

# CFRP の分解

奈良県立奈良高等学校 2年9組 川合 ころ

中村 太一朗

指導教諭 瀧澤 昌之

松田 章太

## 要約

CFRP などの熱硬化性樹脂複合材料は、強度、耐熱性、耐薬品性、長期信頼性などに優れており、近年多様な用途に利用されている。しかしながら、リサイクルする際には、これらの優れた特性が大きな障壁となっていた。そこで私たちは、より経済的にも環境的にも優しい分解方法を発見するため、熱的、化学的、電氣的に熱硬化性樹脂を分解できないかと考え、それぞれの方法で熱硬化性樹脂を分解することを試みた。

## ABSTRACT

*Thermosetting resin composite materials such as CFRP have excellent strength, heat resistance, chemical resistance, and long-term reliability, and have recently been used in a wide variety of applications. However, these excellent properties have been a major barrier to recycling. In order to find a more economical and environmentally friendly decomposition method, we have attempted to decompose thermosetting resins thermally, chemically, and electrically.*

キーワード

CRRP, エポキシ樹脂, 抵抗値, ベンジルアルコール

Key words

CFRP, epoxy resin, resistance, benzyl alcohol

## I 緒言

CFRP (Carbon Fiber Reinforced Plastics) は、繊維強化プラスチックであり、マトリックスにはエポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂が多く用いられる。CFRP の性質は、軽量であることと優れた力学的特性、化学的特性であるが、それ以外にも優れた性質を多く持つ。近年では、航空機や自動車など輸送用途への活用が増え、さらに人工衛星など宇宙分野での利用も注目されているなど、今後もさまざまな分野での使用が拡大していくことが期待されている。しかし、これらの利点により、燃焼処理では莫大な費用がかかってしまう。そのため、製品寿命を終えたものの多くが廃棄物として埋め立てられており、環境への負荷が懸念されている。工業的な CFRP の分解には、現在、熱的分解、化学的分解、機械的分解が有効的だと考えられ

ているが、いずれも実用化までには至っていない。そこで私たちは、電気を使うことでも CFRP を分解できるのではないかと考え、本研究を開始した。

## II 目的

熱的分解、化学的分解を行い、課題を見つけ、新たな分解方法として、電氣的分解に着目し、より経済的にも環境的にも優しい分解方法を発見することを目的とする。

## III 研究

本研究では、以下の実験 1～実験 4 のような実験を行った。実験で使用した CFRP にはエポキシ樹脂の含有量は 4.5% 以下である。なお、CFRP が分解されたかどうかを確認する手段と

して、抵抗値を計測した。CFRP は炭素繊維とエポキシ樹脂の複合材料のため、エポキシ樹脂が炭素繊維から分離、分解されると実験前のCFRP と比べ、実験後の、分解されたCFRP の抵抗値は小さくなると言える。

#### 実験 1 : 蒸し焼きによる CFRP の分解

熱的分解で、蒸し焼きを採用した理由として、CFRP を直でガスバーナーを炙るより蒸し焼きにした方が外気の影響を受けにくく、熱が逃げにくいため、効率が良いと考えたからである。

##### (1) 仮説

CFRP の抵抗値は半分程度になると予想する。

##### (2) 実験方法

試験管に CFRP を入れ、試験管の口にガラス管付きゴム栓をし、ガスバーナーで加熱させる。また、ゴム栓から出てくる気体を水上置換法で集める。

##### (3) 結果

CFRP は固くなり、試験管には黒い塊が付着した。また、赤褐色で、空気より密度が大きい気体が試験管内にたまった。気体は水上置換法で集めた気体に石灰水を入れても変化はなかった。木材の蒸し焼きの見た目と似たような結果になった。抵抗値を計測と実験前は  $65\Omega$  だった CFRP は、実験後は  $59\Omega$  になった。



##### (4) 考察

抵抗値に着目すると、ガスバーナーによる蒸し焼きでは CFRP は少ししか分解されないと考えられる。これ以上の温度を出さないと CFRP は分解されないため、容易な分解方法ではないと結論づけた。熱では分解が厳しいため、CFRP の分解の有効的な 1 つとされる、化学的による CFRP の分解に着目した。

#### 実験 2-1 : 常圧溶解法による CFRP の分解

##### (1) 仮説

CFRP の抵抗値は半分以下になると予想する。

##### (2) 実験方法

二股フラスコに、ベンジルアルコール 50g、触媒であるリン酸三カリウムを 5.3g ( $0.025\text{mol}$ ) 入れ、2 時間ほど加熱し、 $150^\circ\text{C}$  に保つ。その後、CFRP を 1.0g 入れ、1 時間後、吸引ろ過にて CFRP を取り出す。ろ過したものを純水で濯ぎ、再度吸引ろ過で CFRP を取り出す。この作業を 3 回繰り返す。取り出した CFRP を広げ、 $80^\circ\text{C}\sim 100^\circ\text{C}$  の乾燥機で乾燥させ、当初の 1.0g からどれくらい変化したのかを測る。

##### (3) 結果

CFRP は繊維状になった。質量を計測すると 1.0g だった CFRP は、実験後も 1.0g のままであった。抵抗値を計測すると実験前は  $65\Omega$  だった CFRP は、実験後は  $10\Omega$  になった。また、ろ過した溶液は、実験前は無色だったが、実験後は黄色くなっていた。

##### (4) 考察

抵抗値に着目すると、常圧溶解法では、CFRP はある程度分解されると言える。

実験後の溶液が黄色くなっていたことから、これらはエポキシ樹脂に由来する物質が含まれていると考えられる。それを確かめるべく、次のような実験を行った。

#### 実験 2-2 : 前実験での黄色の物質の解明

##### (1) 仮説

実験 2-1 の実験で生成した黄色の液体はエポキシ樹脂に由来する物質であると考えられる。

##### (2) 実験方法

実験 2-1 の実験で溶液が黄色くなった原因を確かめるべく、次の 4 つの溶液を用意した。

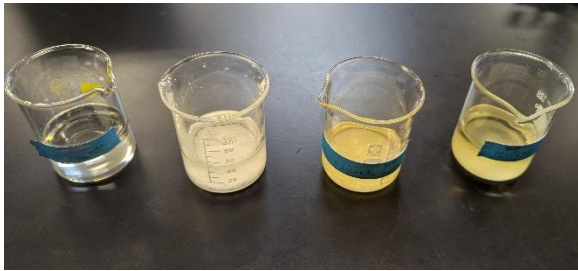
- (a) BZA のみ
- (b) BZA と  $\text{K}_3\text{PO}_4$
- (c) BZA と  $\text{K}_3\text{PO}_4$
- (d) BZA と  $\text{K}_3\text{PO}_4$  と CFRP

※ベンジルアルコール (BZA)

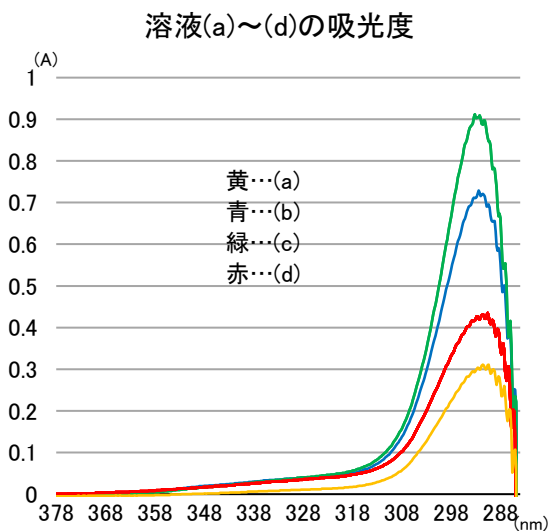
実験の形式は実験 2-1 と同様に行う。二股フラスコに、ベンジルアルコール 50g と必要であればリン酸三カリウム 5.3g を入れ、2 時間ほど加熱し、 $150^\circ\text{C}$  に保つ。その後、(d) には CFRP 1.0g を入れ、(a)、(b)、(d) の溶液は追加で 1 時間、(c) の溶液は追加で 5 時間加熱し、溶液の色と吸光度を測定する。なお、吸光度はベンジルアルコールをベースに測定した。

### (3) 結果

(a), (b)の溶液は、色の変化はなかった。(c)の溶液は、少し黄色がかった。(d)の溶液は、黄色くなった。



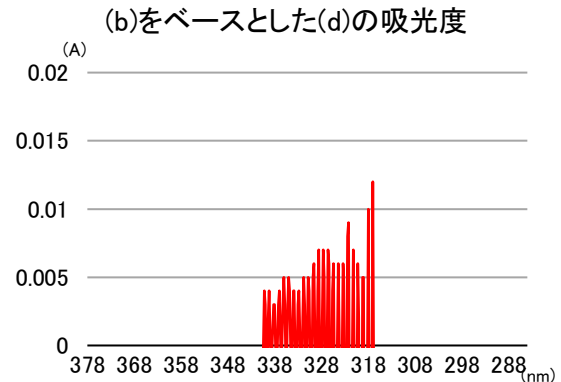
また、UV-Vis 測定 (スペクトル) をすると、全ての溶液において、295~289nm でピークを受けた。また、(a)波長 291.6nm, 290.4nm のときに吸光度が 0.311A で最大に、(b)波長 292.4nm のときに吸光度が 0.729A で最大に、(c)波長 293.2nm のときに吸光度が 0.912A で最大に、(d)波長 290.6nm のときに吸光度が 0.435A で最大になった。



### (4) 考察

吸光度より、295~289nm でピークを受けていることから、ベンジルアルコールの酸化物であるベンズアルデヒドだと考えられる。ベンズアルデヒドは濃度が高いときには、280~290nm で吸光を示し、黄色っぽく見える性質がある。また、(a)と(b)を比べると、リン酸三カリウムはベンジルアルコールの酸化するための触媒だと考えられ、(b)と(d)を比べると、ベンジルアルコールの一部は酸化に使われ、一部はCFRP を分解するために使われたと考えられる。この考察を更に裏付けるため、(b)をベースと

した(d)の吸光度も測定した。その結果は以下のグラフの通りだ。



吸光度より、340~317nm でピークを受けており、ベンジルアルコールまたはベンズアルデヒドに溶けていることから、キノン類やスチルベン誘導体ができていると考えられる。また、(b)と(d)の溶液の色を見ると、(d)の方が濃く見えるため、総じてCFRP は常圧溶解法で分解されたと言える。

この常圧溶解法では、常圧でかつ200℃以下で行うことができるのはメリットであるが、ベンジルアルコールにかかるコスト、環境面という点では劣っているため、有効的ではあるが、実用化は難しいのではないかと考えた。そこで、新たな分解方法として電気による分解に着目し、電気的な分解を施すことにした。

### 実験3：通電によるCFRPの分解

#### (1) 仮説

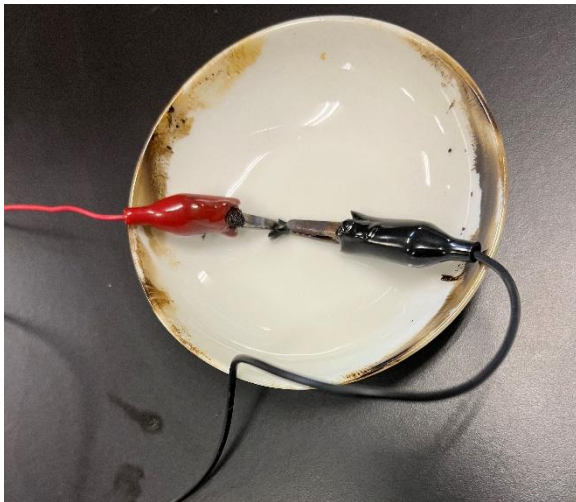
CFRPの抵抗値は半分程度になると予想する。

#### (2) 実験方法

電源装置とCFRPのチップを銅線でつなぎ、15Vの電圧を流す。

#### (3) 結果

CFRPに通電をすると、光と白い煙を出して燃えた。このとき、温度は1500℃以上になっていた。燃えたCFRPはもろくなっていた。抵抗値を計測すると実験前は65ΩだったCFRPは、実験後も60Ω程度であった。



#### (4) 考察

CFRP は光を出して燃え、もろくなったため、分解されたように見えたが、抵抗値を測定するとほとんど変化が見られないことから、炭素繊維が空気中の酸素と結びついて起こった現象ではないかと考えられる。そのため、CFRP を通電するだけでは、分解されないと結論づけた。電氣的に違う分解方法で CFRP を分解させるために CFRP を電極にして電気分解を行い、CFRP を分解することにした。

#### 実験 4：強酸、強塩基での CFRP の分解

電気分解で分解される溶液を希硫酸、希硝酸、希塩酸、硫酸ナトリウム水溶液、塩化ナトリウム水溶液、硫酸銅水溶液、水酸化ナトリウム水溶液に採用した。溶液にこれらを設定した理由として、CFRP は酸、塩基で分解されると考えられ、電気分解の電極としても、溶液単体でも分解されると予測され、CFRP の分解が効率的ではないかと考えたからである。また、酸・塩基と比較するため、中性塩で、容易に手に入る塩化ナトリウムを採用し、また、塩化ナトリウムは電気分解すると、水酸化ナトリウム水溶液になるため、電気分解しても溶質は変化せず、かつ、ナトリウム化合物である、硫酸ナトリウム水溶液を採用した。また、硫酸銅水溶液以外の

物質は陰極で水素が発生すると考えられる。そのため、水素以外の物質を発生させ、水素が発生したときとの変化を調べるため、水素よりイオン化傾向が小さい、銅の化合物である、硫酸銅水溶液を採用した。なお、電気分解せずに希硫酸、希硝酸、希塩酸、水酸化ナトリウム水溶液単体で CFRP はどれくらい分解されるのか確かめるため、この実験を行った。

#### (1) 仮説

どの溶液も実験 2-1 と同等の  $10\ \Omega$  程度になると予想する。

#### (2) 実験方法

試験管に  $6\text{mol/l}$  の希硫酸、希硝酸、希塩酸、水酸化ナトリウム水溶液を入れ、24 時間後と 168 時間後の CFRP の抵抗値を確認する。このように分解時間を長時間に設定した理由としては、CFRP は、熱硬化性樹脂複合材料であり、強度、耐熱性、耐薬品性、長期信頼性などに優れているため、短時間では分解されないと考えたからである。

#### (3) 結果

実験前は  $65\ \Omega$  だった CFRP は、次のような結果になった。

	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{HNO}_3$	$\text{HCl}$	$\text{NaOH}$
24時間	$20\ \Omega$	$15\ \Omega$	$12\ \Omega$	$12\ \Omega$
168時間	$18\ \Omega$	$11\ \Omega$	$7.5\ \Omega$	$11\ \Omega$

なお、希硫酸で分解した CFRP は他のと比べて顕著にもろくなっていた。

#### (4) 考察

24 時間、168 時間を比べると、24 時間ですでにほとんど CFRP が分解されたと考えられる。そのため、もう少し短い期間での分解を行い、どれくらいの抵抗値になるか確かめる必要があると考える。

## IV 結言

現段階では、CFRP を電極にして行う分解を行うことができていないが、実験を行った中で、より経済的にも環境的にも優しい分解方法はないと結論づけた。常圧溶解法や、強酸、強塩基での分解には成功しているが、ベンジルアルコールにかかるコスト、環境面という点や、強酸、強塩基のみの分解では現段階の結果では、時間がかかりすぎているため、実用的とは言えないからである。

今後は、強酸、強塩基での CFRP の短い時間での分解や、CFRP を電極にして、分解を行い、本

研究の目的である, より経済的にも環境的にも  
優しい分解方法を発見していきたいと思う.  
また, 今回の研究にあたり, ご指導・ご協力を  
いただいた先生方, 研究結果の提供をいただき  
ました, 溶解技術株式会社の柴田勝司氏, 研究  
資金を助成いただいた奈良県立青翔高等学校  
に深く御礼申し上げます.

#### 参考文献

[1] 柴田勝司: 常圧溶解法による CFRP リサ  
イクル技術, 廃棄物資源循環会誌, Vol. 24, No. 5,  
pp. 358-363, 2013

[2] 柴田勝司: 常圧溶解法による熱硬化性  
樹脂複合材料のリサイクル技術, 日本接着学会  
誌, Vol. 42 No. 4, 2006

[3] 柴田勝司, 前川一誠, 北嶋正人 (日立  
化成工業 (株)): 常圧溶解法による CFRP リサ  
イクル, プラスチックリサイクル化学研究会,  
P-21, 2006

[4] 溶解技術株式会社ホームページ  
<https://www.depolym-tech.com/>