

学術論文

# 加圧条件下マイクロ波加熱を用いた廃棄バスタブの樹脂分解とその再利用

## Decomposition of the resin of waste bathtub using microwave heating under pressurized conditions and its reuse

畠中 稔活<sup>1</sup>、池永 和敏<sup>1\*</sup>、寺本 幸平<sup>1</sup>、河邊 侑誠<sup>1</sup>、森平 嵐<sup>1</sup>

Toshikatsu Hatanaka, Kazutoshi Ikenaga, Kohei Teramoto, Yusei Kawabe, and Arashi Morihira

1. 崇城大学工学部ナノサイエンス学科

1. 〒860-0082 熊本県熊本市西区池田 4-22-1

1. Department of Nanoscience, Faculty of Engineering, Sojo University, 4-22-1, Ikeda, Nishi-ku, Kumamoto 860-0082, Japan

corresponding author\*, e-mail address : ikenaga@nano.sojo-u.ac.jp

キーワード: マイクロ波分解、ガラス繊維強化プラスチック、無触媒マイクロ波条件、架橋反応性、不飽和結合保有樹脂分解物

Keywords: microwave decomposition, glass fiber reinforced plastics, non-catalyzed microwave condition, cross-linking reactivity, decomposed resin product with unsaturated group

### Abstract

Since a quarter-century ago, many researchers reported the rapid decomposition a glass fiber reinforced plastic (GFRP) resin by either high pressure or catalyst. We have been investigating the decomposition of GFRP by both microwave and high pressure. As using a catalyst, the microwave reactor became uncontrollable. On the other hand, in the absence of catalyst, the alcoholysis of GFRP resin under pressurized conditions could almost completely decompose the GFRP resin. Ethylene glycol mono-allyl ether (EGMA) with cross-linking functional group also easily decomposed GFRP resin with adding the prevention condition of the oligomerization of EGMA. In the present study, cross-linking functional groups were introduced to the resin decomposition product of the GFRP-made bathtub waste generated by the Kumamoto earthquake by using this method. And since the decomposed resin product has the allyl groups, the product could easily cure with unsaturated polyester. As a result, it was suggested that about 50% by weight of the crosslinking agent (styrene) can be substituted. The re-production of GFRP was also successful.

### 1. 緒言

20世紀に登場したポリエチレン、ポリプロピレンやポリスチレンなどの汎用性プラスチックは軽量で安価

な着色性と成形性の良い材料であることから、多くの生活用品に使用されているので、これらのプラスチッ

クがない日常生活は考えられなくなった。しかし、それらのプラスチックの弾性率は低いため、高硬度を要求される構造用材料としては適していなかった。この欠点を補うために、骨組のガラス繊維、架橋剤のスチレンおよび不飽和ポリエステル用いた網目状の樹脂構造を持つ強靱なプラスチックが開発された。そのプラスチックは高硬度で耐熱性や耐薬品性を兼ね備えた複合材料の 1 つであり、ガラス繊維強化プラスチック (Glass Fiber Reinforced Plastics : GFRP) と呼ばれた。

GFRP は金属材料に比べると飛躍的に軽量であるため、金属代替材料として、例えば、船舶、自動車、新幹線などの外壁、建築材、ヘルメット、浴槽及びタンク槽など幅広い分野の製品に使用されている。一方、その強靱な性質のため廃棄する場合は、破碎・熱融解が極めて難しい材質である。処理方法としては、90%以上が破碎後に埋め立てられ、数%が燃料として熱回収されていることから、廃棄 GFRP の積極的な再利用はほとんどされていないのが現状である。埋め立て用の土地が確保できない狭い国や地球温暖化防止として二酸化炭素発生抑制が必要であるため、世界的に廃棄 GFRP の燃焼処理や埋め立て処理ができない状況になってきている。すなわち、将来的に GFRP を使用するためには、廃棄した後のリサイクル技術の完備が不可欠となっている [1]。

近年、国内において 5 つの研究グループから化学反応を利用した GFRP の樹脂部分の分解方法が報告されている。2001 年に世界で初めて、佐古、永岡ら (科学技術総合研究所、熊本県工業技術センター) は、超臨界水を用いて GFRP の樹脂部分を分解することに成功した [2]。次いで中川ら (松下電工) が報告した亜臨界水を用いた分解反応は、樹脂分解物としてフマル酸-スチレンの共重合物を収率良く生成した。得られた共重合物は GFRP 樹脂の硬化の際に、収縮抑制剤として良好に機能したので、この亜臨界水の分解反応は、極めて高い評価のアップグレードリサイクル法として認められた [3]。上村、友永ら (山口大学、山口県工業技術センター) は、強塩基の N,N-ジメチル-4-アミノピリジン (DMAP) を触媒に用いた超臨界メタノール分解反応において、樹脂分解物としてフタル酸ジメチルが回収できることを報告した [4]。一方、柴田ら (日立化成)

は、比較的温和な分解反応としてジエチレングリコールモノメチルエーテル (DGMM) やベンジルアルコール (BnOH) 溶媒中で弱塩基のリン酸三カリウム触媒存在下の常圧溶解法 (常圧、200°C) が GFRP の樹脂部分の分解反応として有効であることを報告した [5]。これら 4 つの分解法の反応機構は GFRP の樹脂部分のエステル基に対する、よく知られた加水分解反応またはエステル交換反応である。短時間の反応を実施する場合には、無触媒、高温及び高圧条件が必要であった。一方、比較的温和な条件の常圧、200°C 付近で実施する場合には、触媒を使用して長時間の反応が必要であった。そこで筆者らは、中程度の反応条件を探索するために  $\mu$ -Reactor (四国計測工業) 及び NOH-1500ES (マイクロ電子) を用いてマイクロ波条件下での分解反応を検討した。その結果、リン酸三カリウム触媒存在下、極性を若干高めるためにエチレングリコール (EG) を加えた BnOH (重量比 BnOH:EG=80:20) の加溶媒分解反応は実験用サンプルの GFRP (S-GFRP) の樹脂部分をほぼ完全に分解した [6]。さらに筆者らは、2012 年からの日本海事検定協会の「廃棄繊維強化プラスチックの再生技術に関する調査研究」 [7] において、加圧条件下での分解反応について研究を開始した。その結果、マイクロ波合成装置の Initiator+8 (バイオタージ・ジャパン) を用いた無触媒でのトリエチレングリコール (TEG) の加溶媒分解反応が最も高い GFRP の重量減少率を示した [8]。無触媒の TEG 加溶媒分解反応において、通常加熱、常圧マイクロ波加熱および加圧マイクロ波加熱の結果を図 1 にまとめた。マイクロ波加熱を使用した場合には、加熱エネルギーが直接的に内部の樹脂分子へ注入されて分解が促進されたこと、さらに加圧条件では、反応する分子同士の衝突頻度因子が劇的に上昇したことから、図 1 の重量減少率の大きな差が生じたと予想した。

一方、これまでの GFRP の樹脂の分解技術において、樹脂分解物の再利用について成功した報告例はほとんどなかった。そこで筆者らは、無触媒の加圧マイクロ波条件を用いて、2 重結合を持つアルコール化合物 (エチレングリコールモノアリアルエーテル、EGMA) で GFRP の樹脂の加溶媒分解を検討したところ、樹脂分解物に架橋反応性を持つ 2 重結合が導入可能であるこ

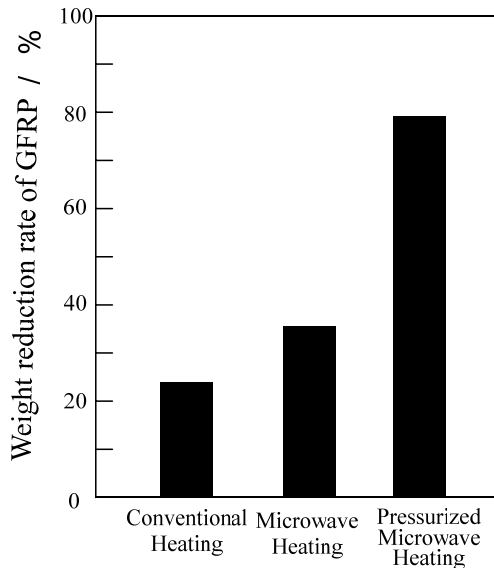


Figure 1. Effect of Heating methods in the decomposition of GFRP in triethylene glycol.

とを見出した。さらに樹脂分解物を用いた不飽和ポリエステルとの硬化物作製及びガラス繊維を含んだ再生GFRPを作製したところ、3点曲げ強度試験より、架橋剤のスチレンの代わりに約60%重量分の樹脂分解物が利用可能であることも明らかにした[9]。

筆者らは、上記の分解方法の実用化を検証するための実験として、熊本地震[10]で設置された益城町および西原村の震災瓦礫置き場から採集したGFRP製廃棄バスタブの樹脂部分の分解を実施した。S-GFRPとは異なり、不純物や充填剤などが含まれるGFRPと予想されたので、加溶媒分解の反応条件の最適化実験から開始した。

本論文では、上記廃棄バスタブの反応条件の最適化の検討、樹脂分解物を用いた硬化物作製、熱重量分析を用いた架橋構造の評価および再生GFRPの作製について、併せて報告する。

## 2. 方法

### 2-1. 試薬、器具及び装置

本論文では、クロロホルム（関東化学製、鹿1級、純度99%）、メタノール（同、鹿1級、純度99%）、トルエン（同、鹿1級、純度98%）、ベンジルアルコール BnOH（同、鹿1級、純度99%）、エチレングリコール EG（同、純度98%）、エチレングリコールモノアリルエーテル EGMA（同、純度98%）、シリカゲル（64~210 $\mu$ m 球状、ワコーシル®C-200、和光純薬工業製）をそのまま用いた。

GFRP 試験片としては、震災瓦礫から採取した2種類の廃棄バスタブを切り出したものを用いた。使用したGFRPの試験片の燃焼実験を3回行い、GFRPの試験片中のガラス繊維重量と樹脂重量の平均値より含有率を算出した。ガラス繊維重量は焼失残渣重量であり、樹脂重量は焼失重量であると仮定した。その結果、GFRPの試験片中の樹脂重量含有率は、それぞれ81.3%と41.2%であった。区別するため、樹脂重量含有率81.3%の試験片をA-GFRPと略し、樹脂重量含有率41.2%の試験片をB-GFRPと略した。

マイクロ波反応装置は Initiator+8 装置（バイオタージ・ジャパン）を用いた。Initiator+8 装置の反応容器は、専用のガラス製耐圧試験管を用いた。その他は、一般的なPYREX製ガラス器具を用いた。クーゲルロール蒸留装置（Sigma-Ardrich 製）を減圧下で使用して、過剰のEGMAなどの高沸点溶媒を蒸留した。

赤外吸収分光測定（IR）は、フーリエ変換赤外分光分析装置 Spectrum100（パーキンエルマー・ジャパン製）の全反射測定法（ATR法）を使用した。核磁気共鳴分光測定（NMR）は、超伝導フーリエ変換核磁気共鳴スペクトル装置 ESC270（日本電子製）を用いて測定した（測定溶媒：重水素化クロロホルム、関東化学、純度99.9%、内部標準物質：テトラメチルシラン、和光純薬製、純度99.9%）。走査型電子顕微鏡観察（SEM）は、KEYENCE社製3Dリアルサーフェイスビュー顕微鏡 VE-8800を用いた。

### 2-2. 分解実験

攪拌子を入れた耐圧試験管に、0.585gのA-GFRPと5.00gのBnOHを量った。蓋をした後、Initiator+8に装着して、反応温度300℃、反応圧力3.0MPa、反応時間3時間、最大出力300Wのマイクロ波照射設定条件で実施した（表1のEntry 1、図2及び図3）。反応終了後、室温まで冷却し、50 mLのクロロホルムで反応残渣をフラスコに移し樹脂分解物を加熱抽出した。吸引濾過でクロロホルム溶液と残渣に分けた。クロロホルムをエバポレーターで留去した後、クーゲルロール蒸留装置を用いて過剰のBnOHを蒸留した（回収BnOH: 2.03g）。樹脂分解物（A-Bn-P）及び残渣はそれぞれ0.525g及び0.115gであった。式1から重量減少率は80.3%

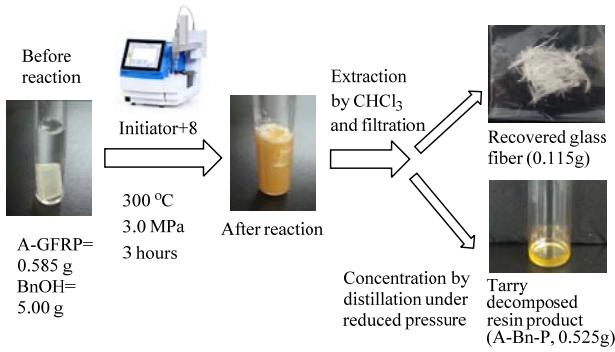


Figure 2. Decomposition procedure of waste A-GFRP generated from Kumamoto Earth Quake in April 2016.

$$\text{GFRPの重量減少率} = \frac{\text{GFRPの重量} - \text{残渣}}{\text{GFRPの重量}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{GFRPの樹脂分解率} = \frac{\text{GFRPの重量減少率}}{\text{GFRPの樹脂含有率}} \times 100 \quad (2)$$

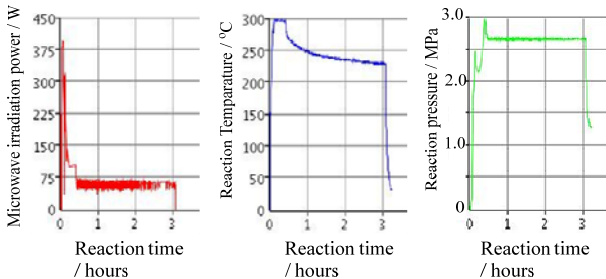


Figure 3. Reaction temperature and pressure changing with microwave irradiation.

であった。樹脂含有率 81.3%の A-GFRP を用いた実験であるので、樹脂のみの分解率（樹脂分解率）は式 2 より 98.8%と算出された。

### 2-3. 硬化物の作製

不飽和ポリエステル (157BQTN、昭和電工製) 15 重量部、架橋剤 (スチレン、九州塗料工業製) 5 重量部、硬化剤 (カヤメック M、化薬アクゾ製) 0.3 重量部の割合で順にシリコンカップに量り取り、ステンレスミククロスパーテルで 5 分間混ぜた。室温で 5 日間放置したところ、上記混合物は硬化した。架橋剤の代わりに樹脂分解物 (A-EGMA-P) を重量 50%分使用して、硬化物 (A-EGMA-CP50) を作製した。同様に重量 100%分使用して、硬化物 (A-EGMA-CP100) を作製した。

### 2-4. 硬化物の熱重量分析

ハンマーで破碎した硬化物と標準物質の酸化アルミニウムをそれぞれ約 5mg 精秤して、熱分析装置 (TG8120、リガク製) を用いて熱重量分析 (TG-DTA) を行った。窒素雰囲気下、速度 2°C/分で室温から 500°C

まで昇温したときの重量減少率を測定した。

## 2-5. ハンドレイ工法を用いた再生 GFRP の製造

2-3 項において作製した硬化物の樹脂部分の配合率を使用して樹脂混合物を調製した。ステンレス板上にシリコン剥離剤をスプレーした後、樹脂混合物の約半分量を塗布して、ガラス繊維を重ねながら、残りの混合物を浸み込ませた。そのときの樹脂混合物とガラス繊維の重量比が 65:35 となるように作製した。ハンドレイ工法用の金属製ローラーで空気を抜き、室温で 5 日間放置したところ、ガラス繊維と樹脂混合物は硬化した。架橋剤の代わりに樹脂分解物 (A-EGMA-P) を重量 50%分使用して、GFRP (A-EGMA-FRP50) を作製した。同様に重量 100%分使用して、GFRP (A-EGMA-FRP100) を作製した。

## 3. 結果及び考察

### 3-1. 熊本地震で発生した廃棄バスタブの分解反応[11]

震災瓦礫からの廃棄バスタブには予期しない不純物が入っている可能性があるため、最初の実験として、文献[10]と同様の分解反応を実施した。表 1 に示すように、Entry 1 の A-GFRP 及び BnOH の反応において、重量減少率は 80.3 % (樹脂分解率: 98.8 %) の結果であった。この結果より、震災瓦礫からの廃棄バスタブも B-GFRP と同様の反応条件で分解は可能であることが分かった。次に、Entry 2 の樹脂含有量が少ない B-GFRP と BnOH の反応の結果は、16.4 %の低い重量減少率(樹脂分解率: 39.8%)であった。溶媒の低い極性が原因と考えられたので、EG を添加した BnOH の混合溶媒系を用いて検討したところ、BnOH と EG の混合溶媒の重量比がそれぞれ 80 : 20 の場合は、36.1 %の重量減

Table 1. Pressurized microwave degradations of GFRP without catalyst<sup>a</sup>

Entry	GFRP /g	Solvent /g	Time /h	Recovered residue /g	Filler /g	Products /g	Weight reduction ratio <sup>b</sup> /%	Reaction ratio <sup>c</sup> /%
1	A 0.585	BnOH 5.00	3	0.115	-	0.525	80.3	98.8
2	B 0.336	BnOH 5.02	3	0.281 <sup>d</sup>	-	0.062	16.4	39.8
3	B 0.768	BnOH 4.01 EG 1.00	3	0.367	0.124	0.326	36.1	87.6
4	A 0.697	EGMA 4.00	2	0.225	-	1.90	67.7	83.3
5	B 0.704	EGMA 4.00	3	0.684 <sup>d</sup>	-	1.24	2.8	6.8
6	B 0.691	EGMA 4.00	6	0.325	0.096	1.65	39.1	94.9

a) These reactions were carried out by using Initiator+8 as a microwave apparatus at 2.5-3.0 MPa. b) Weight reduction ratio of GFRP was estimated by Equation 1. c) As using A-GFRP or B-GFRP, reaction ratio was calculated by equation 2 using resin content 81.3% or 41.2% as a base value respectively. d) These values were contained filler.

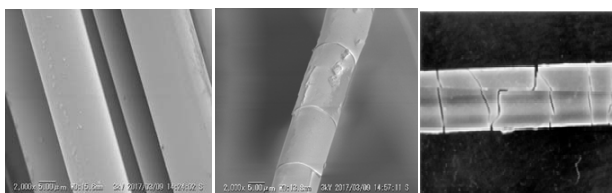


Figure 3. The SEM observation: the surface of unused glass fiber (left figure), the surface of recovered glass fiber that was degraded by 1 % aqueous hydrochloric acid solution (center figure), the surface of reported glass fiber that was degraded by 1 % aqueous hydrochloric acid solution[12] (right figure).

少率(樹脂分解率: 87.6 %)を与えた(Entry 3)。B-GFRPの樹脂分解率がA-GFRPより低かった原因として、次のことが予想される。充填材(フィラー)が添加されたB-GFRPはA-GFRPより高硬度であり、また、樹脂含有量も低いため、同じ反応条件では樹脂分解速度が遅くなり低い樹脂分解率になったと予想された。IR分析及びXRD分析の結果、回収されたフィラーは炭酸カルシウムであることが分かった。炭酸カルシウムは弱塩基性の無機塩類であるので、10%塩酸水溶液を用いて除去することを試みた。Entry 2と同じ反応を行い、マイクロ波照射2時間後に反応を一時中断して、クロロホルムを用いた濾過により、反応残渣と反応溶媒を分け取った。その残渣を10%塩酸水溶液に室温で2時間浸漬した。残渣に付着している塩酸を水で洗い流した後に、分け取った反応溶媒からクロロホルムを減圧留去した後、残渣と合わせて反応器へ戻した。1時間マイクロ波照射を行ったところ、フィラーが除去されたことから、重量減少率が40.1%(分解率:97.3%)にまで達した。しかし、SEM観察により、回収されたガラス繊維の表面が収縮劣化を受けて竹節状のひび割れが生じていることが分かった(図3)。文献[12]と同様な塩酸によるガラス繊維の表面の腐食が生じたと予想された。次に、樹脂分解物(A-Bn-P)の構造解析をIR分析及びNMR分析を用いて行ったところ、IR分析においては、 $1720\text{cm}^{-1}$ にベンジルエステルのカルボニル基の吸収が観測された。また、NMR分析においては、ベンジル位のメチレンプロトン( $^1\text{H-NMR}$ 分析:5ppm付近)およびメチレン炭素( $^{13}\text{C-NMR}$ 分析:70ppm付近)の化学シフトがそれぞれ観測された。以上の結果より、樹脂分解物の主な構造はフタル酸系ベンジルエステル化合物であると同定した。この論文で使用した反応は良く知られたアルコール化合物によるエステル

交換型の反応であることから、ベンジルエステル化合物が得られたことは予想通りの結果であった。次に、架橋反応性を持つアリル基を樹脂分解物に導入するために、A-GFRPの樹脂の分解反応にEGMAを用いたところ、重量減少率が67.7%であり、残渣として回収された生成物の重量は使用したA-GFRPの樹脂重量の約3倍量の1.90gであった(Entry 4)。得られた生成物と別途合成したEGMAのオリゴマーの $^1\text{H-NMR}$ の結果をそれぞれ比較したところ、Entry 4の生成物中にEGMAのオリゴマーから由来するメチレン鎖の化学シフト(3.5~3.8 ppm)が観測された。一方、EGMAから由来するアリル基の化学シフト(4 ppm付近と5~6 ppm)も観測された。従って、EGMAとGFRPの樹脂とのエステル交換型の反応が進行していること、並びに、EGMAのオリゴマーが生成していることが分かった(図4)。A-GFRPより硬いB-GFRPとEGMAを用いた3時間の反応では、Entry 6において、重量減少率は極めて低い2.8%であった(Entry 5)。反応時間を6時間にしたところ、重量減少率は39.1%(樹脂分解率93.7%)まで上昇した。

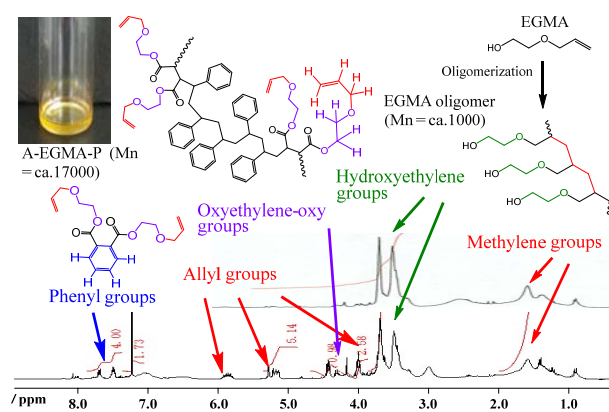


Figure 4.  $^1\text{H-NMR}$  spectra of decomposed resin products of A-GFRP resin by EGMA solvolysis and EGMA oligomer.

### 3-2. 廃棄パスタの分解反応におけるEGMAのオリゴマーの生成抑制及び除去

3-1項で既述したように、EGMAを使用した場合はEGMAのオリゴマーが含まれ、BnOHを用いた時に比べて約2~3倍量の残渣が回収された。すなわち、樹脂分解物中のアリル基の濃度は通常 $1/2\sim 1/3$ の低濃度であり、樹脂分解物を利用するときのアリル基の環境反応に大きな障害となるので、EGMAオリゴマーの生成抑制条件を見出すことは重要である。そこで、エス

Table 2. Decomposition of A-GFRP under pressurized microwave irradiation<sup>a</sup>

Entry	A-GFRP /g	Solvent /g (EGMA:PhMe)	Time /h	Residue /g	Products /g	Weight reduction ratio <sup>b</sup> /%	Ave. <sup>c</sup> /%
7	0.709	4.03 (100:0)	3	0.232	1.98	67.3	66.1
8	0.701	4.06 (100:0)	3	0.247	1.90	64.8	
9	0.703	1.31:3.75 (25:75)	3	0.384	0.588	45.4	47.4
10	0.703	1.38:3.75 (25:75)	3	0.356	0.324	49.4	
11	0.707	1.25:3.75 (25:75)	2	0.416	0.483	31.7	43.8
12	0.703	1.26:3.75 (25:75)	1	0.418	0.423	40.5	
13	0.708	0.502:4.51 (10:90)	3	0.393	0.411	44.5	43.8
14	0.703	0.512:4.51 (10:90)	3	0.401	0.405	43.0	
15	0.702	0.502:4.51 (10:90)	2	0.439	0.317	37.5	36.6
16	0.699	0.509:4.51 (10:90)	1	0.443	0.316	36.6	

a) These reactions were carried out at 3.0 MPa and 250-300 °C. b) Weight reduction ratio of A-GFRP was calculated by Equation 1. c) Average of reaction ratio of GFRP was calculated by resin content 81.3% as a base value.

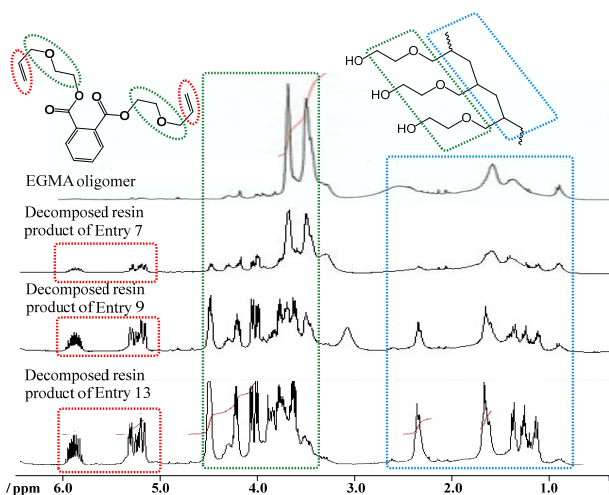


Figure 5. Effect of the amount of EGMA on oligomerization of EGMA in decomposition of A-GFRP.

テル交換反応に関与しない構造であり、分解反応に重要な反応温度が保持可能であるトルエンを使用して、EGMA の減量の影響について検討した。その結果、EGMA のオリゴマーの生成抑制効果が大きく、かつ最も高い重量減少率の反応条件は、3 時間のマイクロ波照射で EGMA とトルエンの重量比が 25 : 75 の混合溶媒を使用した場合であった (平均重量減少率: 47.4%、樹脂減少率 58.3%、表 2)。また、回収された残渣の重量も Entry 7 と比べて 1/3 の量に減少したので、EGMA オリゴマーの生成が抑制されたことが示唆された。<sup>1</sup>H-NMR 分析を用いて、得られた樹脂分解物のアリル基及び EGMA オリゴマー由来の化学シフトのプロトン比強度について EGMA100 %使用の Entry7 の樹脂分解物と比較した。EGMA とトルエンの重量比が 25:75 の混合溶媒を用いた Entry9 及び重量比が 10:90 の混合溶媒を用いた Entry13 から得られたそれぞれの樹脂分

解物のアリル基の化学シフトのプロトン比は Entry7 と比較すると、プロトン比強度が増加していることが分かった。一方、EGMA オリゴマー由来のメチレン鎖の化学シフトのプロトン比は Entry7 と比較すると、極端に減少していることが分かった (図 5)。

EGMA オリゴマーは OH 基を多数持っているので、シリカゲル (ワコーシル®C-200) による吸着除去を検討した。Entry 13 の樹脂分解物をクロロホルムに溶解して、シリカゲルを充填したガラスカラムに通した。さらに、十分な量のクロロホルムを通して、シリカゲルに吸着されない生成物を含むクロロホルム溶液を得た。次に、メタノールを通して、シリカゲルに吸着された生成物を回収した。それぞれの溶液を濃縮して、得られた残渣の<sup>1</sup>H-NMR 分析を行ったところ、クロロホルム溶液の残渣からは EGMA オリゴマーがほとんど含まれていない樹脂分解物の化学シフトが得られた。一方、メタノール溶液の残渣からは EGMA オリゴマーのメチレン鎖の化学シフトが大きく現れた。つまり、EGMA オリゴマーはシリカゲルに十分に吸着されることが分かった (図 6)。

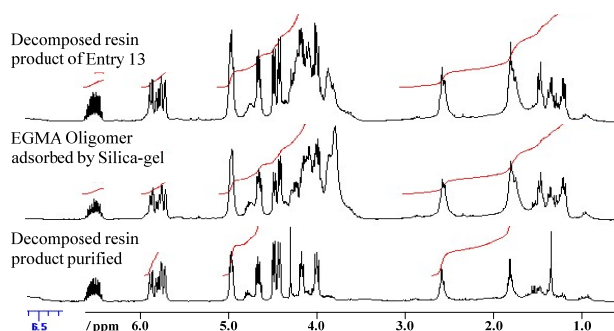


Figure 6. Purification of decomposed resin product of Entry 13 by Silica-gel treatment.

### 3-3. 樹脂分解物を用いた硬化物の作製及び熱重量測定による架橋度合いの評価並びに再生 GFRP の作製

EGMA オリゴマーの生成抑制条件を用いた A-GFRP の分解反応から得られた樹脂分解物 (A-EGMA-P) を一般的な架橋剤のスチレンの替りに用いて不飽和ポリエステル (UP) との硬化物 (A-EGMA-CP) を作製した。スチレンの重量分 50 % 及び 100 % を A-EGMA-P で置き換えた硬化物の名称をそれぞれ A-EGMA-CP50 及び A-EGMA-CP100 とした。比較対象物としてスチレン (St) と UP から標準硬化物 (St-CP) を作製した。

St-CP と A-EGMA-CP の熱重量分析 (TG-DTA) の重

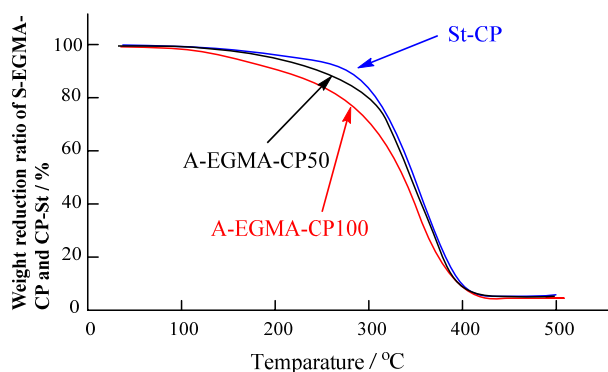
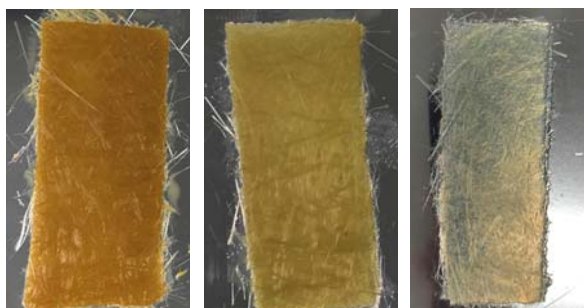


Figure 7. Effect of the used amount of A-EGMA-P to a weight reduction ratio of curing products in TG-DTA.

量減少率曲線を比較することにより、A-EGMA-CP の架橋構造の緻密さについて考察した。スチレン代替量 50%の硬化物 A-EGMA-CP50 と代替量 100%の硬化物 A-EGMA-CP100 の重量減少率曲線は St-CP の重量減少率曲線よりも低い温度から重量減少が始まったことから、A-EGMA-CP50 と A-EGMA-CP100 の架橋度は St-CP よりも緻密でないことが示唆された (図 7)。筆者らが報告した文献[15]において、スチレン代替率が 60%の S-EGMA-CP60 は St-CP と変わらない重量減少率曲線であったことから、今回の A-EGMA-CP50 の高い重量減少率の原因は、瓦礫からの GFRP を用いたことで、何らかの不純物が TG-DTA での熱分解を促進したかもしれない。今後、A-EGMA-CP の TG-DTA の再現性実験を繰り返し実施する予定である。また、TG-DTA における 150-350 °C の範囲での高い重量減少率は、A-EGMA-CP に含まれる EGMA オリゴマーの分解であることも予想された。

再生 GFRP の作製では、A-EGMA-P をもちいて硬化物作製の配合割合の樹脂混合物を調製した。樹脂混合



(a) A-EGMA-FRP100 (b) A-EGMA-FRP50 (c) St-FRP  
Figure 8. The preparation of recycling GFRP (A-EGMA-FRP100 and 50) by using A-EGMA-P as a cross-linker and St-FRP as a standard GFRP by using styrene as a cross-linker.

物とガラス繊維の重量比は 65:35 を用いて、ハンドレイ工法により再生 GFRP として A-EGMA-FRP50 と A-EGMA-FRP100 及び標準 GFRP の St-FRP を作製した (図 8)。なお、それらの再生 GFRP の 3 点曲げ強度試験については、今後、実施する予定である。

#### 4. 結論

熊本地震の瓦礫中の廃棄バスタブには樹脂含有量の違いで A-GFRP と B-GFRP があることが分かった。A-GFRP は、これまで使用してきた S-GFRP と同様の分解反応が進行した。一方、B-GFRP は樹脂量が少なく、フィラーで強化された硬い GFRP であったので、十分な樹脂分解には 6 時間の反応が必要であった。A-GFRP と EGMA の反応から得られた樹脂分解物を用いて作製した硬化物 (A-EGMA-CP) の TG-DTA の重量減少率は、不純物や EGMA オリゴマーが含まれていたことから、標準硬化物 (St-CP) より高い結果となった。

本研究は、災害で発生した廃バスタブを使用した水平完全リサイクルの初めての評価研究と位置付けられる。将来的にはこの論文の結果をもとに、加圧条件下のマイクロ波加熱を使用した GFRP の樹脂分解のパイロットプラント、さらには、実用化プラントへ発展することを期待したい。

#### 5. 謝辞

熊本地震[10]の被災直後にもかかわらず廃棄バスタブのサンプリングには、益城町役場並びに西原村役場の担当の方々に多大な協力をいただきました。感謝申し上げます。論文中の硬化物及び再生 GFRP の作製において堀甲製作所 (熊本市) の技術指導をいただきました。記して御礼を申し上げます。本研究の一部は岩谷直治記念財団の第 43 回岩谷科学技術研究助成の支援によって実施されました。厚く御礼を申し上げます。最後になりましたが、震災復興を祈念して、この研究が熊本地震の情報発信の 1 つとなることを願います。

#### 略号

GFRP : ガラス繊維強化プラスチック  
BnOH : ベンジルアルコール  
EG : エチレングリコール  
TEG : トリエチレングリコール  
EGMA : エチレングリコールモノアリルエーテル  
UP : 不飽和ポリエステル

TG-DTA : 熱重量分析

S-GFRP : この論文より以前の研究で使用していた実験用サンプルの GFRP

A-GFRP : 樹脂重量含有率 81.3% の試験片

B-GFRP : 樹脂重量含有率 41.2% の試験片

A-Bn-P : A-GFRP を BnOH で分解して得られた樹脂分解物.

A-EGMA-P : A-GFRP を EGMA で分解して得られた樹脂分解物.

St-CP : 不飽和ポリエステルと架橋剤にスチレンを用いて作製した硬化物

A-EGMA-CP : 不飽和ポリエステルと架橋剤に A-EGMA-P を用いて作製した硬化物

A-EGMA-CP50 : スチレンの 50% 重量分の代替として A-EGMA-P を用いて作製した硬化物.

A-EGMA-CP100 : スチレンの 100% 重量分の代替として A-EGMA-P を用いて作製した硬化物.

A-EGMA-FRP50 : スチレンの 50% 重量分の代替として A-EGMA-P を用いて作製した再生 GFRP.

A-EGMA-FRP100 : スチレンの 100% 重量分の代替として A-EGMA-P を用いて作製した再生 GFRP.

#### 引用文献

1. S. Gharde and B. Kandasubramanian, *Environmental Technology & Innovation*, **14** (2019) 100311.
2. 菅田 孟、永岡昭二、大竹勝人、佐古 猛、*高分子論文集*, **58** (2001) 557-563; M. Goto, M. Sasaki, and T. Hirose, *J. Mater. Sci.* **41** (2006) 1509-1515.
3. 中川尚治、井東達雄、日高優、ト部豊之、吉村毅、*ネットワークポリマー*, **29** (2008) 158-165.
4. A. Kamimura, Y. Akinari, T. Watanabe, K. Yamada, and F. Tomonaga *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, **12** (2010) 93-97.
5. 福沢寿代、柴田勝司、伊澤弘行、*廃棄物学会 第 13 回研究発表会講演論文集*, **1** (2002) 428、京都.
6. 池永敏、堀江正二郎、二子石修、*プラスチックスエージ*, **57** (2011) 77-81.
7. 池永敏、*一般社団法人日本海事検定協会 平成 27 年度調査研究報告書*
8. 池永敏、*自動車技術*, **69** (2015) 57-62.
9. 池永敏、堀江正二郎、二子石修、*プラスチックス*, **66** (2015) 15-18; 池永敏、Biotage ユーザーレポート (2016)、Web 版 : [http://data.biotage.co.jp/pdf/report/r037\\_sojou.pdf](http://data.biotage.co.jp/pdf/report/r037_sojou.pdf); 池永敏、堀江正二郎、二子石修、特願 2015-247597; K. Ikenaga, H. Nagamitsu, T. Kikukawa, and K. Kusakabe, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **458** (2018) 012034.
10. 平成 28 年 4 月 14 日と 16 日に震度 7 クラスの熊本地震が発生した; 気象庁報道発表資料「平成 28 年熊本地震について」(第 38 報、平成 28 年 5 月 14 日発表) 平成 30 年 4 月 13 日時点での熊本地震の被害状況: 死者 267 名 (直接死 50 名、豪雨災害

5 名、関連死 212 名)、負傷者 2804 名、全半壊約 43000 棟 . <https://www.jma.go.jp/jma/press/1605/14a/201605141000.html>.

11. 池永敏、森平嵐、河邊佑誠、*環境浄化技術*, **16** (2017) 79-84; 池永敏、*産学官連携ジャーナル*, **14** (2018) 28-31、Web 版 : [https://sangakukan.jst.go.jp/journal/journal\\_contents/2018/04/cover/1804-all.pdf](https://sangakukan.jst.go.jp/journal/journal_contents/2018/04/cover/1804-all.pdf); 池永敏、*FSRJ ニュースレター*, **32** (2018) 7-13、Web 版 : <http://www.fsrj.org/news/4-kankobutu/32/32-3.pdf>; 池永敏、*公益財団法人岩谷直治記念財団研究報告書*, **41** (2018) 52-56; 島中稔活、池永敏、河邊佑誠、「加圧マイクロ波法を用いた廃棄バスタブの樹脂分解と再利用」、第 12 回日本電磁波エネルギー応用学会シンポジウム、P07 (2018)、北九州.
12. J. N. Price and D. Hull, *Journal of Material Science*, **18** (1983) 2798.

本論文の一部は、2018 年度第 12 回日本電磁波エネルギー応用学会シンポジウム (北九州) の JEMEA ベストポスター賞を受賞した研究発表[11]の内容である。

Manuscript  
received: June 12, 2019  
Revised: Aug. 26, 2019  
Accepted: Aug. 28, 2019