

1-14 超臨界流体を用いた難処理プラスチックの 化学リサイクル

○佐古猛（静大・工）、岡島いづみ、菅田孟（物質研）

超臨界～亜臨界水を用いて、分解処理が困難な繊維強化熱硬化性プラスチックの油化と繊維の同時回収、難燃型臭素化熱硬化性樹脂からの無公害脱臭素処理について報告する。

1. はじめに

最近、超臨界流体を用いた廃プラスチックのモノマー化や油化等の再資源化技術が注目されている。ここでは超臨界～亜臨界水 ($T_c=374.1^\circ\text{C}$, $P_c=22.12\text{MPa}$) による繊維強化プラスチック (FRP) の油化と其中的繊維分の同時回収、難燃型臭素化樹脂からの無公害脱臭素処理について報告する。ただし今回の分解対象物のマトリックス樹脂はいずれもエポキシ樹脂、不飽和ポリエステルといった熱硬化性樹脂であり、従来の熱分解法では油化しにくく、取り扱いの難しいものである。

2. 実験

内容積 20cm^3 のステンレス製反応管にサンプルとなる樹脂と水をあらかじめ仕込み、アルゴンガスで反応管内を置換した後、反応温度の $300\sim 400^\circ\text{C}$ に加熱しておいたサンドバスに入れた。一定時間反応後、反応管をサンドバスから取り出し水に浸けて急冷して反応を止めた。冷却後、気体成分、液体成分、固形物を回収し、それぞれGC、GC-MS、GPCで分析を行った。

3. 結果と考察

まず初めに、マトリックス樹脂としてエポキシ樹脂を用いた炭素繊維強化プラスチック (CFRP) からの炭素繊維の回収について説明する。図1に、反応圧力 25MPa 、反応時間30分におけるCFRP分解の温度依存性を示す。この時、水の臨界温度以下の条件では反応圧力は飽和水蒸気圧以上になるため、反応管内は液体水のみとなっている。また図中の残渣回収率には炭素繊維の回収率（約40%）も含まれている。反応温度 300°C では樹脂はほとんど分解されておらず、炭素繊維に付着したまま回収されたが、更に温度を上げると樹脂の分解は進行し、樹脂分解生成物と炭素繊維に分別することができた。固体残渣の回収率や分解生成物のSEM写真から判断して、 380°C まで温度を上げると、回収された炭素繊維に樹脂は全く付着しておらず、再利用可能なきれいな状態だった。

次にプリント配線基板や半導体の封止材料等に用いられている難燃型臭素化エポキシ樹脂の無公害脱臭素について説明する。これまでこの樹脂について、触媒や水素供与性溶媒を用いた処理法が試みられてきたが、我々が示した方法では水のみで脱臭素、樹脂分解が可能である。図2に $280\sim 380^\circ\text{C}$ の亜臨界～超臨界水により臭素化エポキシ樹脂を分解した時の臭素分の所在を示す。反応圧力および時間は 25MPa 、30分である。 280°C では樹脂の分解は全く進んでいないが 300°C 以上になると急速に進行し、それに伴い95%以上の臭素が水中に移行した。この時、気体成分中には臭化水素は存在しなかった。以上のことから、難燃型エポキシ樹脂の脱臭素には 300°C 、 25MPa 、30分の条件が適していることが明らかになった。

最後にマトリックス樹脂として不飽和ポリエステルを用いたガラス繊維強化プラスチック (GFRP) の超臨界水油化とガラス繊維の回収について説明する。分解温度330℃および380℃で水充填率を0.5としてGFRP分解を行った時、反応時間に対する収率の変化を図3に示す。330℃の亜臨界水の条件では、分解率は時間とともに緩やかに増大しているのに対して、超臨界水下の380℃では5分でほぼ完全に分解した。また、水充填率が高いほど油化が進行して油分の収率が増大すると共に、可溶分の着色も少なくチャー化が抑制されていることがわかった。そして回収し洗浄した固体分には有機成分は含まれずガラス繊維のみだった。

4. まとめ

超臨界～亜臨界水は環境負荷がなく、高速で難処理プラスチックを分解するので、これらの廃プラスチックの再資源化に最適な溶媒といえる。今後、超臨界水分解に適したプラスチックの探索と分解条件の最適化と共に、分解機構の解明を進めていくことが必要である。

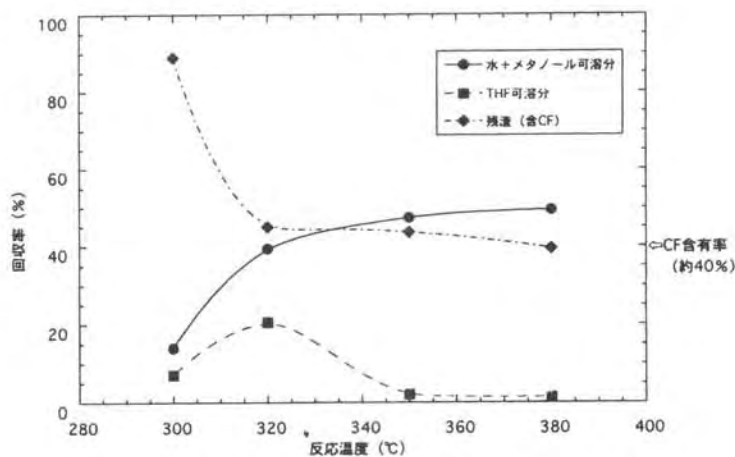


図1 CFRP分解生成物の回収率の温度依存性
(反応圧力25MPa、反応時間30分)

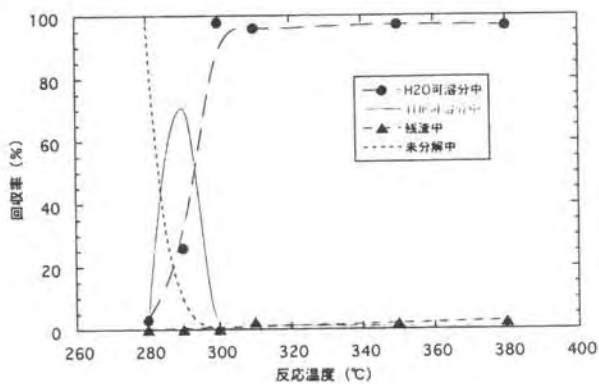


図2 難燃型臭素化エポキシ樹脂分解時の臭素分の所在
(反応圧力25MPa、反応時間30分)

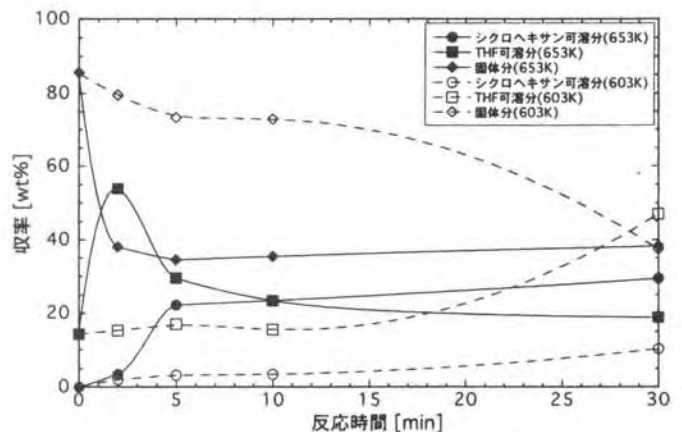


図3 GFRP分解物の収率に対する反応時間の影響
(水充填率0.5)