

ノート

赤外法による L L D P E の分析について

フィルム作成条件等に関する考察

山 内 昌 市, 片 岡 憲 治, 有 銘 政 昭

Basic Experiment for Analysis of LLDPE by FT - IR
Consideration on Making Measurement films

Masaichi YAMAUCHI, Kenji KATAOKA and Masaaki ARIME

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance

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

The absorbance value of LLDPE is generally influenced by the thickness of measurement films and so on. It is important to examine the measurement conditions in order to get a satisfactory result.

In this paper, the press temperature of making films and the thickness of measurement films were examined. The two peaks at 1463.71 cm^{-1} (CH_2) and 1377.89 cm^{-1} (CH_3) were selected as characteristic peaks for the determination of the copolymerization ratio in LLDPE.

Absorbance ratio was found to be influenced by film thickness and not by the press temperature between 150 and 200 .

1 . 緒 言

直鎖低密度ポリエチレン (LLDPE) 中の構成モノマーの定性と定量においては, ^{13}C - NMR 法が一般に広く用いられているが, 各税関に NMR 装置がないため税関における分析法としては一般的とはいえない。松本ら¹⁾は, これら LLDPE の分析法として赤外吸収スペクトルを用いた簡便な方法を報告している。

一般に吸光度は, フィルムの厚さ等による影響が十分考えられるので, フィルム作成時に問題となる諸条件について検討しておくことは, 正確な結果を得るために重要なことと考える。

そこで今回, 特に, フィルム作成時のプレス温度, 測定時のフィルムの厚さについて, 最適条件・影響の程度の観点から実験を行い, 若干の知見が得られたので報告する。

2 . 実 験

2 . 1 試料

エチレン / ブテン - 1 共重合体【94 : 6 (wt%)】1 種

2 . 2 装置

フーリエ変換型赤外分光光度計 FT - IR300E (日本分光)

電熱プレス機 MINI PRESS - 10 (東洋精器)

2 . 3 実験方法

2 . 3 . 1 フィルム作成

電熱プレス機を用い, 次の条件で試料を加熱・加圧し, 加圧しながら自然放冷 (約 4 時間) して, 6 種類のフィルムを作成した。

プレス温度: 150 ~ 200 (10 刻み)

プレス圧力: 300 kgf/cm^2

2 . 3 . 2 赤外吸収スペクトルと吸光度比

2 . 3 . 1 で作成したフィルムの赤外吸収スペクトルを測定し, 特性吸収として, $A = 1463.71\text{ cm}^{-1}$ (CH_2), $B = 1377.89\text{ cm}^{-1}$ (CH_3) を選択した。

選択したピーク A, B に対し, 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として求め, それらの比を吸光度比とした。

*大蔵省関税中央分析所 〒271 千葉県松戸市岩瀬 531

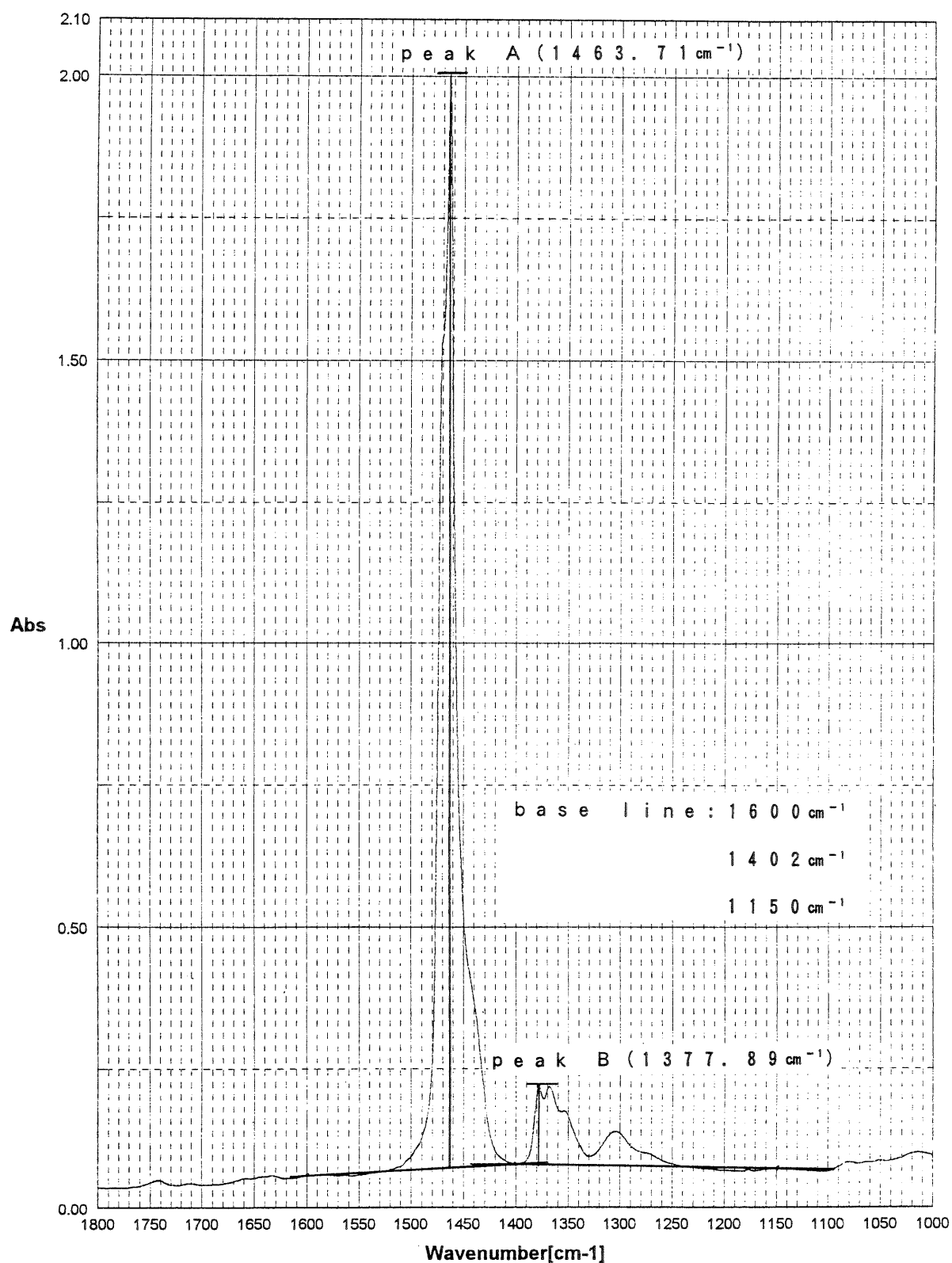


Fig. 1 Infrared spectrum of ethylene/butene - 1 copolymer

3. 結果及び考察

3.1 吸光度比の測定

各温度で作成したフィルムの吸光度比の結果は Table 1 ~ 6

のとおりで、各温度における吸光度比の平均値は、ほぼ近似した値であった。

次に、150 で作成したフィルムの吸光度比と基準ピーク A の吸光度の関係を Fig. 2 に示す。僅かに右上がりであり、基

Table 1 Analytical results of absorbance ratio at 150
(press temp.)

PEAK A	PEAK B	B/A
0.8704	0.0587	0.0674
0.8907	0.0579	0.0650
0.9162	0.0577	0.0630
1.1441	0.0771	0.0674
1.2420	0.0851	0.0685
1.2935	0.0889	0.0687
1.3100	0.0949	0.0724
1.3750	0.0960	0.0698
1.4100	0.0954	0.0677
1.4132	0.0935	0.0662
1.4348	0.1055	0.0735
1.4785	0.1054	0.0713
1.5445	0.1070	0.0693
1.5484	0.1077	0.0695
1.5561	0.1042	0.0670
1.5578	0.1086	0.0697
1.5609	0.1057	0.0677
1.6037	0.1122	0.0699
1.6166	0.1080	0.0668
1.6908	0.1194	0.0706
1.7015	0.1206	0.0709
1.7167	0.1196	0.0697
1.7311	0.1159	0.0670
1.7542	0.1215	0.0693
1.7809	0.1216	0.0683
1.7901	0.1237	0.0691
1.8874	0.1291	0.0684
1.8990	0.1285	0.0676
1.9048	0.1328	0.0697
2.1420	0.1486	0.0694
2.1747	0.1513	0.0696
2.1855	0.1465	0.0671
2.1896	0.1491	0.0681
2.2272	0.1520	0.0682
2.2644	0.1606	0.0709
2.3798	0.1622	0.0681
2.4032	0.1674	0.0697
2.4046	0.1758	0.0731
2.5194	0.1778	0.0706
2.7137	0.1887	0.0695

Table 2 Analytical results of absorbance ratio at 160
(press temp.)

PEAK A	PEAK B	B/A
0.7061	0.0428	0.0606
0.8294	0.0612	0.0737
0.9344	0.0618	0.0661
0.9552	0.0648	0.0678
1.0447	0.0658	0.0630
1.0768	0.0743	0.0690
1.0872	0.0706	0.0650
1.1080	0.0723	0.0652
1.1358	0.0724	0.0638
1.1536	0.0770	0.0667
1.2059	0.0787	0.0653
1.2505	0.0819	0.0655
1.2883	0.0944	0.0733
1.2984	0.0844	0.0650
1.3095	0.0878	0.0670
1.3219	0.0884	0.0669
1.3251	0.0880	0.0664
1.3481	0.0874	0.0648
1.3526	0.0898	0.0664
1.3881	0.0922	0.0664
1.5207	0.1000	0.0657
1.6592	0.1110	0.0669
1.6791	0.1123	0.0669
1.7311	0.1150	0.0664
1.7831	0.1228	0.0689
1.7903	0.1209	0.0675
1.8037	0.1214	0.0673
1.8080	0.1267	0.0701
1.8732	0.1300	0.0694
1.9181	0.1321	0.0689
1.9482	0.1311	0.0673
2.0100	0.1368	0.0681
2.0207	0.1419	0.0702
2.0338	0.1388	0.0683
2.0947	0.1469	0.0701
2.0996	0.1437	0.0684
2.1698	0.1485	0.0684
2.2135	0.1571	0.0710
2.2368	0.1549	0.0692
2.2499	0.1590	0.0706

Table 3 Analytical results of absorbance ratio at 170 (press temp.)

PEAK A	PEAK B	B/A
0.8085	0.0557	0.0689
0.8423	0.0564	0.0670
0.9804	0.0664	0.0678
1.1406	0.0775	0.0680
1.1688	0.0788	0.0674
1.1801	0.0778	0.0659
1.1936	0.0808	0.0677
1.3085	0.0905	0.0692
1.4594	0.1006	0.0689
1.4813	0.1050	0.0709
1.5787	0.1130	0.0716
1.6034	0.1093	0.0682
1.6192	0.1104	0.0682
1.6337	0.1137	0.0696
1.6477	0.1160	0.0704
1.6902	0.1150	0.0680
1.6925	0.1130	0.0668
1.7877	0.1255	0.0702
1.8487	0.1266	0.0685
1.8840	0.1300	0.0690
1.9006	0.1345	0.0708
1.9081	0.1350	0.0708
1.9244	0.1328	0.0690
1.9260	0.1340	0.0696
1.9600	0.1370	0.0699
1.9702	0.1382	0.0702
1.9776	0.1374	0.0695
2.0504	0.1416	0.0691
2.1067	0.1476	0.0700
2.1873	0.1494	0.0683
2.2409	0.1627	0.0726
2.4403	0.1680	0.0689
2.4487	0.1757	0.0717
2.4729	0.1722	0.0696
2.5239	0.1733	0.0686
2.5374	0.1752	0.0691
2.5581	0.1845	0.0721
2.5633	0.1819	0.0709
2.6835	0.1833	0.0683
2.7598	0.1996	0.0723

Table 4 Analytical results of absorbance ratio at 180 (press temp.)

PEAK A	PEAK B	B/A
0.7611	0.0466	0.0612
0.7760	0.0492	0.0634
0.9987	0.0688	0.0689
1.0480	0.0700	0.0668
1.0785	0.0679	0.0629
1.1093	0.0745	0.0672
1.1212	0.0757	0.0675
1.1847	0.0828	0.0699
1.2225	0.0823	0.0673
1.2438	0.0833	0.0669
1.2604	0.0823	0.0653
1.2776	0.0843	0.0660
1.3218	0.0864	0.0654
1.3234	0.0878	0.0664
1.3556	0.0920	0.0679
1.3857	0.0999	0.0721
1.4092	0.0981	0.0696
1.4156	0.0995	0.0703
1.4522	0.0978	0.0673
1.4886	0.1016	0.0682
1.4923	0.1023	0.0685
1.4928	0.1080	0.0723
1.6004	0.1093	0.0683
1.6490	0.1137	0.0690
1.7026	0.1184	0.0695
1.7095	0.1189	0.0696
1.8220	0.1281	0.0703
1.8435	0.1259	0.0683
1.8493	0.1302	0.0704
1.8690	0.1255	0.0671
1.9034	0.1316	0.0691
1.9425	0.1297	0.0668
1.9802	0.1384	0.0699
1.9974	0.1383	0.0692
2.0747	0.1424	0.0686
2.1782	0.1500	0.0688
2.2077	0.1529	0.0693
2.2480	0.1581	0.0703
2.3411	0.1631	0.0697
2.8010	0.2013	0.0719

Table 5 Analytical results of absorbance ratio at 190
(press temp.)

PEAK A	PEAK B	B/A
0.6634	0.0436	0.0657
0.8030	0.0503	0.0626
0.8397	0.0545	0.0649
0.9344	0.0594	0.0636
0.9448	0.0650	0.0688
1.0122	0.0658	0.0650
1.1044	0.0786	0.0711
1.1212	0.0733	0.0653
1.1682	0.0812	0.0695
1.1764	0.0768	0.0653
1.2509	0.0837	0.0669
1.3168	0.0907	0.0689
1.3284	0.0940	0.0707
1.3699	0.0876	0.0640
1.4703	0.0955	0.0650
1.5031	0.1052	0.0700
1.5105	0.1016	0.0673
1.5713	0.1111	0.0707
1.6263	0.1119	0.0688
1.6584	0.1140	0.0688
1.7580	0.1218	0.0693
1.7592	0.1168	0.0664
1.7621	0.1191	0.0676
1.7632	0.1185	0.0672
1.7683	0.1232	0.0697
1.8817	0.1358	0.0722
1.9193	0.1351	0.0704
1.9534	0.1321	0.0676
1.9741	0.1358	0.0688
1.9849	0.1379	0.0695
1.9919	0.1375	0.0690
2.0015	0.1343	0.0671
2.0375	0.1408	0.0691
2.0438	0.1336	0.0653
2.0455	0.1470	0.0718
2.0958	0.1443	0.0688
2.1785	0.1525	0.0700
2.2034	0.1492	0.0677
2.2625	0.1624	0.0718
2.5849	0.1839	0.0711

Table 6 Analytical results of absorbance ratio at 200
(press temp.)

PEAK A	PEAK B	B/A
0.6523	0.0422	0.0647
0.7226	0.0482	0.0667
0.8007	0.0534	0.0667
0.8603	0.0567	0.0659
1.0196	0.0688	0.0675
1.0394	0.0686	0.0660
1.0467	0.0713	0.0681
1.0486	0.0706	0.0674
1.0580	0.0748	0.0707
1.0876	0.0731	0.0672
1.1276	0.0750	0.0665
1.1344	0.0759	0.0669
1.1632	0.0817	0.0703
1.2311	0.0893	0.0726
1.2489	0.0852	0.0683
1.2885	0.0876	0.0680
1.2886	0.0876	0.0680
1.3012	0.0872	0.0670
1.3457	0.0917	0.0681
1.3559	0.0956	0.0705
1.3602	0.0930	0.0683
1.4051	0.1025	0.0729
1.4619	0.1001	0.0685
1.5300	0.1036	0.0677
1.5399	0.1063	0.0690
1.5608	0.1038	0.0665
1.6025	0.1133	0.0707
1.6140	0.1134	0.0702
1.6170	0.1097	0.0678
1.6271	0.1042	0.0640
1.7244	0.1207	0.0700
1.7386	0.1213	0.0698
1.7401	0.1174	0.0675
1.7463	0.1206	0.0690
1.7790	0.1355	0.0762
1.9673	0.1344	0.0683
2.0480	0.1412	0.0690
2.1271	0.1447	0.0680
2.2658	0.1638	0.0723
2.3648	0.1648	0.0697

準ピーク A の吸光度が高い（フィルム厚が大きい）ほど、吸光度比が大きくなる傾向が認められた。この傾向は他の温度でも同様であった。このことは、ピーク A が強い吸収であり、ピーク B に比較して飽和状態になり易いためと考えられる。したがって、温度による影響の有無を吸光度比の単純平均で判断するには問題があると思われる。

ク B に比較して飽和状態になり易いためと考えられる。したがって、温度による影響の有無を吸光度比の単純平均で判断するには問題があると思われる。

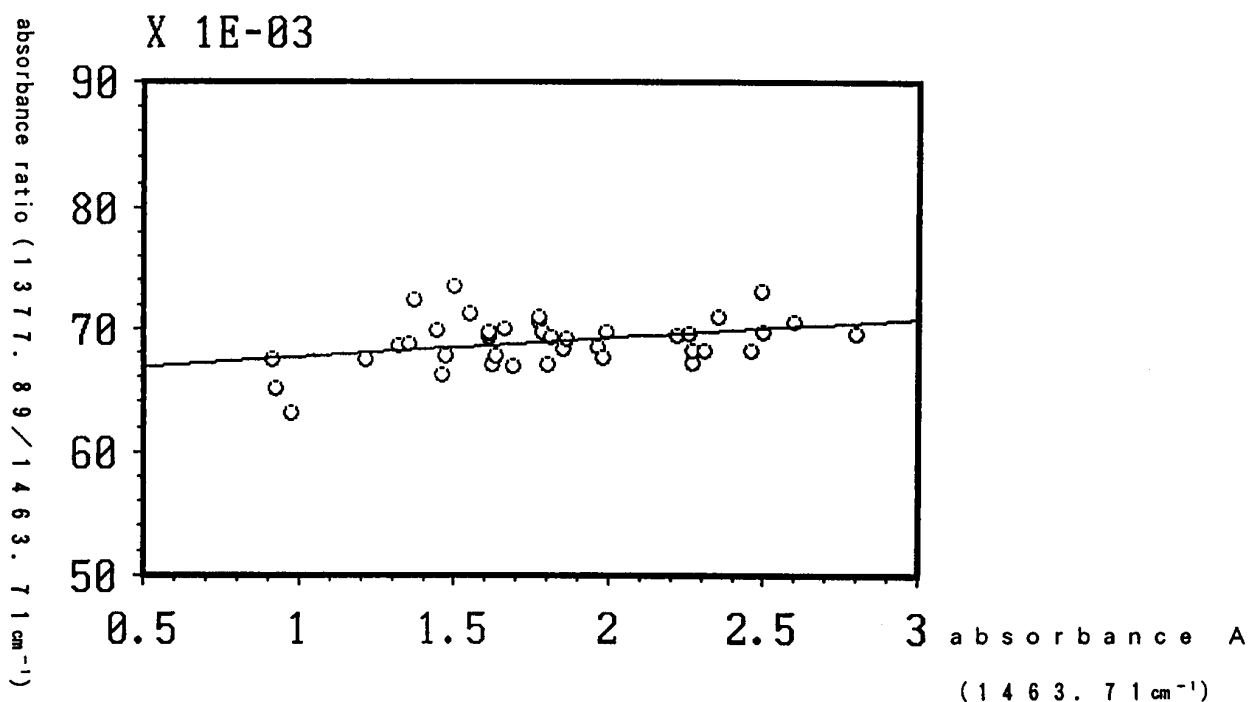


Fig. 2 Relationship between absorbance value (peak A) and absorbance ratio in LLDPE (press temperature : 150 °C)

3.2 温度による影響

フィルム厚が吸光度に影響するので、2 元分類（温度、ピーク A の強さ）に基づく統計処理を行い、温度による影響の有無を検討した。

ピーク A の強さを基準に、各温度の吸光度比の平均値を

Table 7 に示す。これらの値をもとに F 検定をこころみたとこ
ろ $F=1.182$ で、F 分布表の自由度 $_{1}=5$ 、 $_{2}=15$ に対する F
の 5%棄却値は 2.90 となり、フィルム作成時の温度は吸光度
比に影響しないことが判明した。

Table 7 Analytical results of average absorbance ratio based on press temp. and peak A

absorbance A	150 °C	160 °C	170 °C	180 °C	190 °C	200 °C
~ 1.0	651	672	680	623	651	660
1.0 ~ 1.5	687	663	677	675	674	686
1.5 ~ 2.0	692	678	694	691	687	690
2.0 ~	695	692	700	694	690	695

3.3 フィルム厚による影響

フィルム厚が吸光度に影響するかどうかを F 検定より確認した。Table 7 の結果をピーク A の強さと温度により、Table 8 に示すように並び変えて F 検定を行った。F=13.748 で、F 分布表

の自由度 $\nu_1=3$, $\nu_2=15$ に対する 5%棄却値は 3.29 であるので、フィルムの厚さにより吸光度比の値が異なることが統計処理からも支持された。

Table 8 Analytical results of average absorbance ratio based on peak A and press temp.

absorb. A	～ 1 . 0	1 . 0 ～ 1 . 5	1 . 5 ～ 2 . 0	2 . 0 ～
1 5 0 °C	0 . 0 6 5 1	0 . 0 6 8 7	0 . 0 6 9 2	0 . 0 6 9 5
1 6 0 °C	0 . 0 6 7 2	0 . 0 6 6 3	0 . 0 6 7 8	0 . 0 6 9 2
1 7 0 °C	0 . 0 6 8 0	0 . 0 6 7 7	0 . 0 6 9 4	0 . 0 7 0 0
1 8 0 °C	0 . 0 6 2 3	0 . 0 6 7 5	0 . 0 6 9 1	0 . 0 6 9 4
1 9 0 °C	0 . 0 6 5 1	0 . 0 6 7 4	0 . 0 6 8 7	0 . 0 6 9 0
2 0 0 °C	0 . 0 6 6 0	0 . 0 6 8 6	0 . 0 6 9 0	0 . 0 6 9 5

4. 要 約

LLDPE を温度の異なる種々の条件でフィルムを作成し、赤外吸収スペクトルの吸光度における影響の有無について検討したところ、温度による影響はなく、むしろ、測定時のフィルム

の厚さによる影響の方が無視できないと判断された。そこで、より正確な共重合比を測定するためには、標準と試料の双方を多数回測定し、そのフィルム厚が同様に分散していれば、単純平均でも影響しないが、そうでなければ、何らかの方法で厚さ補正する必要があるといえる。

文 献

- 1) 松本吉三郎, 岩本 宏, 有銘政昭, 片岡憲治: 本誌, 本号