

ノート

赤外分光法による LLDPE 中のモノマーユニットの定量

松本 吉三郎*, 岩本 宏*, 有銘 政昭**, 片岡 憲治**

Determination of Monomer Content in LLDPE by FT - IR

Yoshisaburo MATSUMOTO*, Hiroshi IWAMOTO*,
Masaaki ARIME**, Kenji KATAOKA**

*Kobe Customs Laboratory

12 - 1, Shinko - cho, Chuo - ku, Kobe - shi, 650 JAPAN

**Central Customs Laboratory

531, Iwase, Matsudo - shi, Chiba - ken, 271 JAPAN

Polymers are divided into two categories in HS (Harmonized System), One is homopolymer, the other is copolymer (or blend polymer). As the copolymer means that no single monomer contributes 95% or more by weight, it is necessary to determine the monomer content.

Determination of butene - 1 content in ethylene - butene - 1 - copolymer (LLDPE) was examined by FT - IR.

The two peaks at 1463cm⁻¹ (CH₂ bending vibration) and 1378cm⁻¹ (CH₃ symmetric bending vibration) were selected as characteristic peaks for LLDPE.

The relationship between the absorbance ratio (1378cm⁻¹ / 1463cm⁻¹) and the butene - 1 content in LLDPE was shown a good calibration curve.

It was found that this method could be used to determine the monomer content in LLDPE.

In this paper, the qualitative analysis of LLDPE groups was also examined by FT - IR.

1. 緒 言

直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE) は、有機金属触媒をもちいてエチレンと α -オレフィンとを共重合させることにより製造されるが、その優れた物性と成形性により、従来の LDPE に代わり利用が増大しており、輸入量も増えてきている。

関税率表 (第 39 類注 4) において、共重合体とは重合体の全重量の 95% 以上を占める一つの単量体を有しない全ての重合体と定義されており、そのため、税関におけるポリマーの分析はその種類の確認とともに共重合体の場合は単量体成分の定量 (LLDPE においては α -オレフィンの定量) が必要である。

赤外分光法は、簡易かつ迅速分析の観点から、税関分析においても定性分析として、広く用いられており、また、最近、高精度のフーリエ変換型赤外線分光光度計 (FT - IR) が各税関に設置されてきた。

従来から FT - IR を用いたポリマーの共重合比の測定法として種々の事例^{1)~4)}が報告されているが、LLDPE についての税関分析法は、まだ確立されていないのが現状である。

今回、FT - IR 法によるエチレン - ブテン - 1 共重合体 (LLDPE の一つ) 中のブテン - 1 の定量について検討したので報告する。

また、高分解能測定により、エチレン - ブテン - 1、エチレン - ヘキセン - 1、エチレン - オクテン - 1、それぞれの共重合体について、そのスペクトルによる定性についても合わせて検討したので報告する。

2. 実 験

2. 1 試料及び装置

2. 1. 1 試料

標準品 エチレン - ブテン - 1 共重合物

*神戸税関業務部分析部門 〒650 神戸市中央区新港町 12 - 1

**大蔵省関税中央分析所 〒271 千葉県松戸市岩瀬 531

ブテン - 1 含有率 3%, 5%, 7%, 10%

エチレン - ヘキセン - 1 共重合物

ヘキセン - 1 含有率 5%, 10%

エチレン - オクテン - 1 共重合物

オクテン - 1 含有率 5.1%, 10.9%

2. 1. 2 装置

フーリエ変換型赤外分光光度計 (FT - IR) : FT - IR300E

(日本分光)

(2機種)

System 2000 FT - IR (パーキンエルマー)

電熱プレス機: mini test press - 10 (東洋精器)

2. 2 試料からのフィルム作成

試料は次の条件により加熱・加圧した後、測定用フィルムとした。

プレス温度: 180 度 (自然放冷約 3 時間)

プレス圧力: 350kgf/cm²

圧接材: アルミ箔

2. 3 測定パラメータ

2. 3. 1 定量分析のための測定パラメータの設定

2. 2 で調整したフィルムをあらかじめ検討しておいた次の条件で、吸光度モード (ABS モード) の赤外吸収スペクトルを測定した。

積算回数: 50 回

分解能: 4 cm⁻¹

試料ホルダースリット巾: 20mm × 8mm

アパーチャー: (自動)

スキャンスピード: (自動)

2. 3. 2 定性分析のための測定パラメータの設定

基本的には 2. 3. 1 と同様とする。ただし、分解能を最大

に設定し、他の測定パラメータの設定は次のとおりとした。

積算回数: 10 回

分解能: 0.5 cm⁻¹

試料ホルダースリット巾: 20mm × 8mm

アパーチャー: (自動)

スキャンスピード: (自動)

データ間隔: 0.1 cm⁻¹

3. 結果及び考察

3. 1 吸光度比とブテン - 1 重量割合との関係

基準ピークとして 1463 cm⁻¹ のメチレンの変角 (はさみ) 振動, 1378 cm⁻¹ のメチル基対称変角振動を選択した。ただし, 1463cm⁻¹ の基準ピークはエチレン由来のみでなく, ブテン - 1 に由来する CH₂ も含まれると考えられるので, 検量線における x 軸の単位である濃度比として, ブテン - 1 / (エチレン + ブテン - 1) (つまり, ブテン - 1 の重量割合) を用いることとした。また, 1463 cm⁻¹ におけるピークの吸光度が 1.5 ~ 2.5 ものについて有効な測定データとした。

基準ピーク 1463cm⁻¹ については, 1600cm⁻¹ と 1402cm⁻¹ を結ぶ線をベースラインとし, 基準ピーク 1378cm⁻¹ については, 1402 cm⁻¹ と 1150cm⁻¹, 1402cm⁻¹ と 1330 cm⁻¹, 1385 cm⁻¹ と 1373cm⁻¹ の 3 とおりのベースラインをとった。それぞれベースラインから基準ピークの頂点までの高さをその吸光度とし, 各吸光度比を算出した。

試料について 10 回測定した吸光度比 (1378cm⁻¹ / 1463 cm⁻¹) の平均値とブテン - 1 重量割合との関係をグラフ上にプロットした (Fig. 1)。

それぞれのスポットを結ぶ曲線は, いずれのベースラインの

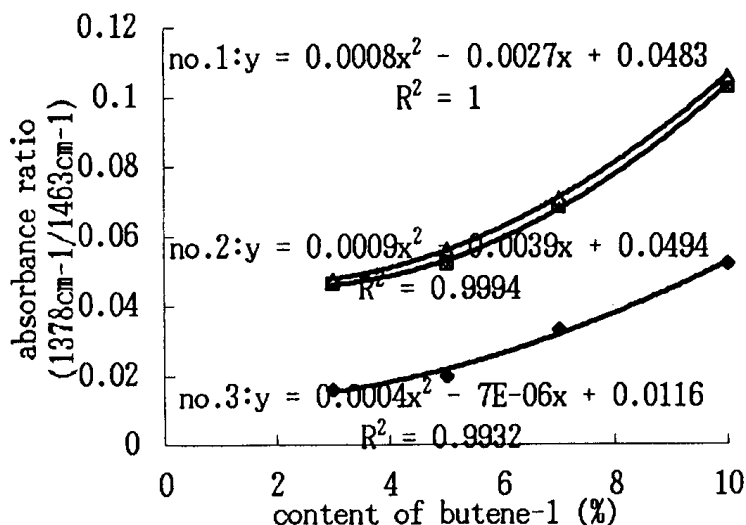


Fig. 1 Comparison with experimental result ; Relationship between averaged absorbance ratio and butene - 1 content in ethylene - butene - 1 - copolymer.

no. 1 Base Line 1600 - 1402 : 1402 - 1150

no. 2 Base Line 1600 - 1402 : 1402 - 1330

no. 3 Base Line 1600 - 1402 : 1385 - 1373

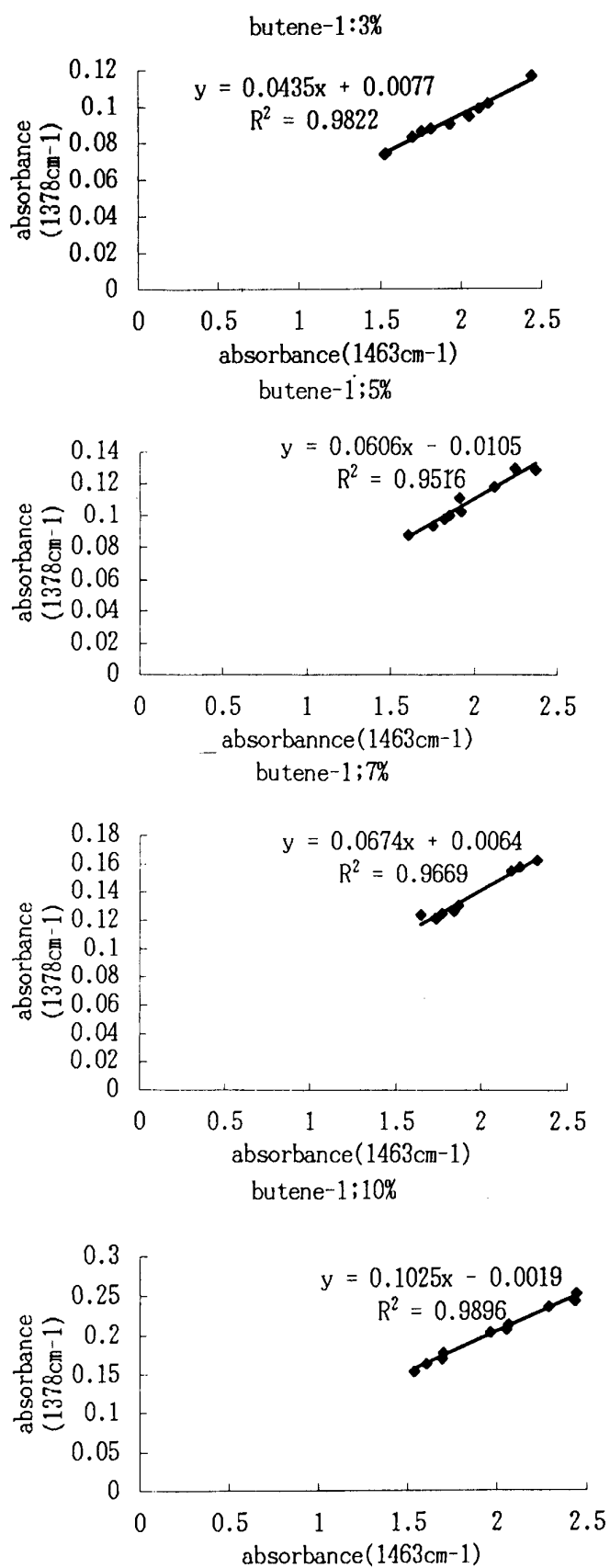


Fig. 2 Relationships between absorbance (1378cm⁻¹) and absorbance (1463cm⁻¹) in ethylene - butene - 1 - copolymer

組み合わせでも検量線として有効と考えられるが、1600 - 1402 と 1402 - 1150 とベースラインの組み合わせがもっとも良好な校正曲線（相関係数がもっともよい）となった。検量線が曲線となるのは、1463cm⁻¹ の吸収においてエチレン由来とブテン - 1 由来の吸光係数が等しくないことに起因するものと考えられる。

3.2 フィルムの厚さ補正

LLDPE におけるフィルム厚の影響については、山内ら⁵⁾が詳細に検討している。そこで、1600 - 1402 と 1402 - 1150 のベ-

スラインにより求めた 1463cm⁻¹ の吸光度と 1378cm⁻¹ の吸光度との関係をグラフ上にプロットし、1463cm⁻¹ の吸光度を 2 としたときの 1378cm⁻¹ の吸光度を求め、それぞれの重量割合における吸光度比を算出することでフィルム厚による影響を除外することとした。各グラフ (Fig. 2) とも比較的良好な比例関係を示していた。この方法で得られて吸光度比とブテン - 1 の重量割合との関係を Fig. 3 に示した。この検量線は平均値を用いた場合とほぼ変わらない結果となった。

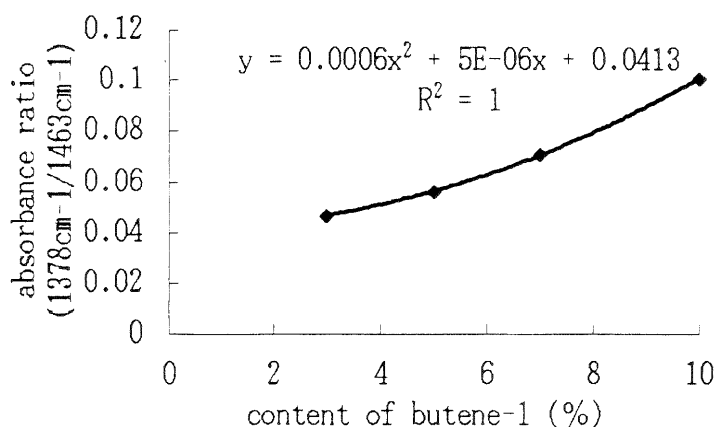


Fig. 3 Relationship between corrected absorbance ratio and butene - 1 content in ethylene / butene - 1 copolymer

3.3 高分解能測定による共重合物の定性

ブテン - 1, ヘキセン - 1, オクテン - 1 について、分解能 0.5cm⁻¹ で測定したメチル基対称変角振動のそれぞれのピーク位置を Table. 1 に示す。

それぞれの共重合物について、 α -オレフィンの種類によっ

て、ピーク位置はわずかに異なっていた。また、重合割合が少なくなれば、ピーク位置が低波数側に若干ずれることから、1368cm⁻¹ のメチレン縦ゆれ振動のピークが影響しているものと考えられる。

Table 1 Measurement of CH₃ symmetric bending vibration in LLDPE

α -olefin (%)	CH ₃ symmetric bending vibration (cm ⁻¹)
butene-1 (3%)	1379.23
butene-1 (10%)	1379.2
hexene-1 (5%)	1377.8
hexene-1 (10%)	1377.96
octen-1 (5.1%)	1377.2
octen-1 (10.9%)	1377.76

resolution ; 0.5cm⁻¹

4. 要 約

LLDPE 中のブテン - 1 ユニットの定量法として、フーリエ変換型赤外分光光度計を使用した赤外吸収スペクトル法について検討した。本法は簡易、迅速な測定法として、税関分析において十分利用できる。

各測定試料において 10 回程度測定し、これらの測定値を単純平均するか、場合によってはフィルム厚を補正することでお

おむね良好な検量線が得られる。

なお、ブテン - 1 の重量割合が分類基準 (5%) 前後の値を示す試料については、他の方法 (NMR 法、比重法等) により重合割合を確認することが望ましいと思われる。

また、定性については、高分解能測定により α -オレフィンの割合が 5~10% 程度であればメチル基対称変角振動のピーク位置により程度同定が可能といえる。

文 献

- 1) 樫村英昭, 武藤五生, 矢ヶ崎国彦: 本誌 29, 113 (1989)
- 2) 池原裕可里, 牧田兼正, 樫村英昭, 矢ヶ崎国彦: 本誌 31, 135 (1992)
- 3) 佐藤宗衛, 山上美穂子, 岸間康二: 本誌 35, 61 (1996)
- 4) 霞上仁一, 山上美穂子, 岸間康二, 佐藤宗衛: 本誌 35, 65 (1996)
- 5) 山内昌市, 有銘政昭, 片岡憲治: 本誌 本号