

○(静岡県立大院) 中根 良崇・佐野 慶一郎、
(神奈川県)高橋 亮・高見 和清、(埼玉工大)井野 晴洋、
(山梨県)森 智和、(日清オイリオグループ(株))高橋 正明

緒言

FRP(繊維強化プラスチック)は、高強度で耐久性に優れ、成形が容易で安価なため、ボートや車部品や浴槽、遊具など様々な部材に用いられている。しかし、FRPは熱硬化性樹脂が用いられ、ガラス強化繊維を多く含んでいるため、リサイクル化は困難である。廃 FRP のほとんどは埋立処分される状況にある。数年前よりセメントキレン方式による廃 FRP の大量処理が安易に構想されているが、そのインフラの整備は進んでおらず、普及は遠い。筆者らは、以前より、溶媒に植物油を用いて、UP(不飽和ポリエステル)母材の廃 FRP を大気下で簡単に熱分解し、リサイクルする技術の研究開発を進めている。今回、加熱した菜種油中での UP の分解反応に伴って大気へ発せられる気体の GC マスペクトルを測定した。液相中での UP の熱分解から気体発生に至るまでを一連の反応としてとらえ、気体の主成分を推定した。

1. FRP 母材の分解と考察

図1に FRP 母材の試料として、スチレン架橋したオルソフタル酸系 UP (ジャパンコンポジット製)の化学構造を示す。

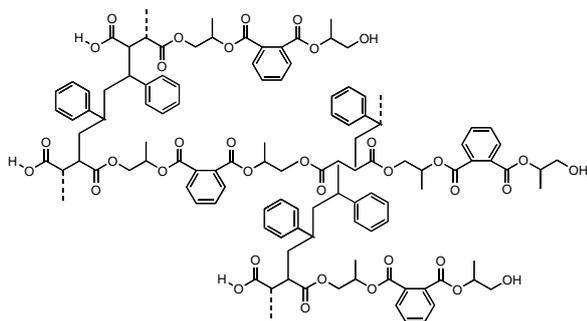


Fig.1 UP cross-linked with styrene.

図2に溶媒に用いた菜種油(日清オイリオグループ製)の構造例を示す。

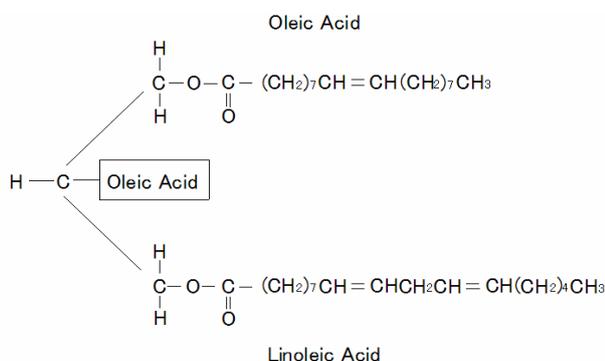


Fig.2 Chemical structure of rape oil.

実験に用いた反応装置を図 3 に示す。実験手順は、先ず反応器に 0.3 cm³内に破碎したUPと菜種油(重量比=1:3)を入れ、常時、器内に、ボンベより少量の標準空気を送り込んだ。次いで、菜種油を加熱し、320 °Cに到達してから1時間反応させた。その時点で液面から発生する気体を写真1に示した Solid Phase Micro Extraction Fiber Assembly (SUPELCO社製)で採取して、GCマスペクトルを測定した。さらに、発生した気体は、液体窒素で冷却された2つのフラスコ内を通し、フラスコ内に針状結晶物を析出させ、回収した。その結晶物のFTIRマスペクトルを測定した。

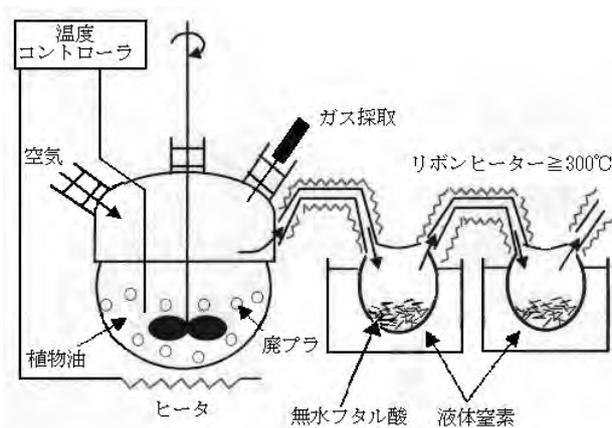


Fig.3 Chemical reactor.



Photo 1 Solid Phase Micro Extraction Fiber Assembly.

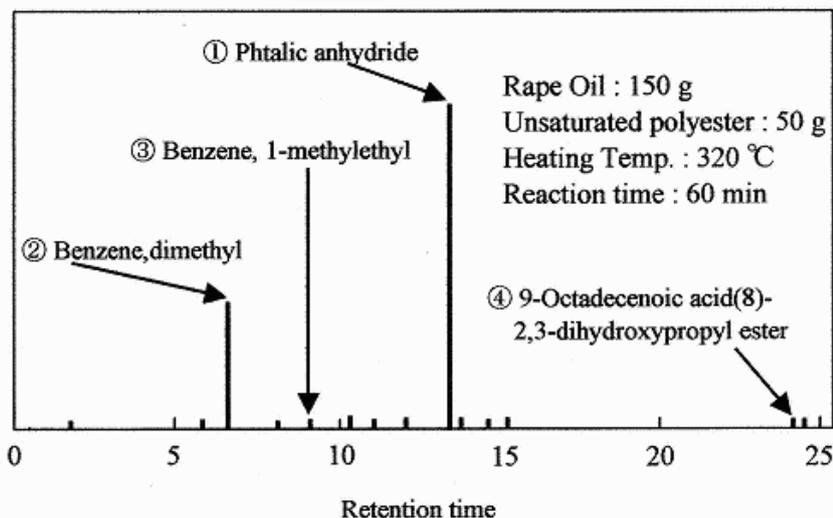


Fig.4 GC mass spectra of gas from UP degradation in rape oil.

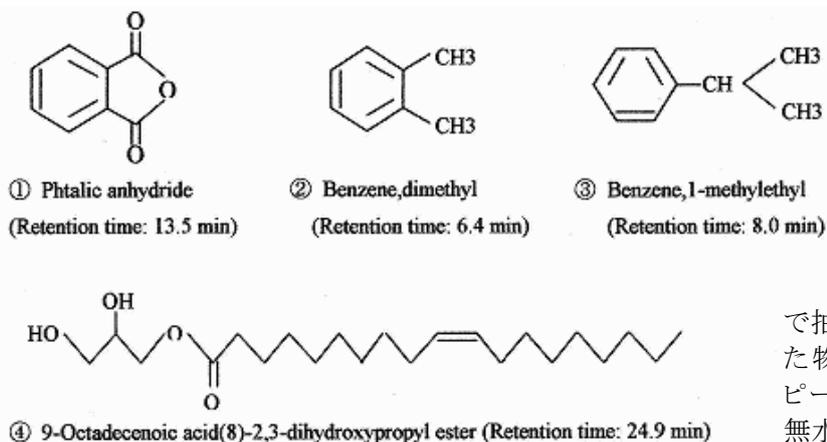


Fig.5 Structures of gas from UP degradation gas in rape oil.

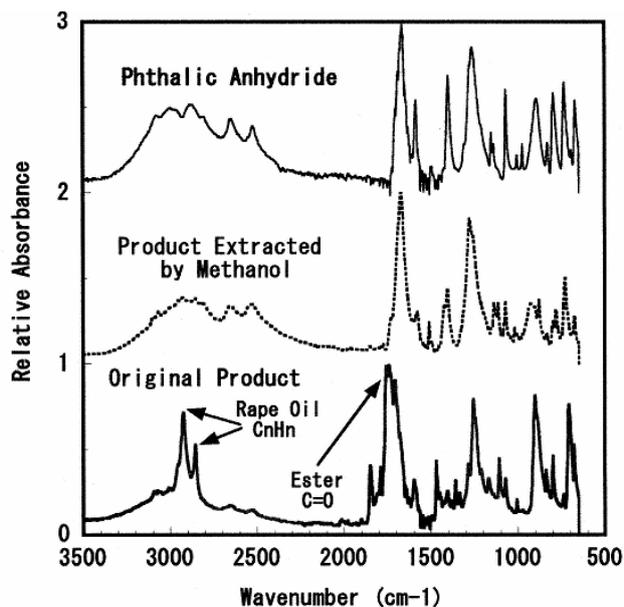


Fig.6 FTIR spectra of needle shaped crystal from UP degradation.

図4に反応気体の GC マススペクトルを示す。また、ピークの高値4つのスペクトルについて推定した構造式を図5に示す。最も高いピークは、① Phtalic anhydride (Retention time: 13.5 min)であり、次いで② Benzene, dimethyl (6.4 min)、③ Benzene, 1-methylethyl (8.0 min)、④ 9-Octadecenoic acid(8)-2,3-dihydroxypropyl ester (24.9 min)であると推定した。①は UP 主鎖のフタル酸エステル部とその横との O-C 結合の切断、②はフタル酸エステル内の C-O 結合の切断、③はスチレン架橋部の C-C 結合の切断により生成した物質で、④は菜種油のオレイン酸が脱離して生成したものと推測する。つまり主に UP の主鎖(エステル結合)、及びスチレン架橋部、さらに菜種油の脂肪酸の3つの箇所が切断され、低分子化した上記の物質が気体となり発生していることが伺われた。

回収した針状結晶の FTIR スペクトルを図6に示す。結晶をメタノールで抽出し、菜種油などの不純物を除去した物質は無水フタル酸とほぼ同形状のピークが得られた。これより、針状結晶は無水フタル酸が主成分であると考えられる。尚、未処理の結晶には、菜種油の脂肪酸のピークが重なっており、フタル酸に菜種油の分解物が付着していることが伺える。

3. まとめ

- (1) 菜種油中での UP の熱分解反応では、UP の主鎖と架橋部、および菜種油の脂肪酸が切断して、それら低分子化合物が気体となり大気に放出される。
- (2) 本反応系で生じる気体を冷却すると気体の主成分である無水フタル酸が針状結晶物となり回収できる。
- (3) 回収した無水フタル酸には、菜種油の熱分解物が付着するので、洗浄や溶媒抽出による精製が必要である。
- (4) 本反応系で生じるフタル酸以外の芳香族化合物は、簡易に冷却しても全て液化や結晶化せず、大気に放出される。

* 連絡先: 静岡県立大学大学院 中根, TEL: 054-264-5796, E-mail: p6204@mail.e.u-shizuoka-ken.ac.jp