

リサイクルポリスチレンにおける スチレンモノマー放散量低減に関する研究

2009年 3月 環境システム学専攻 76776 山川 陽

指導教員：柳沢幸雄教授

キーワード：ポリスチレン、リサイクル、スチレンモノマー

1. 研究概要および目的

ポリスチレン(以下、PS)は、成形加工性やコストパフォーマンスに優れ、国内需要年間約 90 万トンと多く利用されているプラスチックである。そのうち発泡スチロール(以下、EPS; Expanded Polystyrene)のリサイクル量が減容技術の発達により年々増加しており年間約 12 万トンに、また製品として再利用される割合は 50%と高い。ここで EPS の減容法を紹介すると、1.機械的な圧縮減容、2.摩擦熱や外部加熱による加熱減容、3.減容剤を使った溶剤減容の 3 種類がある。

リサイクルされた PS は、リサイクル工程時における熱分解などにより劣化しているため(図 1)、スチレンモノマーの放散量が増加する可能性があるが、その報告例はない。

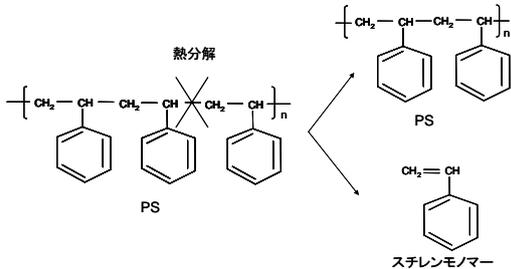


図 1 PS の熱分解によるモノマーの生成

そこで本研究では、新品(以下、バージン)と再生品(以下リサイクル)からのスチレンモノマー放散量、および放散の原因と考えられるスチレンモノマー含有量との関係を明らかにする。また、その結果より EPS 減容想定試験を行い、最適なリサイクルプロセスを提案することを目的とする。

2. 実 PS からのスチレンモノマー放散および含有量試験に用いる試験体

スチレンモノマー放散量、および含有量を定量する PS のバージンペレットは PS 製

造メーカーより、リサイクルペレットはリサイクル業者より購入したものをを用いた(表 1)

表 1 PS ペレットの製造元と減容方法

種類	バージンPS(購入元)、リサイクルPS(再生方法)
バージンA	PSジャパン製
バージンB	日本ポリスチレン製
リサイクルA	リモネンでEPSを減容後、真空蒸留(140°C、時間不明)
リサイクルB	170°CでEPSを1時間加熱減容
リサイクルC	PSシートを粉砕後、溶融減容(200°C、時間不明)、白色
リサイクルD	PSシートを粉砕後、溶融減容(200°C、時間不明)、黒色

3. PS からのスチレンモノマー放散量

3.1 実験概要

2 L のフッ素樹脂性のサンプリングバッグにペレットを 3 g 入れ、乾燥純空気 1 L を封入した後密閉し、50°Cで 3 時間静置した。その後バッグ内のスチレンモノマーを TenaxTA(100 mg)と Carboxen(70 mg)を充填したガラス管に 100 mL/min で 5 分間の計 500 mL を捕集し(図 2)、加熱脱着ガスクロマトグラフィー質量分析法(TD-GC/MS)を用いて定量を行った(表 2)。なお、本方法は JASO No.M902-07²⁾に準拠している。

表 2 TD-GC/MS 分析条件

キャリアーガス	He(1 mL/min)
カラム	HP-1 60.0 m × 250 μm × 1.0 μm
オープン温度	40°C(4 min)→[7°C/min]→280°C(10 min)

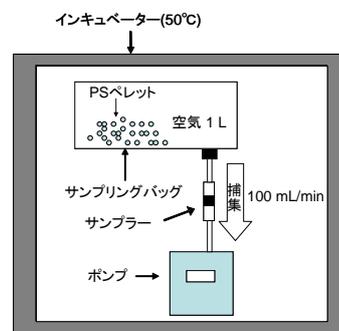


図 2 スチレンモノマーの捕集方法

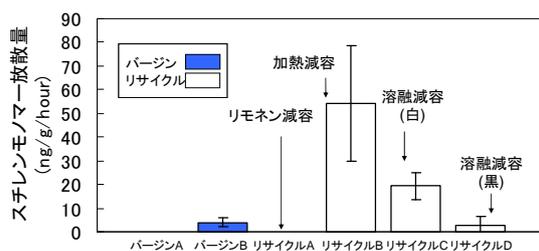


図3 放散量試験結果(n=3)

3.2 結果および考察

図3にPSペレット1g, 1時間当たりのスチレンモノマー放散量を示す。リサイクルPSペレットからのスチレンモノマー放散量は、加熱減容によるリサイクルBが最大であり、リモネン減容によるリサイクルAが最小であった。対してバージンPSペレットからの放散量は少ない値となり、バージンとリサイクルには異なる傾向がみられた。

4. PS内のスチレンモノマー含有量

4.1 実験概要

スチレンモノマー放散の原因と考えられるPS中のスチレンモノマー含有量をJIS K 6869³⁾に準拠し定量した。具体的には、ペレット1.5gをジクロロメタン10mLで完全に溶解した後、メタノール5mLを加えポリマーを沈殿させた。次に、上澄み液をシリンジで2mLバイアルに抜き取り、溶媒抽出ガスクロマトグラフィー質量分析法(SE-GC/MS)を用いて定量した(表3)。

表3 SE-GC/MS分析条件

キャリアーガス	He(1 mL/min)
カラム	HP-5MS 30.0 m × 250 μm × 0.25 μm
オープン温度	40°C(4 min)→[7°C/min]→280°C(10 min)

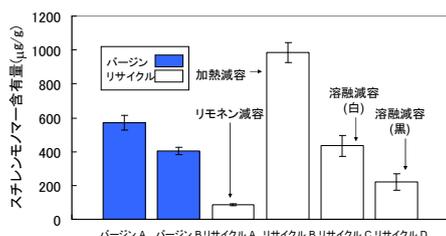


図4 スチレンモノマー含有量分析結果(n=3)

4.2 結果および考察

スチレンモノマー含有量を分析した結果を図4に示す。スチレンモノマーの放散量が少なかったバージンペレットにもスチレンモノマー含有量が多いことが確認された。また、リサイクルペレットは放散量の結果と同様の傾向を示し、加熱減容とリモネン減容の差が大きく現れた。

5. PS中のスチレンモノマー含有量およびスチレンモノマー放散量の関係

PS中のスチレンモノマー含有量とスチレンモノマー放散量との関係を図5に示す。

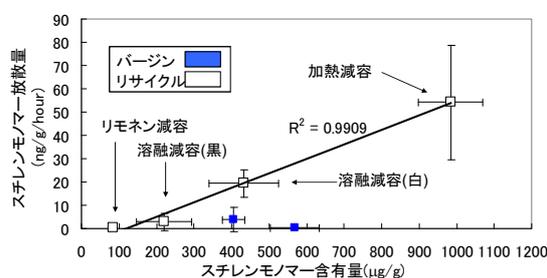


図5 放散量と含有量の相関関係

リサイクルPSペレットの場合は、スチレンモノマー放散量が含有量に高い相関が確認されたのに対し、バージンPSペレットでは相関は見られなかった。これより、リサイクルPSからのスチレンモノマーの放散を抑えるには、PS中のスチレンモノマー含有量を減らすことが効果的であると考えられる。また、熱による減容を経たペレットよりも溶剤減容を経たペレットは、スチレンモノマー含有量が少ないことから、減容工程中にPSが熱分解し、スチレンモノマーが生成したと考えられた。

6. EPS減容工程想定試験

5.の結果を受けここでは、実減容工程がPS中のスチレンモノマー含有量に与える影響を調べた。

6.1 サンプル

減容させるEPSとして、バージンの発泡PSブロック(積水化成工業(株))を用いた。このEPSを4.と同一の方法でスチレンモノマー含有量を分析した結果、スチレンモノ

マー含有量は $1599.8 \pm 176.3 \mu\text{g/g}$ となり、4. で分析したどのペレットの値よりも大きい値となった。

6.2. 加熱減容想定試験

加熱減容による EPS 中のスチレンモノマー量への影響を調査した。加熱減容には熱風式、加熱蒸気式、摩擦熱方式など様々な方法があるが、今回は簡易に加熱することが可能な電気炉を用いた(図 6)。

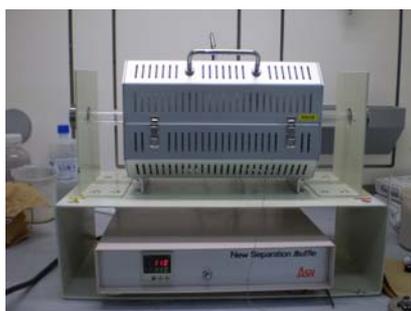


図 6 加熱装置

6.2.1 実験概要

4. で最もスチレンモノマー含有量が多かったリサイクル B は、購入元のリサイクル業者にヒアリングしたところ、 170°C で 1 時間程度加熱減容し、ペレット化しているとのことであった。これより電気炉の設定温度を 170°C を含む 110°C から 260°C の 6 段階に、静置時間を 1 時間で加熱した。その後 EPS サンプルを取り出し、スチレンモノマー含有量を分析した。

6.2.2 結果および考察

加熱減容時の設定温度が PS 中のスチレンモノマー含有量に与える影響を図 7 に示す。

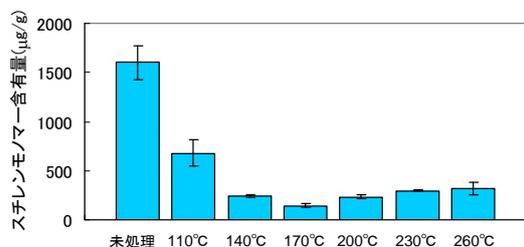


図 7 加熱減容時の設定温度による

PS 中スチレンモノマー含有量の影響(n=3)

170°C までは温度を上げるにつれスチレ

ンモノマー含有量が減少したが、それより高温で加熱すると増加傾向に転じた。これはスチレンモノマーの沸点が 145°C であるため、 170°C の時点では EPS の空隙部分に存在するスチレンモノマーが放散したためと考えられる⁴⁾。また、PS は 255°C で 1 時間熱するとスチレンモノマーを生成するという報告があり⁵⁾、 170°C を越えると増加に転じるのは、ポリマーの熱分解によるという可能性が指摘された。

6.3 溶剤減容想定試験

溶剤減容は、工程が簡易であり、熱エネルギーが節約できるため低コスト化が期待できる手法である。減容剤としては、主に石油系、エステル系、リモネンが使用されている。本実験では、入手可能であったリモネン(和光純薬工業(株))と市販されているエステル系減容剤、CP 溶剤を用いて EPS を減容し、生成したポリマー中のスチレンモノマー含有量へ与える影響を調べた。

6.3.1 減容剤中のスチレンモノマーの定量

減容実験を行う前に減容剤に含まれるスチレンモノマー量を定量するため、減容試験で用いるリモネン、CP 溶剤をジクロロメタンで希釈し、SE-GC/MS で分析をした。

表 4 溶剤中のスチレンモノマー量

($\mu\text{g/mL}$, n=3)

スチレンモノマー含有量	
リモネン	0
CP溶剤	1052.6 ± 74.9

表 4 に結果を示す。リモネン内には、スチレンモノマーが存在しなかったのに対し、CP 溶剤内には、スチレンモノマーが存在し、実験結果に影響が生じる可能性が考えられた。また、スチレンモノマー以外にも数種類の高濃度なエステル類が定性された。

6.3.2 溶剤減容によるポリマー中のスチレンモノマー含有量の定量

6.3.2.1 実験概要

シャーレ内に EPS 1.5 g を各減容剤 5 mL とよく攪拌し、減容させる。EPS を減容剤に溶解させる割合は、リモネンによって減容

を行っている E 社へのヒアリングを参考に
した。減容させたポリマーは、40℃に設定
したインキュベーター内に 12 時間放置し
て乾燥するまで減容剤を揮発させ(図 8 参
照)、シャーレ内に残ったポリマー中のスチ
レンモノマー含有量を 4. と同一の手法で
分析した。

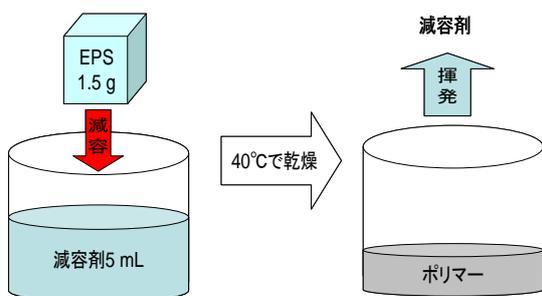


図 8 溶剤減容装置図

6.3.2.2 結果および考察

表 5 に処理前の EPS, 加熱減容により得
られたポリマーのなかで最もスチレンモノ
マー含有量の少なかった 170℃のポリマー,
リモネン, CP 溶剤による減容によって得ら
れたポリマー中のスチレンモノマー含有量
を分析した結果とポリマーの平均重量を示
す。また、比較のため 4. の実験で分析した
リサイクル A のスチレンモノマー含有量も
示した。

表 5 減容処理法による PS 中の
スチレンモノマー含有量への影響(n=3)

EPS減容法	スチレンモノマー含有量(μg/g)	減容後のポリマー平均重量(g)
リサイクル A	84.3±9.0	1.5
処理前	1599.8±176.3	1.5
170℃加熱	145.8±14.4	1.5
リモネン処理	50.6±0.6	1.8
CP溶剤処理	34.0±3.1	2.5

最もポリマー中のスチレンモノマー含有
量が少ないのは、CP 溶剤で減容したポリマ
ーであった。6.3.2で分析した減容剤中のス
チレンモノマーによる影響は見られず、リ
サイクル A のスチレンモノマー含有量より
も低い値となった。これより、スチレンモ
ノマー放散量が少ないとの観点で最適な
EPS のリサイクル方法は、CP 溶剤による減
容であるといえる。しかし、表 5 に示すポ
リマー平均重量が処理前後で増加している

ことから、ポリマー中に減容剤が残留して
いる可能性が指摘された。また、溶剤減容
によって得られたポリマー中のスチレンモ
ノマー含有量が減少した理由としては、減
容の際に EPS から減容剤中に溶解したス
チレンモノマーが乾燥の際に減容剤と同時
に揮発したと考えられる。さらに、加熱減
容試験の場合においても減容前よりスチレ
ンモノマーが減少しており、減容処理工程
においてスチレンモノマーが作業環境中へ
放散している可能性が示唆された。

7. まとめ

本研究では、増加する EPS のリサイクル,
およびリサイクルされた PS 起源のスチレ
ンモノマー放散量の増加に関して言及し、
リサイクル業者、PS 製造メーカーから購入
したペレットのスチレンモノマー放散量、
含有量の分析を行った。バージンと異なり
リサイクル PS はスチレンモノマー含有量
に相関してスチレンモノマーの放散量が
増加すること、170℃以上の減容工程中の熱に
よって PS 中のスチレンモノマー量が増加
する可能性を指摘した。また、続いて行っ
た減容工程想定試験においてこの仮説を支
持する結果を得ると共に、最もスチレンモ
ノマー含有量が少ないポリマーを生成する
リサイクル工程は、CP 溶剤による減容であ
ると提案した。

また、EPS の減容工程中において処理施
設内にスチレンモノマーが放散している可
能性を指摘した。

参考文献

- 1) 厚生労働省, "室内空气中化学物質についての相
談マニュアルの手引き"4-6(2001), 2) JASO
No.M902-07 "自動車部品-内装材-揮発性有機化合
物(VOC)放散測定方法" (2007), 3) JIS K6869 "ガス
クロマトグラフ法によるポリスチレン中の残留ス
チレンモノマーの求め方"(1999), 4) 内山茂久, et al.,
日本建築学会計画系論文集, 544, pp.25-30(2001), 5)
Dow chemical midland mich, unpublished
thermal-oxidation(1986)