

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：13401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630292

研究課題名(和文) 分解・リサイクル可能な炭素繊維強化プラスチックの開発

研究課題名(英文) Recyclable Carbon Fiber-Reinforced Plastics (CFRP) Containing Degradable Acetal Linkages

研究代表者

橋本 保 (Hashimoto, Tamotsu)

福井大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：00198681

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：エポキシ樹脂の最も一般的な原料フェノールであるp-クレゾールノボラックに、エポキシ基を有するビニルエーテルをテトラヒドロフラン中、0℃で、6時間反応させ、アセタール結合を含むエポキシ樹脂を合成した。こうして得られたアセタール結合を含むエポキシ樹脂を用いて、通常のCFRP製造方法によりCFRP板を作製した。得られた分解性アセタール結合を含むCFRP板の力学的性質と熱的性質などの基本物性を測定した。さらに、CFRP板に塩酸を作用させ、アセタール結合の加水分解に基づくCFRP板の分解と、炭素繊維と樹脂原料のフェノール類の再生と回収を実現した。

研究成果の概要(英文)：Two epoxy resins containing degradable acetal linkages were synthesized by the reaction of cresol novolak-type phenolic resin (CN) with vinyl ethers containing a glycidyl group [cyclohexane dimethanol vinyl glycidyl ether (CHDMVG) and 4-vinylxybutyl glycidyl ether (VBGE)]. Carbon fiber-reinforced plastics (CFRPs) were prepared by heating laminated prepreg sheets with CN-CHDMVG resin (derived from CN and CHDMVG) and CN-VBGE resin (derived from CN and VBGE), in which carbon fibers are impregnated with epoxy resins containing curing agents [dicyandiamide (DICY)] and curing accelerator (3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea (DCMU)]. CN-CHDMVG-based CFRPs and CN-VBGE-based CFRPs exhibited almost the same tensile strength as the conventional bisphenol-A-based CFRPs. CN-CHDMVG-based CFRPs and CN-VBGE-based CFRPs underwent smooth breakdown with the treatment of hydrochloric acid in tetrahydrofuran at room temperature for 24 h to regenerate strands of carbon fibers for chemical recycling.

研究分野：高分子合成

キーワード：高分子合成 高分子材料 リサイクル 分解 炭素繊維 繊維強化プラスチック 複合材料 アセタール

1. 研究開始当初の背景

廃棄材料を化学反応により分解して原料や中間体を再生し、それらを再び材料合成に利用するのがケミカルリサイクルである。高分子のケミカルリサイクルの克服すべき問題は、これまで製造されてきた一般の汎用高分子材料はもともと分解するようには設計されていないため、化学分解するには高温、高圧といった過酷な分解反応条件と、分解生成物の分離回収のための複雑な工程が必要となることが多く、効率やコスト面で現実的でないことである。それでも、様々な種類の汎用高分子を化学分解して原料を再生する試みは以前から活発に研究されてきた。しかし、繊維強化プラスチックなどの複合材料は、安定な化学結合でマトリックス樹脂が作られているだけでなく、一般に三次元の架橋構造を有する熱硬化性樹脂材料であり分解反応を施しにくく、しかも含まれる繊維素材をダメージなく再生・回収するのも容易ではない。特に炭素繊維は非常に高価な素材であり、再利用が求められているが、CFRP のケミカルリサイクルは、世界的に見てもほとんど普及していない。

2. 研究の目的

リサイクルが困難な炭素繊維強化プラスチック (CFRP) に、化学分解可能な結合を導入して、使用後は特定の処理条件下で分解して使用された炭素繊維と樹脂の原料であるフェノール類を再生、回収できる新型の炭素繊維複合材料を開発することが本研究の目的である。持続可能な資源循環型社会をつくることは今世紀の最重要課題の一つである。プラスチック・繊維・ゴムなどの高分子材料のリサイクルの方法として、大きく分けてサーマル(熱)、マテリアル(材料)、ケミカル(化学)リサイクルがあるが、材料資源が真に循環するのはケミカルリサイクルのみである。応募者はこれまでに“ケミカルリサイクルを前提とする高分子材料の開発”に取り組んできた。本研究では、化学分解可能なエポキシ樹脂を用いたリサイクル可能な複合材料の開発を目的とする。

3. 研究の方法

以下の順序で、研究を遂行することを企図した。

(1) 分解性アセタール結合を有するエポキシ樹脂を、毎回 1kg 程度の合成ができるよう反応装置をスケールアップする。

(2) 分解性アセタール結合を有するエポキシ樹脂の硬化反応を検討し、硬化反応条件を最適化する。

(3) 分解性アセタール結合を有する CFRP 板を作製する。

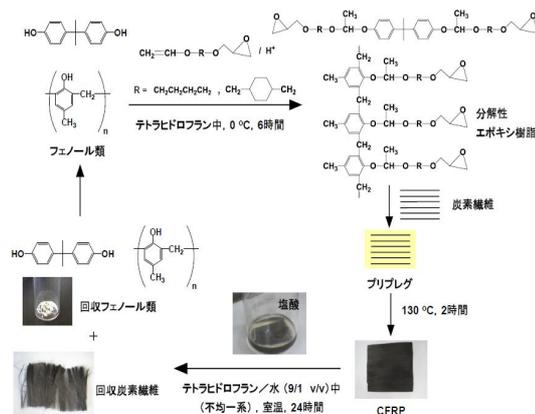
(4) 作製した CFRP 板の物性、性能を評価する。

(5) 作製した CFRP 板の化学分解を検討する。炭素繊維と樹脂原料のフェノール類を再生、回収する。回収炭素繊維の強度と表面状態を調べる。回収フェノール類の回収率と純度を測定する。

(6) 分解して再生された炭素繊維を用いて再び CFRP 板を作製し、評価する。

(7) 分解性エポキシ樹脂を用いて CFRP 試作品を作製する。

本研究の分解性エポキシ樹脂を用いた CFRP の合成方法とケミカルリサイクルのスキームを示す。



本研究で CFRP のマトリックス樹脂に利用するアセタール結合を有するエポキシ樹脂は、これまでに開発してきた分解性を備えた原料の一つである。この樹脂は、すでに合成方法を確立しており (J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 50 巻 17 号, 3674-3681 頁, 2012 年), 大きなスケールの反応装置を用いれば、大量に合成できる。アセタール結合(-O-CH-(CH₃)-O-)は、中性とアルカリ性条件下では安定で、酸の作用により水の存在下で加水分解し、対応するアルコール類またはフェノール類とカルボニル化合

物に分解する。このエポキシ樹脂の場合、分解反応により再生されるフェノール類は、エポキシ樹脂の最も一般的な原料であるビスフェノール-Aとノボラックである。これらのフェノール類は、ふたたびエポキシ樹脂の原料として再利用できる。

炭素繊維と樹脂の複合材料である CFRP のリサイクルで最も大切なことは、高価な炭素繊維を十分な長さのまま（極力切断しないで）、表面にダメージがない状態で（表面に傷をつけることなく）、再生、回収することである。リサイクル可能な CFRP の開発のため、近年、エポキシ樹脂のような熱硬化性樹脂ではなく、熱可塑性樹脂をマトリックス樹脂に用いた CFRP の開発が研究されている。しかし、研究代表者は、本研究の研究協力者である福井県工業技術センターの CFRP 部門のスタッフとの議論の上、CFRP の際立った優秀な性能が炭素繊維と樹脂の接着ないしは結合に依存していることを考慮すると、従来の性能を維持したままリサイクル性を付与するためには、あくまで熱硬化性のエポキシ樹脂を利用すべきであると判断した。

4. 研究成果

(1) 合成

エポキシ樹脂の最も一般的な原料フェノールである、ビスフェノール-Aとp-クレゾールノボラックに、エポキシ基を有するビニルエーテルをテトラヒドロフラン中、0 で、6 時間反応させ、アセタール結合を含むエポキシ樹脂を合成した。この反応は、本研究のポイントである分解性基を材料の合成段階であらかじめ導入するためのプロセスである。従来の工業的に利用されているエポキシ樹脂の製造では、フェノール類にエピクロルヒドリンを反応させるのが一般的である。本研究では、エピクロルヒドリンの代わりにエポキシ基を有するビニルエーテルを反応させることになる。この反応は、0 という温和な条件下で進行する収率 100%の反応であり、工業的にも困難な反応過程ではないと判断される。エポキシ基を有するビニルエーテルは、いくつかのビニルエーテルモノマー製造企業にて試験的に製造されているプラスチック原料であり、工業的な製造も検討されている。

こうして得られたアセタール結合を含む

エポキシ樹脂を用いて、通常のエポキシ樹脂硬化方法により硬化反応を熱分析により検討し、最適な硬化反応条件を見出した。さらに、協力機関である福井県工業技術センター CFRP 部門の協力を得て、通常 CFRP 製造方法により CFRP 板を作製した。作製は協力機関の設備を利用して行なう。一般的に CFRP の製造に使われているジシアンジアミド (DICY) とジクロロフェニルジメチルウレア (DCMU) を硬化剤と硬化促進剤にそれぞれ用い、樹脂を炭素繊維に含浸させプリプレグシート(複合材料製造用の中間素材)を作成し、積層して積層板とし、それを熱硬化させ CFRP 板を作成した。

(2) 評価

得られた分解性アセタール結合を含む CFRP 板の引張強度、シャルピー衝撃強度、熱安定性を測定した。これらの試験により、解性アセタール結合を含む CFRP が、従来の CFRP と比べて、同等な性能を有していることを明らかにした。

さらに、CFRP 板に塩酸を作用させ、アセタール結合の加水分解に基づく CFRP 板の分解反応を行った。そして、炭素繊維と樹脂原料のフェノール類が再生、回収されることを見出した。再生、回収された炭素繊維の表面状態を検討するため、走査型電子顕微鏡による観察と XPS 分析を行った。その表面には、損傷はなく、表面の化学結合の組成も、バージンの炭素繊維に比べてほぼ同じであることがわかった。また、再生、回収された炭素繊維の単繊維引張試験を行った。その引張強度は、バージンの炭素繊維と同程度であることがわかった。これらのことから、本研究で開発した分解可能な CFRP より回収された炭素繊維は、十分に再利用できることを明らかにした。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

Ayaka Yamaguchi, Tamotsu Hashimoto, Yoshinori Kakichi, Michio Urushisaki, Toshikazu Sakaguchi, Kazumasa Kawabe, Keiichi Kondo, Hirohumi Iyo, Recyclable Carbon Fiber-Reinforced Plastics (CFRP) Containing Degradable Acetal Linkages: Synthesis, Properties,

and Chemical Recycling , Journal of
Polymer Science, Part A: Polymer
Chemistry , 査読有 , 53 巻 , 2015 , 1052
1059
DOI: 10.1002/pola.27575

山口 綾香, 橋本 保, アセタール結合
含有エポキシ樹脂を用いたリサイクル可能
な炭素繊維強化プラスチック (CFRP) の開
発, Polyfile , 査読無 , 51 巻 , 2014 , 22 28

〔図書〕(計1件)

山口 綾香, 橋本 保, 電子部品用エポ
キシ樹脂 - 半導体実装材料の最先端技術
第 22 章 分解・リサイクル性材料の開発,
2015 , 251 261

6 . 研究組織

(1)研究代表者

橋本 保 (HASHIMOTO, Tamotsu)
福井大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号 : 0 0 1 9 8 6 8 1