

プラスチック材料の品質向上技術の開発(第3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 (III)
ADACHI Takahiro*, KURITA Takaaki* and ASAKURA Shuichi**

リサイクル材料の品質向上のためには、含まれる樹脂の割合を低コストで簡便に測定できることが要求されている。本研究では、示差走査熱量測定(DSC)およびフーリエ変換赤外分光光度法(FT-IR)を使用した、ポリエチレン(PE)とポリプロピレン(PP)から成る混合樹脂のそれぞれの割合や、微量に含まれるポリスチレン(PS)を定量化することが可能かどうか調べた。その結果、PE 中に高密度ポリエチレン(HDPE)や直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)の3種が含まれている場合のPPとの混合材料では、特にLDPEの分岐による結晶化状態および、それに伴うブロードな融解ピークのバラつきに起因する誤差によって精度よく定量化することは困難であった。しかしながら、分岐をほとんど持たず融解ピークもシャープであるHDPEが主なPEの構成成分の場合は、良好な検量線が求められ、定量化が可能である結果が得られた。また、PE-PP混合材料のみならず、ポリスチレン(PS)が混合した試料についても、FT-IRにより簡易的な定量が可能であることも分かった。

1. はじめに

現在、身の回りのプラスチックの多くがリサイクルされ、プラスチック製品の原料として利用されている。特に一般家庭において多くの用途に使用されているポリエチレン(PE)およびポリプロピレン(PP)については、これら2種類のプラスチックが混合したものを再生材料として利用するケースが多い。このような混合材料の各成分の比率を定量することは、リサイクル原料としての物性を推定し、リサイクル製品の生産の際にバージン材をどの程度加えるべきか等の指標となる。この定量のため、現在は核磁気共鳴分光法(NMR)が主に用いられているが、この手法は費用が高額かつ、事前にペレットを凍結粉砕して粉体化し、さらにNMR測定用の有機溶剤に溶解させる等の手間がかかる。そのため、リサイクル関連企業等においては、コストダウンのためのより安価で簡便な定量手法が求められている。

そこで当所においては、平成30年度から示差走査熱量測定(DSC)およびフーリエ変換赤外分光光度法(FT-IR)を用いた手法について検討してきた。昨年度までは、まずDSCを使用して、PPと高密度ポリエチレン(HDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)の各種PEをそれぞれ混合させた成分既知の2種混合試料を測定し、各PEの融解時の吸熱量を解析することで、それぞれ直線性のある検量線を得た。また、FT-IRを使用して、PEとPP由来のスペクトルの強度比から検量線を作成し、リサイクル材中のPE含有率をNMR値と比較しても数%の誤差内で同定できることが確認できた。しかしながら、実際のリサイクル材にはPE、PPのほか少量のPSが含まれていることが多く、

品質管理の上ではポリスチレン(PS)の定量も必要不可欠である。

そこで本報では、実際のリサイクル材を想定し、HDPE、LLDPE、LDPEの各種PEが全て混合した成分既知のPE-PP試料を熔融混練によって作製し、DSCを用いてその融解の吸熱量からそれぞれの含有率を推定し得るか調べた。また、FT-IRを使用して、PEとPPが主成分のリサイクル材に含まれるPSを定量化する手法について検討した。

2. 実験

2.1 材料

バージン材として、以下のものを用いた。

- ・HDPE：ノバテック製 HJ580
- ・LLDPE：ノバテック製 UJ580
- ・LDPE：ノバテック製 LJ803
- ・PP：サンアロマー製 PM900A
- ・PS：PSジャパン製 HF77

リサイクル材には、岐阜リサイクルセンター提供のPEとPPが主成分のペレットを用いた。

2.2 PE-PP 3成分混合試料の作製

HDPE、LLDPE、LDPEのうち2種類のPEとPPを混合した試料を作製した。各試料は、まずPEとPPの重量割合を50:50とし、さらに2種のPEについての重量割合を10:40、20:30、30:20、40:10として、熔融混練によって計12種類の組み合わせの試料を作製したり。

2.3 PE-PP 4成分混合試料の作製

HDPE、LLDPE、LDPEの3種類すべてとPPを混合した試料を作製した。各試料は、まず前項同様にPEとPPの重量比を50:50とし、HDPE:LLDPE:LDPE=10:10:30、10:20:20、10:30:10、20:10:20、30:10:10の計5種類の試料を熔融混練によって作製した。

* 化学部

** 次世代技術部

2. 4 PS 定量用試料の作製

PS 定量用試料として、成分比率既知の HDPE-PP-PS 混合試料を作製した。HDPE と PP の比率は 1:1 とし、PS の添加率については、2、4、6、8、10 wt%とした。また、PP や PE のオレフィン系樹脂と PS との相溶性を高めるために、相溶化剤を添加した HDPE-PP-PS 混合試料も同様の方法で作製した。相溶化剤は、DYNARON 9901P (JSR 株式会社製) を用い、全量に対し 5 wt% となるように添加した。

2. 5 評価方法

DSC (TA instruments 製 DSC2500) を用い、2.2 および 2.3 で作製した PE-PP から成る混合試料の測定を行った。測定および解析方法は前報²⁾と同様に行い、90℃から 138℃の範囲での融解の吸熱量を求めた。各試料において得られた吸熱量の平均値を基に近似直線を引き精度について調べた。さらに、混合試料を DSC 測定して得られる吸熱ピーク温度より、HDPE、LLDPE、LDPE の含有割合を推定できるか検討した。

FT-IR (日本分光製、FT/IR-6200) を用いて 2.4 で作製した HDPE-PP-PS 混合試料および提供されたりサイクルペレットを測定した。角度可変スライサー (日本分光製、HW-1) で厚さ約 10 μm の薄片試料を作製し、透過法で測定した。解析には、PS の割合が異なるそれぞれの条件 10 点の平均値を用いた。得られたスペクトルの中で、PS 由来のベンゼン環における C=C 結合の伸縮振動の吸収ピーク (1601 cm⁻¹) と、PP 由来のメチル基とメチレン基の混成振動の吸収ピーク (841 cm⁻¹) の強度比を算出し、検量線を作成した。その検量線から PS の含有量を求めた。

3. 結果及び考察

3. 1 DSC による PE-PP 3 成分混合試料の測定

HDPE、LLDPE、LDPE の中から 2 種類と、PP を混合した試料について、DSC により求めた融解の吸熱量と PE 含有量の相関関係について調べた結果を図 1 から図 3 に示す。ここでは各試料に含まれる PE 種の一つの含有率を横軸に、PE に由来する融解の総吸熱量を縦軸にプロットした。図 1 および図 2 より、全体に占める PE の割合は 50 wt% であるが、HDPE の含有率が増えるに従って、総吸熱量が増えていることが分かる。また、図 3 より、LLDPE-LDPE-PP 系では、LLDPE の含有率が増えるに従って (LDPE の含有率が減少するに従って) 総吸熱量が増えていることが確認できた。いずれの場合も、PE の含有率と PE の吸熱量には良好な直線的な比例関係があることが分かった。以上より、PP の割合が分かっており、PE が HDPE、LLDPE、LDPE のどれか 2 種から構成される場合は、図 1~3 の検量線より、それぞれの PE の割合を算出できると思われる。

このことから、試料中に含まれる PE の種類が 3 種類になった場合でも、前報²⁾において PE-PP 2 成分試料よ

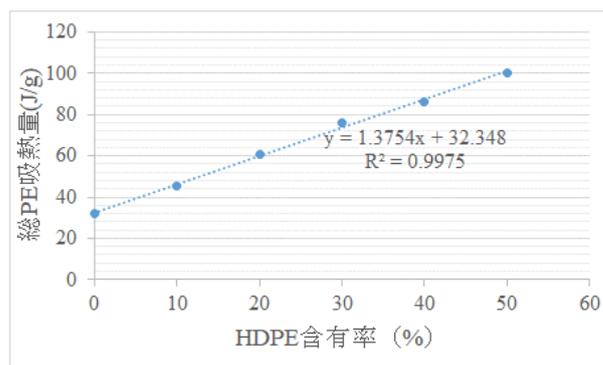


図 1 HDPE-LLDPE-PP 3 成分混合試料の PE 吸熱量

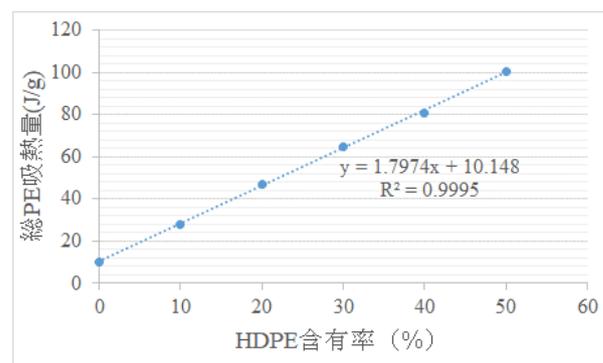


図 2 HDPE-LDPE-PP 3 成分混合試料の PE 吸熱量

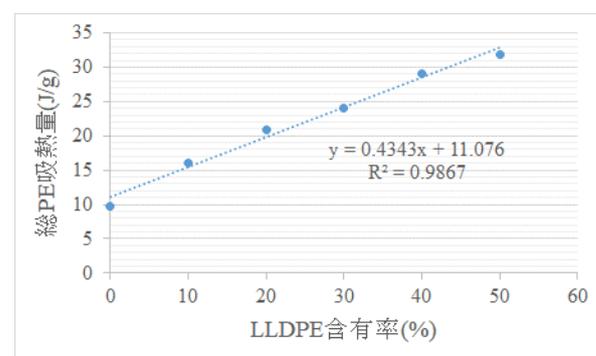


図 3 LLDPE-LDPE-PP 3 成分混合試料の PE 吸熱量

り求めた²⁾検量線を組み合わせることで、すべての PE の融解総吸熱量を推定できるのではないかと推測した。

3. 2 DSC による PE-PP 4 成分混合試料の測定

HDPE-LLDPE-LDPE-PP 4 成分のそれぞれの割合の混合試料について、DSC で測定した PE 由来の総吸熱量の結果を表 1 の「測定値」の欄に示す。3.1 と同様に、HDPE や LLDPE の割合が増えるにつれて、吸熱量も増加していることが分かる。PP の割合を 50 wt% に固定しても、PE が 3 種類では一本の検量線を作成することは困難である。よって前報²⁾の、PP-HDPE、PP-LLDPE、PP-LDPE の系で作成した検量線から求めた、下記①から③の各 PE 含有量と吸熱量の関係を表す近似式を用いて、総 PE 吸熱量を求めた。結果を表 1 の「計算値」の

欄に示す。

- HDPE 吸熱量(J/g) = 1.8941×HDPE 重量分率(%) …①
- LLDPE 吸熱量(J/g) = 0.3876×LLDPE 重量分率(%)…②
- LDPE 吸熱量(J/g) = 0.2893×LDPE 重量分率(%) …③

表1 HDPE-LLDPE-LDPE-PP 4成分混合試料のDSC測定結果および検量線から推測される吸熱量

HDPE:LLDPE:LDPE	測定値(J/g)	計算値(J/g)
10:10:30	33.8	31.5
10:20:20	38.8	32.5
10:30:10	42.1	33.5
20:10:20	51.9	47.5
30:10:10	68.6	63.6

どの試料においても、実測値と計算値に約6%から約20%の無視できない誤差が生じたため、PPおよび3種類のPEが混合した系ではDSCで各PEの含有量を同定することは難しいと言える。

HDPEは繰り返し構造のエチレンがほとんど分岐を持たず直鎖状に結合しているため、融解の吸熱ピークもシャープである。一方、LDPEについては、PEの中で最も分岐構造を多く持つため、結晶化するために規則正しく配列をする際に、その分岐構造の多い少ないにより配列しやすさが場所により異なると考えられる。このため、LDPEを融解する、つまり結晶化構造をほぐすために必要な熱量にばらつきが生じ、融解の吸熱ピークもブロードであった。LLDPEもモノマーがエチレンに重合した構造であり、LDPEと比べて分岐している分子鎖は短い、融解の吸熱ピークはHDPEと比べてブロードであった。従って、LDPEやLLDPEではDSCで吸熱量のピーク面積を解析する際に誤差が発生しやすいと考えられる。前報の結果からも、HDPE-PP混合試料およびHDPEが存在する混合試料については、PE含有率と吸熱量の関係について良好な比例関係が見られたが、LDPE-PP混合試料およびLDPEが存在する混合試料については、PE含有率と吸熱量の関係にバラつきがあった。本報においても、LDPEやLLDPE、特に分岐の多いLDPEがPEの主成分を占める場合において発生する誤差によって定量性が悪くなっていると予想できる。

3.3 DSCによるピーク温度の検討

2.2で作製した試料のうち、定量化する際の誤差要因として最も影響が大きいと考えられるLDPEが含まれないHDPE-LLDPE-PP 3成分混合試料について、融解ピークの温度を測定し調べ、HDPE含有量との相関関係を調べた結果を図4に示す。この結果、融点が高いHDPEの含有量が増加すると、混合PEの吸熱ピークもそれに従い高く測定されるという正の相関が得られた。

このことから、DSCによる吸熱ピーク温度を利用することで、各PE種がどのような割合で含まれているか

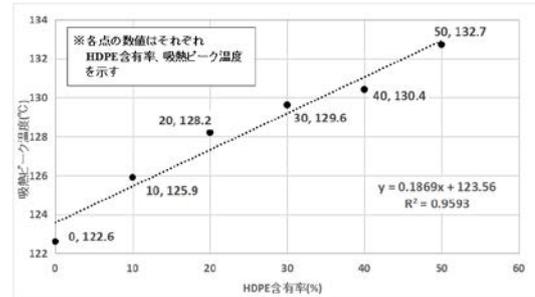


図4 HDPE-LLDPE-PP 3成分混合試料のHDPE含有率と吸熱ピーク温度の関係

を推定できる可能性が示唆された。FT-IR分析においては各PE種のシグナルは等価であり、また他の分析手法でも各PE種を見分けることは難しいと思われるため、DSC測定によって融点や吸熱ピーク面積を調べることは、各種PEの構成割合の同定もしくは見当を付けるための有効な手段と成りうると思われる。

3.3 IRによる検量線の作成

2.4で作製したHDPE-PP-PS混合試料(相溶化剤添加なし)について、IR測定結果を表2および図5に示す。図5より、検量線のR二乗値が0.9473となったことから、強度比とPS混合率の間に相関関係があることは示唆されるが、定量を行うには精度が不十分であった。主な原因として、PSがうまく混練されておらず、測定試料内に局所的に存在していた可能性が考えられる。樹脂材料は、種類によって固有の溶解度パラメーター(SP

表2 PE-PP-PS混合試料(相溶化剤添加なし)におけるIR測定結果

PS含有量(wt%)	強度比PS/PP(-)
2	0.03561
4	0.06155
6	0.08647
8	0.09685
10	0.14620

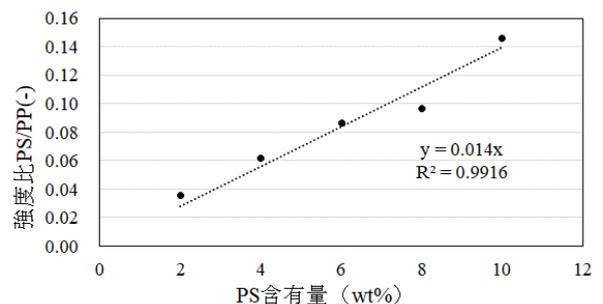


図5 PE-PP-PS混合試料(相溶化剤添加なし)から得られた検量線

値)を持っており、この値に近いほど相溶性があると一般的に判断されている。本研究で使用した樹脂材料に関しては、SP値がPE < PP < PSとなっており、PEとPSはPEとPPよりも相溶性が悪いと判断される。この要因から、本試料においてPSの混練不良を引き起こし、強度比に影響を与えることで検量線の精度が落ちたと考えられる。

次に相溶化剤をHDPE-PP-PS混合試料の全量に対して5wt%添加したものについて、IR測定した結果を表3および図6に示す。図6より、検量線のR二乗値が0.9937となった。相溶化剤添加なしと比べると大きく精度が向上しており、相溶化剤がうまく機能したことが分かる。この相溶化剤は分子構造中にベンゼン環を有し、また直鎖のアルキル基を有している。この2つの構造によりPEとPP、PSの相溶性を高めたと考えられる。よって、PSが均一に分散したことによりバラつきが減り、精度の向上につながった。さらに精度を向上させるためには、相溶化剤の添加量や混練手法の最適化が挙げられる。この検量線を用いて、実際のリサイクル材において、PS含有量の算出を行った。

表3 PE-PP-PS混合試料(相溶化剤添加あり)におけるIR測定結果

PS含有量(wt%)	強度比PS/PP(-)
2	0.2023
4	0.2744
6	0.3343
8	0.4056
10	0.4482

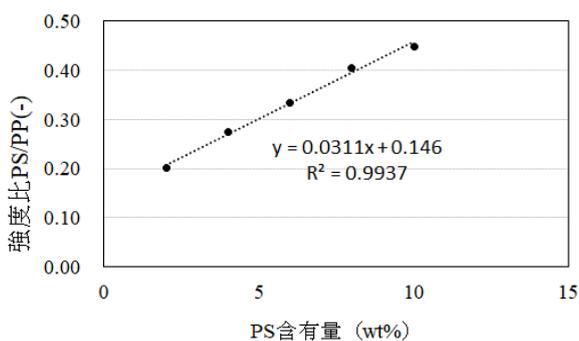


図6 PE-PP-PS混合試料(相溶化剤添加あり)から得た検量線

3. 4 リサイクル材中のPS含有率の算出

相溶化剤の分子構造にはベンゼン環が含まれ、これはPSの強度比に影響を及ぼす。従って、相溶化剤ありの検量線を用いるために、リサイクルペレットにも同様に相溶化剤を5wt%添加して、溶融混練によって作製した試料をIRで測定した。表4に2種類のリサイクル材の

表4 リサイクル材におけるPS含有量算出結果

	PS/PP 平均値	PS含有率 (%)	NMR結果 (%)	誤差(%)
A	0.481	10.8	11	-0.2
B	0.528	12.3	12	0.3

PS含有率の測定結果を示す。NMR測定結果と比べても誤差平均が0.25%であり、精度良くPSを定量できることが分かった。ただし、本手法では相溶化剤を添加するという工程が新たに必要になるが、IR測定はNMR測定に比べて安価な分析であるため、優位性はあると言える。

今回の手法では、HDPE-PP-PSの系で作成した検量線を用いれば、未知なリサイクル材に対し、良好な定量化が可能であったが、リサイクル材の成分は、回収する市町村によって異なるため、適用可能か調べる必要がある。さらに、リサイクル材にポリエチレンテレフタレート樹脂(PET)が含まれていた場合、PETにもベンゼン環が含まれているため、解析結果に影響が出る。あくまで、PEとPPのリサイクル工程でPETの混入が想定されない場合において、本手法の使用が望ましい。

4. まとめ

3年間にわたり、リサイクル材料を試料に想定したDSCおよびFT-IRによる定量手法の開発を実施してきた。その結果、DSCは、HDPE、LLDPEおよびLDPEを融点の違いから同定することは可能であるが、それぞれの融解ピークは結晶構造に影響し、特に分岐の多いLDPEが含まれる材料では、誤差が大きくなり、定量精度が悪くなることが分かった。HDPEがPEの主成分を占める場合では、PPとの混合材料を良好に定量化することは可能であると考えられる。一方、FT-IRは各種PEをスペクトルから同定および定量することは困難であるが、PPやPSなど異なる樹脂が混在した場合は容易に同定でき、検量線を作成することで、従来のNMRを用いた手法と比較して、簡便で安価に定量化することが可能であることが分かった。

【謝辞】

本研究を実施するにあたり、リサイクル材料を提供いただきました株式会社岐阜リサイクルセンター様に心より御礼申し上げます。

【参考文献】

- 1) 足立, 栗田, 浅倉, 岐阜県産業技術センター研究報告 No.13, pp10-13, 2019
- 2) 足立, 栗田, 浅倉, 岐阜県産業技術総合センター研究報告 No.1, pp37-40, 2020