

2024 年 3 月 31 日

報告書

自動車由来のプラスチックからの 禁止物質除去の基礎技術検証

目次

第一章 目的・実施内容

第二章 技術検討

2.1 禁止物質、基材の熱物性およびマイクロ波吸収能の評価

2.2 評価用モデルサンプルの作製

2.3 禁止物質除去方法の検討

2.3.1 マイクロ波照射による禁止物質直接加熱による 禁止物質除去・無害化

2.3.2 電気ヒーターおよびマイクロ波吸収フィラーを 用いた加熱による禁止物質除去・無害化

2.3.3 溶媒抽出法による禁止物質除去

第三章 総括

第一章 目的・実施内容

・目的および背景

廃車後に回収されるプラスチックをリサイクルするためには、現在の法規制では禁止物質に該当する成分をプラスチックから除去する必要がある。そこで本開発では自動車で使用されるプラスチック中に含まれる禁止物質除去方法の探索を目的とする。ここで禁止物質とは POP's 条約および REACH 規則により、特定のプラスチックに対する許容含有量が定められた物質のことを指す。自動車破碎残さ (ASR: Automobile Shredder Residue) 中のプラスチックには規則で禁止されている難燃剤、表面処理剤、紫外線吸収剤、可塑剤などが含まれている見込みであり、これらは ELV(End-of-Life Vehicles) プラスチックリサイクルの障壁となる。本開発では、自動車部品中の使用量が多いプラスチックであるポリプロピレン (以下、PP)、塩化ビニル (以下、PVC)、またそれらに含有されている可能性がある可塑剤、難燃剤について、それらの物性や除去方法を調査した。また、マイクロ波を用いた禁止物質除去の可能性について検討した。

・実施内容

- 禁止物質、基材の熱物性およびマイクロ波吸収能の評価
- 評価用モデルサンプルの作製
- 禁止物質除去方法の検討
 - マイクロ波照射による禁止物質直接加熱による禁止物質除去
 - マイクロ波吸収フィラーを用いた禁止物質間接加熱による禁止物質除去
 - 溶媒抽出法による禁止物質除去

・調査対象物質

基材：PP、PVC

可塑剤：DMEP、BBP、TCEP

難燃剤：HBCDD、Deca-BDE

・実施期間

2023 年 9 月 12 日～2024 年 3 月 31 日

・開発/調査代表者

日産自動車株式会社 材料技術部 岡崎一也

・実施者

日産自動車株式会社 材料技術部 岡崎一也、渡邊直哉

・業務委託先

マイクロ波化学株式会社 研究開発部 木谷径治、事業開発部 河野和也

第二章 技術検討

2.1 禁止物質、基材の熱物性およびマイクロ波吸収能の評価

- ・ 目的

禁止物質および基材の熱物性およびマイクロ波吸収能を計測し、禁止物質除去手段を選択する指標とする。

- ・ 評価物質

基材：PP、PVC

可塑剤：DMEP、BBP、TCEP

難燃剤：HBCDD、Deca-BDE

- ・ TG-DTA 分析

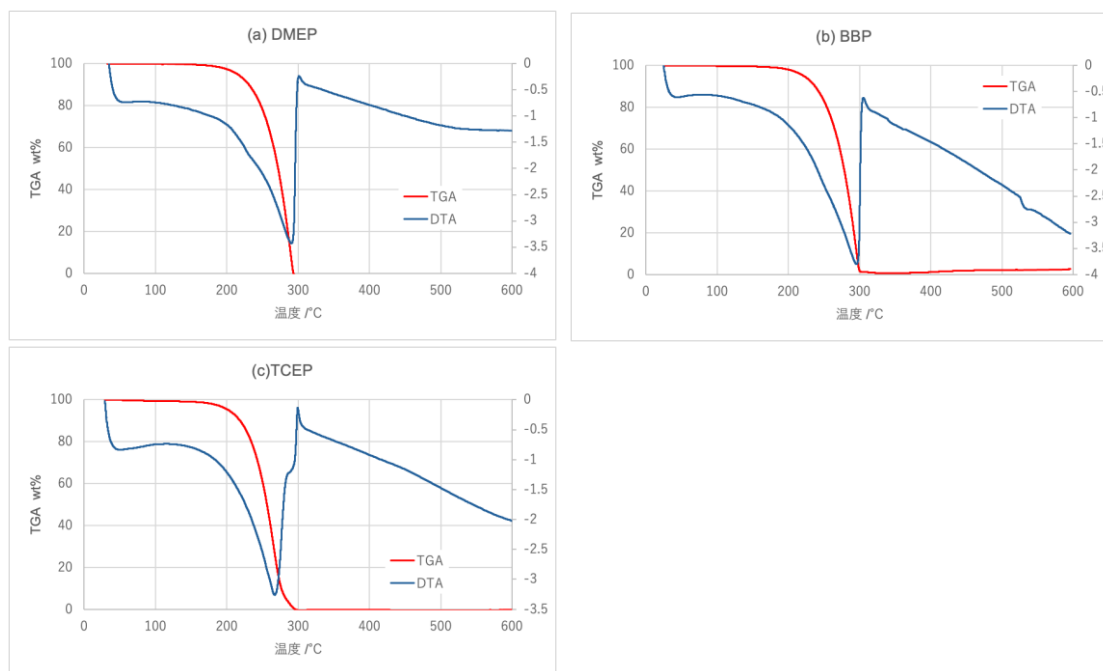


図 1. 可塑剤の TG-DTA 分析結果(a)DMEP, (b)BBP, (c)TCEP

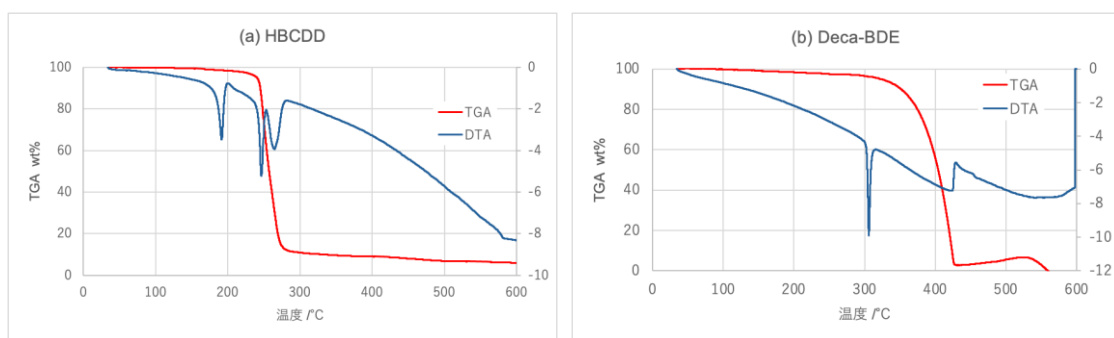


図 2. 難燃剤の TG-DTA 分析結果(a)HBCDD, (b)Deca-BDE

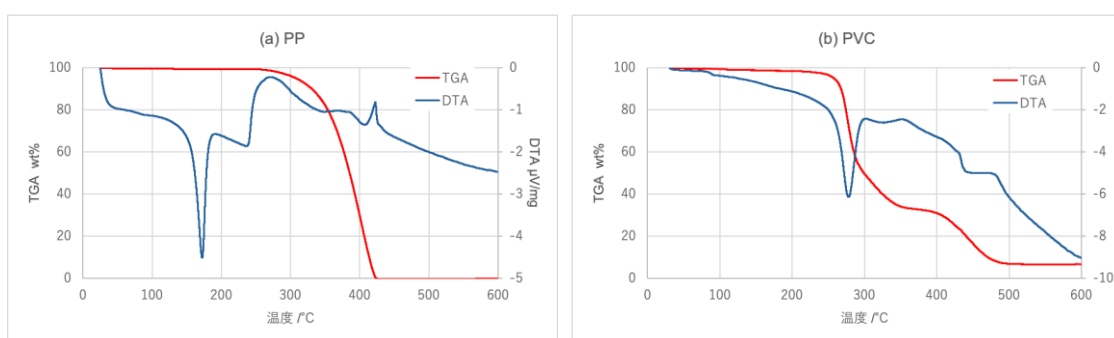


図 3. PP、PVC の TG-DTA 分析結果(a)PP, (b)PVC

表 1. TG-DTA 分析より得た各サンプルの熱物性

サンプル	室温での状態	溶融温度 /°C	蒸発温度 /°C	分解温度 /°C
PP	固体	172	-	442
PVC	固体	-	-	278
DMEP	液体	-	290	-
BBP	液体	-	295	-
TCEP	液体	-	267	-
HBCDD	固体	191	-	246, 264
Deca-BDE	固体	306	-	424

・複素誘電率測定

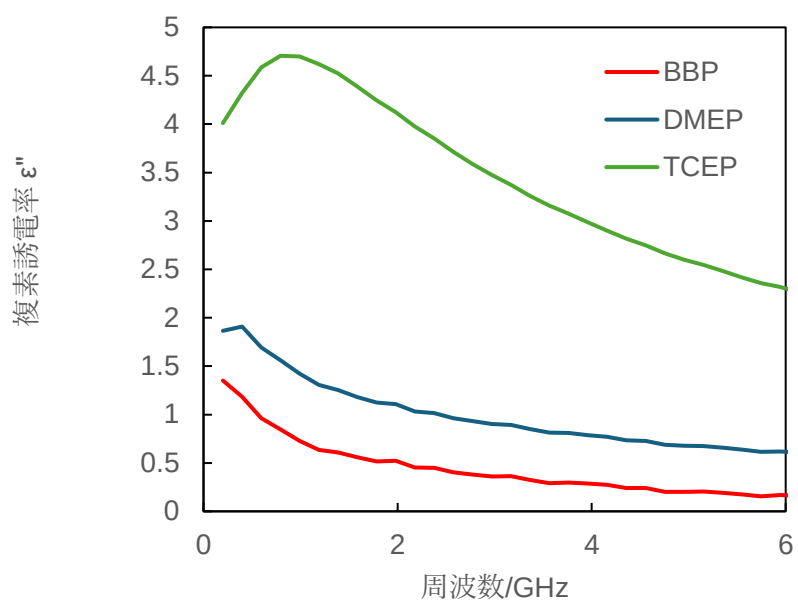


図 4. 可塑剤(BBP、DMEP、TCEP)の複素誘電率周波数特性

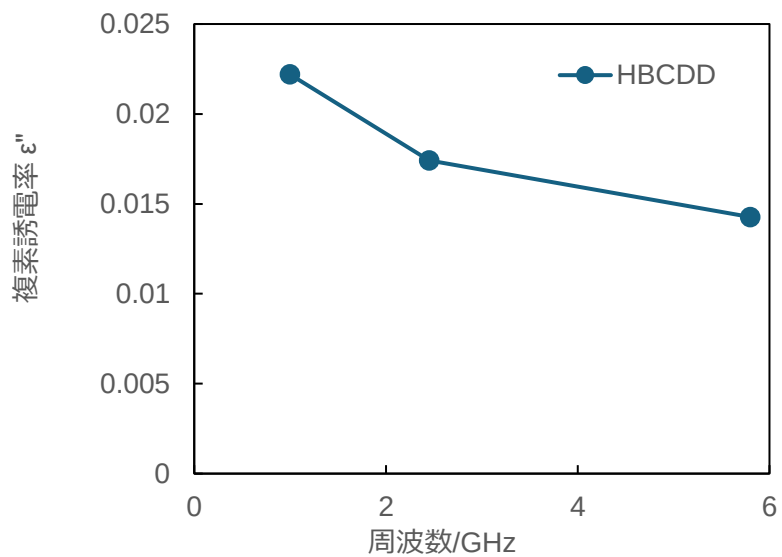


図 5. 難燃剤(HBCDD)の複素誘電率周波数特性

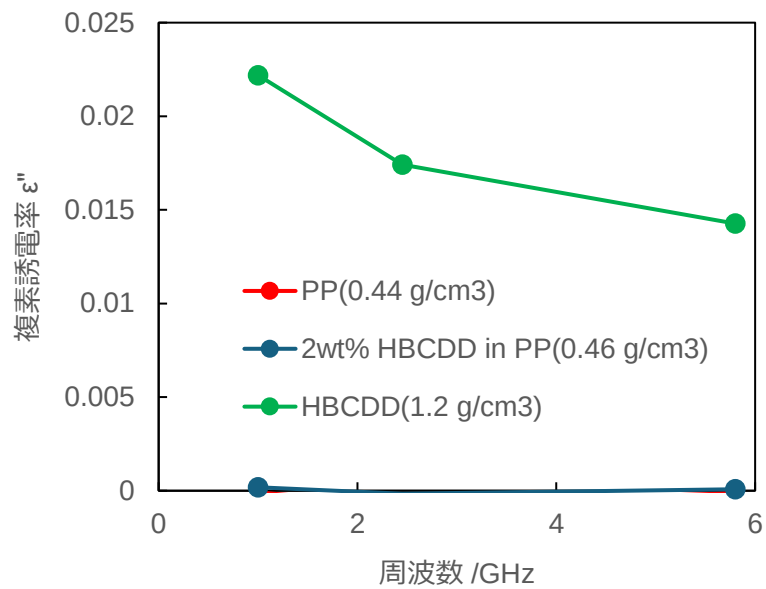


図 6. PP、HBCDD および HBCDD2wt%含有 PP の複素誘電率周波数特性（それぞれ計測時のかさ密度 0.44, 0.46, 1.2 g/cm³）

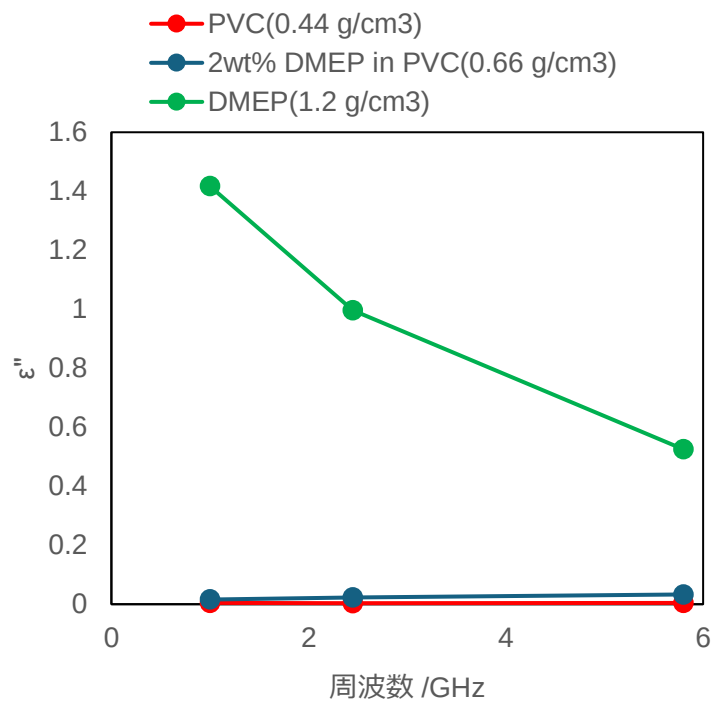


図 7. PVC、可塑剤（DMEP）および DMEP2wt%含有 PVC の複素誘電率周波数特性（それぞれ計測時のかさ密度 0.44, 0.66, 1.2 g/cm³）

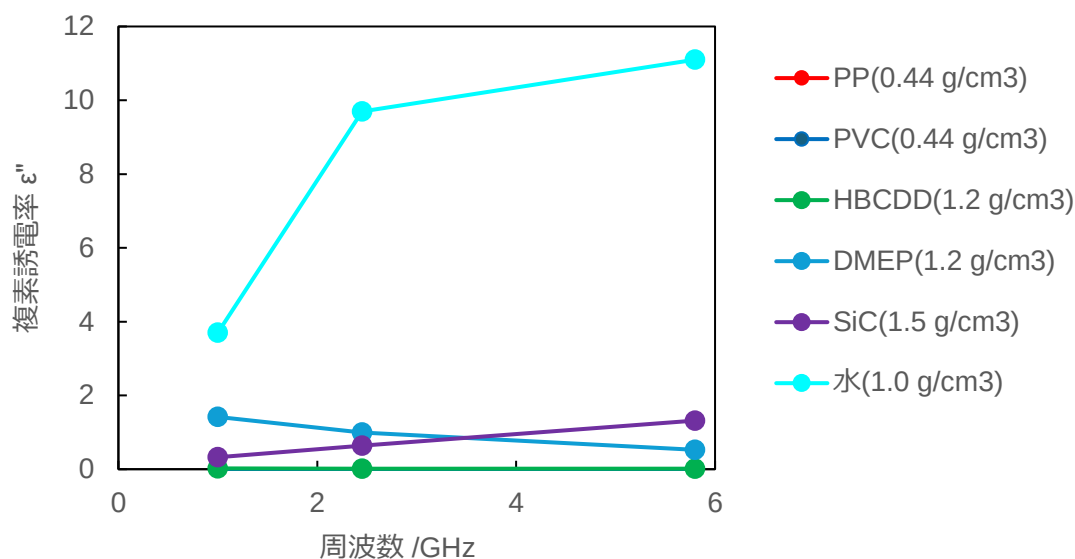


図 8. 水、SiC と本開発で用いた物質の複素誘電率周波数特性の比較

2.2 評価用モデルサンプルの作製

・目的

禁止物質除去方法の検討を行うためのモデルサンプルを作製する。ここでは ASR に含まれる可能性のある基材と禁止物質の組み合わせとして HBCDD 含有 PP および DMEP 含有 PVC を想定し、この 2 種類のモデルサンプルを作製する。

・作製手順

(a) HBCDD 含有 PP の作製

- ① PP ペレットと HBCDD を所定量混合する。
- ② 窒素雰囲気下で PP と HBCDD の混合物を 180～200℃に加熱し、熔融させる。
- ③ 10 分、熔融状態で混練する。
- ④ 冷却し、凝固後に取り出す。

(b) DMEP 含有 PVC の作成

- ① フラスコに入れた 100ml の溶剤（THF）に PVC ペレットをペレットが溶けなくなるまで投入する。
- ② 秤量により、PVC ペレット投入量を確認する。
- ③ 禁止物質(DMEP)を PVC が溶解した溶剤に投入する。
- ④ ロータリーエバポレータを用いて、混合液中の溶剤を一定量蒸発させる。
- ⑤ 溶剤が減った混合液をビーカーに移し、検体乾燥機によって減圧加熱乾燥させる。

- ・作製サンプルの評価

液体クロマトグラフィー（LC）による成分分析を行い、サンプル中の含有禁止物質量を定量した。前処理として、サンプルを THF に溶解させた。

2.3 禁止物質除去方法の検討

2.3.1 マイクロ波照射による禁止物質直接加熱による禁止物質除去・無害化

- ・目的

マイクロ波吸収能を有する禁止物質にマイクロ波によって直接的にエネルギー伝達することで基材の劣化、変質無しに禁止物質の除去もしくは無害化を試みる。

- ・評価サンプル

HBCDD 含有 PP（HBCDD 約 1wt%）

- ・実験方法

HBCDD 含有 PP に一定出力でマイクロ波を照射し、照射後のサンプル内に含まれる HBCDD 量を確認した。マイクロ波の照射装置として、半導体マイクロ波発振器（凌和電子製）および空洞共振器を用いた。サンプルはマイクロ波吸収能が小さい石英管に設置した。また、実験中のサンプル温度は放射温度計にて計測した。

- ・実験条件

サンプル量：1.0 g

マイクロ波出力：50 W

マイクロ波照射時間：120 min

- ・評価方法

液体クロマトグラフィー（LC）による成分分析を行い、サンプル中の含有禁止物質量を定量した。前処理として、加熱実験後の 110℃のトルエンにサンプルを溶解させ、空冷後 80℃でメタノールを入れて PP を析出させた。禁止物質が溶け込んだ溶媒を 70℃減圧乾燥で乾固させメタノールに再溶解させた。

- ・評価結果

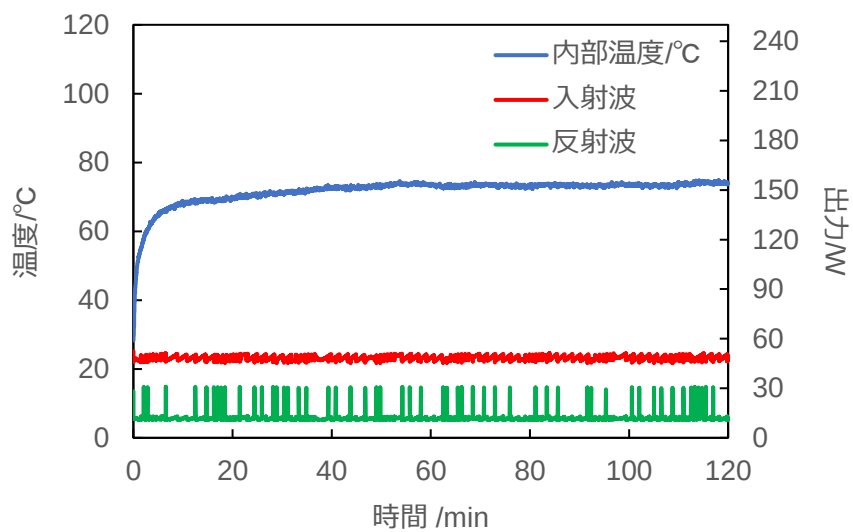


図 9. マイクロ波出力 50W 時におけるサンプル温度、入射波出力および反射波出力の時間変化

表 2. マイクロ波照射による PP 内の禁止物質減少率

周波数	禁止物質減少率 保持時間 0.5 h	禁止物質減少率 保持時間 1 h	禁止物質減少率 保持時間 2 h
915MHz	0%	-	-
2.45GHz		0%	0%

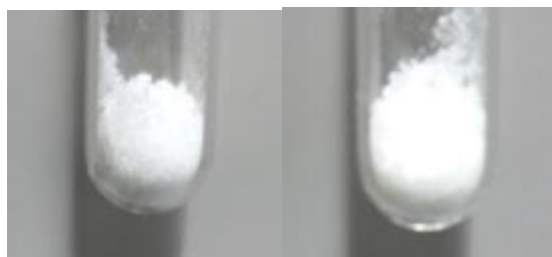


図 10. マイクロ波加熱前後のサンプル性状（左：加熱前、右：加熱後）

2.3.2 電気ヒーターおよびマイクロ波吸収フィラーを用いた加熱による禁止物質除去・無害化

・目的

禁止物質含有プラスチックを加熱することにより、禁止物質をプラスチックから除去もしくは無害化することを試みる。加熱手段として電気ヒーターもしくはマイクロ波吸収フィラーを用い、それらを用いた加熱処理結果について比較する。

・評価サンプル

HBCDD 含有 PP (HBCDD 約 1wt%)

・実験条件

① 電気ヒーターを用いた禁止物質の加熱処理

サンプル量：1.0 g

制御温度：300℃

加熱時間：15℃/min で 20 min 昇温後、300℃で 60 min 保持

② マイクロ波吸収フィラーを用いた禁止物質の加熱処理

サンプル量：1.0 g

マイクロ波吸収フィラー：1.0 g

制御温度：300℃

加熱時間：15℃/min で 20 min 昇温後、300℃で 60 min 保持

・評価方法

液体クロマトグラフィー (LC) による成分分析を行い、サンプル中の含有禁止物質量を定量した。前処理として、加熱実験後の 110℃のトルエンにサンプルを溶解させ、空冷後 80℃でメタノールを入れて PP を析出させた。禁止物質が溶け込んだ溶媒を 70℃減圧乾燥で乾固させメタノールに再溶解させた。

・評価結果

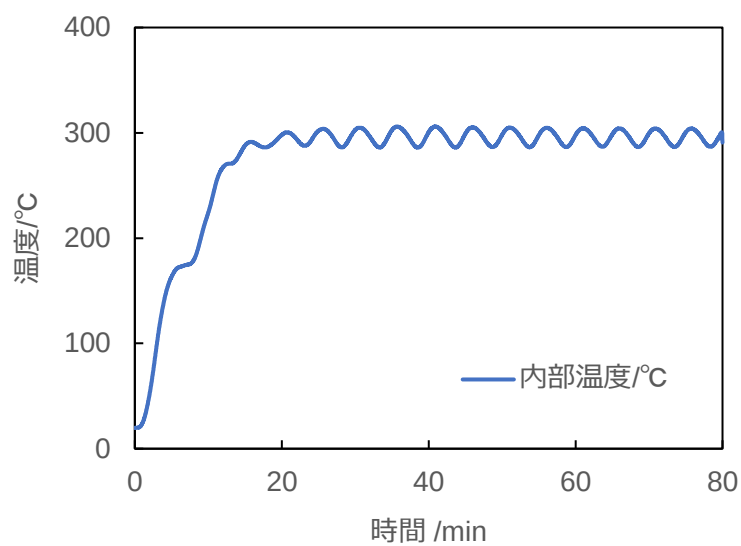


図 11. 電気ヒーターによる加熱

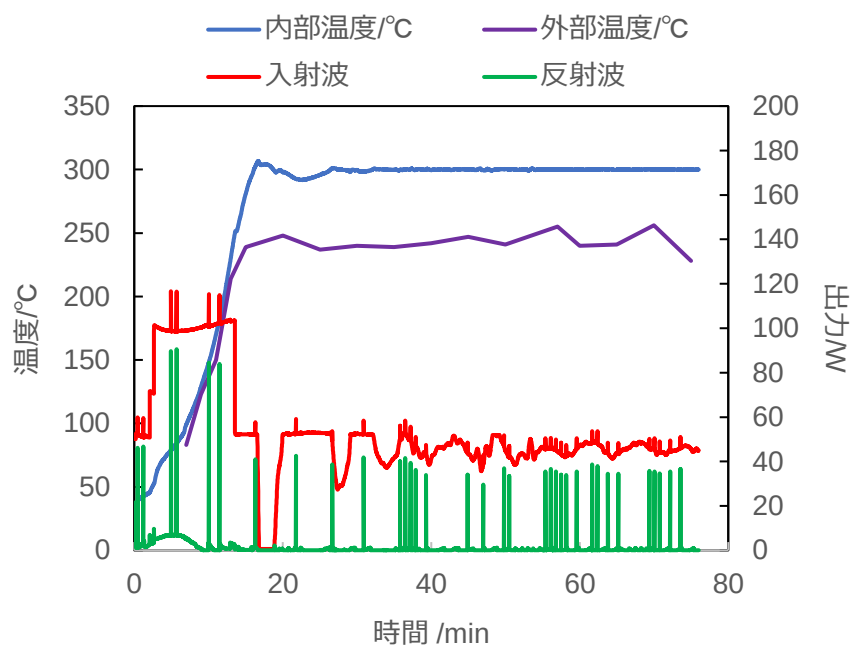


図 12. マイクロ波吸収フィラーの加熱

(内部温度計測方法：光ファイバー温度計、外部温度計測方法：放射温度計)

表 3. 加熱による PP からの HBCDD 除去

加熱方法	加熱温度 (°C)	1h 保持後 HBCDD 減少率	2h 保持後 HBCDD 減少率
電気ヒーター	200	23%	-
電気ヒーター	300	39%	-
マイクロ波	200	5%	22%
マイクロ波	300	55%	-



図 13. マイクロ波加熱前後のサンプル性状（左：加熱前、右：加熱後）

2.3.3 溶媒抽出法による禁止物質除去

・目的

溶媒抽出法による禁止物質除去について、溶媒の選定および加熱方法（電気ヒーター加熱およびマイクロ波加熱）、加熱条件の検討を行う。

・評価サンプル

DMEP 含有 PVC(DMEP 約 1.5wt%)

・実験方法

粉末のサンプルを室温にて、溶媒ごとに抽出効率を検証。その後にチップ状のサンプルを用いて加熱試験を実施。

・評価方法

液体クロマトグラフィー（LC）による成分分析を行い、サンプル中の含有禁止物質量を定量した。前処理として、加熱実験後のサンプルを THF に溶解させ、メタノールで析出させ、液を分析。

・評価結果

① 禁止物質抽出量に対する溶媒種の影響（室温）

表 4. 禁止物質抽出に対する溶媒の影響
（室温 60min 処理; 初期 DMEP 量 1.5wt%）

抽出溶媒	溶媒の SP 値 (MPa ^{1/2})	60min 処理後の DMEP 減少率 (%)
ヘキサン	7.3	0
アセトン	9.4	100
アセトニトリル	11.8	98
メタノール	12.9	100
ヘキサン：アセトン(7:3)	-	27

② 加熱方法の比較

加熱方法の比較のため、電気ヒーターおよびマイクロ波加熱装置により溶媒を加熱し、禁止物質抽出を行った。それぞれ、約 30 min で溶媒温度が 70℃に達するように熱出力を調整した（図 X）。加熱処理後の DMEP 減少率はいずれの加熱方法においても約 79% であり、本条件においては加熱方法による差は確認できなかった。

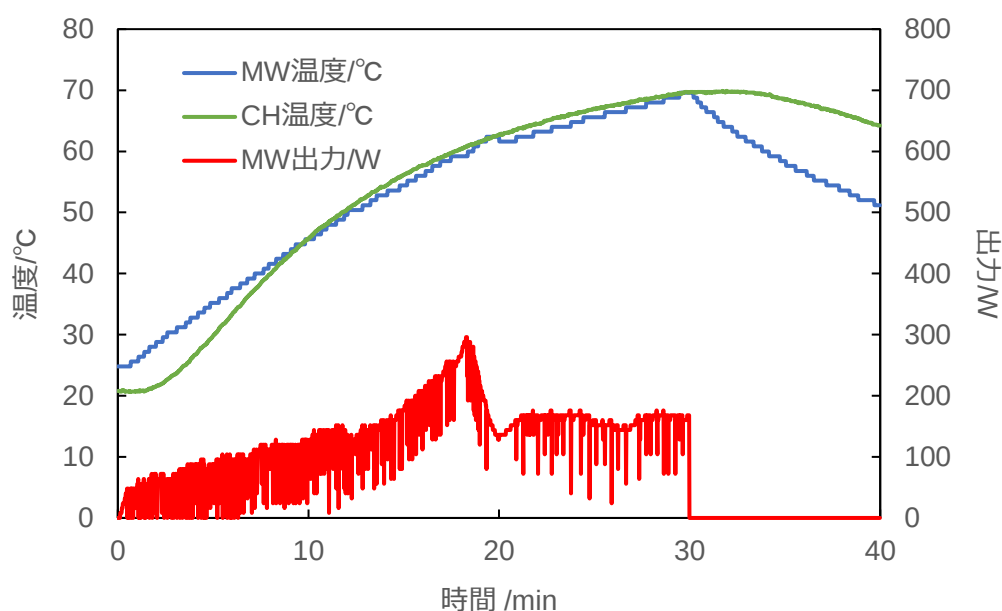


図 14. マイクロ波加熱実験および電気ヒーターを用いた加熱実験におけるサンプル温度の時間変化

③ 禁止物質抽出量に対する溶媒種およびプラスチック：溶媒比の影響

表 5. 禁止物質抽出量に対する溶媒種およびプラスチック：溶媒比の影響
(溶媒温度 60°C)

抽出溶媒	仕込み比	保持時間(min)	DMEP 減少率
	樹脂：溶媒		
メタノール	1:10	5	-
	2:10	5	-
	5:10	5	-
	1:10	30	-
	2:10	30	-
	5:10	30	-
アセトニトリル	1:10	5	47%
	2:10	5	47%
	5:10	5	47%
	1:10	30	80%
	2:10	30	80%
	5:10	30	67%
アセトン	5:10	5	-
	1:10	30	-
	5:10	30	-

第三章 総括

本開発では、ASR 中プラスチックに含有されることが想定される禁止物質の除去方法の基礎検討を実施した。

基材および禁止物質の物性評価

- 基材樹脂の分解温度、禁止物質の分解温度もしくは気化温度は 300℃付近であるものが多い。このため基材へのダメージを抑えた全体加熱による禁止物質除去は、難しいと考えられる。
- 禁止物質のマイクロ波吸収能は基材樹脂より大幅に大きく、マイクロ波による禁止物質への選択的エネルギー供給は可能である。

禁止物質除去方法の検討

マイクロ波照射による禁止物質直接加熱による禁止物質除去・無害化

- 禁止物質への選択的エネルギー供給によって選択加熱が可能となると推測したが、今回の系においては低濃度の禁止物質が樹脂中に均一に分散しているため、禁止物質にマイクロ波が選択的に吸収、加熱されても熱拡散が大きく、樹脂へのダメージを抑えたままでの除去は困難であったと考えられる。

電気ヒーターおよびマイクロ波吸収フィラーを用いた加熱による禁止物質除去・無害化

- 電気ヒーターによる通常加熱と比較し、マイクロ波では同一の温度条件において禁止物質の減少率が高かった。マイクロ波を吸収して高温となったフィラーとの接触面にて、局所的な高温場がつくられたと推測される。
- 電気ヒーターによる通常加熱もマイクロ波加熱も変色が見られており、加熱による除去は基材をマテリアルリサイクルする上では不向きと判断される。

溶媒抽出法による禁止物質除去について、溶媒の選定および加熱方法（電気ヒーター加熱およびマイクロ波加熱）、加熱条件の検討を行う。

- 溶媒抽出法による禁止物質の除去においては、基材の目視レベルでのダメージは観察されず、有効な手法であった。
- 電気ヒーターによる通常加熱と、マイクロ波による除去率に、優位な差は観察されなかった。