

熱硬化性プラスチック産業廃棄物のリサイクル

*Recycling of Thermoset Industrial Wastes*大西 均* 水谷 潔** 木本 正樹*
Hitoshi Ohnishi Kiyoshi Mizutani Masaki Kimoto浅尾 勝哉* 吉岡 弥生* 奥村 俊彦**
Katuya Asao Yayoi Yoshioka Toshihiko Okumura

(1997年10月24日受理)

キーワード：プラスチック産業廃棄物，ケミカルリサイクル，不飽和ポリエステル樹脂，ウレタン樹脂，ポリ塩化ビニル，低温熱分解，分解生成物，ポリマーアロイ化

1. はじめに

大阪府においては，プラスチック関連企業の事業所数，出荷額は全国の約10%を占めているが，プラスチック産業廃棄物の回収あるいは廃棄処理にかかるコストが企業にとって大きな負担となっている。プラスチック産業廃棄物は，使用されている材料の種類が多く，それぞれの材料に対応した有効再利用法を開発する必要がある。

廃プラスチックのリサイクルとしては，図1¹⁾に示すように，マテリアルリサイクル(再使用&再利用)，ケミカルリサイクル(化学分解，モノマー回収，熱分解)，エネルギーリサイクル(焼却・熱回収利用，固形燃料化)が考えられる。

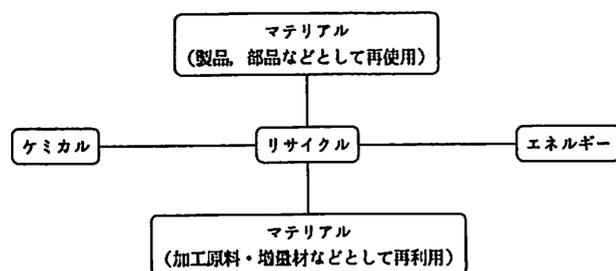


図1 廃プラスチックのリサイクル

ポリエチレンやポリプロピレン，PETなどの熱可塑性

* 材料技術部 高分子材料グループ

** 材料技術部 プラスチック技術グループ

プラスチック廃棄物の場合には，マテリアルリサイクルを中心にいずれのリサイクル方法においても対応が可能となりつつある。しかし，ポリ塩化ビニルやポリ塩化ビニリデンのような含塩素系プラスチックの場合には，熱分解によって大量の塩化水素ガスを発生し，さらに焼却条件によってはダイオキシンなど毒性の高い塩素化合物生成の恐れがあるため²⁾，大量に発生する含塩素系プラスチック廃棄物の処理に苦慮しているのが実状である。

しかし一方では，含塩素系プラスチックの熱分解によって発生する大量の塩化水素ガスには，他の樹脂の分解を促進する効果が期待できる。

他方，熱硬化性プラスチック廃棄物は不溶不融のため，リサイクルや減容化が容易でなく，現時点では粉碎による充填材としての再利用あるいは乾留，熱分解等による有効成分の回収が検討されているが，まだ実用化までには至っていないという状況にある。

今回の実験では，不飽和ポリエステル樹脂及びウレタン樹脂といった，分子内に結合としては比較的切れやすいエステル結合を有している熱硬化性樹脂と分解促進効果が期待できるポリ塩化ビニルを共存させて熱分解反応を行った。そして，マイルドな分解反応(250℃という低温で，ダイオキシンが発生しない)における，より多くの有用な分解生成物の回収並びに分析技術について検討した。さらに，分解生成物の有効利用を目的として，不飽和ポリエステル樹脂の分解生成物を用いた各種ポリマーアロイの調製を行い，その諸特性についても同時に検討したので，その結果を報告する。

2. 熱硬化性プラスチックの低温熱分解

ユリア樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂などの熱硬化性プラスチックの場合には、分解温度を500℃以上に上げてても不揮発物が約20～50%発生することから(図2)³⁾、より優れた分解技術の開発が望まれている。

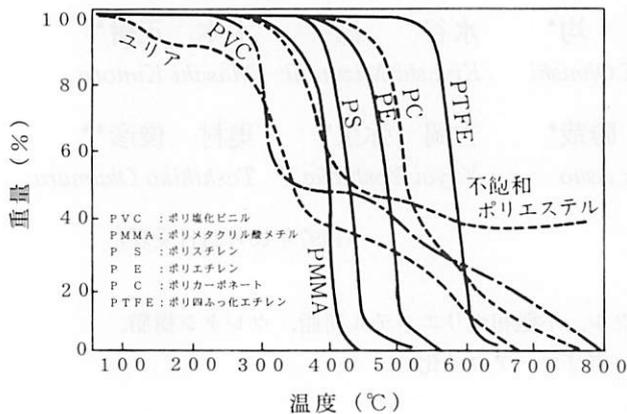


図2 プラスチックの熱分解曲線

ポリ塩化ビニルは、250～350℃で側鎖において徐々に脱塩化水素反応による二重結合が生成し、ひき続き連鎖反応による脱塩化水素が起こり、ほぼ定量的に反応が進行して最後に主鎖に基づくポリエチン構造が残るとされている。

図3及び図4に、塩化水素発生源として使用したポリ塩化ビニルの、空気中/昇温条件(10℃/min)及び空気中/定温条件(250℃)での熱重量曲線を示す。

図3より、側鎖の分解反応が276℃から始まり350℃で急激な重量減少は終了し、その時の重量減少が63.5%であることがわかる。ポリ塩化ビニルから塩素が100%脱

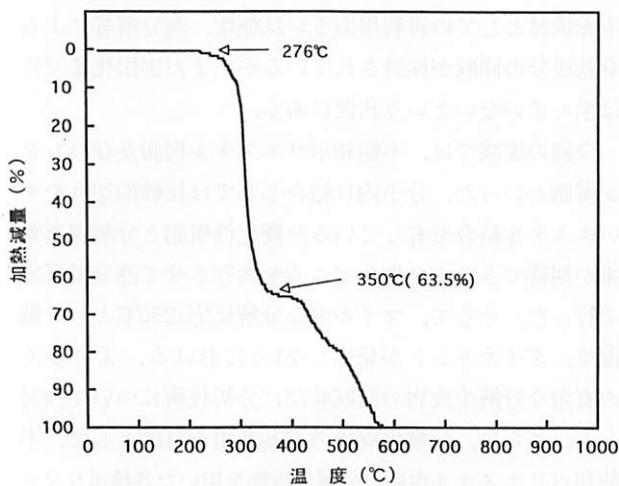


図3 ポリ塩化ビニルの熱重量曲線 (昇温)
昇温速度: 10℃/分 (空気中)

離した場合の重量減少は58.4%であることから、ポリ塩化ビニルの脱塩化水素反応は、ほぼ完了し、さらに主鎖の分解が起こっているものと考えられる。

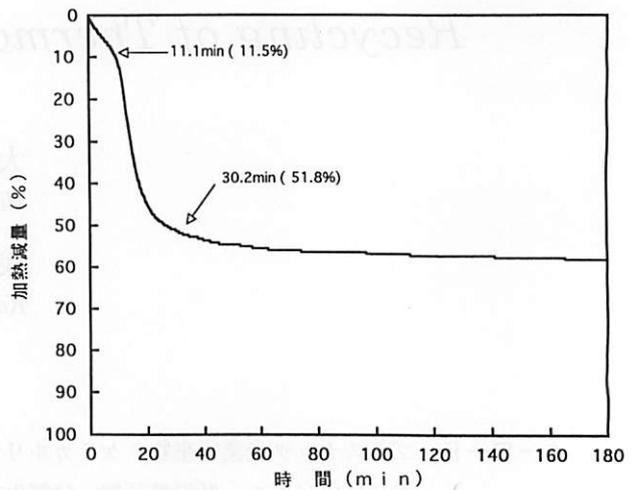


図4 250℃におけるポリ塩化ビニルの熱重量曲線(空気中)

また図4の場合には、250℃で約11分の加熱により側鎖の脱塩化水素による連鎖反応が開始し、約30分で連鎖反応が終了することが理解できる。その時の重量減少が52%であることから、ポリ塩化ビニルの脱塩化水素率は89%と考えられる。なお分子中には塩素が残存しているが、250℃ではこれ以上脱離しないものと思われる。

そこで今回の実験では、不飽和ポリエステル樹脂あるいはウレタン樹脂粉末50gとポリ塩化ビニル粉末50gの混合物を、300mlセパラブルフラスコに入れ、250℃で30分間加熱した後、さらにポリ塩化ビニル粉末50gを加え250℃で1時間加熱した。発生した揮発留分及び塩化水素ガスはトラップによって捕集した。図5に、不飽和ポリエステル樹脂の熱分解装置を示す。

なお、実験には一般用グレードの不飽和ポリエステル樹脂を使用した。その原料配合比は、無水フタル酸:無

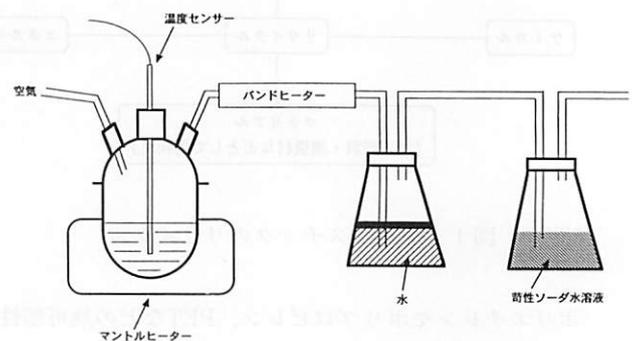


図5 不飽和ポリエステル樹脂の熱分解装置

水マレイン酸：プロピレングリコール：エチレングリコール：スチレン=1：1：1：1：1.5(モル比)=27.5：18.21：14.12：11.53：28.59(重量比)である。

また、ウレタン樹脂の原料の配合比は、ポリオール：MDI(ジフェニルメタンジイソシアネート)=1:1(重量比)である。

3. 分解生成物の回収及び分析

各種分解生成物については、溶媒分別法、抽出法、昇華法、再結晶法等によって分離・精製を行った。各成分については、熱重量測定(TGA)、示差走査熱量測定(DSC)、高速液体クロマトグラフィー、フーリエ変換赤外分光分析(FT-IR)、ガスクロマトグラフィー、塩素イオン分析等によって分析を行った。

(1) 不飽和ポリエステル樹脂

分解生成物の抽出・分離のステップを図6に示す。

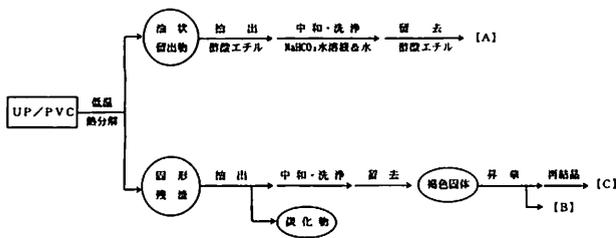


図6 不飽和ポリエステル樹脂(UP)分解生成物の分離

分離成分[A]のFT-IRスペクトル、TGA曲線及び高速液体クロマトグラムを図7～9に示す。

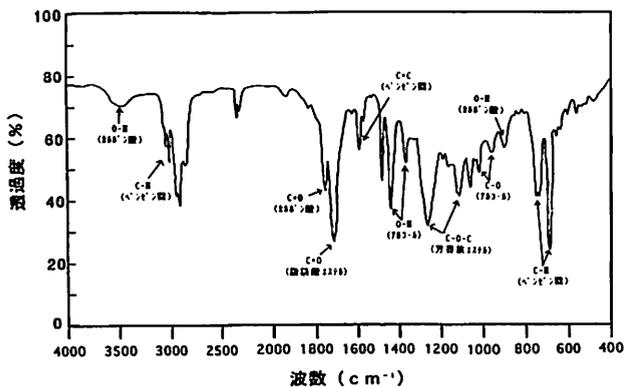


図7 分離生成物[A]のFT-IRスペクトル

FT-IRスペクトルからは、カルボン酸やアルコール、脂肪酸エステル、芳香族エステル並びにベンゼン環に基づく赤外線吸収が認められることから、カルボキシル基や水酸基を含むモノマー類や低分子量のスチレンオリゴマーが含まれていると考えられる。

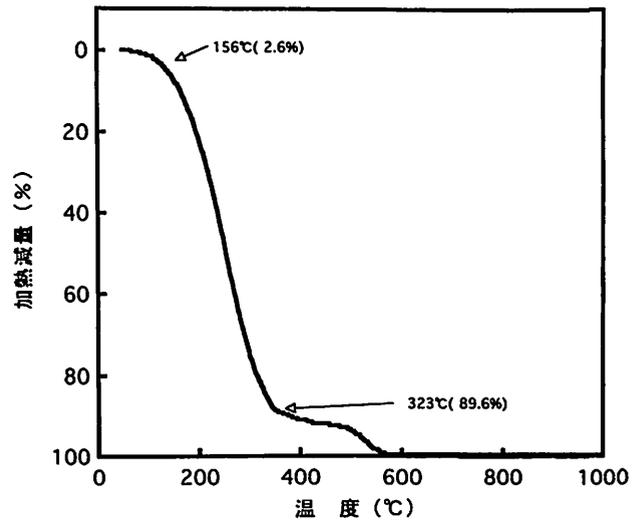


図8 分解生成物[A]の熱重量曲線

またTGA曲線では、150°C付近から揮発が始まり、320°C付近で終了しており、モノマー類や比較的低沸点のオリゴマーなどが混在していると考えられる。

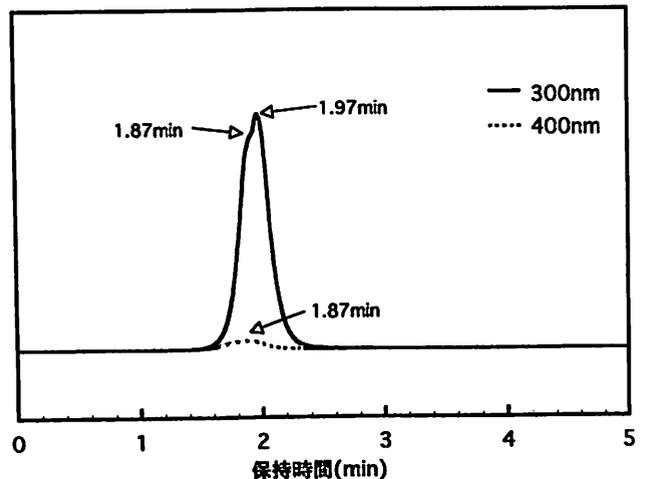


図9 分解生成物[A]の高速液体クロマトグラム

高速液体クロマトグラムの場合、紫外光である300nmの測定では、保持時間1.87分及び1.97分に完全には分離せず重なっている2本のピークが観察され、同条件での400nmの可視光領域の測定では、1.87分にブロードで小さな単一ピークのクロマトグラムが得られた。

出発原料である無水フタル酸(標準品)のクロマトグラム(図10)の場合、300nmの測定において保持時間1.85分に鋭い単一ピークが見られることから、図9の300nmの測定での保持時間1.87分のピークは、無水フタル酸によるものであり、1.97分のピークはFT-IR及びTGAの分析結果から、スチレンオリゴマーによるものであると考えられる。

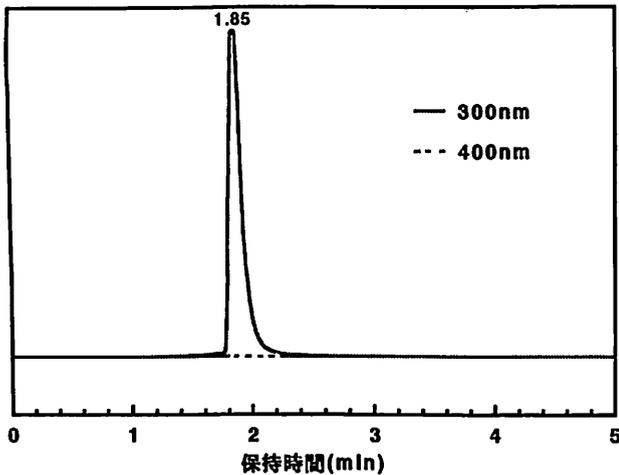


図10 無水フタル酸の高速液体クロマトグラム

以上の結果から、[A]は無水フタル酸やスチレンなどのモノマー類、末端にカルボキシル基または水酸基を有するスチレンオリゴマー及びタール成分の混合物であると考えられる。

次に、[B]についても同様の分析を行ったところ、[A]と比べて分子量の大きいスチレンオリゴマー及び無水フタル酸が主成分の混合物であることがわかった。そして、[C]については、FT-IR、DSC及び高速液体クロマトグラムによる測定結果が、無水フタル酸(標準品)と一致することから高純度の無水フタル酸であることがわかった。

各成分の回収量及び塩素含有率を表1に示す。

表1 不飽和ポリエステル樹脂の分解生成物

回収成分	分離状態	分解生成物	回収量	塩素含有率
[A]	褐色液体	低融点のモノマー スチレンオリゴマー	4.9% (9.8%)	2.15%
[B]	褐色固体	高分子量スチレンオリゴマー 無水フタル酸等のモノマー	13.5% (27.0%)	1.45%
[C]	無色結晶	無水フタル酸 マレイン酸(微量)	1.1% (2.2%)	0.00%
残渣	黒褐色固体	炭化物(若下の未分解物を含む)	27.5% (55.0%)	2.65%

[分離・回収操作に伴うロス分は、3g (6%)]

不飽和ポリエステル樹脂とポリ塩化ビニル共存下での熱分解は、分解温度が250℃という低温にもかかわらず不飽和ポリエステル樹脂の45%が分解生成物として回収可能であり、また減容化の観点からも有効であると思われる。

(2) ウレタン樹脂

分解生成物の抽出・分離のステップを図11に示す。

FT-IR及びTGAによる分析結果から、分離成分[D]は分子内に水酸基を多く含む化合物であり、常温から揮発が始まり280℃付近で終了することがわかった。

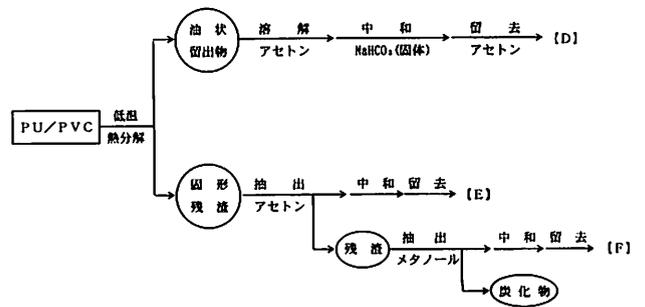


図11 ウレタン樹脂(PU)分解生成物の分離

次に、ウレタン樹脂の合成原料に用いたポリオールと[D]の熱分解ガスクロマトグラムによるパイログラムを図12及び図13に示す。

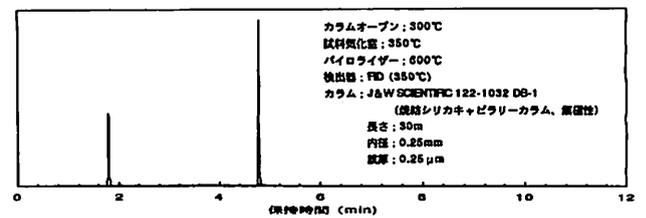


図12 ポリオールのパイログラム

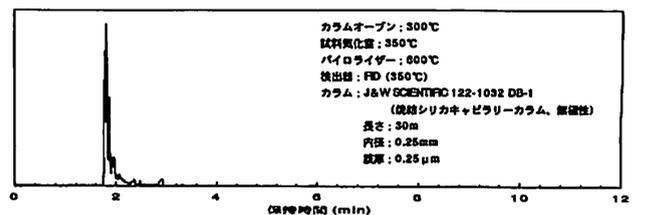


図13 分解生成物[D]のパイログラム

ポリオールの場合(図12)には、保持時間1.789分と4.783分に大きなピークが2つ検出されたことから、おもに低沸点と高沸点の2つの成分が主成分であることが理解できる。一方、[D](図13)では1.779分の大きなピークが検出された後、多数の小さなピークが保持時間3分までに殆ど検出され、ポリオールの場合に見られる様な高沸点成分は検出されなかった。これは、ウレタン樹脂の分解によって生成したポリオールがさらに分解を受け、分子量が低下したためであると考えられる。したがって、[D]はウレタン樹脂のポリオール骨格部に基づく分解生成物で、しかも水酸基を多く含む比較的低沸点のオリゴマーであると考えられる。

次に、[E]、[F]についても、FT-IR及びTGAによる分析を行ったが、[E]は主にポリオール骨格部に基づく分解生成物であり、[D]と比べると高沸点のオリゴマーで、[F]は難分解性の芳香族アミン系のオリゴマーまたはポリマー化合物で、ウレタン樹脂のイソシアネート骨

格部(MDI)に基づく分解生成物であると考えられる。
表2に各成分の回収量を示す。

表2 ウレタン樹脂の分解生成物

回収成分	分離状態	分解生成物	回収量
【D】	淡黄色液体 (透明)	低沸点のオリゴマー (ポリオール骨格部に基づく)	24.7g (49.4%)
【E】	褐色固体	高沸点オリゴマー (ポリオール骨格部に基づく)	2.0g (4.0%)
【F】	黒褐色固体	芳香族アミン系オリゴマー又は ポリマー (MDI骨格部に基づく)	10.0g (20.0%)
残 渣	黒褐色固体	炭化物	10.9g (21.8%)

[分離・回収操作に伴うロス分は、2.4g (4.8%)]

ウレタン樹脂の場合には、低温熱分解によって非常に効率よく分解生成物を回収することが可能で、ウレタン樹脂50gからは、24.7g (49.4%)の透明液体成分が、そして、全体としては約80%が分解生成物として回収できることがわかった。

4. 分解生成物のポリマーアロイ化技術への応用

(1) ポリプロピレン/ポリスチレン系(PP/PS) ポリマーアロイ

大量に発生するプラスチック廃棄物のリサイクルとしては、マテリアルリサイクル(特に再成形)が中心である。成形工場のように特定のプラスチックを集めて再成形できる場合は、比較的品質の良好な再生品が得られる。しかし、一般に異種のプラスチックは互いに溶け合わないため、家庭から排出されるプラスチック廃棄物のように種々のプラスチックが混ざり合って回収される場合は、再成形品の品質は悪くなる。

表3に示すように、PE、PP、PSは、廃棄物発生量が非常に多いプラスチック材料であるが、PE、PPとPSは非常に相容性が悪いために、このままでは良好な物性を有する再成形品が得られない。

そのため現在では、相容化剤を介在させることによってブレンドポリマー間の界面を安定させ、物性の向上を図ることが行われている。

因みに、異種のプラスチック同士が、ある温度範囲、組成の範囲で溶け合う場合は、“相溶”すると呼ばれ、その性質は曇り点などの方法で調べられる。一方、互いに全く溶け合わない水と油のような関係の樹脂については、樹脂を細かく分散させ、界面をなるべく安定化させる(“相容化”)ことで混ぜ合わせる方法がとられる。

ここでは、不飽和ポリエステル樹脂を塩化水素ガス存在下で分解して得られた分解生成物[B] (高分子量のスチレンオリゴマーが主成分)を添加したPP/PS系ポリマーアロイを調製し、[B]の相容化剤としての効果について

表3 プラスチック製品の廃棄物発生量と再利用量

(単位：千t)

		需要量	製品寿命	廃棄物発生量	再生利用量(率)
塩ビ製品	硬質製品	1,077	1~50年	209	内農ビ 38(38%)
	軟質製品	560	1~10年	271	
	電線・その他	319	5~20年	32	
	合計	1,956		512	
発泡スチロール		221			9(4%)
PETボトル		101	3~6カ月	112	
FRP製品		423	15~20年	117	
PEフィルム		832	3年以内	805	約40(5%)
PPフィルム		234	1カ月~2年	220	
発泡スチロールトレイ		70	2~15日	70	
PEボトル		195	7カ月~5年	195	
押出發泡ポリスチレン		57	建物と同じ	全量	(1~2%)
高発泡ポリエチレン		11	建物と同じ		
ポリウレタンフォーム		29	建物と同じ		
日用品		351	3~5年	全量	(1~2%)
産業用射出成形品		735	5~20年	全量	(4~5%)
ABS樹脂		465	2~10年		
MMA樹脂		125	1~10年	107	(3~10%)
汎用エンブラ		461	6~10年	235	
フッ素樹脂		11	3~15年	11	(0.5%)

(資料：プラスチック製品廃棄物問題連絡会)

検討した。

(A) ポリマーアロイの調製

調製方法の一例として、PP/PS/[B]=70/30/5混合系の場合を示す。PS 9gと[B]1.5gを200℃、100rpmの混合槽に投入し、さらにPP 21gを投入して、トータルで約6分間混練を行った。混練により得た混合物を破碎した後、真空圧縮成形機でシートに成形した。

(B) 混練性

混練時におけるトルクの時間変化を測定した結果の一例を、図14に示す。PP/PSのPP成分が多い場合には、分解生成物[B]を加えると、PP/PSだけの場合に比べて試料投入後のトルク値が低下し、トルク値が一定に近づく時間も短いことがわかった。また、[B]を混合しない場合、成形物は不均一な部分もあるのに対して、[B]を混合した場合、成形物は均一であり、[B]の混合によって、混練性は向上するものと考えられる。

一方、PS成分が多い場合には、[B]を加えてもトルク値は低下せず、成形物は完全には均一にならなかった。

(C) SEM観察

SEM観察は、液体窒素中で冷やした試料を室温ですばやくカッターナイフにより切断し、破断面を観察した。

PP/PS及びPP/PS/[B]の破断面SEM写真の一例を、図15(PP70/PS30)及び図16(PP20/PS80)に示す。

PP成分が多い場合(図15)には、PP中にPSが島状に分

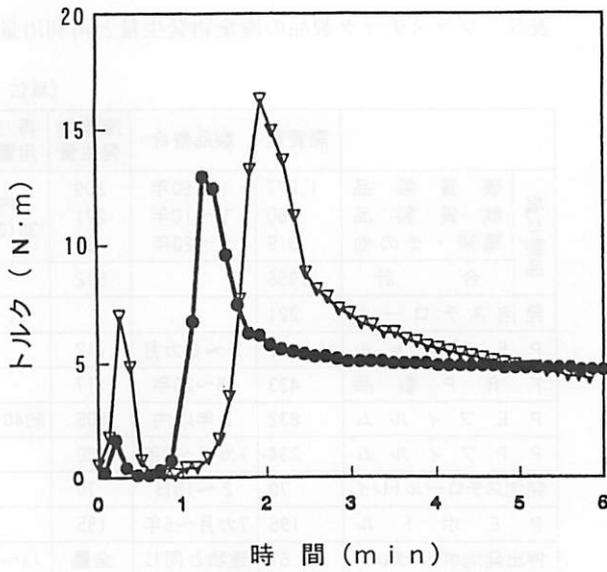


図14 PP/PS及びPP/PS/[B]の混練時におけるトルクの時間変化

(-▽- PP/PS/70/30、-●- PP/PS及びPP/PS/[B]=70/30/10)

散しており、PP/PSだけの場合に比べて分解生成物[B]を加えた場合、PSの粒子径が小さくなっており、PSが比較的分散しやすくなることがわかる。そして、PS粒子の内部はさらに小さい粒子を内包したサラミソーセージに似た構造であることがわかった。このことから、[B]成分の一部はPS相に相溶して可塑剤としてはたらく、一部はPS相内に粒子状に局在して析出しているものと考えられる。

[B]成分とPS相の相溶性については、動的粘弾性の測定からも、このことを示唆する結果が得られている。

一方、PS成分が多い場合(図16)には、PS中にPPが島状に分散しており、分解生成物[B]を添加した場合、PSマトリックス中にPPとは異なる、小さい粒子が分散しているが、PPの分散状態はほとんど変わらないことがわかる。

(D) 引張り特性

引張り試験の結果を図17～19に示す。

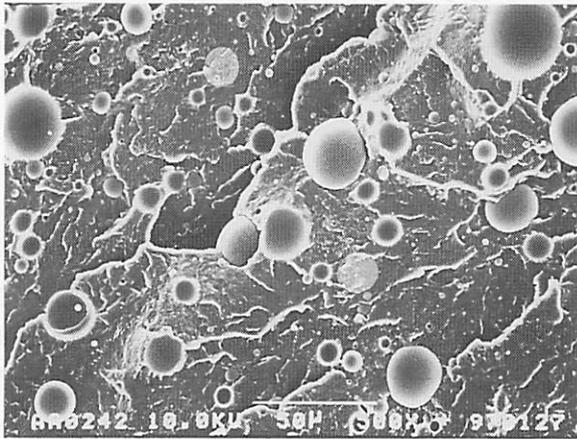


図15-a PP/PS=70/30の破断面SEM写真

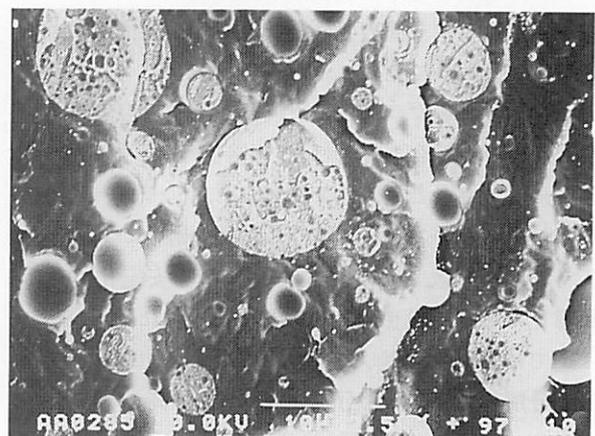
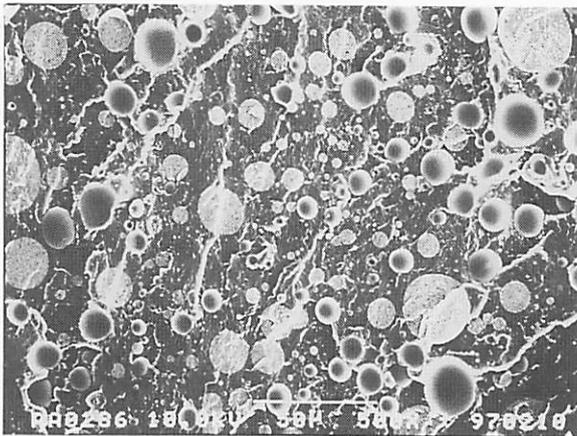
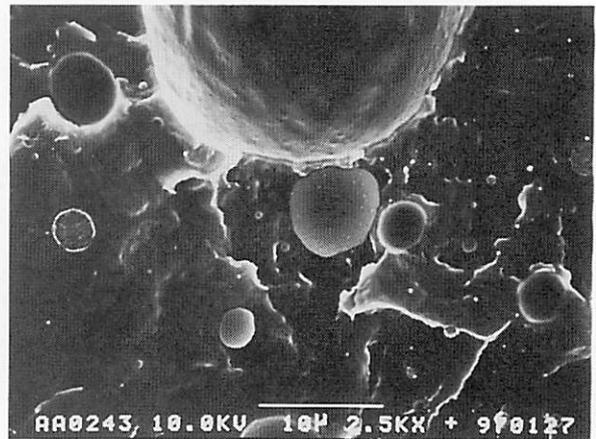


図15-b PP/PS/[B]=70/30/5の破断面SEM写真

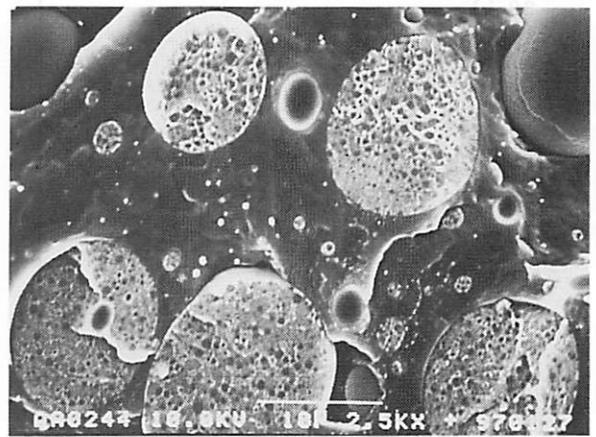
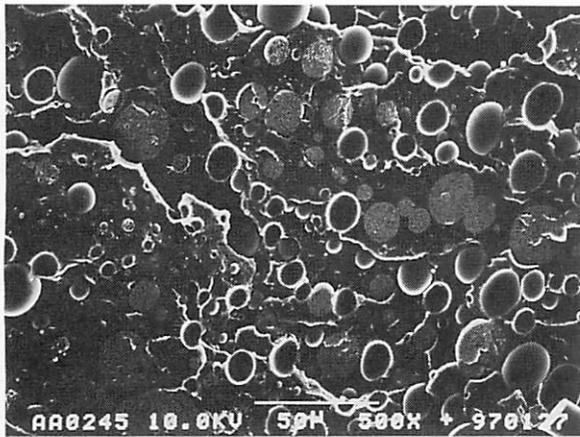


図15-c PP/PS/[B]=70/30/10の破断面SEM写真

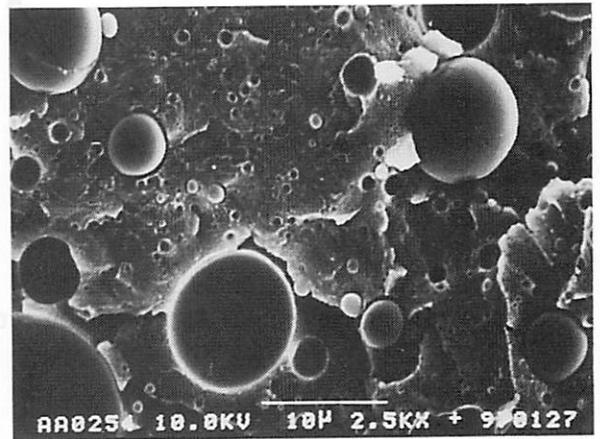
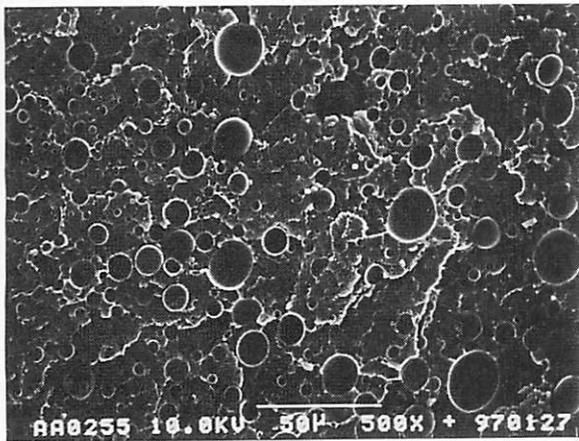


図16-a PP/PS=20/80の破断面SEM写真

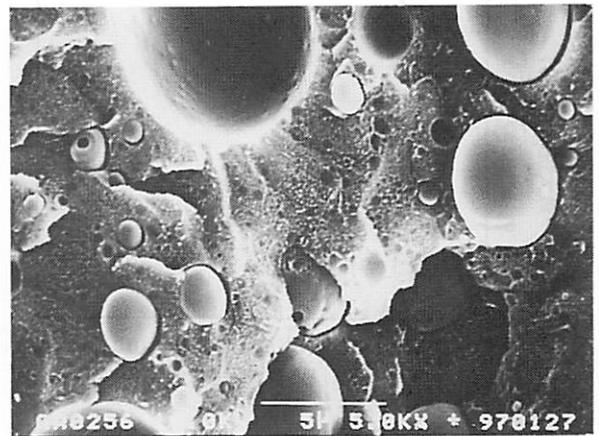
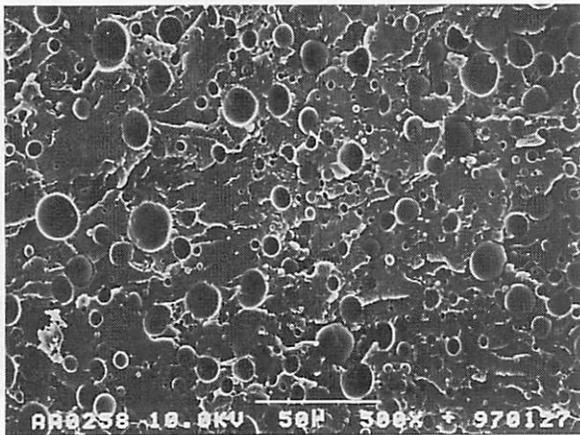


図16-b PP/PS/[B]=20/80/10の破断面SEM写真

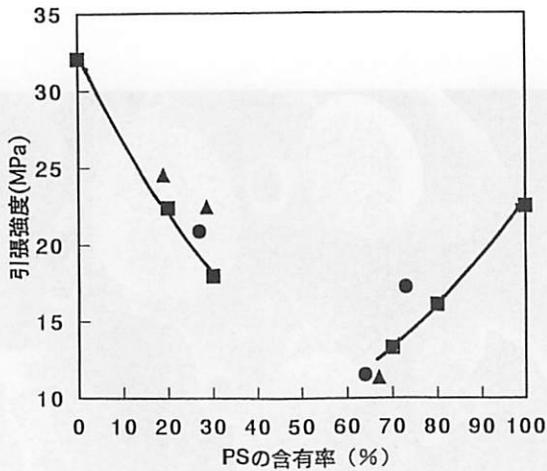


図17 PP/PSブレンド系の引張強度とPS含有率の関係
 (■ [B] = 0phr, ▲ [B] = 5phr, ● [B] = 10phr)

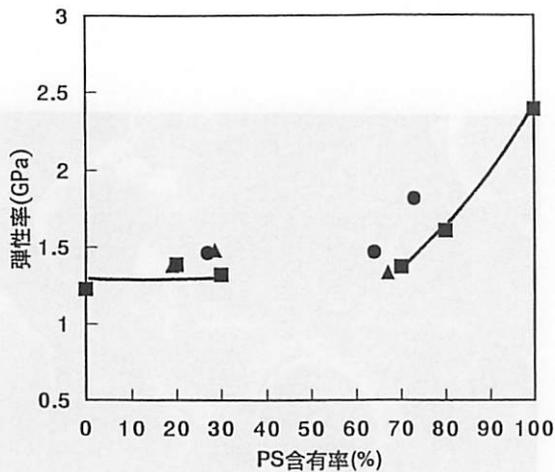


図18 PP/PSブレンド系の引張強度とPS含有率の関係
 (■ [B] = 0phr, ▲ [B] = 5phr, ● [B] = 10phr)

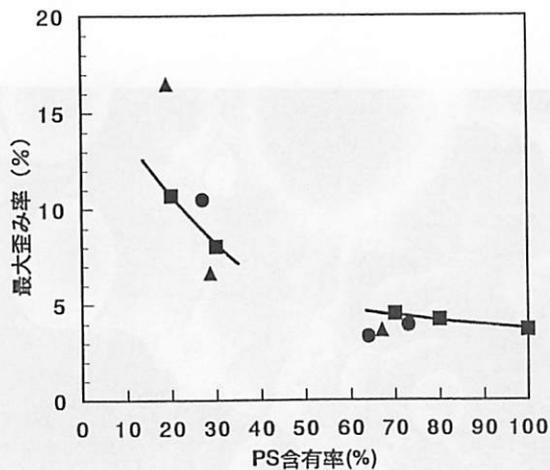


図19 PP/PSブレンド系の引張強度とPS含有率の関係
 (■ [B] = 0phr, ▲ [B] = 5phr, ● [B] = 10phr)

[B]を添加することによって、引張り特性は、PS成分が多い場合の歪み率を除いて概ね向上していることがわかる。

以上のように、PP/PSポリマーアロイへの[B]の混合によって、混練性、機械的特性の向上が期待できることから、分解生成物[B]は、PP/PS系ポリマーアロイの相容化剤としての応用が可能であることが分かった。

(2) エポキシ系ポリマーアロイ

分解生成物[B]の主成分は、無水フタル酸(エポキシ樹脂の硬化剤としても使用される)及び末端にカルボキシル基や水酸基といった官能基を有する高分子量のスチレンオリゴマーであることから、エポキシ樹脂の硬化反応に関与し硬化物の物性を改善する可能性が考えられる。

そこで、分解生成物の有効利用を目的として、エポキシ樹脂と分解生成物[B]のポリマーアロイを調製し、その改質剤としての効果について検討した。

(A) ポリマーアロイの調製

エポキシ主剤(Ep)としてはエピコート828(油化シェルエポキシ)、硬化剤には4,4'-ジアミノジフェニルスルホン(DDS)またはメチルナジ酸無水物(MNA)/N,N-ジメチルベンジルアミン(BDMA)を用いた。エポキシ系ポリマーアロイの調整方法は以下の通りである。Ep10gと分解生成物3.5gとを室温で混合し、80°C,30分加熱した後、硬化剤がMNA(9.0g)/DMBA(0.1g)の場合は室温で溶解、混合し、100°C,2時間+150°C,15時間の条件で硬化させた。硬化剤がDDS(3.3g)の場合は130°Cで溶解、混合して、160°C,6時間+200°C,3時間で硬化させた。

(B) SEM観察

Ep/DDS/[B]及びEp/MNA/[B]の破断面SEM写真を図20及び図21に示す。

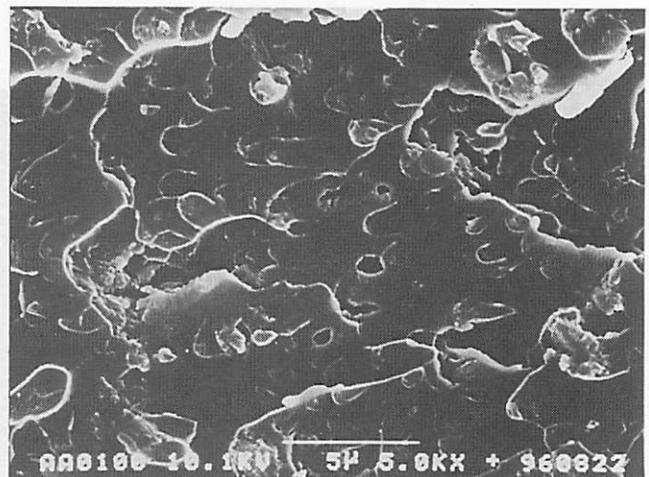


図20 Ep/DDS/[B]の破断面SEM写真

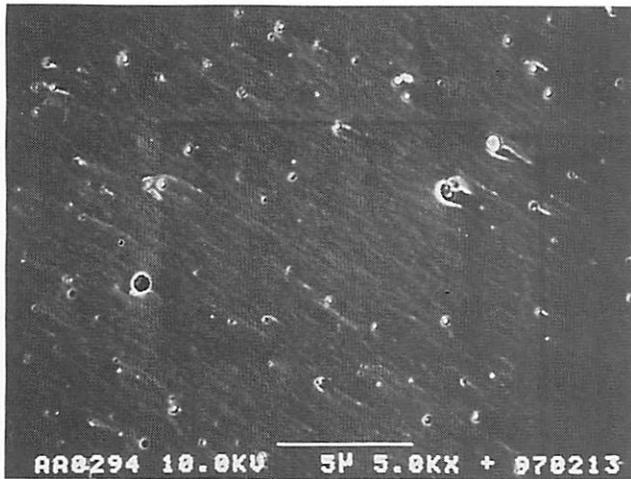


図21 Ep/MNA[B]の破断面SEM写真

どちらもエポキシ相にスチレンオリゴマー粒子が島状に分散した構造が認められるが、硬化剤にMNAを用いた方が粒子径は小さかった。このことから、Ep/MNA/[B]の方がEp/DDS/[B]よりも、Epとスチレンオリゴマーとの相容性が高いと考えられる。

(C) 破壊じん性

Ep系硬化物の破壊じん性試験の結果を図22に示す。

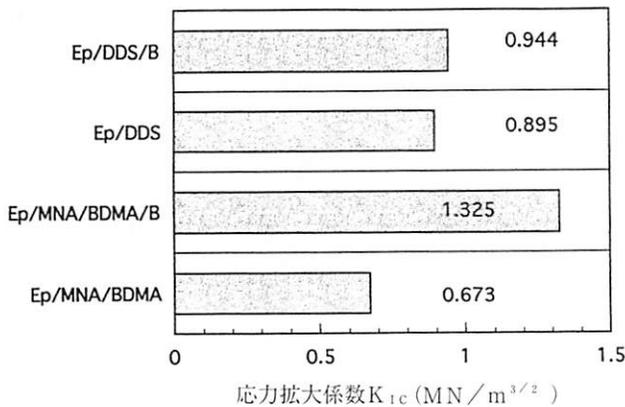


図22 Ep系硬化物の破壊じん性試験の結果

硬化剤がDDSの場合には、[B]の添加効果は認められなかったが、MNA硬化物では[B]の添加によって、破壊時における材料の粘り強さの目安となる応力拡大係数 K_{Ic} が約2倍になった。

破壊じん性試験後の破断面SEM写真を図23及び図24に示す。

Ep/MNA/[B] (図23)の場合には、Epマトリックス相がわずかに引き延ばされて塑性変形しているのに対して、Ep/DDS/[B] (図24)では破断面がやや荒れているが、塑性変形の痕跡は認められなかった。このことが応力拡大係数 K_{Ic} の差となって現れていると考えられる。

以上のように、エポキシ樹脂と分解生成物[B]のポリマーアロイ化によって、得られた硬化物の破壊じん性が

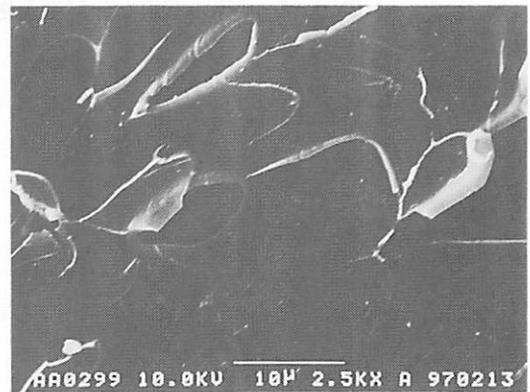
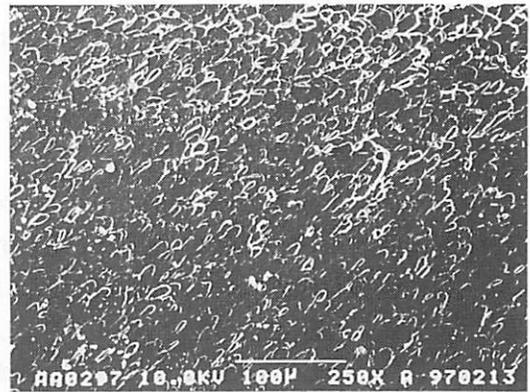


図23 Ep/MNA/[B]の破壊じん性試験後の破断面SEM写真

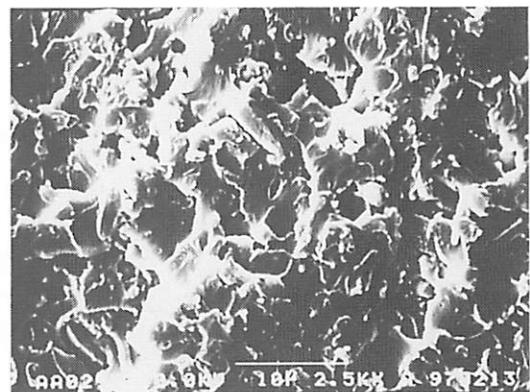
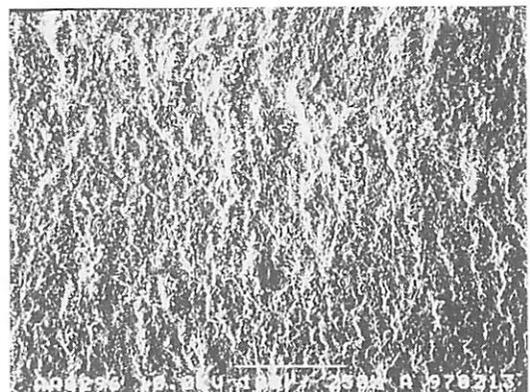


図24 Ep/DDS/[B]の破壊じん性試験後の破断面SEM写真

向上することから、硬化剤をうまく選択することによって、分解生成物[B]をエポキシ樹脂の脆さを改善するための改質剤として応用できることがわかった。

5. おわりに

リサイクルが非常に困難な熱硬化性プラスチック廃棄物及び含塩素系プラスチック廃棄物を同時に分解することによって、《熱硬化性プラスチックの分解促進》と《含塩素系プラスチック廃棄物を活性炭や固形燃料として再利用するための前処理》を同時に行うという、大変欲ばった考えで進めてきた研究であるが、無水フタル酸、スチレンオリゴマー、ポリオール等の有用な分解生成物を回

収することができ、さらに分解生成物の一部については、相容化剤や改質剤としての有効性について良好な結果を得ることができた。今後は、より実用的な装置の開発に向けて、さらに検討を進めていく必要があると考えている。

参考文献

- 1) 中西洋一郎, 燃料及び燃焼, 60(7), 32(1993)
- 2) 田中 勝, 化学, 52(10), 26(1997)
- 3) 伊藤公正 編, プラスチックデータハンドブック, 工業調査会, 1980, p.110
- 4) 秋山三郎, 工業材料, 44(1), 65(1996)