

亜臨界水による FRP のケミカルリサイクル

(松下電工) 中川尚治*, 柴田圭史, 井東達雄, 日高優, 広田伸也, 藪ノ内伸晃, 安田雄一郎, 松井絢子

【はじめに】

浴室ユニットなどに使用されている FRP (繊維強化プラスチック) は熱硬化性樹脂なのでリサイクルが困難なため、年間 40 万 t のほとんどが埋め立てられており、石油資源の浪費にもなっている。当社は FRP を熱硬化性樹脂も含めて、FRP に水平リサイクルする技術確立のために、亜臨界水に着目し、研究開発を行ってきた。

亜臨界水による FRP の熱硬化性樹脂のケミカルリサイクルの概念図を図 1 に示す。まず、亜臨界水の非常に高い加水分解能を活用して、熱硬化性樹脂のエステル結合を加水分解する。反応条件を最適化することにより、スチレン架橋部の熱分解をほとんど抑制し、理想的に加水分解を主反応とすることに成功した。その結果、樹脂原料とスチレン-フマル酸共重合体 (SFC) という機能性高分子を高収率で得ることができた。樹脂原料は新品樹脂原料と再度、樹脂化することで UP 樹脂に再生できる。SFC はその分子構造が低収縮剤という FRP 成形用の高価な添加剤に似ており、カルボキシル基末端を疎水化改質することにより、低収縮機能を発現させ、高付加価値化リサイクルする可能性を見出した。

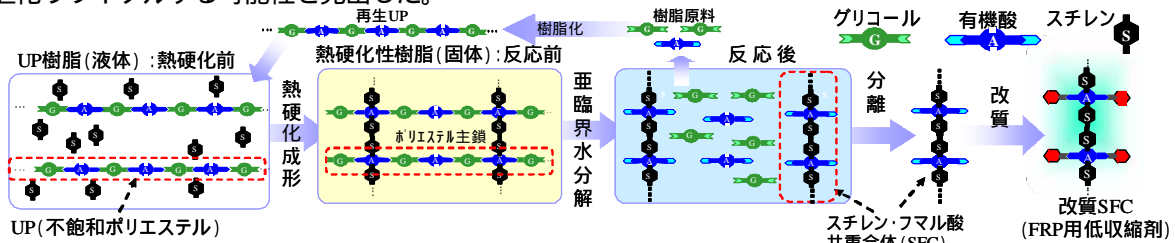


図 1 亜臨界水による FRP の熱硬化性樹脂のケミカルリサイクルの概念図

図 2 に亜臨界水による FRP のケミカルリサイクルのプロセスフローを示す。ガラス繊維と CaCO₃ などの無機充填材を、熱硬化性樹脂で固めた FRP を亜臨界水分解し、熱硬化性樹脂を溶かして、無機物と分離する。濾液中の SFC を分離・改質し、再生低収縮剤として、再生 UP 樹脂、再生無機充填材と共に新品原料と配合して、再生 SMC シートという粘土状の FRP 原料シートを作製する。それを熱硬化成形して FRP に再生する。

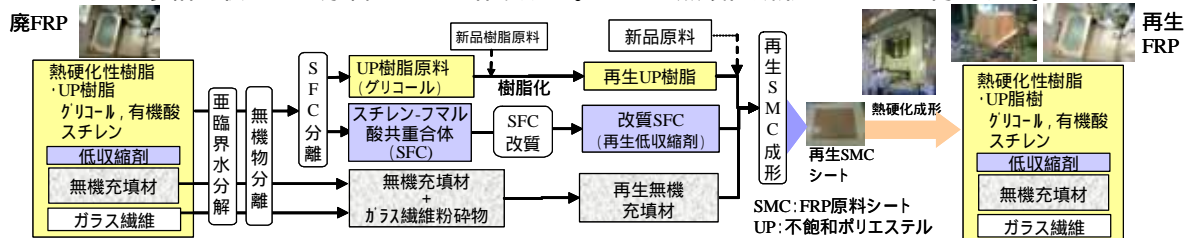


図 2 亜臨界水による FRP のケミカルリサイクルのプロセスフロー

本プロセスの装置化を検討し、図 3 に示すような 1 バッチ、40kg の FRP が処理できる亜臨界水分解ベンチプラントによる実証にも成功した。

本報では 1-オクタノールによる SFC の改質と、得られた改質 SFC を用いて FRP 成形板を試作し、低収縮性能を評価した。また、水からの分離が困難な SFC の 1-オクタノールによる分離の効率化の検討結果についても併せて報告する。

【実験】

分解液サンプルは、FRP サンプル 1g に対し、0.8mol/L の NaOH 水溶液 4g を加え、230、2.8MPa、2h、亜臨界水分解反応させて、無機物を濾過分離した液を用いた。まず、分解液 100g に、10%硫酸を 40g 添加し、SFC を析出させ、懸濁液を得た。SFC の改質反応実験はその懸濁液を濾過、乾燥させて得た SFC 粉末 1g に、1-オクタノール 19g、95%硫酸 0.1g を加え、エステル化反応させ、FT-IR 分析を行った。得られた改質 SFC を市販低収縮剤に配合して、FRP 成形板を試作し、収縮率を測定した。また 90 の熱水に 120h、浸漬した後、外観、色変化を観察し、市販低収縮剤と比較評価した。SFC 分離実験は上記懸濁液に 1-オクタノール 95g を添加し、90、1h、加熱・攪拌した後、冷却し、1h 静置して、1-オクタノール相と水溶液相を分離した。



図 3 亜臨界水分解ベンチプラント

【結果と考察】

図4に1-オクタノールによるSFCのエステル化反応の実験結果を示す。SFC粉末に1-オクタノールを加えて、175、17h、エステル化反応することにより、黒色の改質SFCが得られた。FT-IR分析により、改質前に観られたカルボン酸のピークが消失し、エステルピークが出現することから、ほぼ100%がエステル化されていることを確認した。低収縮機能の発現に必要なスチレンとの相溶性についても確認した。

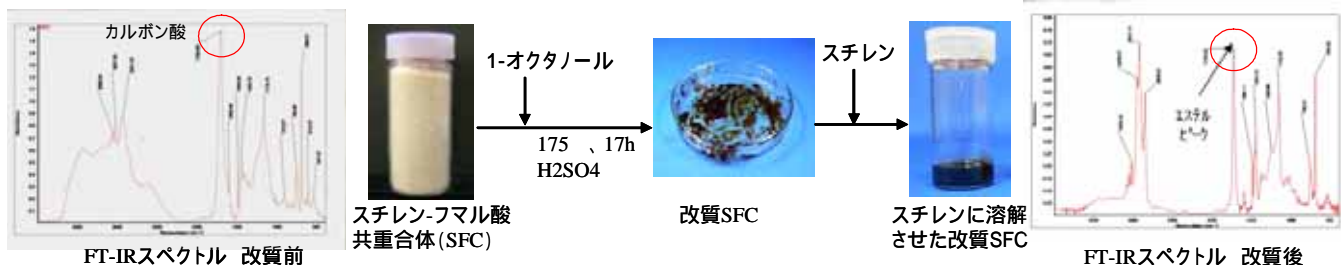


図4 1-オクタノールによるSFCのエステル化反応の実験結果

改質SFCを用いてFRP成形板を試作・評価した結果を表1に示す。改質SFCを50%配合した場合、市販品とほぼ同等の収縮率を達成した。また、熱水耐久試験後の外観、色変化とも市販品と同等であった。

表1 改質SFCの低収縮性能の評価実験結果

	ブランク (低収縮剤無し)	市販 低収縮剤	改質SFC 50%配合
収縮率(%)	0.34	0.20	0.21

1-オクタノールによるSFC分離実験の結果を図5に示す。亜臨界水分解後、無機物を固液分離した反応液中にSFCはナトリウム塩として溶けている。反応液中に溶けているスチレン-マレ酸共重合体Na塩は、硫酸を添加するとSFCとして析出し、懸濁液となるが、水との分離は非常に困難である。フィルタープレスで分離しても、SFC：水は1：9であった。そこで改質剤として用いる1-オクタノールによるSFCの抽出分離を試みた。1-オクタノールを添加し、90に加熱し、1h、攪拌するとSFCが抽出され、冷却して、1h、静置すると1-オクタノール相と水溶液相に分離できた。その結果、SFC：水は1：0.25と大幅な分離の効率化に成功した。

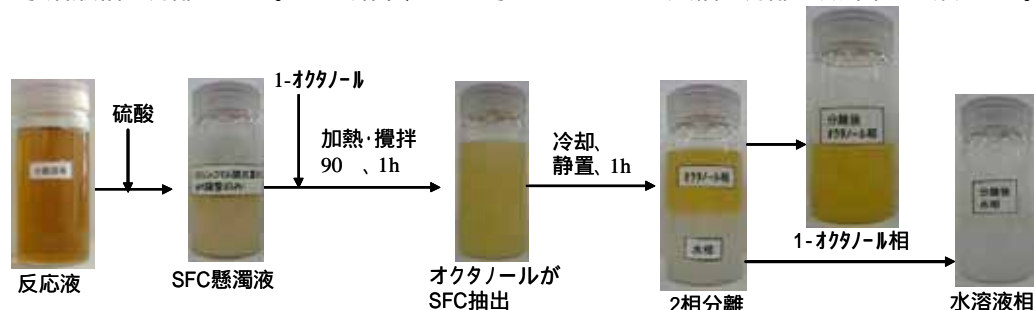


図5 1-オクタノールによるSFCの分離実験

【おわりに】

1-オクタノールによるエステル化改質反応を検討し、ほぼ100%がエステル化されていることを確認し、得られた改質SFCを50%、市販低収縮剤に配合して、市販品とほぼ同等の低収縮性能であることを確認した。また、1-オクタノールを用いたSFCの分離を検討し、水の残存量をSFC：水=1：0.25まで低減し、分離を効率化した。

今後はプロセス条件の最適化、装置のスケールアップを検討し、2012年を目処に年間200t規模のFRP製造工程端材のリサイクルの実用化を目指す。

【謝辞】本研究の一部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、平成18～19年度に実施した。亜臨界水分解の基礎技術は大阪府立大学、吉田弘之教授にご指導頂いた。再生UP樹脂、再生低収縮剤の試作・評価は昭和高分子(株)にご協力頂いた。関係者各位に深謝の意を表します。

【連絡先】〒571-8686 大阪府門真市門真1048 松下電工(株) 先行技術開発研究所10F 0t&研究室
中川 尚治 Tel: 06-6909-5671 FAX: 06-6909-3812 E-mail: taka.nakagawa@mail.mew.co.jp