

ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンからなるリサイクルプラスチックの組成比率決定を目指した重回帰分析の適用

Application of Multiple Regression Analysis to Determine the Composition Ratio of Recycled Plastics Consisting of Polyethylene, Polypropylene and Polystyrene

吉田晋一・山本智昭・村田拓哉・博本仁・寺田直文

Shinichi Yoshida, Chishou Yamamoto, Takuya Murata Hitoshi Hakamoto and Naofumi Terada

電子・有機素材研究所 有機材料科

リサイクルプラスチック中のポリエチレン、ポリプロピレン、およびポリスチレンの混合割合の定量を簡易化および迅速化することを目的として、モデル樹脂を用いて改重回帰分析法での検討を行った。改重回帰分析では、モデル樹脂の赤外線吸収スペクトルデータを用いて計算した。改重回帰分析法による計算値では、理論値と高い相関関係が得られた。一方で、リサイクルプラスチックの比率の算出に用いられる NMR 法では、ポリスチレンの計算値は理論値より高い値を示し、ポリプロピレンの計算値は理論値より低い値を示した。

The mixing ratio of polyethylene, polypropylene, and polystyrene in a model resin was determined using different calculation method of regression analysis to simplify and speed up the determination of their quantities in recycled plastics. In the regression analysis, infrared absorption spectrum data of the model resin were used for calculation. The calculated values were highly correlated with theoretical values. The value of polystyrene calculated by nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy method, which is used to calculate the ratio of recycled plastics, was higher than the theoretical value while the calculated value of polypropylene was lower than that.

1 はじめに

近年、循環型社会を形成する取組みが様々な分野で行われているが、家庭から廃棄される容器包装のプラスチックゴミは、容器包装リサイクル法（容リ法）に基づいて、各市町村で回収後、再生処理業者により再生ペレット化され、新たな容器リサイクルペレット（容リペレット）として生まれ変わっている。この容リペレットは、主としてポリエチレン（PE）およびポリプロピレン（PP）、そして微量のポリスチレン（PS）から構成され、その混合比率は回収場所や回収時期により異なっている。そのため、容リペレットの品質管理において、強度特性や樹脂の混合比率の把握が重要となっている。容リペレット中の PE および PP の混合比率の算出法としては、核磁気共鳴法（NMR 法）¹⁻²⁾があり、本法については、公益財団法人日本容器包装リサイクル協会が参考法として挙げている³⁾。また、赤外線吸収（IR）スペクトルの特徴的な吸収ピーク強度比から検量線法により求める方法がある⁴⁾。さらに、ソ

ックスレー抽出による分別定量法も提案されている⁵⁾。NMR 法では、PP の割合が高くなると溶媒への溶解性が悪くなるという欠点がある。IR 法で用いる校正曲線は二次関数近似であり、僅かなピーク強度比の違いが結果に反映されてしまう。また、あくまで PE および PP の混合比率がわかるだけであり、3 成分系の混合比率を求めることは難しい。

多変量解析は、複数の変数からなる多変量データを統計的に扱う手法で、重回帰分析、主成分分析、因子分析、およびクラスター分析などがある。重回帰分析の一つである改重回帰分析は、混合している各化合物そのものや混合比が明らかな既知試料の測定値を説明変数として、混合比が不明な未知試料の測定値を目的変数とするものである⁶⁾⁻⁸⁾。

本研究では、NMR 法との比較を目的として、PE、PP および PS の混合比率の異なる容リペレットのモデル樹脂を作製した。その赤外線吸収スペクトルから改重回帰分析により求めた混合率について、従来法の値

との比較検討を行った。

2 実験方法

2.1 供試材料の調整

容リペレットのモデル樹脂および重回帰分析用標準試料は、市販ペレットの PE (Hi-Zex 2000JN、(株)プライムポリマー)、PP (プライムポリプロ J-750HP、(株)プライムポリマー)、および PS (トーヨースチロール MWID、東洋スチレン (株)) を原料とし、これらを所定の割合 (重量比) で混合したものを用いた。試料名および混合割合は、表 1 に示す。

これら試料の調製は以下のようにして行った。各ペレットを所定の割合になるよう精秤し耐溶媒性のバイアル瓶に入れ、さらにキシレンを 25mL 加え、容器を密閉した。125°C で 6 時間加熱し、ペレットを溶解させた。その後、バイアル瓶のふたを開け、さらに 125°C で加熱し溶媒を留去した。真空乾燥後、内容物をかき集め、熱圧プレス機 (AS ONE 社製、AH-2003C、170°C、38MPa) でフィルム化した。No.1~No.7 を未知試料、No.8~16 を既知試料として以後の実験に用いた。

表 1 未知試料および既知材料の PE、PP および PS の混合重量割合

	試料番号	PE	PP	PS
未知試料	No. 1	9.0	75.4	15.6
	No. 2	20.6	69.4	10.0
	No. 3	29.4	63.8	6.8
	No. 4	39.6	40.2	20.2
	No. 5	49.6	43.3	7.1
	No. 6	58.0	31.1	10.9
	No. 7	66.5	23.5	10.0
既知試料	No. 8	100	0	0
	No. 9	0	100	0
	No. 10	0	0	100
	No. 11	37.1	58.6	4.3
	No. 12	34.5	53.1	12.4
	No. 13	54.6	39.4	6.0
	No. 14	52.3	34.9	12.8
	No. 15	76.6	17.2	6.1
	No. 16	15.4	77.4	7.2

2.2 改重回帰分析による成分比率の定量

2.1 で調製したフィルムの赤外線吸収スペクトル (IR スペクトル) の測定は、パーキンエルマー製 Spectrum100 を用いて行った。測定条件は、分解能 1cm⁻¹、測定範囲 450~4000cm⁻¹、および積算回数 16 回とした。1 条件につき 10 試料を測定し、その平均値を定量に用

いた。次に、改重回帰分析で定量するためには、相対的に得られた IR スペクトル強度を一定にする必要がある⁶⁾⁻⁸⁾。そこで、吸光度の全測定値 (3,551 データ) から最小値を差し引き、最大値で除することで、測定値を 0.0000 から 1.0000 間の数値になるように規格化した。次いで、改重回帰分析により PE、PP 及び PS の各比率を計算した。統計計算は、Microsoft Excel 2010 を用いて行った。

2.3 NMR 法による成分比率の定量

NMR による測定は、日本電子株式会社 JNM-ECP500 を用いて行った。測定に先立ち、2.1 で調製した各混合割合のフィルム 5mg を専用の試料管 (φ5mm) に入れ、溶剤として 1,1,2,2-テトラクロロエタン-d₂ を、内部標準としてポリジメトキシシロキサントリメチルシロキサンターミネイテッド (Mw 410) を加えた。試料管中の試料はアルミブロック恒温槽 (TAITEC 社製、Dry Thermo Unit DTU-1C) を用い、130°C で 3 時間加熱溶解した。測定条件は、観測核 ¹H、パルス幅 45°、測定温度 130°C、積算回数 100 回で行った。得られた ¹H-NMR データの、1.3ppm 付近、1.6ppm 付近、7.0ppm 付近のピーク面積比から重量比として算出した。

3 結果と考察

3.1 3種類の既知試料 (PE、PP、PS) の IR スペクトルデータを用いた改重回帰法による未知試料中の混合割合の計算

改重回帰分析法で定量を行うために規格化した IR スペクトルデータの一部を図 1 に示す。

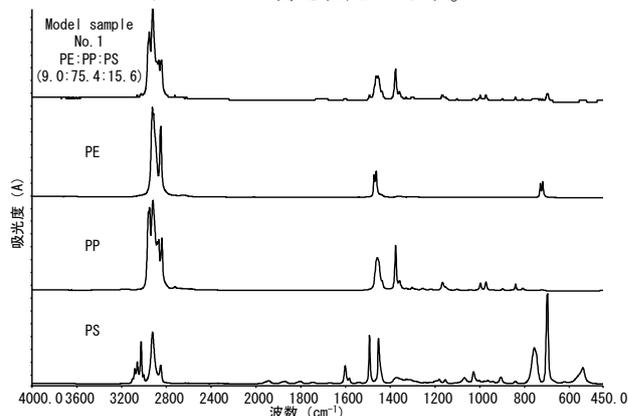


図 1 未知試料 No. 1、PE、PP、および PS の赤外線吸収スペクトル

表2 改重回帰分析（既知試料3種類）から計算した未知試料の重回帰式および相関係数

試料番号	重回帰式	重相関係数
No. 1	$Y=+0.1426X_8+0.8227X_9+0.1256X_{10}+0.0062$	$R^2=0.99654$
No. 2	$Y=+0.2629X_8+0.7152X_9+0.1334X_{10}-0.0032$	$R^2=0.99674$
No. 3	$Y=+0.2790X_8+0.5962X_9+0.0800X_{10}-0.0069$	$R^2=0.99435$
未知試料 No. 4	$Y=+0.4441X_8+0.4754X_9+0.1797X_{10}-0.0042$	$R^2=0.99650$
No. 5	$Y=+0.4983X_8+0.4531X_9+0.0794X_{10}-0.0076$	$R^2=0.99561$
No. 6	$Y=+0.6015X_8+0.3623X_9+0.0944X_{10}-0.0074$	$R^2=0.99739$
No. 7	$Y=+0.6933X_8+0.2621X_9+0.1083X_{10}-0.0061$	$R^2=0.99670$

PE、PP およびPS の単独成分試料である No.8~No.10 の IR スペクトルデータを用いて計算した結果、例えば、未知試料 No.1 の場合、得られた重回帰式は式 (1) のようになる。

$$Y_1=+0.1426X_8+0.8227X_9+0.1256X_{10}+0.0062 \quad (1)$$

その他の未知試料 (No.2~No.7) の重回帰式については、表2にまとめた。式 (1) の重回帰式の係数と表1の既知試料の混合率を目的定量成分ごとに次の式(2)に代入し、未知試料中のPE、PP、およびPSの混合割合を計算した。

$$\text{Mix}(\%) = (k_8 \times b_8 + k_9 \times b_9 + k_{10} \times b_{10}) / (b_8 + b_9 + b_{10}) \quad (2)$$

式 (2) の b は重回帰式の係数、 k は既知試料中の各成分の混合割合を示す。例えば、未知試料 No.1 のPE成分の混合率は、 $\{(100 \times 0.1426) + (0 \times 0.8227) + (0 \times 0.1256)\} / (0.1426 + 0.8227 + 0.1256) = 13.1\%$ となる。同様に計算すると、PP = 75.4% および PS = 11.5% となる。

その他の未知試料 (No.2~No.7) の値とともに、改重回帰分析法による計算結果を表3にまとめた。

また、これら値を未知試料調製時に秤取った値を用いて算出した混合重量割合に対してプロットした (図2-4)。PEの相関式の係数および決定係数 (R^2) は、それぞれ 0.9930 および 0.9911、PPの相関式の係数および相関係数は、0.9916 および 0.9886 であり、良好な相関が得られた。一方で、PSの相関式の係数および相関係数は、0.8817 および 0.8158 であり、混合重量割合に対し低めの数値が算出されることが分かった。

表3 改重回帰法（既知試料3種類）による未知試料中のPE、PP、およびPS成分の混合割合の計算値

試料番号	PE	PP	PS
No. 1	13.1	75.4	11.5
No. 2	23.7	64.3	12.0
No. 3	29.2	62.4	8.4
未知試料 No. 4	40.4	43.3	16.3
No. 5	48.3	44.0	7.7
No. 6	56.8	34.2	8.9
No. 7	65.2	24.6	10.2

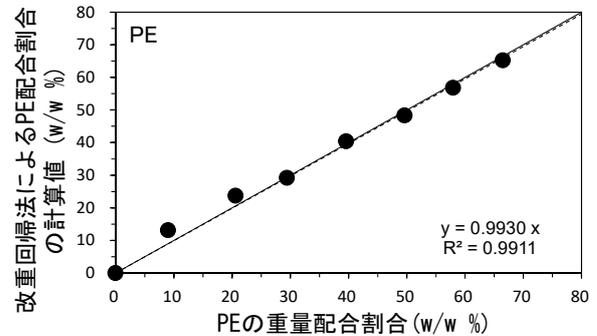


図2 未知試料のPE重量配合割合に対する改重回帰法による計算値

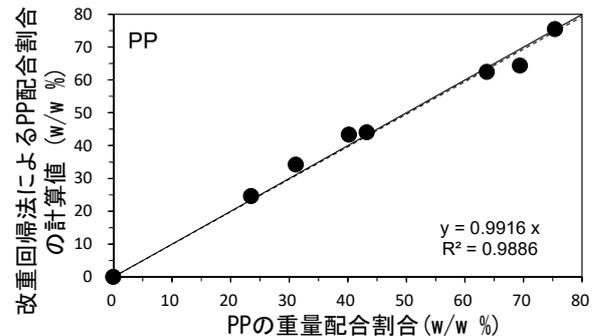


図3 未知試料のPP重量配合割合に対する改重回帰法による計算値

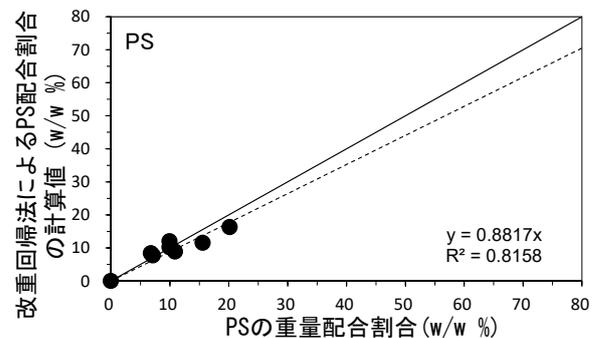


図4 未知試料のPS重量配合割合に対する改重回帰法による計算値

表4 改重回帰分析（既知試料9種類）から算出した未知試料の重回帰式および相関係数

試料番号	重回帰式	重相関係数
No. 1	$Y=+0.1710X_8+0.3402X_9+0.1161X_{10}+0.0310X_{11}-0.0772X_{12}-0.1827X_{13}+0.6060X_{14}-0.4688X_{15}+0.5670X_{16}-0.0012$	$R^2=0.99835$
No. 2	$Y=+0.2446X_8-0.1446X_9+0.0519X_{10}-0.6110X_{11}+0.0822X_{12}-0.1023X_{13}+0.2381X_{14}-0.1807X_{15}+1.4918X_{16}-0.0034$	$R^2=0.99883$
No. 3	$Y=-0.1820X_8-0.2047X_9+0.0047X_{10}+0.1309X_{11}-0.0224X_{12}+0.0235X_{13}+0.0959X_{14}+0.2198X_{15}+0.9533X_{16}+0.0001$	$R^2=0.99969$
未知試料 No. 4	$Y=-0.0394X_8-0.3138X_9+0.0873X_{10}-0.2871X_{11}+0.0717X_{12}-0.1809X_{13}+0.2735X_{14}+0.4017X_{15}+1.0512X_{16}-0.0017$	$R^2=0.99910$
No. 5	$Y=-0.2803X_8-0.0525X_9+0.0098X_{10}+0.4389X_{11}+0.0571X_{12}+0.1037X_{13}-0.0838X_{14}+0.7195X_{15}+0.1205X_{16}-0.0000$	$R^2=0.99975$
No. 6	$Y=+0.0489X_8-0.2611X_9+0.0201X_{10}-0.0791X_{11}+0.0742X_{12}+0.1159X_{13}-0.0367X_{14}+0.5012X_{15}+0.6409X_{16}-0.0013$	$R^2=0.99964$
No. 7	$Y=+0.0074X_8-0.1917X_9+0.0175X_{10}+0.0940X_{11}+0.2223X_{12}+0.0240X_{13}-0.1776X_{14}+0.7848X_{15}+0.2264X_{16}-0.0009$	$R^2=0.99963$

この結果は、ポリスチレン（PS）がPEやPPとの溶解性が低いため、試料中で十分に分散していないのではないかと考えられる。そのため、混合重量割合に対して低く算出されたものと推察された。

そこで、PE、PPおよびPSの混合試料を供試試料として追加することで、試料中のPSの分散状態が良好でない状態を加味した計算が可能でないかと考え、検討することとした。

3.2 9種類の既知試料（PE、PP、PSおよびそれら混合成分）のIRスペクトルデータを用いた改重回帰法による未知試料中の混合割合の計算

ポリスチレン（PS）成分割合の計算精度のさらなる向上を目的として、PE、PPおよびPSの単独試料No.8～No.10に、これら3成分を各種割合で混合した試料No.11～16を加えた9種類の既知試料のIRスペクトルデータを用いて、重回帰分析を行った。

未知試料No.1の場合、得られた重回帰式は式(3)のようになる。

$$Y_1 = +0.1710X_8 + 0.3402X_9 + 0.1161X_{10} + 0.0310X_{11} - 0.0772X_{12} - 0.1827X_{13} + 0.6060X_{14} - 0.4688X_{15} + 0.5670X_{16} - 0.0012 \quad (3)$$

その他の未知試料（No.2～No.7）の重回帰式については、表4にまとめた。式(3)の重回帰式の係数と表1の既知試料の混合率を目的定量成分ごとに、次の式(4)に代入し、未知試料中のPE、PP、およびPS成分の混合割合を計算した。

$$\text{Mix (\%)} = (k_8 \times b_8 + k_9 \times b_9 + \dots + k_{15} \times b_{15} + k_{16} \times b_{16}) / (b_1 + b_2 + \dots + b_{15} + b_{16}) \quad (4)$$

式(4)の**b**は重回帰式の係数、**k**は既知試料中の各成分の混合率を示す。未知試料の改重回帰分析法による計算結果をまとめたものを表5に示す。

また、これら値を未知試料調製時に秤取った値を用いて算出した混合重量割合に対してプロットした（図5-7）。

表5 改重回帰分析（既知試料9種類）による未知試料中のPE、PP、およびPS成分の混合割合の計算値

試料番号	PE	PP	PS
No. 1	9.2	73.9	16.9
No. 2	19.3	66.1	14.6
No. 3	23.3	66.6	10.1
未知試料 No. 4	36.9	43.5	19.6
No. 5	47.0	44.9	8.1
No. 6	55.9	33.9	10.2
No. 7	67.1	23.7	9.2

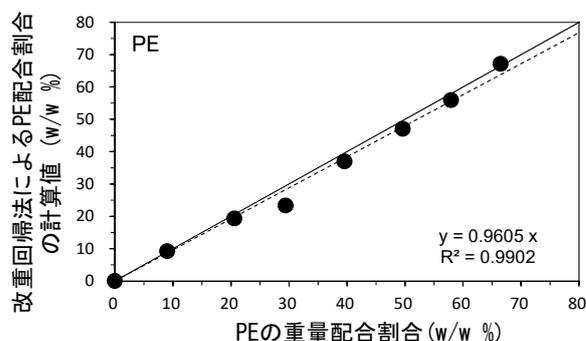


図5 未知試料のPE重量配合割合に対する改重回帰法による計算値

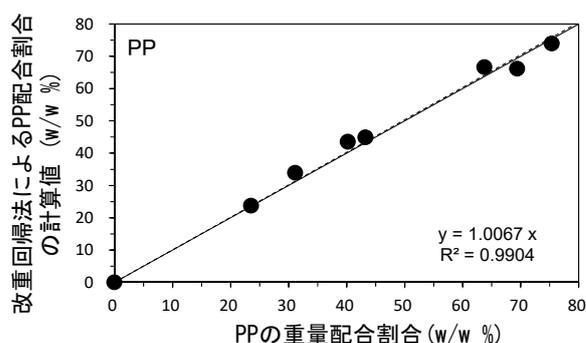


図6 未知試料のPP重量配合割合に対する改重回帰法による計算値

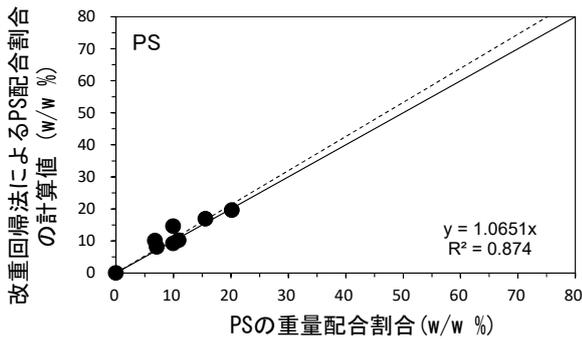


図7 未知試料のPS重量配合割合に対する改重回帰法による計算値

PEの相関式の係数および R^2 は、それぞれ0.9605および0.9902、PPの相関式の係数および R^2 は、1.0067および0.9904、PSの相関式の係数および R^2 は、1.0651および0.874であり、いずれの成分についても良好な相関が得られた。

特に、PS成分については、混合重量割合に対し近い数値が算出されていることから、計算に用いる既知試料データ数を増やすことで、重回帰の精度が向上していることが確認できた。

3.3 NMR法による未知試料中の混合割合の計算

一方で、NMR法によるPE、PP、PSの定量分析は、図8に示す $^1\text{H-NMR}$ データのピークの帰属を基に、ピーク面積比から定量計算を行った。その結果を表6にまとめた。次いで、混合重量割合に対し同様に計算結果をプロットした(図9-11)。

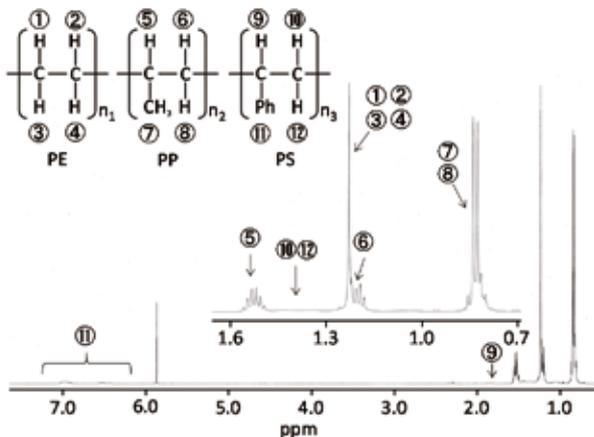


図8 未知試料 (No. 2) の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル

本研究で用いた条件下では、いずれの成分についても良好な相関がみられるものの、PEおよびPSの相関式の係数は、それぞれ1.0872および1.2252であり、混合重量割合に対し高めの数値として算出されることが分かった。また、PPの相関式の係数は、0.8561であり、混合重量割合に対し低めの数値が算出されることが分かった。

表6 NMR法によるPE、PP、およびPS成分の混合割合の計算値

	試料番号	PE	PP	PS
未知試料	No. 1	16.4	63.9	19.6
	No. 2	21.3	61.3	17.5
	No. 3	36.1	55.6	8.4
	No. 4	43.6	32.8	23.7
	No. 5	59.0	33.7	7.3
	No. 6	59.3	29.4	11.3
	No. 7	69.1	19.5	11.4

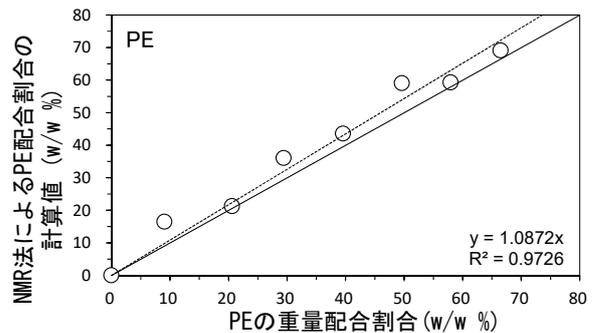


図9 未知試料のPE重量配合割合に対するNMR法による計算値

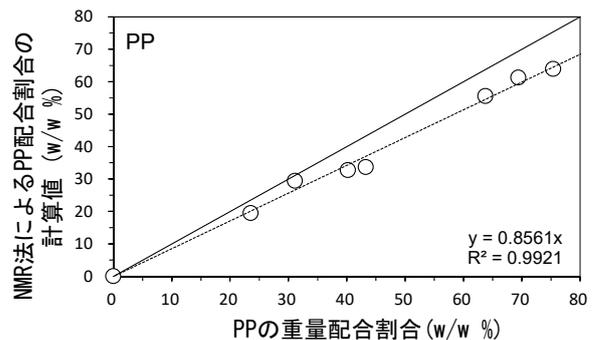


図10 未知試料のPP重量配合割合に対するNMR法による計算値

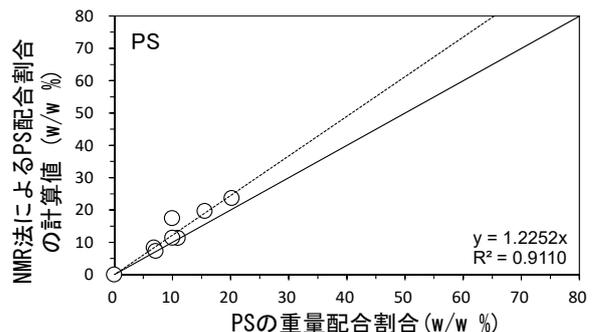


図11 未知試料のPS重量配合割合に対するNMR法による計算値

表7 未知試料中のPE、PPおよびPS成分の重合配合率に対するNMR法および改重回帰法による計算値

試料番号	重量配合比率			NMR法による計算値			改重回帰法による計算値 (供試3成分)			改重回帰法による計算値 (供試9成分)		
	PE	PP	PS	PE	PP	PS	PE	PP	PS	PE	PP	PS
No. 1	9.0	75.4	15.6	16.4	63.9	19.6	13.1	75.4	11.5	9.2	73.9	16.9
No. 2	20.6	69.4	10.0	21.3	61.3	17.5	23.7	64.3	12.0	19.3	66.1	14.6
No. 3	29.4	63.8	6.8	36.1	55.6	8.4	29.2	62.4	8.4	23.3	66.6	10.1
No. 4	39.6	40.2	20.2	43.6	32.8	23.7	40.4	43.3	16.3	36.9	43.5	19.6
No. 5	49.6	43.3	7.1	59.0	33.7	7.3	48.3	44.0	7.7	47.0	44.9	8.1
No. 6	58.0	31.3	10.9	59.3	29.4	11.3	56.8	34.2	8.9	55.9	33.9	10.2
No. 7	66.5	23.5	10.0	69.1	19.5	11.4	65.2	24.6	10.2	67.1	23.7	9.2

3.4 従来法であるNMR法と改重回帰法との比較

未知試料中のPE、PPおよびPSの重合配合率に対する、NMR法および改重回帰法による計算値を表7にまとめた。改重回帰法を用いることで、PE、PPおよびPS単独3成分のみの既知の試料のIRスペクトルデータから計算した場合でも、従来法のNMR法よりも安価で簡便に精度よく定量することが確認できた。また、さらに供試成分に混合試料を加えることで、重量配合率の理論値に近似する計算値が得られた。一方で、計算に用いる既知試料数を増やすと精度が向上することは予測の範囲内であり、より簡便化するためには、PE、PPおよびPSの単独3成分での計算精度の向上が必要である。混合試料の分散状態が良好でないことが、計算精度の低い要因と考えられるため、二軸混練機で試料調製することで、これらの課題を改善できるのではないかと考えられる。

また、改重回帰分析法は、少ない既知試料数で定量が可能である一方、既知試料のスペクトルに多くのノイズや波形の乱れが現れると、定量結果に大きく影響する⁸⁾。このことから、試料であるフィルムの厚みをできるだけ薄くして得たIRデータを用いること等で、計算精度を向上させることができると考えられる。

4. おわりに

今回、検討した改重回帰法は、従来法のNMR法よりも、リサイクルペレット中のPE、PPおよびPSの混合割合の高精度な定量法として適用できる可能性が見いだされた。今後、リサイクルペレットでの評価を行うと共に、本法での計算精度の向上に努めていきたい。

文 献

- 1) 村松圭介, 棚橋伸仁, 船越吾郎; ポリエチレン・ポリプロピレン樹脂における混合比の測定, あいち産業科学技術総合センター研究報告, Vol. 5, p.12-13 (2016).
- 2) 住友電気工業株式会社; ポリオレフィン樹脂組成物の分析方法, 特許4491732号.
- 3) 平成28年度プラスチック製容器包装再生処理ガイドライン, 公益財団法人日本容器包装リサイクル協会, 平成27年7月.
- 4) 中村重哉, 徳満勝久, 来田村實信, 宮川栄一, 田中皓; リサイクル・PE/PPペレットへの相溶化剤添加による力学的特性の向上に関する研究, 環境資源工学, Vol. 54, No. 4, p.164-174 (2007).
- 5) 地方独立行政法人山口県産業技術センター; ポリオレフィンを主成分として含む溶融混練した複合プラスチックの分析方法, 特許第5794520号.
- 6) 三井利幸, 奥山修司, 肥田宗政; 多変量解析法を用いる定性及び定量分析, *Bunseki Kagaku*, Vol. 53, No.8, p. 773-791 (2004).
- 7) 三井利幸, 奥山修司; 改重回帰分析(DCR)によるガスクロマトグラムからの灯油と軽油の混合比の決定, *Journal of Computer Aided Chemistry*, Vol. 6, pp. 23-29 (2005).
- 8) 松下晃, 南幸男, 三井利幸, 尾崎幸洋; 改重回帰分析によるアクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合樹脂中のアクリロニトリル、ブタジエン、スチレン混合率の測定, *Bunseki Kagaku*, Vol. 55, No. 8, p. 561-566 (2006).