

廃繊維強化プラスチックの再生技術に関する調査研究

報 告 書

平成 26 年 3 月 31 日

一般社団法人日本海事検定協会

(理化学分析センター)

学校法人君が淵学園崇城大学工学部ナノサイエンス学科

要 旨

ガラス繊維 (Glass Fiber) を基材として不飽和ポリエステルからなる繊維強化プラスチック (Fiber Reinforced Plastic : FRP) の GFRP は年間約 30 万 t が廃材として処理されているが、その強固な材質のため通常は 90%以上が埋め立て処理であり、数%がエネルギー回収としてサーマルリサイクルされている。現在までの実用的な GFRP の解重合リサイクル技術は極めて少なく、「資源の循環活用」の観点から、その分解効率が高く性状の安定した再生原料を供給するための革新的な技術の確立は大きな課題となっている。

そこで我々は、数年前よりハイパフォーマンスなエネルギー源のマイクロ波を利用した GFRP の分解リサイクルの研究を推進した結果、GFRP の樹脂部分を 100%分解できる技術を開発することに成功した。しかし、近年、宇宙船・航空機や自動車に多用されている炭素繊維 (Carbon Fiber) を基材とした CFRP は、さらに強靱な複合材であるため、その再生技術には、さらなる強烈なパワーを持った技術が必要であった。

本調査研究の主な目的は、GFRP のさらなる迅速分解の技術を開発して、分解樹脂及び回収ガラス繊維の完全再利用の技術を確立することである。さらにその技術を応用して CFRP の分解及び未利用炭素廃棄物資源のリファイン化の新技术を開発することである。特に使用する手法はマイクロ波 - 加圧技術であり、現在のところ研究としては、先駆的な領域となる。

平成 24 年度の研究において、GFRP の分解反応に焦点を絞り、マイクロ波—加圧条件の有用性について、種々検討を行った結果、リン酸三カリウムを触媒に用いた場合、反応圧力の制御不能が生じて、反応装置が停止するが多かった。一方、無触媒条件下のベンジルアルコール(BzOH)解重合反応は良好に進行することを明らかとして、その分解化合物中にベンジルアルコール残基が存在することを明確にした。平成 25 年度は、その無触媒分解反応の最適化、分解物の構造決定を目的として、さらに詳細に検討した。

目 次

1. 本事業について	1
1-1 報告書の適用範囲等	1
1-2 事業目的	1
2. 研究背景と目的	2
2-1 研究背景	2
2-2 研究目的	2
3. 実験試料および器具・装置	4
4. 実験項目	4
5. 実験結果および考察	6
6. 総 括	9
7. 文 献	

1. 本事業について

1-1 報告書の適用範囲等

本報告書は、一般社団法人日本海事検定協会（以下、日本海事検定協会）と学校法人君が淵学園崇城大学（以下、崇城大学）の共同研究である「廃繊維強化プラスチックの再生技術に関する調査研究」（以下、本事業）の適用範囲に基づく研究成果を取りまとめたものである。本事業の実施場所は崇城大学工学部ナノサイエンス学科および日本海事検定協会理化学分析センターである。

1-2 事業目的

不要となった自動車、船等から廃棄される繊維強化プラスチック（Fiber Reinforced Plastic：FRP）を資源循環型・環境対応型資源として再利用するために、再生技術に関する調査研究を崇城大学と日本海事検定協会が共同で実施し、その成果を報告書としてまとめ、公表するものである。廃FRPの供給源として国内では廃自動車、廃船が一般的であるが、原料の性状にばらつきがあるため製品の性状も不均一であることから、回収率が高く性状の安定した製品を供給するための方策を確立することが課題となっている。また、「資源の循環活用」という観点から、できるだけ簡便な方式・装置を使用し、且つ環境影響を抑えることが前提となる。

廃FRPはこれまで廃棄物として埋立て処分されているが、本調査研究で有効な再生方法が確立された場合には、ゴミ処理場及び埋立地への負荷が低減されることになり、環境負荷の低減に寄与することになり、資源循環型社会の構築の一助となると考える。

以上のことを念頭に置きながら、本年度は平成24年度に続き、ガラス繊維（Glass Fiber）を使用したGFRPの化学分解を検討し、その無触媒分解の最適条件などを明らかにした。また、本研究はFRPを分解して再利用することが最終目標となるので、樹脂分解物の構造を明らかとして、再利用の方法論についても考察した。

2. 研究背景と目的

2-1 研究背景

ガラス繊維を基材として不飽和ポリエステルからなる GFRP は年間約 30 万 t が廃材として処理されているが、その強固な材質のため通常は 90%以上が埋め立て処理であり、数%がエネルギー回収としてサーマルリサイクルされている。実用的な解重合リサイクル技術は日立化成工業株式会社の常圧熔融法のみである。高温高压条件を用いた超臨界水解重合並びにメタノール用いた超臨界法及び亜臨界法では、諸事情からパイロットプラントまたはベンチレベルの研究までで止まっている。また、多種類のグレードの廃 GFRP が回収されるので、その分解効率が高く性状の安定した再生原料を供給するための方策を確立することも大きな課題となっている。

そこで我々は、数年前より「資源の循環活用」、「技術革新」という観点からハイパフォーマンスなエネルギー源、具体的には、マイクロ波を利用した GFRP の分解リサイクルの研究を推進してきた。その結果、マイクロ波加熱を用いて、溶媒-触媒を工夫すると GFRP の樹脂部分がほぼ 100%分解できることが明らかとなった。なお、回収されたガラス繊維は再利用に耐える十分な強度を持っていた。この結果は、先行技術の常圧熔融法よりも短時間で低い消費電力のハイパフォーマンスな技術であった。[1]しかし、近年、宇宙船・航空機や自動車の本体部品に多用されている炭素繊維 (Carbon Fiber) を基材としてエポキシ樹脂などからなる GFRP は CFRP に比べて、さらに強靱な複合材であるため、CFRP の再生技術を確立するためには、さらなる技術の革新が必要であった。

2-2 研究目的

上記背景を鑑み、我々の開発してきたマイクロ波による GFRP の分解技術をさらに発展させた新しい FRP の分解技術を本研究において開発することは、GFRP はもとより CFRP までも容易に分解再生可能な方法論を提供することになる。その主なコンセプトは特殊な反応場としてのマイクロ波-加圧条件を用いることである。従来の加圧条件は超臨界・亜臨界の高温高压条件でのみ獲得できる高度な技術であった。マイクロ波と加圧条件を組み合わせた場合に、相乗効果により、超臨界・亜臨界条件よりも温和な条件で同様の反応が進行すると予想している。

本調査研究の主な目標を下記にまとめそのタイムスケジュールも図1に示した。その概念図と達成後の波及効果について図2にまとめた（平成24年度報告書から引用）。

(1) 新マイクロ波装置の導入とマイクロ波を用いる FRP 分解のモデル反応：大きな FRP サンプルを分解するために Multiwave Pro(株式会社アントンパール・ジャパン製)及びマイクロ波-加圧の FRP 分解のモデル反応を実施するために Monowave 300(株式会社アントンパール・ジャパン製)を導入する。マイクロ波-加圧の FRP 分解のモデル反応としてポリカーボネートの分解実験を実施する。その結果から加圧条件、溶媒条件、触媒条件の最適化を行う。

(2) マイクロ波-加圧を用いる FRP 分解反応：(1) で明らかとした最適化条件を用いて、FRP の通常加熱法及びマイクロ波分解法を用いた実験を行い、フィードバック方式で(1)と(2)の比較検討を行う。

(3) マイクロ波-加圧の新規反応場の解明と評価：マイクロ波-加圧を用いる反応はあまり多くの知見が得られていないので、特性の解明や応用性の検討などを行い、その新規な反応場の解明を行う。また、(1)と(2)の比較結果より、省エネルギー度や CO₂削減量についての優位性を評価する。 実用機への設計指針を提案する。

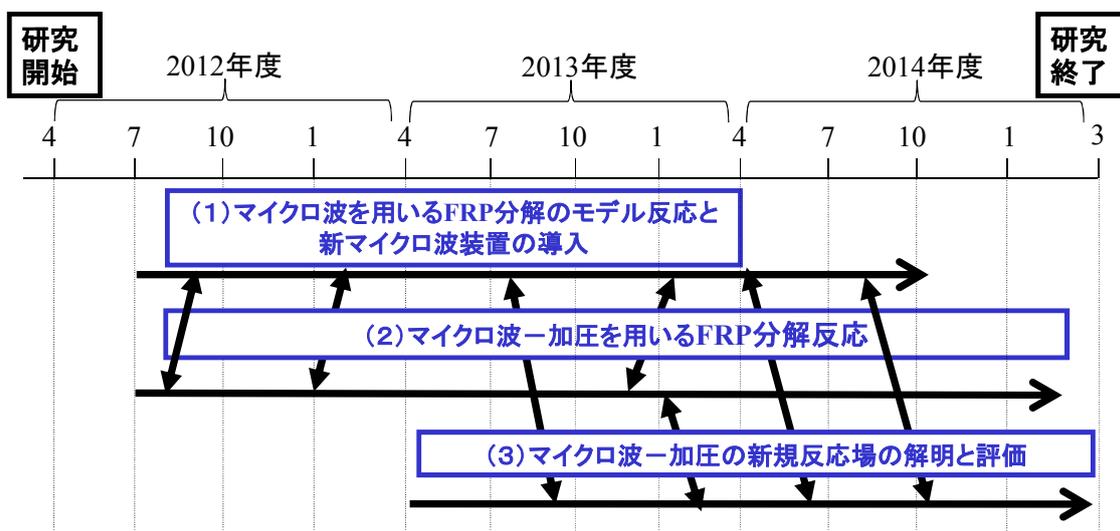


図1. 本調査研究の目標とタイムスケジュール

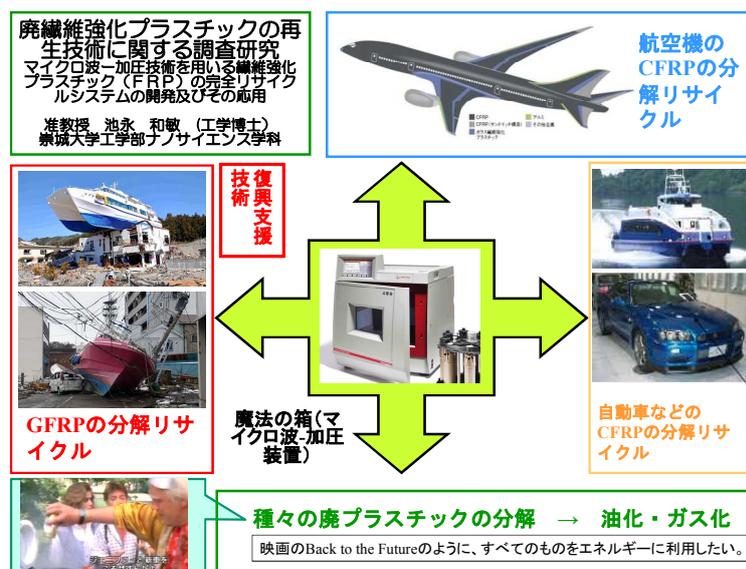


図 2. 本調査研究の目標の概念と波及効果

3. 実験試料および器具・装置

実験試料：GFRP は作業部会に参加する株式会社堀甲製作所から提供を受けた。
その GFRP は樹脂部約 70%とガラス繊維約 30%から構成されていた。

装置：マイクロ波装置…DiscoverSP(CEM 社)

その他の器具装置類…崇城大学工学部ナノサイエンス学科池永研究室およびナノサイエンス学科機能物質解析センター内の装置

支援装置：HPLC 分析装置（九州工業大学大学院生命体工学研究科西田治男研究室所有）、委員会の西田教授の協力

液体クロマトグラフ質量分析計（日本海事検定協会リース装置）

4. 実験項目

平成 25 年度では、主に上記目標 2 について実験を行った。

目標 2：マイクロ波-加圧を用いる GFRP の分解反応…無触媒分解反応の最適化条件の探索

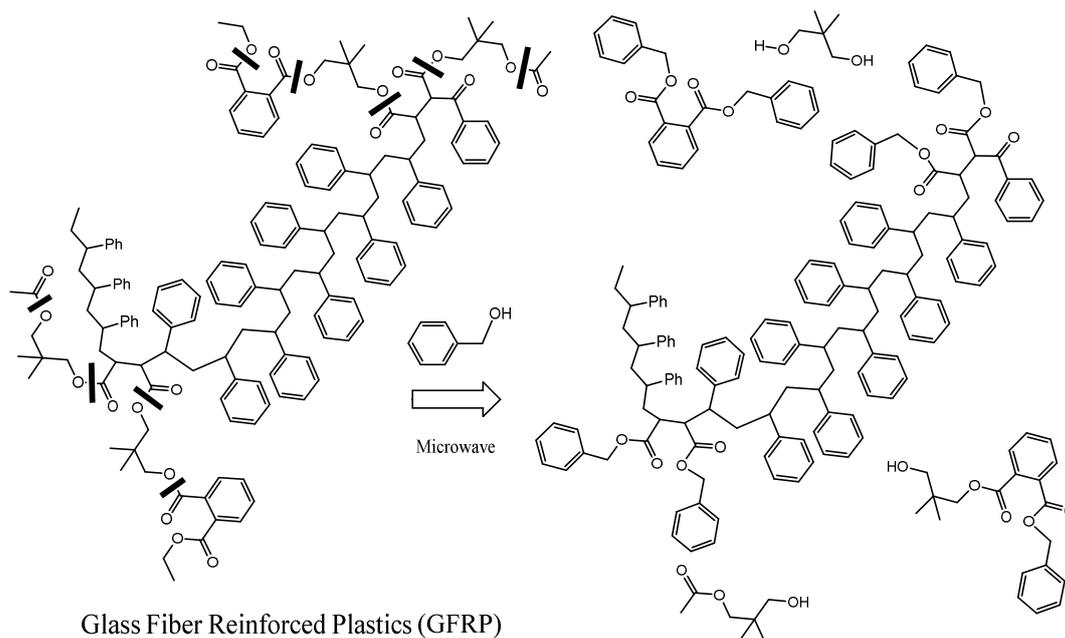


図 3. エステル交換反応を経由する GFRP の樹脂分解反応予想図

平成 24 年度の検討では、マイクロ波—加圧条件下のリン酸三カリウム(K_3PO_4)を用いた触媒反応は、圧力制御が難しく反応の再現性がないことから、無触媒条件での実験を行った。BzOH を用いると 120 分間のマイクロ波—加圧反応において、GFRP の樹脂減少率が 66.6%[1]で、樹脂部分をほぼ完全に分解できることを明らかとした。本年度は再現性実験、さらなる分解率の向上及び樹脂分解物の構造を明らかにすることを目標に研究を実施した。

実験方法: 10 mL 耐圧専用試験管に攪拌子、GFRP (約 0.8g) 及び各種溶媒 (5 mL) を入れ CEM 社製 Discover SP を用いて所定時間マイクロ波照射を行った。その後、室温まで冷却してクロロホルム 130mL でソックスレー抽出を 90 分間行った。クロロホルム溶解物と残渣を濾別した。回収した繊維物及び残渣を乾燥して、その重量から重量減少率と樹脂分解率を算出した (式 1)。溶解物の溶媒を減圧下のクーゲルロール蒸留で取り除き、残渣として樹脂分解物を得た。ジエチレングリコール(DEG)、トリエチレングリコール(TEG)、テトラエチレングリコール(TeEG) およびポリエチレングリコール (PEG) を使用した場合は、反応混合物に水を加えて樹脂分解物をクロロホルム抽出した。なお、触媒を使用した場合には、溶媒を入れたのちに所定の触媒を入れて実施した。

$$\text{GFRP重量減少率 (樹脂分解率)} = \frac{\text{GFRPの重量} - (\text{ガラス繊維} + \text{残渣})}{\text{GFRPの重量}} \times 100 \quad (1)$$

5. 結果および考察

目標 2 : マイクロ波—加圧を用いる GFRP 分解反応

平成 24 年度の結果の再現性を検討したところ、全く再現ができないことが分かったので、触媒添加の系も改めて再実験した。

3-1. GFRP のマイクロ波—加圧分解法

GFRP の分解反応において、これまで最も高い樹脂分解率は 68.7%であり、その条件は、 K_3PO_4 (触媒) —混合溶媒 (BzOH:EG = 80:20) 用いた 180 分間の常圧マイクロ波照射であった。比較反応として、加圧条件においても K_3PO_4 触媒と BzOH と EG の混合溶媒について検討した。マイク

Table.1. Effects of alkali and mixed solvents in pressurized microwave degradation of GFRP.

Entry	GFRP /g	Solvent ^a /% BzOH:EG	Alkali /g	Time /min	Temp /°C	Pressure /MPa	Weight reduction ratio /%
1	0.790	100:0	K_3PO_4 0.398	22 ^b	290	2.1 ^d	68.7
2	0.792	80:20	K_3PO_4 0.395	12 ^b	280 ^c	2.2 ^d	41.7
3	0.782	50:50	K_3PO_4 0.396	60	230 ^c	1.8 ^d	69.5
4	0.776	20:80	K_3PO_4 0.389	60	274	1.9 ^d	41.8
5	0.794	0:100	K_3PO_4 0.403	57 ^b	280 ^c	1.9 ^d	52.2
6	0.790	100:0	NaHCO_3 0.397	120	220	2.0	66.7
7	0.774	80:20	NaHCO_3 0.387	120	214	2.0	53.4
8	0.781	50:50	NaHCO_3 0.391	120	210	2.0	44.3
9	0.777	20:80	NaHCO_3 0.390	120	190	2.0	31.7
10	0.786	0:100	NaHCO_3 0.394	120	200	2.1	30.8

a) The total amount of solvent was 5mL. b) The time on the Discover SP shut down by rapidly increased pressure or temperature. c) Temperatures were uncontrollable. d).Pressures were uncontrollable. e) Decomposition ratio of resin of GFRP.

ロ波照射時間を 60 分に固定して溶媒混合比を種々変えて行ったところ、触媒の K_3PO_4 がマイクロ波を極めて高く吸収するため、すべての実験において温度・圧力の制御が困難であった。マイクロ波の出力を微調整しながら実施した結果、最も良い重量減少率は 69.5%であった (Table1、Entry3)。しかし、圧力の制御が困難であるので再現性が極めて低い反応であった。そこで、マイクロ波の吸収が低いアルカリ塩類の炭酸水素ナトリウム(NaHCO_3)を用いて同様の実験を

行った。マイクロ波照射時間を 120 分に固定して溶媒混合比を種々変えて行ったところ、BzOH:EG= 100:0 を用いた場合の重量減少率が最も高い 66.7%であることが分かった(Entry6)。NaHCO₃ を用いた場合は、すべて混合溶媒において温度および圧力の制御は十分に可能であった。

GFRP のマイクロ波-加圧分解反応において、温度と圧力の制御が困難であることの原因の 1 つとして、GFRP と溶媒はマイクロ波を効率良く吸収できるので、添加された触媒によってマイクロ波を過剰に吸収したためであると予想した。そこで無触媒条件下で、BzOH-EG 混合溶媒系を用いたマイクロ波 - 加圧分解反応について検討した (Table2)。予想通り、急激な圧力上昇は抑制することに成功したが、どの混合比においても GFRP を十分に分解することができなかった。他方でポリエチレンテレフタレート (PET) のアルカリ分解において、ジエチレングリコール (DEG) などの高沸点ジオール溶媒が良好な結果を与えることが分かっていたので[3]、DEG、TEG、TeEG および PEG を用いた無触媒分解反応

Table.2. Non-catalyzed degradation of GFRP under pressurized microwave.

Entry	GFRP /g	Solvent ^a /% BzOH:EG	Time /min	Temp /°C	Pressure /MPa	Weight reduction ratio of GFRP /%
11	0.786	100:0	120	300	0.5	48.7
12	0.764	80:20	120	300	0.5	46.8
13	0.761	50:50	120	300	0.7	43.3
14	0.761	20:80	120	300	1.1	40.8
15	0.750	0:100	120	300	1.1	57.6

a) The total amount of solvent was 5mL.

を検討したところ、図 2 にまとめたように TEG が最も良好な重量減少率 78.1%を与えることが分かった。DEG は 57.8%、TeEG は 73.5%および PEG は 74.1%の重量減少率であった。これらの結果は、ジオール系溶媒がマイクロ波を十分に吸収して反応温度 300°Cを保つだけでなく、樹脂表面を軟化することにより、マ

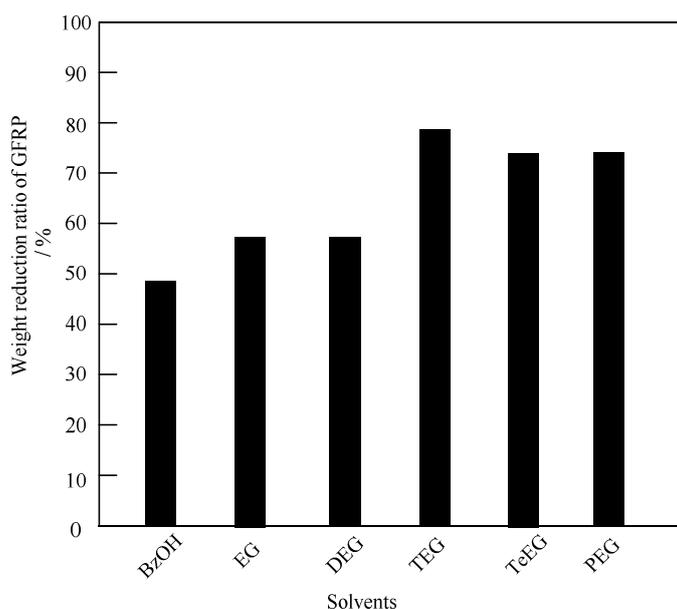


Fig.4. Effect of solvent in non-catalyzed degradation of GFRP under pressurized microwave.

マイクロ波-加圧による樹脂の内部加熱を促進して、樹脂分解を加速したと予想された。

3-2. GFRP のマイクロ波—加圧分解法における分解生成物の構造解析

樹脂分解物を水平リサイクル（GFRP の樹脂へ再利用）もしくはアップグレードリサイクル（高付加価値な特殊性を付与した化合物としての利用）するためには、樹脂分解物の構造決定が不可欠である。特に再利用を容易にするためには、その末端構造が反応性の高い官能基（エステル基、アルコール基または不飽和基）であることが必須となる。

樹脂分解率が完全ではないが、構造解析が容易と思われる BzOH を用いた無触媒分解反応の樹脂分解物の ^{13}C -NMR 測定を行ったところ、127-135ppm と 167ppm に特徴的な芳香環炭素とカルボニル炭素の化学シフト [Fig.5(d)] が得られた。ベン

ジルアルコールのフタル酸エステルと予想して ChemBioDraw を用いた位置異性体の ^{13}C -NMR シミュレーションと比較したところ、*o*-ジベンジルフタレート の化学シフト [Fig.5(c)] と極めて一致した。さらに、マイクロ波—加圧反応を用いて *o*-ジエチルフタレートから合成した標品の化学シフト [Fig.5(e)] と一致したことから、BzOH を用いた場合には、無触媒マイクロ波 - 加圧分解反応はエス

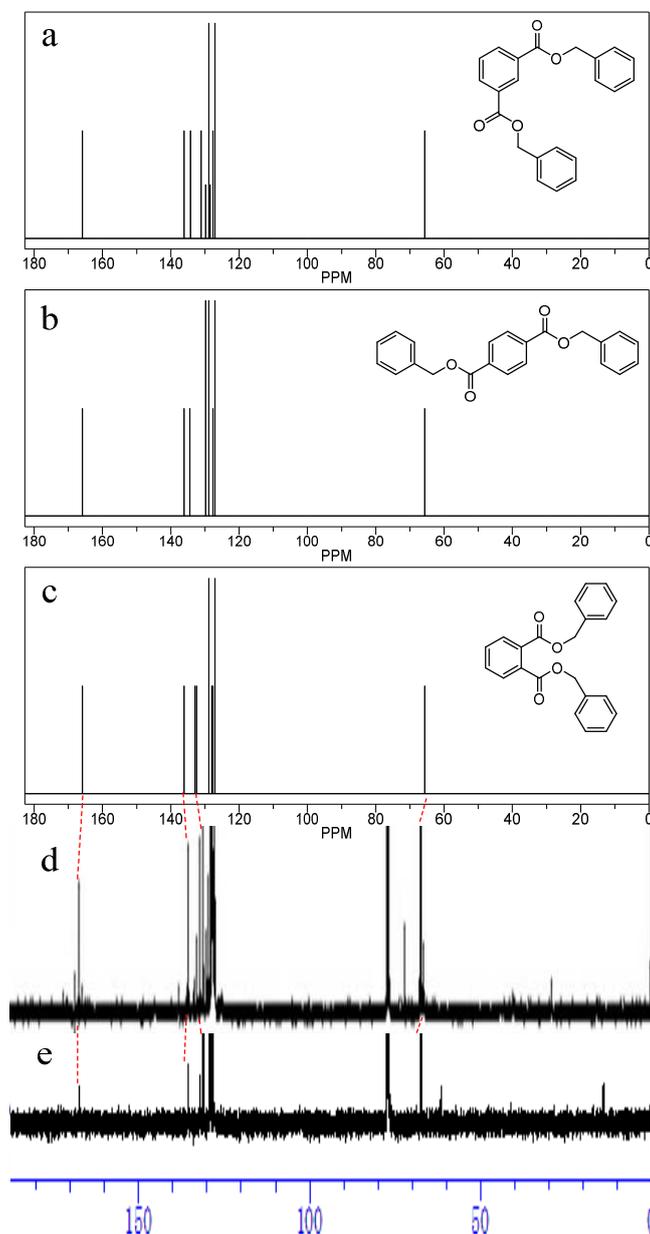


Fig.5. ^{13}C -NMR simulations by ChemBioDraw(a, b, and c) and ^{13}C -NMR analyses (d and e) of residue of entry 11 and benzyl phthalate.

テル交換型で進行して、*o*-ジベンジルフタレートが生成していることが分かった。樹脂分解物の GPC 分析 (Fig.6) において検出された peak2 の物質が紫外線を吸収できる分子量約 379 の化合物であること、亜臨界メタノール - DMAP 触媒反応[4]およびイオン性液体中のマイクロ波分解[5]において得られた分解物がフタル酸化合物であることから、本反応系における *o*-ジベン

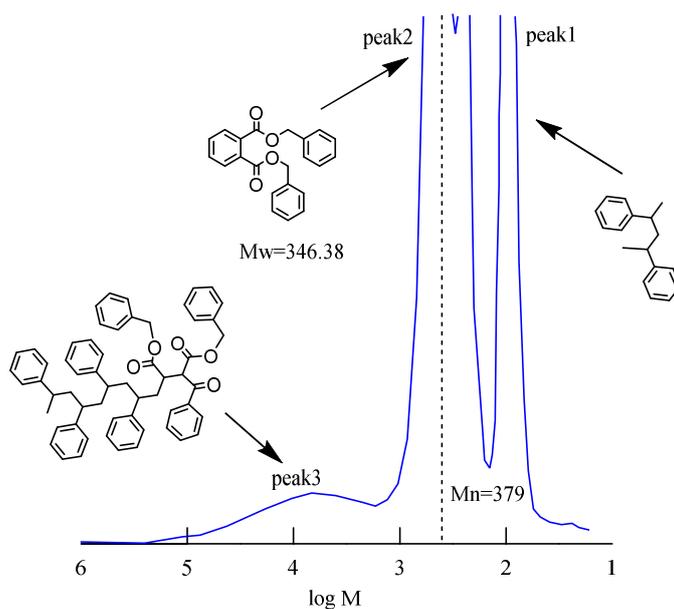


Fig.6. The GPC analysis of resin in GFRP decomposed by benzyl alcohol under pressurized microwave condition.

ジベンジルフタレートの生成は強く支持された。なお、GPC 分析における peak3 は、高分子量であるので中川らが報告しているスチレン架橋部を含むフマル酸エステル[6]並びに、peak1 はスチレンダイマーと予想されるが、回収量が少ないため NMR による構造解析には至っていない。一方、EG を用いた分解反応の NMR および GPC の分析結果からも、樹脂分解物の主な物質は *o*-フタレートの 1、2-ビス (ヒドロキシエチル) フタレートであることが確認された。今後、Fig.6 における peak1 および peak2 の構造確認について検討する予定である。

6. 総括

6-1 本研究により得られた知見・成果

目標 2 : マイクロ波一加压を用いる FRP 分解反応

沸点が 200°C前後の BzOH および EG ではアルカリ性触媒を用いて、ある程度高い樹脂分解率が得られることが分かった。さらに沸点の高い TEG、TeEG および PEG を用いた場合には、触媒を使用しなくても高い樹脂分解率が得られた。それぞれの場合において、マイクロ波一加压条件で溶媒が樹脂表面を軟化することにより、マイクロ波による内部加熱を促進して、樹脂の分解速度を加速したと予想された。樹脂分解物の NMR 分析、Chem Bio Drow でのベンジル

フタレートの NMR シミュレーションおよび *o*-ベンジルフタレートの NMR 分析の結果を総合して、得られた樹脂分解物は *o*-ジベンジルフタレートであると構造決定した[7]。これらの結果の一部を特許として申請した[8]。

6-2 今後の方針

本研究で得られた樹脂分解物を用いる再生 FRP の製造

目標 3 : マイクロ波-加圧の新規反応場の解明と評価…無触媒分解の機構解明および CFRP 分解への応用

7. 文 献

- [1] 樹脂含有率が約 70%であることから、分解率は 100%に近い値となる。
- [2] 馬場雅弘、平成 24 年度 崇城大学大学院工学研究科応用化学専攻修士論文.
- [3] 上田祐司、平成 24 年度 崇城大学大学院工学研究科応用化学専攻修士論文.
- [4] Kamimura A; Yamada K; Kuratani T; Oishi Y; Watanabe T; Yoshida T; Tomonaga F、*ChemSusChem*、 1、 845、 (2008).
- [5] Kamimura A; Yamamoto S; Yamada K、 *ChemSusChem*、 4、 644、 (2011).
- [6] Nakagawa T; Itoh T; Hidaka M; Urabe T; Yoshimura T、 *NettowakuPorima*、 29、 158、 (2008)
- [7] 伊東祐輔、平成 25 年度 崇城大学大学院工学研究科応用化学専攻修士論文.
- [8] 特願 2013-167476、不飽和ポリエステル^oの解重合方法、およびその解重合方法を用いた不飽和ポリエステル^oの原料の回収方法

廃繊維強化プラスチックの再生技術に関する調査研究会

委員一覧（敬称略）

（職名は平成 26 年 3 月現在）

	氏 名	所 属
委員長	山脇 隆	廃棄物資源循環学会
	池永 和敏	学校法人学校法人君が淵学園崇城大学工学部ナノサイエンス学科 准教授
	西田 治男	国立大学法人九州工業大学大学院生命体工学研究科 教授
	高砂 武司	一般社団法人日本海事検定協会 次長

委員会開催日： 第 1 回 平成 25 年 11 月 15 日

第 2 回 平成 26 年 2 月 28 日