

熱分解 GC/MS を用いたプラスチック及び添加剤の分析

辰市祐久・小泉裕靖

【要 約】容器包装、製品プラスチックや再生ペレットについて、熱分解ガスクロマトグラフィー質量分析装置(Py-GC/MS)を用いて測定を行った。容器包装試料では PE と PP が主に使われ、シート製品はほとんどが PE であり、成形品では PP が多く使われていた。ペレットでは近赤外線に分けた PE または PP の比率が高く測定された。また低温での加熱によってプラスチック中の添加剤を測定した場合、酸化防止剤と可塑剤が多く見られた。

【キーワード】Py-GC/MS、容器包装プラスチック、製品プラスチック、再生ペレット

【目 的】

現在、家庭から排出され、可燃ごみとは別に収集された製品プラスチックや容器包装プラスチックは、中間処理施設で選別・圧縮・梱包され、熱利用のための RPF(固形化燃料)とするサーマルリサイクルや、分解されて工業用原料とするケミカルリサイクル、熱で溶かしてプラスチックに再生するマテリアルリサイクルに用いられている。これらのリサイクルに際しては、プラスチック素材ごとに選別する必要がある。本報告では Py-GC/MS を用いて、容器包装プラスチック、プラスチック製品や再生工場からのペレットについて、素材成分を測定し、さらにプラスチック中の添加物を分析したので結果を報告する。

【方 法】

1. 測定したプラスチック試料

積層されている容器包装試料(O1～O12)、プラスチック製品(シート状(I1～I8)及び成形品(K1～K5、L1～L3、M1,2))、プラスチック再生工場で作られた PE ペレット、PP ペレット、PS インゴット

2. 分析条件

使用した Py-GC/MS はアジレント社製 8890GC/MS にフロンティア・ラボ社製 EGA/PY-3030 パイロライザーを取り付けたもので、プラスチック試料を加熱し、分解又は脱離したガス成分を分析した。

2.1 プラスチックの分析条件

【Py】熱分解温度:600℃ ITF(インターフェース)温度:320℃

【GC/MS】カラム: Ultra Alloy -5tube (30m.0.25mm id 0.25µm)

オープン温度: 40℃(2min)-20℃/min-280℃(15min)-40℃/min -320℃(60min)

試料気化室温度:300℃ キャリヤーガス: He 流量(1.2ml/min)

注入法: スプリット(1:50) ITF 温度: 300℃ イオン源温度:230℃ 設定モード: Scan(m/z 29-500)

2.2 添加物の分析条件

【Py】熱脱着温度: 100℃(0min)-30℃/min-320℃(5min) ITF 温度: 320℃

【結果】

(1) 積層されている容器包装試料中にある素材の重量比率

表 1 容器包装試料の素材別重量比率 %

試料番号	プラスチック製品名	PE	PP	PA	PET	PS
O1	紅茶袋	16	84	—	—	—
O2	もも焼き豚袋	57	41	1	1	—
O3	ベルエボックス袋	5	73	22	—	—
O4	浴室用洗剤袋	98	—	1	1	—
O5	手揚げポリ袋	97	—	—	1	—
O6	貼らないカイロ袋	14	86	—	1>	—
O7	冷や麦袋	1	99	—	—	—
O8	なごやん袋	98	1>	—	2	—
O9	手振りうどん袋	3	97	—	—	—
O10	容器(透明トレイ)	33	7	12	15	35
O11	玄米フレック 袋	33	65	1	1	—
O12	おでん袋	4	68	28	1	—

(参考) プラスチックの記号と名称

PE	ポリエチレン
N66	6 6 ナイロン
PS	ポリスチレン
MMA	アクリル樹脂
SBR	スチレンブタジエンゴム
N6	6 ナイロン
PP	ポリプロピレン
PVC	ポリ塩化ビニル
PC	ポリカーボネート
ABS	アクリルニトリル・ブタジエン・スチレン樹脂
PET	ポリエチレンテレフタレート
PU	ポリウレタン樹脂

表1のPA(ポリアミド)はGC/MS分析のN66とN6を合計した値とした。Oの試料は大部分が食品を包む袋状の包装材料のため、柔軟性のあるPE及びPPが主に使われていた。積層された包装試料では、外側のPET層に印刷がされ、次の中間層に酸素の混入を防ぐためPPが使われることが多い。

(2) プラスチック製品中で検出された素材の重量比率

表2 プラスチック製品中にある素材の重量比率 %

製品番号	プラスチック製品名	色	プラスチック素材別重量比率											PET	PU
			PE	PA	PS	MMA	SBR	PP	PVC	PC	ABS				
I1	防草シート	黒	58	1>	1>	1>	1	27	2	-	-	13	1>		
I2	チャック付き袋	透明	99	1>	1>	-	1>	-	1>	-	1>	1	1>		
I3	ビニール傘	透明	98	1>	1>	-	1	-	1>	-	1>	1	1>		
I4	ブルーシート	青	98	1>	1>	-	1>	-	1	-	-	1	1>		
I5	気泡緩衝材	透明	100	1>	1>	-	1>	-	-	-	-	-	-		
I6	サドルカバー	黒	-	23	1	-	-	-	-	-	-	76	-		
I7	自転車カバー	灰色	86	10	1	-	2	-	1	-	-	1>	-		
I8	レインズボン	白	93	7	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
K1	鉢	灰色	36	-	-	-	-	64	-	-	-	-	-		
K2	鉢	白	4	3	-	-	-	93	-	-	-	-	-		
K3	鉢	黒	8	-	-	-	-	92	-	-	-	1>	-		
K4	鉢	灰色	5	-	-	-	-	95	-	-	-	1>	-		
K5	鉢	黒	3	3	-	-	4	88	-	-	-	1	-		
L1	バケツ	白	7	-	1>	-	-	92	-	-	-	1>	-		
L2	バケツ	黒	7	-	-	-	-	93	-	-	-	1	-		
L3	ちり取り	白	6	-	-	-	-	94	-	-	-	1	-		
M1	シャンプー容器	紫	45	2	-	-	-	-	-	-	-	52	-		
M2	シャンプー容器	透明	29	2	-	1>	-	20	-	-	-	49	-		

Iのシート製品のほとんどがPE主体で構成され、耐久性が要求されるI6のサドルカバーではN66やPETから構成されていた。KやLの成形品では機械的強度が優れているPP主体で構成されていた。

(3) プラスチック再生工場のペレットで検出された素材の重量比率

表3 再生工場のペレット中にある素材の重量比率 %

		PE	PA	PS	MMA	SBR	PP	PVC	PC	ABS	PET	PU
A再生工場	PEペレッ	95	3	1>	-	1>	1>	1>	-	-	2	-
	PPペレッ	2	-	-	-	1	97	-	-	-	1>	-
	PSインゴ	5	1>	44	1>	10	3	1	-	1	36	-
B再生工場	PEペレッ	62	2	1	-	1>	33	1>	-	-	1	-
	PPペレッ	25	3	1	-	1>	69	1>	-	-	2	-
	PSインゴ	3	-	54	-	12	26	-	-	1>	5	-

A再生工場で製造されたペレットはPEとPPともに目的素材の含有量が高いことから、近赤外線による素材分別を厳密に行っている可能性があり、再生工程で回収されないプラスチックも多いことが考えられる。一方、B再生工場では目的素材の含有率は低いものの、再生工程での廃プラスチックからの回収率は高くなることが考えられる。

(4) シート製品で検出された添加物の種類

添加物名	I1	I2	I3	I4	I5	I6	I7	I8	添加物の種類	色区分
Tetrakis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl) 1,2,3,4-butanetetracarboxylate										
2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol										
Calcium bis[monoethyl(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)phosphonate]										
Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl) sebacate										
2-[4-[(2-hydroxy-3-(dodecyl-/tridecyl-)oxypropyl)oxy]-2-hydroxyphenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine										
Diisodecyl phthalate										
2,4-Bis(2-phenylpropan-2-yl)phenol										
ethylenediamine, stearic acid and sebacic acid										
N,N'-Bis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionyl] hydrazine										
Triacetic acid										
Tridecyl-3,3'-thiodipropionate										
Palmitic acid										
Tris(2-ethylhexyl) phosphite										
Erucamide										
Zinc(II) dibutyldithiocarbamate										
Diphenyl phthalate										
Bis(2-ethylhexyl) phthalate										
Tris(2-ethylhexyl) phosphite										
Distearyl 4,5-epoxyhexahydrophthalate										
1,3,5-Tris(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl) isocyanurate										
Chlorinated polyphosphate										
Methyl pentachlorostearate										
Tridecyl phthalate										
Dibenzyl phthalate										
Dibutyl phthalate (DBP)										
Calcium stearate										
Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphite										

青色:標準品で確認 黒色:ライブラリ検索

シート製品から検出された添加剤の種類には酸化防止剤と可塑剤が多く含まれていた。