

## ノート

## ラマン分光法の高分子分析への応用

木村 久美, 柴田 正志, 赤崎 哲也, 山崎 幸彦, 熊沢 勉\*

## Application of FT-Raman spectrometry to polymer analysis

Kumi KIMURA, Masashi SHIBATA, Tetsuya AKASAKI, Yukihiko YAMAZAKI, Tsutomu KUMAZAWA

\*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance

531 Iwase, Matsudo-shi, Chiba-ken, 271-0076 Japan

Polymers are divided into two categories in Chapter 39 of the Harmonized System. One is homopolymers, and the other is copolymers (or polymer blends).

As the expression "copolymers" covers all polymers in which no single monomer unit contributes 95% or more by weight to the total polymer content, it is necessary to determine the monomer content to classify.

Determination of ethylene content in propylene/ethylene copolymer was examined by FT-Raman spectrometry.

The four peaks at  $2840\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{CH}_2$ ),  $2953\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{CH}_3$ ),  $1436\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$ ) and  $1459\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_3$ ) were selected as characteristic peaks for quantitative analysis.

It was found that there is a good relationship between the intensity ratio ( $2840\text{ cm}^{-1} / 2953\text{ cm}^{-1}$  and  $1436\text{ cm}^{-1} / 1459\text{ cm}^{-1}$ ) and ethylene contents.

## 1. 緒 言

関税定率法別表関税率表第 39 類注 4 によると、「共重合体」とは、重合体の全重量の 95%以上を占める一の単量体ユニットを有しないすべての重合体をいう、と定められている。

ポリプロピレンの場合、プロピレンの含有量が 95%以上の場合は、ポリプロピレンホモポリマーとして 3902.10 項に分類され、税率は、基本で 25.60 円 / KG の従量税になる。また、プロピレンの含有量が 95%未満の場合は、プロピレンの共重合体として 3902.30 項に分類され、税率は、基本で 4.1%の従価税になる。このため、プロピレンの共重合体の場合、その共重合比が 5%未満か以上かが重要になる。

従来、このような共重合比の測定については、 $^{13}\text{C}$ -NMR 法が用いられており、ブロック共重合体、ランダム共重合体の区別なく測定している状況にある。しかしながら、 $^{13}\text{C}$ -NMR 法は重ベンゼン、重ジクロロベンゼン等の重溶媒を使用しなければならず、溶媒のコストが非常にかかることや、測定方法として非ゲートッドデカップルパルス法 (NNE 法) を用いているため測定が非常に時間がかかるなどの問題がある。

また、税関においては、参考分析法 34 “赤外法による共重合比の測定” に従い共重合比を決定することとなっているが、プロピレン / エチレン共重合体の場合、参考分析法に記載されている  $\text{CH}_2$  連鎖による  $720\text{ cm}^{-1}$  の吸収がランダム共重合体には現れないため、ブロック共重合体にしか適用することが出来ない。従って、参考分析法を用いる場合、当該プロピレン / エチレン共重合体が、ブロック共重合体かランダム共重合体かを判別する必要がある。また赤外吸収スペクトルや NMR スペクトルを測定する際には、フィルム化等面倒な前処理を必要とする。

これに対しラマンスペクトルの測定は、試料をそのままの状態 (粒状物) で行うことができるという点で注目され、より簡便かつ迅速な分析が期待される。

そこで、ラマン分光法において、プロピレン / エチレン共重合体の共重合比の決定について検討したところ、2, 3 の知見が得られたので報告する。

\*大蔵省関税中央分析所 〒271-0076 千葉県松戸市岩瀬 531

## 2. 実験

### 2.1 試料

プロピレン/エチレン共重合体

ブロック共重合体サンプル: 3種類 ( ~ )

ランダム共重合体サンプル: 6種類 ( ~ )

### 2.2 装置及び測定条件

#### 2.2.1 赤外吸収スペクトル

装置: 日本分光 FT-IR 300 E

測定条件: 積算回数 50 回, 分解能 4 cm<sup>-1</sup>

#### 2.2.2 ラマンスペクトル

装置: ニコレ IR Spectrometer Magna760/FT-Raman Module

測定条件: 積算回数 200 回, 分解能 4 cm<sup>-1</sup>, レーザーパワー 1 W

#### 2.2.3 <sup>13</sup>C-NMR スペクトル

装置: 日本電子 Lambda-NMR 500 N

測定条件: 積算回数 2400 回, 温度 130 , パルス間隔 27sec.

### 2.3 測定方法

#### 2.3.1 赤外吸収スペクトル

ブロック共重合体サンプルを, 加熱・加圧によりフィルムを作成し, 上記の条件でその測定用フィルムの赤外吸収スペクトルを測定した。

選択ピークとして, CH<sub>2</sub> 横揺れ振動に由来する 720 cm<sup>-1</sup> と CH<sub>3</sub> 横揺れ振動に由来する 970 cm<sup>-1</sup> を選び, Fig. 1 に示したようにベースラインを引き, 各ピークの頂点からベースラインまでの距離を吸光度 D<sub>970</sub>, D<sub>720</sub> とし, 吸光度比 (D<sub>720</sub>/D<sub>970</sub>) を算出した。

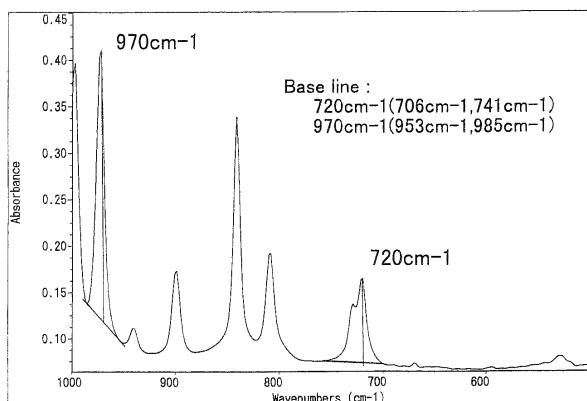


Fig.1 IR spectrum of propylene/ethylene block copolymer

#### 2.3.2 ラマンスペクトル

試料をそのままの状態 (粒状物) で, サンプルホルダーに挿入し, 上記の条件でラマンスペクトルを測定した。

#### 2.3.3 <sup>13</sup>C-NMR スペクトル

試料を重ベンゼン/ジクロロベンゼン (1:3) 溶媒に溶か

し上記の条件で <sup>13</sup>C-NMR スペクトルを測定した。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 <sup>13</sup>C-NMR による共重合比の決定

今回用いた 9 種類のサンプルについて <sup>13</sup>C-NMR スペクトルを測定し, 得られたスペクトルをブロック共重合体及びランダム共重合体それぞれについて Fig. 2 ~ 3 のように帰属し, プロピレンとエチレンの共重合比を決定した (Table 1)。以後の実験においては, この測定結果をもとに比較検討することとする。

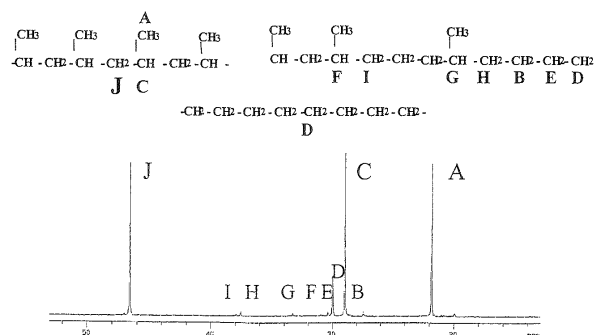


Fig.2 <sup>13</sup>C-NMR spectrum of propylene/ethylene block copolymer

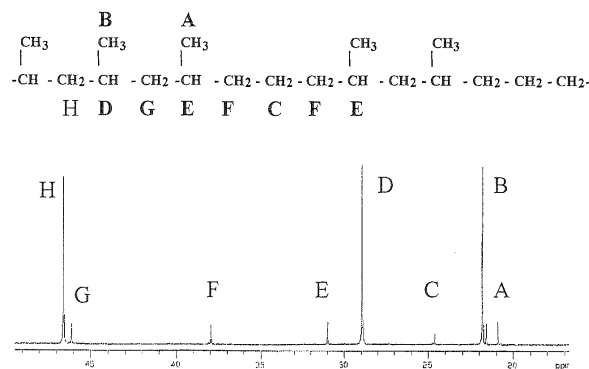


Fig.3 <sup>13</sup>C-NMR spectrum of propylene/ethylene random copolymer

Table1 Content of ethylene in samples determined by <sup>13</sup>C-MNR

Block copolymer			
	Sample I	Sample II	Sample III
Content (wt%)	5.39	8.21	13.5

Random copolymer						
	Sample IV	Sample V	Sample VI	Sample VII	Sample VIII	Sample IX
Content (wt%)	1.76	2.17	3.02	1.46	2.72	3.01

### 3.2 赤外法による定量

各ブロック共重合体サンプルの  $720\text{ cm}^{-1}$  と  $970\text{ cm}^{-1}$  の吸光度比の平均値とエチレンとプロピレンの重量比との関係を Fig. 4 に示す。この結果、相関係数が  $0.9999$  の良好な検量線が得られ、ブロック共重合体において  $^{13}\text{C}$ -NMR 法と赤外法は良好な相関関係があるといえる。

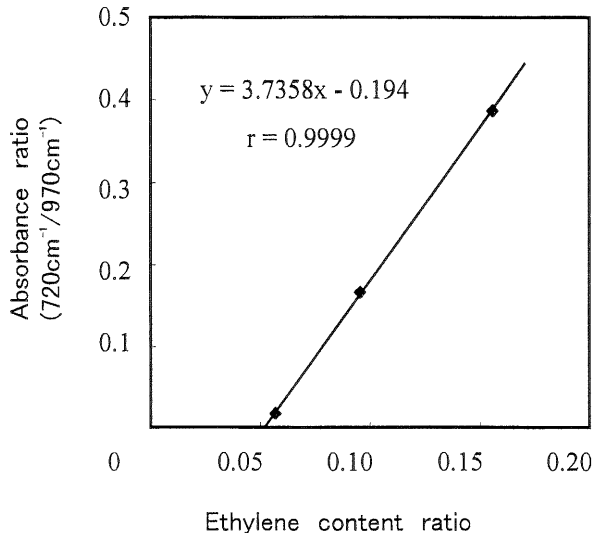


Fig.4 Calibration curve for propylene/ethylene block copolymer  
(Relationship between absorbance ratio and ethylene content ratio)

### 3.3 ラマンスペクトルの解析及びラマン法による定量

#### 3.3.1 $2800\text{ cm}^{-1}$ から $3000\text{ cm}^{-1}$ のバンドの利用による定量性の検討

まずプロピレン/エチレン共重合体のラマンスペクトルを Fig. 5 に示す。

$2800\text{ cm}^{-1}$  から  $3000\text{ cm}^{-1}$  のバンドは、エチレン/オクテン 1 共重合体で定量性のあることがすでに報告されている。<sup>1)</sup>

$2880\text{ cm}^{-1}$  のバンド強度が一定になるようにスペクトルの大きさを補正し、各試料のスペクトルを重ね書きしたところ、 $2840\text{ cm}^{-1}$  の  $\text{CH}_2$  の対称伸縮振動に由来するバンドと  $2953\text{ cm}^{-1}$  の  $\text{CH}_3$  の縮重伸縮振動に由来するバンドの強度がプロピレンとエチレンの共重合比により異なることが確認できる (Fig. 6)。

そこで  $2840\text{ cm}^{-1}$  と  $2953\text{ cm}^{-1}$  のバンド強度について Fig. 7 に示した方法で求め、その強度比 ( $I_{2840} / I_{2953}$ ) を算出し、各分析試料 ( ) のバンド強度比の平均値とエチレンの重量割合との関係をグラフ上にプロットした (Fig. 8)。この結果、ブロック共重合体サンプル及びランダム共重合体サンプルともに、相関係数が  $0.9984$  及び  $0.9994$  の検量線が得られた。よって、 $2800\text{ cm}^{-1}$  から  $3000\text{ cm}^{-1}$  のバンドを用いた場合、ブロック共重合体及びランダム共重合体それぞれについて独立して定量性があるといえる。

従って、 $2840\text{ cm}^{-1}$  と  $2953\text{ cm}^{-1}$  のバンドからプロピレン/エチレンの共重合比を求める場合は、分析するサンプルがブロック共重合体かランダム共重合体かを確認する必要がある。

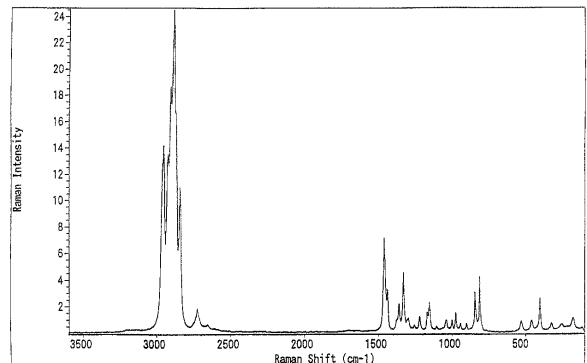


Fig.5 Raman spectrum of propylene/ethylene copolymer

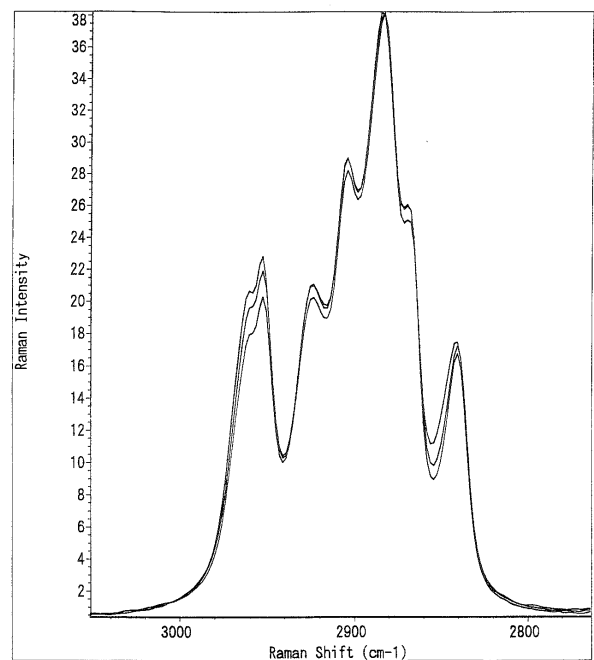


Fig6 Raman spectrum of propylene/ethylene copolymer

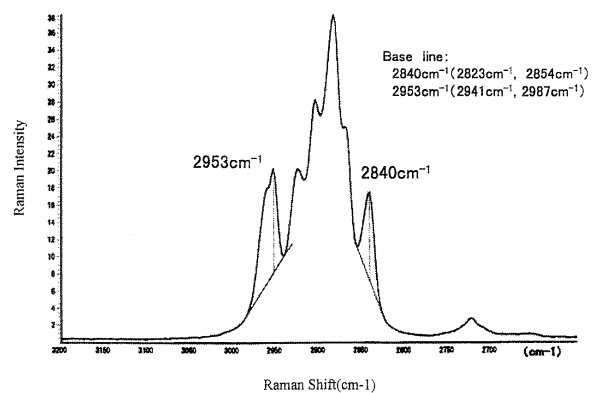


Fig.7 Raman spectrum of propylene/ethylene copolymer

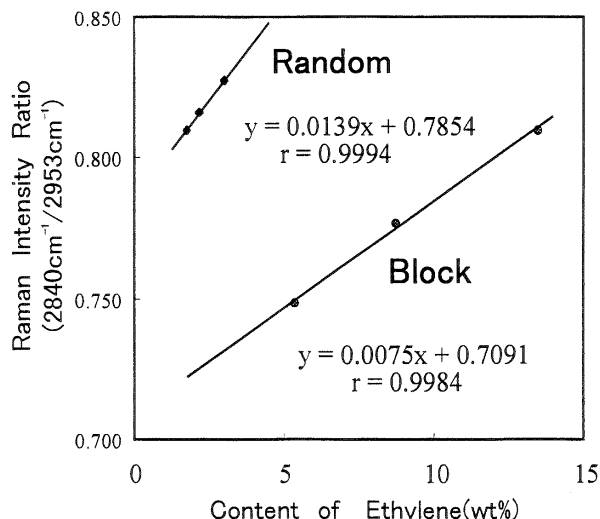


Fig. 8 Calibration curve for propylene/ethylene copolymer (Relationship between Raman intensity ratio and content of ethylene)

### 3.3.2 1400 cm<sup>-1</sup> から 1500 cm<sup>-1</sup> のバンドの利用による定量性の検討

次に 1400 cm<sup>-1</sup> から 1500 cm<sup>-1</sup> のバンドを用いて定量性を検討した。

1436 cm<sup>-1</sup> のバンドは CH<sub>2</sub> のはさみ振動に由来するものであり、赤外吸収スペクトルでは確認できないが、ラマンスペクトルでは確認することができる。

2880 cm<sup>-1</sup> 付近のバンド強度が一定になるようにスペクトルの大きさを補正し、各試料のスペクトルを重ね書きしたところ、1436 cm<sup>-1</sup> の CH<sub>2</sub> のはさみ振動に由来するバンドと 1459 cm<sup>-1</sup> の CH<sub>3</sub> の縮重変角振動に由来するバンドの強度が、プロピレンとエチレンの重量比により異なることが確認できた (Fig. 9)。

そこで 1436 cm<sup>-1</sup> と 1459 cm<sup>-1</sup> のバンド強度について Fig. 10 に示した方法で求め、その強度比 ( $I_{1436} / I_{1459}$ ) を算出し、各分析試料のバンド強度比の平均値とエチレンの重量割合との関係をグラフ上にプロットした。この結果、ブロック共重合体サンプル ( ) とランダム共重合体サンプル ( ) は同一直線上にのり、相関係数が 0.9997 の検量線が得られた (Fig. 11)。しかし、ランダム共重合体サンプル ( ) は、この直線上にはのらず、相関係数が 0.9952 の独立した検量線が得られた (Fig. 12)。

この原因の1つとして、ポリマーの構造不規則性 (触媒系の違いや重合条件の違いによるプロピレン/エチレンランダム共重合体のプロピレン連鎖中に存在するエチレンの孤立、ダイアッド、トリアッド以上の含有量変化) の影響が考えられる。エチレンの孤立、ダイアッド、トリアッド以上では <sup>13</sup>C-NMR のケミカルシフトが異なることが報告されている。<sup>23)</sup> このため NMR で共重合比の確定する場合、厳密にはこれらの各ピークを全て検出し、定量計算を行うことが望ましい。しかし、エチレンの重量割合が低い場合、孤立エチレンに比べダイアッド、

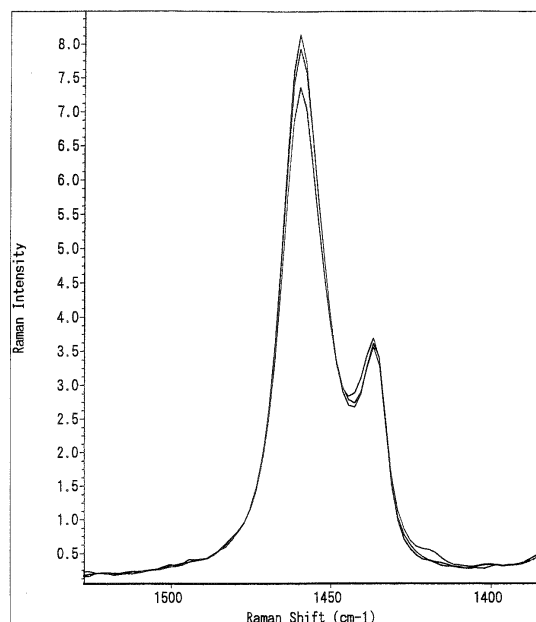


Fig. 9 Raman spectrum of propylene/ethylene copolymer

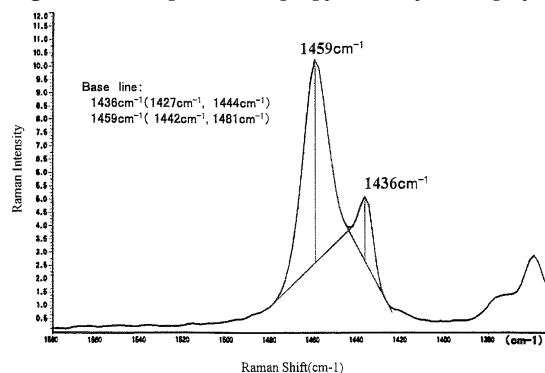


Fig. 10 Raman spectrum of propylene/ethylene copolymer

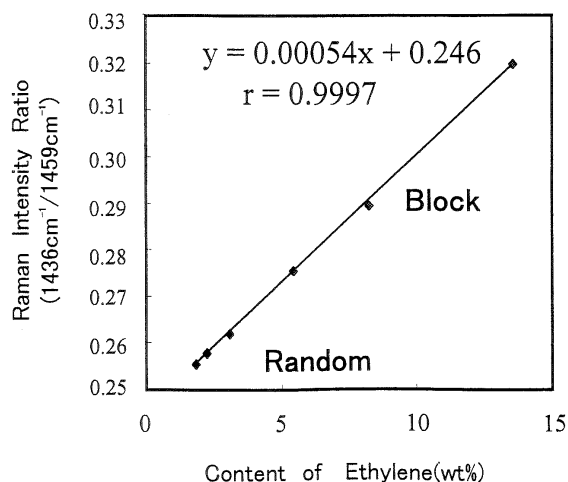


Fig. 11 Calibration curve for propylene/ethylene copolymer (Relationship between Raman intensity ratio and content of ethylene)

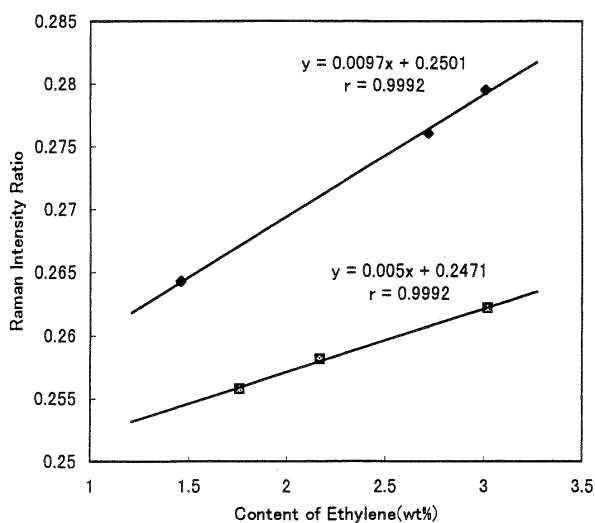


Fig.12 Calibration curve for propylene/ethylene random copolymer  
(upper ; sample ~IX, under ; sample ~)

トリアッド以上のエチレン含有量は低く、これらを定量するためには測定する際にかなりの積算回数を必要とする。今回用いた測定条件では、エチレンの重量割合が低い場合のプロピレン連鎖中に存在するエチレンのダイアッド、トリアッド以上のピークを検出することはできなかった。従って、ランダム共重

合体においては  $^{13}\text{C}$ -NMR 法の測定条件についても検討する必要がある。

#### 4. 要 約

今回、ラマン法を用いたプロピレン/エチレン共重合体の共重合比の決定方法について検討した。2840  $\text{cm}^{-1}$  と 2953  $\text{cm}^{-1}$  のバンド強度比及び 1436  $\text{cm}^{-1}$  と 1459  $\text{cm}^{-1}$  のバンド強度比とエチレンの重量割合は、ブロック共重合体、ランダム共重合体それぞれについて良好な相関関係を示した。特に 1436  $\text{cm}^{-1}$  と 1459  $\text{cm}^{-1}$  のバンド強度比とエチレンの重量割合は、ブロック共重合体、ランダム共重合体の区別なく良好な相関関係があることを示した。そして、エチレンの重量割合が5%以下又は5%を超えると考えられるバンド強度比 ( $I_{1436} / I_{1459}$ ) の領域が明らかかなことから、関税分類における一次スクリーニング法として有用な方法と考えられる。

しかし、NMR 法における問題点や今回使用した試料の共重合比の範囲が狭い点 (ブロック共重合体は5%以上のみ、ランダム共重合体は5%以下のみ) 及びエチレンの重量割合が5%前後の場合における分析方法などについては、今後検討を要するものと考えられる。

(謝辞)

実験にあたり、貴重な標準品を提供して頂いた出光石油化学株式会社(研究所)の田中氏に深く感謝致します。

#### 文 献

- 1) 浦本武彦, 関千賀子, 片岡憲治, 有銘政昭; 本誌 37, 41 (1998)
- 2) 日本分析化学会 / 高分子分析研究懇談会編; 新版高分子分析ハンドブック, 紀伊國屋書店
- 3) 大沢全裕; 第1回高分子分析討論会講演要旨集 65 (1996)