

回収プラスチックの再資源化技術の開発(第3報)

菅原吉規、今泉茂巳、野村貴徳

Development of Technology for Recycle of Plastics (III)

Yoshiki SUGAHARA, Shigemi IMAIZUMI and Takanori NOMURA

プラスチックの再資源化について発生した個々の問題に対して、各種分析機器を用いてこれらを分析し、発生原因追求のための分析・評価を行った。熱分解ガスクロマトグラフ質量分析計(Py-GC/MS)によるプラスチックの組成、添加物、臭気物質の同定。赤外分光光度計(FT-IR)によるプラスチックの組成、異物の混入の判定。示差走査熱量測定装置(DSC)による材料の結晶化点、ガラス転移点、融点の測定。X線回折装置による結晶化度の測定など実際に発生した事例から知見を収集した。

1. はじめに

今日、廃棄物問題は資源・エネルギーの観点からも重要な課題ととらえられるようになり、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。企業においても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求められている。

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いる。しかし、再生プラスチック材料は、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、プラスチック素材の再生時に発生する種々の問題について各種分析装置を用いて原因究明を行った。その内の3例を報告する。

2. 事例

2. 1 再生ペレット中の異物・不純物の分析

再生ペレット(LDPEおよびHDPE)の熱分解ガスクロマトグラフ質量分析計(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も行った。

2. 2 回収フィルム再ペレット化中の発火

印刷があるフィルムをリサイクル材料とすべく押し出し機にてペレット化した際にベント孔から発火するという問題が発生した。また、押し出し機先端に設定されたスクリーンの汚れが激しかった。

2. 3 リサイクルPETシートの白化

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

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。

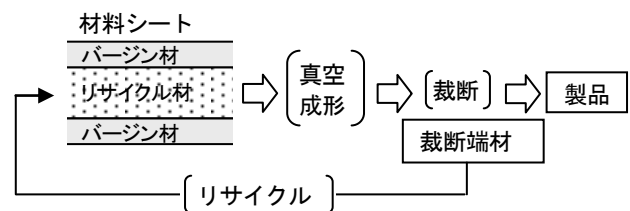


図1 PETリサイクル工程とシート構造

3. 実験

3. 1. 再生ペレット中の異物・不純物の分析

3. 1. 1 熱脱着分析

表面を不活性化したステンレス製試料カップに約5mg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℃で1分間保持した後、20℃/min.で280℃まで昇温して、5分間保持した。

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(2min.)-5°C/min.-320°C(32min.)
Carrier Gas	He 49.5kPa
	Total Flow Rate 54.0ml/min.
	Column Flow Rate 1.00ml/min.
Injection Temp.	320°C
Injection Method	Split 1:50
-MS-	
	280°C
Interface Temp.	230°C
Ion Source Temp.	m/z 29-800
Scan Range	

3. 1. 2 熱分解分析

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

3. 2 回収フィルム再ペレット化中の発火

3. 2. 1 赤外吸収スペクトル特定測定

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)にてその赤外線吸収スペクトルを測定した。

3. 2. 2 熱脱着分析

表面を不活性化したステンレス製試料カップに約5mgの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℃で1分間保持した後、20℃/min.で230℃まで昇温して、5分間保持した。他の条件は3. 1と同様とした。

3. 3. リサイクルPETシートの白化

3. 3. 1 結晶化度の違いによる白化の可能性検討

白化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線回折装置を使用して簡易広角集本法により結晶化度測定を行った

3. 3. 2 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。

3. 3. 3 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・インストゥメント社製 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。

4. 結果及び考察

4. 1 再生ペレット中の異物・不純物の分析

4. 1. 1 再生HDPEの分析

再生HDPE材のパイログラムを図1に示す。 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の混入はないことが示された。

再生材の100℃から280℃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。炭素数が偶数の n -アルカ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たオリゴマーではないかと考えられる²⁾。また、これらのピーク以外にも多数の小さなピークが見られた。ピーク1と2を解析したところ、酸化防止剤であるジブチルヒドロキシトルエン(BHT)とBHTキノンメチド(BHT-QM)であることが明らかになった。

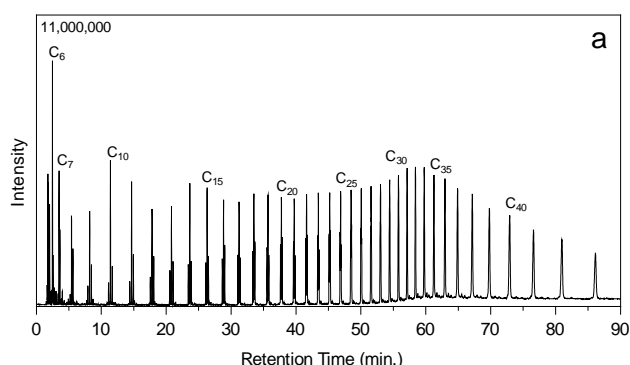


図1 再生HDPE樹脂のパイログラム

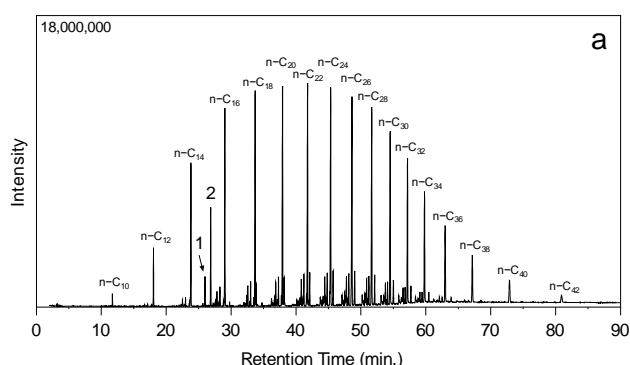


図2 再生HDPE樹脂(a)の熱脱着分析(280℃)におけるTIC(n - C_n は炭素数 n の n -アルカン)

クロマトグラムにBHT-QMが検出されたことから、樹脂も酸化劣化している可能性がある。300℃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おり³⁾、それらが小さなピークとして現れたのではないかとと思われる。

4. 1. 2 再生LDPEの分析

再生LDPEのパイログラムを図3に示す。ポリエチレン以外の樹脂の大量の混入がないことが示された。なお、LDPEのパイログラムはHDPEのパイログラムとほぼ同じであるが、各ピーク群の間に多数の小さなピークが見られた。これらは、LDPEの分子鎖中の分岐に基づく分岐炭化水素であると思われる¹⁾。

再生材の100℃から280℃までの熱脱着分析のTICを図4に示す。HDPEと同様、オリゴマーと思われる炭素数が偶数の n -アルカンが見られたが、再生材にはそれ以外にもいくつかの特徴的なピークが見られた。脂肪酸やアルコール類、フェノール類、アミド、ニトリルが検出された。先の再生HDPE樹脂と同様、BHTとともにBHT-QMも検出された。この材料も酸化劣化が起こっていると考えられ、その結果として酢酸や1-オクタデカノールが生成された可能性がある。ピーク5のパルミチン酸やピーク7のステアリン酸も脂肪酸であるが、ポリエチレンに添加される中和剤にステアリン酸カルシウムなどの金属石けんがあることから、必ずしも樹脂劣

化による生成物とは言えない。

ピーク8と10のアミド類やピーク9のニトリルはポリエチレンに添加される滑剤由来の成分、また、ピーク3と11のフェノール類は酸化防止剤由来の成分であると推測される。このように、熱脱着分析は再生樹脂中の添加剤を推測するのに有用な手段の1つであると思われる。

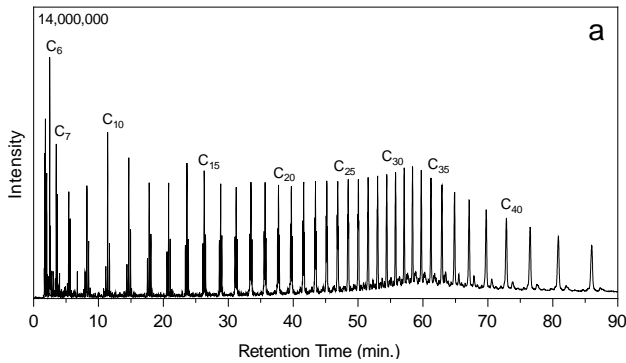


図3 再生LDPE樹脂のパイログラム

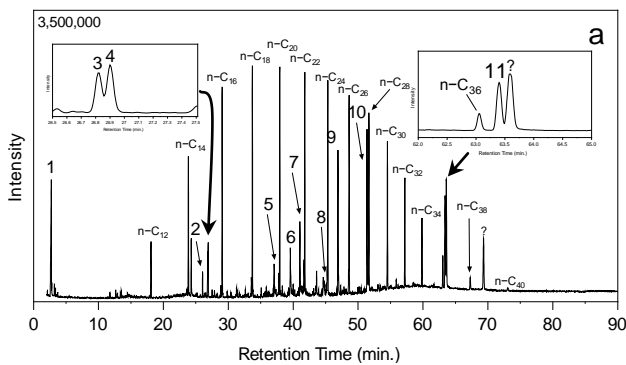


図4 再生LDPE樹脂の熱脱着分析結果

4. 2 回収フィルム再ペレット化中の発火

4. 2. 1 FT-IR測定結果

無地部分のFT-IR測定結果を図5に、印刷部分の測定結果を図6に示す。無地部分の測定結果にはC-H結合に由来するピーク以外に見られず、不純物が少ないポリエチレンであることが分かった。一方印刷部分ではアミド結合やベンゼン環に由来する物など多様なピークが確認できた。印刷部分の測定結果をライブラリと比較検索したところ印刷に使用されている物質はエポキシ樹脂であることが判明した。不具合の一つにスクリーンの汚れがあったが熱硬化性樹脂であるエポキシ樹脂が混入することによりスクリーンの詰まりを発生させていたと考えられる。

4. 2. 2 熱脱着分析結果

無地部分の熱脱着分析結果を図7に示す。先の再生HDPEと同様にオリゴマーと思われるn-アルカンと添加剤と思われるいくつかのピークが見られた。印刷部分の熱脱着分析結果を図8に示す。無地部分のピークに加えて多数のピークが見られる。しかし、n-アルカンのピークの大きさに大きな差は無いことから印刷部分が含まれることによる樹脂の

劣化は確認できなかった。

印刷部分の熱脱着分析結果だけに見られるピークを調べた結果1.8min付近のピークが亜硝酸であることが分かった。加工時に発生する可燃性ガスが亜硝酸の酸化性により加工温度のような低温でも発火に至ったと考えられる。

プラスチック素材の再生において、通常は印刷部分が混入しても全体に占める割合が微少であることから再生材の物性に影響を与えることは色調の変化を除いて考慮する必要は無い。しかし、今回の事例ではフィルムの目付が7g/m²と非常に薄かったため、相対的に印刷部分の占める割合が大きくなり不具合の発生に至ったと考えられる。

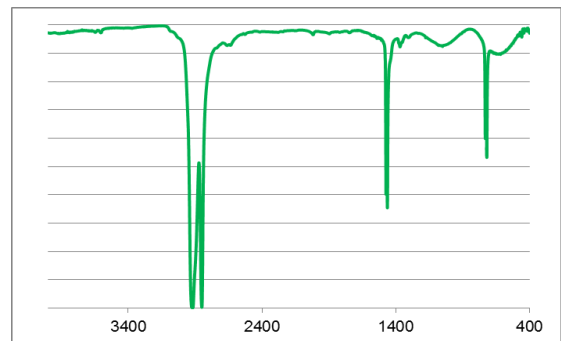


図5 無地部分のFT-IR測定結果

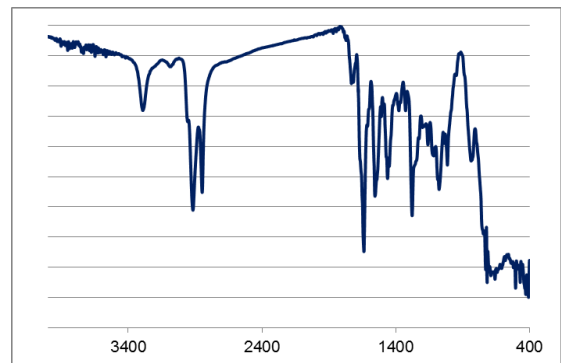


図6 印刷部分のFT-IR測定結果

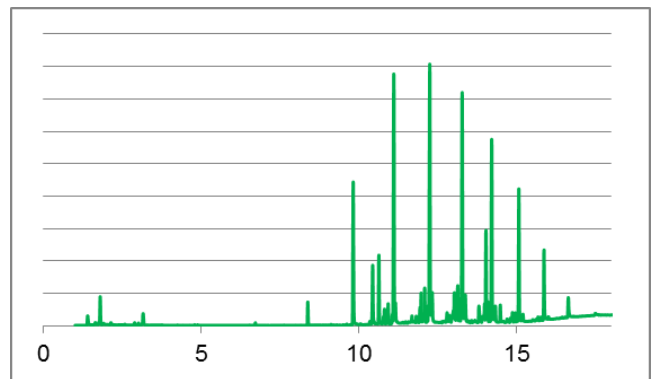


図7 無地部分の熱脱着分析結果

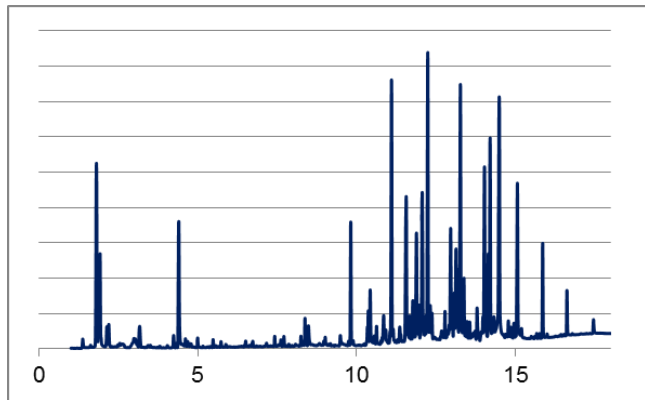


図8 印刷部分の熱脱着分析結果

4. 3 リサイクルPETシーートの白化

4. 3. 1 結晶化度の違いによる白化の可能性

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9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10)。これを不良品の白化部の測定結果(図9)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。

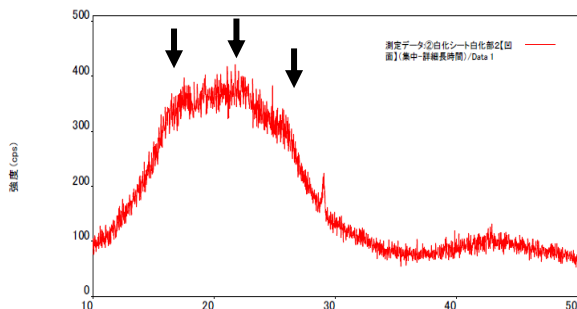


図9 不良品白化部のX線回折測定結果

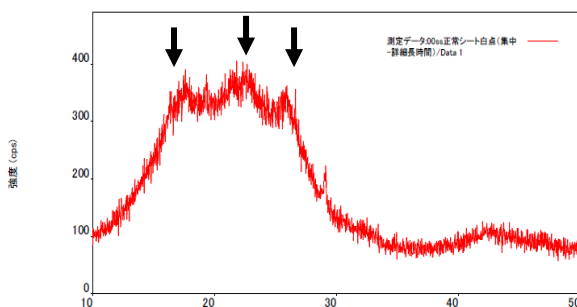


図10 規格品を加熱後急冷して結晶化させた部分のX線回折測定結果

4. 3. 2 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2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2 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

4. 4 熱的特性の測定結果

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

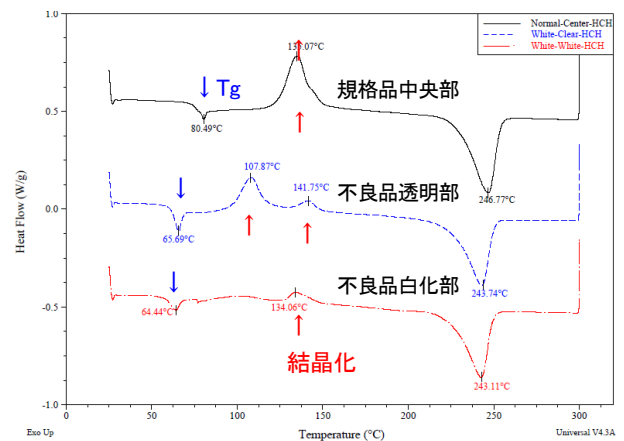


図11 DSC測定結果①(1st Run)

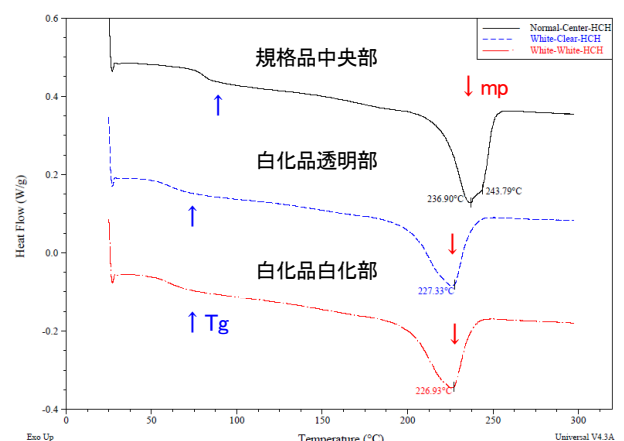


図12 DSC測定結果③(2nd Run)

1st Runにおける測定結果では、規格品は135.1℃に結晶化による発熱ピークが見られたが、不良品の透明部では107.8℃付近に大きな、141.7℃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134.1℃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80.5℃に認められたが、不良

品はいずれも65℃付近であった。融点(mp)はいずれも245℃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。

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℃付近であり融点は237℃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℃付近、融点が227℃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違が認められた。

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。

4. まとめ

熱分解ガスクロマトグラフ質量分析計を使用して、再生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。再生HDPE樹脂の熱脱着分析では、市販のバージン材には見られない多数の小さなピークが見られた。一方、再生LDPEの熱脱着分析では樹脂の酸化劣化の可能性を示す酢酸やアルコール、ならびに、樹脂に含まれる添加剤を推測可能な成分が検出された。

フィルムのリサイクル化における発火現象の原因究明を行った。印刷に用いられた樹脂から発生する酸化性の亜硝

酸により化学反応が促進されたことによる物と考えられた。

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った。白化は材料の結晶化によるものであり、不良品は規格品と比較して結晶化ピーク温度やガラス転移点が規格品よりも低下していることが分かった。

【謝 辞】

本研究を実施するにあたり、リサイクル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

To each problem which occurred about recycling of the plastic, these were analyzed using various analytical instruments and analysis and evaluation for generating cause investigation were performed.

Identification of composition of the plastic by a thermal decomposition gas chromatograph mass spectrometer (Py-GC/MS), an additive, and the quality of odor material. Composition of the plastic by an infrared spectrophotometer (FT-IR), the judgment of mixing of a foreign substance.

Measurement of the crystallizing point of the material by differential-scanning-calorimetry equipment (DSC), a glass transition point, and the melting point.

Knowledge was collected from examples which actually occurred, such as measurement of the degree of crystallinity by x-ray diffraction equipment.