

(山梨県環境科学研究所) ○ 佐野 慶一郎\*・西巻 通代

(神奈川県産総研) 高見 和清・高橋 亮、(日清オイリオグループ(株)) 高柳 正明

(芝浦工業大学大学院) 居初 祐樹・平野 克比古、(金沢大学大学院) 佐藤 芳樹

環境保護の観点から、焼却や埋立て処分されている廃棄プラスチックのリサイクル技術が求められている。

以前より、筆者らは、廃棄する熱硬化性樹脂を植物油中で液相分解し、リサイクルする手法を提唱<sup>1),2)</sup>、現在、植物油中でUP(不飽和ポリエステル)母材のFRP(繊維強化プラスチック)を熱分解する技術を開発している。

今回、菜種油を用いたUPの液相分解において、加圧下と大気下での反応挙動を実験比較した。まず、菜種油の温度に対するUPの分解速度の変化を確認した。さらに、液相分解物のGPC(分子量分布)とFTIR(赤外吸収)スペクトルの測定により、菜種油中でのUPの分解反応を考察した。

## 1. 菜種油による不飽和ポリエステルの熱分解

溶媒には、菜種油(日清オイリオグループ製)を用いた。菜種油は、グリセリンに3種の脂肪酸が結合したトリグリセリドである。FRP母材の試料として、スチレン架橋のオルソフタル酸系UP(ジャパンコンポジット製、図1)を36 mm<sup>3</sup>内に破碎した。実験に用いた反応器を図2に示す。実験手順として、まず、反応器にUPと菜種油(重量比 = 1:3)を入れる。加圧反応では、密閉した

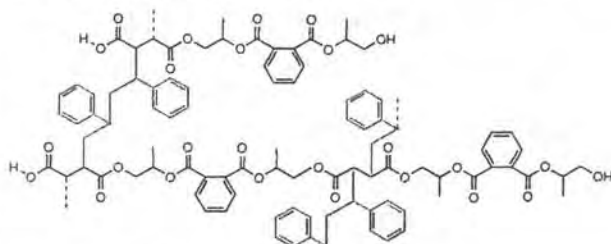


Fig.1 UP cross-linked with styrene.

反応器内を窒素ガスで置換後、さらに窒素ガスを封入し、初期圧力を2 MPaとした。大気反応では器蓋を外した。次いで、菜種油を所定温度まで加熱、所定の時間保持し、UPを反応分解させた。尚、密閉器内では、油温が300~340℃になると圧力は3~4 MPaまで上昇する。図3に菜種油の温度に対するUPの分解速度のアレニウス・プロットを示す。高圧下、大気下ともに、見かけの活性化エネルギーEaは、ほぼ35 kcal/molで正の値を示し、分解は高温になるほど促進することが判る。また、頻度因子Aは、高圧下の方が大気下よりも若干高いことから、高圧下では、液相中の分子間の衝突確率が高まり、反応速度が相対的に高い値になったと推察する。

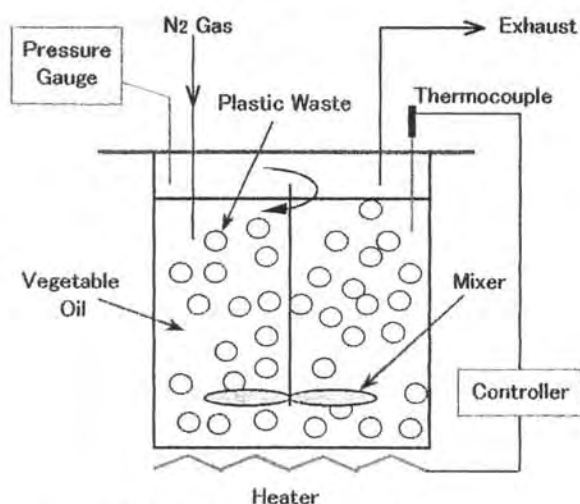


Fig.2 Chemical reactor.

## 2. 液相分解物の化学分析

図4にGPC測定による液相分解物の分子量分布を示す。高圧下は320℃で60分、大気下は同温で180分反応させ、UPを完全に溶解させた。

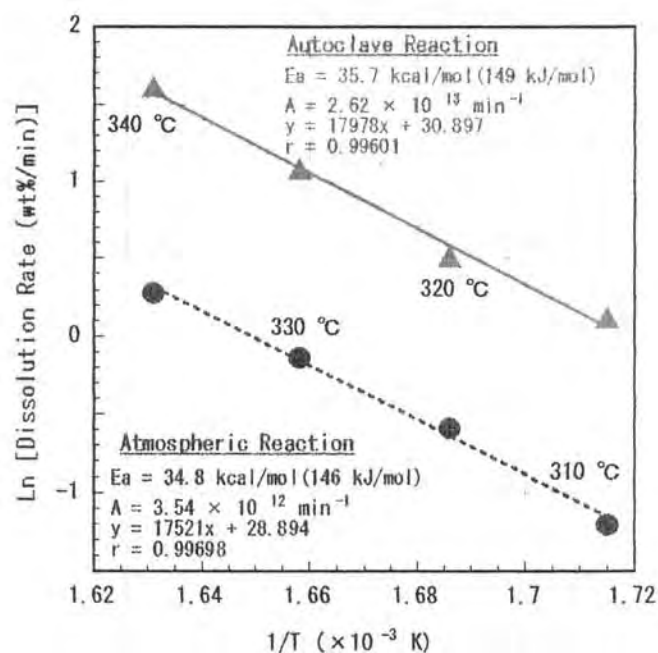


Fig.3 Arrhenius plots of UP dissolution in rapeseed oil.

併せて、バージン菜種油と加熱劣化(前記各分解と同条件)させた菜種油の分子量分布も示す。バージン油の分子量分布は狭く、分子量 1,850 付近にピークを有する。高压下の劣化油では、分解物として分子量 550 に、重合物として分子量 3,650 に低い顕著なピークが現れた。大気下の劣化油では、分解物として分子量 1 千以下の領域に高压下と似た低い緩やかなピークが、重合物として分子量 3 千~6 千にピークを有し、分子量 20 万付近まで広がった大きな分子量分布が出現した。酸素の存在下では、植物油は不飽和脂肪酸の自動酸化(ラジカル連鎖反応)が起こり易く、重合反応が進むことが知られている。

高压下の分解物には、UP が分解した芳香族化合物と思われる分子量 790 のピークと UP 由来の分子量 2,500~10 万領域の分布増加が見られる。大気下の分解物では、劣化油より、UP 由来と推測する分子量 3,500 以下の分布が多少増えたが、高压下で存在した分子量 790 のピークが見られなくなった。

図5に分解物の FTIR スペクトルを示す。高压下では、 $700\sim 750\text{ cm}^{-1}$  と  $1580\sim 1650\text{ cm}^{-1}$  に UP からの芳香族化合物と見られる吸収ピークが認められる。しかし、大気下では、それらピークが明らかに減少している。

これら分析結果より、大気下の反応では、UP から分解した低分子の芳香族化合物の多くは、蒸発し、大気に放出したと推測する。

### 3. まとめ

- (1) 菜種油を用いた UP の液相分解において、高压下、大気下ともに、見かけの活性化エネルギーは、ほぼ同値を示した。大気下に比べ、高压下では、液相での分子間の衝突確率が増し、反応速度は高くなる。
- (2) 本液相反応では、UP の分解と同時に菜種油の解重合(劣化)も同時進行する。菜種油の重合反応は、高压下では、さほど起こらないが、大気下では、酸素の存在により顕著に進行する。
- (3) 本反応において、高压下では、分解物に UP 由来の低分子の芳香族化合物が多く残存する。しかし、大気下では、加熱反応時に芳香族化合物の多くが蒸発する。

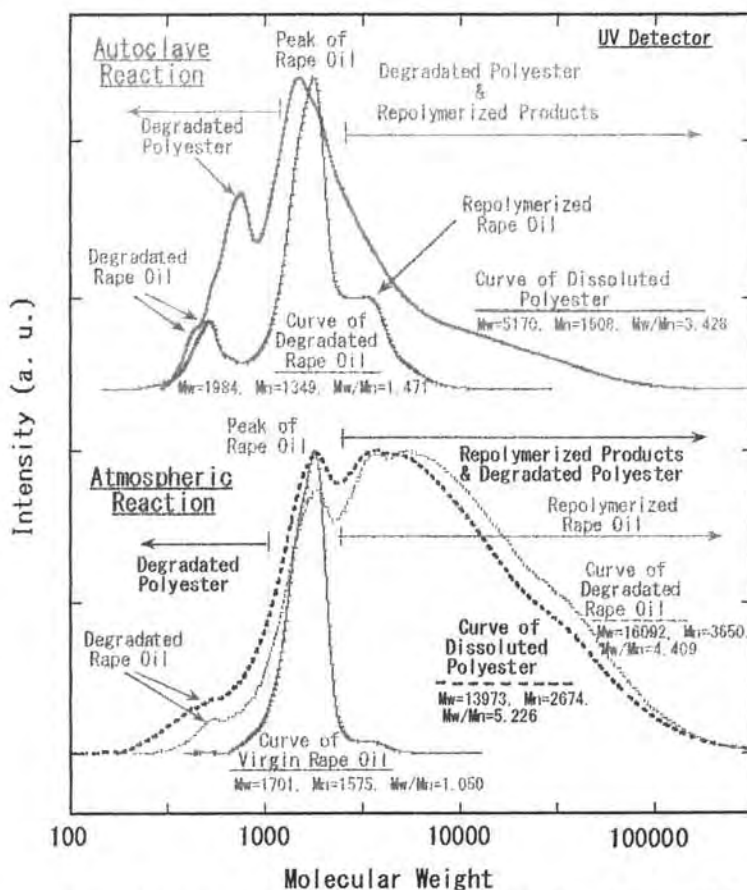


Fig.4 Distribution curves of molecular weight from GPC.

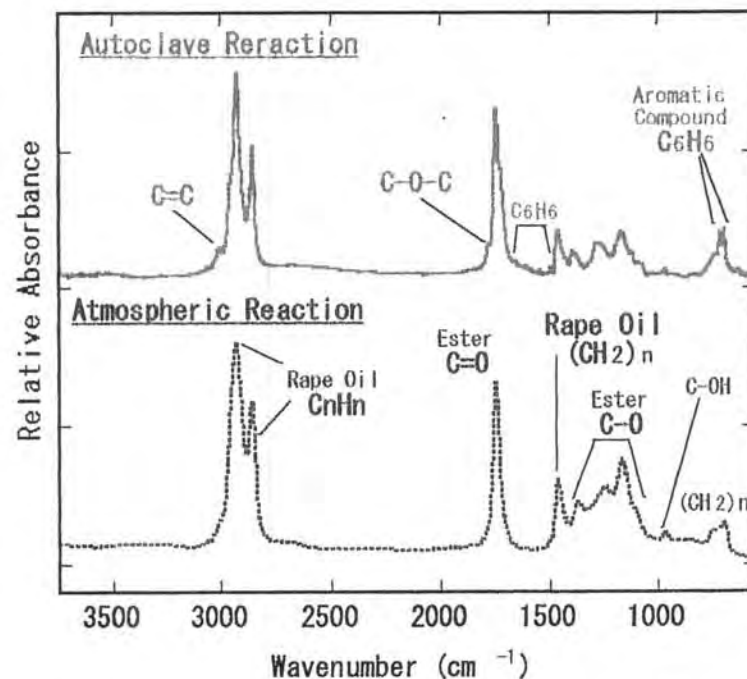


Fig.5 FTIR spectra of UP dissolved with rape oil.

【参考文献】(1) 佐藤 芳樹: 日経メカニカル, No. 517, p.27-29 (1997).

(2) K. Sano et al.: Collection of papers presented at the Polytronic 2003, p.143-146.

\* 連絡先: 山梨県環科研 佐野, TEL: 0555-72-6186, E-mail: sano@yies.pref.yamanashi.jp