

令和 4 年度地球観測技術等調査研究委託事業
「CFRP の真空対応ケミカルリサイクルシステム」
委託業務成果報告書

令和 5 年 5 月

京都府公立大学法人 京都府立大学

本報告書は、文部科学省の地球観測技術等調査研究
委託事業による委託業務として、京都府公立大学法
人京都府立大学が実施した令和4年度「CFRPの真空
対応ケミカルリサイクルシステム」の成果を取りまとめ
たものです。

目次

1	はじめに.....	1
1.1	委託業務の目的.....	1
1.2	業務の方法.....	1
1.3	当該年度における委託業務の結果概要.....	2
2	実施内容.....	3
2.1	CFRP のケミカルリサイクル技術の構築.....	3
2.1.1	新規反応媒体の探索.....	3
2.2	ケミカルリサイクルに適する CFRP のデザインング.....	13
2.2.1	バイオベース CFRP のデザインング.....	13
2.2.2	ケミカルリサイクル適合型CFRPの調製.....	17
3	まとめ.....	25
4	添付資料.....	26

1 はじめに

1.1 委託業務の目的

炭素繊維強化材(CFRP)の航空宇宙分野での利用と宇宙空間などの真空下でのリサイクルを想定し、揮発性の低い媒体中での CFRP の分解及びケミカルリサイクル手法と、それに適する CFRP 用マトリックス樹脂の開発を目的とする。樹脂開発においてはエポキシ樹脂系を中心に検討を進めるが、硬化剤として導入する生物資源由来(バイオベース)の素材である PEG 改質リグニン(改質リグニン)が分解効率を向上する鍵であり、その適応性を精査する。分解媒体においては、ジアザビシクロウンデセン(DBU)などが真空下でバイオベースの樹脂を分解できることを掴んでおり、この特性を最大限に利用して、極限環境下でも活用できる新しい CFRP のケミカルリサイクルシステムを提唱する。

1.2 業務の方法

令和4年度における実施内容は、以下の通りである。

①CFRP のケミカルリサイクル技術の構築

a. 新規反応媒体の探索

これまでの研究で新規反応媒体として DBU がリグニン系 CFRP のマトリックス樹脂分解に適していることを明らかにしているが、より効果的なリサイクルが可能となる反応媒体の探索を行う。具体的には、DBU に構造や性質が類似している化合物を中心に、より短時間で処理が可能な反応媒体またはより安価な反応媒体を見出していく。その中で、CFRP のマトリックス樹脂を分解可能な新規反応媒体候補を複数見出す。

②ケミカルリサイクルに適する CFRP のデザイン

a. バイオベース CFRP のデザイン

CFRP 用マトリックス樹脂開発において、エポキシ樹脂の硬化剤などとして導入する改質リグニンの性質を、PEG の分子量や導入量などを変化させてバリエーションをもたらし、CFRP 用マトリックス樹脂調製に供することで、CFRP の物理特性や、分解性の関係の評価につなげて極限環境下での CFRP ケミカルリサイクルシステムの開発を推進する。令和4年度は、エポキシ樹脂系マトリックス樹脂用に適する改質リグニンを3種類以上試作して供給する。

b. ケミカルリサイクル適合型 CFRP の調製

上記で調製された改質リグニンを用いた CFRP の調製可能な条件を検討し、リサイクル検討に供する試料を提供する。その中で、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂などのマトリックス樹脂のケミカルリサイクルへの展開を検討する。令和4年度は、改質リグニン系のエポキシ樹脂と不飽和ポリエステル樹脂 CFRP の検討を進める。

③研究推進会議の開催

研究推進会議を2回程度開催する。

④自発的な研究活動等

自発的な研究活動等に関する実施方針に基づき、所属機関が認めた範囲で自発的な研究活動等を推進する。

1.3 当該年度における委託業務の結果概要

令和4年度における業務の結果概要は、以下の通りである。

①CFRPのケミカルリサイクル技術の構築

a. 新規反応媒体の探索

これまでの研究で新規反応媒体として DBU がリグニン系 CFRP のマトリックス樹脂分解に適していることを明らかにしているが、より効果的なリサイクルが可能となる反応媒体の探索を行った。具体的には、DBU に構造や性質が類似している化合物を中心に、より短時間で処理が可能な反応媒体またはより安価な反応媒体を見出していた。その中で、CFRP のマトリックス樹脂を分解可能な新規反応媒体候補を複数見出した。

②ケミカルリサイクルに適する CFRP のデザインング

a. バイオベース CFRP のデザインング

CFRP 用マトリックス樹脂開発において、エポキシ樹脂の硬化剤などとして導入する改質リグニンの性質を、PEG の分子量や導入量などを変化させてバリエーションをもたらし、CFRP 用マトリックス樹脂調製に供することで、CFRP の物理特性や、分解性の関係の評価につなげて極限環境下での CFRP ケミカルリサイクルシステムの開発を推進した。令和4年度は、エポキシ樹脂系マトリックス樹脂用に適する改質リグニンを3種類以上試作して供給した。

b. ケミカルリサイクル適合型 CFRP の調製

上記で調製された改質リグニンを用いた CFRP の調製可能な条件を検討し、リサイクル検討に供する試料を提供した。その中で、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂などのマトリックス樹脂のケミカルリサイクルへの展開を検討した。令和4年度は、改質リグニン系のエポキシ樹脂と不飽和ポリエステル樹脂 CFRP の検討を進めた。

③研究推進会議の開催

研究推進会議を2回開催した(添付資料参照)。

④自発的な研究活動等

自発的な研究活動等に関する実施方針に基づき、所属機関が認めた範囲で自発的な研究活動等を推進した。

2 実施内容

2.1 CFRP のケミカルリサイクル技術の構築

2.1.1 新規反応媒体の探索

これまでの研究で新規反応媒体として、図 1 に示すような化学構造を有するジアザビシクロウンデセン(DBU) がリグニン系 CFRP のマトリックス樹脂分解に適していることを明らかにしている。そこで、DBU の類縁体として、DBU 類縁体 A、B、C、D、E、F、G の 7 種類の化合物について、それらの樹脂分解に関して検討を行った。

改質リグニン含有 CFRP (図 2 参照) は宮城化成から供与されたものを用いた。炭素繊維と樹脂は 60:40 (重量比) であり、樹脂にはエポキシ樹脂を用いており、主剤と硬化剤を併せた重量と改質リグニンの重量比が 72.3:27.7 のものを用いた。すなわち樹脂部の改質リグニン含有率は 27.7% である。改質リグニンは PEG40 を用いて調製したものである。

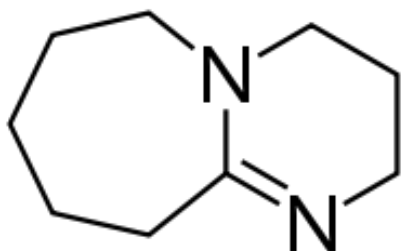


図 1 ジアザビシクロウンデセン(DBU)



試験管

CFRP
撈拌子



DBUおよび
DBU類縁体



図 2 DBU および DBU 類縁体を用いた処理の様子(左)と用いた CFRP(右)

以下に示すような簡便な方法で、まずはスクリーニングを行った。図 2 に示すように、試験管に DBU あるいは DBU 類縁体を入れ、そこに改質リグニン含有 CFRP を投入し、100～120℃で所定時間加熱を行った。反応終了後、試験管から DBU 不溶残渣を取り出し、新しい DBU または DBU 類縁体の入ったフラスコに移して 30 分攪拌する作業を 2 回、その後さらに蒸留水でも 30 分攪拌する作業を 2 回行い、CFRP に付着している DBU および DBU 類縁体の洗浄を行った。洗浄作業後、DBU 不溶残渣をろ過装置に投入し、大過剰の蒸留水を加えながらろ過した。その後、得られた残渣(残渣 I と呼ぶ)を 105℃で 12 時間以上乾燥させて残渣 I 重量を求めた。下式(A)により樹脂分解率(樹脂分解率 A と呼ぶ)を算出した。

$$\text{樹脂分解率 A (\%)} = \frac{\text{CFRP 仕込み重量} - \text{残渣 I 重量}}{\text{CFRP 仕込み重量} \times \text{樹脂含有率 40\%}} \times 100 \quad \cdots (A)$$

各 DBU 類縁体の室温における状態は表 1 の通りである。DBU 類縁体 C、D、E は室温で固体であるため反応終了後に室温まで冷却すると速やかに固化するか、高粘度の液体状態となり、洗浄やろ過作業ができず、樹脂分解率の測定ができなかった。DBU 類縁体 A、B、F、G は常温で液体であり、加熱下でも液体であり、正確な樹脂分解率の測定が可能であった。表 2 に各種 DBU 類縁体を用いて改質リグニン含有 CFRP を 100℃で所定時間処理した時の樹脂分解率 A を示す。

DBU 以外の DBU 類縁体 A、B、F、G でも樹脂分解できることが分かった。24 時間の処理では DBU の方が DBU 類縁体よりも高い分解率を示したが、72 時間処理では DBU 類縁体 A、F、G では DBU と同等の分解率を示した。DBU 類縁体 B は、72 時間処理であっても DBU および DBU 類縁体 A、F、G と比較して、分解率は低く樹脂分解能が低いことが分かった。

表 1 DBU 類縁体の常温での状態

	常温での状態
DBU	液体
DBU 類縁体 A	液体
DBU 類縁体 B	液体
DBU 類縁体 C	固体
DBU 類縁体 D	固体
DBU 類縁体 E	固体
DBU 類縁体 F	液体
DBU 類縁体 G	液体

表 2 各種 DBU 類縁体を用いた改質リグニン添加 CFRP の分解における樹脂分解率 A(%)

	樹脂分解率 A(%)		
	24 時間	48 時間	72 時間
DBU	70.2	–	102
DBU 類縁体 A	53.1	105	96.3
DBU 類縁体 B	3.90	6.28	43.6
DBU 類縁体 C	–	–	–
DBU 類縁体 D	–	–	–
DBU 類縁体 E	–	–	–
DBU 類縁体 F	54.6	–	110
DBU 類縁体 G	50.1	88.4	93.2

図3には、DBU および DBU 類縁体 A、B、G について、100℃および 120℃で 24 時間処理した時に回収された不溶残渣の様子を示している。炭素繊維の解繊状態に違いは見られるが、いずれも場合も外見上は 120℃処理であっても、100℃と同様に炭素繊維が短くなることなく回収されていた。

次に、改質リグニン含有 CFRP を構成する炭素繊維、エポキシ樹脂および改質リグニンそれぞれに対して、DBU および DBU 類縁体 A による 100℃24 時間処理がどのような影響を与えるのかについて検討した。

エポキシ樹脂および改質リグニンは、DBU、DBU類縁体Aのいずれにも可溶化する様子が観察された。図4に、DBUおよびDBU類縁体Aで炭素繊維を処理した後の様子を示す。どちらも解繊している様子が見て取れたが、切断されて短くなる様子は観察さなかった。以上の結果から、検討したDBUおよびDBU類縁体では、樹脂および改質リグニンは分解するものの、炭素繊維は著しい損傷を受けることなく回収されることが期待できる。

	処理温度	
	100℃	120℃
DBU		
DBU類縁体A		
DBU類縁体B		
DBU類縁体G		

図3 DBUおよびDBU類縁体で24時間処理した後の残渣 I の様子



DBU処理



DBU類縁体A処理

図4 炭素繊維のDBUおよびDBU類縁体A処理後の様子

表3に、炭素繊維、エポキシ樹脂および改質リグニンをDBUまたはDBU類縁体Aにより100℃、24時間処理したときの重量減少率を示す。炭素繊維の重量減少はDBUよりもDBU類縁体Aでやや高いものの、5%以内であった。図3の写真からも分かるように、回収炭素繊維の長さや形状に多少の違いはあるものの、DBUおよびDBU類縁体A処理では炭素繊維は95%以上回収できていることがわかる。ここで見られるわずかな重量減少はろ過などの操作上で完全に回収しきれなかつたものが存在していると考えられた。また、エポキシ樹脂の重量減少率ではDBUおよびDBU類縁体A処理間で違いは見られなかったが、改質リグニンではDBU類縁体Aの方がDBU単体に比べて若干高かった。

表3 炭素繊維、エポキシ樹脂および改質リグニンをDBUまたはDBU類縁体Aにより100℃、24時間処理したときの重量減少率(%)

	炭素繊維	エポキシ樹脂	改質リグニン
DBU	1.71	93.3	72.4
DBU類縁体A	4.24	94.1	83.8

表2に示すように処理時間の経過とともに、樹脂の分解が進んだDBUおよびDBU類縁体A、F、Gの中には、分解率が100%を超えるものがあつた。この原因については、表3でも述べたように微細な炭素繊維が洗浄作業中にきちんと回収されていない可能性があつた。そこで、洗浄に用いて回収されたる過液についても再度ろ過を行い、洗浄溶媒中の残渣(残渣Ⅱと呼ぶ)を回収した。その後、得られた残渣Ⅱを105℃で12時間以上乾燥させて残渣Ⅱ重量を求めた。下式(B)により樹脂分解率(樹脂分解率Bと呼ぶ)を算出した。

$$\text{樹脂分解率 B (\%)} = \frac{\text{CFRP 仕込み重量} - (\text{残渣Ⅰ重量} + \text{残渣Ⅱ重量})}{\text{CFRP 仕込み重量} \times \text{樹脂含有率 40\%}} \times 100 \quad \cdots (B)$$

図5～7に、DBUおよびDBU類縁体A、F、Gを用いて、100℃所定時間処理を行った時の残渣ⅠおよびⅡの様子を示す。図5～7はそれぞれ、処理時間が24、48、72時間のものである。残渣Ⅰでは、炭素繊維が回収されていることが分かる。24時間の処理では残存している樹脂が多くあるため、ある程度の束となっているが、処理時間が長くなると樹脂分解が進み、炭素繊維がほぐれていき、72時間処理では、炭素繊維の多くがほぐれ、綿状となって回収されていることが分かる。一方残渣Ⅱでは、いずれの処理時間でも黒い細かな粒子が見られ、洗浄液中に存在し回収しきれなかつた残渣も回収されていることが分かる。

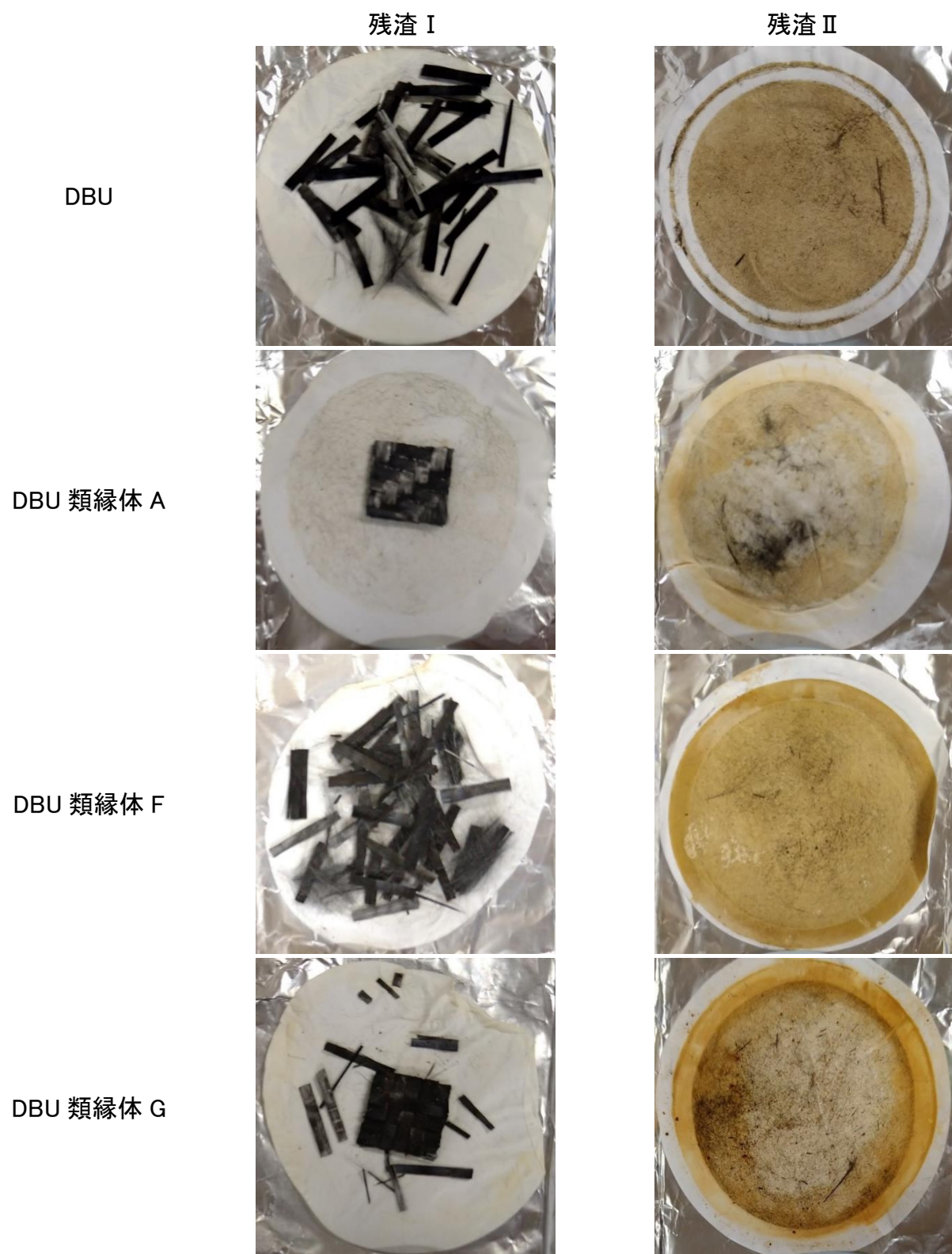


図 5 残渣ⅠおよびⅡの様子(24 時間処理後)

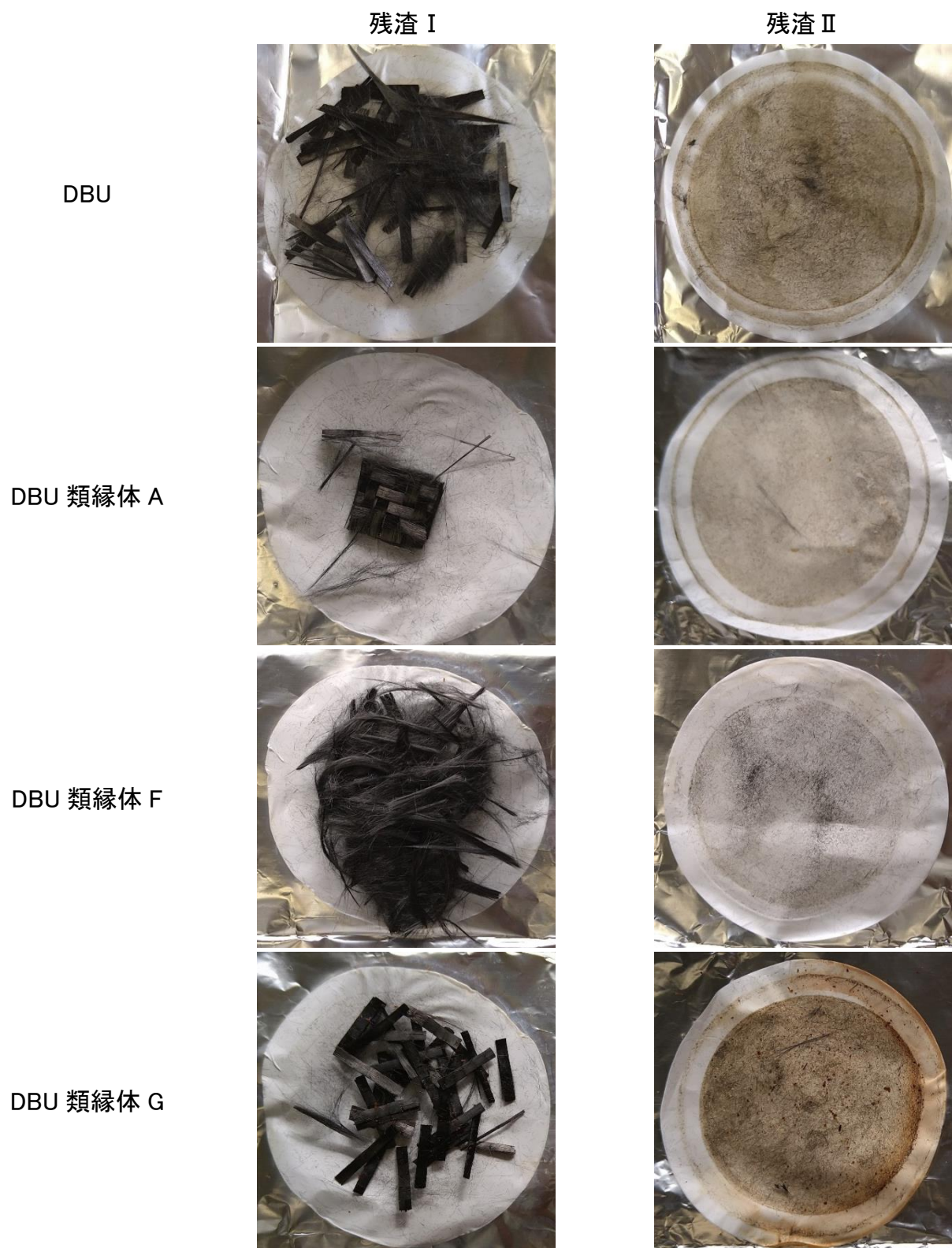


図 6 残渣ⅠおよびⅡの様子(48 時間処理後)

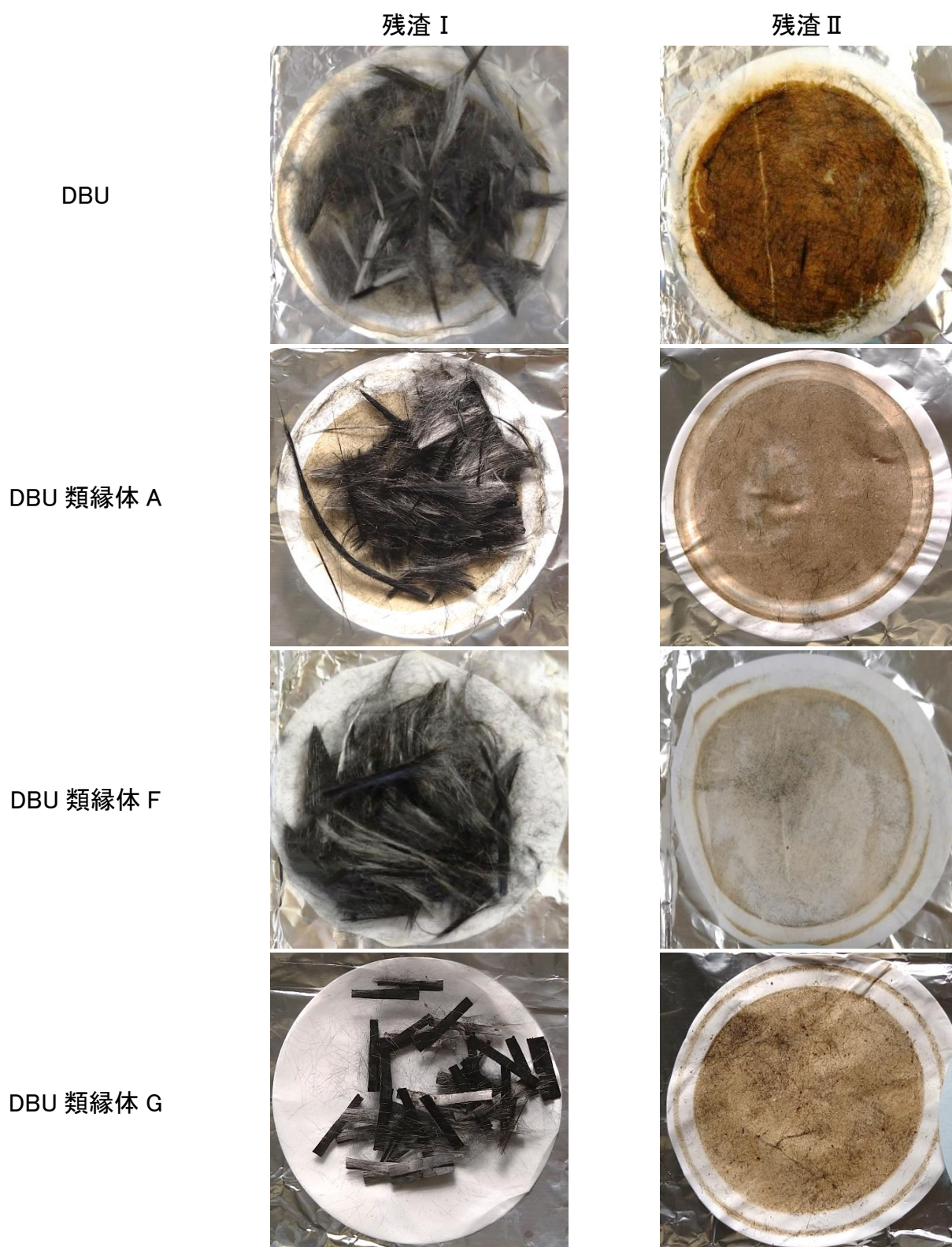


図 7 残渣ⅠおよびⅡの様子(72 時間処理後)

表 4 に、樹脂分解率 B の結果を示す。いずれの反応媒体においても、樹脂分解率 B は A よりも低い、これは洗浄中に損失していた残渣を効率よく回収しているためである。いずれも処理時間が増えるにつれて、樹脂分解率は増加した。特に DBU 類縁体 A、F は、処理時間 72 時間において DBU と同等の樹脂分解率を示した。これは、72 時間処理後の残渣 I の解繊状態が DBU と DBU 類縁体 A、F で同程度であることとも一致する(図 7)。以上より、DBU と同等の樹脂分解能を有する複数の DBU 類縁体を見出すことができた。

表 4 各種 DBU 類縁体を用いた改質リグニン添加 CFRP の分解における樹脂分解率 B (%)

	樹脂分解率 A (%)		
	24 時間	48 時間	72 時間
DBU	45.9	79.2	87.5
DBU 類縁体 A	23.2	65.6	88.2
DBU 類縁体 F	32.2	72.1	91.9
DBU 類縁体 G	3.3	49.4	55.1

DBU および DBU 類縁体 A、F、G の揮発性を確認するため、DBU および DBU 類縁体 A、F、G を減圧状態で 100℃で加熱した時の重量減少を測定した。表 5 には、重量減少率を示す。重量減少速度はそれぞれ異なるが、8時間の加熱減圧処理では DBU 類縁体 G で重量減少が顕著であった。真空リサイクルシステム構築に向けては、これらの性質を考慮する必要もあると考えられる。

表 5 DBU および DBU 類縁体 A、F、G の 100℃減圧処理後における重量減少率

	重量減少率 (%)	
	3 時間	8 時間
DBU	0.2	1.2
DBU 類縁体 A	1.6	1.7
DBU 類縁体 F	2.3	5.8
DBU 類縁体 G	0.4	22.0

図 8 に、DBU および DBU 類縁体 A、F、G を用いてリグニン含有 CFRP を 100℃にて所定時間処理した後の DBU および DBU 類縁体 A、F、G に可溶化している成分を高速液体クロマトグラフィー(HPLC)分析を行った結果、得られたクロマトグラムを示す。複数のピークが見られ、大きさもそれぞれで異なるが、22 分付近のピークのように

に、どの処理においても共通してみられるピークも見られた。エポキシ樹脂または改質リグニンから分解を受けた何らかの低分子化合物が可溶化していることが分かる。エポキシ樹脂からモノマーを回収できる可能性もあり、今後分析を進めていく予定である。

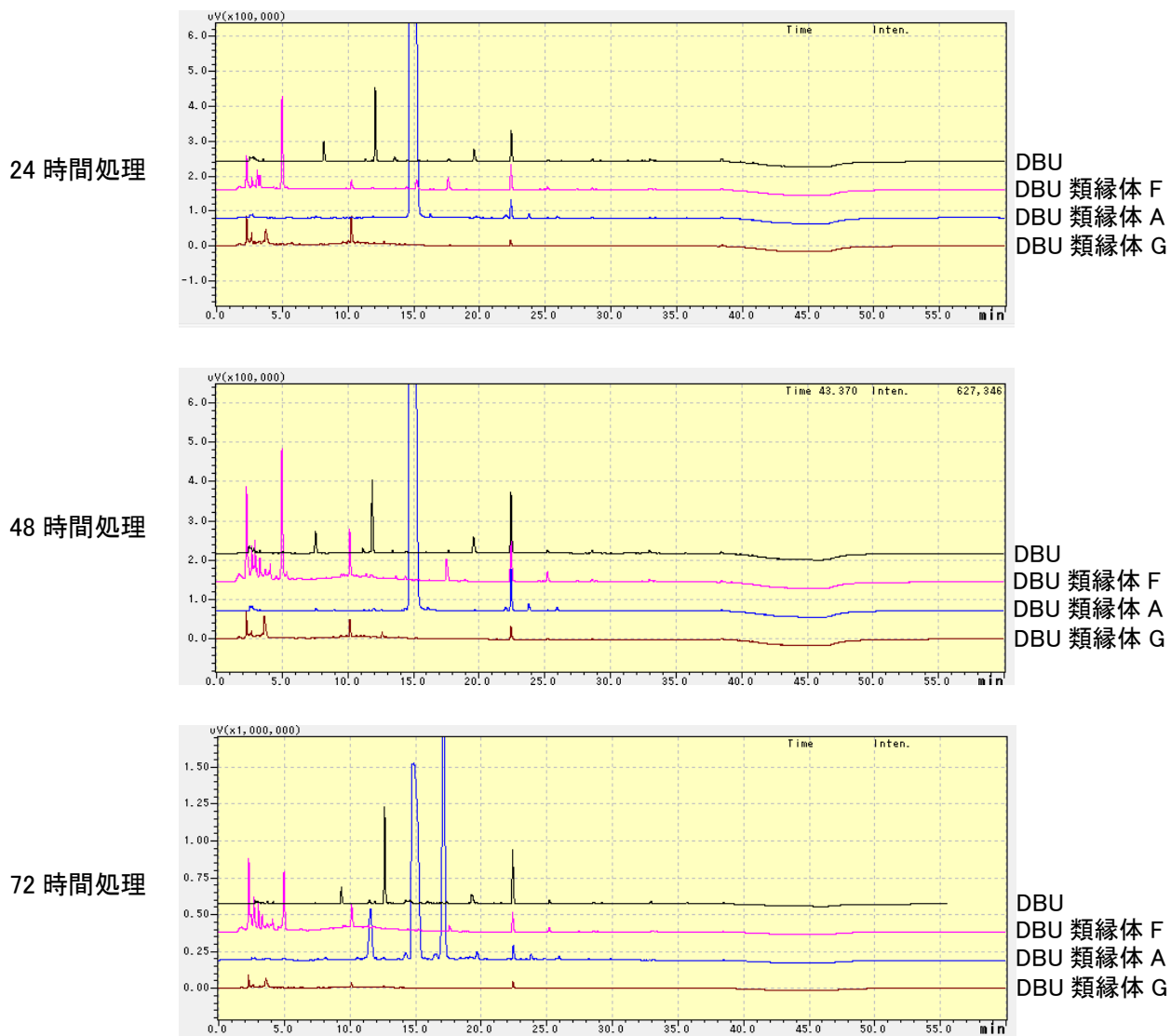


図 8 改質リグニン含有 CFRP を DBU および DBU 類縁体中にて 100℃で処理した時の可溶部の HPLC クロマトグラム

2.2 ケミカルリサイクルに適する CFRP のデザイン

2.2.1 バイオベース CFRP のデザイン

改質リグニンの製造： 改質リグニンは、ポリエチレングリコール (PEG) 中の酸加溶媒分解により植物細胞壁中のリグニンを分解しながら誘導体化する手法により調製される。PEG による改質であるので PEG 改質リグニンであるが、改質リグニンとの略称が通名になっている。グリコールリグニンであるので、ここでは GL と表記する。GL の製造は、通常は性能な安定な工業材料化を目的としてリグニンの構造が安定なスギ材が用いられる。ここでもスギ木材を酸加溶媒分解することで CFRP のマトリックス樹脂用の GL を製造した。

図 9 に製造プロセスを示す。プロセスは①加溶媒分解工程、②フィルタープレス工程、③凝集沈殿工程、④固液分離工程、⑤薬液再生工程、⑥薬液回収工程で構成される。触媒として 0.3wt% の硫酸を含む PEG に、スギ木粉を投入して 140℃ で 90 分間加熱を基本とする反応を行った。PEG の種類により GL の性質を変化させることを目的として、PEG は平均分子量 200, 400, 600 を用いた。反応後、0.2N の苛性ソーダ水溶液で希釈してフィルタープレスを通じて固形分(セルロースを主成分とするパルプ)を分離した。溶解したアルカリ水溶液は、硫酸を滴下して pH を低下させ、最終的には pH2 に調整することで、GL を酸沈殿させた。今回、GL は高速遠心分離で精製した。

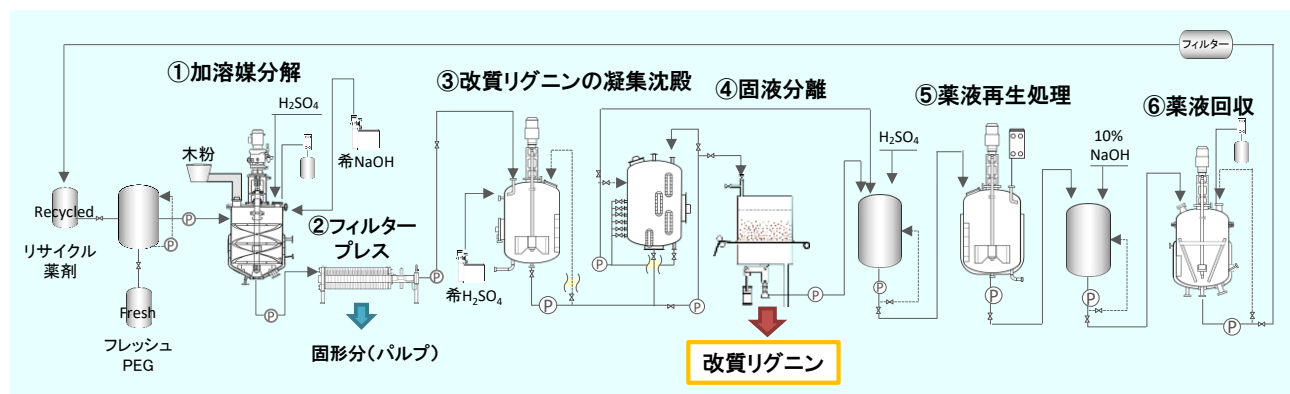
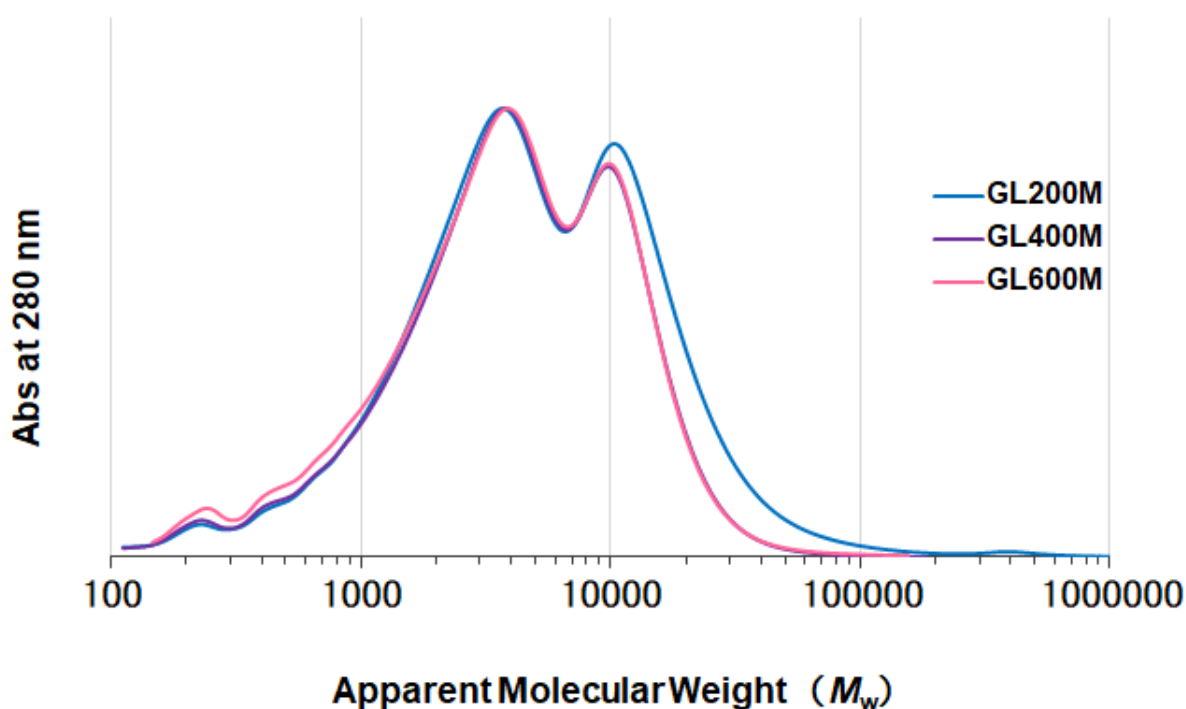


図 9 ベンチプラントレベルでの改質リグニン製造工程

図 10 に GL の分子量分布を示す。2 測定は GPC で行い、基準は PEG/PEO 標準で算出した。データは 200 系、400 系、600 系とも類似した分子量分布を示すが、鎖長の長い方がやや高分子領域の分布が少ない傾向を示した。今回のプロセスでは GL の製造は水不溶部として精製したものであり、PEG 鎖長が長い系における親水性の高まりにより回収されない部分の増加などの影響も考えられ、単純に PEG の鎖長から分子量の大小を考察することはできない。供したサンプルの分子量分布の情報として毎回供することが大切と考えている。



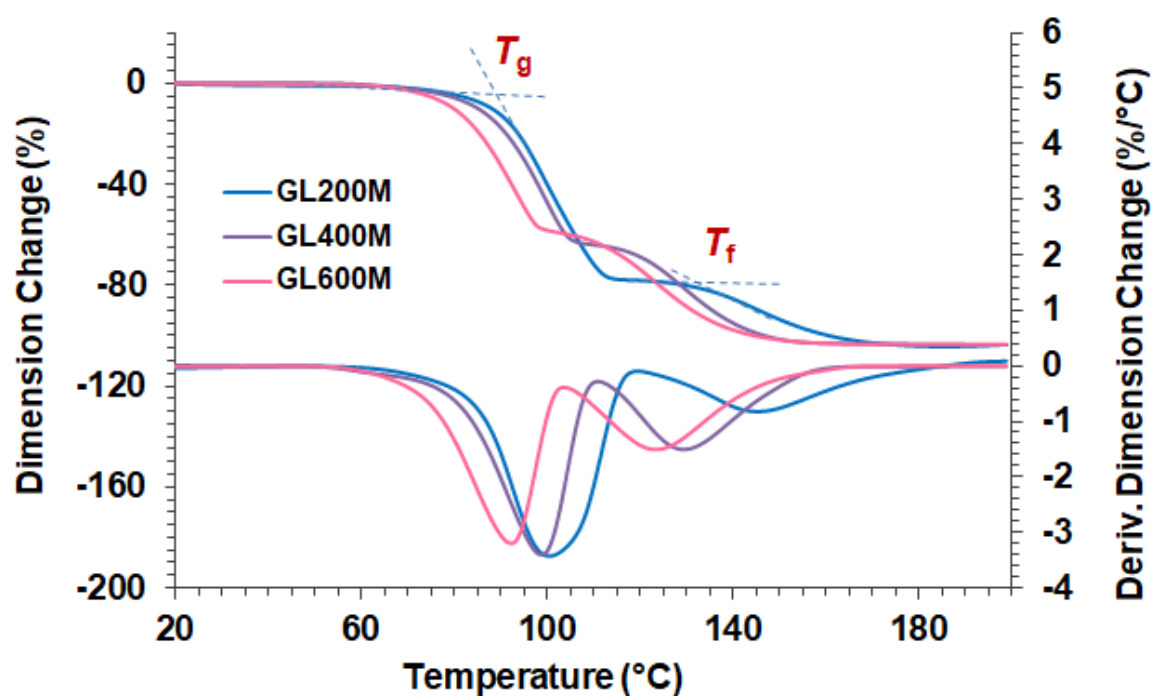
分子量	M_w	M_n
GL200M(PEG200系)	9000	2300
GL400M (PEG400系)	6000	2100
GL600M (PEG600系)	5900	2000

図 10 供したGLの分子量分布

製造した GL は各種熱分析に供した。図 11 に GL の TMA チャートを、図 12 に TGA チャートを示す。TMA はパンに封入したサンプルに対する針入モードによるものであり、加熱による最初の変異がガラス転移点: T_g で 2 個目の変異が熱溶融点: T_f を示す。TMA が GL の特徴を最も簡易に示すので素材管理上有用と考えている。なお、GL の特筆すべき特徴は T_f を示すことが示唆するように加工性に富むことである。クラフトリグニンを始め、ほとんどのリグニン由来物はこのレベルの T_f を持たず、熱溶融を示さない。今回調製したGLにおいては、どれも低温域での T_f を示し、高い熱加工性を持つことが示唆された。温度域においては、PEG鎖が長い方が低い温度域での転移点を示した。TGA分析においては、熱分解のスタート温度が 200 系の方が低い値を示しており、PEG自身の耐熱性の傾向に従うことが示唆された。

GLの物理特性と、UVリグニン率とあわせて表 6 にまとめた。UVリグニン率とは、GL中のリグニン由来物の濃度の指標で、その逆数がPEGの導入割合を示唆した値である。測定によると、今回供したサンプルのUVリグニン率は類似した値を示した。このデータと使用したPEG鎖の違いから考察すると、200 系の方がPEG分子の導入数は多いこととなり、それらが熱安定性に関与した可能性もある。しかしながら分子量のデータからは、リグニン由来部分の状況の違いもあり、安易に考察することはできない。これまでの化学分析の傾向においては、200

系の方がオリジナルなリグニン由来構造である β -O-4 結合が少ない傾向を示すので、リグニン由来物の再縮合などの影響が大きい可能性もある。今回のような素材供給にバリエーションをつけることを目的とした場合、縮合構造の可否の判断は、最終目的のマトリックス樹脂の性能や、FRP製造のワーカビリティにあるため、今後は製造サイドからのフィードバックを元に製造条件の精査を続ける予定である。



熱特性	T_g	T_f
GL200M(PEG200系)	89	133
GL400M (PEG400系)	86	120
GL600M (PEG600系)	80	113

図 11 GL の TMA チャート

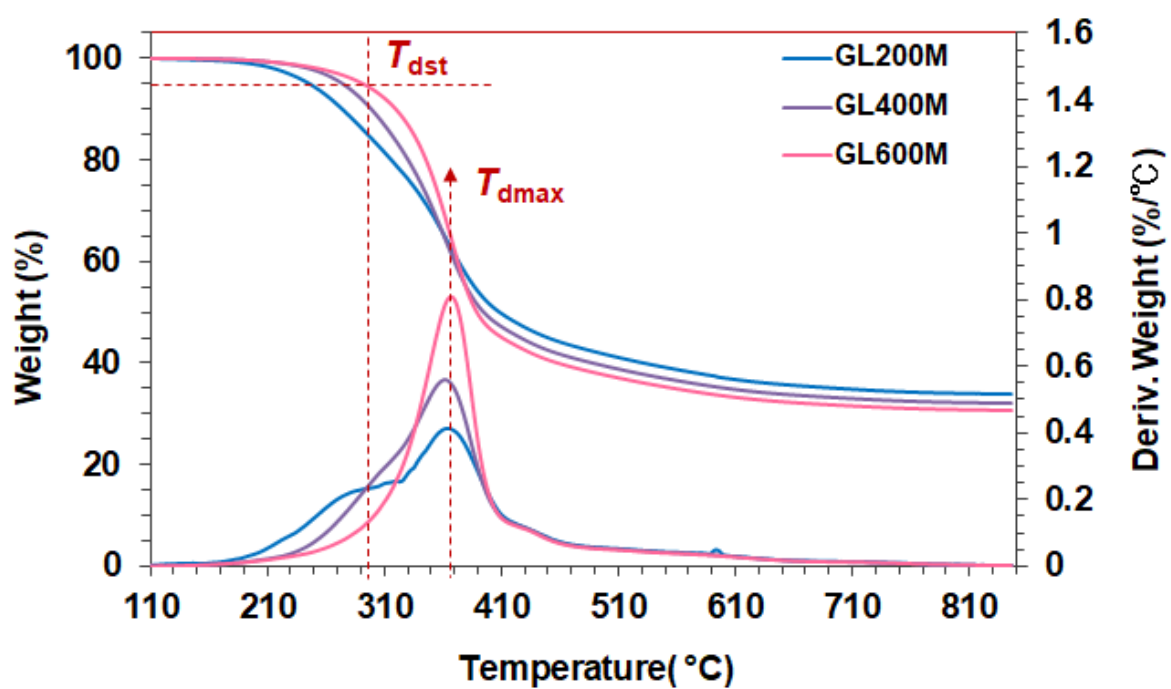


図 12 GL の TGA チャート

表 6 GLの物理化学特性

	分析機器	改質リグニンの物理特性	GL200M PEG200系	GL400M PEG400系	GL600M PEG600系
1	UV spectrophotometer	UVリグニン率(%) (at 280 nm)	81±2	82±2	82±2
2	Size exclusion chromatography (SEC)	分子量 (M_w/M_n)	9000/2300	6000/2100	5900/2000
3	Thermomechanical analyzer (TMA)	ガラス転移温 (T_g)/°C	89	86	80
		熱熔融温度 (T_f)/°C	133	120	113
4	Thermogravimetric analyzer (TGA)	熱分解開始温度 (T_{dst})/°C	246	275	292
		熱分解最大温度 (T_{dmax})/°C	364	362	367
		Char residue at 800°C (%)	34	32	31

2.2.2 ケミカルリサイクル適合型CFRPの調製

2-(1) 改質リグニンを用いたエポキシ樹脂の CFRP の製作

森林総研から提供された、調製された改質リグニン 3 種を用いてエポキシ樹脂の CFRP の調製可能な条件を検討した結果、改質リグニン GL400 を適用したエポキシ樹脂をマトリックスとするリサイクル検討に供する CFRP 試料を、改質リグニン添加量を変えた 5 水準の CFRP 試料を提供した。

2-(2) 改質リグニンを用いた不飽和ポリエステル樹脂の CFRP の製作

改質リグニンを用いた不飽和ポリエステル樹脂 CFRP 実現のために、改質リグニン添加不飽和ポリエステル樹脂の硬化実験を進めた結果、現行の改質リグニン添加により不飽和ポリエステル樹脂の硬化反応が阻害されることを明らかにした。本現象の打開策に関する調査を進め、アセチル化リグニンやアリル化リグニン等のリグニン改質に関する可能性を見出した。来年度は、CFRP の調製を目指す。

2-(3) 改質リグニンを用いたCFRP の準備

2-(3)-(1) 改質リグニンを用いたエポキシ樹脂の CFRP の調製

① CFRP の構成材料

改質リグニンを用いたエポキシ樹脂の CFRP に際して、以下の構成材料を基本とした。

強化繊維：(東レ)トレカクロスCO6347BL 厚み0.22mm×4Ply
マトリックス樹脂：改質リグニン添加熱硬化エポキシ樹脂
内訳：主 剤：NXR6830 (ビスフェノールA型エポキシ)
硬化剤：MXH6830G (無水フタル酸系)
改質リグニン：(森林総研) GL400

成形体樹脂と炭素強化繊維(CF)間の親和性(密着性)の確保が、CFRP 化に際しての重要な因子となるが、上記材料系の組み合わせで良好な複合化が可能となり改質リグニン系エポキシ樹脂系で硬化可能であることは、過去の戦略的イノベーション創造プログラム(SIP)¹の成果に基づく。但し、改質リグニン添加量を20%以上に増量した場合の CFRP 検討は、今回のプロジェクトで初の試みとなり、以下の成形工法条件の検討を進めCFRP 化に取り組んだ。

② CFRP のための成形工法の検討

改質リグニン原料を添加してエポキシ樹脂との混合によりマトリックス樹脂を調製しようとする場合、改質リグニン添加量が 20%以上となると、改質リグニンの添加量が増すとともに急激にその流れ性が失われる。しかし、加熱して改質リグニン原料のガラス軟化点近傍で樹脂調製を行うことで樹脂の流れ性が確保できCFクロスへの樹脂含浸が可能であることを確認した。一方加熱が過ぎると、改質リグニンとエポキシ樹脂主剤が接触した瞬間から、改質リグニンを硬化剤としてエポキシ樹脂との間で重合反応が進みマトリックス樹脂の硬化が進行し成形作業が出来なくなるという表裏の関係も明らかになった。

改質リグニン含有率 20%以上の樹脂調製条件および成形条件を精査した結果、改質リグニン GL400 を適用する場合、樹脂調製温度 85℃、成形温度(樹脂含浸温度)95℃、成形体硬化温度 120℃にて改質リグニンエポキシ樹脂 CFRP を得られる事を見出し、各種 CFRP 成形法の適用を試みた。

図 13 は、27.7%GL400 添加の樹脂調製状況(60℃以下)を示す。粉っぽく流れ性は皆無であるが、85℃以上をキープすることで、樹脂の流れ性が得られ各種成形法の適用が可能になった。

図 14 は、研究初期の成形法の図である。金属製の鋳込み型にGF クロスをセットして、95℃でマトリックス樹脂を含浸させたのち、120℃で加温硬化させる事で目的の CFRP を得た。

また、図 15 は、現状のインフュージョン成形状況を示す。加熱ヒーター型上に、CF クロスをセットした部分を封止フィルムで密閉してフィルム内を減圧(OUT)することで、外部からの樹脂注入(IN)を行う。CF クロスに樹脂含浸後、120℃に加熱することでCFRP 樹脂硬化を完了し所望の CFRP を精度よく得る事が出来、より大きなサイズにも対応が可能になった。

¹「次世代農林水産業創造技術」地域のリグニン資源が先導するバイオマス利用システムの技術革新(SIP リグニン)



図 13 27.7%改質リグニン
ンエポキシ樹脂混合状
況(60℃以下)
85℃加熱混合で樹脂の
流れ性を確保できる。

研究初期

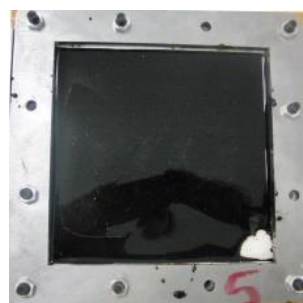


図 14 左: 鑄込み型成形
95℃ 成形



右: CFRP 外観(改質リグニン含有量率 27.7%)
120℃硬化

現在

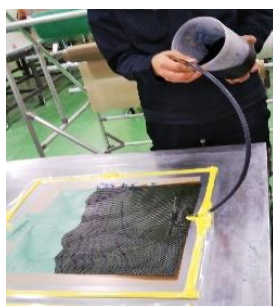
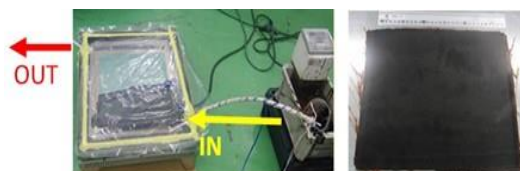


図 15 左: インフュージョン成形
95℃ 成形



右: インフュージョン成形全体および CFRP 外観
120℃硬化

③ CFRP 成形体の評価

・硬度試験

成形硬化後の FRP は、ショアーD硬度計(図 16)にて FRP 樹脂の表面層の硬さを計測して、硬化反応進捗の目安とする。例えば、硬化反応(キュアー)終了樹脂では、以下の値が目安となる。

熱硬化性エポキシ樹脂: ショアーD硬度 85 前後

不飽和ポリエステル樹脂: ショアーD硬度 83~85 前後

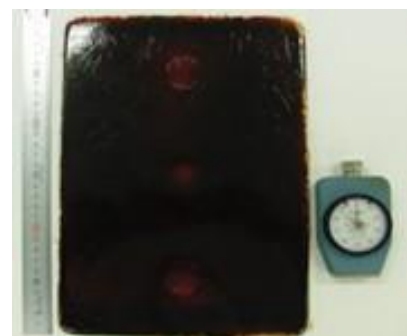


図 16 FRP 試料とショアーD 硬度

・機械的強度試験

得られた改質リグニン CFRP の機械的強度を評価することで、CFRP の完成度やその製造プロセス条件の妥当性に関する情報を得る事を目的として図 17 に示す強度試験機の導入を図り、改質リグニンをういたエポキシ樹脂の CFRP 試作品の評価に供した。

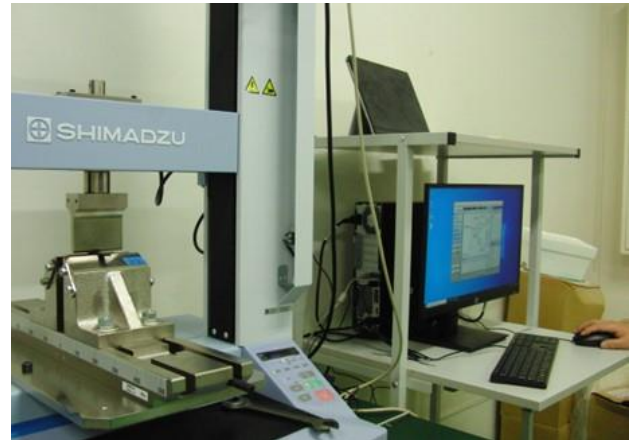
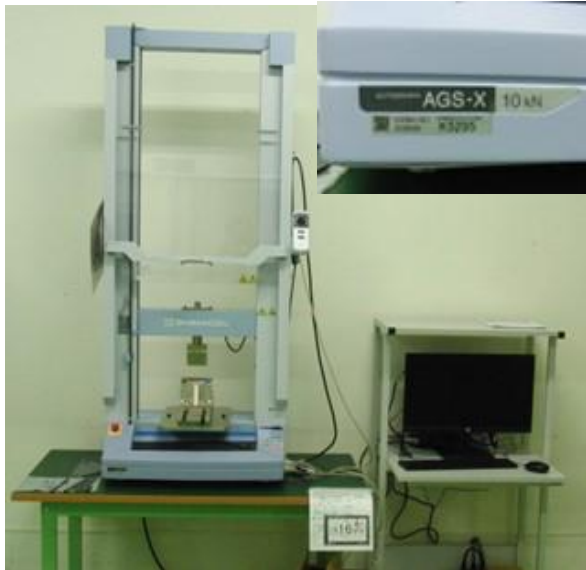


図 17 導入した島津オートグラフ AGS-X（10kN）左図：全景、右図：曲げ試験の図

得られた 5 種の CFRP から、曲げ強度試験片を $n=3$ で切り出し 3 点曲げ試験を実施した。試験条件は 3 点曲げ、各試料の 3 点曲げ強さおよび曲げ弾性率の測定は、JISK7074 に準拠して行った。装置は(株)島津製作所製オートグラフ AGS-X(10kN)を用いた。試験条件は、試験片の支点間距離 50mm、試験速度 5mm/min とした。図 18 に曲げ試験時の状況を写真で示す。また、図 19 に曲げ試験終了後の CFRP 試験片の外観を示す。



図 18 CFRP の曲げ試験の図

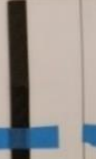
試験記号 リグニン含有率 (%)	I /CFRP4	II /CFRP4	III /CFRP4	IV /CFRP4	V /CFRP4
A					—
発生率 (%)	$\frac{3}{3} = 100\%$	$\frac{3}{3} = 100\%$	$\frac{1}{3} = 33\%$	$\frac{2}{3} = 67\%$	— 0%
B	—	—			
発生率 (%)	— 0%	— 0%	$\frac{2}{3} = 67\%$	$\frac{1}{3} = 33\%$	$\frac{3}{3} = 100\%$

図 19 CFRP 曲げ試験後の試料外観

図 19 試料外観から、マトリックス樹脂と炭素繊維が共に破断したグループを A、炭素繊維が破断しなかったグループを B とした。改質リグニン含有率が増す程グループ B が増す傾向にある様に思われた。グループ A 及びグループ B における曲げ強度とリグニン含有率(wt%)との関係を図 20 に示す。曲げ弾性率(GPa)を同じリグニン含有率で比較すると 50GPa 位でほぼ同等の値を示す。一方曲げ強さ(MPa)はグループ A に比較してグループ B は 80~130MPa 程低い値を示すが、改質リグニンの含有率増加と共にいずれのグループも上昇傾向にある。これらの事から、改質リグニンの添加効果で、マトリックス樹脂と炭素繊維界面の密着強度は改善される傾向にあるものの、リグニン添加量が増すに従い固溶しきれなかった残留リグニン等の影響で、樹脂と繊維界面での密着強度を低下させていることが示唆される。

また、図 21 に示す、試験力—変位曲線からも、最大応力付近で弾性率を表す直線から、曲線のかい離が改質リグニン含有率が高い程小さくなる傾向がみられることより、改質リグニンによる樹脂と炭素繊維の向上が示唆される。

これらの事柄から、改質リグニン含有率拡大と改質リグニン CFRP の完成度を上げることでケミカルリサイクル適合型 CFRP により近づくことになる事が確認され、今後のプロセス検討に反映させていく。

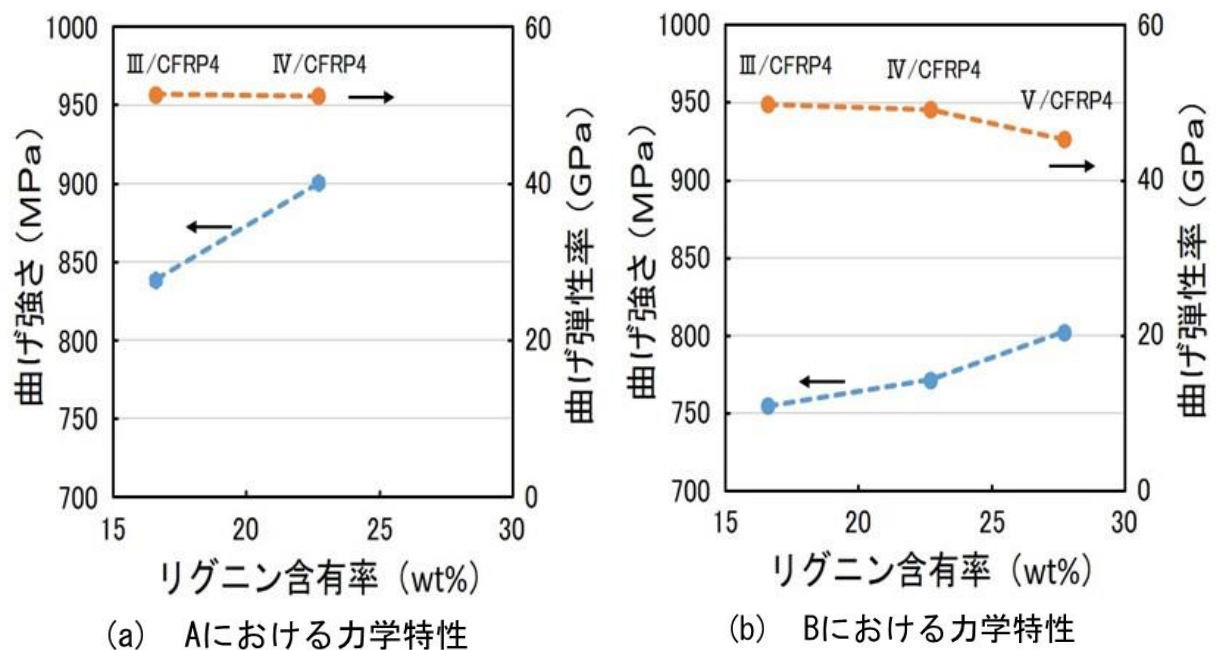


図 20 試験片AおよびBにおける曲げ強度試験結果

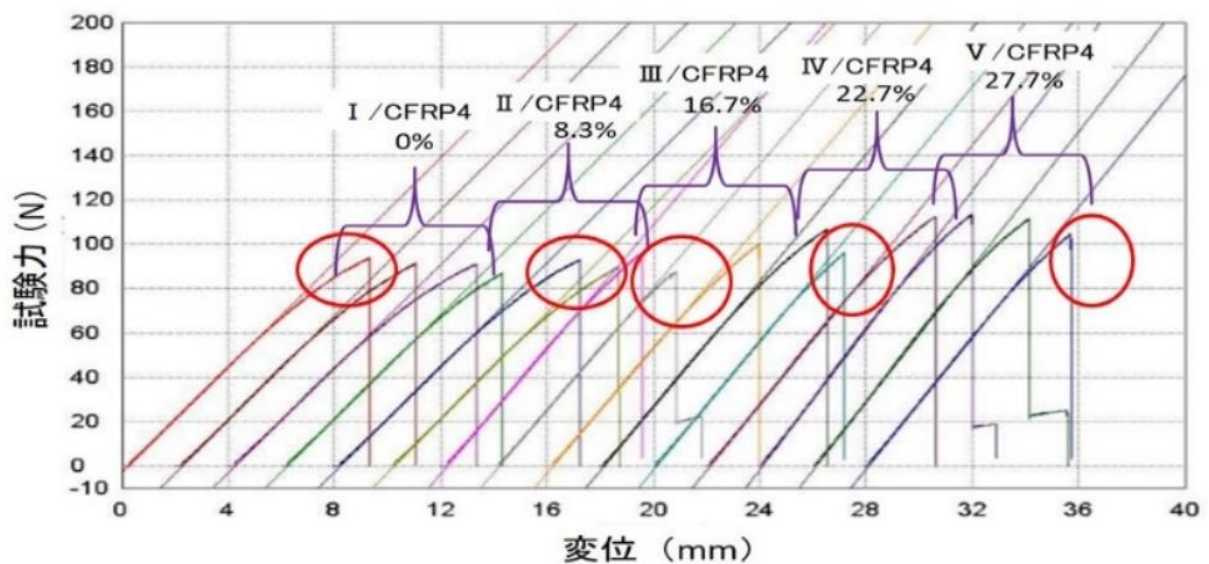


図 21 CFRP4plyにおける曲げ試験の試験力と変位の関係

2-(3)-(2) 改質リグニンを用いた不飽和ポリエステル樹脂(UP)の CFRP の調製

・不飽和ポリエステル樹脂(UP)の硬化条件の検討

不飽和ポリエステル樹脂におよぼす改質リグニン原料粉の添加効果を調査した。その結果を、図 22 に示す。図中の上段①はUP 主剤、②はUP 硬化剤、③は改質リグニン GL400 粉の原材料を表す。図中の下段は原材料を組み合わせた結果を示す。[①+②]は、UP 樹脂で正常硬化が進んだ場合を示す。[①+③]では、①UP 主剤に③改質リグニンは容易に混合分散が可能であることを示す。

更に[①+③]に UP 硬化剤②を加えた場合、[①+③+②]状態では樹脂の硬化反応が阻害されて、硬化に至らないことが確認された。

しかし対策としての各種調査を進め、リグニンのアセチル化やアリル化による問題解決の可能性を見出している。来年度 of 取組みにて方策を具現化して CFRP の調製を実現する予定である。

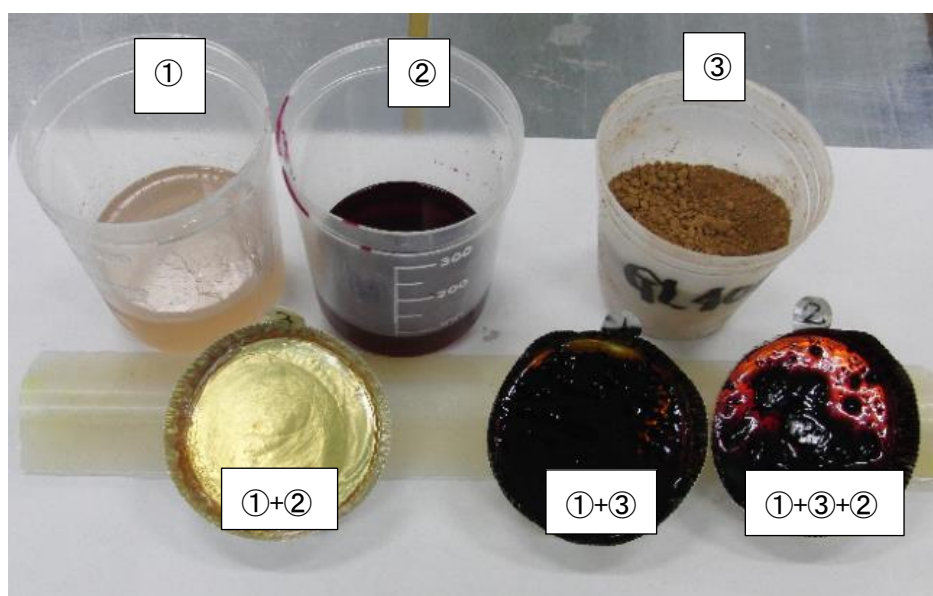


図 22 不飽和ポリエステル樹脂(UP)の硬化実験結果

2-(4) 改質リグニンを用いた CFRP の供給実施

2-(4)-(1) 改質リグニンを用いたエポキシ樹脂の CFRP の供給

前述の{2-(1) 改質リグニンを用いたエポキシ樹脂の CFRP の調製}で述べた検討結果を、図 23 に集約する。本製作条件に従って、ケミカルリサイクルにおける改質リグニン添加効果を見極める全 5 種類の CFRP 試料を製作して評価用試料として供給した。



強化繊維：(東レ) トレカクロス CO6347BL 厚み 0.22mm × 4Ply
 マトリックス樹脂：改質リグニン添加熱硬化エポキシ樹脂
 内訳：主 剤：NXR6830 (ビスフェノール A 型エポキシ)
 硬化剤：MXH6830G (無水フタル酸系)
 改質リグニン：(森林総研) GL400

図 23 改質リグニンを用いたエポキシ樹脂の CFRP 製作条件概要

供給された試料の詳細を、表 7 および図 24 に示す。

表 7 リサイクル試験用に提供した改質リグニン CFRP 組成

CFRP 積層数(Ply)	改質リグニンGL400含有率(wt%)				
	0	8.3	16.6	22.7	27.7
4Ply	I	II	III	IV	V

* 提供 CFRP のサイズおよび重量（代表値）
縦×横×厚み : 287×192×0.93(mm)
重量 : 73.48 (g)

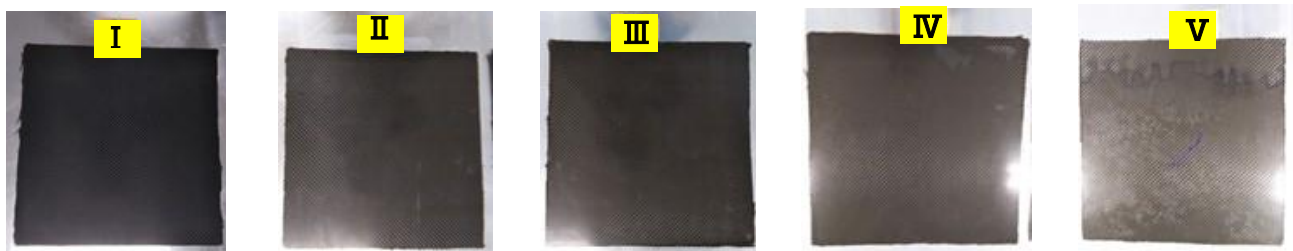


図 24 改質リグニンを用いたエポキシ樹脂の CFRP（表 7 の試料番号に対応）

2-(5) 改質リグニンを用いた不飽和ポリエステル樹脂の CFRP の供給

前述のように、改質リグニンによる不飽和ポリエステル樹脂の硬化反応阻害が解決すべき課題である事が明らかになった。対策としての予備調査を進め、リグニンのアセチル化やアリル化による問題解決の可能性を見出している。来年度の取り組みを具現化することで、改質リグニンを用いた不飽和樹脂の CFRP 供給を実現していく予定である。

3 まとめ

研究項目:「CFRP のケミカルリサイクル技術の構築の新規反応媒体の探索」(京都府立大学担当)では、DBU および7種類の DBU 類縁体を用いて、宮城化成から供与を受けた改質リグニン含有 CFRP に対して樹脂分解処理を行った。DBU 類縁体 A、B、F、G の4種類が100℃程度の比較的低温であっても樹脂分解が可能であり、そのうち DBU 類縁体 A、F、G の3種類が DBU と同程度の分解能を有することを見出し、「CFRP のマトリックス樹脂を分解可能な新規反応媒体候補を複数見出す」という本年度の目標を達成できた。本年度の検討の中で、処理後の炭素繊維は外見上の損傷はほとんどなく、回収できることが分かった。また、分解した樹脂から低分子化合物が生成していることが分かり、樹脂の原料モノマー回収ができる可能性も示唆された。来年度は、今年度見出した3種類の DBU 類縁体について、処理温度や処理時間など詳細に検討を行い、樹脂分解に優れた反応媒体を1つに絞り込むとともに、分解に最も適した条件を見出していく。さらに、CFRP だけでなく樹脂そのものなども用いて、詳細な分解挙動を解明し、反応媒体の物性や分子構造などと CFRP 分解機能との関係を明らかにすることで、新規反応媒体の樹脂分解率に最適な処理条件を見出していく。

研究項目:「ケミカルリサイクルに適する CFRP のデザインングのバイオベース CFRP のデザインング」(森林総合研究所担当)では、エポキシ樹脂系マトリックス樹脂用に適する改質リグニンを試作して供給した。供給した改質リグニンは PEG200 系、400 系、600 系の 3 種類で、それぞれの熱特性データと共に CFRP 調製担当の株式会社宮城化成へ供与し、「エポキシ樹脂系マトリックス樹脂用に適する改質リグニンを3種類以上試作して供給する」という本年度の目標を達成できた。来年度は、改質リグニン系エポキシ樹脂では、バイオマス度の異なるマトリックス樹脂の物理特性にバリエーションをもたらせた改質リグニンへの展開を検討し、ケミカルリサイクルに適した系を見出して評価する。分解試験に供する CFRP を調製すると共に、樹脂においては、不飽和ポリエステル、ポリウレタン樹脂などへの展開を開始する。

研究項目:「リサイクルに適する CFRP のデザインングのケミカルリサイクル適合型 CFRP の調製」(宮城化成担当)では、森林総合研究所にて調製された改質リグニンをを用いた CFRP の調製可能な条件を検討し、リサイクル検討に供する5試料を京都府立大学にタイムリーに提供できた。また、マトリックス樹脂(エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂など)のケミカルリサイクルへの展開を検討する中で、本年度は、改質リグニン系のエポキシ樹脂と不飽和ポリエステル樹脂 CFRP の検討を進めた。改質リグニン系のエポキシ樹脂 CFRP 化は評価用試料を早期に提供できたが、不飽和ポリエステル樹脂に関しては、問題解決の糸口を見つけることが出来、予定通りの進捗で推移し、「改質リグニン系のエポキシ樹脂と不飽和ポリエステル樹脂 CFRP の検討を進める」という本年度の目標を達成できた。来年度は本問題を解決して改質リグニン系の不飽和ポリエステル樹脂の CFRP 試料提供を実現していく予定である。また、他の汎用性樹脂(ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂など)の改質リグニン系樹脂を用いた CFRP の調製に関する可能性検討も並行して進める予定である。不飽和ポリエステル樹脂で代表される汎用樹脂は、現在の FRP 分野で自動車用内外装部材、建築設備部材、医療機器筐体、遊具、薬剤貯蔵タンク等々の分野で多用されているものである。廃棄に際してはリサイクル技術が確立していないため埋め立て処理や焼却処理が行われており、地球環境、CO2削減の観点から大きな課題を抱えている。改質リグニン利用によるケミカルリサイクル性能付与技術の適用は、地球環境問題の課題解決の方策として大きな意義を持つ。

4 添付資料

① 令和4年度第1回推進会議 開催要項

宇宙航空科学技術推進委託費
宇宙航空脱炭素技術等創出プログラム
CFRPの真空対応ケミカルリサイクルシステム
令和4年度 第1回 推進会議 開催要項

研究代表 宮藤 久士（京都府立大学）

1. 主 旨：

宇宙航空科学技術推進委託費 宇宙航空脱炭素技術等創出プログラムにおける課題「CFRPの真空対応ケミカルリサイクルシステム」を開始するにあたり、キックオフミーティングを開催いたします。本会議におきましては、委託期間全体としての研究目標と、今年度の研究目標・研究計画について、参画機関間で意思統一を行うことを目的としております。ご多忙中とは存じますが、ご参集いただきますよう、宜しくお願いいたします。

2. 日時：令和4年10月31日（月）13:00～14:30

3. 場所：京都府立大学 3号館3階会議室、オンライン（Teams）

4. 参集範囲：京都府立大学、森林研究・整備機構、株式会社宮城化成、文部科学省（委託元）、JAXA（協力機関）

5. 会議時間：オンライン入室時間 12:45～13:00 会議開始 13:00

1) 開始 挨拶と紹介

開会のあいさつ	宮藤久士	13:00～13:05
研究概要と研究目標	宮藤久士	13:05～13:15

2) 課題毎の本年度の研究計画

(1) CFRPのケミカルリサイクル技術の構築 新規反応媒体の探索 (京都府立大学)	13:15～13:30
(2) ケミカルリサイクルに適するCFRPのデザインング バイオベースCFRPのデザインング (森林研究・整備機構)	13:30～13:45
(3) ケミカルリサイクルに適するCFRPのデザインング ケミカルリサイクル適合型CFRPの調製 (株式会社宮城化成)	13:45～14:00

3) 総 評 14:00～14:20

4) 事務連絡 14:20～14:30

5) 閉 会 14:30

＝ ウェブ会議入室方法 ＝

以下のリンクからTeamsにご入室ください

https://teams.microsoft.com/l/meetup-join/19%3ameeting_ZDIzZTNlMDctMWQ0ZS00YmJhLWFmMTMtY2Y2N2RmZjNkOTk1%40thread.v2/0?context=%7b%22Tid%22%3a%22e5286ef1-6d69-4d44-b228-56ebcdcf1fb4%22%2c%22Oid%22%3a%22ea8e0b80-d9ab-4b40-916d-06c9d69d9ee4%22%7d

② 令和4年度第2回推進会議 開催要項

宇宙航空科学技術推進委託費
宇宙航空脱炭素技術等創出プログラム
CFRPの真空対応ケミカルリサイクルシステム
令和4年度 第2回 推進会議 開催要項

研究代表 宮藤 久士（京都府立大学）

1. 主 旨：

宇宙航空科学技術推進委託費 宇宙航空脱炭素技術等創出プログラムにおける課題「CFRPの真空対応ケミカルリサイクルシステム」各参画機関におかれましては順調に研究が推進されているものと存じます。本会議におきましては、令和4年度の研究について情報交換を行い、本年度の研究成果の取りまとめに向けて参画機関間で意思統一を行うことを目的としております。ご多忙中とは存じますが、ご参集いただきますよう、宜しくお願いいたします。

2. 日時：令和5年2月21日（火）15:00～16:30

3. 場所：オンライン（Teams）

4. 参集範囲：京都府立大学、森林研究・整備機構、株式会社宮城化成、文部科学省（委託元）

5. 会議時間：オンライン入室時間 14:45～15:00 会議開始 15:00

1) 開始 挨拶と紹介

開会のあいさつ	宮藤久士	15:00～15:05
研究概要と研究目標	宮藤久士	15:05～15:15

2) 課題毎の研究進捗状況報告

(1) CFRPのケミカルリサイクル技術の構築 新規反応媒体の探索 (京都府立大学)	15:15～15:30
(2) ケミカルリサイクルに適するCFRPのデザインング バイオベースCFRPのデザインング (森林研究・整備機構)	15:30～15:45
(3) ケミカルリサイクルに適するCFRPのデザインング ケミカルリサイクル適合型CFRPの調製 (株式会社宮城化成)	15:45～16:00

3) 総 評	16:00～16:20
--------	-------------

4) 事務連絡	16:20～16:30
---------	-------------

5) 閉 会	16:30
--------	-------

= ウェブ会議入室方法 =

以下のリンクからTeamsにご入室ください

https://teams.microsoft.com/l/meetup-join/19%3ameeting_ZGQ2MmM1NzEtMzU2Ny00ZDhjLWFlkYjQtZjMxOTVmNTA0NTE%40threa&v2/0?context=%7b%22Tid%22%3a%22e5286ef1-6d69-4d44-b228-56ebdcf1fb4%22%2c%22Oid%22%3a%22ea8e0b80-d9ab-4b40-916d-06c9d69d9ee4%22%7d

学会等発表実績

委託業務題目「CFRP の真空対応ケミカルリサイクルシステム」

機関名 京都府公立大学法人 京都府立大学

1. 学会等における口頭・ポスター発表

発表した成果（発表題目、口頭・ポスター発表の別）	発表者氏名	発表した場所（学会等名）	発表した時期	国内・外の別
バイオベースCFRPと真空対応型ケミカルリサイクル技術の開発	宮藤久士・山田竜彦	第1回宇宙木材利用シンポジウム	2023年3月22日	国内

2. 学会誌・雑誌等における論文掲載

掲載した論文（発表題目）	発表者氏名	発表した場所（学会誌・雑誌等名）	発表した時期	国内・外の別
該当無し				

（注）発表者氏名は、連名による発表の場合には、筆頭者を先頭にして全員を記載すること。