

報 文

近赤外分光測定とニューラルネットワーク解析を組み合わせた
ポリエチレングレードの迅速識別佐伯 和光^{®*}, 松本 高利^{**}, 田辺 和俊^{**}, 天野 敏男^{***}Rapid discrimination of polyethylene grades by combining a near-infrared
spectra measurement and a neural network analysisKazumitsu SAEKI^{*}, Takatoshi MATSUMOTO^{**}, Kazutoshi TANABE^{**} and Toshio AMANO^{***}^{*}Toyama Industrial Technology Center, 150, Futagami-machi, Takaoka-shi, Toyama 933-0981^{**}National Institute of Materials and Chemical Research, 1-1, Higashi, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-8565^{***}Opt Research Inc., 3-1-6, Nihonbashi-Honmachi, Chuo-ku, Tokyo 103-0023

(Received 1 November 2000, Accepted 10 January 2001)

Recycling plastics is indispensable from an environmental perspective. In plastic recycling, it is required not only to discriminate among all types of plastics, but also to discriminate among all grades. For this purpose, a rapid and intact method has been developed for discriminating polyethylene grades by combining a near-infrared reflection spectra measurement and a neural-network analysis. The near-infrared spectra in the 1.1 ~ 2.2 μm wavelength region was measured five times for each sample of 6 kinds of high-density polyethylene and 8 kinds of low density-polyethylene; a total of 70 spectra were obtained. Normalized second-derivative spectral data were analyzed by a principal-component analysis, which showed a possibility to discriminate between polyethylene grades. Although only a small number of spectral data were used for training, a leave-one-out test of a neural-network analysis revealed an overall performance of 100% to discriminate high and low-density polyethylene samples. It is possible to discriminate between the grades of other plastics (*e.g.* polypropylene, polystyrene). This method is found to be useful for recycling plastics efficiently and accurately.

Keywords : polyethylene grade discrimination; neural network; near-infrared spectra.

1 緒 言

プラスチックは国内では毎年 1500 万トン以上生産されているが、近年では環境問題からそのリサイクルが必須の課題となっている。プラスチックのリサイクルにおいては、プラスチックの種類によって分別するだけでなく、再生品の特性を向上させるために、同一種類のプラスチックを、その特性すなわちグレードによって分別することも要

求されている。なぜなら、再生品はそのグレードによって価格が大きく異なるからであり、例えば高密度のポリエチレン (PE) は低密度のポリエチレンより 2 倍以上価格が高いからである。

PE はプラスチックの中でも最もはん用的であり、優れた基本物性 (機械特性, 化学的安定性, 電気絶縁性, 成形性など), 剛性のあるものから柔軟なものまで製造できる多様性, 及び低価格といった利点から, 台所用品, がん具, 日用雑貨品等の極めて広範囲にわたって使用されている。しかし, 用途によって特性の異なるものが要求されるために, 高密度ポリエチレン (HDPE), 低密度ポリエチレン (LDPE), 線状低密度ポリエチレン (LLDPE) など様々なグレードの製品が製造されている。そのため, リサイクル

^{*} 富山県工業技術センター: 933-0981 富山県高岡市二上町 150

^{**} 工業技術院物質工学工業技術研究所: 305-8565 茨城県つくば市東 1-1

^{***} オプト技研株式会社: 103-0023 東京都中央区日本橋本町 3-1-6

を推進するには、PE をグレードごとに分ける技術が非常に重要である。

これまで、PE のグレードの識別には中赤外スペクトル、核磁気共鳴 (NMR) スペクトル、示差走査熱量測定 (DSC) 融解パターンの測定などの方法が用いられてきた。しかしこれらの方法では迅速な測定は不可能であり、リサイクルを目的とした識別には適さない。最近、Shimoyama ら^{1)~3)}や Workman⁴⁾ は、近赤外、中赤外又はラマンのスペクトル測定とケモメトリックス解析を組み合わせた方法により、PE のグレードの識別を試みている。しかし、これらの測定法のうちで、リサイクルに有効で迅速な識別が可能な方法は近赤外スペクトル測定であるが、この方法により PE のグレードの識別を検討した報告は少ない。なぜなら、これまで PE のグレードの違いは、中赤外スペクトルにおいてメチル (CH_3) 基やメチレン (CH_2) 基の変角振動の領域に現れるだけであり、近赤外スペクトルではグレードの違いは明確に現れないと考えられていたからである。

しかし、近赤外スペクトル領域に PE のグレードの違いがわずかでも現れていれば、それを明確に識別できる強力な武器としてニューラルネットワークがある。著者らはこの手法を用いて、51 種類に及ぶ多種類のプラスチックを識別する方法について報告⁵⁾している。そこで本研究では、近赤外分光測定とニューラルネットワーク解析を組み合わせることにより、PE のグレード (HDPE, LDPE) を迅速に識別する方法について検討を行った。

2 方 法

2.1 試 料

試料は市販の PE のシート 14 試料 (HDPE: 6 種, LDPE: 8 種) を使用した。

2.2 測定装置

近赤外スペクトル測定にはオプト技研製 PlaScan 装置を用いた。この装置は AOTF (acousto-optical tunable filter) 分光方式を用いているので、近赤外領域 ($1.0 \sim 2.5 \mu\text{m}$) の反射スペクトルを迅速 (1 秒以内) にかつ高分解能 ($0.0005 \mu\text{m}$) で測定できる。この装置を用いて、波長 $1.1 \sim 2.2 \mu\text{m}$ 領域の 2400 点の吸光度を積算回数 20 回で測定した。

2.3 データ処理

14 種の試料についてシートの場合をかえて 5 回ずつ近赤外スペクトルを測定し、合計 70 本のスペクトルパターンデータを得た。得られた近赤外スペクトルは、試料の測定した場所によりベースライン及び強度の変動があった。例として、LDPE の試料 #1 の実測スペクトルを Fig. 1(a)

に示す。

この実測スペクトルのままでは解析に適さないので、得られた 70 本のスペクトルのデータをそろえるために、波長 $1.1 \sim 2.2 \mu\text{m}$ 領域の 2400 点の吸光度について最小値を 0, 最大値を 1 にする規格化を行い、更にノイズ除去のために、2400 点のデータを 10 点ごとに平均して 240 点のデータを作成した。このような処理を行うと、HDPE 30 本及び LDPE 40 本のデータはそれぞれほぼ同一のパターンに収束した。HDPE 及び LDPE についてそれぞれ求めた平均スペクトルを Fig. 1(b) に示す。

HDPE と LDPE のスペクトルの違いをより明確化するために、更に 240 点のデータについて二次微分スペクトルを計算した。二次微分の計算はピークの先鋭化とベースラインの傾き補正のためである。この種のデータ処理法としてはほかに MSC 法等もあるが、本研究では簡便な二次微分法を採用した。得られた二次微分スペクトルを、HDPE 及び LDPE について平均したスペクトルを Fig. 1(c) に示す。

その結果、 $1.6 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 領域において HDPE と LDPE で明確な差があることが認められた。そこで、この領域の 89 点の二次微分スペクトルデータを取り出し、最大値を 1 とする規格化を行い、以下の解析に用いた。

2.4 ソフトウェア

ニューラルネットワークのソフトウェアは富士通製 NEUROSIM/L を用い、Fujitsu FMV-6233N/A (OS: Windows 95) の上で学習を行った。この NEUROSIM/L は階層型のニューラルネットワークであり、学習にはエラーバックプロパゲーション方式が使用されている。

また、測定スペクトルの規格化及び二次微分スペクトルの算出には、Microsoft 製 Microsoft Excel 98 を使用し、主成分分析等の統計解析には、Infometrix 製の Pirouette Ver.2.6 を使用した。

2.5 ニューラルネットワークの学習

ニューラルネットワークは、入力層、中間層、出力層それぞれ 1 層からなる 3 層構造とし、入力層に各 PE の近赤外スペクトルデータを、上記のようなデータ処理を施した後入力した。本研究では HDPE と LDPE の識別を検討したので、出力層は 1 ユニットとし、PE の識別コード (HDPE: 1, LDPE: 0) を教師データとして入力して学習を行った。中間層は 3 ユニット、学習定数は $\varepsilon = 5.0$, $\alpha = 0.1$, 収束判定条件は 0.1 とした。

3 結果及び考察

3.1 主成分分析

まず、近赤外スペクトルから HDPE と LDPE の識別が

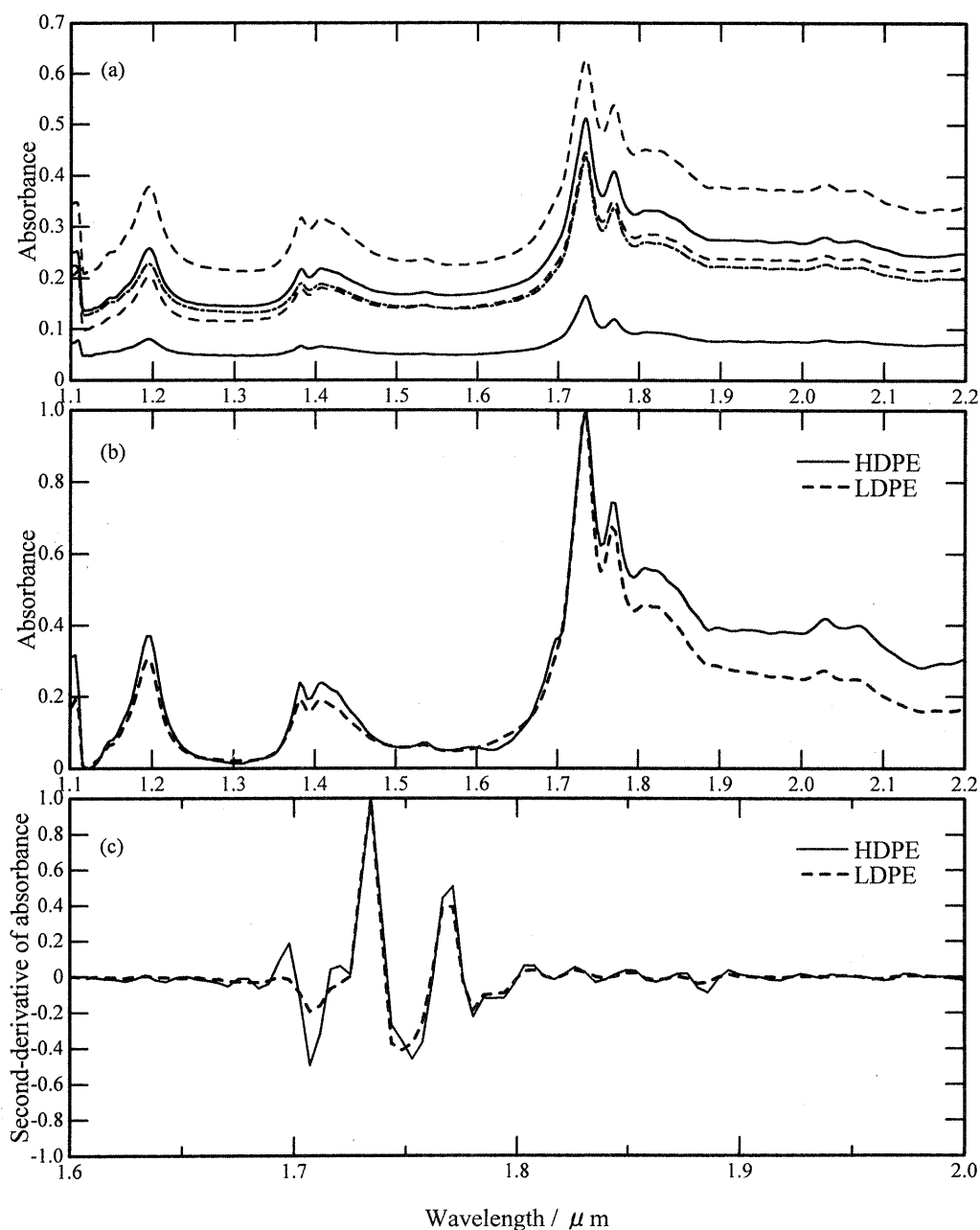


Fig. 1 Observed NIR spectra of LDPE #1 sample (a), averaged and normalized spectra of HDPE and LDPE (b), and averaged second-derivative spectra of HDPE and LDPE (c)

可能かどうかを見極めるために、70本のデータについて主成分分析を行い、データの散布状況を調べた。第1主成分を横軸に、第2主成分を縦軸に図示した結果をFig. 2(a)に示す。この図からHDPEとLDPEは明確に分離しており、近赤外スペクトルからPEのグレードが識別できると期待される。また、Fig. 2(b)にFig. 2(a)のローディングプロットを示す。この図から主成分分析では、波長1.7～1.8 μm 内のピークがHDPEとLDPEの判別に大きく関与していることがよく分かる。

3・2 ニューラルネットワークによる識別テスト

そこで次にニューラルネットワークを用いて識別テストを行った。テストはleave-one-out法で行った。すなわち、全14種類の試料のうち1種を被検試料として取り除き、残りの13種類(65本のスペクトル)のデータを用いてニューラルネットワークを学習し、学習完了後に被検試料(5本のスペクトル)をテストデータとして入力して、HDPEとLDPEの識別が的中するかどうかを判定する操作を繰り返した。

その結果、14種70本のデータについてすべての的中し、100%の的中率となり、1.6～2.0 μm 領域の近赤外スペク

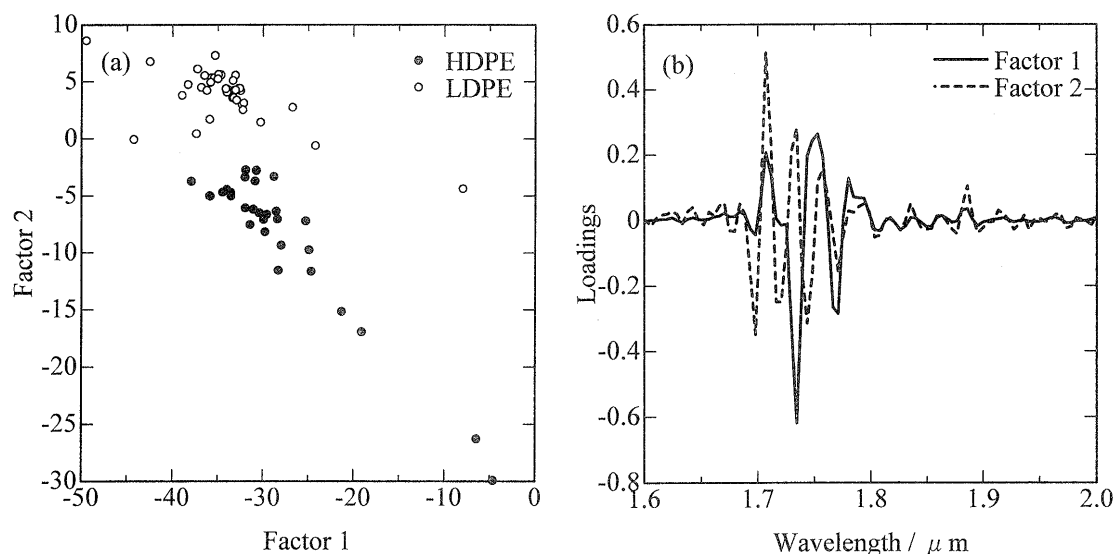


Fig. 2 Plot of principal component analysis for 70 kinds of second-derivative spectra: (a) score plot of factor 1 and factor 2; (b) loadings plot of factor 1 and factor 2

トルの二次微分データから、HDPE と LDPE を完全に識別できることが分かった。

3.3 識別に有効なピーク

次に PE の近赤外スペクトルのうちで、グレードの識別に特に有効なピークの解析を行った。そのために、ニューラルネットワークの学習結果の重みデータを解析した結果、Fig. 3 に示す 4 本のピークが PE の識別に特に有効であることが分かった。

PE の分子構造については、HDPE では側鎖の分岐が少ないのに対し、LDPE では側鎖の分岐が多いというマイクロ構造の違いがある。また、近赤外領域における吸収ピークの化学的帰属については幾つか報告されてきた¹⁾⁶⁾⁷⁾。これらの報告によると、波長範囲 1.7 ~ 1.8 μm 内に CH_2 基及び CH_3 基の伸縮振動の第一倍音のピークが存在することが分かる。しかし、正確な波長及び帰属は報告間で異なっているため、現在のところ明確になっていない。

3.4 従来法との比較

HDPE と LDPE の従来の識別には、中赤外スペクトル、NMR スペクトル、DSC 融解パターン測定等の方法が用いられる。しかしこれらの方法では迅速な測定は不可能であり、リサイクルを目的とした迅速な識別には適さない。

一方、今回用いた近赤外スペクトルでは、中赤外スペクトルほどに吸収が強くなく、倍音や結合音が適当な強度で現れるために、試料の前処理が不要であり、材料の迅速な非破壊測定に適している⁶⁾⁷⁾。

また、ニューラルネットワーク解析を用いることにより、グレードの違いによるスペクトルのわずかな違いを明

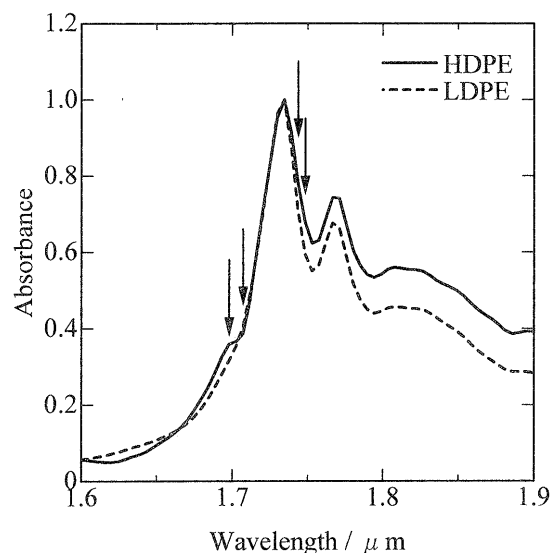


Fig. 3 Effective peaks for discrimination of HDPE and LDPE

確にとらえることが可能になった。

これまでは PE のグレードの違いは、中赤外スペクトルの CH_2 基や CH_3 基の変角振動の領域に現れるのみであり、近赤外スペクトルには明確に現れないと考えられていた。しかし、著者らは近赤外スペクトルに現れるわずかな違いを、ニューラルネットワークにより明確にとらえることにより、PE のグレードを迅速に識別する手法を開発することができた。

本研究では、近赤外分光測定とニューラルネットワーク解析を組み合わせることにより、PE のグレードを識別す

る手法について検討した。その結果、少数の学習データを用いたにもかかわらず、PE のグレードを 100% 識別できることが分かった。

本研究では PE のグレードの識別を検討したが、PE 以外のポリプロピレンやポリスチレンなどのプラスチックのグレードの識別も、本研究の方法により可能であると考えられる。

また、ニューラルネットワークの教師データに、プラスチックのグレードの種類ではなく密度のデータを入力することにより、近赤外スペクトルからプラスチックの密度を予測することも可能であると考えられる。

更に、単にプラスチックのグレードの識別だけでなく、試料ごとの異同識別も可能であると考えられる。

本研究に用いた近赤外スペクトル測定装置は極めて小型で廉価であり、かつ極めて迅速に識別を行うことができるので、廃棄物処理現場で利用可能な実用的な装置の開発も可能であり、本研究の手法はプラスチックのマテリアルリ

サイクルに貢献すると考えられる。

(2000 年 9 月, 日本分析化学
会第 49 年会にて一部発表)

文 献

- 1) M. Shimoyama, T. Ninomiya, K. Sano, Y. Ozaki, H. Higashiyama, M. Watari, M. Tomo: *J. Near Infrared Spectrosc.*, **6**, 317 (1998).
- 2) K. Sano, M. Shimoyama, M. Ohgane, H. Higashiyama, M. Watari, M. Tomo, T. Ninomiya, Y. Ozaki: *Appl. Spectrosc.*, **53**, 551 (1999).
- 3) 下山昌彦, 甘利 徹, 神谷妙子, 佐藤春美, 二宮敏男, 尾崎幸洋: 日本分析化学会第 49 年会講演要旨集, p. 117 (2000).
- 4) J. J. Workman, Jr.: *Spectrosc. Lett.*, **32**, 1057 (1999).
- 5) 松本高利, 田辺和俊, 佐伯和光, 天野敏男, 上坂博亨: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **48**, 483 (1999).
- 6) 尾崎幸洋, 河田 聡: “近赤外分光法”, (1996), (学会出版センター).
- 7) 岩元睦夫, 河野澄夫, 魚住 純: “近赤外分光法入門”, (1994), (幸書房).

要 旨

プラスチック廃棄物のリサイクル技術向上のために、近赤外分光測定とニューラルネットワーク解析を組み合わせて、ポリエチレンのグレードを迅速に識別する手法を検討した。高密度ポリエチレン 6 種類, 低密度ポリエチレン 8 種類の試料について、波長 1.1~2.2 μm 領域の近赤外反射スペクトルを測定した後、二次微分処理を行い、主成分分析でグレードの識別が可能かどうか検討した。更に 3 層構造のニューラルネットワークでバックプロパゲーション法にて学習を行い、leave-one-out 法による識別テストを行った。その結果、少数の学習データを用いたにもかかわらず、高密度ポリエチレンと低密度ポリエチレンを完全に識別できることが分かった。