

## 廃FRPのリサイクル技術とその用途技術開発

佐藤 亨・末光宣雄

工業化学部

### Recycling Technique of Disposal FRP

Atushi SATOU · Nobuo SUEMITU

Industrial Chemical Division

#### 要 旨

熱硬化性廃プラスチック（廃FRP）粉砕物を熱可塑性プラスチックであるポリプロピレン（PP）のフィラー（充填材）として用いて射出成型用混合ペレット及び試験片を作成し物性評価を行った。

廃FRPの微粉砕物について粒度分布、粉末の形状、熱特性等の特性について調べた。PPに廃FRP微粉砕物を含有率0、10、20、40、50、60w/w%の割合で混合し、各混合割合のペレットを作成し、射出成型機で試験片を作成した。含有率20～40%では成形性が良かった。引っ張り強度、曲げ強度、弾性率、比重等の特性を調べた結果、日用雑貨製品には使用が可能な特性が得られた。

#### 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最も処理方法が困難であり、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<sup>1)</sup>。ガラス繊維はその組成によって種々の種類があるが、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よく使用される。

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成し、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に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・ごみ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。

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は日本ポリオレフィン(株)製顆粒状(SMG471-2)を使用した。

#### 2. 実験方法

##### 2.1 FRPの特性評価

###### 2.1.1 形状観察

FRPの形状は電子顕微鏡で観察した。

###### 2.1.2 粒度分布測定

FRPの粒度分布は気流中でレーザーマイクロサイザーで測定した。

###### 2.1.3 比重測定

FRPの比重は湿式法<sup>2)</sup>で測定したが親水性が無いためエチルアルコールを使用した。しかしエチルアルコールにFRPが溶解したので、測定を空気比較式比重計で行った。原理は円筒容器内でシリンダーを移動させ2気圧になる移動距離から、体積を求める方法である。試料は9～24gとり10回測定した。又、FRPに使用されている原料のガラス繊維のみの比重も同様に測定した。

アルコール可溶性物質についてGC/MSで成分分析を行った。ガスクロのカラムはDB-1・長さ30m径0.25mmを用いた。

2.1.4 ガラス繊維等含有率測定及び残分の化学分析  
JIS K-7052のFRPの繊維含有率測定方法に準じて行い、620°Cの灰分を求めた。

FRP灰分の成分は、全自動蛍光X線分析装置で調べた。

#### 2.1.5 熱分析

室温～580°CにおけるFRPの熱特性を熱重量示差熱同時測定装置で測定した。測定条件は窒素及び空気雰囲気、昇温速度10°C/minで行った。

### 2.2 ポリプロピレン (PP) の特性評価

#### 2.2.1 比重測定

FRPと同じ方法で測定した。

#### 2.2.2 熱分析

FRPと同じ方法で測定した。

#### 2.2.3 メルトフローインデックス (MFI) 測定

射出成形時に重要な温度と流動性の関係を知るために、メルトフローインデクサーを用いてMFIを測定した。

測定条件は、次の通りである。

|         |                   |
|---------|-------------------|
| 温度：     | 160～210°C (10°C毎) |
| 荷重：     | 5 kgf             |
| ダイ内径：   | 2.09mm            |
| 押し出し距離： | 25mm              |

### 2.3 混合ペレットの作成及び物性評価

#### 2.3.1 ペレットの作成

PPとFRPを、次に示すような割合 (重量比) でヘンセルミキサー (株) 三井鉱山 FM20C/1) の中に入れ常温、3分間、回転数2800rpmで混合した。1サンプル約15kg作成した。

|                   |            |
|-------------------|------------|
| PP : FRP = 10 : 0 | FRP含有率 0%  |
| PP : FRP = 9 : 1  | FRP含有率 10% |
| PP : FRP = 8 : 2  | FRP含有率 20% |
| PP : FRP = 6 : 4  | FRP含有率 40% |
| PP : FRP = 5 : 5  | FRP含有率 50% |
| PP : FRP = 4 : 6  | FRP含有率 60% |

各混合物を2軸押出成形機 (福岡県工業技術センターの装置) で押し出し、水冷後カッターでペレットを作成した。80°Cで6時間乾燥したものを以後の実験に用いた。押し出し成形時の設定条件は次に示す通りである。

押し出し成型機 (株) 神戸製鋼所 KTX-37

ダイ温度：170°C

シリンダー温度：170°C

スクリー回転：120rpm

スクリーフィーダ回転：20rpm

カッター (株) いすゞ加工機 SCF-100

ペレット作成時に激しい異臭を発したのでペレットの分解物質をGC/MS (ヘッドスペース180°C) で測定した。

#### 2.3.2 試験片の作成

2.3.1で作成した混合ペレットを用い、下記条件で試験片を作成した。

射出成型器 (株) 日本製鋼所 J-EII

シリンダー温度 180～190°C

型締力 70ton

射出保圧時間 20sec 冷却時間 7sec

スクリー回転数 20% 背圧 10%

金型温調 40°C

#### 2.3.3 試験片の比重測定

空気比較式比重計で測定をした。

#### 2.3.4 収縮率測定

射出成形で用いた衝撃試験用の金型の寸法と、試験片の長さから収縮率を求めた。金型寸法は111.9mmであった。

#### 2.3.5 硬さ試験

各試験片の硬さ試験はJIS K-7060に準じ、バーコル硬度計 (GYZJ935) を用いた。

#### 2.3.6 衝撃試験

各試験片の衝撃試験はJIS K-7111に準じ硬質プラスチック用シャルピー衝撃試験機を用いた。試験片はエッジワイズ衝撃試験片 (切り欠きなし) の形状のものを用いた。衝撃破壊に要したエネルギーを試験片の断面積で除して、衝撃値 (kgf·cm/cm<sup>2</sup>) として表した。また、衝撃試験で用いた試験片の破断面を電子顕微鏡で観察した。

#### 2.3.7 引っ張り試験及び弾性率

ダンベル形の試験片を用い各試験片の引っ張り強さ、弾性率を測定した。方法はJIS K-7161に準じた。引っ張り速度は5mm/minとし、引っ張り強さは最大荷重を取った。弾性率は荷重範囲を5～10Kgfとし、変位量は歪み計で測定した。また、引っ張り試験で用いた試験片の破断面を電子顕微鏡で観察した。

#### 2.3.8 曲げ試験及び弾性率

各試験片の曲げ強さ、曲げ弾性率はJIS K-7171に準じた。測定条件は曲げ速度 2mm/min、弾性率測定範囲 1～2kgfで行った。

## 3. 実験結果

### 3.1 FRPの特性

#### 3.1.1 FRPの形状観察

FRP粉末の電子顕微鏡写真をFig.1, 2に示す。ガラス繊維の長さは目視で30mm位のものも確認されたが、10μm程度の短いのも見られ、ばらつきがあることがわかった。また、ガラス繊維の直径は10～20μmであった。樹脂の大きさは1～100μmであった。またガラス繊維と樹脂は

分離しており密着性は良くなかった。

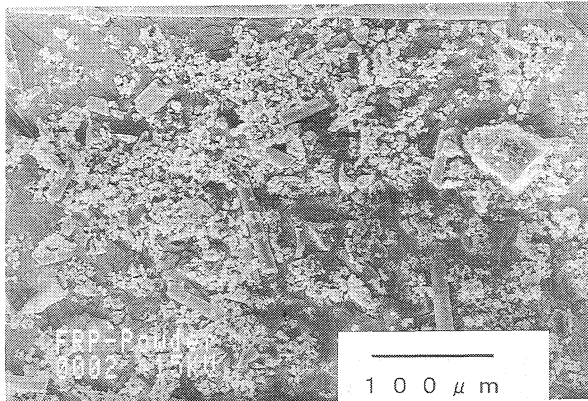


Fig.1 FRP粉末の全体の写真

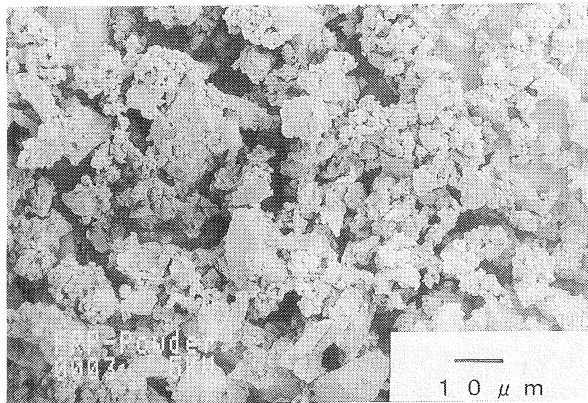


Fig.2 FRP粉末の樹脂部分の写真

### 3.1.2 粒度分布測定

粒度分布を測定した結果1~100μmと広い範囲に分布していた。平均粒子径(累積50%の粒子径)は18.8μmであった。

### 3.1.3 比重測定

比重はFRPとエタノールを入れて行う湿式法で測定した。しかし、湿式法ではFRPの比重は1.5前後で測定値にばらつきが大きく、エタノールが着色したため可溶性有機物の存在が認められた。そこで紫外可視分光光度計でエタノールの上澄み液の吸光度を調べた。その結果、280nm及び250nm付近にピークがありベンゼン環を含む可溶性有機物が存在すると考えられた。そこで空気比較式比重計で再測定した。その結果平均値は1.63となり、測定値にばらつきはなかった。また、FRPに使用されているガラス繊維の比重の平均値は2.50でありFRPに比べかなり高かった。アルコール可溶性物質をGC/M Sで測定したスペクトルをFig.3に示す。

Lucy Version 2.31 C:\LUCY\FRPE0H4.SPA 01/12/96 16:48:32

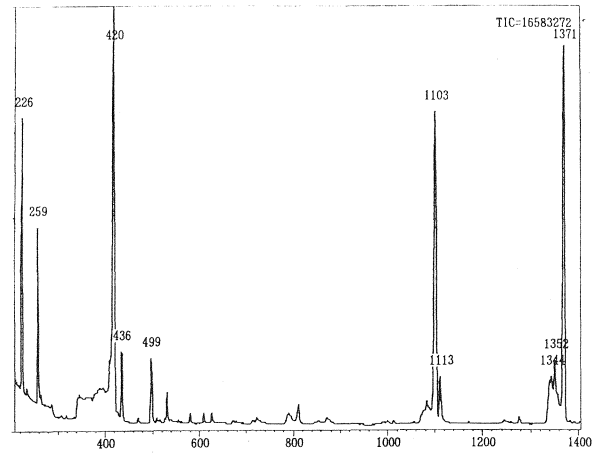


Fig.3 エタノール可溶性物質のスペクトル

Table.1 検出された主な物質名

| Scan | Chemical Name                    |
|------|----------------------------------|
| 226  | 1-Butanol                        |
| 259  | 3-Methyl-1,2-propanediol         |
| 420  | Styrene                          |
| 436  | 2-Methyl-2,4-propanediol         |
| 499  | Benzaldehyde                     |
| 1103 | 1,3-Isobenzofurandione           |
| 1113 | 1-Phenyl-1,2-ethanediol          |
| 1371 | Cimethyl 1,2-benzendicarboxylate |

Table.1 検出された主な物質名

### 3.1.4 ガラス繊維等含有率測定及び残分の化学分析

FRPを620°Cで灰化処理した残留物は42.8~42.9%であり、これは後述する熱分析での550°Cの残留物量(42~44%)とほぼ一致した。

550°C以上になると重量の変化はほとんどなかった。、又、660°Cで灰化処理した残留物の化学成分はTable.2の通りで会った。

|                                |       |                                |      |
|--------------------------------|-------|--------------------------------|------|
| SiO <sub>2</sub>               | 58.5% | Na <sub>2</sub> O              | 0.3% |
| CaO                            | 23.4% | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.3% |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 14.6% | K <sub>2</sub> O               | 0.2% |
| MgO                            | 1.1%  | SrO                            | 0.2% |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.9%  |                                |      |

Table.2 灰分の化学分析の結果

ガラス繊維の主成分であるSiO<sub>2</sub>は58.5%であり比較的少なかった。CaOはFRPの増量剤としてCaCO<sub>3</sub>として、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は難燃剤として添加されている物質である。その他の元素は塗料等である。

### 3.1.5 熱分析

空気雰囲気中ではTG/DTA分析の結果300°C付近

から燃焼が開始し重量の減少が始まる。550℃以上では重量の減少が57.8%で一定になった。

窒素雰囲気では300℃付近から重量の減少があり分解が始まる。550℃以上では重量の減少が59.4%で一定になった、この値は620℃で灰化したデータと一致している。

空気・窒素雰囲気共に180℃で約1%、200℃で約2%の重量の減少があった。この重量減は揮発成分によるものと思われるため、揮発成分の除去を150℃の熱処理で行った。熱処理時間と180℃での揮発成分量について調べた結果Fig.4に示す通り、8時間以上で0.2%となった。150℃で熱処理を行うことで揮発分はある程度なくなることがわかった。

熱処理前は重量減が大きいので有機物の分解物質があると思われるので180℃での分解物質をGC/MS (ヘッドスペース180℃)で同定を行った。その結果スペクトルはFig.5の通りであり検出された物質は Fig.5のとおりであった。

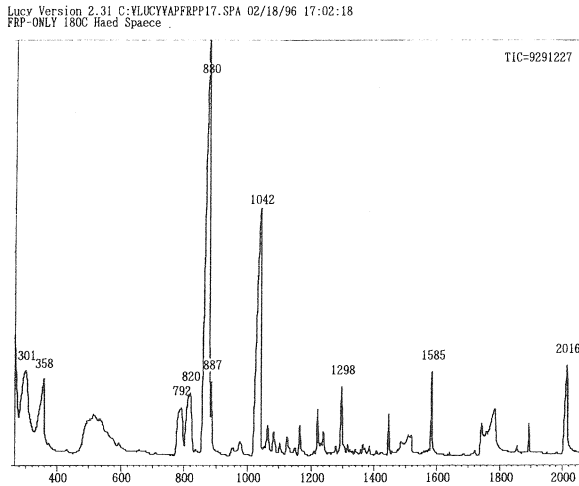


Fig.5 180℃での分解物質のスペクトル

| Scan | Chemical Name                    |
|------|----------------------------------|
| 301  | 2-Butanone                       |
| 358  | Acetic acid                      |
| 792  | Ethylbenzene                     |
| 820  | 1,4-Dimethylbenzene              |
| 880  | Styrene                          |
| 1042 | Benzaldehyde                     |
| 1222 | Decane                           |
| 1289 | Acetophenone                     |
| 1285 | Decamethylcyclopentasiloxane     |
| 2016 | Cimethyl 1,2-benzendicarboxylate |

Table.3 検出された主な物質名

### 3.2 ポリプロピレン (PP) の特性評価

#### 3.2.1 比重

PPの比重の測定値は0.89であり、文献値<sup>3)</sup>(0.89~0.91)と一致した。

#### 3.2.2 熱分析

熱分析の結果空気雰囲気中では240℃から燃焼が始まり重量減は550℃では100%であった。

窒素雰囲気中では350℃から分解が始まり重量減は550℃では100%であった。180℃での重量減少は共になかった。

#### 3.2.3 メルトフローインデックス (MFI)

MFI測定の結果をFig.6に示す。温度が高いほど値が大きくなり加速度的に流動性がよくなった。

160℃での値は9g/10minであり190℃で26g/10minであった。一般的に約10g/10min以下では流動性が悪く射出成形はしにくく、逆にあまり流動性がよすぎても成形は難しくなる。この結果、PPの成形温度は160℃~190℃の範囲が適当であることが判明した。

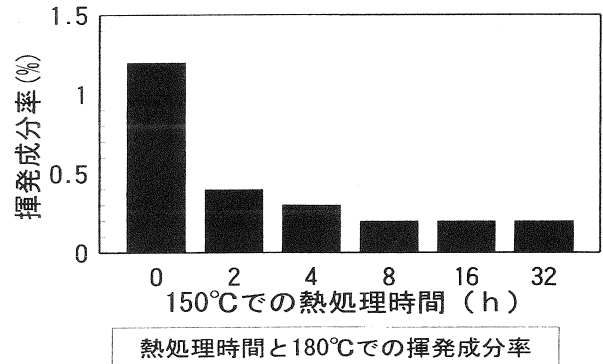


Fig.4 熱処理時間と揮発成分量

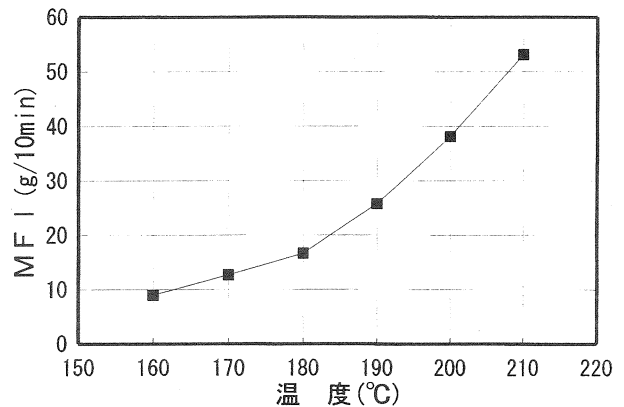


Fig.6 温度とMFI

### 3.3 混合ペレットの評価

#### 3.3.1 ペレットの熱揮発成分の分析

ペレット (PP : FRP = 4 : 6) の熱揮発成分分析を行った結果のクロマトグラムはFig.7に示す通りであ

った。ペレットの熱揮発成分のスチレンモノマーはFRPの主成分である不飽和ポリエステル等の溶剤等に使用されている<sup>4)</sup>。その他の成分として、アルコールや酸、エステル類が多いことがわかる。これは、ペレット内部に水分が存在する条件下で温度を上げて成形したことで、FRP中の主な樹脂(不飽和ポリエステル等)が加水分解によってアルコールと酸に分解したり、エステルが合成された可能性が考えられる。さらに、種々のアルデヒドや酸化物も存在し酸化還元反応も起こっていると考えられる。

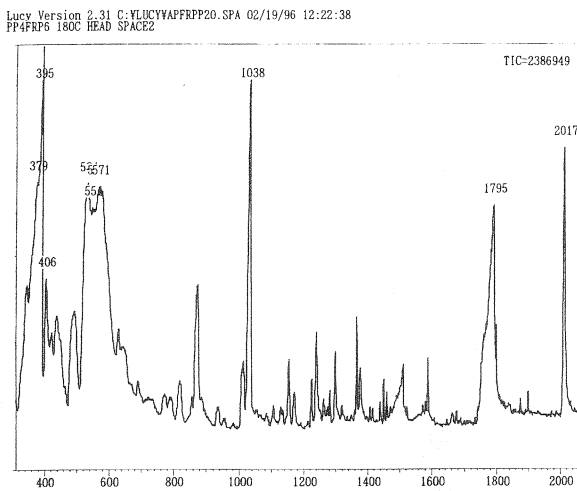


Fig.7 ペレットの熱揮発成分のクロマトグラフ

| Scan | Chemical Name                    |
|------|----------------------------------|
| 395  | Acetic acid                      |
| 495  | 3-Methyl-4-penten-2-ol           |
| 571  | 2-Butanol                        |
| 872  | Styrene                          |
| 1015 | 4-Methyl-2-heptanone             |
| 1038 | Benzaldehyde                     |
| 1226 | Decane                           |
| 1241 | Benzeneacetaldehyde              |
| 1300 | Acetophenone                     |
| 1366 | 2-Methyldecane                   |
| 1451 | Dodecane                         |
| 1587 | Decamethylcyclopentasiloxane     |
| 1795 | 1,3-Isobenzofurandione           |
| 2017 | Cimethyl 1,2-benzendicarboxylate |

Table.4 検出された主な物質名

もし成形時に何らかの反応が起こっているとすれば、それによって密着性に影響し、力学的強度が低下するという可能性も考えられる。しかし逆にその反応を利用して表面処理剤等を添加することによって樹脂どうしや、ガ

ラスと樹脂の密着性がよくなり強度が上がる可能性もある。また、FRPに加えられた様々な添加物、塗料等に含まれる有機物も試料の中に多く存在するのではないかと考えられる。

### 3.3.2 比重

比重測定の結果をFig.8に示す。PPに比べFRPの方が重いので、FRP含有率が多いほど、比重が直線的に増加している。理論値との差は0.02以内で、試験片の中には、空隙は少ないと考えられる。含有率が20%までは比重が1より小さく水に浮くペレットができた。

### 3.3.3 収縮率

収縮率測定の結果をFig.9に示す。FRP含有率40%までは直線的低下した。FRP含有率60%ではPP単体の約半分であった。収縮率は小さいほど、射出成形時のひけ(製品の厚い部分の縮み)が無くなり成形性が良くなるので、成形性の良いペレットであることが判明した。

### 3.3.4 硬さ

硬さ測定の結果をfig.10に示す。硬さは含有率50%まではFRPが多くなるほど直線的に高くなった。含有率60%では、PP単体の1.4倍硬くなった。

### 3.3.5 衝撃性

衝撃試験の結果をFig.11に示す。衝撃値は含有率が多くなるほど低下した。このことからPPにFRPを加えると脆くなることがわかった。PPのみの試験片は軟質プラスチックなので試験片が折れず、測定できなかった。

衝撃試験で用いた試験片の破断面を電子顕微鏡で観察した結果をFig.12, 13に示す。FRP樹脂とPP樹脂との区別が付きにくいので樹脂どうしが均一に混合しているかどうかは判断しにくい。ガラス繊維はランダムに分散しているが、樹脂中にはガラスが繊維が抜けた穴があり、ガラス繊維と樹脂との密着性はあまり良くなく補強効果はないと考えられる。

### 3.3.6 引っ張り強さ及び弾性率

引っ張り強さ及び弾性率の結果をFig.14に示す。FRP含有率が多くなるほど引っ張り強さは低下し、引っ張り弾性率はFRP含有率60%でPP単体の3倍以上にもなっていた。このことからPPにFRPを加えることで引っ張りに対し弱く、脆くなっていることがわかる。

引っ張り試験で用いた試験片の電子顕微鏡写真をFig.15,16に示す。この写真で樹脂が伸びて切れている部分はPPであると思われる。このことから樹脂どうしが均一に混合されていない可能性が考えられる。混練りや射出成形条件を変える必要があると思われた。

ガラス繊維が引っ張り方向に対して抜けた後が観察される。又、引っ張り方向と直角方向に配交している物もありガラス繊維の補強効果は発揮されていない。

PPは伸びるがFRPは伸びない。この写真からPPとFRPが均一に混合していないことがわかった。

### 3.3.7 曲げ特性

曲げ試験の結果をFig.17示す。曲げ強さは、含有率20～40%までは高くなり、40%以上では低下している。これは含有率が多くなると硬くて脆くなっていることを示す。曲げ弾性率は含有率が多くなるほど高くなっている。このことからFRPを添加すると脆くなることがわかった。

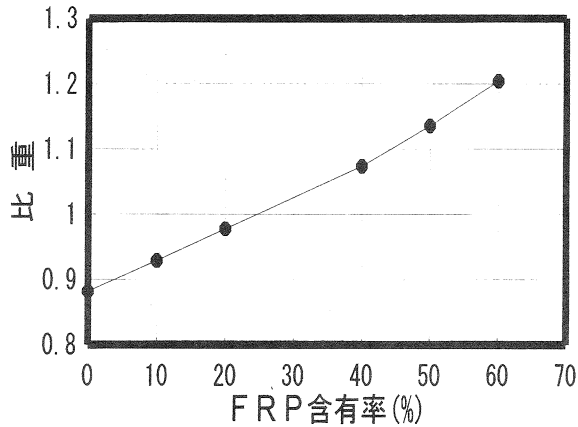


Fig.8 FRP含有率と比重

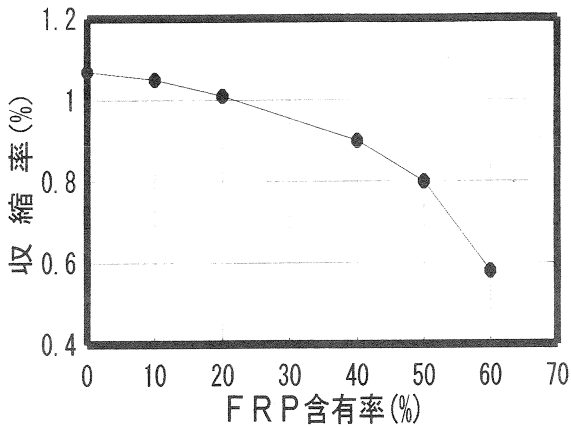


Fig.9 FRP含有率と収縮率

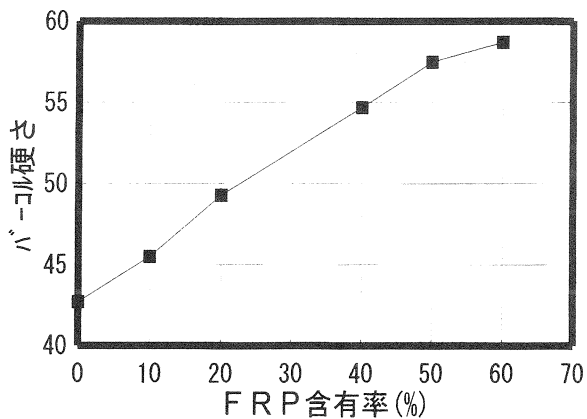


Fig.10 FRP含有率と硬さ

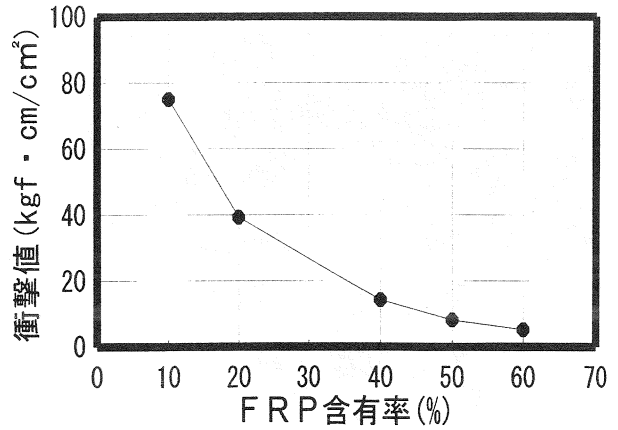


Fig.11 FRP含有率と衝撃値

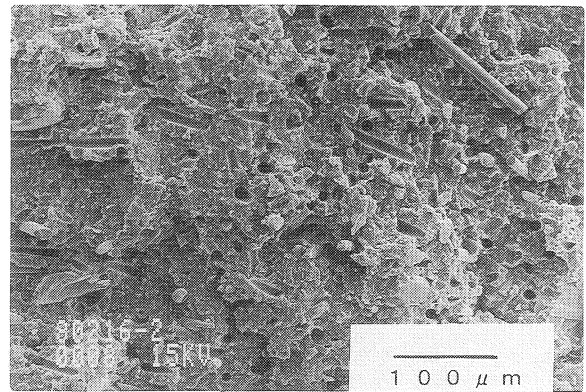


Fig.12 衝撃破面の電子顕微鏡写真

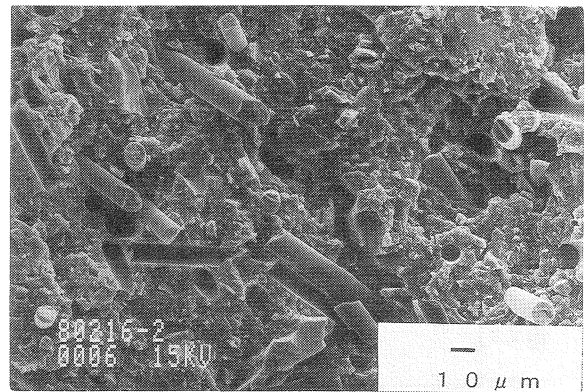


Fig.13 衝撃破面の電子顕微鏡写真

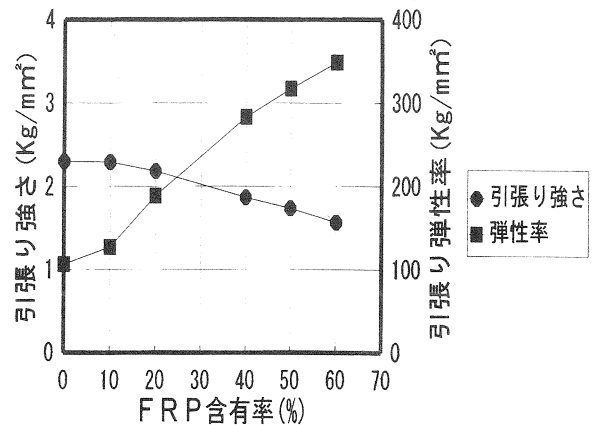


Fig.14 FRP含有率と引っ張り試験

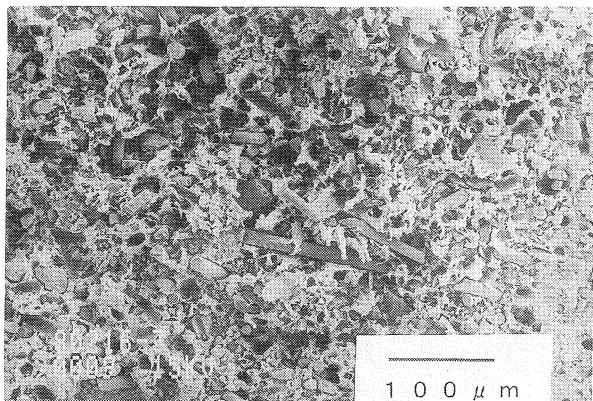


Fig.15 引っ張り破面の電子顕微鏡写真

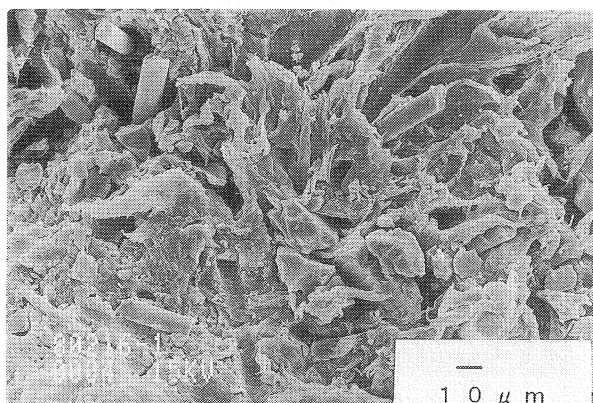


Fig.16 引っ張り破面の電子顕微鏡写真

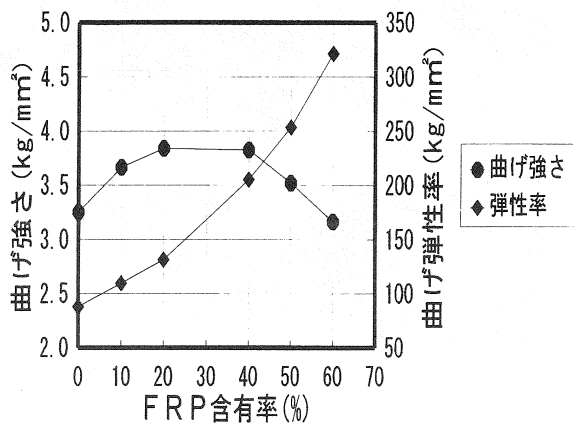


Fig.17 FRP含有率と曲げ試験

#### 4. まとめ

PPのフィラーとしてFRPを用いた今回の実験により、次ようなことがわかった。

- (1)FRPの各混合割合における物性がわかった。
- (2)比重はPP単体に比べて重くなるが、PPの最も一般的なフィラーである炭酸カルシウムを用いるよりも軽くできると思われた。
- (3)収縮率は小さくなり、縮みにくく成形し易くなる。しかしPP単体に比べ硬くなった。

- (4)引っ張り及び曲げの弾性率は大きくなった。また、引っ張り強さは低下し、曲げ強さはFRP含有率20~40%までは上昇し40%以上は低下した。
- (5)衝撃値は低くなった。

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。特に高強度を必要としないプラスチック製品として、日用貨等の用途には使用が可能である。

今後の課題として下記の点について検討を行う。

- (1)PPとFRPの密着性改善を行い、より高強度と高衝撃性を目指し、表面処理剤の添加等の検討を行う必要がある。
- (2)FRPは高温で加水分解し易いので、可能な限り低温で、ペレットの作成及び射出成形を行う。
- (3)加水分解を防ぐため水分を除去する事とペレットの作成は水冷でなく空冷で行うことが必要である。

当研究は戦略的地域技術形成事業で行っている。各分野の先生に技術的な御指導や、定期的で開催した技術検討会で助言を頂き、又装置の使用について技術指導等をして頂き多くの皆様のお世話になりました。

ベレタイザーを貸して頂いた福岡県工業技術センターの職員の皆さんと、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、大分大学の学生寺崎耕太郎君に感謝を申し上げます。

#### 参考文献

- 1) 船越卓,笠井建一,金山美彦,“FRP漁船早わかり”成山堂書店,(1980),p26-31
- 2) J I S Z-8807 3.ルシトリ比重びんによる測定
- 3) 福本正雄,“プラスチック語録”,日本プラスチック工業連盟広報部会,(1977),p92
- 4) 伊保内賢,“プラスチック入門”,工業調査会,(1970),p185