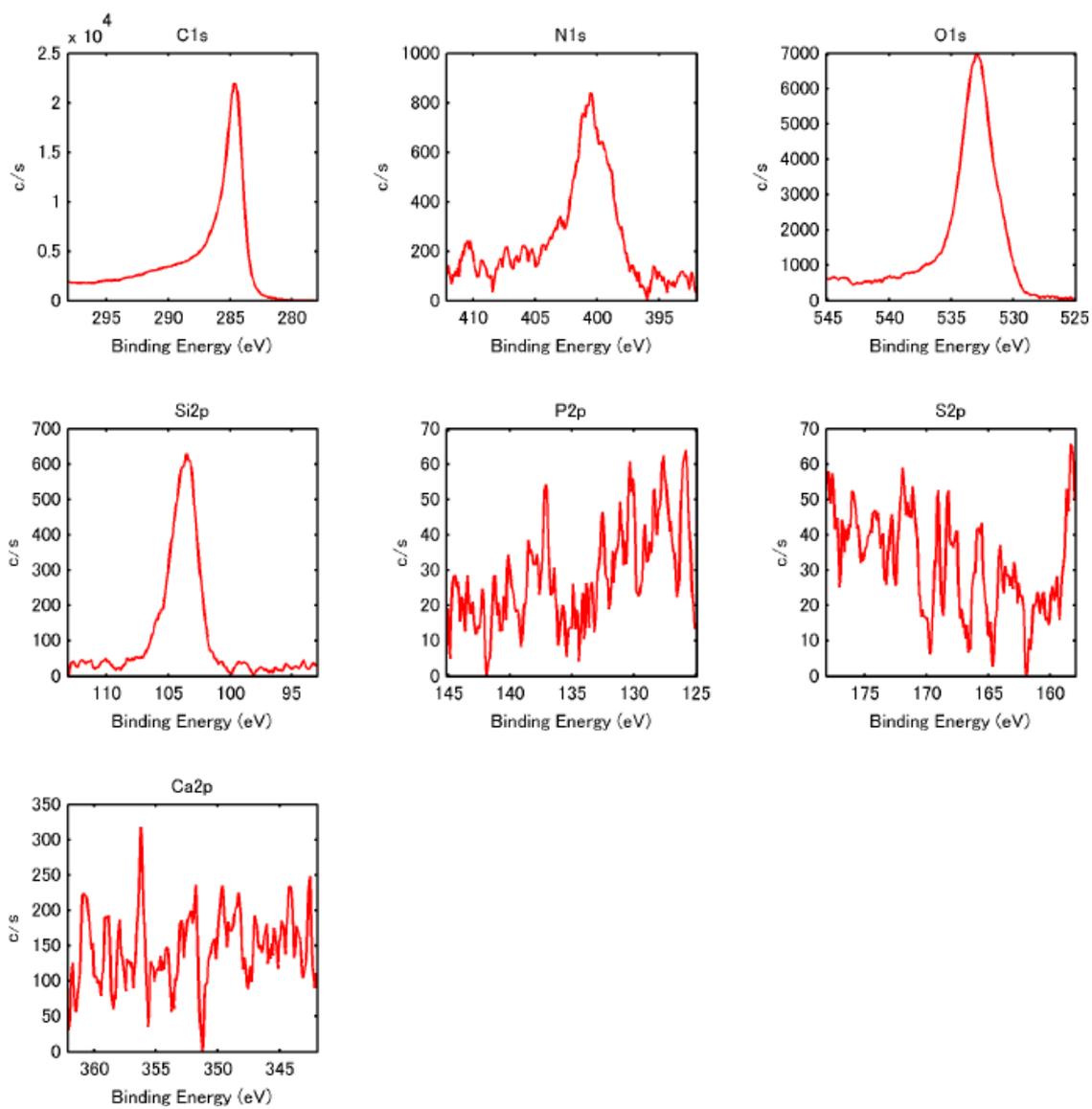


図 3-2-4 熱分解法rCF ナローキャン

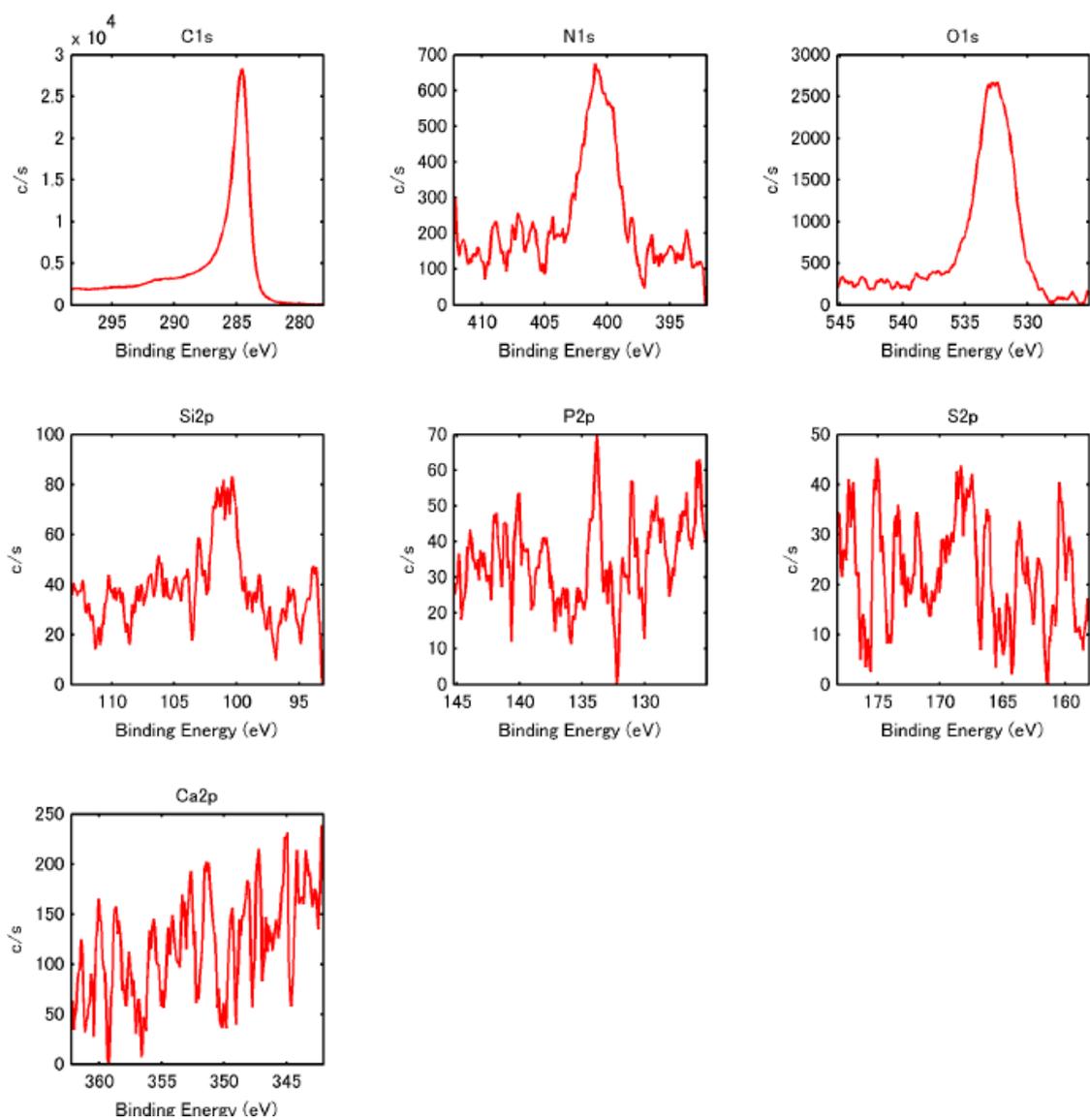


図 3-2-5 NMP 溶解法rCF ナローキャン

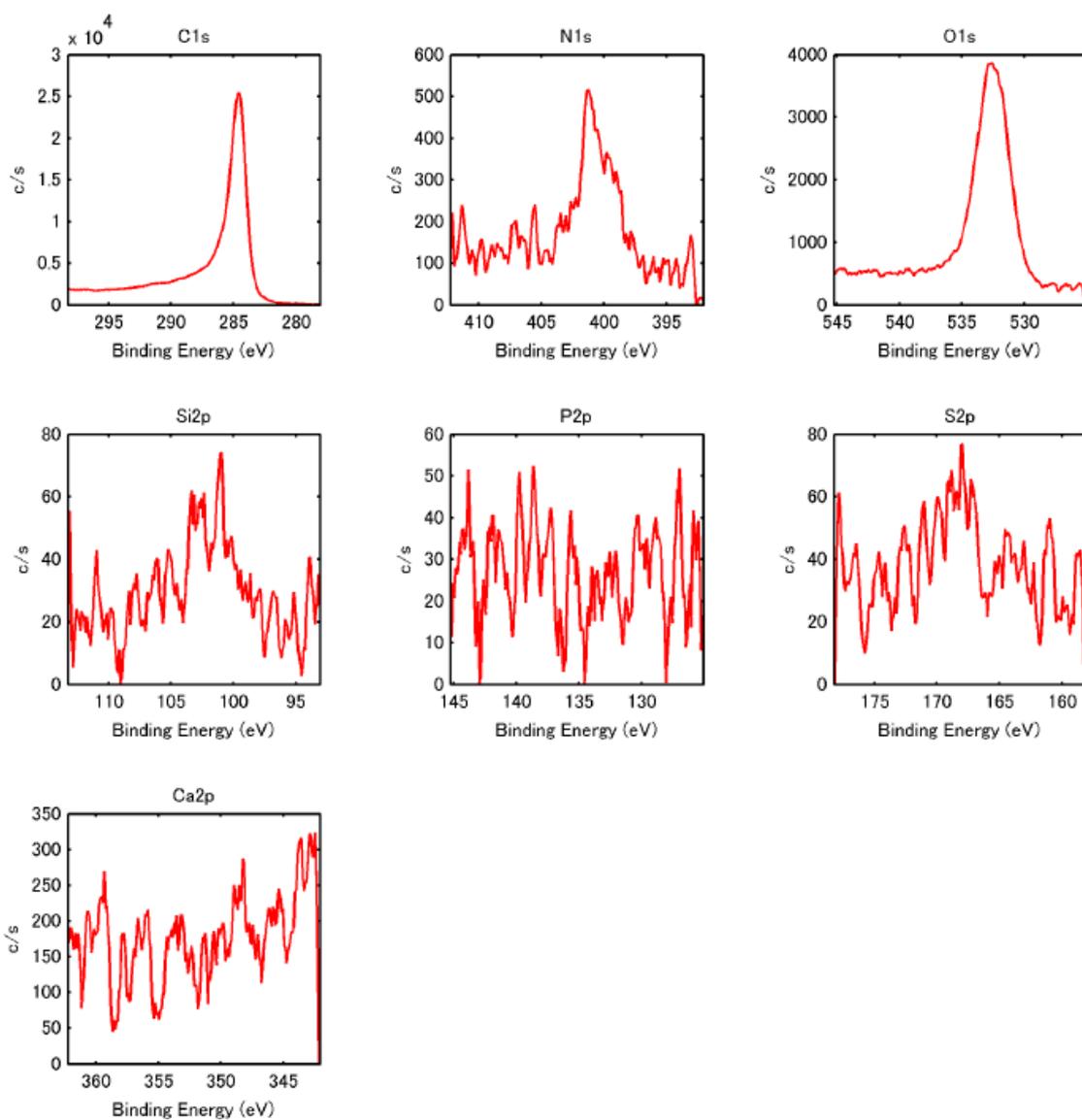


図 3-2-6 バージン CF ナローズキャン

次に、得られたスペクトルから元素組成、原子数比を計算した結果を以下の表に示す。

表 3-2-1 元素組成 (atom%)

	C	N	O	Si	S
熱分解法 rCF	81.9	2.5	13.9	1.8	—
NMP 溶解法 rCF	92.1	1.6	6.0	0.2	—
バージン CF	90.3	1.4	8.1	0.2	0.1

— : 検出下限以下

表 3-2-2 原子数比(炭素原子基準)

試料名	N/C	O/C	Si/C	S/C
熱分解法 rCF	0.030	0.170	0.021	—
NMP 溶解法 rCF	0.018	0.066	0.002	—
バージン CF	0.015	0.089	0.002	0.001

— : 検出下限以下

上記表のとおり、検出元素は、炭素、窒素、酸素、ケイ素、硫黄(バージン CF のみ、微量)であった。熱分解法 rCF はバージン CF に比べて、窒素、酸素、ケイ素が多かった。このため、熱分解法 rCF 表面には酸素官能基(および窒素を含む官能基)が多いことや、樹脂の残渣物が検出されている可能性が考えられる。なお、熱分解法 rCF で検出された酸素には、ケイ素化合物(酸化ケイ素など)に由来するものも多く含まれると推定される。

一方、NMP 溶解法 rCF はバージン CF に比べて酸素がやや少ないものの、2 試料の元素組成値は近い値を示した。

次に、上記3種類の CF で TOF-SIMS(飛行時間型二次イオン質量分析法)分析を行った。その原理等は次のとおりである。超高真空中においた試料表面にパルス化されたイオン(一次イオン)が照射され、試料表面から放出されたイオン(二次イオン)は一定の運動エネルギーを得て飛行時間型の質量分析計へ導かれる。同じエネルギーで加速された二次イオンのそれぞれは質量に応じた速度で分析計を通過するが、検出器までの距離は一定であるためそこに到達するまでの時間(飛行時間)は質量の関数となり、この飛行時間の分布を精密に計測することによって二次イオンの質量分布、すなわち質量スペクトルが得られる。質量スペクトルを解析することにより試料表面に存在する有機物や無機物を同定することができ、そのピーク強度から存在量に関する知見を得ることができる。また、一次イオンビームを 1 μm 以下に収束させることにより、微小部の分析や高空間分解能でのイメージング測定(分布観察)が可能である。なお、本分析手法における検出深さは数 nm 以下である。

TOF-SIMS スペクトルにおいて観測された主なピークと由来する成分について下表にまとめた。

表 3-2-3 TOF-SIMS において観測された主なピーク

成分	正二次イオン	負二次イオン
CN 構造 (主に CF) *		C_xN^-
CNO 構造 (主に CF) *		C_xNO^-
有機物および CF に共通		C_x^- , C_xH^-
脂肪族炭化水素	$^{41}C_3H_5^+$, $^{55}C_4H_7^+$ など	
芳香族炭化水素	$^{77}C_6H_5^+$, $^{91}C_7H_7^+$ など	
ジブチルヒドロキシトルエン構造	$^{219}C_{15}H_{23}O^+$	
フタル酸エステル	$^{149}C_8H_5O_3^+$	
カルボン酸またはエステル		$^{45}CHO_2^-$, $^{59}C_2H_3O_2^-$, $^{71}C_3H_3O_2^-$
アルキル四級アンモニウム (またはアルキルアミン)	$^{74}C_4H_{12}N^+$, $^{130}C_8H_{20}N^+$	
ポリジメチルシロキサン	$^{147}Si_2OC_5H_{15}^+$, $^{207}Si_3O_3C_5H_{15}^+$ など	
無機 Si 成分		$^{77}SiO_3H^-$, $^{137}Si_2O_5H^-$
アルキルスルホン酸		$^{249}C_{12}H_{25}SO_3^-$
硫酸化物		$^{80}SO_3^-$, $^{97}HSO_4^-$
$(C_3F_6O)_n$ 構造のパーフルオロポリエーテル		$^{163}C_3F_5O_2^-$, $^{185}C_3F_7O^-$, $^{329}C_6F_{11}O_3^-$, $^{351}C_6F_{13}O_2^-$ など
無機元素	$^{23}Na^+$, $^{39}K^+$, $^{40}Ca^+$, $^{208}Pb^+$	$^{19}F^-$, $^{35}Cl^-$
CF で不明な有機物	m/z 290, 348	
rCF で不明な有機物	m/z 301, 309	

(*)一般に TOF-SIMS ではカーボンの感度は低く、特徴的なピークが特に存在しない。しかし、CF の場合は構造中に含まれる CN 構造や CNO 構造由来のピークが観測される。

次に、総二次イオン強度による規格化強度(スペクトル全体の合計強度に対する各ピーク強度の割合)を用いて、検出成分量について試料間比較を行った。

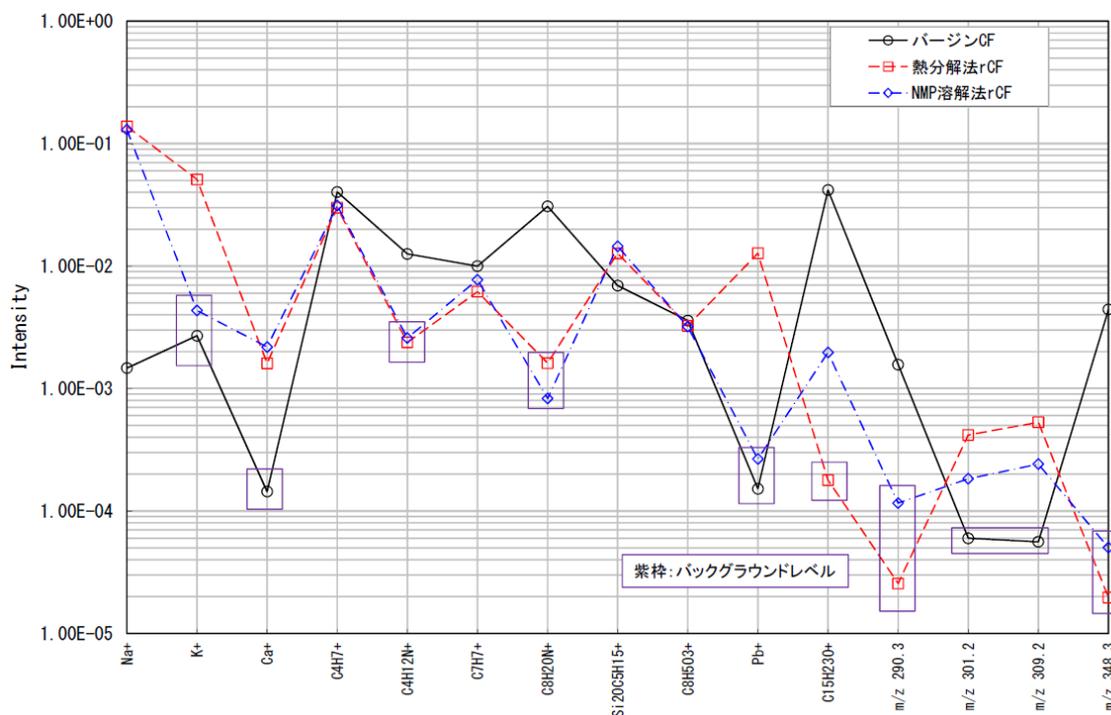


図 3-2-7 主な正二次イオンのピーク強度の比較(規格化)

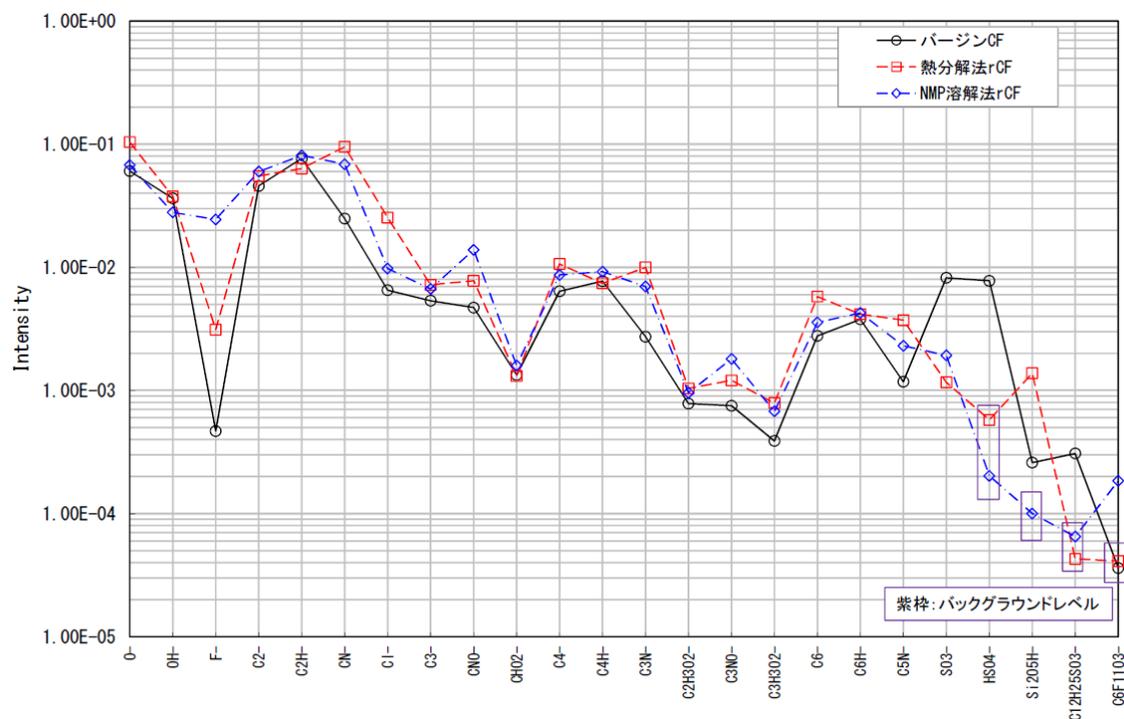


図 3-2-8 主な負二次イオンのピーク強度の比較(規格化)

さらに、バージン CF と 2 つの rCF を比較した結果を下表にまとめた。2 つの rCF に共通して、CN 構造および CNO 構造がバージン CF よりも増加する傾向が認められた。このことから、CF 最表面における化学構造がリサイクル前後で異なると推察される。

表 3-2-4 TOF-SIMS 検出成分の比較

	バージン CF よりも多い成分
2 つの rCF に共通	CN 構造、CNO 構造 カルボン酸またはエステル (C ₃ H ₃ O ₂) ポリジメチルシロキサン Na、Ca、F、Cl 不明な有機物 (正 m/z 301, 309)
熱分解法 rCF	無機 Si 成分 K、Pb
NMP 溶解法 rCF	パーフルオロポリエーテル

次に、rCF 間で比較した結果を下表にまとめた。熱分解法では CN 構造が、NMP 溶解法では CNO 構造が他方よりも多く検出された。このことから、CF 最表面における化学構造はリサイクル法によって異なると推察される。

表 3-2-5 rCF 間の比較

	他方よりも多い成分
熱分解法 rCF	CN 構造 無機 Si 成分 K、Pb、Cl 不明な有機物 (正 m/z 301, 309)
NMP 溶解法 rCF	CNO 構造 ブチルヒドロキシトルエン構造 硫酸化物 (SO ₃) パーフルオロポリエーテル

以上をまとめると、バージン CF と 2 つの rCF を比較したところ、2 つの rCF に共通して、CN 構造および CNO 構造がバージン CF よりも増加する傾向が認められた。このことから、CF 最表面における化学構造がリサイクル前後で異なると推察される。rCF 間で比較したところ、熱分解法では CN 構造が、NMP 溶解法では CNO 構造が他方よりも多く検出された。このことから、CF 最表面における化学構造はリサイクル法によって異なると推察される。

さらに、前記3種類のCF(バージンCF、熱分解法rCF、NMP溶解法rCF)の表面形態観察をSEMで行った。SEMとは、走査電子顕微鏡の略称であり、その原理などは以下のとおりである。一般的には電子銃から放出された高速電子ビームが、電磁レンズによって収束され、試料表面に照射される。照射された電子は、試料表面の原子や分子と相互作用を起こし、二次電子や反射電子を放出する。これらの放出電は、各検出器によって収集され、処理され、画像として表示される。SEMは、高解像度、高倍率、高感度、高コントラストの観察が可能で、また、試料表面の形状を観察することができるため、微細加工や表面処理などの分野でも活用されている。

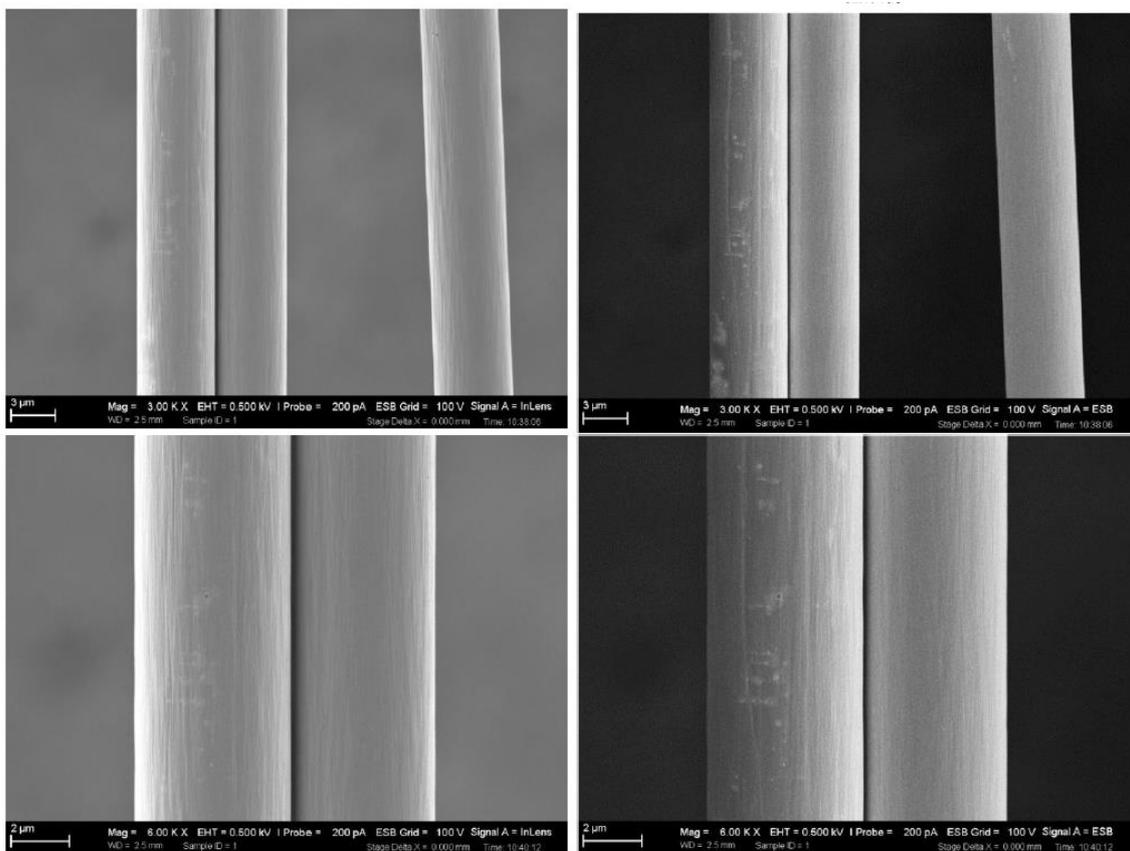


図 3-2-9 バージンCFのSEM像

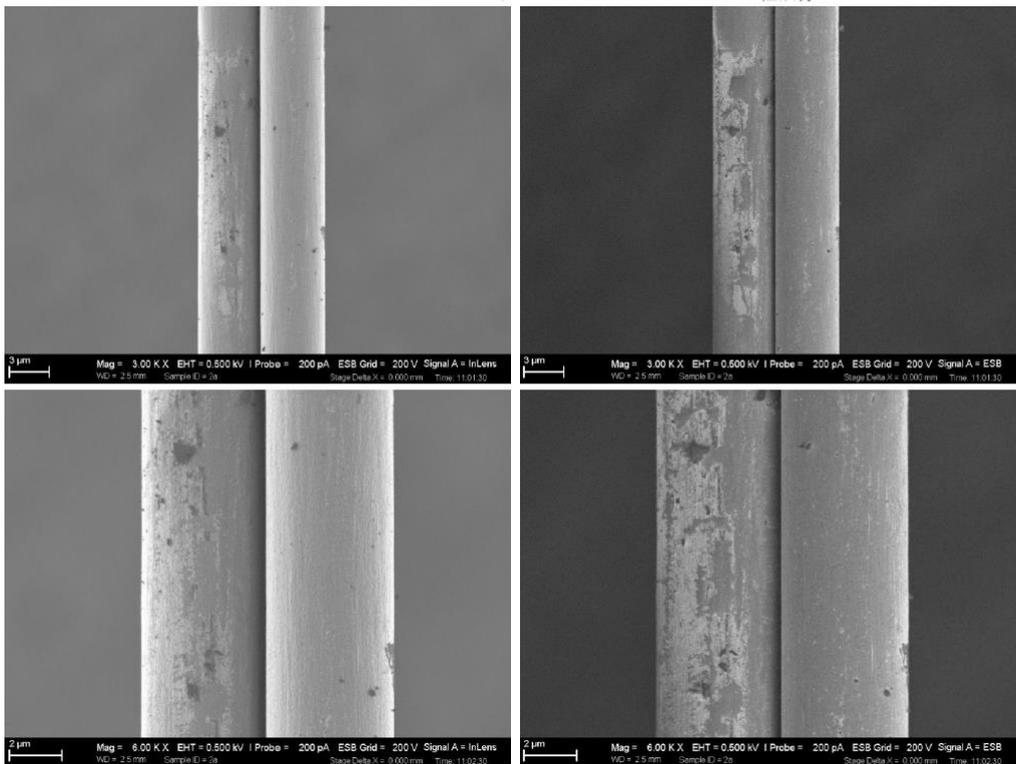


図 3-2-10 熱分解法rCF の SEM 像

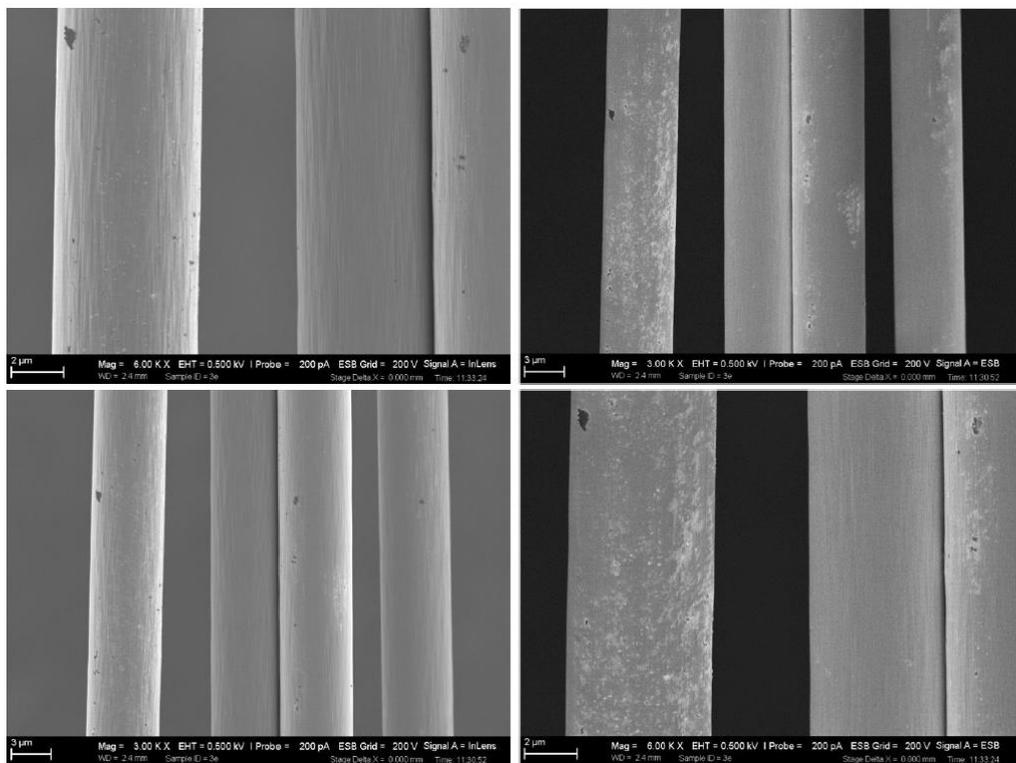


図 3-2-11 NMP 溶解法rCF

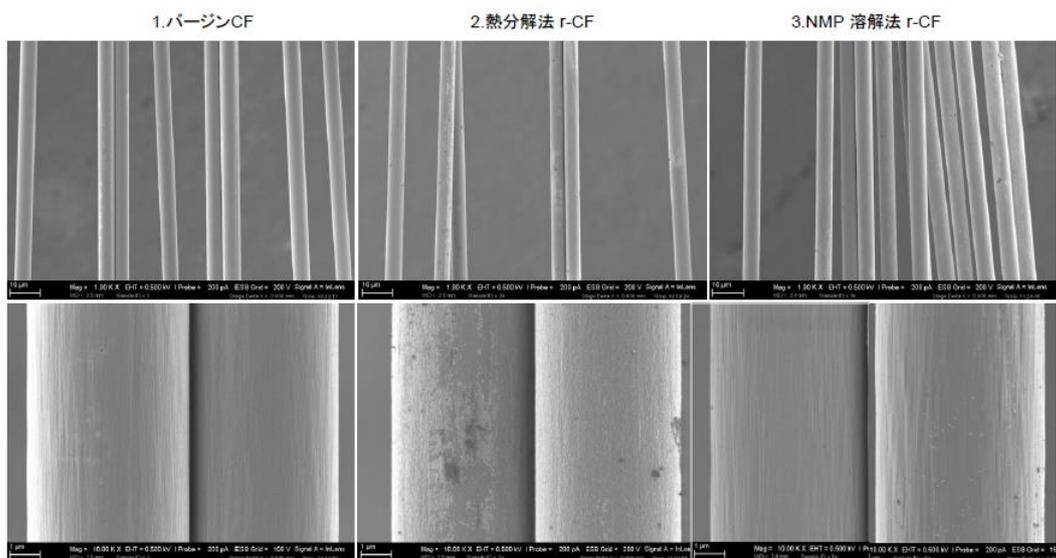


図 3-2-12 SEM 像の比較結果

前記 SEM 像から、NMP 溶解法 rCF とバージン CF で糸表面の形態は差異は小さかった。拡大像から、糸表面に樹脂の残渣と推測される物質が認められ、付着量は熱分解法 rCF が最も多く、NMP 溶解法 rCF でも若干確認された。一方、バージン CF ではほとんど認められない。樹脂残渣の形態は、リサイクル法によって異なるように見られ、熱分解法 rCF では粒状だが、NMP 溶解法 rCF では粒状性は無く、残渣有機物が付着したような形態であった。

次に、前記3種類のCF(バージンCF、熱分解法rCF、NMP溶解法rCF)の単糸引張強度試験を下記に示す条件にて行った。

- ・ 参考試験規格 : JIS R1657
- ・ 試験種類 : 単繊維引張試験
- ・ 使用装置 : STB-1225S(A&D製)
- ・ 試験数 : 20本×3ロット[※]、計60本
- ・ 試験温度 : 室温
- ・ クロスヘッド速度 : 2mm/min
- ・ 試験雰囲気 : 大気中
- ・ 試験片長 : 45mm
- ・ ゲージ長 : 25mm

以下に、荷重-クロスヘッド変位曲線の図、各測定結果の表、および結果をまとめた表を示す。

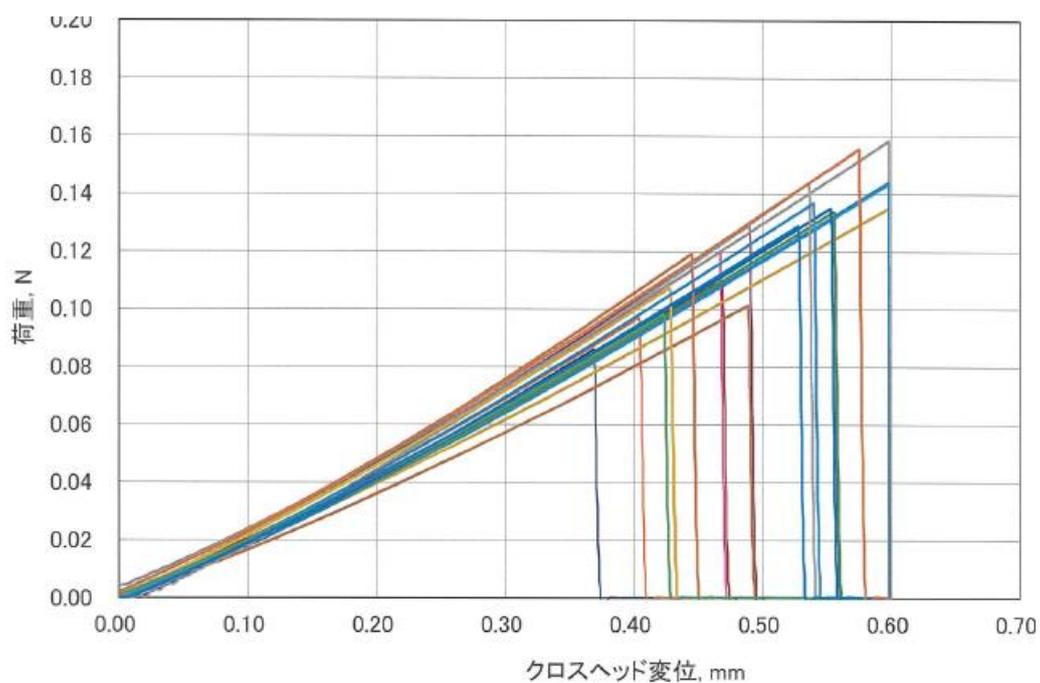


図 3-2-13 バージンCFの荷重-クロスヘッド変位曲線

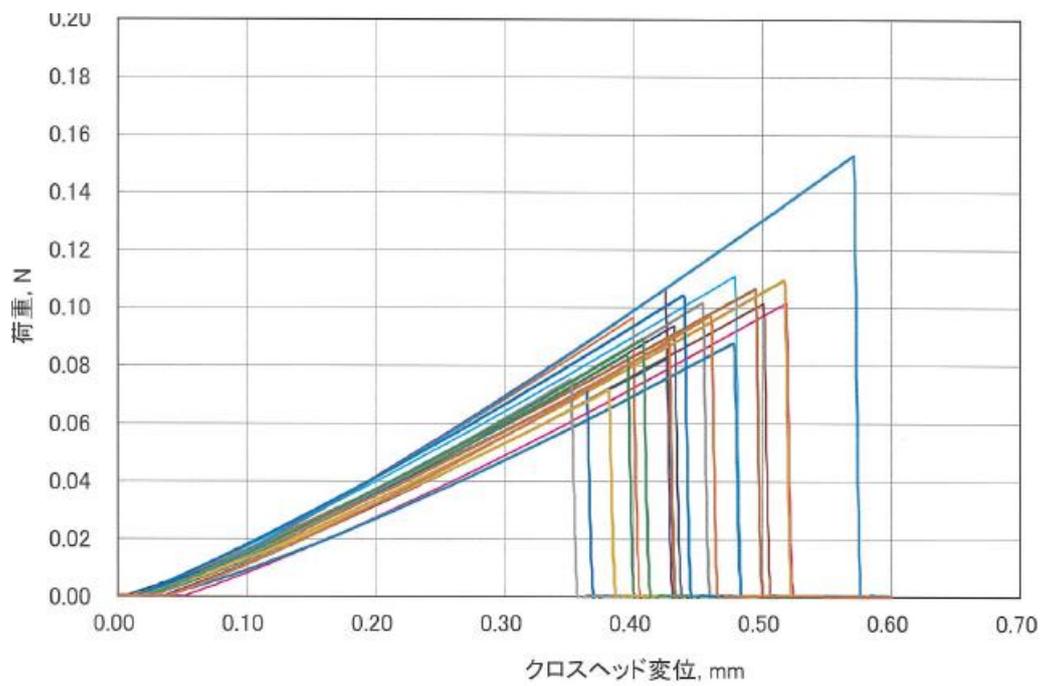


図 3-2-14 熱分解法 rCF の荷重-クロスヘッド変位曲線

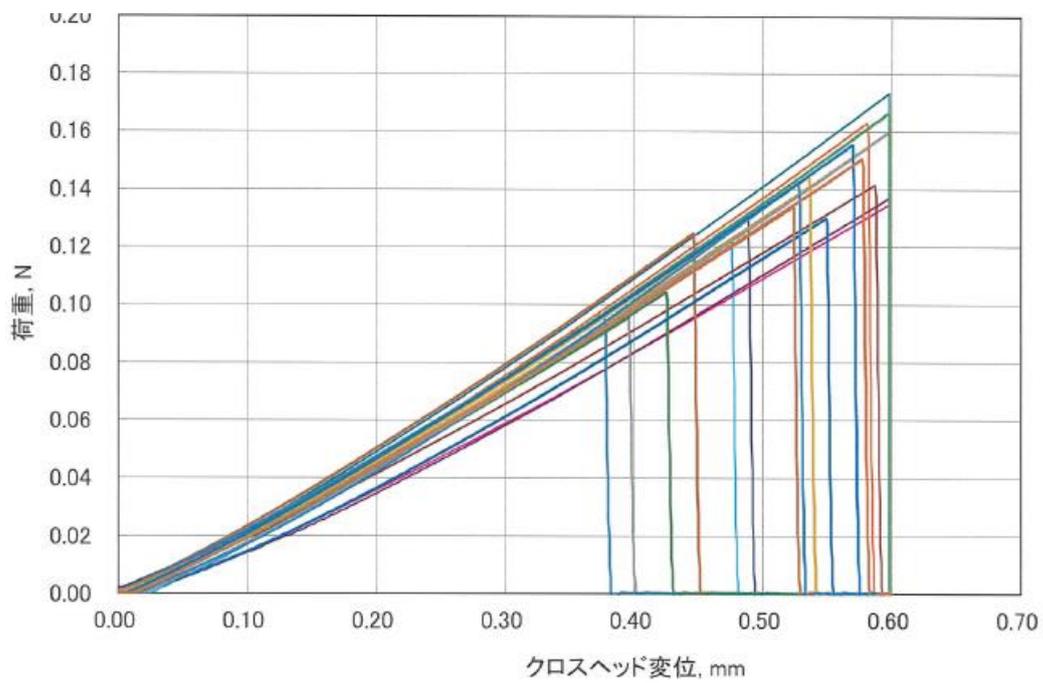


図 3-2-15 NMP 溶解法 rCF の荷重-クロスヘッド変位曲線

表 3-2-6 バージン CF の評価結果

測定日	2024/10/29	接着剤	セメダインハイスーパー5			
試験機	STB-1225S(A&D)	試験片寸法	45 mm			
試験種類	引張	ゲージ長	25 mm			
試験温度	室温	クロスヘッド速度	2 mm/min			
試験雰囲気	大気	ロードセル定格	10 N			
参考試験規格	JIS R1657					
試験No.	繊維直径 (μm)	最大荷重 (mN)	引張強さ (GPa)	弾性率 (GPa)	クロスヘッド変位 (mm)	備考
1	5.8	86.18	3.3	250	0.37	
2	6.2	119.77	4.0	228	0.47	
3	6.0	97.13	3.4	228	0.40	
4	5.8	169.65	6.4	260	0.69	
5	6.1	129.20	4.4	244	0.49	
6	5.7	110.17	4.3	239	0.47	
7	5.9	131.73	4.8	234	0.56	
8	5.6	101.27	4.1	228	0.49	
9	6.2	162.72	5.4	238	0.61	
10	5.4	135.62	5.9	272	0.60	
11	5.9	149.65	5.5	248	0.62	
12	5.9	133.83	4.9	248	0.56	
13	6.2	135.07	4.5	226	0.55	
14	6.2	119.23	3.9	240	0.45	
15	6.1	143.86	4.9	258	0.54	
16	6.3	107.42	3.4	211	0.43	
17	5.9	136.94	5.0	256	0.54	
18	5.8	98.23	3.7	234	0.42	
19	6.0	128.96	4.6	234	0.53	
20	6.3	155.40	5.0	238	0.58	
平均値	6.0	127.60	4.6	241	0.52	
最小値	5.4	86.18	3.3	211	0.37	
最大値	6.3	169.65	6.4	272	0.69	
標準偏差	0.2	22.18	0.8	13.83	0.08	

表 3-2-7 熱分解法 rCF の評価結果

測定日	2024/10/30	接着剤	セメダインハイパー5
試験機	STB-1225S(A&D)	試験片寸法	45 mm
試験種類	引張	ゲージ長	25 mm
試験温度	室温	クロスヘッド速度	2 mm/min
試験雰囲気	大気	ロードセル定格	10 N
参考試験規格	JIS R1657		

試験No.	繊維径 (μm)	最大荷重 (mN)	引張強さ (GPa)	弾性率 (GPa)	クロスヘッド変位 (mm)	備考
1	6.3	93.74	3.0	198	0.43	
2	5.9	101.64	3.7	216	0.52	
3	6.8	96.53	2.7	188	0.40	
4	6.2	111.10	3.7	206	0.48	
5	6.6	106.63	3.1	206	0.43	
6	5.9	101.41	3.7	213	0.50	
7	5.8	82.35	3.1	217	0.43	
8	5.8	106.52	4.0	219	0.50	
9	6.1	101.69	3.5	218	0.45	
10	5.5	109.69	4.6	251	0.52	
11	5.9	87.87	3.2	206	0.48	
12	6.3	83.92	2.7	200	0.40	
13	5.6	72.08	2.9	227	0.36	
14	5.7	88.02	3.4	232	0.43	
15	6.1	75.05	2.6	215	0.35	
16	5.7	71.54	2.8	217	0.38	
17	6.5	153.03	4.6	236	0.57	
18	5.9	89.37	3.3	229	0.41	
19	6.0	104.44	3.7	228	0.44	
20	5.9	97.41	3.6	231	0.46	
平均値	6.0	96.70	3.4	218	0.45	
最小値	5.5	71.54	2.6	188	0.35	
最大値	6.8	153.03	4.6	251	0.57	
標準偏差	0.3	17.56	0.6	14.45	0.06	

表 3-2-8 NMP 溶解法 rCF の評価結果

測定日	2024/10/31	接着剤	セメダインハイパー5
試験機	STB-1225S(A&D)	試験片寸法	45 mm
試験種類	引張	ゲージ長	25 mm
試験温度	室温	クロスヘッド速度	2 mm/min
試験雰囲気	大気	ロードセル定格	10 N
参考試験規格	JIS R1657		

試験No.	繊維径 (μm)	最大荷重 (mN)	引張強さ (GPa)	弾性率 (GPa)	クロスヘッド変位 (mm)	備考
1	5.8	131.21	5.0	273	0.49	
2	5.7	145.81	5.7	252	0.64	
3	5.9	162.94	6.0	287	0.58	
4	6.4	122.97	3.8	228	0.48	
5	5.7	149.01	5.8	266	0.64	
6	5.7	141.65	5.6	261	0.59	
7	6.0	185.59	6.6	292	0.64	
8	5.8	124.58	4.7	283	0.45	
9	5.8	95.52	3.6	246	0.40	
10	5.6	174.23	7.1	305	0.64	
11	5.8	96.44	3.7	258	0.38	
12	5.5	104.32	4.4	280	0.43	
13	5.9	130.07	4.8	248	0.55	
14	5.9	133.99	4.9	258	0.52	
15	6.0	190.07	6.7	277	0.69	
16	6.3	144.52	4.6	238	0.54	
17	6.3	142.57	4.6	251	0.53	
18	6.0	214.99	7.6	288	0.74	
19	5.9	155.43	5.7	277	0.57	
20	6.0	150.57	5.3	258	0.58	
平均値	5.9	144.82	5.3	266	0.55	
最小値	5.5	95.52	3.6	228	0.38	
最大値	6.4	214.99	7.6	305	0.74	
標準偏差	0.2	29.85	1.1	19.35	0.10	

表 3-2-9 単糸引張強度の比較

CF種類	バージンCF	熱分解法rCF	NMP溶解法rCF
引張強さ (GPa)	4.6	3.4	5.3

各サンプルあたり測定水準数20での結果であるが、熱分解法 rCF は、バージン CF 対比、単糸引張強さが26%低下しているのに対して、NMP 溶解法rCF では、単糸引張強さの低下は見られなかった。なお、バージン CF を超える値を示しているが、これは、水準数が少ないことによる誤差などを含むためと思われる。

次に、前記3種類のCF(バージンCF、熱分解法rCF、NMP溶解法rCF)のラマン測定を行い、結晶性の変化を分析した。分析条件は、下記の通りである。

レーザーラマン分光 (顕微測定)

- ・ 装 置 : inVia (RENISHAW)
- 測定モード : 顕微ラマン
- 対物レンズ : ×50 line
- ビーム径 : 2×50 μm
- 光源 : YAG 2nd 532 nm
- レーザーパワー : 1.5 mW
- 回折格子 : Single 1800 gr/mm
- スリット : 60 μm
- 検出器 : CCD/RENISHAW 1024×256

得られたスペクトルから、以下のようなパラメータを算出した。各パラメータの意味は、次のとおりである。

ν_G : Gバンド (1600 cm^{-1} 付近) のピーク波数

$\Delta \nu_G$: Gバンド (1600 cm^{-1} 付近) のバンド幅

$R : I_D / I_G$

I_V / I_G

I_D : Dバンド (1360 cm^{-1} 付近) の強度

I_G : Gバンド (1600 cm^{-1} 付近) の強度

I_V : GバンドとDバンドの谷部分 (1480 cm^{-1} 付近) の強度

• ν_G

黒鉛化度(炭化度)の低下に伴い、グラファイトの面内振動モードに対応するGバンドのピーク波数は高波数側にシフトする。高結晶性のグラファイトでは 1580 cm^{-1} 付近にピークを示すが、アモルファスカーボンでは 1600 cm^{-1} 付近にGバンドピークを有する。

• $R = I_D / I_G$

一般には、黒鉛化度が高くなるほど 1360 cm^{-1} 付近のラマンバンドの相対強度は小さくなる。HOPGではRは0であり、黒鉛化度が小さくなるほどRの値は大きくなる。しかし、ある程度結晶性が低くなるとRは再び小さくなってゆく。

• $\Delta \nu_G$

1580 cm^{-1} 付近のラマンバンドはグラファイトのC=C結合の伸縮振動モードに帰属される。一般には、このラマンバンドは黒鉛化度が高くなるほどシャープになる。R値に比べ、結晶性が低い試料に対しても有効である。

• I_V / I_G

炭素構造が乱れてくると2つのラマンバンドの半値幅が大きくなりすぎて 1600 cm^{-1} 付近のラマンバンド (1580 cm^{-1} 付近のラマンバンドが高波数シフトする)の半値幅 $\Delta \nu_G$ が評価できなくなる。この場合、2つのラマンバンドの谷の部分の高さ (1480 cm^{-1} 付近)と山の高さ (1600 cm^{-1} 付近)の相対強度 I_V / I_G を評価することで $\Delta \nu_G$ を代用することができる。このパラメータは非晶であるほど大きくなるが、極端に炭化度が低い場合は不規則な変化が認められる。

以下の図に、ラマンスペクトルと算出した各パラメータの比較結果を示す。

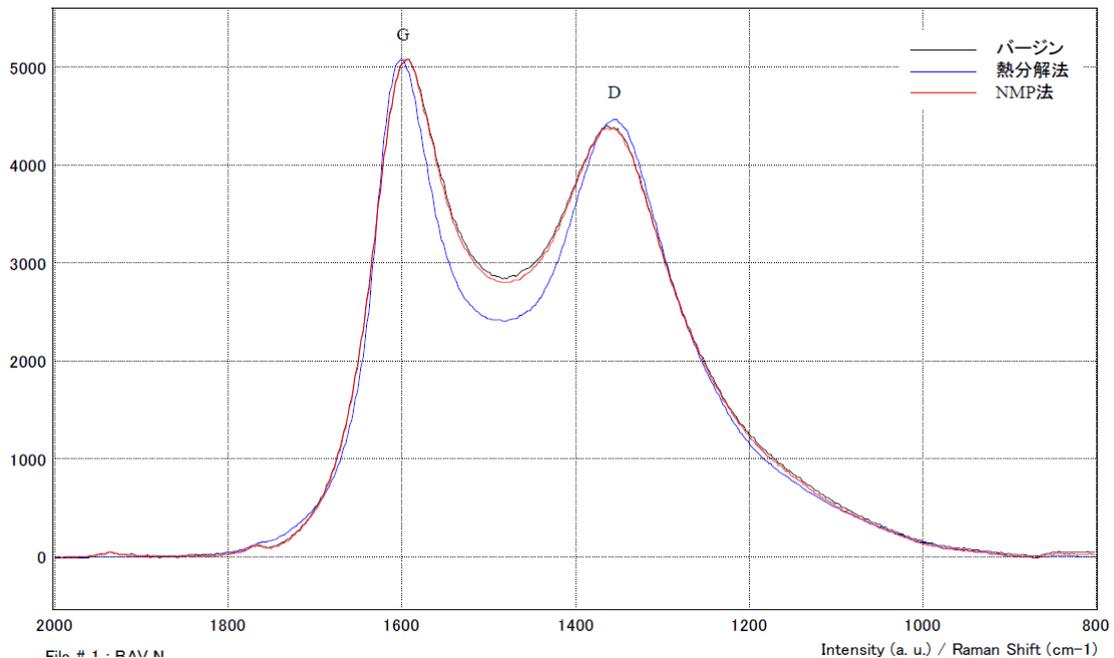


図 3-2-16 平均ラマンスペクトルの比較

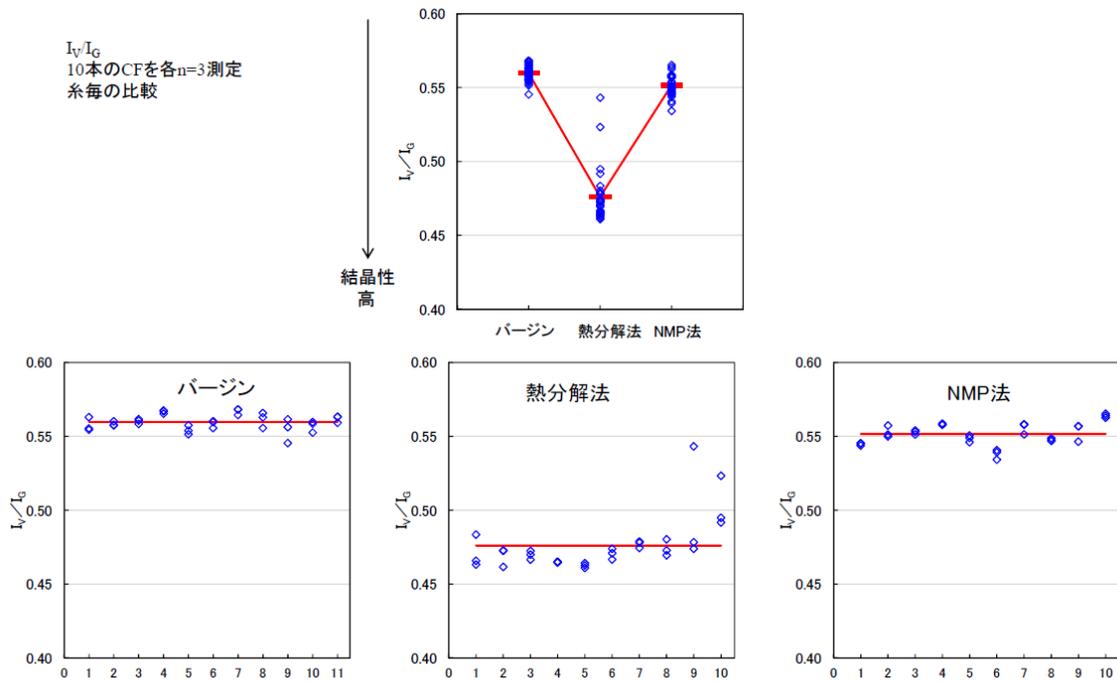


図 3-2-17 I_V/I_G の比較

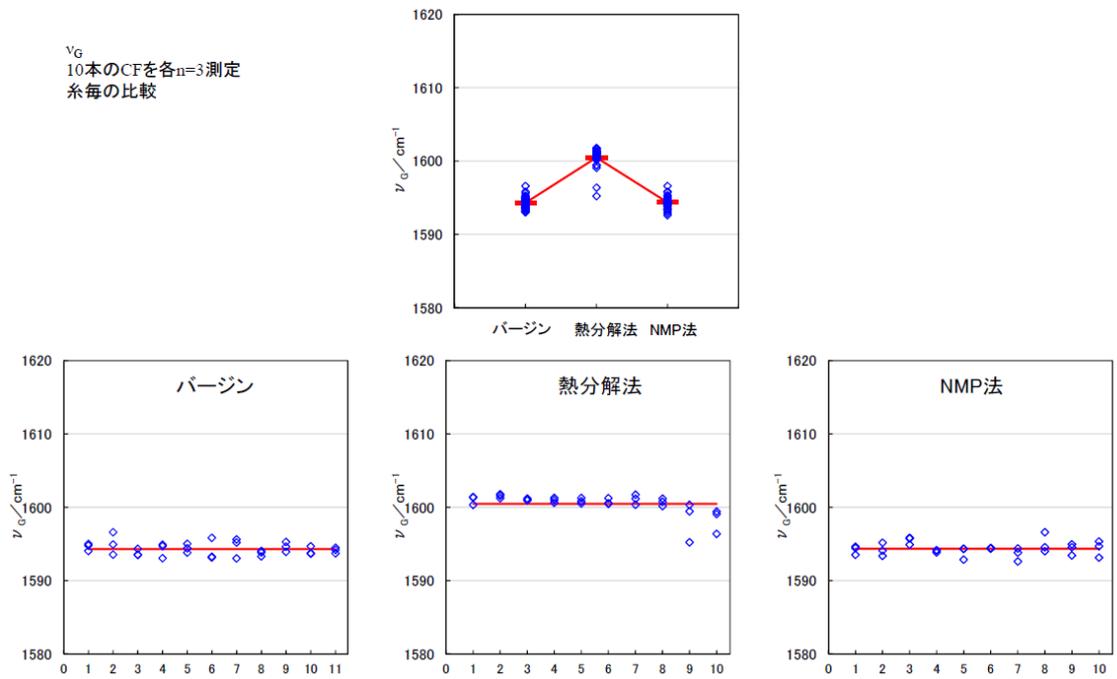


図 3-2-18 ν_G の比較

各試料の平均のラマンスペクトルからは、いずれのCFからも、低結晶性のカーボン構造に由来する2本のブロードなラマンバンドが観測された。バージンCFとNMP法CFのラマンスペクト

ルはほぼ一致しているが、NMP 法の谷間がわずかに深くなっており、わずかではあるものの構造差が生じていることが示唆される。熱分解法 CF は谷間が他の 2 試料よりも深く、G バンド幅も明確に尖鋭化しており、構造変化の程度が大きく観測されている。

ラマンバンドパラメータより、NMP 法はバージン CF よりもわずかに高結晶性である可能性が示唆されるが、構造変化は小さいと考えられる。一方、熱分解法 CF は他の 2 試料と比較して明確に高結晶性であり構造変化が大きい。処理後に熱分解法 CF の結晶性が高くなるのは、CF の焼却過程において一般的にみられるように、酸素存在下では炭素網面間の非晶部や小サイズの炭素網面の酸化による分解と消失が進行し、高結晶性の大きな網面が残存したと推測される。

次に、前記 3 種類の CF(バージン CF、熱分解法 rCF、NMP 溶解法 rCF)とポリアミド6 (PA6) のコンパウンド品を作成し、その界面接着強度を測定した。界面接着強度は、試料を切り出し薄片化して、プッシュアウト試験にて評価した。薄片の厚みは、バージン CF/PA6 が約 20 μm 、熱分解 rCF/PA6 が約 25 μm 、NMP 溶解法 rCF/PA6 が約 26 μm であった。本試験は、1マス約 30 μm 四方のメッシュ(約 10 μm 厚)上に薄片を置いて実施した。また薄片厚みは、マイクロメータを用いて測長した。

界面せん断強度は、得られた荷重-押しこみ変位線図における剥離荷重値(本報では最大荷重値を示した所で剥離が発生したと定義)を、繊維/樹脂接触面積で除して算出した。なお CF 長は本報試験前にマイクロメータを用いて測定した薄片厚みと等しいと仮定した。また CF 径は本報試験前にマイクロスコープ観察で測長を行った。

まず、以下の図に荷重と押しこみ変位の関係を示した。

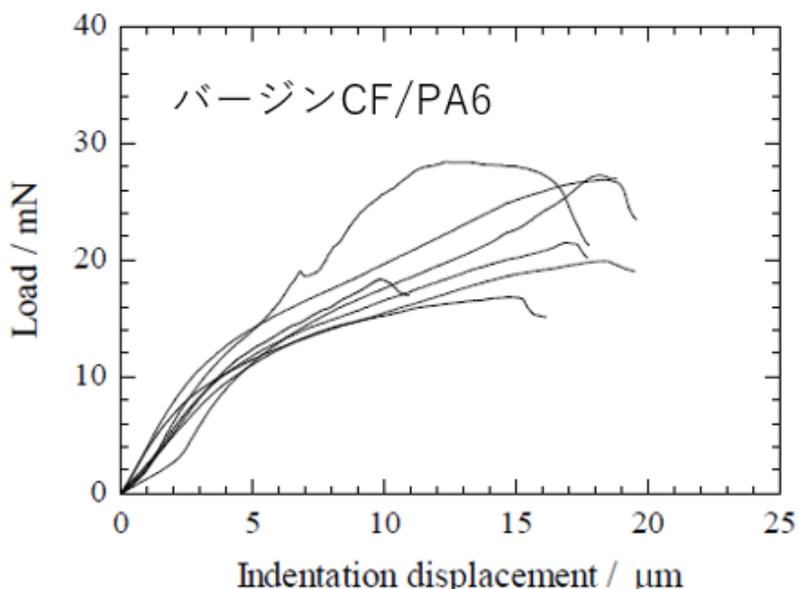


図 3-2-19 荷重と押しこみ変位の関係(バージン CF/PA6)

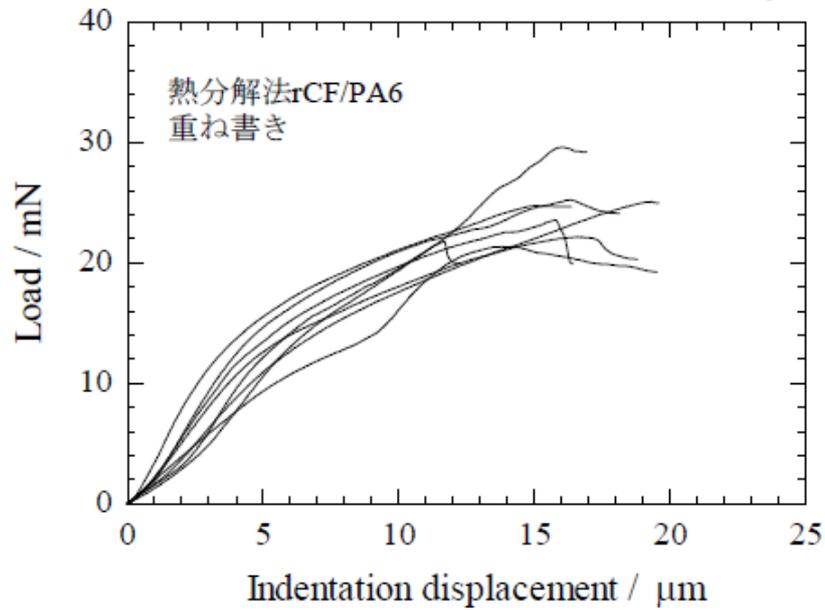


図 3-2-20 荷重と押しこみ変位の関係(熱分解 rCF/PA6)

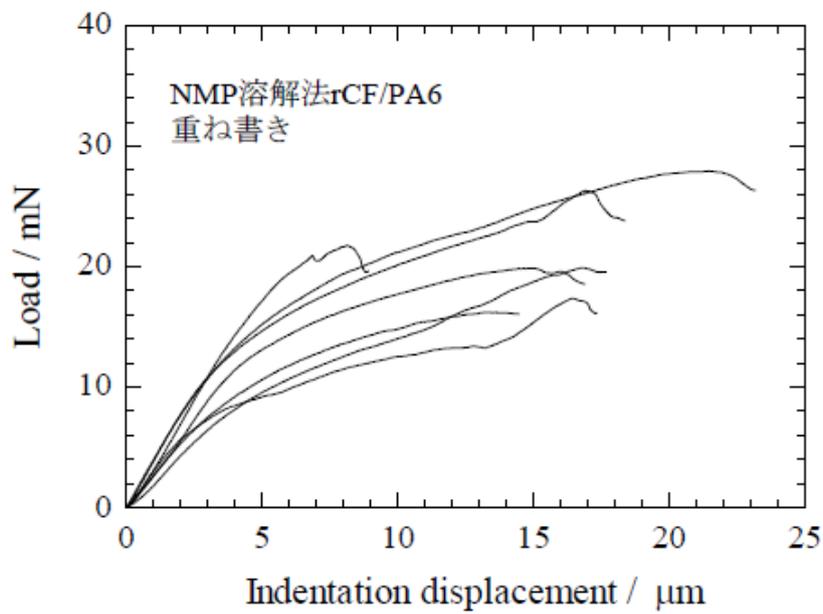


図 3-2-21 荷重と押しこみ変位の関係(NMP 溶解法 rCF/PA6)

次に、測定結果を以下の表にまとめた。

表 3-2-10 界面せん断強度測定の結果

試料	測定 繊維No.	繊維直径*1 / μm	薄片厚み*2 / μm	最大荷重 / mN	界面せん断強度*3 / GPa	
					測定値	平均値
バージンCF/PA6	1	5.4	20	16.8	0.050	0.069 (0.014)
	3	5.1		18.3	0.057	
	4	5.4		27.2	0.080	
	5	5.1		19.9	0.062	
	6	5.4		26.9	0.079	
	7	5.1		28.4	0.089	
	8	5.3		21.4	0.064	
熱分解法rCF/PA6	1	5.1	25	24.7	0.062	0.056 (0.006)
	2	6.0		23.5	0.050	
	3	4.8		22.1	0.059	
	4	5.6		25.2	0.057	
	5	6.0		29.6	0.063	
	11	5.7		25.1	0.056	
	14	5.3		21.3	0.051	
15	5.9	21.8	0.047			
NMP溶解法rCF/PA6	3	5.7	26	19.9	0.043	0.048 (0.011)
	4	5.3		17.4	0.040	
	7	5.1		16.2	0.039	
	13	5.7		19.8	0.043	
	14	5.2		26.3	0.062	
	17	5.3		27.9	0.064	
	20	6.4	21.7	0.042		

測定の結果、バージン CF/PA6 は他試料よりも界面せん断強度が大きい傾向が確認された。熱分解法 rCF/PA6 と NMP 溶解法 rCF/PA6 については有意な差は確認されなかった。なお、界面接着性については、次章以降で説明するが、サイジング剤の使用により、バージン CF 同等以上を目指す方針とした。

最後に、バージン CF、および NMP 溶解法rCF の表面官能基分析を Boehm 法にて行った結果を示す。Boehm 法は、中和滴定により、CF 表面の酸性、または塩基性官能基量を定量する方法であり、以下の測定手順にて実施した。

試料を容器に約 1 g はかり取り、所定量の処理液を正確に加えた。4 h 以上振とうし、一晚静置した。静置後に遠心分離を行い、上澄み液をシリンジフィルターでろ過した。ろ液の一定量を正確に分取し、所定の滴定液をセットした自動滴定装置で中和滴定を行った。試料を用いずに同様の操作を実施してブランク値を得た。ブランク値と試料の滴定量の差分から、官能基量を評価した。

- ・酸性官能基評価:処理液に NaOH 水溶液、滴定液に HCl を用いた。
- ・塩基性官能基評価:処理液に HCl、滴定液に NaOH 水溶液を用いた。

表 3-2-11 Boehm 法での分析結果

	酸性官能基	塩基性官能基
バージンCF	<0.01	<0.01
NMP溶解法rCF	0.02	<0.01
※単位：mmol/g		

前記表に示すとおり、バージン CF と NMP 溶解法 rCF で明確な差異は見られなかった。

以上、バージン CF と、ラボモデル CFRP から調製した熱分解法rCF、および NMP 溶解法rCF の分析結果をまとめる。NMP 溶解法rCF では、XPS からバージン CF 類似の表面元素組成を示し、SEM から樹脂残渣も少なく、単糸強度の低下も見られないことがわかった。一方、熱分解法rCF では、バージン CF 対比、XPS から表面が酸化したと考えられる酸素濃度の増加や、表面の欠陥に起因すると想定される単糸強度の低下が見られた。

以上より、バージン CF 類似の特性を示す rCF が回収できる NMP 溶解法は、有力な CFRP リサイクル方法となるポテンシャルを有することがわかった。

3.2.2 CFRP 製品由来 rCF の評価結果

次に、実製品工程端材をリサイクル原資として回収したrCF の評価を行った。具体的には、航空機用 CFRP 製品端材を原料として、東レ(ラボ)にて解重合を行って回収したrCF(NMP 溶解法 rCF(ラボ品)、同 CFRP をスケールアップ試作先で解重合して回収したrCF(NMP 溶解法 rCF(スケールアップ試作品)、ならびに、同 CFRP を DMI 溶解法で解重合して回収したrCF(DMI 溶解法rCF(ラボ)

まず、XPS にて元素組成を分析した。結果を以下の図、表に示す。

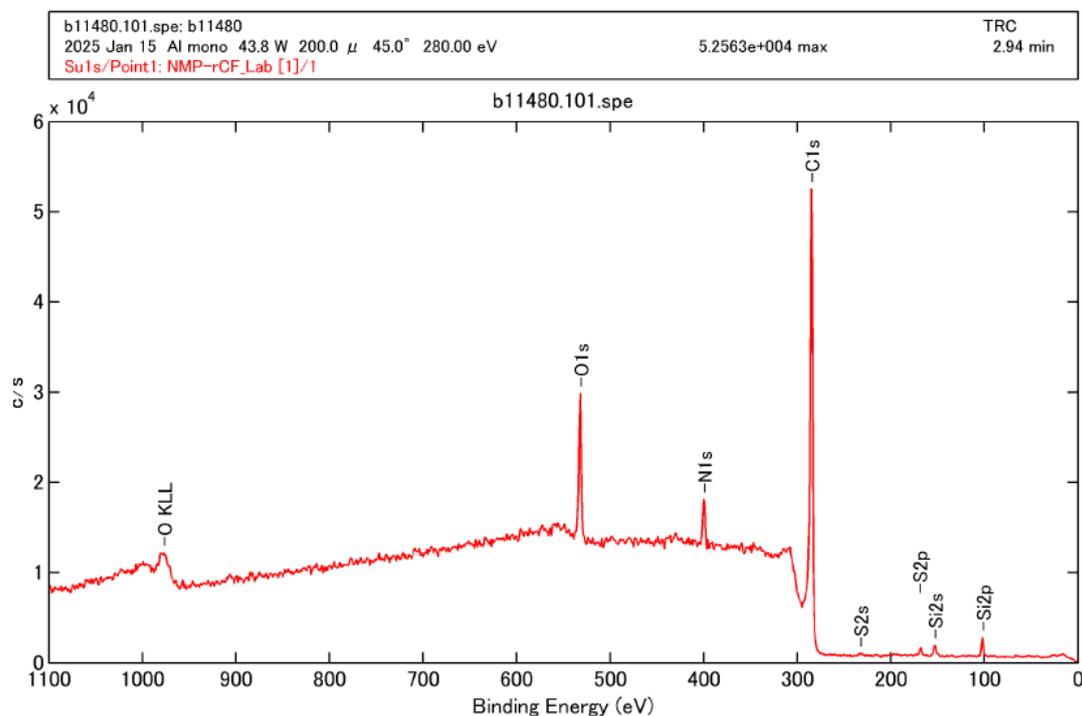


図 3-2-22 NMP 溶解法rCF(ラボ品)ワイドスキャン

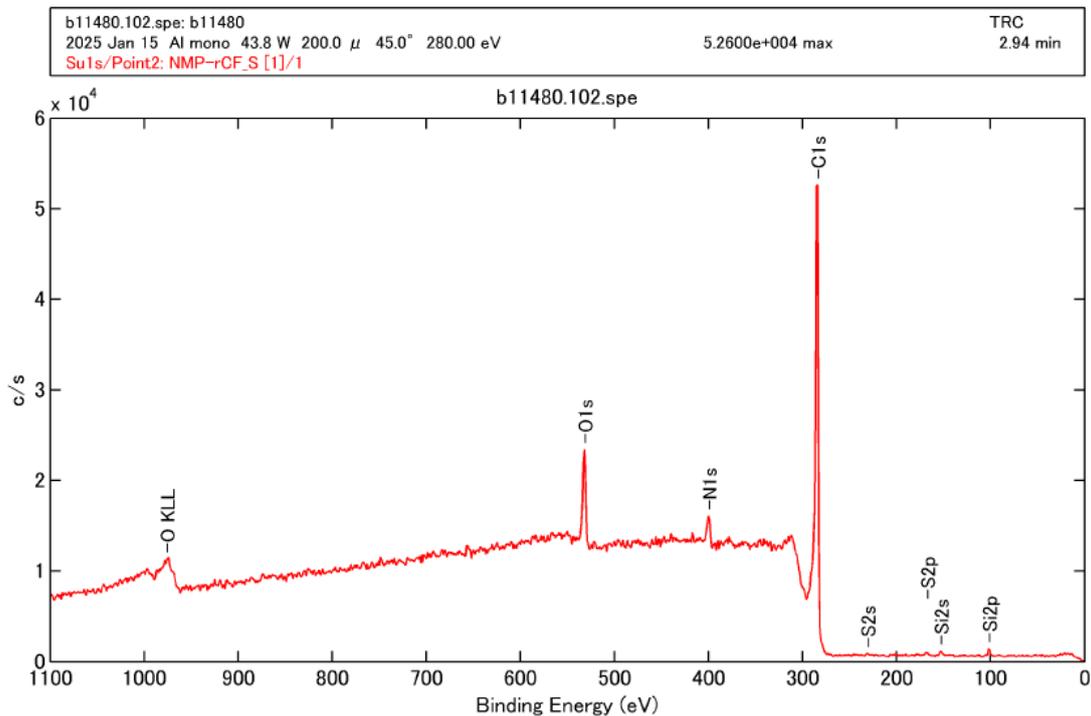


図 3-2-23 NMP 溶解法rCF(スケールアップ試作品)ワイドスキャン

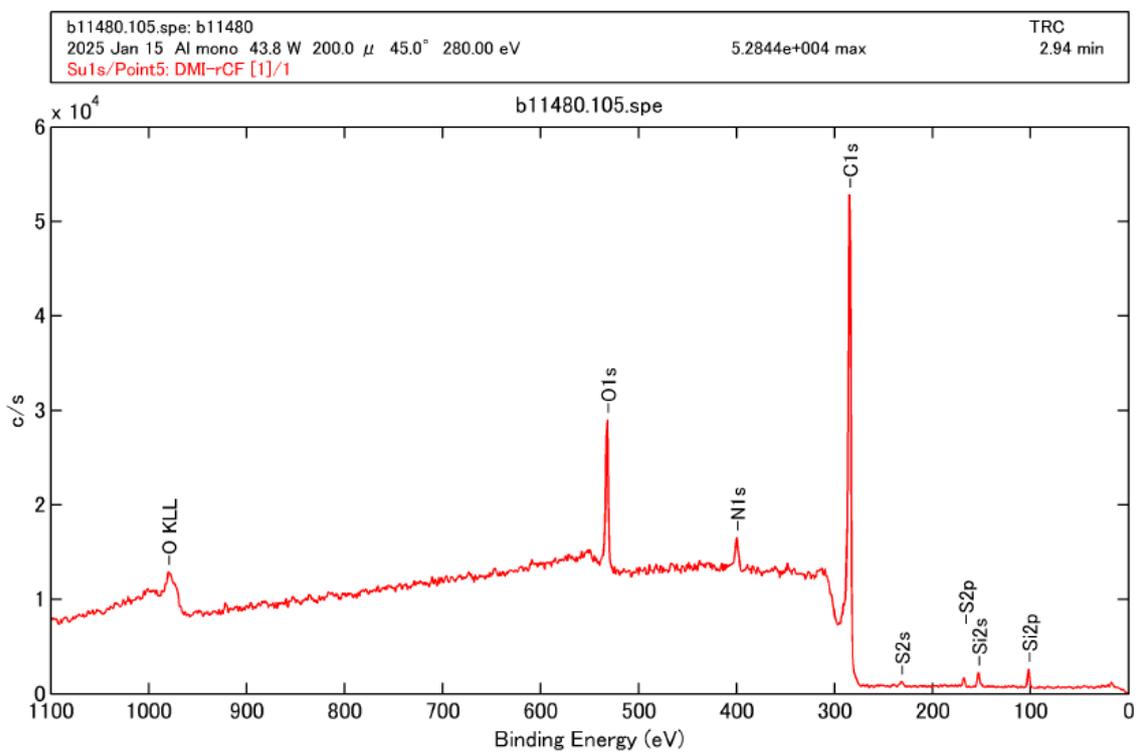


図 3-2-24 DMI 溶解法rCF(ラボ品)ワイドスキャン

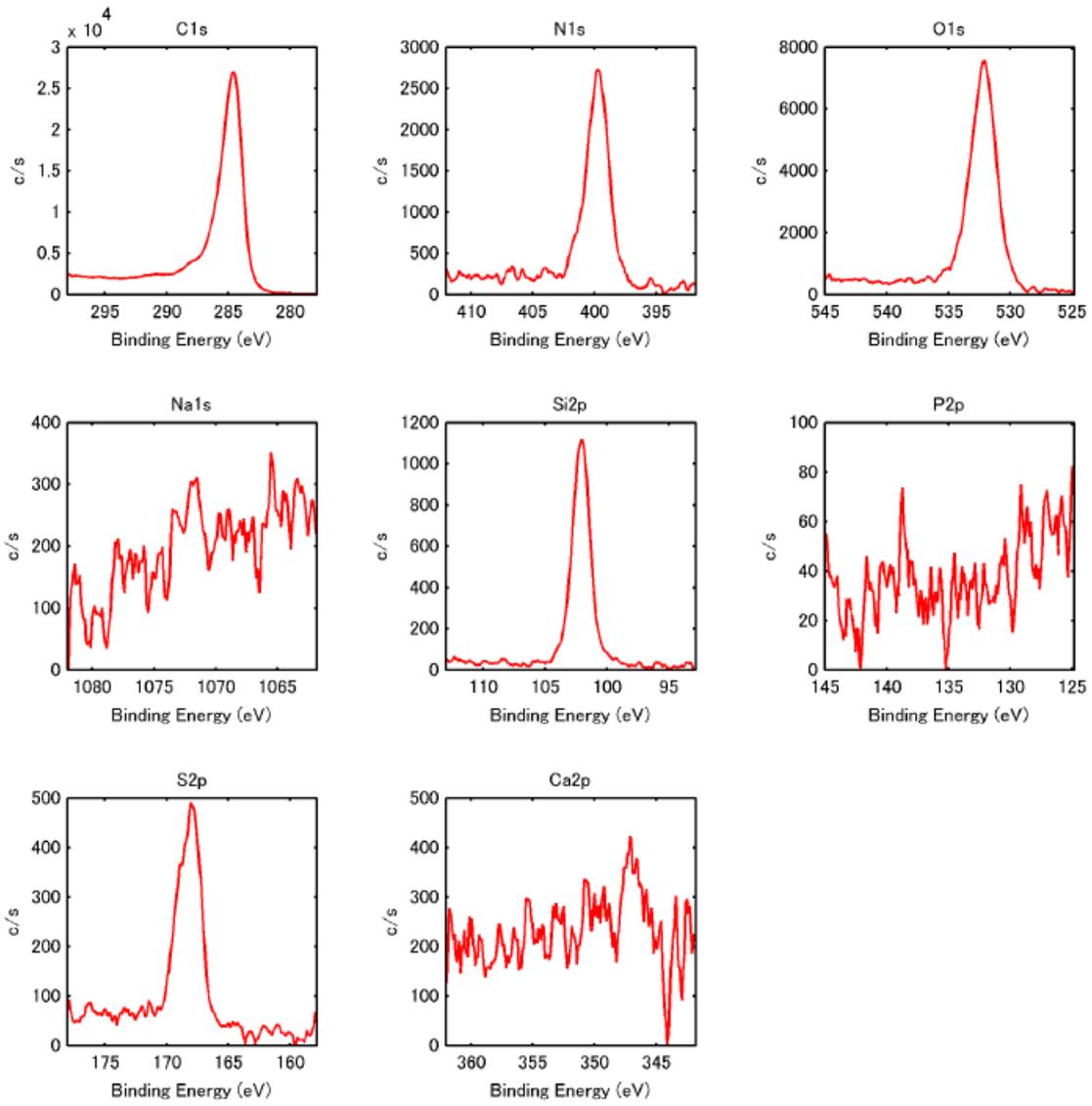


図 3-2-25 NMP 溶解法rCF(ラボ品)ナローズキャン

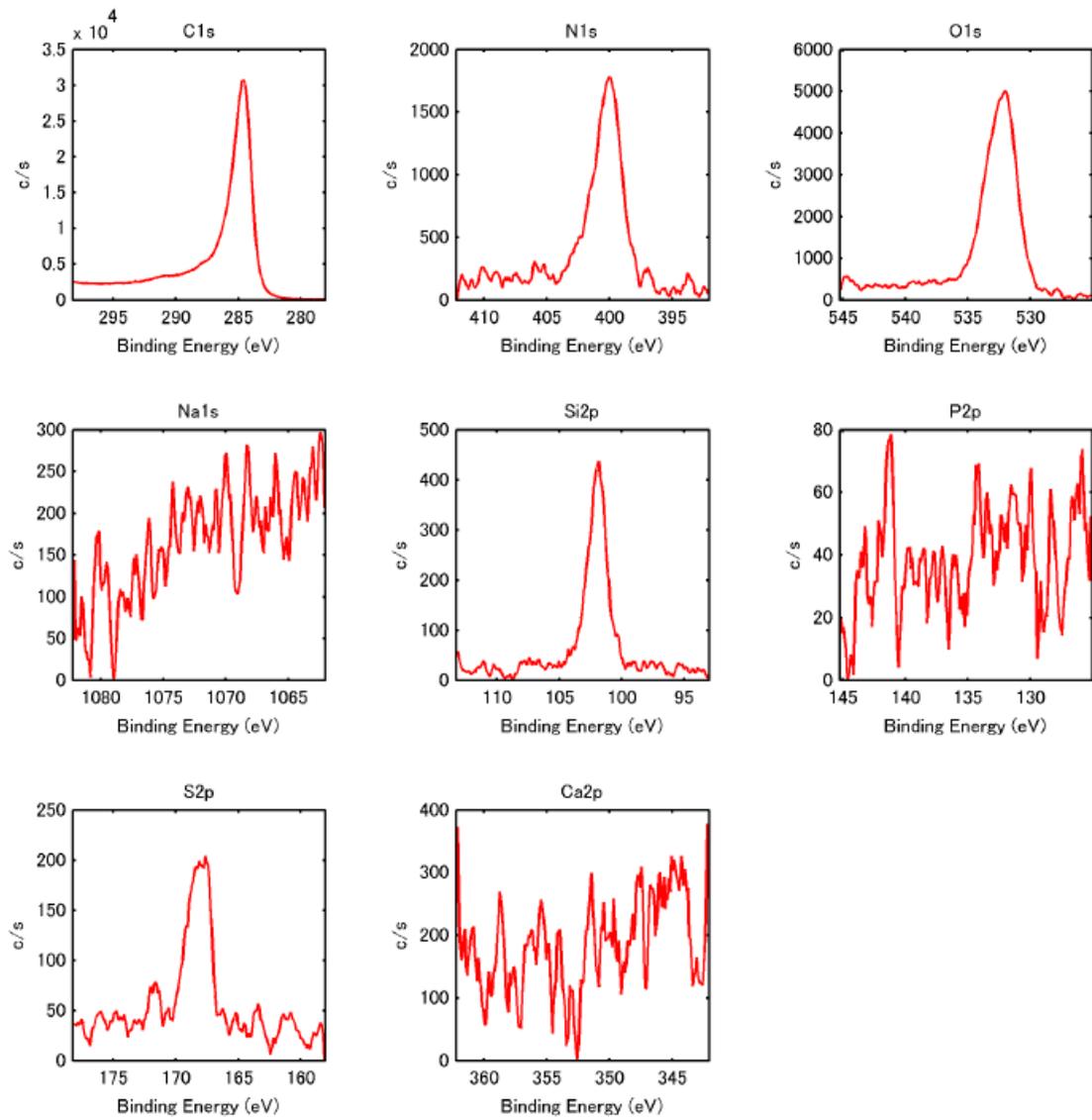


図 3-2-26 NMP 溶解法rCF(ラボ品)ナローキャン

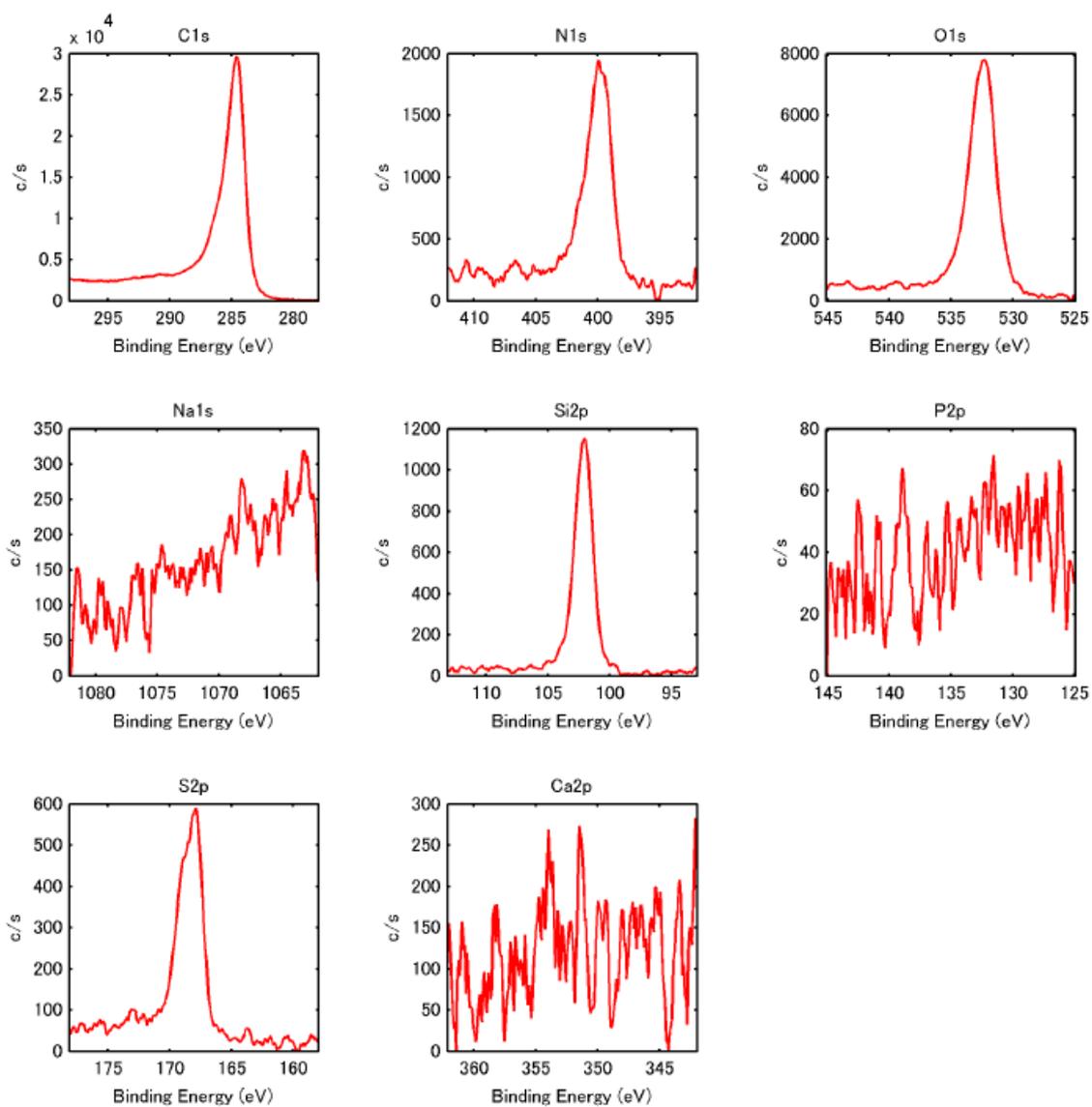


図 3-2-27 DMI 溶解法rCF(ラボ品)ナロースキャン

表 3-2-12 前記 3 種類の CF の元素組成 (atom%) 比較

	C	N	O	Na	Si	S	Ca
NMP 溶解法 rCF (ラボ)	82.0	5.0	10.6	0.1	1.9	0.5	0.1
NMP 溶解法 rCF (スケールアップ)	87.8	3.8	7.6	—	0.6	0.2	—
DMI 溶解法 rCF (ラボ)	83.5	3.6	10.5	—	1.8	0.6	—

— : 検出下限以下

表 3-2-13 前記 3 種類の CF の原子数比(炭素原子基準)

	N/C	O/C	Na/C	Si/C	S/C	Ca/C
NMP 溶解法 rCF (ラボ)	0.061	0.129	0.001	0.023	0.006	0.001
NMP 溶解法 rCF (スケールアップ)	0.043	0.086	—	0.007	0.002	—
DMI 溶解法 rCF (ラボ)	0.043	0.125	—	0.021	0.007	—

— : 検出下限以下

上記表に元素組成(atom %)、原子数比(炭素原子基準)を示した。すべての試料に共通の検出元素は、炭素、窒素、酸素、ケイ素、硫黄であった。その他、ナトリウムやカルシウムが認められた試料もあった。元素組成を比較すると、酸素量は「NMP 溶解法 rCF(ラボ)」≒「DMI 溶解法 rCF」>「NMP 溶解法 rCF(スケールアップ)」の順に多かった。その他、窒素量は「NMP 溶解法 rCF(ラボ)」でやや多く、ケイ素量は「NMP 溶解法 rCF(ラボ)」と「DMI 溶解法 rCF」でやや多く認められた。酸素や窒素が多い試料では、rCF 表面において酸素や窒素を含む官能基が多いことや、樹脂の残渣物が検出されている可能性が考えられる。

次に、同サンプルを用いて、TOF-SIMS 測定を行った。まず、観測された主なピークと由来する成分について下表にまとめた。

表 3-2-14 TOF-SIMS スペクトルで観測された主なピークとその由来成分

成分	正二次イオン	負二次イオン
CN 構造 (主に CF ^{*1})		C _x N ⁻
CNO 構造 (主に CF ^{*1})		C _x NO ⁻
C(=O)O 構造 (カルボキシル基またはエステル結合)		⁴⁵ CHO ₂ ⁻
NO _x 構造 (NO _x 基または当該構造を含む成分)		⁴⁶ NO ₂ ⁻ , ⁶² NO ₃ ⁻
SO _x 構造 (SO _x 基または当該構造を含む成分)		⁶⁴ SO ₂ ⁻ , ⁸⁰ SO ₃ ⁻ , ⁹⁷ HSO ₄ ⁻
フタル酸エステル	¹⁴⁹ C ₈ H ₅ O ₃ ⁺	
ジブチルヒドロキソトルエン構造	²¹⁹ C ₁₅ H ₂₃ O ⁺	
脂肪酸アミド	²⁵⁶ C ₁₆ H ₃₄ NO ⁺ , ²⁸² C ₁₈ H ₃₈ NO ⁺ , ⁵⁶⁵ C ₃₆ H ₇₃ N ₂ O ₂ ⁺ など	²⁵⁴ C ₁₆ H ₃₂ NO ⁻ , ²⁸² C ₁₈ H ₃₆ NO ⁻ , ⁵⁶¹ C ₃₆ H ₆₉ N ₂ O ₂ ⁻ など
リン系酸化防止剤		⁴⁷³ C ₂₈ H ₄₂ PO ₄ ⁻
ポリジメチルシロキサン	¹⁴⁷ Si ₂ OC ₅ H ₁₅ ⁺ , ²⁰⁷ Si ₃ O ₃ C ₅ H ₁₅ ⁺ など	¹⁴⁹ Si ₂ O ₃ C ₃ H ₉ ⁻ , ¹⁶³ Si ₂ O ₂ C ₅ H ₁₅ ⁻ など
脂肪族炭化水素	⁴¹ C ₃ H ₅ ⁺ , ⁵⁵ C ₄ H ₇ ⁺ など	
芳香族炭化水素	⁷⁷ C ₆ H ₅ ⁺ , ⁹¹ C ₇ H ₇ ⁺ など	
無機元素	²³ Na ⁺ , ³⁹ K ⁺ , ⁴⁰ Ca ⁺	¹⁹ F ⁻ , ³⁵ Cl ⁻

(*1)一般に TOF-SIMS ではカーボンの感度は低く、特徴的なピークが特に存在しない。しかし、CF の場合は構造中に含まれる窒素や酸素が炭素と結合した、CN 構造や CNO 構造由来のピークが観測される。ただし、「NMP 溶解法 rCF (ラボ品)」の CN と CNO については、脂肪酸アミドからの寄与も含まれる。

次に、正二次イオン、負二次イオンのピーク強度を比較し、図に示した。

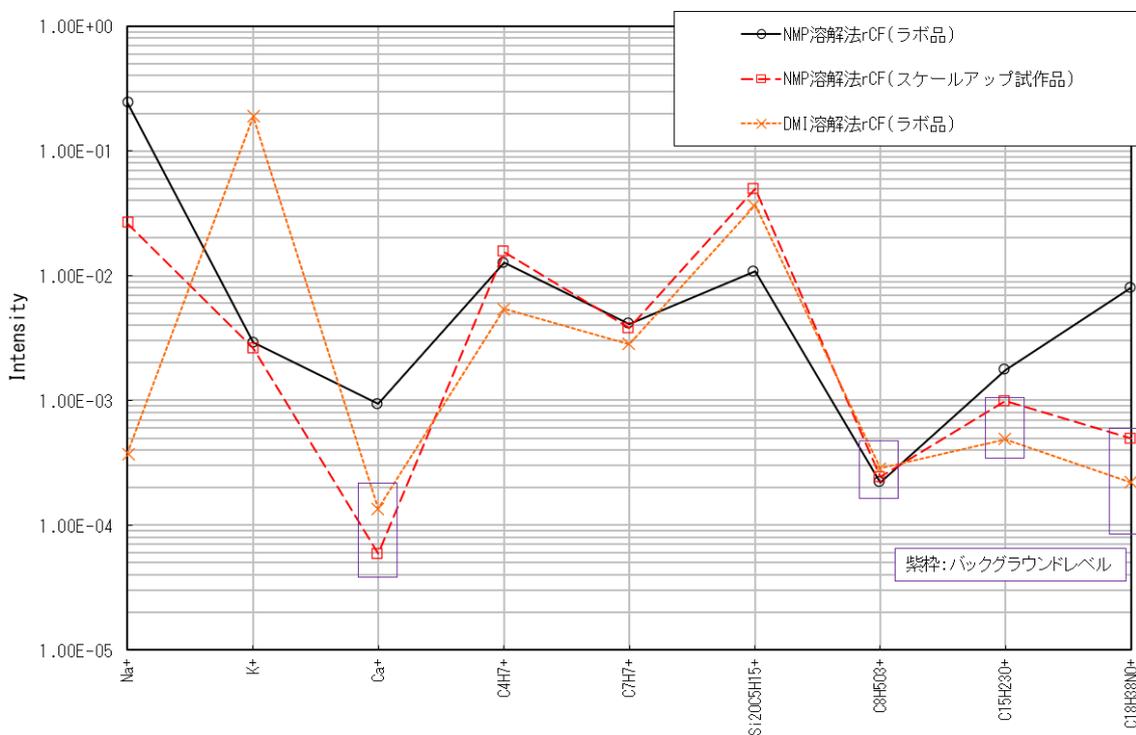


図 3-2-28 主な正二次イオンピーク強度の比較

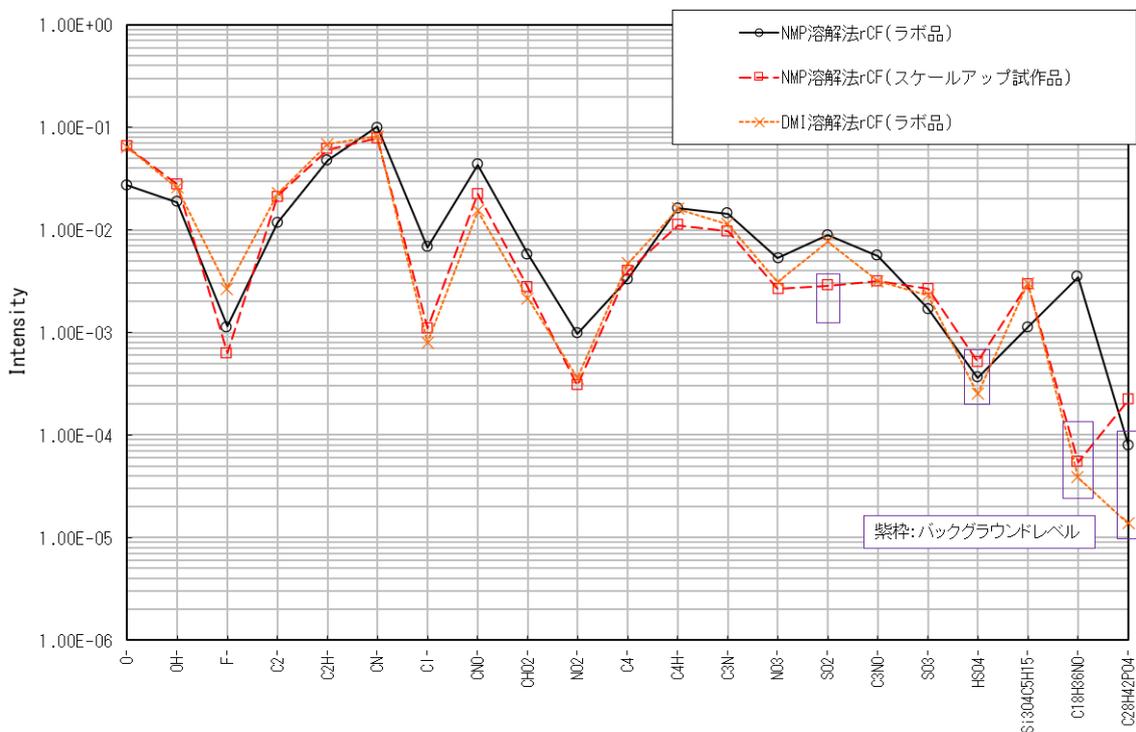


図 3-2-29 主な負二次イオンピーク強度の比較

以上から、rCF 表面の官能基に関係すると考えられる、CN 構造、CNO 構造、C(=O)O 構造、NO_x 構造、SO_x 構造に着目して、試料間比較した結果を下表にまとめた。各リサイクル方法により、差異が生じることが確認できた。

表 3-2-15 rCF 表面官能基由来と想定されるピーク強度の比較

CN構造	C ₃ N ⁻	NMP溶解法rCF (ラボ) > 他2水準
CNO構造	C ₃ NO ⁻	NMP溶解法rCF (ラボ) > 他2水準
C(=O)O構造	CHO ₂ ⁻	NMP溶解法rCF (ラボ) > 他2水準
NO _x 構造	NO ₂ ⁻	NMP溶解法rCF (ラボ) > 他2水準
SO _x 構造	SO ₂ ⁻	NMP溶解法rCF (ラボ)、DMI溶解法 > NMP溶解法rCF (スケールアップ)

次に、NMP 溶解法 rCF(スケールアップ試作品)、DMI 法 rCF(ラボ品)の単糸引張強度試験を次に示す条件にて行った。

- ・参考試験規格 : JIS R1657
- ・試験種類 : 単繊維引張試験
- ・使用装置 : STB-1225S(A&D製)
- ・試験数 : 20本×2ロット*、計40本
- ・試験温度 : 室温
- ・クロスヘッド速度 : 2mm/min
- ・試験雰囲気 : 大気中
- ・試験片長 : 45mm
- ・ゲージ長 : 25mm

次に、荷重-クロスヘッド変位曲線の図と、結果をまとめた表を示す。

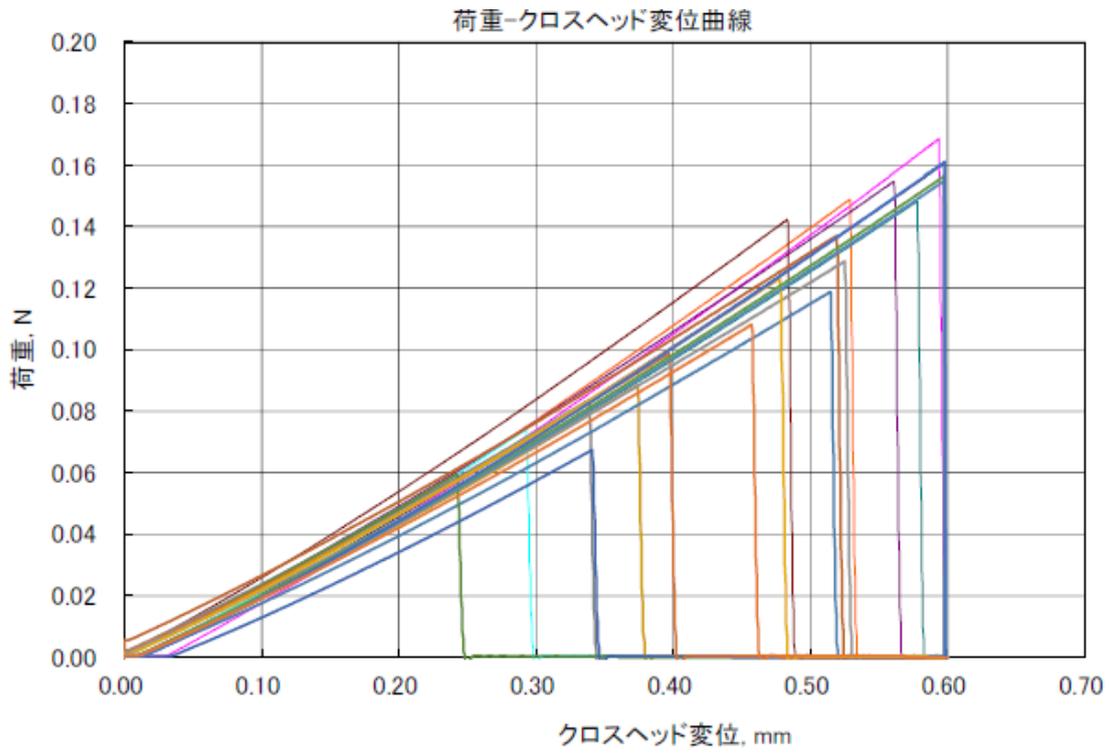


図 3-2-30 NMP 溶解法 rCF (スケールアップ試作品) の荷重-クロスヘッド変位曲線

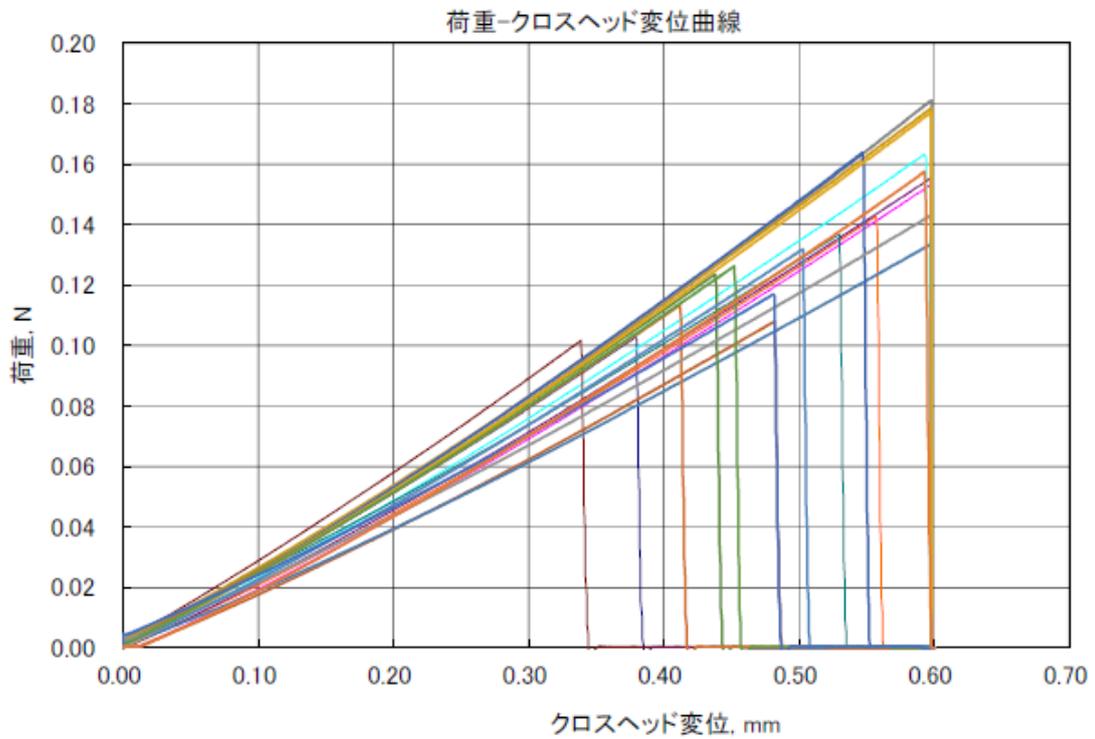


図 3-2-31 DMI 溶解法 rCF (ラボ) の荷重-クロスヘッド変位曲線

表 3-2-16 単糸引張試験の結果

CF種類	バージンCF (参考)	NMP溶解法rCF (スケールアップ)	DMI溶解法rCF (ラボ)
引張強さ (GPa)	4.6	4.2	4.7

以上の結果から、NMP 法スケールアップ試作や DMI 溶媒法でも回収した rCF の単糸強度は大きく低下していないことが確認できた。なお、バージン CF を超える値は、水準数が少ないことによる誤差などを含むためと思われる。

3.3 rCF の機能化

3.3.1 オゾン処理

紫外線波長 185nm が待機通の酸素に照射されるとオゾンを生成する、このオゾンに紫外線波長 254nm が吸収されると、オゾンは分解されて励起状態の活性酸素を作り出す。活性酸素は、紫外線によって基板表面層の分子鎖を切断された分子と反応して、表面に新たな官能基(OH、CHO、COOH など)を形成する。これら官能基は親水性が高く、塗料・接着剤・コーティング剤などと相性が良いため、接着性を飛躍的に改善・向上させる。

rCF と樹脂との接着性向上を目的に 3.1 で得られた rCF(スケールアップ試作品)へのオゾン処理を行った。処理条件は下記に示す通りとした。

使用機器: UVS1101N(株式会社リブレテラステクノロジー製)

照射距離: 40 mm

照射条件: 9 分照射×4(照射箇所が変わるように照射ごとにサンプルを調整)



図 3-3-1 オゾン処理装置外観



図 3-3-2 rCF の配置状況 (オゾン処理)

オゾン照射により表面状態がどのように変化したかを X 線光電子分光法 (XPS) により評価した。XPS は超高真空中で試料表面に軟 X 線を照射し、表面から放出される光電子をアナライザーで検出する。光電子が物質中を進むことができる長さ (平均自由行程) が数 nm であることから、本分析手法における検出深さは数 nm となる。物質中の束縛電子の結合エネルギー値から表面の元素情報が、また各ピークのエネルギーシフトから価数や結合状態に関する情報が得られる。さらにピーク面積比を用いて定量することができる。オゾン処理前後のサンプルについて、下記条件にて XPS 測定を実施した。

装置 : Quantera SXM (Ulvac-PHI)
励起 X 線 : monochromatic Al K 1,2 線 (1486.6 eV)
X 線径 : 200 μ m
光電子脱出角度: 45° (試料表面に対する検出器の傾き)

図 3-3-3 および 3-3-4 にオゾン処理前の XPS 測定結果を、図 3-3-5 および 3-3-6 にオゾン処理後の XPS 測定結果を示す。また、XPS 測定結果より得られた元素組成を表 3-3-1 に、原子数比 (炭素原子基準) を表 3-3-2 に示す。どちらの試料にも、炭素、窒素、酸素、ケイ素、硫黄が検出された。オゾン照射前後での元素組成を比較すると、オゾン照射により炭素、窒素、ケイ素の量が減少し酸素の量が増加している。rCF 表面において酸素を含む官能基が多いことや、樹脂の残渣物が検出されている可能性が考えられる。

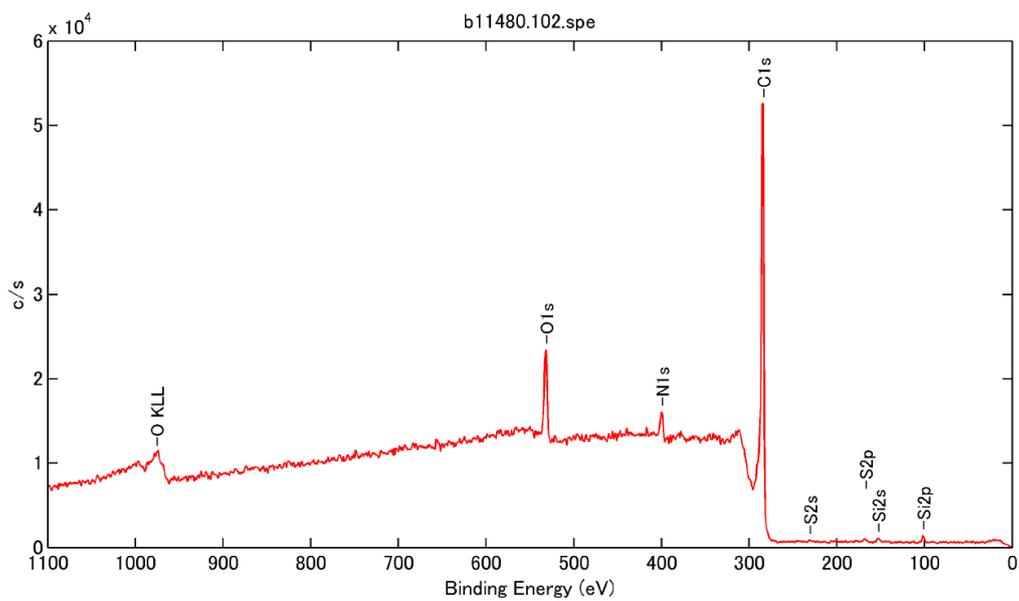


図 3-3-3 XPS 測定結果(ワイドスキャン、オゾン処理前)

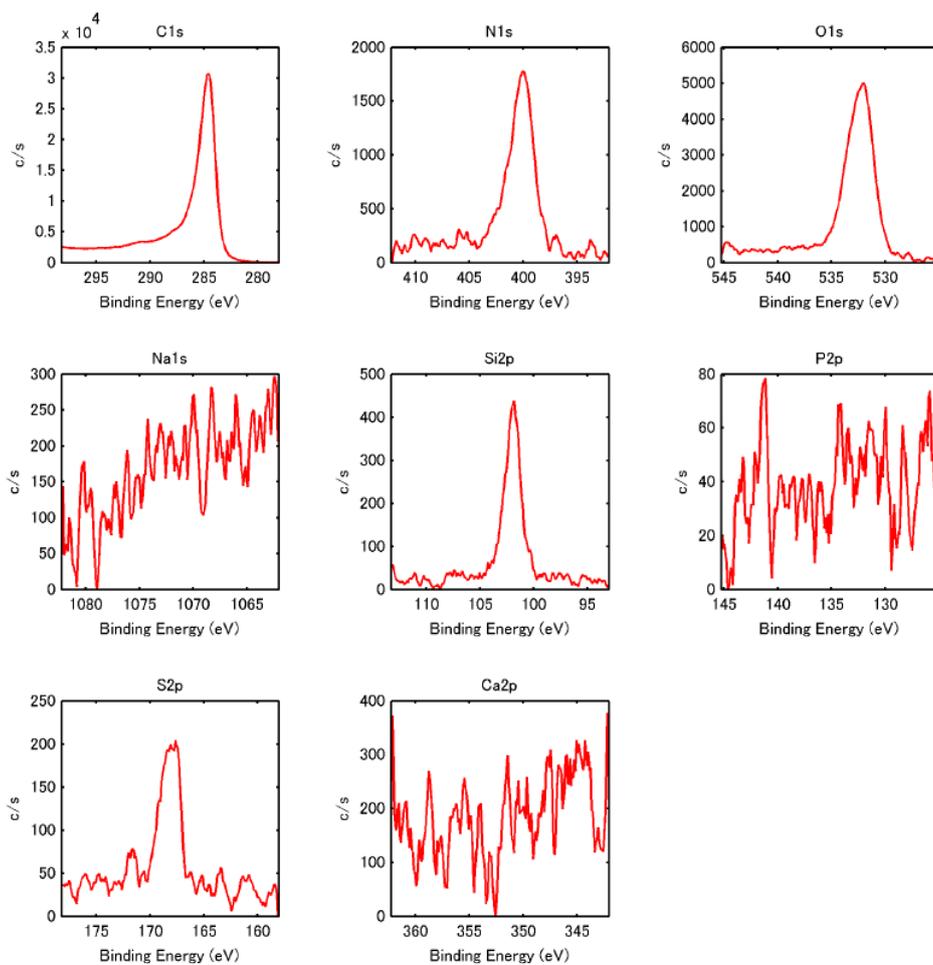


図 3-3-4 XPS 測定結果(ナローズキャン、オゾン処理前)

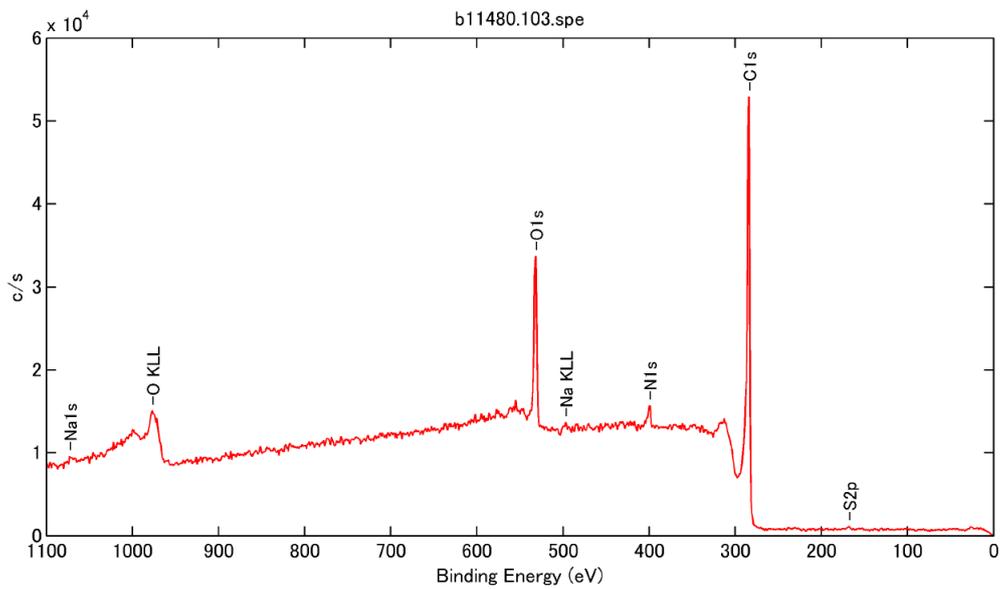


図 3-3-5 XPS 測定結果(ワイドスキャン、オゾン処理後)

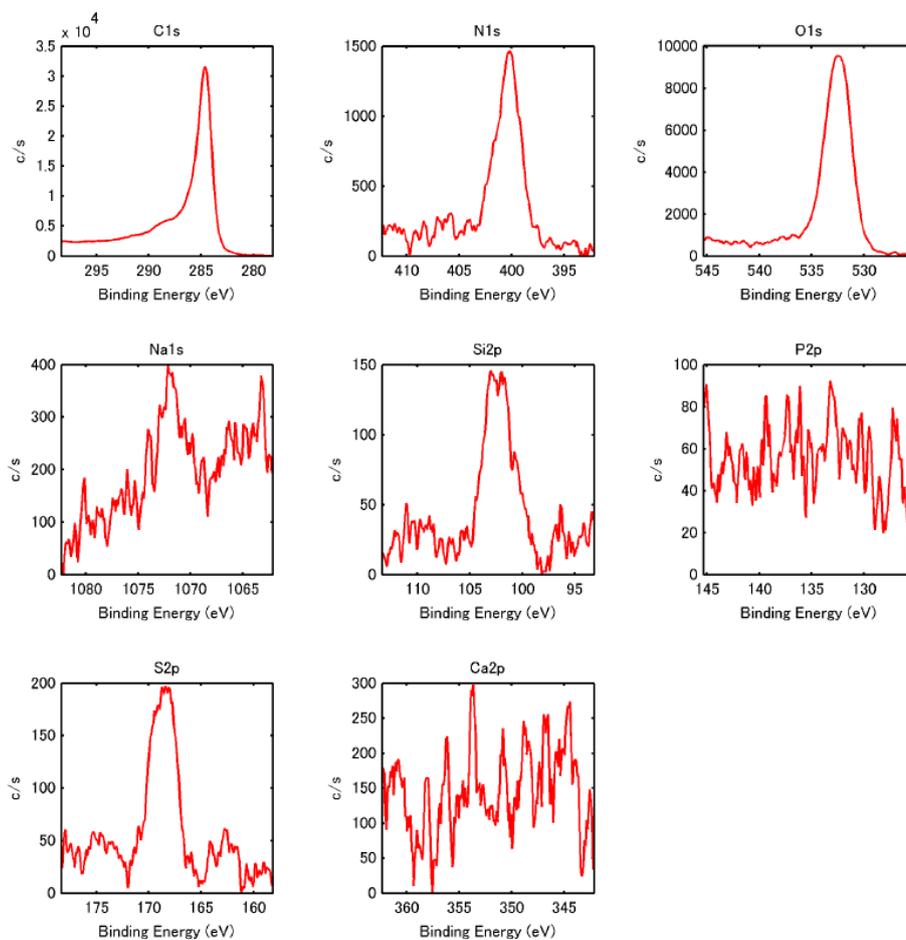


図 3-3-6 XPS 測定結果(ナローズキャン、オゾン処理後)

表 3-3-1 XPS 測定結果(元素割合, atom%)

	C	N	O	Na	Si	S
ref.	87.8	3.8	7.6	—	0.6	0.2
オゾン処理後	82.5	3.1	13.7	0.2	0.3	0.2

表 3-3-2 XPS 測定結果(原子数比、炭素基準)

	N/C	O/C	Na/C	Si/C	S/C
ref.	0.043	0.086	—	0.007	0.002
オゾン処理後	0.037	0.166	0.002	0.004	0.003

次に図 3-3-4 および図 3-3-6 の C1s の測定結果をピーク分割することで炭素の化学状態について評価した。オゾン処理前のピーク分割結果を図 3-3-7 に、オゾン処理後のピーク分割結果を図 3-3-8 にそれぞれ示す。また、ピーク分割より算出した各化学状態の割合を表 3-3-3 に示す。炭素の化学状態について、主成分である C-C、C=C、CH_x 成分の他に、C-O、C-N、C=O、COO なども認められた。オゾン処理により C=O や COO 成分の割合がやや増加していたことから、rCF 表面の改質が進んでいることが示唆された。

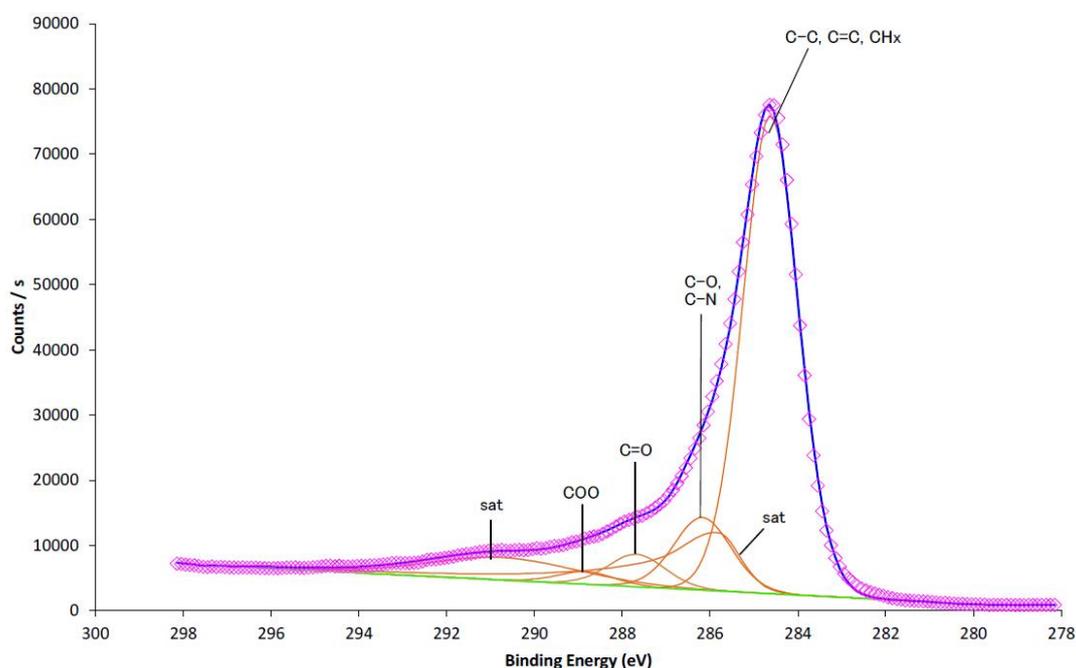


図 3-3-7 C1s ピーク分割結果(オゾン処理前)

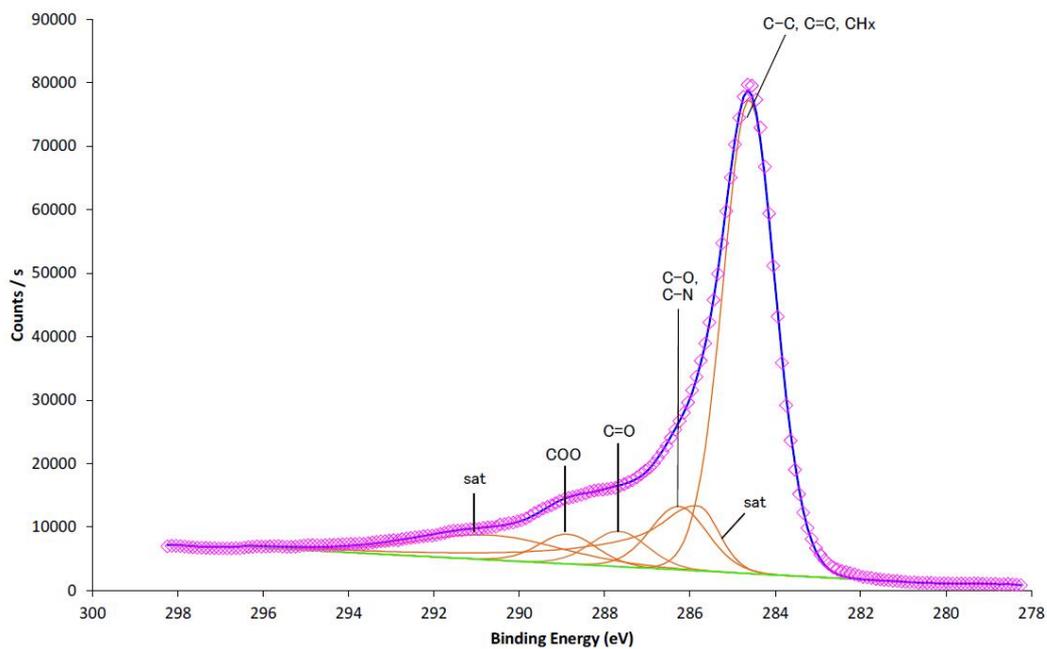


図 3-3-8 C1s ピーク分割結果(オゾン処理後)

表 3-3-3 各化学結合状態割合

	COO	C=O	C-O,C-N	C-C,C=C,CHx
ref.	2	4	10	84
オゾン処理後	4	5	9	82

3.3.2 電子線処理

電子線照射(Electron Beam、以下 EB)は、物質の表面に EB を照射することにより、その特性を向上させ、新たな機能を付与する技術である。この技術は、処理速度(生産性)が高く、環境に優しい点で高く評価されている。EB のエネルギーを利用することで、架橋反応、グラフト重合反応、連続滅菌などの多岐にわたる応用が可能である。EB の具体的な応用例として、EB グラフト重合が挙げられる。EB グラフト重合は、基材となる材料に EB を照射してラジカル(反応活性種)を生成し、その後モノマーおよび特定の官能基(物質の性質を決定する原子団)を導入することで、基材に新たな機能を付与する手法である。

EB 処理はオゾン処理と異なり基材への浸透性が高い。EB 装置では、加速電圧が高ければ高いほど照射対象物の深部にまで浸透する。

EB 装置の出力性能は kGy・m/min という単位で表される。たとえば 1,000kGy・m/min の性能を持つ EB 装置の場合、10kGy を照射するときは最高で 100m/min の処理スピードまで対応できることを意味する。ここで、kGy の単位で表される数値は線量であり下記式で表される。

$$D = \frac{K \times I}{V}$$

ここで D は線量(kGy)、I はビーム電流(mA)、V は処理スピード(m/min)、K は装置固有の定数を表す。この式から、線量 D はビーム電流 I に比例し、処理スピード V に反比例することが分かる。

処理に必要な線量は用途や製品によって変わり、上述の kGy という単位を指標として調整する。この Gy という単位は吸収線量と呼ばれる単位で、1Gy は照射される物質 1kg あたりに 1J のエネルギー吸収があることを表す。古く使用されていて同様の意味を持つ Mrad という単位と Gy は 1Mrad = 10kGy という関係にある。各応用例に対応する線量範囲は下記のようになっている。

殺菌・滅菌 : 数 kGy~30kGy
塗料の硬化 : 10~50kGy
接着剤の硬化: 10~70kGy
ゴムの架橋 : 50~100kGy
グラフト重合: 50~150kGy 以上

3.1 で得られた rCF と樹脂との接着性向上を目的に rCF への EB 処理を行った。処理条件は下記に示す通りとした。上述の線量を指標にすると 200kGy×32 回=6,400kGy は過剰な線量であるが繊維同士の重なりを考慮し、繊維全体が処理されることを目的にこの線量とした。

装置 : CB250/30/20mA (岩崎電気株式会社製)

加速電圧: 250kV

線量 : 200kGy×32 回(照射箇所が変わるように照射ごとにサンプルを調整)



図 3-3-9 EB 処理装置外観



図 3-3-10 rCF の配置状況 (EB 処理)

表面改質の効果を確認すべく 3.3.1 章同様に XPS による解析を行った。その結果を図 3-3-11 および 3-3-12 に示す。また、XPS 測定結果より得られた元素組成を表 3-3-4 に、原子数比 (炭素原子基準) を表 3-3-5 に示す。なお、表中ではオゾン処理との差を示すため未処理 rCF とオゾン処理 rCF の結果も併記している。

元素組成を比較すると、酸素量が EB 照射により大きく増加している。このことから EB 照射により rCF 表面において酸素を含む官能基量が増加していることが予想される。

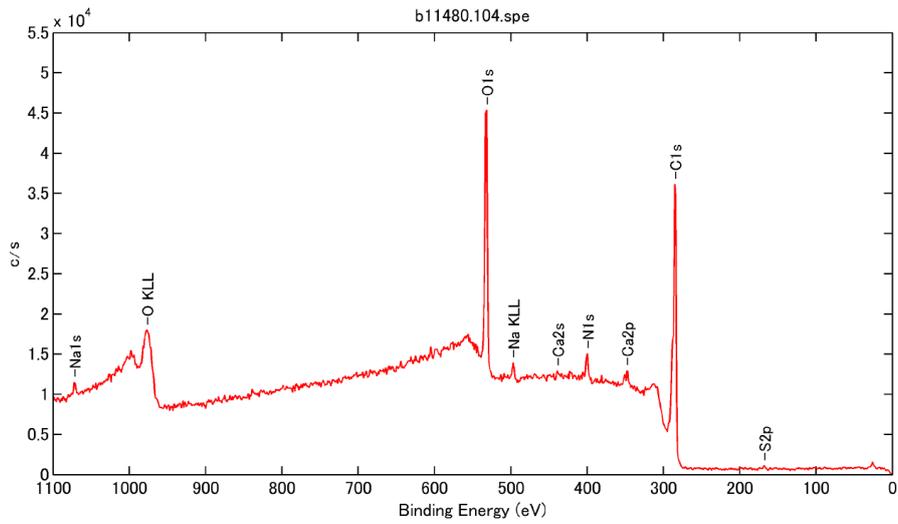


図 3-3-11 XPS 測定結果(ワイドスキャン、EB 処理後)

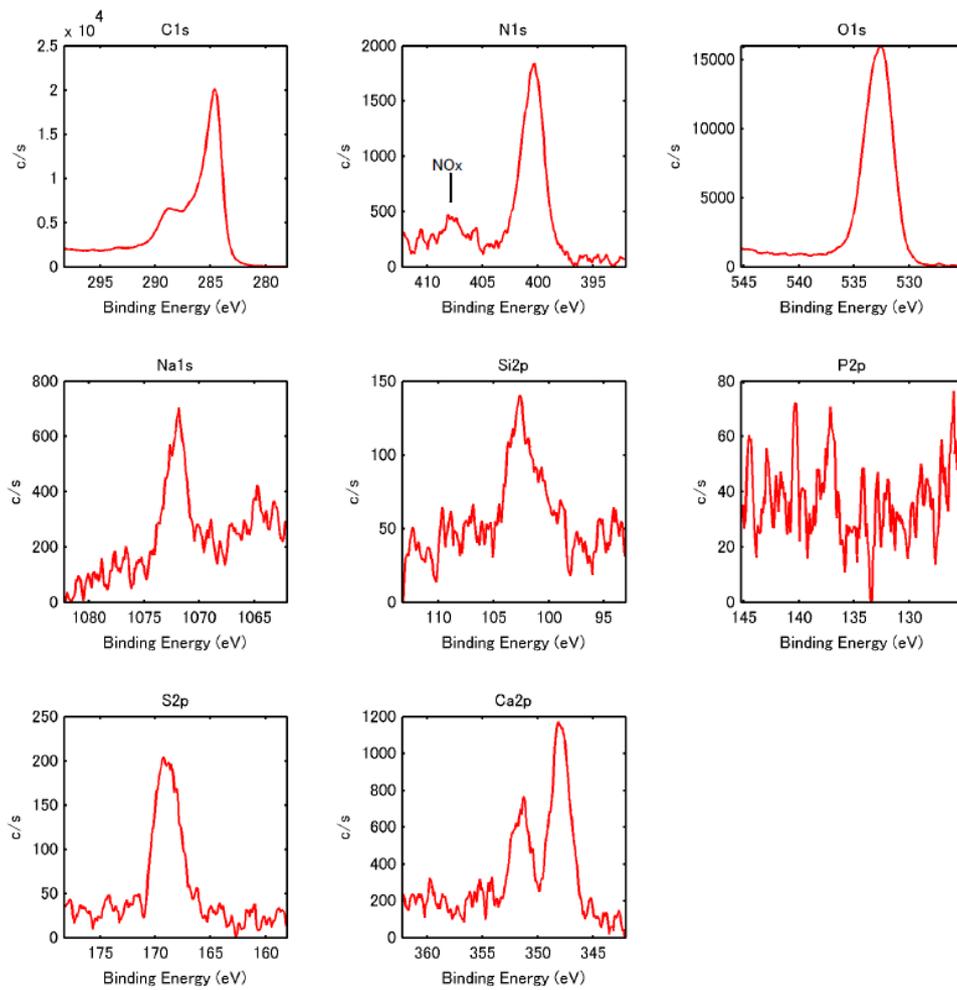


図 3-3-12 XPS 測定結果(ナローズキャン、EB 処理後)

表 3-3-4 XPS 測定結果(元素割合, atom%)

	C	N	O	Na	Si	S	Ca
ref.	87.8	3.8	7.6	—	0.6	0.2	—
オゾン処理後	82.5	3.1	13.7	0.2	0.3	0.2	—
電子線	70.9	3.8	23.9	0.4	0.3	0.3	0.5

表 3-3-5 XPS 測定結果(原子数比、炭素基準)

	N/C	O/C	Na/C	Si/C	S/C	Ca/C
ref.	0.043	0.086	—	0.007	0.002	—
オゾン処理後	0.037	0.166	0.002	0.004	0.003	—
電子線	0.054	0.338	0.005	0.004	0.004	0.008

次に図 3-3-12 の C1s の測定結果をピーク分割することで炭素の化学状態について評価した。その結果を図 3-3-13 に示す。また、ピーク分割より算出した各化学状態の割合を表 3-3-6 に示す。炭素の化学状態について、主成分である C-C、C=C、CH_x 成分の他に、C-O、C-N、C=O、COO なども認められた。その割合に着目すると、オゾン処理と比べて電子線処理の方が C=O や COO 成分の割合が大きく増加している。これは電子線が材料への浸透性を有することに起因していると考えられる。

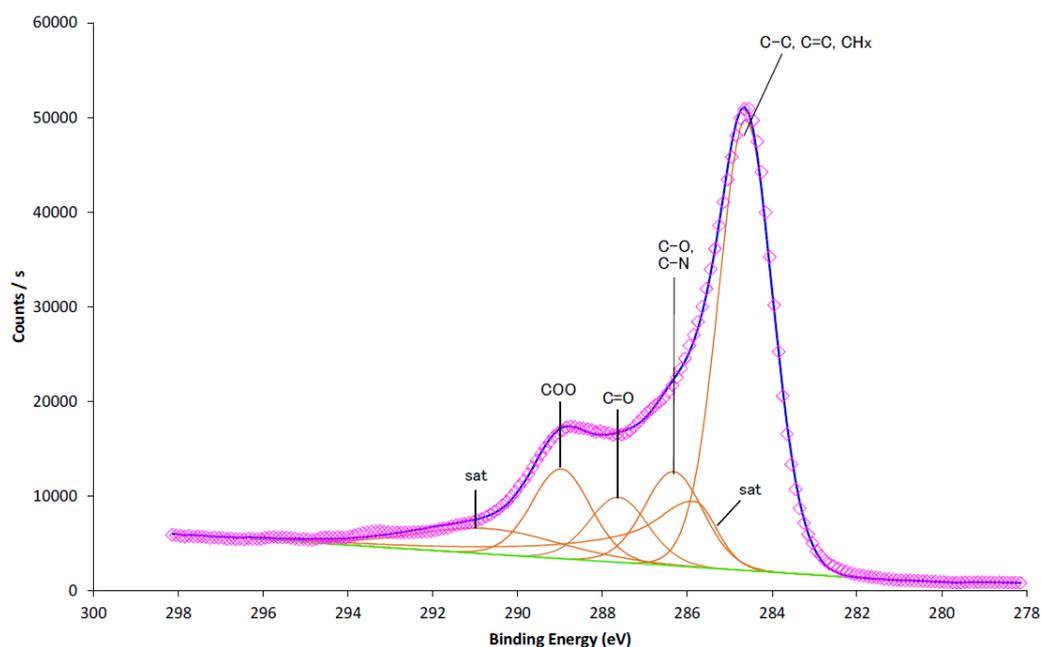


図 3-3-13 C1s ピーク分割結果(EB 処理後)

表 3-3-6 各化学結合状態割合

	COO	C=O	C-O,C-N	C-C,C=C,CHx
ref.	2	4	10	84
オゾン処理後	4	5	9	82
電子線	11	8	11	70

3.3.3 サイジング処理

サイジング処理とは、繊維の表面にサイジング剤を塗布する工程であり、繊維の取り扱い性や加工性を向上させるために行われる。樹脂残渣がほとんどない rCF はそのままでは綿状であり取り扱い性が悪い。そこで、rCF の取り扱い性向上、および表面改質による樹脂との接着性向上を目的として rCF へのサイジング処理を志向した。

3.1 で得られた rCF は他用途への展開検討も実施するためサイジング剤のスクリーニング検討対象としては原資が十分ではない。そこで、適切なサイジング剤種を決定するためのスクリーニング検討は社内で十分な原資がある vCF 製品を 500°C で加熱し、表面処理剤を除去した CF を用いた。

サイジング剤としてはエポキシ系、ウレタン系を選択し、水溶液として rCF へ添加した上で乾燥処理を行った。ウレタン系サイジング剤について、サイジング処理前後の rCF 外観を図 3-3-14 に、サイジング処理前のマイクロスコープ像を図 3-3-15 に、サイジング処理後のマイクロスコープ像を図 3-3-16 にそれぞれ示す。サイジング処理により rCF の束化は進んでおり、rCF の表面状態も変化していると予想される。



図 3-3-14 サイジング処理前後の繊維外観 (左:処理前、右:処理後)



図 3-3-15 サイジング処理前のマイクロスコープ像



図 3-3-16 サイジング処理後のマイクロスコープ像

3.4 リサイクル CFRP の開発

3.4.1 リサイクル熱可塑 CFRP の開発

3.3 で各種処理を行った rCF の熱可塑性樹脂とのコンパウンド検討を実施した。オゾンや EB により処理を行った rCF はカルボニル系の官能基が増加していることが示唆されたことから、カルボニル基との相互作用による接着性向上を目的に PA6 をコンパウンド対象樹脂として選定した。

各繊維を図 3-4-1 のようにペレット化し、射出成形により図 3-4-2 のようなダンベル試験片を得て引張試験を行った。曲げ試験用の試験片についても同様に図 3-4-1 のペレットを用いた射出成形により作成した。



図 3-4-1 rCF 使用ペレット



図 3-4-2 ダンベル試験片(引張試験用)

オゾン処理、EB 処理した rCF を用いた力学試験結果を表 3-4-1 に示す。オゾン処理、EB 処理ともに未処理品よりも僅かに力学物性が向上している傾向にあり、その程度は EB 処理の方が大きい。これは各処理の浸透性差に起因していると考えられる。EB はサンプル浸透性を有するため rCF の広い範囲にわたり表面官能基が増加したのに対し、オゾン処理ではオゾンが直接照射されなかった箇所に起因して表面官能基の増加具合が不均一であったと考えられる。

表 3-4-1 力学物性試験結果

CF	溶媒分解法rCF		
表面処理	-	EB処理	オゾン処理
曲げ弾性率 (GPa)	15.8	16.5	16.0
引張伸度 (%)	3.2	3.4	3.4
引張強度 (MPa)	184	192	192

次にサイジング処理した焼成 vCF を用いた力学試験結果を表 3-4-2 に示す。エポキシ系、ウレタン系、いずれのサイジング剤で処理した場合でも力学物性にほとんど差は見られず、むしろ僅かな低下傾向にあった。サイジング剤処理を行っても力学物性にほとんど差が見られなかった要因として樹脂の官能基量に関係していると考えられる。今回検討に用いた PA6 は繰り返し単位にアミド結合を有しており、炭素繊維表面に存在するカルボキシル基や水酸基との相互作用が強く働く。PA6 のアミド結合量が多いため炭素繊維表面との密着性が良好であることに起因してサイジング剤処理を行っても力学物性にほとんど差が見られなかったと考えられる。

表 3-4-2 力学物性試験結果 (PA6)

CF	焼成vCF		
Sz剤タイプ	-	エポキシ	ウレタン
曲げ弾性率 (GPa)	13.5	13.4	13.3
引張伸度 (%)	3.3	3.1	2.9
引張強度 (MPa)	179	174	170

上記結果をうけ、サイジング剤種による差を明確化するためにマトリックス樹脂として PA6 よりも極性の低い PPS を用いる検討を行った。その力学試験結果を表 3-4-3 に示す。サイジング処理により引張強度、引張伸度ともに 2 割程度向上した。極性の低い PPS を用いたことで未処理品と比べた際の CF 表面状態の差が明確になったと考えられる。

表 3-4-3 力学物性試験結果 (PPS)

CF	焼成vCF		
Sz剤タイプ	—	エポキシ	ウレタン
曲げ弾性率 (GPa)	18.1	18.9	18.2
引張伸度 (%)	2.0	2.5	2.5
引張強度 (MPa)	160	192	193

3.4.2 リサイクル熱硬化 CFRP の開発

現状の CFRP 市場を比較すると、3.4.1 に記載の熱可塑 CFRP と比較して、熱硬化 CFRP の方が市場規模が大きい。この理由は、一般的に CFRP には高弾性率が求められ、含浸性に優れる熱硬化樹脂を適用するケースが依然として多いためである。熱硬化樹脂を含浸させるrCF の形態としては、不織布、紡績糸およびチョップドシートが知られている。

不織布は繊維を織らずに絡み合わせたシート状のものである。製造方法は、乾式と湿式が知られており、乾式は、比較的短い繊維 (15~100mm、ステーブル・ファイバー) を薄いシート状に形成する。主に、機械的にくし削りながら形成するカーディング方式と、空気流を利用してランダムに形成するエアレイド方式がある。一方、湿式は、ごく短い繊維 (6mm 以下) を水と混ぜ合わせ、紙のように漉いて形成する。

紡績糸とは、繊維の長さを短くした糸で、紡績によってつくられる。繊維やフィラメントが重なり合い、撚りをかけて結合させることで糸になる。紡績糸はムラや毛羽が多く、ボリューム感やナチュラル感のある生地になる。

チョップドシートとは、炭素繊維を強度保持可能な長さで切断したチョップ材をランダム配向させたものである。

これらに熱硬化樹脂を含浸させ、加熱・硬化させることによりリサイクル熱硬化 CFRP が得られる。来年度は、社会実装を目標に、まずrCF を不織布、紡績糸およびチョップドシートに加工し、rCF に要求される各種スペックを明確化する。その後、得られたrCF 基材を用い、リサイクル熱硬化 CFRP を成形・評価することにより、本検討にて得られるrCF の価値を明確化する。すでに、用途開発の加速に向けたリサイクル CFRP の用途探索には一部着手済みであり、具体的には、自動車 Tier1 向けアルミダイキャスト代替 (インバーター等のEV部品) などのニーズをキャッチしている。

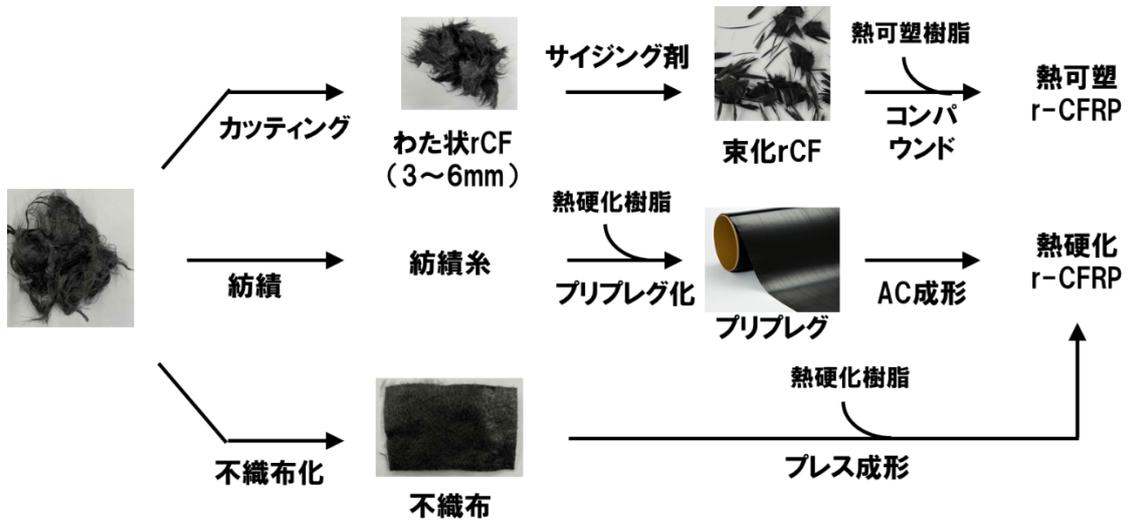


図 3-4-1 リサイクル CFRP 開発方針

4. 本事業の成果(エポキシ樹脂分解物の有用化合物変換に関する技術開発)

4.1 エポキシ樹脂分解物の分析

エポキシ樹脂分解物の有用物変換に向けて、まずは樹脂分解物の分析に着手した。まずは、解析単純化のため、モデル的にビスフェノール A 型エポキシ樹脂を DDS で硬化したエポキシ樹脂(ビスフェノール A 型エポキシ樹脂:DDS=100:35(重量比))を作成し、これを 250°C2 時間、または 200°C2 時間条件で分解したサンプルを用いて、分解物の分析を行った。

まずは、分解物の分子量測定を GPC で行った。GPC(gel permeation chromatography)法は、分子サイズの差に基づいて分離を行なう液体クロマトグラフィーの一種であり、高分子物質の分子量分布および平均分子量を測定する手法である。高分子鎖が希薄溶液中でとっている大きさ(hydrodynamic volume)と同じ位の大きさの細孔を有する粒状ゲルを充填したカラムに試料溶液を注入すると、溶液中におけるサイズの大きいもの、すなわち、分子量の高いものは、ゲル表面の細孔への浸透(permeation)が少なく、分子量の低い分子よりも速くカラム中を移動して溶出する(size separation)。なお、この分離機構から、GPC は SEC(size exclusion chromatography)とも称される。

GPC 測定条件を次に示す。

装置： ゲル浸透クロマトグラフ GPC (機器 No.GPC-23)
検出器： 示差屈折率検出器 RI (東ソー製 RI-8020、感度 32)
カラム： TSKgel α -M、 α -3000 各 1 本(ϕ 7.8 mm \times 30 cm、東ソー製)
溶媒： 50mM 塩化リチウム添加 N-メチルピロリドン(NMP)
流速： 0.5 mL/min
カラム温度： 40°C
注入量： 0.2 mL
標準試料： 東ソー製単分散ポリスチレン
データ処理： TRC 製 GPC データ処理システム

得られた分解物の GPC チャートを以下に示す。

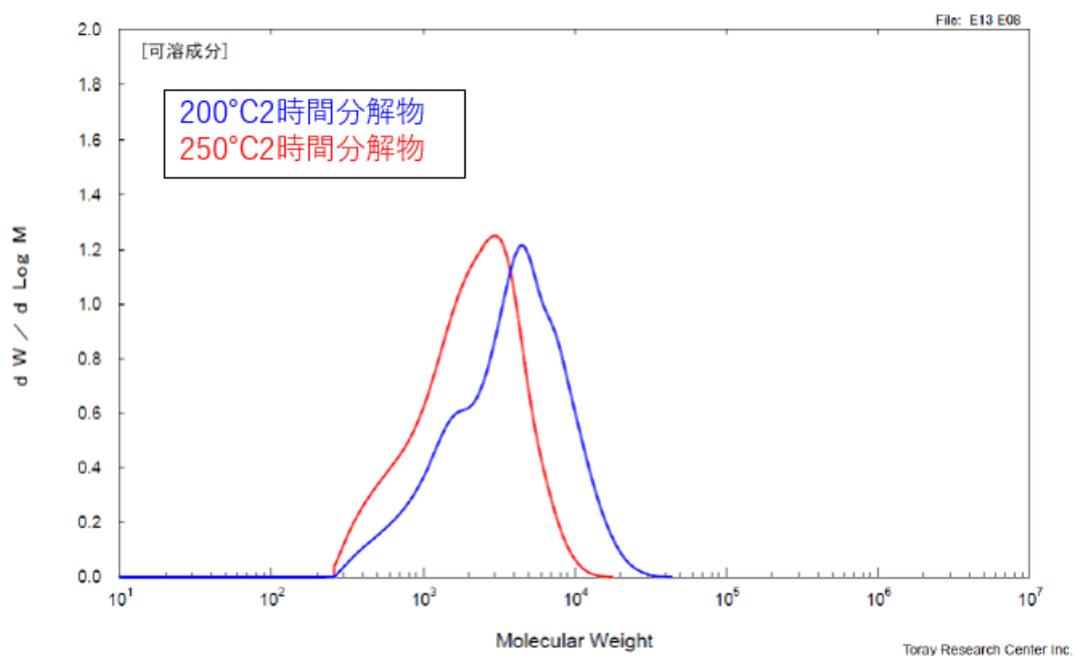


図 4-1-1 エポキシ樹脂分解物の GPC チャート

測定の結果、250°C2 時間分解品は、Mn:1450、Mw:2570 であり、200°C2 時間分解品は、Mn:2330、Mw:4900 であった。すなわち、本分解条件によりエポキシ樹脂がオリゴマー化すること、および反応温度の上昇(解重合進行)により、より低分子量化することがわかった。

次に、上記 2 種類の分解物について、GC/MS 測定を行い、比較的 low molecular weight の成分の検出・同定を行った。なお、250°C2 時間分解品についてはメタノール、200°C2 時間分解品についてはメタノール/クロロホルム=1/1 の混合溶媒で希釈したサンプルで分析を行った。

まず、250°C2 時間分解品の検出成分を以下の図に分けて示す。なお、TICC はトータルイオンカレントクロマトグラム略である。

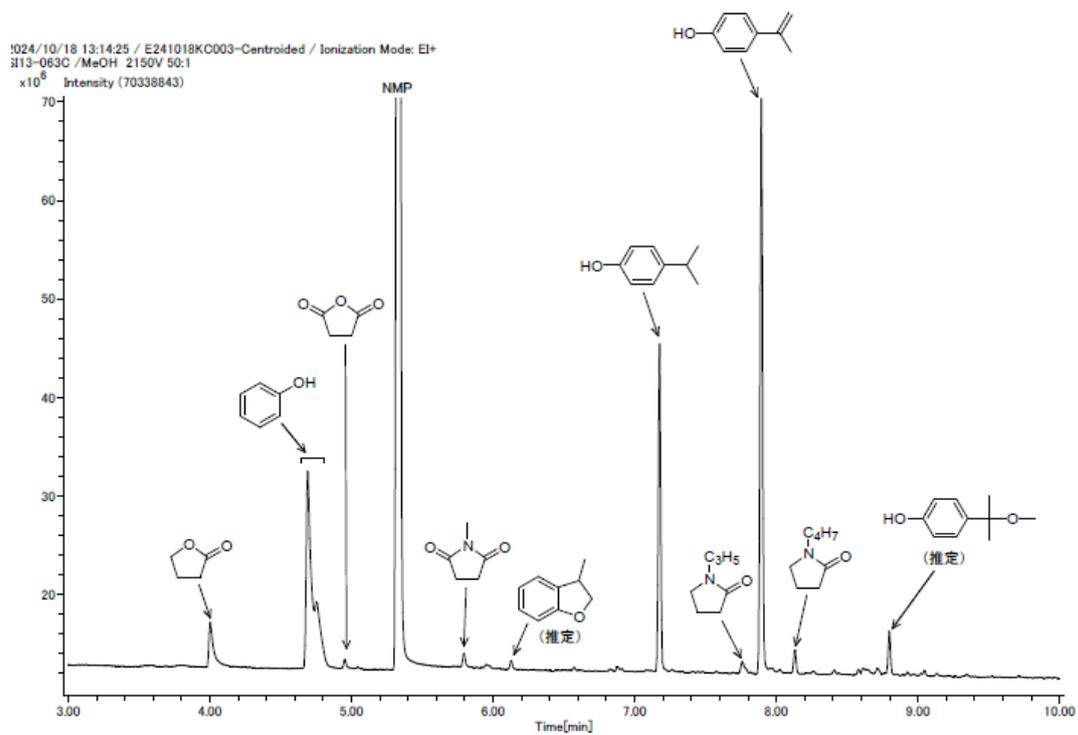


図 4-1-2 250°C2 時間分解品の検出成分 TICC 拡大(保持時間3~10分)

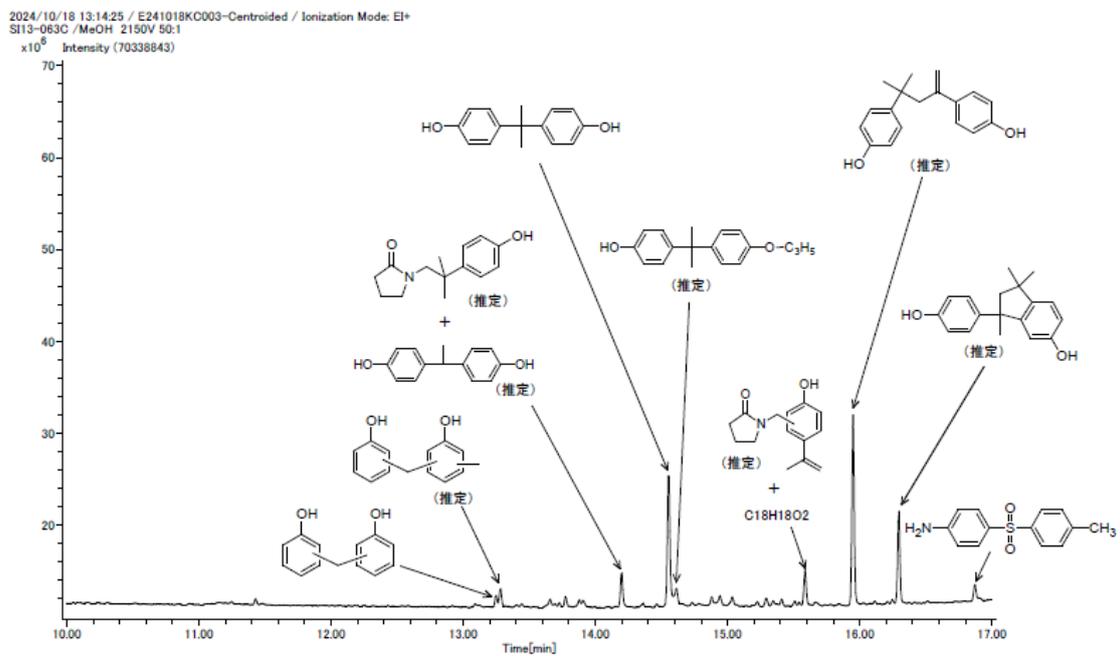


図 4-1-3 250°C2 時間分解品の検出成分 TICC 拡大(保持時間10~17分)

2024/10/18 13:14:25 / E241018KC003-Centroided / Ionization Mode: EI+
SI13-063C / MeOH 2150V 50:1
x10⁸ Intensity (70338843)

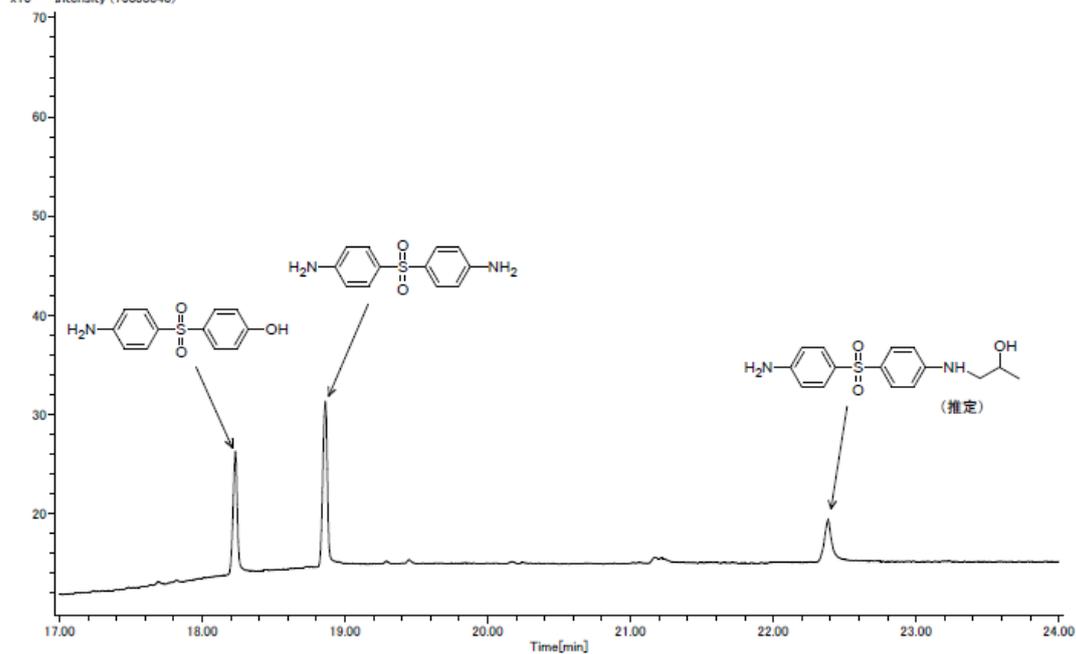


図 4-1-4 250°C2 時間分解品の検出成分 TICC 拡大(保持時間17~24分)

2024/10/18 13:14:25 / E241018KC003-Centroided / Ionization Mode: EI+
SI13-063C / MeOH 2150V 50:1
x10⁸ Intensity (70338843)

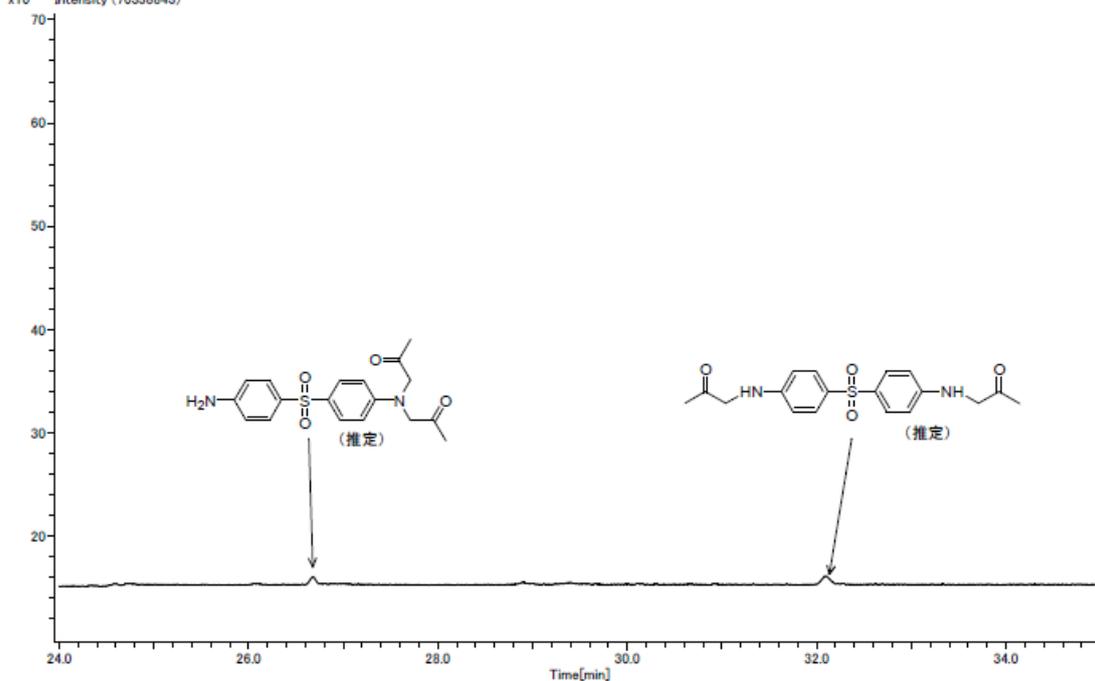


図 4-1-5 250°C2 時間分解品の検出成分 TICC 拡大(保持時間24~35分)

次に、200℃2 時間分解品の検出成分を、250℃2 時間結果と対応させて以下に示す。

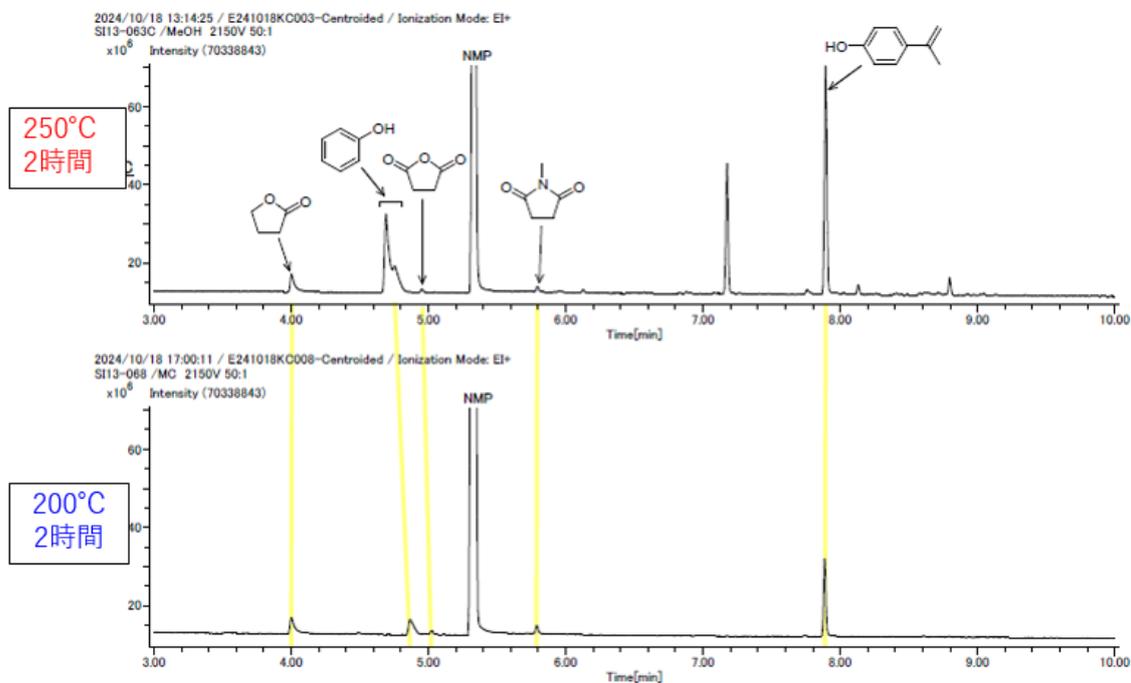


図 4-1-6 200℃2 時間分解品の検出成分と 250℃2 時間との比較 (保持時間3～10分)

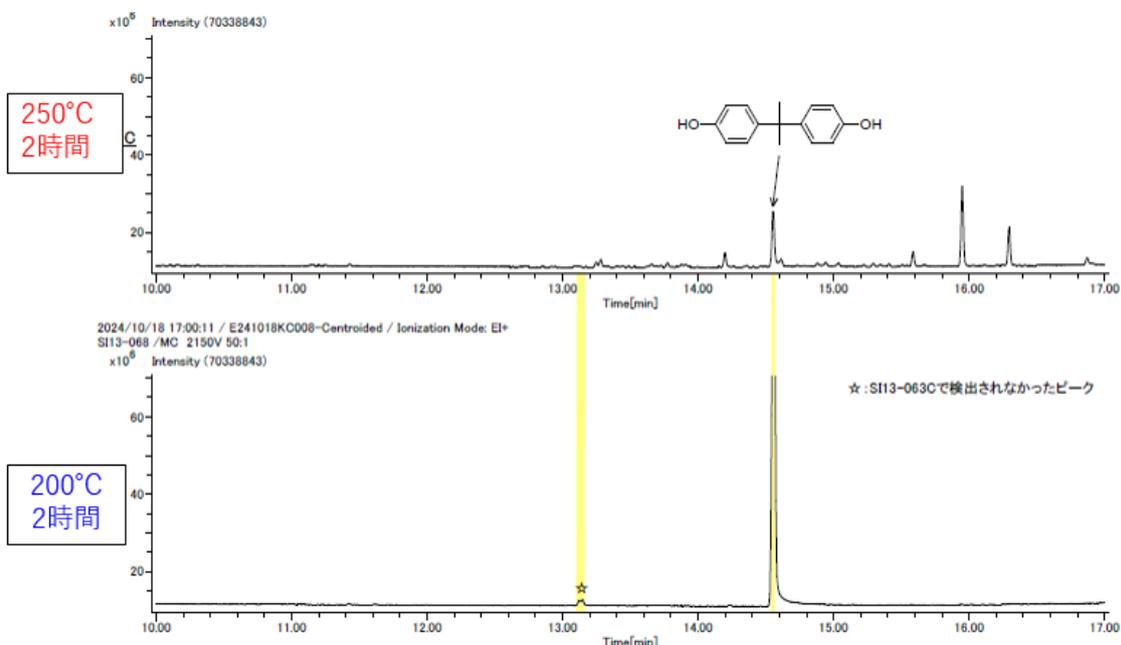


図 4-1-7 200℃2 時間分解品の検出成分と 250℃との比較 (保持時間10～17分)

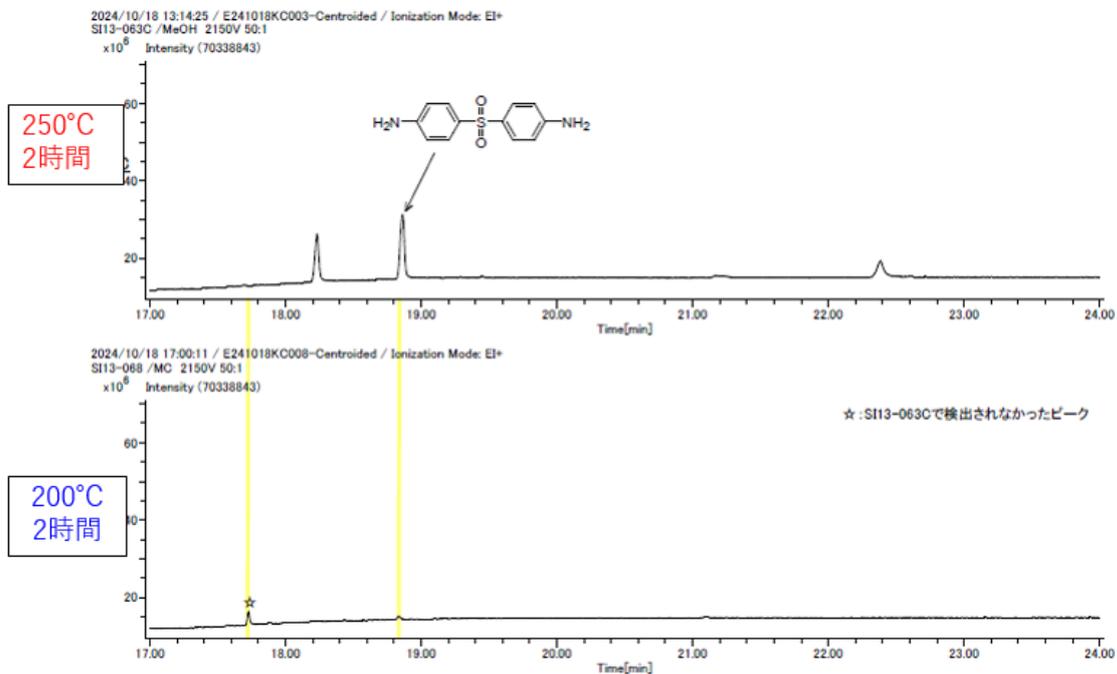


図 4-1-8 200°C2 時間分解品の検出成分と 250 との比較(保持時間17～24分)

以上の結果から、200°C2 時間分解品に対して、250°C2 時間分解品では GC/MS で検出される成分が多く、想定されたビスフェノール A 型エポキシ樹脂由来と考えられるビスフェノール A 骨格を有する成分や、硬化剤である DDS 由来の骨格を有する成分が検出された。また、ビスフェノール A が熱分解したと推定される4-イソプロピルフェノールや、フェノールなどの低分子量成分も検出された。

次に、GC/MS よりも高分子量成分が検出可能となる LC/MS で上記 2 サンプル(200°C2 時間分解品、250°C2 時間分解品)の分析を行った。まず、分析条件を以下に示す。

HPLC システム	: LC-30A [Shimadzu]
質量分析計	: Q Exactive [Thermo Fisher Scientific]
分析カラム	: Cadenza CD-C18 2.0 mm×150 mm, 3 μm (Imtakt)
カラム温度	: 45°C
移動相	A : 10 mM 酢酸アンモニウム水溶液 B : メタノール
タイムプログラム	: 0 min → 5 min B= 10% 5 min → 25 min B= 10→100% 25 min → 35 min B= 100% 35.1 min → 45 min B= 10%
流速	: 0.3 mL/min
注入量	: 3.0 μL
UV 検出	: フォトダイオードアレイ検出器 (190～800 nm)
イオン化	: エレクトロスプレーイオン化 (ESI) 法
MS 検出	: フルスキャン (m/z 100～1500)、正/負イオン検出

次に、サンプル測定結果(UV-Vis、および TICC)を示す。

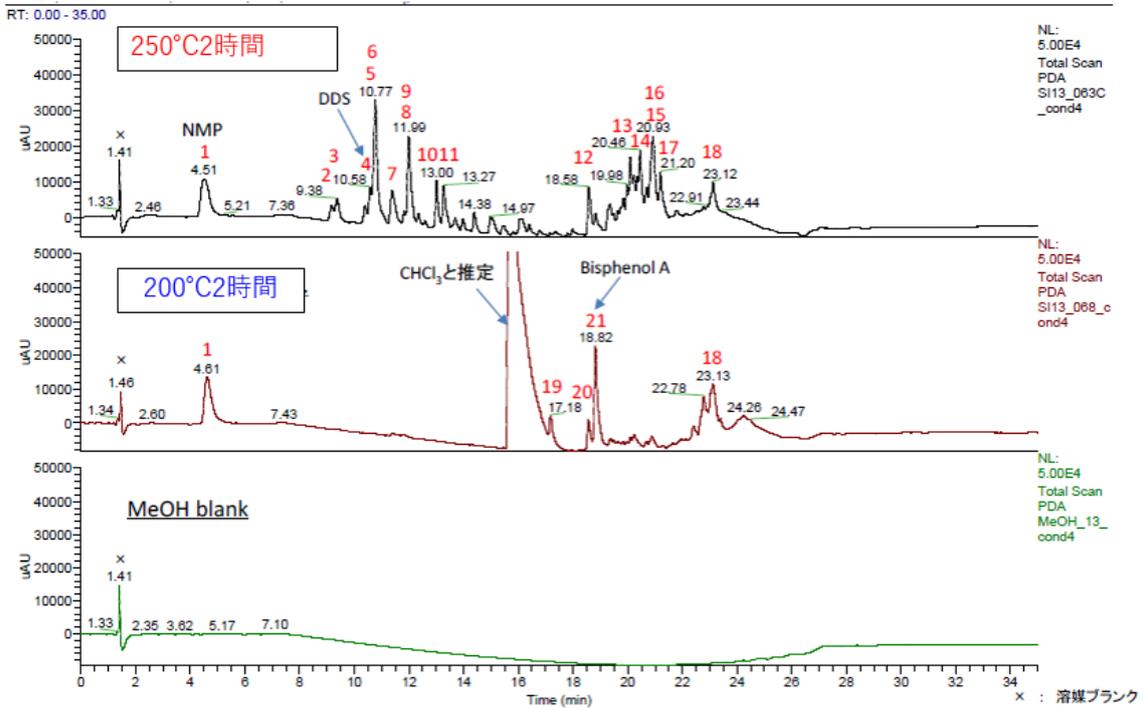


図 4-1-9 試料および溶媒ブランクの LC/UV-Vis クロマトグラム比較

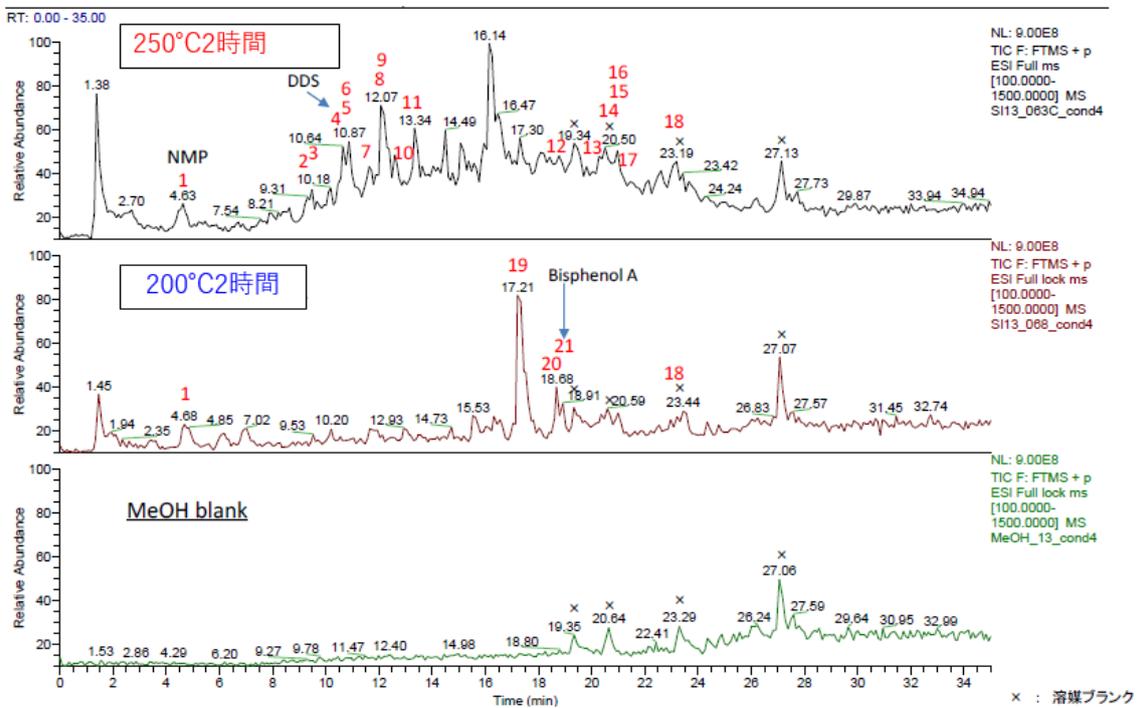


図 4-1-10 試料および溶媒ブランクの LC/MS TICC 比較(ESI,Pos.)

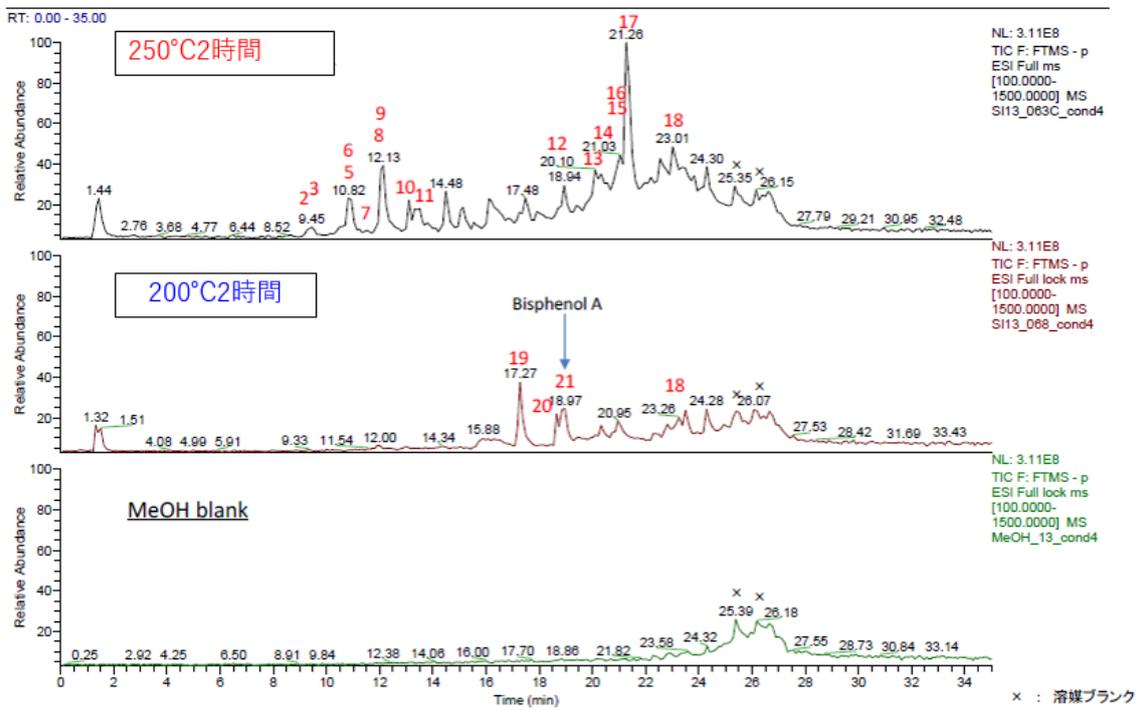


図 4-1-11 試料および溶媒ブランクの LC/MS TICC 比較(ESI,Neg.)

次に、上記検出成分の質量分析結果から推定した検出成分の構造を示す。

表 4-1-1 250°C2 時間分解品の検出成分

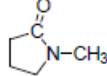
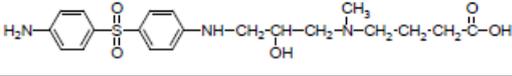
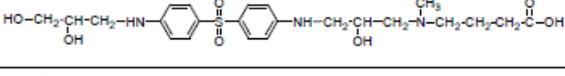
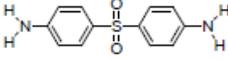
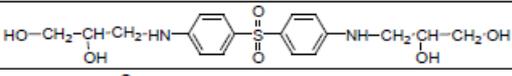
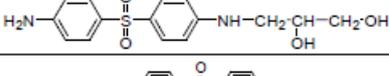
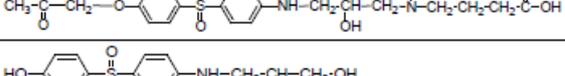
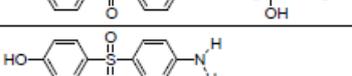
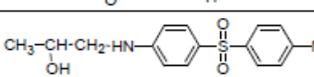
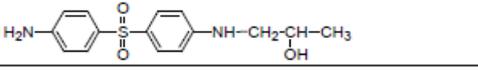
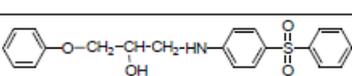
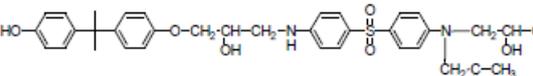
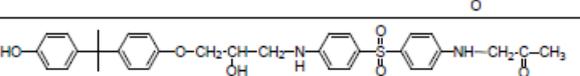
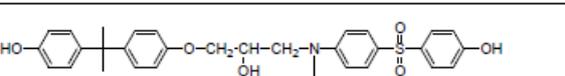
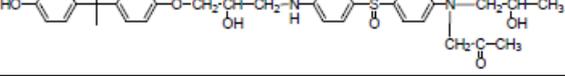
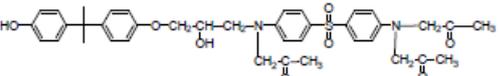
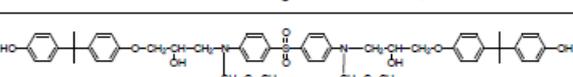
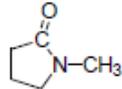
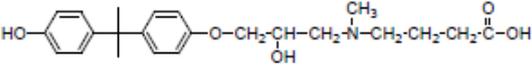
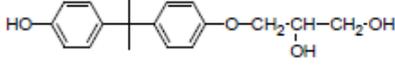
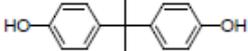
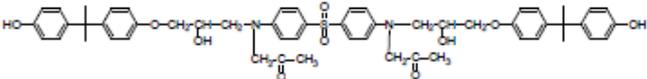
ピーク No.	推定組成式	推定構造 ※
1	C ₅ H ₉ ON	NMP 
2	C ₂₀ H ₂₇ O ₅ N ₃ S	
3	C ₂₃ H ₃₃ O ₇ N ₃ S	
4	C ₁₂ H ₁₂ O ₂ N ₂ S	DDS 
5	C ₁₈ H ₂₄ O ₆ N ₂ S	
6	C ₁₅ H ₁₈ O ₄ N ₂ S	
7	C ₂₃ H ₃₀ O ₇ N ₂ S	
8	C ₁₉ H ₁₇ O ₅ NS	
9	C ₁₂ H ₁₁ O ₃ NS	
10	C ₁₈ H ₂₄ O ₅ N ₂ S	
11	C ₁₅ H ₁₈ O ₃ N ₂ S	
12	C ₂₆ H ₃₀ O ₄ N ₂ S	
13	C ₃₆ H ₄₂ O ₈ N ₂ S	
14	C ₃₃ H ₃₆ O ₆ N ₂ S	
15	C ₃₃ H ₃₅ O ₇ NS	
16	C ₃₆ H ₄₂ O ₇ N ₂ S	
17	C ₃₉ H ₄₄ O ₈ N ₂ S	
18	C ₅₄ H ₆₀ O ₁₀ N ₂ S	

表 4-1-2 200°C2 時間分解品の検出成分

ピーク No.	推定組成式	推定構造 ※
1	C ₅ H ₉ ON	NMP 
19	C ₂₃ H ₃₁ O ₅ N	
20	C ₁₈ H ₂₂ O ₄	
21	C ₁₅ H ₁₆ O ₂	Bisphenol A 
18	C ₅₄ H ₆₀ O ₁₀ N ₂ S	

※ 推定構造は元素組成より推定される構造の一例を示した。マススペクトルでは、分岐構造や置換位置の情報は得られないため、表の構造は異性体の可能性もある。

以上より、LC/MS においても、250°C2 時間分解品の方が解重合が進行しているため、検出成分が多く、想定されたビスフェノール A 型エポキシ樹脂由来と考えられるビスフェノール A 骨格を有する成分や、硬化剤である DDS 由来の骨格を有する成分が検出された。また、エポキシ樹脂分解物と、溶媒である NMP が反応したと推定される分解物も検出され、高温では、溶媒由来の副反応も進行していると推測される。

最後に、 $^1\text{H-NMR}$ の分析結果を示す。

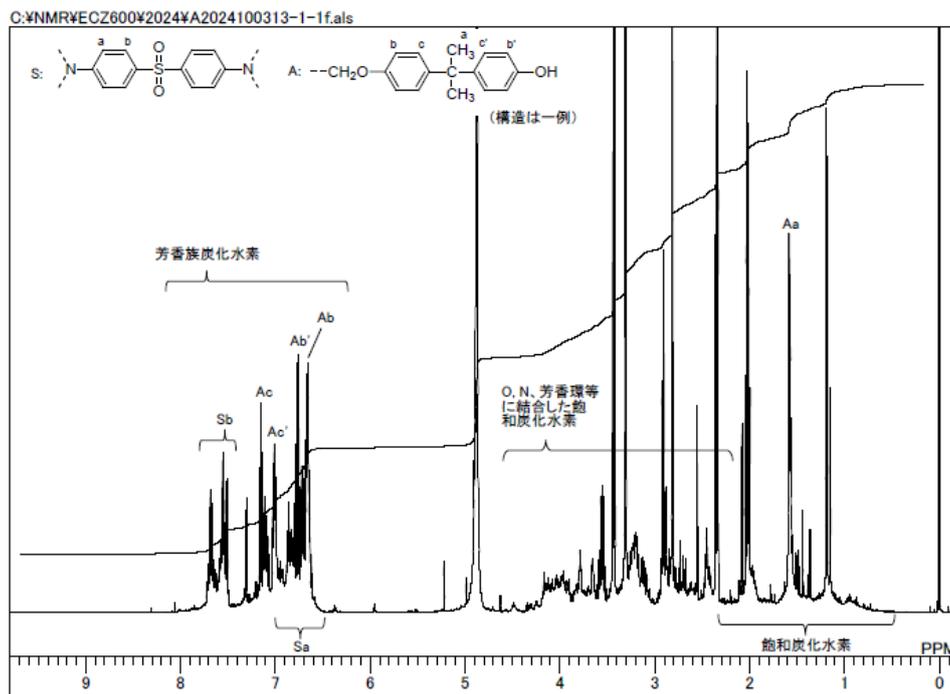


図 4-1-12 250°C2h 分解品の重メタノール可溶部 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル

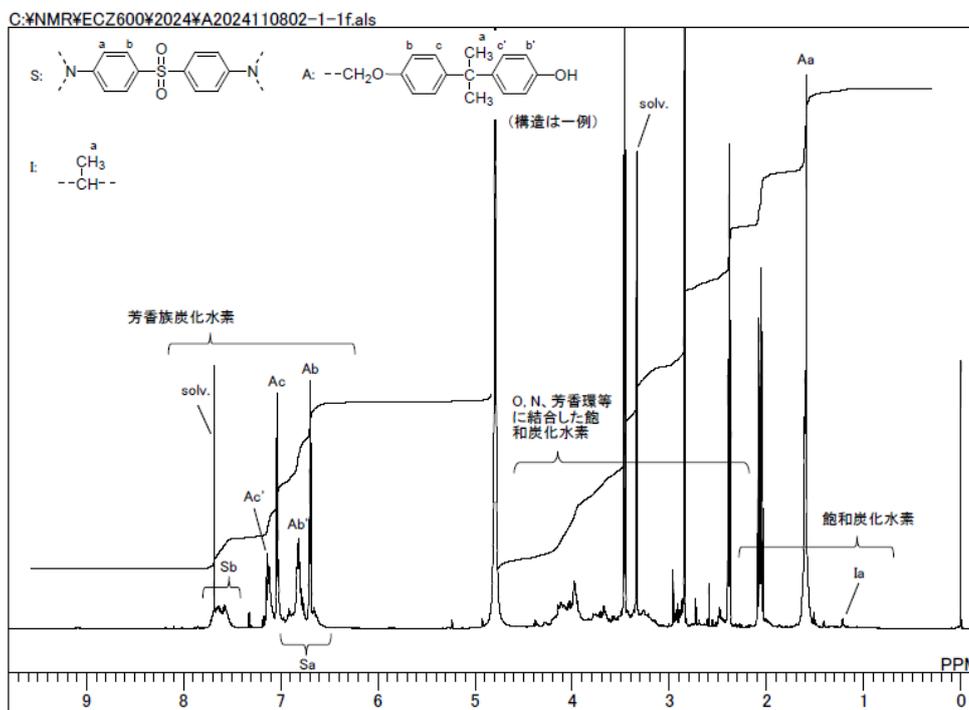


図 4-1-13 200°C2h 分解品の重メタノール/重クロロホルム可溶物 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル

NMR の結果からは、ビスフェノール A 骨格や DDS 骨格の存在が推定されたが、スペクトルは複

雑であり、様々な化学構造や分子量を有する化合物も存在すると推定された。

以上をまとめると、エポキシ樹脂分解物には、想定されるビスフェノール A 骨格を有する分解物や DDS 骨格を有する分解物に加えて、ビスフェノール A 骨格が熱分解したと考えられるフェノール、4-イソプロピルフェノールや、溶媒である NMP と副反応したと推定される分解物も検出された。エポキシ樹脂分解物の有価物変換には、ビスフェノール A 骨格の熱分解物や溶媒 NMP との副反応物は少ない方が好ましいと考えられ、分解反応の適正化余地があることがわかった。

4.2 エポキシ樹脂分解物のフェノール類への選択的変換技術の開発

エポキシ樹脂分解物は、芳香族アミン硬化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂分解物、DICY 硬化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂分解物、および芳香族アミン硬化 TGDDM エポキシ樹脂分解物の三種類である。

これらのエポキシ樹脂分解物を、固体触媒を用いて加水素分解した結果を下記にまとめる。

4.2.1 芳香族アミン硬化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂分解物の加水素分解

芳香族アミン硬化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂分解物の反応液の組成は、エポキシ主剤のビスフェノール A 型エポキシ樹脂、芳香族アミン硬化剤、水酸化ナトリウム、溶媒 NMP である (表 4-2-1)。

組成比: 芳香族アミン硬化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂/NaOH/NMP=5.00/0.95/94.05。芳香族アミン硬化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂の組成比: ビスフェノール A 型エポキシ樹脂/4,4-DDS=100/35。

反応条件は、反応時間 2 h、反応温度 250°C (Lot: SI13-045, SI13-063)、200°C (Lot: SI13-068) の二通りである。

中和濃縮された固体試料 (Lot: SI13-063, SI13-068 いずれも Solid) は、所定量の反応液に対して 20wt% 塩酸水溶液を加え、100°C 減圧条件で濃縮後、120°C で 4.5h 真空乾燥したものである。

表 4-2-1 芳香族アミン硬化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂分解物

Lot	EP主剤	硬化剤	反応温度 (°C)	反応時間 (h)	中和濃縮	NMP 含有率 (%)	60°C DMF 溶解性
SI13-045 Liquid	bisA-typeEP	4,4-DDS	250	2	-	-	-
SI13-063 Liquid	bisA-typeEP	4,4-DDS	250	2	-	-	-
SI13-063 Solid	bisA-typeEP	4,4-DDS	250	2	有	9.6	△
SI13-068 Liquid	bisA-typeEP	4,4-DDS	200	2	-	-	-
SI13-068 Solid	bisA-typeEP	4,4-DDS	200	2	有	19.2	○

実験

触媒調製: PdCl₂、および NiCl₂ を金属前駆体とし、析出沈殿法により Pd、および Ni 種を CeO₂ に担持した後、常圧水素雰囲気下にて 300°C、1h 前処理して Pd1Ni1/CeO₂ 触媒を調製した。

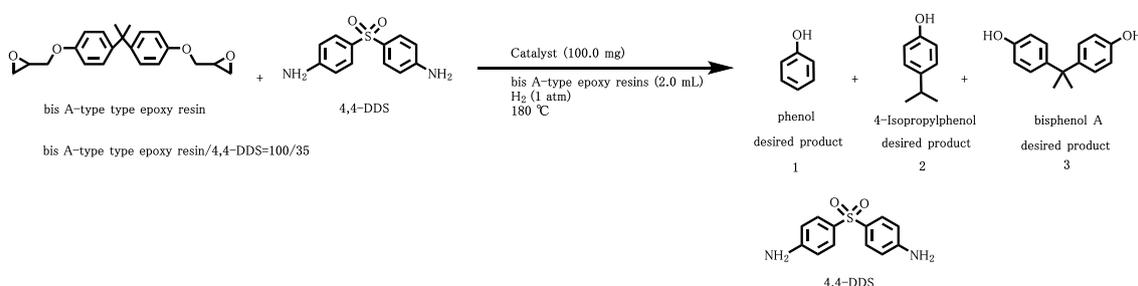
触媒反応: シュレンク管に触媒 Pd1Ni1/CeO2 100 mg、芳香族アミン硬化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂分解物 2 mL、攪拌子を入れ、180°C、H2 (1 atm) 雰囲気下にて加水素分解反応した (表 4-2-2)。Entry4*2 のみ固体試料 100 mg と溶媒 NMP 2 mL を 180°C 加熱反応時に加えた。反応溶液の分液では酢酸エチルを用い、1M 塩酸水溶液で水層を pH 調製して有機層を抽出した。

結果

Pd1Ni1/CeO2 触媒を用い、加水素分解反応を 180°C、H2 (1 atm) 雰囲気下で行った (スキーム 4-2-1、表 4-2-1)。Lot:SI13-045 Liquid の 18h 反応後の GC 収率は、phenol (1) 70%、4-Isopropylphenol (2) 46%、bisphenol A (BPA, 3) 検出なし、および 4,4-DDS (以下、DDS) 14%であった (表 4-2-2 Entry1)。また、同一 Lot を 5M 塩酸水溶液で中和して 18 h 加熱反応した場合、1、2、3、および DDS がそれぞれ GC 収率 67%、44%、3%、8%で得られた (表 4-2-2 Entry2)。これらの結果を比較すると、樹脂分解物溶液の中和有無にかかわらず、生成物の収率に大きな差は見られなかった。

次に、Lot:SI13-068 Liquid を 18 h 反応させると、1、2、3、および DDS がそれぞれ GC 収率 71%、63%、63%、1%未満で得られた (表 4-2-2 Entry3)。反応時間を 48 h にすると、1、2、3、および DDS がそれぞれ GC 収率 69%、65%、1%未満、12%得られた (表 4-2-2 Entry5)。1、2、および 3 に大きな変化はなく、反応時間を延ばした Entry 5 で DDS12%が検出された。また、異なる Lot で 18h 加熱反応した場合、Entry1 と Entry3 の 1 はほぼ同値、2 は Entry3 が 17%高く、DDS は Entry1 が 13%高い結果となった。固体試料 Lot:SI13-068 Solid (表 4-2-2 Entry4) については、いずれも GC 収率 1%未満であった。中和濃縮した Solid は、固体が NMP 溶媒に完全溶解していない、あるいは中和濃縮の段階で組成変化した可能性があると考えられる。

上記の実験結果より、1 の GC 収率に大きな変化は見られなかったが、Entry5 にて 1、2 および DDS を得られることが分かった。よって、Lot:SI13-068 Liquid の反応時間を延ばして加水素分解反応することが、最も良い条件であることが分かった。本検討の結果、4-Isopropylphenol が比較的高い収率で生成することが判明したことから、これをさらに化学変換し、医薬品等の有用化合物に変換することを着想、そのターゲット化合物も選定した。



スキーム 4-2-1 芳香族アミン硬化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂分解物の加水素分解

表 4-2-2 芳香族アミン硬化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂分解物の加水素分解の触媒効果

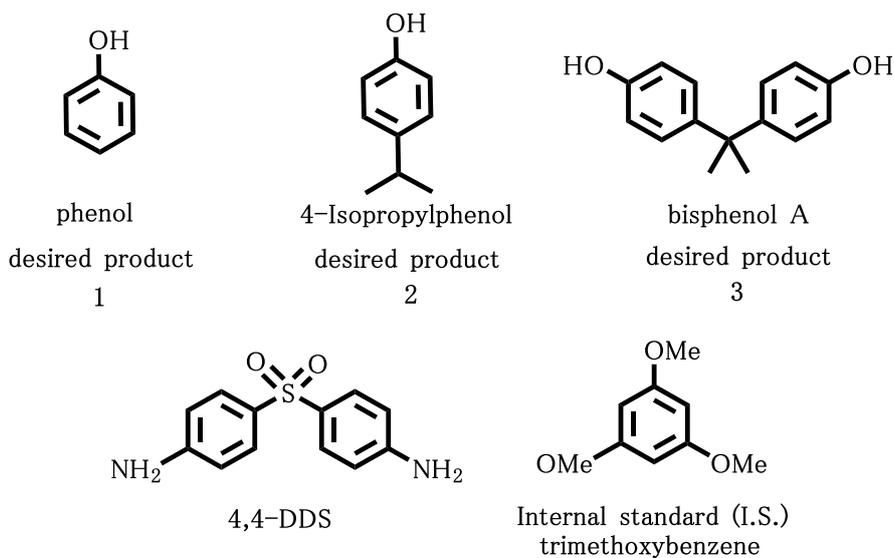
Entry	Lot	Catalyst	Time (h)	GC yield (%)				¹ H NMR yield (%)			
				1	2	3	DDS	1	2	3	DDS
1	SI13-045 Liquid	Pd ₁ Ni ₁ /CeO ₂	18	70	46	-	14	68	49	-	13
2 ^{*1}	SI13-045 Liquid	Pd ₁ Ni ₁ /CeO ₂	18	67	44	3	8	67	43	1	9
3	SI13-068 Liquid	Pd ₁ Ni ₁ /CeO ₂	18	71	63	1	<1	68	66	-	8
4 ^{*2}	SI13-068 Solid	Pd ₁ Ni ₁ /CeO ₂	18	<1	<1	<1	-	-	-	-	-
5	SI13-068 Liquid	Pd ₁ Ni ₁ /CeO ₂	48	69	65	<1	12	68	65	-	13

GC、および ¹H NMR 収率が検出なしの場合、'-'表記としている。

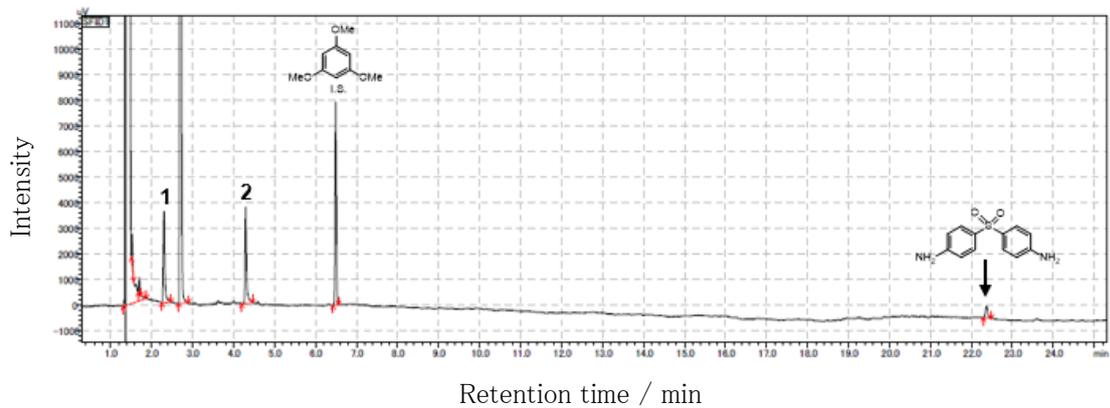
*¹ 5M 塩酸水溶液にて反応液を中和後、180°C加熱反応

*² 固体試料 100 mg に溶媒 NMP 2 mL を加えて 180°C加熱反応

測定装置は、¹H NMR BRUKER 500MHz、Gas chromatograph SHIMAZU GC-2014 である。また、以下の図に Internal standard (IS) と各成分の構造式、GC、NMR 結果を記載する。



GC Chart



^1H NMR spectrum in Chloroform-*d*

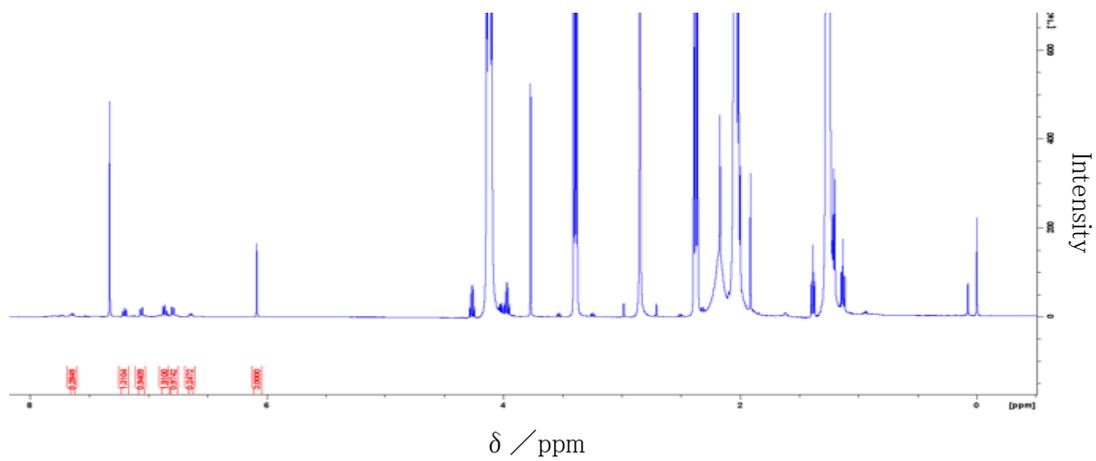
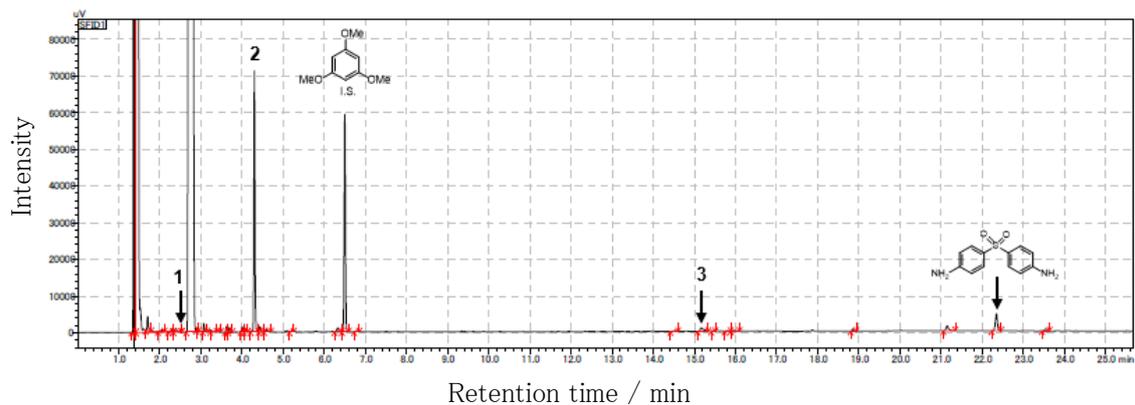
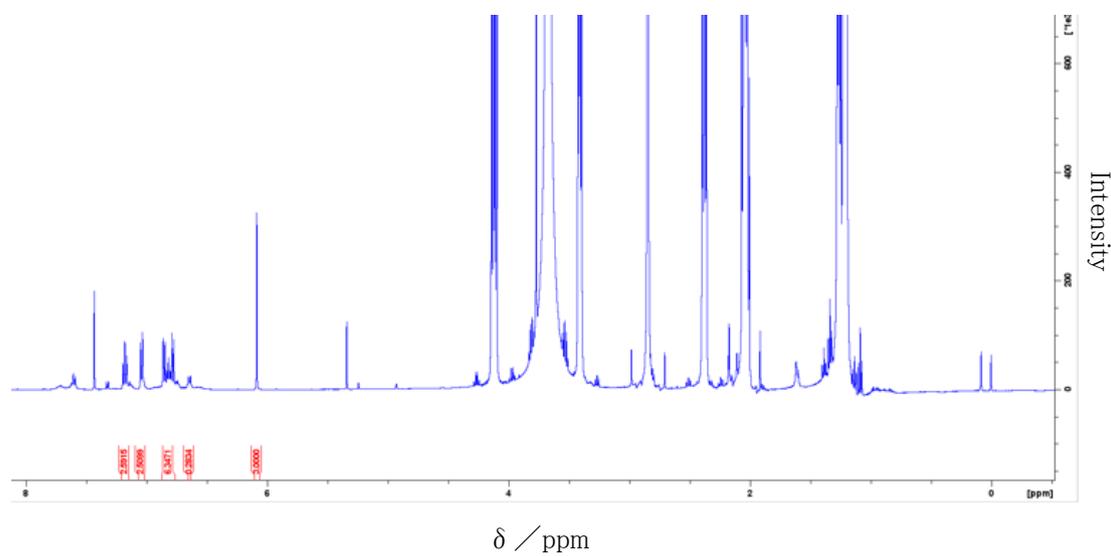


図 4-2-1 IS と各成分の構造式、および GC Chart and ^1H NMR spectrum of Entry 1

GC Chart

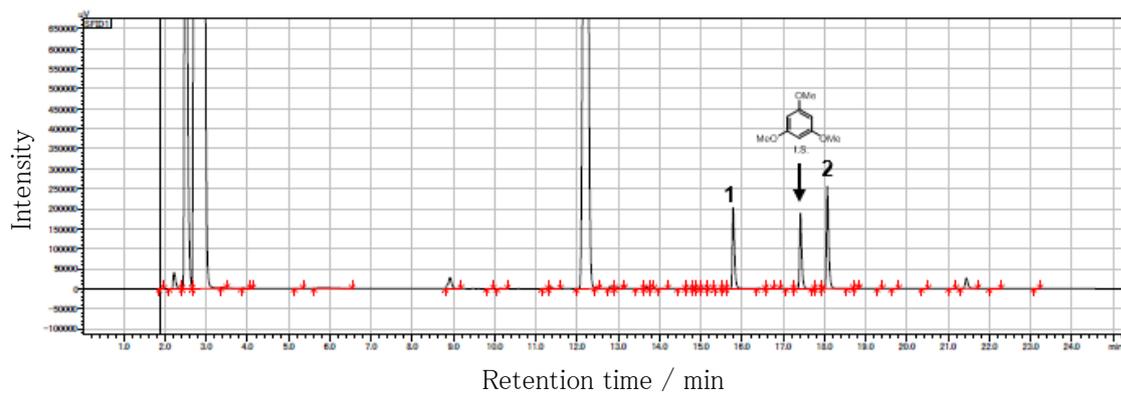


^1H NMR spectrum in Chloroform-*d*

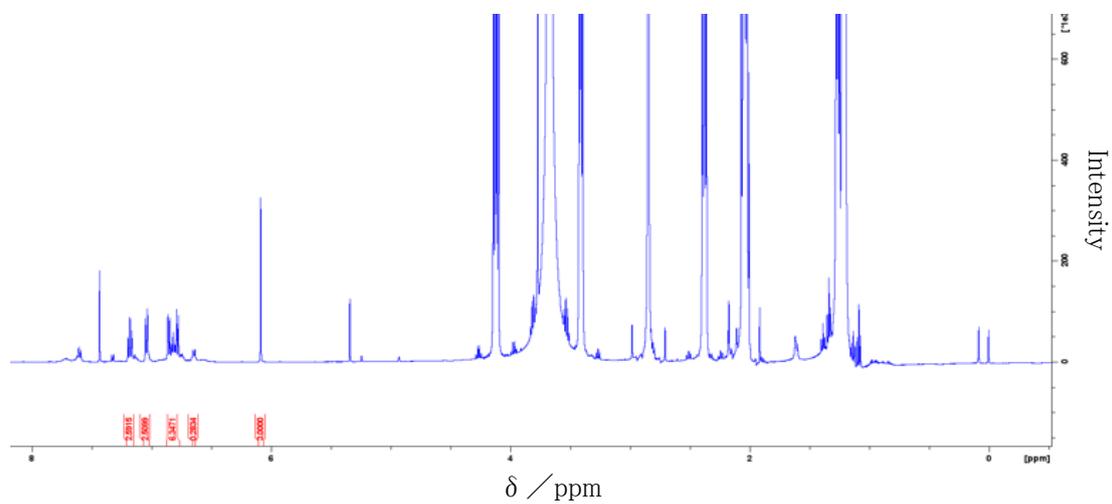


☒ 4-2-2 GC Chart and ^1H NMR spectrum of of Entry 2

GC chart

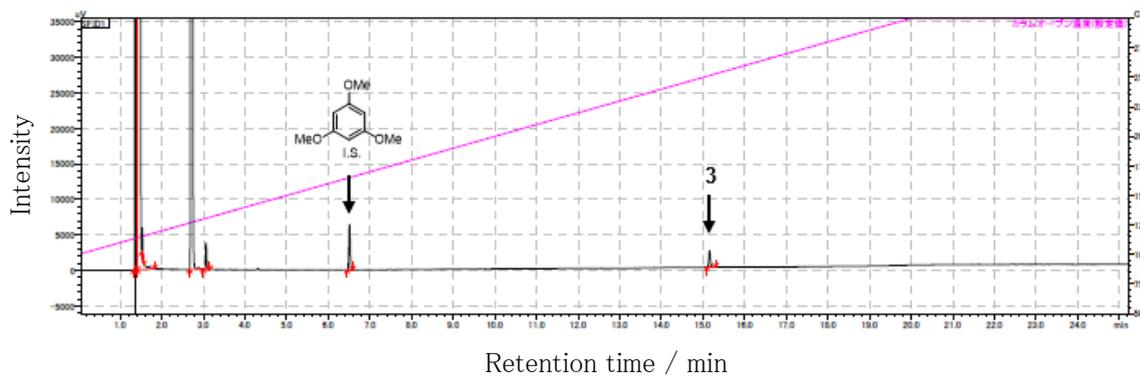


^1H NMR spectrum in Chloroform-*d*

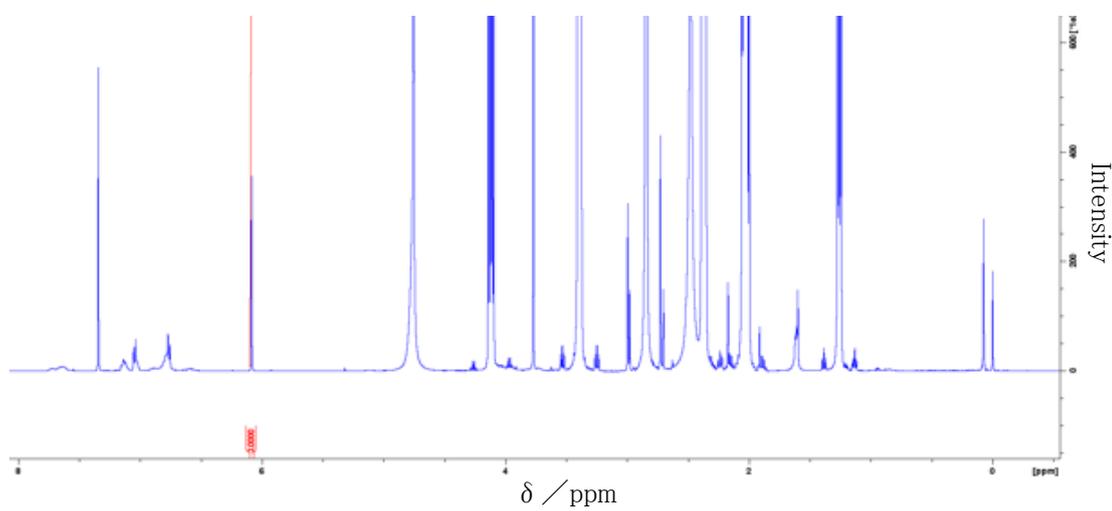


☒ 4-2-3 GC Chart and ^1H NMR spectrum of Entry 3

GC Chart



^1H NMR spectrum in Chloroform-*d*



☒ 4-2-4 GC Chart and ^1H NMR spectrum of Entry 4

表 4-2-3 DICY 硬化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂分解物

Lot No.	EP主剤	硬化剤	反応温度 (°C)	反応時間 (h)	中和濃縮	NMP 含有率 (%)	60°C DMF 溶解性
SI13-041 Liquid	bisA-typeEP	DICY	250	1	-	-	-
SI13-062 Liquid	bisA-typeEP	DICY	250	1	-	-	-
SI13-062 Solid	bisA-typeEP	DICY	250	1	有	6.4	△濁りあり
SI13-072 Liquid	bisA-typeEP	DICY	200	2	-	-	-
SI13-072 Solid	bisA-typeEP	DICY	200	2	有	3.6	×不溶

実験

触媒調製: PdCl₂、および NiCl₂ を金属前駆体とし、析出沈殿法により Pd、および Ni 種を CeO₂ に担持した後、常圧水素雰囲気下にて 300°C、1h 前処理して Pd1Ni1/CeO₂ 触媒を調製した。
触媒反応: シュレンク管に触媒 Pd1Ni1/CeO₂ 100 mg、DICY 硬化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂分解物 2 mL、攪拌子を入れ、180°C、H₂ (1 atm) 雰囲気下にて加水素分解反応を行った (表 4-2-4)。Entry10 のみ、180°C 加熱反応時に固体試料 100 mg と NMP 溶媒 2 mL を加えた。反応溶液の分液に酢酸エチルを用い、1M 塩酸水溶液で水層を pH 調製して有機層を抽出した。

結果

触媒 Pd1Ni1/CeO₂ を用い、加水素分解反応を 180°C、H₂ (1 atm) 雰囲気下で行った (スキーム 4-2-2、表 4-2-2)。反応液における DICY 硬化剤の含有量は微量で GC 検出が困難である。

Lot:SI13-041 Liquid を 18 h 反応後、分液時に 1M 塩酸水溶液を NaOH に対して 2 equiv、または 4 equiv 加えて水層 pH を調整した。前者の GC 収率は、1、2、および 3 がそれぞれ 42%、56%、3% (表 4-2-4 Entry 6) だったのに対し、後者の GC 収率はそれぞれ 42%、53%、検出無し (表 4-2-4、Entry 7) だった。1 は同値、2、3 は数% 差であるため、1M 塩酸水溶液は 2 equiv 添加で良いと考えられる。また、二種類の反応液を 5M 塩酸水溶液で中和して 18 h 加熱反応した場合、Lot:SI13-041 Liquid の GC 収率は 1、2、および 3 がそれぞれ 9%、31%、25% (表 4-2-4 Entry 8)、Lot:SI13-072 Liquid の GC 収率はそれぞれ 7%、13%、38% (表 4-2-4 Entry 12^{*5}) であった。2 は Entry 8 が 18%、3 は Entry 12 が 13% 高く、反応液の Lot によって主な目的生成物が異なることが分かった。

また、Lot:SI13-072 Liquid を異なる反応時間 18h、48h で行った場合、前者の GC 収率は、1、2、および 3 がそれぞれ 45%、49%、検出無し (表 4-2-4、Entry 9)、後者の GC 収率はそれぞれ 54%、67%、検出なしだった (表 4-2-4、Entry 11)。Entry 11 の場合、Entry 9 に比べ、1 および 2 の収率がそれぞれ 9%、18% 高く、反応時間を延ばすと収率は上昇した。

なお、固体試料 Lot:SI13-072 Solid (表 4-2-4、Entry 10) の GC 収率は、全て 1% 以下で反応は進行しなかった。中和濃縮した Solid は、固体が溶媒 NMP に完全溶解していない、あるいは中和濃縮の段階で組成変化した可能性があると考えられる。

上記の結果より、Lot:SI13-072 Liquid の反応時間を延ばすと、1 と 2 が最も高い収率で得られた。また、同一 Lot の反応液を中和後に加熱反応すると、3 が比較的高い収率で得られることが分かった。これは、塩基により 3 の炭素-炭素結合が切断され、1 と 2 が生成することを示唆するものである。

スキーム 4-2-2 DICY 硬化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂分解物加水素分解

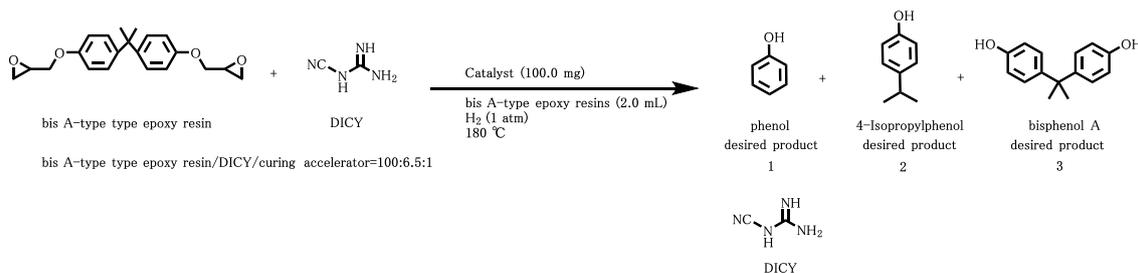


表 4-2-4 DICY 硬化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂分解物加水素分解の触媒効果

Entry No.	Lot No.	Catalyst	Time (h)	GC yield (%)				1H NMR yield (%)			
				1	2	3	DICY	1	2	3	DICY
6 ^{*3}	SI13-041 Liquid	Pd1Ni1/CeO ₂	18	42	56	3	-	42	58	-	-
7 ^{*4}	SI13-041 Liquid	Pd1Ni1/CeO ₂	18	42	53	-	-	41	52	-	-
8 ^{*5}	SI13-041 Liquid	Pd1Ni1/CeO ₂	18	9	31	25	-	8	28	25	-
9	SI13-072 Liquid	Pd1Ni1/CeO ₂	18	45	49	-	-	46	50	-	-
10 ^{*6}	SI13-072 Solid	Pd1Ni1/CeO ₂	18	-	-	1	-	-	-	1	-
11	SI13-072 Liquid	Pd1Ni1/CeO ₂	48	54	67	-	-	55	70	-	-
12 ^{*5}	SI13-072 Liquid	Pd1Ni1/CeO ₂	18	7	13	38	-	7	13	39	-

GC、および 1H NMR 収率が検出なしの場合、'-'表記としている。

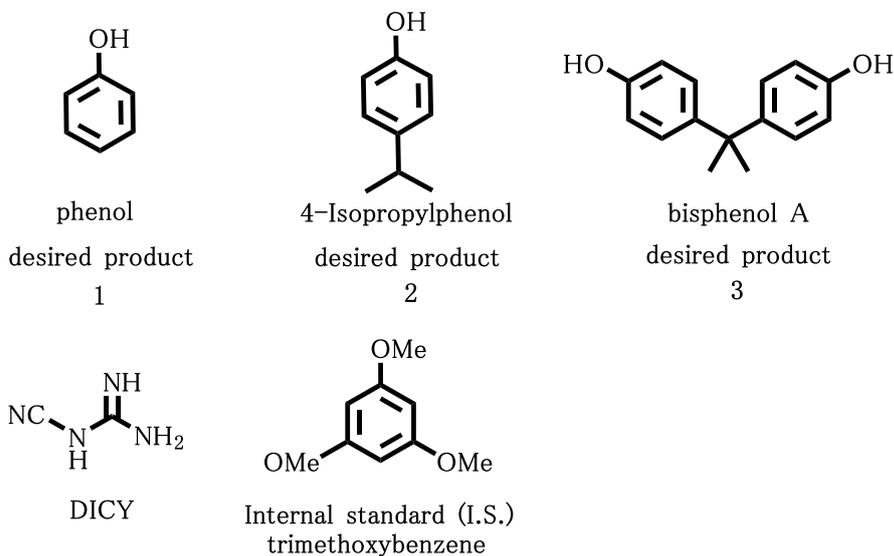
*³ 1M 塩酸水溶液 NaOH に対し 2equiv.加えて水層 pH 調製

*⁴ 1M 塩酸水溶液 NaOH に対し 4equiv.加えて水層 pH 調製

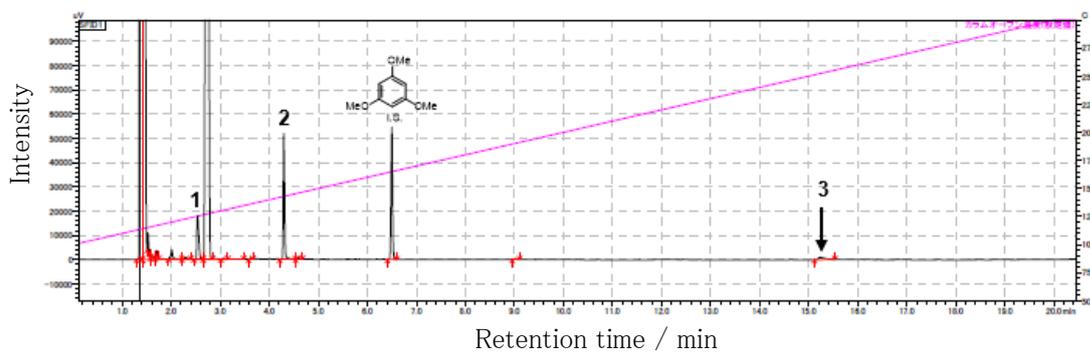
*⁵ 5M 塩酸水溶液にて反応液を中和後、180°C加熱反応

*⁶ 固体試料 100 mg に溶媒 NMP 2 mL を加えて 180°C加熱反応

測定装置は、1H NMR BRUKER 500MHz、Gas chromatograph SHIMAZU GC-2014 である。また、以下の図に Internal standard と検出成分の構造式を記載する。



GC Chart



1H NMR spectrum in Chloroform-*d*

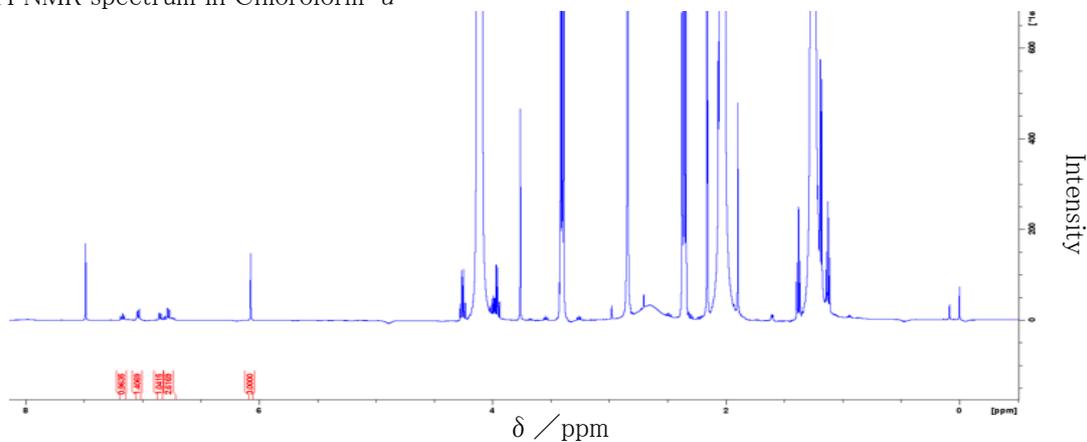
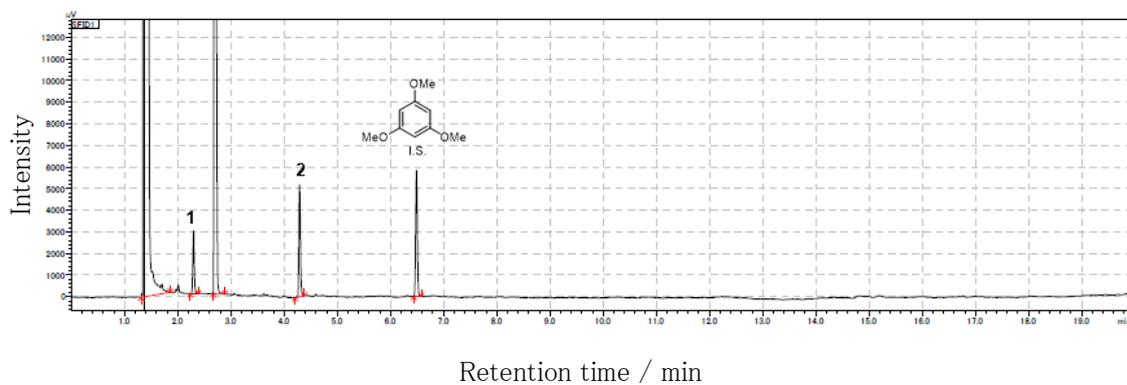
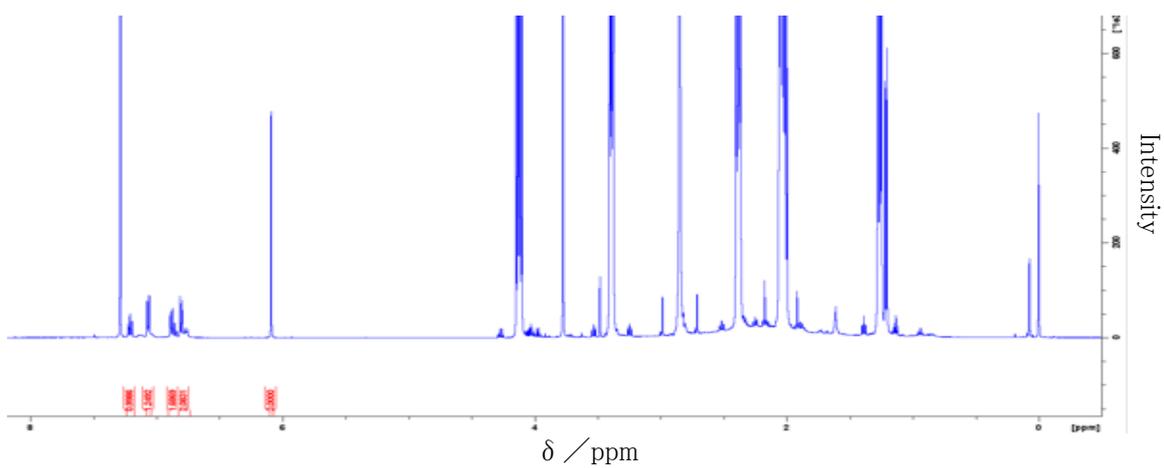


図 4-2-6 IS と各成分の構造式、および GC chart and 1H NMR spectrum of Entry 6

GC Chart

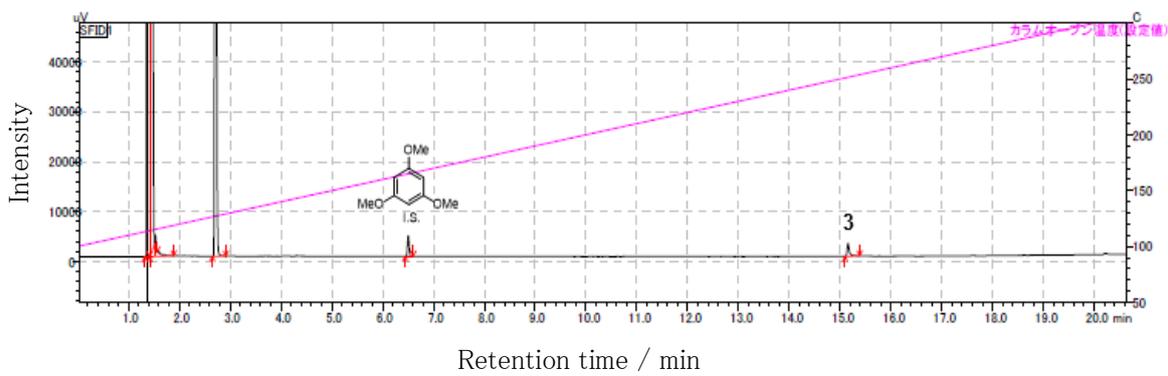


^1H NMR spectrum in Chloroform-*d*



☒ 4-2-7 GC chart and ^1H NMR spectrum of Entry 7

GC Chart



^1H NMR spectrum in Chloroform-*d*

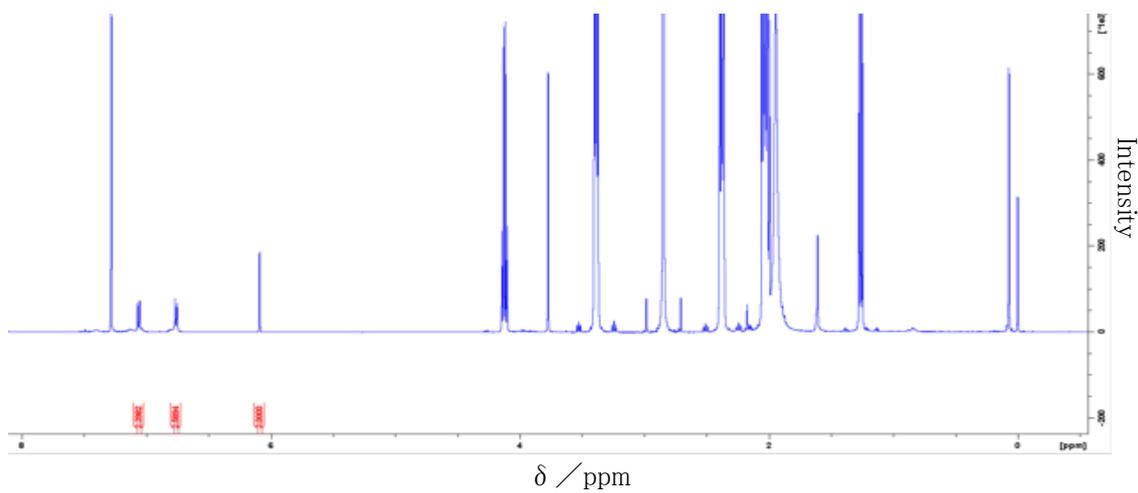
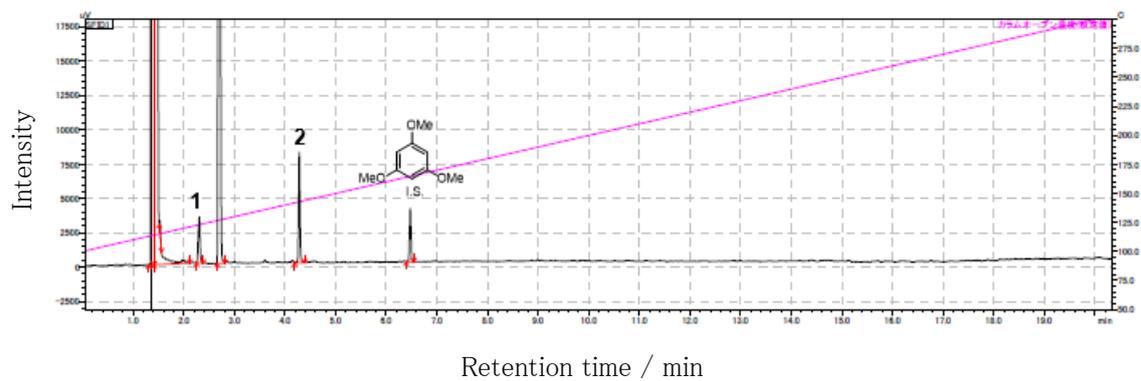
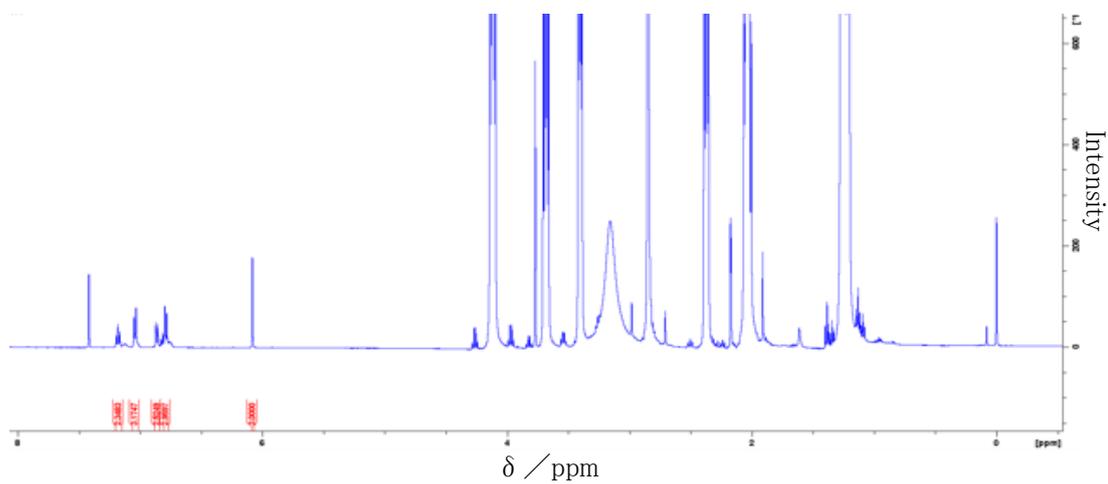


図 4-2-10 GC chart and ^1H NMR spectrum of Entry 10

GC Chart



^1H NMR spectrum in Chloroform-*d*



☒ 4-2-11 GC chart and ^1H NMR spectrum of Entry 11

4.2.3 芳香族アミン硬化 TGDDM エポキシ樹脂分解物の加水素分解

芳香族アミン硬化 TGDDM エポキシ樹脂分解物の反応液の組成は、エポキシ主剤として TGDDM エポキシ樹脂、芳香族アミン硬化剤、水酸化ナトリウム、溶媒 NMP である (表 4-2-5)。組成比: 芳香族アミン硬化 TGDDM エポキシ樹脂/NaOH/NMP=5.00/0.95/94.05。芳香族アミン硬化 TGDDM エポキシ樹脂の組成比: TGDDM エポキシ樹脂/4,4-DDS=100/54。

反応条件は、反応時間 2 h、反応温度 250°C (Lot: SI13-073 Liquid)。中和濃縮された固体試料 (Lot: SI13-073 Solid) は、所定量の反応液に対し 20wt% 塩酸水溶液を加え、100°C 減圧条件で濃縮後、120°C で 4.5 h 真空乾燥したものである。

表 4-2-5 芳香族アミン硬化 TGDDM エポキシ樹脂分解物

Lot No.	EP主剤	硬化剤	反応温度 (°C)	反応時間 (h)	中和濃縮	NMP 含有率 (%)	60°C DMF 溶解性
SI13-073 Liquid	TGDDM EP	4,4-DDS	250	2	-	-	-
SI13-073 Solid	TGDDM EP	4,4-DDS	250	2	有	16.6	○

実験

触媒調製: PdCl₂、および NiCl₂ を金属前駆体とし、析出沈殿法により Pd、および Ni 種を CeO₂ に担持した後、常圧水素雰囲気下にて 300°C、1h 前処理して Pd1Ni1/CeO₂ 触媒を調製した。触媒反応: シュレンク管に触媒 Pd1Ni1/CeO₂ 100 mg、芳香族アミン硬化 TGDDM エポキシ樹脂分解物 2 mL、硬化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂分解物、攪拌子を入れ、180°C、H₂ (1 atm) 雰囲気下にて加水素分解反応を行った (表 4-2-6)。Entry13 反応溶液の分液に酢酸エチルを用い、1M 塩酸水溶液で水層を pH 調製して有機層を抽出した。Entry のみ、180°C 加熱反応時に固体試料 100 mg と溶媒 NMP 2 mL を加えた。

スキーム 4-2-3 芳香族アミン硬化 TGDDM エポキシ樹脂分解物の加水素分解

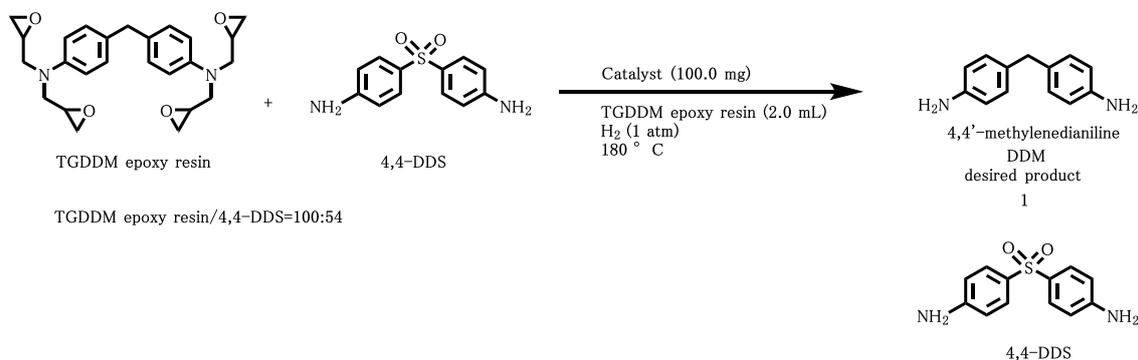


表 4-2-6 芳香族アミン硬化 TGDDM エポキシ樹脂分解物加水素分解の触媒効果

Entry	Lot No.	Catalyst	Time (h)	GC yield (%)		1H NMR yield (%)	
				1	DDS	1	DDS
13 ^{*7}	SI13-073 Liquid	Pd1Ni1/CeO ₂	18	24	34	26	37
14 ^{*8}	SI13-073 Solid	Pd1Ni1/CeO ₂	18	<1	<1	<1	<1
15	SI13-073 Liquid	Pd1Ni1/CeO ₂	18	25	39	34	40
16	SI13-073 Liquid	Pd1Ni1/CeO ₂	48	28	42	29	41
17	SI13-073 Liquid	Pd1Ni1/CeO ₂ 200 mg	48	26	38	33	45
18	SI13-073 Liquid 1 mL	Pd1Ni1/CeO ₂	66	32	45	41	48
19	SI13-073 Liquid 1 mL	Pd1Ni1/CeO ₂ 50 mg	66	34	42	32	44

GC、および 1H NMR 収率が検出なしの場合、'-'表記としている。

*⁷ 1M 塩酸水溶液を加えて水層 pH 調製

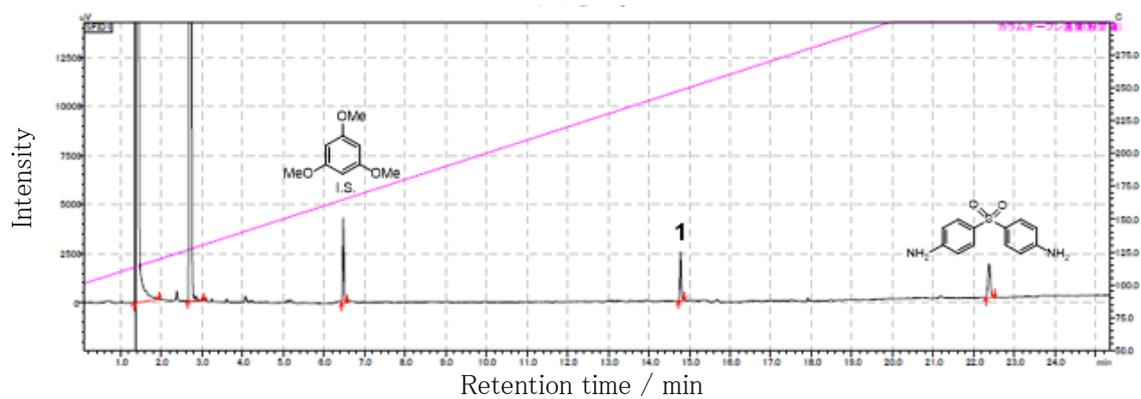
*⁸ 固体試料 100 mg に溶媒 NMP 2 mL を加えて 180°C 加熱反応

結果

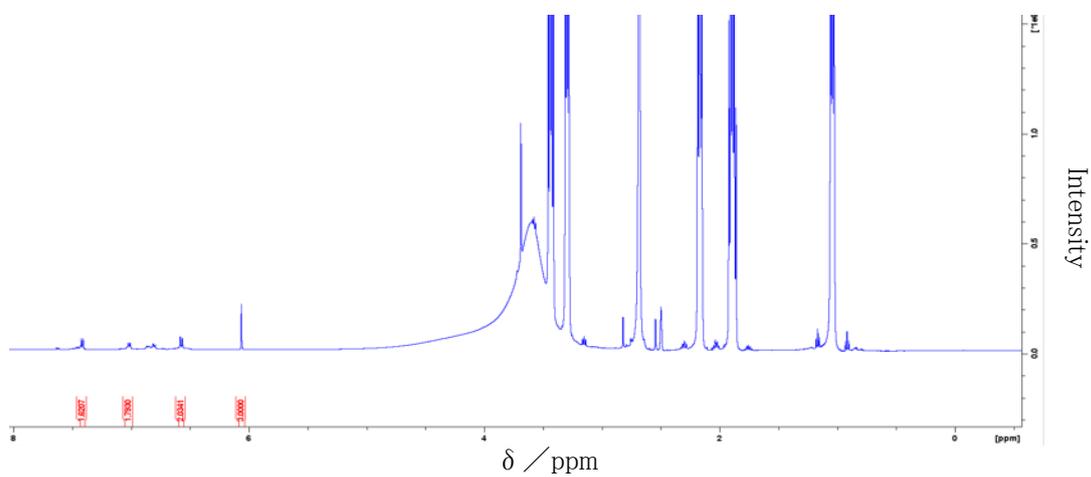
触媒 Pd1Ni1/CeO₂ を用い、加水素分解反応を 180°C、H₂ (1 atm) 雰囲気下で行った (スキーム 4-2-3)。Lot:SI13-073 Liquid を 18 h 加熱反応後に分液あり (表 4-2-6、Entry 13) と分液なし (表 4-2-6、Entry 15) の二通り行った。GC 収率は、Entry13 で DDM 24%、DDS 34%、Entry15 で DDM 25%、DDS 39%だった。当該 Lot はビスフェノール A 型エポキシ樹脂ではないため、分液操作は行わなかった。反応時間を 48 h に伸ばすと、DDM と DDS がそれぞれ収率 28%、42%で得られた (表 4-2-6、Entry 16)。GC 収率は、反応時間を延ばすと数%上昇することが分かった。同じ反応時間で触媒を二倍にした場合、DDM と DDS がそれぞれ GC 収率 26%、38% (表 4-2-6、Entry 17) で得られ、Entry16 に対し Entry17 は DDM と DDS の収率がそれぞれ 2%、4%低かった。GC 収率に大きな変化は見られず、触媒量に依存しないことが分かった。次に反応時間 66 h、反応液 1 mL を用いて同一条件下で触媒量を変えて反応を行った。触媒量 100 mg (表 4-2-6、Entry 18) と半量 50 mg (表 4-2-6、Entry 19) を用いた場合の GC 収率は、前者の場合 DDM 32%、DDS 45%、後者の場合 DDM 34%、DDS 42%でほとんど差が見られなかった。上記の結果より、反応時間を延ばした場合の GC 収率が最も高く、また触媒量には影響されないことが分かった。

なお、中和濃縮した Solid の GC 収率は、DDM、DDS 共に 1%未満でほぼ検出されなかった (表 4-2-4、Entry 14)。固体試料が溶媒 NMP に完全溶解していない、あるいは中和濃縮の段階で組成変化した可能性があると考えられる。

GC Chart

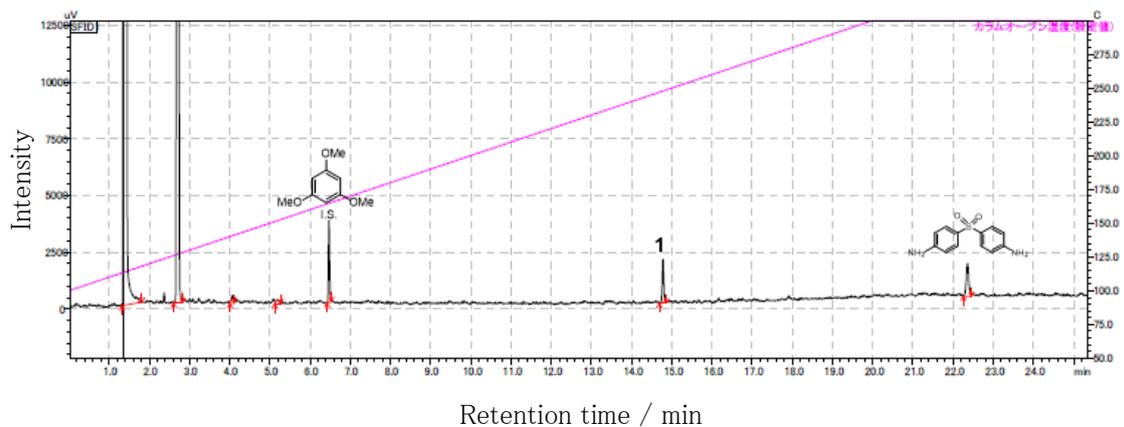


^1H NMR spectrum in $\text{DMSO}-d_6$



☒ 4-2-15 GC chart and ^1H NMR spectrum of Entry 15

GC Chart



^1H NMR spectrum in $\text{DMSO}-d_6$

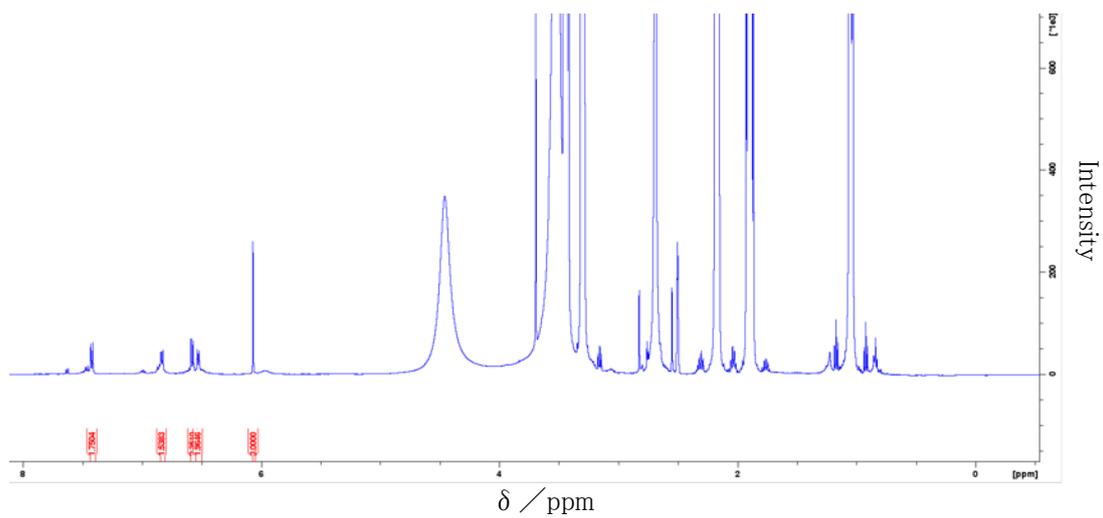
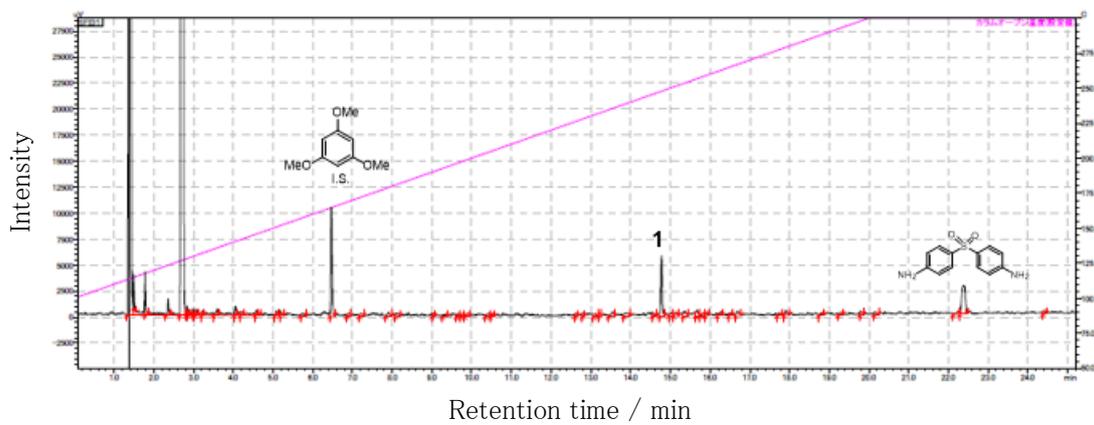
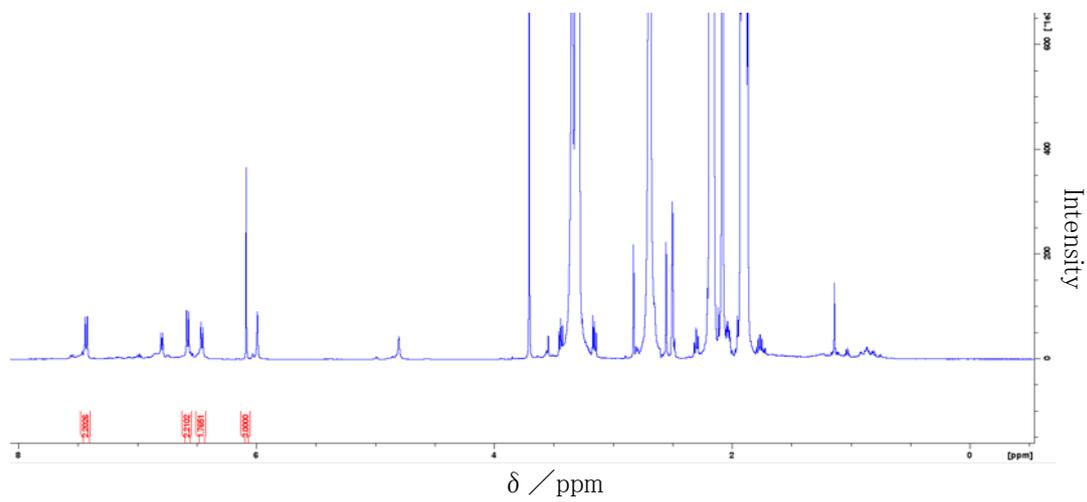


図 4-2-16 GC chart and ^1H NMR spectrum of Entry 16

GC Chart

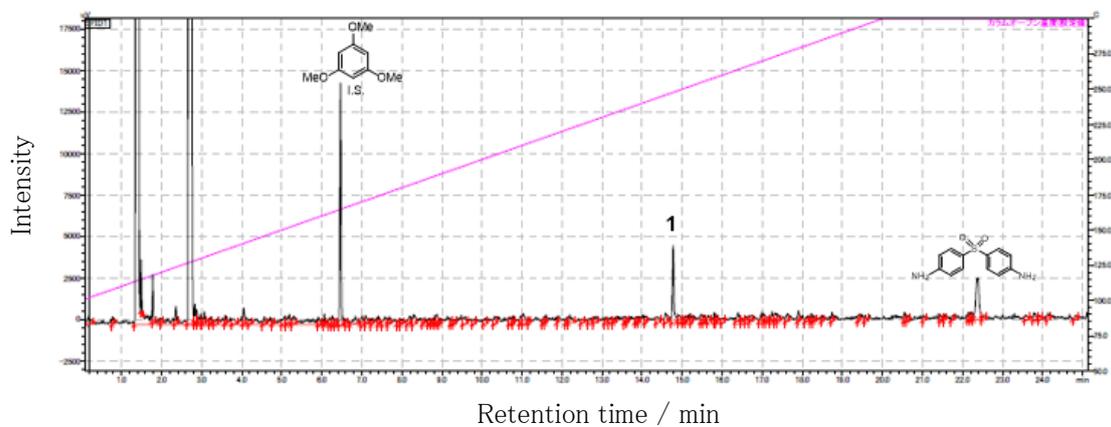


^1H NMR spectrum in $\text{DMSO}-d_6$

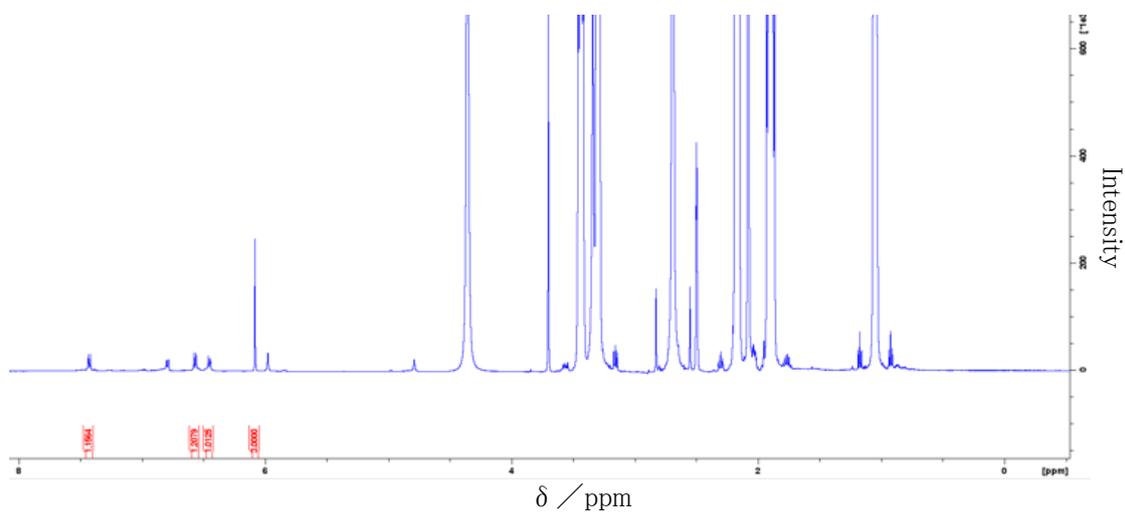


☒ 4-2-17 GC chart and ^1H NMR spectrum of Entry 17

GC Chart

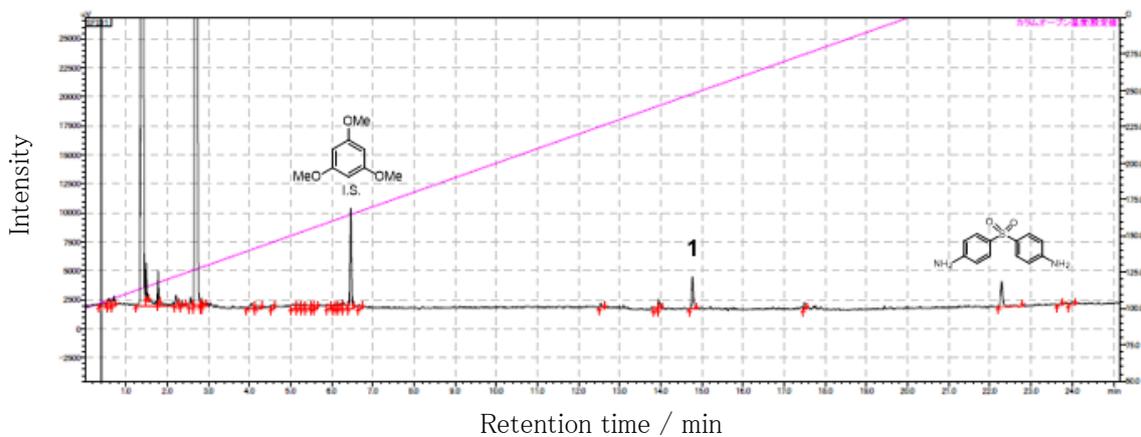


¹H NMR spectrum in DMSO-*d*₆



☒ 4-2-18 GC chart and ¹H NMR spectrum of Entry 18

GC Chart



^1H NMR spectrum in $\text{DMSO}-d_6$

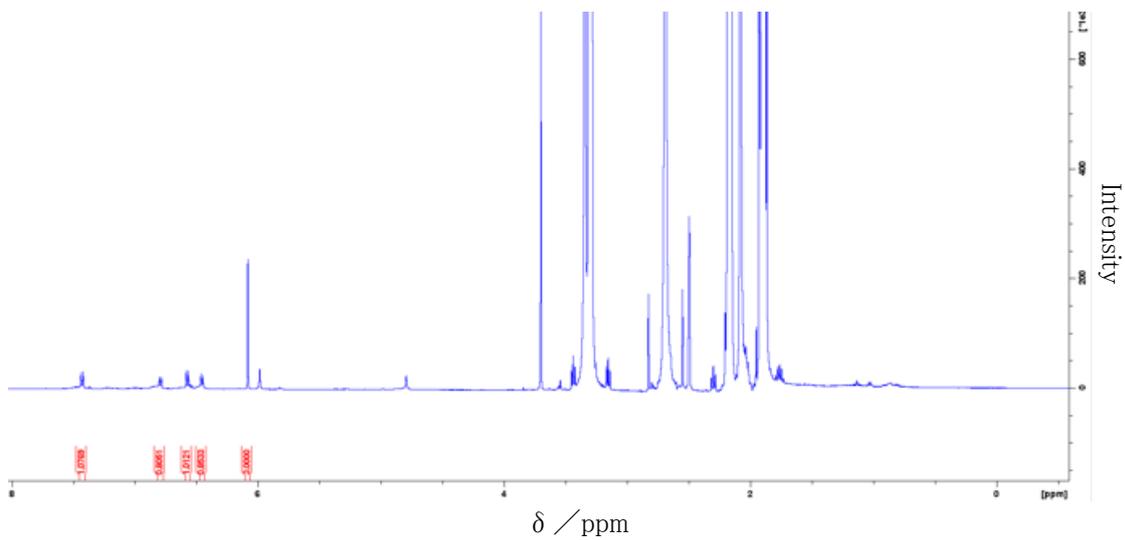


図 4-2-19 GC chart and ^1H NMR spectrum of Entry 19

4.2.4 エポキシ樹脂のフェノール類への変換技術の比較

エポキシ樹脂をフェノール類へと変換する技術について、調査、比較を行い、結果を次の表に示した。各手法にメリット／デメリットがあり、比較検討を継続して本手法のポテンシャルを見極める。

表 4-2-7 エポキシ樹脂のフェノール類変換手法の比較

	本技術	比較技術1	比較技術2
出展	—	Green Chem 26, 815-824 (2024)	Nature 617, 730-737 (2023)
触媒／分解剤	Pd ₁ Ni ₁ /CeO ₂ 不均一触媒	過剰のNaOH	ルテニウム触媒
メリット	不均一触媒のため、 分離回収可能	高価な金属元素が 不使用	高い選択性
デメリット	比較的高価なPd元素 の使用	反応後に余剰NaOH の中和が必要	ルテニウム触媒は 回収再利用困難

5. LCA の評価・検証

5.1 CFRP 解重合の LCA 試算

CFRP の解重合工程は、事業者らでその GHG 排出量を試算した。以下の図に示すような製造プロセスを仮定し、CFRP 処理量が 2500 t/y 規模、バッチ式反応容器、CFRP／溶媒の重量比を 1／9 と仮定した。なお、CFRP 廃材の搬送などにかかる GHG 排出量は試算に含んでいない。

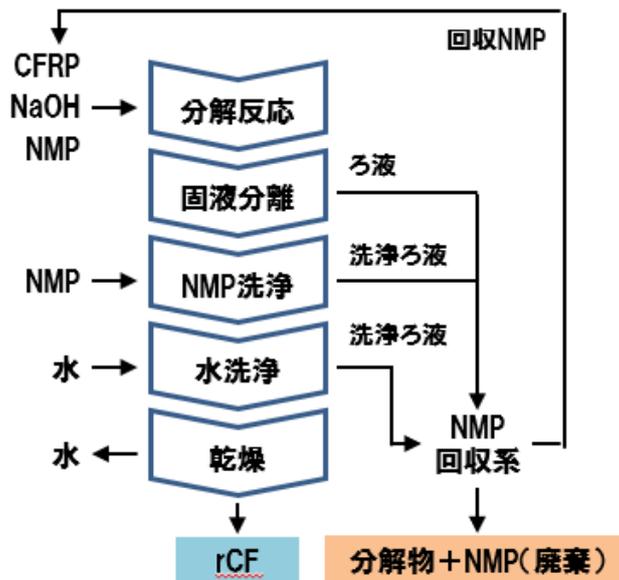


図 5-5-1 GHG 排出量的前提となる製造プロセス図

次に、本プロセスでの GHG 排出量試算結果と、現行熱分解法の GHG 排出量試算結果、バージン CF 製造時の GHG 排出量、今後の GHG 排出量低減目標を以下図に示した。

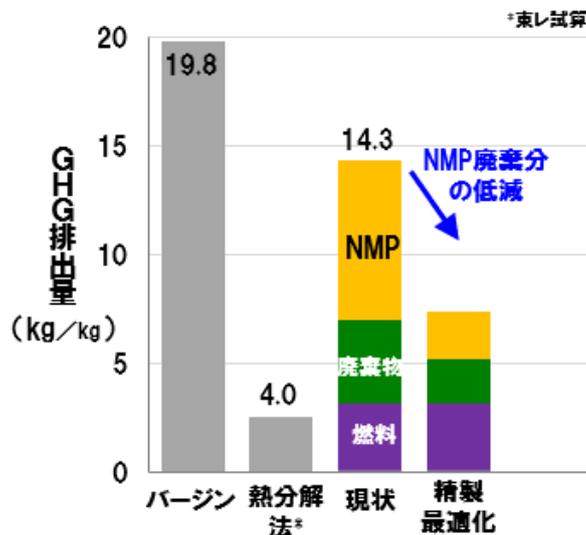


図 5-5-2 GHG 排出量の試算結果

熱分解法の GHG 排出量は、公知情報から熱分解炉での灯油消費量を 36.45 MJ/kg-rCF³⁾、灯油のエネルギー単位熱量を 36.7 MJ/L⁴⁾として、灯油由来の GHG 排出量を 2.46 kg-CO₂/kg-rCF と計算し、これに、rCF を 1kg する際に放出される熱硬化樹脂由来の CO₂ 量 1.54 kg/kg-rCF を加えて算出した。バージン CF 製造時の GHG 排出量は、炭素繊維協会の公表値である。

本事業者らの試算では、本プロセスでの GHG 排出量は、バージン CF 製造時よりも約 30%低い 14.3 kg-CO₂/kg-rCF であった。一方、廃棄される NMP に由来する分が本排出量の約半分を占めている。今後、この削減のためには、固液分離工程や溶媒回収工程の適正化が必要と考え、評価を継続する。

5.2 エポキシ樹脂分解物の有用化合物変換に関する LCA 試算

エポキシ樹脂分解物の有用化合物変換に関する LCA 試算に関しては、次年度以降、専門機関の支援も受けながら、算出を行う計画である。LCA 算出支援業務を行う機関は、複数機関と面談を行ったうえで、一般社団法人 LCA 推進機構を選定した。

6. 学会等での収集情報

6.1 SAMPE Japan 先端材料技術展 2024(2024年9月18日)

【rCF 関係】

○ミライ化成

- 材料ごとの分解方法を分けている。
- 分解前には組成情報の開示を依頼しており、開示が困難である材料についてはラボで条件出しをしてから大スケールの分解を行う。
- 樹脂組成によって変えるパラメータは溶媒種、温度が中心。ただし、ミライ化成の溶媒分解では分解できない材料もあり、そのような場合は他社で一度焼成した後に溶媒分解工程にもっていくことなども行っている。
- rCF の出口形態として紡績糸、紡績糸成型品、3D プリンター用フィラメント、ミルド粉末、人工皮革など様々なものを想定中。

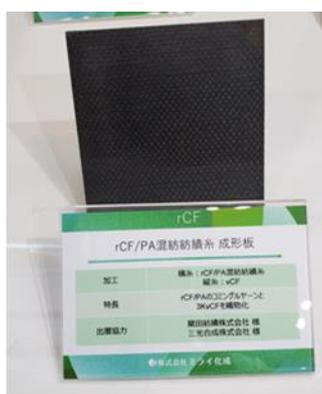


図 6-1-1. ミライ化成社展示品

○旭化成

- 電界硫酸法にて CFRP を分解。
- 分解条件例は 64%硫酸溶液にて 150℃×3h。

- 電界硫酸法による rCF は表面官能基の増加(酸性官能基)、樹脂含浸性向上などの特徴がある。
 - 主分解対象は水素タンクで 350m の CF の連続回収にも成功している。
 - 水素タンクの他にも CFRP 廃材のリサイクル検討も実施しており、PP を含むほとんどすべての樹脂を同条件にて分解可能であることを確認済み(フッ素系のみ不可)。
 - 検討のステージとしては基礎検討→要素技術確立(NEDO プロ活用)を経て現在は省エネ検討段階。2028 年頃の実証化を目指し千葉にラボプラントを建設予定。
 - rCF の出口として UD テープや電磁波シールド材などを検討中。
 - 電磁波シールド材はインバーターケース、ESP ケース、レゾルバカバーの用途について検討を進めている。
- 近傍界の評価には KEC 法(100kHz~1GHz)、遠傍界の評価には自由空間法(1~26.5 60~90GHz)を用いている。
- UD テープは 2020 年から開発に着手しており、ブラウンホーファーIGCV や帝人と共同で開発を行っている。
 - リサイクル性に優れた樹脂の開発も注力しており、溶媒分解がしやすい樹脂骨格を導入して樹脂と繊維の完全リサイクルを志向した CFRP、加熱により構造が修復される樹脂骨格を導入した CFRP などの開発も行っている。

表 6-1-1. 各用途の材料

用途	インバーターケース	ESPケース	レゾルバカバー
周波数帯	100Hz ~ 1GHz	18GHz ~ 27GHz	kHz帯
現行材	ADC12 (アルミダイカスト)	Steel	Al-Mg
軽量化効果	▲50%	▲80%	▲50%



図 6-1-2. 旭化成社展示品

【rCF 用途関係】

○エコロジーブレイン

- ・CFRI 社と共同で顆粒状 rCF を開発(商品名:簡混 Q)。
CF98%を 2%程度の樹脂で固めているような形態。
- ・端材の中でも品位の悪い部分を使用しており、物性は低いが値段は安い。
- ・簡混 Q を使用して Wf=90%程度までペレット化実績あり(プレス成型用)。
- ・rCF を使用した展示品はコップやスケボーなど。



図 6-1-3. エコロジーブレイン社展示品

○SUNAOYA

- ・抄造技術により繊維同士の絡まりを抑制させた CFRP を開発。
- ・樹脂と rCF を水中で分散させ、自重で沈降したものを脱水プレスした後に乾燥させ、最終的にプレス成型する。

- ・完成品に対する加工を行わないため欠陥ができにくく高強度化が可能。
- ・バッチ式での製造。

6.2 第 32 回プラスチック成型加工学会秋季大会(2024 年 11 月 27 日～28 日)

P63“ガラス繊維強化ポリプロピレンへのカーボンナノファイバー添加効果”(名城大)

- ・PP/GF 系に表面処理 CNF を添加。CNF の表面処理方法は三種類検討しカップリング剤処理、弱酸処理(H₂O₂)、強酸処理(硫酸 3 硝酸 1) 酸処理については濃度を 0～100%でふって検討。酸処理の条件は 110℃還流×30 分。
- ・力学物性(引張)を評価した結果、弱酸処理では処理濃度が高い条件にて 2 割程度物性向上。強酸は 10%濃度までは力学物性が向上したものの(1 割程度)それ以上の濃度では強度が低下。解析を進めた結果、強酸では濃度が高くなるにつれて CNF の結晶化度が減少していく傾向がみられ、SEM で観察すると CNF がダメージを受けて欠損しているような状況が見られた。一方で弱酸処理では結晶化度の低下は見られず。
- ・カップリング剤添加で CNF の分散が良好であるとの結果も得られている。

P60“炭素繊維強化エラストマーの機械的特性に及ぼすマトリックスエラストマーの影響”(名工大)

- ・低 T_g 系について CF と複合化して引張物性を評価。
- ・熱可塑ウレタンフィルムを熱溶着(190℃×10 分)した系について液状で含浸させた架橋アクリル系と力学物性比較。
- ・アクリル系の破断面では繊維表面に樹脂が残存していたのに対しウレタン系はその残渣が見られず界面接着性が低いことが示唆された。一方で界面接着性が低いことを考慮してもアクリルと比べて高い物性を発現しており形態変更等で物性向上が期待できる。

P66 “オゾン酸化処理による炭素繊維強化液晶ポリマーの機械的特性の向上”(日大、金工大)

- ・LCP+CF 系にて検討。CF には LCP との接着性を低下させる Sz 剤が残存しているためアセトン処理、熱処理、オゾン処理の三段階の処理にて検討。
- ・熱処理は 400℃×15 分、オゾン処理は 142g/m³、30L/h、2h の条件で処理。処理量は 68g/m³も検討したが 142 の方が良好な表面官能基量であったためこの条件にて実施。処理時間についても先行文献にて単糸強度低下を引き起こさないことが明らかとなっている条件をもとに実施。
- ・オゾン処理により表面カルボキシ基が増加していることは XPS にて確認済み。無処理と比べ、アセトン処理で物性が 2 割程度向上、アセトン+熱処理で 6 割程度向上、アセトン+熱処理+オゾン処理で 7 割程度向上。

P-46 “THz 波を用いたエポキシ樹脂応力分析に関する研究”(東大、富士電機)

- ・自前で THz 分光装置を作成し内部応力評価にむけた活用可能性を模索。

- THz 帯は 30～3000 μm の波長に対応しており分子運動に相当する分解能があること、樹脂を透過しやすいことが特徴。内部応力を受けている分子は分子の直線性が高くなっている箇所があるためそこで THz 帯の吸収性が変化しており、これを応力に換算することで内部応力を評価するシステムを構築することが目標。
- ビスフェノール A/MeHHPA 系について評価し、荷重に対し THz 吸収率が良好な直線性が得られることが明らかとなった一方で試料間のばらつきが大きい。
- 今後試料間のばらつき改善や空間分解能向上、コンポジットへの応用を進めていく。

I-104 “電磁波吸収体に向けた射出成形材料” (東洋紡エムシー)

- 電磁波シールド性能のうち“吸収”に着目。
- 汎用技術として金属板の挿入やメッキ技術があるがこれらは反射に関する技術であり他の部材に影響を及ぼす可能性がある。
- 電界については CF の添加により改善が容易であるため磁界、特にミリ波レーダーをターゲット部材として高周波磁界 (77GHz 付近) に関する電磁波吸収材を検討。
- 樹脂に磁性金属フィラーを添加して検討。樹脂混練技術は保有しているがフィラーに関する技術がないため大同特殊鋼と共同で検討。
- PBT 系にて電磁波吸収性能を有する材料の開発し衝撃強度 3.2kJ/m²、曲げ強度 75MPa、曲げ弾性率 5.6GPa の物性を発現。PET, PA, TPC への展開も進めている。

E-202 “非連続炭素繊維強化熱可塑樹脂系複合材料における繊維配向及び繊維長分布の評価方法と引張特性” (金工大、山中敦彦)

- 繊維配向を評価する手法として X 線 CT、タルボ・ロー干渉計、熱拡散率などがあるが X 線 CT 以外はまだ汎用ではなく、X 線 CT についても特殊な環境が必要で簡易に測定可能とは言い難い。そこで簡単、安価、汎用に解析できる方法を検討。
- XRD にて CF 内のグラファイト構造の(0 0 2)面に由来する $2\theta = 26$ 度付近の開設ピークに着目して評価。
- 2 次元像からは感覚的に繊維の配向状況の評価でき、1 次元かして 26 度のピークを方位角に対して解析すると、ピークトップから繊維の向き、幅からバラつき具合が分かり、液晶などの解析で用いられる配向パラメータにて定量的に解析ができる。
- PA6/CF 系にて Vf16～35 で XRD により得られた配向度と弾性率の相関を評価したところ良好な相関を確認。

E-205 “リサイクル炭素繊維/PA6 不織布のプレス成形における成形条件が力学特性に及ぼす影響” (ミライ化成、福井大学)

- PA6 繊維と CF を Vf30%となるように混紡したニードルパンチ不織布を用いて検討。

CF は東レ PPg の P2352W-19 を 50mm 幅にカットした上で 120℃にて硬化し、溶媒分解した上で使用。

- プレス条件は金型温度(260～300℃)、予備加熱時間(0～7分)、成形時間(1～7分)、成形圧力(5～20MPa)とふり、曲げ試験にて物性を評価。
- 予備加熱は長くすると強度と弾性率がともに低下する傾向が見られ(1～2割程度)、レオメーターで確認したところ時間経過とともに増粘が確認されたことから、増粘起因で含浸性が悪くなったと推測。
- 成形時間については5分で最大となっていた。成型圧力については高くするほど僅かに強度と弾性率がともに向上する傾向が見られたが、樹脂が漏れ出していたため Vf が変わってしまった影響と推測。成型温度については 280℃で最大となっており、これも樹脂粘度の影響と推測。
- 今回の検討範囲では PA6/rCF の不織布系 Vf30 の条件にて曲げ強度 500MPa、曲げ弾性率 30GPa 程度が最大。
- 今後、樹脂と繊維の界面解析、PA6 以外の樹脂への展開を検討中。

B-211 “射出成形品に匹敵する強度を有する 3D プリンター造形品の作製”(広島県立総合技術研究所、ミライ化成)

- ミライ化成向け 3D プリンターフィラメントを開発(FDM 法を用いて検討を実施)。
- 樹脂は MGC の LEXTER#8000 を使い、rCF は約 50 μ m の繊維長の Mildファイバーを使用した。
- rCF 顔料は 4.5～9.3wt%として検討し、射出成型品同等以上の曲げ強度、弾性率を達成(約 90MPa/3.5GPa)。
- 断面を解析した結果、射出成型品はコア層とスキン層でことなるフィラー分布であった一方で 3DP 品は繊維が全体的に一方向を向いており、これが強度、弾性率向上に寄与したと推測。

C-215 “二軸混練技術によるリサイクル炭素繊維の有効利用法”(三河繊維技術センター、ソブエクレイ、産総研、岐阜大)

- 綿状の rCF を用いて二軸押出機にて成型する技術を紹介。
- 用いた rCF は 50 μ m の Mild品、3mm のカット品、6mm のカット品の3種。繊維にヒドロキシプロピレンセルロース(増粘剤)1%溶液を添加し、Mild品はスラリー状に、カット品はフレーク状にしてそのままサイドフィーダーから供給。サイドフィーダーの先に真空ベントを設け、液を回収するように混練機を設計。
- 6mm rCF を使用したペレットで 300MPa 16GPa を発現する射出成型品作成に成功。

6.3 名古屋プラスチック工業展 2024(2024 年 11 月 20 日～22 日)

設備化に向けた情報収集を目的に、名古屋プラスチック工業展に参加した。

○EPSON

- 射出成型機を展示。
- 他社品はペレットを溶かして金型に吐出するのに対し EPSON 製は混練しながら射出できることが特徴。スケールアップ時と近い条件で成形ができる。値段は 700 万円程度。
⇒設備化に向けたスケールアップ検討に活用できる可能性あり。実機とのスクリー構成の違いについて要確認・
- 他社製(株式会社セイワ技研)ではあるがrCF の搬送に適用しうるスクリーフィーダーも付帯した紹介があり、簡易的にフィード性に関する評価も可能。

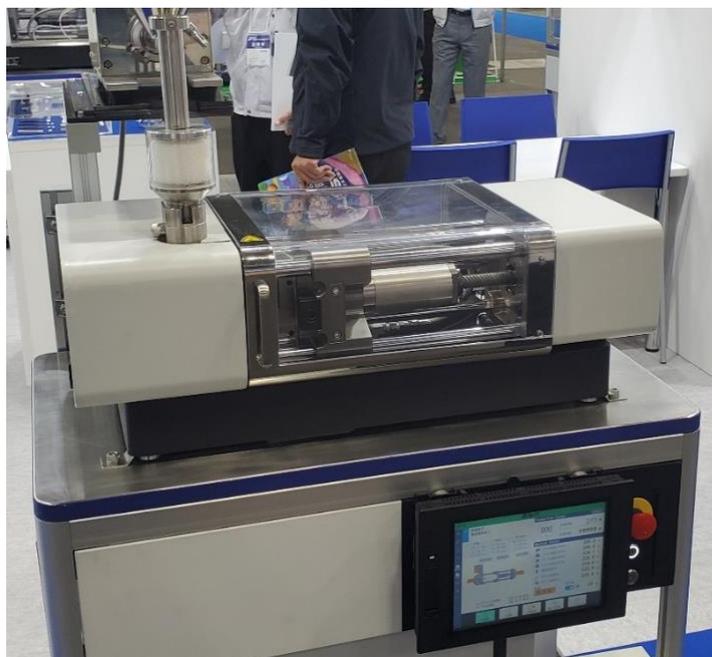


図6-3-1 EPSON 展示品(成型機)



図6-3-2 EPSON 展示(フィーダー)

○HARMO

- ・ヘリカルホッパーの展示。
- ・低品位となりやすいリサイクル材について微粉となったものをホッパーで除去。
⇒設備化時に rCF 中の微粉除去技術として活用可能性あり。



図6-3-3 HARMO 展示品

7. まとめ

本事業の本年度の目標および達成状況について以下の表にまとめた。

	項目	本年度の目標	本年度の達成状況
0	全体目標	<p>仕様書3. (1)①項に対応(以下同様)</p> <ul style="list-style-type: none"> 新規溶媒溶解法によるCFRP解重合の条件適正化 新規溶媒溶解法によるCFRP解重合のスケールアップ試作完了 <p>3. (1)②</p> <ul style="list-style-type: none"> 高品位なrCFの評価(rCFの強度低下を10%以下、樹脂残渣を5wt%以下に抑制) <p>3. (1)③、④</p> <ul style="list-style-type: none"> リサイクルCFRPの試作完了 <p>3. (2)①、②</p> <ul style="list-style-type: none"> エポキシ樹脂分解物の有用化合物変換ルートの策定と合成検討着手 <p>3. (3)②</p> <ul style="list-style-type: none"> LCAの試算に向けた調査 	<p>3. (1)①:達成</p> <ul style="list-style-type: none"> ラボにてスケールアップ試作に向けた条件適正化を完了。6000L試作にて収率91%でrCFを得た。 <p>3. (1)②:達成</p> <ul style="list-style-type: none"> NMP溶解法rCF(ラボ品)の単位強度低下は<1%、樹脂残渣量は<1%であった。 <p>3. (1)③、④:達成</p> <ul style="list-style-type: none"> 得られたrCFと熱可塑樹脂のコンパウンドを実施。リサイクル熱可塑CFRP物性を取得した。 <p>3. (2)①、②:達成</p> <ul style="list-style-type: none"> エポキシ樹脂分解物を現状最高で65%GC収率で4-イソプロピルフェノールに変換可能なことをラボ確認した。また、4-イソプロピルフェノールを変換するターゲット化合物を設定した。 <p>3. (3)①、②:達成</p> <ul style="list-style-type: none"> NMP溶解法のGHG排出量を算出。樹脂分解物の有価物変換はLCA調査機関を選定した。
1	新規溶媒溶解法による解重合技術の開発	<p>3. (1)①</p> <ul style="list-style-type: none"> スケールアップ試作に向けたCFRP解重合の条件適正化 CFRP解重合のスケールアップ試作完了 <p>3. (1)②</p> <ul style="list-style-type: none"> 高品位なrCFの取得(rCFの強度低下を10%以下、樹脂残渣を5wt%以下に抑制) <p>3. (3)①</p> <ul style="list-style-type: none"> LCA精緻化に向けたプロセス検 	<p>3. (1)①:達成</p> <ul style="list-style-type: none"> ラボにてスケールアップ試作に向けた条件適正化を完了。6000L試作にて収率91%でrCFを得た。 <p>3. (1)②:達成</p> <ul style="list-style-type: none"> NMP溶解法rCF(ラボ品)の単位強度低下は<1%、樹脂残渣量は<1%であった。 <p>3. (3)①:達成</p> <ul style="list-style-type: none"> LCA削減(NMPロス削減)と精緻化に向けたろ過工程のラボ検討を

		討	実施。遠心分離で含液率が低下し、洗浄効率があがることがわかった。
2	リサイクルCFRPの開発	<p>3. (1)③</p> <ul style="list-style-type: none"> ・rCF機能化に向けた試作完了 <p>3. (1)④</p> <ul style="list-style-type: none"> ・rCFと熱可塑樹脂のコンパウンド条件適正化 ・rCFと熱可塑樹脂のコンパウンド試作完了、及びリサイクルCFRP物性の評価 	<p>3. (1)③:達成</p> <ul style="list-style-type: none"> ・わた状rCFの繊維長制御(カット)を検討し、コンパウンド用3mmのrCFを得た。わた状rCFのサイジング処理/束化を検討し、攪拌混合機を用いた方法で試作を行った。 <p>3. (1)④:達成</p> <ul style="list-style-type: none"> ・rCFとPA6、またはPPSのコンパウンド条件をラボ検討し、コンパウンド品を試作してその物性を評価した。また、サイジング処理により、物性が向上することを確認した。
3	エポキシ樹脂分解物の有用化合物変換技術の開発	<p>3. (2)①</p> <ul style="list-style-type: none"> ・エポキシ樹脂分解物のフェノール類への選択的変換に向けたラボ検討とラボコンセプト確認 <p>3. (2)②</p> <ul style="list-style-type: none"> ・フェノール類の有用化合物変換に向けたターゲット化合物と合成ルートの策定 <p>3. (3)②</p> <ul style="list-style-type: none"> ・LCA試算に向けた基礎データ収集と評価機関の調査 	<p>3. (2)①:達成</p> <ul style="list-style-type: none"> ・固体触媒を用いて、エポキシ樹脂分解物を現状最高で65%GC収率で4-イソプロピルフェノールに変換可能なことをラボスケールの実験で確認、ラボコンセプト確認ができた。 <p>3. (2)②:達成</p> <ul style="list-style-type: none"> 4-イソプロピルフェノールを変換するターゲット化合物を選定、その合成検討に着手した。 <p>3. (3)②:達成</p> <ul style="list-style-type: none"> ・LCA試算に向けて基礎データを収集し、算出支援業務を委託する調査機関を選定した。

[引用・参考文献]

- 1) “Nickel-Catalyzed C(sp³)-O Hydrogenolysis via a Remote-Concerted Oxidative Addition and Its Application to Degradation of a Bisphenol A-Based Epoxy Resin”, J. Am. Chem. Soc., 2024, 2419-2425.
- 2) “Bimetallic synergy in supported Ni-Pd catalyst for selective hydrogenolysis of C-O bonds in epoxy resins”, Nat. Commun., 2025, 1188.
- 3) “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, 2013, 371-378.
- 4) “エネルギー源別標準発熱量・炭素排出係数”, 資源エネルギー庁

[特許等の実績]

- 繊維状充填剤の製造方法および繊維状充填剤、PCT/JP2025/005281
- 繊維強化樹脂複合材料予備分解物、およびその製造方法、特願 2024-164744
- 繊維状充填剤の製造方法および繊維状充填剤、特願 2025-031054