

亜臨界水分解による FRP の水平リサイクル技術の開発

w グループ ICETT 門真研究室

主任研究員 中川尚治

研究員 卜部豊之 前川哲也 日高 優

瀬戸和夫 宮崎敏博 吹拳昌宏

去来川光男 泉谷卓見 下 嘉男

奥本佐渡士 下影卓二 才本雅子

山下留美 畑 秀樹 坂口仁美

吉村 毅 勝山美紗 藤井七瑠美

開発期間 2002～2004 年度

要 約

処理困難物として問題化してきている FRP をバッチ式亜臨界水分解実験装置を用いて、ラボスケールでの亜臨界水分解技術、再生 FRP 成型技術の開発を実施した。

亜臨界水分解技術としては触媒無添加の樹脂のみの場合に比べて、アルカリ触媒の効果により反応率と樹脂原料の回収率が向上することを確認し、その中でも CaCO₃ が最適であった。CaCO₃ を用いて反応条件を最適化し、反応温度が 330 ℃、反応時間が 40 分でグリコール類を 60%、フマル酸を 23%、回収することに成功した。

再生 FRP 成型技術としては、回収した再生樹脂、無機物を原料として FRP に再成型できる可能性を確認し、回収無機充填材、ガラス繊維粉砕物を用いて実際に再成型した樹脂モデル板で物性評価を行い、新品の無機充填材と同等の強度であることを確認した。

1. 研究開発の目標

浴室ユニットに使用されている FRP (繊維強化プラスチック) は非常にリサイクルが困難で、現状ほとんどが埋め立てられており、処理困難物として全国の自治体の約半数では受け入れられていない。今後、最終処分場建設に伴う環境破壊、最終処分場の枯渇、不法投棄などがますます深刻化していくと予想され、FRP のリサイクル技術の開発が急務である。

FRP リサイクル技術については CO₂ 排出抑制、石油を始めとした資源の循環利用という観点から、元の FRP に戻す水平リサイクルが理想である。そのために強力な加水分解能力を有する亜臨界水により熱硬化性樹脂を分解し、元の樹脂原料に戻し、他の無機物とともに再度 FRP として成型する技術を確認することが本研究の目標である。

本年度の目標はバッチ式亜臨界水分解実験装置を用いて、ラボスケールでの亜臨界水分解技術、再生 FRP 成型技術を確認することである。亜臨界水分解技術については本研究以前の予備検討の段階で、アルカリ触媒による反応促進、グリコール類と有機酸類の回収率向上の可能性が見出されていたので、さらに触媒の検討を実施し、反応条件を最適化することとした。再生 FRP 成型技術については回収されると想定される樹脂成分、実際に反応後、回収された無機物を原料として、FRP を再成型し、再利用の可能性を検討することとした。

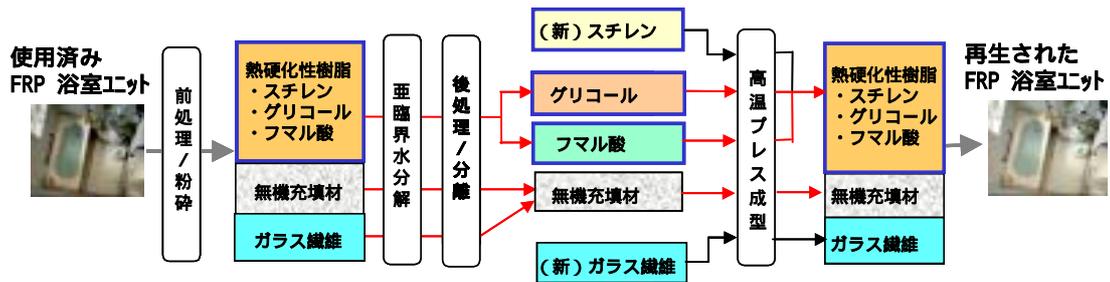


図 1 亜臨界水分解による FRP の水平リサイクル・システムの概念図

2 . 平成 1 4 年度実施内容及び結果

2 . 1 触媒の開発

FRP の熱硬化性樹脂はグリコール類と有機酸類が脱水縮合してエステル結合でつながった主鎖にスチレンで架橋した 3 次元構造を有している。主鎖のエステル結合を亜臨界水で加水分解し、高価なグリコール類と有機酸類を回収することを試みた。グリコール類と有機酸類を原料に当社でモデル樹脂硬化物を作製し、バッチ式亜臨界水分解実験装置を用いて実験した。360 、5 分と 360 、20 分の反応条件において、各種のアルカリ触媒を比較検討した結果が図 2、3 である。

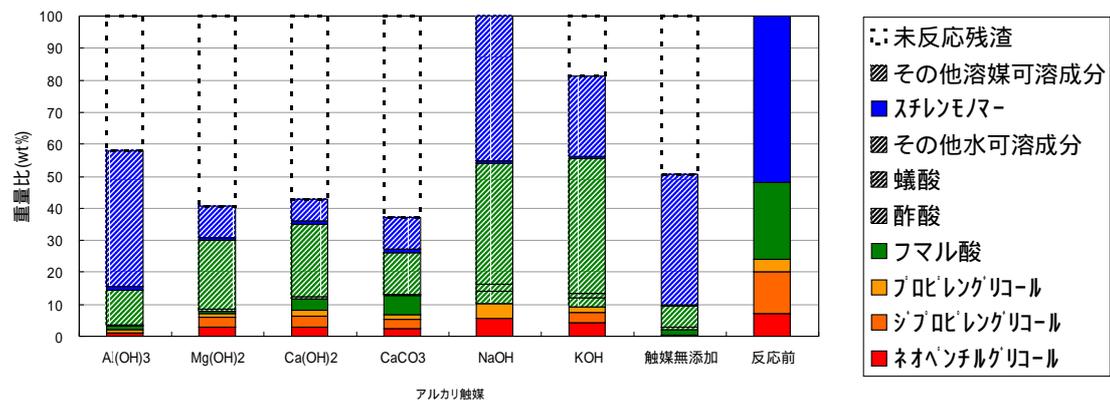


図 2 アルカリ触媒の効果 (360 、5 分)

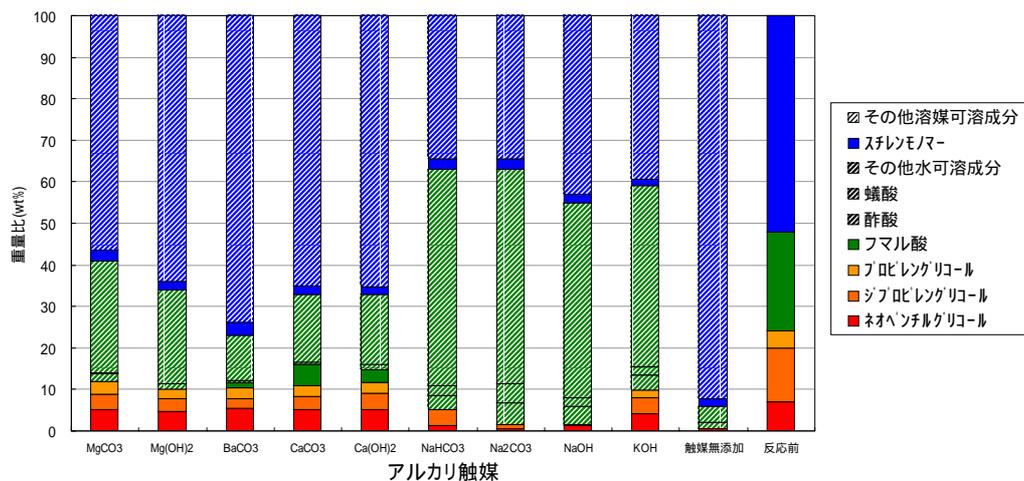


図 3 アルカリ触媒の効果 (360 、20 分)

図 2 (360 、5 分) において、触媒無添加の樹脂のみの場合はグリコール類、フマル酸はほとんど回収されていないが、アルカリ触媒の種類によっては回収率が向上

ている。これは樹脂のみの場合は分解によって生成した有機酸が酸触媒として働き、2次分解反応が起こっているのを、アルカリ触媒が有機酸を中和して抑制しているためと考えられる。反応率も NaOH, KOH では大幅に向上している。

図3 (360、20分) においては、この反応条件ではどのアルカリ触媒も100%反応している。触媒無添加に比較して、 Na_2CO_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 BaCO_3 、 CaCO_3 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ではグリコール類はかなり回収されている。フマル酸の回収率に関しては360、5分、20分とも CaCO_3 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が高く、それ以外のアルカリ触媒ではほとんど回収されていない。グリコール類とフマル酸を合わせた回収率では CaCO_3 が最適であった。

次に NaOH、 CaCO_3 共存下における各モノマー成分の経時変化を図4、5に示す。

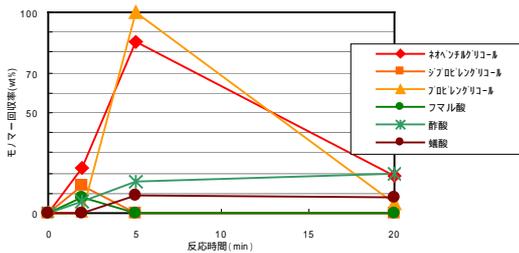


図4 NaOH、360

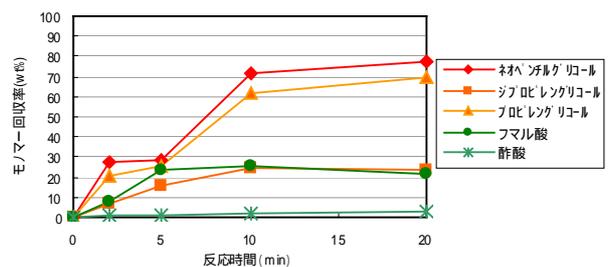


図5 CaCO_3 、360

図4より NaOH の場合は5分でネオペンチルグリコールは85%回収され、20分後には20%まで回収率が低下する。この間に構造的に安定なネオペンチルグリコールでさえも2次分解し、消滅するものと考えられる。トリペンチルグリコールも同様に20分では10%以下まで分解してしまっている。またフマル酸はほとんど回収されていない。これに対し、 CaCO_3 の場合は図5より、時間とともにグリコール類の回収率が増加している。フマル酸については5分で約23%回収され、20分までほぼ一定している。

NaOH では反応性は高いものの、反応後(360、20分)の反応管は写真1(右)に示すようにながりの腐食を示した。反応管(蓋)の底の黒ずんだ部分が腐食部である。 CaCO_3 の場合は写真1(左)に示すように腐食はほとんどなかった。



CaCO_3 共存下

NaOH 共存下

写真1 亜臨界水分解(360、20分)後の反応管(蓋)の内部

以上の結果から、難水溶性のアルカリ触媒が有効であることがわかった。

2.2 反応条件の最適化

CaCO₃ を用いて、反応条件の最適化の検討を実施した。グリコール類、フマル酸の回収率の結果が図6, 7である。図6よりグリコール類の回収率の変化は処理時間40分までは、300以外はほぼ同じ挙動を示している。処理時間が40分以降では350の処理温度のときグリコール回収率が低下している。図7よりフマル酸の回収率の変化は処理時間5分以降では、処理時間、温度条件を変化させても回収率がほぼ20%で一定となっている。これらの結果をグリコール類の回収率と合わせて考慮するとモノマー回収に最適な温度と処理時間は330、40分で、そのときのグリコール類、フマル酸の回収率はそれぞれ約60%、23%であった。

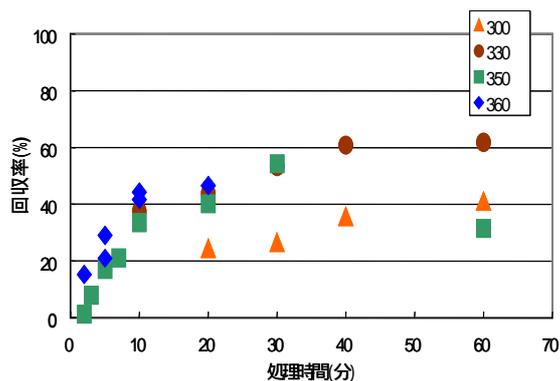


図6 グリコール類の回収率

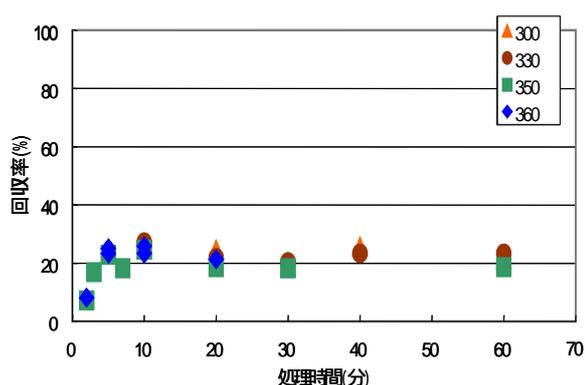


図7 フマル酸の回収率

2.3 回収された無機物の再利用の可能性検討

亜臨界水分解後に回収された無機物（無機充填材および粉碎されたガラス繊維）のFRP原料としての再利用の可能性を検討した。亜臨界水分解によって樹脂成分が取り除かれた後のガラス繊維及び無機フィラーの残さを写真2に示す。



写真2 回収無機物

次に新品の無機充填材、回収された無機充填材及び粉碎ガラス繊維の平均粒子径及び標準偏差を表1に、粒度分布の測定結果を図8, 9, 10に示した。

表 1 回収無機物の平均粒子径と標準偏差

	新品無機充填材	回収無機充填材	回収ガラス繊維粉砕物
平均粒子径 (μl)	3.76	2.44	34.17
標準偏差	0.43	0.81	0.41

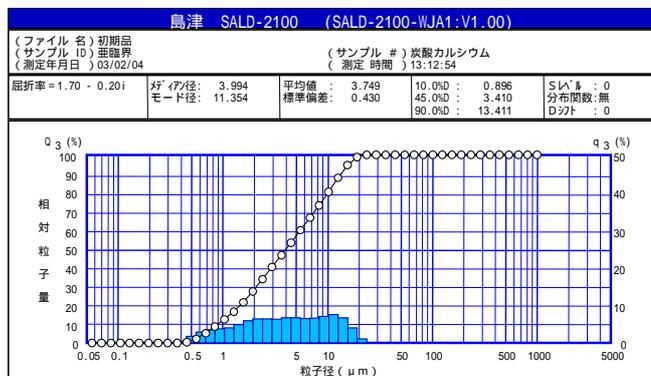


図 8 新品の無機充填材の粒度分布

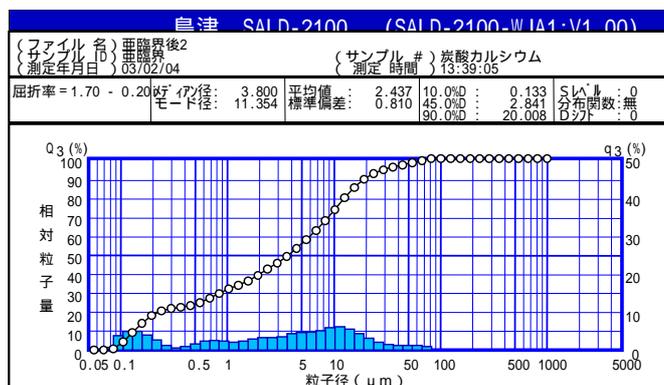


図 9 回収された無機充填材の粒度分布

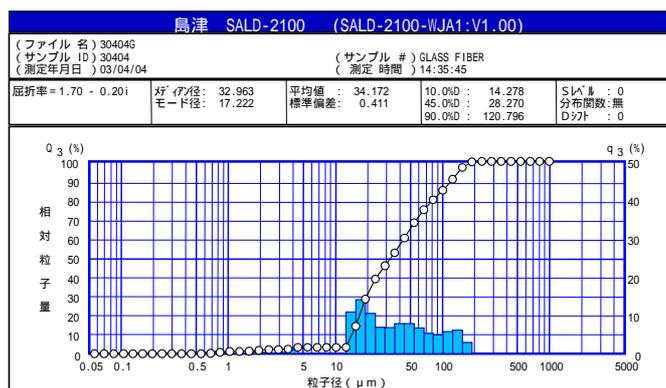


図 10 回収ガラス繊維粉砕物の粒度分布

亜臨界処理後の回収無機充填材は新品と比べると、平均粒子径は多少小さくなっており分布の幅が広がっていることがわかる。また粒度分布が2つのピークを形成している。これは、FRP 成型時のプレスと粉砕によって粒子が破壊され小さくなった（粒子径 0.1 μm のピーク）ものが洗浄、乾燥などの処理によって凝集し、粒子径 20 μm 以上のものも生成し

たと推測できる。回収ガラス繊維粉砕物の平均粒子径は分布幅が比較的、狭くなっている。

2.4 モデル樹脂板による物性評価

回収された無機物と新品の樹脂を用いて、実際に FRP サンプルのモデル樹脂板を作製し、物性を比較した。無機物として、回収した無機充填材、回収したガラス繊維粉砕物、新品の無機充填材を一定量添加後、モデル樹脂板を成型した。今回のモデル樹脂板では、無機充填材の違いをより顕著にするためにガラス繊維を配合していない。比較物性としては、曲げ弾性率、曲げ強度、アイゾット衝撃値を測定した。比較評価結果を表 2 に示した。

回収無機充填材を用いた樹脂板については、新品を用いた場合に比べて曲げ強さは同等、曲げ弾性率は約 10% 低下、アイゾット衝撃値は約 20% 程低下した結果となった。また、回収ガラス繊維粉砕物を用いた樹脂板については、曲げ強さは約 1.3 倍、曲げ弾性率は同等という結果となった。今回実施した物性評価では、回収無機充填材は新品とほぼ同等レベルの性能を有しており、また回収ガラス繊維粉砕物は無機充填材と同等以上の性能をもつことが確認された。

表 2 モデル樹脂板の物性評価

	回収無機 充填材使用 樹脂版	回収ガラス 繊維粉砕物使 用樹脂版	新品無機充 填材使用 樹脂版 A	新品無機 充填材使用 樹脂版 B
無機フィラー含有率	50	40	50	40
曲げの強さ [Mpa]	47.39	58.69	48.54	46.29
曲げの弾性率 [Mpa]	6150	5418	6917	5779
アイゾット衝撃値 [KJ/m ²]	1.72	-	2.11	-

このように回収された無機充填材、ガラス繊維粉砕物は FRP 原料として再成型できる可能性を確認できた。

3. 今後の予定

平成 15 年度は初年度のバッチ式亜臨界水分解実験装置での研究成果を踏まえ、ラボスケールの亜臨界水分解連続プロセス実験装置を設計、製作し、実証実験を行う。またさらなる反応促進、樹脂回収率の向上を目指し、触媒を最適化し、併せて連続プロセスにおける反応条件を最適化する。

上記、亜臨界水分解連続プロセスの反応生成物（樹脂）を基に、再成型するために樹脂成分を最適化し、回収された無機物とともに再度、FRP として成型するプロセスを検討する。