

【熱測定応用研究のページ】

熱分析によるリサイクルポリマーの
キャラクタリゼーション

下田 瑛太, 葛西 佑一, 大久保 信明

株式会社日立ハイテクサイエンス

Characterization of Recycled Polymers
by Thermal Analysis

Eita Shimoda, Yuichi Kasai, and Nobuaki Okubo

Hitachi High-Tech Science Corporation

1. はじめに

プラスチックをリサイクルし再利用する動きは、世界的に活発になっている。EU 加盟国はプラスチックボトルのリサイクル材料含有率を 2025 年までに 25 %、2030 年までに 30 % を実現することを目標とするなど、リサイクル材料の利用が加速している。持続可能な開発目標 (SDGs) の実現に向けても、リサイクルは不可欠である。

リサイクルには、粉砕・異物除去したものを溶融・成型するマテリアルリサイクルや、化学的に分解して再重合するケミカルリサイクルなどがある。このような工程の過程における不純物の混入、分子量の低下、結晶構造の変化などにより、バージン品と特性が変わることが懸念されている。¹⁾ 熱分析ではガラス転移、融解、結晶化、熱分解などの評価が可能であり、リサイクルポリマーについても、最終製品に要求される特性に応じた材料の選定、成形加工条件の検討、または原材料の受入検査や最終製品の品質管理などで活用されている。

本報では、リサイクル材料の混合割合が異なる 3 種類の PET 成型品について、DSC および TG 測定により熱物性の違いを評価した例²⁾を紹介する。

2. 測定

試料はリサイクル PET 含有率が 0、60 および 90 % の 3 種類の市販の PET 成型品を使用した。DSC 測定は、日立ハイテクサイエンス製 高感度型示差走査熱量計 DSC7000X を使用した。等速昇降温測定として、温度範囲 25~280 °C、昇降温速度 10 °C min⁻¹ で行った。等温結晶化測定として、280 °C から 220 °C まで急冷した後、220 °C で 60 分間保持し結晶化挙動を観測し

た。TG 測定は、同社製 示差熱重量同時測定装置 NEXTA STA200RV に試料観察オプション RVST0010 を接続し、試料観察 TG 測定³⁾を行った。乾燥空気雰囲気下、温度範囲 25~600 °C について、10 °C min⁻¹ で昇温し質量変化の測定とともに、融解後から分解初期過程における試料観察画像について $L^*a^*b^*$ 色空間解析^{4,5)}を行い、色の変化の定量的な解析を試みた。

3. 測定結果

3.1 等速昇降温測定

Fig.1 に DSC による等速昇降温測定結果を示す。これは 280 °C から 25 °C まで 10 °C min⁻¹ で降温した試料について、280 °C まで昇温した結果である。Fig.1 の各 DSC 曲線では、80 °C 付近にガラス転移、250 °C 付近に融解ピークがそれぞれ観測される。ガラス転移の開始温度と終了温度を Fig.1 中に示す。ガラス転移開始温度は、リサイクル PET 含有率 0% が最も高く、含有率が高くなるほど低温側で観測される。また転移領域の温度幅は、0% は 11.4 °C、60% は 12.8 °C、90% は 13.7 °C となり、リサイクル PET 含有率が高いほど広がる傾向が見られる。ガラス転移温度は分子量が低いほど低温になり、分子量分布が広いほど転移領域も広がる傾向があることから、リサイクル PET 含有率が高くなるほど分子量が低くなるとともに、分子量分布も広がっていることが示唆される。

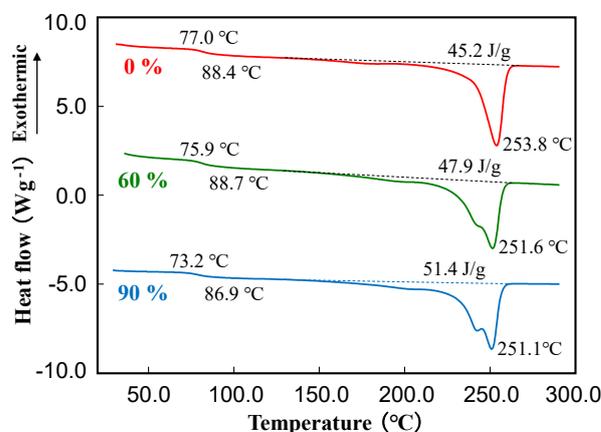


Fig.1 DSC curves for PET samples (after 10 °C min⁻¹ cooling).

融解ピークについても同様に分子量や分子量分布の影響と考えられる差が見られる。融解温度はリサイクル PET 含有率が高くなるほど低温側で観測されるとともに、ピークの幅も広くなり、ダブルピークになる傾向が見られる。これらの融解ピークの積分曲線を Fig.2 に示す。リサイクル PET 含有率 60% および 90% は、0% よりも低い温度域から融解が開始していることがわかる。これはリサイクル工程で低分子化した PET の結晶の融解によるものと考えられる。

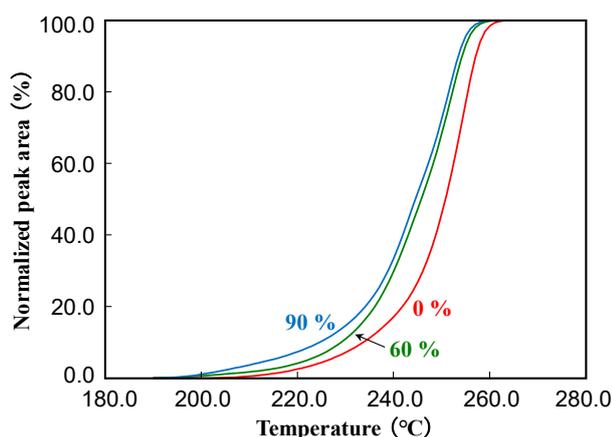


Fig.2 Integral curves of melting peaks.

3.2 等温結晶化測定

Fig.3 に等温結晶化測定の結果を示す。横軸を時間とし、280 °Cから冷却し220 °Cに達した時点をも0 minとした。220 °Cでの等温開始直後から結晶化による発熱ピークが見られ、リサイクル PET 含有率 90 %ではピークトップまでの時間が 3.53 min, 次いで 60%が 8.54 min, 0%が 17.10 min となった。リサイクル PET 含有率が高いほど結晶化にかかる時間が短いことがわかる。このような一定温度での結晶化挙動を比較した場合、一般的には融解温度の高い物質ほど短時間で結晶化するが、測定結果では融解温度が最も高いリサイクル PET 含有率 0 %の結晶化が最も時間を要する結果となった。これはリサイクル工程で混入した微量な不純物が結晶生成の核となることで、リサイクル PET を含有する試料の結晶化が促進されたためと考えられる。

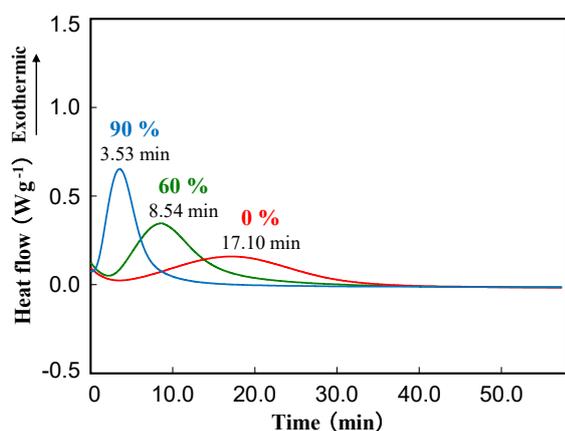


Fig.3 Isothermal crystallization at 220 °C for PET samples.

3.3 試料観察 TG 測定

Fig.4 に PET の試料観察 TG 測定の結果を示す。TG 曲線では、いずれの試料についても 300 °C付近から PET の酸化分解による質量減少が見られる。リサイクル PET 含有率 60 %および 90 %では 250 °C付近から緩やかに質量減少が開始しており、0%よりも低温から分解していることがわかる。試料観察画像では、融解が完全に終了している 280 °Cの画像では、リサイクル PET 含有率 60 % および 90 %は 220 °C, 250 °Cの画像と比

較して、分解によるものと考えられる無色透明から茶褐色への変色が視認できる。これらの観察画像から解析した $L^*a^*b^*$ 色空間解析結果の b^* 値を Fig.4 中に示す。試料の形状変化に伴い、 b^* 値もリサイクル PET 含有率 0 %で 250~270 °C, 90 %で 240 °C 付近で変動しているが、それ以降の変化に注目すると、90 %は 271.0 °C, 60 %は 273.5 °C, 0 %は 308.1 °C からそれぞれ b^* 値の上昇が見られる。これは、リサイクル PET 含有率が高いほど低分子化された成分がより低温から分解することによるものと考えられる。

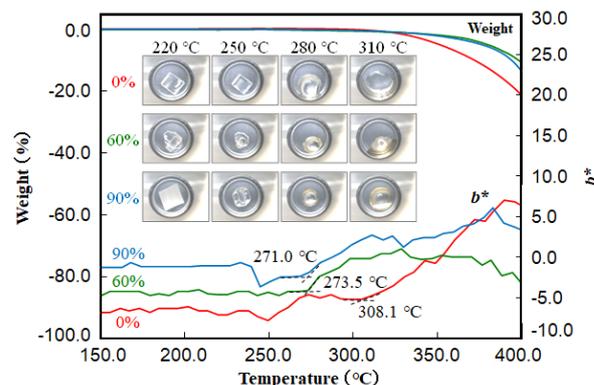


Fig.4 TG, b^* curves and images for PET samples.

4. おわりに

本報ではリサイクル材料含有率の異なる 3 種類の PET 成型品について DSC および TG 測定により熱特性の違いを比較した。リサイクル材料含有率の増加に伴い、ガラス転移温度や融解温度の低下、結晶化の促進、酸化分解や変色温度の低下などが確認された。これらの結果は、リサイクルにより分子量の低下や分子量分布の変化、不純物の混入・残存による影響があることが示唆された。

プラスチックのリサイクルは世界的に取り組みが活発化しているが、高分子材料はリサイクルされることで特性が変わる場合がある。熱分析では成形加工条件の検討、また製品として求められる耐熱性や熱安定性の評価として、有効な分析手法となる。

文 献

- 1) 平野勝巳, 岩崎晋久, 角田雄亮, 菅野元行, 廃棄物資源循環学会論文誌 **21**(5), 165-169 (2010).
- 2) 下田瑛太, 葛西佑一, 大久保信明, 第 56 回熱測定討論会講演要旨集, O004 (2020).
- 3) 西山佳利, 高橋秀裕, 葛西佑一, 西村晋哉, 第 50 回熱測定討論会講演要旨集, P08 (2014).
- 4) S. Ito, E. Shimoda, H. Takahashi, and N. Okubo, 5th Central and Eastern European Conference for Thermal Analysis and Calorimetry, OP4.10 (2019).
- 5) 伊藤晋, 下田瑛太, 高橋秀裕, 大久保信明, 熱測定 **47**(2), 78-79 (2020).