

# 超臨界メタノール/DMAP を用いた FRP の可溶化反応 によって得られたリンカー成分の熱分解プロセス

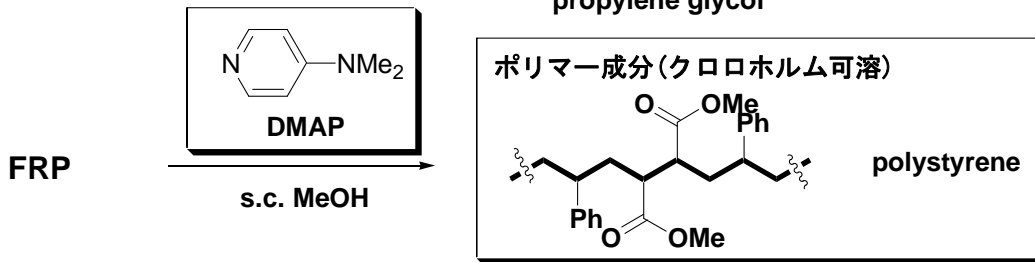
(山口大院・医)。(学) 渡邊健, (正) 上村明男\*, (山口県産業技術セ) 山田和男, 友永文昭

## 1. はじめに

繊維強化プラスチック (FRP) は不飽和ポリエステルにガラス繊維を加えて強化したもので、建材やボートなどに広く利用されてきた。しかし、それらの廃棄物としての処理は問題であり、単なる廃棄ではなく資源リサイクルに向けた適切な処理法の開発が望まれていた。最近われわれは超臨界メタノール中、4-ジメチルアミノピリジン (DMAP) を触媒として作用させると、FRP が容易に解重合し、フタル酸エステルなどのモノマー成分、ポリスチレンなどのリンカー成分、およびガラス繊維などの無機成分に容易に分離分解することに成功した。この方法により、FRP の化学リサイクルに向けた手法の実用化に向けた検討が可能となり、回収したモノマー成分とガラス繊維を使って、再生プラスチックの試作も行った。今回、回収成分としてはこれまで利用法の検討がされてこなかったリンカーを主体とした成分について、そのリサイクルに向けた化学処理について検討を行ったので報告する。

### モノマー成分(メタノール可溶)

dimethyl phthalate  
propylene glycol



ガラス繊維 CaCO<sub>3</sub>

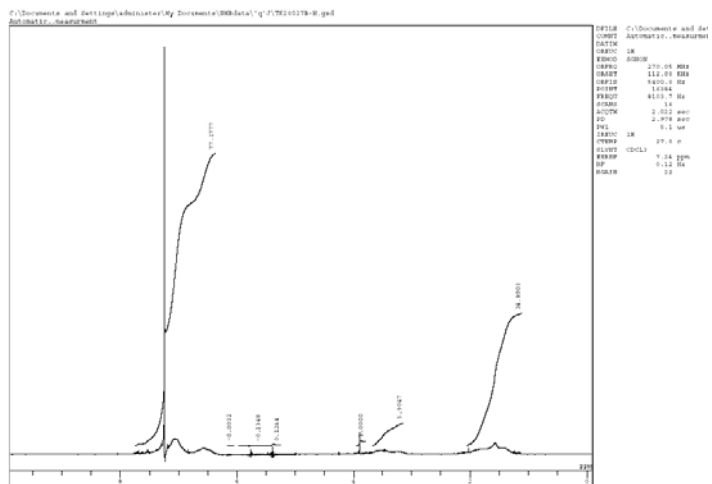
## 2. ポリマー成分の化学的特性

回収されたポリマー成分は、右に示すような淡黄色の固体であり、クロロホルムや酢酸エチルに可溶であった。その NMR スペクトルを右下図に示す。プロトンのシグナルは芳香族領域 (6-8 ppm) と脂肪族領域 (2 ppm 付近) にだけ存在し、このことからこの物質がリンカーとして加えられたポリエチレンに由来する成分であることが推測された。



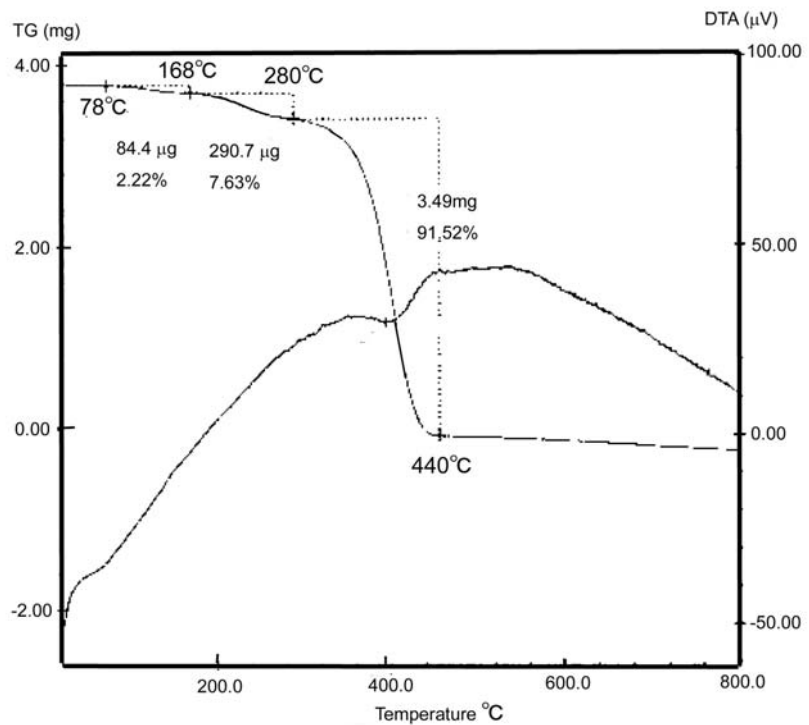
次にこのものの熱分解特性について検討を行った。結果を次ページの図に示す。ポリマー成分は加熱につれて徐々に質量減少が観測された。すなわち、78℃に達したところから徐々に質量減少が始まり、168℃まで加熱すると、2.2%の質量減少が見られた。168℃以上ではさらに質量減少が加速し、280℃まで加熱すると、この間にさらに 7.6%の質量減少が見られた。

この質量減少はさらに加熱を続けることで大きく進み、440℃まで



加熱すると、ほぼ全重量に対応する 91.5%の質量減少が見られた。特に温度が 350℃以上になったところで一気に質量減少することがわかった。440℃でほぼ全重量が失われたため、この温度領域では残渣はほとんど見られなかった。

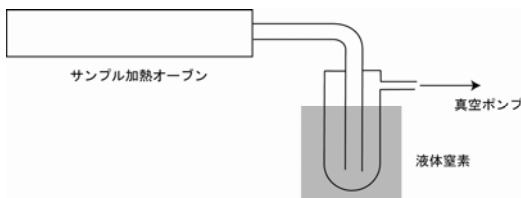
以上の質量減少は、このリンカー成分が 3 つの熱分解過程を経ていることを示している。78℃から始まる質量減少は水またはメタノールが失われたために起こったと推測される。メタノールはリンカーに存在するマレイン酸ユニットがエステル化された部分からの脱メタノールであると考えられる。168℃から 280℃の質量減少は、マレイン酸ユニットのカルボキシル基の脱炭酸に由来することが予想される。リンカーユニットに含まれるカルボキシル基の量は定量はできていないものの、これらはおそらくポリスチレンに対して 10%以内と思われるので、おそらくこの推測は正しいと考えられる。



280℃以上での分解はポリスチレンの解重合反応であると考えられる。このリンカーの主成分がポリスチレンであるために、この分解のためにほぼすべての成分がスチレンモノマーとなって蒸発して重量減少したと考えられる。この分解反応は 300℃以上で速やかに進行した。300℃では 6 時間かかってほぼ全重量が失われたのに対し、350℃では 2 時間以内にすべてのリンカーが熱分解した。333℃ではその中間の 4 時間程度で熱分解が終了することがわかった。現在この熱力学的パラメーターを求めるために、詳細な実験を行い検討している。

### 3. 熱分解生成物の単離・同定

次に熱分解した生成物の同定を目指して、その単離を試みた。装置の概略を下図に示す。リンカー成分をオープン中アルゴン雰囲気下熱分解を行った。350℃～390℃の間で 30 分間熱分解反応を行った。予想結果を表に示す。現在単離した成分の同定を行っている。



時間[h]	温度 [°C]	仕込みポリスチレン量[g]	全回収量 [g]	全収率 [%]
0.5	350	0.5003	0.3960	79.15
0.5	370	0.5008	0.3996	79.79
0.5	390	0.5002	0.3994	79.85

【連絡先】 〒755-8611 山口県宇部市常盤台二丁目 1 6-1 山口大学大学院医学系研究科  
上村明男 Tel : 0836-85-9231 FAX : 0836-85-9231 E-mail : ak10@yamaguchi-u. ac. jp