

廃FRPのリサイクル技術とその用途技術開発（第2報）

佐藤 亨・末光宜雄・江田善昭・木村彰宏*

工業化学部・*大分大学工学部応用化学科

Recycling Technique of Disposal FRP

Atsushi SATO, Nobuo SUEMITSU, Yoshiaki EDA, Akihiro KIMURA *

Industrial Chemical Division

* Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Oita University

要 旨

熱硬化性廃プラスチック（廃FRP）粉砕物を熱可塑性廃プラスチック（PP）のフィラー（充填材）として用い、その物性評価を行った。

7年度は粉砕したFRPの熱分析、ガラス繊維量の測定、比重測定、加水分解物質の同定、及びPPと廃FRP粉砕物の各種混合比のペレットを水冷法で作製し物理特性等の評価を行った。その結果水冷でペレットを作製するとFRPが加水分解することがわかった。8年度はホットカット法と空冷法で試験片を作製し、物性評価したが、物性の差が無かったので今後は空冷法でペレットを作製することにした。今回は微粉FRPとPPの分散性及び親和性を検討するため、無水マレイン酸変性PPの添加及び表面をステアリン酸処理した微粉FRPを用いフィラーとしての添加効果を調べた。比較フィラーとして表面を脂肪酸で処理した軽質炭酸カルシウムを使用した。無水マレイン酸変性PP添加の効果としては引張り強度、曲げ強さが強くなった。またステアリン酸による表面処理により分散性は向上しているが、強度に対して向上は認められなかった。

1. はじめに

本県には、プラスチック製品製造企業が50社以上あり、リサイクルが困難な熱硬化性樹脂製品製造の企業が多く、処理対策には大変苦慮している。

特にFRPの再利用技術はプラスチックの中でも処理が困難であり、企業にとって解決すべき重要な課題である。一般にFRP船に用いられるFRPの主材料は、ガラス繊維と不飽和ポリエステル樹脂であり、これらの材料は多種多様な種類がある。ガラス繊維はその組成によって種類があるが、FRP船に使用されるガラス繊維は、無アルカリガラスでEガラスと呼ばれ、ガラス繊維と不飽和ポリエステル樹脂とを強く密着させるために、表面処理剤が塗られている。不飽和ポリエステル樹脂の種類もきわめて多種多様であり、同系の樹脂でもメーカーにより配合の相違で強度や光沢等が自由に変化できる。不飽和ポリエステル樹脂は分類の仕方も様々であるが、一例として組成で分類すると、オルソフタル酸系樹脂とイソフタル酸系樹脂がある。不飽和ポリエステル樹脂生成のための縮合反応には、酸として無水マレイン酸や無水フタル酸、アルコールとしてエチレングリコールやプロピレングリコールが良く使用される。

本研究では、微粉砕した熱硬化性廃プラスチック（廃FRP）を、熱可塑性廃プラスチック（PP）のフィラーとして用い、射出成型用ペレットを作製し、射出成型用プラスチック材料の開発及びこの樹脂を用いた製品開発を行う。

本研究の成果が実用化できれば、廃FRPが熱可塑性のペレット製品となるための用途が広範囲に拡大される。FRP製品製造企業・廃棄物処理業界・ゴミ処理を行う地方公共団体にとっては、この開発効果は極めて大きい。

2. 実験方法

今回の実験では（株）東九州造船所の廃棄物で主に廃船のボディー、浴槽等に使用されていたFRPを解体、破壊したものをアサオカ（株）のFRP粉末化装置で微粉砕したものを使用した。PP及び無水マレイン酸変性PPは日本ポリオレフィン（株）製顆粒状（SMG471-2）、（ジェイアロマーER320P）をステアリン酸は和光純薬工業（株）製試薬特級を用いた。

2.1 粉末FRP表面にステアリン酸処理

ステアリン酸は $C_{17}H_{35}COOH$ 融点約70℃

で、粉末FRPに対して重量で2%添加しヘンセルミキサーで80℃に上昇後5分間混合した。

2.2 無水マレイン酸変性PPの添加

マレイン酸は $C_2H_2(COOH)_2$ 融点約133℃である。無水マレイン酸変性PPは、PPとマレイン酸が結合し、脱水反応により一部にラジカルがある。粉末PPに対して重量で2.3%添加しヘンセルミキサーで常温で5分間混合した。

2.3 ペレットの作製

FRP混合物はシリンダー温度170℃とし、PP及びPPと無水マレイン酸変性PPの混合はダイの温度を160℃とした。異臭はしなかった。FRPの混合物は体積割合で含有率(V/V%)10, 20%で行い、比較対象用として軽質炭酸カルシウムを5, 10, 20%とした。

2.4 試験片の作成

射出成型機は(株)日本製鋼所製(J100-S)型を使用した。ペレットによって流動性や粘度等が異なるため、ひげやバリ等のない理想的な試験片が作成できる、最適な射出圧力・速度で作製した。

2.5 試験片の物性試験

2.5.1 引張り強さ(kg^f/mm^2)

試験方法はタンザク型を用いチャック間距離50mm, 引張り速度5mm/minで求めた。

2.5.2 引張り弾性率(kg^f/mm^2)

試験方法はタンザク型を用いチャック間距離50mm, 引張り速度5mm/minで加重が5~10 kg^f の間で求めた。

2.5.2 曲げ強さ(kg^f/mm^2)

試験方法はタンザク型を用い支点間距離50mm, 曲げ速度2mm/minで行った。

2.5.3 曲げ弾性率(kg^f/mm^2)

試験方法はタンザク型を用い支点間距離50mm曲げ速度3mm/minで荷重1~2 kg^f の間で求めた。

2.5.4 比重

空気比較式比重測定器で行った。(試料の採取量は15~20g)

2.5.5 硬さ(パーコール硬さ)

パーコール計GYZJ935を使用した。

2.5.6 衝撃値($kg^f \cdot cm/cm^2$)

エッジワイズ, 切り吹きなしでシャルピー測定機で測定した衝撃破壊エネルギーを単位面積当たりで表示した。

2.5.7 収縮率(%)

タンザクの金型の採寸と, 成型品との採寸から収縮率を求めた。

2.5.8 試験片内部の樹脂やガラス繊維等の分散

北海道立工業技術センターで測定して頂いた。日立建機(株)製超音波探査映像装置HITACHI-7000でFRP含有率20(Vol%)のダンベル試験片を測定した。

2.5.9 色について

ダンベル試験片を分光測色計(ミノルタ製CM-508d)で, Lab値を測定した。

3. 実験結果

3.1 引張り強さ(kg^f/mm^2)

結果はFig-1のとおりであった。

以下のFig中の説明の記号で, Sはステアリン酸, Mは無水マレイン酸変性PPを表し, 数値は含有量(Wt%)を示す。

FRP含有率が多くなるほど強度は, 低下するが含有率10(Vol%)では, 無水マレイン酸変性PPの添加量2, 3(Wt%)では無添加より20%程度強くなった。FRPをステアリン酸2(Wt%)で処理した方が未処理より強いが, 軽質炭酸カルシウムよりも弱かった。

FRP含有率が多いと強度は低下しているが, 無水マレイン酸変性PPの添加量によって変化すると思われる。

3.2 引張り弾性率(kg^f/mm^2)

結果は, Fig-2のとおりであった。

FRP含有率が多くなるほど弾性率は高くなった。FRPより軽質炭酸カルシウムをフィラーとした方が高く, 未処理及び無水マレイン酸変性PP, ステアリン酸処理では変化が認められなかった: 軽質炭酸カルシウムよりも伸び易くなった。

3.3 曲げ強さ(kg^f/mm^2)

FRP含有率が10(Vol%)で最も高かった。

結果は, Fig-3のとおりであった。無水マレイン酸変性PPを添加したものが最も強く, また添加量が多いほど強くなった。ステアリン酸処理は未処理よりも弱かった。

3.4 曲げ弾性率(kg^f/mm^2)

結果はFig-4のとおりであった。FRP含有率が多くなるほど弾性率は高くなった。FRPより軽質炭酸カルシウムをフィラーとした方が高く, 未処理及び無水マレイン酸変性PP, ステアリン酸処理では変化が認められなかった。軽質炭酸カルシウムよりも曲がり易くなった。

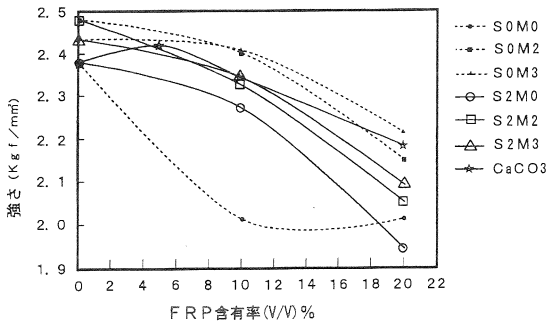


Fig-1 引張り強さ

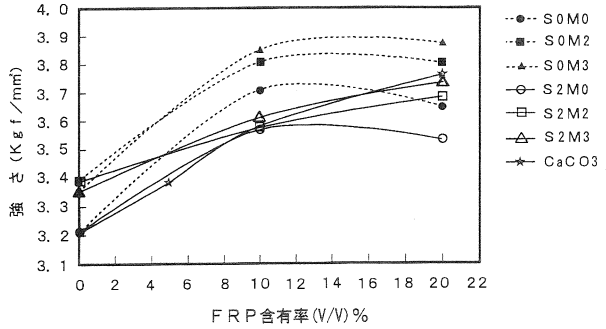


Fig-3 曲げ強さ

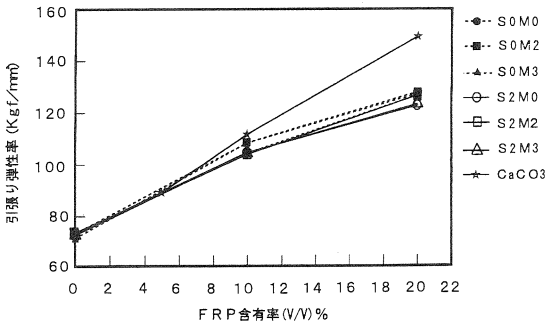


Fig-2 引張り弾性率

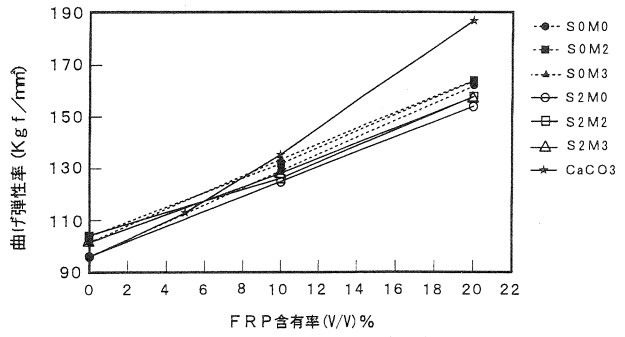


Fig-4 曲げ弾性率

3.5 比重 (試験片)

結果は、Fig-5のとおりであった。FRPの比重は1.57で軽質炭酸カルシウムは2.70であった、そのためFRPの方が小さく、FRP含有率20 (Vol%)までは1以下であった。理論値よりは0.01~0.02小さかった。FRP含有率が多くなるほど大きくなった。

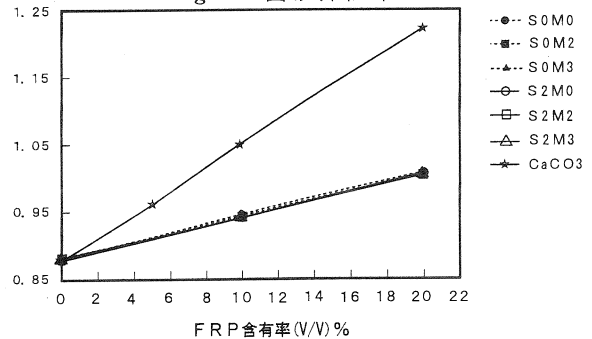


Fig-5 比重

3.6 硬さ (パーコール硬さ)

結果は、Fig-6のとおりであった。無水マレイン酸変性PP処理は未処理と殆ど差がなかったが、ステアリン酸処理では低かった。軽質炭酸カルシウムが最も高かった。

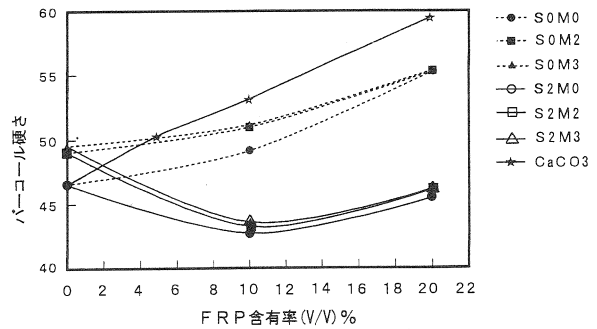


Fig-6 パーコール硬さ

3.7 衝撃値 (kgf・cm/cm²)

含有率が少ない試料は破壊せず測定不可能であった。各処理の影響は殆どなかった。FRP含有率が多くなるほど小さくなった。

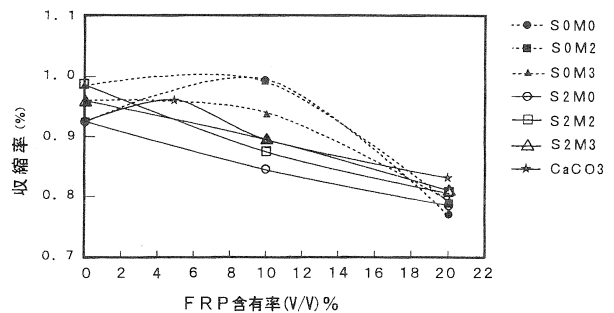


Fig-7 収縮率

3.8 収縮率 (%)

結果は、Fig-7のとおりであった。含有率10 (Vol%)では無水マレイン酸変性PPが大きく、ステアリン酸処理、軽質炭酸カルシウムは小さくなった。しかし含有率20 (Vol%)では差がなかった。

3.9 試験片内部の樹脂やガラス繊維等の分散

未処理、無水マレイン酸変性PP、ステアリン酸処理の順に分散が良くなっている。(北海道立工業技術センター測定者 小林氏の所見)

3.10 色について

明度（L値）は軽質炭酸カルシウムが最も高かった。黄色さ（b値）は軽質炭酸カルシウムが最も高かったが、各処理の影響は殆どなかった。

4. まとめ

今回の実験により無水マレイン酸変性PPの使用及びFRP表面にステアリン酸処理することによって、次のようなことがわかった。

1. 無水マレイン酸変性PP添加の効果としては、引張り強さ、曲げ強さが強くなっていた。これはFRPの樹脂と無水マレイン酸変性PPの混合物が一部架橋硬くなっていると思われる。
2. ステアリン酸によるFRPの表面処理により、分散性は向上したが、強度に対して向上は認められなかった。

これらの結果より、FRP含有率10～20%までは比較的強度の低下は少なく、PP製品の増量剤としての役割は十分に果たし得ると考えられる。

今後の課題として下記の点について検討を行う。

1. 破面の形状の観察
2. スパイラルフローによる流動性の測定
3. 170℃付近で分解ガスの測定
4. 製品での成形性
5. ベレットに付加価値付けるため、カーボン等を添加し電磁遮蔽効果の検討
6. FRP含有率が多くなったときの表面処理等の効果

当研究は国庫補助事業の戦略的地域技術形成事業で行っている。各分野の先生方に技術的なご指導や、ご助言頂きありがとうございました。合わせて、研修生及び共同研究者として研究を行った東九州造船(株)の幸松浩見氏、由布合成(株)の須藤信幸氏に感謝を申し上げます。