

## FRP亜臨界水分解物の低収縮剤へのリサイクルの可能性検証

(株)松下電工解析センター ○吉村毅 奥本佐登志

松下電工(株)

中川尚治 ト部豊之 前川哲也

### 1. 緒言

不飽和ポリエステル (UP) 樹脂とスチレンの熱硬化性樹脂と無機物 (ガラス繊維、無機充填材) からなる FRP (強化繊維プラスチック) は軽くて高強度という特長を持ち、浴室ユニット等に広く使われている。しかしながら熱硬化性樹脂であるため再成型できず、また無機物比率が高く、自己燃焼しないため、リサイクルが非常に困難で、現状ではほとんどが埋め立てられており、枯渇資源である石油の浪費につながっている。また、石油の採掘から、樹脂原料の生産までに多大な CO<sub>2</sub> が排出されおり、今後、最終処分場の枯渇に伴い、焼却せざるを得なくなると CO<sub>2</sub> 排出がさらに増大する可能性がある。循環型社会の構築、CO<sub>2</sub> 排出抑制、石油資源の有効活用という観点から、熱硬化性樹脂を含めた FRP の有効なマテリアル・リサイクル技術が求められてくる。

そこで著者らは、非常に高い加水分解能を有する亜臨界水に着目した。それを用いて FRP の UP 樹脂とスチレンのネットワークのエステル結合を加水分解し、UP 成分をモノマー化し、無機物と共に再度、FRP の原料として水平リサイクルすることを目指している。

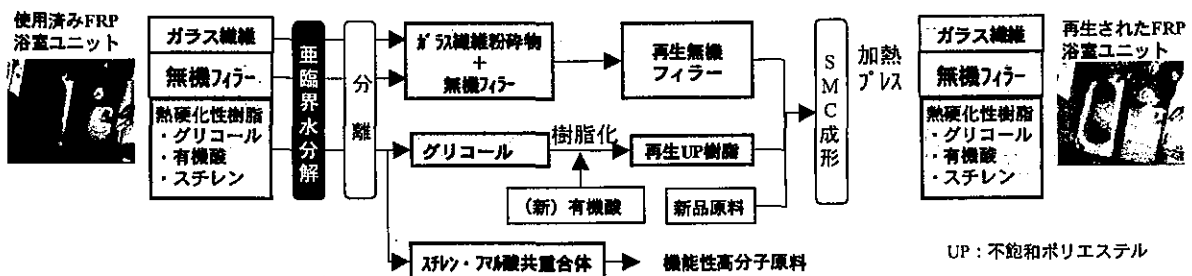


図1 亜臨界水分解によるFRPの水平リサイクル技術の概念図

スチレン架橋部の熱分解温度 (約 230°C) 以下でアルカリを最適化して反応させることにより、熱分解を抑制し、加水分解を主反応とすることを實現し、UP 成分のモノマーとスチレン架橋部をスチレン-フマル酸共重合体 (図2) として高い収率で回収できること、そのスチレン-フマル酸共重合体が構造解析の結果、機能性高分子として再資源化できる可能性があることを報告した。<sup>1,2)</sup>

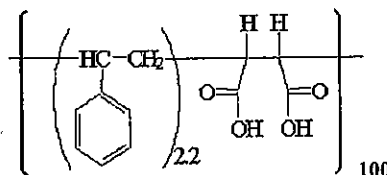


図2 回収ポリマー成分: スチレン-フマル酸共重合体

スチレン-フマル酸共重合体の機能性高分子としての用途を探索した結果、その分子構造が市販のFRP用の低収縮剤と構造上、類似していることに着目した。不飽和ポリエステ

ル樹脂やスチレンは単独では、FRP高温プレス成型において硬化収縮を生じ、寸法安定性の低下やクラック及び割れ等を引き起こすことが知られており、それらを抑制する目的で、通常、ポリスチレンやスチレン酢酸ビニル共重合体等の低収縮剤が添加されている。

そこで、本報告では、亜臨界水分解により回収されるポリマー成分：スチレン-フマル酸共重合体のリサイクル用途の一つとしてFRP用の低収縮剤への可能性を検討した。

## 2. 実験

全体フローを図3に示す。まず粉碎したFRP試料を反応温度：230℃、反応時間：4時間、水：FRP試料の比率は4：1、アルカリ共存下で亜臨界水分解すると、樹脂成分が全て溶解し、スラリー状の分解液になる。次に圧搾フィルタープレス方式の濾過を施すことにより、濾液と回収無機物を得た。濾液中に溶けているスチレン-フマル酸共重合体アルカリ塩を、溶媒添加、pH調整を行い、析出させ、固液分離して、スチレン-フマル酸共重合体を固形物として分離した。残ったグリコール水溶液は濃縮、加溶媒し、グリコール溶液として分離した。

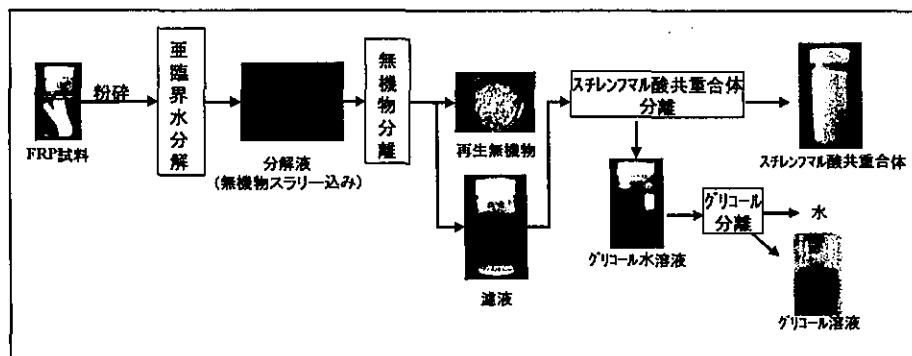


図3 亜臨界水分解によるFRPリサイクルの全体フロー

得られたスチレン-フマル酸共重合体のカルボン酸を疎水化することにより低収縮機能が発現すると考えた。スチレン-フマル酸共重合体は安価な有機溶媒に溶解しないため、先ず、蒸留水中に分散させ、水酸化カリウムを加え、完全に再溶解させることにより、スチレン-フマル酸共重合体カリウム塩水溶液とした。

スチレン-フマル酸共重合体カリウム塩水溶液の濃度を15～20wt%となる様に調整し、改質剤としてベンジルクロライド(図4)、相間移動触媒<sup>3)</sup>にはテトラ-*n*-ブチルアンモニウムブロマイド(図5)を利用し、改質反応を試みた(図6)。

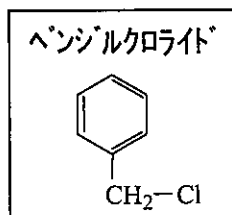


図4 改質剤

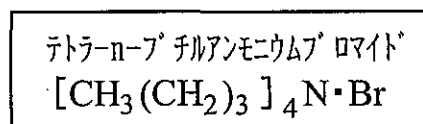


図5 相間移動触媒

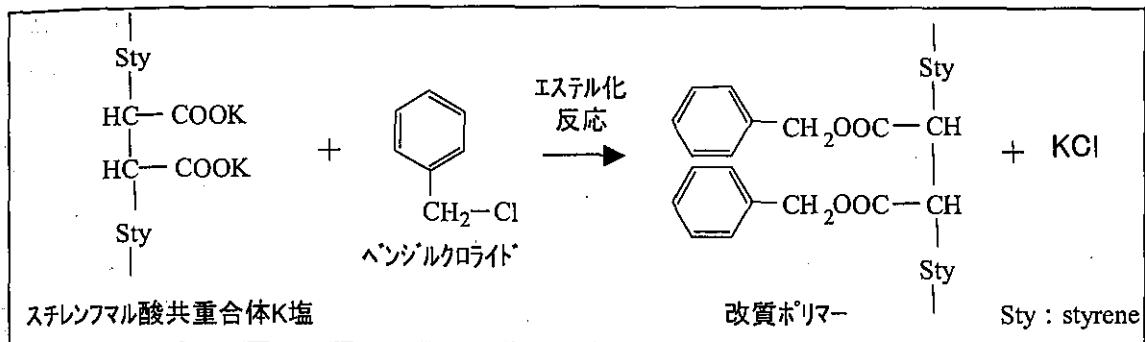


図6 改質反応

改質ポリマーの低収縮剤機能の簡易評価として、100mm×100mm×2mmのテフロン型にワニスを流し込み、硬化後の板の寸法から収縮率の算出を試みた。なお、室温で1時間放置後、100℃で2時間加熱することで硬化反応が完了する様にラジカル開始剤及び助剤の選定及び配合量の最適化を行った。但し、簡易評価では無圧の状態での評価であるため、プレス効果を見逃しており、また、無機物も配合していない。

また、実際のFRPに使用した場合の低収縮剤機能を評価するために、無機充填材及びガラス繊維を配合して、SMC成型板を作製して評価を実施した。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 スチレン-マレ酸共重合体カリウム塩の改質反応

重合禁止剤を添加したスチレンを溶媒とし、90℃条件下で8時間、反応させたところ、水層に存在していた、スチレン-マレ酸共重合体カリウム塩が改質され、有機層へと移行することが明らかとなった(図7)。

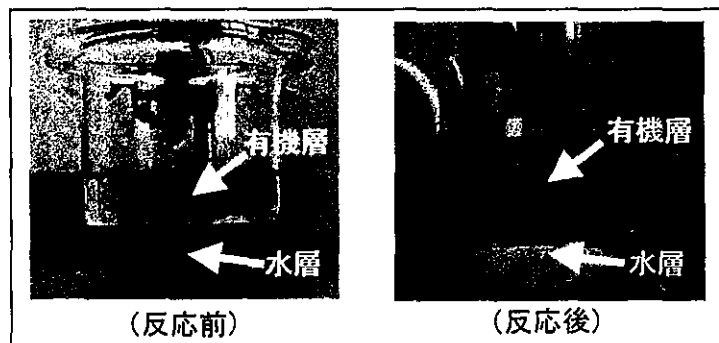


図7 改質反応前後の外観

また、改質ポリマーが意図した構造を有していることをFT-IRやFT-NMR等により確認することが出来た。

#### 3.2 低収縮剤機能の簡易評価結果

低収縮剤を配合していない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(写真1)。次に、市販のPS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(写真2)、亜臨界水分解により回収される、スチレン-マレ酸共重合体カリウム塩のベンジルクロライドによる改質ポリマーを固形分として約6wt%配合したところ、収縮率が約1.9%となり、上記PS系低収縮剤配合時とほぼ同等となることが明らかとなった(写真3)。

つまり、このベンジクロライドによる改質ポリマーは、配合量が約2/3でPS系低収縮剤とほぼ同等の収縮率を示すことから、同等あるいはそれ以上の低収縮機能を有する可能性が示唆された。



写真1 樹脂のみ

写真2 PS系低収縮剤配合

写真3 改質ポリマー配合

### 3. 3 SMC成型板評価結果

実際にSMC成型板を作製して評価を実施したところ、表1の結果が得られた。

表1 SMC成型板での実証実験結果

	①	②	③
低収縮材	未配合	PS系	改質ポリマー
収縮率(%)	0.338	0.196	0.202

3. 2の簡易評価結果と同様に、改質ポリマーがFRP用の低収縮剤として市販のPS系低収縮剤とほぼ同等の機能を有していることが検証できた。

### 4. まとめ

FRPを亜臨界水分解することで得られたスチレン-フマル酸共重合体を相間移動触媒存在下でベンジクロライドとエステル化反応させることで、原材料よりも高付加価値な高機能材料へと改質でき、しかもそれが低収縮剤としてFRPに水平リサイクルできる可能性を検証できた。

### 5. 謝辞

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)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年度に実施したものであり、関係各位に謝意を表します。また、亜臨界水分解技術について基本技術からご指導いただいた大阪府立大学 吉田 弘之 教授、SMC成型板試作等に協力していただいた、昭和高分子株式会社様に深謝の意を表します。

### 6. 参考文献

- 1) 中川尚治、吉田弘之、他4名、第54回ネットワークポリマー講演討論会講演要旨集、p167~168(2004)
- 2) 中川尚治、吉田弘之、他4名、ネットワークポリマー、Vol.27 No.2 p88~95 (2006)
- 3) William P. Weber 他、「相間移動触媒」、化学同人(1978)