

ポ-17

亜臨界水分解による FRP の水平リサイクル技術の開発

松下電工 (株) ○中川尚治 ト部豊之 前川哲也 日高優 吉村毅
大阪府立大学 工学部 吉田弘之

1. 緒言

不飽和ポリエステル (UP) 樹脂と無機物 (ガラス繊維、無機フィラー) からなる FRP は軽くて高強度という特長を持ち、浴室ユニットなどに広く使われている。しかしながら熱硬化性樹脂で、無機物比率が高いため、リサイクルが困難で現状ではほとんどが埋め立てられている。今後、最終処分場が枯渇していく中で有効なリサイクル技術が求められる。

そこで FRP を再度、FRP の原料として水平リサイクルすることを目的として、UP 樹脂を亜臨界水分解によりモノマー化し、無機物と共に再成型する技術について検討した。

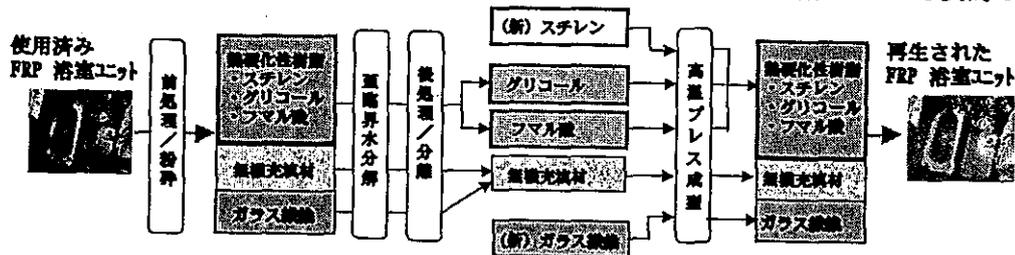


図1 亜臨界水分解による FRP の水平リサイクル技術の概念図

2. 実験

実験試料として樹脂硬化物 (グリコール: 23.6%、無水マレイン酸: 23.6%、スチレン: 52.8%) を用いた。水との比率は 1 : 1 1 で亜臨界水分解実験を行った。

3. 結果および考察

反応温度、300℃以上の亜臨界水分解において、各種のアルカリ触媒を検討した結果、難水溶性のアルカリ触媒、特に炭酸カルシウムが最適で、反応温度: 330℃、反応時間: 40分 でグリコール、フマル酸のモノマー化率は 60%、23%であった。ただ樹脂全体の 62% は溶媒可溶成分であり、多種多様なスチレン誘導体が見られ、再利用は困難であることがわかった。それがスチレン鎖の熱分解によるものと考え、それを抑制し、加水分解を主反応とする検討を試みた。その結果、写真1に示すように 360℃、20分の場合には反応後の水溶液は黒色であったが、230℃、4時間では透明に近くなった。また樹脂硬化物サンプルを用いて亜臨界水分解を行った結果、図2に示すように 230℃、4時間、KOH (0.85mol/L) 共存下では溶媒可溶成分はなくなり、ほぼ全てが水に可溶性成分となった。さらに反応条件を最適化し、230℃、2時間でグリコール、フマル酸のモノマー化率は 84%、24%まで向上した。

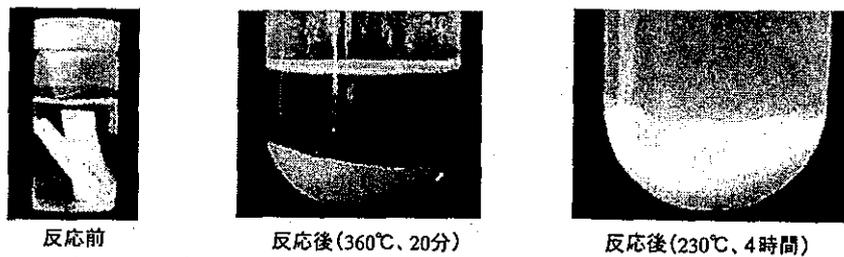


写真1 亜臨界水分解反応前後の樹脂硬化物サンプルと水溶液

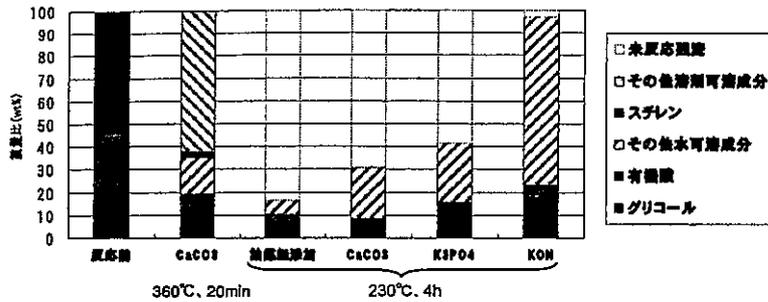


図2 360°Cと230°Cにおける亜臨界水分解

回収されたUP成分（グリコール、フマル酸）モノマーに無水マレイン酸を追加して、樹脂化する検討を行い、重量平均分子量、4,000以上まで樹脂化することに成功した。

次に水可溶成分中から回収された物質を180°C加熱した後、FT-IR分析（図3-1）、NMR分析（図3-2,3）により構造解析し、図4に示すような構造式のスチレンフマレートであることがわかった。スチレンフマレートは樹脂全体の約70%を占め、官能基がほとんど残っており、UP成分と併せてUP樹脂の80%以上が再利用できる可能性が見出された。

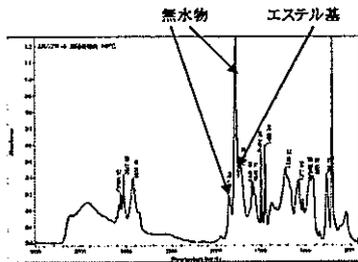


図3-1 FT-IR スペクトル

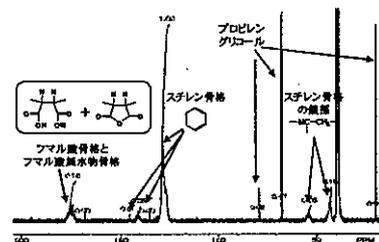


図3-2 ¹³C-NMR スペクトル

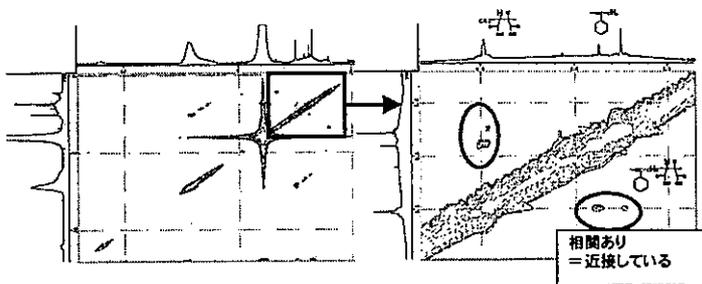


図3-3 2次元NMRスペクトル

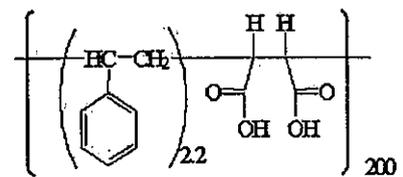


図4 回収物の構造式

また回収した無機物を用いてFRP成型し、再利用の可能性を検討した結果、新品の無機フィラーと同等の強度を有することを確認した。

4. まとめ

FRPのUP樹脂を亜臨界水分解によりグリコール、フマル酸の84%、24%をモノマー化し、再度、樹脂化することに成功した。またUP樹脂の約70%はスチレンフマレートであることを確認し、UP樹脂全体の80%以上が再原料化できる可能性が見出された。無機物についても再利用できる可能性を確認した。

5. 謝辞

本研究は経済産業省、産業公害防止技術開発事業の一環として（財）国際環境技術移転研究センター（ICETT）と共同で実施しているものである。