

亜臨界水分解によるFRPの高付加価値リサイクル

FRP Upgrade Recycling Technology Using Sub-Critical Water Hydrolysis

吉村 毅* ・ 中川 尚治** ・ 下影 卓二* ・ ト部 豊之*** ・ 前川 哲也**** ・ 井東 達雄**
Takeshi Yoshimura Takaharu Nakagawa Takuji Shimokage Toyoyuki Urabe Tetsuya Maekawa Tatsuo Ito

FRPのリサイクルにおいて、亜臨界水を利用して分解することにより、スチレンとフマル酸のモル比が約2.2:1で重量平均分子量が約3万であるスチレン-フマル酸共重合体を回収することができた。この共重合体のカルボキシル基を相間移動触媒の存在下でベンジルクロライドとエステル化反応させることで、高機能材料である低収縮剤と同等の機能を有する材料への改質技術を開発した。一般に低収縮剤は、FRPの原材料の5~10倍もの付加価値があり、これにより従来のカスケード型とは異なる高付加価値型の水平リサイクルが可能となる。

In FRP recycling, the use of a hydrolyzing process with subcritical water produces a styrene-fumaric acid copolymer, which has a mole ratio of styrene and fumaric acid of approx 2.2 : 1, and a weight-average molecular weight of approximately 30,000. The esterification of the carboxyl group of the produced copolymer with benzyl chloride under a phase-transfer catalyst results in a high-performance material with a function equivalent to that of low profile additive. Because a low profile additive generally has an added value of 5 to 10 times the value of an FRP raw material, the developed modification technology enables upgrade horizontal recycling different from the traditional cascade type recycling.

1. ま え が き

FRP（繊維強化プラスチック）は軽量かつ高強度なため幅広く使われている。しかし、マトリックス樹脂が熱硬化性樹脂であり、また無機物比率が約70%と多く自己燃焼しないため、リサイクルや焼却が非常に困難である。このため、わが国において年間約40万t排出される廃FRPはほとんどが埋立処分されているのが現状である。しかし、最終処分場不足の深刻化、CO₂排出の問題などの点からFRPのマテリアルリサイクル技術の確立は重要である。

現在、FRPのリサイクル技術としては国内ではセメント原燃化技術^{1)~3)}が実用化されている。しかし、無機物はセメントの原料になるものの樹脂は燃料にしかない。さらに、セメント会社の受入れ容量も将来的に不透明である。またケミカルリサイクルの研究も活発化しているが^{4)~9)}、いずれもカスケード型で付加価値アップは望めない。

本研究はこれらの問題点を解決する手段として亜臨界水に着目し、樹脂成分も含めてFRPの水平リサイクルを目

指すものである。亜臨界水は臨界温度未満の高温・高圧の水であり、イオン積が常温の約1000倍あることと、誘電率が有機溶剤並みに低くなり、加水分解能が非常に高いことが知られている。そのため、ほかのケミカルリサイクル手法に比べて、熱硬化性ポリエステル樹脂のエステル結合を効率的に分解でき、樹脂原料モノマであるグリコールと有機酸を変質させずに高収率で回収・再利用が可能である¹⁰⁾。また、スチレン架橋部はスチレン-フマル酸共重合体という機能性高分子として回収可能である（図1）。

この手法によるFRPの水平リサイクル技術を開発することで再利用が可能となり、枯渇資源である石油の有効活用や地球規模でのCO₂排出抑制にも貢献できると考える。

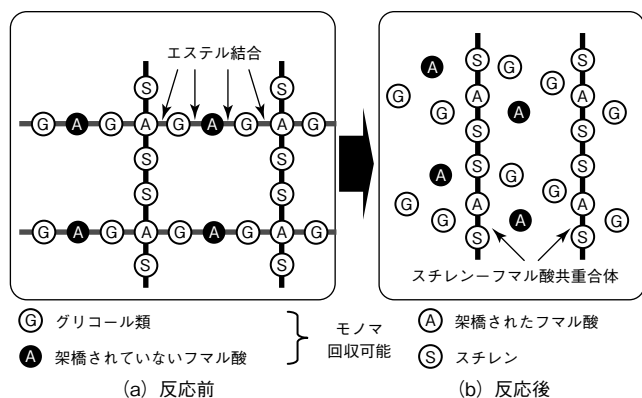
本稿では、亜臨界水分解後の水溶液から回収されるポリマ成分であるスチレン-フマル酸共重合体を、高機能材料である低収縮剤と同等の機能を付与する改質技術を開発したので報告する。

* (株) 松下電工解析センター Matsushita Electric Works Analysis Center Co., Ltd.

** 先行技術開発研究所 Advanced Technologies Development Laboratory

*** 品質部 Corporate Quality Management Department

**** 新規商品創出技術開発部 New Product Technologies Development Department



2. スチレンーフマル酸共重合体の再利用

2.1 FRP用低収縮剤

不飽和ポリエステル樹脂（以下、UP樹脂と記す）は硬化反応時に数%から10%の体積収縮が発生し、これが成形品の寸法安定性や表面平滑性の低下と、強度低下やクラック、割れ等の原因となる。低収縮剤はこれらの不具合を防ぐために硬化収縮する体積を補う目的で必須成分として配合されている。

市販されている低収縮剤のなかには、ポリスチレンやポリメタクリル酸メチル、ポリ酢酸ビニル、およびそれらの共重合体がある（図2）。一方、亜臨界水分分解後の水溶液から回収されるスチレンーフマル酸共重合体は、その分子構造が前記の低収縮剤と似ている部分が多く、同様の機能を発現する可能性がある。

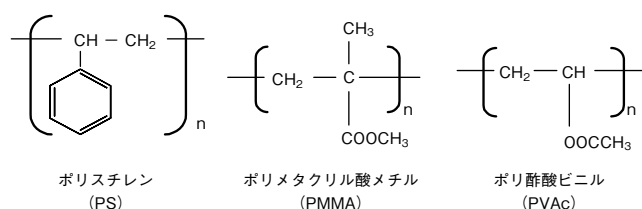


図2 市販低収縮剤の一例

2.2 課題とねらい

低収縮剤としての機能は、架橋剤であるスチレンモノマーに溶解可能なポリマーがUP樹脂中に相溶している状態から、UP樹脂とスチレンとの架橋反応に伴って、反応に関与しないポリマーが相分離することにより自由体積の増加が起こることで発現する。したがってスチレンーフマル酸共重合体を低収縮剤として再利用するには、スチレンに溶解可能でなければならない。しかし、この共重合体はスチレンにはもちろんほとんどの有機溶媒には溶解せず、唯一カルボン酸塩の状態では水に溶解可能である。

したがって、本研究のねらいは、スチレンーフマル酸共重合体をスチレンに溶解させるための改質手法の開発であ

る。そこで官能基を疎水化することが有用と考え、この共重合体のフマル酸の部位の改質によって、スチレンへの溶解性改善を行う。また、これをUP樹脂とスチレンから成る樹脂系に配合することで、低収縮剤としての機能発現の有無について検証する。以上のことを踏まえたFRP水平リサイクル全体の概念図を図3に示す。

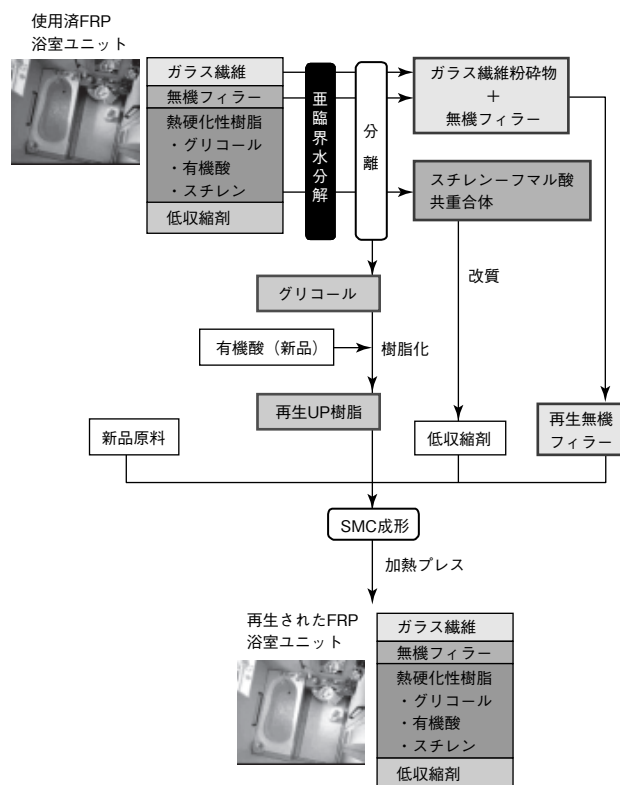


図3 FRP水平リサイクルの概念図

3. サンプル作成

3.1 スチレンーフマル酸共重合体

3.1.1 分離・回収

FRPを、アルカリ触媒であるKOHの存在下で230℃、4時間掛け亜臨界水分分解させる。亜臨界水分分解後のガラス繊維や無機フィラーなどの無機固形分をフィルタプレスで圧搾・濾過して無機物を分離し、有機物を含む濾液を得る。この濾液をpH調整して貧溶媒を加え、スチレンーフマル酸共重合体を乳白色粉末として分離・回収する（図4）。



図4 スチレンーフマル酸共重合体

3.1.2 構造解析法

回収されたスチレン-フマル酸共重合体の構造解析において、赤外 (IR) 分光分析ではフーリエ変換赤外分光分析装置 (サーモニコレ社製, Magna550), 高分解能核磁気共鳴 (NMR) 分析ではフーリエ変換核磁気共鳴装置 (日本電子製, AL-400S) を使用する。さらに、分子量分布分析ではゲル浸透クロマトグラフ (GPC) 装置 (東ソー製, HLC-8120 GPC) を使用する。

3.2 改質剤

スチレン-フマル酸共重合体をスチレンに溶解させるための改質剤として、エピクロルヒドリン, 1,3-ジクロロ-2-プロパノール, およびベンジルクロライドを用い、エステル化の条件およびスチレンへの溶解性を検討する。

3.3 評価用サンプル

3.3.1 樹脂板

樹脂板はステンレス板に 100 mm 角のポリテトラフルオロエチレン製の型 (厚み 2 mm) を設置し (図 5), UP 樹脂とスチレン, および低収縮剤を配合したワニス进行し込んで別のステンレス板で挟み込み, 約 100 °C, 2 h で硬化させて作製する。この樹脂板の寸法変化を測定することで低収縮剤としての機能を評価する。

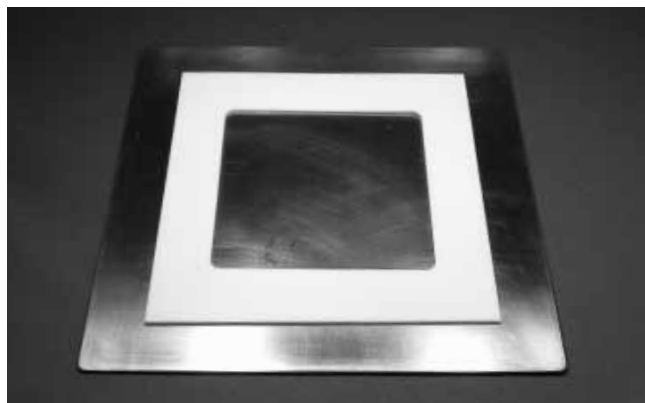


図5 簡易評価用治具

3.3.2 SMC成形板

前項の樹脂板で機能発現がみられた系に関して, ガラス繊維や無機フィラーなどの無機物を含む SMC 成形板を作製し, 実際の FRP 材料として機能を評価する。

4. 分析結果

3.1.1 に示した条件で FRP を亜臨界水分解させると, 熱分解が抑制されて加水分解が主反応となり, ほぼ 100 % の反応率を達成している¹¹⁾。亜臨界水分解後は, 樹脂成分はすべて水に溶け, ガラス繊維や無機フィラーなどの無機物だけが固形分として残る。したがって, 濾液中に存在するスチレン-フマル酸共重合体のほとんどが回収可能となる。

この回収されたスチレン-フマル酸共重合体の IR 分析では, スチレン由来の吸収に加え, フマル酸由来のカルボン酸の吸収が強く検出される (図 6)。

図 7 には 2 次元 NMR スペクトルを示す。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ることから, 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る。

また, ¹³C-NMR のピーク面積比からスチレンとフマル酸のモル比が約 2.2 : 1 であること (図 8), および GPC 測定から重量平均分子量が約 3 万であること (図 9) も確認できる。

以上の分析結果より, 回収されるスチレン-フマル酸共重合体は図 10 に示す構造を有していることがわかる。

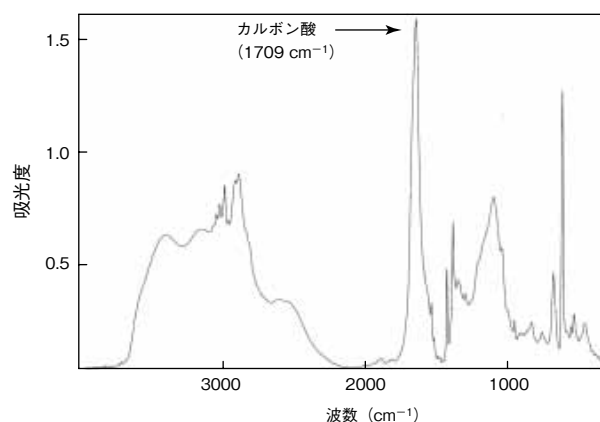


図6 回収ポリマのFT-IR スペクトル

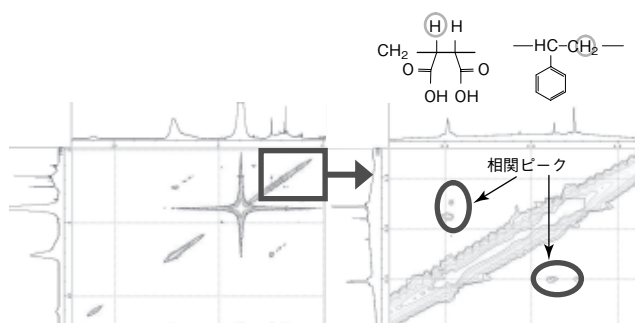


図7 回収ポリマの2次元NMR スペクトル

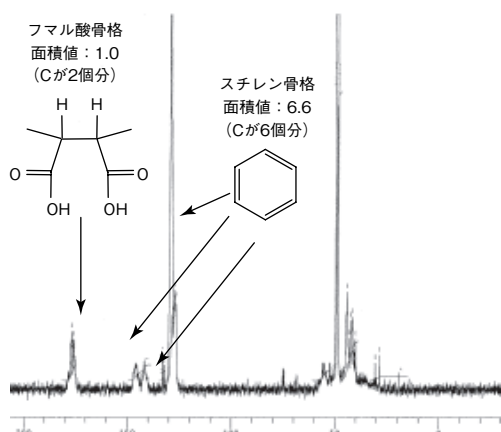


図8 回収ポリマの ^{13}C -NMR

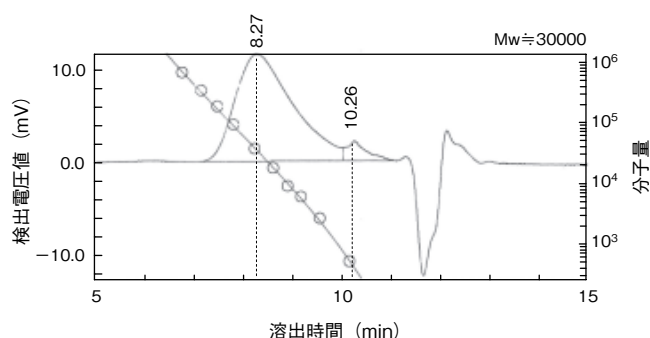


図9 GPCスペクトル

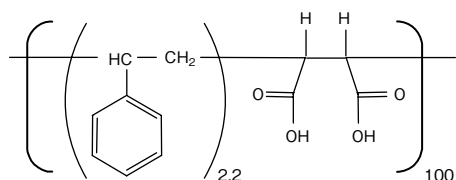


図10 スチレン-フマル酸共重合体の構造

5. 改質法

5.1 水溶性改質剤

5.1.1 エピクロルヒドリンによる改質

エピクロルヒドリンは、100 mLの水に対して6 g程度溶解するため、KOHでスチレン-フマル酸共重合体をカリウム塩として水溶液にし、図11に示すようなエステル化による改質方法を検討する。その結果を表1に示す。

スチレン-フマル酸共重合体の官能基量に対して改質剤を多量に配合すると室温条件下でも反応が進行し、沈殿物として改質ポリマが回収可能であるが(図12)、このポリマは依然としてスチレンに不溶である。つまり、反応中間体からの閉環(脱KCl)によるエポキシ基の再生が部分的にしか起こらず、別のエポキシ基と反応していること、また、閉環したエポキシ基の一部もさらに反応していることから、高分子量化を招いていると考えられる(図13)。

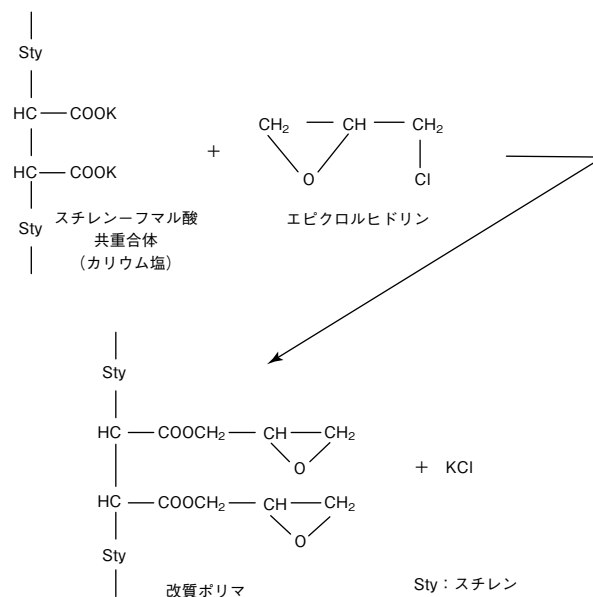


図11 エピクロルヒドリンによるエステル化

表1 エピクロルヒドリンによる改質

エピクロルヒドリン 配合量	反応条件	エステル化	スチレンへの 溶解性
1倍当量	室温, 460 h	×	—
5倍当量	室温, 120 h	×	—
8倍当量	室温, 90 h	○	×



(a) 室温, 90 h 反応後



(b) 改質ポリマ

図12 8倍当量配合系

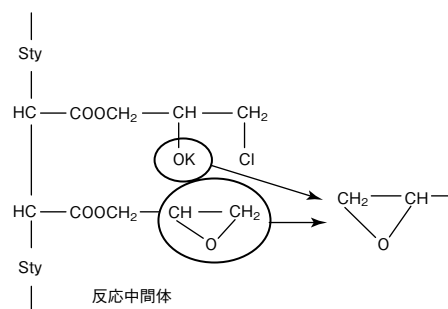


図13 高分子量化推定メカニズム

5.1.2 1,3-ジクロロ-2-プロパノールによる改質

1,3-ジクロロ-2-プロパノールは、100 mLの水に対して10 g以上溶解するため、前項と同様の方法でエステル化を検討し(図14)、その結果を表2に示す。加熱条件下で改質剤を多量に配合すると反応を進行させることは可能であるが、やはりスチレンには不溶である。つまり2官能性の改質剤であるため分子間でエステル化を引き起こしており、架橋剤として働くことで高分子量化を招いていると考えられる(図15)。

以上2種類の改質剤の結果から、副反応を引き起こすおそれのある改質剤や多官能性の改質剤では、改質反応は進行しても高分子量化を招き、スチレンへの溶解性改善にはつながらないことが示唆されている。また、多量の改質剤を要することから、改質反応後の反応液から未反応の改質剤を抽出してリユースしなければならないため、触媒の利用などにより当量の改質剤での操作が必要なものも示唆されている。

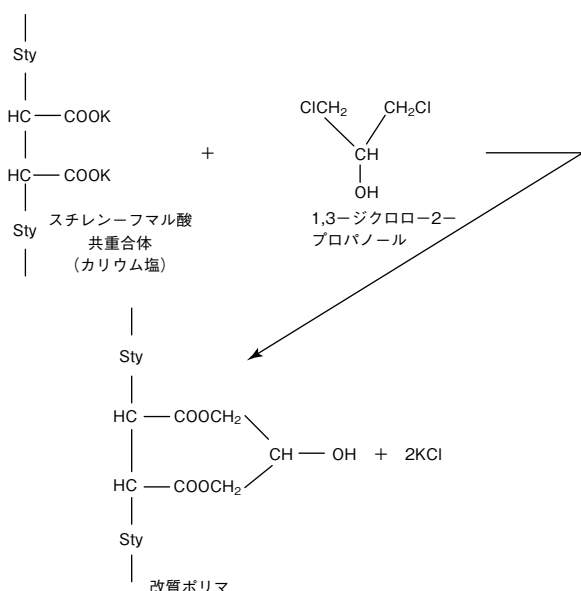


図14 1,3-ジクロロ-2-プロパノールによるエステル化

表2 1,3-ジクロロ-2-プロパノールによる改質

1,3-ジクロロ-2-プロパノール 配合量	反応条件	エステル化	スチレンへの 溶解性
2倍当量	90℃, 6 h	×	—
3倍当量	90℃, 19 h	×	—
5倍当量	100℃, 8 h	○	×

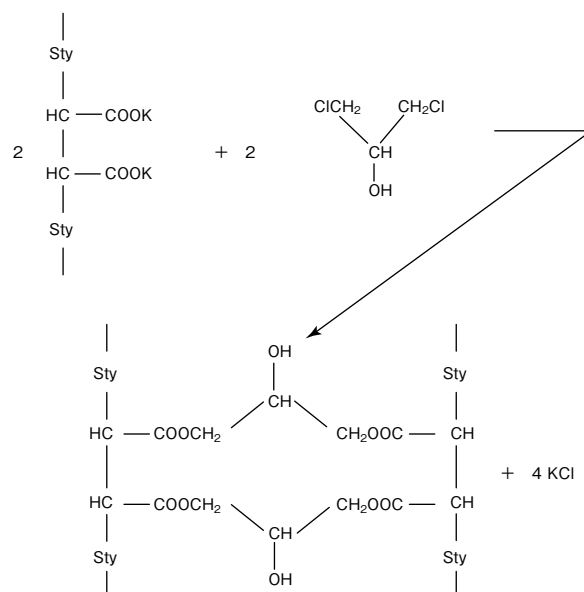


図15 高分子量化推定メカニズム

5.2 非水溶性改質剤

5.2.1 ベンジルククロライドによる改質

スチレンへの溶解性改善には、単官能性であり、かつ親油性の高い芳香族系の改質剤を選定し、ベンジルククロライドによるエステル化を検討する(図16)。しかし、ベンジルククロライドは非水溶性であるため、カリウム塩として水に溶解させたスチレン-フマル酸共重合体とは反応が速やかに起こらないと考え、相間移動触媒¹²⁾として、テトラ-n-ブチルアンモニウムプロモイドを利用する。その結果を表3に示す。なお、ベンジルククロライドはあらかじめスチレン溶液として反応に使用している。

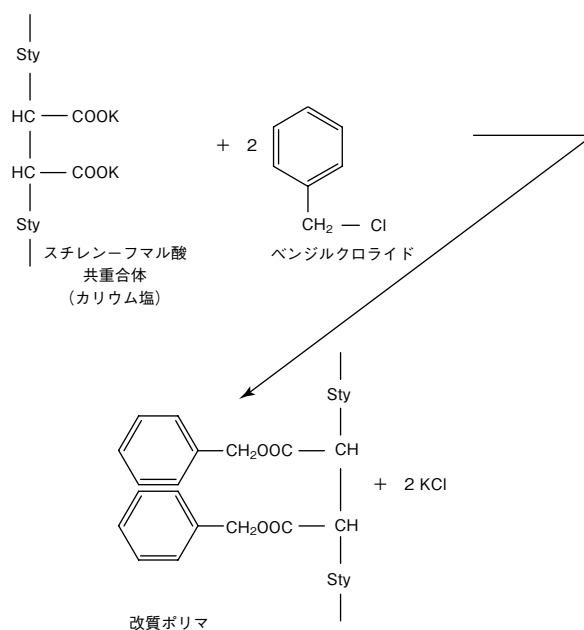


図16 ベンジルククロライドによるエステル化

表3 ベンジルククロライドによる改質

ベンジルククロライド 配合量	反応条件	エステル化	スチレンへの 溶解性
3倍当量	90℃, 8h	○	○
1倍当量			

90℃, 8h 反応させることで、水層に存在していたスチレン-フマル酸共重合体（カリウム塩）が改質され、有機層へと移行しており、スチレンに溶解していることが認められる（図17）。その改質ポリマの収率はほぼ100%であり、改質剤を当量配合でエステル化反応も可能であることがわかる（図18）。

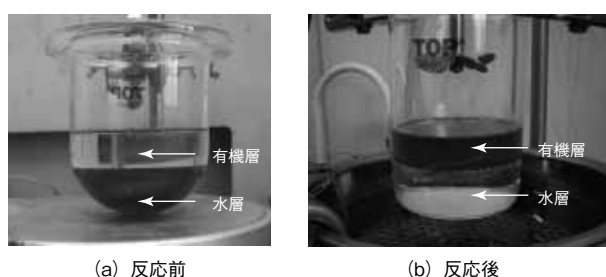


図17 1倍当量配合系

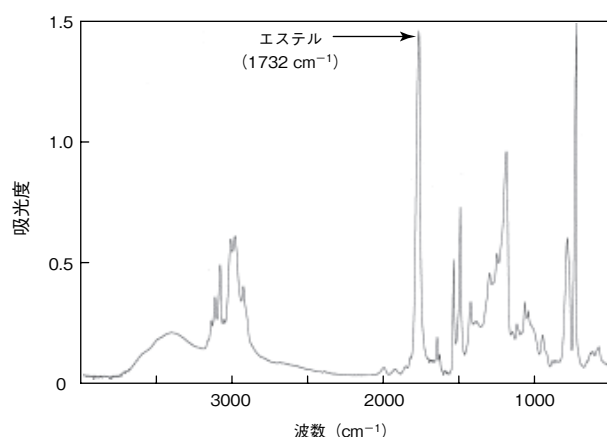


図18 改質ポリマのFT-IRスペクトル

6. 機能評価結果

6.1 樹脂板

低収縮剤を配合せずにUP樹脂とスチレンから成る樹脂板を作製したところ、収縮率は約4%である。次に、市販のポリスチレン系低収縮剤を固形分として約9wt%配合した場合は、収縮率が約1.7%となる。一方、スチレン-フマル酸共重合体カリウム塩をベンジルククロライドにより改質したポリマを固形分として約6wt%配合した場合は、収縮率が約1.9%となり、市販の低収縮剤とほぼ同等の機能を有することを示唆している（図19）。

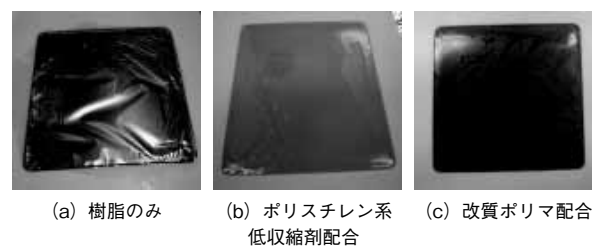


図19 低収縮剤機能の簡易評価

6.2 SMC成形板

実際にSMC成形板を作製して評価した結果を表4に示す。樹脂板での結果と同様に、改質ポリマがFRP用の低収縮剤として市販されているポリスチレン系低収縮剤とほぼ同等の機能を有していることが確認される。

表4 SMC成形板での機能評価

	①	②	③
低収縮剤	未配合	ポリスチレン系	改質ポリマ
収縮率 (%)	0.338	0.196	0.202

以上の結果から、亜臨界水分解後の水溶液から回収されるポリマ成分であるスチレン-フマル酸共重合体を改質することで低収縮剤としての利用が可能となり、FRPの水平リサイクルが期待できる。

7. あとがき

FRPのリサイクルにおいて、亜臨界水を利用して分解することによりスチレンとフマル酸のモル比が約2.2:1で重量平均分子量が約3万であるスチレン-フマル酸共重合体を回収することができた。この共重合体のカルボキシル基を相間移動触媒の存在下でベンジルククロライドとエステル化反応させることで、高機能材料である低収縮剤と同等の機能を有する材料への改質技術を開発した。一般に低収縮剤は、FRPの原材料の5~10倍もの付加価値があり、これにより従来のカスケード型とは異なる高付加価値型の水平リサイクルが可能となる。

開発した浴室ユニット用FRPの水平リサイクル技術とその開発アプローチは、浴室ユニット以外のFRPやほかの熱硬化性樹脂のリサイクル技術開発の一助にもなると考えている。

なお、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得て、財団法人国際環境技術移転研究センター（ICETT）と共同で行われたことを付記する。

あわせて、SMC成形板の試作などにご協力いただいた昭和高分子株式会社に深謝の意を表します。

*参考文献

- 1) 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)
- 2) 東海林 芳郎: 廃 FRP 再資源化実証事業の現状, 第 49 回 FRP CON-EX 2004 講演会講演要旨集, 強化プラスチック協会, p. 31 (2004)
- 3) 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プロジェクト, 強化プラスチック, Vol. 50, No. 4, p. 166 (2004)
- 4) 野間口 兼秋, 久保田 静男, 柴田 勝司: FRP 製品のリサイクル, プラスチックエージ, 臨時増刊号, p. 103 (2005)
- 5) 福澤 寿代, 柴田 勝司, 伊澤 弘行, 前川 一誠, 岩井 満: 不飽和ポリエステル樹脂 FRP のリサイクルを目的とした溶解処理液の検討, 第 52 回ネットワークポリマー講演討論会講演要旨集, p. 49 (2002)
- 6) 前川 一誠: 常圧溶解法による FRP リサイクル技術, 強化プラスチック, Vol. 52, No. 6, p. 11 (2006)
- 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), p. 6 (1997)
- 8) 久保田 静男, 森 一, 前田 拓也: 不飽和ポリエステル樹脂廃棄物のグリコール分解によるケミカルリサイクル, ネットワークポリマー, Vol. 24, No. 1, p. 22 (2003)
- 9) 久保田 静男, 森 一, 前田 拓也, ポリエステル樹脂廃棄物のヒドロキシカルボン酸による分解及びケミカルリサイクル, 第 52 回ネットワークポリマー講演討論会講演会要旨集, p. 237 (2002)
- 10) 中川 尚治, ト部 豊之, 日高 優, 前川 哲也, 奥本 佐登志, 吉田 弘之: 亜臨界水分解による FRP リサイクル技術の開発, ネットワークポリマー, Vol. 27, No. 2, p. 28 (2006)
- 11) 中川 尚治, ト部 豊之, 前川 哲也, 日高 優, 宮崎 敏博, 岡 健司: 亜臨界水分解による FRP リサイクル法, 松下電工技報, Vol. 54, No. 1, p. 23 (2006)
- 12) W. P. Weber, G. W. Gokel: 相間移動触媒, 化学同人, p. 99 (1978)

◆執筆者紹介



吉村 毅

(株) 松下電工解析センター



中川 尚治

先行技術開発研究所



下影 卓二

(株) 松下電工解析センター
理学博士



ト部 豊之

品質部



前川 哲也

電器開発部



井東 達雄

先行技術開発研究所