

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 16 日現在

機関番号：13801

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24760693

研究課題名(和文) 亜臨界・超臨界流体によるアラミド繊維強化プラスチックのリサイクル技術の開発

研究課題名(英文) Development of recycling of aramid fiber reinforced plastics using super- and subcritical fluids

研究代表者

岡島 いづみ (Okajima, Idzumi)

静岡大学・工学研究科・助教

研究者番号：40436910

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：耐震補強や補修補強材料として利用されているアラミド繊維強化プラスチック(AFRP)中のエポキシ樹脂を分解し、アラミド繊維を回収するリサイクル技術を開発した。その結果、320℃、10MPaの超臨界アセトンでAFRP中のマトリクス樹脂であるエポキシ樹脂を分解除去して回収したアラミド繊維が最も引張強度を維持していたが、新品に比べて64%の保持率となった。一方で切創抵抗性は新品同様の強度を示すことが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：Aramid fiber reinforced plastic (AFRP) with high mechanical strength, impact resistance and lightweight is used such as repair and additional of structures. However the current recycling techniques are limited to landfill because it contains thermosetting resin such as epoxy resin. Therefore the proper recycling of waste AFRP is necessary. In this study, a new recycling technique of AFRP using supercritical fluid was studied. Epoxy resin in AFRP was decomposed using supercritical acetone. The aramid fiber was recovered from AFRP and examined for the mechanical strength. As compared with the virgin aramid fiber, the tensile strength of the recovered aramid fiber was reduced by 35%. On the other hand, the cut-through resistance did not change. As a result, the optimum conditions of the decomposition of epoxy resin in AFRP were use of acetone, 320°C, 10MPa and 7 min of reaction time.

研究分野：化学工学

キーワード：リサイクル 亜臨界・超臨界流体

1. 研究開始当初の背景

プラスチック材料には様々な機能が求められており、単一素材としてだけでなく、複合材料としての利用が年々増加している。繊維強化プラスチック(FRP)は、軽量、高強度、高弾性という特徴から、船舶やバスタブ(ガラス繊維強化プラスチック、GFRP)、航空機材料や宇宙材料(炭素繊維強化プラスチック、CFRP)等、幅広い分野で使用されている。さらに強化繊維としてアラミド繊維を用いたFRP(AFRP)の応用も始まっている。

アラミド繊維は全芳香族ポリアミドの工業用高性能繊維であり、高強度、耐衝撃性、耐食性に優れ、軽量かつ柔軟な非導電性繊維であることから、エポキシ樹脂をマトリックス樹脂として、鉄道高架橋柱や高速道路橋脚、トンネル、ビルや学校校舎等の耐震補強や補修補強、プリント配線板用絶縁材料、電線コードテンションメンバー等に用いられている。

AFRPはマトリックス樹脂に熱硬化性樹脂を用いているケースがほとんどで、これが処理やリサイクルを難しくしている。現在は、AFRPのほとんどは埋め立て処理されており、難処理性の樹脂材料のリサイクル方法を構築することが喫緊の課題である。

現状では、国内外でGFRPやCFRPのリサイクルに関する研究が行われているものの、AFRPのリサイクルに関する研究はない。これはマトリックス樹脂は熱硬化性樹脂、アラミド繊維は耐熱性樹脂という、強固なポリマー同士の組み合わせのためである。そのため、まだ廃棄量が少ない現段階から研究を進め技術を確認する必要がある、各樹脂の分解反応速度解析によって分解特性を明確にすることで、ケミカルリサイクルの可能性へ道筋を立てることが出来る。

2. 研究の目的

本研究の目的は、亜臨界・超臨界流体を用いたエポキシ樹脂の分解速度解析及びアラミド繊維の溶媒安定性等の基礎データを構築し、AFRP中のエポキシ樹脂のみを分解除去してアラミド繊維を分解せずに回収するためのリサイクル技術を確認することである。そのために、(1)アミン硬化エポキシ樹脂の分解反応速度解析、(2)アラミド繊維の溶媒安定性評価、(3)AFRPからのアラミド繊維の分離・回収、の項目について検討した。

3. 研究の方法

(1)使用したサンプル

本研究では硬化前エポキシ樹脂として Poly (bisphenol A-co-epichlorohydrin), glycidyl end-capped、硬化剤としてテトラエチレンペンミンを重量比で 10 : 1.4 の混合物とし、80℃で 60 分加熱して硬化させることにより熱硬化エポキシ樹脂とした。樹脂は粒径 3mm に粉砕して使用した。また AFRP はパラ系アラミド繊維のケブラー (AK-40) を

使用し、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂をアミン系硬化剤で硬化した AFRP を用いた。

(2)実験方法

実験には図 1 に示す小型バッチ式反応装置を使用した。反応管は内容積約 8.8cm³ の SUS316 製である。まず初めに所定量のエポキシ樹脂またはアラミド繊維または AFRP と溶媒を所定量仕込んで反応管を密閉した。溶媒の仕込み量は (i) 式に示す実在気体の状態方程式を用いて決定した。

$$n = \frac{PV}{ZRT} \quad (i)$$

$$Z = Z^{(0)}(T_r, P_r) + \omega Z^{(1)}(T_r, P_r) \quad (ii)$$

ここで n は溶媒仕込み量 [mol]、 P は反応圧力 [Pa]、 V は反応管体積 [m³]、 R は気体定数 [Pa・m³/(mol・K)]、 T は反応温度 [K]、 Z 、 $Z^{(0)}$ 、 $Z^{(1)}$ は圧縮係数 [-]、 T_r は対臨界温度 [-]、 P_r は対臨界圧力 [-]、 ω [-] は偏心因子である。

サンプル及び溶媒を仕込んで密閉した反応管は、あらかじめ反応温度に加熱しておいたソルトバスに浸けた。この浸けた時刻を反応開始時刻とし、反応管内の昇温に必要な約 2 分も反応時間を含めた。一定時間経過後、反応管をソルトバスから取り出して水に浸けて急冷し、反応を止めた。冷却後、反応管内の内容物を反応溶媒を用いて回収 (メタノールを反応溶媒として用いた場合はメタノールで回収) し、濾過した。固体残渣は 60℃ の乾燥器で 12 時間以上乾燥した後重量を測定し、樹脂の分解率またはアラミド繊維の減少率を求めた。

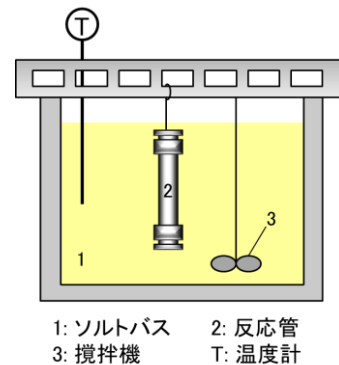


図 1 バッチ式反応装置

4. 研究成果

(1)アミン硬化エポキシ樹脂の分解反応速度解析

まず始めに、AFRP のマトリックス樹脂であるアミン硬化エポキシ樹脂のみでの分解を試みた。図 2 にエポキシ樹脂分解における溶媒種の影響を示す。ここでは溶媒としてメタノール (臨界温度 239.5℃、臨界圧力 8.1MPa)、1-プロパノール (263.6℃、5.2MPa)、アセトン (235.0℃、4.7MPa) を用いた。反応条件は 300℃、6MPa であることから、メタノールは高圧過熱蒸気、他の 2 つは超臨界流体であ

る。メタノールを用いた場合は反応時間 45 分以降で分解率は約 90%で一定となった。一方、1-プロパノールを用いると 150 分で分解率 100%に達した。更にアセトンを用いると 60 分で分解率は 100%と、最も早く樹脂の分解が完全に進行した。そのため最適溶媒をアセトンとし、反応温度の依存性を検討した。その結果を図 3 中のプロットで示す。275°C では 180 分以降でも分解率は 85%程度となったが、300°C以上では分解が 100%まで進行し、300°Cでは 60 分、320°Cでは 20 分で 100%分解を達成した。このエポキシ樹脂の分解反応について、下記 (iii) 式に示す表面反応モデルを用いて速度解析を行った。

$$1 - (1 - X)^{1/3} = k_s'(t - t_l) \quad (\text{iii})$$

ここで X は分解率[-]、 k_s' は溶媒と樹脂の表面反応における単位表面積当りの速度定数 [m/min]、 t は反応時間 [min]、 t_l は誘導時間 [min] である。計算結果を図 3 中に曲線で示す。実験値と計算値は良好に一致したことから、超臨界アセトン中でのアミン系熱硬化性エポキシ樹脂の分解反応は、樹脂の表面が順次可塑化されていく表面反応モデルであることが推測された。

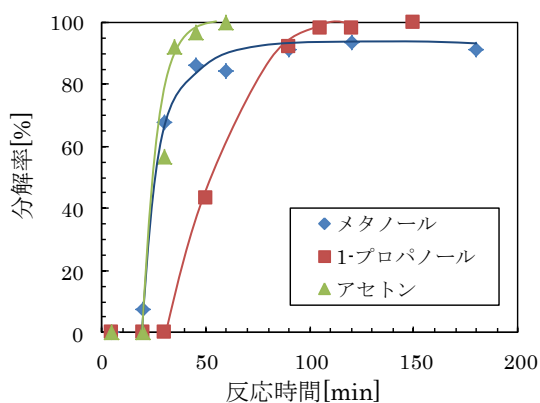


図 2 アミン硬化エポキシ樹脂分解に対する溶媒種の影響 (300°C、6MPa)

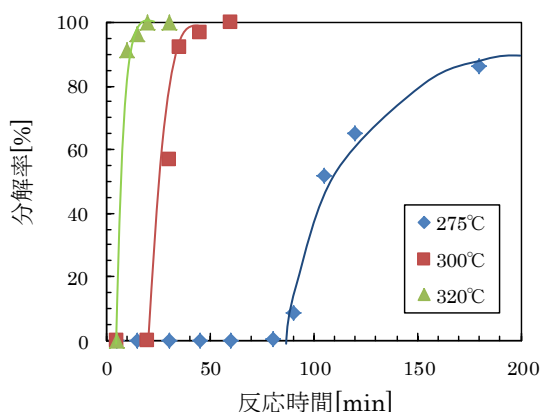


図 3 超臨界アセトンによるエポキシ樹脂分解における分解率の温度及び時間依存性 (6MPa、プロット：実験値、曲線：計算値)

また分解率に対する圧力依存性を検討したところ、図 4 に示すように 4~10MPa では分解挙動にほとんど変化が見られなかった。更に反応温度 320°C、反応時間 20 分の条件において 1MPa までは分解率 100%を維持し、それ以下の圧力では大幅に分解率が下がることが明らかになった。

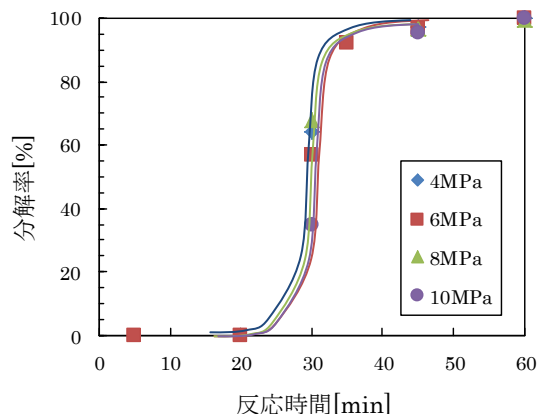


図 4 超臨界アセトンによるエポキシ樹脂分解における分解率の反応圧力及び時間依存性 (300°C)

(2) アラミド繊維の溶媒安定性評価

超臨界アセトン中でのアラミド繊維の溶媒安定性を確認するため、アラミド繊維単体を 280~320°Cの超臨界アセトンにさらし、重量と単繊維引張強度の変化の有無を確認した。図 5 に超臨界アセトン処理前後でのアラミド繊維の重量減少に対する温度及び時間依存性、図 6 に超臨界アセトン処理前後の単繊維引張強度の比較を示す。図 5 の結果は超臨界アセトン処理前のアラミド繊維重量に対する処理後の繊維の重量の割合を示し、100%以下の場合には繊維重量が減少していることを示す。図より、アラミド繊維自体は 320°Cまでの超臨界アセトン中では新品に比べて重量減少は 5%程度とほとんどないことが明らかになった。また図 6 より引張強度も超臨界アセトン処理前後では変わらなかった。これらの結果より、超臨界アセトンはアラミド繊維の強度劣化を引き起こさないことが明らかになった。

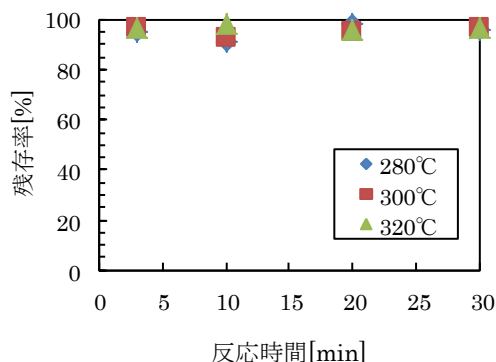


図 5 超臨界アセトン前後でのアラミド繊維の重量変化 (6MPa)

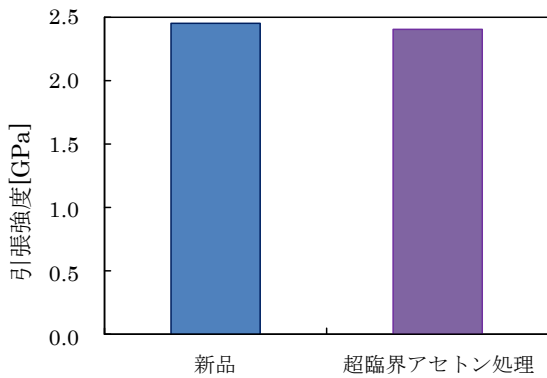


図6 超臨界アセトン処理がアラミド繊維の単繊維引張強度に与える影響

(3) AFRP からのアラミド繊維の分離・回収

(1)、(2)の結果より、超臨界アセトンを用いて AFRP 中のマトリックス樹脂であるエポキシ樹脂を分解し、アラミド繊維を回収することを試みた。図7に AFRP 中のエポキシ樹脂分解の反応温度及び時間依存性を示す。300℃では20分、320℃では7分で AFRP 中の樹脂は分解し、付着物のないアラミド繊維を回収することができた。樹脂が除去できた時に回収できたアラミド繊維の単繊維引張強度の結果を図8に示す。新品のアラミド繊維に比べて強度は300℃では40%、320℃では35%低下した。(2)の結果より超臨界アセトンはアラミド繊維の強度に影響していないことから、エポキシ樹脂分解生成物が強度低下の原因と考えられる。このように引張強度が低下したため、もう一つの強度として切創抵抗性を検討した。その結果を図9に示す。回収アラミド繊維は新品と同程度の切創抵抗性を示したことから、回収繊維は鋭利物等に対する強度が必要なアラミド繊維製軍手等々にリサイクルできる可能性を見出した。以上の結果より、回収アラミド繊維の引張強度の低下が最も少なく、かつ切創抵抗性が高かった条件が AFRP リサイクルの最適条件となることから、超臨界アセトンを用いた時、320℃、10MPa、7分を最適条件と決定した。

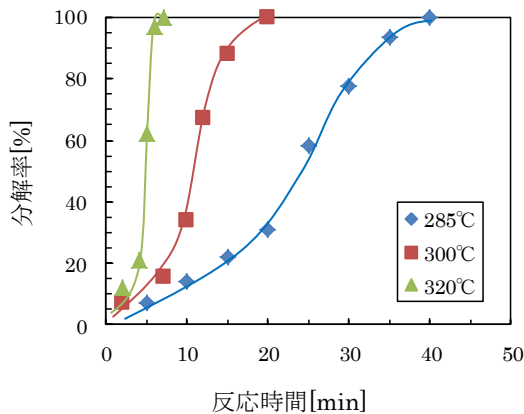


図7 超臨界アセトンを用いた AFRP 中のエポキシ樹脂の分解率の反応温度及び時間依存性 (10MPa)

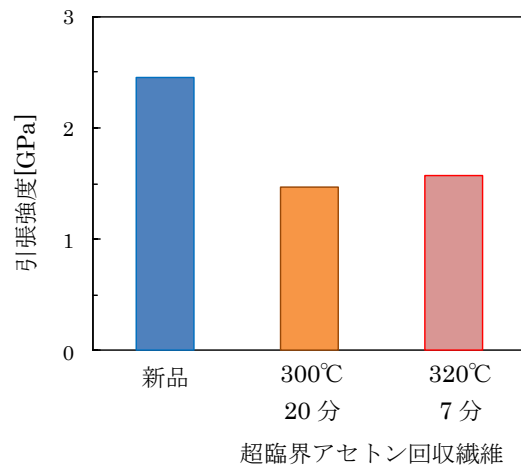


図8 AFRP から回収したアラミド繊維の単繊維引張強度

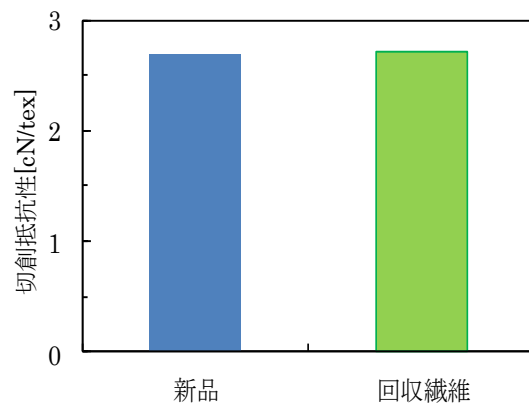


図9 AFRP から回収したアラミド繊維の切創抵抗性 (超臨界アセトン、320℃、6MPa、7分)

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計 4 件)

- ①岡島 いづみ、島村 佳伸、佐古 猛、“亜臨界及び超臨界流体を用いる繊維強化プラスチックのリサイクル”、第63回高分子討論会 (2014. 9. 24) 長崎大学 (長崎県長崎市)
- ②岡島 いづみ、島村 佳伸、佐古 猛、“超臨界流体を用いるアラミド繊維強化プラスチックのリサイクル”、プラスチックリサイクル化学研究会 (FSRJ) 第 17 回研究 討論会 (2014. 9. 12) 名古屋大学 (愛知県名古屋市)
- ③孕石 翔吾、岡島 いづみ、佐古 猛、“超臨界流体を用いるアラミド繊維強化プラスチックのリサイクル”、化学工学会第 79 年会 (2014. 3. 20) 岐阜大学 (岐阜県岐阜市)
- ④孕石 翔吾、岡島 いづみ、島村 佳伸、佐古 猛、“超臨界流体を用いるアラミド繊維強化プラスチックのリサイクル”、化学工学会第 45 回秋季大会 (2013. 9. 16) 岡山大学 (岡山県岡山市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岡島 いづみ (OKAJIMA Idzumi)

静岡大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：20324329