

再資源化プラスチックから発生する臭い成分の分析

大川香織、原田敏明、形見武男*

Analysis of Odor Components in Recycle Plastics

Kaori OKAWA, Toshiaki HARADA, and Takeo KATAMI*

*GIFU prefecture industrial technology center, supervising instructor

プラスチック製品は、循環資源としてマテリアルリサイクルが推進されている。しかし、再資源化プラスチックには劣化による強度等の物性低下や成形時の発生ガスによる品質への影響、さらに臭いのある不良品が発生するなど様々な不具合がある。このため、再資源化プラスチック材料のロット管理検査手法の確立が求められている。

本研究では、ガスクロマトグラフ質量分析計にプログラム昇温加熱が可能な加熱炉型熱分解装置を組み合わせた熱分解ガスクロマトグラフ質量分析計を用い、臭いのある再資源化ポリエチレン不良品及び対照品として良品の再資源化ポリエチレン材料について各種の分析を行い、臭いの原因物質を評価する分析手法について検討を行った。

1. はじめに

工業製品においても、大量生産、大量消費の時代から資源保全、再使用、再資源化等の循環型社会に対応した製品への転換が課題となっている。全ての廃プラスチック製品を再処理する仕組みづくりが「新循環資源プロジェクト」に盛り込まれており、プラスチック製品製造業における再資源化率の増加が求められている。しかし、再資源化されたプラスチック材料は劣化等による強度の低下や成形品の品質への悪影響などが懸念されている。このため、再資源化プラスチック材料のロット管理検査手法の確立が求められている。

今回、臭いのある再資源化ポリエチレン不良品及び対照品として良品の再資源化ポリエチレン材料について各種の分析を行い、臭いの原因物質を評価する分析手法について検討を行った。また、不良品の異臭原因として酢酸ビニルの混入が懸念されたので、酢酸ビニル 11% 含有したエチレン・酢酸ビニル共重合樹脂 (EVA 樹脂) についても同様に分析し、臭いの発生原因について考察を行った。

2. 実験

2. 1 試料

臭いのある再資源化ポリエチレン不良品 (以下、不良品) を使用した。さらに、対照品として良品の再資源化ポリエチレン材料 (良品) と酢酸ビニル 11% 含有したエチレン・酢酸ビニル共重合樹脂 (EVA 樹脂) を用いた。

2. 1. 2 試料調製

冷凍粉砕器 (日本分析工業株式会社製 JFC-300) の試料容器にポリエチレンとタングステンカーバイド製鋼球を入れて、液体窒素中で 10 分間予備冷却を行った後、10 分間上下往復運動して粉砕を行い、測定用試料とし

た。

2. 2 赤外吸収スペクトルの測定

高分子材料の簡便な分析方法であるフーリエ変換赤外分光光度計を用いて不良品と酢酸ビニル 11% 含有 EVA 樹脂の赤外吸収スペクトルを測定した。測定条件は下記の通りである。

・装置及び測定条件

日本分光株式会社 製 FT/IR-6200 typeA

測定方法: 全反射測定法(ATR法)

ATRプローブ: ATR PRO450-S

ATRエレメント: ダイヤモンド

ATR反射回数: 1 回

光源: 高輝度セラミック光源

検出器: TGS (焦電型)

積算回数: 100 分解: 4 cm^{-1}

測定波長範囲: $4000 \sim 400 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$

ゼロフィリング: On

アポダイゼーション: Cosine

2. 3 示差走査熱量計(DSC)による融点測定

良品と不良品のポリエチレンにおける融点に及ぼす影響について検討するため、DSC測定 (TAインスツルメント(株)製 DSC Q100) を行った。0~300°Cの間で昇・降温速度を10°C/min、窒素雰囲気下で行った。アルミカップに試料を2 mg秤量し、室温から300°Cに昇温加熱していったん溶融させた後、0°Cまで冷却してさらに300°Cまで加熱した。2回目の昇温加熱時に現れた吸熱ピークのピークトップ温度を融点とした。

*岐阜県産業技術センター 産業技術指導員

2. 4. 1 熱脱着分析法

ダブルショットピロライザーの炉心温度を 100～200℃ まで緩やかに昇温加熱して、ポリエチレンから発生するガス成分の測定を行った。

酢酸ビニル11%含有EVA樹脂をヘリウム気流中で瞬間熱分解行なった場合に熱分解成分として酢酸が検出される。このため、不良品とEVA樹脂について同じ分析条件で瞬間熱分解を行なって酢酸の有無を検討した。

ステンレス製試料カップにポリエチレン 7 mg を秤量し、炉心温度を 100 °C で 5 分間保持した後、20 °C /min で加熱して 200°C で 5 分間保持した。ポリエチレンの加熱は、50 ml/min のヘリウムキャリアーガス気流中で行い、ガスクロマトグラフのスプリッターでキャリアーガスを 50:1 の割合で分割して、ガス成分を高分解能金属キャピラリーカラムに 1 ml/min 導入した。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先端部を液体窒素で-196°C に冷却して分解生成物を一旦捕集した。カラム温度を試料導入後 2 分間は 40 °C に保持し、その後 20 °C /min で 320 °C まで昇温し、320 °C で 14 分間保持して、GC/MS 分析を行った。GC/MS の測定条件は下記の通りである。

- 金属キャピラリーカラム：フロンティア・ラボ(株)製 Ultra ALLOY 5(MS/HT) 内径 0.25 mm、長さ 30 m、膜厚 0.25 μm
 - GC 注入口温度：320 °C
 - MS インターフェイス温度：280 °C
 - MS イオン化法：電子イオン化法 (電圧 70 eV)
 - 質量スペクトル掃引範囲：m/z 30-550
 - MS イオン源温度：230 °C
- GC/MS の測定条件は瞬間熱分解分析法と同様である。

2. 4. 2 瞬間熱分解分析法

酢酸ビニル11%含有EVA樹脂をヘリウム気流中で瞬間熱分解行なった場合に熱分解成分として酢酸が検出される。このため、不良品とEVA樹脂について同じ分析条件で瞬間熱分解を行なって酢酸の有無を検討した。

表面を不活性化処理したステンレス製試料カップに試料を 0.02mg 秤量し、600 °C に加熱されたダブルショットピロライザーの炉心に落下させて熱分解した。熱分解は、50 ml/min のヘリウムキャリアーガス気流中で行い、ガスクロマトグラフのスプリッターでキャリアーガスを 50:1 の割合で分割して、熱分解生成物を高分解能金属キャピラリーカラムに 1 ml/min 導入した。マイクロジェット・クライオトラップを使用してキャピラリーカラム先端部を液体窒素で-196 °C に冷却して分解生成物を一旦捕集した。カラム温度を試料導入後 2 分間は 40 °C に保持し、その後 20 °C /min で 320 °C まで昇温し、320 °C で 14 分間保持して、GC/MS 分析を行った。GC/MS の測定条件は熱脱着分析と同様である。

3. 結果及び考察

凍結粉砕した不良品および酢酸ビニル11%含有EVA樹脂をATR法によりFT-IR測定した場合の赤外線吸収スペクトルを図2に示す。不良品とEVA樹脂の吸収スペクトルを比較した結果、1240cm⁻¹付近にC-O由来のピークと1740cm⁻¹付近にカルボニル基(C=O)由来のピークはいずれも認められた。しかし、EVA樹脂の1020cm⁻¹付近にあるC-O由来のピークが不良品では認められないことから、酢酸ビニルの混入はないものと推察された。

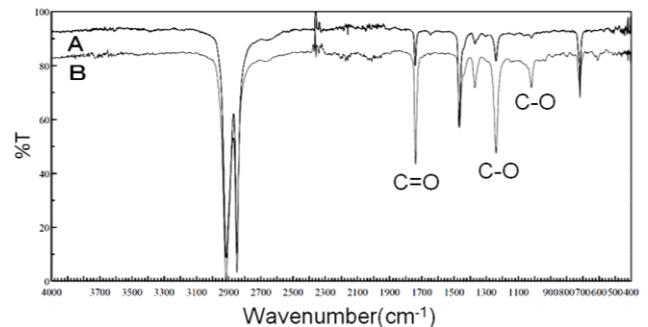


図2 ATR法による不良品と酢酸ビニル11%含有EVA樹脂の赤外吸収スペクトル
A：不良品、B：酢酸ビニル11%含有EVA樹脂

良品と不良品のポリエチレンのDSC測定結果を図3に示す。良品のポリエチレンにおける融点は124.4 °Cであり、不良品では125.7 °Cに融点を示した。この温度は、ポリエチレンの融点122～124 °Cに近い値であり、良品と不良品の融点における差異は認められなかった。

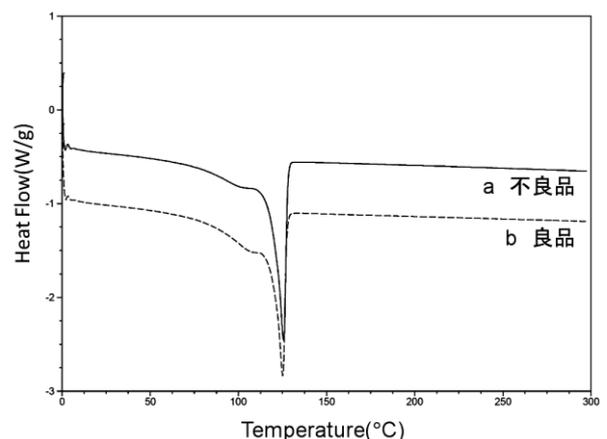


図2 ATR法による不良品と良品のDSC曲線
a：不良品、b：良品

次に、40～200 °Cの緩やかな昇温加熱の熱脱着分析法における不良品8.87 mgについて熱脱着分析を行なったクロマトグラムを図3に、図4にEVA樹脂8.88 mg

について測定したクロマトグラムを示す。得られたクロマトグラフから不良品とEVA樹脂の発生ガス成分について定性を行い、主なアルコール及びカルボン酸（図中の矢印）を表1に示した。

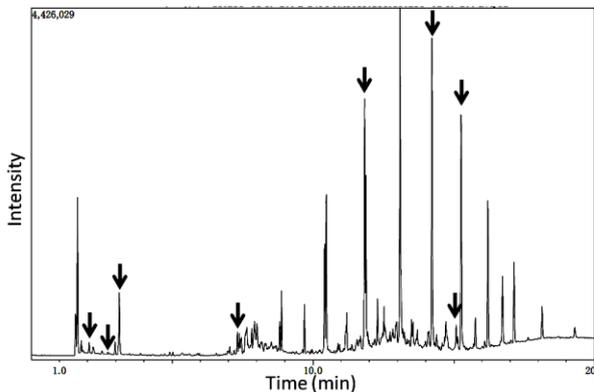


図3 熱脱着分析法による不良品のトータルイオンクロマトグラム

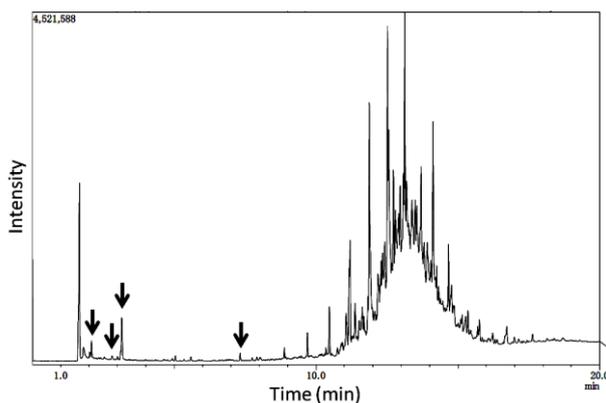


図4 熱脱着分析法による酢酸ビニル 11%含有 EVA 樹脂のトータルイオンクロマトグラム

赤外線吸収スペクトル測定においてアルデヒドやカルボン酸の存在が推察されたが、不良品の発生ガス成分からはブタノール、1-ヘキサノール、n-ペンタデカノール、1-ドコサノール、1-ヘプタコサノールなどのアルコール類や1-プロペン-1,2,3-トリカルボン酸が検出された。臭いの原因物質としてはこれらアルコール成分が起因していると考えられた。不良品 0.22 mg、EVA樹脂 0.39 mgについて瞬間熱分解を行なったパイログラムを図5に示す。また、保持時間が0分から5分までを拡大したパイログラムを図6に示す。EVA樹脂では2.8分付近に酢酸が検出されている（図中◎）が、不良品では検出されなかった。このことから、不良品には酢酸ビニル10%以上の混入はないことが分かった。ポリマーの分子骨格は熱、薬品、応力、紫外線などにより劣化が進行することが報告されており¹⁻³⁾、臭いの原因物質はポリ

エチレンが酸化劣化により生成したものと推察された。

表1 EVA樹脂と不良ポリエチレンの発生ガス成分

保持時間 (分)	化合物名	沸点 (°C)	不良品	EVA樹脂
2.05	アセトン	56.5	○	○
2.73	酢酸	118	○	○
3.13	ブタノール	117	○	○
7.32	1-ヘキサノール	157	○	○
11.83	n-ペンタデカノール	269	○	—
14.23	1-ドコサノール		○	—
15.08	1-プロペン-1,2,3-トリカルボン酸		○	—
15.26	1-ヘプタコサノール		○	—

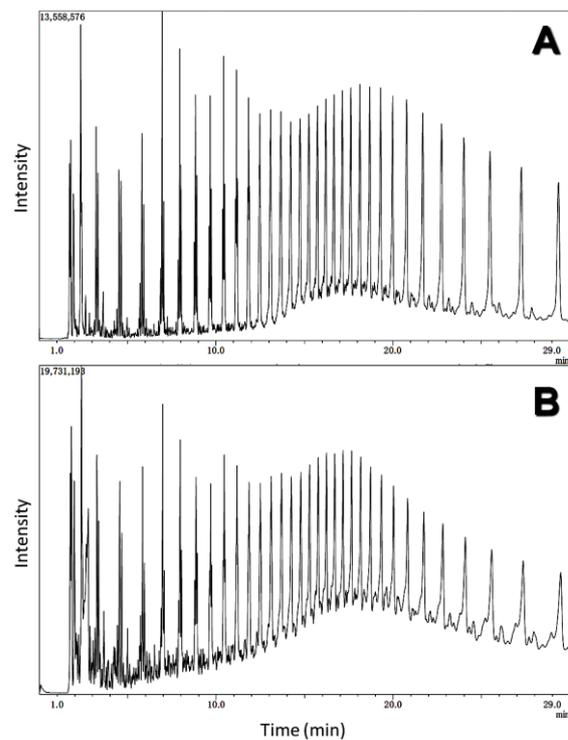


図5 熱分解分析法による不良品と酢酸ビニル 11%含有 EVA 樹脂のパイログラム (0~30 min)

A : 不良品、B : 酢酸ビニル 11%含有 EVA 樹脂

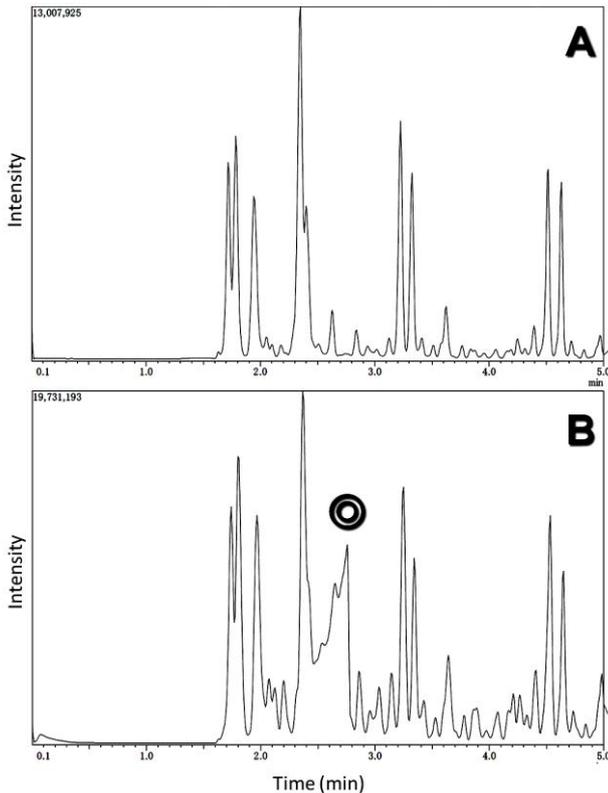


図6 熱分解分析法による不良品と酢酸ビニル 11%含有 EVA 樹脂のピログラム (0~5 min)

A : 不良品、B : 酢酸ビニル 11%含有 EVA 樹脂

4. まとめ

臭いのある再資源化ポリエチレン不良品及び対照品として良品の再資源化ポリエチレン材料について各種の分析を行い、臭いの原因物質を評価する分析手法について検討を行った。また、不良品の異臭原因として酢酸ビニルの混入が懸念されたので、酢酸ビニル 11%含有したエチレン・酢酸ビニル共重合樹脂 (EVA 樹脂) についても同様に分析し、臭いの発生原因について考察を行った。その結果、不良品からは種々のアルコール、アルデヒドおよびカルボン酸が検出された。さらに、不良品には EVA の混入は認められず、異臭の原因はポリエチレンの劣化により生成したアルコール、アルデヒドおよびカルボン酸類であると考えられる。

様々な分析を組み合わせることで、プラスチックの劣化状態や不良品の原因物質を追求するための各種情報を得られ、再資源化プラスチックの品質管理検査手法の確立が可能である。

本研究で使用した熱分解ガスクロマトグラフ質量分析計は、平成 21 年度 次世代産業プロジェクト調査研究事業により導入されたものである。

【謝 辞】

本研究を遂行するにあたり、ご助言、ご指導を賜りま

した名古屋工業大学大学院工学研究科 大谷肇教授に感謝申し上げます。

【参考文献】

- 1) W. L. Hawkins *et al.*, *J. Polym. Sci.* , pp.1-11, 1959.
- 2) J. P. Luongo *et al.*, *J. Polym. Sci.* , pp.139-150, 1960.
- 3) K. Azuma *et al.*, *Agric. Biol. Chem.* 47(4), pp.855-860, 1983

Abstract

In order to determine unusual smell of recycling polyethylene pellets, this study focused on fourier transform infrared spectrometry (FT-IR), differential scanning calorimetry (DSC) and pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry analysis (py-GC/MS). The thermal desorption analysis of polyethylene and ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) were examined at desorption temperature from 40 °C to 200 °C. As a result, the volatiles were detected by thermal desorption in defective product. It was found that EVA was not included in unusual smell of recycling polyethylene pellets by py-GC/MS measurement. It was suggested that the volatiles were formed when the decomposition of polyethylene main chain was caused by thermo-oxidation.