

廃FRPのリサイクル技術の開発

田中雅夫*, 村上和美*, 前川明弘*, 舟木淳夫*

The Development of Recycling Technology of FRP Waste

Masao TANAKA, Kazumi MURAKAMI, Akihiro MAEGAWA and Atsuo FUNAKI

1. はじめに

FRP (ガラス繊維強化プラスチック) は、機械的特性、耐熱性、耐候性、耐薬品性などの優れた特性を持つことから、船舶、自動車、ポリバス、システムキッチン、浄化槽など多くの分野で使用されている。その一方で、耐用年数を過ぎた使用済みFRP製品とFRPの成形時に発生するFRP端材(製造ロス)を併せた廃FRPの発生量は、年々増加の一途にある。FRP製品に多く用いられている不飽和ポリエステル樹脂は熱硬化性樹脂であり、熱可塑性樹脂のように加熱による溶融ができないため、リサイクルが困難であり、廃FRPのほとんどは単純焼却や埋立処分されている。しかし埋立処分場の逼迫やそうした廃棄物による地球環境汚染が問題となっていることから、その処理および再資源化の技術確立が求められている。

本研究では、廃FRPを分解(解重合)し、再重合により再生不飽和ポリエステル樹脂とする再原料化技術と廃FRPを利用したコンクリート製品の開発を行っている。ここでは、廃FRPの樹脂分である不飽和ポリエステル樹脂の分解性と廃FRP粉末を用いたコンクリートの力学的特性に及ぼす置換率・混和剤の影響および凍結融解試験による耐久性評価の結果について報告する。

2. 不飽和ポリエステル樹脂の分解

2.1 実験方法

反応容器内に不飽和ポリエステル樹脂の硬化物を粉碎したものと10倍量の溶媒と0.1倍量の触媒を入れ、容器内を窒素ガスで置換した後、処理温度250℃、処理時間5hrで分解実験を行った。次に、

反応物をろ過により溶媒可溶分と不溶分とに分離し、更に、不溶分をテトラヒドロフラン (THF) 可溶分と不溶分に分離し、不溶分をTHF残渣とした。分解率は以下の式より算出した。

$$\text{分解率 (\%)} = \frac{\text{樹脂量} - \text{THF残渣}}{\text{樹脂量}} \times 100$$

2.2 結果及び考察

溶媒にエチルアルコールを、また触媒にアルカリ金属の炭酸塩を用いた時の分解特性を表1に示す。その結果、アルカリ金属の原子番号が大きいほど分解性がよく、原子番号55のセシウムにおいて分解率97.5%となった。なお、セシウムは高価であり、コストの面からカリウム塩を基本触媒とした。

表1 アルカリ金属炭酸塩による分解特性

触媒	原子番号	分解率 (%)
炭酸ナトリウム	11	53.5
炭酸カリウム	19	91.0
炭酸セシウム	55	97.5

また、溶媒をエチルアルコール、触媒をカリウムの炭酸塩、リン酸塩、水酸化物の塩基性触媒とした時の分解特性を表2に示す。その結果、炭酸塩が最も高い分解性を示した。

表2 塩基性触媒による分解特性

触媒	分解率 (%)
リン酸カリウム	59.8
水酸化カリウム	78.9
炭酸カリウム	91.0

* 材料技術研究課

次に、5倍量のエタノールとエチレングリコールにそれぞれ水5倍量を加えた混合溶液を溶媒とした時の分解特性を表3に示す。

表3 水の混合溶媒による分解特性

溶媒	分解率(%)
エタノール	91.0
エタノール/水	98.9
エチレングリコール	67.8
エチレングリコール/水	83.7

触媒：炭酸カリウム

表より、水を混合することにより、エタノール及びエチレングリコール共に単体より分解性を高めることができた。このことは、アルコールの求核性に加え、水の加水分解性により、一層の分子結合の切断が生じ分解性が向上したものと思われる。

3. 廃 FRP を用いたコンクリートの特性

3.1 実験方法

セメントは普通ポルトランドセメント、粗骨材は25mmとし、細骨材に砕砂を用いた。廃FRP粉末は、不飽和ポリエステル樹脂をガラス繊維で補強した樹脂含有率30%程度のものを粉砕した粒径が5mm未満のものを細骨材の代替として使用し、置換率は10、30、50%の3種類とした。混和剤には、リグニンスルホン酸系を主成分とする高性能AE減水剤および高流動コンクリート用増粘剤を用いた。増粘剤の添加量は300g/m³とした。養生方法は標準養生とし、圧縮強度測定用のコンクリートは強度試験用供試体の作り方(JIA A 1132)に準拠し、材令は7日及び28日とした。なお、配合は表4に示す。

表4 コンクリートの配合表

水セメント比 (%)	細骨材率 (%)	単位水量 kg/m ³	単位質量 (kg/m ³)			
			セメント	細骨材	粗骨材	AE減水剤
50	45	190	379	811	1002	7.58

また、細骨材を廃FRPで置換したコンクリートの凍結融解試験を行った。試験は、コンクリートの凍結融解試験方法(JIS A 1148)に準拠し、気中凍結水中融解試験方法(B法)にて行った。供試体の寸

法は、100×100×400(mm)の直方体とした。供試体の作製は、試験室におけるコンクリートの作り方(JIS A 1138)に準じて行った。試験開始までの養生方法は標準養生とし、試験開始の材令は28日とした。凍結融解温度は-18～5℃とし、1サイクルの所要時間は3～4時間とした。評価は、たわみ振動による一次共鳴振動数(JIS A 1127)および質量測定とした。測定は30サイクル毎に行い、試験終了の時期は、300サイクルまたは相対動弾性係数が60%以下となった時期とした。

3.2 結果および考察

3.2.1 粘性および力学特性

図1にコンクリート中の細骨材を廃FRP粉末によって置換した各試料の置換率と混練時におけるスランプ値および材令7日、28日における圧縮強度の関係を示す。これらの試料には増粘剤を添加していない。この図から、細骨材を廃FRP粉末に置換することによって、いずれの圧縮強度も低下することが認められた。また、置換率が高くなるとその強度低下の割合は大きくなった。また、スランプ値は僅か(置換率10%)に廃FRP粉末を添加するだけで、著しく低下した。FRP樹脂は吸水性がほとんどない材料である。しかしながら、粉砕することによって、表面積が大きくなり廃FRP粉末の周辺には多くの水分が捕捉されるのではないかと考えている。そのため、置換率が大きくなると、相対的に水分量が不足して、コンクリートの流動性(粘性)が低下するものと思われる。

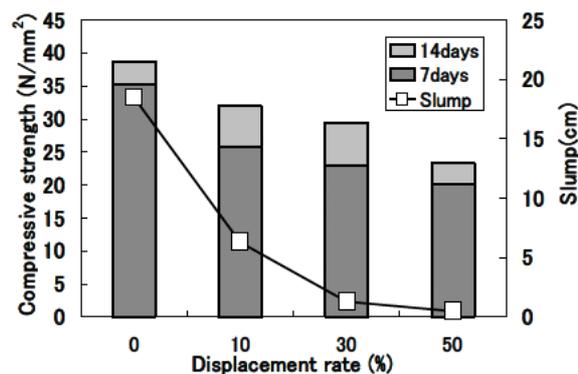


図1 置換率と圧縮強度およびスランプ値の変化

図2にコンクリート中の細骨材を廃FRP粉末によって置換した各試料の置換率と混練時におけるスランプ値および材令7日、28日における圧縮強度

の関係を示す。これらの試料には増粘剤が添加されている。この図から、コンクリート中の細骨材の一部を廃 FRP 粉末に置換することによって、いずれの圧縮強度も低下した。また、置換率が高くなるとその強度低下の割合は大きくなった。しかしながら、図 1 における強度低下の割合と比較すると、その低下割合は小さく、増粘剤を添加することによって、圧縮強度の低下割合は軽減されることがわかった。一方、スランプ値は僅か(置換率 10%)に廃 FRP 粉

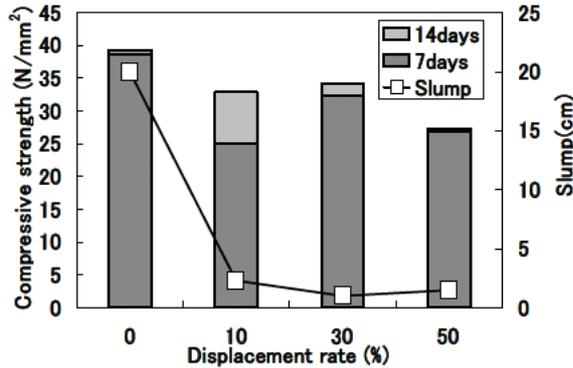


図 2 置換率と圧縮強度およびスランプ値の変化 (増粘剤添加)

末を添加するだけで、著しく低下した。この傾向は、図 1 における増粘剤が添加されていない試料の変化よりも大きくなった。増粘剤を添加することによって、置換率増加に伴う圧縮強度の低下は抑制することができたが、スランプ値の低下は大きくなり、施工に関しては問題が残る結果となった。

3. 2. 2 凍結融解試験

図 3 にコンクリート中の細骨材を廃 FRP によって置換した各試料の試験サイクル数と相対動弾性係数との関係を示す。なお、相対動弾性係数は次式により算出した。

$$P_n = (f_n^2 / f_0^2) \times 100 \quad \dots \dots \dots \textcircled{1}$$

P_n :凍結融解 n サイクル後の相対動弾性係数(%),
 f_n :凍結融解 n サイクル後のたわみ振動の一次共鳴振動数 (Hz),
 f_0 :凍結融解 0 サイクルにおけるたわみ振動の一次共鳴振動数 (Hz)

なお、コンクリートの凍結融解試験方法 (JIS A 1148) では相対動弾性係数が 60% を下回るとコンクリートとしての耐久性が劣るとされている。本研究においては、すべての置換率の試料で、相対動弾性係数は 97 ~ 100% の間を推移した。僅かなばらつ

きの要因は、測定時における供試体中の含水量の違いによるものと思われる。

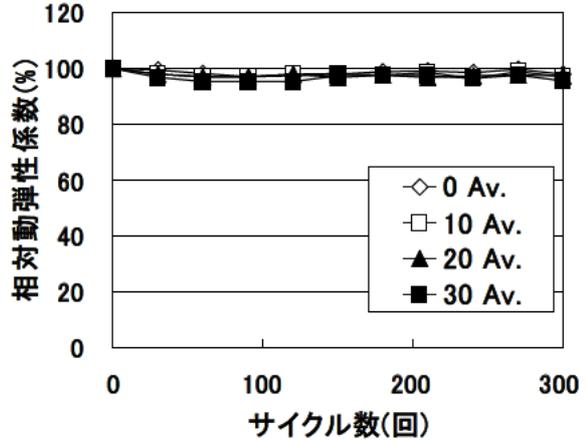


図 3 凍結融解サイクル数と相対動弾性係数

次に、図 4 にコンクリート中の細骨材を廃 FRP 粉末によって置換した各試料の試験サイクル数と質量変化との関係を示す。相対動弾性係数の測定結果 (図 3) と同様に、すべての置換率の試料で、大きな質量変化は認められなかった。なお、相対動弾性係数の変化は、コンクリート内部に発生するひび割れ等の状況を把握することができ、供試体の質量変

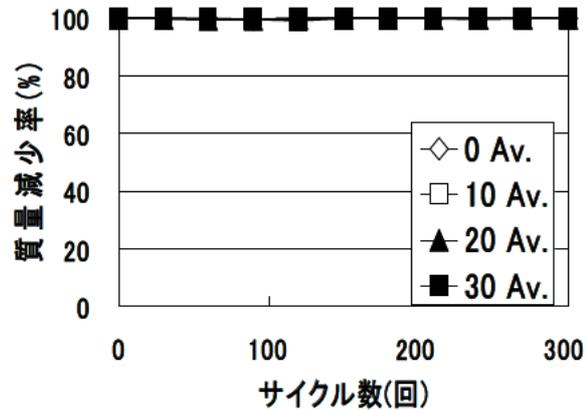


図 4 凍結融解サイクル数と質量変化

化は表面部分でのひび割れを伴う剥落の状況が把握できる。これらの結果から、廃 FRP 粉末によってコンクリート中の細骨材を 30% 置換しても、凍結融解に対する抵抗性は低下しないことがわかった。

これまでの結果から、コンクリート中の細骨材を廃 FRP 粉末によって 30% まで置換しても、水セメント比 50% で圧縮強度 20N/mm² を確保することができ、凍結融解に対する抵抗性も十分であることが

確認できた。したがって、コンクリート製品への廃 FRP 粉末の利用の可能性は高いと考えることができる。しかしながら、置換率の上昇に伴う圧縮強度の低下およびスランプ値の低下には考慮が必要である。

4. まとめ

(1) アルカリ金属の炭酸塩を触媒とした時、原子番号が大きいほど高い分解性を示した。また、塩基性カリウム塩については、炭酸塩が最も高い分解性を示した。一方、溶媒に水を加えることにより、水の加水分解性が作用し一層の分解性を示した。今後は、得られた分解物を用いて再重合することにより

再生不飽和ポリエステル樹脂を合成し、レジンコンクリート製品等の試作を行う。

(2) コンクリートにおける細骨材の一部を廃 FRP 粉末で置換した結果、スランプ試験による流動性は著しく低下することがわかった。また、圧縮強度は廃 FRP 粉末の置換割合が増加するに従って低下したが、増粘剤を添加することによって、圧縮強度の低下割合は改善することが確認できた。一方、凍結融解試験は、置換率 30%の試料においても劣化が認められず、製品化への可能性が高いことが確認できた。今後は、コンクリート歩道板等を試作し、性能評価を行う。

(本研究は環境保全基金を財源としています)