

研究ノート

ポリエチレン・ポリプロピレン樹脂における混合比の測定

村松圭介*¹、棚橋伸仁*²、船越吾郎*¹

Measurement of a Mixture Ratio of Polyethylene and Polypropylene

Keisuke MURAMATSU*¹, Nobuhito TANAHASHI*² and Goro FUNAKOSHI*¹Research Support Department*^{1,2}

ポリエチレン(PE)とポリプロピレン(PP)の混合樹脂の混合比を、赤外分光(IR)法、示差走査熱量分析(DSC)法、核磁気共鳴(NMR)法の3手法で測定した。NMR法では誤差5%以下の精度で混合比を算出することができたが、IR法及びDSC法は測定試料のグレードの違いにより7%程度の誤差が生じ、グレード未知の試料の測定に適さないことが分かった。

1. はじめに

ポリエチレン(以下、PE)とポリプロピレン(以下、PP)はプラスチックの国内生産量で1,2位を占め、軽さ、耐水性、耐薬品性を持ち、加工性にも優れた材料である。さらに、PEとPPを比較すると、PEは加工が容易で耐候性が高く、PPは機械的強度や耐熱性が高い。この強度や加工性をコントロールするため、PEとPPは混合して用いられることがある。PEとPPを混合する割合に応じて物性も変化するため、その混合比の測定に関する需要は高い。今回、混合比の測定に従来から用いられている赤外分光(IR)法、示差走査熱量分析(DSC)法、核磁気共鳴(NMR)法により混合比既知のサンプルを測定し、そのデータの精度について検証した。また、グレードの異なる2種類の樹脂の測定結果を比較し、原料未知の試料測定に適用可能か検討した。

2. 実験方法

2.1 測定サンプルの作製

熔融混練機を用い、200℃で10分間、以下の材料を混練した。PPとPEは、それぞれメルトマスフローレート(一定荷重・一定温度における熔融押出速度)が約10倍異なる2種類のグレードを選んだ。

PE原料：ハイゼックス 5000S(株プライムポリマー製)

ハイゼックス 2100J(株プライムポリマー製)

PP原料：ノバテック EA9(日本ポリプロ(株)製)

ノバテック SA3A(日本ポリプロ(株)製)

このうち、ハイゼックス 5000Sとノバテック EA9の比較的硬いグレードの組み合わせ(以下樹脂A)、ハイゼックス 2100Jとノバテック SA3Aの比較的柔らかいグレードの組み合わせ(以下樹脂B)でそれぞれ混練した。

作製した試料の重量混合比：

PP/PE=90/10,80/20,70/30,60/40,50/50,30/70,10/90

2.2 赤外分光(IR)法による測定

試料を200℃で30秒間熱プレスし、薄膜状にした。その試料を、赤外分光光度計(日本分光(株)製 FT/IR-4100)を用いて透過法で測定した。

PE由来の719cm⁻¹のピークとPP由来の841cm⁻¹または973cm⁻¹のピークの高さを比較し、検量線を作成した。

2.3 示差走査熱量分析(DSC)法による測定

熱分析装置(株TAインスツルメント製 Q20)を用い、以下の条件に従って測定を行った。

温度：40℃→180℃→80℃→180℃

昇降温速度：5℃/min

結晶化の条件を統一するため、一旦溶解した後一定条件で凝固させ、最後の80℃→180℃の区間を解析した。

2.4 核磁気共鳴(NMR)法による測定

核磁気共鳴装置(日本電子(株)製 ECA-600)を用い、¹H-NMR測定を行った。

溶媒：1,1,2,2-テトラクロロエタン-d₂

測定温度：130℃

3. 実験結果及び考察

3.1 IR法

今回の実験の代表的な結果を図1に示す。

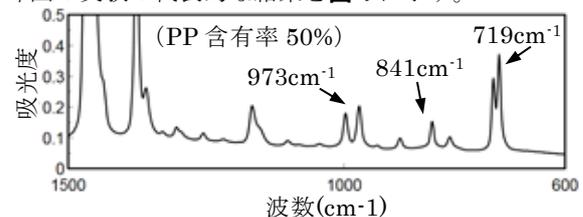


図1 IRスペクトル(樹脂A)

*¹ 共同研究支援部 計測分析室 *² 共同研究支援部 計測分析室 (現瀬戸窯業技術センター)

各サンプルの測定データから、検量線を図2のとおり作成した。PPのピークは841cm⁻¹と973cm⁻¹どちらのピークを用いても、直線近似することができた。この検量線から逆算した混合比は誤差3%以下だった。

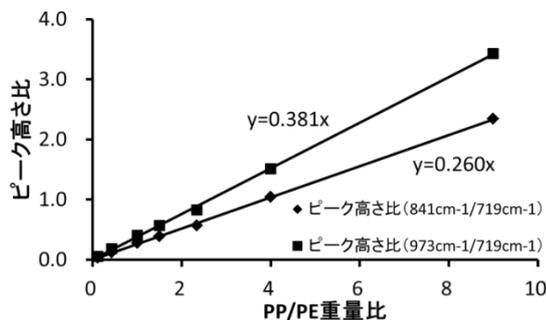


図2 IR 検量線(樹脂A)

樹脂のグレードの違いが検量線に影響を与えるか検証した結果を図3に示す。PPのピークとして841cm⁻¹と973cm⁻¹を用いた場合のいずれも樹脂Aと樹脂Bの検量線の傾きの差は10%以上あった。これにより別の樹脂の検量線を用いると最大7%程度の誤差が出ることが分かり、今回の方法では1つの検量線であらゆるサンプルの混合比を得ることは困難と分かった。

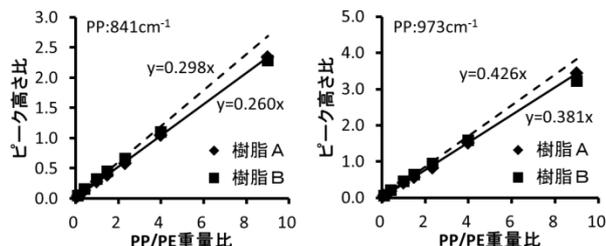


図3 IR 検量線樹脂比較(樹脂A:実線、樹脂B:破線)

3.2 DSC 法

今回の実験の代表的な結果を図4に示す。PEの融解による吸熱ピークが約130℃に、PPの融解による吸熱ピークが約160℃に現れている。

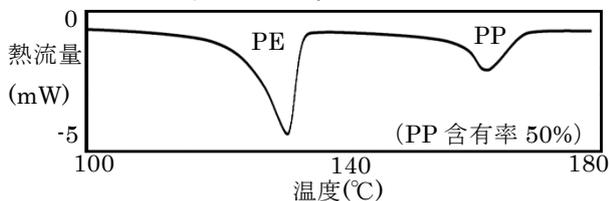


図4 DSC 測定結果(樹脂A)

融点における吸熱ピークの面積は各成分の融解熱に相当する。この値を用いて、図5のとおり検量線を引いた。検量線から逆算した混合比の誤差は3%以下であったが、樹脂Aと樹脂Bを比較すると検量線の傾きに10%程度の差が見られ、IR同様検量線の統一は困難と分かった。

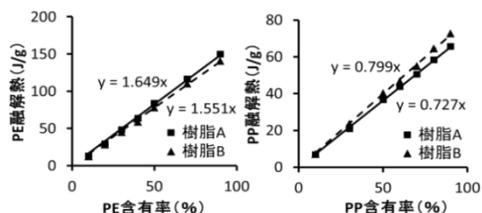


図5 DSC 検量線樹脂比較(樹脂A:実線、樹脂B:破線)

3.3 NMR 法

今回の実験の代表的な結果を図6に示す。1.3ppmにPEの大きな1本のピークが、0.9ppm, 1.3ppm, 1.6ppmにPPの分裂したピークが見られた。

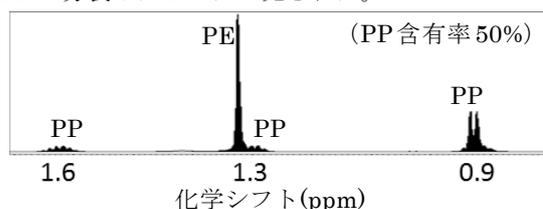


図6 NMR 結果(樹脂A)

ピークの面積は水素原子の数に比例するため、1.6ppmのピーク(PPの1水素)と1.3ppmのピーク(PEの全水素とPPの1水素)の面積比からPPとPEの比を求めることができる。これらのピークの面積比及びそれから算出した混合比は表1のとおり。検量線を利用せず直接混合比を算出することができた。また、樹脂A・樹脂Bの違いに関わらず混合比を誤差5%以下の精度で測定できた。

表1 NMR ピーク面積比

PP/PE	ピーク面積比 (1.3ppm/1.6ppm)		PP/PE 計算値	
	樹脂A	樹脂B	樹脂A	樹脂B
90/10	1.59	1.63	91/9	90/10
70/30	3.64	3.46	69/31	71/29
50/50	6.56	6.49	52/48	52/48
30/70	17.9	12.7	26/74	34/66
10/90	52.6	47.6	10/90	11/89

これまでの結果から、原料樹脂が不明なサンプルではNMR法による測定で最も精度の高い結果が得られると考えられる。

4. 結び

この研究により、NMR法でのPP/PE混合比測定は誤差5%以下の精度で可能であることが明らかになった。また、IR法やDSC法では原料のグレードによって検量線の傾きが異なり、測定値に最大7%程度の誤差が出ることが判明した。