



再生プラスチックの分析および代替材料の評価

プラスチック廃棄物の再生利用は世界的に急務の課題となっており、プラスチックの3R（Reduce、Reuse、Recycle）や再生可能資源への代替など、プラスチック資源循環体制の構築に向けた取組みが注目されています。一方でリサイクル材料はリサイクル過程での劣化により、バージン材料よりも品質が劣ることが指摘されており、適切な品質管理が求められています。

そこで、以下の3テーマで評価事例をご紹介します。

【1】再生プラスチックの評価（PP）

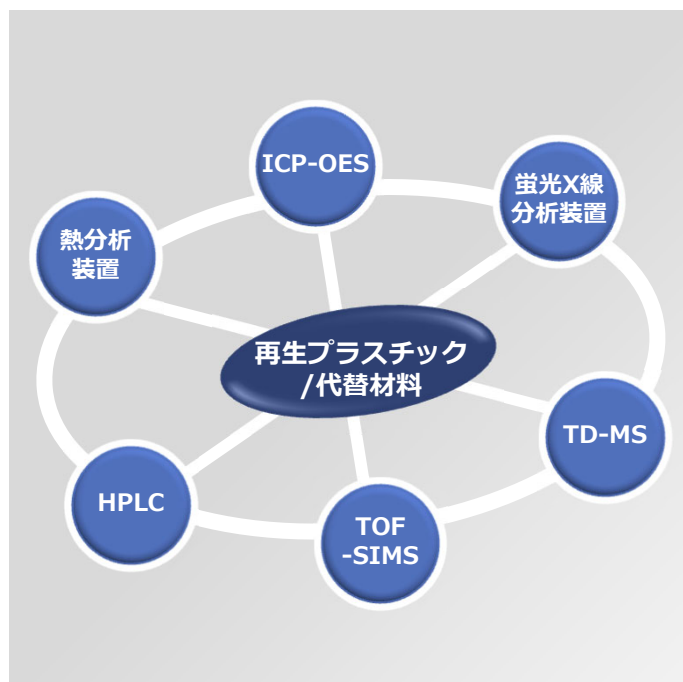
熱分析装置とHPLCによる再生材混合率の評価
TD-MSとTOF-SIMSによる添加剤の分析

【2】再生プラスチックの評価（PET）

熱分析装置による再生材混合率の評価
HPLCによる不純物分析

【3】バイオプラスチックの評価

TD-MSによる各種バイオプラスチックの分析



概要

再生プラスチックの評価（PP）

熱分析装置とHPLCによる再生材混合率の評価

バージンペレット、再生材ペレット及びこれらを混合して作製した成型品を分析した結果、成型品中の再生材混合率の評価が可能であり、品質管理の指標の1つになると考える。

➡ Page. 2

TD-MSとTOF-SIMSによる添加剤の分析

バージンペレット、再生材ペレット及びこれらを混合して作製した成型品を分析した結果、滑剤や酸化防止剤由来のイオンを検出し、配合の確認や劣化による減少を評価できる可能性が示唆された。

➡ Page. 3

再生プラスチックの評価（PET）

熱分析装置による再生材混合試料の評価

再生材混合率の異なる市販のペットボトルを分析した結果、再生材混合率が高いほど結晶化速度が速く、シャープな形状を示した。再生PET中に微量な不純物が含有している可能性が示唆された。

➡ Page. 4

HPLCによる不純物分析

ポリエステル衣類からPETの環状オリゴマーを抽出して分析した結果、環状オリゴマー濃度によりバージンポリエステル衣類と再生ポリエステルの判別が可能になった。

➡ Page. 4

バイオプラスチックの評価

TD-MSによる各種バイオプラスチックの分析

市販のバイオプラスチック製品を分析した結果、バイオプラスチック由来のイオンを検出し、材質の判定に活用できる可能性が示唆された。

➡ Page. 5



再生プラスチックの評価（PP）

熱分析装置とHPLCによる再生材混合率の評価

- ✓ バージンペレット、再生材ペレット及びこれらを混合して作製した成型品を示差走査熱量計（DSC）およびHPLCで分析しました。
- ✓ DSCでは観測された吸熱ピークの面積比から再生材混合率を推測でき、品質管理の指標となる可能性があります。
- ✓ HPLCでは再生材由来と推測されるピークが検出され、成型品の再生材混合による影響を評価できる可能性があります。

■ 示差走査熱量計（DSC）による融点・冷却の結晶化

図1にバージンペレット、再生材ペレット及びこれらを混合して作製した成型品のDSC曲線を示します。60℃付近に成型品（ピーク①）とバージンペレットにおいて吸熱ピークが観測されました。また、180℃付近に成型品（ピーク②）と再生材ペレットにおいて吸熱ピークが観測されました。これらの吸熱ピークの面積比から混合比率を推測できる可能性があります。

表1. 測定条件

| | |
|------|-------------------------|
| 装置 | 高感度型示差走査熱量計 DSC7000X |
| 試料量 | 10 mg |
| 昇温速度 | 10℃/min |
| 試料容器 | Al製オープン型試料容器(クリンプして使用) |
| 雰囲気 | 窒素 (50 mL/min) |

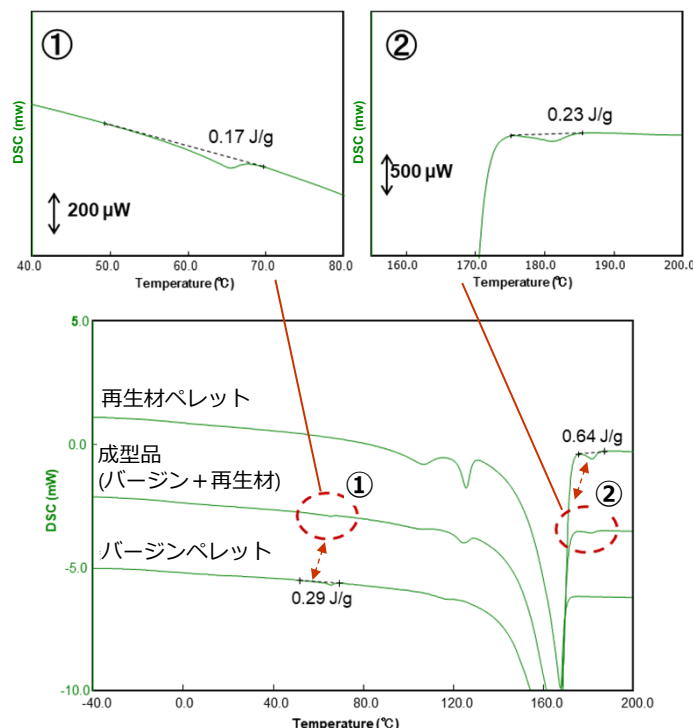


図1. 成型品及びペレットのDSC測定結果

■ HPLCによる再生プラスチックの分析

バージンペレット、再生材ペレット及びこれらを混合して作製した成型品を前処理し、得られた抽出液のクロマトグラムを図2に示します。再生材ペレット及び成型品のクロマトグラムにおいて、4 min付近にピークを検出しました。このピークの由来は不明ですが、ピークの面積比は成型品の再生材混合率と近く、再生材の添加剤や不純物由来と推測されました。

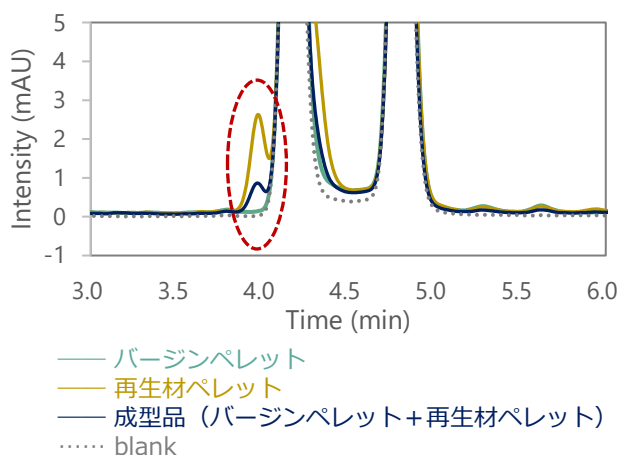


図2. 成型品及びペレット抽出液のクロマトグラム

■ 試料の前処理

凍結粉碎した試料 300 mg を秤量

トルエン 10 mL に溶解

超音波 1h

アセトニトリル 20 mL に穏やかに加えてポリマーを再沈

超音波 5 min, 静置 30 min

メンブランフィルタ(0.45 μm)でろ過し測定試料とする

表2. 測定条件

| | |
|-----|------------------------------------|
| 装置 | 高速液体クロマトグラフ Chromaster® |
| 注入量 | 10 μL |
| 移動相 | 10 mMギ酸アンモニウム水溶液：アセトニトリル=40/60 |
| 流量 | 0.6 mL/min |
| カラム | LaChrom II C18, 5 μm, 4.6 x 150 mm |
| 温度 | 40℃ |
| 検出器 | ダイオードアレイ検出器, 検出波長 254 nm |



再生プラスチックの評価（PP）

TD-MSとTOF-SIMSによる添加剤の分析

- ✓ バージンペレット、再生材ペレット及びこれらを混合して作製した成型品をTD-MS、TOF-SIMSで分析しました。
- ✓ 滑剤や酸化防止剤由来のイオンを検出し、配合の確認や劣化による減少を評価できる可能性があります。

■ TD-MSによる成型品A中の添加剤の分析

図3に、バージンペレットA、再生材ペレットA及びこれらを混合して作製した成型品AのMSスペクトルを示します。すべてのサンプルにおいて、硫黄系酸化防止剤と推測されるイオンを検出しました。再生による劣化を防ぐために再生材ペレットに酸化防止剤を大量に添加することがありますが、添加した酸化防止剤の成型品における残存量の確認などへの活用が期待されます。

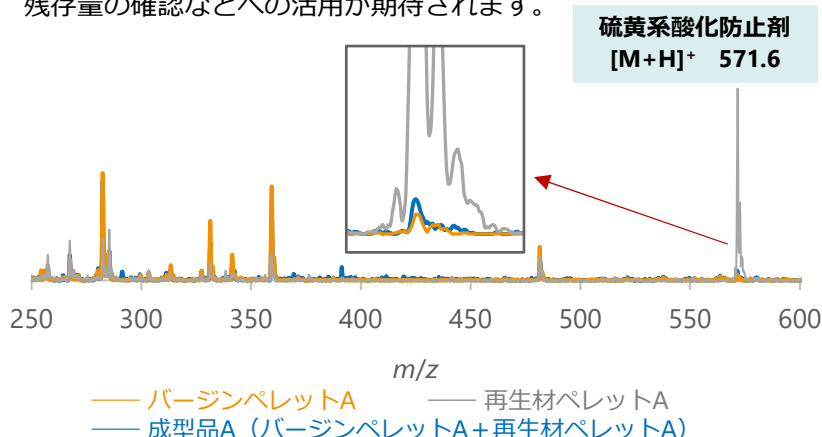


図3. 成型品及びペレットのMSスペクトル

表3. 測定条件

| | |
|-----------|----------------------|
| 装置 | 加熱脱離質量分析計 HM1000A |
| 試料量 | 0.2 mg |
| 試料台温度 | 80°C → 230°C |
| イオン化法 | 大気圧化学イオン化法 (APCI) |
| AP1/AP2電圧 | 20 V/ 10 V |
| 測定時間 | 7 min |

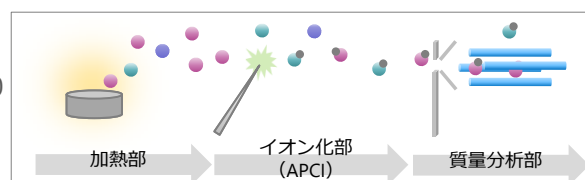
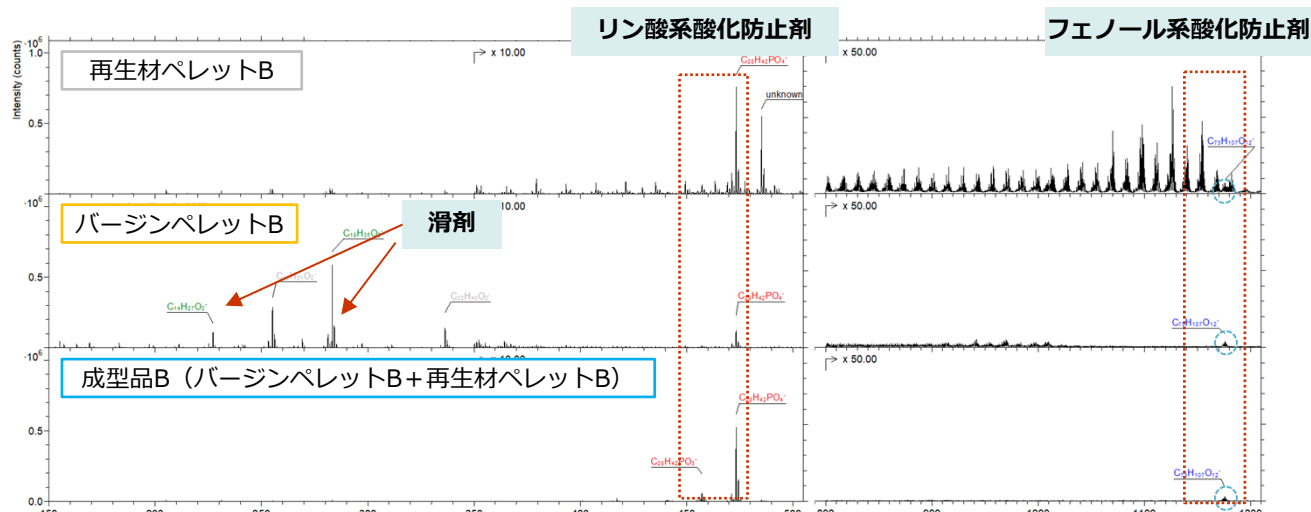


図4. 加熱脱離質量分析計の原理

■ TOF-SIMSによる成型品B中の添加剤の分析

図5に、バージンペレットB、再生材ペレットB及びこれらを混合して作製した成型品BのMSスペクトルを示します。全試料からリン酸系酸化防止剤やフェノール系酸化防止剤の分子イオンを検出しました。また、バージンペレットBからは滑剤由来のフラグメントイオンを検出しました。





再生プラスチックの評価（PET）

熱分析装置による再生材混合試料の評価

- ✓ 再生材混合率の異なる市販のペットボトルを示差走査熱量計（DSC）で分析しました。
- ✓ 等温結晶化測定を行った結果、再生材混合率が高いほど結晶化速度が速く、シャープな形状を示しました。
- ✓ 再生PET中の微量な不純物の含有が示唆されました。

■示差走査熱量計（DSC）による等温結晶化測定

図6に、試料が溶融状態である280℃から220℃に急冷し等温保持したときのDSC曲線を示します。再生材混合率が高いほど結晶化速度が速く、シャープな形状を示しました。これはリサイクル工程で混入した微量な不純物が結晶生成の核となることで、再生PETを含有する試料の結晶化が促進されたためと考えます。

表5. 測定条件

| | |
|------|------------------------|
| 装置 | 高感度型示差走査熱量計 DSC7000X |
| 試料量 | 10 mg |
| 保持温度 | 220℃(280℃から急冷) |
| 保持時間 | 60 min |
| 試料容器 | Al製オープン型試料容器(クリンプして使用) |
| 雰囲気 | 窒素 (50 mL/min) |

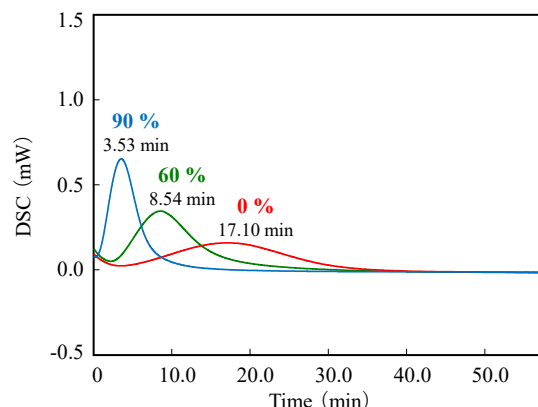


図6. 各再生材混合率のPETの等温結晶化測定結果

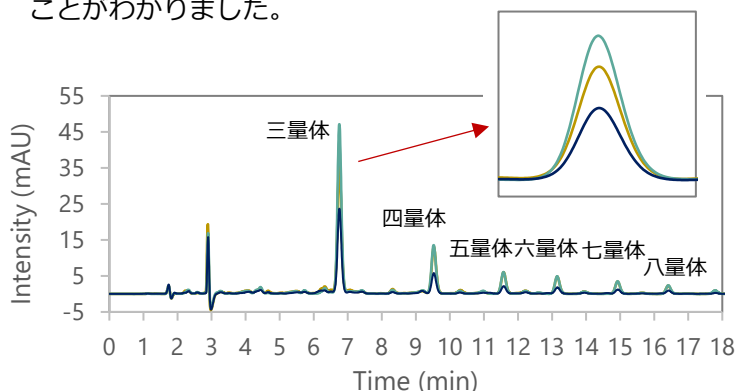
詳細は「TA no.95 熱分析によるリサイクルポリマーの評価」をご参照ください

HPLCによる不純物の分析

- ✓ ペットボトルをリサイクルしたポリエステル衣類からPETの環状オリゴマーを抽出し、HPLCで分析しました。
- ✓ 環状オリゴマー濃度により、バージンポリエステル衣類と再生ポリエステル衣類の判別が可能でした。

■HPLCによる環状オリゴマーの分析


図7に、ペットボトルをメカニカルリサイクルしたポリエステル衣類とバージンポリエステル衣類の環状オリゴマーのクロマトグラムを示します。ペットボトルは固相重合の過程で環状オリゴマー濃度が減少するため、ペットボトルを使用した再生ポリエステル衣類は環状オリゴマー濃度が低くなることがわかりました。



— ポリエステル衣類（バージン）
— ポリエステル衣類（再生ポリエステル30%）
— ペットボトル（バージン）

図7. ポリエステル衣類及びペットボトルのクロマトグラム

表6. 測定条件

| 装置 | 高速液体クロマトグラフ Chromaster®  | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|----|----|-----|----|----|------|---|----|------|---|----|------|----|----|------|----|----|
| 注入量 | 10 μ L | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 移動相 | A : 水、B : アセトニトリル <table><tr><th>時間(min)</th><th>%A</th><th>%B</th></tr><tr><td>0.0</td><td>30</td><td>70</td></tr><tr><td>20.1</td><td>5</td><td>95</td></tr><tr><td>25.0</td><td>5</td><td>95</td></tr><tr><td>25.1</td><td>30</td><td>70</td></tr><tr><td>40.0</td><td>30</td><td>70</td></tr></table> | 時間(min) | %A | %B | 0.0 | 30 | 70 | 20.1 | 5 | 95 | 25.0 | 5 | 95 | 25.1 | 30 | 70 | 40.0 | 30 | 70 |
| 時間(min) | %A | %B | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 0.0 | 30 | 70 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 20.1 | 5 | 95 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 25.0 | 5 | 95 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 25.1 | 30 | 70 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 40.0 | 30 | 70 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 流量 | 1.2 mL/min | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| カラム | LaChrom II C18, 5 μ m, 4.6 x 250 mm | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 温度 | 40℃ | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 検出器 | ダイオードアレイ検出器, 波長242 nm | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

詳細は「AS/LC-077 ペットボトルリサイクル製品中の環状オリゴマーの分析」をご参照ください



バイオプラスチックの評価

TD-MSによる各種バイオプラスチックの分析

- ✓ 市販のバイオプラスチック製品をTD-MSにより測定し、MSスペクトルを比較しました。
- ✓ バイオプラスチック由来のイオンを検出し、材質の判定に活用できる可能性があります。

■TD-MSによるバイオプラスチック製品の分析

生分解性プラスチック製品（ストロー、紙コップ内コート）、バイオマスプラスチック製品（ドリンクカップ）をTD-MSにより測定した結果を図8～図10に示します。TD-MSは簡便に短時間でMSスペクトルを取得できるため、材質判定に活用できる可能性があります。

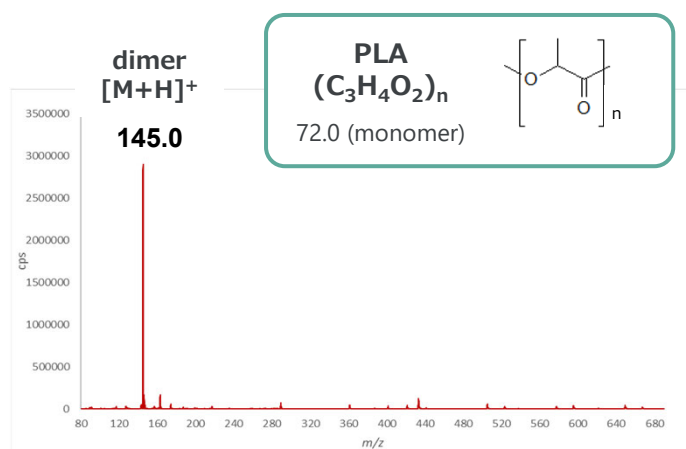


図8. ストロー（PLA）のMSスペクトル

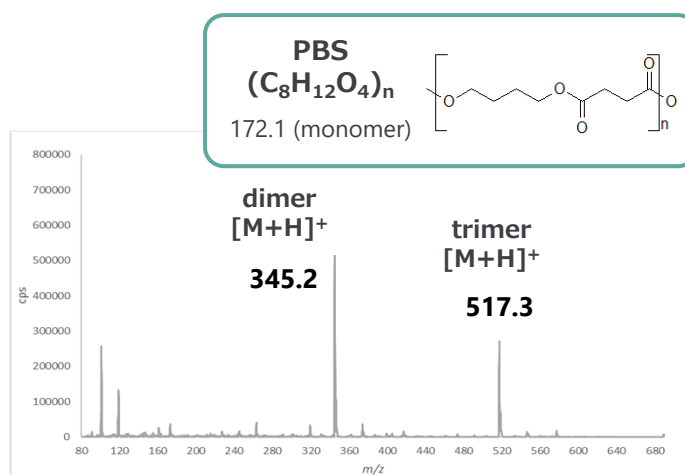


図9. 紙コップ内コート（PBS）のMSスペクトル

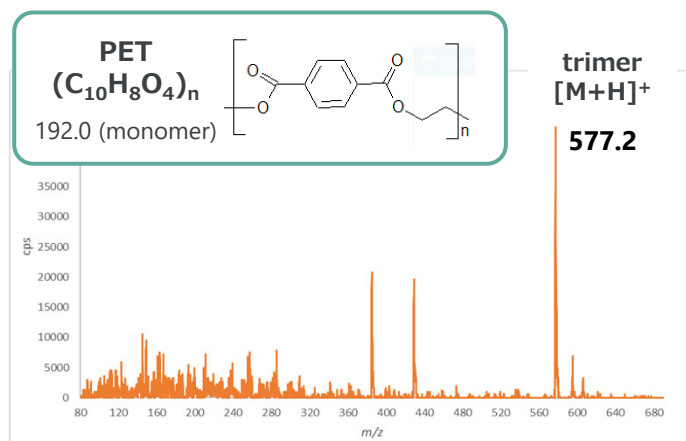


図10. ドリンクカップ（バイオPET）のMSスペクトル

表7. 測定条件

| | |
|-----------|----------------------|
| 装置 | 加熱脱離質量分析計 HM1000A |
| 試料量 | 0.2 mg |
| 試料台温度 | 80℃ → 230℃ → 310℃ |
| イオン化法 | 大気圧化学イオン化法（APCI） |
| AP1/AP2電圧 | 20 V/ 10 V |
| 測定時間 | 12 min |

注意：このテクニカルレポートに記載した製品は改善のために外観または仕様の一部を変更することがあります

本資料の掲載内容は一例であり、性能を保証するものではありません