

4.8. 再生プラスチック配合品調査手法の解説（樹脂種類別）

本「再生プラスチック配合品調査手法の解説」は、結晶性プラスチック⁶⁴である長鎖分岐ポリエチレン（低密度ポリエチレン）（LDPE）、線状ポリエチレン（高密度ポリエチレン）（HDPE）、ポリプロピレン（PP）及びポリエチレンテレフタレート（PET）繊維の各製品の再生プラスチックの配合状況を検討する際の目安として用いることの出来る調査手法について述べたものである。

詳細はそれぞれの解説に述べられているが、試験原理としては、再生プラスチック配合品とそのリファレンス品（再生プラスチック配合品と限りなく近いレベルの基本物性を有する同様のバージンポリマーから成る製品）を準備して、

- （1）酸化防止剤を除去した後に光劣化促進処理を施し、赤外分光法（IR）による酸化劣化度、示差走査熱量測定（DSC）等速加熱法による酸化開始温度及びゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）による分子量変化率等を測定して、両者の劣化の進捗速度の相対的な評価を行い、検証する手法（化学的手法）
- （2）通常の規格試験よりも極めて薄い試験片を作製し、そのままの試験片及び所定時間、紫外光（UV）を照射し、劣化処理を施した後、引張試験及び必要に応じて熔融粘弾性測定を行い、両者の劣化の進行状態の相対的な評価を行い、検証する手法（物理的手法）

の2通りがある。

長鎖分岐ポリエチレン（低密度ポリエチレン）（LDPE）、ポリプロピレン（PP）には、両手法を適用することが可能である。ここで、準備可能な試料が少量である場合には化学的手法を、十分にある場合には物理的手法を用いて評価を実施することが想定されるが、調査実施者が利用可能な装置や測定に係るコスト等を勘案して適宜手法を選択して、評価を実施することが望ましい。

また本解説は、調査実施者の使いやすさを考慮し、日本工業規格（JIS規格）で用いられる書式を準用したが、信頼性を確保しようとする調査実施者の参考に供することのみを目的としており、規格化を意図して作成されたものではない。

今後本調査手法をもとに更なる研究が展開されることが望まれる。⁶⁵

⁶⁴ 非晶性プラスチックであるポリスチレン（PS）及びポリカーボネート（PC）については、平成22年度～23年度に化学的手法による評価を検証したが顕著な結果を得ることができなかった。また物理的手法による評価は試みていない。

⁶⁵ 当該分野に関わる研究例は現時点では知見が十分でなく、「信頼性確保ガイドライン」に記述されている検証方法（リファレンスの選定、評価結果、評価基準など）は、現時点での知見を基に作成されており、環境省及び請負事業者（下請事業者を含む）は、「信頼性確保ガイドライン」に従って行われた分析の結果及び解釈について責任を持たない。

再生プラスチック配合品調査手法

～化学的手法～

①ポリプロピレン(PP)編

②長鎖分岐ポリエチレン(低密度ポリエチレン)(LDPE)編

③ポリエチレンテレフタレート(PET)繊維編

再生プラスチック配合品調査手法

～化学的手法～

①ポリプロピレン(PP)編

再生プラスチック配合品調査手法

～化学的手法～

①ポリプロピレン(PP)編

1	概要	1
2	適用範囲	1
3	引用規格	1
4	試験の原理	1
5	装置及び器具	1
6	リファレンス品の選定	2
7	試験片の作製	2
7.1	試料の採取	2
7.2	試験片の作製	2
7.3	前処理（添加剤の除去）	2
8	光劣化促進処理	2
9	劣化評価	3
9.1	IRによる酸化劣化度の測定	3
9.2	DSC等速加熱法による酸化開始温度の測定	3
9.3	GPCによる分子量の測定	3
10	再生プラスチック配合品の評価	3
10.1	IRによる酸化劣化度の評価	3
10.2	DSC等速加熱法による酸化開始温度の評価	4
10.3	GPCによる分子量変化率の評価	4
10.4	再生プラスチック配合品の評価	4
10.5	再生プラスチック配合品の評価手順	4
11	参考文献	4
附属書A	リファレンスの選定例	6
附属書B	IRによる劣化評価例	7
附属書C	DSC等速加熱法による劣化評価例	9
附属書D	GPCによる劣化評価例	11
附属書E	3試験機関での比較検討結果	12

1 概要

ポリプロピレン (PP) の再生プラスチックを含む製品 (以下、「再生プラスチック配合品」) 単独で、ポリマーの化学的性質、物理的性質、熱的性質及び各種添加剤などの知見から、再生プラスチックに特有の成分、物性を特徴づけて検出することは不可能に近い。しかし、再生プラスチック配合品は、成形加工時、使用時に熱的機械的なダメージを受けているために、例えそのダメージが軽微であり製品の品質、機能に影響が現れない場合においても、わずかな劣化が進行した状態にあると考えられる。

本調査手法では、再生プラスチック配合品とリファレンス品 (再生プラスチック配合品と限りなく近いレベルの分子量分布を有する同様のバージンポリマーのみから成る製品) 間のこの極わずかな劣化の差異を、劣化促進手法を用いて増幅することで、再生プラスチック配合品であるかを判別することを目的としている。具体的には酸化防止剤を完全に抽出した後の対象試料に光劣化促進を施し、赤外分光法 (IR) による酸化劣化度、示差走査熱量測定 (DSC) 等速加熱法による酸化開始温度及びゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) による分子量変化率等を測定することで劣化の進捗速度の相対的な評価を行い検証することにより、再生プラスチック配合品の目安を得るものである。

2 適用範囲

この評価方法は、再生ポリプロピレン (PP) 配合品に適用する。ただし、着色されたプラスチック製品では、着色剤が紫外線 (UV) 遮蔽、UV 吸収効果を有している場合があるために、劣化速度に影響を及ぼすことがあり、本手法の適用が制限される場合がある。

3 引用規格

次に掲げる規格は、この調査手法に引用されることによって、この調査手法の一部を構成する。これらの引用規格は、その最新版 (追補を含む。) に適用する。

JIS K 7350-1 プラスチックー実験室光源による暴露試験方法 第1部：通則

JIS K 7350-2 プラスチックー実験室光源による暴露試験方法 第2部：キセノンアークランプ

JIS K 6229 ゴムー溶剤抽出物の定量

JIS K 0124 高速液体クロマトグラフィー通則

JIS K 0117 赤外分光分析方法通則

JIS K 0129 熱分析通則

4 試験の原理

再生プラスチック配合品の分子量及び分子量分布を GPC を用いて測定し、また熱的融解挙動を DSC を用いて測定した結果から、限りなく近い GPC 曲線及び DSC 曲線を有するバージンプラスチックをリファレンス品として選定する。再生プラスチック配合品とリファレンス品から各々、厚さ 0.10 ± 0.01 mm のプレスフィルムを作製し、7 項で述べる手法を用いて添加剤を除去した後、光劣化処理を施す。その後、IR による酸化劣化度、DSC 等速加熱法による酸化開始温度及び GPC による分子量等を測定し、それぞれの劣化速度を評価・検証する。再生プラスチック配合品はリファレンス品より劣化進行が速いため、同一時間での光劣化処理品の構造変化を比較検証することで、再生プラスチック配合品であるか否かの判別の目安を得る。

5 装置及び器具

a) 電熱プレス 最大プレス圧 30MPa、温度 300°Cまで設定可能なもの。

- b) ソックスレー抽出器 メタノールを用いて溶媒抽出が可能なものとする。
- c) 乾燥機 120±2℃に保持できるものとする。
- d) 耐候性試験機 JIS K 7350-2 に規定する機能を有するものとする。
- e) 赤外分光光度計 (IR) JIS K 0117 に規定するフィルム法で測定が可能なものとする。
- f) 示差走査熱量計 (DSC) JIS K 0129 に規定する熱量測定が可能なものとする。
- g) ゲル浸透クロマトグラフ (GPC) PP の分子量及び分子量分布の測定が可能なものとする。

6 リファレンス品の選定*

再生プラスチック配合品の分子量及び分子量分布を GPC を用いて測定し、また熱的融解挙動を DSC を用いて測定した結果から、限りなく近い GPC 曲線及び DSC 曲線を有するバージンプラスチックをリファレンス品として選定する。リファレンス品の選定の一例を附属書 A に示す。

7 試験片の作製

7.1 試料の採取

- a) 再生プラスチック配合品から総量で最低約 3 g の試料を採取する。その際、再生プラスチック配合品全体を均一に評価するために、様々な部位から試料を採取する。

7.2 試験片の作製

- a) 試料 1 g を加熱した 2 枚の金属板に挟み電熱プレスで加圧し、厚さ 0.10±0.01mm のプレスフィルムを 3 枚作製する。その際のプレス温度は 200℃で、予熱 2 分間、加圧 3 分間、冷却は常温で 10 分間を推奨するが、厚さ 0.10±0.01 mm のプレスフィルムが作製できればこの限りではない。
- b) プレスフィルムを光劣化促進処理が可能なサイズ、例えば 25mm×75mm サイズに切断する。

7.3 前処理 (添加剤の除去)

- a) プレスフィルムから添加剤を JIS K 6229 に規定する方法に従って抽出する。抽出溶剤はメタノールを用い、ソックスレー抽出を 16 時間以上行う。
- b) 抽出後の試料を室温で 3 時間以上風乾させ、抽出溶剤を除去する。

8 光劣化促進処理

前項で添加剤を取り除いた再生プラスチック試験片及びリファレンス試験片に対し、IR、DSC 及び GPC を用いた劣化速度評価を行なうために光劣化促進処理を行う。光劣化促進処理は、JIS K 7350-2 に規定する耐候試験機またはそれと同等の機能を備えたものを用いる。劣化促進処理の条件例として、ブラックパネル温度 63±3℃、水噴霧なしで、相対湿度 50±10%RH、放射照度 60±5 W/m²(300~400 nm)、インナーフィルタに石英をアウターフィルタに #275 を用いる。

事前に設定した時間で光劣化処理を行うが、設定する時間は、劣化の進行を検出できる時間数とし、光劣化処理開始後、少なくとも 24 時間以上の間隔をおく 2 水準で行う。例えば、処理 72 時間後及び 120 時間後で行う。しかし、両者間に顕著な差異が検出できない場合は、劣化処理時間を延長する。

* リファレンス品の選定基準については、現時点では知見が少なく、本調査手法の開発にあたっても限定的な検討にとどまっている。したがって、今後、本調査手法が活用される過程で知見が十分蓄積された後に、改めて詳細な検討を実施する必要があると考えられる。

9 劣化評価

前項の光劣化処理後の試験片及び光劣化処理前の試験片の劣化の進行程度を、次項に示す方法で測定を行う。

9.1 IRによる酸化劣化度の測定

フィルム法で干渉縞が出現しないように測定を行う。1710 cm⁻¹付近のカルボニル基による吸収のピーク高さと1165 cm⁻¹付近のイソプロピル基による吸収のピーク高さを読み取る。PPは劣化を生じると1710 cm⁻¹付近にカルボニル基のブロードな吸収を生じるため、1820 cm⁻¹付近で吸収が認められない波数を基点にベースラインを引きピーク高さを求める。1165 cm⁻¹付近のイソプロピル基による吸収は、1200 cm⁻¹付近から1130 cm⁻¹にベースラインを引き1165 cm⁻¹付近のピーク高さを求める。IRによる酸化劣化度の測定の一例を附属書Bに記す。

9.2 DSC等速加熱法による酸化開始温度の測定

試料1 mgを80 mL/min空気雰囲気下で、昇温速度10°C/minで測定する。酸化開始温度は、DSC曲線において、吸熱発熱が認められない領域から引いたベースラインと初期発熱時の最大勾配接線との交点の温度とする。酸化開始温度の解析方法を図1に示す¹⁾。DSC等速加熱法による酸化開始温度の測定の一例を附属書Cに示す。

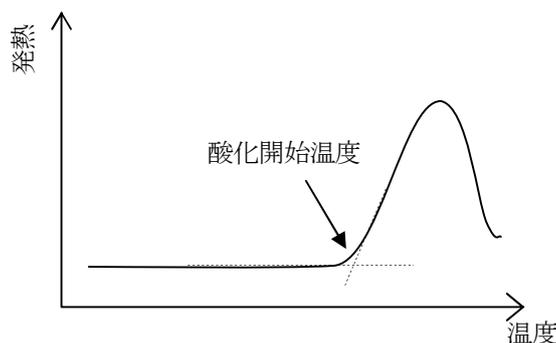


図1 酸化開始温度解析方法

9.3 GPCによる分子量の測定

重量平均分子量及び数平均分子量を測定する。o-ジクロロベンゼン若しくは1,2,4-トリクロロベンゼンを溶離液として高温型GPCを用いて行うが、測定前に高温ろ過し、ゲル分あるいはその他きょう雑物を除去する。

10 再生プラスチック配合品の評価

10.1 IRによる酸化劣化度の評価

フィルム法にて、1710 cm⁻¹付近のカルボニル基による吸収のピーク高さと1165 cm⁻¹付近のイソプロピル基による吸収のピーク高さの比を酸化劣化度として算出する。

$$\text{IRによる酸化劣化度} = \frac{1710\text{cm}^{-1}\text{付近のカルボニル基による吸収のピーク高さ}}{1165\text{cm}^{-1}\text{付近のイソプロピル基による吸収のピーク高さ}}$$

試料とリファレンス品の光劣化促進処理後の酸化劣化度を比較する。試料の酸化劣化度がリファレンス品と比較して大きくなる傾向を示せば、再生プラスチック配合品の目安となる。IRによる酸化劣化度による再生プラスチック配合品の評価例を附属書Bに記す。

10.2 DSC 等速加熱法による酸化開始温度の評価

DSC 曲線において、吸熱発熱が認められない領域から引いたベースラインと初期発熱時の最大勾配接線との交点の温度を酸化開始温度とし、酸化開始温度を測定する。光劣化処理前の酸化開始温度を基準として、光劣化処理後の酸化開始温度から光劣化処理前の酸化開始温度を差し引き、各光劣化処理時間の酸化開始温度変化量を算出する。

$$(\text{酸化開始温度変化量}/^{\circ}\text{C}) = (\text{光劣化処理後の酸化開始温度}) - (\text{光劣化処理前の酸化開始温度})$$

試料とリファレンス品の光劣化促進処理後の酸化開始温度変化量を比較する。試料の酸化開始温度変化量がリファレンス品と比較して大きくなる傾向を示せば、再生プラスチック配合品の目安となる。DSC 等速加熱法による再生プラスチック配合品の評価例を附属書 C に記す。

10.3 GPC による分子量変化率の評価

GPC で測定した重量平均分子量及び数平均分子量から、光劣化処理前に対して光劣化処理後の各分子量の変化率を算出する。

$$(\text{重量平均分子量変化率}/\%) = \frac{(\text{光劣化処理後の重量平均分子量}) - (\text{光劣化処理前の重量平均分子量})}{(\text{光劣化処理前の重量平均分子量})} \times 100$$

$$(\text{数平均分子量変化率}/\%) = \frac{(\text{光劣化処理後の数平均分子量}) - (\text{光劣化処理前の数平均分子量})}{(\text{光劣化処理前の数平均分子量})} \times 100$$

試料とリファレンス品の光劣化促進処理後の分子量変化率を比較する。試料の分子量変化率の減少がリファレンス品と比較して大きくなる傾向を示せば、再生プラスチック配合品の目安となる。GPC による再生プラスチック配合品の評価例を附属書 D に記す。

10.4 再生プラスチック配合品の評価

IR による酸化劣化度、DSC 等速加熱法による酸化開始温度の変化量及び GPC による分子量変化率は、異なる劣化速度の指標であることから、総合的に評価する必要がある。これら指標の一つでも劣化速度が速い結果が得られた場合は、再生プラスチック配合品の目安となる。

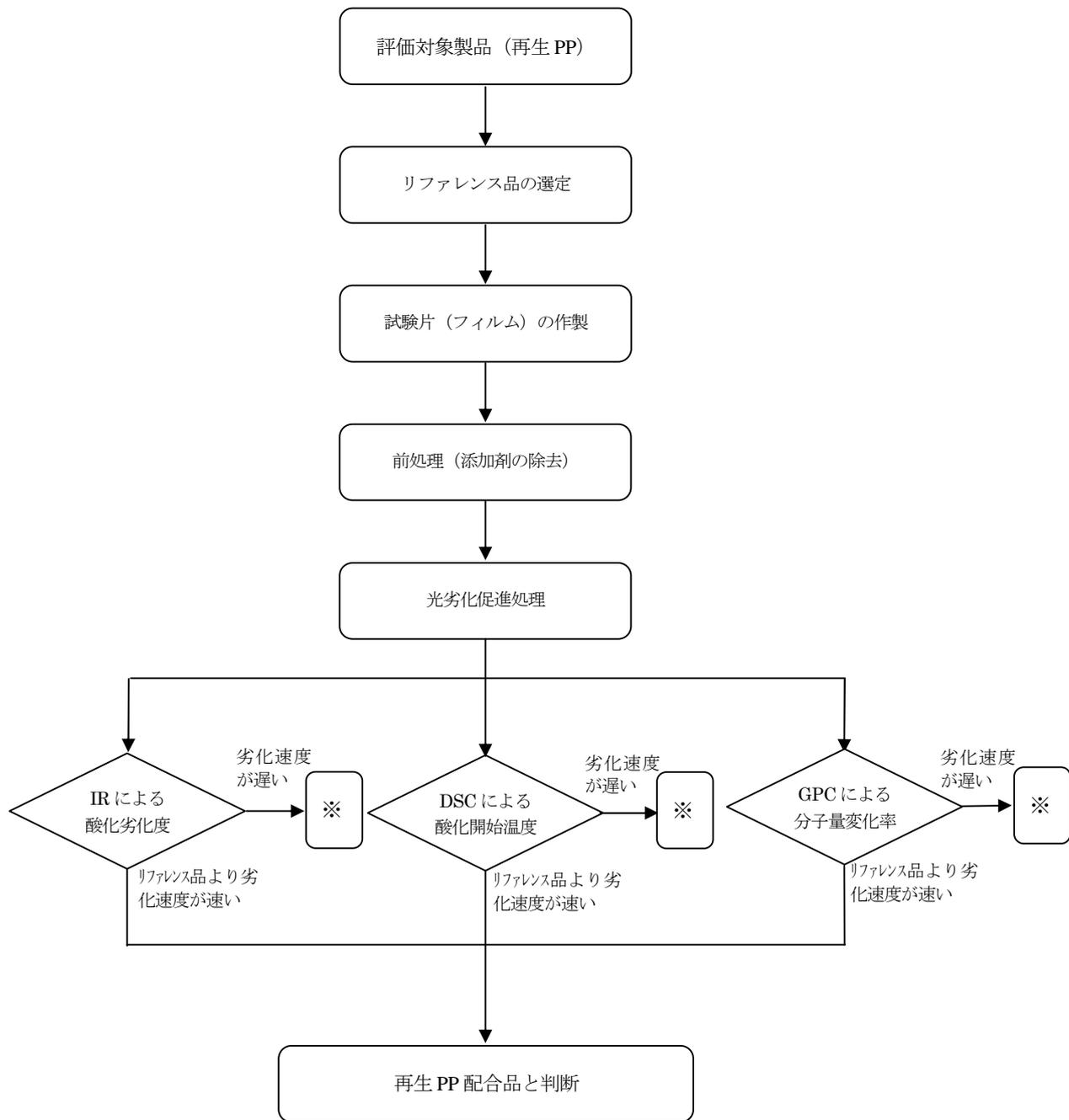
また、選定したリファレンス品と比較して劣化速度が遅い、又は差が無い結果が得られた場合は、さらに詳細な分析検討を行う必要がある。

10.5 再生プラスチック配合品の評価手順

製品に記載されている再生プラスチック配合品の評価手順を図 2 に示す。

11 参考文献

- 1) 仲山和海、渡邊智子、大武義人、古川睦久：日本ゴム協会誌、81、447 (2008)
- 2) 仲山和海、渡邊智子、大武義人、古川睦久：日本ゴム協会誌、81、467 (2008)



※ 選定したリファレンス品と比較して劣化速度が遅い又は差がない結果が得られた場合は、さらに詳細な分析検討を行う必要がある。

図2 再生プラスチック配合品の評価手順

附属書 A リファレンスの選定例

本附属書に、リファレンス品としてのバージンプラスチックの選定例を示す。再生プラスチック配合品の GPC 測定による分子量分布図及び DSC 等速加熱法による DSC 曲線を図 A.1 及び図 A.2 に示す。再生プラスチック配合品の結果から、選定したリファレンス品の分子量分布図及び DSC 曲線を図 A.3 及び図 A.4 に示す。

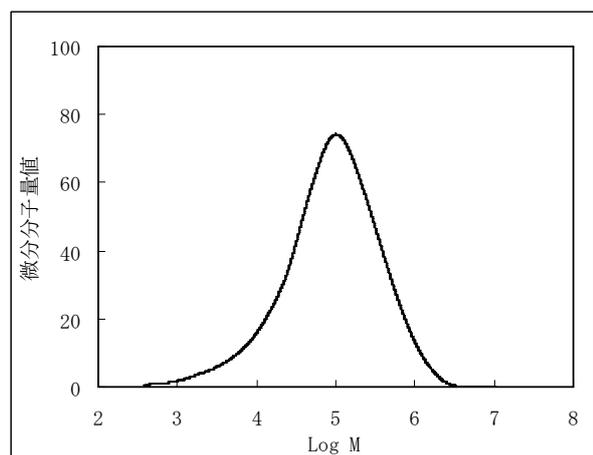


図 A.1 再生プラスチック配合品の分子量分布

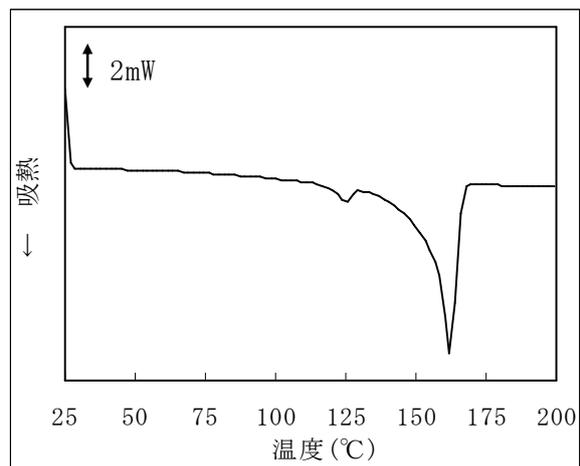


図 A.2 再生プラスチック配合品の DSC 曲線

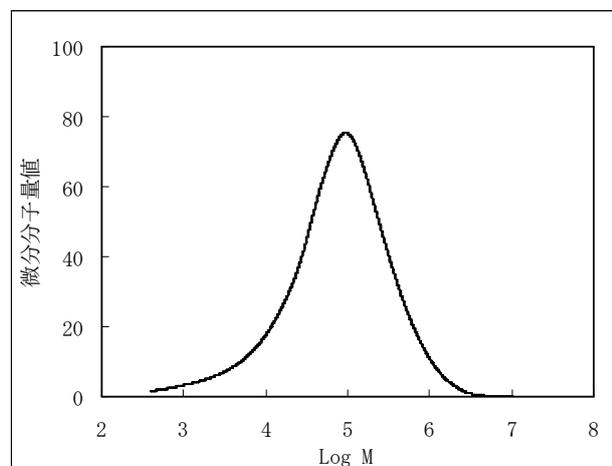


図 A.3 リファレンス品の分子量分布

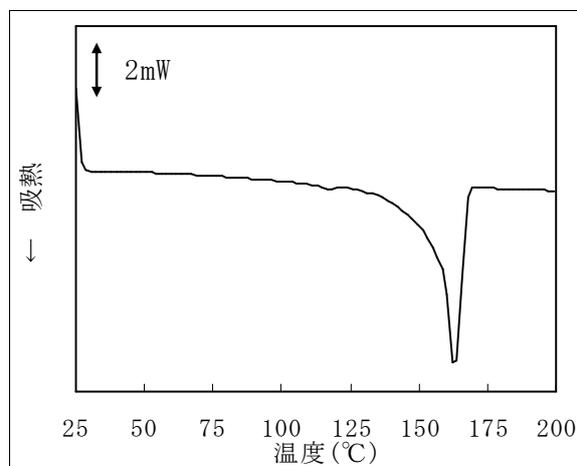


図 A.4 リファレンス品の DSC 曲線

附属書 B IRによる劣化評価例

本附属書に、IRによる酸化劣化度で再生プラスチック配合品（100%再生品）を評価した例を示す。再生プラスチック配合品及びリファレンス品の光劣化促進処理（放射照度 $60 \pm 5 \text{ W/m}^2$ ）120時間前後のIRスペクトルを図B.1及び図B.2に示す。PPは劣化を生じると 1710cm^{-1} 付近にカルボニル基のブロードな吸収を生じるため、 1820cm^{-1} 付近で吸収が認められない波数を基点にベースラインを引き 1710cm^{-1} 付近にカルボニル基のピーク高さを求める。 1165cm^{-1} 付近のイソプロピル基による吸収は、 1200cm^{-1} 付近から 1130cm^{-1} 付近にベースラインを引き 1165cm^{-1} 付近のピーク高さを求める。

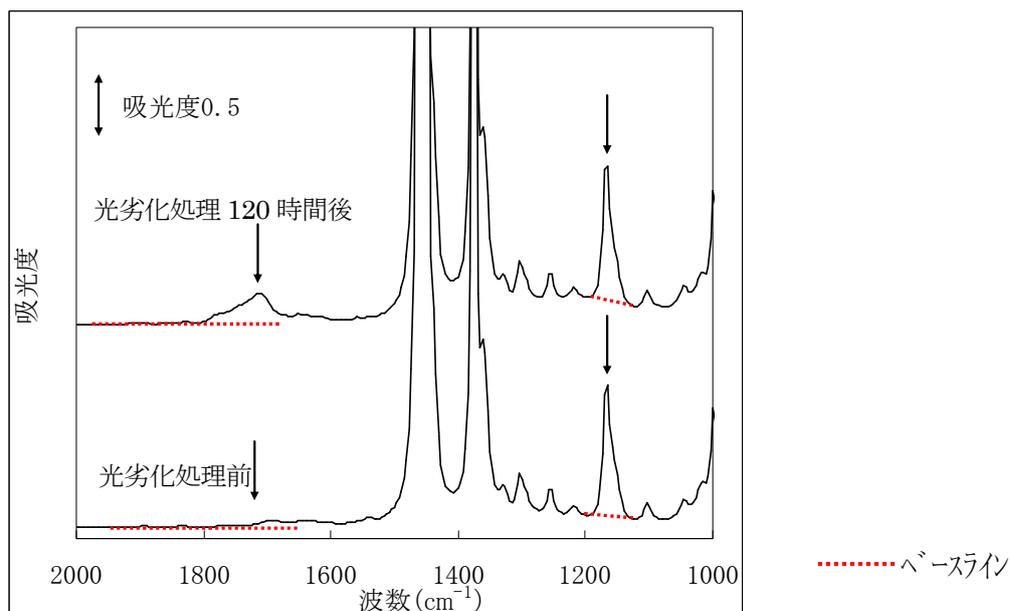


図 B.1 リファレンス品の光劣化処理前後の IR スペクトル

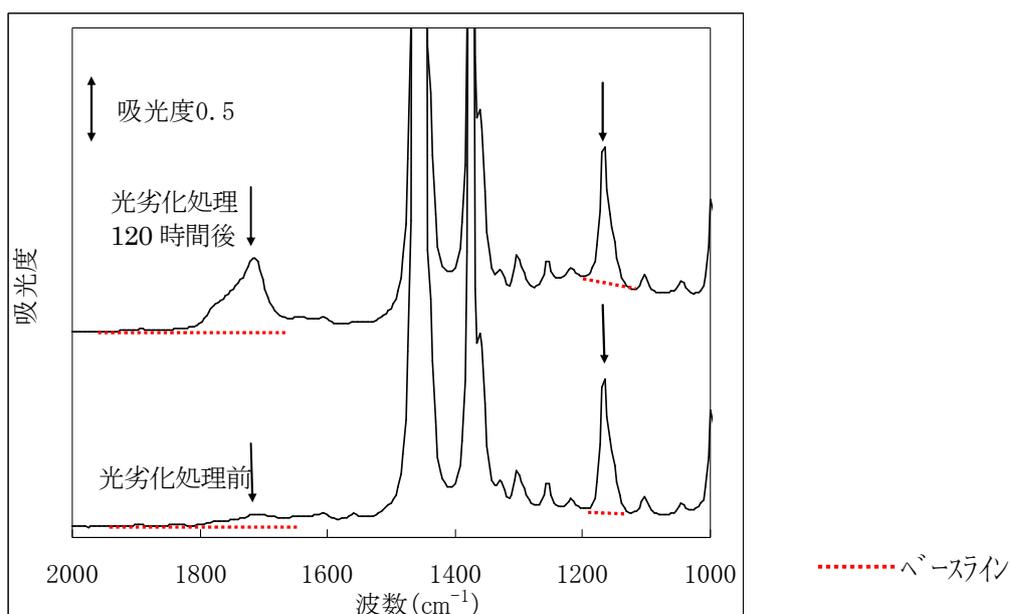


図 B.2 再生プラスチック配合品の光劣化処理前後の IR スペクトル

再生プラスチック配合品とリファレンス品の酸化劣化度による劣化評価を行った例を図 B.3 に示す。再生プラスチック配合品はリファレンス品と比較して明瞭な劣化速度の促進化を示す。

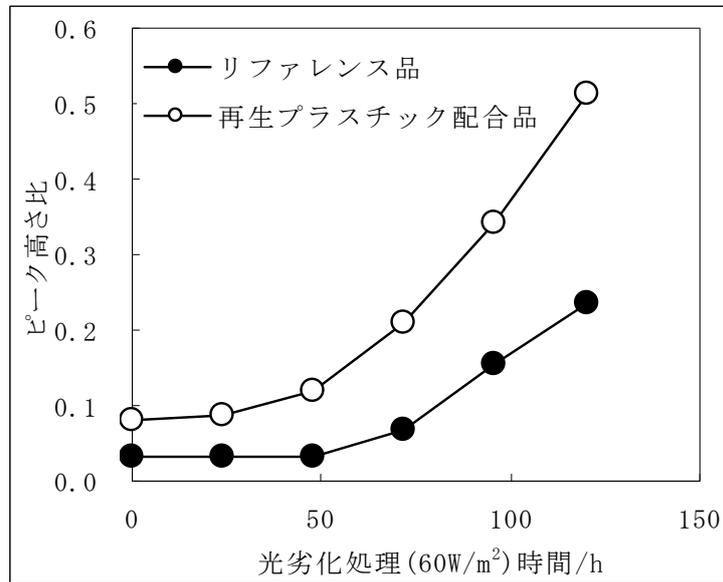


図 B.3 再生プラスチック配合品とリファレンス品の IR による劣化評価

附属書 C DSC 等速加熱法による劣化評価例

本附属書に、再生プラスチック配合品（100%再生品）とリファレンス品を DSC 等速加熱法による酸化開始温度の変化量で劣化評価を行った例を示す。再生プラスチック配合品及びリファレンス品の光劣化促進処理（放射照度 $60 \pm 5 \text{ W/m}^2$ ）120 時間前後の試料 1 mg を、80 mL/min 空気雰囲気下、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の等速加熱法で測定した DSC 曲線を図 C.1 及び図 C.2 に示す。

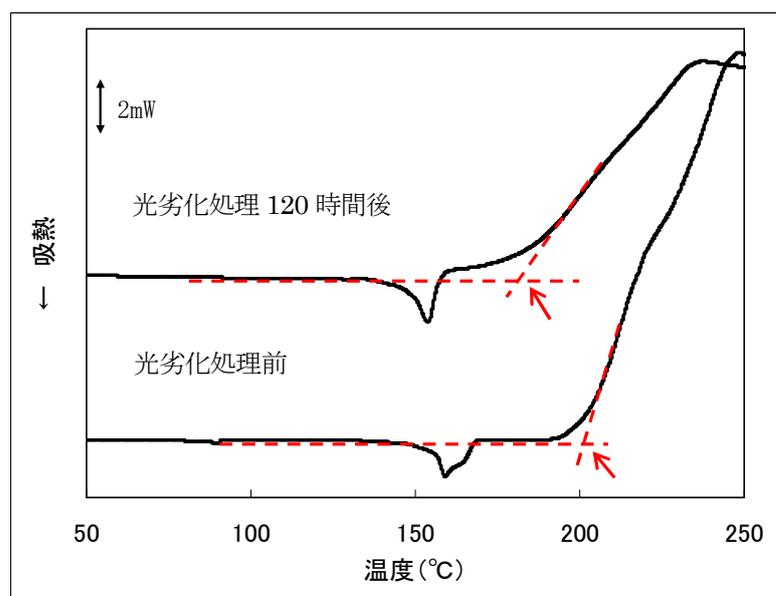


図 C.1 リファレンス品の光劣化処理前後の DSC 曲線

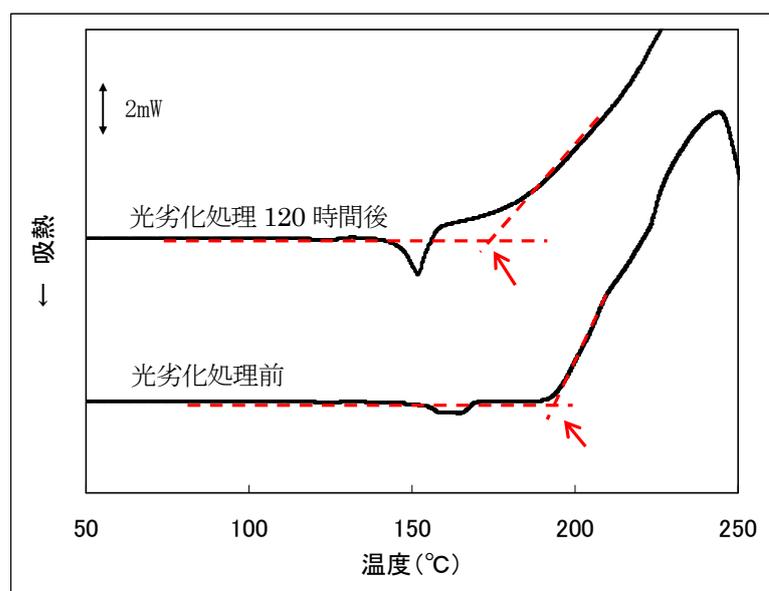


図 C.2 再生プラスチック配合品の光劣化処理前後の DSC 曲線

図 C.3 に再生プラスチック配合品とリファレンス品の酸化開始温度変化率による劣化評価例を示す。再生プラスチック配合品、リファレンス品ともに光劣化処理時間の経過に従い酸化開始温度が低下し劣化の進行が認められたが、再生プラスチック配合品はリファレンス品と比較して劣化進行が速い。

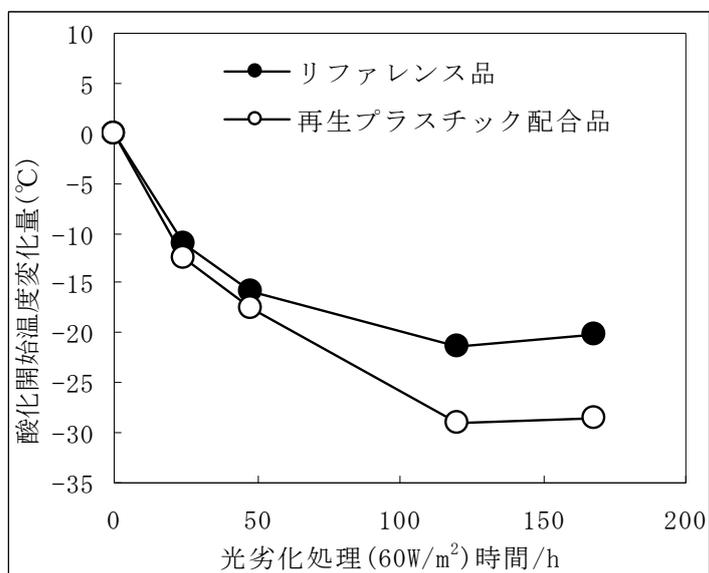


図 C.3 再生プラスチック配合品とリファレンス品の DSC 等速加熱法による劣化評価

附属書 D GPC による劣化評価例

本附属書に、再生プラスチック配合品（100%再生品）とリファレンス品を GPC で劣化評価を行った例を示す。重量平均分子量変化率による劣化評価を図 D.1 に、数平均分子量変化率による劣化評価を図 D.2 に示す。再生プラスチック配合品、リファレンス品ともに光劣化処理時間の経過に従い分子量が低下傾向を示し劣化の進行が認められたが、再生プラスチック配合品はリファレンス品と比較して劣化進行が速い。

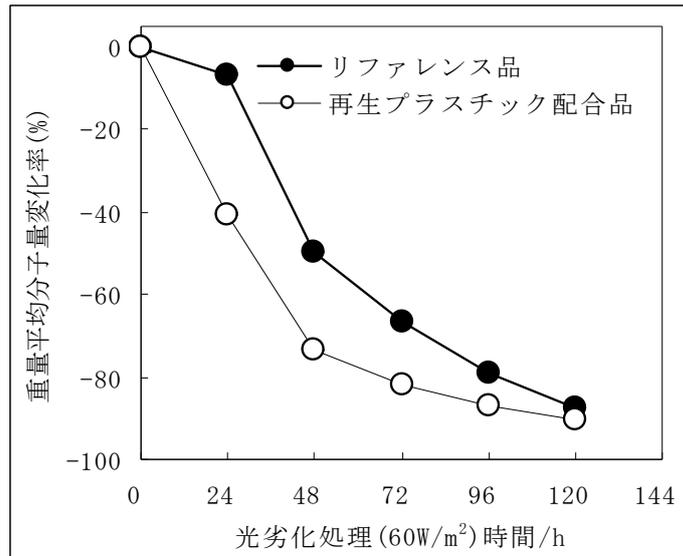


図 D.1 再生プラスチック配合品とリファレンス品の重量平均分子量変化率による劣化評価

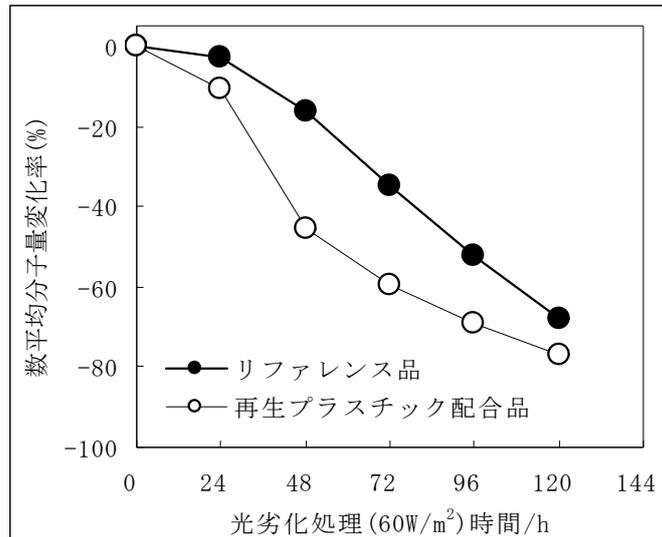


図 D.2 再生プラスチック配合品とリファレンス品の数平均分子量変化率による劣化評価

附属書 E 3 試験機関での比較検討結果

再生プラスチック配合品調査手法に従い、再生プラスチック配合品（100%再生品）と再生品表示のある製品を試料として3試験所にて検証試験を実施した。劣化評価は、IRによる酸化劣化度の測定及びDSCによる酸化開始温度変化量の測定で行った。

IRによる酸化劣化度の結果を図E.1～図E.3及び表E.1に示す。いずれの機関でも再生プラスチック配合品及び再生品表示のある製品の劣化速度はリファレンス品より速い結果が得られた。またDSC等速加熱法による酸化開始温度の結果を図E.4～図E.6及び表E.2に示す。IRによる劣化評価同様にいずれの機関でも再生プラスチック配合品及び再生品表示のある製品の劣化速度はリファレンス品より速かった。本結果より、本調査手法の汎用性が確認された。

1. IR による劣化速度の比較測定結果

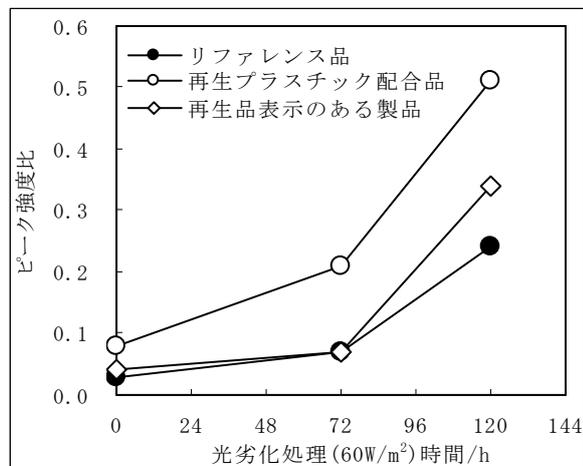


図 E.1 試験所 A の酸化劣化度による劣化評価

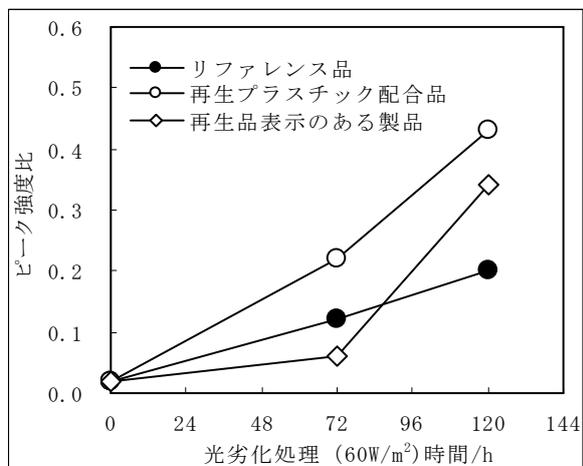


図 E.2 試験所 B の酸化劣化度による劣化評価

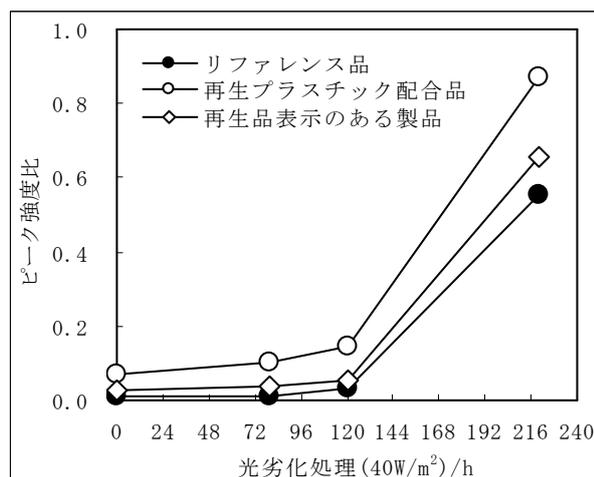


図 E.3 試験所 C の酸化劣化度による劣化評価

表 E.1 IR による評価

試験機関	試料	酸化劣化度による評価
試験所 A	再生プラスチック配合品	リファレンス品より劣化速度が速い
	再生表示のある製品	リファレンス品より劣化速度が速い
試験所 B	再生プラスチック配合品	リファレンス品より劣化速度が速い
	再生表示のある製品	リファレンス品より劣化速度が速い
試験所 C	再生プラスチック配合品	リファレンス品より劣化速度が速い
	再生表示のある製品	リファレンス品より劣化速度が速い

2. DSC による劣化速度の比較測定結果

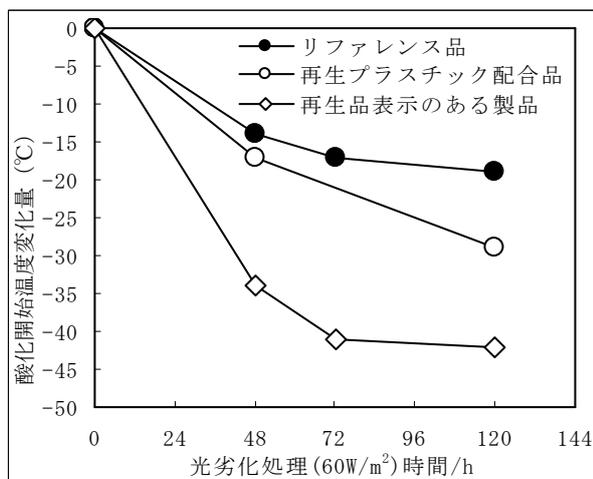


図 E.4 試験所 A の酸化開始温度による劣化評価

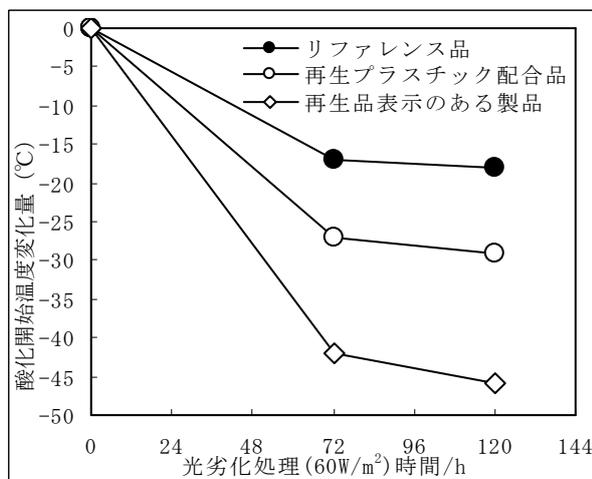


図 E.5 試験所 B の酸化開始温度による劣化評価

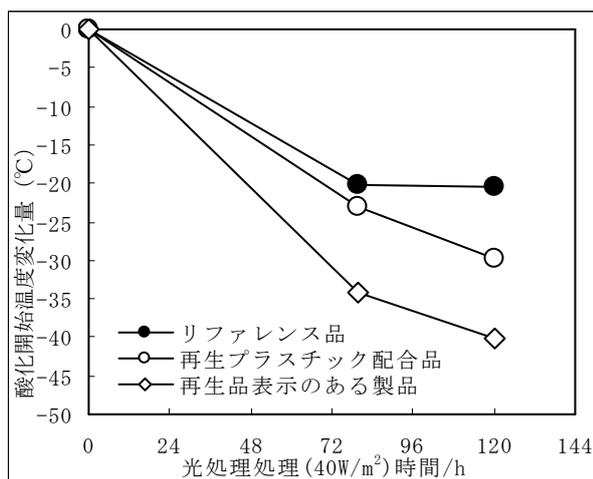


図 E.6 試験所 C の酸化開始温度による劣化評価

表 E.2 酸化開始温度による評価

試験機関	試料	酸化開始温度による評価
試験所 A	再生プラスチック配合品	リファレンス品より劣化速度が速い
	再生表示のある製品	リファレンス品より劣化速度が速い
試験所 B	再生プラスチック配合品	リファレンス品より劣化速度が速い
	再生表示のある製品	リファレンス品より劣化速度が速い
試験所 C	再生プラスチック配合品	リファレンス品より劣化速度が速い
	再生表示のある製品	リファレンス品より劣化速度が速い

3. 両試験による総合判断結果

表 E.3 再生プラスチック配合品の評価結果

試験機関	試料	劣化評価		判定
		酸化劣化度による評価	酸化開始温度による評価	
試験所 A	再生プラスチック配合品	リファレンス品より劣化速度が速い	リファレンス品より劣化速度が速い	再生プラスチック配合品
	再生表示のある製品	リファレンス品より劣化速度が速い	リファレンス品より劣化速度が速い	再生プラスチック配合品
試験所 B	再生プラスチック配合品	リファレンス品より劣化速度が速い	リファレンス品より劣化速度が速い	再生プラスチック配合品
	再生表示のある製品	リファレンス品より劣化速度が速い	リファレンス品より劣化速度が速い	再生プラスチック配合品
試験所 C	再生プラスチック配合品	リファレンス品より劣化速度が速い	リファレンス品より劣化速度が速い	再生プラスチック配合品
	再生表示のある製品	リファレンス品より劣化速度が速い	リファレンス品より劣化速度が速い	再生プラスチック配合品

再生プラスチック配合品調査手法

～化学的手法～

②長鎖分岐ポリエチレン(低密度ポリエチレン)(LDPE)編

再生プラスチック配合品調査手法

～化学的手法～

②長鎖分岐ポリエチレン(低密度ポリエチレン)(LDPE)編

1	概要	1
2	適用範囲	1
3	引用規格	1
4	試験の原理	1
5	装置及び器具	2
6	リファレンス品の選定	2
7	試験片の作製	2
7.1	試料の採取	2
7.2	試験片の作製	2
7.3	前処理(添加剤の除去)	2
8	光劣化促進処理	2
9	劣化評価	3
9.1	IRによる酸化劣化度の測定	3
9.2	DSC等速加熱法による酸化開始温度の測定	3
9.3	GPCによる分子量の測定	3
10	再生プラスチック配合品の評価	3
10.1	IRによる酸化劣化度の評価	3
10.2	DSC等速加熱法による酸化開始温度の評価	4
10.3	GPCによる分子量変化率の評価	4
10.4	再生プラスチック配合品の評価	4
10.5	再生プラスチック配合品の評価手順	4
11	参考文献	4
	附属書A リファレンスの選定例	6
	附属書B IRによる劣化評価例	7
	附属書C DSC等速加熱法による劣化評価例	9
	附属書D GPCによる劣化評価例	11

1 概要

長鎖分岐ポリエチレン（低密度ポリエチレン）（LDPE）の再生プラスチックを含む製品（以下、「再生プラスチック配合品」）単独で、ポリマーの化学的性質、物理的性質、熱的性質及び各種添加剤などの知見から、再生プラスチックに特有の成分、物性を特徴づけて検出することは不可能に近い。しかし、再生プラスチック配合品は、成形加工時、使用時に熱的機械的なダメージを受けているために、例えそのダメージが軽微であり製品の品質、機能に影響が現れない場合においても、わずかな劣化が進行した状態にあると考えられる。

本調査手法では、再生プラスチック配合品とリファレンス品（再生プラスチック配合品と限りなく近いレベルの分子量分布を有する同様のバージンポリマーのみから成る製品）間のこの極わずかな劣化の差異を、劣化促進手法を用いて増幅することで、再生プラスチック配合品であるかを判別することを目的としている。具体的には酸化防止剤を完全に抽出した後の対象試料に光劣化促進を施し、赤外分光法（IR）による酸化劣化度、示差走査熱量測定（DSC）等速加熱法による酸化開始温度及びゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）による分子量変化率等を測定することで劣化の進捗速度の相対的な評価を行い検証することにより、再生プラスチック配合品の目安を得るものである。

2 適用範囲

この評価方法は、長鎖分岐ポリエチレン（低密度ポリエチレン）（LDPE）の再生プラスチックを含む製品に適用する。ただし、着色されたプラスチック製品では、着色剤が紫外線（UV）遮蔽、UV 吸収効果を有している場合があるため、劣化速度に影響を及ぼすことがあり、本手法の適用が制限される場合がある。

3 引用規格

次に掲げる規格は、この調査手法に引用されることによって、この調査手法の一部を構成する。これらの引用規格は、その最新版（追補を含む。）に適用する。

JIS K 7350-1 プラスチック—実験室光源による暴露試験方法 第1部：通則

JIS K 7350-2 プラスチック—実験室光源による暴露試験方法 第2部：キセノンアークランプ

JIS K 6229 ゴム—溶剤抽出物の定量

JIS K 0124 高速液体クロマトグラフィー通則

JIS K 0117 赤外分光分析方法通則

JIS K 0129 熱分析通則

4 試験の原理

再生プラスチック配合品の分子量及び分子量分布を GPC を用いて測定し、また熱的融解挙動を DSC を用いて測定した結果から、限りなく近い GPC 曲線及び DSC 曲線を有するバージンプラスチックをリファレンス品として選定する。再生プラスチック配合品とリファレンス品から各々、厚さ 0.10 ± 0.01 mm のプレスフィルムを作製し、7 項で述べる手法を用いて添加剤を除去した後、光劣化処理を施す。その後、IR による酸化劣化度、DSC 等速加熱法による酸化開始温度及び GPC による分子量等を測定し、それぞれの劣化速度を評価・検証する。再生プラスチック配合品はリファレンス品より劣化進行が速いため、同一時間での光劣化処理品の構造変化を比較検証することで、再生プラスチック配合品であるか否かの判別の目安を得る。

5 装置及び器具

a) 電熱プレス 最大プレス圧 30MPa、温度 300°Cまで設定可能なもの。

- b) ソックスレー抽出器 メタノールを用いて溶媒抽出が可能なものとする。
- c) 乾燥機 120±2℃に保持できるものとする。
- d) 耐候性試験機 JIS K 7350-2 に規定する機能を有するものとする。
- e) 赤外分光光度計 (IR) JIS K 0117 に規定するフィルム法で測定が可能なものとする。
- f) 示差走査熱量計 (DSC) JIS K 0129 に規定する熱量測定が可能なものとする。
- g) ゲル浸透クロマトグラフ (GPC) PP の分子量及び分子量分布の測定が可能なものとする。

6 リファレンス品の選定*

再生プラスチック配合品の分子量及び分子量分布を GPC を用いて測定し、また熱的融解挙動を DSC を用いて測定した結果から、限りなく近い GPC 曲線及び DSC 曲線を有するバージンプラスチックをリファレンス品として選定する。リファレンス品の選定の一例を附属書 A に示す。

7 試験片の作製

7.1 試料の採取

- a) 再生プラスチック配合品から総量で最低約 3 g の試料を採取する。その際、再生プラスチック配合品全体を均一に評価するために、様々な部位から試料を採取する。

7.2 試験片の作製

- a) 試料 1 g を加熱した 2 枚の金属板に挟み電熱プレスで加圧し、厚さ 0.10±0.01mm のプレスフィルムを 3 枚作製する。その際のプレス温度は 160℃で、予熱 2 分間、加圧 3 分間、冷却は常温で 10 分間を推奨するが、厚さ 0.10±0.01 mm のプレスフィルムが作製できればこの限りではない。
- b) プレスフィルムを光劣化促進処理が可能なサイズ、例えば 25mm×75mm サイズに切断する。

7.3 前処理 (添加剤の除去)

- a) プレスフィルムから添加剤を JIS K 6229 に規定する方法に従って抽出する。抽出溶剤はメタノールを用い、ソックスレー抽出を 16 時間以上行う。
- b) 抽出後の試料を室温で 3 時間以上風乾させ、抽出溶剤を除去する。

8 光劣化促進処理

前項で添加剤を取り除いた再生プラスチック試験片及びリファレンス試験片に対し、IR、DSC 及び GPC を用いた劣化速度評価を行なうために光劣化促進処理を行う。光劣化促進処理は、JIS K 7350-2 に規定する耐候試験機またはそれと同等の機能を備えたものを用いる。劣化促進処理の条件例として、ブラックパネル温度 63±3℃、水噴霧なしで、相対湿度 50±10%RH、放射照度 60±5 W/m²(300~400 nm)、インナーフィルタに石英をアウターフィルタに #275 を用いる。

事前に設定した時間で光劣化処理を行うが、設定する時間は、劣化の進行を検出できる時間数とし、光劣化処理開始後、少なくとも 24 時間以上の間隔をおく 2 水準で行う。例えば、処理 72 時間後及び 120 時間後で行う。しかし、両者間に顕著な差異が検出できない場合は、劣化処理時間を延長する。

* リファレンス品の選定基準については、現時点では知見が少なく、本調査手法の開発にあたっても限定的な検討にとどまっている。したがって、今後、本調査手法が活用される過程で知見が十分蓄積された後に、改めて詳細な検討を実施する必要があると考えられる。

9 劣化評価

前項の光劣化処理後の試験片及び光劣化処理前の試験片の劣化の進行程度を、次項に示す方法で測定を行う。

9.1 IRによる酸化劣化度の測定

フィルム法で干渉縞が出現しないように測定を行う。1710 cm⁻¹付近のカルボニル基による吸収のピーク高さと720 cm⁻¹付近のポリメチレン基による吸収のピーク高さを読み取る。LDPEは劣化を生じると1710cm⁻¹付近にカルボニル基のブロードな吸収を生じるため、1820 cm⁻¹付近で吸収が認められない波数を基点にベースラインを引きピーク高さを求める。720 cm⁻¹付近のポリメチレン基による吸収は、830 cm⁻¹付近から630cm⁻¹付近にベースラインを引き720 cm⁻¹付近のピーク高さを求める。IRによる酸化劣化度の測定の一例を附属書Bに記す。

9.2 DSC等速加熱法による酸化開始温度の測定

試料1 mgを80 mL/min 空気雰囲気下で、昇温速度10°C/minで測定する。酸化開始温度は、DSC曲線において、吸熱発熱が認められない領域から引いたベースラインと初期発熱時の最大勾配接線との交点の温度とする。酸化開始温度の解析方法を図1に示す¹⁾²⁾。DSC等速加熱法による酸化開始温度の測定の一例を附属書Cに示す。

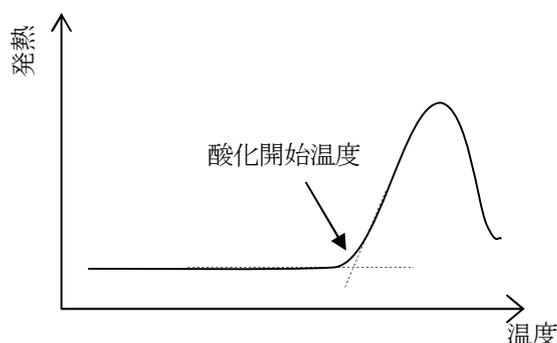


図1 酸化開始温度解析方法

9.3 GPCによる分子量の測定

重量平均分子量及び数平均分子量を測定する。o-ジクロロベンゼン若しくは1,2,4-トリクロロベンゼンを溶離液として高温型GPCを用いて行うが、測定前に高温ろ過し、ゲル分あるいはその他きょう雑物を除去する。

10 再生プラスチック配合品の評価

10.1 IRによる酸化劣化度の評価

フィルム法で測定し、1710 cm⁻¹付近のカルボニル基による吸収のピーク高さと720 cm⁻¹付近のポリメチレン基による吸収のピーク高さの比を酸化劣化度として算出する。

$$\text{IRによる酸化劣化度} = \frac{1710\text{cm}^{-1}\text{付近のカルボニル基による吸収のピーク高さ}}{720\text{cm}^{-1}\text{付近のポリメチレン基による吸収のピーク高さ}}$$

試料とリファレンス品の光劣化促進処理後の酸化劣化度を比較する。試料の酸化劣化度がリファレンス品と比較して大きくなる傾向を示せば、再生プラスチック配合品の目安となる。IRによる酸化劣化度による再生プラスチック配合品の評価例を附属書Bに記す。

10.2 DSC 等速加熱法による酸化開始温度の評価

DSC 曲線において、吸熱発熱が認められない領域から引いたベースラインと初期発熱時の最大勾配接線との交点の温度を酸化開始温度とし、酸化開始温度を測定する。光劣化処理前の酸化開始温度を基準として、光劣化処理後の酸化開始温度から光劣化処理前の酸化開始温度を差し引き、各光劣化処理時間の酸化開始温度変化量を算出する。

$$(\text{酸化開始温度変化量}/^{\circ}\text{C}) = (\text{光劣化処理後の酸化開始温度}) - (\text{光劣化処理前の酸化開始温度})$$

試料とリファレンス品の光劣化促進処理後の酸化開始温度変化量を比較する。試料の酸化開始温度変化量がリファレンス品と比較して大きくなる傾向を示せば、再生プラスチック配合品の目安となる。DSC 等速加熱法による再生プラスチック配合品の評価例を附属書 C に記す。

10.3 GPC による分子量変化率の評価

GPC で測定した重量平均分子量及び数平均分子量から、光劣化処理前に対して光劣化処理後の各分子量の変化率を算出する。

$$(\text{重量平均分子量変化率}/\%) = \frac{(\text{光劣化処理後の重量平均分子量}) - (\text{光劣化処理前の重量平均分子量})}{(\text{光劣化処理前の重量平均分子量})} \times 100$$

$$(\text{数平均分子量変化率}/\%) = \frac{(\text{光劣化処理後の数平均分子量}) - (\text{光劣化処理前の数平均分子量})}{(\text{光劣化処理前の数平均分子量})} \times 100$$

試料とリファレンス品の光劣化促進処理後の分子量変化率を比較する。試料の分子量変化率の減少がリファレンス品と比較して大きくなる傾向を示せば、再生プラスチック配合品の目安となる。GPC による再生プラスチック配合品の評価例を附属書 D に記す。

10.4 再生プラスチック配合品の評価

IR による酸化劣化度、DSC 等速加熱法による酸化開始温度の変化量及び GPC による分子量変化率は、異なる劣化速度の指標であることから、総合的に評価する必要がある。これら指標の一つでも劣化速度が速い結果が得られた場合は、再生プラスチック配合品の目安となる。

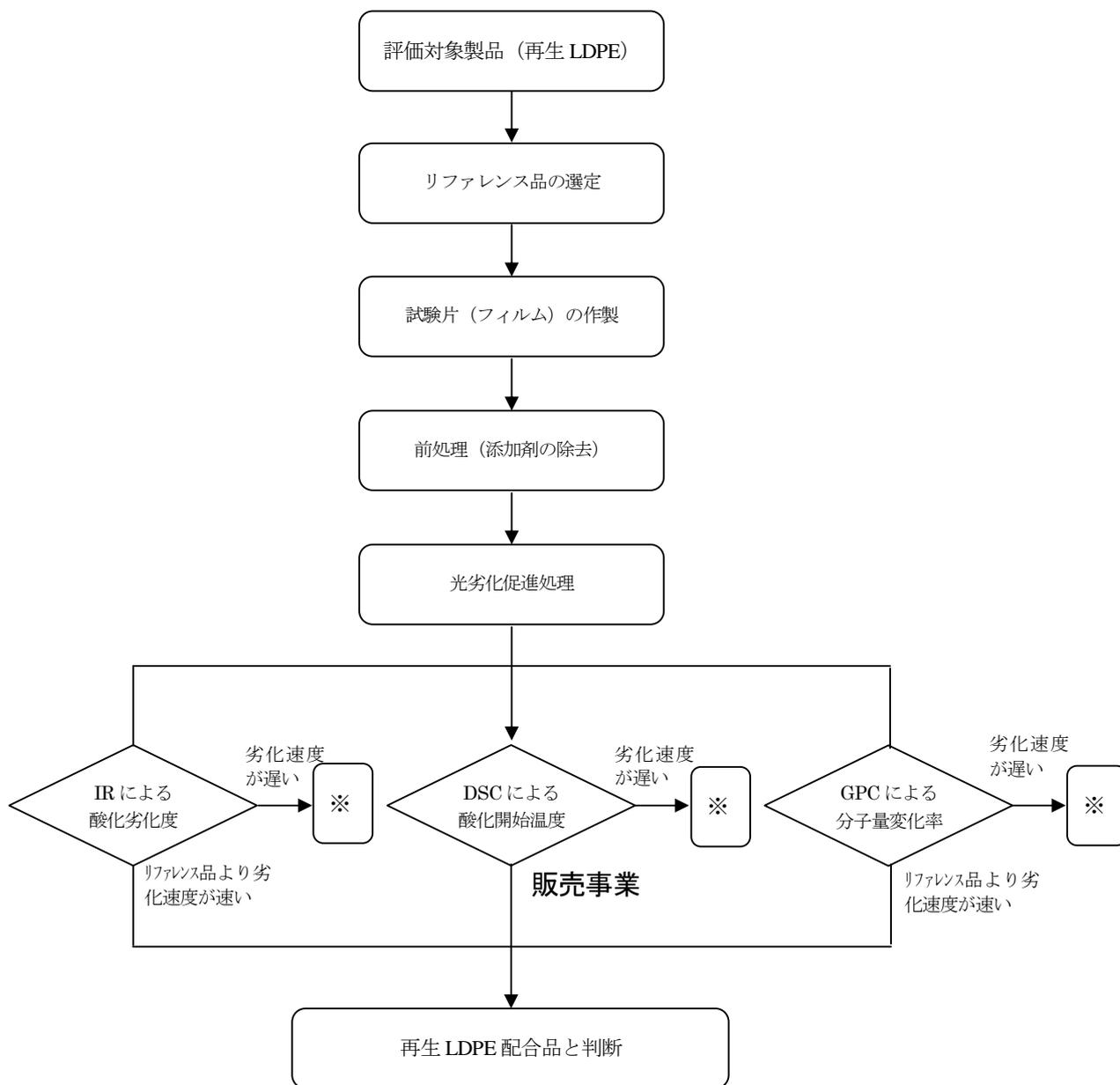
また、選定したリファレンス品と比較して劣化速度が遅い、又は差がない結果が得られた場合は、さらに詳細な分析検討を行う必要がある。

10.5 再生プラスチック配合品の評価手順

製品に記載されている再生プラスチック配合品の評価手順を図 2 に示す。

11 参考文献

- 1) 仲山和海、渡邊智子、大武義人、古川睦久：日本ゴム協会誌、81、447（2008）
- 2) 仲山和海、渡邊智子、大武義人、古川睦久：日本ゴム協会誌、81、467（2008）



※ 選定したリファレンス品と比較して劣化速度に差がない、又は遅い結果が得られた場合は、さらに詳細な分析検討を行う必要がある。

図 2 再生プラスチック配合品の評価手順

附属書 A リファレンスの選定例

本附属書に、リファレンス品としてのバージンプラスチックの選定例を示す。再生プラスチック配合品の GPC 測定による分子量分布図及び DSC 等速加熱法による DSC 曲線を図 A.1 及び図 A.2 に示す。再生プラスチック配合品の結果から、選定したリファレンス品の分子量分布図及び DSC 曲線を図 A.3 及び図 A.4 に示す。

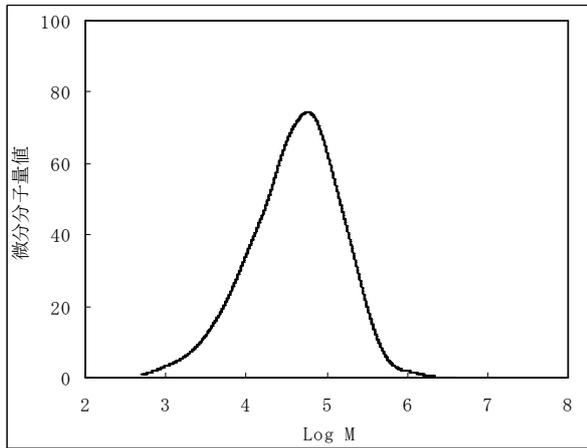


図 A.1 再生プラスチック配合品の分子量分布

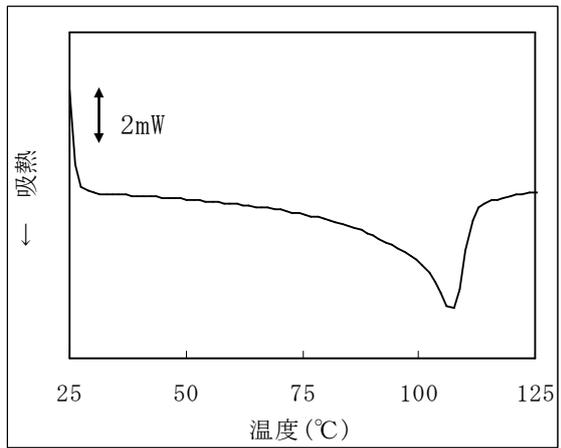


図 A.2 再生プラスチック配合品の DSC 曲線

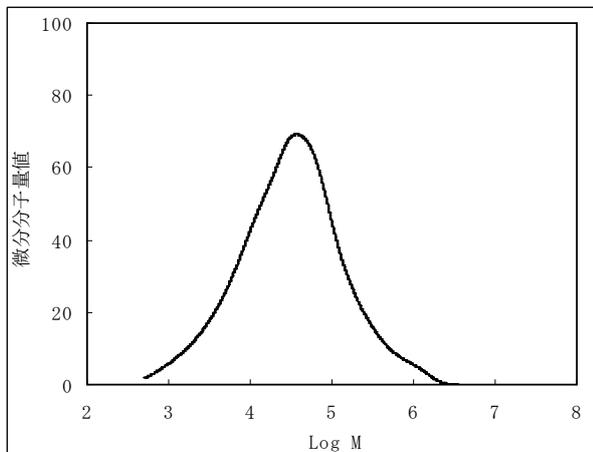


図 A.3 リファレンス品の分子量分布

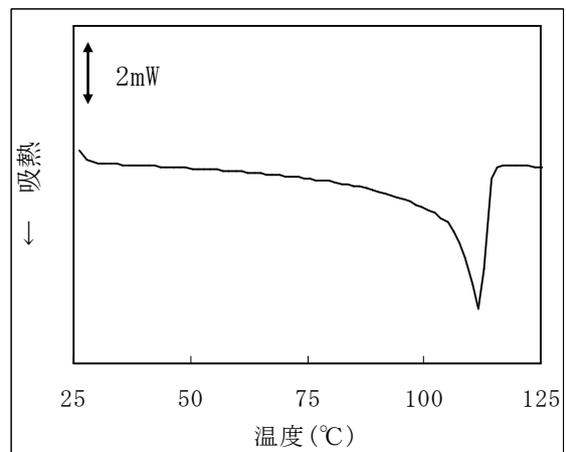


図 A.4 リファレンス品の DSC 曲線

附属書 B IRによる劣化評価例

本附属書に、IRによる酸化劣化度で再生プラスチック配合品（100%再生品）を評価した例を示す。再生プラスチック配合品及びリファレンス品の光劣化促進試験（放射照度 $180 \pm 5 \text{ W/m}^2$ ）120時間前後のIRスペクトルを図B.1及び図B.2に示す。LDPEは劣化を生じると 1710cm^{-1} 付近にカルボニル基のブロードな吸収を生じるため、 1820 cm^{-1} 付近で吸収が認められない波数を基点にベースラインを引きピーク高さを求める。 720 cm^{-1} 付近のポリメチレン基による吸収は、 830 cm^{-1} 付近から 630cm^{-1} 付近にベースラインを引き 720 cm^{-1} 付近のピーク高さを求める。

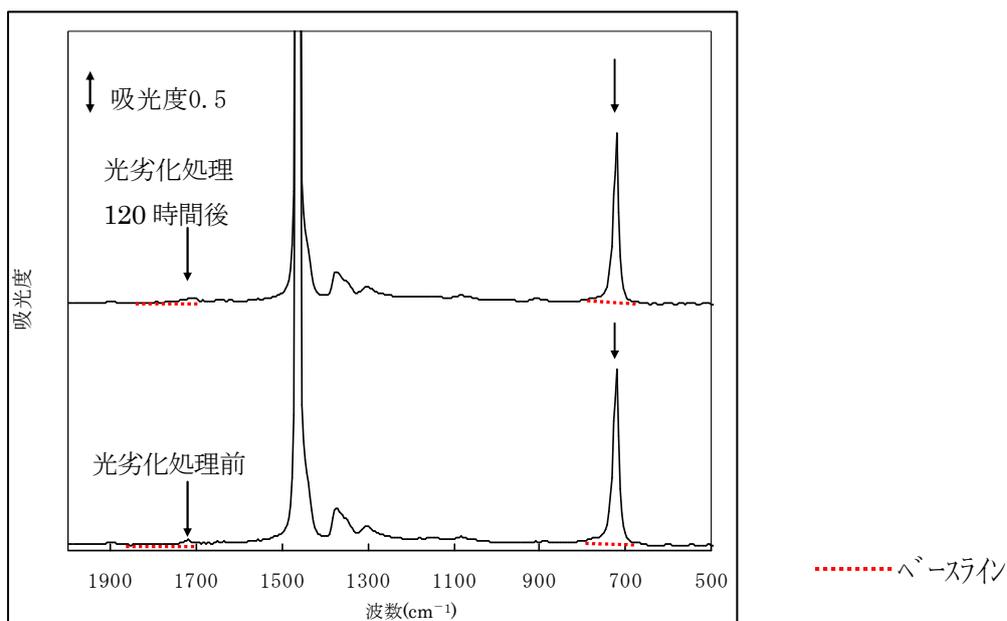


図 B.1 リファレンス品の光劣化処理前後の IR スペクトル

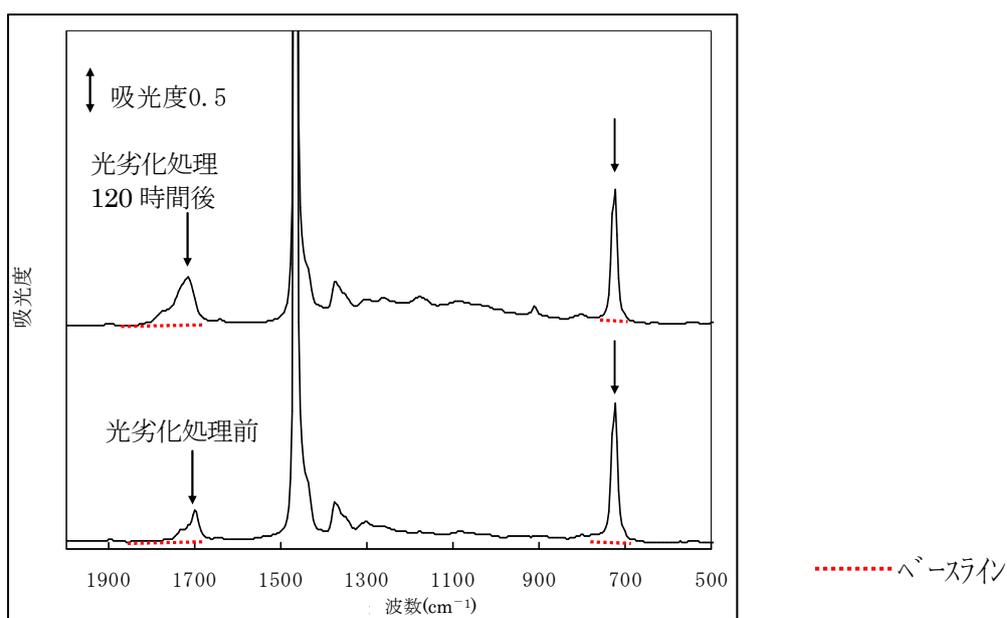


図 B.2 再生プラスチック配合品の光劣化処理前後の IR スペクトル

再生プラスチック配合品とリファレンス品の酸化劣化度による劣化評価を行った例を図 B.3 に示す。再生プラスチック配合品はリファレンス品と比較して明瞭な劣化速度の促進化を示す。

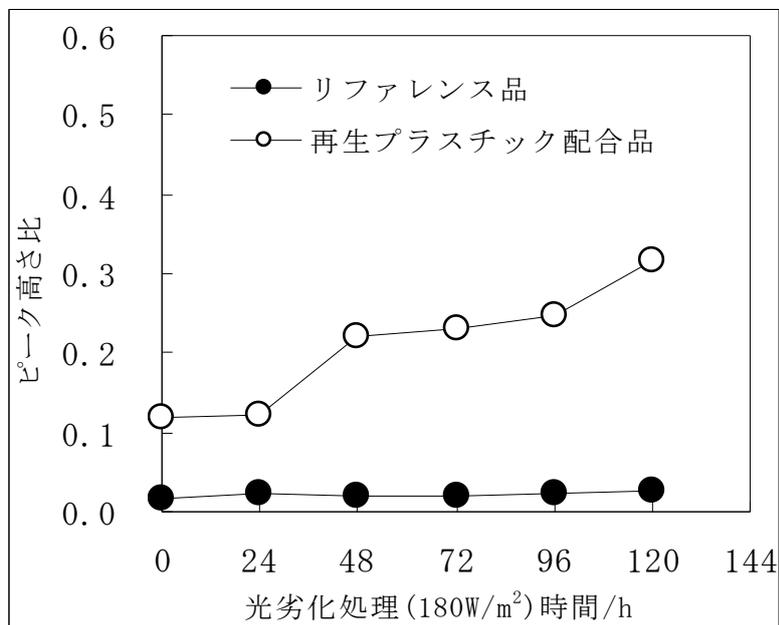


図 B.3 再生プラスチック配合品とリファレンス品の IR による劣化評価

附属書 C DSC 等速加熱法による劣化評価例

本附属書に、再生プラスチック配合品（100%再生品）とリファレンス品を DSC 等速加熱法による酸化開始温度の変化量で劣化評価を行った例を示す。再生プラスチック配合品及びリファレンス品の光劣化促進処理（放射照度 $180 \pm 5 \text{ W/m}^2$ ）120 時間前後の試料 1 mg を、80 mL/min 空気雰囲気下、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の等速加熱法で測定した DSC 曲線を図 C.1 及び図 C.2 に示す。

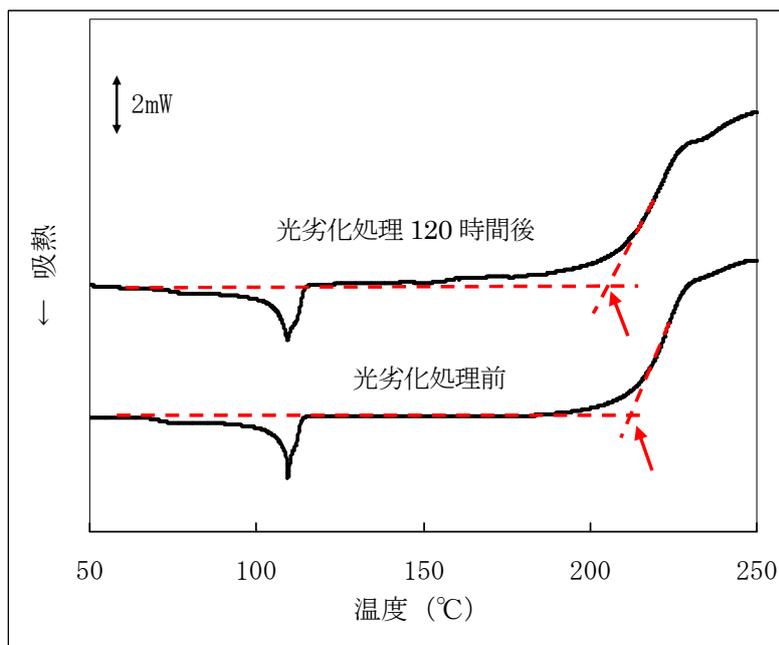


図 C.1 リファレンス品の光劣化処理前後の DSC 曲線

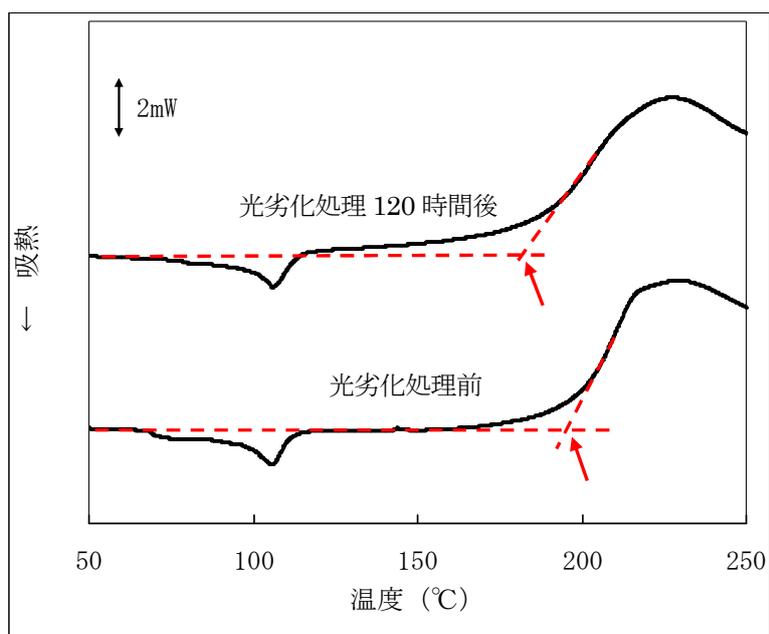


図 C.2 再生プラスチック配合品の光劣化処理前後の DSC 曲線

図 C.3 に再生プラスチック配合品とリファレンス品の酸化開始温度変化率による劣化評価例を示す。再生プラスチック配合品、リファレンス品ともに光劣化処理時間の経過に従い酸化開始温度が低下し劣化の進行が認められたが、再生プラスチック配合品はリファレンス品と比較して劣化進行が速い。

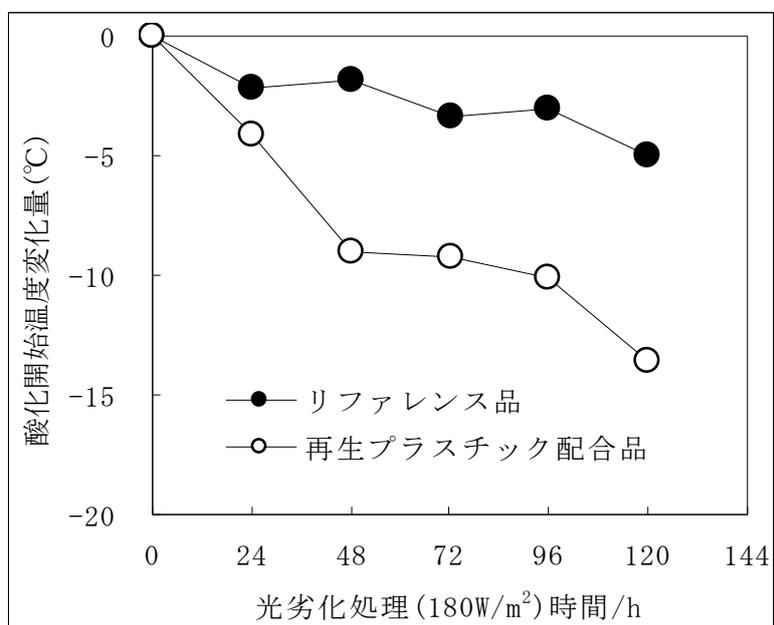


図 C.3 再生プラスチック配合品とリファレンス品の DSC による劣化評価

附属書 D GPC による劣化評価例

本附属書に、再生プラスチック配合品（100%再生品）とリファレンス品を GPC で劣化評価を行った例を示す。重量平均分子量変化率による劣化評価を図 D.1 に、数平均分子量変化率による劣化評価を図 D.2 に示す。再生プラスチック配合品、リファレンス品ともに光劣化処理時間の経過に従い分子量が低下傾向を示し劣化の進行が認められたが、再生プラスチック配合品はリファレンス品と比較して劣化進行が速い。

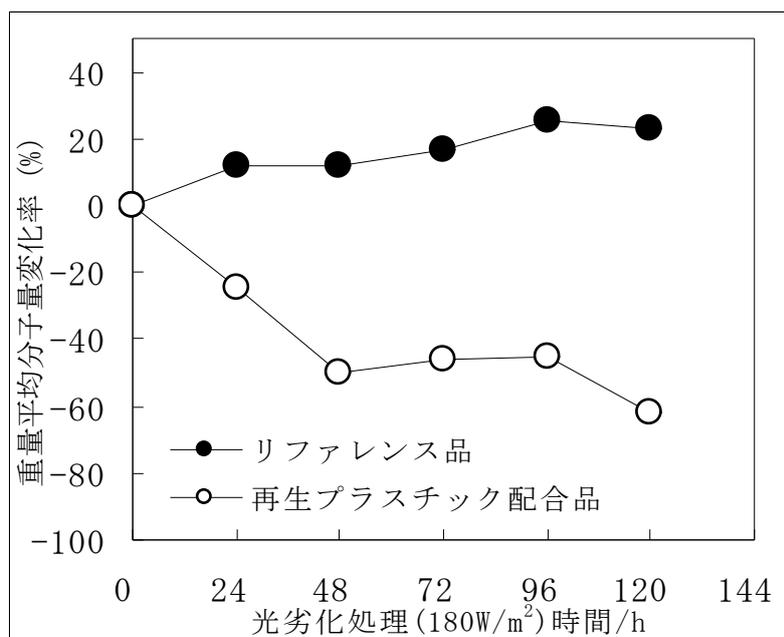


図 D.1 再生プラスチック配合品とリファレンス品の重量平均分子量変化率による劣化評価

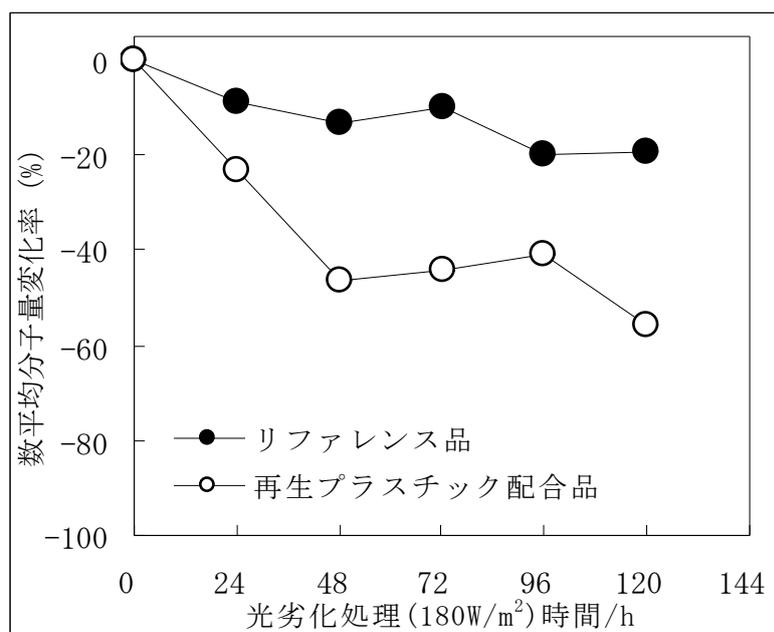


図 D.2 再生プラスチック配合品とリファレンス品の数平均分子量変化率による劣化評価

再生プラスチック配合品調査手法

～化学的手法～

③ポリエチレンテレフタレート(PET)繊維編

再生プラスチック配合品調査手法

～化学的手法～

③ポリエチレンテレフタレート(PET)繊維編

1	概要	1
2	適用範囲	2
3	引用規格	2
4	環状オリゴマー量の測定	2
4.1	測定の原理	2
4.2	試薬、装置及び器具	3
4.3	試料の採取及び前処理	4
4.4	HPLCによる定量	4
5	金属触媒種の数の測定	5
5.1	測定の原理	5
5.2	試薬、装置及び器具	5
5.3	試料の採取及び前処理	6
5.4	測定装置による定量	6
6	再生繊維の評価	6
6.1	環状オリゴマー量を指標とする評価	6
6.2	金属触媒種の数を指標とする評価	9
6.3	再生PETからの繊維の評価手順	9
7	参考文献	10
附属書A	環状オリゴマー量の評価	11
附属書B	環状オリゴマー量を指標とする評価についての基本設計	12
附属書C	再生PET繊維評価についての実施例	15
附属書D	評価手法の精度管理試験結果	20

1 概要

ペットボトル由来の再生ポリエチレンテレフタレート繊維（再生 PET 繊維）は、一般的にも馴染みの深い再生プラスチック素材として、良く知られている。

本調査手法は、再生 PET 繊維として市販されている製品がペットボトル由来の再生プラスチックであるかを、PET 繊維中に含有されているポリエチレンテレフタレートの環状オリゴマー量及び金属触媒種の数をもとに評価するものである。

図 1 に PET 製品の製造工程を示すが、バージンの PET 繊維は製造工程が液相重合のみであるために、その成分中に多くの環状オリゴマーが含まれている。一方ペットボトルに用いる PET は、この液相重合に続いて固相重合の工程が加わるため、ペットボトル中の環状オリゴマー量は、液相重合のみの繊維と比較して大幅に減少する。そこで、繊維製品中の環状オリゴマー量を指標とすることで、ペットボトル由来の再生 PET 繊維か否かを判別することが可能となる^{1)~4)}。三量体の構造式を図 2 に示す。

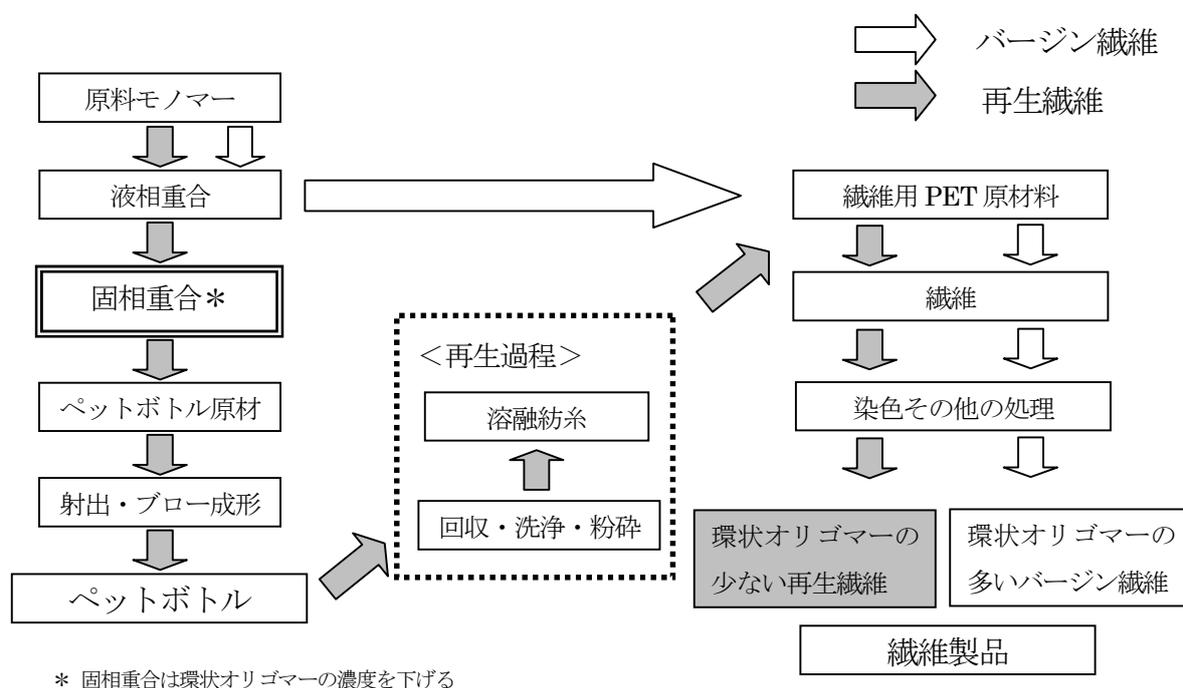


図 1 ポリエステル繊維の製造工程

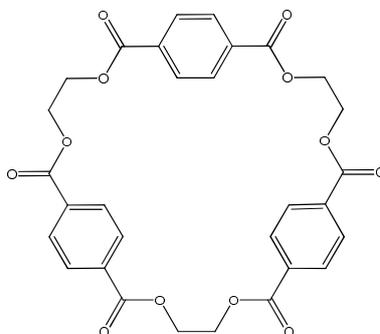


図 2 環状三量体

また金属触媒種の数であるが、通常 PET 重合過程では、アンチモン、ゲルマニウム、チタンの3種類の金属の各々一種が金属触媒として単独で用いられている。したがって、バージン繊維に含まれる金属触媒の種類数は必然的に単数となる。一方、ペットボトル由来の再生 PET からの繊維では、種々の金属触媒を用いて生産された PET を原料とするため、複数の金属触媒種が混在する可能性が高くなる。したがって、再生繊維中に存在する金属種数を指標とすることで、ペットボトル由来の再生 PET からの繊維か否かの判別が可能となる^{5)~7)}。ただし、チタンは艶消し剤、白色顔料として製品中に配合されていることが多いため、判別に用いることが出来ず、指標として用いることの出来る金属触媒種は、アンチモン及びゲルマニウムのみである。

2 適用範囲

この評価方法は、ペットボトルを原材料とした再生 PET からの繊維に適用することができる。一方他の原材料から再生された PET 繊維に関しては、必ずしも適用できない。またケミカルリサイクルによる再生 PET 繊維、あるいは再生プロセスに固相重合の工程が含まれるものに対しては適用できない。

3 引用規格

次に掲げる規格は、この調査手法に引用されることによって、この調査手法の一部を構成する。これらの引用規格は、その最新版（追補を含む。）に適用する。

- JIS K 0050 化学分析方法通則
- JIS K 0116 発光分光分析通則
- JIS K 0121 原子吸光分析則
- JIS K 0124 高速液体クロマトグラフィー通則
- JIS K 0133 高周波プラズマ質量分析通則
- JIS R 3503 化学分析用ガラス器具
- JIS R 3505 ガラス製体積計
- JIS K 7250-1 : 2006 プラスチック—灰分の求め方—第1部

4 環状オリゴマー量の測定

4.1 測定の原理

バージンの PET 繊維は図1に示すように製造工程が液相重合のみであるために、その成分中に多くの環状オリゴマーが含まれている。一方ペットボトルに用いる PET は、この液相重合に続いて固相重合の工程が加わるため、ペットボトル中の環状オリゴマー量は、液相重合のみの繊維と比較して大幅に減少する。そこで、繊維製品中の環状オリゴマー量を指標とすることで、ペットボトル由来の再生 PET 繊維か否かを判別することが可能となる。本項では、この環状オリゴマーの定量評価を取り扱う。

環状オリゴマー量は、PET ポリマーをヘキサフルオロイソプロパノール（以下、HFIP）に溶解した後、アセトニトリルでポリマーを再沈させ、上澄み液をフィルターろ過し、逆相系高速液体クロマトグラフ（HPLC）で定量する。環状オリゴマーは、テレフタル酸ジメチルを標準として三量体、四量体、五量体の濃度を定量する。環状オリゴマー量の測定の手順を図3に示す。

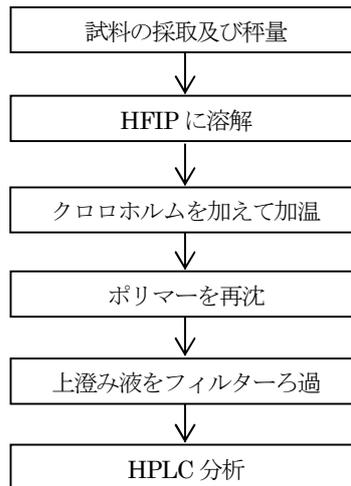


図3 環状オリゴマー量の測定手順

4.2 試薬、装置及び器具

a) 水、試薬及び溶媒

- 1) **テレフタル酸ジメチル標準液 (TFDM 1 000mg/L)** テレフタル酸ジメチルを 100mg 正確にはかりとり、少量のアセトニトリルで希釈し、全量フラスコ 100mL に移し入れ、アセトニトリルを標線まで加える。
- 2) **テレフタル酸ジメチル標準液 (TFDM 0.1~10mg/L)** テレフタル酸ジメチル標準溶液 (TFDM 1 000mg/L) を段階的にアセトニトリルで希釈し TFDM 0.1~10mg/L の標準溶液を調整する。
- 3) **水** 蒸留法若しくはイオン交換法によって精製した水又は逆浸透法、蒸留法、イオン交換法などを組み合わせた方法によって精製した水で、分析に干渉しないものとする。
- 4) **試薬及び溶媒** 試薬及び溶媒は JIS で規定されているものあるいは HPLC 用のものを用いる。JIS で規定されたものがない場合には検出器に干渉等の影響を与えないものを、純度等を考慮に入れて選択し、これを用いる。

b) 装置及び器具

- 1) **HPLC** JIS K 0124 に規定する機能を有するもので、環状オリゴマーの三量体、四量体、五量体などを分離定量できるもの。このシステムは、移動相貯槽；高圧ポンプ；注入弁；逆相カラム (C18 または同等のもの)；242nm で操作される紫外線吸収検出器又はフォトダイオードアレイ検出器；及びデータ処理システム又はチャート記録計によって構成される。カラム恒温槽はつけるのが望ましい。試料中の環状オリゴマーは、標準溶液との保持時間の比較によって同定し、ピーク高さ、ピーク面積との比較によって、同定、定量する。
- 2) **化学天びん** 0.1mg の差が読み取れるものとする。
- 3) **恒温槽** 40°C に調整できるもの。
- 4) **攪拌機** 溶液を十分に攪拌できる攪拌機を用いる。
- 5) **攪拌子** 溶液を十分に攪拌できる攪拌機により稼働するもの。溶液中の成分を吸着ならびに溶離しないもの。
- 6) **全量フラスコ** 全量フラスコは、JIS R 3505 に規定するもの又は同等の品質のもの。
- 7) **全量ピペット** 全量ピペットは、JIS R 3505 に規定するもの又は同等の品質のもの。
- 8) **ガラス器具 (ビーカー等)** ガラス器具は JIS R 3503 に規定するもの又は同等の品質のもの。

4.3 試料の採取及び前処理

4.3.1 試料の採取

- a) 試料全体を均一に評価するために成形品の様々な部位から採取し、PET 繊維量が約 50mg になるように採取する。他のポリマーの混合品の場合は、配合率から換算して PET 繊維量が約 50mg になるように採取する。

4.3.2 前処理

- a) 試料約 50mg を 0.1mg まで量りとり、HFIP 1mL を入れて攪拌し、溶解させる。HFIP は刺激臭を有する揮発性溶媒であるため、共栓付試験管あるいはフタ付スクリー管瓶を用いるのが望ましい。
- b) HFIP 溶液にクロロホルム 2mL を加えて攪拌し、40℃の恒温槽にて数分間加温する。
- c) あらかじめ攪拌してあるアセトニトリル 40mL に、b)液を緩やかに加えてポリマーを析出させる。b)液の入った容器は、クロロホルム 1mL で 2 回以上洗い流す。この洗い込みの作業は速やかに行い、さらに加温するのが望ましい。
- d) c)液を、全量フラスコ 50mL に移し入れ、アセトニトリルを標線まで加える。
- e) 上澄み液の一部をフィルターでろ過し、ろ液を HPLC 用試験溶液とする。
- f) ポリマーを HFIP で溶解した際、不溶分が多い場合は他のポリマーの混紡及び無機物（難燃剤）が多量配合してある可能性がある。他のポリマーの混紡の際は、配合率から PET 繊維量を換算する。また、無機物の量が多い場合は、JIS K7250-1 に準じて灰分量を求め、灰分が 1% 以上配合されている場合は、PET 繊維量を換算する。

他のポリマーの混紡されている場合

$$\text{PET繊維量} = \text{試料量} \times \frac{\text{PET配合率}(\%)}{100}$$

無機物が多い場合

$$\text{PET繊維量} = \text{試料量} \times \left(1 - \frac{\text{灰分}(\%)}{100} \right)$$

4.4 HPLC による定量

a) 定量方法

HPLC で、テレフタル酸ジメチルを標準として三量体、四量体、五量体の試料溶液濃度を定量する。附属書 A に HPLC での測定例を示す。HPLC 測定の場合の一例として、カラム; ODS 5 μ m、長さ 250mm、内径 4.6mm、移動相; アセトニトリル/水 (7/3)、流量; 1.5mL/min、注入量; 20 μ L、測定波長; 242nm がある。

b) PET 繊維中の環状オリゴマーの定量

測定結果から PET 繊維中の環状オリゴマー量を、次の式によって算出する。ただし、他のポリマーの混紡あるいは無機物の多い場合は、採取した試料量には、4.3.2 f) で換算した PET 繊維量を用いて算出する。

$$\text{環状オリゴマー量}(\text{wt}\%) = \frac{C_1 \times V_1}{m_1 \times 10000}$$

C_1 : HPLC 用試験溶液濃度 (mg/L)

V_1 : 定容値 (mL)

m_1 : 採取した試料量又は PET 繊維量 (g)

5 金属触媒種の数の測定

5.1 測定の原理

PET 重合過程では、アンチモン、ゲルマニウム、チタンの3種類の金属の各々一種が金属触媒として単独で用いられている。したがって、バージン繊維に含まれる金属触媒の種類数は必然的に単数となる。一方、ペットボトル由来の再生 PET からの繊維では、種々の金属触媒を用いて生産された PET を原料とするため、複数の金属触媒種が混在する可能性が高くなる。したがって、再生繊維中に存在する金属種の数を経験値として用いることで、ペットボトル由来の再生 PET からの繊維か否かの判別が可能となる。ただし、チタンは艶消し剤あるいは白色顔料として製品中に配合されていることが多いため、判別に用いることが出来ず、指標として用いることの出来る金属触媒種は、アンチモン及びゲルマニウムのみである。本項では、この金属触媒の定性評価を取り扱う。

評価対象となるアンチモン及びゲルマニウムは、試料を硝酸及び硫酸等の酸を用いて分解し、原子吸光法、ICP 発光分光分析法又は ICP 質量分析法を用いて定量する。なお、アンチモン及びゲルマニウムの定量下限は 1mg/kg とする。

5.2 試薬、装置及び器具

a) 試薬

- 1) 塩酸 JIS K 8180 に規定するものあるいは同等以上の品質が保証されているもの。
- 2) 硝酸 JIS K 8541 に規定するものあるいは同等以上の品質が保証されているもの。
- 3) 硫酸 JIS K 8951 に規定するものあるいは同等以上の品質が保証されているもの。
- 4) アンチモン標準液 (Sb 1000mg/L) アンチモンを 100mg 正確に量りとり、少量の酸に溶かし、全量フラスコ 100mL に移し入れ、水を標線まで加える。
- 5) アンチモン検量線用標準液 (Sb 0.1~10mg/L) アンチモン標準溶液 (Sb 1000mg/L) を段階的に全量フラスコにとり、Sb 0.1~10mg/L の標準溶液を調整する。この際、検量線用標準液の組成は試料溶液の組成と類似していることが望ましい。
- 6) ゲルマニウム標準液 (Ge 1000mg/L) ゲルマニウムを 100mg 正確に量りとり、少量の酸に溶かし、全量フラスコ 100mL に移し入れ、水を標線まで加える。
- 7) ゲルマニウム検量線用標準液 (Ge 0.1~10mg/L) ゲルマニウム標準溶液 (Ge 1000mg/L) を段階的に全量フラスコにとり、Ge 0.1~10mg/L の標準溶液を調整する。この際、検量線用標準液の組成は試料溶液の組成と類似していることが望ましい。

b) 装置及び器具

- 1) 化学天びん 0.1mg の差が読み取れるものとする。
- 2) 原子吸光分析装置 JIS K 0121 に規定する機能を有するもの又は同等の機能を有するもの。
- 3) ICP 発光分光分析装置 JIS K 0116 に規定する機能を有するもの又は同等の機能を有するもの。
- 4) ICP 質量分析装置 JIS K 0133 に規定する機能を有するもの又は同等の機能を有するもの。
- 5) マイクロウェーブ分解装置 密閉状態で酸分解が可能なもの。
- 6) 全量フラスコ 全量フラスコは、JIS R 3505 に規定するもの。
- 7) 全量ピペット 全量ピペットは、JIS R 3505 に規定するもの。
- 8) ビーカー及びケルダールフラスコ ガラス器具は、JIS R 3503 に規定するもの又は同等の品質のもの。

5.3 試料の採取及び前処理

5.3.1 試料の採取

a) 試料全体を均一に評価するために成形品の様々な部位から採取し、総量で約 1 g 採取する。

5.3.2 前処理

- a) 試料 1 g を 0.1mg まで分解容器に量りとり、硫酸及び硝酸等の酸を加えて加熱し、湿式分解する。
b) 有機物が完全に分解するまで分解を行う。
c) 分解液を全量フラスコに移し、水を標線まで加えて定容し、金属触媒用試験液とする。

5.4 測定装置による定量

金属触媒用試験液のアンチモン及びゲルマニウムの濃度を、原子吸光分析装置、ICP 発光分光分析装置、又は ICP 質量分析装置等を用いて定量する。

a) 定量方法

ゲルマニウム及びアンチモンのそれぞれ濃度の異なる 3 種類以上の検量線用標準液を用い、濃度と強度（内標準法の場合は強度比）との関係線を作成して検量線とする。この検量線を用いて、試料液の分析対象元素の濃度を求める。この際、試料溶液の組成と検量線用標準液の組成が類似していることが望ましい。検量線用標準液の濃度は、試料溶液中の分析対象元素の濃度が内挿値となるように調整する。また、検量線は、直線を示す範囲内での使用が望ましい。曲線となる場合は、検量線作成用溶液の数を増して、検量線作成用溶液の濃度が分析対象元素の濃度とできるだけ近くなるようにする。

b) 金属触媒の定量

金属触媒用試験液の測定結果から、アンチモン及びゲルマニウムの金属触媒量を次の式によって算出する。

$$\text{金属触媒量}(mg/kg) = \frac{C_2 \times V_2}{m_2}$$

C_2 : 金属触媒用試験液のアンチモン又はゲルマニウム濃度(mg/L)

V_2 : 定容値(mL)

m_2 : 採取した試料量(g)

6 再生繊維の評価

6.1 環状オリゴマー量を指標とする評価

ペットボトルからの再生繊維であるか否かの評価は、再生繊維の原料となるペットボトルに対して測定された各環状オリゴマー量を再生繊維含有率 100%品での値とし、一方バージンの PET 繊維で測定された各種環状オリゴマー量を再生繊維含有率 0%品での値として求められた基準検量線に基づいた判定領域内に、再生繊維製品の環状オリゴマー量の測定結果が存在するか否かで判断する。

a) 基準検量線の作成

再生繊維の原料となるペットボトルに対して測定された各環状オリゴマー量を再生繊維含有率 100%品での値とし、一方バージンの PET 繊維で測定された各種環状オリゴマー量を再生繊維含有率 0%品での値として環状オリゴマー量を測定し、三量体、四量体及び五量体ごとに式(1)で表されるように、基準検量線を作成する（図 4 参照）。

PET 繊維中の再生 PET 繊維の配合率と環状オリゴマー量の基準検量線

$$y = a_i x + b_i \quad (1)$$

y : 基準となる環状オリゴマー量 (%)

x : PET 繊維中の再生 PET 繊維の配合率 (%)

a_i : ペットボトル (再生繊維配合率 100%品) とバージン繊維 (再生繊維配合率 0%品) の環状オリゴマー量を結んだ時の傾き ($i=3\sim 5$)

b_i : ペットボトル (再生繊維配合率 100%品) とバージン繊維 (再生繊維配合率 0%品) の環状オリゴマー量を結んだ時の切片 ($i=3\sim 5$)

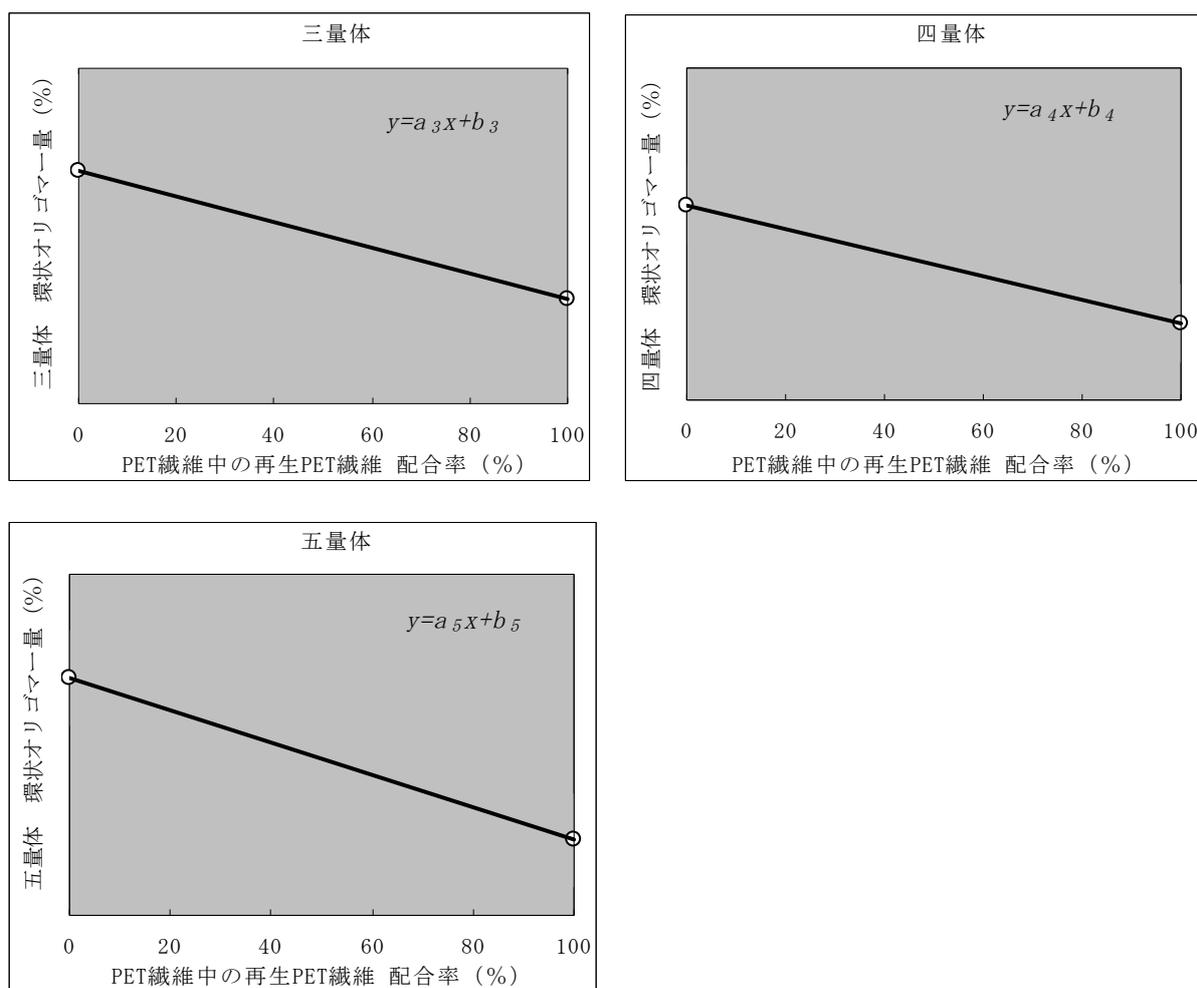


図 4 各種環状オリゴマーの基準検量線

b) 判定領域の設定

上述の基準検量線から求めた各種環状オリゴマー量の基準値から、判定領域を設定する。判定領域は、式 (2) で表されるように、基準検量線から求めた各環状オリゴマーの基準値を元に、各基準検量線の切片の±20%内に収まる範囲とする。基準検量線及び判定領域を図 5 に示す。実施例の詳細は附属書 B に記す。

$$y - (b_i \times 0.2) \leq f \leq y + (b_i \times 0.2) \quad (2)$$

f : 判定領域

b_i : ペットボトル（再生繊維配合率 100%品）とバージン繊維（再生繊維配合率 0%品）の環状オリゴマー量を結んだ時の切片 ($i=3\sim 5$)

なお、バージン繊維の入手が困難な場合等は、附属書 B に示す基準検量線を用いて判定領域を設定してもよい。

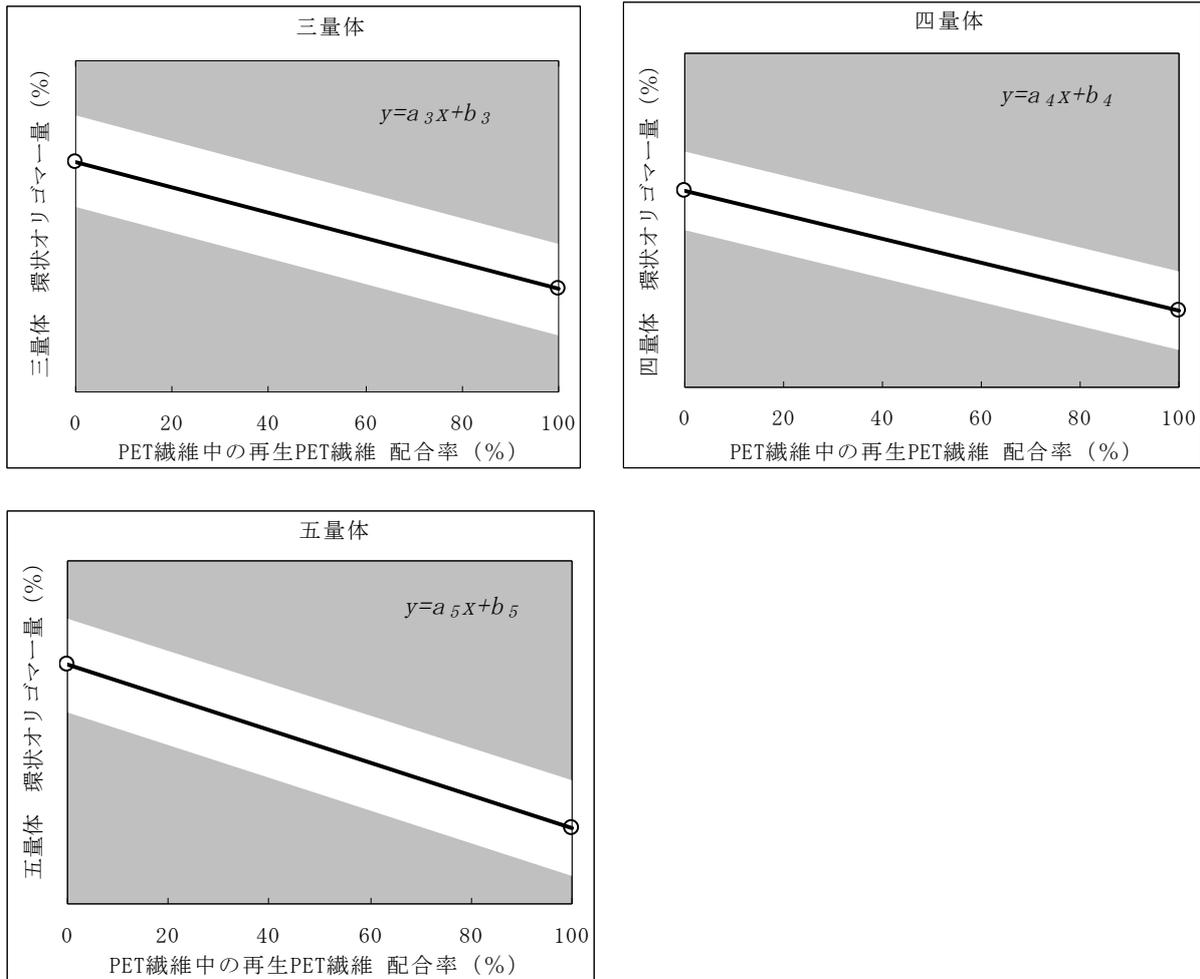


図5 各種環状オリゴマーの基準検量線及び判定領域

c) 判定領域との比較

製品の環状オリゴマー量と判定領域との比較を行う。三量体、四量体、五量体のうち2成分以上が判定領域以内であれば、ペットボトルからの再生繊維と判断する。一方、2成分以上が判定領域値から逸脱している製品については、判断を保留する。図6に環状オリゴマー量を指標とする評価方法を示す。

この場合の留意点としては、染色あるいは熱水延伸処理などの工程で三量体は減少する可能性があり、誤差が生じやすい点を挙げる事が出来る。また一方、四量体は逆相系 HPLC 分析では染色材と溶出条件が近似しているため分離できず高い値を示す場合がある。

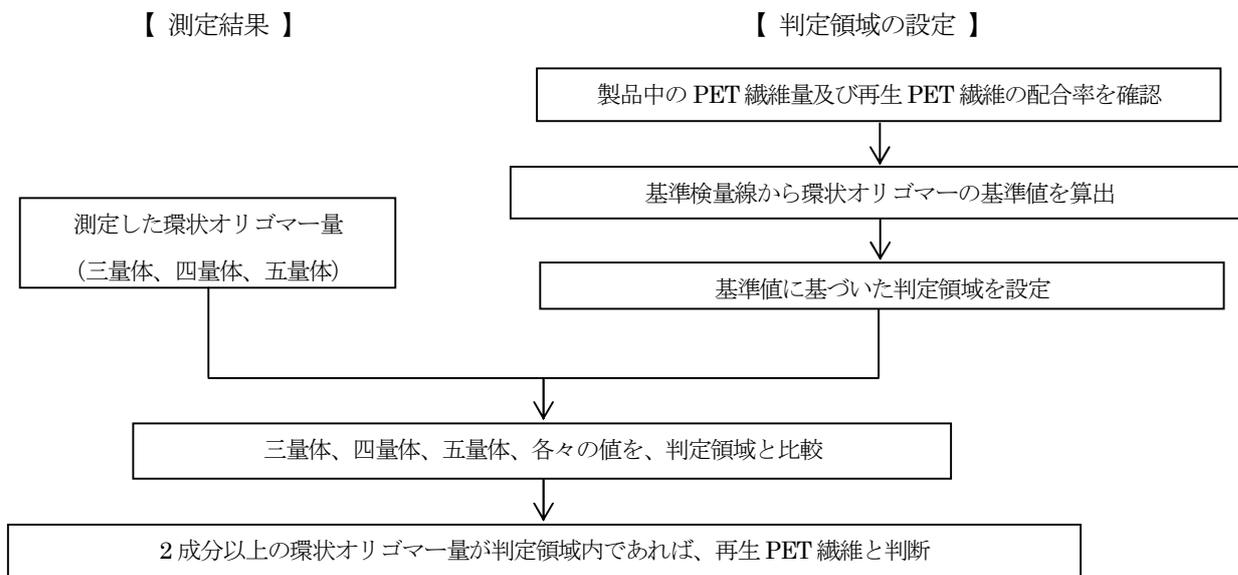


図6 環状オリゴマー量を指標とする評価方法

6.2 金属触媒種の数を経験とする評価

PETの重合に用いる金属触媒のアンチモン及びゲルマニウムの定量の結果、アンチモン及びゲルマニウムの両金属が検出された場合、製品は複数の製品群からなるペットボトルを原料に用いた再生繊維と考えられる。一方で、金属触媒種の数単数であったものは、「原料情報の確認が必要」と評価する。本手法の実施例の詳細は附属書Cに記す。

ただし、再生プラスチックの原料として、同一の種類の金属触媒を使用して製造した繊維の割合が高い場合には、再生プラスチック配合率が適正に表示されている製品であっても、金属触媒種の数単数である可能性がある。よって、この場合は、原料及び製造方法等について、メーカーに詳細を確認する必要がある。またこの手法は今後のPETの合成方法の進捗状況により変化する可能性があり、注意深く動向を見守る必要がある。

6.3 再生PETからの繊維の評価手順

以上の結果を受けて、ペットボトルを原料とした再生PETから生産された繊維の評価手順を、図7に示す。

まず、環状オリゴマー量の評価を行い、判定領域内に測定点があるか否かを、三量体、四量体、五量体各々に関して評価を行う。その結果、複数の環状オリゴマーにおいて測定点が判定領域内に存在する場合、その再生繊維はペットボトル由来であると判断する。評価の手順は、前提の図6に従う。

一方環状オリゴマーの測定結果が上記判断基準に満たない場合、金属触媒種の評価を行う。この結果、金属触媒種が複数の場合は、その再生繊維はペットボトル由来であると判断する。

これら判断基準を全て満たさない場合、原料及び製造方法等について、メーカーに原材料等の詳細の確認を行うこととする。これら評価を実際に行った例を附属書Cに記す。

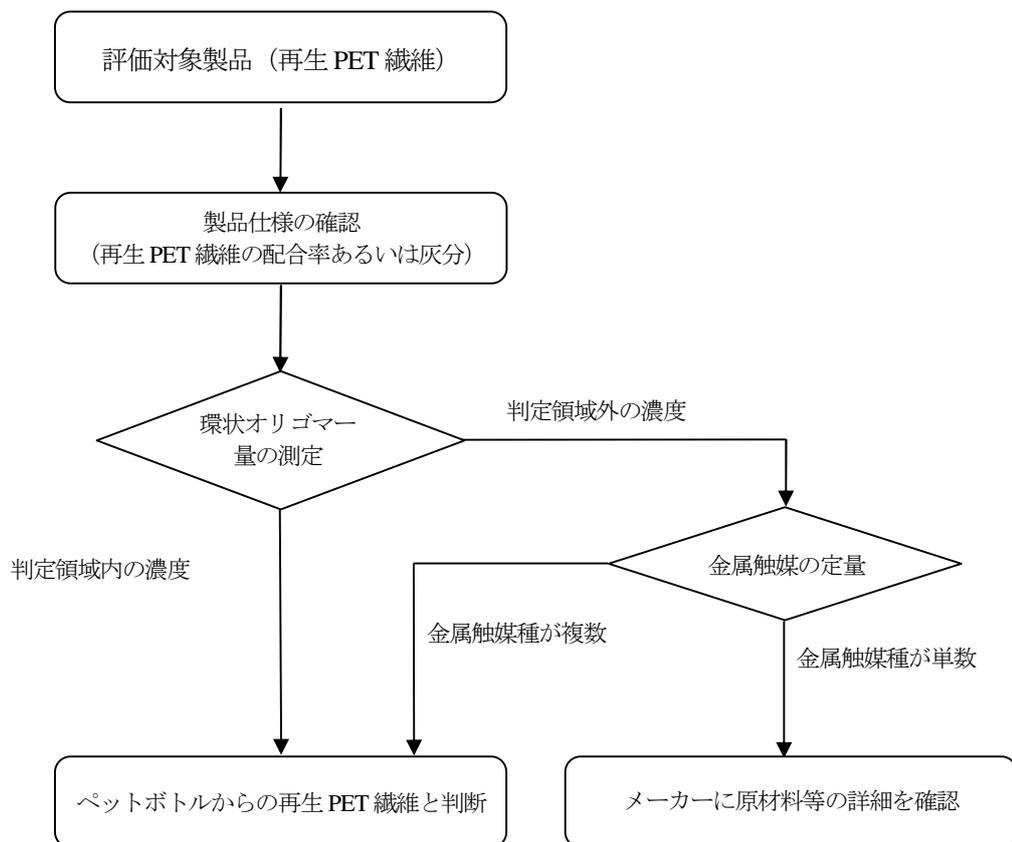


図 7 再生 PET 繊維の評価手順

7 参考文献

- 1) 「飽和ポリエステル樹脂ハンドブック」日刊工業新聞社 (1989)
- 2) 「ポリエチレンテレフタレート再生材中のホルムアルデヒド、アセトアルデヒド及びオリゴマーの分析」, 大門由佳, 河村葉子, 食品衛生学雑誌, 46 (5) , 218 (2005)
- 3) 「回収ポリエチレンテレフタレートを利用した複合繊維の製造に関する研究」, 山本清志, 東京工業大学博士論文, (2006)
- 4) 「高分子分析ハンドブック」朝倉書店 (2008)
- 5) 「ボトル再生 PET 繊維の鑑別技術」, 竹内昭男, 加工技術, 35(2), 36 (2000)
- 6) 「ポリエチレンテレフタレート再生材中の残存金属と再生材使用の判別法」, 大門由佳, 河村葉子, 食品衛生学雑誌, 46(3), 109 (2005)
- 7) 「PET ボトルとそのリサイクル製品に含まれる Sb 及び Ge の定量」, 坂本広美, 環境化学, 17(1), 1 (2007)

附属書 A 環状オリゴマー量の評価

本附属書では、ポリエステル繊維製品中の PET の環状オリゴマー量の評価手法について述べる。

本文中で述べたように、PET の重合過程では環状のオリゴマーが生成し、これが PET 繊維及びペットボトル中に残留して存在する。

環状オリゴマー量は、PET ポリマーを HFIP に溶解した後、アセトニトリルでポリマーを再沈させ、上澄み液をフィルター過し、HPLC で定量する。環状オリゴマーは、テレフタル酸ジメチルを標準として三量体、四量体、五量体の濃度を定量する。環状オリゴマー量の測定の手順は本分中の図 3 に示しているが、実際に HPLC クロマトグラムで検出された測定例を図 A.1 示す。

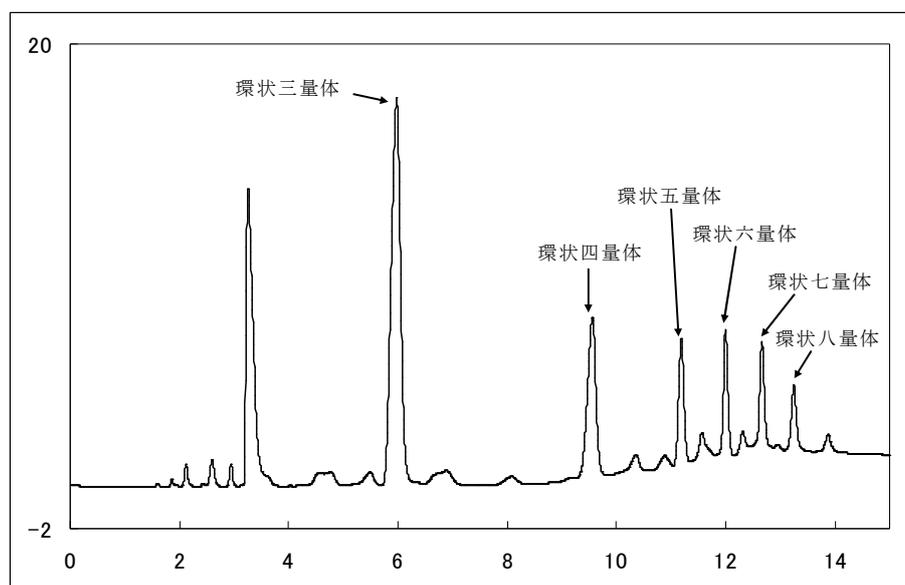


図 A.1 環状オリゴマーの HPLC クロマトグラム例

測定結果から PET 繊維中の環状オリゴマー量を、次の式によって算出する。ただし、他のポリマーの混紡あるいは無機物の多い場合は、採取した試料量には、4.3.2 f) で換算した PET 繊維量を用いて算出する。

$$\text{環状オリゴマー量(wt\%)} = \frac{C_1 \times V_1}{m_1 \times 10000}$$

C_1 : HPLC 用試験溶液濃度 (mg/L)

V_1 : 定容値 (mL)

m_1 : 採取した試料量又は PET 繊維量 (g)

なお今回示した測定で使用した試薬は以下の通りである。

テレフタル酸ジメチル (東京化成 純度 99.0%以上)、アセトニトリル (関東化学 高速液体クロマトグラフィー用)、クロロホルム (関東化学 高速液体クロマトグラフィー用)、HFIP (セントラル硝子製)

附属書 B 環状オリゴマー量を指標とする評価の基本設計

本附属書では、ポリエステル繊維製品中の PET の環状オリゴマー量から、PET 繊維中がペットボトル由来の再生 PET 繊維か否かを判別する際に用いる検量線及び判定領域の設定方法について述べる。

本文中の図 1 に示すようにバージンの PET 繊維の製造工程が液相重合のみであるために、その成分中に多くの環状オリゴマーが含まれている。一方ペットボトルに用いる PET は、この液相重合に続いて固相重合の工程が加わるため、ペットボトル中の環状オリゴマー量は、液相重合のみの繊維と比較して大幅に減少する。そこで、繊維製品中の環状オリゴマー量を指標とすることで、ペットボトル由来の再生 PET 繊維か否かを判別することが可能となる。

基準検量線は再生繊維の原料となるペットボトルに対して測定された各環状オリゴマー量を再生繊維含有率 100%品での値とし、一方バージンの PET 繊維で測定された各種環状オリゴマー量を再生繊維含有率 0%品での値として、含有率に対して直線で結ぶことにより求めた。この際、ペットボトルは生産過程で様々な環境に晒されるために、その含有量にゆらぎが生じることが想定されるため、2010年に市販されたペットボトルを用途及び生産国等を考慮し 30 製品を選定し、バージンの PET 繊維（再生繊維配合率 0%品）には添付白布 JIS L0803 を用い、基準検量線を作成した。下記に基準検量線の定義式、今回の測定で得られた各環状オリゴマーに対する基準検量線の傾きと切片の値を示す。また図 B.1 には測定された各環状オリゴマーに対してプロットされた検量線の例を示す。

基準検量線の定義式

PET 繊維中の再生 PET 繊維の配合率と環状オリゴマー量の基準検量線

$$y = a_i x + b_i$$

y : 基準となる環状オリゴマー量 (%)

x : PET 繊維中の再生 PET 繊維の配合率 (%)

a_i : ペットボトル（再生繊維配合率 100%品）とバージン繊維（再生繊維配合率 0%品）の環状オリゴマー量を結んだ時の傾き ($i=3\sim 5$)

b_i : ペットボトル（再生繊維配合率 100%品）とバージン繊維（再生繊維配合率 0%品）の環状オリゴマー量を結んだ時の切片 ($i=3\sim 5$)

各オリゴマーに対する基準検量線の傾きと切片の値

三量体 : $a_3 = -0.00542$ 、 $b_3 = 0.975$

四量体 : $a_4 = -0.00177$ 、 $b_4 = 0.293$

五量体 : $a_5 = -0.00095$ 、 $b_5 = 0.139$

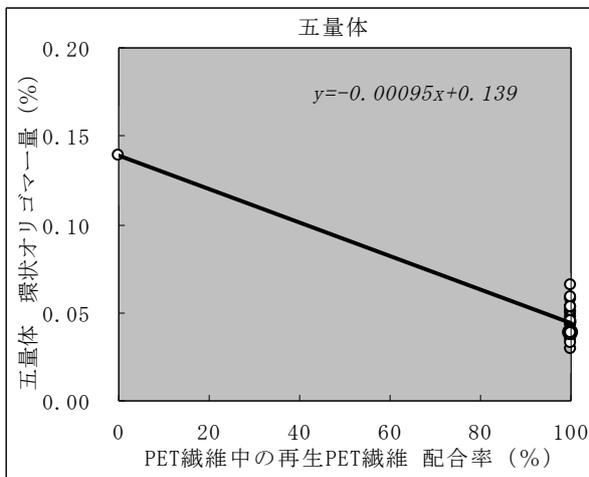
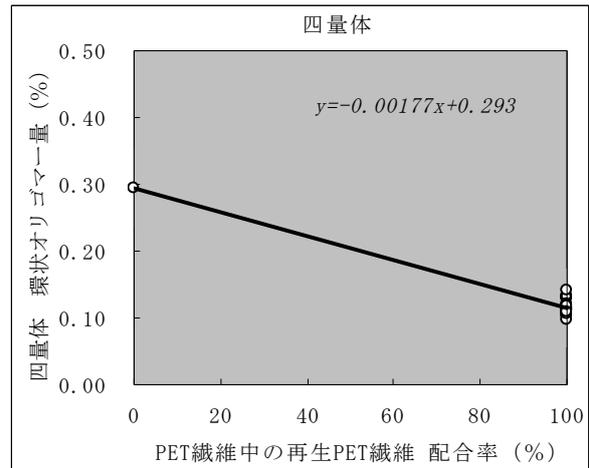
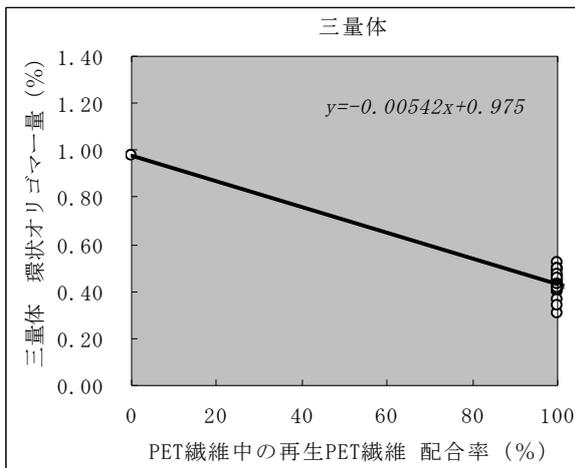


図 B.1 各種環状オリゴマーの基準検量線

また実際に再生繊維がペットボトルからの再生繊維であるかを判断する場合には、やはり生産過程で様々な環境に晒されることが想定されるために、ある程度幅を持った判定領域を設定した。判定領域は基準検量線から求めた各環状オリゴマーの基準値を元に、下式で表されるように、各基準検量線の切片の±20%内に収まる範囲とした。また具体的な判定領域の例を図 B.2 に示す。

$$y - (b_i \times 0.2) \leq f \leq y + (b_i \times 0.2)$$

f : 判定領域

b_i : ペットボトル (再生繊維配合率 100%品) とバージン繊維 (再生繊維配合率 0%品) の環状オリゴマー量を結んだ時の切片 ($i=3\sim 5$)

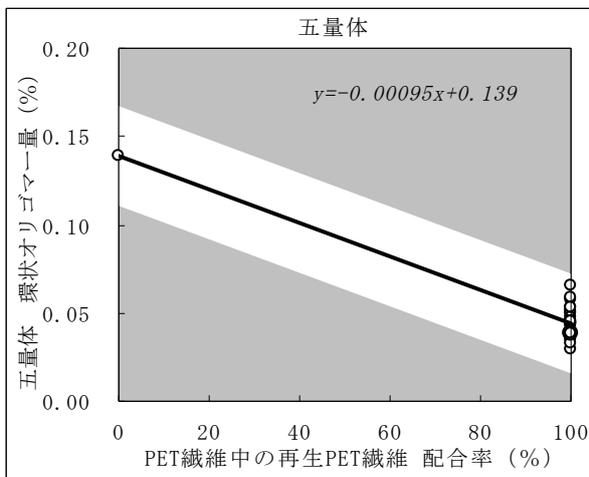
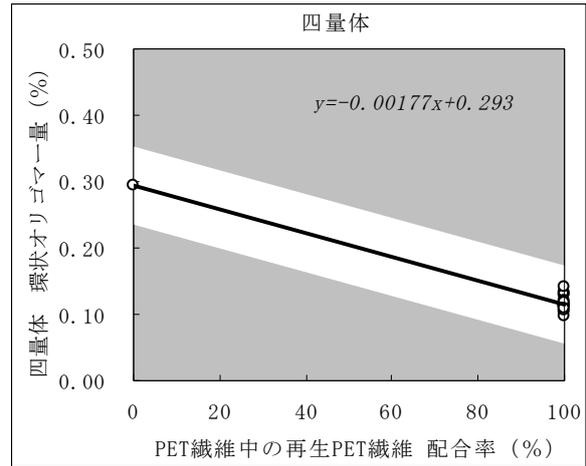
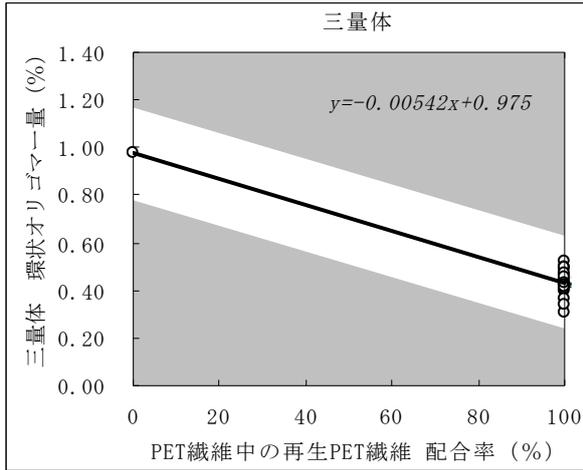


図 B.2 各種環状オリゴマーの基準検量線及び判定領域

附属書 C 再生 PET 繊維評価についての実施例

ここでは、実際に再生繊維の評価を行なった例について示す。

手順としては、まず環状オリゴマーに関して附属書 B で作成した基準検量線を用いて、再生繊維の表示のある市販品 30 製品及び再生繊維の表示のない市販品 15 製品について検証を行ない、引き続き含有金属触媒種に対する検証を行なった。なお本文中図 7 に示されている評価手順では、金属触媒種の評価は環状オリゴマー量で判断保留となったもののみに対して行なうことになっているが、今回示す例では評価に用いた再生繊維全てに対して評価を行なっている。

C.1 環状オリゴマー量による評価

1) 再生繊維の表示のある市販品の検証結果

再生繊維の表示のある市販品 30 製品について検証した結果を図 C.1 に示す。判定領域を±20%と設定し、30 製品について評価を実施したところ、22 製品が再生 PET 繊維と判断され、8 製品が判断保留となり、さらに金属触媒種の数による評価が必要となった。

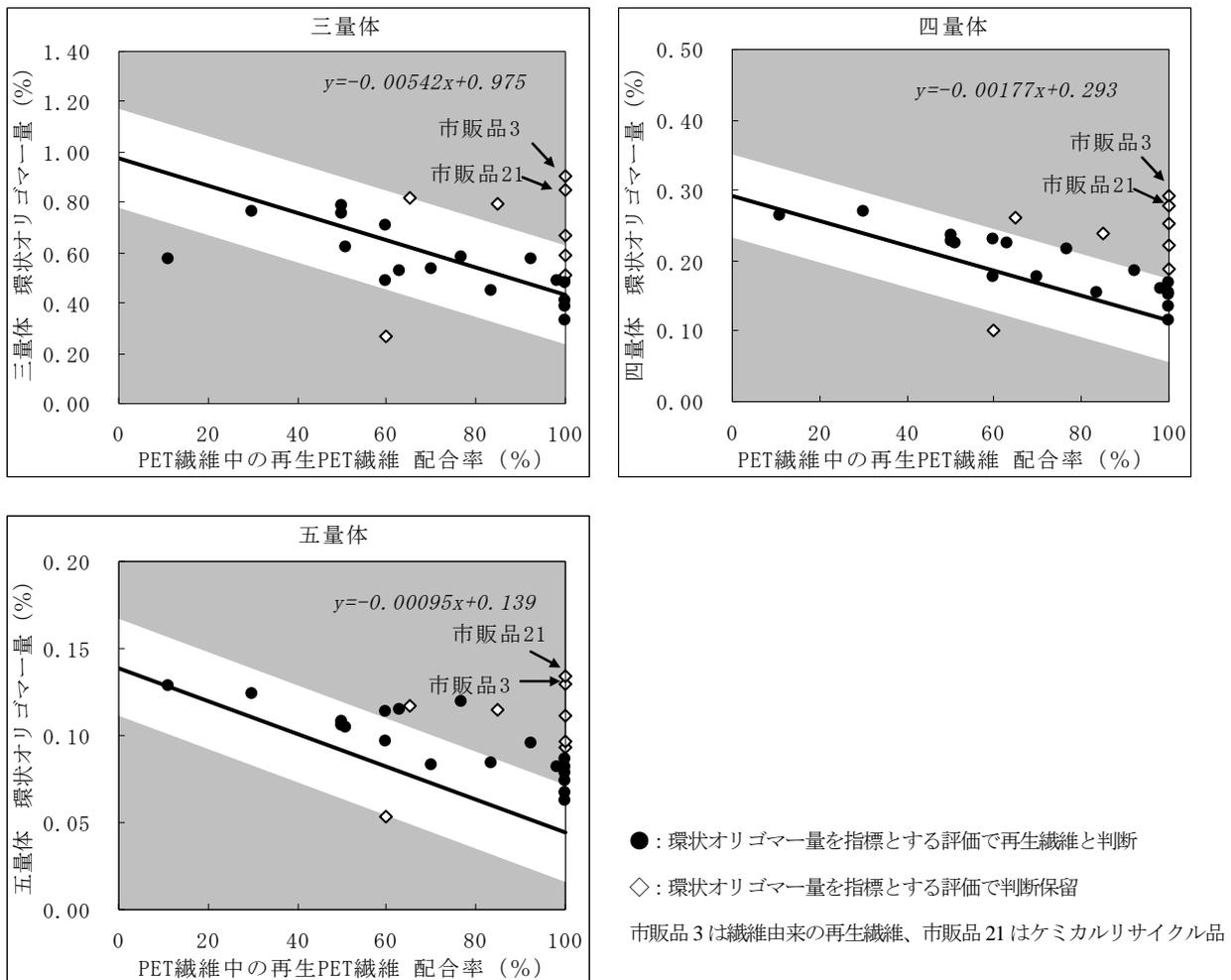


図 C.1 再生表示のある市販品についての検証結果

2) 再生繊維の表示のない市販品の検証結果

再生繊維の表示のない市販品 15 製品について検証した結果を図 C.2 に示す。三量体で一部評価範囲外であったが、四量体及び五量体は評価範囲内であり、全てがバージン繊維であると評価された。

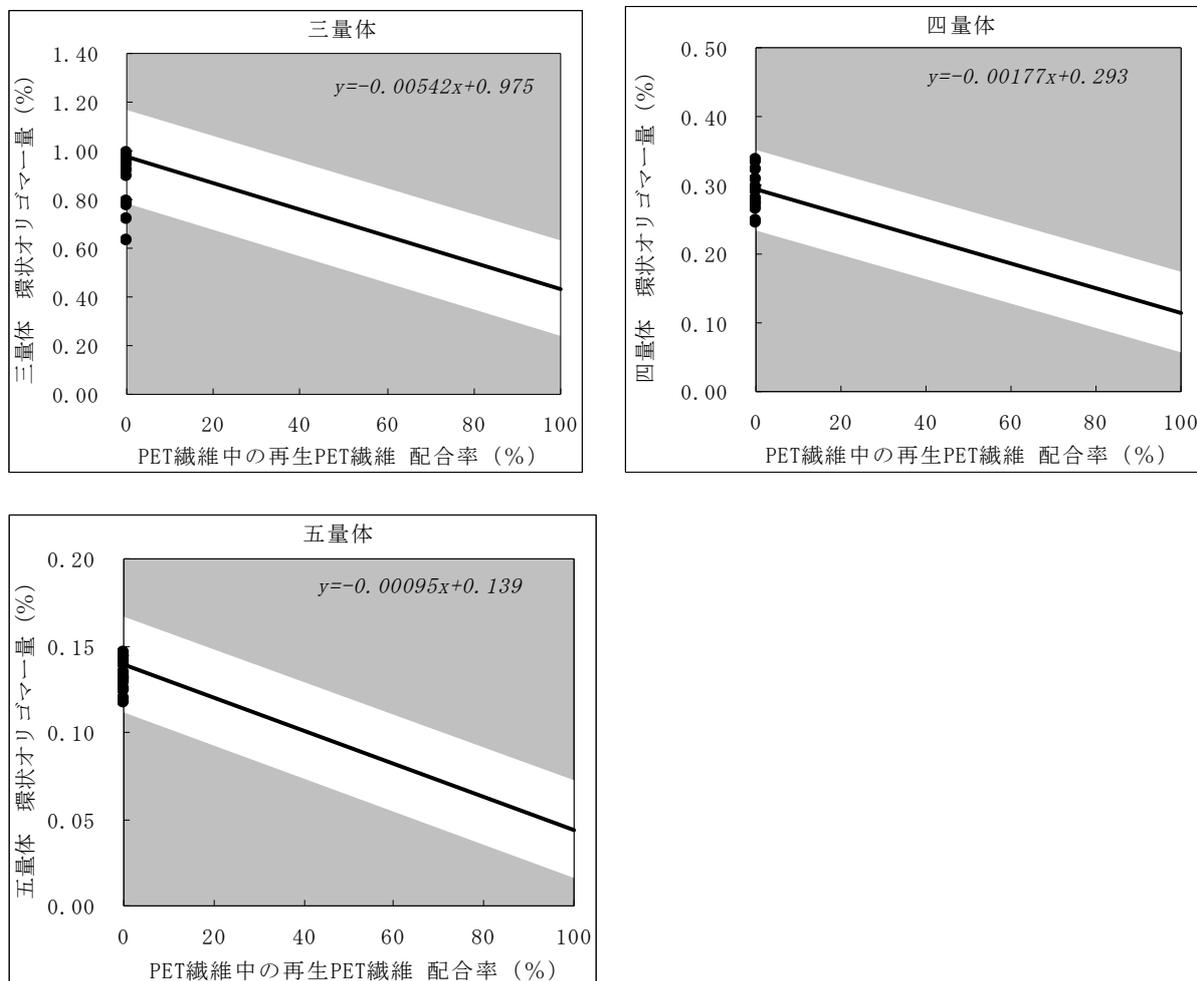


図 C.2 再生繊維の表示のない市販品についての検証結果

C.2 金属触媒種の数を経標とする評価

本文中でも述べたように、通常 PET 重合過程では、アンチモン、ゲルマニウム、チタンの3種類の金属の各々一種が金属触媒として単独で用いられている。したがって、バージン繊維に含まれる金属触媒の種類数は必然的に単数となる。一方、ペットボトル由来の再生 PET からの繊維では、種々の金属触媒を用いて生産された PET を原料とするため、複数の金属触媒種が混在する可能性が高くなる。したがって、再生繊維中に存在する金属種の数を経標とすることで、ペットボトル由来の再生 PET からの繊維か否かの判別が可能となる。ただし、チタンは艶消し剤あるいは白色顔料として製品中に配合されていることが多いため、判別に用いることが出来ず、経標として用いることの出来る金属触媒種は、アンチモン及びゲルマニウムのみであることが検討の結果明らかとなった。

環状オリゴマー量の評価で用いた再生繊維の表示のある市販品 30 製品及び再生繊維の表示のない 15 製品の金属触媒の定量結果を表 C.1 及び表 C.2 に示す。定量は、試料 1.0 g をケルダールフラスコに量りとり、硫酸及び硝酸を加えて湿式分解した後、20mL に定容し、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP-AES) を用いてアンチモン、ゲルマニウム及びチタンを定量した。

本調査手法の評価方法に従い、アンチモン及びゲルマニウムによる金属触媒種の数で検証した結果、再生繊維の表示のある市販品 30 製品中 22 製品から金属触媒種が複数検出され、再生繊維であることが確認された。環状オリゴマー量を経標として調査した市販品 30 製品のうち判断保留となった市販品 8 製品では、8 製品中 6 製品から金属触媒種が複数検出され、金属触媒種の数で再生繊維であることが確認された。なお、環状オリゴマー量及び金属触媒種の数でも判断が保留となった市販品 2 製品については、原材料等の詳細をメーカーに確認した結果、一つは再生繊維の原料はペットボトルではなく繊維であり、もう一つはケミカルリサイクル品であるという情報を得ることができた。したがって、本調査手法では、繊維を原料とした再生繊維の判断は困難な場合があることが示された。この評価の結果を表 B.1 に示す。今回判断が保留となった試料は 3 番及び 21 番である。

一方再生繊維の表示のない市販品は、15 製品中 15 製品の金属触媒種は単数であり、バージンの PET 繊維の金属触媒種は単数であることが確認された。

表 C.1 再生繊維の表示のある 市販品の金属触媒の定量結果

試料	アンチモン(Sb) (mg/kg)	ゲルマニウム(Ge) (mg/kg)	チタン(Ti) (mg/kg)	金属触媒種	環状オリゴマー量による評価結果
再生繊維の表示のある市販品 1	110	2	700 以上	2	○
再生繊維の表示のある市販品 2	80	21	700 以上	2	○
再生繊維の表示のある市販品 3**	150	1 未満	700 以上	1	×
再生繊維の表示のある市販品 4	100	10	40	2	○
再生繊維の表示のある市販品 5	6200	13	700 以上	2	○
再生繊維の表示のある市販品 6	59	8	380	2	○
再生繊維の表示のある市販品 7	140	11	100	2	○
再生繊維の表示のある市販品 8	120	4	700 以上	2	×
再生繊維の表示のある市販品 9	73	1	700 以上	2	○
再生繊維の表示のある市販品 10	9	1	120	2	×
再生繊維の表示のある市販品 11	110	21	1800	2	○
再生繊維の表示のある市販品 12	96	6	1700	2	×
再生繊維の表示のある市販品 13	190	1 未満	1900	1	○
再生繊維の表示のある市販品 14	150	15	3900	2	○
再生繊維の表示のある市販品 15	120	20	1900	2	○
再生繊維の表示のある市販品 16	180	3	1700	2	×
再生繊維の表示のある市販品 17	100	18	1800	2	○
再生繊維の表示のある市販品 18	130	18	2000	2	○
再生繊維の表示のある市販品 19	110	16	1700	2	○
再生繊維の表示のある市販品 20	140	16	1900	2	○
再生繊維の表示のある市販品 21**	230	1 未満	1800	1	×
再生繊維の表示のある市販品 22	110	13	1900	2	○
再生繊維の表示のある市販品 23	110	13	1900	2	○
再生繊維の表示のある市販品 24	140	1 未満	2000	1	○
再生繊維の表示のある市販品 25	170	1 未満	2100	1	○
再生繊維の表示のある市販品 26	220	3	1400	2	○
再生繊維の表示のある市販品 27	160	11	2200	2	○
再生繊維の表示のある市販品 28	460	2	2100	2	×
再生繊維の表示のある市販品 29	89	14	1800	2	○
再生繊維の表示のある市販品 30	110	1 未満	1900	1	○

**：市販品 3 は繊維由来の再生繊維、市販品 21 はケミカルリサイクル品

○：環状オリゴマー量を指標とする評価で再生繊維と判断

×：環状オリゴマー量を指標とする評価で判断保留

表 C.2 再生繊維の表示のない市販品の金属触媒の定量結果

試料	アンチモン(Sb) (mg/kg)	ゲルマニウム(Ge) (mg/kg)	チタン(Ti) (mg/kg)	金属触媒種
再生繊維の表示のない市販品 1	190	1 未満	700 以上	1
再生繊維の表示のない市販品 2	190	1 未満	700 以上	1
再生繊維の表示のない市販品 3	190	1 未満	700 以上	1
再生繊維の表示のない市販品 4	150	1 未満	700 以上	1
再生繊維の表示のない市販品 5	250	1 未満	700 以上	1
再生繊維の表示のない市販品 6	150	1 未満	700 以上	1
再生繊維の表示のない市販品 7	270	1 未満	700 以上	1
再生繊維の表示のない市販品 8	270	1 未満	700 以上	1
再生繊維の表示のない市販品 9	250	1 未満	700 以上	1
再生繊維の表示のない市販品 10	270	1 未満	700 以上	1
再生繊維の表示のない市販品 11	290	1 未満	700 以上	1
再生繊維の表示のない市販品 12	280	1 未満	700 以上	1
再生繊維の表示のない市販品 13	190	1 未満	700 以上	1
再生繊維の表示のない市販品 14	160	1 未満	700 以上	1
再生繊維の表示のない市販品 15	100	1 未満	670	1

附属書 D 評価手法の精度管理試験結果

本率調査手法の 2 つの指標である環状オリゴマー量及び金属触媒の定量について複数の試験機関にて検証試験を実施した。

環状オリゴマー量は、バージン繊維及びペットボトルからの再生 PET 繊維を試料に 4 試験所にて実施した。結果を表 D.1 に示す。金属触媒の定量結果は、ペットボトルを試料に 3 試験所で実施し、結果を表 D.2 に示す。環状オリゴマー量及び金属触媒の定量ともに、標準偏差 5%未満と良好な値を示した。本結果より、本調査手法の汎用性が確認された。

表 D.1 各種環状オリゴマーの定量結果

試験機関	バージン繊維			ペットボトルからの再生 PET 繊維		
	三量体	四量体	五量体	三量体	四量体	五量体
試験所 A	0.957	0.298	0.135	0.460	0.164	0.090
試験所 B	1.021	0.296	0.138	0.519	0.156	0.089
試験所 C	1.048	0.312	0.128	0.508	0.162	0.091
試験所 D	0.998	0.306	0.145	0.485	0.156	0.100
平均値 ± 標準偏差	1.01 ± 0.04	0.303 ± 0.008	0.137 ± 0.007	0.493 ± 0.026	0.160 ± 0.004	0.092 ± 0.005

表 D.2 金属触媒の定量結果

単位：mg/kg

試験機関	アンチモン (Sb)	ゲルマニウム (Ge)
試験所 A	250	1 未満
試験所 B	250	1 未満
試験所 C	240	1 未満
平均値 ± 標準偏差	250 ± 3.0	—

再生プラスチック配合品調査手法

～物理的手法～

①ポリプロピレン(PP)編

②長鎖分岐ポリエチレン(低密度ポリエチレン)(LDPE)編

③線状ポリエチレン(高密度ポリエチレン)(HDPE)編

再生プラスチック配合品調査手法

～物理的手法～

①ポリプロピレン(PP)編

再生プラスチック配合品調査手法

～物理的手法～

①ポリプロピレン(PP)編

1	概要	1
2	適用範囲	1
3	引用規格	1
4	試験の原理	1
5	装置及び器具	1
6	リファレンス品の選定	2
7	試験片の作製	2
7.1	試料の採取	2
7.2	引張試験用試験片の作製	2
7.3	溶融粘弾性測定用試験片の作製	2
8	紫外光 (UV) 劣化処理	2
9	評価	2
9.1	引張試験による検討	2
9.2	溶融粘弾性測定による検討	2
10	再生プラスチック配合品の評価	2
10.1	引張試験による評価	3
10.2	溶融粘弾性測定による評価	3
10.3	再生プラスチック配合品の評価手順	3
附属書 A	リファレンス品の選定方法例	5
附属書 B	引張試験による評価例	6
附属書 C	溶融粘弾性測定による評価例	8

1 概要

主にポリプロピレンを主成分とする再生プラスチックを含む製品（以下、「再生プラスチック配合品」）については、JIS K 7162 などの日本工業規格に定められた試験では、バージンプラスチック製品と同等の力学特性が得られる場合が多い。しかし、再生プラスチック配合品はバージンプラスチック製品に比べ、成形加工の過程を経た回数が多いため、局所的に劣化が進んでいると考えられる。

本調査法では、再生プラスチック配合品及びリファレンス品*における劣化の程度が力学的な物性に反映されることを利用する。具体的には、JIS K 7162 などの日本工業規格に定められた試験よりも極めて薄い試験片を作製し、紫外光（UV）を照射し、劣化処理を施した後、引張試験及び必要に応じて溶融粘弾性測定を行い、両者の劣化の進行状態の相対的な評価を行うことで調査対象が再生プラスチック配合品であるかどうかの目安を得る。

2 適用範囲

この調査手法は、ポリプロピレンを主成分とする再生プラスチック配合品に適用する。なお、この調査手法におけるポリプロピレンとは、プロピレンホモポリマー及び1-オレフィンモノマーが50 mol%未満の共重合体とする。なお、これらのポリマーを含むブレンド物及びプロピレンを主成分とするゴムは対象としない。

3 引用規格

次に掲げる規格は、調査手法に引用されることにより、この調査手法の一部を構成する。

JIS K 6921-1 プラスチック—ポリプロピレン（PP）成形用及び押出用材料

—第1部：呼び方のシステム及び仕様表記の基礎

JIS K 6921-2 プラスチック—ポリプロピレン（PP）成形用及び押出用材料

—第2部：試験片の作製方法及び特性の求め方

JIS K 7112 プラスチック—非発泡プラスチックの密度及び比重の測定方法

JIS K 7161 プラスチック—引張特性の試験方法 第1部：通則

JIS K 7162 プラスチック—引張特性の試験方法

第2部：型成形、押出成形及び注型プラスチックの試験条件

JIS K 7127 プラスチック—引張特性の試験方法—第3部：フィルム及びシートの試験条件

JIS K 7210 プラスチック—熱可塑性プラスチックのメルトマスフローレイト（MFR）

及びメルトボリュームフローレイト（MVR）の試験方法

4 試験の原理

再生プラスチック配合品のMFR及び密度に応じて、比較対象とするバージンプラスチック製品をリファレンス品として選定する。

再生プラスチック配合品及びリファレンス品から各々厚さ0.1 mm程度の薄膜フィルムを圧縮成形機によって得る。その後、得られた薄膜フィルムから試験片を作製し、引張試験を行う。また、UV照射を施した後、引張試験及び必要に応じて溶融粘弾性測定を行い、物性の差異を検証する。薄膜フィルムにすることで、再生プラスチック配合品とリファレンス品との物性の差が引張試験によって起こりやすく、またUV照射による劣化の進行が早くなると考えられるため、再生プラスチック配合品であるかどうかの目安が得られる。

5 装置及び器具

a) 圧縮成形機

附属書Bの圧縮成形条件を満足する圧縮成形機。

b) メタルハイドランプ方式試験機

附属書BのUV照射条件を満足する試験機。

c) 引張試験機

試験速度1~200 mm・min⁻¹まで可能な装置。

d) 溶融粘弾性測定装置

角周波数 $6.28 \times 10^2 \sim 6.28 \times 10^3 \text{ rad s}^{-1}$ において、弾性率が $10^6 \sim 10^0 \text{ Pa}$ 程度までの溶融体の粘弾性の測定が可能な装置。

* リファレンス品には、成形性能を示すための指標であるMFRが再生プラスチック配合品と同等のバージンポリマーから成る製品を選定する。

6 リファレンス品の選定

リファレンス品については、再生プラスチック配合品の MFR を測定した後、樹脂製造業者のカタログなどから、同程度の MFR のポリプロピレンのバージン品を選択する。なお、用途が同じものを選定することが望ましい。選定方法の具体例を附属書 A に示す。

7 試験片の作製

7.1 試料の採取

再生プラスチック配合品及びリファレンス品から各々適量の試料を採取する。その際、再生プラスチック配合品全体を均一に評価するために、様々な部位から試料を採取する。

7.2 引張試験用試験片の作製

7.1 で採取した試料について、厚み 0.1 mm 程度の型枠を用いて圧縮成形し、薄膜フィルムを作製する。作製した薄膜フィルムに対して 8 項で述べる紫外光 (UV) 劣化処理を施し、UV 照射時間が異なる薄膜フィルムを作製する。この薄膜フィルムから厚みが均一な箇所を選び、JIS K 7113 2(1/2)号試験片を打ち抜き、得られたダンベル形試験片を引張試験の試験片とする。

試験片の作製手順の一例を附属書 B に示す。

7.3 熔融粘弾性測定用試験片の作製

7.1 で採取した試料について、厚み 0.1 mm 程度の型枠を用いて圧縮成形し、薄膜フィルムを作製する。作製した薄膜フィルムに対して 8 項で述べる紫外光 (UV) 劣化処理を施し、UV 照射時間が異なる薄膜フィルムを作製する。この薄膜フィルムから適量を採取し、熱安定剤を添加後、圧縮成形したものを 1~2 cm 角に裁断し重ね合わせたものを再度圧縮成形し、厚み 0.6 mm 程度の試験片とする。

試験片の作製手順の一例を附属書 C に示す。

8 紫外光 (UV) 劣化処理

試験片 (7 項参照) の作製にあたって、メタルハライドランプ方式試験機を用いて再生プラスチック配合品及びリファレンス品から試料を採取、圧縮成形して作製した薄膜フィルムに 0 時間から 100 時間の所定時間、UV を照射し、UV 劣化処理を行う。照射ランプの安定に時間がかかるため、短時間の照射の場合、注意が必要である。

UV 照射条件の具体例を附属書 B に示す。

9 評価

9.1 引張試験による検討

7.2 で作製した試験片を用いて引張試験を実施する。つかみ具間距離約 40 mm にて温度 23 °C、湿度 50 %RH の条件下で、1 mm・min⁻¹ から 200 mm・min⁻¹ の適切な一定の試験速度*¹ で、破断するまでのつかみ具間距離の増加と引張力を測定する。またこの両者から引張破断エネルギー*² を算出する。なお、引張試験は 3 回以上行い、その平均値を算出する。

*¹UV 未照射のリファレンス品が十分に伸長する速度を選択する。

*²引張破断エネルギーの定義を附属書 B の B.2 項に示す。

9.2 熔融粘弾性測定による検討

190 °C にて、複素せん断弾性率の周波数分散を測定する。加える歪みは線形域にあるものとし、角周波数 ω 、貯蔵せん断弾性率 G' 、損失せん断弾性率 G'' 及び貯蔵せん断弾性率 G' に対する損失せん断弾性率 G'' の比である損失正接 $\tan\delta$ を記録する。

また、複素せん断弾性率 $G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega)$ の絶対値が

$$|G^*| = 1.94 \times 10^4 \text{ Pa}$$

となる時の角周波数 ω から

$$\text{MFR} = 4.06 \times 10^{-1} \omega$$

により複素せん断弾性率から推定される 190 °C における MFR 相当値を算出する。

10 再生プラスチック配合品の評価

引張試験及び必要に応じて熔融粘弾性測定の結果から、調査対象が再生プラスチック配合品である

かどうかの検証を行う。

10.1 引張試験による評価

UV 照射時間と標線間距離による引張破断伸びとの関係及び引張破断エネルギーが再生プラスチック配合品の目安となる。

調査対象とリファレンス品とを比較して、

- ① 調査対象の引張破断伸びが有意に低い
- ② 調査対象の引張破断エネルギーが有意に低い

の2点を満たす場合、調査対象が再生プラスチック配合品である可能性が高いと判断できる。

測定の一例を附属書 B に示す。

10.2 溶融粘弾性測定による評価

溶融粘弾性の測定結果から得た損失正接の角周波数依存性と溶融粘弾性の測定結果から得た MFR 相当値が再生プラスチック配合品の目安となる。

調査対象とリファレンス品とを比較して、

- ③ リファレンス品が流動領域である低角周波数領域で、調査対象とリファレンス品の損失正接に有意に差がある
- ④ UV 照射の長時間域で、溶融粘弾性の測定結果から得た調査対象の MFR 相当値がリファレンス品の値よりも有意に高い

の2点を満たす場合、調査対象が再生プラスチック配合品である可能性が高いと判断できる。

測定の一例を附属書 C に示す。

10.3 再生プラスチック配合品の評価手順

評価手順を図 1 に示す。

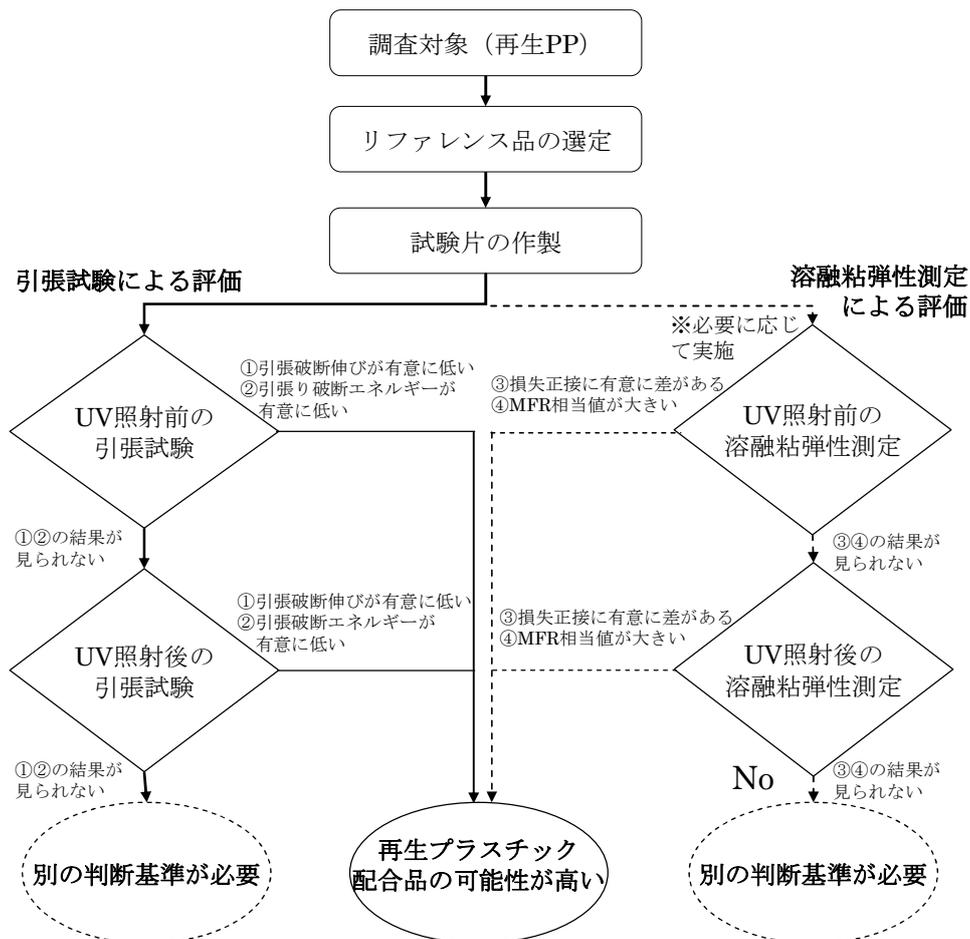


図 1 再生プラスチック配合品の評価手順

判断基準は下記のとおりである。

引張試験の場合、調査対象とリファレンス品とを比較して、

- ① 調査対象の引張破断伸びが有意に低い
- ② 調査対象の引張破断エネルギーが有意に低い

の2点を満たす場合、調査対象が再生プラスチック配合品である可能性が高いと判断できる。

溶融粘弾性測定の場合、調査対象とリファレンス品とを比較して、

- ③ リファレンス品が流動領域である低角周波数領域で、調査対象とリファレンス品の損失正接に有意に差がある
- ④ UV 照射の長時間域で、溶融粘弾性の測定結果から得た調査対象の MFR 相当値がリファレンス品の値よりも有意に高い

の2点を満たす場合、調査対象が再生プラスチック配合品である可能性が高いと判断できる。

なお、選定したリファレンス品と比較して、引張破断伸びや引張破断エネルギー、溶融粘弾性における損失正接、溶融粘弾性から推定される MFR 相当値に差が無い場合、より詳細な検討が必要である。

附属書 A リファレンス品の選定方法例

本附属書に、リファレンス品としてのバージンプラスチックの選定方法例を示す。

- 1) 調査対象である再生プラスチック配合品について、JIS に規定された方法に準拠して、MFR を測定する。

MFR の測定方法

JIS K 7210 プラスチック—熱可塑性プラスチックのメルトマスフローレイト (MFR) 及びメルトボリュームフローレイト (MVR) の試験方法

- 2) 樹脂製造業者のカタログなどに基づき、MFR が、1) で決定した値に対して、 $\pm 0.2 \text{ g} \cdot 10 \text{ min}^{-1}$ 程度の範囲にあるポリプロピレンを選定する。
- 3) 再生プラスチック配合品の用途が判明している場合、当該用途向けのバージンプラスチックを選定する。

附属書 B 引張試験による評価例

本附属書に、再生プラスチック配合品とリファレンス品について、引張試験による評価を行った例を示す。

B.1 試料の選定

「ポリプロピレンのバージンのペレット」とそのペレットを用いて射出成形を行った際に発生するランナー*から作製された「再生ポリプロピレンのペレット」を入手し、前者をリファレンス品、後者を調査対象である再生プラスチック配合品とした。

B.2 引張試験用試験片の作製

- ① B.1 で選定した試料について、下記の条件で圧縮成形し、厚み 0.1 mm 程度の薄膜フィルムを作製した。

表 B.1 薄膜フィルムの圧縮成形条件

型枠	150 mm×150 mm×0.1 mm	
離型フィルム	厚み 100 μ m の PET フィルム (マイラーフィルム)	
圧縮成形条件		
一次圧	二次圧	冷却
15 kg \cdot cm ⁻²	125 kg \cdot cm ⁻²	125 kg \cdot cm ⁻²
180 °C	180 °C	30 °C

- ② 作製した薄膜フィルムにメタルハライドランプ方式試験機で所定時間(0~100 時間)UV を照射し、UV 照射時間が異なる薄膜フィルムを作製した。この薄膜フィルムから厚みが均一な箇所を選び、JIS K7113 2(1/2)号試験片を打ち抜き、得られたダンベル形試験片を引張試験の試験片とした。なお、UV 照射条件は下記のとおりとした。

UV 照射強度：100 mW cm⁻² (波長 300~400 nm)

ブラックパネル温度：63 \pm 3 °C

B.3 測定結果

前項で作製した試験片を用いて、下記の条件で引張試験を実施した。試験片が破断するまで測定を行った。

つかみ具間距離：40 mm

温度・湿度：23 °C、50 %RH

試験速度：5 mm \cdot min⁻¹

引張試験の測定結果例を図 B.1 に示す。

* 射出成形などで金型の射出口からゲートにいくまでの、溶けた状態の成形材料が通る溝(通路)で固化したもの。冷却後成形品と共に取り出され、切り離される。この部分はロスとなり再生原料の材料となる。

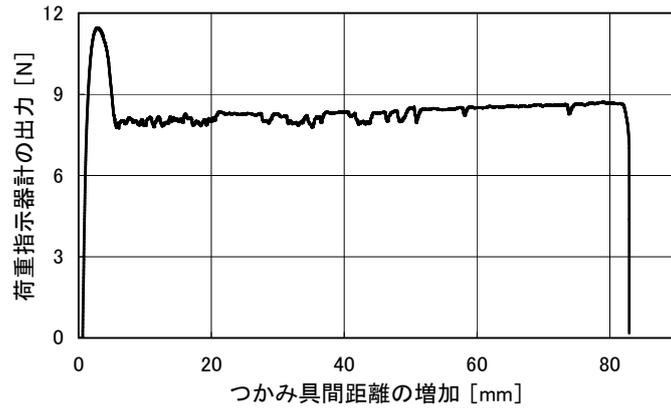


図 B.1 引張試験の測定例

この測定結果から、引張破断伸びを記録する。また引張破断エネルギー： E_b 、荷重指示計の出力値： f 、つかみ具間距離の増加距離： x 、試験片破断時のつかみ具間距離の増加： x_L 、試験片の始めの断面積： S_0 として、以下の式から計算する。

$$E_b = \int_{x=0}^{x_L} [f(x) / S_0] dx$$

再生プラスチック配合品とリファレンス品との引張破断伸びの検討結果を図 B.2 に示す。

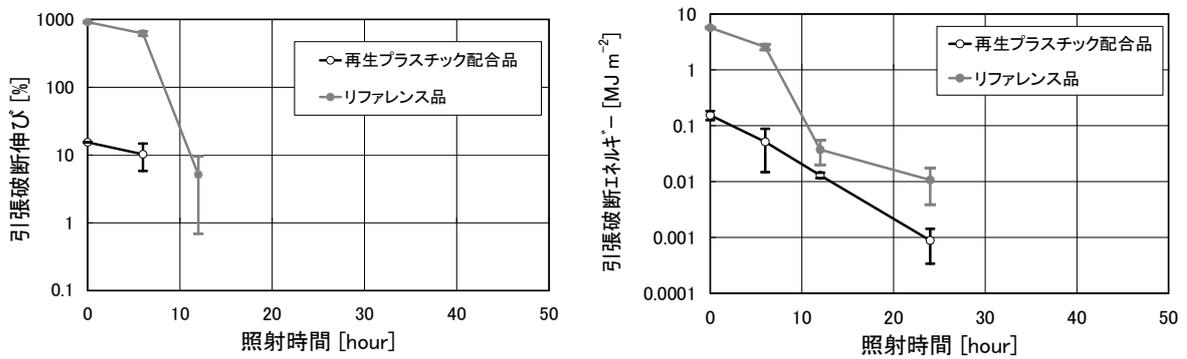


図 B.2 引張伸びの検討結果

左図：UV 照射時間と引張破断伸びとの関係、右図：UV 照射時間と引張破断エネルギーとの関係

B.4 再生プラスチック配合品の評価

調査対象とリファレンス品とを比較して、

- ① 調査対象の引張破断伸びが有意に低い
- ② 調査対象の引張破断エネルギーが有意に低い

の 2 点を満たしているため、調査対象が再生プラスチック配合品である可能性が高いと判断できる。

附属書 C 溶融粘弾性測定による評価例

本附属書に、再生プラスチック配合品とリファレンス品について、溶融粘弾性測定による評価を行った例を示す。

C.1 試験片の作製

附属書 B.2 で得た再生プラスチック配合品及びリファレンス品の厚み 0.1 mm 程度の薄膜フィルムを用いて、下記の手順で試験片を作製した。

- ① 薄膜フィルムに対して UV を照射した後、適量を採取した。
- ② 採取した薄膜フィルムに熱安定剤 3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオナート^{*1} 及びトリス (2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) フォスファイト^{*2}を各々3,000 ppm 添加した。
- ③ 熱安定剤を添加後、150 °C で 1 分間、圧縮成形し、フィルムとした。
- ④ ③で調製したフィルムを 1~2 cm 角に裁断し重ね合わせた後、150 °C 以上の温度で再度圧縮成形し、厚み 0.6 mm 程度の試験片とした。

C.2 溶融粘弾性の測定結果から得た損失正接の角周波数依存性

前項で作製した試験片を用いて、溶融粘弾性測定を行った。

溶融粘弾性の測定結果から得た損失正接 $\tan\delta$ の角周波数 ω 依存性を図 C.1 に示す。

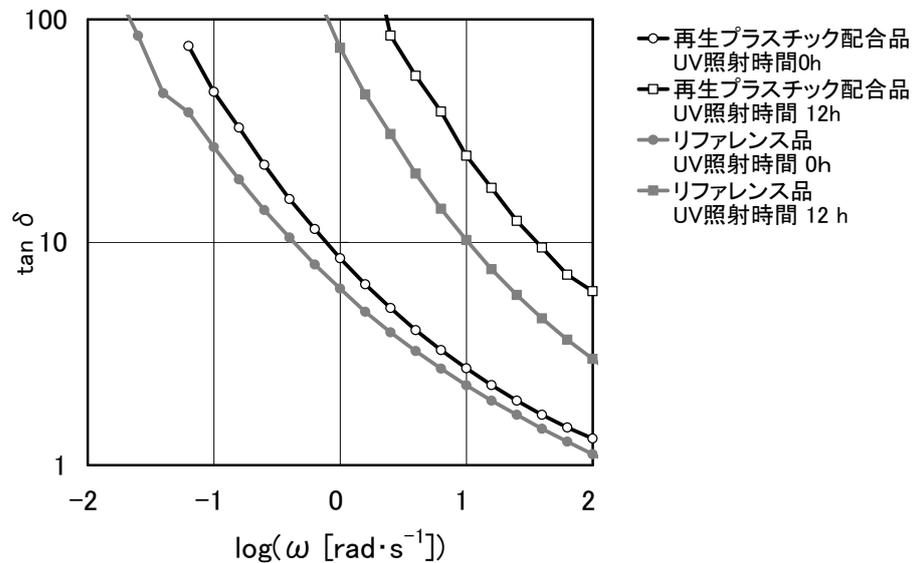


図 C.1 溶融粘弾性の測定結果から得た損失正接の角周波数依存性

リファレンス品が流動領域である低角周波数領域で、調査対象の損失正接がリファレンス品の値に比べて有意に高く、その差が UV 照射によって拡大した。

*1 例えば、商品名イルガノックス 1010 など。

*2 例えば、商品名イルガフォス 168 など。

C.3 熔融粘弾性の測定結果から得た MFR 相当値と UV 照射時間との関係

熔融粘弾性の測定結果から得た MFR 相当値と UV 照射時間との関係を図 C.2 に示す。

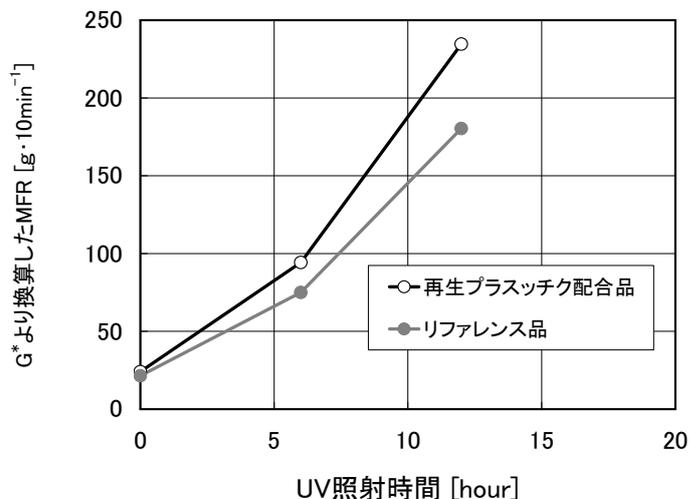


図 C.2 熔融粘弾性の測定結果から得た MFR 相当値と UV 照射時間との関係

再生プラスチック配合品の MFR 相当値がリファレンス品の値に比べて有意に高く、また UV 照射時間の増加に伴う上昇率も高かった。

C.4 再生プラスチック配合品の評価

調査対象とリファレンス品と比較して、

- ③ リファレンス品が流動領域である低角周波数領域で、調査対象とリファレンス品の損失正接に有意に差がある
- ④ UV 照射の長時間域で、熔融粘弾性の測定結果から得た調査対象の MFR 相当値がリファレンス品の値よりも有意に高い

の 2 点を満たすことから、調査対象が再生プラスチック配合品である可能性が高いと判断できる。

再生プラスチック配合品調査手法

～物理的手法～

②長鎖分岐ポリエチレン(低密度ポリエチレン)(LDPE)編

再生プラスチック配合品調査手法

～物理的手法～

②長鎖分岐ポリエチレン(低密度ポリエチレン)(LDPE)編

1	概要	1
2	適用範囲	1
3	引用規格	1
4	試験の原理	1
5	装置及び器具	1
6	リファレンス品の選定	2
7	試験片の作製	2
7.1	試料の採取	2
7.2	引張試験用試験片の作製	2
7.3	溶融粘弾性測定用試験片の作製	2
8	紫外光 (UV) 劣化処理	2
9	評価	2
9.1	引張試験による評価	2
9.2	溶融粘弾性測定による評価	2
10	再生プラスチック配合品の評価	3
10.1	引張試験による評価	3
10.2	溶融粘弾性測定による評価	3
10.3	再生プラスチック配合品の評価手順	3
11	参考文献	4
附属書 A	リファレンス品の選定方法例	5
附属書 B	引張試験による評価例	6
附属書 C	溶融粘弾性測定による評価例	8

1 概要

主に長鎖分岐を有する低密度ポリエチレンを主成分とする再生プラスチックを含む製品（以下、「再生プラスチック配合品」）について、JIS K 7162 などの日本工業規格に定められた試験では、では、バージンプラスチック製品と同等の力学特性が得られる場合が多い。しかし、再生プラスチック配合品はバージンプラスチック製品に比べ、成形加工の過程を経た回数が多いため、局所的に劣化が進んでいると考えられる。

本調査手法では、再生プラスチック配合品及びリファレンス品*における劣化の程度が力学的な物性に反映されることを利用する。具体的には、JIS K 7162 などの日本工業規格に定められた厚みよりも極めて薄い試験片を作製し、紫外光 (UV) を照射し、劣化処理を施した後、引張試験及び必要に応じて溶融粘弾性測定を行い、両者の劣化の進行状態の相対的な評価を行うことで調査対象が再生プラスチック配合品であるかどうかの目安を得る。

2 適用範囲

この調査手法は、長鎖分岐ポリエチレン（低密度ポリエチレン）を主成分とする再生プラスチック配合品に適用する。なお、この調査手法における低密度ポリエチレンとは、JIS K 6922-1 の附属書表 1 及び表 2 に準拠して、エチレンホモポリマーを用いたものであり、密度 $930 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 未満のポリエチレンを指す。

3 引用規格

次に掲げる規格は、調査手法に引用されることにより、この調査手法の一部を構成する。

JIS K 6922-1 プラスチック—ポリエチレン (PE) 成形用及び押出用材料—第 1 部：呼び方のシステム及び仕様表記の基礎

JIS K 6922-2 プラスチック—ポリエチレン (PE) 成形用及び押出用材料—第 2 部：試験片の作製方法及び特性の求め方

JIS K 7112 プラスチック—非発泡プラスチックの密度及び比重の測定方法

JIS K 7161 プラスチック—引張特性の試験方法 第 1 部：通則

JIS K 7162 プラスチック—引張特性の試験方法 第 2 部：型成形、押出成形及び注型プラスチックの試験条件

JIS K 7127 プラスチック—引張特性の試験方法—第 3 部：フィルム及びシートの試験条件

JIS K 7210 プラスチック—熱可塑性プラスチックのメルトマスフローレイト (MFR) 及びメルトボリュームフローレイト (MVR) の試験方法

4 試験の原理

再生プラスチック配合品の MFR 及び密度に応じて、比較対象とするバージンプラスチック製品をリファレンス品として選定する。

再生プラスチック配合品及びリファレンス品から各々厚さ 0.1 mm 程度の薄膜フィルムを圧縮成形機によって得る。その後、得られた薄膜フィルムから試験片を作製し、引張試験を行う。また、UV 照射を施した後、引張試験及び必要に応じて溶融粘弾性測定を行い、物性の差異を検証する。薄膜フィルムにすることで、再生プラスチック配合品とリファレンス品との物性の差が引張試験によって起こりやすく、また、UV 照射による劣化の進行状態が早くなると考えられるため、再生プラスチック配合品であるかどうかの目安が得られる。

5 装置及び器具

a) 圧縮成形機

附属書 B の圧縮成形条件を満足する圧縮成形機。

b) メタルハライドランプ方式試験機

附属書 B の UV 照射条件を満足する試験機。

c) 引張試験機

試験速度 $1\sim 200 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ まで可能な装置。

d) 溶融粘弾性測定装置

* リファレンス品には、成形性能を示すための指標である MFR と密度が再生プラスチック配合品と同等のバージンポリマーから成る製品を選定する。

角周波数 $6.28 \times 10^2 \sim 6.28 \times 10^3 \text{ rad s}^{-1}$ において、弾性率が $10^6 \sim 10^0 \text{ Pa}$ 程度までの溶融体の粘弾性の測定が可能な装置。

6 リファレンス品の選定

リファレンス品については、再生プラスチック配合品の MFR 及び密度を測定した後、樹脂製造業者のカタログなどから、同程度の MFR 及び密度の長鎖分岐を有する低密度ポリエチレンのバージン品を選択する。なお、用途が同じものを選定することが望ましい。選定方法の具体例を附属書 A に示す。

7 試験片の作製

7.1 試料の採取

再生プラスチック配合品及びリファレンス品から各々適量の試料を採取する。その際、再生プラスチック配合品全体を均一に評価するために、様々な部位から試料を採取する。

7.2 引張試験用試験片の作製

7.1 で採取した試料について、厚み 0.1 mm 程度の型枠を用いて圧縮成形し、薄膜フィルムを作製する。作製した薄膜フィルムに対して 8 項で述べる紫外光 (UV) 劣化処理を施し、UV 照射時間が異なる薄膜フィルムを作製する。この薄膜フィルムから厚みが均一な箇所を選び、JIS K 7113 2(1/2)号試験片を打ち抜き、得られたダンベル形試験片を引張試験の試験片とする。

試験片の作製手順の一例を附属書 B に示す。

7.3 溶融粘弾性測定用試験片の作製

7.1 で採取した試料について、厚み 0.1 mm 程度の型枠を用いて圧縮成形し、薄膜フィルムを作製する。作製した薄膜フィルムに対して 8 項で述べる紫外光 (UV) 劣化処理を施し、UV 照射時間が異なる薄膜フィルムを作製する。この薄膜フィルムから適量を採取し、熱安定剤を添加後、圧縮成形したものを 1~2 cm 角に裁断し重ね合わせたものを再度圧縮成形し、厚み 0.6 mm 程度の試験片とする。

試験片の作製手順の一例を附属書 C に示す。

8 紫外光 (UV) 劣化処理

試験片 (7 項参照) の作製にあたって、メタルハライドランプ方式試験機を用いて再生プラスチック配合品及びリファレンス品から試料を採取、圧縮成形して作製した薄膜フィルムに 0 時間から 100 時間の所定時間、UV を照射し、UV 劣化処理を行う。照射ランプの安定に時間がかかるため、短時間の照射の場合、注意が必要である。

UV 照射条件の具体例を附属書 B に示す。

9 評価

9.1 引張試験による評価

7.2 で作製した試験片を用いて引張試験を実施する。つかみ具間距離約 40 mm にて温度 23 °C、湿度 50 %RH の条件下で、 $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ から $200 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ の適切な一定の試験速度^{*1}で、破断するまでのつかみ具間距離の増加と引張力を測定する。またこの両者から引張破断エネルギー^{*2}を算出する。なお、引張試験は 3 回以上行い、その平均値を算出する。

^{*1}UV 未照射のリファレンス品が十分に伸長する速度を選択する。

^{*2}引張破断エネルギーの定義を附属書 B の B.2 項に示す。

9.2 溶融粘弾性測定による評価

160 °C にて、複素せん断弾性率の周波数分散を測定する。加える歪みは線形域にあるものとし、角周波数 ω 、貯蔵せん断弾性率 G' 、損失せん断弾性率 G'' 及び貯蔵せん断弾性率 G' に対する損失せん断弾性率 G'' の比である損失正接 $\tan \delta$ を記録する。

また、複素せん断弾性率 $G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega)$ の絶対値が

$$|G^*| = 1.94 \times 10^4 \text{ Pa}$$

となる時の角周波数 ω から

$$\text{MFR} = 4.06 \times 10^{-1} \omega$$

により複素せん断弾性率から推定される 160 °C における MFR 相当値を算出する。

10 再生プラスチック配合品の評価

引張試験及び必要に応じて溶融粘弾性測定の結果から、調査対象が再生プラスチック配合品であるかどうかの検証を行う。

10.1 引張試験による評価

UV 照射時間と標線間距離による引張破断伸びの関係及び引張破断エネルギーが再生プラスチック配合品の目安となる。

調査対象とリファレンス品とを比較して、

- ① 調査対象の引張破断伸びが有意に低い
- ② 調査対象の引張破断エネルギーが有意に低い

の2点を満たす場合、調査対象が再生プラスチック配合品である可能性が高いと判断できる。

測定の一例を附属書 B に示す。

10.2 溶融粘弾性測定による評価

溶融粘弾性の測定結果から得た調査対象の MFR 相当値が再生プラスチック配合品の目安となる。

調査対象とリファレンス品とを比較して、

- ③ UV 照射の長時間域で、溶融粘弾性の測定結果から得た調査対象の MFR 相当値がリファレンス品の値よりも有意に高い

を満たす場合、調査対象が再生プラスチック配合品である可能性が高いと判断できる。

測定の一例を附属書 C に示す。

10.3 再生プラスチック配合品の評価手順

評価手順を図 1 に示す。

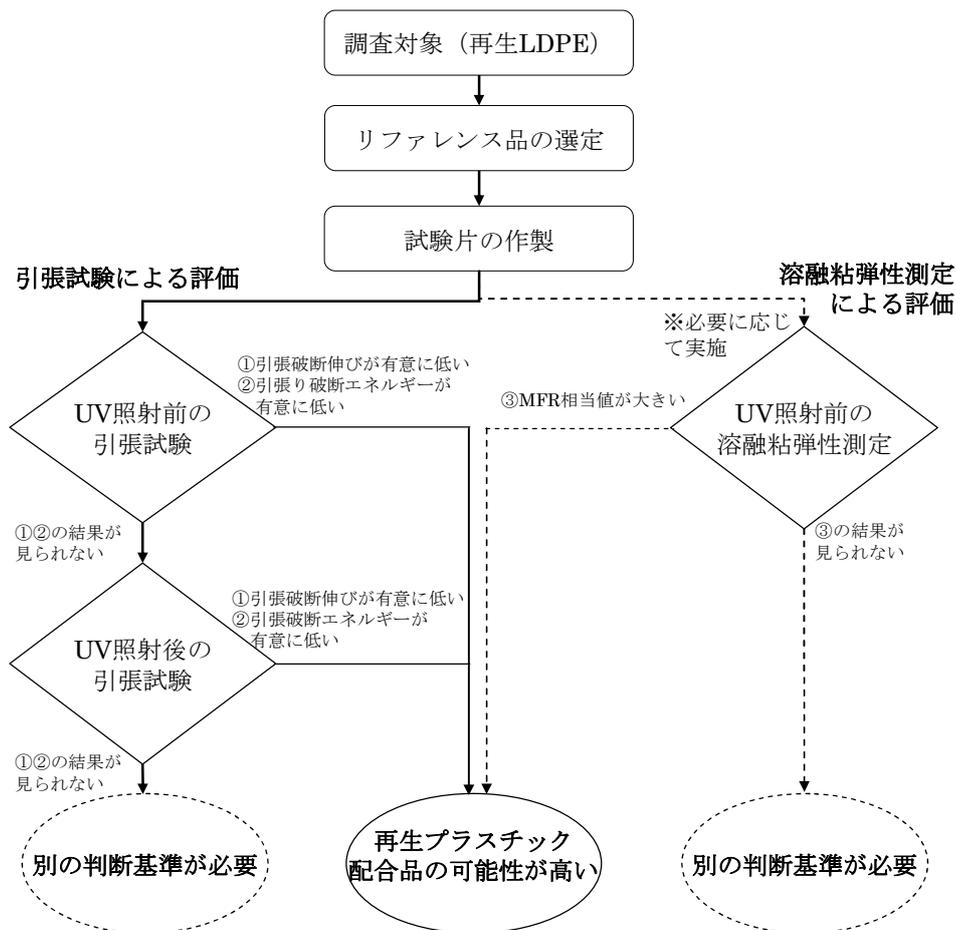


図 1 再生プラスチック配合品の評価手順

判断基準は下記のとおりである。

引張試験の場合、調査対象とリファレンス品とを比較して、

- ① 調査対象の引張破断伸びが有意に低い
- ② 調査対象の引張破断エネルギーが有意に低い

の2点を満たす場合、調査対象が再生プラスチック配合品である可能性が高いと判断できる。

溶融粘弾性測定の場合、調査対象とリファレンス品とを比較して、

- ③ UV 照射の長時間域で、溶融粘弾性の測定結果から得た調査対象の MFR 相当値がリファレンス品の値よりも有意に高い

を満たす場合、調査対象が再生プラスチック配合品である可能性が高いと判断できる。

なお、選定したリファレンス品と比較して、引張破断伸びや引張破断エネルギー、溶融粘弾性測定から推定される MFR 相当値に差が無い場合、より詳細な検討が必要である。

11. 参考文献

- 1) 高取 永一, 志村 尚俊, 山本 武志, ”工業用ポリエチレンの材料特性の分子量分布依存性”, 日本レオロジー学会誌, Vol. 36, p.175 (2008)

附属書 A リファレンス品の選定方法例

本附属書に、リファレンス品としてのバージンプラスチックの選定方法例を示す。

- 1) 調査対象である再生プラスチック配合品について、JIS に規定された方法に準拠して、MFR 及び密度を測定する。
MFR の測定方法
JIS K 7210 プラスチック—熱可塑性プラスチックのメルトマスフローレイト (MFR) 及びメルトボリュームフローレイト (MVR) の試験方法
密度の測定方法
JIS K 7112 プラスチック—非発泡プラスチックの密度及び比重の測定方法
- 2) 樹脂製造業者のカタログなどに基づき、MFR が、1)で決定した値に対し、 $\pm 0.2 \text{ g} \cdot 10 \text{ min}^{-1}$ 程度、密度が $\pm 3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ の程度の範囲にある長鎖分岐ポリエチレン (低密度ポリエチレン) を選定する。
- 3) 再生プラスチック配合品の用途が判明している場合、当該用途向けのバージンプラスチックを選定する。

附属書 B 引張試験による評価例

本附属書に、再生プラスチック配合品とリファレンス品について、引張試験による評価を行った例を示す。

B.1 試料の選定

「長鎖分岐ポリエチレン（低密度ポリエチレン）のバージンのペレット」とそのペレットを原料として成形した「キャストフィルム」を入手し、前者をリファレンス品、後者を調査対象である再生プラスチック配合品とした。

B.2 引張試験用試験片の作製

- ① B.1 で選定した試料について、下記の条件で圧縮成形し、厚み 0.1 mm 程度の薄膜フィルムを作製した。

表 B.1 薄膜フィルムの圧縮成形条件

型枠	150 mm×150 mm×0.1 mm		
離型フィルム	厚み 100 μ m の PET フィルム（マイラーフィルム）		
圧縮成形条件			
一次圧	二次圧	冷却	
15 kg \cdot cm ⁻²	125 kg \cdot cm ⁻²	125 kg \cdot cm ⁻²	
160 $^{\circ}$ C	160 $^{\circ}$ C	30 $^{\circ}$ C	

- ② 作製した薄膜フィルムにメタルハイドランプ方式試験機で所定時間(0~100時間)UVを照射し、UV照射時間が異なる薄膜フィルムを作製した。この薄膜フィルムから厚みが均一な箇所を選び、JIS K7113 2(1/2)号試験片を打ち抜き、得られたダンベル形試験片を引張試験の試験片とした。なお、UV照射条件は下記のとおりとした。

UV照射強度：100 mW cm⁻² (波長 300~400 nm)

ブラックパネル温度：63 \pm 3 $^{\circ}$ C

B.3 測定結果

前項で作製した試験片を用いて、下記の条件で引張試験を実施した。試験片が破断するまで測定を行った。

つかみ具間距離：40 mm

温度・湿度：23 $^{\circ}$ C、50 %RH

試験速度：100 mm \cdot min⁻¹

引張試験の測定結果例を図 B.1 に示す。

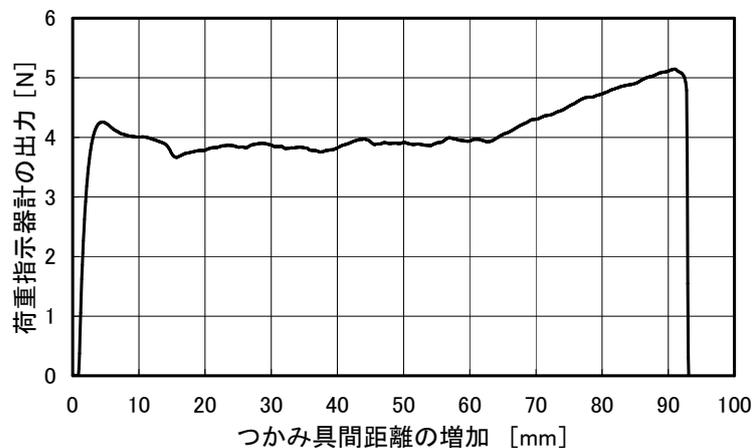


図 B.1 引張試験の測定例

この測定結果から、引張破断伸びを記録する。また引張破断エネルギー： E_b 、荷重指示計の出力値： f 、つかみ具間距離の増加距離： x 、試験片破断時のつかみ具間距離の増加： x_L 、試験片の始めの断面積： S_0 として、以下の式から計算する。

$$E_b = \int_{x=0}^{x_L} [f(x) / S_0] dx$$

再生プラスチック配合品とリファレンス品との引張破断伸びの検討結果を図 B.2 に示す。

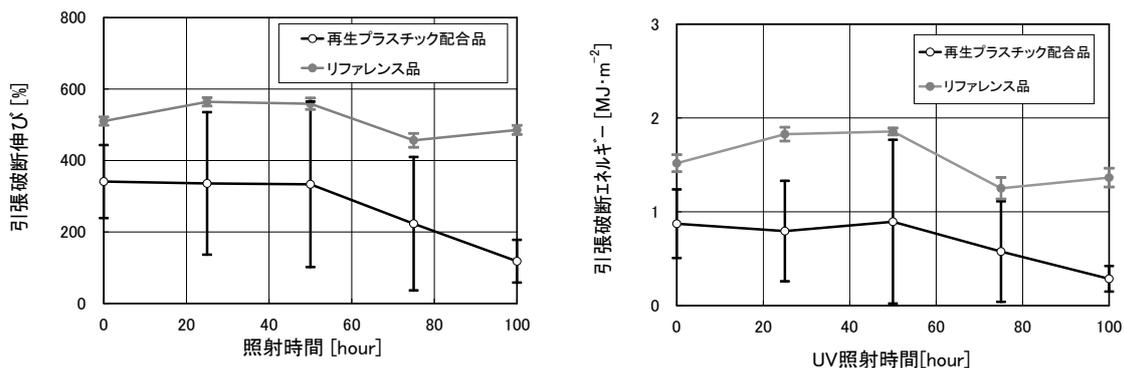


図 B.2 引張伸びの検討結果

左図：UV 照射時間と引張破断伸びとの関係、右図：UV 照射時間と引張破断エネルギーとの関係

B.4 再生プラスチック配合品の評価

調査対象とリファレンス品とを比較して、

- ① 調査対象の引張破断伸びが有意に低い
- ② 調査対象の引張破断エネルギーが有意に低い

の 2 点を満たしているため、調査対象が再生プラスチック配合品である可能性が高いと判断できる。

附属書 C 溶融粘弾性測定による評価例

本附属書に、再生プラスチック配合品とリファレンス品について、溶融粘弾性測定による評価を行った例を示す。

C.1 試験片の作製

附属書 B.2 で得た再生プラスチック配合品及びリファレンス品の厚み 0.1 mm 程度の薄膜フィルムを用いて、下記の手順で試験片を作製した。

- ① 薄膜フィルムに対して UV を照射した後、適量を採取した。
- ② 採取した薄膜フィルムに熱安定剤 3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオナート^{*1} 及びトリス (2, 4-ジ-t-ブチルフェニル) フォスファイト^{*2}を各々3,000 ppm 添加した。
- ③ 熱安定剤を添加後、150 °C で 1 分間、圧縮成形し、フィルムとした。
- ④ ③で調製したフィルムを 1~2 cm 角に裁断し重ね合わせた後、150 °C 以上の温度で再度圧縮成形し、厚み 0.6 mm 程度の試験片とした。

C.2 溶融粘弾性の測定結果から得た MFR 相当値と UV 照射時間との関係

前項で作製した試験片を用いて、溶融粘弾性測定を行った。

溶融粘弾性の測定結果から得た MFR 相当値と UV 照射時間との関係を図 C.1 に示す。

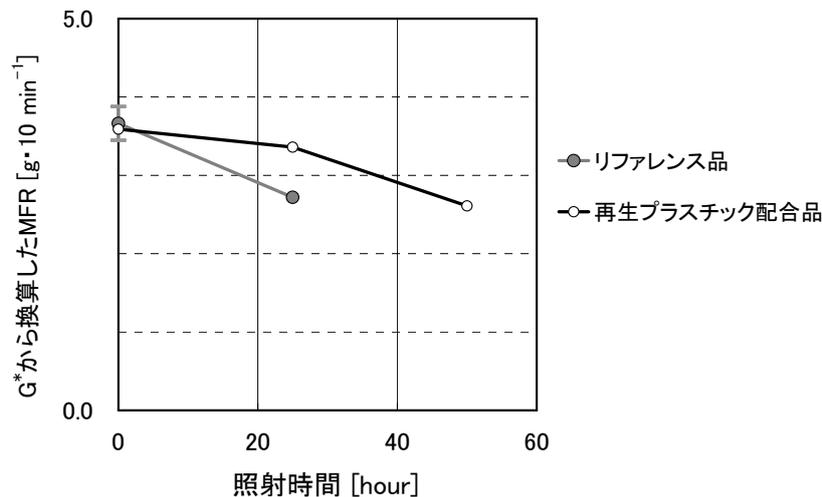


図 C.1 溶融粘弾性の測定結果から得た MFR 相当値と UV 照射時間との関係

UV 照射時間 25 時間での MFR 相当値を比較すると、再生プラスチック配合品の MFR 相当値はリファレンス品より有意に高い値を示した。

C.3 再生プラスチック配合品の評価

調査対象とリファレンス品と比較して、

- ③ UV 照射の長時間域で、溶融粘弾性の測定結果から得た調査対象の MFR 相当値がリファレンス品の値よりも有意に高い
- を満たすことから、調査対象が再生プラスチック配合品である可能性が高いと判断できる。

*1 例えば、商品名イルガノックス 1010 など。

*2 例えば、商品名イルガフォス 168 など。

再生プラスチック配合品調査手法

～物理的手法～

③線状ポリエチレン(高密度ポリエチレン(HDPE)編

再生プラスチック配合品調査手法

～物理的手法～

③線状ポリエチレン(高密度ポリエチレン(HDPE)編

1	概要	1
2	適用範囲	1
3	引用規格	1
4	試験の原理	1
5	装置及び器具	1
6	リファレンス品の選定	2
7	試験片の作製	2
7.1	試料の採取	2
7.2	引張試験用試験片の作製	2
7.3	溶融粘弾性測定用試験片の作製	2
8	紫外光 (UV) 劣化処理	2
9	評価	2
9.1	引張試験による評価	2
9.2	溶融粘弾性測定による評価	2
10	再生プラスチック配合品の評価	3
10.1	引張試験による評価	3
10.2	溶融粘弾性測定による評価	3
10.3	再生プラスチック配合品の評価手順	3
11	参考文献	4
附属書 A	リファレンス品の選定方法例	5
附属書 B	引張試験による評価例	6
附属書 C	溶融粘弾性測定による評価例	8

1 概要

主に線状ポリエチレン（高密度ポリエチレン）を主成分とする再生プラスチックを含む製品（以下、「再生プラスチック配合品」）については、JIS K 7162 などの日本工業規格に定められた試験では、バージンプラスチック製品と同等の力学特性が得られる場合が多い。しかし、再生プラスチック配合品はバージンプラスチック製品に比べ、成形加工の過程を経た回数が多いため、局所的に劣化が進んでいると考えられる。

本調査法では、再生プラスチック配合品及びリファレンス品*における劣化の程度が力学的な物性に反映されることを利用する。具体的には、JIS K 7162 などの日本工業規格に定められた試験よりも極めて薄い試験片を作製し、紫外光（UV）を照射し、劣化処理を施した後、引張試験及び必要に応じて熔融粘弾性測定を行い、両者の劣化の進行状態の相対的な評価を行うことで調査対象が再生プラスチック配合品であるかどうかの目安を得る。

2 適用範囲

この調査手法は、線状ポリエチレン（高密度ポリエチレン）を主成分とする再生プラスチック配合品に適用する。なお、この調査手法における高密度ポリエチレンとは、JIS K 6922-1 の附属書表 1 及び表 2 に準拠して、エチレンホモポリマーを用いたものであり、密度 $930 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 以上のポリエチレンを指す。

3 引用規格

次に掲げる規格は、調査手法に引用されることにより、この調査手法の一部を構成する。

JIS K 6921-1 プラスチック—ポリプロピレン（PP）成形用及び押出用材料

—第 1 部：呼び方のシステム及び仕様表記の基礎

JIS K 6921-2 プラスチック—ポリプロピレン（PP）成形用及び押出用材料

—第 2 部：試験片の作製方法及び特性の求め方

JIS K 7112 プラスチック—非発泡プラスチックの密度及び比重の測定方法

JIS K 7161 プラスチック—引張特性の試験方法 第 1 部：通則

JIS K 7162 プラスチック—引張特性の試験方法

第 2 部：型成形、押出成形及び注型プラスチックの試験条件

JIS K 7127 プラスチック—引張特性の試験方法—第 3 部：フィルム及びシートの試験条件

JIS K 7210 プラスチック—熱可塑性プラスチックのメルトマスフローレイト（MFR）

及びメルトボリュームフローレイト（MVR）の試験方法

4 試験の原理

再生プラスチック配合品の MFR 及び密度に応じて、比較対象とするバージンプラスチック製品をリファレンス品として選定する。

再生プラスチック配合品及びリファレンス品から各々厚さ 0.1 mm 程度の薄膜フィルムを圧縮成形機によって得る。その後、得られた薄膜フィルムから試験片を作製し、引張試験を行う。また、UV 照射を施した後、引張試験及び必要に応じて熔融粘弾性測定を行い、物性の差異を検証する。薄膜フィルムにすることで、再生プラスチック配合品とリファレンス品との物性の差が引張試験によって起こりやすく、また UV 照射による劣化の進行状況が早くなると考えられるため、再生プラスチック配合品であるかどうかの目安が得られる。

5 装置及び器具

a) 圧縮成形機

附属書 B の圧縮成形条件を満足する圧縮成形機。

b) メタルハライドランプ方式試験機

附属書 B の UV 照射条件を満足する試験機。

c) 引張試験機

試験速度 $1\sim 200 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ まで可能な装置。

d) 熔融粘弾性測定装置

角周波数 $6.28 \times 10^2 \sim 6.28 \times 10^3 \text{ rad s}^{-1}$ において、弾性率が $10^6 \sim 10^0 \text{ Pa}$ 程度までの熔融体の粘弾性

* リファレンス品には、成形性能を示すための指標である MFR と密度が再生プラスチック配合品と同等のバージンポリマーから成る製品を選定する。

の測定が可能な装置。

6 リファレンス品の選定

リファレンス品については、再生プラスチック配合品の MFR 及び密度を測定した後、樹脂製造業者のカタログなどから、同程度の MFR 及び密度の高密度ポリエチレンのバージン品を選択する。なお、用途が同じものを選定することが望ましい。選定方法の具体例を附属書 A に示す。

7 試験片の作製

7.1 試料の採取

再生プラスチック配合品及びリファレンス品から各々適量の試料を採取する。その際、再生プラスチック配合品全体を均一に評価するために、様々な部位から試料を採取する。

7.2 引張試験用試験片の作製

7.1 で採取した試料について、厚み 0.1 mm 程度の型枠を用いて圧縮成形し、薄膜フィルムを作製する。作製した薄膜フィルムに対して 8 項で述べる紫外光 (UV) 劣化処理を施し、UV 照射時間が異なる薄膜フィルムを作製する。この薄膜フィルムから厚みが均一な箇所を選び、JIS K 7113 2(1/2)号試験片を打ち抜き、得られたダンベル形試験片を引張試験の試験片とする。

試験片の作製手順の一例を附属書 B に示す。

7.3 溶融粘弾性測定用試験片の作製

7.1 で採取した試料について、厚み 0.1 mm 程度の型枠を用いて圧縮成形し、薄膜フィルムを作製する。作製した薄膜フィルムに対して 8 項で述べる紫外光 (UV) 劣化処理を施し、UV 照射時間が異なる薄膜フィルムを作製する。この薄膜フィルムから適量を採取し、熱安定剤を添加後、圧縮成形したものを 1~2 cm 角に裁断し重ね合わせたものを再度圧縮成形し、厚み 0.6 mm 程度の試験片とする。

試験片の作製手順の一例を附属書 C に示す。

8 紫外光 (UV) 劣化処理

試験片 (7 項参照) の作製にあたって、メタルハライドランプ方式試験機を用いて再生プラスチック配合品及びリファレンス品から試料を採取、圧縮成形して作製した薄膜フィルムに 0 時間から 100 時間の所定時間、UV を照射し、UV 劣化処理を行う。照射ランプの安定に時間がかかるため、短時間の照射の場合、注意が必要である。

UV 照射条件の具体例を附属書 B に示す。

9 評価

9.1 引張試験による評価

7.2 で作製した試験片を用いて引張試験を実施する。つかみ具間距離約 40 mm にて温度 23 °C、湿度 50 %RH の条件下で、1 mm・min⁻¹ から 200 mm・min⁻¹ の適切な一定の試験速度*¹ で、破断するまでのつかみ具間距離の増加と引張力を測定する。またこの両者から引張破断エネルギー*² を算出する。なお、引張試験は 3 回以上行い、その平均値を算出する。

*¹UV 未照射のリファレンス品が十分に伸長する速度を選択する。

*²引張破断エネルギーの定義を附属書 B の B.2 項に示す。

9.2 溶融粘弾性測定による評価

190 °C にて、複素せん断弾性率の周波数分散を測定する。加える歪みは線形域にあるものとし、角周波数 ω 、貯蔵せん断弾性率 G' 、損失せん断弾性率 G'' 及び貯蔵せん断弾性率 G' に対する損失せん断弾性率 G'' の比である損失正接 $\tan\delta$ を記録する。

また、複素せん断弾性率 $G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega)$ の絶対値が

$$|G^*| = 1.94 \times 10^4 \text{ Pa}$$

となる時の角周波数 ω から

$$\text{MFR} = 4.06 \times 10^{-1} \omega$$

により複素せん断弾性率から推定される 190 °C における MFR 相当値を算出する。

10 再生プラスチック配合品の評価

引張試験及び必要に応じて溶融粘弾性測定の結果から、調査対象が再生プラスチック配合品であるかどうかの検証を行う。

10.1 引張試験による評価

UV 照射時間と標線間距離による引張破断伸びとの関係及び引張破断エネルギーが再生プラスチック配合品の目安となる。

調査対象とリファレンス品とを比較して、

- ① 調査対象の引張破断伸びが有意に低い
- ② 調査対象の引張破断エネルギーが有意に低い

の2点を満たす場合、調査対象が再生プラスチック配合品である可能性が高いと判断できる。

測定の一例を附属書 B に示す。

10.2 溶融粘弾性測定による評価

溶融粘弾性の測定結果から得た損失正接の角周波数依存性と溶融粘弾性の測定結果から得た MFR 相当値が再生プラスチック配合品の目安となる。

調査対象とリファレンス品とを比較して、

- ③ リファレンス品が流動領域である低角周波数領域で、調査対象とリファレンス品の損失正接に有意に差がある
- ④ UV 照射の長時間域で、溶融粘弾性の測定結果から得た調査対象の MFR 相当値がリファレンス品の値よりも高い

の2点を満たす場合、調査対象が再生プラスチック配合品である可能性が高いと判断できる。

測定の一例を附属書 C に示す。

10.3 再生プラスチック配合品の評価手順

評価手順を図 1 に示す。

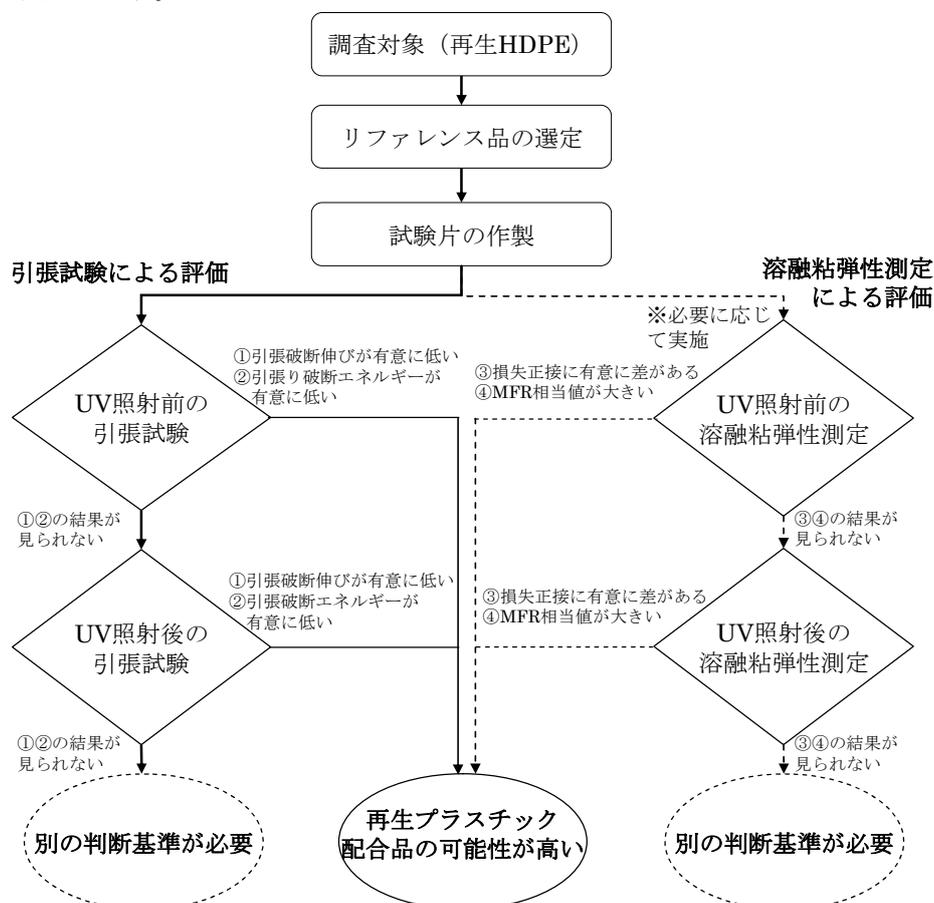


図 1 再生プラスチック配合品の評価手順

判断基準は下記のとおりである。

引張試験の場合、調査対象とリファレンス品とを比較して、

- ① 調査対象の引張破断伸びが有意に低い
- ② 調査対象の引張破断エネルギーが有意に低い

の2点を満たす場合、調査対象が再生プラスチック配合品である可能性が高いと判断できる。

溶融粘弾性測定の場合、調査対象とリファレンス品とを比較して、

- ③ リファレンス品が流動領域である低角周波数領域で、調査対象とリファレンス品の損失正接に有意に差がある
- ④ UV 照射の長時間域で、溶融粘弾性の測定結果から得た調査対象の MFR 相当値がリファレンス品の値に比べて有意に高い

の2点を満たす場合、調査対象が再生プラスチック配合品の可能性が高いと判断できる。

なお、選定したリファレンス品と比較して、引張破断伸びや引張破断エネルギー、溶融粘弾性における損失正接、溶融粘弾性から推定される MFR 相当値に差が無い場合、より詳細な検討が必要である。

11 参考文献

- 1) 高取 永一, 志村 尚俊, 山本 武志, "工業用ポリエチレンの材料特性の分子量分布依存性", 日本レオロジー学会誌, Vol. 36, p.175 (2008)

附属書 A リファレンス品の選定方法例

本附属書に、リファレンス品としてのバージンプラスチックの選定方法例を示す。

- 1) 調査対象である再生プラスチック配合品について、JIS に規定された方法に準拠して、MFR 及び密度を測定する。

MFR の測定方法

JIS K 7210 プラスチック—熱可塑性プラスチックのメルトマスフローレイト (MFR) 及びメルトボリュームフローレイト (MVR) の試験方法

密度の測定方法

JIS K 7112 プラスチック—非発泡プラスチックの密度及び比重の測定方法

- 2) 樹脂製造業者のカタログなどに基づき、MFR が、1) で決定した値に対して、 $\pm 0.2 \text{ g} \cdot 10 \text{ min}^{-1}$ 程度、密度が $\pm 3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ の程度の範囲にある線状ポリエチレン (高密度ポリエチレン) を選定する。
- 3) 再生プラスチック配合品の用途が判明している場合、当該用途向けのバージンプラスチックを選定する。

附属書 B 引張試験による評価例

本附属書に、再生プラスチック配合品とリファレンス品について、引張試験による評価を行った例を示す。

B.1 試料の選定

使用済みとなったペットボトルのキャップから再生された線状ポリエチレン（高密度ポリエチレン）を調査対象である再生プラスチック配合品とした。また附属書 A の第 3 項に基づきバージンプラスチックを選定し、リファレンス品とした。各試料の MFR 及び密度を表 B.1 に示す。

表 B.1 各試料の MFR 及び密度

試料	MFR [$\text{g} \cdot 10\text{min}^{-1}$]	密度 [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]
再生プラスチック配合品	2.4	966
リファレンス品	2.4	960

B.2 引張試験用試験片の作製

① B.1 で選定した試料について、下記の条件で圧縮成形し、厚み 0.1 mm 程度の薄膜フィルムを作製した。

表 B.2 薄膜フィルムの圧縮成形条件

型枠	150 mm×150 mm×0.1 mm	
離型フィルム	厚み 100 μm の PET フィルム（マイラーフィルム）	
圧縮成形条件		
一次圧	二次圧	冷却
15 $\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2}$	125 $\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2}$	125 $\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2}$
180 °C	180 °C	30 °C

② 作製した薄膜フィルムにメタルハライドランプ方式試験機で所定時間(0~100時間)UVを照射し、UV照射時間が異なる薄膜フィルムを作製した。この薄膜フィルムから厚みが均一な箇所を選び、JIS K7113 2(1/2)号試験片を打ち抜き、得られたダンベル形試験片を引張試験の試験片とした。なお、UV照射条件は下記のとおりとした。

UV照射強度：100 $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ (波長 300~400 nm)

ブラックパネル温度：63 \pm 3 °C

B.3 測定結果

前項で作製した試験片を用いて、下記の条件で引張試験を実施した。試験片が破断するまで測定を行った。

つかみ具間距離：40 mm

温度・湿度：23 °C、50 %RH

試験速度：25 $\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$

引張試験の測定結果例を図 B.1 に示す。

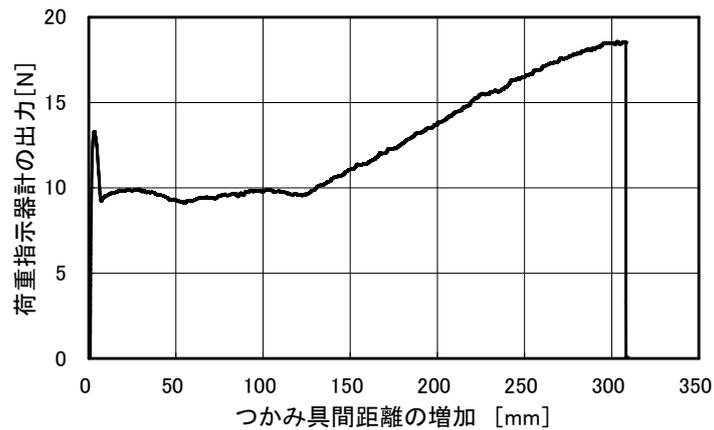


図 B.1 引張試験の測定例

この測定結果から、引張破断伸びを記録する。また引張破断エネルギー： E_b 、荷重指示計の出力値： f 、つかみ具間距離の増加距離： x 、試験片破断時のつかみ具間距離の増加： x_L 、試験片の始めの断面積： S_0 として、以下の式から計算する。

$$E_b = \int_{x=0}^{x_L} [f(x) / S_0] dx$$

再生プラスチック配合品とリファレンス品との引張破断伸びの検討結果を図 B.2 に示す。

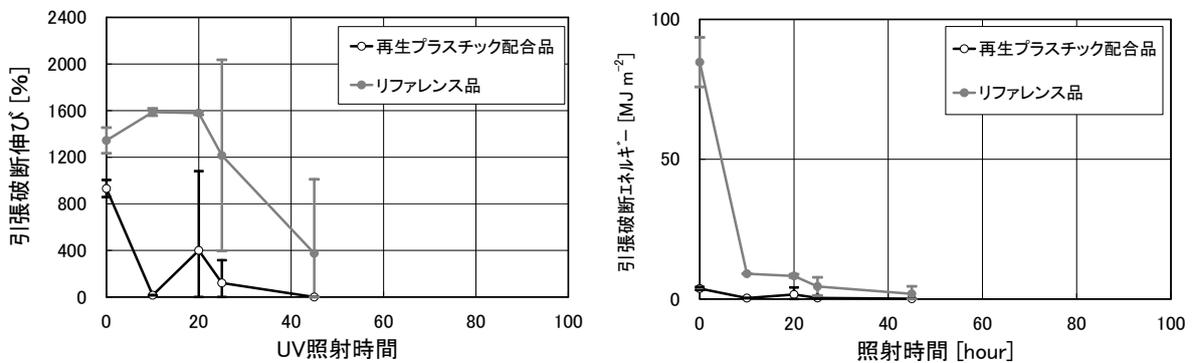


図 B.2 引張伸びの検討結果

左図：UV 照射時間と引張破断伸び、右図：UV 照射時間と引張破断エネルギー

B.4 再生プラスチック配合品の評価

調査対象とリファレンス品とを比較して、

- ① 調査対象の引張破断伸びが有意に低い
- ② 調査対象の引張破断エネルギーが有意に低い

の 2 点を満たしているため、調査対象が再生プラスチック配合品である可能性が高いと判断できる。

附属書 C 溶融粘弾性測定による評価例

本附属書に、再生プラスチック配合品とリファレンス品について、溶融粘弾性測定による評価を行った例を示す。

C.1 試験片の作製

附属書 B.2 で得た再生プラスチック配合品及びリファレンス品の厚み 0.1mm 程度の薄膜フィルムを用いて、下記の手順で試験片を作製した。

- ① 薄膜フィルムに対して UV を照射した後、適量を採取した。
- ② 採取した薄膜フィルムに熱安定剤 3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオナート^{*1} 及びトリス (2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) フォスファイト^{*2}を各々3,000 ppm 添加した。
- ③ 熱安定剤を添加後、150 °C で 1 分間、圧縮成形し、フィルムとした。
- ④ ③で調製したフィルムを 1~2 cm 角に裁断し重ね合わせた後、150 °C 以上の温度で再度圧縮成形し、厚み 0.6 mm 程度の試験片とした。

C.2 溶融粘弾性の測定結果から得た損失正接の角周波数依存性

前項で作製した試験片を用いて、溶融粘弾性測定を行った。

溶融粘弾性の測定結果から得た損失正接 $\tan\delta$ の角周波数 ω 依存性を図 C.1 に示す。

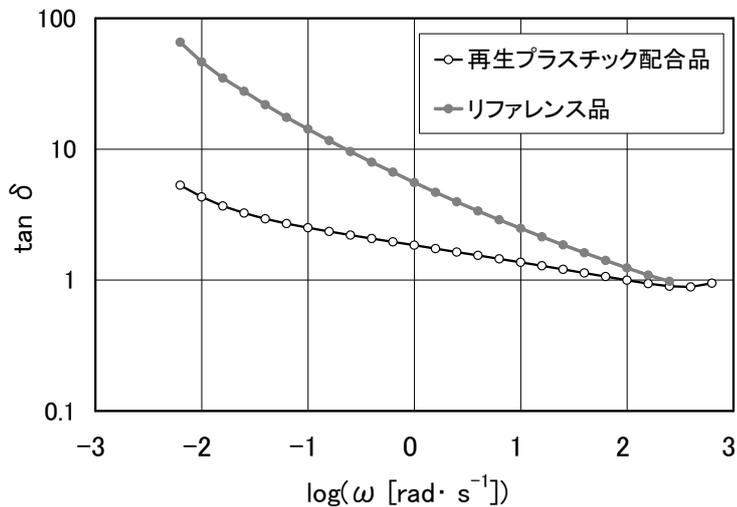


図 C.1 溶融粘弾性の測定結果から得た損失正接の角周波数依存性

リファレンス品が流動領域である低角周波数領域で、再生プラスチック配合品の損失正接はリファレンス品に比べて有意に低い値を示した。

C.3 溶融粘弾性の測定結果から得た MFR 相当値と UV 照射時間との関係

溶融粘弾性の測定結果から得た MFR 相当値と UV 照射時間との関係を図 C.2 に示す。

*1 例えば、商品名イルガフォス 1010 など。

*2 例えば、商品名イルガフォス 168 など。

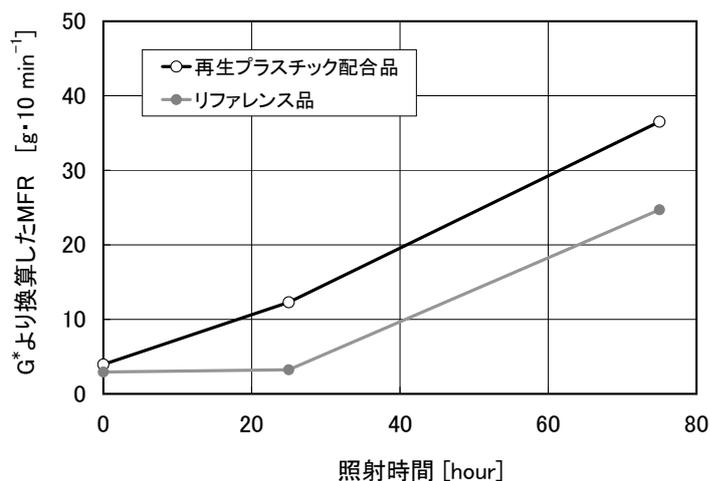


図 C.2 溶融粘弾性の測定結果から得た MFR 相当値と UV 照射時間との関係値

UV 照射 25 時間での MFR 相当値を比較すると、再生プラスチック配合品の MFR 相当値はリファレンス品より有意に高い値を示した。

C.4 再生プラスチック配合品の評価

調査対象とリファレンス品と比較して、

③ リファレンス品が流動領域である低角周波数領域で、調査対象とリファレンス品の損失正接に有意に差がある

④ UV 照射の長時間域で、溶融粘弾性の測定結果から得た調査対象の MFR 相当値がリファレンス品の値に比べて有意に高い

の 2 点を満たすことから、調査対象が再生プラスチック配合品である可能性が高いと判断できる。