

# 廃FRPのケミカルリサイクルによるUP樹脂の再合成 及び再生FRPの製造と性能評価

友永文昭\*・山田和男\*<sup>2</sup>・上村明男\*<sup>3</sup>

Formation of Recycled Unsaturated Polyester Resin from Waste FRP by Chemical Recycling.  
And Strength test on the FRP from Recycled UP Resin.

Fumiaki Tomonaga, Kazuo Yamada and Akio Kamimura

FRPは熱硬化性樹脂がマトリックスに使用されているため、熱可塑性樹脂製品に比較してリサイクルが困難であり、現在一部がサーマルリサイクルされているのみである。そこで、廃FRPのマテリアルリサイクルを目的に、超臨界アルコールを使用してエステル結合のほぼ全量を分解し、モノマー成分（フタル酸及びグリコール）をアルコール可溶成分として得ることに成功した。そして今回は、反応条件を検討することにより、得られたモノマーから再度樹脂の合成を行い元の原料にリサイクルする方法を開発した。さらにその樹脂を使用してFRPの成形を行い、強度評価等を行った結果、市販樹脂と比較しても遜色はなく、元の用途に使用可能であることがわかった。

## 1. 緒 言

近年、環境問題の高まりから資源のリサイクル利用が重要な課題となっており、プラスチックについてもリサイクル率が年々高まって来ている。しかし、FRP 廃棄物については処理が困難なため現在でも一部がセメント原燃料にリサイクルされる程度で、樹脂分については付加価値の低い燃料としてエネルギーリカバリーされているだけである。FRP to FRPのリサイクルを実現するためにケミカルリサイクルがいくつか検討されている<sup>1)</sup>が、繊維成分のみあるいは樹脂の一部のみの利用に止まっているのが現状である。

我々は超臨界アルコールによりFRPに使用されている不飽和ポリエステル樹脂のエステル結合を分解し、樹脂成分をモノマーとして、また残渣からガラス繊維やフィラー等の無機成分を分離回収することに成功した。

今回、この回収モノマーから元の不飽和ポリエステル樹脂を再合成し、さらにこの再合成樹脂を使用したFRPを成形して、その性能評価等を行ったので報告する。

## 2. 実験方法

### 2-1 FRP廃材の分解可溶化

原料のFRP廃材は、浄化槽製造時の端材を約20mm角に破碎したものをを使用した。それを7kg採取し、図1のFRPリサイクル装置の分解槽（内容量36L）に入れ、メタノールを15L加えて加熱し、270℃12MPaで2時間反応させた。このとき、FRPの可溶化率は約15%であった。冷却後、内容物を遠心濾過器にかけ、その濾液からメタノールを蒸留除去し、残りの分解液を次の樹脂合成に使用した。

### 2-2 分解残液からの樹脂合成

分解液にはフタル酸ジメチル及びプロピレングリコールが主成分として含まれているので、まず図2に示したエ

テル交換反応によりフタル酸ジグリコールにし、その後は通常の合成経路に則して無水マレイン酸を加えてエステル化反応を行い、不飽和ポリエステル樹脂の合成を行った。冷却後、生成物にスチレンモノマーを総量の35%程度になるように加え、不飽和ポリエステル樹脂とした。また、樹脂の硬度はJIS K6253のタイプDで測定した。

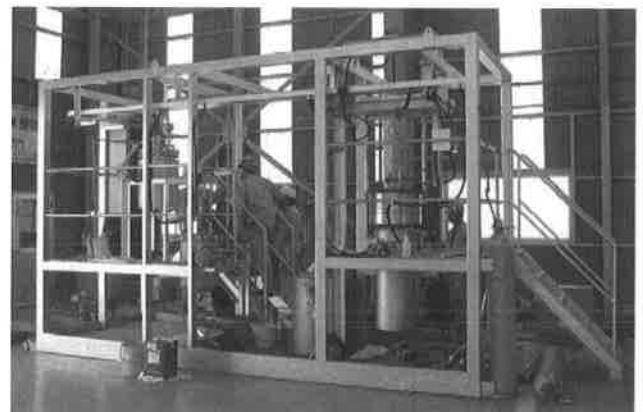


図1 FRPリサイクル装置

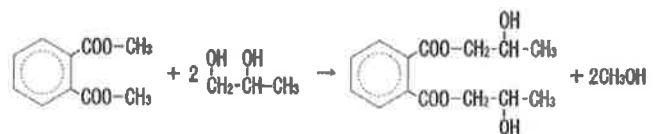


図2 エステル交換反応（フタル酸ジグリコール生成）

### 2-3 FRPの成形

150mm×160mm×5mmのキャビティを持つ金型に離型剤を塗布し、450g/m<sup>2</sup>のガラス繊維ストランドマット6枚を樹

\*材料技術グループ \* 2環境技術グループ \* 3山口大学工学部

脂を含浸しながら積層し、離型剤を塗布した平板で押さえ、35~40℃にした恒温槽中で硬化させてFRP板を成形した。樹脂は再生樹脂100%、市販のオルソフタル酸系樹脂100%(再生0%)、及びそれぞれ50%を含む混合樹脂を使用した。

2-4 FRPの強度測定

FRP板から試験片を切り出し、引張り強度試験、曲げ強度試験、シャルピー衝撃試験をそれぞれJIS K7113, K7017, K7061の方法で実施した。落錘衝撃試験は110×110mmの板を作成し(株)米倉製作所製11TM-23を使用して測定した。バーコル硬さはJIS K7060のタイプAで実施した。

3. 実験結果と考察

3-1 合成条件と樹脂の特性

エステル交換反応で、文献<sup>2)</sup>記載の触媒量では反応率が約25%と不十分であった。できた樹脂を硬化させても通常の硬化条件では硬化しないか、表面がべたつき、硬度も低かった。そこで、試薬のフタル酸ジメチルとプロピレングリコールを使用して触媒量を検討した結果、図3、4のようになった。酢酸カルシウム量を通常(2mmolvsフタル酸)より増加させるとエステル交換反応率が向上したが、無水マレイン酸との反応率が低下するという問題があったが、図3、4に示したように酢酸カルシウムを4~8mmolの時にチタントetraブトキシドを1.0~1.5mmol共存させると、両反応率が高くなることがわかった。

ここで、エステル交換反応率が70%程度以上で無水マレイン酸との反応も70%以上の条件で作成した硬化物は表面のべたつきも無く、硬度もHDD85~87となり市販品と同程度となった。同条件で分解残液から合成した樹脂も表面に僅かなべたつき感が残るものの、約86と同等の硬度を示した。しかしながら、分解時の着色のため樹脂も茶褐色に着色した。

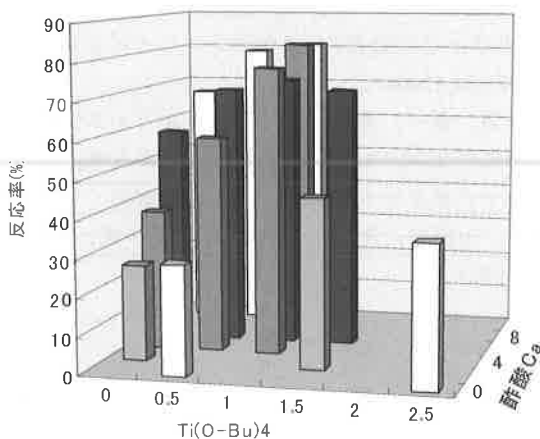


図3 エステル交換反応時の触媒量と反応率

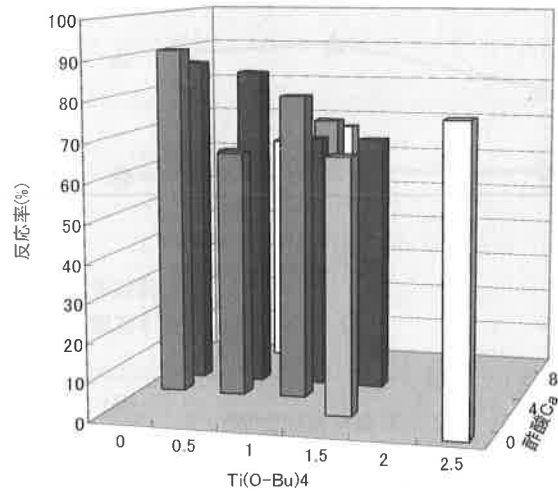


図4 無水マレイン酸反応時の触媒量と反応率

3-2 FRPの強度測定結果

再生樹脂を0%, 50%, 100%使用して作成したFRPのシャルピー衝撃試験結果及びバーコル硬さ試験結果を図5に示す。バーコル硬さの結果から表面硬度は再生樹脂の方が僅かながら低いため、衝撃を吸収し、衝撃強度は大きくなったと思われる。

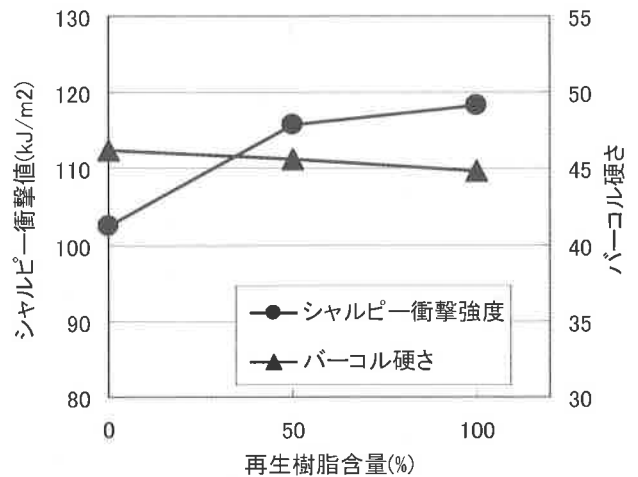


図5 再生樹脂FRPのシャルピー衝撃値とバーコル硬さ

次に、引張り試験及び曲げ試験結果を図6に示す。その結果、再生樹脂のFRPでは引張り強度は僅かに低かったが、曲げ強度は10%程度高かった。これは図7の曲げ試験後の試験片の様子からわかるように、曲げ破壊では層間剪断破壊していること、及び図8に示す荷重-変位曲線においても、最大点変位が再生樹脂の方が大きかったことから、硬度がやや低い再生樹脂の方が曲げ変形に追従できたためと考えられる。同じ要因で弾性率は市販樹脂の8.2GPaから7.8GPaに僅かながら低下した。

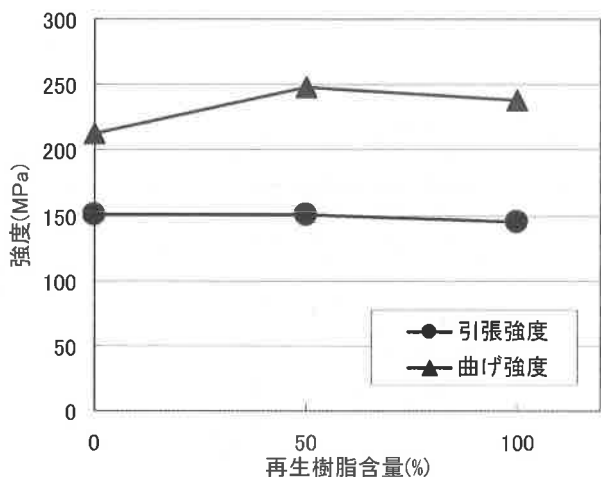


図6 再生樹脂FRPの引張及び曲げ強度



図7 曲げ試験後の試験片

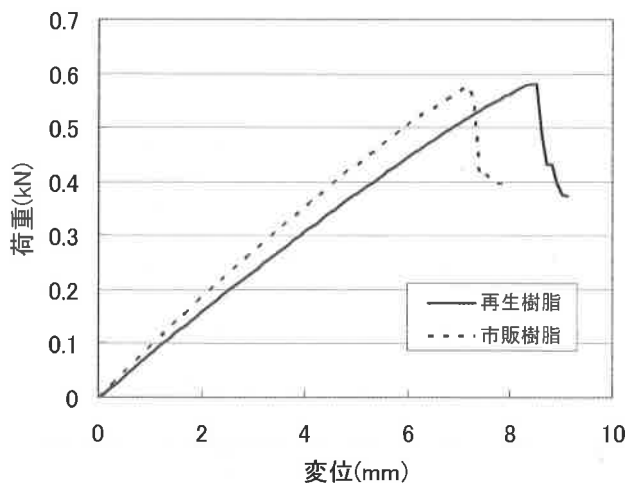


図8 曲げ試験における荷重-変位曲線

次に、落錘衝撃試験結果を図9に示す。この試験でも、シャルピー衝撃試験や曲げ試験と同様に、再生樹脂のFRPで吸収エネルギーが大きい、応力ピークが遅く出現し変形が大きいという結果が得られた。

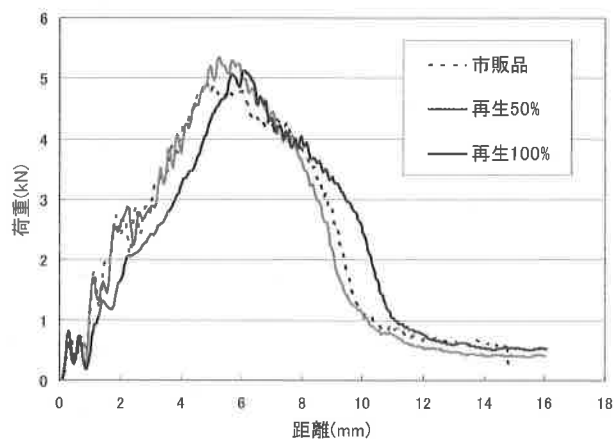


図9 落錘衝撃試験における荷重-変位曲線

このように、再生樹脂でも強度面では市販のバージン材と同程度の用途に使用可能なことがわかった。

#### 4. 結 言

超臨界メタノールによるFRP廃材の分解液から溶剤のメタノールを留去した液をそのまま利用して、不飽和ポリエステル樹脂を再合成することが可能になった。ただし、分解液による茶色の着色のため、樹脂も着色した。

この樹脂をマトリックスとして使用し、市販のGFストランドマットに含浸してFRPの成形を行い、強度試験を行った結果、市販樹脂を使用したFRPと比較しても、硬度、引張強度、弾性率は僅かに小さくなったが、曲げ強度や衝撃値はやや大きくなった。

以上のことから本法による再生樹脂は元の用途（浄化槽等）に使用できることが示された。

#### 参考文献

- 1) 中川尚治, 卜部豊之, 前川哲也, 日高優, 宮崎敏博, 岡健司: 亜臨界水分解によるFRPリサイクル法, 松下電工技報, **54**(1), p. 23-29 (2006).
- 2) 柴田勝司, 前川一誠, 岩井満, 遠藤顕: 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, p21-24 (2004).
- 3) 久保田静男, 森一, 前田拓也: 不飽和ポリエステル樹脂廃棄物のグリコール分解によるケミカルリサイクル, ネットワークポリマー, **24**(1), p22-28 (2003)
- 4) 岡田鉦彦, 上田充, 実験化学講座 高分子合成, Vol.28, p. 220 (1992).