

## 炭化 FRP の漁礁性能研究

谷口秀樹・日高悦久\*・持田勲\*\*

工業化学部・\*海洋水産研究センター・\*\*九州大学機能物質科学研究所

### Application of Carbonized FRP

Hideki TANIGUCHI・Etsuhisa HITAKA\*・Isao MOCHIDA\*\*

Industrial Chemical Division・

\*Oita Institute of Marine and Fisheries Science・

\*\*Institute of Advanced Material Study, Kyushu University

#### 要旨

本研究では FRP 炭化時の構造変化や発生ガスの分析を行い、炭化反応の解析を行った。また、炭化 FRP 上での種苗を目標して藻類胞子が分散した水槽内に炭化 FRP を設置したが、成長させることはできなかった。

#### 1. はじめに

ガラス繊維強化プラスチック (FRP) はガラス繊維とプラスチックから構成される複合材料であり高強度、軽量等の特徴から昭和 40 年代頃より中小船舶の構造材料や浴槽、水槽材料に利用されている。その内 FRP 漁船については漁船全体の 9 割を占め、大分県では約 9,000 隻の FRP 漁船が登録されており、九州で 4 番目、全国でも 13 番目の保有数を占めている。

しかし、これらの FRP 構造物は上記の高強度といった特徴のために破砕・粉砕が困難であること、最終処分場の不足等によってリサイクルすることが求められている。これまでもいくつかのリサイクル方法が検討されているが、実用化に至っている例は少ない。

そこで、FRP のリサイクル方法の一つとして FRP 漁船を破砕することなく、生物親和性に優れている炭素になるように炭化 FRP を開発し漁礁として再利用する研究を進めている。

#### 2. 実験

##### 2. 1. 平板モデル GFRP 作成

2 種類のガラス繊維シート (チョップドストランドマット (M) 及びロービングクロス (R)) を強化材とし、マトリックスに不飽和ポリエステル樹脂および硬化材を用いて、手積み積層し、0.5×1m のガラス繊維強化プラスチック (GFRP) を必要量作成した。積層構造は、実際の GFRP 製遊漁船の船底構造と同じ M, M, R, M, R, M, R, M 積層構造を作成した。積層厚さは約 7mm である。硬化後、適当な大きさに切断し、炭化反応等の実験に用いた。

##### 2. 2. 立体構造 GFRP 作成

適当な大きさの平板 GFRP を 2 枚作成した。これらをホットメルト接着剤を用いて仮止めし接合し、接合部分に硬化剤を加えた不飽和ポリエステル樹脂を埋めた。さらに硬化剤を加えた不飽和ポリエステル樹脂を含浸したガラス繊維シートで補強し、立体構造 GFRP を作成した。

##### 2. 3. 炭化実験

発生ガス分析はアルゴン雰囲気下で管状炉 (内径 3cm) を用いた。また、海洋生物の付着試験用の炭化 GFRP や立体 GFRP 構造物の炭化実験は窒素置換したマッフル炉 (内寸 20cm×20cm×20cm) を用いて行った。炭化条件は反応温度 600~900℃、昇温速度 10℃/分、保持時間 30 分で炭化し、炭化 GFRP を得た。

##### 2. 4. 発生ガス分析

炭化反応時の発生ガスを 0℃にて冷却し凝集したものをオイル、凝集しなかったものをガスと定義し、生成物の重量バランスを調べた。オイルについては質量分析ガスクロマトグラフィー (GC-MS) を用いて生成物を同定した。ガスについては熱伝導度検出ガスクロマトグラフィー (GC-TCD)、水素炎イオン化検出ガスクロマトグラフィー (GC-FID) を用いて、市販の標準ガス (GL サイエンス社) を用いて定性、定量分析した。

#### 3. 結果及び考察

##### 3. 1. FRP 接合部分の炭化

GFRP 構造物の実際に近いモデルとして逆 T 字型モデルの炭化反応を行った。この構造は、最も一般的な立体構造物の接合部分である。すなわち、この構造が変形

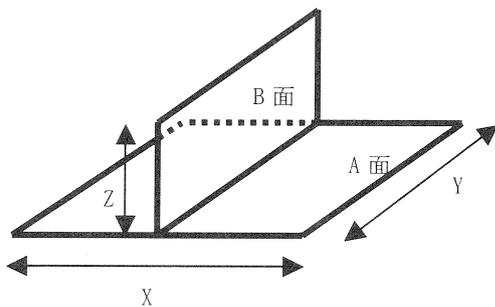


Fig. 1 Position of measurement

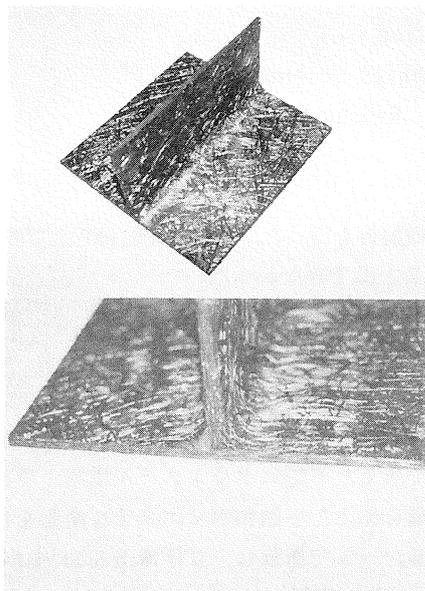


Fig. 2 Structure of carbonized FRP(600°C)

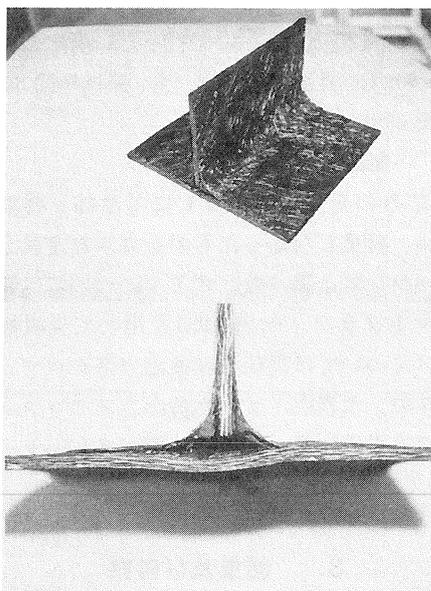


Fig. 3 Structure of carbonized FRP (900°C)

することなく炭化できれば、GFRP 構造物を破壊することなく炭化できると言える。作成した立体 GFRP を窒素置換

したマuffle 炉にて 600°Cあるいは 900°Cの条件で炭化反応を行い、炭化 GFRP の形状変化を観察し、Fig. 1 に示す、X、Y、Z の 3 点の距離を測定した。まず、600°Cでの結果を Fig. 2 に示す。左側が全体写真、右側が接合部分の拡大写真である。これによると、板状 GFRP と同様に 600°Cでの炭化では歪みなど生じずに安定に炭化できていることがわかる。さらに X、Y、Z の距離の変化を Table 1 に示す。収縮率は非常にわずかで数値的にも安定に炭化できていると言える。これに対し、900°Cでは Fig. 3 に示すように接合部分において Fig. 1 に示す A 面と B 面が明らかに剥離し、構造体としての強度が明らかに低下していると考えられる。X、Y、Z の距離の変化も約 6%あり、大きな収縮とそれに伴う歪みが生じている。接合部分において収縮は均一に生じていない。これは、接合部分の補強用ガラス繊維が収縮する際に A 面、B 面から浮き上がり、さらに A 面をたわませたものと考えられる。ここに示した結果は室温から反応温度まで 1 段で昇温させたものである。これを炭素が形成される 600°Cまでの第 1 段炭化、それに続く 900°Cまでの第 2 段炭化からなる 2 段炭化反応によって、この収縮を抑制できるかどうか、あるいは、より低速での昇温速度では収縮を抑制できるかどうか等、今後、検討しなければならない。

Table 1 Shrinkage rates of carbonized FRP

		炭化温度 (°C)		
		600		
測定箇所		X	Y	Z
寸法	炭化前 (mm)	147.65	150.80	82.70
	炭化後 (mm)	147.40	150.10	82.46
収縮率 (%)		0.2	0.5	0.3

炭化温度 (°C)		
900		
X	Y	Z
148.60	148.75	81.30
140.00	139.80	*
5.8	6.0	*

\* A 面と B 面との接点が剥離しているため測定できず。

### 3. 2. 発生ガスの分析

炭化温度 600°C、昇温速度 10°C/分、保持時間 30 分の炭化反応時の生成ガスを 0°Cでトラップし、凝集回収したものをオイル、凝集しなかったものをガスと定義し、それぞれ分析した。CO、CO<sub>2</sub>の分析のため GC-TCD を用いた。また、CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>等を分析するために GC-FID を用いた。標準ガスを用いた定量分析結果を Table 2 に示す。これらの結果よりガス分はメタン、エタン、エチレン、プロパン、プロペン、一酸化炭素などの可燃性ガスは発

生しているが、62%が二酸化炭素であることがわかった。これは用いた樹脂が不飽和ポリエステルであり、樹脂本来に酸素官能基が多く含まれているためと考えられる。また、発生ガスは 400℃付近で急激に発生している。この温度付近での2段階炭化することにより発生ガスを効率よく回収することができるであろう。

次にオイル分の分析をGC-MSを用いて行った。結果をFig.4に示す。これによると1環の芳香族化合物がほとんどあることがわかる。また、不飽和ポリエステル樹脂の原料である、フタル酸やこれからできたとされる無水フタル酸も存在している。これらのオイル分の燃焼カロリーを分析し、自給型の炭化装置を設計したい。

Table 2 Composition of generation gases

Generation gases	Composition (%)
CO	16
CO <sub>2</sub>	62
CH <sub>4</sub>	9
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	7
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	2
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0
Total	100

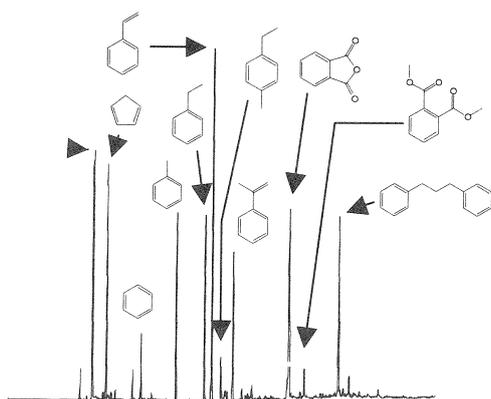


Fig. 4 Analysis of the oil by GC-MS

Condition;

column: DB-1 (60m),

column temp: 70°C (10min. hold) to 300°C,

20°C/min.: He 70ml/min, split ratio 1/32

### 3. 3. 着床成長試験

海洋水産研究センターではこれまで、藻場の減少が著

しく、漁業生産への重大な影響が懸念される地域を対象として、実態の把握や原因の解明について研究してきた。また、藻場の消失が確認された地点については、センター内において藻類を付着させた基材を海底に設置し復旧させる種苗生産等の技術開発を行っている。そこで、炭化FRP板についても同様にホンダワラ類の胞子を分散させた水槽内に設置し着床および生育を試みたが、何らかの理由により良好に成長させることができなかった。

### 3. 4. 上浦湾付近での海底での付着試験

炭化FRPと対照を金属フレームに固定し海底に設置し海洋生物の付着状況を観察した (Fig. 5: 初期(1/22)、右写真下: 7週間後)。冬季に設置したため7週間後においては対照を含め、わずかししか付着していなかった。

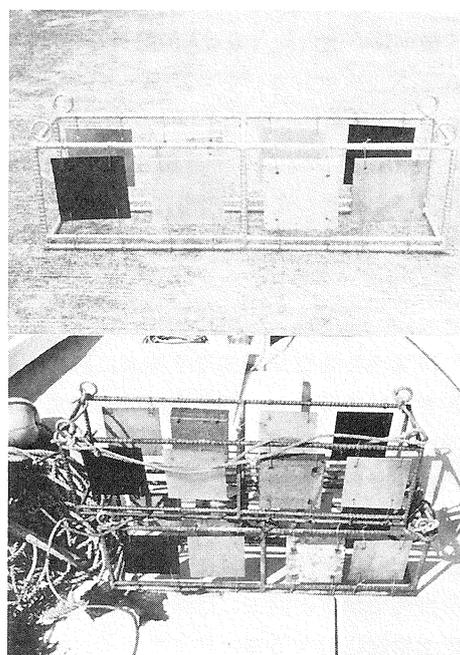


Fig.5 The situation of test for affinity of algae

top:0 week

bottom:7 weeks after

### 4. まとめ

本研究の前に実施した検討では炭化FRPへの藻類や貝類の海洋生物の付着はFRPやコンクリートより優れていることを見出している。このことを踏まえて種苗育成を試みたが、何らかの理由により成功しなかった。これは炭化FRP問題というよりは胞子の状態によるものと考えているので、再度、炭化FRPを作成し、種苗育成を実施する必要があると考えている。また付着試験については季節変化等の検討のため設置個数を増やし、引き続き付着状況の調査を継続したいと考えている。