

(ポリプロピレンをベースとした廃プラスチックの材料リサイクル技術の開発)

7 粗粉碎 FRP の複合化材料リサイクル

大橋俊彦, 下原伊智朗, 田平公孝, 梶岡秀

(Study on Material recycling of Wasted Plastics by Compounding with Polypropylene)
Material recycling by the composite material with the PP of roughly crushed FRP.

OHASHI Toshihiko, SHIMOHARA Ichiro, TAHIRA Kimitaka, and KAHJIOKA Hideshi

In near future, material recycling will be very important for the plastic molders. Therefore, it is required that the development on the reuse technology of many kind of wastes arose in the factory will be supported.

In this year, the composite material with the PP of roughly crushed FRP was for the purpose of the material recycling of the FRP. As the result, following fact was proven.

If you desire that roughly crushed FRP was compounded with thermoplastic resins such as the PP. It was seemed that 45% of those FRP were possible to forming by injection molding and 85% of those were possible to forming by compression molding.

And the impact strength of PP/roughly crushed FRP composite was improved by addition of the styrene type compatibilizer and strength of it was improved by addition of acid type compatibilizer. It seems that the difference of such effect was caused by the different affinity between compatibilizers and each components of the FRP, they were mainly glass fiber and unsaturated polyester.

キーワード：ポリプロピレン, FRP, 相溶化剤, 耐衝撃性

1 緒 言

繊維強化複合材料 (FRP) は、樹脂が熱硬化性である上に繊維・無機充填材を大量に含むため、リサイクル困難な材料である¹⁾。

リサイクルの方法としては低コストで数回繰り返し再利用できる可能性がある材料リサイクルが望ましいが、FRP は熱可塑性樹脂と異なり単一溶解して再成形・再利用するという可逆的方法がとれない。樹脂系材料との複合化としては、粉碎した FRP を同じ FRP の一種である SMC 成形品の充填剤として利用することを検討した例がある²⁾が、繊維が短く切断されていること、強化作用のあるガラス繊維 (GF) の含有量が 5 割に満たないことなどのために、本来の用途上必要な SMC の強度を維持することが困難である。

我々は、強度・剛性等が SMC 程大きくなく、リサイクルによる機械的特性の低下が小さい、ポリオレフィン樹脂との複合化による機械的特性の向上を期待し、材料リサイクルについて検討することとした。

昨年度は、材料平均粒径 30 μ m の廃 FRP 微粉碎物とポリプロピレン (PP) の複合系について検討した。そ

の結果、廃 FRP の添加により、PP の剛性は高くなる一方、衝撃強さが著しく低下するが、軟質相溶化剤の添加により耐衝撃性を改善することができた³⁾。

本年度は、この成果に基づいて実用化を目指すために、より処理費用の安価な粗粉碎 FRP と PP の複合材料の機械的特性改善について検討した。

2 実験方法

2.1 材料

再生 PP は対衝撃性のブロックタイプで MFI=30g/分 (230) のものを用いた。

廃 FRP はハンマークラッシャーで破壊し、20mm メッシュのスクリーンを透して捕集した粗粉碎品を、更に分級して用いた。粗粉碎 FRP の粒径分布および成分は表 1 に示すとおりである。但し微粉碎 FRP (平均粒径 30 μ m) の成分も併記した。また、粉碎 FRP の外観を図 1 に示す。

予備的な実験検討の結果、平均粒径 1mm 以下の粗粉碎 FRP (全体の約 45%) と PP の複合材料は射出成形が可能であり、平均粒径 5mm 以下の粗粉碎 FRP (全体の約 85%) と PP の複合材料はプレス成形が可能で

表 1 粉碎FRPの粒度分布

| size | 0.03 | <0.3 | 0.3 ~ 1.0 | 1.0 ~ 2.8 | 2.8 ~ 5 | 5 ~ 10 | 10 ~ 20 | average |
|-------------------------|-------|-------|-----------|-----------|---------|--------|---------|---------|
| 樹脂分 (%) | 32.21 | 38.06 | 38.08 | 39.76 | 40.05 | 42.46 | 45.13 | 41.10 |
| CaCO ₃ (%) | 22.13 | 34.46 | 37.61 | 36.00 | 36.99 | 29.70 | 24.99 | 33.06 |
| GF+SiO ₂ (%) | 45.66 | 27.48 | 24.31 | 24.24 | 22.95 | 27.85 | 29.88 | 25.85 |
| 粒度分布 (%) | | 0.202 | 0.253 | 0.253 | 0.151 | 0.137 | 0.004 | |

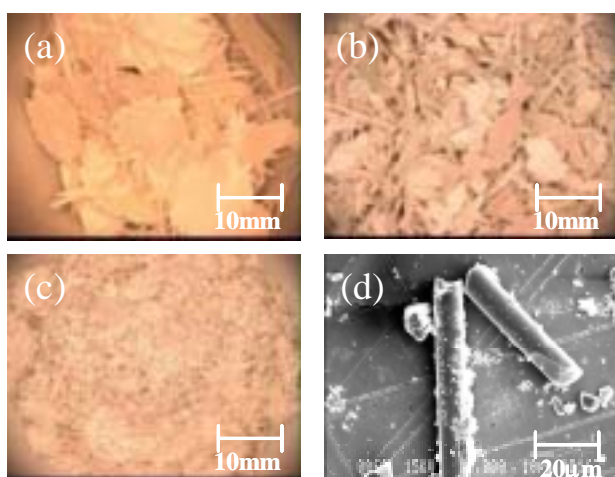


図 1 FRP 粉砕物の外観

- (a) 5.0 ~ 20mm, (b) 2.8 ~ 5.0mm
 (c) 0.3 ~ 1.0mm, (d) 平均0.03μm

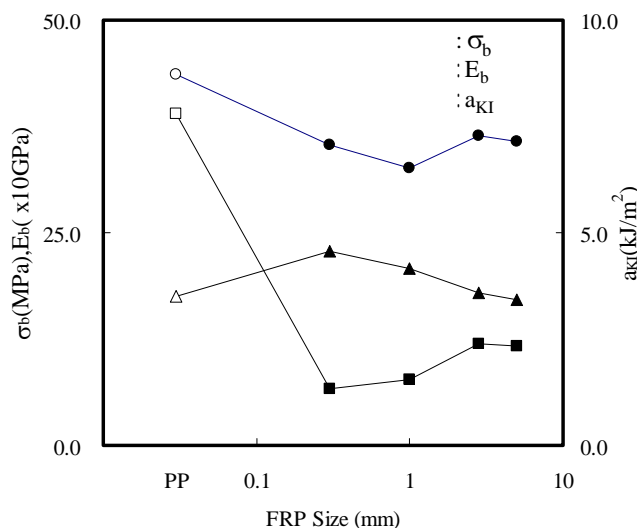


図 2 機械的特性に及ぼす FRP 粒度の効果

表 2 機械的特性改善のために用いた相容化剤

| | |
|----|--------------------------------|
| C1 | スチレンをグラフト重合したプロピレン-a-オレフィン共重合体 |
| C2 | SEBS |
| C3 | マレイン酸グラフトポリプロピレン |
| C4 | プロピレン-アクリル酸ブロック共重合体 |

あることがわかった。

相溶化剤は耐衝撃性の改善を考慮して軟質系のものを選定し表 2 に示す 4 種類のポリマーを用いた。

2.2 成形

PP/FRP 複合材料は以下のようにして作成した。再生 PP, 粗粉碎 FRP, 相溶化剤を所定量量り取り, 樹脂製容器中で振蕩することによりドライブレンドした後, 株小平製作所製 R -2-CC 型熱ロールで混練し, 得られたコンパウンドを東邦マシナリー(株)製 TM-30 型熱プレス成形機で成形して 厚さ 3mm の平板を作成した。混練温度は 180 , プレス成形温度は 200 であった。

2.3 評価

強度と剛性(弾性率)は, 島津製作所(株)製材料試験機 AG10kT を用いて, 曲げ試験法にて測定した。衝撃強さは安田精機製作所(株)製アイソット衝撃試験機により評価した。

また, 衝撃試験後の複合材料の破断面を日本電子(株)製 JSM-800 型走査型電子顕微鏡により観察し, FRP と PP の界面の密着性について検討した。

3 結果と考察

3.1 PP/FRP 複合材料における FRP の大きさの影響

PP/FRP 複合材料の機械的特性に及ぼす FRP の大きさの影響について検討した結果を図 2 に示す。

FRP 配合量一定のとき, FRP の粒径が大きくなるほど弾性率(E_b)は小さくなり, 衝撃強さ(a_{KI})は増大する傾向があることがわかった。強度(σ_b)はほぼ一定であった。

今回の実験では, より大量の FRP をリサイクルすることを考えて, 粒系 5mm 以下の FRP を以下の検討に使用することとした。

3.2 PP/FRP 複合材料における FRP の配合量の影響

PP/FRP 複合材料の機械的特性に及ぼす FRP の配合量の影響について検討した結果を図3に示す。

FRP の添加量が増えると材料の弾性率は高くなるが、引張り強さ、衝撃強さが低下する。特に衝撃強さの低下が著しい。これは、微粉碎 FRP の場合と同様な結果である。

3.3 PP/FRP 複合材料に対する相溶化剤の添加効果

材料としての実用を考えると、耐衝撃性の低下は大きな問題である。そこで、FRP と PP の親和性を改善するために第3成分のポリマーを相溶化剤として添加し、機械的特性の改善効果について検討した。

PP / FRP 複合材料に市販の樹脂 (C2 (スチレン系), C3 (酸系)) を添加した場合の機械的特性に対する効果を図4、図5に示す。

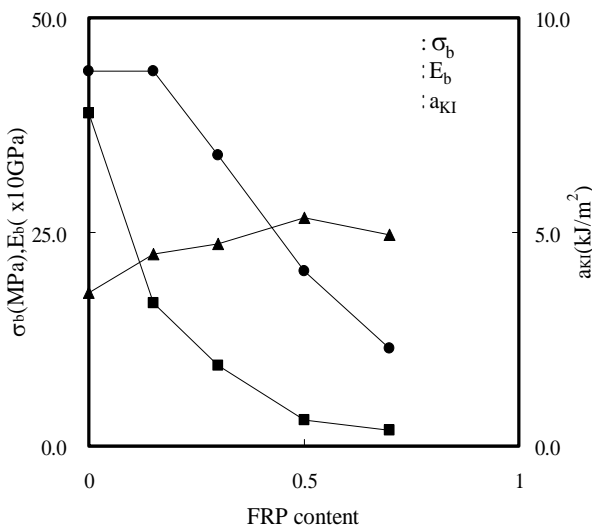


図3 機械的特性に及ぼす FRP 配合量の効果
FRP Size <5mm

スチレン系の相溶化剤と酸系相溶化剤で、PP/FRP 複合材料の機械的特性に対して、かなり異なった効果を示していることがわかる。

即ち、C2 では、強度、弾性率がわずかに低下する一方、衝撃強さは向上する。これに対して、C3 では、強度、弾性率が向上する一方で、衝撃強さは低下している。

これらの結果は、スチレン系と酸系で FRP の主たる構成成分である GF、不飽和ポリエステル樹脂、炭酸カルシウム (CaCO₃) に対する親和性に差があること、スチレン系相溶化剤が衝撃吸収能を有するゴム状の軟質樹脂であること、などによるとと思われる。

FRP 配合量および相溶化剤添加量一定で、強度、弾性率、衝撃強さを比較した結果を図6に示す。ここで、“none” は FRP のみ配合し、相溶化剤を添加していないことを示す。C1 を添加した系が、元の PP にはわずかに劣るが、もっともバランスの良い機械的特性を示すことがわかった。

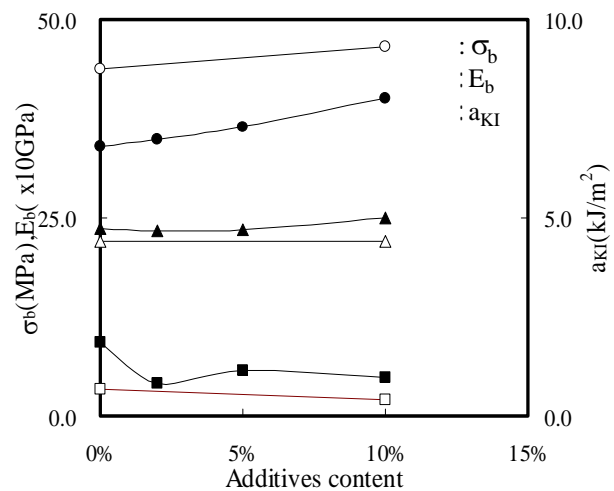


図5 機械的特性に及ぼす酸系相溶化剤の添加効果
○ : FRP15% , □ : FRP30%

3.4 相溶化剤による PP と FRP の親和性改善効果の確認

相溶化剤による PP と FRP の親和性改善効果を確認するために、アイゾット衝撃試験後の破断面を観察した。その結果を図7に示す。この図で、上段は PP と SMC 用樹脂 (炭酸カルシウム含有不飽和ポリエステル樹脂 (UP)) の界面、下段は PP と GF の界面を観察したものである。相溶化剤を添加しない場合は PP と UP が全く接着しておらず、PP と GF も接着していない。これに対して酸系の相溶化剤 C3 の添加では PP と UP は接着していないが、PP と GF 界面の接着は良好で、

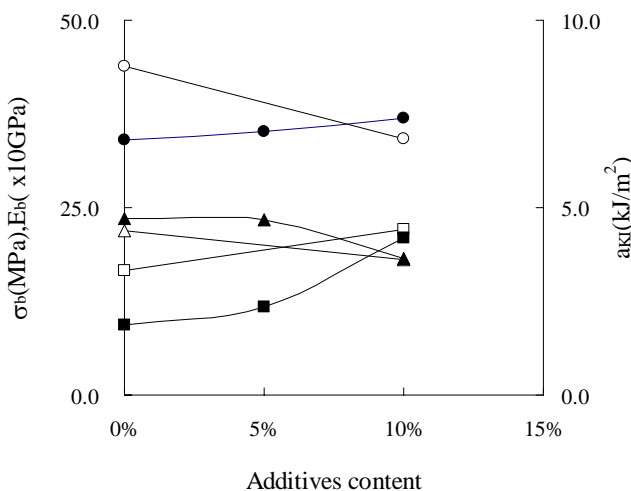


図4 機械的特性に及ぼすスチレン系相溶化剤の添加効果
○ : FRP15% , □ : FRP30%

わずかに抜けたGF表面にC3と思われる樹脂分が接着しているのがわかる。また、相溶化剤 C2 の添加では、PP と UP の界面がほとんどわからないほど親和性がよいが、PP と GF の接着はあまり良くない。

これらのことが、**図4～6**で示された機械的特性に対する相溶化剤の効果に差が現れる原因と考えられる。

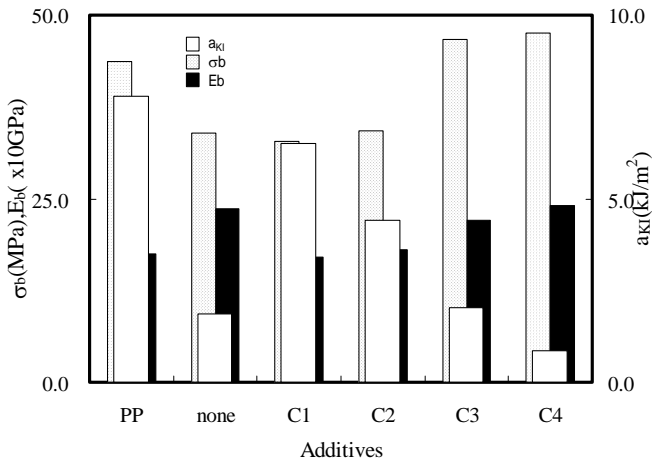


図6 機械的特性に及ぼす各種相溶化剤の添加効果 (FRP15%, 相溶化剤の添加量 10%)

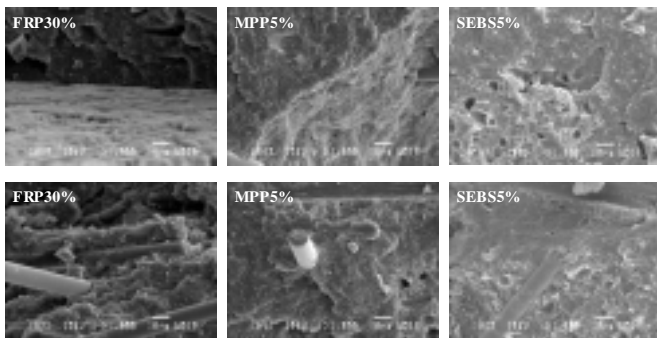


図7 破断面のSEM写真 (FRP30%)

左：相溶化剤なし，中：相溶化剤 C3

右：相溶化剤 C2

(上段：PP/SMC 樹脂界面，下段：PP/GF 界面)

4 結 言

FRP をマテリアルリサイクルするために昨年度の研究成果を受けて PP と粗粉碎 FRP の複合化について検討した。その結果、以下のことがわかった。

- (1) 廃 FRP 粉碎物の粒経の分布が明らかになった。ポリプロピレンなどの熱可塑性樹脂と複合化するとき、そのうちの、45%が射出成形、85%がプレス成形法によって成形することが可能と思われる。
- (2) PP と FRP の親和性を改善するためにスチレン系 2 種類、酸系 2 種類の相溶化剤を添加したところ、スチレン系では衝撃強さの向上、酸系では、強度の向上に効果があった。このような効果の違いは、それぞれの相溶化剤の FRP の構成成分であるガラス繊維と不飽和ポリエステル樹脂に対する親和性の差によると思われる。

文 献

- 1) 野間口兼政: プラスチックエージ, 7月臨時増刊号, p.159(1993)
- 2) 福田宣弘: 強化プラスチック, 41, p.17(1995)
- 3) 大橋俊彦, 下原伊知朗, 田平公孝他, 梶岡秀: 西部工業技術センター研究報告, 44, p38(2000)