

ノート

赤外 / ラマン法によるエチレン / オクテン - 1 共重合体の分析

浦 本 武 彦 , 関 千賀子 , 片 岡 憲 治 , 有 銘 政 昭*

Analysis of Ethylene/Octene-1 Copolymer by FT-IR/Raman

Takehiko URAMOTO, Chikako SEKI, Kenji KATAOKA, Masaaki ARIME

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance

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

The Octene⁻¹ content in Ethylene/octene⁻¹ copolymer was determined by FT-IR and FT-Raman methods.

The two peaks at 1466cm⁻¹(CH₂)and 1377 cm⁻¹(CH₃)in IR spectra were selected as characteristic peaks for quantitative analysis. The relationship between the absorbance ratio(1377cm⁻¹ / 1466cm⁻¹) and octene-1 units in LLDPE, too. In Raman spectra, the two peaks at 2852cm⁻¹(CH₂) and 2960cm⁻¹(CH₃) were selected, then the calibration curve by this method was fine.

1 緒 言

低密度ポリエチレンのうち,長鎖分岐が存在しない直鎖低密度ポリエチレン(LLDPE)とよばれるエチレン / -オレフィン重合体は,衝撃強度が高圧法低密度ポリエチレンより優れているなど注目されてきている。-オレフィンの種類により,エチレン / プテン⁻¹,エチレン / ヘキセン⁻¹などの共重合体に種類分けされる。

HS 分類において,LLDPE は,構成する -オレフィンユニットの重量割合によって,税番・税率が異なることから高分子分析の重要な項目の 1 つと捉えている。松本ら¹⁾や山内ら²⁾は,赤外法による LLDPE の分析について,詳細に検討しているが,対象がエチレン / プテン⁻¹共重合体であった。今回,-オレフィンユニットの重量変化に対する赤外スペクトルにおける CH₃ 吸収強度の変化が最も少ないと想定されるエチレン / オクテン⁻¹共重合体について,従来の赤外法の適用が可能か否か検討したので,報告する。また,近年,フーリエ変換ラマンスペクトルが高分子の種別判定^{3),4)}などに応用されているので,ラマン法についても併せて検討した。

2. 実 験

2.1 試 料

エチレン / オクテン - 1 共重合体 (4 種)

試料 (No. ~) 輸入品等

高密度ポリエチレン (HDPE) Aldrich 製

2.2 装 置

フーリエ変換型赤外 / ラマン分光光度計 (FT - IR / Raman) ;
IR Spectrometer Magna 760 / FT-Raman Module (ニコン)
フーリエ変換型核磁気共鳴装置 (FT-NMR) ; VXR - 400
(パリアン)

2.3 実験方法

2.3.1 赤外吸収スペクトルの測定

松本らと同様に,加熱・加圧により作成した測定用フィルムを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複数回測定し,平均値を基にデータ処理した。

【測定条件】

積算回数 : 50 回

分解能 : 4cm⁻¹

2.3.2 ラマンスペクトルの測定

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,次の条件でラマンスペクトルを測定した。

【測定条件】

積算回数 : 200 回

分解能 : 8cm⁻¹

レーザーパワー : 1W

3. 結果及び考察

3.1 ^{13}C -NMR によるオクテン - 1 含有量の測定

当所において、エチレン系ポリマーの各コモノマーユニットを定量するために用いている測定条件で各試料（No. I ~ ）を測定し、オクテン $^{-1}$ の重量割合を算出した。

Table 1 に各試料のオクテン $^{-1}$ の重量割合を示す。以後の実験においては、この測定結果を基にデータ処理することとした。

3.2 吸光度比とオクテン - 1 の重量割合との関係（赤外法による定量）

松本らの結果を参考に、選択ピークとして、 $A = 1466\text{cm}^{-1}$ (CH_2)、 $B = 1377\text{cm}^{-1}$ (CH_3) 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として求め、その比を吸光度比とした。各試料について、10回測定した吸光度比を Table 2 に示す。

それらの吸光度比の平均値とオクテン $^{-1}$ の重量割合との関係をグラフ上にプロットしたところ、相関係数 ($r = 0.9817$) の関係がみられ、検量線として十分使用可能と考えられた（Fig.2）。

3.3 ラマンスペクトルの解析

試料 No. のラマンスペクトルを Fig.3 に示す。赤外吸収スペクトルと同様にポリマーの成分に特徴的なピークがみられ、例えば、 2852cm^{-1} 付近のピークは対称伸縮振動 (CH_2) である。この 2852cm^{-1} のラマン線が一定になるようスペクトルの大きさを補正した後、各試料のスペクトルを重ね書きしたところ Fig.4, 2960cm^{-1} 付近に存在するオクテン $^{-1}$ ユニットに由来する伸縮振動 (CH_3) によるショルダーピークの強度が異なることが確認できた。

このショルダーピークの変化を更に詳しく解析するため、測定したラマンスペクトルをセルフデコンボルーション処理し、得られた波形 Fig.5 から、このピークの正確な波数は、 2960cm^{-1} であることが判明した。

3.4 ラマン強度比とオクテン - 1 の重量割合との関係（ラマン法による定量）

3.3 で求めた波数から、選択ピークとして、 $C = 2852\text{cm}^{-1}$ 、 $D = 2960\text{cm}^{-1}$ のピークを選び（Fig.6），その強度比とオクテン $^{-1}$ の重量割合との関係を検討した。

Table.1 Content of octene-1 in samples determined by ^{13}C -NMR

	Sample I	Sample II	Sample III	Sample IV
Content(wt%)	5.4	8.3	12.2	14.5

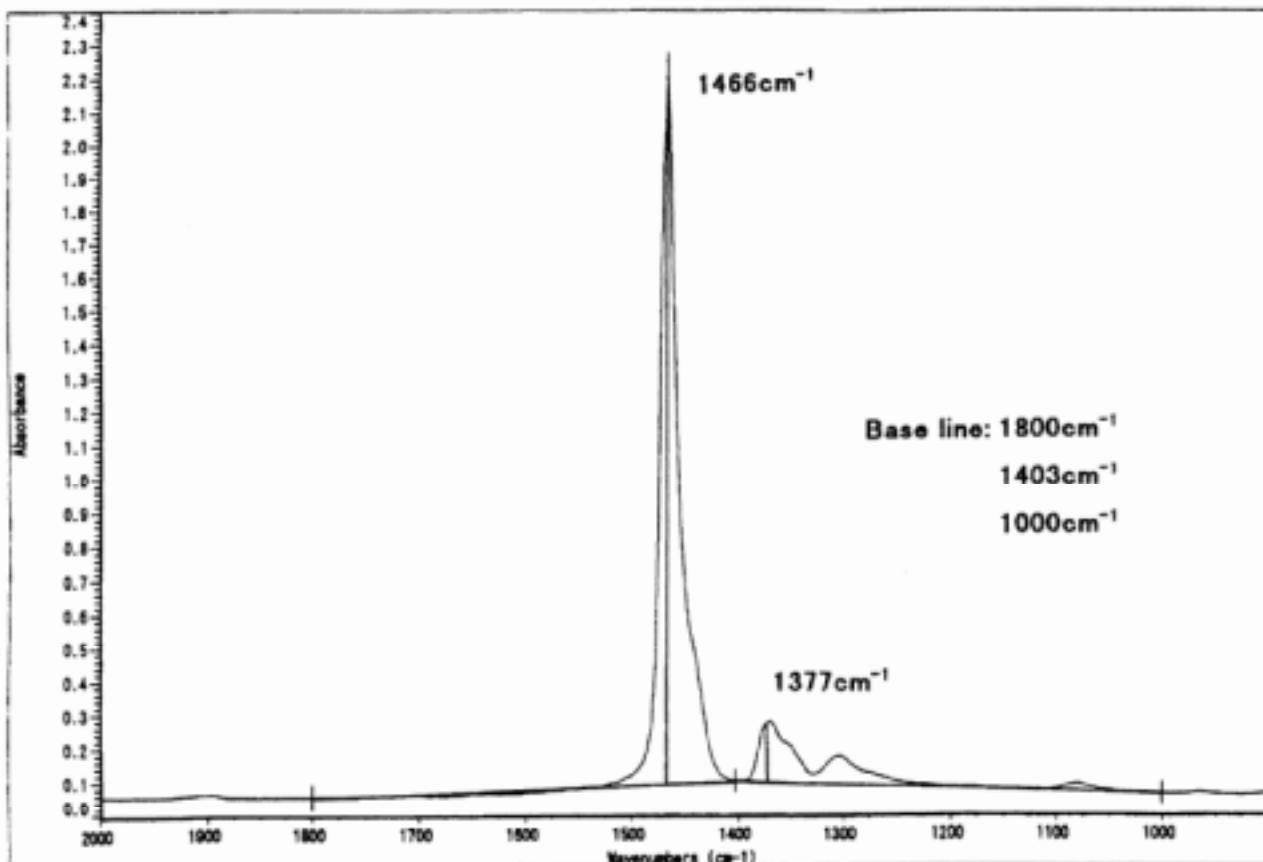


Fig.1 Infrared spectrum of sample.

Table.2 Analytical results of absorbance ratio(1377cm^{-1} / 1466cm^{-1})in IR spectra.

(octene-1 wt%)	Sample I (5.4%)	Sample II (8.3%)	Sample III (12.2%)	Sample IV (14.5%)
1	0.0346	0.0538	0.0673	0.0751
2	0.0359	0.0564	0.0617	0.0723
3	0.0346	0.0542	0.0658	0.0765
4	0.0338	0.0521	0.0610	0.0755
5	0.0345	0.0541	0.0616	0.0789
6	0.0345	0.0563	0.0646	0.0756
7	0.0343	0.0539	0.0615	0.0746
8	0.0330	0.0559	0.0643	0.0729
9	0.0326	0.0497	0.0622	0.0758
10	0.0365	0.0679	0.0655	0.1008
Ave.	0.0344	0.0554	0.0635	0.0778

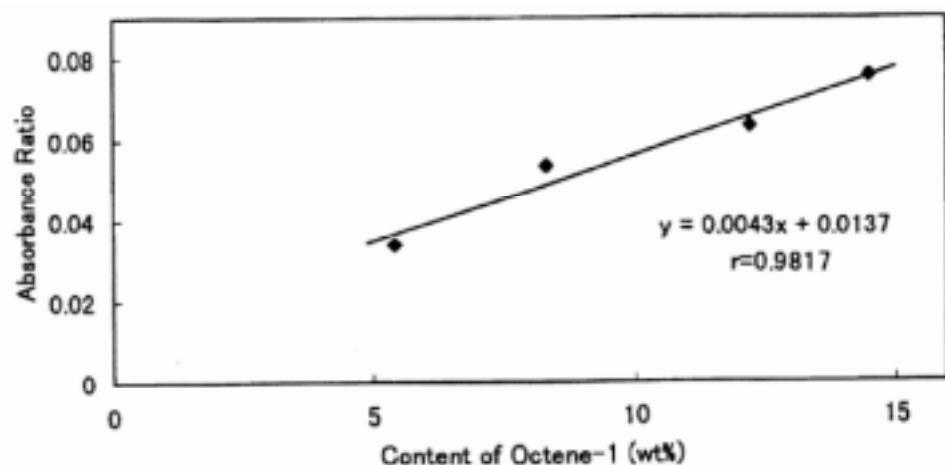


Fig.2 Relationship between absorbance ratio and content of octene-1.

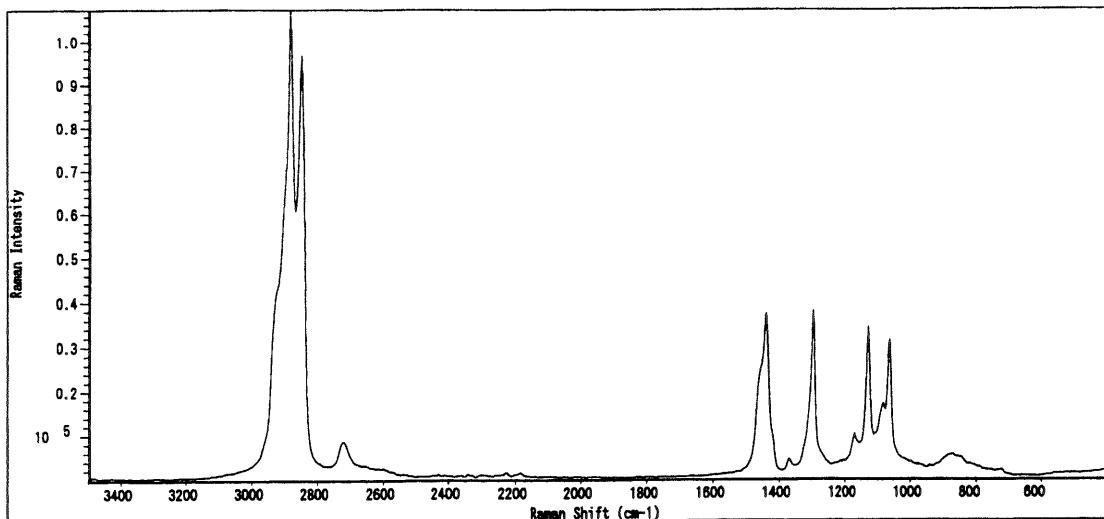


Fig.3 Raman Spectrum of Sample No.

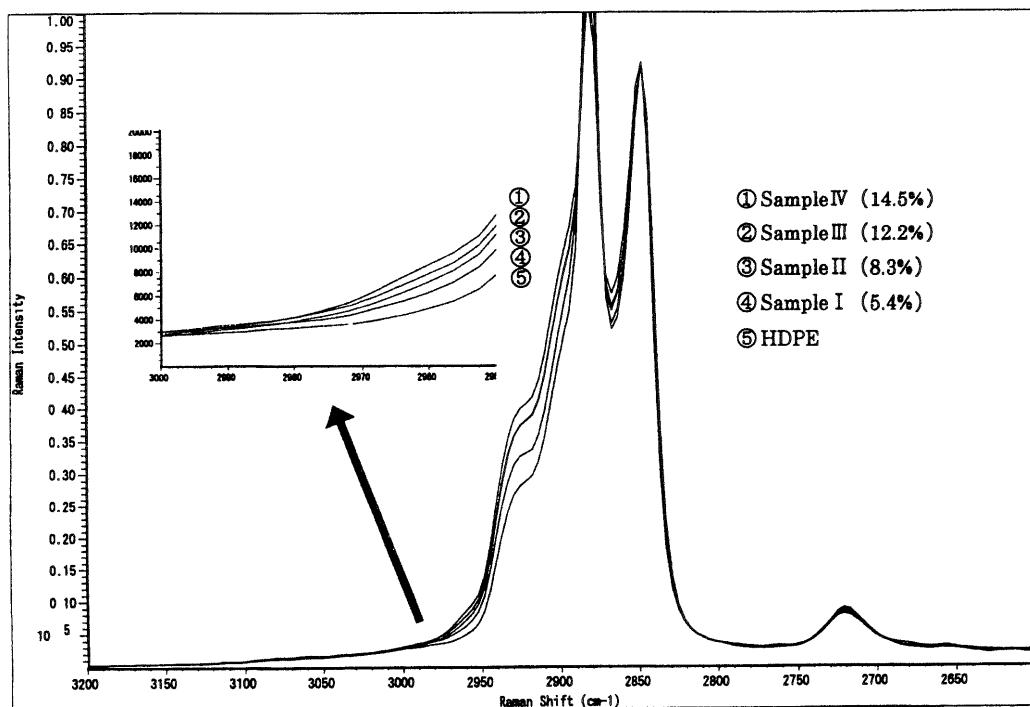


Fig.4 Raman Spectra of Samples

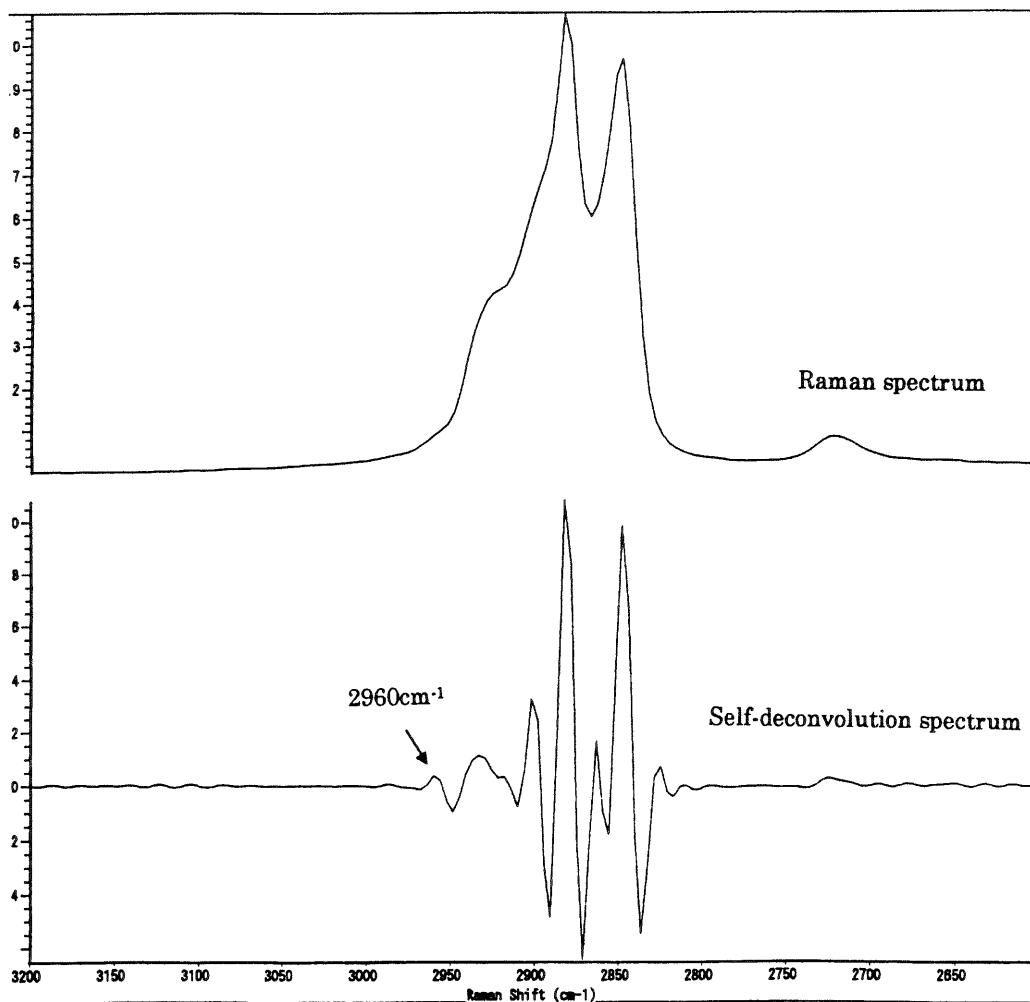


Fig.5 Self-deconvolution spectrum of sample.

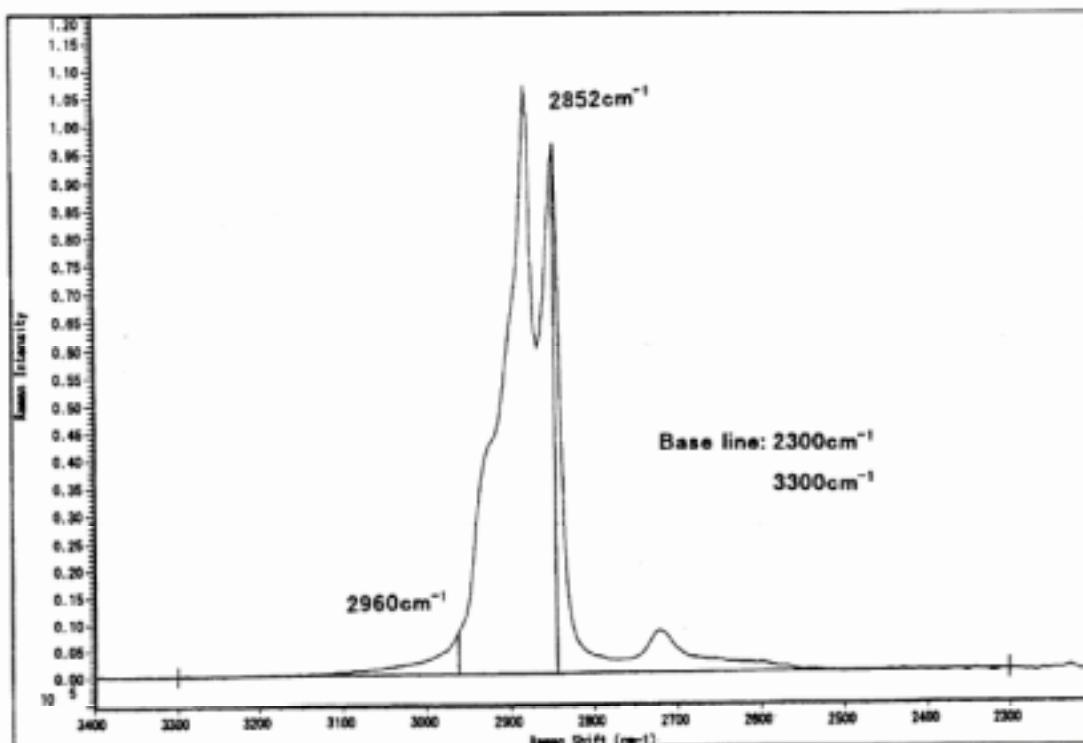


Fig.6 Raman Spectrum of sample.

Table.3 Analytical results of Raman intensity ratio ($2960\text{cm}^{-1} / 2852\text{cm}^{-1}$)

(octene-1 wt%)	HDPE (0%)	Sample I (5.4%)	Sample II (8.3%)	Sample III (12.2%)	Sample IV (14.5%)
1	0.0552	0.0696	0.0789	0.0855	0.0938
2	0.0546	0.0688	0.0780	0.0892	0.0918
3	0.0557	0.0680	0.0772	0.0863	0.0922
4	0.0579	0.0699	0.0784	0.0870	0.0924
5	0.0565	0.0688	0.0778	0.0853	0.0920
Ave.	0.0560	0.0690	0.0781	0.0867	0.0924

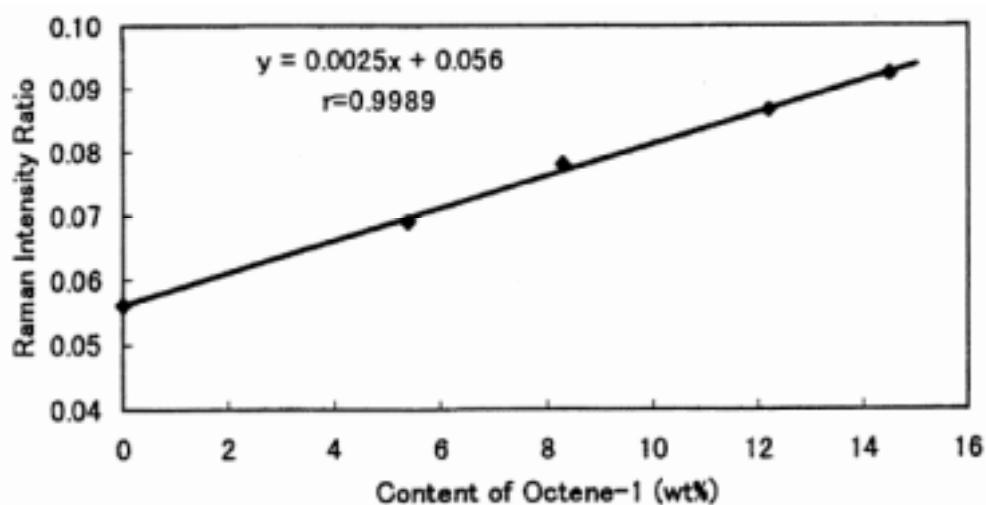


Fig.7 Relationship between Raman intensity ratio and content of octene - 1.

各試料について、5回測定したラマン強度比を Table3 に示す。なお、オクテン⁻¹の含有量が 0% のデータを高密度ポリエチレン (HDPE) で代用することとした。

それらのラマン強度比の平均値とオクテン⁻¹の重量割合との関係をグラフ上にプロットし、検量線 (Fig.7) を作成したところ、良好な相関関係 (相関係数 $r = 0.9989$) が得られた。

今回の実験では、ラマン法の方が、データのバラツキも小さく、より良好な検量線が得られた。これは、ラマンスペクトルの測定が、試料をそのままの状態 (粒状物) で行えるなど実験誤差を生じる要因が少ないためと考えられる。

4. 要 約

エチレン / オクテン⁻¹共重合体について、赤外法とラマン法について検討した。

赤外法では、 1466cm^{-1} と 1377cm^{-1} のピーク強度比とオクテン⁻¹の重量割合、また、ラマン法では、 2852cm^{-1} と 2960cm^{-1} のラマン強度比とオクテン⁻¹の重量割合には、それぞれ良好な相関関係が認められた。

両手法とも、税関分析において、十分利用できるものと考えられる。

文 献

- 1) 松本吉三郎, 岩本宏, 有銘政昭, 片岡憲治: 本誌, 36, 65 (1997)
- 2) 山内昌市, 片岡憲治, 有銘政昭: 本誌, 36, 77 (1997)
- 3) 岸徹, 鈴木康弘: 科学警察研究所報告法科学編, 50, 48 (1997)
- 4) 『System2000R FT - ラマンによるポリマーのキャラクタリゼーション』: 分析技術資料 (パーキンエルマージャパン)