

常見其他類廢塑膠之特性分析與回收再利用探討

洪嘉蓮，逢甲大學環境工程研究所碩士班研究生

陳志成，逢甲大學環境工程研究所教授

一、前言

隨著全球石油化學工業與科技發展，各類化石燃料所製成的材料與產品被大量製造出來，塑膠為目前廣泛使用石化產品，全球約有 4% 原油用以供應塑膠原料，3-4% 的原油用以提供能源來製造塑膠(張，2013)。塑膠具有質量輕、成本低且耐用的特性，因此在日常生活中大量使用，近年來環保與永續發展的意識興起，資源再利用更顯重要。塑膠回收依其材質可分類為 PET、PE、PVC、PP、PS 及其他類，台灣目前主要針對一般民眾日常生活所產生的廢塑膠容器進行分類回收(前六類)，2020 年廢塑膠容器的回收量高達 182,952 公噸，其中又以 PET 的回收量最多，為 102,024 公噸/年(環保署，2021)。

本研究主要針對日常生活普遍常見且較無回收管道之其他類廢塑膠進行研究，過去許多文獻與既有資源回收管道皆針對前六類塑膠材質之回收處理進行研究，而不屬於六大類塑膠材質者皆歸屬於第七類，例如 PLA、PC、ABS、PMMA、PU、環氧樹脂等等，這些種類廢塑膠因其材質結構較複雜且數量較少，回收不易或不符合成本效益，少有廠商回收再利用第七類廢塑膠，大多直接以混合廢塑膠形式送至焚化廠進行焚化處理，不但浪費許多資源，也因其不易完全燃燒分解且熱值較高，容易造成焚化爐燃燒熱負荷過高、產生熔結或黏結現象導致爐床架橋，影響焚化爐操作與污染控制，常為焚化廠婉拒收受處理之對象，或是委託處理費用較高，因此其他類廢塑膠之處理與再利用技術更顯重要。

二、實驗方法

本研究收集市面上常見的其他類(第七類)塑膠製品為對象，進行基本成分特性與熱反應特性分析，以利後續分類回收與再利用研究，包含聚乳酸(PLA)製杯具、聚碳酸酯(PC)製安全鏡片、聚伸苯基砜(PPSU)製奶瓶、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)製置物盒、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)製壓克力蓋、聚氨酯(PU)製海綿、矽膠製碗蓋、三聚氰胺-甲醛樹脂(美耐皿)製碗盤以及自行固化之環氧樹脂(Epoxy)製膠片，主要分析項目包括三成份、元素組成、發熱量及熱重分析。

1. 三成份：將樣品烘乾、秤重後以 800 °C 高溫爐燃燒三小時，冷卻後量測殘留灰燼重量，即可計算得知樣品之水分、灰份及可燃分含量比例(濕基)。
2. 元素組成：將樣品烘乾後以元素分析儀檢測樣品中 N、C、O、H、S 之含量比例(%)，可供計算燃燒所需理論空氣量與排氣量(組成)，亦可用以估算樣品

之高低位發熱量。

3. 發熱量：本研究利用熱卡計進行熱值檢測，將適量樣品放入燃燒彈中並注入純氧，置入熱卡計水浴槽中，進行點火燃燒，記錄水浴槽的溫度變化，最後計算可得水當量及乾基高位發熱量。
4. 熱重分析：主要用於測定材料隨溫度和時間變化時之重量變化量(TG)及變化速率(DTG)。將樣品置入熱重分析儀，於控制氣體(N₂)環境下，以程式控制加熱速率(每分鐘上升 10 ℃)，將樣品由 30 ℃ 升溫至 900 ℃，量測樣品隨加熱時間或溫度改變的重量變化值，可得知樣品之熱分解溫度、熱反應性、耐熱性及組成成分等資訊。

三、結果與討論

不同種類塑膠具有其特殊材質特性，本研究收集彙整不同其他類塑膠之基本特性、密度、熔點、玻璃轉移溫度、物理性質、化學性質等(胡，2012)，以作為後續分類與回收技術之比較參考。

1. 材料特性

- (1) PLA：是生物可分解塑膠，單體主要由澱粉或由玉米、甜菜等含醣類作物產生，有兩種異構物為 L-乳酸與 D-乳酸。密度介於 1.21~1.43 g/cm³，熔點約為 170 ℃，玻璃轉移溫度為 57 ℃，易溶於氯仿中。
- (2) PC：在工業應用上俗稱透明鋼，耐衝擊性良好。屬於非結晶性塑膠，熔點範圍約為 260~320 ℃，玻璃轉移溫度為 140 ℃，適用溫度範圍介於-100~180 ℃，密度 1.2 g/cm³。典型產品為光碟，其他常見產品為鏡片、水瓶等。
- (3) PPSU：由 1,4-二氯苯(1,4-dichlorobenzene)與硫化鈉(sodium sulfide)聚合而成，聚合單體中含有苯環，機械性質良好。密度 1.29 g/cm³，熔點約為 275~290 ℃，熱變形溫度約為 196 ℃，玻璃轉移溫度約為 90 ℃，常見產品有奶瓶、醫療用途材料等(Tanthapanichakoon et al., 2006)。
- (4) ABS：由丙烯腈、丁二烯和苯乙烯三者聚合而成，最常見的混合比例為 20/30/50。屬於非結晶性塑膠，無固定熔點，範圍落在 200~250 ℃，玻璃轉移溫度為 110 ℃，密度 1.05 g/cm³，適用溫度範圍介於-100~180 ℃，可與其他種塑膠共混製成複合材料(如：PC/ABS)，市面常見的產品為樂高玩具。
- (5) PMMA：俗稱壓克力，由於其透明度高、價格便宜、易於加工等特性，常作為玻璃的替代品。密度 1.17~1.2 g/cm³，屬於非結晶性塑膠，熔點範圍約為 130~140 ℃，玻璃轉移溫度為 105 ℃，常見產品為招牌、收納盒、文具等。
- (6) PU：由異氰酸酯與多元醇反應而得的聚合物，可分為硬質、軟質、彈性體三種不同型態之泡棉(林，2010)。密度 1.2 g/cm³，玻璃轉移溫度約為 108 ℃，熱變形溫度為 70 ℃，經常用來替代在惡劣環境下使用的橡膠(Lin et al., 2017)。常見產品為醫療材料、人造皮革、衣著用品、玩具玩偶、運動器材等。
- (7) 矽膠：是以矽及氧為主結構的熱固性樹脂，依型態可分為固態矽膠及液態矽膠，玻璃轉移溫度約為-127 ℃，密度約為 1.12 g/cm³(Pedzich et al, 2011)。
- (8) 三聚氰胺-甲醛樹脂：俗稱美耐皿，由三聚氰胺(melamine, 1,3,5-Triazine-2,4,6-Triamine, C₃H₆N₆)與甲醛(formaldehyde)聚合反應而成，材質與陶瓷相似。熱變形溫度約為 170~220 ℃。常見產品為餐具。

(9) 環氧樹脂：雙酚 A 型環氧樹脂是最常用的環氧樹脂，大多數由環氧氯丙烷 (epichlorohydrin, C_3H_5ClO) 及雙酚 A (bisphenol, $C_{15}H_{16}O_2$) 聚合而成。密度約為 $1.1\sim1.2\text{ g/cm}^3$ ，玻璃轉移溫度約為 $75\text{ }^\circ\text{C}$ 。廣泛應用於工業零件製品等。

2. 基本性質

綜合上述九種廢塑膠之三成分分析結果顯示，其水分含量低，介於 $0.52\sim7.44\%$ ，其中以 melamin 含量最高，灰分介於 $0.02\sim35.68\%$ ，其中以 Silicone 灰分含量最高，可燃分則介於 $64.32\sim99.45\%$ ，可燃分含量最低與最高分別為 Silicone 與 PLA。

廢塑膠之元素分析與淨熱值結果如下表一，碳、氫元素含量較多的塑膠種類為 PC、ABS，因此可燃分比例較高，熱值也比較高。PPSU 含硫比例最高，因其結構為苯環連接一個硫原子。矽膠的灰分含量最高，其結構中含有矽等無機成分，無法分解，經燃燒後產生較多灰分。

表一 各類塑膠元素分析與淨熱值之分析結果(乾基)

種類	碳(%)	氫(%)	氧(%)	氮(%)	硫(%)	淨熱值 (kcal/kg)
PLA	50.35	5.51	42.58	ND	0.98	3,980
PC	76.06	5.25	0.12	ND	0.18	7,262
PPSU	68.38	3.85	18.53	4.81	6.40	7,080
ABS	85.59	7.57	0.81	5.58	0.04	7,817
PMMA	59.39	7.75	32.22	0.03	0.10	5,980
PU	61.32	8.37	24.16	5.83	0.02	5,834
Silicone	21.41	5.39	0.40	ND	0.32	3,563
Melamine	34.78	5.01	17.52	35.3	0.45	3,723
Epoxy	61.38	4.95	31.97	1.42	ND	7,771

3. 熱重分析

熱重分析為鑑定材料特性之主要方法之一，由熱重反應曲線可得知不同材料之熱分解溫度，其中 T_{d5} 、 T_{d10} 定義為樣品重量損失 5%、10% 之溫度(林, 2016)， T_{max} 則是 DTG 曲線的峰值，表示重量變化最快時之溫度，可代表不同塑膠之材料特性與熱反應性質。

表二為九種廢塑膠之熱重分析數據，由 T_{d5} 、 T_{d10} 可知不同廢塑膠之熱穩定性優劣，PPSU 熱穩定性最佳，加熱溫度至 500°C 才發生裂解，但其殘餘量最高，達 39.6%。矽膠的殘餘量與三成分分析中的灰分比例數值相近，因其結構含無機矽元素，無法燃燒降解。熱穩定性較差的塑膠為環氧樹脂、PU 及美耐皿， T_{d5} 溫度都低於 300°C 。PU 的 T_{max} 有兩個溫度，表示有兩個明顯的重量損失段，代表兩種不同成分被降解。

表二 塑膠樣品之熱重分析結果與熱反應特性

種類	$T_{d5}(^\circ\text{C})$	$T_{d10}(^\circ\text{C})$	$T_{max}(^\circ\text{C})$	殘餘量(%)
PLA	325	336	365	0.06
PC	465	482	520	22.2
PPSU	506	526	585	39.6
ABS	372	386	410	0.81

PMMA	462	479	518		21.5
PU	258	273	290	382	1.1
Silicone	370	453	551		35.7
Melamine	269	291	341		26.7
Epoxy	210	287	361		0.17

備註:殘餘量為 900℃ 之數據

4. 廢塑膠回收再利用技術開發

3D 列印為目前新興熱門之數位製造技術，可適用於熱塑性塑膠之回收再利用，現今 3D 列印所使用的主流塑膠為 ABS 與 PLA，若能將此兩種廢塑膠或其他類似性質之廢塑膠，回收再製成可用的 3D 列印線材，取代市售新料製成之線材，應能有效提升廢塑膠回收再利用之產品價值與用途，創造資源循環效益。

四、結論

綜合以上分析，可知不同廢塑膠的物理化學性質皆有所差異，三成分分析與熱重分析中殘餘量最多的塑膠為 PPSU 與矽膠，而淨熱值最高的塑膠為 ABS 與 PC，兩者碳含量皆 70% 以上；熱穩定性較佳的塑膠為 PPSU、PC 與 PMMA，其 T_{d5} 溫度都大於 400℃。本研究針對上述各種其他類廢塑膠之化學回收技術與物理回收技術進行深入探討，並探討這些廢塑膠應用於 3D 列印材料之可行性與各種再利用產品開發測試，相關實驗與研究目前尚在持續進行中。

五、參考文獻

1. 張惠娟、徐惠民、林嵐砬、鄭維智，“寶特瓶回收再製技術之探討”，食品藥物研究年報，第四期，第 442-449 頁(2013)。
2. 行政院環境保護署，資源回收管理基金會－統計資料，網址：<https://recycle.epa.gov.tw/ConvenienceServices/Downloads>，網頁資料(2021)。
3. 胡雲宏，射出成形寶典：現場實務運用工具書，第 31-32 頁，財團法人塑膠工業技術發展中心，台中市(2012)。
4. Tanthapanichakoon, W., M.Hata, K.H. Nitta, M. Furuuchi, and Y. Otani, “Mechanical Degradation of Filter Polymer Materials: Polyphenylene Sulfide,” Polymer Degradation and Stability, Vol.91, No.11, pp.2614-2621(2006).
5. 林錕松、盧威、洪琬婷、涂牧廷，“廢冰箱泡棉之觸媒裂解資源化技術之研發”，臺灣礦業，第六十二卷，第四期，第 59-67 頁(2010)。
6. 林協坤，“聚乳酸(PLA)與回收聚丙烯(RPP)共混物之熱性質、形態學與機械性質及其改質相關研究探討”，碩士論文，臺灣科技大學材料科學與工程研究所，台北市(2016)。
7. Pedzich, Z., “Influence of Boron Oxide on Ceramization of Silicone-basing Composites”, Paper Presented At Twelfth Conference of the European Ceramic Society – ECerS XII, Stockholm, Sweden(2011).
8. Lin, T. A., C.W. Lou, and J.H. Lin, “The Effects of Thermoplastic Polyurethane on The Structure and Mechanical Properties of Modified Polypropylene Blends,” Applied Science, Vol.7, No.12, pp.1254-1261(2017).