廃 FRP 粉砕物の成形体充填物としての利用†

上 嶋 洋* 福 岡 聰** 松 尾 隆 吉**

Utilization of Crushed FRP for Bulk Molding Compound Additives

by

Hiroshi KAMISHIMA*, Satoshi FUKUOKA** and Ryukichi MATSUO**

Recently, recycling of fiber reinforced plastics (FRP) is becoming the focus of attention from the point of environmental protection. In this paper, FRP wastes were tested to utilize as a bulk molding compound (BMC) additive. FRP sample board was crushed, fractionated, and supplied for BMC preparation. The mechanical strength of BMC was measured to evaluate the resin molds and resin mortars preparation. The crushed FRP addition gave no improvement to the flexural strength of BMC. This indicated that the crushed FRP acted as the filler. The BMC prepared by waste ship FRP showed lower strength than the original FRP board. The pretreatment of FRP with silane coupling reagents improved the strength of BMC. From these results it is concluded that the crushed FRP is useful as a BMC additive, when pretreated.

Key words : FRP, Waste FRP, BMC, Strength

1 緒 言

地球環境の保全および資源の有効利用の観点から廃棄物の処理およびその再使用が重要になっている。強固な成形体である FRP は船、浴槽、浄化槽等に用いられているが、耐用年数の経過したものの処理技術が確立されておらず、廃船等の放置が社会問題となっている。FRP の再利用に関しては BMC (Bulk Molding Compound) を製造し、マンホールの蓋、風呂板等への適用研究があるが、標品を原料とする製品と比較して強度が劣ることから、強度を要する製品への適用は難しいと報告されている^{1)~3)}。また、アスベスト混入パテ材の代替材料として、木材等の接着に利用可能なことが明らかにされた²⁾。しかし、それ以上の進展はみられない。最近、小島ら⁴⁾がモルタル成形体への応用を研究し、耐熱材料、軽量モルタル、電磁遮へい材料への利用の可能性を発表している。以上のように、一部で研究は進められているが、廃 FRP 処理法としては十分でなく、処理法の発展が望まれている。

本研究では FRP 粉砕物をガラス繊維と樹脂とに分けることなくそのまま供試し、成形体の製造への利用法を検討した。

2 実 験 方 法

2・1 原料

実験試料として製造した FRP 板は不飽和ポリエステル樹脂 55%、ガラス繊維 (チョップストランドマットおよびロービングクロス) 45% であり、樹脂-ガラス繊維が 5 層積層されている。この FRP 板をギロチン式切断機 (株相沢鉄工所製 1604P 型) で切断し、さらにクリアランス 1.0 mm、4.76 mm ふるいの条件でせん断式破砕機 (株朋来鉄工所製 UO-280 型) を用いて粉砕した。得られたものを以下 FRP 粉砕物 (Table 中では

Model FRP) と記す。0.125 mm から 4.76 mm のふるいを用いて分類したものの中で 1.19 mm あるいは 0.59 mm ふるい残留物を主として実験に用いた。さらに、ガラス繊維層と樹脂層をナタではいでそれぞれ GFRP、RFRP を調製した。また、ガラス繊維と樹脂の再分離は 0.59 mm ふるい残留物をもう一度同じサイズのふるいを用いて行い、ガラス繊維高含有率画分と樹脂高含有率画分を得た。

ヤマハ発動機 (株) 製 FRP 漁船の廃船の粗砕物 (100×100 mm) の熱分解物⁵⁾は細川らの提供物を用いた。FRP 残渣は、ガラス繊維の周囲に黒色の樹脂粒が付着していた。この残渣の破砕・分類を FRP 板と同様の方法で行った。粉砕・分類した試料、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン処理試料、およびアセトン洗浄試料をポリエステル樹脂成形体製造に用いた。

2・2 ポリエステル樹脂成形体の調製

ポリエステル樹脂成形体は、不飽和ポリエステル樹脂を用いてポリエステル樹脂コンクリートの強度試験用供試体の作り方 JIS A 1181 に準じて調製した。樹脂として三井東圧化学 (株) 製エスター GA 10 を用いて、反応促進剤として 0.5% (対樹脂) 量のナフテン酸コバルト、反応触媒として 1.0% (対樹脂) 量のメチルエチルケトンパーオキサイドを用いた。廃 FRP の含有量は 60~80% の時に強度が最大になったので 60~80% 含むように廃 FRP を添加した。混練物を 60°C に加温したステンレス製金型容器 (30×30×100 mm 高) に注入した。ゲル化して流動性がなくなったら、用いた樹脂の硬化は常温で 15 分である⁶⁾ので、(株)神藤金属工業所製 NSF-37 型プレスを用いて 60°C で 10 分間、0.98 MPa ゲージ圧下 (プレスシリンダー径: 150 mm)、成形を行った。脱枠後の硬化の反応時間は 60°C、4~6 時間とした。

† 原稿受理 平成 6 年 3 月 14 日 Received Mar. 14, 1994

* 正 会 員 四国工業技術研究所 〒761-03 高松市林町, Shikoku National Indust. Res. Inst., Hayashi-cho, Takamatsu, 761-03

** 四国工業技術研究所 〒761-03 高松市林町, Shikoku National Indust. Res. Inst., Hayashi-cho, Takamatsu, 761-03

また, FRP 粉砕物に炭酸カルシウム, 細砂, 粗砂等を加え, 同様に操作してレジンモルタルを調製した. FRP 粉砕物を含まない系の実験は加圧しない状態でを行った.

曲げ強度の測定はガラス繊維強化プラスチックの曲げ試験方法 JIS K7055 に従い, 3 点曲げ法で東洋測機(株)製 UTM-4LH 型テンシロンを用いて行った. なお, 試験片は 30 長×30 幅×約 4 mm 厚とし, 3 個の平均値を示した. 引張試験は JIS K 7011 に従い, 90 長×20 幅×4 mm 厚の試験片を用いて島津製作所(株)製オートグラフ 5KN により測定した. また, シャルピー衝撃試験は JIS K 6911 に従い, 東京衝機製作所製 0.5 kg 型を用いて 5 個以上の試験片を用いて行った.

2・3 FRP 粉砕物の表面処理

ガラス繊維の表面処理法⁷⁾に準じて行った. Table III に示したグリシドキシ系はトーレシリコン(株)他の 4 種類の試薬は信越化学工業(株)製品を使用した. FRP 粉砕物は温水洗浄(80°C, 10 分)を行い, ろ過後 10 倍量のシランカップリング剤 2% 溶液中で 10 分間かく拌し, 液を除き, 105°C で 1 時間以上乾燥した.

3 結果および考察

3・1 ポリテスエステル樹脂成形体の製造

3・1・1 樹脂高含有率分類物とガラス繊維高含有率分類物の構成比 粉砕・分類物は Table I に示すようにガラス繊維と樹脂の混合物であった. 粗粒(4.76 mm ふ

Table I. Glass fiber content of crushed model FRP.

Retained fraction (sieve, mm)	4.76	2.64	1.19	0.59	0.25	0.125	0.125 passed
Glass fiber (%)	45.2	42.8	43.0	38.0	42.3	50.7	57.6

Raw FRP: 45.0%.

Table II. Flexural strength of polyester molding made with resin rich- and fiber rich-fractions of crushed model FRP.

Crushed FRP for molding preparation		Flexural strength of molding (MPa)
Whole FRP	Whole	71
	Fiber rich fr.	84
	Resin rich fr.	34
G-FRP	Fiber rich fr.	87
	Resin rich fr.	28
R-FRP	Fiber rich fr.	73
	Resin rich fr.	34

Resin: Unsaturated polyester resin Ester GA 10.
FRP content in the molding: about 60%; FRP size: 0.59 mm sieve retained fraction.

Catalyst: Methyl ethyl ketone peroxide of 1.0% on resin; Accelerator: Cobalt naphthenate of 0.5% on resin.

Press conditions: Pressure 19.2 MPa/molding area; temp. 60°C; time 10 min.

Re-classification with a 0.59 mm sieve give fiber rich fraction on the sieve and resin rich fraction in the passing through part.

F-FRP: Glass fiber mat was separated from model FRP by a cutter.

R-FRP: The remaining after F-FRP removal.

るい残留物)は原料の組成にほとんど一致し, 中粒(0.59 mm~1.19 mm ふるい残留物)は樹脂が幾分か多く, 微粒(0.125 mm ふるい通過物)はガラス繊維が多かった. 0.59 mm ふるいのふるい分けを 2 回繰返すことにより, ふるい残留物に繊維高含有率画分, ふるい通過物に樹脂高含有率画分を分離した. ガラス繊維は全 FRP には 42.4% 含まれるのに対して, 繊維高含有率画分(F 画分)には 57.1%, 樹脂高含有率画分(R 画分)には 20.9% 含まれることを認めた. GFRP の F 画分には 52.9%, R 画分には 17.0%, RFRP の F 画分には 51.6%, R 画分には 14.6% 含まれていた. 3 種類の FRP の再分類の R 画分におけるガラス繊維含有量の少ないことがわかった.

粉砕物のいずれの成分が成形体の強度に主に関与しているかを調べた. F 画分および R 画分を添加して調製した成形体の強度を Table II に示す. いずれの試料ともに, F 画分が R 画分よりも曲げ強度が 2~3 倍強かった. このことから成形体強度発現には繊維高含有率画分が主として寄与していると考えられる.

3・1・2 FRP 粉砕物の表面処理 FRP 粉砕物の表面処理(シランカップリング処理)が成形体強度に及ぼす影響を調べた. 5 種類のシランカップリング剤で廃 FRP 0.59 mm ふるい残留物を処理し, それらを添加して調製した成形体の曲げ強度を Table III に示す. シランカップリング剤の種類により差が認められた. 実験に用いた 2 種類のビニル系カップリング剤は強度向上の効果が 20% 未満であった. 一方, メタクリロキシ系とメルカプト系では 50~60% に向上した. FRP 調製時と同じく廃 FRP 内のガラス分子と成形体のレジン分子の間にシランカップリング剤が結合剤の役目をして強固な FRP を生成したと考えられる. このメタクリロキシ系が有効であることは, 不飽和ポリエステル積層板に添加したガラス繊維クロスの表面処理結果と一致している.

3・1・3 レジンモルタルの製造 FRP 粉砕物を砂の代替材料に用いた場合のレジンモルタルの曲げ強度を

Table III. Effect of silane coupling treatment on flexural strength of polyester molding.

Silane coupling reagent for pretreatment of crushed FRP	Flexural strength of polyester molding (MPa)
S ₀	48
S ₁	77
S ₂	72
S ₃	50
S ₄	57
S ₅	54

Preparation conditions of the molding were the same as that described in Table II.

S₀: Control (untreated).

S₁: γ -Methacryloxy propyl trimethoxy silane.

S₂: γ -Mercaptopropyl methyl di-methoxy silane.

S₃: γ -Glycidoxy propyl trimethoxy silane.

S₄: Vinyl triethoxy silane.

S₅: Vinyl tris (β -methoxy ethoxy) silane.

Table IV. Flexural strength of polyester resin mortar.

Resin*1	Composition ratio of raw material (wt %)				Flexural strength of resin mortar (MPa)
	Filler CaCO ₃ (ca. 7 μm)	Fine sand (~1 mm)	Coarse sand (1.5~3 mm)	Crushed FRP (1.19 mm sieve retained)	
31	15	23	31	0	16
40	0	0	0	60	48
50	0	0	Si*2 50	0	57
31	15	0	0	Si*2 53	79

*1 Unsaturated polyester resin: Ester GA10.

*2 Si: Pretreated material with γ-methacryloxy propyl trimethoxy silane.

Preparation conditions: According to JIS A1181.

Table V. Strength properties of polyester resin moldings made with model FRP and steam-pyrolyzed waste ship FRP.

Crushed FRP	Flexural strength (MPa)	Tensile strength (MPa)	Impact strength (MPa·cm)
Model FRP (0.59 mm sieve retained)			
Fiber rich fr.	83	26	85
Resin rich fr.	41	22	—
Steam-pyrolyzed waste ship FRP			
4.76 mm sieve retained	70	26	58
4.76 mm sieve retained (Si)	78	29	—
0.59 mm sieve retained	14	—	—
0.59 mm sieve retained (Si)	65	—	—
0.125 mm sieve passed	17	—	—
0.125 mm sieve passed (Si)	45	—	—
Acetone washed, 4.76 mm sieve retained	79	—	—
Un-crushed chopped strand mat	225	—	—
Un-crushed roving cloth	138	—	—

Preparation conditions were the same as that in Table II.

Si: Pretreated with γ-methacryloxy propyl trimethoxy silane.

—: Not measured.

Table IV に示す。廃 FRP 粉砕物はフィラー CaCO₃ や骨材（細砂，中砂）と同等の曲げ強度を示しており，シランカップリング処理によって，同処理砂が示した傾向と同じように強度は強くなった。また，0.125 mm ふるい通過の FRP 粉砕物を用いると，サイズの小さい，しかもガラス繊維分が多い性質を有することからフィラーの代替も可能と考えられる。

3・1・4 ポリエステル樹脂成形体の強度的特性
FRP 板粉砕物の 0.59 mm ふるい残留物を用いた成形体の諸強度を Table V に示す。引張り強度，シャルピー衝撃値は絶対値として低く，強度の要求される工業的素材としての有用性は低いことが考えられる。

3・2 廃船試料を用いたポリエステル樹脂成形体の性質

廃 FRP 材から化学成分の回収と残渣の利用を目的として水蒸熱分解法が開発されている⁵⁾。この際に生成する残渣の成形体への利用法を検討した。FRP 廃船の水蒸熱分解残渣の分類物を用いて 3・2・1 項と同様に調製したポリエステル樹脂成形体の強度を調べた。Table V に示したように，FRP 板粉砕物と比べて熱分解残渣は曲げ強度の改善は認められなかった。FRP 板粉砕物と同様に 0.125 mm ふるい通過物よりも長繊維の 4.76 mm ふるい残留物の方が強度の強い成形体を与えた。一方，

シランカップリング処理を行うと強度は高くなり，FRP 板粉砕物の成形体と同程度の強度を示すことが分かった。これは，露出しているガラス繊維表面が多くなったため，表面処理効果が著しいためと考えられる。また，試料のアセトン洗浄により，約 10 MPa の曲げ強度の上昇が認められたことから，残渣繊維表面の付着物が強度改善を阻害していると考えられる。

このように，残渣繊維の添加は FRP 板粉砕物よりも強度的寄与は少ないが，4.76 mm ふるい残留の長い繊維をアセトン洗浄するか，シランカップリング処理すると成形体の強度が向上することがわかった。

シャルピー衝撃強度値は廃船 FRP 系と FRP 板粉砕物系の間で 30 MPa·cm の差がみられ，FRP 廃船試料を用いた場合の強度が低いことが認められた (Table V)。これは水蒸熱分解時の加熱等の操作によりガラス繊維の強度が低下したためと考えられる。

FRP 廃船の熱分解残渣の場合も，繊維の長いほうが短い場合よりも成形体の強度は大であったので，粉砕をせずにそのままマット状繊維を用いて成形体の製造を試みた。その結果，3～4 倍の大幅な曲げ強度の増加があり，絶対値で 100～200 MPa を示した。これは原料の FRP 板のように，マット状の長繊維と樹脂との層形成が強度発現に寄与していると推測される。このことから，形状に制約のない BMC 製品に利用可能と考えられる。

4 結 言

廃 FRP 粉砕物の成形体充填物としての利用を検討した。その結果，以下のことが明らかとなった。

- (1) ポリエステル樹脂成形体，レジンモルタルなどへの充填物としての利用可能なことを認めた。さらに，FRP 板粉砕物のシランカップリング処理により成形体の曲げ強度が改善された。
- (2) FRP 廃船の水蒸熱分解残渣を用いた場合は FRP 板粉砕物を用いた場合よりも成形体の曲げ強度は弱かったが，シランカップリング処理することにより強度が改善され，FRP 板粉砕物と同程度の強度が得られた。さらに，未粉砕のマット状物を用いた場合は曲げ強度も向上することが認められた。

FRP の製法および特性についてご指導頂きました大阪工業技術研究所 小川弘正室長に深謝致します。引張り試験の実施に際しご協力頂きました香川県工業技術センター 黒島泰幸主席研究員，大北一也研究員に深謝致します。

参 考 文 献

- 1) FRP 船廃船処理システム開発委員会報告書，47 (1976) 日本小型船舶工業会。
- 2) FRP 船廃船処理システム開発委員会報告書，60 (1977) 日本小型船舶工業会。
- 3) 廃棄物処理専門委員会調査研究報告書，82 (1986) 強化プラスチック協会。
- 4) 小島 昭，浅田俊彦，ポリマーダイジェスト，43，10 (1991)。

- 5) 細川 純, 西山昌史, 壁谷 洋, 浜田和秀, 第41回高分子学会年次大会予稿集, **41**, 1480 (1992).
- 6) 三井東圧工業(株), エスター G10 カタログ.
- 7) 材料技術研究協会編集委員会編, “複合材料と界面”, 137 (1986) 総合技術出版.
- 8) E. P. Plueddemann, J. Paint Technol., **40**, 1 (1968) [(文献7) の p. 140].
- 9) 岡田武司, 松浦武利, 小中庸夫, 材料, **36**, 730 (1987).