

FRP のマイクロ波加熱分解における溶媒効果 Solvent Effect for Solvolysis of FRP by Microwave Heating

○正 池永 和敏 (崇城大学)、学 馬場 雅弘 (崇城大学)、学 上野 友光
Kazutoshi Ikenaga, Masahiro Baba and Tomomitsu Ueno, Sojo University

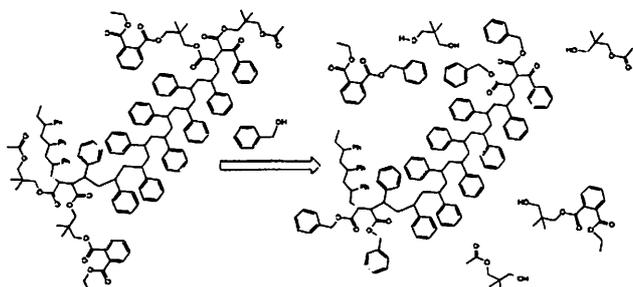
In recent years, degradation, recycling, and resources of FRP (fiber reinforced plastics) with heat- and reagent-rich resisting properties have been of importance in the view of the creation of a recycle-based society. We have recently found that the decomposition of FRP was promoted by microwave heating comparing with by conventional heating at high speed. As using mixture solvent degradation rate of resin of FRP dramatically increased as well as shortened reaction time. We would like to mention about remaking of FRP from recovered decomposed glass fibers.

Key Words: Degradation, FRP, Microwave Heating, Conventional Heating

1. はじめに

軽量で弾性率が低いプラスチックは構造用材料としては適していないため、各種繊維を骨組みに用いた強化プラスチック (FRP) が複合材料の 1 つとして 20 世紀に登場した。FRP は網目構造の高分子重合体であるため、強靱かつ軽量な性質を兼ね備え、多くの製品に使用されている。例えば、航空機、宇宙船、船舶、自動車、新幹線、建築材、浴槽、及びタンク槽など幅広い分野へ浸透した。一方、その強靱な性質のため廃棄する場合には、破碎・熱融解が極めて難しく再利用が困難な材料として、近年、大きな環境問題になっている。一般的な廃棄方法は、破碎後に埋め立て (90% 以上) または、燃料として再利用 (数%) されているのが現状である。特に、燃焼においては世界的な二酸化炭素発生抑制のために敬遠され始めた。一方、埋め立てでは、環境保全のため、広大な土地を確保できない状況である。すなわち、FRP を将来的にも使用するためには、廃棄 FRP についてリサイクル可能であることが前提条件となってくる。その解決策を探索するため、これまでに FRP の化学分解リサイクル法として、超臨界水分解法[1]、亜臨界水分解法[2]、超臨界メタノリシス法[3]、及び常圧溶融法[4]が提案報告された。

最近我々は、マイクロ波加熱を用いると FRP の分解が通常加熱の場合よりも極めて促進されることを見出した[5]。先行技術の触媒-溶媒の組み合わせを手本にして、マイクロ波加熱に最適な反応条件を探索した。リン酸三カリウム-ベンジルアルコールを用いたところ、4-6 時間でエステル交換型分解反応が完結することが分かった(スキーム 1)。今回、ベンジルアルコール-エチレングリコール混合溶媒系を用いると FRP のマイクロ波可溶媒分解反応が飛躍的に向上することが分かった。詳細について報告する。



Scheme 1. Postulated degradation mechanism of FRP by transesterification

2. 実験

2 リットル三口セパラル反応器に FRP (10 cm × 10 cm × 0.5 cm) 約 50 g, ベンジルアルコール及びエチレングリコール合計 600 g, リン酸三カリウム 50 g を加えた。マイクロ電子株式会社製のマイクロ波実験装置 (MOH-1500ES) の中に設置して還流冷却器、攪拌機及び温度センサーを取り付けた。マイクロ波出力を 700~800 W に調節し所定の時間照射した。反応終了後、放冷してクロロホルム 500 g を用いて洗浄、ソックスレー抽出及び吸引ろ過を用いて、溶媒に溶解する樹脂分解物とガラス繊維をそれぞれ分け取り回収した。ガラス繊維を含む残渣の重量から FRP の重量減少率を算出した。

また、通常加熱の実験では、上記のマイクロ波実験装置に替えてホットスターラー (Corning 社製、PC-450) を用いて同じ反応器を直接加熱した。

3. 結果及び考察

3-1. ベンジルアルコールを用いる FRP のマイクロ波可溶媒分解 (表 1 及び図 1)

マイクロ波を用いた場合、60 分の反応において FRP の重量減少率は 41% であり (entry 1)、反応時間が増加するとともに減少率も徐々に増加した。最も高い減少率 (49%) を示したマイクロ波照射時間は 300 分であった

Table 1. Weight reduction rate of FRP under microwave irradiation and conventional heating^a

entry	heating method	time (min)	% ^d
1	MW ^b	60	41
2	MW	80	43
3	MW	100	45
4	MW	180	44
5	MW	300	49
6	MW	360	48
7	CH	120	27
8	CH	227	36
9	CH	480	41

a) The reactions were carried out by using FRP (40-50 g), benzyl alcohol (600 g), and K₃PO₄ (50 g). b) microwave irradiation. c) conventional heating. d) weight reduction rate of FRP.

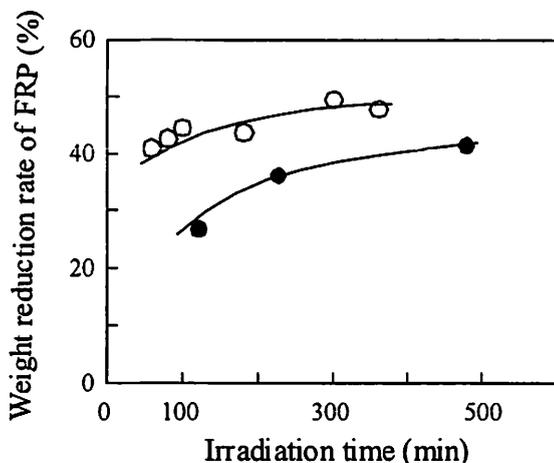


Figure 1. Weight reduction rate of FRP under microwave irradiation (○) and conventional heating (●).

(entry 5)。なお、マイクロ波照射 60 分間の短い時間で FRP の樹脂部分の約 80% が分解したことになる。一方、通常加熱を用いて同様の実験を行ったところ、480 分間加熱した場合の樹脂減少率 (entry 9) は、マイクロ波加熱の 300 分の減少率とほぼ同じであることが分かった。つまり、FRP の分解反応においては、通常加熱と比べると反応時間が 1/8 に短縮された。

3-2. ベンジルアルコールおよびエチレングリコールの混合溶媒系を用いる FRP のマイクロ波可溶媒分解 (表 2 及び図 2)

次に、溶媒総量 600 g 内でベンジルアルコールとエチレングリコールの比率を変えた混合溶媒を用いた実験を行ったところ、エチレングリコールを少量添加した場合に、FRP のマイクロ波可溶媒分解反応は飛躍的に向上することが分かった。特にベンジルアルコールとエチレングリコールの比率が 4:1 の場合に分解率 (FRP の重量減少率) が最大となった。

Table 2. Weight reduction rate of FRP by using mixed solvent, benzyl alcohol and ethylene glycol.^a

ratio ^b (%)		% ^c	
0	MW	20	
25	MW	23	
33	MW	25	CH 35
50	MW	49	CH 44
75	MW	67	
80	MW	69	CH 44
83	MW	64	
100	MW	41	CH 44

a) The reactions were carried out by using FRP (40-50 g), mixed solvent (600 g), benzyl alcohol and ethylene glycol, and K_3PO_4 (50 g) under microwave irradiation or conventional heating. b) Benzyl alcohol ratio of mixed solvent. c) Weight reduction rate of FRP. MW: microwave irradiation, CH: conventional heating.

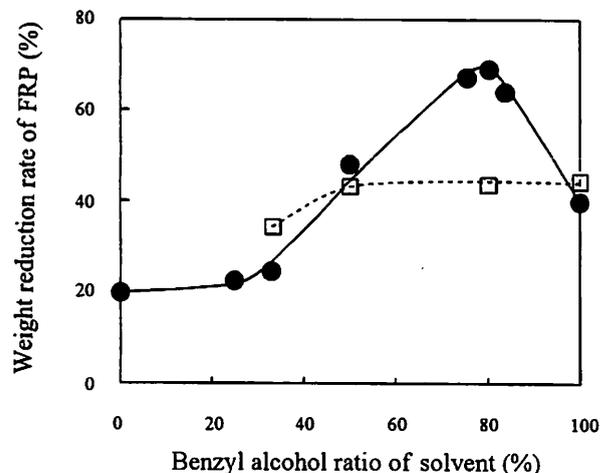


Figure 2. Weight reduction rate of FRP under microwave irradiation (●) and conventional heating (□) by using mixed solvent, benzyl alcohol and ethylene glycol.

使用した触媒 K_3PO_4 はエチレングリコールに易溶であるため、均一触媒として有効に機能し、可溶媒分解が良好に進行した。一方、ベンジルアルコールのみを使用した場合には、反応終了時まで触媒はほとんど固体のまま存在することより、触媒の能力が十分に発揮できなかつたと予想した。

4. まとめ

今回、我々は、ベンジルアルコールとエチレングリコールの混合溶媒系を用いることにより、FRP のマイクロ波可溶媒分解反応が飛躍的に向上することを明らかにした。今後、他の組み合わせの混合溶媒についても検討する予定である。なお、先行技術である常圧溶融法 (日立化成株式会社) の 12-24 時間反応と比較すると、FRP の驚異的な迅速可溶媒分解反応が達成できたことになる。単純計算では 1/4 - 1/8 に省電力が達成でき、それに応じた CO_2 の削減が達成できる技術と考える。

5. 謝辞

本研究の一部は株式会社堀甲製作所との共同研究によって遂行された。また、平成 20 年度リサイクル等推進事業費補助金の援助によって遂行された。

6. 参考文献

- [1] 菅田, 永岡, 大竹, 佐古, 高分子論文集, 58, 557 (2001).
- [2] 中川, 卜部, 前川, 日高, 宮崎, 岡, 松下電工技報, 54, No. 1, p. 23.
- [3] Akio Kamimura, Kazuo Yamada, Tomohiro Kuratani, Yohei Taguchi and Fumiaki Tomonaga, *Chem. Lett.*, 2006, 586-587.
- [4] 福沢, 柴田, 伊澤, 廃棄物学会第 13 回研究発表会講演論文集, I, p. 428 (2002).
- [5] 特願 2006-104823, 発明者 池永和敏, 不飽和ポリエステル樹脂廃棄物の解重合方法.