

イオン液体を利用した FRP の解重合反応 Depolymerization of FRP by using ionic liquids

○学 山本 茂弘 (山口大学) 正 上村 明男 (山口大学)

Shigehiro Yamamoto and Akio Kamimura, Yamaguchi University

Waste fiber-reinforced plastics (FRP) and unsaturated polyesters were readily depolymerized by treatment with ionic liquids. Use of microwave as a heating media effectively progressed the depolymerization, while conventional heating was useless for this purpose. The monomeric material, phthalic anhydride, was isolated by distillation under reduced pressure and the yields reached more than 90%. Glass fiber was recovered as insoluble residue and effective removal of polystyrene, the linker unit of FRP, was achieved under the conditions. Ionic liquids were useful for several times without purification. Thus, a new use of ionic liquids for the plastic chemical recycling was developed.

Key Words: Ionic liquids, waste FRP, depolymerization, microwave

1. はじめに

繊維強化プラスチック (FRP) は軽量かつ頑丈な材料として建材、船舶、浄化槽など我々の生活を支える材料として広く利用されている。しかし、使用後の廃 FRP はそのメリットであった軽量かつ頑丈な特性ゆえに処理が非常に困難で、これまで埋め立てや焼却しか処分法がなく、問題となっていた¹⁾。我々は FRP に対して超臨界アルコールと有機触媒を作用させると、解重合とポリマー成分の効果的な分離が効果的に行うことができ、化学リサイクルに大変有効な手段となることを見いだしてきた²⁾。しかしメタノールなどの超臨界低級アルコールを用いると高压反応容器などの特別な装置が必要になる上、有機溶剤を高温で扱うことによる火災などのリスクに注意を払わねばならない。イオン液体は高溶解性、高反応性、不揮発性、難燃性などのほかの有機溶媒にはみられないユニークな特徴を有している液体であり、最近化学反応の新しいメディアとして大変注目されてきている。我々はこの特性をうまく利用すると、ナイロン6などのプラスチックの解重合も容易に進行することを見いだした³⁾。また、イオン液体のカチオン部分を工夫することで、解重合に適したイオン液体を開発することにも成功した⁴⁾。そこで、FRP の解重合にイオン液体を用いることができれば、超臨界流体を用いた方法にはない便利な方法論を展開できる可能性がある。そこで FRP のイオン液体を使用したより簡便な解重合の方法を検討した。

2. イオン液体を用いた解重合

ナイロン6の解重合反応でイオン液体を用いたとき同様の方法で、FRP フレーク (約 5 mm 角) をイオン液体中に混合し、砂浴を用いて 300°C に加熱してみた。数時間反応させてみたが、FRP はほぼその形をとどめており、反応がほとんど起こっていないことがわかった。加熱方法をマイクロウェーブによる方法に変えてみた。家庭用電子レンジを使用してイオン液体と FRP の混合物を加熱してみたところ、今度は FRP が溶け出しているのがわかり、解重合反応が起こっていることが期待された。反応終了後、混合物をろ別したところ、プラスチックのこびりつきの少ない比較的きれいなガラス繊維が得られた。すなわち、FRP はイオン液体中でマイクロウェーブを使って数分程度加熱すると、解重合反応ができることが明らかとなった。得られた反応混合物を約 150°C で真空蒸留すると、モノマーである無水フタル酸が留去分離できた。すなわちイオン液体を用いた解重合反応ではマイクロウェーブによる加熱が大変有

効であり、ガラス繊維のみならずモノマーである無水フタル酸の回収もできることがわかった。しかし、家庭用電子レンジでの加熱では、反応温度制御が困難であり、再現性よく反応条件の最適化が行えなかった。また反応中に加熱しすぎによるものであると考えられる露出したガラス繊維の先端からスパークが発生することが観察された。そこで、温度制御可能なマイクロウェーブ加熱装置を使った実験を行った。



Scheme.1 Depolymerization of FRP

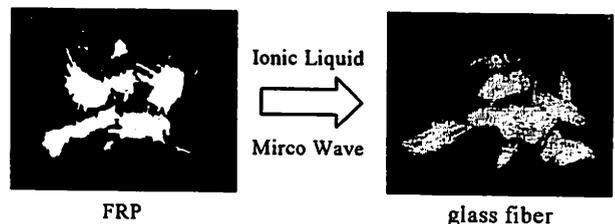


Fig.1 Original FRP chips and the material obtained after the depolymerization reaction in ionic liquids.

3. 反応条件の検討

温度制御可能なマイクロ波反応装置を使用して反応条件の検討を行った。Table.1 にイオン液体の PP13TFSA を用いて反応温度の条件検討を行った結果を示す。

300°C や 320°C では不飽和ポリエステル部分の解重合は進行するものの、得られた残渣にはガラス繊維と樹脂片がこびりついたものが得られ、リンカー由来のポリスチレンの分解を効果的に進行させるには温度が不十分であった (entry 1-3, Fig. 2)。

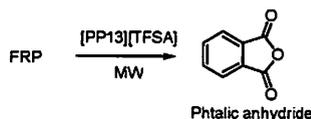


Fig.2 Residue of the depolymerization reaction.

しかし反応温度を 340°C にあげることで、ポリエステルのみならずリンカーの効果的な分解が達成でき、ガラス繊維

を比較的純粋な形で分離することが可能となった。たとえば FRP をイオン液体中 340℃ で 2 分間マイクロウェーブ加熱したところ、4.8wt% の無水フタル酸と 51wt% の未分解物（主にガラス繊維）を得ることができた (entry 4)。反応時間は 2 分間で充分であり、10 分にのぼしても結果に大きな差は見られなかった (entry 5)。360℃ では分解はできたが、無水フタル酸の回収率は低下した (entry 6)。

Table.1 Depolymerization of FRP in ionic liquids by heating microwave.

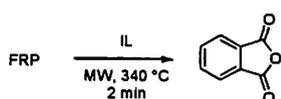


entry	temp. (°C)	time (min)	Phthalic anhydride (wt%)	residue (wt%)	recovery of IL (wt%)
1	300	2	4.9	83	102
2	320	2	5.0	67	100
3	320	10	3.7	58	107
4	340	2	4.8	51	105
5	340	10	0	53	97
6	360	2	2.3	48	105

FRP 0.3g, [PP13][TFSA] 1ml, heatup time 1.5 min

次にイオン液体の種類について検討した (Table.2)。対アニオンが TFSA であるイオン液体を用いると、解重合反応はいずれもスムーズに進行し、モノマーの無水フタル酸を収率よく与えた。

Table.2 Use of various ionic liquids for the depolymerization reaction.



entry	IL	Phthalic anhydride (wt%)	residue (wt%)	recovery of IL (wt%)
1	[PP13][TFSA]	5.1	56	103
2	[TPMA][TFSA]	3.4	57	104
3	[bmim][TFSA]	3.4	63	104

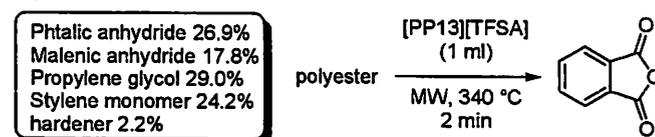
FRP 0.3g, IL 1ml, heatup time 1.5 min

4. モノマーの回収率

詳細なモノマーの回収率を調べるために、モノマー組成が明らかとなっているポリエステル解重合を検討した。Table.3 にはイオン液体を [PP13][TFSA] を用いて、組成がわかっている不飽和ポリエステル解重合反応を 5 回行った結果を示す。

この不飽和ポリエステルには 26.9wt% の無水フタル酸が用いられていたが、解重合反応ではいずれの場合でも 22wt% から 32wt% の無水フタル酸の回収ができた。これは使用量から見積もると、83-119% の無水フタル酸回収率となり、5 回の解重合ではトータルで 98% の無水フタル酸の回収ができたことがわかった。このように本解重合法を用いると無水フタル酸は効率よく得られており、最終的には含まれる無水フタル酸をほぼすべて回収することができることが明らかとなった。またスチレンモノマーはモノマー単離の際に行う真空蒸留において、液体窒素トラップ内で少量検出されたが、定量的に回収することはできなかった。一方、それ以外のモノマー成分であるプロピレングリコールおよび無水マレイン酸は蒸留によって回収・検出できなかった。

Table.3 Depolymerization of unsaturated polyester in ionic liquids.

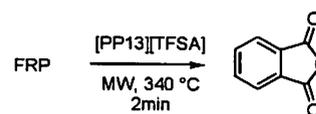


times	polyester (g)	Phthalic anhydride		
		g	wt%	yield (%)
1	0.1941	0.0430	22	83
2	0.2029	0.0514	25	94
3	0.1969	0.0555	28	105
4	0.1951	0.0624	32	119
5	0.2015	0.0479	24	92
total	0.9905	0.2602	26	98

5. イオン液体の再利用

イオン液体を用いた解重合は速やかに進行し、新しいプラスチック化学リサイクルの方法を提供すると考えられるが、現状ではイオン液体は高価であるので、イオン液体を繰り返し利用することでこの問題を克服することが求められる。そこで、本解重合法についてイオン液体の特性である再利用性について検討した。Table.4 にイオン液体 [PP13][TFSA] を用いて FRP を 10 回繰り返し解重合した時の結果を示す。

Table.4 The recycling use of the ionic liquid for the depolymerization reaction.



times	Phthalic anhydride (wt%)	residue (wt%)	recovery of IL (wt%)
1	5.1	56	103
2	6.7	68	105
3 ^a	5.4	53	109
4 ^a	7.9	53	113
5 ^a	5.4	43	112
6 ^a	8.3	48	114
7 ^a	9.4	41	115
8 ^a	14.4	49	115
9 ^a	6.4	47	117
10 ^a	5.4	47	118

FRP 0.3g, [PP13][TFSA] 1ml, heatup time 1.5 min, ^a heatup time 3 min

このようにイオン液体は少なくとも 10 回は繰り返して、解重合反応に使用することができた。いずれの場合も効率よくモノマーが回収できた。イオン液体は繰り返し使用していく内に分解物の残渣が蓄積していったが反応に影響はなかった。

参考文献

- 1) Technology for Feedstock Recycling of Plastic Wastes, Research Association of Feedstock Recycling of Plastics, Japan, Ed. CMC books, Tokyo, Japan, 2005.
- 2) Kamimura, A.; Yamada, K.; Kuratani, T.; Oishi, Y.; Watanabe, T.; Yoshida, T.; Tomonaga, F. *ChemSusChem* 2008, 1, 845.
- 3) Kamimura, A.; Yamamoto, S. *Org. Lett.* 2007, 9, 2533.
- 4) Kamimura, A.; Yamamoto, S. *Chem. Lett.* 2009, 39, 1016.