

回収プラスチックの再資源化技術の開発（第2報）

－リサイクルPETシートの白化原因の究明－

野村貴徳、横山慎一郎、形見武男

Development of Technology for Recycle of Plastics (I)
Investigation into the cause of clouding of recycling PET sheet.

Takanori NOMURA, Shin-ichiro YOKOYAMA and Takeo KATAMI

リサイクルポリエチレンテレフタレート（PET）を利用した製品の成形加工工程で発生した白化現象について、種々の分析測定手法を用いて、その発生原因の究明を行った。X線回折による結晶化度、分子量分布および示差走査熱量測定の結果、白化が発生した材料においては結晶化の進行、重量平均分子量の低下、および結晶化ピーク温度やガラス転移点の低下が認められた。発生した白化現象は、リサイクルされたPET原料が低分子量化し、結晶化温度が成形温度以下に低下したことにより引き起こされたと考えられた。

1. はじめに

地球環境・エネルギー問題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・大量廃棄社会から、廃棄物のリデュース・リユース・リサイクルによる循環型社会への転換が進められている。それに伴い、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ものづくり企業側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生産・加工ロスによる端材等や不要となった包装容器等を収集、再生ペレット化し、物流資材、包装材、景観資材などに再加工して販売している。しかし再生ペレットでは、成形時の製品不良の発生や不良品からの臭気、金型腐食など、多種多様な問題が発生する。これら問題に対する迅速な原因究明においては、種々の分析手法を組み合わせた多角的な解析が重要である。

本研究では、リサイクルPETシートの成形加工段階で、一部に発生する白化現象の問題に対する原因究明について検討したので、その結果について報告する。

2. 白化現象の発生状況

リサイクルPETを活用した材料シートは、製造工程において成形品を製品形状に裁断時に発生した裁断端材

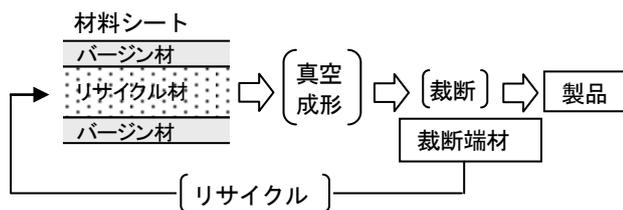


図1 PETリサイクル工程とシート構造

を再生利用して中層に、両面にバージン材を貼りつけた3層構造となっている（図1）。このシートを真空成形する工程において、成形部分が白化する現象が発生し不良品となった。（図2、写真右）。

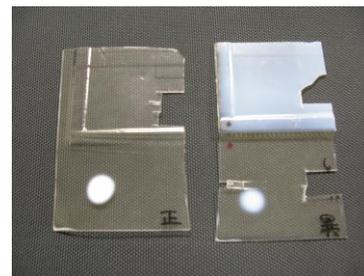


図2 真空成形後の規格品（左）と不良品（右）

3. 実験

3.1. 異種材料混入による白化の可能性検討

リサイクルPETシートへの異種材料の混入の有無を確認するために、赤外吸収スペクトル測定を行った。また微量の異物や添加剤の混入について検討するため熱分解ガスクロマトグラフ質量分析測定を行った。

(1) 赤外線吸収スペクトル測定

リサイクルPETシートの規格品、および不良品の真空成形前の透明部分（以下：不良品透明部）と真空成形後の白化部分（以下：不良品白化部）の切断面より薄片を切り取り、リサイクル材部分についてフーリエ変換赤外分光装置（日本分光株式会社製 FT-IR-6200 typeA）を用いて、全反射測定法(ATR法)および顕微透過法にてその赤外線吸収スペクトルを測定した。

(2) 熱分解ガスクロマトグラフ質量分析計測定

熱分解装置（フロンティア・ラボ株式会社製 ダブルショットパイロライザー：PY-2020iD）を装備したガスクロマトグラフ質量分析計（株式会社島津製作所製

GCMS-QP2010 Plus) を用いて、不良品白化部と透明部および、規格品の中央部(規格品中央部)と端部(規格品端部)のピログラムを測定した。

<測定条件>

試料：約 0.5mg 瞬間熱分解温度：600°C

カラム：Ultra ALLOY⁺-5 (Frontier Lab.)
30m×0.25mm I.D. df=0.25µm

GC 注入口温度：320°C

キャリアガス：He 49.5 kPa

カラム流量：1.0 ml/min

カラム温度：40°C(2min)⇒20°C/min⇒320°C(14min)

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 70eV)

質量走査範囲：m/z 29-800

MS イオン源温度：230°C

3. 2 結晶化度の違いによる白化の可能性検討

白化(白く見える)原因として成形品の結晶部と非結晶部の屈折率差に起因する光の拡散反射が考えられる。そこで、規格品と不良品における結晶化度の違いを調査するため、全自動水平型多目的X線回折装置(リガク製 SmartLab)を使用して簡易広角集光法により結晶化度測定を行った

<測定条件>

X線出力：40KV, 30mA

検出器：SC-70

スキャンスピード：1.00 deg/min

ステップ間隔：0.020 deg

スキャン範囲：10.0-50.0 deg

3. 3 分子量分布の調査

材料の劣化について検討するために、ゲル浸透クロマトグラフ(日本ウォーターズ株式会社製 e2695)を用いて、規格品と不良品の分子量分布測定を行った。

<測定条件>

検出器：示差屈折計 2414

カラム：Shodex HFIP-606M 2本を直列連結

溶媒：ヘキサフルオロイソプロパノール(HFIP) + 5mM トリフルオロ酢酸ナトリウム添加

流量：0.4 ml/min

カラム温度：40°C

試料：凍結粉碎した試料をヘキサフルオロイソプロパノールに溶解して 0.05% 溶液に調製

注入量：40µl

3. 4 熱的性質の調査

材料の熱的挙動の変化を調べるために、示差走査熱量測定装置(ティー・エイ・インスツメント社製 DSCQ100)を用いて、規格品と不良品の示差走査熱量測定を行い、ガラス転移点、融点などの熱的特性を調査した。

<測定条件>

試料：約 5mg

サンプルパージガス：窒素(50 ml/min)

温度条件：

1st Run 25°C→300°C(10°C/min)→300°C 10min

冷却 300°C→25°C(10°C/min)→25°C 10mi

2st Run 25°C→300°C(10°C/min)→300°C 10min

4. 結果及び考察

4. 1 異種材料の混入による白化の可能性

(1) 赤外吸収スペクトル特定測定結果

規格品、および不良品の白化部分と透明部分の赤外吸収スペクトルについて、ATR 法による測定結果を図3に、顕微透過法による測定結果を図4に示す。PETの主要な吸収帯である 1730cm⁻¹の C=O 伸縮振動、1260cm⁻¹の C-O 伸縮振動、730cm⁻¹の C=O 面外変角振動+CH 面外変角振動のピークが両試料共に認められた。また、顕微透過法により微少な吸収ピークについて詳細に比較した結果、両試料にスペクトルの差異は認められず、白化の原因は異物の混入によるものではないことがわかった。

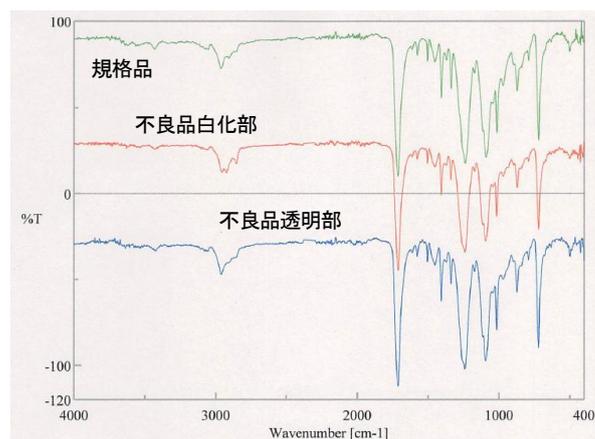


図3 ATR 法による IR スペクトラム

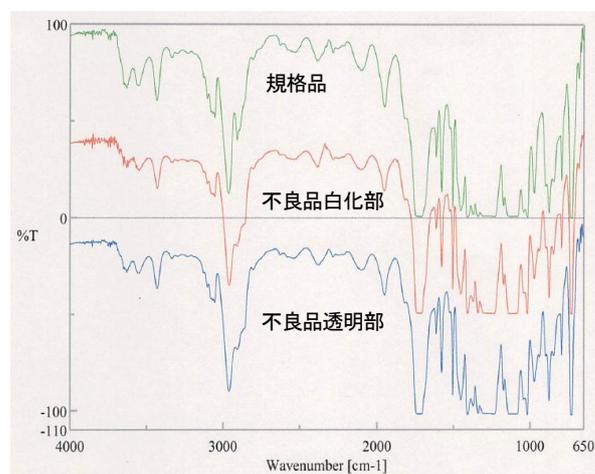


図4 顕微透過法による IR スペクトラム

(2) 熱分解ガスクロマトグラフ質量分析計測定結果
 規格品(中央部、端部)および不良品(白化部、透明部)のピログラムを図5に示す。この熱分解成分には、PET由来の特徴的なフラグメントイオンである m/e 105 ($C_6H_5CO^+$)、 m/e 149 ($OCC_6H_4COOH^+$) のピークを示しており、また規格品と不良品のピログラムをフロンティア・ラボ株式会社製の F-search 検索ソフトウェアにより解析した結果、ポリエチレンテレフタレート (CI-C40) との適合率はいずれも 81%を示した。図中、矢印で示した部分において、不良品のみテレフタル酸ジシクロブチルエステル、フタル酸ジシクロブチルエステルが検出された。これらは PET の分解成分と思われる、その他に特異な成分は検出されなかった。

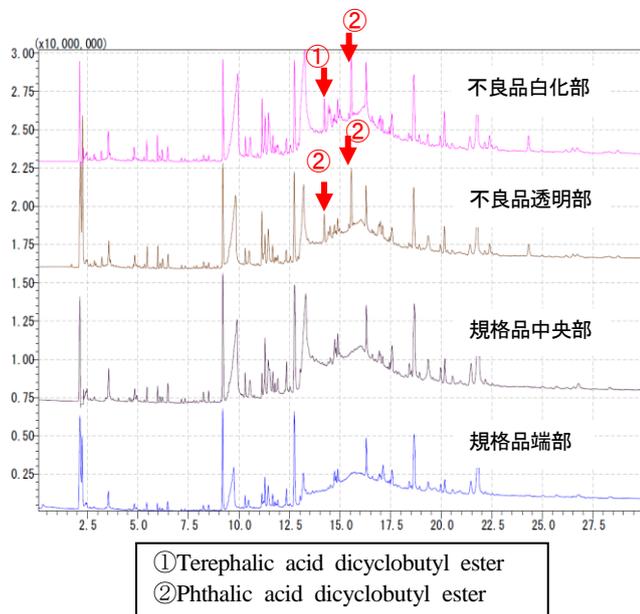


図5 不良品と規格品のピログラム

4.2 結晶化度の違いによる白化の可能性

規格品の中央部および、不良品の白化部と透明部におけるX線回折測定結果を図6～8に示す。不良品の透明部と規格品中央部については、結晶ピークが認められなかった。

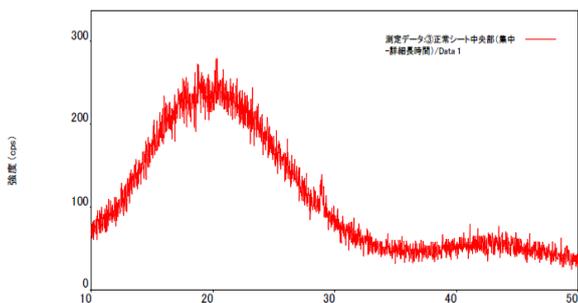


図6 規格品中央部の X 線回折測定結果

しかし、不良品の白化部では 15～30deg の範囲で結晶によると思われるピーク(図8中の矢印部分)がわずかに見られた。さらに、規格品を加熱後急冷して結晶化させた場合の測定を行った(図9)。図中の矢印が結晶化ピークである。これを不良品の白化部の測定結果(図8)と比較したところ、結晶化によるピークの位置が良く一致した。このことから白化の原因は、規格品に比べて結晶化が進行して引き起こされたことがわかった。

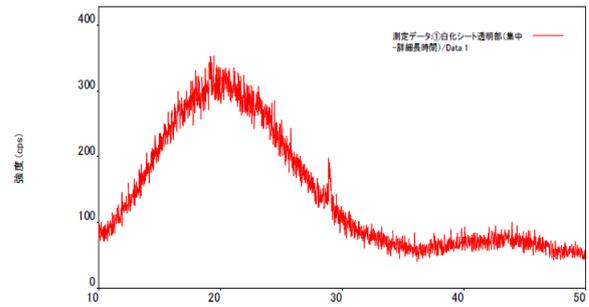


図7 不良品透明部の X 線回折測定結果

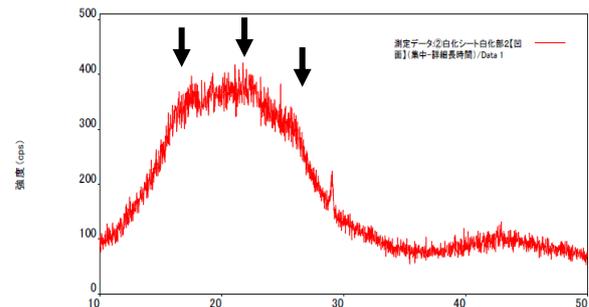


図8 不良品白化部の X 線回折測定結果

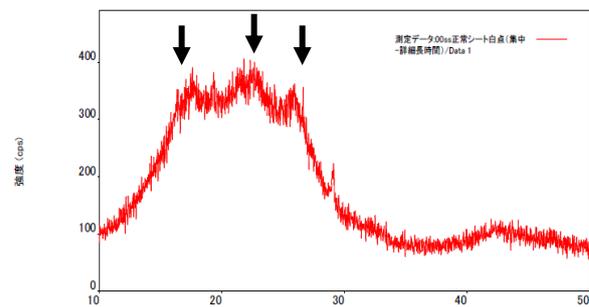


図9 規格品を加熱後急冷して結晶化させた部分の X 線回折測定結果

4.3 分子量分布測定結果

規格品(中央部、端部)および不良品(白化部、透明部)の分子量分布測定結果を表1及び図10に示す。

重量平均分子量(Mw)および分子量分布形状を比較した結果、不良品の白化部分と透明部分に差異は認められなかった。しかし、不良品の重量平均分子量は規格品

に比べて低値を示した。このことから、不良品は何らかの原因で劣化が進んでいることがわかった。

表1 リサイクルPETシーートの分子量分布

試料	数平均分子量(Mn)	重量平均分子量(Mw)	分散度(Mw/Mn)
不良品白化部	13653	30628	2.243
不良品透明部	13717	30661	2.235
規格品中央部	14352	30975	2.158
規格品端部	14592	30818	2.112

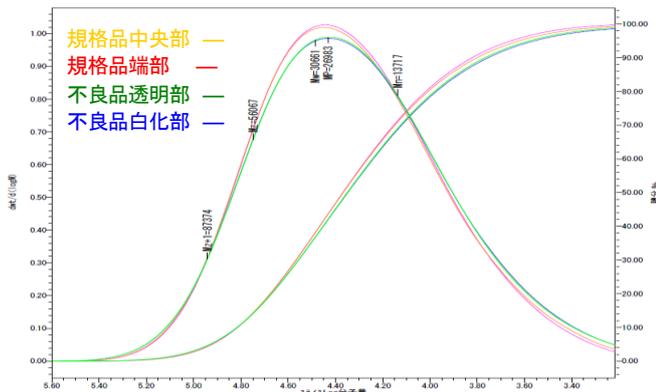


図10 PETシート各部の分子量分布

4.4 熱的特性の測定結果

示差走査熱量 (DSC) 測定、1st Run (25°C→300°C 昇温速度: 10°C/min) の結果を図11に、冷却時 (300°C→25°C 冷却速度 10°C/min) の結果を図12に、2nd Run (冷却後 1st Run と同条件で加熱) の結果を図13に示す。

1st Run における測定結果では、規格品は 135.07°C に発熱ピーク (結晶化ピーク) が見られたが、不良品の透明部では 107.87°C 付近に大きな、141.75°C にわずかな結晶化ピークが見られた。しかし、不良品の白化部では 134.06°C にわずかな結晶化ピークが認められたのみであった。またガラス転移点 (Tg) においては、規格品では 80.49°C に認められたが、不良品はいずれも 65°C 付近であった。融点 (mp) はいずれも 245°C 付近であり、差異はみられなかった。白化部ではすでに結晶化が進行していたものと考えられる。

冷却時における結晶化ピークは、規格品が 188.51°C であったのに対し、不良品はいずれも 172°C 付近であった。

2nd Run では、材料本来の熱的挙動が観察できる。規格品のガラス転移点は 80°C 付近であり融点は 236.98°C 付近であるのに対して、不良品は透明部及び白化部のいずれもガラス転移点が 65°C 付近、融点が 227°C 付近と、規格品よりも低い温度を示しており、不良品のリサイクル PET シートは規格品と比較して熱的挙動に差が認められた。

また、製造現場における真空成形時の材料温度を確認したところ、1st Run における規格品と不良品透明部にて観察された結晶化温度のちょうど中間程度であった。

これらの結果から、白化が発生する材料は規格品と比較して低温で結晶化が起きやすい状態となっており、これが成形時の加熱により結晶化が促進され、その結果白化現象が発生したものと考えられる。

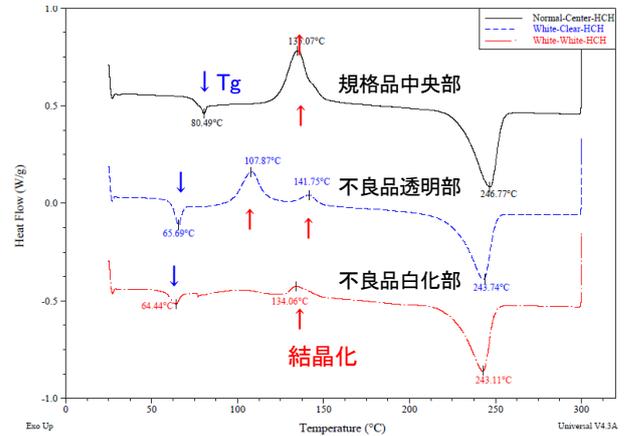


図11 DSC測定結果① (1st Run)

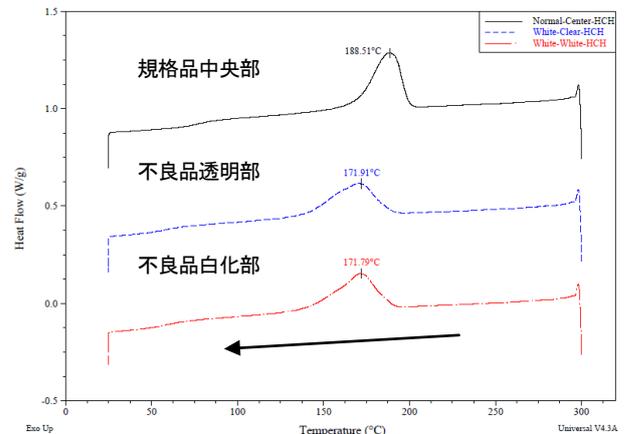


図12 DSC測定結果② (冷却)

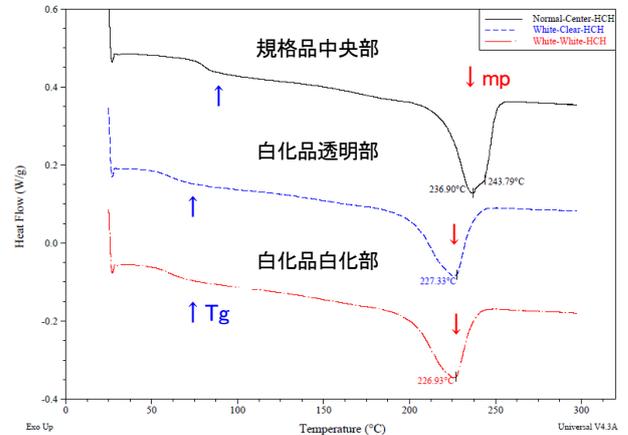


図13 DSC測定結果③ (2nd Run)

5. まとめ

3層構造のリサイクル PET シートにおける白化現象の原因究明を行い、次の結果を得た。

- ・ FT-IR 赤外線吸収スペクトル測定及び熱分解 GC/MS 測定において、規格品と不良品に差異は認められなかった。
- ・ X線回折測定から、不良品には規格品には無い結晶化が起きていることが認められた。
- ・ 不良品は、規格品に比べて、重量平均分子量の低下が認められた。
- ・ 示差走査熱量測定において、不良品の結晶化ピーク温度やガラス転移点は、規格品よりも低い値を示した。

以上のことから、白化の原因は、材料の分子量低下により結晶化温度の低下によって引き起こされた結晶化の進行によるものであることが示唆された。

【謝辞】

本研究を実施するにあたり、リサイクル PET 材料の提供および問題発生時の状況調査に協力していただいた県内企業様に心よりお礼申し上げます。

Abstract

About the whitening which occurred by the molding process of the product which used recycling polyethylene terephthalate (PET) as materials, the investigation of the cause was studied using various kinds of analysis measurement technique. As a result of various analyses such as the X-ray diffraction, in the materials that whitening occurred, progress of the crystallization, a decline of the weight average molecular weight and crystallization peak temperature and the decline of the glass transition point were confirmed.

It was thought that whitening was caused by crystallization temperature having become less than molding temperature by decreasing of molecular weight of the recycling PET.