廃プラスチックの再利用技術の研究

中野欽章* 小熊広之* 門井英雄*

Research on Recycling Technology of Waste Plastic

NAKANO Yoshiaki*, OGUMA Hiroyuki*, KADOI Hideo*

抄録

PE/PP系の印刷を含む多層フィルムから有機溶剤を用いてこれらを分離し、回収したポリマーフィルムを有効利用する方法について検討を行った。多層フィルムが剥離を起こす現象は、接着剤の溶解の可否で決まり、THFを用いて容易に剥離を起こすことができた。印刷面でない方のフィルムは、広い条件でほぼ純粋なポリマーとして高い回収率になり、本研究での操作が簡便であることから、コスト面においてもマテリアルリサイクルに適応する可能性を見出した。

キーワード:廃プラスチック,包装フィルム,リサイクル

1 はじめに

現在、生産されているプラスチックの中で消費量の多い種類から3つ挙げると、ポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、そしてポリ塩化ビニル (PVC)である。これらでプラスチック生産量の7割以上を占めているが、その多くはフィルムとして利用されている。製品としての役割を終えた後リサイクルする傾向は年々強くなっており、その影響で廃プラスチック処理量は増加し続けている。

近年、リサイクルの方法として、サーマルリサイクルが主流になっている。このことは、リサイクル手法におけるライフサイクルアセスメント(LCA)評価の上で他のリサイクル手法よりも有利であることと同じ方向であるい。しかしながら、結局は焼却することと同じであり、将来化石燃料の資源が枯渇する可能性も考慮すると、製品としてリサイクルを行うマテリアルリサイクル(以下、

MRと記す)を推進する動きが出てくることが十分考えられる。本研究では、包装に用いたフィルムを再び製品に戻すMRの実現に向けて、その処理方法について検討を行った。MRの難点として、コストが莫大にかかることが挙げられる。よってLCA評価の上でも不利になるが、逆に言えばコストを下げる技術ができれば、製品を製品でリサイクルできるため、有効な手法になると考えられる。本研究ではコストを抑えるため、できるだけ簡便に行う方法を考案した。

2 実験方法

2.1 試料

本研究で使用したフィルムは、実際に製品になる包装材を使用した。フィルムは印刷があり、組成については 3.1 で詳述するが複数ポリマーの関係する多層構造になっている。フィルムは 2~3mm×30mm 程度にカットした。

2.2 剥離実験

多層フィルムから溶剤を用いてポリマーを剥離 することの検討を行った。剥離の条件として、フ

^{*} 生產技術部

ィルムを常温で1日浸漬させ、剥離の有無を確かめた。使用した有機溶剤はn-ヘキサン、トルエン、アセトン、IPA(イソプロピルアルコール)、THF(テトラヒドロフラン)である。なお、剥離後は印刷を含む方のフィルムをフィルムA、印刷を含まない方のフィルムをフィルムBとした。

2.3 フィルム、抽出物の定性分析

2.2 の実験において、溶剤で抽出された物質の 定性分析を FT-IR (㈱パーキンエルマー製 Spectrum2000) で行った。測定方法は KBr 法を 採用した。また処理前フィルム、フィルム A,B の分析について DSC (㈱リガク製 DSC-8230) を 中心に行った。

2.4 溶剤によるポリマーの回収方法

多層フィルムは、1 次処理として有機溶剤を用いて剥離させた。その後フィルム B を回収するためにフィルム A を分離するが、PE と PP は密度が非常に近いため、比重分離ができない。そのため、フィルム A,B よりも密度の小さい溶剤(アセトン、エタノール等)の中で金網かごを篩いの要領で分離した。分離は手作業で行い、15分を限度に行った。

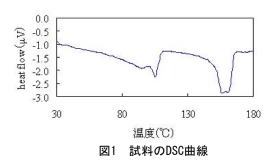
2.5 回収ポリマーの評価

回収したフィルム B については、その重量を量り、回収率を求めた。回収率は、2.2 で得られたフィルム B を基準とした。また、フィルム B の汚れ具合について DSC の融点測定から検討を行った。

3 結果及び考察

3.1 試料の組成分析

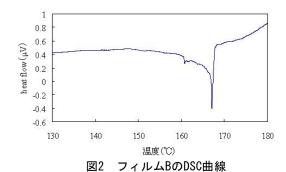
はじめに、未処理フィルムの組成についてDSCとFT-IRを用いて分析した。図1に試料のDSC曲線を示す。これより、低融点側でPE、高融点側でPPの存在を確認した。FT-IRの測定を併用したところ、それ以外のプラスチックは融点として検出されず、PE/PP系の多層フィルムであることを確認した。



(30°C→180°C、昇温速度10°C/min)

3.2 多層フィルムの剥離プロセス

2.2 の実験において、溶剤で多層フィルムの剥離ができたのは THF のみであった。剥離後、印刷のないフィルム B は透明である。図 2 にフィルム B の DSC 曲線を示す。これよりフィルム B は PP のみであり、PE と分離できていることが判明した。以降の実験は溶剤に THF を採用して進めていくことにし、このフィルム B をリファレンスとした。



(30°C→180°C、昇温速度10°C/min) また、フィルムを剥離した際の抽出物の FT-IR スペクトルを図3に示す。

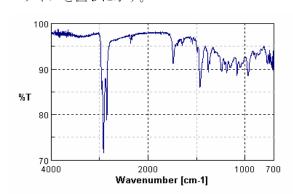


図3 抽出物のFT-IRスペクトル

これより、抽出物はエステル系の接着剤であると推測した。即ち、フィルム A,B 間に接着層がある構造で、これを THF が溶解し剥離が行われていることが明らかになった。

複数ポリマーを含む多層フィルムとしては、本研究で行った系の他にも PE/PET 系や PE/ナイロン系の多層フィルム等が存在する。これらの分離操作については今後の課題となったものの、本研究の剥離は層間の接着剤を溶解する方法であるため、他の系にも応用できると考えられる。また、2種のポリマーの比重が異なる場合は、剥離後に比重分離が可能であるため、本研究の実験操作よりも容易に回収できると考えられる。

3.3 ポリマーの回収率

フィルム B を回収するための 1 次処理条件として、THF の温度と浸漬時間を因子にとって検討した。処理温度は 50℃を基準にし、浸漬時間は 2,5,15 分とした。また 40℃,60℃の条件でも浸漬時間 5 分で行った。別途、リファレンスも処理前フィルムとフィルム B の重量比を算出し、リファレンスを基準に各条件のフィルム B の含有率を算出した。結果を表 1 に示す。また、2.4 の操作で分離しきれずに残ったフィルム A の重量を、初期重量との重量%表示で付記する。

表 1 フィルムBの回収率

	X 1	7 1 77 —		<u> </u>
	温度	浸漬時間	回収率	フィルムA
	(\mathcal{C})	(分)	(%)	(%)
条件1	50	2	100	6.3
条件2	50	5	90.9	3.7
条件3	50	15	91.7	5.1
条件4	40	5	93.4	0
条件5	60	5	97.3	2.4

この結果より、40℃で行った場合、2.4 の操作で完全にフィルム B だけが取り出せた。また、若干の傾向の差は見られるが、どの条件においても回収率は 90%以上であった。条件 1 では不純物の影響で回収率の計算では 100%になったが、分離もしづらいためにフィルム A の重量も多くなった。ここで若干残ったフィルム A については、手作業で除くことにした。

3.4 回収ポリマー中の不純物の評価

3.3 で算出された回収率のみでは、フィルム B に含まれる不純物がわからない。図 4 はリファレンスと条件 1 で得られたフィルム B である。条件 1 で得られたフィルム B には、表面に白い付

着物が相当付いており、これが回収率の正の誤差につながっていると考えられる。FT-IRで測定したところ、エステル系接着剤と近いスペクトルが得られたため、ポリマー間の剥離を行った際に残存したものと考えられる。



図4 回収したフィルムBの比較 (左: リファレンス、右:条件1)

ところで、不純物が存在する時にはポリマーの融点が下がることが知られている²⁾。ファントホッフの純度式を式(1)に示す。

$$T_s = T_0 - RT_0^2 \frac{X}{\Delta H} \cdot \frac{1}{F} \qquad \cdots (1)$$

 T_s : 測定点の平衡温度、 T_0 : 純粋な主成分の融 点、R: 気体定数、X: 不純物のモル濃度、

 ΔH : 純粋な主成分の融解熱量、F: 融解分率 また融解時はF=1 となるので、 T_m を試料の融点 とすると式(2)として表される。

$$T_m = T_0 - RT_0^2 \frac{X}{\Lambda H} \qquad \cdots (2)$$

式(1)(2)より、リファレンスの融点を T_0 とすると、不純物が多くなると試料の融点が下がることがわかる。表 2 に、リファレンス及び各条件で得られたフィルムBの融点を示す。

表 2 フィルムBの融点

	融点			
	(\mathcal{C})			
リファレンス	167.1			
条件1	165.3,166.2			
条件2	164.7,166.9			
条件3	164.5,165.1,167.0			
条件4	164.2,166.3			
条件5	166.6			

3.5 熱プレスによる異臭の有無

マテリアルリサイクルへの適用を検討するた

め、フィルム A,B を 200℃でプレスし、異臭の有無について検討した。

その結果、プレス後のフィルム B には異臭がなかったが、フィルム A からは異臭が発生した。従って、フィルム B はマテリアルリサイクルに適用できる可能性があると判断した。フィルム A についてはサーマルリサイクル等の他のリサイクル手段、もしくは埋め立てを行う方が向いていると考えられる。

4 まとめ

(1) 多層フィルムの剥離

通常の機械操作では極めて難しい多層フィルムによるポリマー間の剥離操作が、有機溶剤と温度、浸漬時間によって容易に可能であることが判明した。

(2) ポリマーの回収

比重の近い2種のポリマーを、物理的操作によって分離し、高い回収率を得ることができた。

(3) リサイクルの適用

本研究で得られたフィルム B については、マ テリアルリサイクルに適用できる可能性がある。 具体的にはフィルム等が考えられる。

(4) 処理コスト

本研究の使用溶剤と実験操作は簡便であるため、PETのケミカルリサイクル等と比較しても安くなると考えられる³⁾。本研究の方法はあくまでもラボスケールの議論であるため、実際に大量の処理を行うことについては、今後の課題であると位置づけている。

以上より、本研究では簡便にマテリアルリサイクルを行うための方法を考案した。本研究が分離しづらい PE/PP 系であることから課題も出てきているが、分離方法などを改善していくことで対応していきたい。

参考文献

1) 西谷吉憲:最新プラスチックリサイクル技術 動向,M&E 国際情報技術誌,5,(2005)156-164

- 2) 高木定夫,熱測定,9,124(1982)
- 3) 草川紀久:よくわかるプラスチックリサイクル,工業調査会,(1999) 188-191