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 28 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

准教授　池永和敏

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、高い分解効率であり、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：CF）を基材とした CFRP は、さらに強靭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。

本事業の主な目的は、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術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、先駆け的な領域となる。

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　3

3. 実験試料および器具・装置　4

4. 研究内容（実験・結果・考察）　4
4-1 GFRP の樹脂分解物の回収と構造解析　4
4-2 樹脂分解物を使用した再生 GFRP の製造及び曲げ強度測定　8

5. 総　括　9
5-1　本事業により得られた知見　9
5-2　本事業により得られた成果　9

6. 文　献　１０

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、本事業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。さらに FRP 業界念願の完全リサイクル法を提案することとなり、日本国内のみならず世界の環境技術として波及効果も含めて意義深いものとなる。

2. 研究背景と目的

2-1　研究背景

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 Plastics：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、高い分解効率であり、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。

しかし、これまで報告・提案されてきた多くの GFRP 分解・リサイクルの技術は、ガラス繊維のみの取り出しに特化している技術が多い。中でも樹脂分解物の再利用技術は、新たな高分子材料の部分構造に樹脂分解物を組み込む際に、多くのエネルギーや触媒が必要であった。これまでの方法から得られた樹脂分解物は、使用前に溶媒や触媒の除去作業が必須であり、GFRP からの樹脂のリサイクルとしては、実用性が低いと考えられた（図 1）[1]。

Previous chemical decomposition methods of GFRP.

項目	超臨界流体法	亜臨界流体法	超臨界メタノリシス	常圧溶解法	マイクロ波分解法	マイクロ波ー加圧分解法
研究機関	産総研･熊本県産業技術センター･静岡大学	パナソニック	山口大学・山口県産業技術センター	日立化成	堀甲製作所 崇城大学	崇城大学ー日本海事検定協会
触媒	無	KOH	DMAP	アルカリ金属塩 アルコール類	アルカリ金属塩	無触媒
溶媒	水	水	メタノール		BzOH:EG 80:20	グリコール
温度	380℃	230℃	275℃	200℃	200℃	３００℃
時間	30分	4時間	6時間	12時間	3時間	2時間
圧力	高圧	22MPa	11MPa	常圧	常圧	1.2 MPa
熱源	通常	通常	通常	通常	マイクロ波	マイクロ波
前処理	粉砕	粉砕	粉砕	無	無	無

特開2015-036394
特不飽和ポリエステルの解重合方法、およびその解重合方法を用いた不飽和ポリエステルの原料の回収方法

図１．既存の GFRP 分解技術と当該調査研究の比較

我々は、３年前より開始した「本調査研究」において、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 の無触媒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%分解できる結果を得ることに成功した。また、平成２６年度には「樹脂分解物の再利用の新手法」として、「不飽和結合をもつ樹脂分解物の架橋反応による新再利用法」の開発にも成功した。具体的には、２重結合を持つアルコール化合物（エチレングルコールモノアリルエーテル：EGMA）を使用して、GFRP の樹脂部分をマイクロ波分解することで、樹脂分解物の構造中に２重結合を導入可能とした。再利用の際には室温反応にて、樹脂分解物が架橋化合物として働き、新たな高分子材料の架橋部分構造へ導入・再利用できることを明らかとした（図２）[2]。

本年度は、上記「樹脂分解物の再利用の新手法」の実用化の確認と、近年、宇宙船・航空機や自動車に多用され始めている極めて強靭な複合材の一つの炭素繊維強化プラスチック（Carbon Fiber Reinforced Plastics：CFRP）の分解技術への応用について、鋭意研究を遂行した。

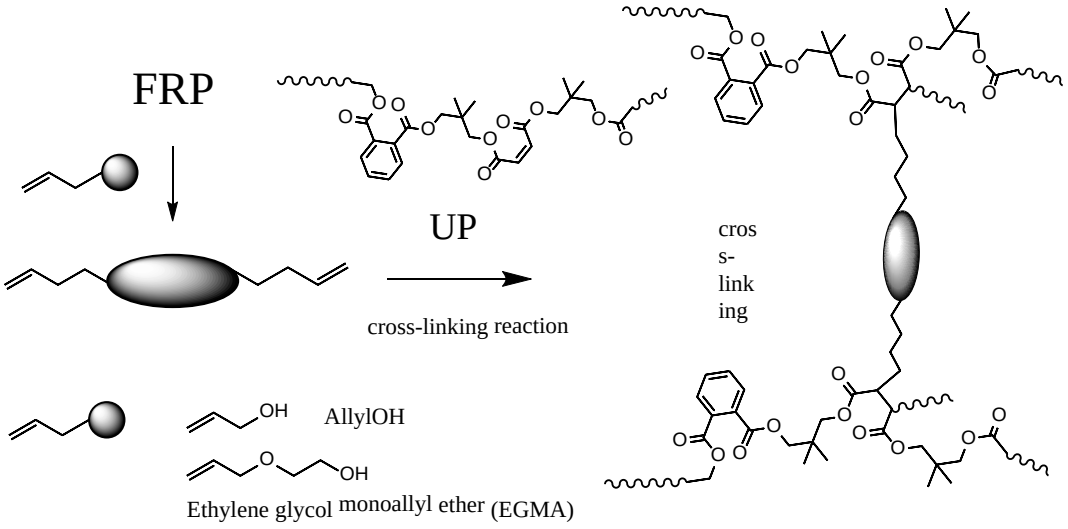

図２．不飽和結合をもつ樹脂分解物の架橋反応による新再利用法の概念

2-2　研究目的

本年度の調査研究の前半は、背景で述べた「樹脂分解物の再利用の新手法」の実用化について確認実験として、①樹脂分解物の回収と構造解析（４－１）②再生 GFRP の製造及び曲げ強度測定を行った。

3. 実験試料および器具・装置

【実験試料】

・GFRP…作業部会の株式会社堀甲製作所から提供。GFRP の構成：樹脂部約 70%・ガラス繊維約 30%。

【装置】

マイクロ波装置…崇城大学工学部ナノサイエンス学科池永研究室所有の DiscoverSP(CEM 社)、Monowave 300、Multiwave Pro (株式会社アントンパール・ジャパン製)、initiator(Biotage 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。

・崇城大学工学部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、固体 NMR 分析装置…新日鉄住金化学株式会社所有の機器で、作業部会参加企業としての協力。

・液体クロマトグラフ質量分析計…日本海事検定協会所有のリース装置。

・３点曲げ強度測定装置…熊本産業技術センターにて有料測定。

4. 研究内容（実験・結果・考察）

4-1. GFRP の樹脂分解物の回収と構造解析

平成26年度までに明らかとした分解条件を用いたGFRPの分解実験を行い、再生 GFRP の製造（項目４－２）に使用する樹脂分解物を回収した。以下に一般的な実験操作を示した（図 3)。

10 mL 耐圧専用試験管に撹拌子、試験片 GFRP（0.525-0.942g、約 1cm x 2cm x 0.3cm）及びエチレングリコールモノアリルエーテル EGMA（5 mL）を入れ Biotage 社製 initiator を用いて 3 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（樹脂分解率）を算出した（式１）。全 28 回の実験の重量減少率の平均値は 67.2%であった。試験片 GFRP のおおよその組成が樹脂：ガラス繊維＝70:30 であったことから、樹脂部分がほぼ完全に分解されたと考えられた。クロロホルム溶液を濃縮後、減圧下のクーゲルロール蒸留で過剰量

の EGMA を取り除き、残渣として樹脂分解物を得ることができた。

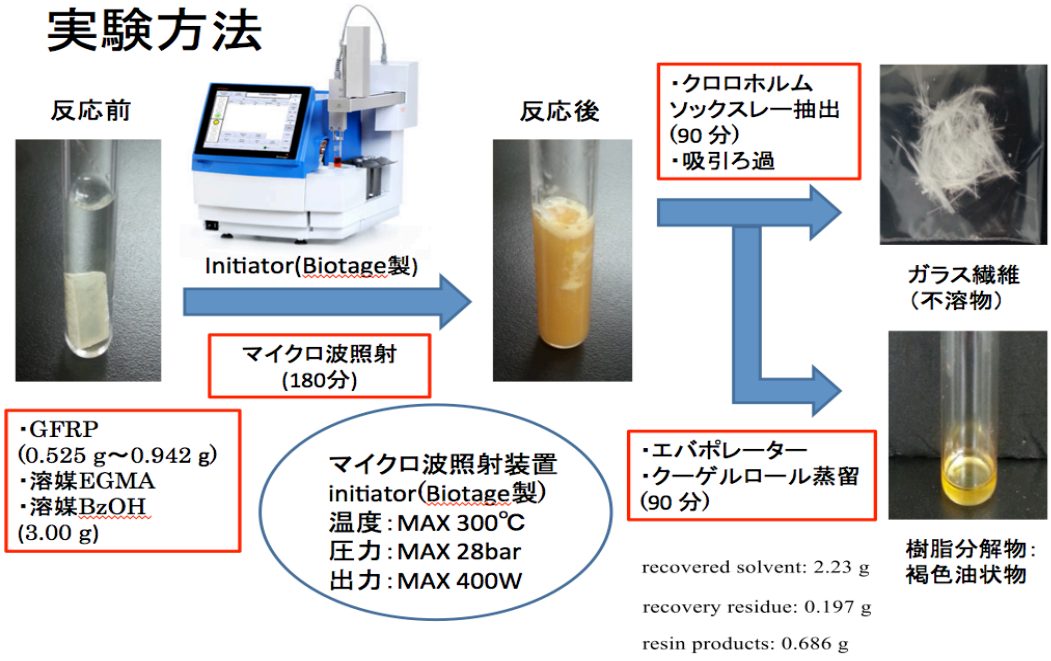

図３．EGMA を用いた GFRP のマイクロ波分解反応操作スキーム

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

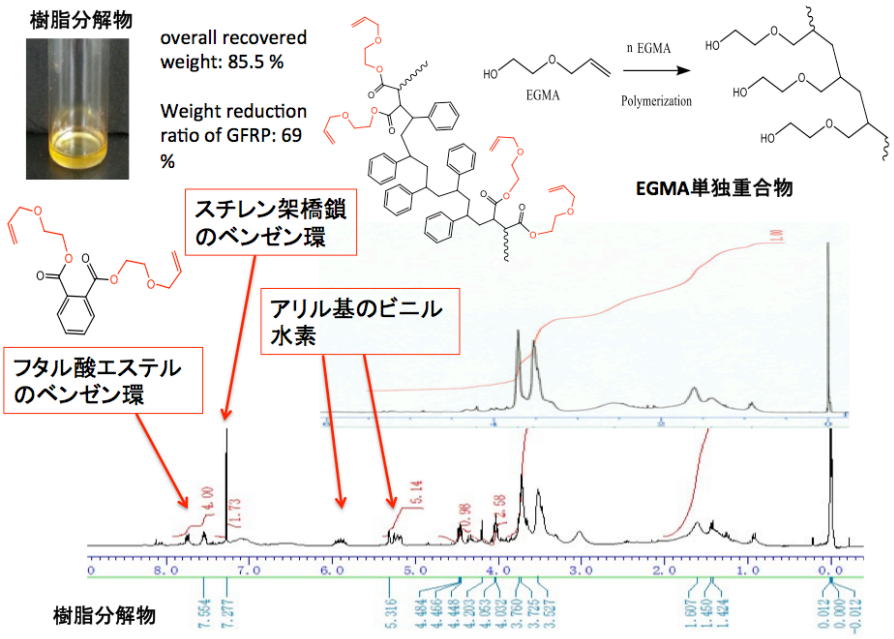

図４．EGMA を用いて得られた樹脂分解物の NMR チャート

得られた残渣の分析を行い構造の帰属と分子量について算出を試みた。NMR 分析の結果より EGMA の構造から由来するアリル基の存在が確認された（図４）。また、GPC 分析の結果から、主な分解性生物として予想していた o-フタル酸ジエステル化合物（予想分子量=334）と思われるピークが検出された（図５）。なお、すべての樹脂分解物は予想よりも多く回収された。詳しく調査したところ、使用した EGMA の単独重合が分解反応条件下で副反応として進行していることが分かった。つまり、EGMA 単独重合体が含まれるため、樹脂分解物の回収量が増加したものと考えた。なお、EGMA 単独重合体の NMR 分析と比較したところ、樹脂分解物の NMR 分析チャートにおける 1-2ppm 付近の脂肪族水素の化学シフトが EGMA 単独重合体から由来したものと予想された（図４）。なお、EGMA 単独重合体の GPC 分析を用いた比較からは、具体的な分子量・構造の予想はできなかった（図５と図６）。一方、樹脂分解反応の比較実験のベンジルアルコール(BzOH)を用いた場合も、同等の重量減少率 70.3%であった。しかし、その樹脂分解物の GPC 分析からは、o-フタル酸ジエステル化合物と思われるピークは検出されなかった（図７）。

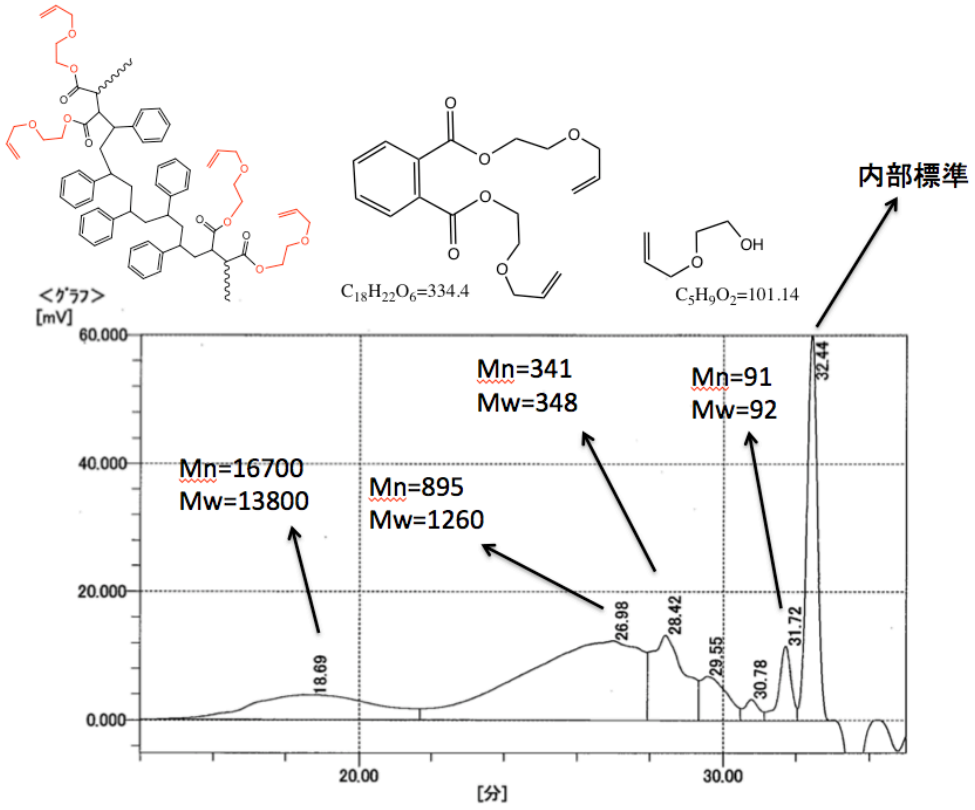

図５．EGMA を用いて得られた樹脂分解物の GPC 分析チャート

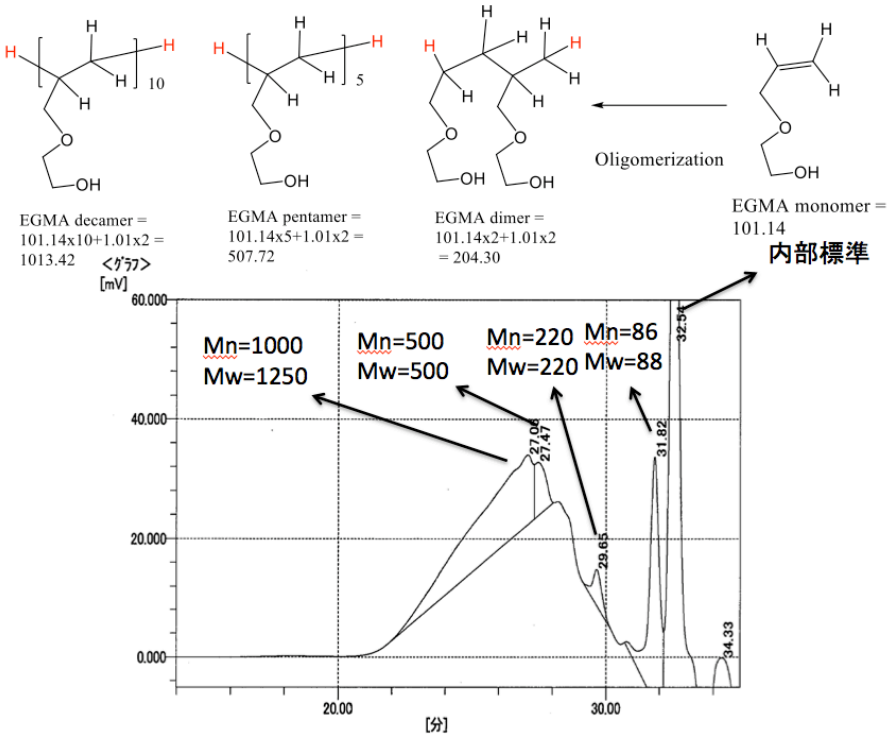

図６．EGMA 単独重合体の GPC 分析チャート

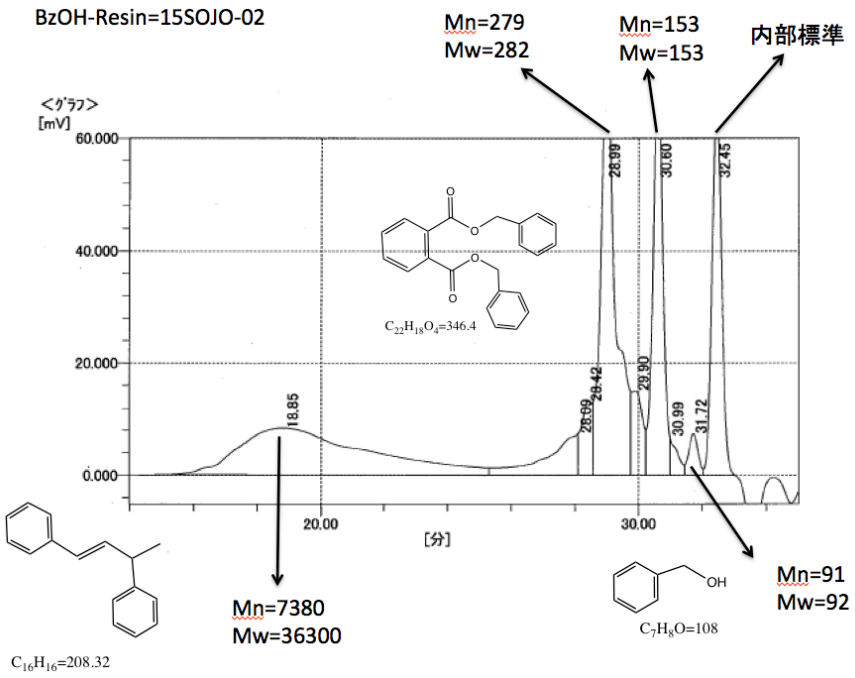

図７．ベンジルアルコールを用いて得られた樹脂分解物の GPC 分析チャート

4-2. 樹脂分解物を使用した再生 GFRP の製造及び曲げ強度測定

本調査研究は実用化技術の開発研究であるので、得られた樹脂分解物を使用した再生 GFRP の製造（図８）とその強度試験を実施した。再生 GFRP の製造配合量は表１にまとめた。

表１．再生 GFRP の製造配合量

再生 GFRP	不飽和ポリエステル / g	架橋化合物 / g		硬化剤 / g
重量部	15 部	5 部		0.3 部
		スチレン	樹脂分解物	硬化剤
S100G	14.93	4.98	0	0.46
E100G	15.54	0	EGMA-Resin 5.18	0.31
E60G	17.46	2.34	EGMA-Resin 3.49	0.35
E40G	16.26	3.25	EGMA-Resin 2.17	0.33
B100G	15.58	0	BzOH-Resin 5.19	0.31
B60G	17.55	2.34	BzOH-Resin 3.51	0.36
B40G	16.26	3.25	BzOH-Resin 2.17	0.49

製造日時：配合硬化…2015 年 10 月 2 日、試験片作成…2015 年 10 月 6 日、場所：株式会社堀甲製作所、製造者：堀江正二郎

EGMA-Resin：EGMA を用いて得られた樹脂分解物、BzOH-Resin：BzOH を用いて得られた樹脂分解物、再生 GFRP:S100G…架橋剤にスチレン 100%を用いた場合、E100G…架橋剤に EGMA-Resin 100%を用いた場合、B100G…架橋剤に BzOH-Resin 100%を用いた場合

上記で製造した再生 GFRP の３点曲げ強度試験については、熊本県産業技術センターの万能材料試験機（図９）を用いて JIS K 7017_1999 法による測定を行った（実施日：2015 年 10 月 20 日）。測定結果から E100G は S100G に劣るものの、E40G と E60G は S100G とほぼ同じ結果が得られた。つまり、スチレンの代わりに EGMA 樹脂分解物(EGMA-Resin)を 60%までは使用可能であることが分かった。

図８．再生 GFRP、左図：S100G、中央図：E100G、右図：B100G

図９．万能材料試験機（熊本県産業技術センター）

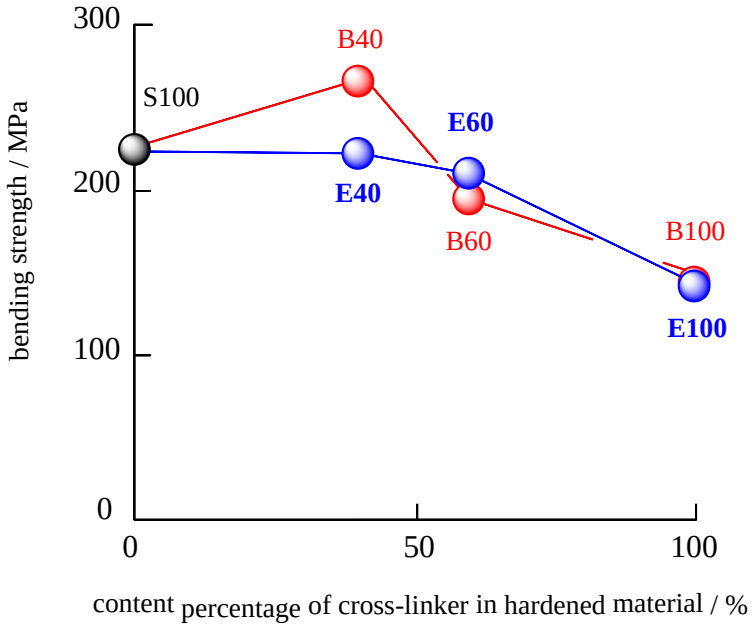

図１０．再生 GFRP の 3 点曲げ強度試験

5. 総　括

5-1　本事業により得られた知見

(1)GFRP の樹脂分解物の回収と構造解析（４－１）

Biotage 社の initiator を用いることで、樹脂分解反応が連続で可能となった。また、GPC 分析より使用したアルコール化合物に対応する樹脂分解物の構造と分子量について、ある程度確認できた。

(2)樹脂分解物を使用した再生 GFRP の製造及び曲げ強度測定（４－２）

EGMA を用いて得られた樹脂分解物を用いて再生 GFRP は、十分製造可能であった。その曲げ強度の結果、スチレンの 60%分までは、EGMA から得られた樹脂分解物を用いることが可能であることを示していた。

5-2　本事業により得られた成果

【雑誌】(1)池永和敏、堀江正二郎、二子石修、ガラス繊維強化プラスチックのマイクロ波分解と樹脂分解物を用いた硬化物の作製、プラスチックス、第 66 巻、第 11 号、pp15-18.

【特許】

(1)特願 2015-247597、不飽和ポリエステル樹脂の解重合方法、その解重合方法

を用いた不飽和ポリエステル樹脂の架橋用原料の回収方法、その架橋用原料を用いて架橋された不飽和ポリエステル樹脂の製造方法、および架橋された不飽和ポリエステル樹脂、出願人：(株)堀甲製作所、発明者：池永和敏、堀江正二郎、二子石修、出願日：２０１５年１２月１８日.

【研究発表】

(1)ガラス繊維強化プラスチックのマイクロ波分解と再利用について、池永和敏、『成長分野の発展を加速するプラスチック技術』第 3 回セミナー（東京、2015 年 6 月）

(2)ガラス繊維強化プラスチックの樹脂分解物を用いた硬化物の作製と熱重量分析、池永和敏、永光浩樹、菊川智則、第 4 回高分子学会グリーンケミストリー研究会シンポジウム（東京、2015 年 8 月）

(3)エチレングリコールモノアリルエーテルを用いる GFRP の加溶媒分解と樹脂分解物の硬化試験、池永和敏、永光浩樹、菊川智則、第 64 回高分子討論会（仙台、2015 年 9 月）

(4)不飽和結合を持つアルコールで分解されたガラス繊維強化プラスチックの樹脂の硬化反応、池永和敏、永光浩樹、菊川智則、第 24 回ポリマー材料フォーラム（東京、2015 年 11 月）

(5)不飽和アルコールによる GFRP の加圧マイクロ波分解物を使用した再生 GFRP の作製、池永和敏、永光浩樹、菊川智則、日本化学会第 95 春季年会（京都、2015 年 3 月）

6. 文　献

[1] 菅田 孟ほか：繊維強化プラスチックからの繊維回収再利用方法, 特許出願平 8-261240 (1996); 菅田 孟、永岡昭二、大竹勝人、佐古猛、高分子論文集、2001、28,557-563; 前川一誠ほか：常圧溶解法による FRP リサイクル技術, 日立化成テクニカルレポート, No.42, p.21 (2004); 中川尚司ほか：亜臨界水分解による FRP リサイクル技術の開発, Vol. 27, p. 88 (2006); Nakagawa T.; Itoh T.; Hidaka M.; Urabe T.; Yoshimura T., NettowakuPorima, 29, 158, (2008).; A . Kamimura, et al.: DMAP as an Effective Catalyst To Accelerate the Solubilization of Waste Fiber-Reinforced Plastics, ChemSusChem., Vol. 1, p. 845, (2008) ; Kamimura A.; Yamamoto S.; Yamada K.: Depolymerization of

Unsaturated Polyesters and Waste Fiber-Reinforced Plastics by using Ionic Liquids: The Use of Microwaves to Accelerate the Reaction Rate, ChemSusChem,4, 644, (2011).
[2] 池永和敏、堀江正二郎、二子石修、ガラス繊維強化プラスチックのマイクロ波分解と樹脂分解物を用いた硬化物の作製、プラスチックス、第 66 巻、第 11 号、pp15-18; 特願 2015-247597、不飽和ポリエステル樹脂の解重合方法、その解重合方法を用いた不飽和ポリエステル樹脂の架橋用原料の回収方法、その架橋用原料を用いて架橋された不飽和ポリエステル樹脂の製造方法、および架橋された不飽和ポリエステル樹脂、出願人：(株)堀甲製作所、発明者：池永和敏、堀江正二郎、二子石修、出願日：２０１５年１２月１８日.

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 28 年 3 月現在）

	氏　名	所　　属
委員長	山脇　　隆	一般社団法人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
	野本　英朗	新日鉄住金化学株式会社　参事
作業部会長	堀江正二郎	株式会社堀甲製作所、社長
	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
	二子石　修	株式会社堀甲製作所
	和泉原芳一	新日鉄住金マテリアルズ株式会社コンポジットカンパニー取締役社長
	倉田　功	新日鉄住金マテリアルズ株式会社コンポジットカンパニー
	山本　義成	新日鉄住金化学株式会社　参事
	吉野　貴彦	新日鉄住金化学株式会社
	穴久保健吾	一般社団法人日本海事検定協会

委員会及び作業部会開催記録（敬称略）
委員会及び作業部会は同日同会場で実施した。なお、平成 24 年度第 2 回以降は、合同開催とした。

平成 27 年度
第 1 回 平成 26 年 11 月 20 日（横浜）池永，野本，高砂，堀江，二子石，山本，吉野，穴久保
第 2 回 平成 27 年 3 月 11 日（熊本）山脇，西田，池永，野本，高砂，堀江，二子石，山本，吉野，穴久保