

# プラスチック材料の品質向上技術の開発(第1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 ( I )  
- Development of quantification method of recycled PE and PP blending material-

Takahiro ADACHI, Takaaki KURITA and Shuichi ASAKURA

リサイクル材料の品質向上に寄与するために、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。まず含有率が明らかで、かつ均一なPE/PP混合サンプルを作製し、その後、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。混合サンプルは、バッチ式で混練することで量論比に近い割合のサンプルが得られた。また、DSCを用いてPEの吸熱量を測定した結果、比較的良好な精度でPE含有率を定量できる検量線が得られた。またIRにおいても透過法を用いて、PEとPPに由来するピークを測定することにより、良好な精度でPE含有率を算出する指標となる検量線が得られた。

### 1. はじめに

プラスチックによる海洋汚染問題が話題になる中、これまで以上に、プラスチックごみを減らし、リサイクルしていく循環型社会の形成が求められている。リサイクル材料はバージン材料と比較して、熱履歴の影響により物性が低下することがあるが、用途を選択することやバージン材料と複合することで品質を保っている。身の回りのプラスチックの中でポリエチレン(PE)とポリプロピレン(PP)は、買い物用レジ袋や農業用のフィルムなどの用途や、液体製品の容器などの多くの用途に使用され、プラスチック全体の半数の生産量を占めている。この広い用途故に、ペットボトルや卵のパックなどの分別しやすいものと異なり、様々な形態のものが廃棄される。2016年に排出された廃プラスチック899万トン中でも55.4%がPE、PPとなっていることから<sup>1)</sup>、特にPEとPPに関して廃プラスチックの中から選別し、物性を把握することは必然的にリサイクル率を高めることになる。

PEとPPはどちらも比重が1以下であるが、これ以外の大数のプラスチックは比重が1以上であるため選別は比較的容易である。PEとPPは同じオレフィン系高分子であるため、両者の分別は困難でも、PEとPPの混合材料をリサイクル材料として用いる場合もある。ただし、両者は融点等の物性が異なるため、それぞれの比率を定量化することは重要であり、この値はリサイクル材料としての物性や、バージン材料をどれ程加えて製品化するかなどの指標となる。現在の混合リサイクル材料中の定量は、凍結粉碎した粉末を有機溶媒に溶かし、核磁気共鳴装置(NMR)で測定する手法を用いるなどコストがかかる。従って、日常的に低コストで品質管理ができる手法が求められている。

そこで本研究では、PEとPPを原料にして、組成が明らかで均一なサンプルを作製し、プラスチック分析では最も一般的な示差走査熱量計(DSC)とフーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)を用いて、簡便に定量化する手法について

開発を行ったので報告する。

### 2. 実験方法

#### 2. 1 試験サンプルの作製

##### 2. 1. 1 熔融混練によるサンプル作製

PEとPPのバージン材料を所定の割合にドライブレンドしたものを、2軸押出機またはバッチ式の混練機を用いて溶解させて混合材料を作製した。PEはノバテック製HJ580(高密度PE)を、PPにはサンアロマー製PM900Aを用いた。

2軸押出機(Thermo Fisher Scientific製 Process11)では、装置の温度を180℃から200℃に設定して、回転数をそれぞれ50、100、150、200 rpmとしてサンプル作製を行った。

バッチ式の混練装置(Brabender製 PL2000)では、装置の温度を190℃、回転数を30 rpmとし、混練時間をそれぞれ5、15、30、45、60、90分としてサンプル作製を行った。

##### 2. 1. 2 凍結粉碎によるサンプル作製

ペレット状のPEとPPそれぞれを、凍結粉碎機(日本分析工業製 JFC-300)を使用して粉末状にした。その後、それぞれの粉末を以下の重量比になるように混合し、180℃に加熱した熱プレスでプレート状のサンプルを作製した。PEとPPの重量比については、PE:PP=10:90、30:70、50:50、70:30、90:10の5種類とした。

#### 2. 2 DSCによる評価

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℃まで昇温して溶解させた後、5℃/minで40℃まで冷却し、最後に5℃/minで再び200℃まで昇温した。分析は2回目の昇温時のPE、PPそれぞれの融解ピークの吸熱量について行った。測定サンプルは各作製条件につきそれぞれ5点とした。これにより得ら

れた値を元に近似直線を引き、未知試料の検量線として相応かどうかの検討を行った。それぞれの測定結果について、TA instruments製のTRIOSソフトウェアで解析を実施し、PEとPPの吸熱量の合計に対するそれぞれ吸熱量の割合の標準偏差を求めて評価した。

### 2.3 IRによる評価

2.1.1および2.1.2で作製したサンプルを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。サンプルは透過法を行える程度の厚さにするため、角度可変スライサー(日本分光製 HW-1)を用いて約10 μmの薄片状に加工した。サンプルはそれぞれの条件で5点作製して測定した。解析方法については、PEとPPがそれぞれ特有のピークを持つことが知られているため、PE由来のピークの強度(719 cm<sup>-1</sup>)とPP由来のピークの強度(841 cm<sup>-1</sup>)を比較することで検量線を作製し、評価した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 試験サンプルの作製手法の検討

2軸押出機およびバッチ式の混練で、PE:PP=10:90の重量比で作製したサンプルをDSCで測定した。それぞれの測定結果について、PEとPP合計の吸熱量に対するPEの吸熱量の割合(以下、PE率とする)を求め、吸熱量およびPE率の標準偏差について解析した結果を表1および表2に示す。

表1は2軸押出機により作製したサンプルの結果である。この手法ではPE吸熱量の各条件における5点の測定値のばらつきが標準偏差として約2から5と大きくなった。これは、PEとPPを所定の割合に保ったまま2軸押出機のスクリューに投入することが困難なためバラつきが生じ、また、PEとPPの流動性も異なるため、均一に分散したサンプルの抽出ができていないためと考えられる。

表1 2軸押出機により作製したサンプルのDSC測定結果

回転数 (rpm)	吸熱量(J/g)		PE率 (%)	標準偏差	
	PE	PP		PE吸熱量	PE率
50	17.4	76.1	18.4	5.3	4.7
100	12.6	82.7	13.2	2.2	2.0
150	17.2	83.7	17.0	3.2	2.5
200	12.1	83.0	12.7	4.3	4.2

表2はバッチ式の混練により作製したサンプルの結果である。いずれの混練時間においてもPE吸熱量のばらつきは標準偏差として1.2以下となった。2軸押出機の場合と比べ、バッチ式のためPEとPPの割合は投入割合と同じになり、5分以上の混練時間で均一なサンプルが作製できたものと考えられる。

表2 混練により作製したサンプルのDSC測定結果

混練時間 (分)	吸熱量(J/g)		PE率 (%)	標準偏差	
	PE	PP		PE吸熱量	PE率
5	13.1	85.0	13.4	0.7	0.9
15	13.6	83.6	14.0	0.6	0.4
30	13.7	85.0	13.8	0.5	0.3
45	13.8	86.2	13.8	1.0	0.9
60	13.6	81.5	14.3	0.6	0.4
90	12.3	79.5	13.4	1.2	0.9

### 3.2 DSCによるPE含有率の定量化

PE含有率を5 ~ 50 wt%と変化させたPE/PP混合サンプルをバッチ式の混練により作製し、DSC測定を行った結果を表3に示す。PE吸熱量およびPE率のどちらにおいても、PE含有率と正の相関があった。またPE吸熱量の値のばらつきは、低含有率側で比較的低く、高含有率側になると約2から4と比較的大きくなった。一方、PE率に関してはいずれのPE含有率においてもばらつきは小さくなった。

表3 PE含有率の違いによるDSC測定結果

PE含有率 (wt%)	吸熱量(J/g)		PE率 (%)	標準偏差	
	PE	PP		PE吸熱量	PE率
5	8.1	95.0	7.9	0.4	<0.1
10	16.8	81.2	17.2	0.4	<0.1
15	27.7	79.4	25.9	1.5	<0.1
20	37.0	74.0	33.3	0.9	0.1
30	56.7	63.8	47.1	2.2	0.1
40	77.4	55.4	58.3	1.9	0.2
50	94.6	44.3	68.1	4.2	0.1

次にこの値を使用し、PE含有率の簡便な定量化のための、PE含有率-PE吸熱量の検量線、およびPE含有率-PE率の検量線が得られないか調べた結果をそれぞれ図1、2に示す。なお、どちらの場合においても、PEが入っていないサンプルについてはPE吸熱量 = PE率 = 0であると考えられるので、原点(0,0)を通る一次の近似直線を算出した。

図1より、近似直線を作製したところ、PE含有率 = 0.5278 × PE吸熱量という式であらわされる直線が得られた。この近似直線のR二乗値は0.9987となり、簡便な測定手法としては良好な精度であると思われる検量線が得られた。

図2より、PE率に着目する場合、PE含有率が100 wt%の場合PPの吸熱ピークが存在しないためPE率=100となると考えられるので、表3の結果に(PE率, PE含有率)=(100,100)を加えて近似直線を作製した。その結果、PE含有率 = 0.8226 × PE率という式であらわされる近似直線が得られた。しかし、この近似直線のR二乗値は0.9211となり精度が悪く、また図2からも近似直線と実際の値に明らかなずれが生じている。このことから、PE率は測定値の

ばらつきは小さいものの、これから作製した一次式検量線でPE含有量を求めることは適当でないものと考えられる。

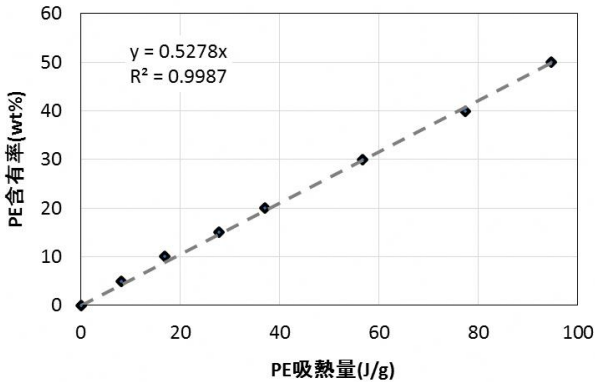


図1 PE含有率-PE吸熱量相関図

ト状にした時に場所によるバラつきがあることに起因すると考えられる。よって、凍結粉碎を用いた標準サンプルによる検量線作製は適していないと考えられる。

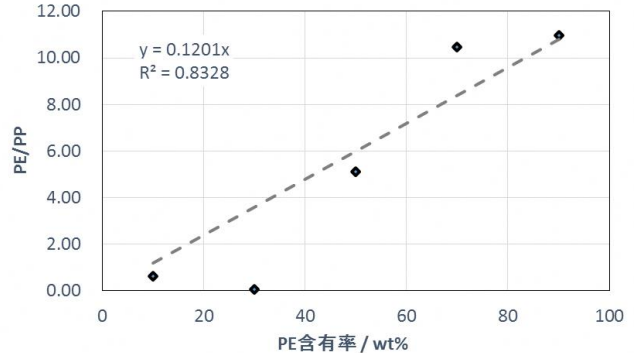


図3 PE/PPとPE含有率の関係(凍結粉碎)

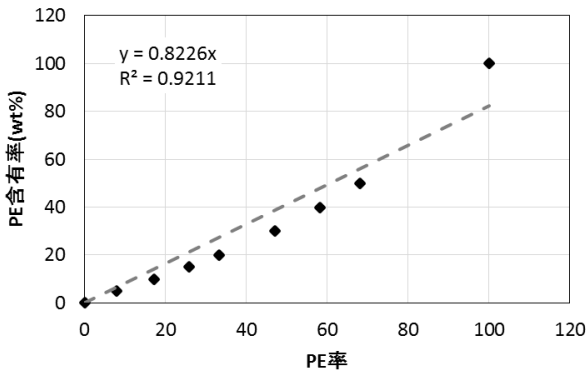


図2 PE含有率- PE率相関図

次に、2.1.1で作製したバッチ式の混練サンプルについて、IRにより評価した結果を表5および図4に示す。図4より、混練で作製したサンプルの近似直線のR二乗値は0.9989となり、精度の良い検量線が得られていると考えられる。

表5 混練を用いて作製したサンプルの透過法測定でのPE含有率依存性結果

PE含有量(wt%)	PE/PP
5	0.236
10	0.447
15	0.700
20	0.912
50	2.197

### 3.3 IRによるPE含有率の定量化

2.1.2で凍結粉碎を用いて作製したサンプルについて、IRにより評価した結果を表4および図3に示す。ここで表4のPE/PPは、PE由来のピーク(719 cm<sup>-1</sup>)の強度を、PP由来のピーク(841 cm<sup>-1</sup>)の強度で除したものである。

表4 凍結粉碎を用いて作製したサンプルの透過法測定でのPE含有率依存性結果

PE含有量(wt%)	PE/PP
10	0.6351
30	0.0500
50	5.0972
70	10.4733
90	10.9530

図3より、近似直線のR二乗値は0.8328となり、検量線としては精度の悪いものとなった。これは、PEとPPではガラス転移温度に差があることや(PE:-125℃、PP:-8℃)<sup>2)</sup>、それぞれのペレットの形状が異なるため、粉碎したPEとPPの粉砕物の粒径に違いがあり、この粉体を熱プレスでプレー

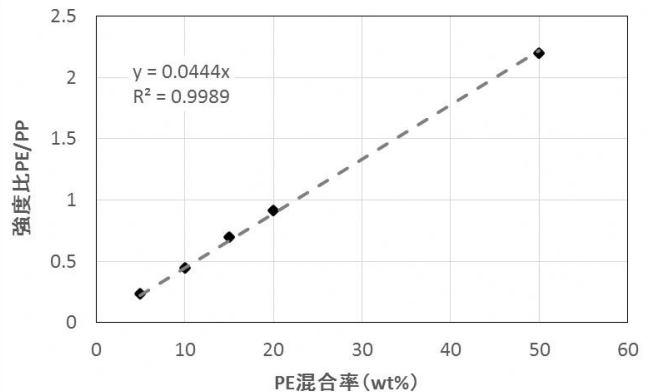


図4 PE/PPとPE含有率の関係(混練)

### 4. まとめ

高密度PE/PP混合サンプル中PEの含有量を簡便に定量化するためにDSCおよびIRにより評価した。PEとPPは、2軸押出機や凍結粉碎では量比にバラつきが出ることが分かった。一方、バッチ式の混練機で熔融混練することで、

近似直線のR二乗値が0.99以上の精度良い検量線を得ることができた。本手法を用いることで、未知のPE/PP混合物中のPEとPPの割合を同定できる可能性を示すことができた。しかしながら、今回PEとして高密度PEを用いたが、他に低密度PEや直鎖状低密度PE製の製品由来のリサイクル材料や、ポリスチレンやPETなど種々の樹脂が混ざる可能性もある。今後はこのような場合でも簡便に定量化できる手法の開発や、少量の異物であれば混入しても大きく物性を損なうことのないような添加剤等の探索、開発を進める予定である。

#### 【参考文献】

- 1) プラスチックリサイクルの基礎知識2018, pp.5, 一般社団法人プラスチック循環利用協会
- 2) 旭化成アミダス株式会社/「プラスチック」編集部 共著, プラスチック・データブック, pp.70, 株式会社工業調査会,1999