

赤外全反射吸収測定法(ATR 法)による エチレン系及びプロピレン系共重合体単量体ユニットの定量

田中 聰司*，武内 伸代*，竹元 賢治*，中村 文雄*

**Determination of Monomer Content in Ethylene Copolymers and Propylene Copolymers
by Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Spectrometry Method (ATR Method)**

Satoshi TANAKA*, Nobuyo TAKEUCHI*, Kenji TAKEMOTO*, Fumio NAKAMURA*

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance

6-3-5, Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-0882 Japan

We investigated a simple and rapid method for determination of butene-1 content in ethylene-butene-1 copolymer and ethylene content in polypropylene (block copolymer of ethylene) by Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Spectrometry (ATR method). The relationship between the absorbance ratio due to a single monomer unit and their contents in copolymer exhibited good linearity, and the content of monomer units determined by the ATR method closely corresponded with that determined by the NMR method. It was found that this method could be used to determine the monomer content in ethylene-butene-1 copolymer and polypropylene (block copolymer of ethylene) simply and rapidly.

赤外全反射吸収測定法(ATR 法)を用いて、エチレン - プテン-1 共重合体中のブテン-1 ユニット、ポリプロピレン(エチレンとのプロック共重合体)中のエチレンユニットの簡便かつ迅速な定量法を検討した。単量体ユニットに由来する吸光度比とその共重合体中の重量比との間に、良好な直線性を示す相関関係が得られた。また ATR 法による定量値と NMR 法による定量値を比較したところ、おおむね一致した。ATR 法は、エチレン - プテン-1 共重合体中のエチレンユニット、ポリプロピレン(エチレンとのプロック共重合体)中のプロピレンユニットの重量割合を迅速かつ、簡便に測定する方法になり得ることがわかった。

1. 緒 言

エチレン系及びプロピレン系の共重合体は、単量体ユニットが 95% 以上のものと、95% 未満のものでは、異なる税番に分類され、税率格差が生じる。そのため、共重合体の単量体のユニットの定量が必要になっている。

従来、それらの単量体ユニットの定量は、核磁気共鳴法(NMR 法) 又は赤外吸収分光法(IR 法) により行われてきた。NMR 法は、標準品が不要な絶対法であるが、高温で長時間測定が必要であり、また測定装置が高額である。IR 法は、試料の前処理が必要であり、また定量値がフィルム厚による影響を受けるので、厚み等の補正が必要であることが報告されている¹⁾²⁾。

今回用いた、全反射吸収測定法(ATR 法)は、IR 法の測定手

法の一つであるが、従来の透過法とは異なり、反射スペクトルを測定する方法である。KRS-5、ZnSe、Ge など赤外域で透明で屈折率の高い媒質を試料に密着させて、臨界角よりも大きな入射角で赤外光を高屈折率媒質に入射すると界面で全反射が生じる。全反射が生じるとき、光は、界面で反射するのではなく、ある深さだけ試料側に入り込んでから全反射する。このとき赤外吸収のある領域では、試料の吸収の強さに応じて強度が落ちるので、全反射スペクトルは、透過法とほとんど同様なスペクトルが得られる。

多重反射 ATR 法を用いた材質及び表面分析については、佐藤ら³⁾が報告しているが、1 回反射 ATR 測定装置は、媒質との密着が悪く測定しにくかった粗面や湾曲した固体試料などの測定が簡便かつ感度良く測定可能になり、ATR 法での定量分析が可能になった。この装置は、現在各税關に配備されているフーリエ変換型赤外分光光度計(FT-IR)に設置可能である。

そこで今回、一回反射 ATR 測定装置を用いて、ATR 法によるエチレン - プテン-1 共重合体中のブテン-1 ユニット、ポリプロピレン(エチレンとのプロック共重合体)中のエチレンユニットの定量を検討したので報告する。

2. 実 験

2.1 試 料

標準試料：エチレン - プテン-1 共重合体

(ブテン-1 含有率 3.7% , 4.4% , 6.4% , 10.4%)

ポリプロピレン(エチレンとのブロック共重合体)

(エチレン含有率 4.5% , 7.1% , 8.2% , 13.3%)

測定試料：関税中央分析所にて NMR 法により測定した輸入品

エチレン - プテン-1 共重合体 14 検体

ポリプロピレン(エチレンとのブロック共重合体) 12

検体

2.2 装置及び条件

フーリエ変換型赤外分光光度計：NEXUS 670 (Nicoret 社製)

積算回数：32 回

分解能 : 4 cm^{-1}

一回反射 ATR 測定装置：ダイヤモンドマイクロ ATR DuraScope
(株)エス・ティ・ジャパン社製)

2.3 実験

2.3.1 赤外吸収スペクトルの測定と吸光度比の算出

2.3.1(1)エチレン - プテン-1 共重合体

標準品について、1回反射 ATR 装置により、ペレット状のまま、赤外吸収スペクトルを5回測定した。吸収特性ピークとして、 1463 cm^{-1} (CH₂: エチレンとブテン-1 に由来) と、 1378 cm^{-1} (CH₃: ブテン-1 に由来) を選択した。

選択したピークに対し、Fig.1 に示した様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として求め、それらの比を吸光度比とした。

2.3.1(2)ポリプロピレン(エチレンとのブロック共重合体)

標準品について、1回反射 ATR 装置により、ペレット状のまま、赤外吸収スペクトルを5回測定した。吸収特性ピークとして、 974 cm^{-1} (プロピレンに由来) と、 721 cm^{-1} (エチレンに由来) を選択した。

選択したピークに対し、Fig.2 に示した様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として求め、それらの比を吸光度比とした。

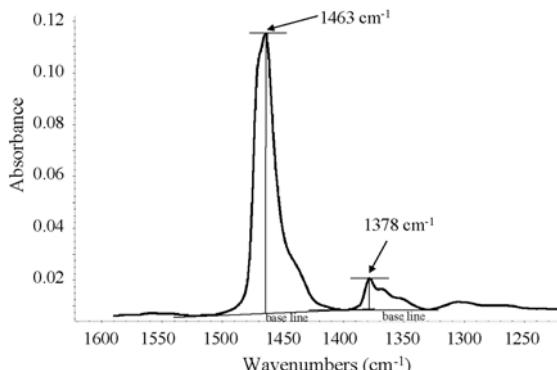


Fig. 1 Infrared spectrum of ethylene/butane-1 copolymer

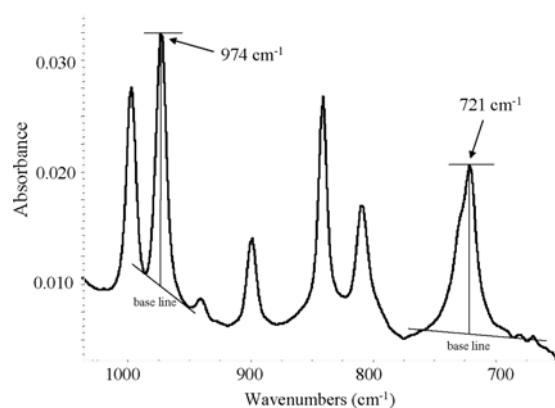


Fig. 2 Infrared spectrum of polypropylene (block copolymer of ethylene)

2.3.2 検量線の作成

標準品の各濃度の吸光度比の5回の平均値を用いて、検量線を作成した。

2.3.3 測定試料の定量

測定試料について、標準試料と同様にスペクトルを測定し、吸光度比を算出し、上記検量線を用いて、各単量体ユニットの定量を行った。

3.結果及び考察

3.1 エチレン - プテン-1 共重合体

3.1.1 赤外吸収スペクトルの繰り返し精度及び検量線の作成

ATR 法を用いて固体試料の定量分析を行うとき注意が必要なのは、再現性を得るために ATR 結晶と試料との密着具合を合わせることである。密着具合は、結晶と試料との間にあらわすか隙間の量や隙間の大きさであるため、吸光度比に影響を及ぼしてしまう。そのため、密着具合を合わせるために、内部基準ピークを用いて、その吸光度を合わせることが重要である⁴⁾。

そこで今回、試料の濃度変化による吸光度の変化が少ないと考えられる、エチレンとブテン-1 両方に由来する 1463 cm^{-1} を基準ピークに用い、その吸光度が 0.107 程度になる様に、押し付け強度を調整し、赤外吸収スペクトルを測定した。

標準試料 4 検体について、各濃度の吸光度比の測定結果を Table1 に示した。吸光度比の繰り返し精度は、いずれも CV < 5% (n=5) で良好であると考えられる。

次に、各濃度の吸光度比を用いて作成した検量線を Fig.3 に示した。ブテン-1 含有率とこれらの濃度の吸光度比の相関係数 R² は、0.9994 と良い相関関係が得られた。

Table 1 Repeatability of absorbance ratio ($1378\text{ cm}^{-1}/1463\text{ cm}^{-1}$) on each contents of butene-1

	Content of butene-1 (%)			
	3.7	4.4	6.4	10.4
1	0.0500	0.0576	0.0814	0.1250
2	0.0523	0.0592	0.0837	0.1174
3	0.0497	0.0597	0.0789	0.1140
4	0.0516	0.0592	0.0796	0.1128
5	0.0524	0.0560	0.0760	0.1238
Mean	0.0512	0.0584	0.0799	0.1186
S.D.	0.0013	0.0015	0.0029	0.0056
C.V.	2.48 %	2.63 %	3.61 %	4.72 %

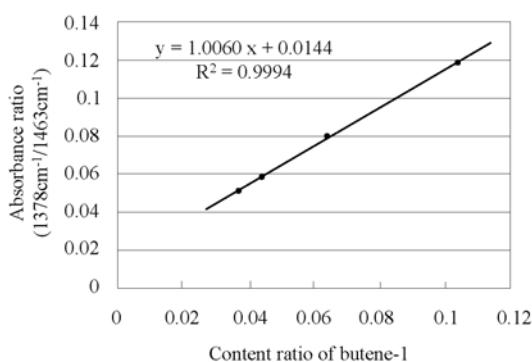


Fig. 3 Relationship between absorbance ratio and content ratio of butene-1

3.1.2 測定試料のATR法による定量

標準試料の検量線を用いて、測定試料の吸光度比からブテン-1ユニットの重量比を求め、各々のNMR法による定量値と比較した結果をFig.4に示した。NMR法との差がすべて1%以内と、近接した値が得られることが確認された。

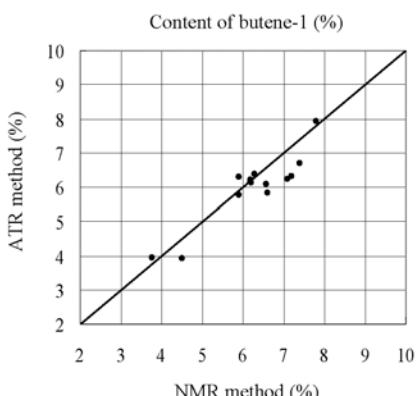


Fig. 4 Relationship between content of butane-1 determined by ATR method and that determined by NMR method

3.1.3 定量値の繰り返し精度の検討

ATR法での定量値の繰り返し精度を確認するため、任意の一つの試料(NMR法による定量値5.90%)について、検量線作成から

定量までを5回行った結果(Table 2)、平均6.03%、変動係数4.82%であった。よってATR法の繰り返し精度は良好であると考えられる。

これは、エチレン-ブテン-1共重合体が、密着具合が合わせやすい柔らかい試料であることから、ATR結晶への押し付け強さが、どの試料でも一定にできるため、誤差が少ないものと考えられる。

Table 2 Repeatability of content of butane-1 determined by ATR method

Sample: 5.90 % (Determined by NMR method)		
Content of butene-1 (Calibration Curve)		
1	5.77 %	(y = 1.0060 x + 0.0144 R ² = 0.9993)
2	6.44 %	(y = 0.9666 x + 0.0192 R ² = 0.9954)
3	6.23 %	(y = 0.9285 x + 0.0204 R ² = 0.9920)
4	5.89 %	(y = 0.9946 x + 0.0136 R ² = 0.9988)
5	5.81 %	(y = 0.9356 x + 0.0229 R ² = 0.9982)
Mean	6.03 %	
S.D.	0.29	
C.V.	4.82 %	

3.2 ポリプロピレン(エチレンとのプロック共重合体)

3.2.1 赤外吸収スペクトルの繰り返し精度及び検量線の作成

プロピレンとエチレンと両方に由来する 1456 cm^{-1} を基準ピークに用い、その吸光度が0.076程度になる様に、押し付け強度を調整し、赤外吸収スペクトルを測定した。

標準試料4検体について、各濃度の吸光度比の測定結果をTable 3に示した。吸光度比の繰り返し精度は、いずれも CV < 8% (n=5) であり、おおむね良好であったが、エチレン-ブテン-1共重合体の吸光度比と同様の繰り返し精度は得られなかった。

これは、補正ピークと吸収特性ピークのピーク位置が離れていたため、密着具合の違いによる吸光度比への影響が大きくなつたものと考えられる。

次に濃度の吸光度比を用いて作成した検量線をFig.5に示した。エチレン/プロピレン重量比とこれらの濃度の吸光度比の相関係数 R^2 は、0.9997と良い相関関係が得られた。

Table 3 Repeatability of absorbance ratio ($721\text{ cm}^{-1}/974\text{ cm}^{-1}$) on each contents of ethylene

	Content of ethylene (%)			
	4.5	7.1	8.2	13.3
1	0.2232	0.3142	0.3853	0.5565
2	0.2325	0.2869	0.3320	0.5807
3	0.2213	0.3403	0.3669	0.6636
4	0.2088	0.3348	0.3463	0.6354
5	0.1974	0.3250	0.4000	0.5701
Mean	0.2166	0.3202	0.3661	0.6013
S.D.	0.0136	0.0211	0.0277	0.0459
C.V.	6.30 %	6.60 %	7.57 %	7.64 %

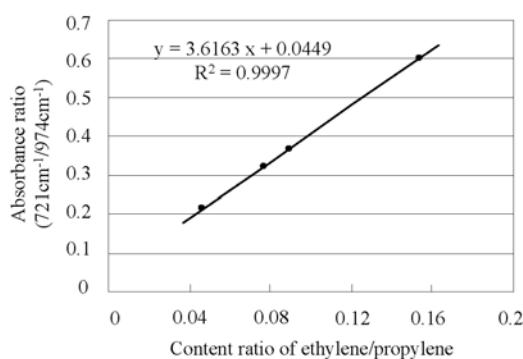


Fig. 5 Relationship between absorbance ratio and content ratio of ethylene/propylene

3.2.2 測定試料の ATR 法による定量

標準試料の検量線を用いて、測定試料の吸光度比からエチレンユニット重量比を求め、各々の NMR 法による定量値と比較した結果を Fig. 6 に示した。NMR 法との差がすべて 1% 以内と、近接した値が得られることが確認された。

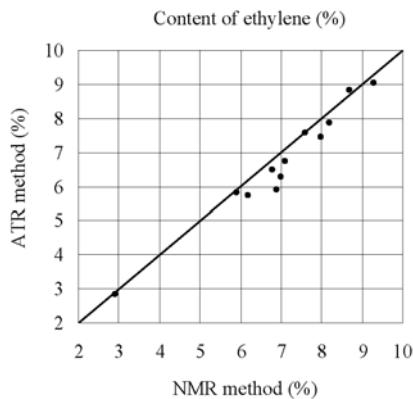


Fig. 6 Relationship between content of ethylene determined by ATR method and that determined by NMR method

3.2.3 定量値の繰り返し精度の検討

ATR 法での定量値の繰り返し精度を確認するため、任意の一つの試料 (NMR 法による定量値 5.90%) の試料について、検量線作成から定量までを 5 回行った結果 (Table 4)、平均 6.47%、変動係数 8.58% であった。よって ATR 法の定量値は、おおむね良好であると考えられるが、エチレン - プテン-1 共重合体の定量値と同様

の繰り返し精度は得られなかった。また検量線の相関係数 R^2 の値から、直線性が良くないことが示唆された。

これは、ポリプロピレン (エチレンとのブロック共重合体) が、密着具合が合わせにくい非常に堅い試料であることから、押し付け強さを変えても結晶と試料との隙間の量や隙間の大きさが各試料間で大きく異なるため、誤差が大きくなっているものと考えられる。そのため、ポリプロピレン (エチレンとのブロック共重合体) の定量は、常に検量線を作成する、ペレット状の試料の傷、ゆがみの少ない部分を定量に使用するなど、工夫が必要であると考えられる。

Table 4 Repeatability of content of ethylene determined by ATR method

Sample: 5.90 % (Determined by NMR method)		
Content of ethylene (Calibration Curve)		
1	5.72 % ($y = 3.6163 x + 0.0449 R^2 = 0.9997$)	
2	6.63 % ($y = 3.5879 x + 0.0483 R^2 = 0.9443$)	
3	6.25 % ($y = 3.4649 x + 0.0464 R^2 = 0.9856$)	
4	7.24 % ($y = 3.8888 x + 0.0069 R^2 = 0.9197$)	
5	6.47 % ($y = 2.8791 x + 0.0773 R^2 = 0.9352$)	
		Mean 6.47 %
		S.D. 0.56
		C.V. 8.58 %

4. 要 約

一回反射 ATR 測定装置を用いて、ATR 法によるエチレン - プテン-1 共重合体中のブテン-1 ユニット、ポリプロピレン (エチレンとのブロック共重合体) 中のエチレンユニットの定量を検討した。各共重合体の単量体ユニット由来のピークの吸光度比と重量比との間には相関性が認められ、その検量線から得られた重量比は、NMR 法による結果と近傍な値が得られ、また再現性もおおむね良好であった。ATR 法での定量は、迅速、簡便、再現性のある簡単な定量法として、利用可能であることが認められた。

なお、単量体ユニットの重量比が 5% に近い値を示す試料については、NMR 法により重量比を確認することが望ましいと考えられる。

文 献

- 1) 松本吉三郎, 岩本宏, 有銘政昭, 片岡憲治: 関税中央分析所報, 36, 65 (1997).
- 2) 山内昌市, 片岡憲治, 有銘政昭: 関税中央分析所報, 36, 77 (1997).
- 3) 佐藤宗衛, 池原裕可里, 有銘政昭: 関税中央分析所報, 33, 93 (1994).
- 4) 土渉 賀: "FTIR TALK LETTER", 第 2 号, 「ATR の注意点 (その 2)」(2004), (島津製作所)