

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 14 日現在

機関番号：57103

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26550079

研究課題名(和文) 繰返し使用可能な炭素繊維を再生する革新的リサイクルプロセスの基礎研究

研究課題名(英文) Investigation of innovative composites recycle process

研究代表者

永田 康久 (NAGATA, Yasuhisa)

北九州工業高等専門学校・生産デザイン工学科・教授

研究者番号：50620944

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：硫酸の電気分解により生成する酸化性活性種(活性ラジカル)を含む電解液が炭素繊維複合材料(CFRP)のマトリックス樹脂を短時間で完全溶解できると考え、プロセスの基礎研究を行った。CFRPはエポキシ樹脂系の積層硬化物を用いた。酸化性活性種の生成量は硫酸濃度30%、電流値7Aの条件にて最大となり、この電解液を用いてCFRPマトリックス樹脂を完全溶解できた。再生後のCFの平均強度は平均490kgf/mm<sup>2</sup>で、再生前CFの強度(460kgf/mm<sup>2</sup>)と同等以上の性能となり、このプロセスがCFの性能低下を招くことなくCFRP廃材より原材料を回収できる有効な手法であることを確認した。

研究成果の概要(英文)：The electrolytic solution containing an oxidizing agent (active radicals) produced by electrolysis of sulfuric acid can be completely dissolved a matrix resin of a carbon fiber composite material (CFRP) in a short period of time. CFRP was a laminated cured product of epoxy resin. The amount of the oxidizing agent had the maximum amount of the solution produced by electrolysis of 30% sulfuric acid and under the conditions of a current value 7A, and this electrolytic solution could be completely dissolved the resin of CFRP under the temperature of 150 during several hours. The average strength of CF after recycling was average of 490kgf/mm<sup>2</sup>, which was equal to or higher than that of original CF of strength (460kgf / mm<sup>2</sup>) These results means that this process can be effective to recycle raw materials from CFRP waste material without causing performance degradation of CF.

研究分野：材料化学

キーワード：炭素繊維 複合材料 リサイクル 硫酸 電解液 再生

## 1. 研究開始当初の背景

炭素繊維(CF)は、自動車部品を製造する工程では鉄に比べて3倍強のエネルギーを必要とするが、CFRP(炭素繊維複合材料)やCFRTP(熱可塑性樹脂系)を部品等に使用して車体を30%軽量化した効果(燃費の削減)により製造時の必要エネルギーを全て帳消しにし、更に既存の車に比べ計算上は20%のCO<sub>2</sub>発生量を削減するスーパー繊維である。更にリサイクル品を使ったCFRPやCFRTPでは新品に比べ1/4以上の製造エネルギーとなるため、CO<sub>2</sub>削減効果も非常に大きく<sup>1)</sup>、素材を再生利用するCFRPのリサイクル技術の開発は必須である。

CFのリサイクル技術は用途限定で実用化されている。例えば、樹脂を熱分解させて繊維を回収する方法<sup>2)</sup>が一般的であるが、この方法では再生品の品質低下と用途限定の問題があった。また、加熱蒸気を利用する方法<sup>3)</sup>や高級アルコールによる樹脂の溶解方法<sup>4)</sup>などの提案もなされてきたが、分解できる樹脂の種類に限定がある、樹脂の分解が不完全である等の問題も含んでおり、強靱なエポキシ樹脂硬化物等をマトリックス樹脂とするCFRPを完全分解させて、且つ性能低下を招かず新品同様にCFを再生して繰返し使用できるリサイクル技術は開発されていない。

## 2. 研究の目的

本研究は、繊維性能の低下を招くことなく、ほぼ完全にCFを再生(回収)できるプロセスとして、濃硫酸の電気分解により生成するペルオキシ硫酸を応用する方法を検討した。ペルオキシ硫酸より発生する活性ラジカルは非常に酸化性が強く、CFRPの硬化樹脂を比較的短時間で完全分解し、繊維性能低下を招くことなくCFを回収できると考え、実用化を前提に本研究にて基礎研究を行った。

この手法は半導体基板上に付着した有機物の分解等に利用され始めている技術であるが、CFRP樹脂硬化物の再生利用への応用研究は初めての試みである。

## 3. 研究の方法

### (1) 電解装置

硫酸を電気分解する実験装置はデノラ・ペルメック株式会社の指導を受けて、写真1に示す電解槽を組み立て使用した。この電解槽は、電解面積7cm<sup>2</sup>のダイヤモンド電極を用いた隔膜式の電解セルを主体とし、電極を水冷しながら直流電流をかけて電気分解を起こさせる原理・仕組みである<sup>5)</sup>。

電解槽の両極には所定の濃度の硫酸溶液を入れ、直流電流をかけることで陽極側には若干のオゾンを含む酸素ガス、陰極側には水

素ガスが発生し、ガス発生に伴う自然対流により両極の硫酸溶液を対流させながら電気分解を行わせ、硫酸成分の一部をペルオキシ硫酸等の酸化性活性種に変化させた。

電気分解条件として、硫酸の濃度は30%、47%および64%の三種類を用い、直流電流値は3A、5A、および7Aの三水準でそれぞれ電解実験を行った。

硫酸の電気分解で発生した酸化性活性種の全濃度は、ヨウ素滴定法によって定量した。滴定量より酸化性活性種の総濃度を計算して決定した。

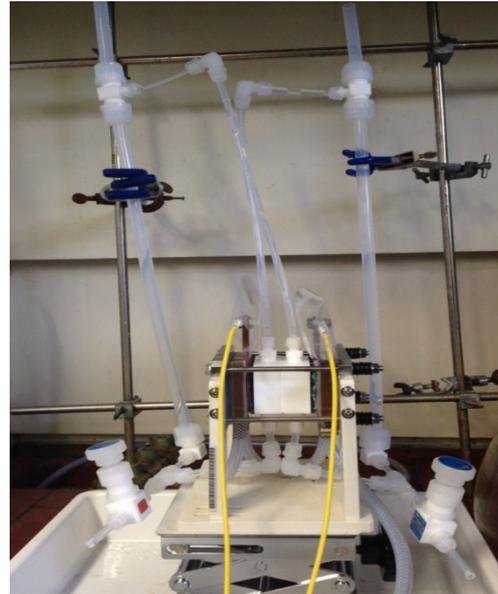


写真1. 電気分解槽の外観

### (2) CFRPの溶解試験

実験に用いた炭素繊維複合材料(CFRP)は、東邦テナックス社製一方向プリプレグUTS-50/112樹脂(高強度炭素繊維/汎用硬化型エポキシ樹脂)の積層硬化物を使用した。

成形板より丸東製作所製AC-400CFのダイヤモンドカッターにて幅1.0mmの一方向CFRPを短冊状に切り出し、溶解試験に用いた。

硫酸の電気分解で得られた電解液を約100mL採取し、500mL三角フラスコに移し、短冊状のCFRP試験片を浸漬させ、加熱盤付マグネチックスターラー上で約100~150で加熱しながら1~6時間攪拌し、CFRPのマトリックス樹脂を溶解させた(写真2)。

完全溶解の後、フラスコ中の電解液を分別回収し、大量の水でフラスコ内とCFを洗浄しながらCFを回収した。CFRPを完全溶解後に採取した電解液は、液中の有機成分の分析に用いた。回収したCFは繊維性能や表面分析等に用いた。

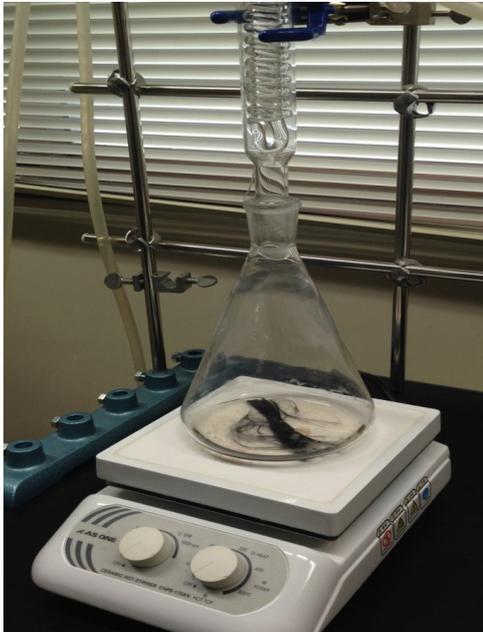


写真 2 . CFRP の溶解実験

### ( 3 ) CF の単繊維強度の測定

CF の単繊維強度は、島津製作所製 引っ張り試験機 EZ Test シリーズ 島津小型卓上試験機 EZ Test-5N を用いた。実際の CF 強度の測定は、東邦化工建設株式会社分析事業部に測定を依頼した。繊維強度を計算する際の単繊維直径の測定は、キーエンス社製デジタルマイクロSCOPE VH-2500 を用いた。再生前後での CF の単繊維強度を測定し比較した。

### ( 4 ) CF 表面分析

CF の表面観察は、日立 (株) 製 走査型電子顕微鏡 SEMEDX- Type-N を用いて、倍率 5,000 ~ 20,000 の範囲で観察を行った。繊維表面に存在する官能基は、X 線光電子分光分析 (XPS) として、日本電子データム (株) 製 JPS-90 型光電子分光装置を用いて官能基の定量的な分析を行った。

再生前後での CF 表面を観察・分析し比較検討した。実際の測定は、東邦化工建設株式会社分析事業部に測定を依頼した。

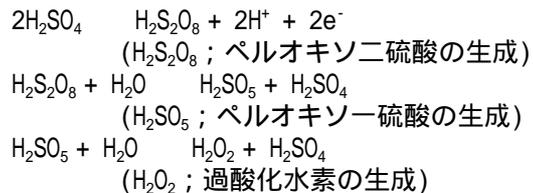
### ( 5 ) 樹脂分解液中の有機成分分析

硫酸の電気分解によって得られた酸化性活性種を含む硫酸溶液によって、CFRP のマトリックス樹脂を完全分解させた後の分解液中に含まれる有機成分の分析は、エレメンタル社製 CHN 元素分析装置 Vario EL cube を用いて、液中に含まれる炭素や窒素の定量分析を行った。実際の測定は、東邦化工建設株式会社分析事業部に測定を依頼した。

## 4 . 研究成果

### ( 1 ) 硫酸の電気分解による酸化性活性種の生成

硫酸溶液を電気分解すると、陽極にて水の電気分解による少量のオゾンを含む酸素の発生と、陰極での水素の発生を伴いながら、以下の反応式で示されるペルオキシ二硫酸、ペルオキソ一硫酸、過酸化水素等の酸化性活性種が生成される。これらは硫酸液中で活性ラジカルを発生させ、これが有機樹脂成分の分解を進行させて水と二酸化炭素を生成しながら、有機成分を完全分解すると考えられている。主な化学反応式を以下に示す。



硫酸の電気分解では、溶液中の硫酸濃度、電気分解時の電流電圧値、通液速度、処理時間等が酸化性活性種の発生量に影響すると考えられる。

硫酸の電気分解条件として、写真 1 の電解槽を使用して表 1 に示す硫酸濃度、電流値、電圧値、通液速度で電気分解を行い、主に処理時間と酸化性活性種の生成量 (全濃度) の関係を調査した。また得られた酸化性活性種を含む硫酸溶液を CFRP のマトリックス樹脂の完全分解に用いた。写真 1 の電解槽内で用いる硫酸溶液の量は 50 ~ 100mL で、発生ガスによる自然対流によって硫酸溶液を循環させながら電気分解を行わせ、酸化性活性種を生成させた。

図 1 は、一定電流値 7A において、それぞれ濃度の異なる硫酸を電気分解した時の、酸化性活性種の生成量の経時変化を示したものである。濃度 30%硫酸溶液を電気分解した系では、濃度 47%および濃度 64%硫酸系と比べて、酸化性活性種の生成量が多くなった。この理由として、濃度 30%硫酸溶液の導電率は極大値を取ると考えられるため、濃度 47%、64%硫酸系に比べて電気分解の効率が高く、酸化性活性種の生成量が増加したと考えられる。

図 2 は、濃度 47%硫酸系において、直流電流値を変えて電気分解を行った時の、酸化性活性種生成量の経時変化を示したものである。直流電流値 7A で電気分解した際の酸化性活性種の生成量が、電流値 3A および 5A の場合と比べて多くなっている。ファラデーの法則より、電気分解で生成される酸化性活性種の生成量は電気量に比例すると考えられ、図 2 の結果に繋がったものと思われる。

表1 電解条件と生成した活性種の濃度

実験	硫酸濃度 (%)		電流 (A/cm <sup>2</sup> )	電圧 (V)	通液速度 (m/分)	処理時間 (分)	生成した酸化性活性種の全濃度 (mol/L)
	陽極	陰極					
1	30	30	1.0~1.3	10~12	5	60	1.2
2	47	47	1.0~1.3	12~13	5	60	0.9
3	64	64	1.0~1.3	18~22	5	60	0.5
4	47	47	0.7~0.8	10~12	5	120	0.8
5	47	47	0.4~0.5	8~9	5	100	0.6

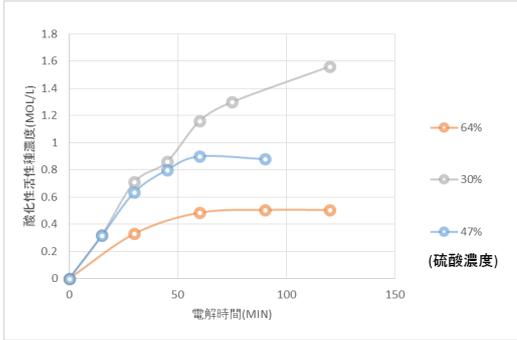


図1 酸化性活性種生成量の経時変化 (硫酸濃度の影響)

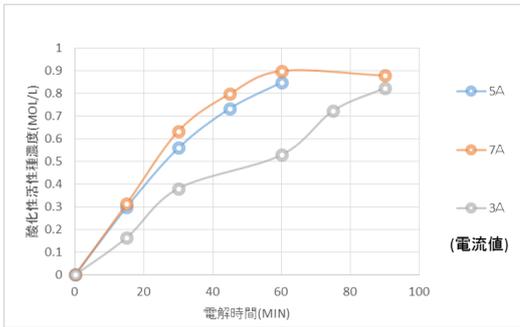


図2 酸化性活性種生成量の経時変化 (電流値の影響)

(2) 電解液によるマトリックス樹脂の分解

硫酸の電気分解によって得られた酸化性活性種を含む硫酸液中に、エポキシ樹脂系の短冊状 CFRP を浸漬させ、マトリックス樹脂の完全分解(溶解)を行わせた。濃度 47%の硫酸を 7A で 60 分間電気分解した硫酸溶液では、酸化性活性種の生成量が約 1.0mol/L であり、この溶液は表 2 に示すような汎用の有機系合成樹脂類を全て完全分解した。

表2 電解液による樹脂の分解挙動

樹脂または複合材料の名称	使用電解液の種類		完全分解の有無
	硫酸濃度 (%)	酸化性活性種の全濃度 (mol/L)	
ポリスチレン	47	1.0	有
炭素繊維/エポキシ樹脂	47	1.1	有
ガラス繊維/不飽和ポリエステル	47	1.0	有
ポリエチレンテラフタレート	47	0.9	有
ポリエチレン	47	1.0	有

CFRP マトリックス樹脂の分解速度を調べるために、濃度 30%、47%および 64%の硫酸を 7A にて 60 分間処理して得られた、酸化性活性種を含む硫酸溶液をそれぞれ調製して CFRP の溶解試験を行った。溶解試験の条件は表 3 に示す通りである。酸化性活性種の生成量は濃度 30%硫酸電解液が最も多いにも拘らず、マトリックス樹脂の完全分解には 6 時間以上の時間を要した。

一方、濃度 64%硫酸電解液では 2 時間程の比較的短時間で樹脂を完全分解した。マトリックス樹脂の分解では、酸化性活性種の生成量以外に、硫酸の濃度や温度にも強く影響すると思われ、今後の検討が必要である。

表3 CFRP の樹脂分解条件と CF 回収状況

実験	電解液の種類		電解液の使用量 (mL)	CFRP の量 (g)	処理温度 (℃)	処理時間 (hrs)	完全分解の有無	回収 CF 量 (g)
	硫酸濃度 (%)	酸化性活性種の全濃度 (mol/L)						
6	30	1.2	100	0.5	130	6	有	0.3
7	47	0.8	90	0.5	140	3	有	0.3
8	64	0.5	90	0.5	150	2	有	0.3

(3) 再生した炭素繊維の性能評価(単繊維強度測定)

硫酸の電気分解によって得られた酸化性活性種を含む硫酸溶液に CFRP を浸漬させて、マトリックス樹脂の完全分解(溶解)を行わせた後、回収した(再生後の)CF の繊維性能を評価し、オリジナル(再生前)の繊維性能と比較した。

図 3 は、CFRP の成形に用いたオリジナル(再生前)の CF の単繊維強度、および図 4 は表 3 の実験 8 で回収した(再生後)CF の単繊維強度をヒストグラムとして纏めたものである。CF 単繊維はそれぞれ 200 本取り出し、200 本の強度データをヒストグラムとして表した。CF の単繊維強度は、単繊維 1 本の強力を引っ張り試験機にて測定し、顕微鏡観察で測定した繊維直径より断面積を求めて単繊維強度(応力)を求めた。

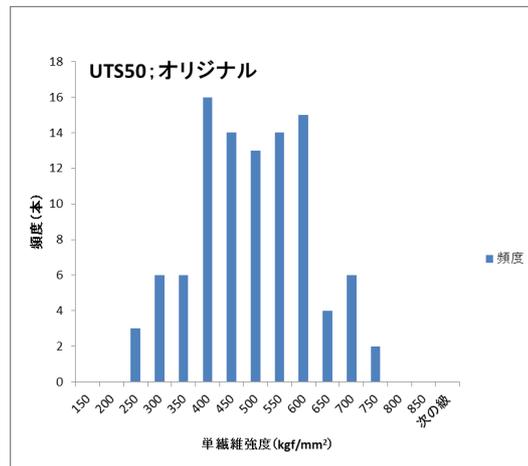


図3 オリジナル(再生前)のCF強度ヒストグラム(平均 460kgf/mm<sup>2</sup>)

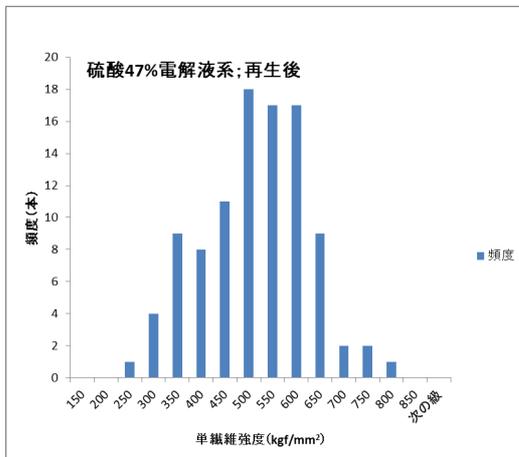


図4 硫酸(47%)電解液で処理した(再生後) CF 強度ヒストグラム (平均 490kgf/mm<sup>2</sup>)

オリジナル(再生前)CFの単繊維強度(応力)は平均 460kgf/mm<sup>2</sup>であった。CF47%硫酸の電解液で樹脂分解・回収した(再生後)CFの単繊維強度(応力)は平均 490kgf/mm<sup>2</sup>となり、再生前と比べて同等以上の繊維性能を示した。

図5および図6は、再生前後でのCFの単繊維直径を比較した、ヒストグラムである。オリジナル(再生前)CFの繊維直径は平均 7.1μmであったが、47%硫酸の電解液で処理したCF(再生後)の平均直径 6.8μmとなり、再生後はCF直径が若干ではあるが小さくなる傾向が認められた。硫酸電解液での樹脂成分の完全分解と共に、CF表面に存在するCF欠陥部分も活性種により削られ、繊維直径が減少したことも考えられる。CF単繊維強度が僅かに上昇傾向を示した原因にも関連するものと思われる。

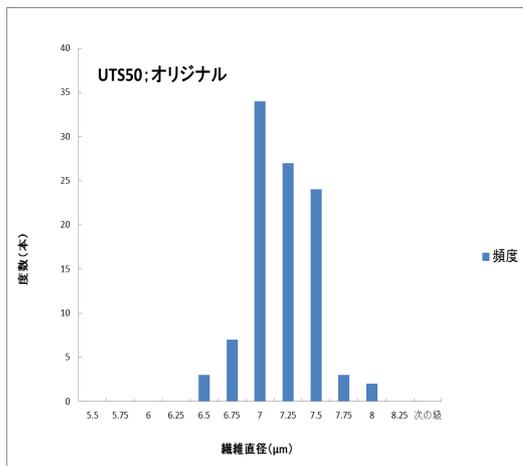


図5 オリジナル(再生前)CFの直径 (平均 7.1μm)

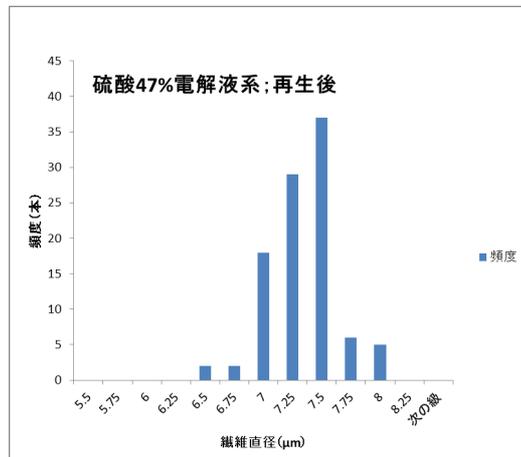


図6 硫酸(47%)電解液で処理した(再生後) CF 直径ヒストグラム (平均 6.8μm)

#### (4) 再生前後のCF表面の観察

硫酸の電解液にてCFRPのマトリックス樹脂を完全分解し、回収したCFの表面を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。またCF表面に存在する官能基の定量分析をX線光電子分光分析(XPS)により行った。

写真3は、オリジナル(再生前)CFの表面をSEM観察したものである。写真4は、表3の実験7(濃度 47%硫酸の電解液)にて処理後(再生後)のCF表面、および写真5は表3の実験8(濃度 64%硫酸の電解液)にて処理後のCF表面SEM写真である。三種類共に外観に大差は見られず表面は滑らかで、樹脂は電解液により完全分解したと思われる。

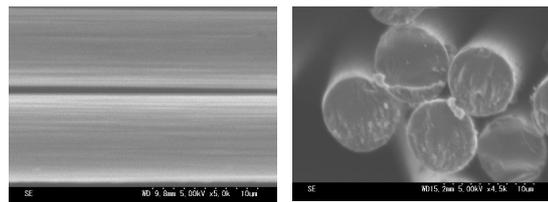


写真3 オリジナル品(再生前)のCF表面

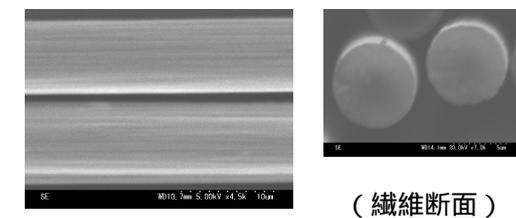


写真4 硫酸(47%)電解液にて処理後CF表面

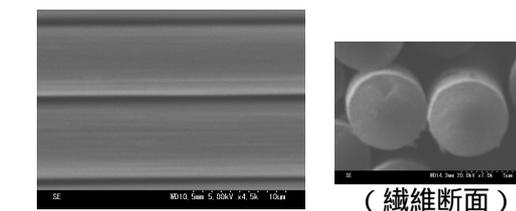


写真5 硫酸(64%)電解液にて処理後CF表面

図7および図8は、オリジナル(再生前)CFおよび表3の実験8(濃度64%硫酸の電解液)にて処理後のCF表面のXPS分析結果を示した。CFは工業レベルでマトリックス樹脂との接着性を改善するために酸化処理が施されており、CF表面には-OH基や-COOH基等の官能基が存在している。

XPS分析は、試料表面にX線を照射して放出される光電子の運動エネルギーを計測する分析で、試料表面を構成する元素の組成、化学結合状態が評価でき、酸素原子および炭素原子からの放出エネルギーが定量的にピークとして図に現れている。

図7ではO/C(酸素/炭素の存在比)=0.245、図8ではO/C=0.156となり、再生後のCF表面における官能基の存在量は定量的に減少している傾向が認められた。

CF表面官能基の減少が、コンポジット材料の機械的強度の低下に直接結びつくとは限らないが、今後は再生後CFのマトリックス樹脂との濡れ性の評価も必要である。

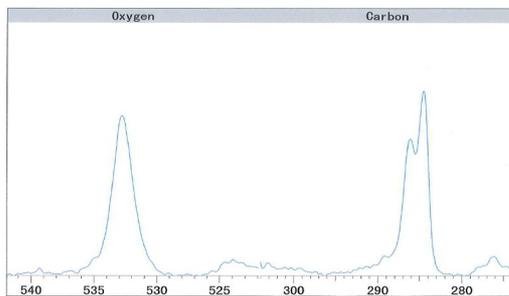


図7 オリジナル(再生前)CFのXPS

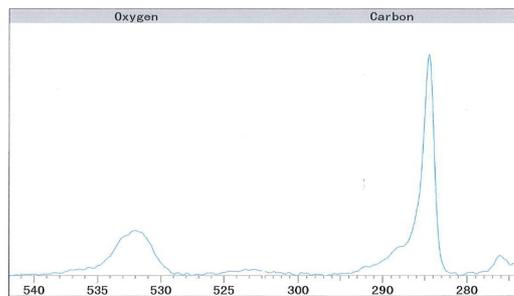


図8 硫酸(47%)電解液で処理後CFのXPS

### (5) 分解した樹脂の分析

CFRPのマトリックス樹脂を硫酸の電解液で分解(溶解)して得られた樹脂分解液に含まれる有機成分の元素分析(炭素、水素、窒素等のCHN分析)を行った。

表3の実験6,7および8で回収した樹脂分解液より5mL採取し、NaOHにて中和処理して乾燥固化させた試料の元素分析を行ったところ、炭素や窒素の元素は殆ど検出できなかった(表4のように検出下限0.1%以下となった)。

表4 樹脂分解後の溶液中のCHN分析

電解液の種類		電解液でCFRPを完全分解後に回収した溶液の色調	炭素成分	窒素成分
硫酸濃度(%)	酸化性活性種の全濃度(mol/L)			
30	1.2	無色透明	0.1%以下	検出できず
47	0.8	無色透明	0.1%以下	検出できず
64	0.5	やや褐色	0.1%以下	検出できず

CFRPのマトリックス樹脂は、硫酸の電気分解により生成した酸化性活性種および活性ラジカルにより樹脂硬化物主鎖の切断を繰り返し、最終的にCO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>Oにまで分解されると思われる。

当初は本研究の方法により、マトリックス樹脂の再利用化も視野に入れていたが、この結果より樹脂の再利用は難しいと思われる。

### (6) まとめ

硫酸を電気分解することで、酸化性活性種(活性ラジカル)を含む電解液が得られ、活性種の生成量は濃度30%の硫酸で電流値7Aの条件にて増加する傾向が認められた。これら硫酸電解液を用いてCFRPの溶解性試験を行ったところ、加熱条件下で電解液はCFRPマトリックス樹脂を完全分解し、回収された再生CFの単繊維強度は再生前(オリジナル)と同等以上の性能を保持することが確認され、リサイクルプロセスとして有効で実用化が期待できる。また再生CFの表面外観はオリジナル品と同等であるが、表面官能基は定量的に減少する傾向が認められ、今後は樹脂との接着性等の評価が必要と思われる。

### <引用文献>

高橋 淳, SAMPE-JAPAN、平成18年度第2回技術情報交換会講演資料(2006)炭素繊維協会, 強化プラスチック, 52(10), 485(2006)  
特開2015-897号公報  
特開2003-55474号公報  
特開2007-332441号公報

### 5. 主な発表論文等

[産業財産権]  
出願状況(計1件)  
名称:「複合材の処理方法」  
発明者: 永田康久  
権利者: 国立高専機構  
種類: 特許  
番号: 特願2016-62004号  
出願年月日: 平成28年3月25日  
国内外の別: 国内

### 6. 研究組織

(1) 研究代表者  
永田 康久(NAGATA, Yasuhisa)  
北九州工業高等専門学校・生産デザイン工学科・教授  
研究者番号: 50620944