

平成 30 年 5 月 24 日現在

機関番号：34419

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05589

研究課題名(和文) ラマン散乱によるプラスチック劣化計測法の開発

研究課題名(英文) Development of evaluation techniques for plastic degradation based on Raman spectroscopy

研究代表者

河津 博文 (KAWAZUMI, Hirofumi)

近畿大学・産業理工学部・教授

研究者番号：10150517

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本課題では、重要なリサイクル資源である廃プラスチックを効果的に選別回収するために必要となるプラスチックの種類や劣化の程度をオンライン・リアルタイムで計測可能な技術の開発を目指した。はじめに、ラマン分光法の特長を生かしつつ、迅速簡便な測定が可能な装置の試作や促進暴露標準劣化サンプルの作成とその熱物性評価を行った。次に、標準サンプルの測定からラマンスペクトル中の複数の適切に選ばれたピーク強度と劣化の相関を明らかにするとともに、劣化評価精度向上のためのナノ構造を利用した表面増強ラマン(SERS)による信号増強法やサポートベクターマシン(SVM)による数値解析方法の開発を行った。

研究成果の概要(英文)：This project is aiming the development of evaluation techniques for components and the degree of deterioration of plastics to sort and collect waste plastics in online real-time which are important recycling resources. An experimental apparatus of Raman spectroscopy was manufactured with simple operation and high acquisition rate and the accelerated exposure pieces were prepared as a standard degradation sample in the first stage. We have found useful correlation between some peak intensities in the plastic Raman spectra and the degree of deterioration of plastics. In order to improve the degradation evaluation, we have also technologically developed a signal gaining method based surface-enhanced Raman scattering (SERS) with silver nanoparticles and a numerical data analysis method with support vector machine (SVM) of pattern recognition for the Raman spectra.

研究分野：レーザ分光分析

キーワード：プラスチック識別 プラスチック劣化 ラマン分光法 表面増強ラマン 銀ナノ粒子 サポートベクターマシン 主成分分析

## 1. 研究開始当初の背景

プラスチック（ここでは本来の意味である熱可塑性樹脂はもちろん、広範囲の合成樹脂を示す）の劣化の指標には色々なものがある。最も重要なものは機械的性質であり、引張試験や衝撃試験といった強度測定により定量化される。しかし、この試験は指定の試験片を製作し、非常に大型の試験装置を必要とするため、劣化を測定したい場面ですぐに使えるというものではない。比較的簡便な劣化の定量法は熱的性質の測定であり、プラスチックの分解温度を測定する熱重量分析により劣化の程度を知ることができる。また、クロマトグラフィーによる分子量分布の測定も利用できる。しかし、共に研究室に設置された機器を使用し、測定者の技量が必要な分析法であり、現在、簡便に劣化の程度がオンラインで測定できるようなものは全くない。分光測定は機器分析の中でも迅速簡便を特徴とし、赤外分光法では、プラスチックが空気中の酸素により酸化されて生成するカルボニル基のピークをモニターすることで、一部プラスチックの劣化の評価が可能である（引用文献①）。しかし、その場分析するためのポータブル赤外分光装置は、その原理上、現時点では非常に特殊で高価な装置であり、一般的にはまだ使用できない。また、プラスチック表面に密着させて測定する必要があるため、リモートセンシングできない、表面の状態（粗さや水分）に鋭敏であるといった欠点がある。

一方で、ラマン分光法には、以下の特徴があり、本質的にセンサーとして劣化判定に活用できる可能性がある。

- a) シャープな基準振動由来のピークを与え、赤外分光法より詳細な解析が可能
- b) 散乱光を効率よく集めれば、非接触でオンライン測定が可能
- c) 水分の影響を受けにくく、濡れている状態でも測定可能
- d) 近年、光通信技術の進歩に伴って、高性能の半導体レーザや誘電体多層膜干渉フィルタ、回折分光素子などが開発され、ポータブルラマンと呼べる装置の小型化・低価格化が進んでいる。

本研究では、迅速簡便にオンサイト計測できるラマン分光装置を開発し、それによりプラスチック劣化の程度を定量的に解析する方法が提案できるようになることを目指す。

## 2. 研究の目的

プラスチックは、その特性に応じ、色々な場所で使われている。最近では、軽量化による省エネ技術の主役であり、自動車の部材として年々使用量が増加している。したがって、プラスチック劣化の程度を見積もることが、色々な場面において必要となっている。使用中のプラスチックがどのような種類でどの程度劣化しており、この先どのくらい使えるか？廃プラスチックを回収するに際して、どのくらい劣化しており、どのような方法でリ

サイクルするのが適切か？プラスチック新製品では、どのくらい耐久性能があるか？などが考えられる。本研究では、重要なリサイクル資源である廃プラスチックを効果的に選別回収するために必要となるプラスチックの種類や劣化の程度をオンサイト（大量処理をする場合にはオンライン）・リアルタイムで計測可能なセンシング技術の開発を行う。新しい光学設計による装置の試作、スペクトル解析法やデータ処理技術の開発により、高性能なラマンセンサーの開発を目指す。

## 3. 研究の方法

これまでラマン分光法は、装置の特殊性や検出感度面の不安から一般的な測定法とは見なされていなかった。そのような中、申請者らは、特定の状況下ではあるが、ラマン分光法がリサイクル現場で破碎されたプラスチック片の選別回収に使えることを実証的に示した（引用文献②）。ベルトコンベア（速度 100 m/分）上を流れる破片 1 個を 3mS で識別し、小型低価格のラマン識別機を 50 台並列処理することで 1 時間に 400 kg 処理可能なシステムとなっている。こうした経験をもとに、装置の試作、促進暴露による光劣化標準サンプルの調製、そのラマンスペクトルの解析法の開発を行った。

標準劣化サンプルは、ポリプロピレン (PP)、ポリスチレン (PS)、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体 (ABS)、高密度ポリエチレン (HDPE) の板状試料にサンテスト (53.48W/m<sup>2</sup>-63°C、東洋精機) により 4534.5kJ/m<sup>2</sup>、9858.3kJ/m<sup>2</sup>、19840.1kJ/m<sup>2</sup>、35005.8kJ/m<sup>2</sup> の光照射、キセノンフェードメーター SC-700-FA (150W/m<sup>2</sup>-63°C、スガ試験機) により 71MJ/m<sup>2</sup>、108MJ/m<sup>2</sup>、162MJ/m<sup>2</sup>、216MJ/m<sup>2</sup>、270MJ/m<sup>2</sup> の光照射で促進暴露して作成した。この光劣化サンプルの熱物性は、熱重量-示差熱測定装置 DTG-60H (島津製作所) により測定した。

ラマンスペクトルの測定は DXR2 Smart Raman (Thermo Fisher) および試作ラマン装置で行った。取得したスペクトルデータの解析は、統計分析ソフト「R」Version3.4 とその数値計算ライブラリ「e1071」で、また将来の高速処理に対応するために一部 Python3.6 で行った。

## 4. 研究成果

### (1) ラマン分光装置の試作

現在、多くの小型ラマン分光装置が市販されており、中にはスマートフォンと一緒に使えるサイズのものまである。本研究ではサイズを小さくするよりも黒色プラスチックが識別できる装置の開発を目指した。今後、需要が多くなると考えられる使用済み自動車由来のプラスチックは、そのほとんどが黒色である。また、廃家電からもテレビ筐体のように黒色プラスチックが多く排出される。

ラマン分光で黒色サンプルを高速に測定しようとする、レーザパワーを大きくする必要があり、サンプルが集光したレーザにより燃えてしまう。そこで光ファイバーを利用し、集光面積を広くして燃えにくくする一方で、波長分散の光学系の分解能を低下させない特殊な光学系を設計した。従来装置と比較したPPのラマンスペクトルを図1に示す。

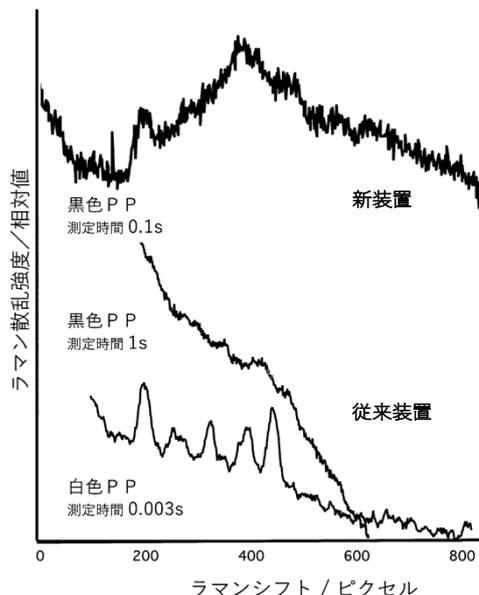


図1 PPのラマンスペクトル (レーザパワー: 500 mW)

筐体サイズ(幅 263x 奥行 554x 高さ 100 mm)は従来装置とほとんど同じであるが、これまでの 1/10 の測定時間でPP由来の明瞭なピークが確認できる装置が試作できた。

### (2) 光劣化サンプルと熱物性の関係

促進暴露により調製した劣化プラスチックの照射エネルギーと熱物性の相関を求めた。DTA曲線から酸化誘導時間を求めた。酸化誘導時間とは、装置内のガスを窒素から酸素に切り替えた時間から、酸化による発熱ピークの立ち上がりまでの時間で、酸化誘導時間が短い方が、ラジカルが多く生成されているため酸化抑止力が低く、プラスチックの劣化

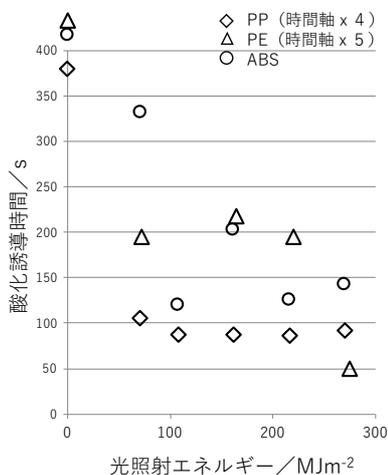


図2 照射エネルギーと酸化誘導時間の相関

が進んでいると考えられる。

図2に光照射エネルギーと酸化誘導時間の相関を示す(全体を一つにまとめているためそれぞれの時間軸が異なっていることに注意)。PPとPEでは50MJ/m<sup>2</sup>程度の照射で急激に酸化誘導時間が短くなっているが、その後も光照射エネルギーに相関して徐々に劣化が進むことが分かった。特に、分岐構造を有するPPは水素引き抜きが起こりやすく酸化劣化を受けやすいため、低い照射エネルギーの時点で酸化防止剤の効果が無くなったと考えられる。PEの酸化誘導時間はPPよりも長く、直鎖であるため酸化劣化反応が起こりにくいと考えられる。ABSの酸化誘導時間はPP、PEに比べて非常に短く、ジエンやニトリルといった官能基の存在が影響していると考えられる。やはり照射エネルギーが大きくなると酸化誘導時間は短くなる相関がみられた。

PSは窒素下昇温時に発熱の立ち上がりがあり、酸化誘導時間を求めることができなかった。そこで、熱分解による重量減少から劣化の程度を解析した(引用文献③)。

### (3) ラマンピーク強度と光劣化の関係

分析用赤外吸収(IR)分光器およびラマン分光器で精密なスペクトルを測定し、複数のピーク強度と光照射エネルギーの関係を明らかにした(図3)。精度を確保するために、ピーク強度の比により比較した。

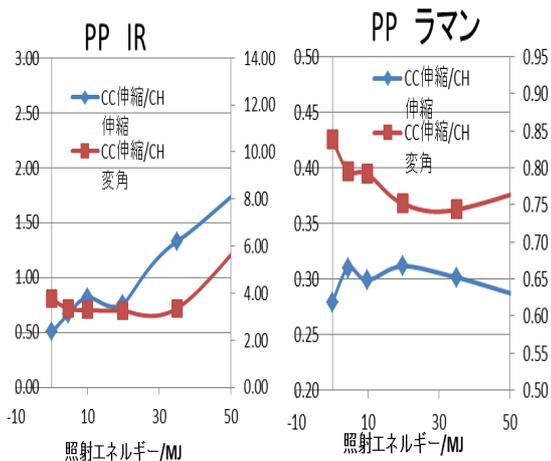


図3 ピーク強度比と照射エネルギーの相関

IRスペクトルでは、光照射エネルギーが大きくなると、光誘起の酸化反応が起こり、1500cm<sup>-1</sup>~1700cm<sup>-1</sup>付近に、カルボニル基や二重結合 C=C 伸縮が明瞭に表れるとともに、3000cm<sup>-1</sup>付近のCH伸縮のピークが徐々に小さくなっていった。そこで、CH伸縮、CC伸縮、CH変角のピーク強度比をプロットした。CC伸縮やCH変角に比べて、CH伸縮のピーク強度は劣化が進むにつれて小さくなった。

ラマンスペクトルでは、IRスペクトルとの交互禁制律のためC=O伸縮が弱く目立った変化は現れなかった。CC伸縮やCH変角のピーク強度に対して、CH伸縮のピーク強度を比べると、IRスペクトル同様、劣化が進む

につれピーク強度が小さくなっていることが確認できた。また、スペクトル測定では、酸化誘導時間が測定できない小さな劣化の領域でも、ピーク強度との相関が観測できた。

#### (4) ナノ粒子による表面増強ラマン

黒色プラスチックのラマンスペクトル測定などでは信号量が非常に小さくなる。そこで、装置の改良と合わせて、ナノ構造やナノ粒子の局在化プラズモンを用いた表面増強ラマン

(Surface-enhanced Raman scattering / SERS) 現象による信号増強についても検討した。固体状試料に対する SERS の測定例はほとんどなく、市販金ナノロッドアレイ基板 Wavelet (NIDEK 社) や金・銀ナノ粒子による効果を明らかにした。図 4 にその一例として Wavelet 基板に PS を塗布した場合の SERS 効果を示す。この基板で約 70 倍の増強が観測さ

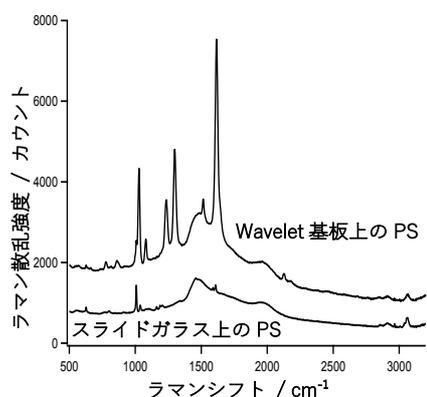


図 4 プラスチックにおける SERS 効果

れた。金ナノ粒子でも同様の増幅が、銀ナノ粒子では数倍の増幅が観測された。小分子の SERS 効果では、数千～数万倍の増強が報告されているが、固体状のプラスチックでは分子レベルでの接触が不十分でこのような値になったと考える。しかし、プラスチック識別という観点では十分な増幅であり、今後、実用を目指した研究を進める計画である。

#### (5) データ処理技術の開発

分光スペクトルのデータ解析手法は、ノイズ除去やピーク抽出、パターン認識による類似性判定など数多く報告されている。本研究では、行列演算などを使用しない単純な演算による高速性を重視した方法の開発を行うようにした。教師ありパターン認識のひとつであるサポートベクターマシン (SVM) によるピーク選定の例を示す。P P、P S、A B S の識別のために強度の比較的大きなピーク P1~P4 を選んだ。それぞれ、CH 変角、ベンゼン環対称伸縮、CC 伸縮、CN 伸縮振動に相当している。どの組み合わせがプラスチック識別に適しているかを検討するに際して、図 5 のような SVM プロットを行った。P1 と P4 の組み合わせは等方的に広がった比較的均等な分布を示し、100 個全てのプラスチックの識別ができた。一方、P2 と P3 の組み合わせでは、SVM プロットにより全て正しく識別できていないものの、偏った分布を示した。この分布の違いは、スペクトルにノイズが多くなると (あるいは高

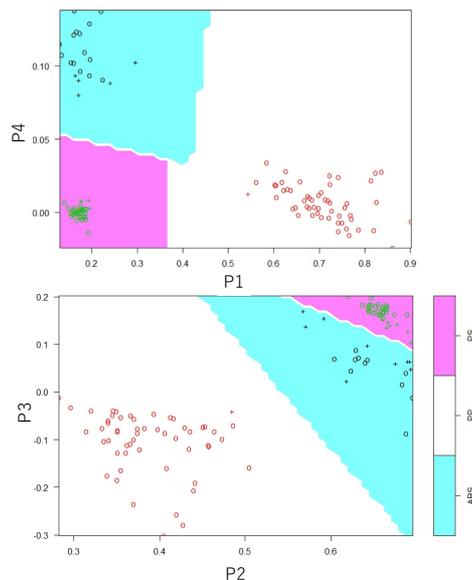


図 5 ふたつのピークでのプラスチック識別のための SVM プロット

速識別や黒色プラスチックのために信号強度が弱くなると) 識別精度の違いとなって現れる。P1 と P4 の組み合わせは、擬似的に大きなノイズを加えた状況でもこの分布が維持され、識別精度も保たれた。未知プラスチックの種類判定は、このようにして選ばれたピークで作られた SVM プロットを使い、その中のどの位置に来るかという簡単な演算により行うことができる。今後、プラスチックの種類に加えて、先の項目で明らかになったラマンスペクトルと劣化の関係を解析できるように開発を進める予定である。

#### <引用文献>

- ① 蓮尾東海、野見山加寿子、齋田真吾、河済博文、土田保雄、土田哲大、有方和義、石田正美、熊丸友幸、新規光計測によるプラスチック精密識別リサイクルシステムの構築、福岡県工業技術センター研究報告、No.21、2011、20 - 23
- ② Hirofumi Kawazumi、Akihiro Tsuchida、Tomoya Yoshida、Yasuo Tsuchida、High-Performance Recycling System for Waste Plastics Using Raman Identification、Chapter 34、”Progress in Sustainable Energy Technologies Vol II、Creating Sustainable Development”、Dincer、Ibrahim、Midilli、Adnan、Kucuk、Haydar (Eds.)、2014、Springer (SPi Global)
- ③ 土田哲大、吉田智弥、土田保雄、河済博文、リサイクルのためのラマン分光法による廃プラスチックの識別と劣化評価、分析化学、61(12)、2012、1027 - 1032

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① 河済博文、光学識別法を用いる次世代ソーティング機器の開発動向、廃棄物資源循環

学会誌、査読無、Vol.29、No.2、2018、125 - 132

② 河濟博文、土田保雄、ラマン分光法を利用する廃プラスチック選別回収システムの開発、産学連携ジャーナル、査読無、Vol.12、No.6、2016、13 - 16

〔学会発表〕(計7件)

① Kengo Ito, Naohiro Takeda, Tohru Nishibe, Kazunori Sakakita and Hirofumi Kawazumi, A SERS substrate with size-controlled silver nanoplates, Asian Symposium on Nanoscience and Nanotechnology 2018 (ASNANO2018), Tokyo, 2018

② 河濟博文、坂北一徳、竹田直弘、伊東謙吾、平板銀ナノ粒子を用いる表面増強ラマン散乱基板、ナノ学会第16回大会、東京、2018

③ Wilem Musu, Akihiro Tsuchida, Hirofumi Kawazumi and Nobuto Oka, Plastic Recycling of End-of-Life Vehicle Using Combination of Raman Spectroscopy and Data Mining Techniques, Indonesian Students Association Scientific Conference (ISASC-2017), Osaka, 2017

④ Wilem Musu, Akihiro Tsuchida, Hirofumi Kawazumi and Nobuto Oka, Identification of Transparent Plastic in milliseconds using Raman Spectroscopy, 10th International Symposium on Transparent Oxide and Related Materials for Electronics and Optics (TOEO10), Tokyo, 2017

⑤ 土田保雄、土田哲大、河濟博文、家電・自動車リサイクル法での最終残渣プラスチックのマテリアルリサイクル、プラスチックリサイクル化学研究会第19回研究討論会、北九州市、2016

⑥ 鶴飼佑基、河濟博文、ナノ粒子を利用したプラスチックからの表面増強ラマン、日本分析化学会第76回分析化学討論会、岐阜市、2016

⑦ 河濟博文、土田哲大、吉田智弥、土田保雄、廃プラスチックリサイクルで黒色プラスチックを識別するためのラマン分光装置の開発、第75回分析化学討論会、甲府市、2015

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

河濟 博文 (KAWAZUMI, Hirofumi)

近畿大学・産業理工学部・教授

研究者番号： 10150517