Original Paper

Chemical Recycling of Waste Polypropylenes
by Controlled Thermal DegradationDaisuke SASAKI^{*1}, Yoshihiro SUZUKI^{*1}, Toshiki HAGIWARA^{*2},
Shoichiro YANO^{*2}, and Takashi SAWAGUCHI^{*2}

(Received August 10, 2007)

高度制御熱分解による廃ポリプロピレンのケミカルリサイクル
佐々木大輔^{*1}, 鈴木義弘^{*1}, 萩原俊紀^{*2}, 矢野彰一郎^{*2}, 澤口孝志^{*2}

For recycling waste plastics, development of new chemical recycling technologies is expected in order to meet the goals of a society that is based on resource recycling. In order to add value to waste polypropylenes, we tried to synthesis end-reactive oligomers by controlled thermal degradation of waste food trays, battery cases, washer tanks, and plastic bottle caps. Thermal degradation was performed at 370 and 390°C for 1 to 3 h under reduced pressure. The average number of double bonds per molecule of obtained oligomer ranged from 1.66 to 1.2. This shows that 69 to 36 mol% of oligomer contained telechelics having double bonds at either end. The number average molecular weight and molecular distribution decreased remarkably from the raw materials and ranged from 21700 to 1400 and from 3.3 to 1.4, respectively. The melting temperature of the crystals decreased from 160 to 130°C, depending on molecular weight. The obtained oligomer was useful as an end-reactive oligomer. Thus, controlled thermal degradation is potentially useful as a method for the chemical recycling of waste polypropylene products.

Key Words

Waste polypropylene, Controlled thermal degradation, Chemical recycling, End-reactive oligomer

1. 緒言

国内における 2005 年のプラスチック総生産量は約 1451 万トンであり、その約 60% の 914 万トンが廃棄されたが¹⁾、地球環境問題の解決の高まりを受けて総廃棄量の 62% が有効利用された。しかしながら、循環型社会形成に役立つ廃プラスチックの高度な有効利用の観点から、新たな資源の投入が不要な非カスケード型リサイクル技術の発展が望まれる。

リサイクル処理技術は投入されるエネルギーが生産される製品で補われることによって健全な産業に発展すると考えられるので、効率の良い有効利用のために、廃プラスチックはできるだけ単一成分に分別する必要がある。例えば、プラスチックの成形加工時に生じる端材や不良品をリサイクルする事業はその原料が明確であることから既に確立されている。また、バッテリーのリサイクル工程の中でポリプロピレン製

のケースを取り出すのは容易な作業であるため、回収・リサイクルされている²⁾。さらに、循環型社会形成推進基本法と個別リサイクル法が施行されたことによって、産業界の新たな資源循環システムの構築が著しく進展している。例えば、家電リサイクル法を受け、プラスチックを多く含むテレビ、冷蔵庫及び洗濯機などが回収され、解体後、それぞれの素材に応じた適切なリサイクルが行われている。

このように回収・分別量が年々増加している廃プラスチックは構造の明確な高付加価値の炭化水素源と位置づけられるので、石油資源の節約と循環を可能にする化学原料へとケミカルリサイクルされるべきである。既にポリオレフィンの熱分解時にガリウムシリケート触媒を用いることで芳香族化合物などの化学原料が高い収率で生成することが明らかとなっている^{3,4)}。この方法では、原料がポリエチレンあるいはポリ

* 1 San-ei Kogyo Corporation
3-347 Togasaki, Misato-shi, Saitama 341-0044, Japan
* 2 College of Science and Technology, Nihon University
1-8-14 Kanda-Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo 101-8308, Japan

* 1 (株)三栄興業
〒341-0044 埼玉県三郷市戸ヶ崎 3-347
* 2 日本大学理工学部物質応用化学科
〒101-8308 東京都千代田区神田駿河台 1-8-14

プロピレンであっても生成物がほぼ同じになることが特徴である。また、廃プラの加圧二段ガス化プロセスにより製造した水素及び一酸化炭素がアンモニア合成に利用されている^{5) 6)}。しかし、このようなケミカルリサイクル技術はリサイクル全体の数%しか占めておらず、そのほとんど大部分が相変わらずサーマルリサイクルによって処理されている。循環型社会形成の観点から、これらの汎用化学原料製造だけでなく、高付加価値化学原料を合成できる新たなケミカルリサイクル技術の出現が期待されている^{7) 8)}。

我々は汎用ビニル系プラスチックの熱分解反応において、一次揮発生成物の二次反応を抑制することによって、通常の有機合成や重合では容易に合成できない片末端及び両末端反応性オリゴマーを効率よく合成できる高度制御熱分解技術を独自に開発した。例えば、ポリプロピレン⁹⁾(含ランダム共重合体¹⁰⁾)及びポリ(1-ブテン)¹¹⁾からは両末端に二重結合を有するテレケリックオリゴマーが得られ、ポリスチレン(含廃ポリスチレン)からはスチレンジアマー及びトリマーが得られることを報告した¹²⁾。さらにこれらの末端反応性オリゴマーの二重結合の官能基変換、及び共重合体合成への応用を報告してきた^{13) ~ 15)}。

本研究では分別回収され、主にマテリアルリサイクルされている廃ポリプロピレンのケミカルリサイクルによる高付加価値化を目的として、食品トレーの端材、廃バッテリーケース、廃洗濯機水槽及び廃ペットボトルキャップの高度制御熱分解によって、末端反応性オリゴマーの合成を試みた。

2. 実験

2.1 試料

食品トレー端材、廃バッテリーケース、廃洗濯機水槽、及び廃ペットボトルキャップは全て実際の廃棄物を洗浄後、チップ化したものをを用いた。それぞれ¹³C NMR スペクトルにおける構造解析の結果、食品トレー端材はポリプロピレンとポリエチレンの混合物であり、廃バッテリーケース、廃洗濯機水槽、及び廃ペットボトルキャップは全てエチレンとプロピレンとのランダムコポリマーであった。その組成は廃バッテリーケースはプロピレン[P]:エチレン[E]=87.9:12.1mol%、及び[EEE]:[PEE+EEP]:[PEP]:[EPE]:[PPE+EPP]:[PPP]=8.4:2.0:1.7:1.7:2.1:84.1mol%であった。廃洗濯機水槽は[P]:[E]=88.8:11.2mol%、及び[EEE]:[PEE+EEP]:[PEP]:[EPE]:[PPE+EPP]:[PPP]=3.9:5.1:2.2:2.0:5.4:81.4mol%から成る構造であった。廃ペットボトルキャップの組成は[P]:[E]=84.0:16.0mol%、及び[EEE]:[PEE+EEP]:[PEP]:[EPE]:[PPE+EPP]:[PPP]=5.4:8.1:2.5:2.0:9.2:72.9mol%であった。

食品トレー端材(Waste food tray)はポリプロピレン製食品トレー成型時に排出される端材をそのまま実験に用いた。廃棄されたポリプロピレン製バッテリーケースの解体時に回収され、チップ化されたバッテリーケースを廃バッテリーケース(Waste battery case)として実験に用いた。廃棄された洗濯機の解体時に回収されるポリプロピレン製水槽を洗浄、チップ化したものを廃洗濯機水槽(Waste washer tank)とし

て実験に用いた。廃ペットボトルキャップ(Waste plastic bottle cap)は容易に除去できるポリエチレン製パッキンを外し、洗浄、チップ化したものを実験に用いた。廃バッテリーケース、廃洗濯機水槽及び廃ペットボトルキャップはそのまま熱分解した結果と再沈殿精製した試料を熱分解した結果を比較した。

2.2 熱分解

以前、我々の論文⁹⁾で報告したガラス製装置を用いた。初めに、ナスフラスコに試料5gを採取し、窒素ガス気流下、267Paに減圧しながら反応器内を窒素置換した。所定温度(370及び390℃)に加熱したメタルバスにフラスコの底を接することで、試料を完全に熔融した後、一気にフラスコをメタルバスに浸した。反応中、系内は267Paに減圧し、熔融ポリマー層は導入されたキャピラリーから排出される窒素ガスのバブリングにより十分に攪拌された。分解により生成する低分子量成分を系外に迅速に排出するために流出管を高温に加熱し、トラップを液体窒素で冷却した。所定時間(1, 2及び3時間)分解を行った後、メタルバスからフラスコを上げ、室温まで冷やした後で反応器内を常圧に戻した。残存物が入ったままナスフラスコを秤量し、残存物の収率を求めた。その後、ナスフラスコ内の残存物に50mlのキシレンを加え、1時間加熱還流後、熱濾過しながら250mlのメタノールに滴下し、再沈殿精製を行った。吸引濾過により回収された沈殿を非揮発性オリゴマーとし、減圧加温乾燥後分析に用いた。

2.3 NMR

¹H NMR (500.0MHz)及び¹³C NMR (125.8MHz)はJEOL JNM-EC500で測定した。サンプルの濃度は10% (w/v)とし、3:1の比の1,2,4-トリクロロベンゼン:重ベンゼン混合溶媒を用い、測定温度は110℃とした。内部標準としてヘキサメチルジシロキサン(HMDS)を用いた。10mmサンプル管は凍結-脱気-解凍の操作を三回繰り返し、窒素を封入して封管した。

2.4 DSC

融点(T_m)はDSC(セイコーインスツルメンツ(株)製、DSC6100)を用いて測定した。試料は5mgとし、測定は初めに200℃に加熱して完全に結晶を融解させ、10℃/minで-60℃まで冷却した後、10℃/minで220℃まで加熱したセカンダランを測定結果とした。

2.5 GPC

数平均分子量(M_n)及び分子量分布(M_w/M_n)はGPC(東ソー(株)製、HLC-821GPC/HT)により測定した。溶離液はオルトジクロロベンゼン、測定温度は145℃で行った。検量線は標準ポリスチレンを用いて作成した。

3. 結果と考察

Table 1に熱分解温度と時間、残存物の収率と非揮発性オリゴマーの分子特性をまとめて示す。残存物の収率は熱分解温

Table 1 Degradation condition, yield of residue and molecular characteristic of nonvolatile oligomer obtained by controlled thermal degradation of waste food tray

Degradation condition		Yield of residue (wt%)	Nonvolatile oligomer			
Temp. (°C)	Time (h)		$M_n (\times 10^3)$	M_w/M_n	$T_m (^\circ\text{C})$	f_{TVD}
-	-	-	22.5	10.5	165.7	-
370	1	95.6	6.5	3.3	158.6	1.20
	2	93.1	5.5	2.8	154.4	1.34
	3	86.1	3.8	2.7	150.6	1.53
390	1	71.1	2.5	2.3	145.3	1.56
	2	54.5	2.0	2.1	139.6	1.53
	3	34.6	1.4	2.4	132.7	1.40

度の上昇及び熱分解時間の増加に伴って低下した。Fig. 1に原料と熱分解により得られた非揮発性オリゴマーのGPC曲線の一例を示す。非揮発性オリゴマーの M_n は1400から6500の範囲であり、 M_w/M_n は原料の10.5から大幅に低下し、3から2程度であった。DSC曲線 (Fig. 2) における吸熱ピークは結晶融解により引き起こされ、原料の165.7℃から約130℃まで分子量に依存して大きく低下した。Table 1の f_{TVD} 値は一分子当

たりの末端ビニリデン二重結合 (TVD) の平均数を表している。

非揮発性オリゴマーの ^{13}C と ^1H NMR スペクトルを Figs. 3, 4に示す。高分子の末端構造決定にはより低分子量体の方が末端濃度が高いので有利である。ここでは、構造決定のために用いた最も分子量の低い390℃で3時間熱分解して得られたオ

Fig. 1 GPC curves of nonvolatile oligomer obtained by controlled thermal degradation of waste food tray

Fig. 2 DSC curves of nonvolatile oligomer obtained by controlled thermal degradation of waste food tray

Fig. 3 ^{13}C NMR spectrum of nonvolatile oligomer obtained by controlled thermal degradation of waste food tray at 390 °C for 3 h

Fig. 4 ^1H NMR spectrum of nonvolatile oligomer obtained by controlled thermal degradation of waste food tray at 390 °C for 3 h

Fig. 5 Possible structure formed by thermal degradation of waste food tray

リゴマー (M_n :1400)を示す。主なシグナルは19.8, 26.9及び44.5ppmに検出され、それぞれイソタクチックポリプロピレンのメチル、メチン及びメチレン炭素へと帰属された。ポリエチレンのメチレン炭素に由来するシグナルが28.0ppmに検出され、その他に主なシグナルが確認されなかったことから、廃棄食品トレーはポリプロピレンとポリエチレンの混合物であると考えられる。これらのシグナルの強度比からモノマー比でプロピレンとエチレンが95:5 mol%であることが明らかとなった。これらの結果から我々が以前報告した熱分解機構によって生成が予測される主な末端構造を Fig. 5 に示す。

不飽和末端はポリプロピレンに由来するビニリデン型 (A)

とポリエチレンに由来するビニル型 (B) 末端二重結合の生成が予測され、 ^{13}C NMR スペクトルにおいて A は 21.5ppm に検出されたが、B は検出されなかった。また、 ^1H NMR スペクトルにおいても A は 4.65 と 4.59ppm に二つの非等価なオレフィンプロトンがはっきりと検出され、B に帰属される 4.6 と 5.3ppm 付近シグナルはほとんど検出されなかった。これはポリエチレンの組成が低いためである。4.9, 5.1 及び 5.3ppm 付近にわずかに検出されたシグナルは B と熱分解中にわずかに生成する内部二重結合に帰属された。これらの二重結合の組成は A が 90mol% であり、B と内部二重結合が 10mol% であった。

これに対して飽和末端基はポリプロピレンに由来する n-ブ

Table 2 Degradation condition, yield of residue and molecular characteristic of nonvolatile oligomer obtained by controlled thermal degradation of waste battery case

Degradation condition		Yield of residue (wt%)	Nonvolatile oligomer			
Temp. (℃)	Time (h)		$M_n (\times 10^3)$	M_w/M_n	T_m (℃)	f_{TVD}
Waste battery case						
-	-	-	64.0	5.2	167.7	-
370	1	96.9	20.5	1.9	157.9	1.31
	2	87.2	7.7	1.7	148.8	1.52
	3	87.7	7.5	1.8	146.0	1.47
390	1	85.2	7.3	1.7	151.1	1.54
	2	66.0	6.5	1.6	136.6	1.46
	3	37.6	4.4	1.6	117.1	1.33
Purified waste battery case						
-	-	-	64.1	5.2	167.7	-
370	1	97.0	20.0	2.1	160.6	-
	2	94.5	10.8	1.8	154.9	1.46
	3	86.0	6.8	1.8	151.0	1.45
390	1	90.0	8.4	1.8	152.3	1.47
	2	71.0	3.9	1.7	144.7	1.40
	3	36.7	3.2	1.4	133.9	1.26

Table 3 Degradation condition, yield of residue and molecular characteristic of nonvolatile oligomer obtained by controlled thermal degradation of waste washer tank

Degradation condition		Yield of residue (wt%)	Nonvolatile oligomer			
Temp. (°C)	Time (h)		$M_n (\times 10^3)$	M_w/M_n	T_m (°C)	f_{TVD}
Waste washer tank						
-	-	-	52.8	5.4	168.6	-
370	1	93.5	14.6	1.6	156.0	1.62
	2	89.3	9.0	1.6	152.1	1.56
	3	87.0	7.8	1.6	150.9	1.57
390	1	85.3	7.2	1.7	152.3	1.66
	2	58.8	4.3	1.5	142.6	1.56
	3	35.6	3.0	1.4	131.5	1.41
Purified waste washer tank						
-	-	-	52.8	5.4	168.6	-
370	1	94.5	13.1	1.9	156.3	1.54
	2	86.5	8.2	1.9	151.9	1.46
	3	85.9	6.2	1.8	148.4	1.50
390	1	90.35	8.0	1.8	151.9	1.58
	2	58.43	3.9	1.5	141.3	1.54
	3	43.04	2.9	1.5	134.4	1.40

算される。

本研究で用いた原料中の主鎖の組成は[P]:[E]=90:10であり、得られた非揮発性オリゴマーの不飽和及び飽和末端基の組成はそれぞれ[P]:[E]=90:10と60:40であった。不飽和末端基の組成は以前報告した末端基生成反応におけるエネルギー値の推算結果により説明できるが、飽和末端基の組成については説明することができない。しかし、我々が以前報告したエチレン-プロピレンラバー (EPR) の場合¹⁷⁾を考慮に入れることで食品トレー端材 (PE と PP の混合物) 以外については以下のように解釈することができる。本研究で用いた食品トレー端材以外の廃ポリプロピレンは耐衝撃性を改善したPP (リアクターブレンドPP, rPP) であり、一般にPPとEPRの混合物とみなされているが、これは実際の廃棄物であるので、その正確な分子構造は確認できない。

ここで、分解反応がPPとEPRがそれぞれに相互作用して進行していると仮定すると、過去の報告におけるEPR及び今回用いたrPPの主鎖のモル比 ([P]/[E]) をそれぞれ[EPR]mc及び[rPP]mcとし、また、飽和末端基のモル比をそれぞれ[EPR]se及び[rPP]seとして、主鎖と飽和末端基のモル比がEPRとrPPとで対応すると仮定すると、以下の式が成り立つ。

$$\frac{[\text{EPR}]_{\text{mc}}}{[\text{EPR}]_{\text{se}}} = \frac{[\text{rPP}]_{\text{mc}}}{[\text{rPP}]_{\text{se}}}$$

左辺のEPR分は実測値であり、それぞれ[EPR]mc=[P]/[E]=45/55及び[EPR]se=[P]/[E]=15/85である¹⁷⁾。例えば廃バッテリーケースの場合、前述した主鎖の組成 ([rPP]mc=[P]/[E]=60/40) から飽和末端基の組成は[P]/[E]=61/39と推算され、実測値とよく一致した。これに対して、rPP中のPPとEPRが相互作用せず、別々に分解反応が進行していると仮定すると実測値とは異なる結果を示した。つまり、rPP中のEPRが過去の報告におけるEPRと同じ組成の主鎖及び飽和末端であるとし、rPP中のPPとEPRの飽和末端基の組成をそれぞれ求めると、rPPの飽和末端基の組成 ([rPP]se) は[P]/[E]=85/15であり、実測値とは大きく異なる結果であった。以上の結果は混合物であるとしても、PPとEPRは互いに相互作用し、エチレンユニットに近い三級ラジカルのβ切断が有利に生起していることを示している。

さらに、我々は熱分解過程における反応速度が原料の初期分子量の増加に伴って上昇することを示し、初期分子量と f_{TVD} 値との関係を報告した¹⁸⁾。また、ポリエチレンの熱分解により得られる非揮発性オリゴマーの f_{TVD} 値はおおよそ1程度^{19) 20)}であることから、エチレンとプロピレンとの共重合体から得られる非揮発性オリゴマーの f_{TVD} 値はエチレン含量に依存して低下すると考えることができる。実際、エチレンを5mol%含むプロピレンランダムコポリマーの f_{TVD} 値はポリプロピレンの場合と比べてわずかに低下していた¹⁰⁾。用いた試料の初期分子量は $2.3 \times 10^4 \sim 6.4 \times 10^4$ であり、エチレン含量は11.2~16.0mol%であった。本実験で得られた非揮発性オリゴマーの f_{TVD} 値は1.20~1.66の範囲であった。これらのことから、 f_{TVD} 値が低いことは初期分子量とエチレン含量によって説明され、添加剤や廃棄物であることの影響はほとんどなかったと

考えられる。つまり、廃ポリプロピレンの高度制御熱分解によって、末端反応性オリゴマーが得られることを示している。ここで得られた末端反応性オリゴマーには最大で69mol%のテレケリックスと28mol%のモノケリックスが含まれており、マルチブロック共重合体の合成には適さないが、トリブロック及びジブロック共重合体を含む熱可塑性エラストマー、ブレンド相溶化剤及び接着性ポリオレフィンといった機能性ポリマー合成のための高付加価値化学原料として期待できる。本研究で用いられた廃食品トレー、廃バッテリーケース、廃洗濯機水槽及び廃ペットボトルキャップの他に、廃バンパーなどへの応用も可能であり、廃ポリプロピレンのケミカルリサイクル技術として有用である。また、プロピレン-エチレン共重合体の新たな応用が可能となったと考えられる。

4. 結 言

廃ポリプロピレンとして、食品トレー端材、廃バッテリーケース、廃洗濯機水槽及び廃ペットボトルキャップの高度制御熱分解により得られた非揮発性オリゴマーの36から69mol%が両末端に二重結合を有するテレケリックスであり、28mol%が片末端に二重結合を有するモノケリックスであることが明らかとなった。オリゴマーの M_n は21700から1400であり、 M_w/M_n は原料よりも著しく低下し、3.3から1.4であった。結晶融解温度は分子量に依存して低下し、約160から130℃の範囲であった。このオリゴマーは末端反応性オリゴマーとして有用であり、さらに高度制御熱分解技術は廃ポリプロピレンのケミカルリサイクル技術として期待できる。

文 献 : References

- 1) (社)プラスチック処理促進協会, プラスチック製品の生産・廃棄・再資源化・処理処分の状況[2005], (2006): Plastic Waste Management Institute, Plastic Products, Plastic Waste and Resource Recovery [2005], (2006)
- 2) エドワード P. ムーア Jr., ポリプロピレンハンドブック, (工業調査会), p. 328 (1998): Moor, E. P. Jr., Polypropylene Handbook, (Kogyochosakai), p. 328(1998)
- 3) Takuma, K., Uemichi, Y., Sugioka, M., Ayame, A., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 1076(2001)
- 4) 藤吉裕信, プラスチックス, **55**(11), 29(2004): Fujiyosi, H., *Plastics*, **55**(11), 29(2004)
- 5) 平倉一夫, プラスチックスエージ, **50**(臨時増刊号), 131 (2004): Hirakura, K., *Plastics age*, **50**(Rinjisokango), 131 (2004)
- 6) 藤田俊男, ペトロテック, **27**(1), 27(2004): Fujita, T., *Petrotech*, **27**(1), 27(2004)
- 7) 喜多泰夫, 最新プラスチック総合技術, (CMC出版), p. 55 (2005): Kita, Y., The newest Plastics Recycling Synthetic Technology, (CMC Publishing), p. 55(2005)
- 8) プラスチック化学リサイクル研究会, プラスチックの化学リサイクル総合技術, (CMC出版), p. 6 (2005): Research Association for Feedstock Recycling of Plastics, Japan,

- Technology for Feedstock Recycling of Plastic Wastes, (CMC Publishing), p. 6 (2005)
- 9) Sawaguchi, T., Ikemura, T., Seno, M., *Macromolecules*, **28**, 7973 (1996)
 - 10) Sasaki, D., Suzuki, Y., Hagiwara, T., Yano, S., Sawaguchi, T., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **80**, 312 (2007)
 - 11) Sasaki, D., Okada, Y., Suzuki, Y., Hagiwara, T., Yano, S., Sawaguchi, T., *Polym. Degrad. Stab.*, **92**, 271 (2007)
 - 12) Sawaguchi, T., Seno, M., *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **36**, 209 (1998)
 - 13) Sawaguchi, T., Seno, M., *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **34**, 3625 (1996)
 - 14) Hagiwara, T., Saito, H., Tobe, A., Sasaki, D., Yano, S., Sawaguchi, T., *Macromolecules*, **38**, 10373 (2005)
 - 15) Hagiwara, T., Matsumaru, S., Okada, Y., Sasaki, D., Yano, S., Sawaguchi, T., *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **44**, 3406 (2006)
 - 16) Randall, J. C., *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C29**, 201 (1989)
 - 17) 佐々木大輔, 鈴木義弘, 萩原俊紀, 矢野彰一郎, 澤口孝志, 高分子学会予稿集, **55**(1), 2307 (2006) : Daisuke Sasaki, Yoshihiro Suzuki, Hagiwara Toshiki, Shoichiro Yano, Takashi Sawaguchi, Polymer Preprints, Japan, **55**(1), 2307, (2006)
 - 18) Sawaguchi, T., Saito, H., Yano, S., Seno, M., *Polym. Degrad. Stab.*, **72**, 383 (2001)
 - 19) Kuroki, T., Sawaguchi, T., Niikuni, S., Ikemura, T., *Macromolecules*, **15**, 1460 (1982)
 - 20) Kuroki, T., Sawaguchi, T., Niikuni, S., Ikemura, T., *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **21**, 703 (1983)
-