

プラスチック材料の品質向上技術の開発(第2報)

—リサイクルPE-PP材料の定量化手法の開発—

足立隆浩*、栗田貴明*、浅倉秀一**

Development of technology for improving the quality of plastic materials (II)
- Development of quantification method of recycled PE and PP blending material -
ADACHI Takahiro*, KURITA Takaaki* and ASAKURA Shuichi**

リサイクル材料の品質向上に寄与するために、昨年度に引き続きポリエチレン(PE)とポリプロピレン(PP)の含有率を簡便に定量化する測定手法の開発を行った。本報ではPPと直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)および低密度ポリエチレン(LDPE)をそれぞれ混合した2成分または3成分からなるサンプルを作製し、示差走査熱量計(DSC)およびフーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)による混合物中のPE含有率の定量化を行った。その結果、これらのPE種の場合にも昨年度の高密度ポリエチレン(HDPE)と同様にDSCやIRによる簡便な定量手法が適用できることを示した。一方で、実際のリサイクル材は3種のPEが混合したさらに複雑な成分からなり、これらの定量化のためにはこれまでの成果を応用した手法が必要である。

1. はじめに

プラスチックをリサイクルするにあたり、多種多様なプラスチックを分別することや、分別できなかったプラスチック中の各成分の比率を定量化することは、リサイクル材の品質を評価する点において重要である。身の回りのプラスチックのうち多くの用途に使用されるポリエチレン(PE)およびポリプロピレン(PP)に関しては、比重がどちらも1以下であるが、他の大部分のプラスチックは比重が1以上であるため容易に分別できる。一方、PEとPPを分別することは困難であるが、これらが同じオレフィン系高分子であることから、PEとPPの混合材料をリサイクル材として用いる場合も多い。したがって、PE-PP混合材中の各成分の比率を定量化できれば、材料としての物性を推定でき、バージン材をどの程度加えるべきかの指標となる。この定量のための測定手法としては、現状は核磁気共鳴分光法(NMR)を用いているが、この手法は、混合材の凍結粉碎や溶解、分析後の高度な解析などが必要であり、コストもかかる。そこで、代替となる簡便で安価な手法が求められてきた。

当所では昨年度より、PE-PPの成分比率が既知である標準試料を作製し、示差走査熱量測定装置(DSC)およびフーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)を用いて、検量線を作成し、簡便な定量化手法の検討を始めた¹⁾。昨年度は高密度ポリエチレン(HDPE)とPPの混合サンプルについて検討を行った。しかし、一般家庭から発生するポリエチレンごみはHDPE(シャンプー容器等)に限らず、低密度ポリエチレン(LDPE、ラップ類等)や直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE、レジ袋等)も存在するため、実際のリサイクル材中のPEはこれら3種のPEが混ざった状態で存在すると考えられる。そ

こで、本報ではLLDPEとLDPEや、これらの混合材についても同様の定量化手法が適用できるか検討を行った。また、株式会社岐阜リサイクルセンターより実際のリサイクル材を提供してもらい、これについても本手法により測定を行い、従来のNMR法で求めた値との比較を行った。

2. 実験

2.1 試料の作製

各測定で使用した成分比率既知のサンプルは、PEとPPのバージン材料を所定の割合に乾式で混合したものを、バッチ式混練機(Brabender製、PL2000)で190℃、30rpmにおいて30分間熔融混練して作製した。バージン材としては、HDPEにノバテック製HJ580を、LLDPEにノバテック製UJ580を、LDPEにノバテック製LJ803を、PPにサンアロマー製PM900Aを用いた。

2.1.1 NMRによる作製サンプルの測定

2.1で作製した混合サンプルを、従来のNMR法にて測定した。測定は、LLDPE:PP = 50:50、LDPE:PP = 20:80、LLDPE:HDPE:PP = 10:40:50の割合で熔融混練し作製したサンプルに対し実施した。

2.2 DSCによる検量線の作成

DSC(TA Instruments製、DSC2500)を用い、サンプルの測定を行った。測定は熱履歴を一定とするために、最初に10℃/minで40℃から200℃まで昇温して熔融させた後、5℃/minで40℃まで冷却し、最後に5℃/minで再び200℃まで昇温した。得られたDSCチャートについてTA Instruments製のTRIOSソフトウェアを用いて解析を行い、2回目の昇温時に各サンプルのPEの融解に要した吸熱量(J/g)を測定した。

2.2.1 PE-PP 2成分混合試料の測定

前報で測定したHDPE-PP混合サンプルと同様に、LLDPE-PP、LDPE-PP混合サンプルについてもDSCによる測定を行った。混合サンプルの各PEとPPの重量

* 化学部

** 次世代技術部

比については、それぞれ PE:PP=10:90、20:80、30:70、40:60、50:50 の5種類とした。各サンプルについて5点測定を行い、各測定の吸熱量の平均値より得られた値を基に近似直線を引き、精度について調べた。

2. 2. 2 PE-PP 3成分混合試料の測定

HDPE-LLDPE-PP 混合サンプルについて DSC による測定を行った。サンプルの各成分の重量比は、それぞれ HDPE:LLDPE:PP=10:40:50、20:30:50、30:20:50、40:10:50 とした。各サンプルについて5点測定を行い、各測定の吸熱量の平均値より得られた値を基に近似直線を引き、精度について調べた。

2. 2. 3 リサイクル材の測定

岐阜リサイクルセンターより提供を受けた、廃棄物から再生されたリサイクル材3サンプルについて測定を行った。また、得られた吸熱量と、2.2.1により得られた LLDPE-PP および LDPE-PP に関する検量線と、前報において算出した HDPE-PP に関する下の (1) で表される検量線から、各サンプルにおいて PE が単一成分であったと仮定した場合の含有率を求めた。

$$\text{HDPE 含有率(\%)} \approx 0.5278 \times \text{HDPE 吸熱量(J/g)} \cdots (1)$$

そして、NMR により別途測定した同一サンプルから得られた値と各式から概算された値を比較した。

2. 3 IR による検量線の作成

2.1 で作製したサンプルについて、FT-IR (日本分光製、FT/IR-6200) を用いて分析を行った。測定手法は、透過法を用いた。透過法においては赤外線がサンプル中を透過する必要があるため、角度可変スライサー (日本分光製、HW-1) を用いて、厚み約 10 μm の薄片状サンプルを作製した。サンプルはそれぞれの条件で5点作製し、測定を行った。

得られたスペクトルについて、PE 由来のピーク強度 (719 cm⁻¹) と PP 由来のピーク強度 (841 cm⁻¹) の強度比を算出し、検量線を作成した。

2. 3. 1 リサイクル材の PE 含有率の算出

リサイクル材 10 サンプル (岐阜リサイクルセンター提供) について、FT-IR を用いて透過測定を行った。提供されたサンプルは、主成分が PE、PP の粉末状サンプルであるため、170°C で加熱し、ブロック状に成型した。その後、角度可変スライサーを用いて薄片状に加工し、測定サンプルとした。PE と PP の強度比を算出し、2.3 で作成した検量線をもとにリサイクル材の PE 含有率を算出した。測定は提供サンプル1つにつき5点測定し、解析にはその平均値を用いた。

3. 結果及び考察

3. 1 試料の作製

3. 1. 1 NMR 法による作製サンプルの測定

成分既知として混練により作製したサンプルを NMR 法により測定した。結果を表1に示す。

いずれのサンプルも誤差 2% 以内となった。また、PE 種による著しい測定の誤差はなかった。

表1 NMR 測定結果

測定サンプル	PE の含有量(%)	
	実際の混合量	NMR 測定結果
LLDPE-PP	50	48
LDPE-PP	20	19
LLDPE-HDPE-PP	50	50

3. 2 DSC による検量線の作成

3. 2. 1 PE-PP 2成分混合試料の測定

LLDPE-PP および LDPE-PP の2成分混合試料の DSC 測定結果を図1および図2に示す。ここで、図中の各点に添えられた数字は、(各 PE の吸熱量, 各 PE の含有率) を表す。なお、LLDPE の吸熱量については 110°C から 128°C の範囲を、LDPE の吸熱量については 100°C から 111°C の範囲を積分した値を用いた。どの場合も PE 量と PE の融解吸熱量の間に正の相関がみられた。

図1より、LLDPE-PP 混合サンプルについては

$$\text{LLDPE 含有率 (\%)} \approx 2.5721 \times \text{LLDPE 吸熱量 (J/g)}$$

という検量線の式が得られた。この式の R 二乗値は 0.9915 であり、簡便な定量手法としては比較的精度が良いと思われる。

また図2より、LDPE-PP 混合サンプルの検量線は

$$\text{LDPE 含有率 (\%)} \approx 3.403 \times \text{LDPE 吸熱量 (J/g)}$$

となり、R 二乗値は 0.9533 とやや精度が悪いものとなった。

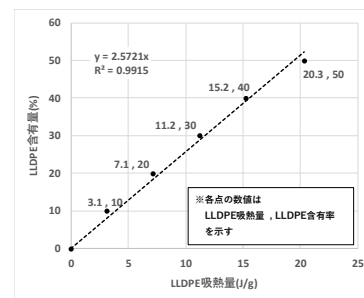


図1 LLDPE-PP 混合サンプルから得た検量線

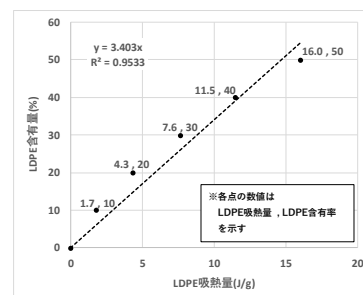


図2 LDPE-PP 混合サンプルから得た検量線

3. 2. 2 PE-PP 3成分混合試料の測定

HDPE-LLDPE-PP の3成分混合試料のDSC測定した結果を図3に示す。ここでは、PEの融解ピークに関し100℃から138℃の範囲で積分した値を吸熱量とした。また図中の各点にPEの総吸熱量, HDPEの含有率(%)を表す。ここでLLDPEの含有率は50-HDPEの含有率(%)である。ここで得られる関係式からは、R二乗値は0.9983と比較的よい相関となった。

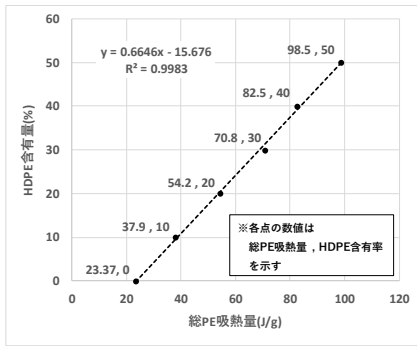


図3 3成分混合試料の吸熱量

3. 2. 3 リサイクル材の測定

岐阜リサイクルセンター提供の廃棄物から再生したリサイクル材をDSC測定した結果を表2に示す。この表で「検量線による概算値」は、3.2.1においてLLDPE-PPとLDPE-PPのそれぞれのサンプルに関して得られた検量線および前報で得られたHDPE-PPに関する(1)式を本測定の吸熱量に適用し、各サンプルがそれぞれのPE種のみ含むと仮定した場合に算出される概算値である。どれもNMRで別途測定されたPE含有率の値と大きく異なることから、いずれのリサイクル材中に含まれるPEも単一の種類ではなく、HDPE、LDPEやLLDPEが様々な割合で混合していると考えられる。これらはそれぞれ異なる自治体にて廃棄物として収集されたものからリサイクルされているため、地域により廃棄PE種には偏りがあることが推測される。

3. 3 IRによる検量線の作成

3. 3. 1 LDPE-PP

2.1で作製したLDPEとPPの混合サンプルについて、IR測定結果を表3および図4に示す。図4より、検量線のR二乗値が0.9897となった。前報で報告したが、HDPE-PPの混練サンプルの検量線においてはR二乗値が0.9989となっており、それに比べると検量線の精度は落ちている。これは、LDPEの枝分かれ構造がPPの構造と似ているため、PPのピーク強度に影響を及ぼしているためと考えられる。

表2 リサイクル材の測定結果

サンプル	PE 吸熱量 (J/g)	検量線による概算値 (%)	NMR 結果 (%)		
			HDPE 式	LLDPE 式	
1	43.9	23.2	113.0	50	
					149.5
					17.5
2	33.1	85.2	112.7	51	
					18.1
3	34.3	88.3	116.9	45	

表3 混練サンプル (LDPE-PP) の透過法測定のPE含有率依存性結果

PE含有量(wt%)	PE/PP
10	0.48387
20	0.784725
30	1.117037
40	1.494646
50	1.942954

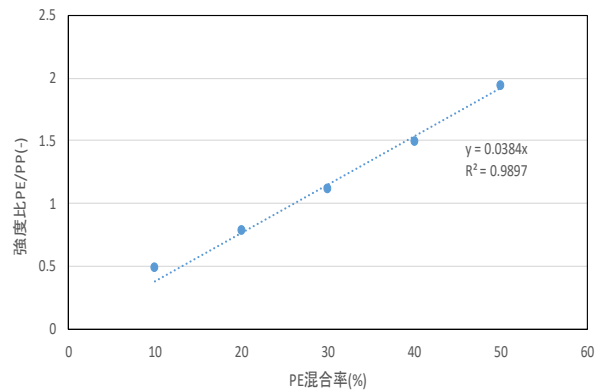


図4 PE/PPとPP含有率の関係 (LDPE-PP)

3. 3. 2 LLDPE-PP

2.1で作製したLLDPEとPPの混合サンプルについて、IR測定結果を表4および図5に示す。図5より、検量線のR二乗値が0.9574となり、他の検量線に比べて精度が極端に落ちることが判明した。これは、LDPEの時と同様、LLDPEの枝分かれ構造がPPのピーク強度に大きく影響したためと考えられる。

表4 混練サンプル (LLDPE-PP) の透過法測定での PE 含有率依存性結果

PE 含有量 (wt%)	PE/PP
10	0.4222
20	0.874614
30	1.166875
40	1.520126
50	1.710857

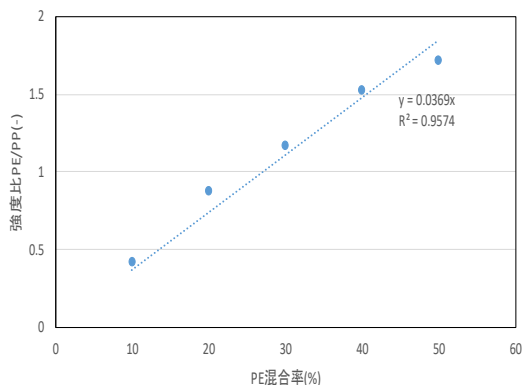


図5 PE/PP と PP 含有率の関係 (LLDPE-PP)

3. 3. 3 IR によるリサイクル材の PE 含有量算出

リサイクル材の 10 サンプルについて、PE/PP 値を算出した。HDPE-PP の系で作成した検量線を用いて PE 含有率をそれぞれ算出した結果を表 5 に示す。リサイクル材を別途 NMR で測定して求めた PE の含有率も示している。表 5 より、最小誤差 0.3%、最大誤差が 6.3% という結果が得られた。この誤差の違いの原因であるが、提供されたリサイクル材により HDPE や LLDPE、LDPE の含有率が違うことが結果に影響している可能性が高い。具体的には、LDPE と LLDPE に含まれる枝分かれ構造が、PE と PP のピーク強度に影響し、含有率のずれを引き起こしたと考えられる。本来、LDPE が多く含まれるリサイクル材では、LDPE の系で作成した検量線を用いるのが望ましいが、リサイクル材中の PE の種類について、割合を判別することは難しいため、検量線を使い分けるのは困難である。本研究では、一番精度の良かった検量線を用いて PE 含有率を算出しているが、今回の結果を踏まえ、今後、汎用的な検量線を作成する必要があると考える。

表5 リサイクル材の PE 含有率算出結果

	PE/PP 平均値	PE 含有率 (%)	NMR 結果 (%)	誤差 (%)
A	1.984	44.7	50	-5.3
B	2.082	46.9	51	-4.1
C	1.923	43.3	45	-1.7
D	2.199	49.5	47	2.5
E	2.269	51.1	57	-5.9
F	2.232	50.3	44	6.3
G	2.121	47.8	45	2.8
H	2.121	47.8	45	2.8
I	2.024	45.6	46	-0.4
J	1.94	43.7	44	-0.3

4. まとめ

LLDPE-PP および LDPE-PP 混合サンプル中 PE の含有量を簡便に定量化するための手法を DSC および IR により検討した。また、得られた結果を実際のリサイクル材の測定結果に適用し、従来法である NMR 法との比較を行った。

DSC 測定においては、LLDPE-PP 混合サンプルから得られた検量線は比較的精度がよく、LDPE-PP 混合サンプルから得られた検量線はやや精度が悪いものとなった。また、複数の PE 種が混合された PE-PP サンプルにおいても、PE の吸熱量については直線的な関係式が得られた。しかし、実際のリサイクル材の DSC による簡便な定量のためには単一 PE 種から求めた検量線のみでは不十分であることが確認された。今後は複数の PE 種混合サンプルに関して測定を進めていく予定である。

IR 測定においては、リサイクル材の PE 含有率を算出した結果、NMR 値と比較して最小誤差 0.3%、最大誤差が 6.3% という結果を得た。10%以上の誤差が現れたサンプルはなく、 $\pm 5\%$ での参考値としては、優位性のある結果が得られた。しかし、リサイクル材の組成に関しては地域性もあることから、どのリサイクル材にも適用できるような手法を開発することは今後の課題である。

【謝 辞】

本研究を実施するにあたり、リサイクル材料を提供いただきました株式会社岐阜リサイクルセンター様に心より御礼申し上げます。また本研究の一部は、公益財団法人遠藤斎治朗記念科学技術振興財団の研究助成金により実施しました。心より御礼申し上げます。

【参考文献】

- 1) 足立, 栗田, 浅倉, 岐阜県産業技術センター研究報告 No.13, pp10-13, 2019