

廃プラスチックの再資源化技術の開発 (第1報)

熱分解 GC/MS による再生ポリエチレンの熱脱着および熱分解分析

今泉茂巳

Development of Technology for Recycle of Plastics (I)

Thermo-Desorbing and Pyrolyzing Analyses of Recycled Polyethylene Using Py-GC/MS

Shigemi Imaizumi

熱分解ガスクロマトグラフ質量分析計 (以下 Py-GC/MS) を使用して、再生ポリエチレン樹脂および市販のポリエチレン樹脂の熱脱着分析と瞬間熱分解分析を行った。各樹脂のパイログラムから、再生材には異樹脂の大量の混入はないことが示された。一方、熱脱着分析の結果、再生材からは市販品には見られない BHT キノンメチドや酢酸、1-オクタデカノール、その他同定不可能な成分が検出され、樹脂が酸化劣化していることが推察された。また、再生材の熱脱着クロマトグラムには酸化防止剤や滑剤の成分も見られ、Py-GC/MS を使用した熱脱着分析が再生プラスチック中の添加剤を調べる一手法として利用可能であることが示された。

1. はじめに

地球温暖化や石油資源の枯渇をはじめとする地球環境・エネルギー問題はますます深刻化しており、従来の大量生産・大量消費・大量廃棄から、廃棄物の発生抑制・再使用・再資源化等による循環型社会への転換が求められている。このため原料調達から最終処分に至る商品の全ライフサイクルにおいて、環境に配慮した対応が企業にも求められている。

こうした状況を受け、県内プラスチック業界においても、製造工程で発生する端材等の生産・加工ロス資材や廃棄される容器包装、廃棄家電などが収集され、再生ペレットとして、また、物流資材・容器包装・景観資材などとして製造販売されている。

しかし、プラスチックのマテリアルリサイクルでは、成形時の製品不良の発生や再生品からの臭気の発生、金型腐食などの問題が度々発生する。これら問題の原因究明は赤外吸収スペクトル分析などの一般的な分析ではなかなか難しく、問題が発生した材料はマテリアルリサイクルせず廃棄するというのが現状である。

そこで、本研究では問題発生の一要因と考えられている成形工程でのガスの発生に注目し、再生プラスチックの加熱時に発生する問題となるガス成分についてPy-GC/MS等を使用して究明するとともに、問題の解決法について検討する。

本年度は、はじめの段階として、再生プラスチックのPy-GC/MS分析によりどのような情報が得られるかを調べてきた。その内の2例について報告する。

2. 実験

県内企業において製造されている再生ペレットを提供してもらい、Py-GC/MS による分析を行った。加熱時に脱着されるガス成分を分析するために熱脱着分析を行う

とともに、異樹脂等の大量の混入の有無を確認するために瞬間熱分解分析を行った。

2. 1 試料

県内企業から提供された2つの再生ポリエチレンペレット (PE-1 および PE-2 とする) および、比較として市販の HDPE ペレット (ノバテック™ HD HJ580 ; 日本ポリエチレン(株)) について分析した。あらかじめ、試料約 1 g を冷凍粉碎機 JFC-300 (日本分析工業(株)) で冷凍粉碎 (予備冷却時間 : 10 分、粉碎時間 : 10 分) した。

2. 2 熱脱着分析および瞬間熱分解分析

加熱炉型ダブルショットパイロライザーPY-2010iD (フロンティア・ラボ(株)) が接続された熱分解ガスクロマトグラフ質量分析計 GCMS-QP2010 Plus ((株)島津製作所) を使用して、熱脱着分析および瞬間熱分解分析を行った。

2. 2. 1 熱脱着条件

表面を不活性化したステンレス製試料カップに約 5 mg の粉碎試料を採取してパイロライザーにセットした。ヘリウム気流 (54.0 ml/min) 中で試料を加熱し、脱着したガスを GC/MS に導入した。加熱炉は 100°C で 1 分間保持した後、20°C/min で 280°C まで昇温し、5 分間保持した。

2. 2. 2 熱分解条件

熱脱着分析と同様のステンレス製試料カップに約 0.1 mg の粉碎試料を採取してパイロライザーにセットした。ヘリウム気流 (54.0ml/min) 中で 600°C の炉内に瞬時に落下させて試料を熱分解し、生成した熱分解ガスを GC/MS に導入した。

2. 2. 3 GC/MS 分析

マイクロジェット・クライオトラップによりキャピラリーカラムの試料気化室近くの一部を約-190°C に冷却し、熱脱着成分および熱分解成分を捕集した後、冷却の

停止と同時に表 1 の条件により分析した。

3. 結果及び考察

3. 1 再生ポリエチレンの瞬間熱分解分析

再生材 PE-1、PE-2 および市販品のパイログラムを図 1 に示す。再生材 2 種、市販品ともに大きな α -オレフィン、 α,ω -ジオレフィン、 n -パラフィンのピーク群が並んだ同様のパイログラムが得られ¹⁾、ポリエチレン以外の樹脂の大量混入はないことが示された。

3. 2 再生ポリエチレンの熱脱着分析

再生材および市販品の 100°C から 280°C までの熱脱着分析のトータルイオンクロマトグラム (TIC) を図 2 に示す。再生材、市販品ともに炭素数が偶数の n -パラフィンのピークが観測された。炭素数が偶数で直鎖の炭化水素であることから、これらは樹脂の製造時に生成され

表 1 GC/MS 分析条件

-GC-	
Column	Ultra ALLOY ⁺ -5 (Frontier Lab.) 30m×0.25mm I.D., df=0.25µm
Oven Temp.	40 °C(2 min)-5 °C/min-320 °C(32 min)
Carrier Gas	He 49.5 kPa
Column Flow Rate	1.00 ml/min
Injection Temp.	320°C
Injection Method	Split 1:50
-MS-	
Interface Temp.	280 °C
Ionization Method	EI
Ion Source Temp.	230 °C
Scan Range	m/z 29-800

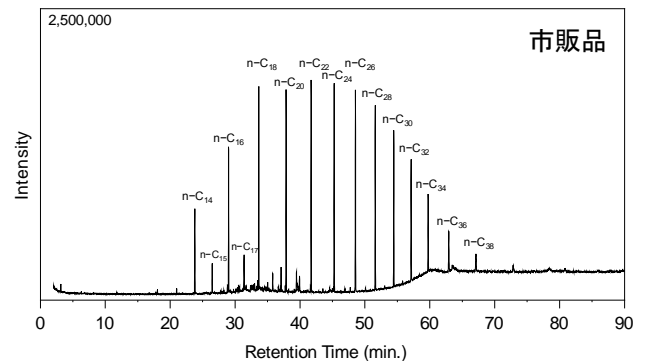
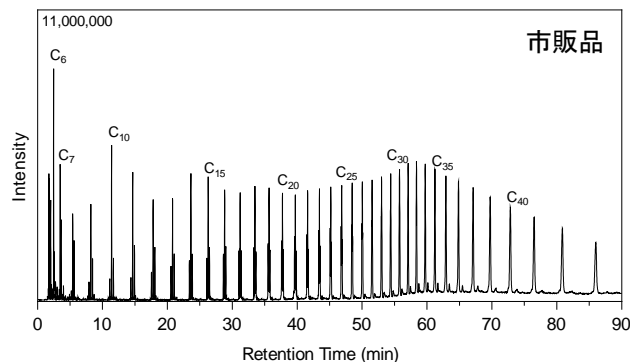
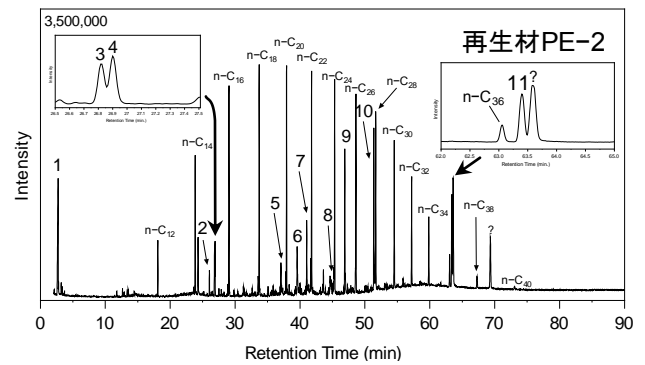
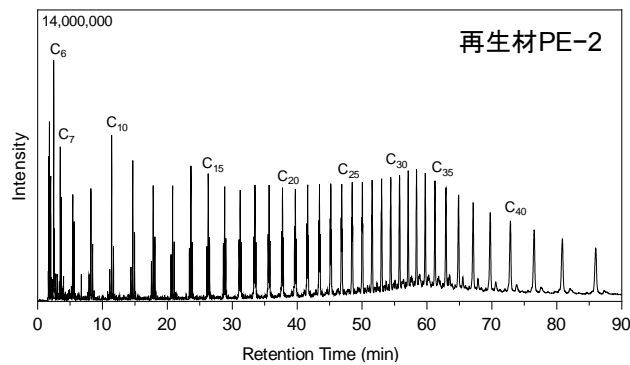
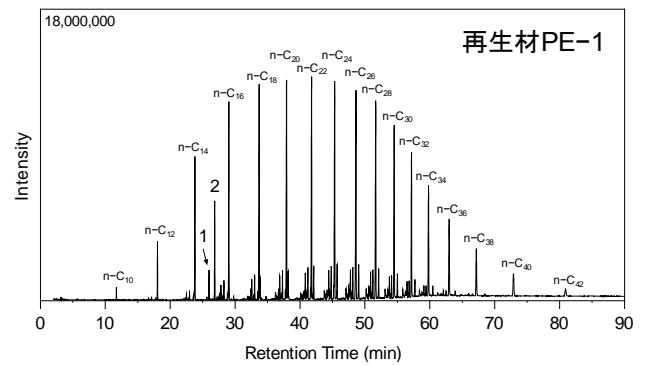
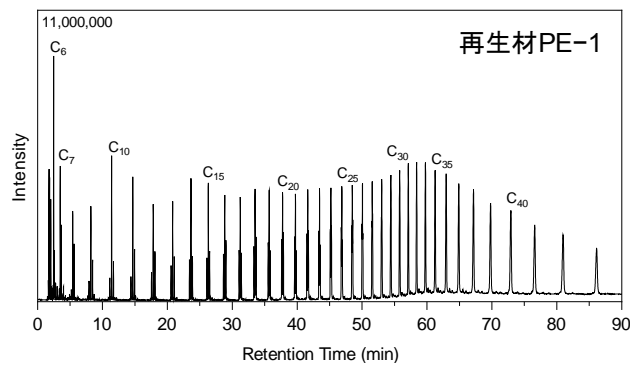


図 1 再生材および市販品のパイログラム

図 2 再生材および市販品の熱脱着分析 (280°C) における TIC (n -C_n は炭素数 n の n -パラフィン)

たオリゴマーであると考えられる²⁾。

市販品では n-パラフィン以外のピークはほとんど見られなかったが、再生材ではこれらのピーク以外にも多数のピークが見られた。

再生材 PE-1 についてクロマトグラム中のピーク 1 と 2 を解析した結果、酸化防止剤であるジブチルヒドロキシトルエン (BHT) とその酸化生成物である BHT キノンメチド (BHT-QM)^{3,4)} であった (表 2)。

それ以外のピークについてはマスペクトル類似率の高いデータベース検索結果が得られなかった。しかし、比較的大きなピークについては、図 3 に示すようにマスペクトルが 14 質量単位間隔のイオンピーク群からなり、ピーク a, b については各イオンピーク群の最大ピークが $m/z = 14n + 1$ であることからパラフィン系炭化水素、またピーク c については $m/z = 14n - 1$ および $14n$ のイオンピーク強度が $m/z = 14n + 1$ の強度と比べ大きいことからオレフィン系炭化水素であると推察される⁵⁾。

再生材 PE-2 の主要ピークの検索結果を表 3 に示す。脂肪酸アמיד系滑剤 [オレイン酸アミド (ピーク 8) ; 例えば Diamide O、エルカ酸アミド (ピーク 10) ; 例えば Diamide L-200] やヒンダードフェノール系酸化防止剤 [オクタデシルプロピオネート (ピーク 11) ; 例えば Irganox 1076] が検出された。また、酢酸 (ピーク 1) や 1-オクタデカノール (ピーク 6) といった含酸素化合物も検出された。

酸素の接触がある環境下では、多くのポリマーは熱、光などの要因も加わって自動酸化劣化することが知られ

ており、300°C以下の低温で樹脂劣化が起こると各種オレフィンや、微量のアルコール、アルデヒド、酢酸などが生成されることが明らかになっている³⁾。このことから、再生材 PE-1、PE-2 は酸化的雰囲気下で熱や光などの要因により劣化し、その結果 BHT-QM や各種炭化水素、酢酸、1-ドデカノールが生成されたと推察される。

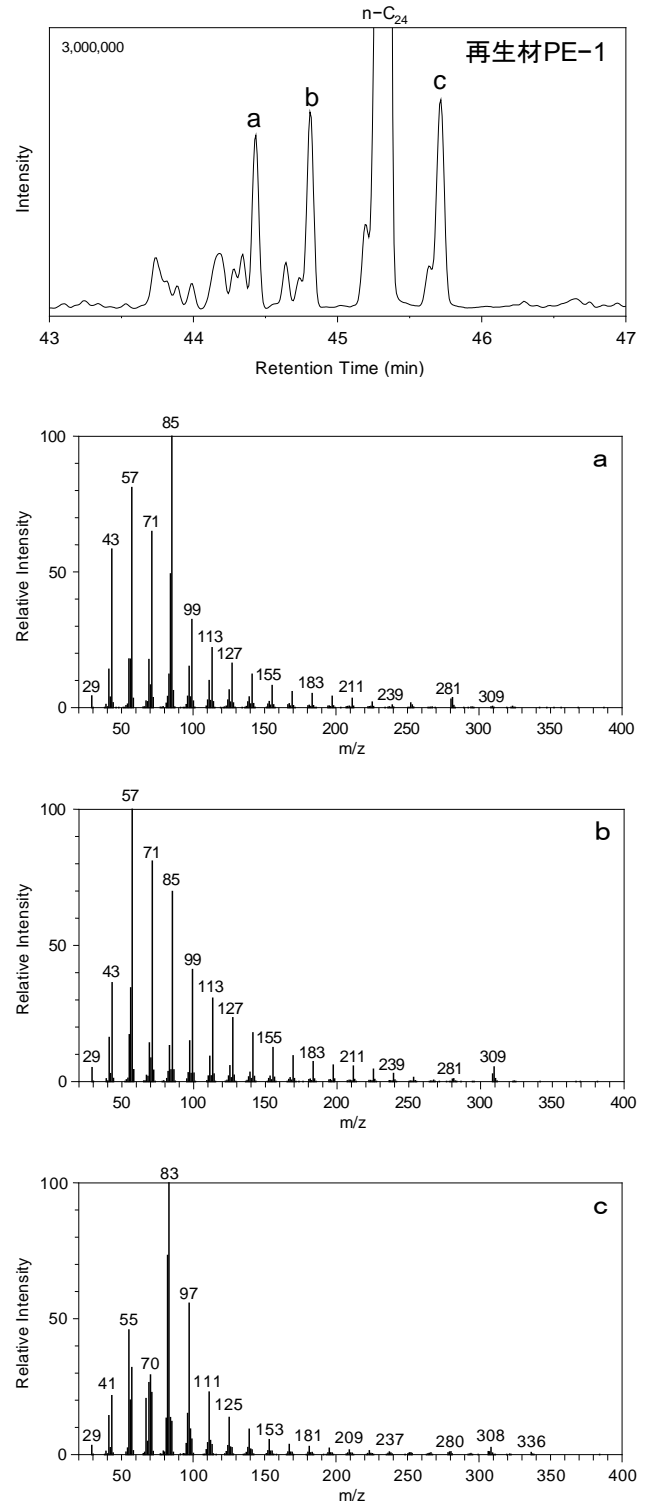


図 3 再生材 PE-1 の熱脱着クロマトグラムのピークのマスペクトルの例 (保持時間: 43 min~47 min)

表 2 再生材 PE-1 の熱脱着成分 (ピーク 1, 2)

ピーク No.	化合物名	類似率 (%)
1	BHT キノンメチド (BHT-QM)	94
2	BHT	98

表 3 再生 PE-2 の熱脱着成分 (ピーク 1~11)

ピーク No.	化合物名	類似率 (%)
1	酢酸	98
2	BHT キノンメチド (BHT-QM)	96
3	2,4-ジ-tert-ブチルフェノール	95
4	BHT	94
5	パルミチン酸	90
6	1-オクタデカノール	91
7	ステアリン酸	93
8	オレイン酸アミド	94
9	(13Z)-13-ドコセンニトリル	90
10	エルカ酸アミド	88
11	n-オクタデシル-β-(4-tert-ブチル-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)プロピオネート	75

4. まとめ

Py-GC/MS を使用して、再生ポリエチレン樹脂と市販のポリエチレン樹脂の熱脱着分析および瞬間熱分解分析を行った。パイログラムを比較した結果、再生材への異樹脂の大量の混入がないことが示された。一方、再生材の熱脱着トータルイオンクロマトグラムからは、BHT キノンメチドや酢酸、1-オクタデカノール、その他炭化水素と思われる成分といった市販品には見られない成分が検出され、樹脂が酸化劣化していることが推察された。また、滑剤や酸化防止剤も検出され、Py-GC/MS を利用した熱脱着分析が再生プラスチック中の添加剤を調べる手法の1つとして利用可能なことが明らかになった。現時点ではまだ分析数が少ないため、今後分析数を増やし、再生材特有の傾向などを把握していくことが必要である。

【謝 辞】

再生ポリエチレン材料を提供していただいた県内企業の皆様に心よりお礼申し上げます。

【参考文献】

- 1) 柘植ら, 高分子の熱分解 GC/MS 基礎およびパイログラム集, テクノシステム, 512pp., 2006.
- 2) 市村ら, 熱測定 22(3), pp.193-194, 1995.
- 3) 大勝, 高分子の劣化機構と安定化技術, シーエムシー出版, 339pp., 2005.
- 4) 高橋ら, 住友化学技術誌 2009-II, pp.19-27, 2009.
- 5) R. M. Silverstein *et al.*, 有機化合物のスペクトルによる同定法—MS, IR, NMR の併用—, 東京化学同人, 431pp., 1999.

Abstract

Recycled polyethylene (PE) pellets and a brand-new (i.e. not recycled) PE pellet were analyzed by thermal desorption and pyrolysis gas chromatography / mass spectrometry. In total ion chromatogram (TIC) of thermo-desorbing analysis of a recycled PE pellet, peaks of BHT, BHT-quinone methide and unknown compounds were observed. They were not observed in that of the brand-new one. With other recycled PE pellet, BHT, BHT-quinone methide, acetic acid and 1-octadecanol were detected by thermo-desorbing analysis. It was inferred from the results that the analyzed recycled PE pellets had been degraded under oxidative conditions. Antioxidants and lubricants were also detected by thermo-desorbing analysis of the latter recycled PE pellet. It shows that thermal desorption gas chromatography / mass spectrometry is one of methods for examining polymer additives in recycled plastics.