

FRP 廃棄物の亜臨界領域における溶解分離手法を用いたケミカルリサイクルの 効率向上のための処理に関わる検討

森重之*、木村雄二**、矢ヶ崎隆義**

* 工学院大学大学院工学研究科工業化学研究科
東京都八王子市中野町 2665-1

** 工学院大学工学部環境化学工学科
東京都八王子市中野町 2665-1

概要

FRP のリサイクル手法確立の目的で、最も汎用性の高いFRP の一つである SMC を供試材とし、水をベースに亜臨界領域下での溶剤溶解分離を実施した。また水をベースとした溶剤溶解分離法により、FRP を完全溶解することが可能か否かを確認するために超臨界領域下での溶剤溶解分離を実施した。その結果、亜臨界領域下での溶剤溶解分離の詳細なメカニズムが明らかとなり、また超臨界領域下においてFRP の完全分解が確認されたことから水をベースとした溶剤溶解分離法の有効性が確認された。本報告では更に分解効率を向上させるための溶解促進効果の検討についても報告する。

キーワード

FRP、亜臨界、溶解促進効果、前処理

1. 緒言

FRP (Fiber Reinforced Plastics) とは、熱硬化性樹脂をマトリックスとした繊維強化プラスチックであり、その優れた力学特性や比較的安価なことなどから、これまで幅広い分野で適用されてきた材料である。他方、FRP はその強靱さゆえ分解が困難であり、分解に関わる技術的問題が依然として残されており、通常リサイクルには適さないと考えられている材料でもある。したがって同廃棄物は、現在その大部分が焼却或いは埋立処分されている現状にある。また一部では、同廃棄物を燃焼し、熱エネルギーを回収するいわゆるエネルギーリサイクルが行われているが、この手法では環境問題、資源保護などの根本的な解決にはならない。そこで、本研究ではFRP 廃棄物のリサイクル手法として最も経済的側面等有効であると考えられる亜臨界領域下での、水をベースとした溶剤溶解分離法による、ケミカルリサイクル手法の確立を目的とした実験を試み実施した。

2. 供試材料及び実験方法

2-1. 供試材料

本研究では、供試材料として現在最も汎用性の高いFRP の一つである SMC を用いた。SMC はマトリックス樹脂として、熱硬化性であり難溶解性の不飽和ポリエステル樹脂、強化繊維はガラス繊維から成るFRP であり、現在、バスタブや貯水パネルタンクなどの水廻り製品などに大量に適用されている材料である。

2-2. 超臨界領域下での溶解分離の確認

実際に水をベースとした溶剤溶解分離法により、FRP を完全溶解することが可能か否かを確認するために、

イオン交換水を溶媒とし、溶解条件として温度 400℃、圧力 32MPa、溶解時間 1hr における超臨界領域下での溶解分離回収を試みた。

実験には以下の垂・超臨界分解装置を用いた。まず 48hrs 以上真空乾燥させた試験片の、分解前重量を測定し、バッチ式反応容器内に試験片とイオン交換水を仕込み、バッチした後、容器内にヘリウムガスを充填した。そして一定温度に保持したソルトバス中に反応容器を浸漬し、容器内圧力が一定圧力に達し、安定したところから測定を開始した。一定の時間経過した後、ソルトバスから容器を取り出し、容器が完全に常温に戻ったところで、容器内から残物と溶液を取り出した。その後、各種分析を行った。

○垂・超臨界分解装置

- ・バッチ式反応容器（耐圧硝子工業社製 TSC-002 型反応容器）
- ・ソルトバス（耐圧硝子工業、トーマス科学器械社製 セルシウス 600H 特型）

2-3. 垂臨界領域下での溶解分離の確認

垂臨界領域下での溶解挙動の把握のために、垂臨界領域である圧力 9MPa、温度 300℃の条件下で、2-2 と同じく溶媒としてイオン交換水を用い、溶解分離実験を行った。その後、各種分析による同定を実施した。

2-4. 酸が溶解効率に与える影響の確認

溶解率の向上を目的として加水分解反応を促進させるために、溶媒に酸を加えることによる酸触媒効果の検討を行った。酸には安全性を考慮して人体に比較的害の少ない酢酸 (CH_3COOH) を用いた。

3. 結果および考察

3-1. 超臨界領域下での溶解分離

分解条件として温度 400℃、圧力 32MPa、溶解時間 1hr における超臨界領域下での溶解分離を実施した結果、SMC 試験片は、ガラス繊維、フィラー、樹脂成分の 3 成分に完全分解分離することが確認された。したがって、水をベースとした溶剤溶解分離法により、FRP を完全溶解することが可能であることが確認された。

分解後に得られたフィラーの XRD 分析結果を Fig.1 に示す。

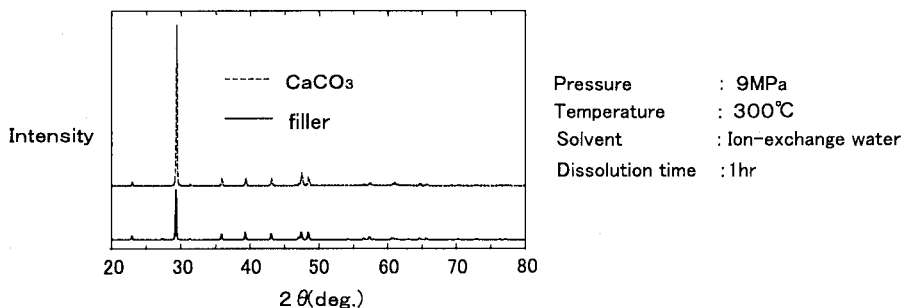


Fig.1 The results of XRD in filler by supercritical state dissolution

Fig.1 より、分解により得られたフィラーと、SMC のフィラー成分である CaCO_3 を比較した結果、ピーク高の差等から結晶化度は低下しているものの、ピーク位置に大きな変化は認められないことから分解後のフィラーはほぼ完全に原料成分の CaCO_3 であることが確認された。

次に分解により得られたガラス繊維をレーザー顕微鏡により観察した結果、分解により得られたガラス織

維には、Virgin 材のそれと比較して、繊維表面の著しい損傷が確認された。したがって、超臨界領域下での溶解分離により得られるガラス繊維は、その状態のまま再利用することは困難であり再熔融などの処理が必要であると考えられる。

樹脂成分については、樹脂成分は、目視観察によりチャー状物質であることが確認された。これは高温である超臨界領域下での分解であるために、加水分解よりも熱分解が支配的であったため生じたものと考えられる。

3-2. 亜臨界領域下での溶解分離

3-2-1. 溶解率と溶解時間の関係

分解条件として温度 300℃、圧力 9MPa における溶解率と分解時間の関係を Fig. 2 に示す。

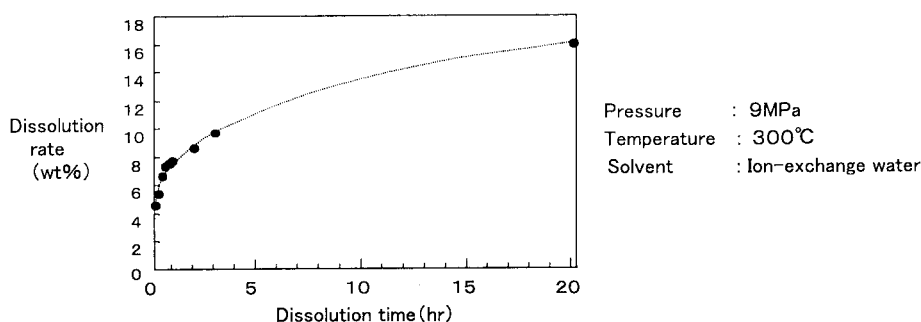


Fig.2 Relationship between dissolution rate and dissolution time

Fig. 2 より、温度 300℃、圧力 9MPa の条件下では、溶解時間が増加するにしたがい、溶解率は増加しているもののその増加率は溶解時間の増加に伴い減少していくことが確認された。この原因を精査するために、生じた分解残渣について TG および FT-IR 分析を行った。

3-2-2. 亜臨界分解機構

TG 分析結果より、Virgin 材の重量減開始温度が 300℃ 付近であったのに対し、分解残渣のそれは約 360℃ 付近であり、60℃ の重量減開始温度の上昇が認められた。この結果より、分解残渣の耐熱性は Virgin 材と比較して、向上していることが確認された。また同時に分解残渣の耐熱性は、溶解時間が長くなるにつれて向上していくことが確認された。また FT-IR 分析結果より、マトリックス樹脂である不飽和ポリエステルの主鎖部分を構成する、エステル結合を示すピークの著しい減少が確認された。これらの結果より、次のような分解反応機構が推測される。

分解はエステル結合の加水分解反応が主体であるものの、分解の初期段階では不飽和ポリエステル樹脂のエステル結合が豊富に存在するために、溶解率は著しく増加する。しかしながら加水分解反応が進行するにしたがってそのエステル濃度が減少していくために、分解時間の増加に伴い溶解率の増加率は減少するものと考えられる。

また、温度 300℃、圧力 9MPa の条件下では、超臨界領域下とは異なり、熱分解反応よりも加水分解反応が支配的であると考えられる。加水分解反応では架橋部分を構成する C-C 結合は解離されにくく、その多くは残存するものと類推される。したがって前述のように溶解時間の増加に伴い、この加水分解反応によりエステル濃度は減少するために、相対的に架橋部分の密度は増加することになる。すなわち熱硬化性樹脂であ

る不飽和ポリエステル耐熱性は、主としてこの架橋密度に依存するために、分解残渣の耐熱性が向上したものと考えられる。

以上の結果より、亜臨界領域での溶解分離を検討する場合、架橋部分の C-C 結合をいかに解離させ得るか、また前処理等により、いかに解離しやすく低分子量化するかが重要であると考えられる。

3-3. 酸が溶解効率に与える影響

CH₃COOH を加えた結果、SMC の溶解率は加えていないときのそれと比較して大幅な向上が認められた。これは酸を加えることにより溶媒の pH が低下したために、エステルの加水分解反応が促進されたためであると考えられる。分解条件として温度 300℃、圧力 9MPa、溶解時間 1hr における CH₃COOH の濃度差による溶解率の変化を Fig.3 に示す。

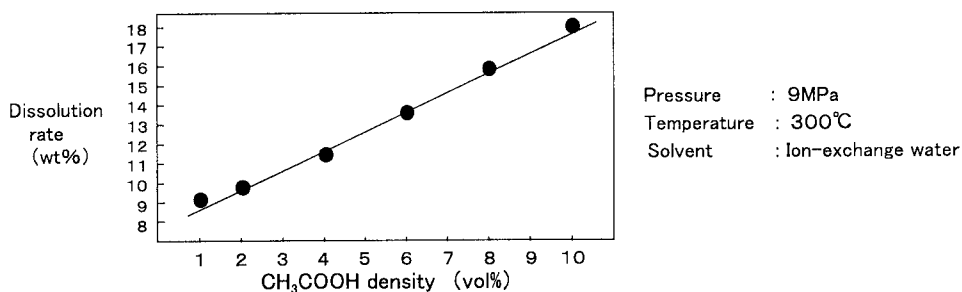


Fig.3 Relationship between dissolution rate and CH₃COOH density

Fig. 3 より、CH₃COOH 濃度と溶解率の間には一定の比例関係が認められた。ここで溶解率を x (wt%)、CH₃COOH 濃度を S (vol%) とすると、その比例関係は

$$x = 7.69 \times 1.95S$$

によって表わされる。この比例関係は、SMC を溶解する場合において、主として CH₃COOH を加えることによる pH の低下が、溶解率の向上をもたらしたことを示唆するものと考えられる。高温高圧水は酸を添加しない場合でも、高温高圧水自体の pH が低下することにより、酸を添加した場合と同様の性質を持ち合わせることが知られている。しかし超臨界という非常に過酷な領域ではなく、亜臨界という比較的マイルドな領域の場合には、酸を添加することは効果的に分解反応効率を向上させることができ、有効であると考えられる。

4. 結言

(1) 超臨界領域下での溶解分離実験の結果、SMC は完全分解することが確認された。したがって、水をベースとした溶剤溶解分離法は、FRP のリサイクル手法として有効であることが明らかとなった。

(2) 亜臨界領域下での溶解分離の詳細なメカニズムが明らかとなり、溶解率を向上するために、低分子量化による C-C 結合の解離を容易とする前処理等を施すことが有効であることが明らかとなった。

(3) CH₃COOH を溶媒（イオン交換水）に加えることにより、SMC 溶解率の大幅な向上が認められた。したがって CH₃COOH 加えることの有効性が確認された。

(4) CH₃COOH 濃度と SMC 溶解率の間には比例関係が存在することが明らかとなった。