

報 文

FRP 亜臨界水分解物の低収縮剤への高付加価値化リサイクル

吉村 毅*・中川 尚治**・卜部 豊之***・前川 哲也****・井東 達雄**

概 要

リサイクルが困難な FRP (繊維強化プラスチック) を亜臨界水を利用して分解し、無機物を除去したろ液からのスチレン-フマル酸共重合体の分離を検討した。親水性が高いため、分離が困難なスチレン-フマル酸共重合体をメチルイソブチルケトンや酢酸プロピルを添加することにより、分離することに成功した。スチレン-フマル酸共重合体の再利用用途を検討し、その構造が FRP 用の市販低収縮剤と似ていることに着目した。しかし FRP 用の低収縮剤はスチレンとの相溶性が必要であるが、スチレン-フマル酸共重合体はほとんどの有機溶媒に不溶であった。唯一、カルボン酸塩の状態にすれば水に可溶となるので、水溶性改質剤である 1,3-ジクロロ-2-プロパノール、および、エピクロロヒドリンを利用したエステル化によりスチレンと相溶性のある改質を検討した。その結果、反応は進行するがスチレンには依然として不溶であった。水溶液中に存在するスチレン-フマル酸塩共重合体と非水溶性改質剤であるベンジルクロライドを反応させるために相間移動触媒を利用した結果、エステル化は進行し、得られた改質ポリマをスチレンに可溶化させることにも成功した。その改質ポリマと市販低収縮剤とを比較し、改質ポリマが同様の低収縮効果を発現することを確認した。これはスチレン-フマル酸共重合体を構成している原料の価格と比べると、5~10 倍もの付加価値があり、従来にない高付加価値化リサイクルになる。

1. 緒言

浴室ユニットなどに使われている FRP (繊維強化プラスチック) は軽量で高強度なため幅広く使われている。しかし、マトリックス樹脂が熱硬化性樹脂であるため再成形不可能で、また無機物比率が約 70 % と多く自己燃焼しないため、リサイクルが非常に困難である。このため、年間約 40 万 t 排出される廃 FRP の処理についてはほとんどが埋め立て処分されているのが現状である。

FRP のリサイクル技術としてはセメント原燃化技術¹⁻³⁾が実用化されているが、無機物はセメントの原料にな

るものの、樹脂は燃料にしかない。また次世代の取組みとして FRP のケミカルリサイクルの研究も活発化してきているが⁴⁻⁹⁾、浴室ユニットのような付加価値が高く汎用的な FRP に再利用できる技術は実用化されていない。

本研究はこれらの問題点を解決する手段として、熱硬化性樹脂も含めた再資源化(マテリアル・リサイクル)技術が重要であると考え、亜臨界水に着目し、FRP に水平リサイクルできることを目指したものである。亜臨界水は臨界温度未満の高温・高圧の水であり、加水分解能が非常に高いことが知られている。そのため、ほかのケミカルリサイクル手法に比べて、熱硬化性ポリエステル樹脂のエステル結合を効率的に分解でき、グリコールと有機酸の樹脂原料モノマを変質させずに高収率で回収・再利用が可能である¹⁰⁾。また、スチレン架橋部はスチレン-フマル酸塩共重合体として存在していることが確認されていた。本研究を踏まえた

* 株式会社松下電工解析センター 材料分析事業部
〒571-8686 大阪府門真市門真 1048

** 松下電工株式会社 先行技術開発研究所
エコプロセス研究室
〒571-8686 大阪府門真市門真 1048

*** 同 品質部 車載品質推進 Gr

**** 同 新規商品創出技術開発部 電器開発部

FRP 水平リサイクル全体の概念図を Fig.1 に示す。

亜臨界水分解処理後の水溶液中に分散しているポリマ成分は、アルカリ水溶液中においてスチレン-フマル

酸 K (カリウム) 塩共重合体の形でイオン化して水中に分散しており、pH 調整によりスチレン-フマル酸共重合体とし、固形分として析出する。しかし pH 調整の途中で析出したスチレン-フマル酸共重合体が、水を含んで膨潤しスラリー状態となって分離操作ができなくなるという問題があった。

そこで本稿では、亜臨界水分解後の水溶液からスチレン-フマル酸共重合体の分離の効率化のために加溶媒操作による脱水を試みた。

回収されるスチレン-フマル酸共重合体の再利用用途としては、その構造が FRP 用に市販されている低収縮剤と似ているため、同様の機能が発現するのではないかと考えた (Scheme 1,2)。

不飽和ポリエステル (UP) 樹脂は硬化反応時に数%~10%程度、体積収縮することが知られており、これが成形品の寸法安定性や表面平滑性を低下させたり、強度低下やクラック、われの発生原因の要因となる。低収縮剤とはそれを防ぐために硬化収縮する体積を補う目的で必須成分として配合されている。

低収縮剤としての機能は、架橋剤であるスチレンモノマに溶解可能なポリマが UP 樹脂中に相溶している状態から、UP 樹脂とスチレンとの架橋反応に伴って、反応に関与しないポリマが相分離することにより自由体積の増加が起ることで発現する。したがってスチレン-フマル酸共重合体を低収縮剤へと水平リサイクルするには、スチレンとの相溶性が必要である。しかしスチレンにはもちろん、ほとんどの有機溶媒には溶解しない。

そこでスチレン-フマル酸共重合体のフマル酸の部位を改質することによって、スチレンへの溶解性改善を図り、低収縮剤としての再利用について検討した結果を報告する。

2. 実験

2.1 スチレン-フマル酸共重合体の回収

FRP を、アルカリ触媒として KOH の存在下で 230°C 4 時間亜臨界水分解させた。亜臨界水分解後のガラス

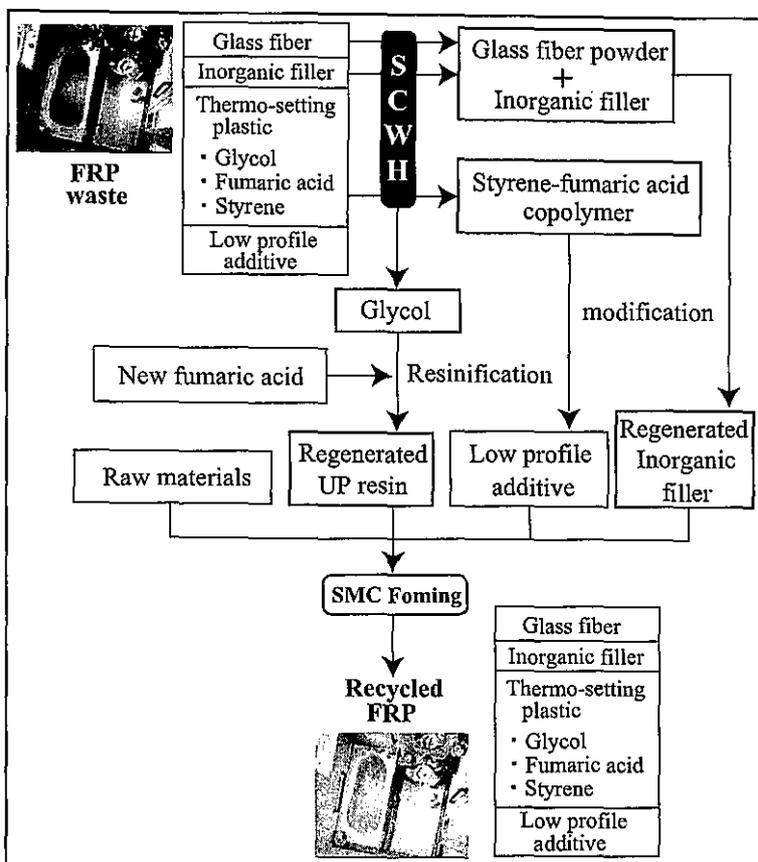
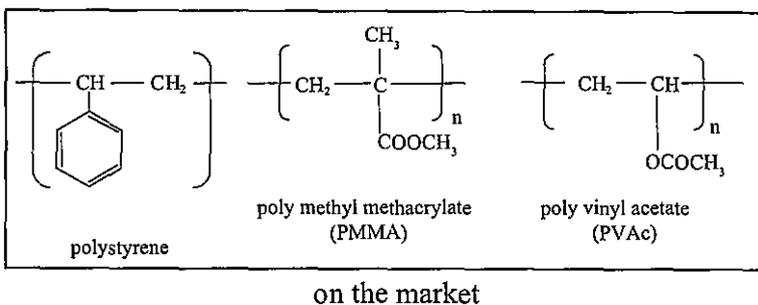
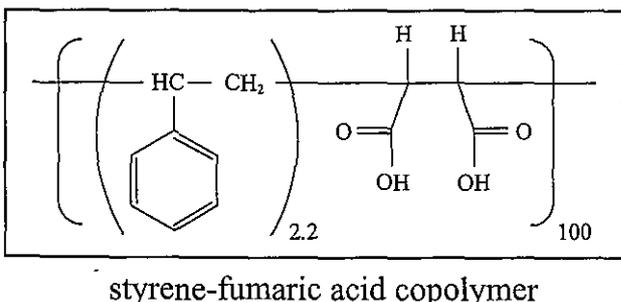


Fig.1 FRP horizontal recycling concept using sub-critical water hydrolysis



Scheme 1 Examples of low profile additive on the market



Scheme 2 Structural formula of styrene-fumaric acid copolymer

繊維や無機フィラーなどの無機固形分をフィルタプレスで圧搾・濾過して、無機物を分離し、有機物を含む濾液を得る。濾液の pH 調整工程で、pH が酸性でスチレン-フマル酸共重合体が水を含んだ固体として析出する。この状態でスチレン-フマル酸共重合体を単離するとスチレン-フマル酸共重合体に含まれている水に溶けている UP 樹脂の原料である有価成分のグリコールが損失する。それを抑制するために加溶媒操作により、スチレン-フマル酸共重合体に含まれる水を脱水させ、乳白色粉末として分離回収する。添加する溶媒種及びその使用量については、(1) 分離されたスチレン-フマル酸共重合体量 (分解溶液中の濃度に換算)、(2) スチレン-フマル酸共重合体の分離性、

により評価した。一連の処理をスチレン-フマル酸共重合体分離装置を用いて実施した (Fig.2)。また、ろ液は中和処理したのち、グリコールを分離回収した。

2.2 スチレン-フマル酸共重合体の改質

2.2.1 改質剤の検討

2.1 において回収されたスチレン-フマル酸共重合体をスチレンに溶解させるための改質剤として、1,3-ジクロロ-2-プロパノール、エピクロルヒドリン、および、ベンジルクロライドを用い、エステル化の条件およびスチレンへの溶解性を検討した。

2.2.2 スチレン-フマル酸共重合体改質物の構造解析

2.2.1 において改質されたスチレン-フマル酸共

重合体改質物の構造解析として赤外 (IR) 分光分析にサーモニコレ社のフーリエ変換赤外分光分析装置 (Magna550) を利用した。

2.3 機能評価

2.3.1 樹脂板での簡易評価

ステンレス板に 100mm 角のポリテトラフルオロエチレン製の型 (厚み 2mm) を設置し (Fig.3)、UP 樹脂とスチレン、および、低収縮剤を配合したワニスをし込み、別のステンレス板で挟みこみ、約 100°C-2hr で硬化させて得られた樹脂板の寸法変化により低収縮剤としての機能を評価した。

2.3.2 SMC 成形板での評価

2.3.1 の樹脂板で機能発現が見られた系に関して、ガラス繊維や無機フィラーなどの無機物を含む SMC 成形板を作製し、実際の FRP として機能評価した。

3. 結果及び考察

3.1 スチレン-フマル酸共重合体の回収

亜臨界水分解後は、樹脂成分はすべて水に溶け、ガラス繊維や無機フィラーなどの無機物だけが固形分として残った。フィルタプレス後の濾液中に存在するスチレン-フマル酸共重合体の回収を溶媒を添加せずに pH3 に調整してもスチレン-フマル酸共重合体

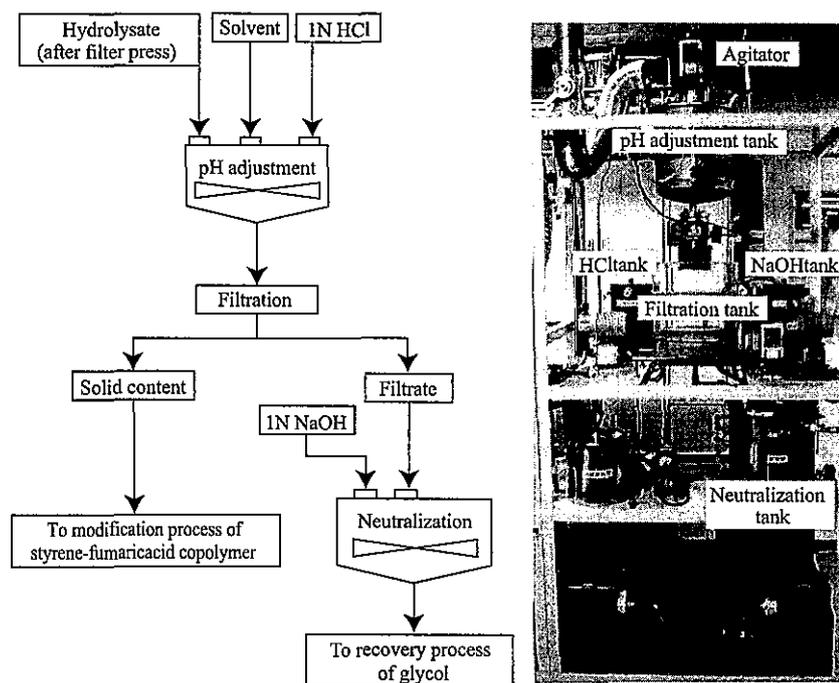


Fig.2 Separation flow and facilities of styrene-fumaric acid copolymer

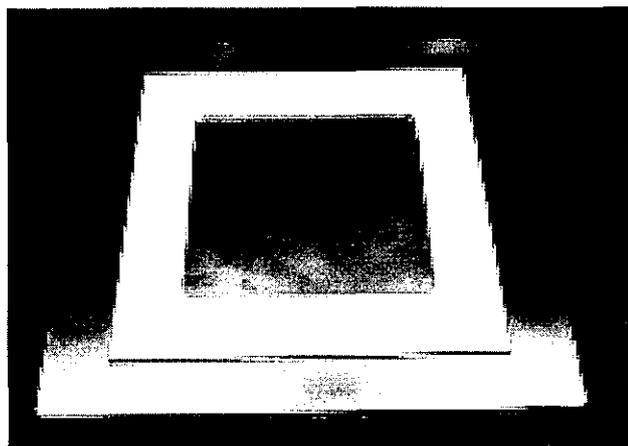
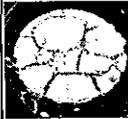


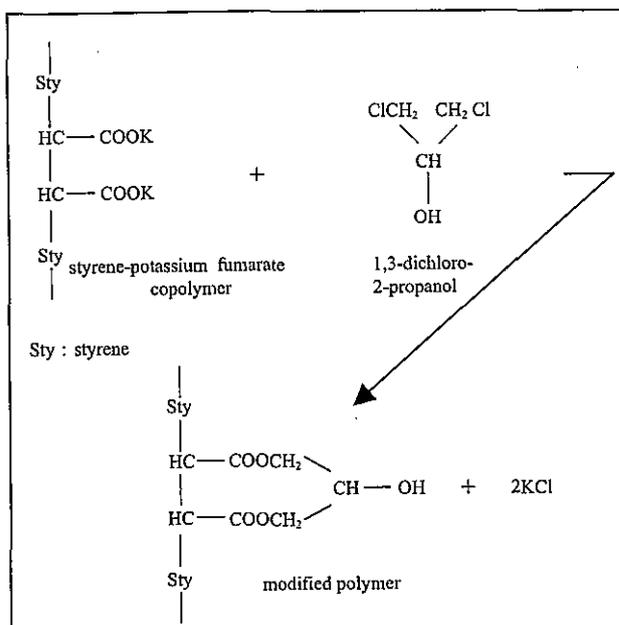
Fig.3 Simplified evaluation tool

Table 1 Solvent list

No.	solvent	boiling point (°C)	solubility
1	hexanol	157.9	0.59g/100ml
2	ethyl acetate	77.1	8.7g/100ml
3	2-ethyl-1-hexanol	184.7	0.07% (25°C)
4	3,5,5-trimethylhexanol	194.0	insoluble
5	methyl isobutyl ketone	118.0	1.91g/100ml
6	n-propyl acetate	101.8	2.3wt%
7	4-methyl-2-pentanol	131.6	2g/100ml
8	3-methoxybutyl acetate	171.0	7g/100ml
9	diisopropyl ether	68.4	slightly soluble
10	isopropyl acetate	85.0	2.9wt%
11	n-butyl ether	142.0	0.03wt%
12	n-pentyl acetate	149.0	slightly soluble
13	isoamyl alcohol	11.7	2.5g/100ml
14	isobutyl acetate	118.0	0.67g/100ml

Table 2 Experimental result

	2-ethyl-1-hexanol	3,5,5-trimethyl hexanol	n-propyl acetate	methyl isobutyl ketone
recovery ratio (wt%)	3.93	3.97	2.99	2.99
separability	 △	 △	 ○	 ○



Scheme 3 Esterification with 1,3-dichloro-2-propanol

の沈降は、ほとんどみられなかった。

そこで、脱水溶媒の選定を(1)非水溶性液体(2)構成元素は、C、H、Oからなる(NやSなどは後工程での副作用を懸念して除外)の観点から、エステル、ケトン、アルコール類からとした。候補として抽出した溶剤とその沸点、水に対する溶解度をTable 1に示す。

脱水性能は溶媒の種類にはあまり関係せず、水に対する溶解度が0.5~2wt%程度の溶媒を添加することによって、スチレン-フマル酸共重合体の脱水が可能であることがわかった。Table 2に結果が良好な4種類の溶媒の評価結果を示す。その中でも回収率と分離性から、酢酸プロピルとメチルイソブチルケトンが有用であった。

3.2 スチレン-フマル酸共重合体の改質

3.2.1 スチレン-フマル酸共重合体の再溶解

3.1において分離回収することで精製されたスチレン-フマル酸共重合体は、ほとんどの有機溶媒に溶解せず、固液反応では時間がかかるため、KOHを利用し、カルボン酸塩とし、水に再溶解させたスチレン-フマル酸塩共重合体を低収縮剤への改質の出発原料とした。

3.2.2 水溶性改質剤の検討

3.2.2-1 1,3-ジクロロ-2-プロパノールの検討

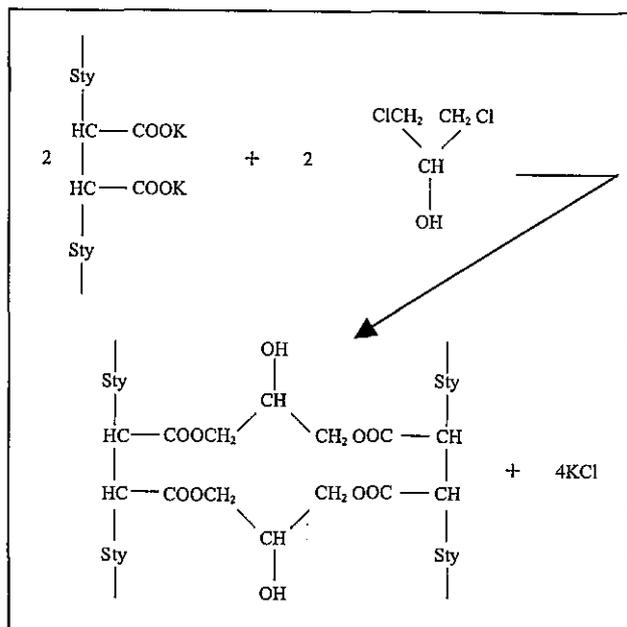
1,3-ジクロロ-2-プロパノールは100mlの水に対し、10g以上溶解するため、Scheme 3に示すようなエステル化による改質反応を検討した。

反応により親水基量が1/2となることにより、スチレンへの溶解性が改善されるのではないかと考えた。改質剤をスチレン-フマル酸共重合体の官能基に対し5倍当量配合すると100°C-8hr条件下でエステル化は可能であった。しかし改質ポリマは依然としてスチレンには不溶であった。

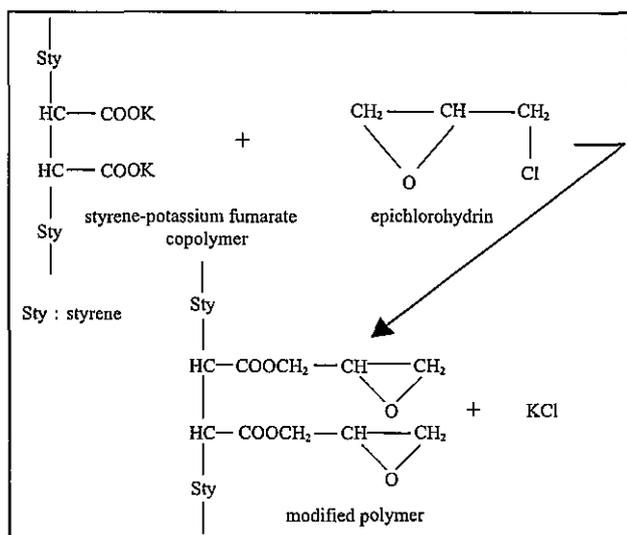
1,3-ジクロロ-2-プロパノールは、2官能性の改質剤であり、分子間でエステル化を引き起す、すなわち、架橋剤として働き、高分子量化を招いていると類推される(Scheme 4)。

3.2.2-2 エピクロルヒドリンの検討

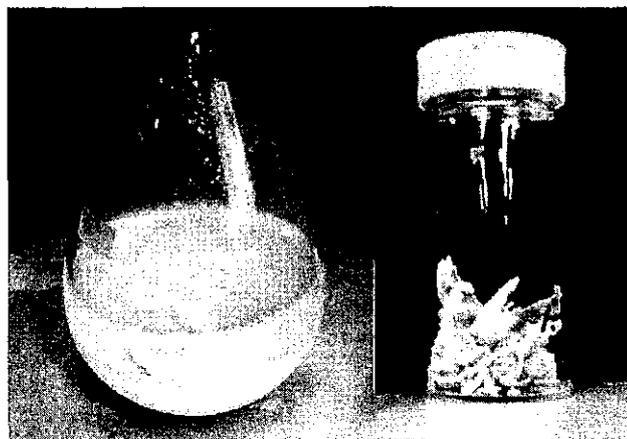
エピクロルヒドリンは100mlの水に対し、6g程度



Scheme 4 Estimated mechanism of building network



Scheme 5 Esterification with epichlorohydrin



(a) after rt-90hr reaction

(b) modified polymer

Fig.4 Eight times equivalent blend series

溶解するため、同様の方法でエステル化を検討した (Scheme 5)。

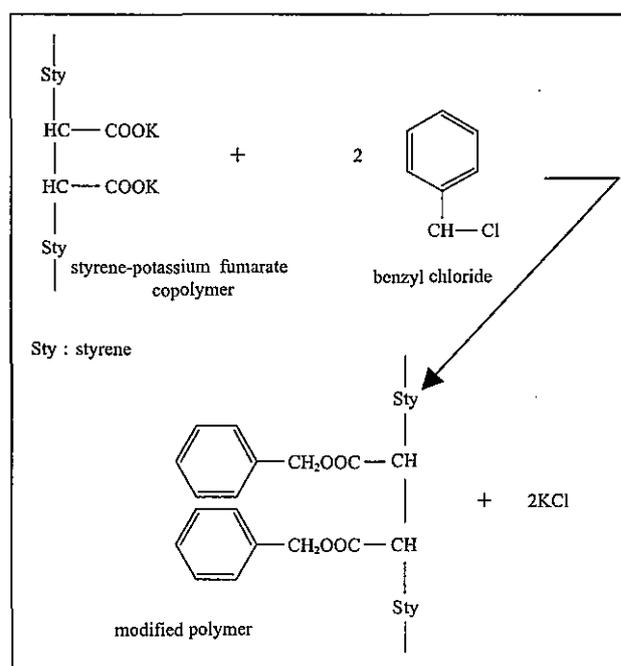
スチレン-フマル酸共重合体の官能基量に対し、改質剤を多量に配合すると室温条件下でも反応が進行し沈殿物として改質ポリマが回収可能であった (Fig.4)。しかし改質ポリマはやはりスチレンに不溶であった。

反応中間体からの閉環 (脱 KCl) によるエポキシ基の再生が部分的に起らず、別のエポキシ基と反応していること、また、閉環したエポキシ基の一部もさらに反応していることにより、高分子量化を招いていると類推される。

3.2.2-1, 2 の結果から、副反応を引き起こす恐れのある改質剤や多官能性の改質剤では改質反応は進行しても高分子量化を招き、スチレンへの溶解性改善には繋がらないことが類推された。また、多量の改質剤を要することにより、改質反応後の反応液から未反応の改質剤を抽出しリユースしなければならないため、触媒を利用するなどにより当量の改質剤での改質が必要であることも示唆された。

3.2.3 非水溶性改質剤：ベンジルクロライドの検討

スチレンへの溶解性改善には、単官能性であり、かつ親油性の高い芳香族系の改質剤が望ましいと考え、ベンジルクロライドによるエステル化を検討した (Scheme 6)。しかし、ベンジルクロライドは非水溶



Scheme 6 Esterification with benzyl chloride

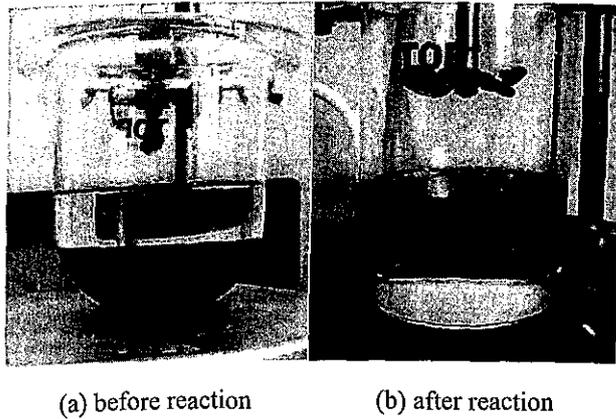


Fig.5 Esterification reaction behavior in the presence of phase-transfer catalyst (upper:organic layer,lower:aqueous layer)

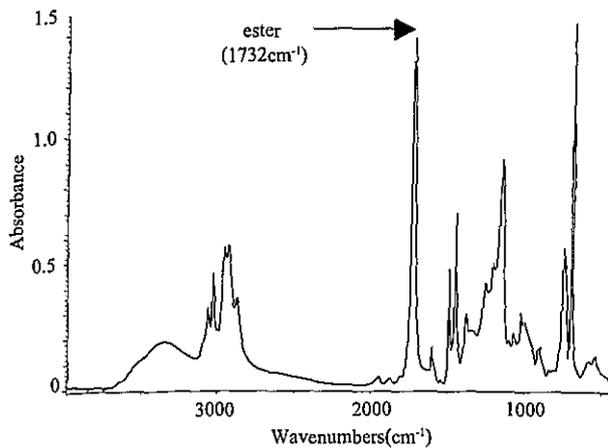


Fig.6 FT-IR spectrum of the modified polymer

Table 3 Experimental result

	①	②	③
low profile additive	none	polystyrene	modified polymer
shrinkage ratio(%)	0.338	0.196	0.202

性であるため、カリウム塩として水に溶解させたスチレン-フマル酸共重合体とは反応が速やかに起らないと考え、相間移動触媒¹⁾として、テトラ-n-ブチルアンモニウムブロマイドを利用した(なお、ベンジルククロライドは予めスチレン溶液として反応に使用した)。

改質剤を当量配合として90°C-8hr反応させることで、水層(下層)に存在していたスチレン-フマル酸カリウム塩共重合体が改質され、有機層(上層)へと移行、つまりスチレンに溶解していることが認められた(Fig.5)。また、未改質のポリマは水層に残存しておらず、更に、改質ポリマの官能基は全てエステル化されていることがわかった(Fig.6)。改質ポリマとしての収率は100%であった。

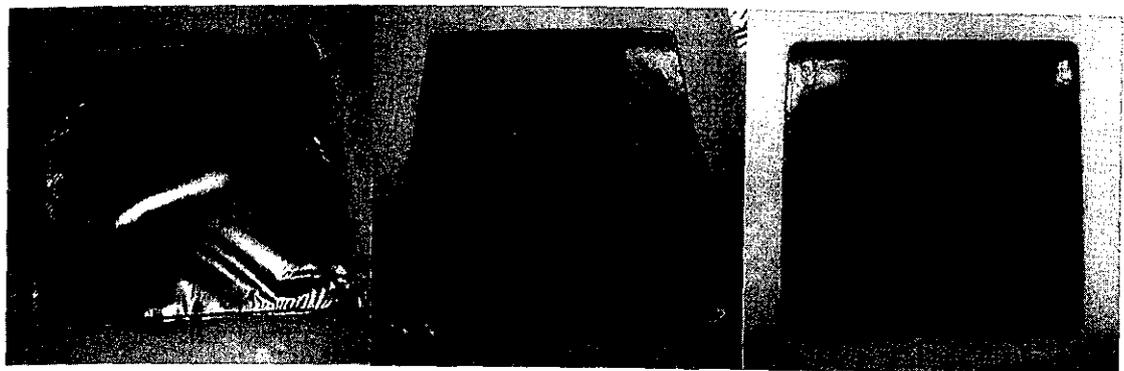
3.3 機能評価

3.3.1 樹脂板での簡易評価

得られた改質ポリマの低収縮機能を市販の低収縮剤と比較検討した。低収縮剤を配合せずにUP樹脂とスチレンからなる樹脂板を作製したところ、収縮率が約4%であることが判明した。次に、市販のポリスチレン系低収縮剤を固形分として約9wt%配合した場合、収縮率が約1.7%となるのに対し、スチレン-フマル酸共重合体カリウム塩をベンジルククロライドにより改質したポリマを、固形分として約6wt%配合したところ、収縮率が約1.9%となり、市販の低収縮剤と同様の低収縮効果を有することが示唆された(Fig.7)。

3.3.2 SMC成形板での評価

実際にSMC成形板を作製して評価を実施したところ、Table 3の結果が得られた(配合量はそれぞれ1wt%)。



(a) no additive (b) commercial additive (c) modified polymer

Fig.7 Simplified evaluation of shrinkage control effect

3.3.1の結果と同様に、改質ポリマがFRP用の低収縮剤として市販されているポリスチレン系低収縮剤と同様の低収縮効果を有していることを確認した。

以上より、亜臨界水分解後の水溶液から回収されるポリマ成分であるスチレン-フマル酸共重合体を改質することで低収縮剤として利用できるため、FRPに水平リサイクル可能であることが明らかになった。

4. 結論

リサイクルが困難なFRP（繊維強化プラスチック）を亜臨界水を利用して分解し、無機物を除去したろ液から、親水性が高く分離が困難なスチレン-フマル酸共重合体をメチルイソブチルケトンや酢酸プロピルを添加することにより、分離することに成功した。またスチレン-フマル酸共重合体はその構造が市販されているFRP用の低収縮剤と似ているため、同様の機能発現が期待できると考え、ベンジルクロライドと相間移動触媒存在下で反応させた結果、FRP用の低収縮剤として必須要件であるスチレンに可溶化させることに成功した。更に高機能材料であるFRP用低収縮剤と同様の低収縮効果を発現することを確認し、FRPへの水平リサイクルを可能にした。スチレン-フマル酸共重合体を構成している原料の価格と比べると、市販の低収縮剤は5～10倍もの付加価値があり、従来にない高付加価値化リサイクルの可能性を検証できた。

開発した浴室ユニット用FRPの水平リサイクル技術とその開発アプローチは、浴室ユニット以外のFRPやほかの熱硬化性樹脂のリサイクル技術開発の一助にもなると考えている。

なお、本研究は、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、財団法人国際環境技術移転研究センター（ICETT）と共同で実施したものである。

また、SMC成形板の試作などには昭和高分子株式会社にご協力頂いた。

関係者各位に深謝の意を表します。

参考文献

- 1) 平成11年度新エネルギー・産業技術総合開発機構委託 廃強化プラスチック製品再資源化実証システム研究 成果報告書、財団法人クリーン・ジャパン・センター(2001).
- 2) 東海林 芳郎：廃FRP再資源化実証事業の現状、第49回FRP CON-EX 2004講演会講演要旨集、強化プ

ラスチック協会、p.31(2004).

- 3) 国土交通省海事局舶用工業課：FRP 廃船高度リサイクルシステム構築プロジェクト、強化プラスチック、Vol. 50, No. 4, p.166(2004).
- 4) 野間口 兼秋, 久保田 静男, 柴田 勝司：FRP 製品のリサイクル、プラスチックエージ、臨時増刊号、103(2005).
- 5) 福澤寿代, 柴田勝司, 伊澤弘行, 前川一誠, 岩井満：不飽和ポリエステル樹脂 FRP のリサイクルを目的とした溶解処理液の検討、第52回ネットワークポリマー講演討論会講演要旨集、p.49(2002).
- 6) 前川 一誠：常圧溶解法によるFRPリサイクル技術、強化プラスチック、Vol. 52, No. 6, p.11(2006).
- 7) 久保田静男, 伊藤修, 和歌山県工業技術センター：平成6～8年度技術開発研究費補助事業成果普及講習会テキスト（広域共同研究②）、p.6(1997).
- 8) 久保田静男, 森一, 前田拓也：不飽和ポリエステル樹脂廃棄物のグリコール分解によるケミカルリサイクル、ネットワークポリマー、Vol. 24, No. 1, p.22(2003).
- 9) 久保田静男, 森一, 前田拓也、ポリエステル樹脂廃棄物のヒドロキシカルボン酸による分解及びケミカルリサイクル、第52回ネットワークポリマー講演討論会講演要旨集、p.237(2002).
- 10) 中川尚治, 卜部豊之, 日高優, 前川哲也, 奥本佐登志, 吉田弘之：亜臨界水分解によるFRPリサイクル技術の開発、ネットワークポリマー、Vol. 27, No. 2, p.28(2006).
- 11) W.P.Weber, G.W.Gokel：相間移動触媒、化学同人、p.99(1978).

[Original]

Upgrade Recycling Technology of FRP Sub-Critical Water Hydrolysate to Low Profile Additive

Takeshi YOSHIMURA*, Takaharu NAKAGAWA**, Toyoyuki URABE***,
Tetsuya MAEKAWA****, Tatsuo ITOU**

* Matsushita Electric Works Analysis Center Co., Ltd. Material Analysis Division
(1048,Kadoma,Osaka 571-8686,Japan)

** Matsushita Electric Works, Ltd. Advanced Technologies Development Laboratory

*** Matsushita Electric Works, Ltd. Corporate Quality Management Department

**** Matsushita Electric Works, Ltd. New Product Technologies Development Department
(**,***,****1048,Kadoma,Osaka 571-8686,Japan)

Synopsis

Fiber Reinforced Plastics, FRP, are very difficult to be recycled. Styrene-fumaric acid copolymer and glycol were obtained after sub-critical water hydrolysis of FRP. However styrene-fumaric acid copolymer was very difficult to be separated from water due to its hydrophilic groups. Hydrophobic organic solvents were examined to enable the separation of styrene-fumaric acid copolymer from water. Methyl isobutyl ketone and n-propyl acetate showed the best performance. In the presence of phase-transfer catalyst, the carboxyl groups of styrene-fumaric acid copolymer were esterified with benzyl chloride in an almost 100% yield. The modified polymer showed almost equivalent shrinkage control effect to commercial low profile additives for FRP. It means five to ten times upgrade recycling compared with its raw materials.

(Received July 30, 2007)