



## 亜臨界水分解による FRP リサイクル技術の開発

中川 尚治\*・卜部 豊之\*・日高 優\*\*・前川 哲也\*\*\*・  
奥本 佐登志\*\*\*\*・吉田 弘之\*\*\*\*\*

### 概 要

浴室ユニットやプレジャーボートなどのFRP（繊維強化プラスチック）はリサイクルが困難で現状ではほとんどが埋立てられている。そこでFRPの樹脂、無機物を再度、FRP原料として水平リサイクルするためにFRPの熱硬化性ポリエステル樹脂を亜臨界水で加水分解することに着目した。反応温度360℃の条件では分解液中に存在する再利用可能な成分は熱硬化性ポリエステル樹脂全体から見れば20%に過ぎなかった。スチレン架橋部の熱分解を抑制すれば回収率を向上させることが可能であると考え、スチレン架橋部の熱分解温度230℃で触媒を最適化した結果、熱分解を抑制でき、加水分解が支配的となる反応にすることができた。その結果、分解液中に樹脂原料のグリコールとフマル酸がそれぞれ71%、22%存在することを確認した。また分解液の中から熱硬化性ポリエステル樹脂の75%の重量の固体を析出させることができ、構造解析を行った結果、スチレン架橋部であるスチレン・フマル酸共重合体であることを確認した。それは機能性高分子原料として再利用できる可能性がある。グリコール、フマル酸、スチレン・フマル酸共重合体と合わせて熱硬化性ポリエステル樹脂の96%が再利用可能な成分として分解液中に存在することが明らかになった。

### 1. 緒言

浴室ユニットやプレジャーボート等に使用されているFRPはガラス強化繊維とCaCO<sub>3</sub>等の無機充填材を熱硬化性ポリエステル樹脂で固めたものである。FRPは熱硬化性樹脂なので加熱しても再成形できず、無機物の比率が50～70%もあるので自己燃焼しないため、リサイクルが非常に困難であり、年間約40万t排出される廃FRPのほとんどは埋め立てられており、不法投棄も社会問題化してきている。また全国の自治体の56%では処

理困難性のため、受け入れられていない<sup>1)</sup>。今後、廃FRPはさらに大量に排出されると予想されており<sup>2)</sup>、最終処分場の枯渇と不法投棄が深刻化する中、FRPリサイクルの必要性はますます高まっていくものと考えられる。

FRPのリサイクル技術についてはセメント原燃料化技術<sup>3)</sup>が実用化されており<sup>4)</sup>、廃FRP船のリサイクルにも適用されている<sup>5)</sup>。しかし、樹脂は燃料にしかならず、セメント会社の廃棄物受入れも飽和状態になってきており、本格的に廃FRPをリサイクルするためには受入れ容量が不十分である。

そのため次世代の取組みとしてFRPのケミカル・リサイクルの研究が活発化してきている<sup>6)</sup>。

FRPの原料である不飽和ポリエステル(UP)樹脂はグリコールと無水マレイン酸(樹脂化の際にフマル酸に異性化)等の有機酸を脱水縮合したものである。そのUP樹脂のフマル酸とスチレンが架橋してスチレン-フマル酸共重合体となり、UP樹脂とマトリクス化し、

\* 松下電工(株) 先行技術開発研究所  
\*\* 同 新規商品創出技術開発部 住建開発部  
\*\*\* 同 電器事業本部 電器 R&D センター  
\*\*\*\* (株)松下電工解析センター  
\*\*\*\*\* 大阪府立大学 大学院工学研究科  
物質系専攻化学工学分野  
〒571-8686 大阪府門真市門真1048  
〒571-8686 大阪府門真市門真1048  
〒599-8531 大阪府堺市学園町1-1

熱硬化性ポリエステル樹脂になる。

その熱硬化性ポリエステル樹脂のエステル結合を分解する手法として、グリコールによる分解<sup>6,7,8,9</sup>、ヒドロキシカルボン酸による分解<sup>6,8,10</sup>、ジエチレングリコールモノメチルエーテル (DGMM) 等のアルコールによる常圧溶解法<sup>11,12</sup> が研究されている。

それらに対して亜臨界水は非常に高い加水分解能があるため、熱硬化性ポリエステル樹脂のポリエステル主鎖のエステル結合を効率的に分解でき、グリコールとフマル酸の樹脂原料モノマーを変質させずに高効率で回収できるという特長を持つ。亜臨界水とは超臨界点未満の高温・高圧の水であり、イオン積が常温の約 1,000 倍あることと、誘電率が有機溶剤並みに低くなり、樹脂とのなじみがよくなるために加水分解能が非常に高いことが知られている<sup>13</sup>。

グリコールと無水マレイン酸は脱水縮合すれば UP 樹脂化でき、無機物と共に再度、FRP 原料として FRP に水平リサイクルできる。Fig.1 に亜臨界水分解による FRP の水平リサイクルの概念図を示す。

FRP を亜臨界水分解する反応条件として、反応温度 300℃ 以上では最大でグリコールの 60%、フマル酸の 23% が分解液中に生成することを確認した<sup>14</sup>。しかし熱硬化性ポリエステル樹脂全体から見れば再利用可能な成分として存在している成分は 20% に過ぎず、その原因がスチレン架橋部の熱分解であると考えた。FRP のグリコール溶融においてスチレン架橋部が 230℃ 以上で熱分解することが報告されている<sup>7</sup>。それ以下の温度で反応させることにより理想的に加水分解反応を主反応とし、グリコールとフマル酸の生成率を向上させ、スチレン架橋部はスチレン-フマル酸共重合体として回収する検討を行った。また分解液から析出した固体がスチレン-フマル酸共重合体であることを確認するために構造解析を行ったので、それらの結果を報告する。

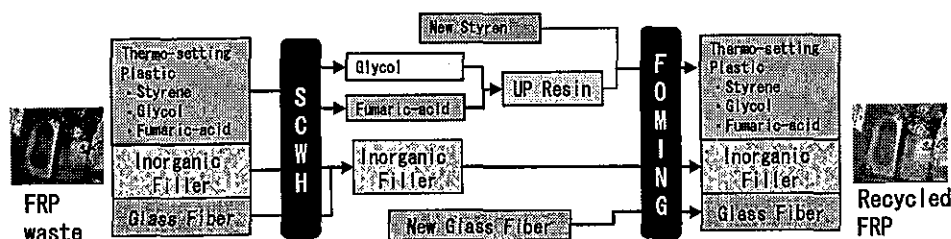


Fig.1 FRP Horizontal Recycling Concept Using Sub-Critical Water Hydrolysis SCWH: Sub-Critical Water Hydrolysis, UP: Unsaturated Polyester

## 2. 実験

### 2.1 試料

亜臨界水分解反応に使った試料は FRP で使われている標準的な組成を参考にして、グリコールを 24wt% (プロピレングリコールを 4wt%, ジプロピレングリコールを 13wt%, ネオペンチルグリコールを 7wt%), 無水マレイン酸を 24wt%, スチレンを 52wt% の比率で合成し、硬化させた。

### 2.2 亜臨界水分解反応

試料と水の重量比率は 1:5 で反応管 (内径:15mm, 長さ:150mm, 容積, 25cc) に仕込み、亜臨界水分解反応を行った。圧力はその温度における水の飽和蒸気圧になる。反応後、反応物及び水を容器に取り出し、さらに水を加えて反応管を洗浄しながら同一容器に加えた。これを数回繰り返して水可溶性溶液とし、その中の成分を水可溶成分とした。

その後同様の洗浄に、溶剤 (クロロホルム) を用いたものを溶剤可溶性溶液とし、その中の成分を溶剤可溶成分とした。

### 2.3 亜臨界水分解物の測定

グリコールをガスクロマトグラフ (ヤナコ製ガスクロマトグラフ分析装置 (G3800)) で、有機酸をイオンクロマトグラフ (日本ダイネクス製イオンクロマトグラフ分析装置 (DX-500)) で、その他の成分を GC-MS 装置 (PerkinElmer 社製の加熱脱着装置 (TurboMatrixATD) 付ガスクロマトグラフ質量分析装置 (TurboMass)) で測定した。

### 2.4 スチレン-フマル酸共重合体の回収

亜臨界水分解後の分解液 (pH13) に同重量のジエチルエーテルを添加した後、1N-HCl を用いて pH4 に調整して濾過し、スチレン-フマル酸共重合体を回収した。

### 2.5 スチレン-フマル酸の構造解析

スチレン-フマル酸共重合体の構造解析は共鳴周波数が 400MHz の日本電子製のフーリエ変換核

磁気共鳴 (FT-NMR) 装置 (AL-400S) に NMR 分析装置 磁場変動ユニット；日本電子製フィールドグラジエントユニット (NM-31020) を適用して分析した。試料は室温において重クロロホルムまたは重メタノールに溶解させて測定した。

## 2.6 反応率, 生成率

樹脂の反応率は反応後の樹脂の残存量を反応前重量で除して, 1 からそれを引いたものに 100 を乗じた。

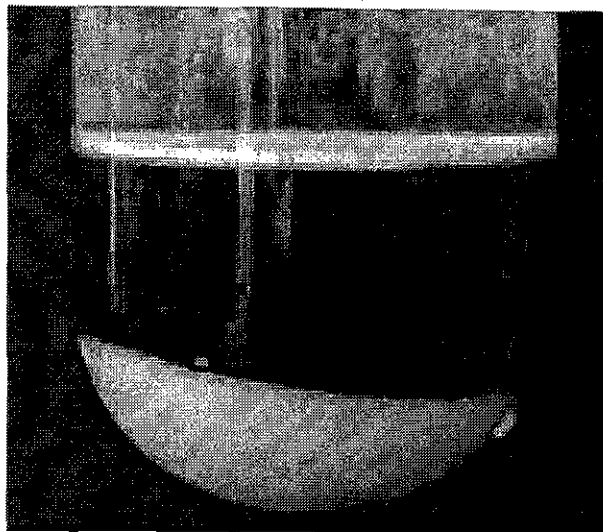


Fig.2 Reaction Mixture (360°C, 20min.)

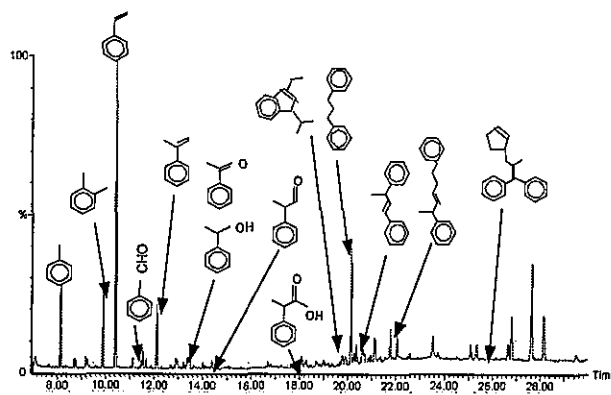
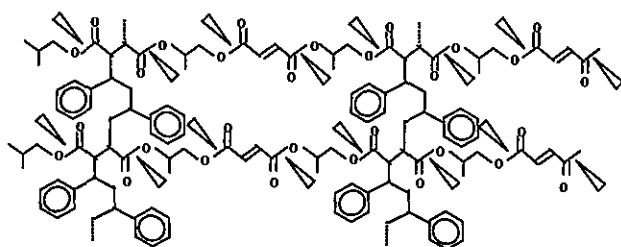


Fig.3 GC-MS Chart of the organic solvent (360°C, 20min)



Scheme 1

生成率は反応後, 分解液中に生成したグリコール, フマル酸の重量を反応前重量で除して 100 を乗じた。

熱硬化性ポリエステル樹脂全体で分解液中に再利用可能な成分として存在する比率は分解液中に存在するグリコール, フマル酸, 析出したスチレン-フマル酸共重合体の重量を総和し, 反応前の熱硬化性ポリエステル樹脂の重量で除して, 100 を乗じて求めた。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 FRP 熱硬化性ポリエステル樹脂の亜臨界水分解

Scheme 1 に FRP 成形品の不飽和ポリエステル樹脂がスチレンで架橋された熱硬化性ポリエステル樹脂マトリックスの模式図を示す。ポリエステル主鎖部のエステル結合を高い加水分解能を有する亜臨界水で加水分解することができればグリコール, フマル酸のモノマーとスチレン架橋部はスチレン-フマル酸共重合体として回収できると考えた。

### 3.2 360°Cにおける亜臨界水分解反応の検討

反応温度 300°C以上の条件で各種の触媒を比較した結果,  $\text{CaCO}_3$  が最もグリコールとフマル酸の生成率が高いことがわかって<sup>14)</sup>。そこで反応温度 360°C, 反応時間 20 分,  $\text{CaCO}_3$  を試料と同重量添加して亜臨界水分解反応を行った。その結果, 反応率は 100% で 65% がクロロホルム可溶成分, 35% が水可溶成分となった。

Fig.2 は反応後の分解液である。反応前は透明の水であり, 原料である UP 樹脂, スチレンもほぼ透明であるが, このように黒色になったので原料以外の種々雑多な化合物が存在していることが示唆された。白く見える部分は  $\text{CaCO}_3$  である。

そこで反応後の溶剤可溶成分と水可溶成分の中の成分を GC-MS で分析した。

まず溶剤可溶成分中の GC-MS チャートを Fig.3 に示す。

Fig.3 から明らかなように溶剤可溶性溶液中にはスチレン由来の多種多様な物質がかなり多く観られる。ポリスチレンについては大気圧下, 310 ~ 350°Cの温度条件下で蒸留してスチレンのモノマー, 二量体, 三量体などを分離し, 重合反応が可逆であること, 重合物は同一分子量の分子の集合でなく大中小の混合物,

すなわち鎖結合の長短のあることが知られている<sup>15)</sup>。スチレン-フマル酸共重合体がポリスチロールの高分子形成機構に類似するならば、360℃の亜臨界水分解条件では、様々な中間体が存在し、わずかでも酸素が存在すると酸素と反応した中間体も生じると類推

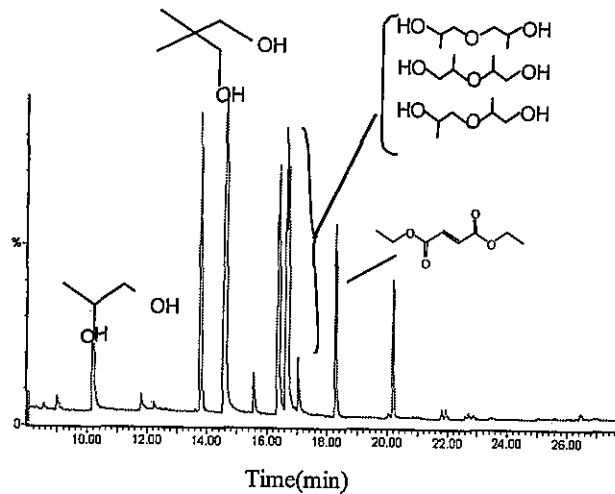


Fig.4 GC-MS Chart of the aqueous solution (360°C, 20min.)

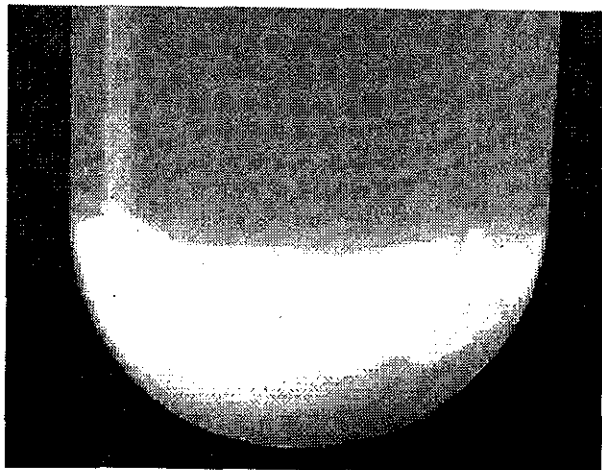


Fig.5 Reaction Mixture (230°C, 4h)

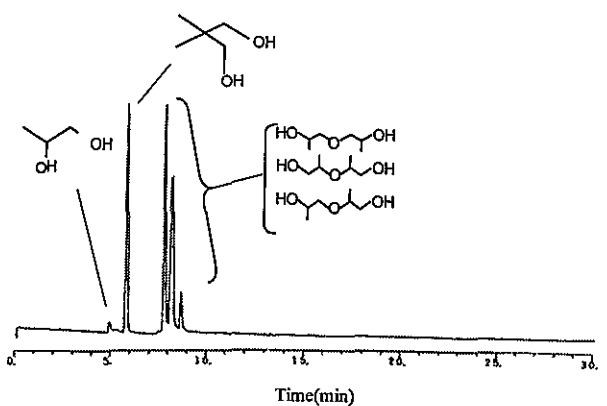


Fig.6 GC-MS Chart of the aqueous solution (230°C, 4h)

される。また FRP のグリコール分解において、230℃以上の温度領域ではエステル部のみならずスチレン架橋部も分解することが報告されている<sup>7)</sup>。そのため、スチレンは極わずか回収されるもののスチレン架橋部のスチレン-フマル酸共重合体のほとんどは再利用可能な成分として回収できない。

次に水可溶成分の GC-MS チャートを Fig.4 に示す。

水可溶成分の中には原料のグリコールの他にもフマル酸エチルエステルなど、グリコールが変性質したと思われる成分のピークがいくつも観られ、それらは再度、UP 樹脂化する際には不純物になる。GC 及びイオンクロマト分析の結果からグリコールの 46.6%、フマル酸の 21.2% が存在していると考えられるが、それらを他の不純物と分離することは困難であり、UP 樹脂化の際の障害になる。

以上のように 360℃の温度条件では加水分解反応の他に、熱分解反応を伴っていることが示唆され、スチレン・モノマーは極わずか生成するもののスチレン架橋部のほとんどは再利用可能な成分として回収できない。水可溶性溶液中に存在するグリコール、フマル酸を合わせて、熱硬化性ポリエステル樹脂全体では再利用可能な成分は 20% に過ぎず、それらも不純物と混在しており、再利用は困難である。

### 3.3 スチレン架橋部の熱分解開始温度 230℃における亜臨界水分解反応の検討

反応温度 360℃での条件で問題となったスチレン架橋部の熱分解を抑制することができれば、加水分解を主反応とすることができ、理想的にグリコール、フマル酸、スチレン-フマル酸共重合体を回収することができると考えた。

そこでスチレン架橋部の熱分解が始まるといわれている反応温度 230℃、反応時間 4 時間で反応させて、360℃の場合と同様に CaCO<sub>3</sub> を試料と同重量添加して比較検討を行った。

Fig.5 は 230℃の場合の反応後の分解液である。360℃の場合には黒色だったが、このように透き通った分解液が得られた。

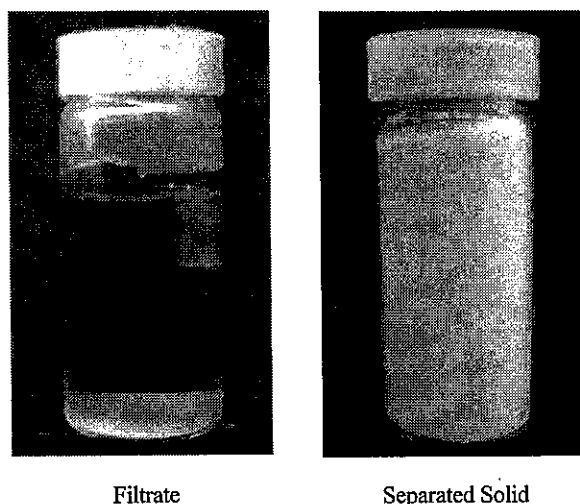
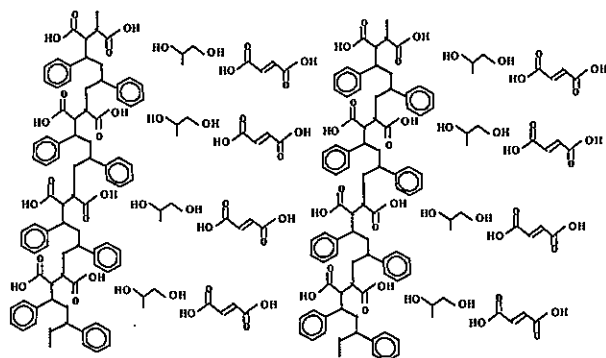
反応率は 30.8% と低いものの、360℃の場合には 77% を占めた溶剤可溶成分は一切なくなり、分解物は全て水可溶成分となった。その水可溶成分の GC-MS 分析を行った結果を Fig.6 に示す。

**Table 1** The various catalysts evaluated at 230°C, 4h

Catalyst	Reaction ratio	Glycol recovery ratio	Fumaric-acid recovery ratio
No Catalyst	15.9%	33.7%	9.0%
CaCO <sub>3</sub>	30.8%	32.2%	1.2%
K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	41.5%	58.6%	3.6%
KOH	96.9%	70.7%	21.8%

Fig.6には原料のグリコールのピークしか見られず、360°Cの場合に観られたグリコールが変質したと思われる不純物のピークは消失した。グリコールは32%、フマル酸は1.2%の回収率であった。

溶剤可溶成分が消失したこと、水可溶成分中には目的物であるグリコールのピークしか見られないことから熱分解が抑制され、加水分解が支配的になっていることは明白である。不純物がなくなったため、これらのグリコールはUP樹脂原料として再利用可能と考えられる。熱分解がほとんど起こっていないため、

**Fig.7** Filtrate and Separated Solid**Scheme 2**

Scheme 2に示すようにスチレン-フマル酸共重合体もカルボン酸を残したままで存在していることが考えられ、理想的な反応を実現できていると考えられる。

### 3.4 230°Cにおける触媒の最適化

反応率の向上の為に触媒の最適化を行った。触媒として1N-K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 1N-KOHを用い、無触媒, CaCO<sub>3</sub>の場合と比較検討を行った結果をTable 1に示す。

反応温度360°Cでは水溶性のKOH, NaOHよりも難水溶性のCaCO<sub>3</sub>の方がグリコール, フマル酸の回収率は高かったが, Table 1から明らかなように反応温度230°CではKOHが反応率, グリコール, フマル酸の回収率とも最も高く, グリコールの回収率は71%に向上した。フマル酸の回収率がグリコールに比べて低いのはスチレンと架橋しているフマル酸が多いためと考えられる。

### 3.5 スチレン-フマル酸共重合体の構造解析

上記のように加水分解が支配的となる反応に近いと考えられるため, スチレン架橋部がスチレン-フマル酸共重合体として存在しているかどうか, 分析を行った。

まず分解液中のCaCO<sub>3</sub>を濾過し, Fig.7に示すような濾過液を得た。その濾過液のIR分析を行い, カルボン酸塩の吸収が強く検出されたため, 1N-HClによりpHを9以下に処理したところ, Fig.7に示すような白色に近い固体が析出した。

その固体をDMFに溶解し, GPC分析を行ったところ, 重量平均分子量が約30,000の高分子化合物である事が判明した。またIR, MS, NMR分析から, スチレン-フマル酸共重合体と類似していることが示唆された。

そこでフマル酸由来のカルボキシル基が存在するならば, 加熱により無水化物が生成すると考え, その固体を180°C-常圧で放置したもののFT-IR分析を行った。その結果をFig.8に示す。

1857, 1780cm<sup>-1</sup>付近に無水物のC=O伸縮振動バンドが観測された。即ち, フマル酸由来のカルボキシル基の存在が確認できた。なお, エステル(1725cm<sup>-1</sup>)が残っていることから, わずかに未分解物が残存している事も示唆された。

Fig.9にその固体の2次元NMRスペクトルを示す。これによりスチレンの炭化水素鎖部分の水素原子とフ

マル酸の炭化水素鎖部分の水素原子との相関を示すピークが検出されたことから、スチレンとフマル酸が直接結合していることが確認できた。

Fig.10 にその固体の加熱閉環後の  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルを示す。スチレンとフマル酸のピーク面積比から、スチレン-フマル酸のモル比は、およそ 2.2:1 であることが分かった。

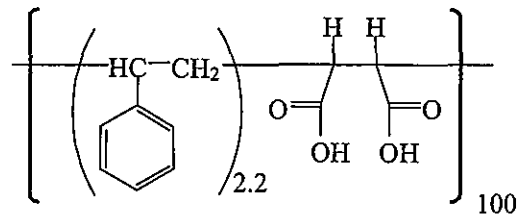
以上のように構造解析により析出した固体はスチレン-フマル酸共重合体であることが判明した。FRP の熱硬化性ポリエステル樹脂をスチレン架橋部の熱分解温度以下で亜臨界水分解をすることにより、グリコールの回収率を向上させ、スチレン架橋部はスチレン-フマル酸共重合体として回収できることを確認した。スチレン-フマル酸共重合体の分子式は Scheme 3 と推測される。重量平均分子量が 30,000 程度ある高分子で、カルボン酸がほとんど残っているので機能性高分子原料として再利用できる可能性が高いと考えられる。

### 3.6 スチレン-フマル酸共重合体の分離回収

析出した固体がスチレン-フマル酸共重合体であることが確認できたので、析出量の定量分析を行った。前述の 2.3 に記載の方法において、濾過したスチレン-フマル酸共重合体を乾燥させた時の重量を測定した。その結果、熱硬化性ポリエステル樹脂重量の 75% をスチレン-フマル酸共重合体として回収できることを確認した。

### 3.7 熱硬化性ポリエステル樹脂全体に対して分解液中に存在している再利用可能な成分

以上のように熱硬化性ポリエステル樹脂のうちグリ



Scheme 3

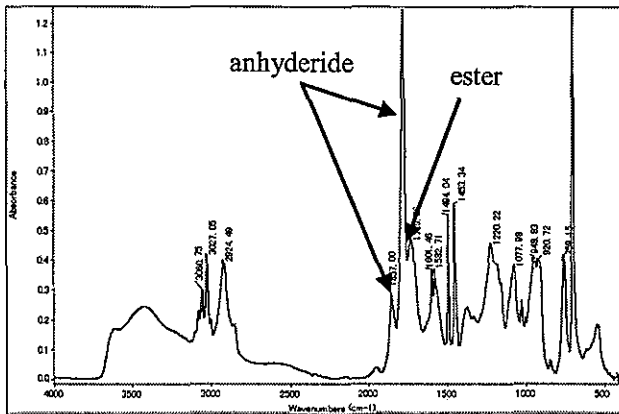


Fig. 8 FT-IR spectrum of the solid

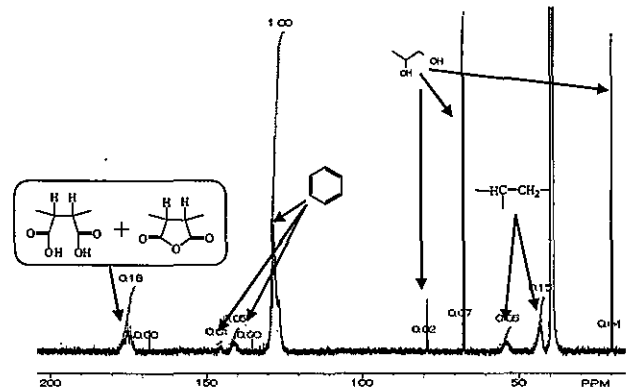


Fig.10  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of the solid

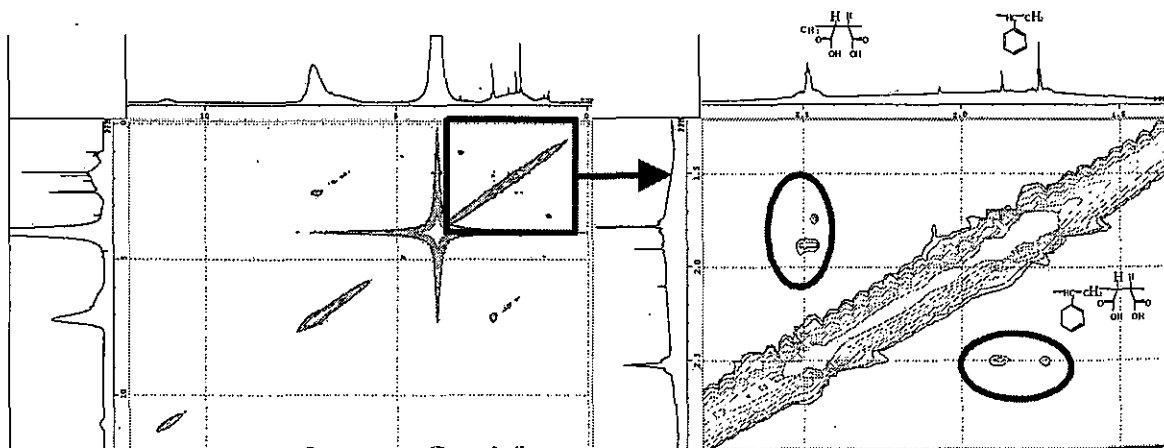


Fig.9 Two dimensional NMR spectrum of the solid

コール, フマル酸のモノマーとスチレン-フマル酸共重合体を回収することにより, 熱硬化性ポリエステル樹脂全体としては 96% が亜臨界水分解後の分解液に存在していることになり, ほとんどが熱分解されず, 理想的に再利用可能な成分に加水分解されていることが示唆された。

#### 4. 結言

FRP の熱硬化性ポリエステル樹脂の亜臨界水分解において反応温度 360℃ の条件では, 分解液中に存在する再利用可能な成分は熱硬化性ポリエステル樹脂全体の 20% に過ぎなかったが, スチレン架橋部の熱分解温度 230℃ の条件で, 触媒を最適化することにより, 加水分解が支配的な理想的な反応を実現することができ, 分解液中に存在するグリコール, フマル酸, スチレン-フマル酸共重合体を総計すると熱硬化性ポリエステル樹脂の 96% が再利用可能な成分であることが明らかになった。

#### 謝辞

本研究は, 経済産業省からの産業公害防止技術開発費補助金を受け, (財) 国際環境技術移転研究センター (ICETT) との共同研究の一環として平成 14 ~ 16 年度に実施したものである。関係者各位に感謝の意を表したい。

#### 参考文献

- 1) 環境省中央環境審議会廃棄物・リサイクル部会, 廃棄物・リサイクル制度の基本問題に関する中間取りまとめ, 別紙 6 (2002).
- 2) 強化プラスチック協会講習会テキスト, だれでも使える FRP, 148 (2002).
- 3) 平成 11 年度新エネルギー・産業技術総合開発機構委託 廃強化プラスチック製品再資源化実証システム研究 成果報告書, 財団法人クリーン・ジャパン・センター (2001).
- 4) 東海林芳郎, 49 回 FRP CON-EX 2004 講演会講演要旨集, 強化プラスチック, p.31 (2004).
- 5) 国土交通省海事局船用工業課:FRP 廃船高度リサイクルシステム構築第, 強化プラスチック, 50,(4)166 (2004).
- 6) 野間口兼秋, 久保田静男, 柴田勝司, プラスチックエージ, 臨時増刊号, 103 (2005).
- 7) 久保田静男, 伊藤修, 和歌山県工業技術センター, 平成 6 ~ 8 年度技術開発研究費補助事業成果普及講

- 習会テキスト (広域共同研究 2), 6-1 (1997).
- 8) 久保田静男, 森一, 前田拓也, ネットワークポリマー 24(1)22 (2003).
- 9) 久保田静男, 前田拓也, 接着, 49(11)19 (2005).
- 10) 久保田静男, 森一, 前田拓也, 第 52 回ネットワークポリマー講演討論会講演要旨集 49 (2002).
- 11) 福澤寿代, 柴田勝司, 伊澤弘行, 前川誠一, 岩井満, 第 52 回ネットワークポリマー講演討論会講演要旨集 49 (2002).
- 12) 唯岡英介, 前川一誠, 柴田勝司, 北嶋正人, 遠藤顕, 第 50 回 FRP 総合講演会・展示会 (FRP CON-EX2005) 講演要旨集, 37 (2005).
- 13) J.W. Tester, H. R. Holgate, F. J. Armellini, P.A. Webley, W. R. Killulea, G. T. Hong and H. E. Barner, Asc Symp. Ser., 518, 35 (1993).
- 14) 中川尚治他, 地球環境保全関係産業技術開発促進事業平成 14 年度研究成果報告会要旨集, 85 (2003).
- 15) 須本 一郎, “プラスチック材料講座 11 スチロール樹脂”, 2 (1970) 日刊工業新聞社。

[Original]

## FRP Recycling Technology Using Subcritical Water Hydrolysis

Takaharu NAKAGAWA\*, Toyoyuki URABE\*, Masaru HIDAHA\*\*, Tetsuya MAEKAWA\*\*\*,  
Satoshi OKUMOTO\*\*\*\* and Hiroyuki YOSHIDA\*\*\*\*\*

\*Matsushita Electric Works, Ltd. Advanced Technologies Development Laboratory

\*\* Matsushita Electric Works, Ltd. New Product Technologies Development Department

\*\*\*Matsushita Electric Works, Ltd. Research & Development Center,  
Home Appliance Manufacturing Business Unit

\*\*\*\*Matsushita Electric Works Analysis Center Co., Ltd.

\*\*\*\*\*Osaka Prefecture University, Graduate School of Engineering,  
Department of Chemical Engineering

### Synopsis

Fiber Reinforced Plastics, FRP, applied for bath units and pleasure boats, are very difficult to be recycled. Then, most of them are landfilled today. To accomplish the Horizontal Recycling Technology for FRP, Subcritical Water Hydrolysis were examined. Reaction temperature at 360°C, only 20wt% of the total thermo-setting polyester resin existed in the reaction liquid as reusable matters due to pyrolysis of styrene bridges. To suppress the pyrolysis, the reaction was conducted at 230°C, which the pyrolysis of styrene bridges was believed to occur. As a result of measuring the concentration of glycol and fumaric-acid in the reaction liquid, 71wt% of initial glycol and 22wt% of initial fumaric-acid were existed. In addition, solid were extracted in the reaction liquid and its weight corresponded 75wt% of initial total thermo-setting polyester resin. The molecular-structure study of the solid was conducted and determined that the solid was styrene-fumaric acid copolymer. It was suggested that it is usable as a raw material for a functional polymer. The result showed that 96wt% of initial total thermo-setting polyester resin existed as reusable matters in the reaction liquid.

(Received April 10, 2006)