キャストフィルム FT-IR 手法を用いたポリエチレン/ポリプロピレン混合物中のポリエチレン比率の測定

アプリケーションノート

エネルギー、化学、材料試験

著者

Frank Higgins

Agilent Technologies
Danbury, CT, USA

概要

ポリエチレン (PE) は、低価格で多用途の物理特性があるため、熱可塑性ポリマーの最も一般的なグループです。低温衝撃特性のような物理特性を改善するため、PE はポリプロピレン (PP) に混合されます。混合比によって性能が変化する場合があるため、混合率は重要です。純粋なホモポリマー (PE および PP) を正確に混合することにより、費用のかかる新しいブロック共重合体の合成が不要になることもあります。混合比率を知ることは、廃棄物および不要品中のポリオレフィンの再資源化および再生に重要です。

このアプリケーションノートでは、Agilent Cary 630 FTIR を用いて、PE:PP の混合比を迅速に測定する方法を説明します。

Agilent Technologies

実験

溶媒溶液に対して約 3 % のポリマーを作製し、110～120 °C に熱せられたテトラクロロエチレン (ペルクロロエチレン) 中で、ポリマーの異なった比率に溶解し、35～85 % PE の範囲で PE/PP の混合のキャリブレーションスタンダードを作製しました。

FTIR で分析するため、溶解されたポリマーの混合物を、PTFE 切り取り試片あるいは、KBr プレートのいずれかの上で、キャストフィルムとして使用しました。KBr プレートの場合では、約 0.3 mL のポリマー溶液を、プレート上に均一に塗布しました。溶媒が全て蒸発するまで、プレートを約 70 °C のホットプレートに置きました。その後で、塗布された KBr プレートを冷し、透過アタッチメントが組み込まれている Cary 630 FTIR を使用して分析しました。混合物中の重量 % PE を正確に測定するため、メチル赤外バンド (主に PP) とメチレン CH_2 バンド (PE と PP の両方) の比率を使用しました。1500～1200 cm^{-1} の領域で最も強い吸収が吸光度 1.2 を超えず、かつ吸光度が 0.3～1.0 の適切な範囲に収まるようにフィルムの膜厚を制御しました (図 1、Y 軸)。これらの塩プレートのキャストフィルム上に記録された赤外スペクトルを、4 cm^{-1} の分解能で、74 回積算されたインターフェログラムで測定しました。測定時間の合計は 30 秒でした。

1 秒間で、PE:PP の混合比を測定できる新しい手法を開発しました。この手法は、同様なキャリブレーション溶液を用いています。ただし、塩プレートよりは、滑らかな PTFE の試片を用いています。70～80 °C に加熱されているオーブンで乾燥した後で、作製された 20～50 µm の厚みのフィルムをまだ温かい PTFE から簡単に剥がしました。これらの支持不要なポリマーキャストフィルムを、100 ミクロン光路長のセルを用いて DialPath (あるいは TumbIR) アタッチメントが組み込まれている Cary 630 FTIR によって分析しました。ポリマーフィルムは、セルウィンドウの間で容易にスライドすることができます。これにより、フィルムの複数の領域での再配置および分析が容易になります。ポリマーフィルムの広い試片を多くの場所でサンプルすることができるため、最適な厚み (吸光度 0.3～1 AU となるように) をより早く見つけることができます。これらの支持不要なフィルムを記録した赤外スペクトルを、4 cm^{-1} の分解能で、74 回積算されたインターフェログラムで測定しました。測定時間の合計は、30 秒でした。

新しい DialPath メソッドは、Agilent Cary 630 FTIR と同様に Agilent 4500 および 5500 FTIR でも使用することができます。4500 は、携帯型であり、DialPath 技術が利用可能なバッテリーで動作する FTIR 分光光度計です。5500 は、専用の卓上型の FTIR 分光光度計であり、DialPath が利用可能です。これらの装置は、Cary 630 FTIR と同じ信頼できる性能を有し、アジレント独自の干渉計技術を有しています。さらに、オンサイトおよびラインの近くでの分析にも使用できます。

キャリブレートされたメソッドが開発され、Cary 630 FTIR メソッドライブラリに 追加されたため、今後は未知サンプルを分析することができます。そのメソッドは、PE:PP 比率の自動計算を可能にします。また、数値および未知スペクトルが自動的に表示されます。また、プリントすることもできます。

結果および考察 : PE/PP 混合キャストフィルム FTIR キャリブレーション

塩プレートキャストフィルム FTIR 手法は、ASTM D3900-05a に一致しています (エチレン-プロピレンコポリマー (EPM) およびエチレン-プロピレン-ジエンターポリマー (EPDM) におけるエチレン単位の赤外分光法によるゴム測定)。フィルム厚みを補正するために、変化する成分ピーク (この場合 PP) の吸光度が、他のマトリクスピーク (この場合 PE) に対しての比として測定されます。新しい PTFE および元の塩プレートの両方のキャストフィルムメソッドは、成分分析のために 1462 cm^{-1} バンドに対する 1376 cm^{-1} バンドのピーク高さの比率 (図 1) を用いています。DialPath アタッチメントの線形回帰キャリブレーションプロットに基づく新しいキャストフィルムメソッドでは、R^2=1.000 (図 2) を得ました。また、塩プレートキャストフィルムメソッドでは、同一キャリブレーションおよび R^2 値を得ました。

中赤外領域で、平坦なポリマーフィルムを測定した時にフリンジパターンを時々観測しました。フリンジは、スペクトル上にサイン波のパターンとして表示され、平坦なポリマーフィルム内の赤外光の内部反射で発生します。このアプリケーションノートで説明された手法では、塩プレートあるいは DialPath のどちらのメソッドでも、測定領域にフリンジを生じさせていません。後者では、DialPath および TumbIR の凸凹マッチングセルウィンドウデザインがフリンジを最小にすると同時に、光学セルを開いて掃除をすることができ、正確な光路長の再現性が実現します。

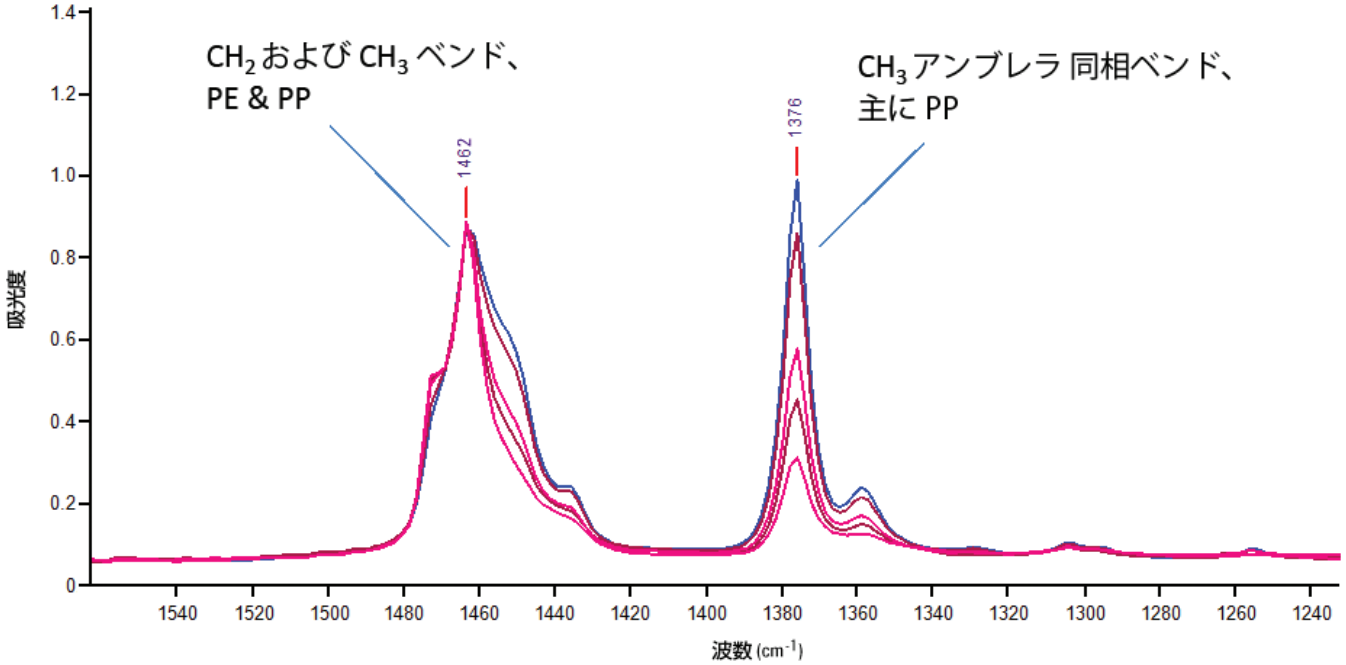

図 1. FTIR PE/PP ベンドキャリブレーションスペクトルの脂肪族ベンド領域の重ね合わせ。% PE についての定量メソッドは、1462 cm^{-1} (メチルおよびメチレンベンド) に対してメチル 1376 cm^{-1} (主に PP) の比率を用いています。

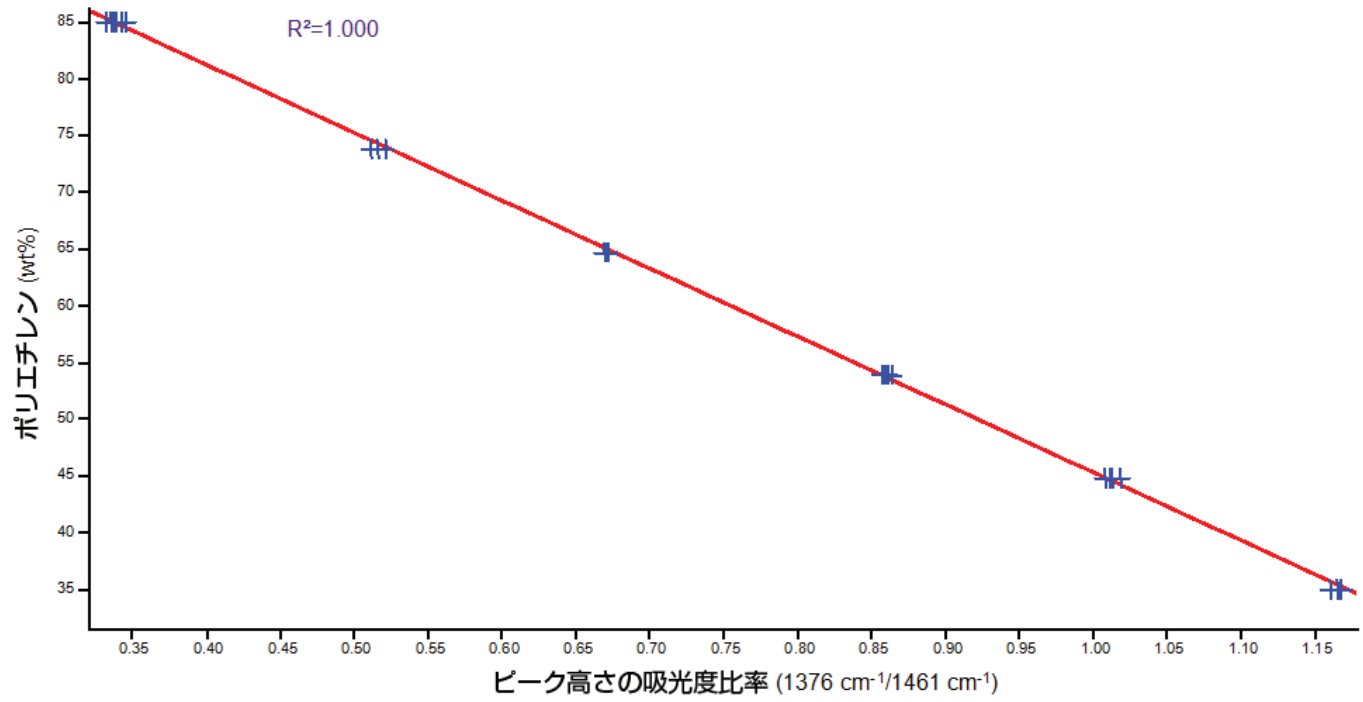

図 2. キャストフィルムとして作成され、Agilent Cary 630 FTIR に組み込まれた TumbIIR あるいは DialPath を用いて分析された PE/PP ベンドのキャリブレーションプロット。従来の透過アタッチメント (塩プレートで中のフィルムキャスト) を用いた同じキャリブレーションでは、同様なキャリブレーションの結果となります。このキャリブレーションは、PE と PP の両方における 1462 cm^{-1} バンドに対する 1376 cm^{-1} の PP バンドの比率を用いています。

結論

汎用的な Agilent Cary 630 FTIR 分光光度計を用いて、PE/PP 混合物中の 35～85 % PE 濃度の FTIR 分析の簡素化を実現しました。ASTM D3900 PE/PP コポリマーメソッドと同じキャストフィルム手法および赤外ピークを用い、優れたキャリブレーションを行うことができました。Cary 630 FTIR の透過アタッチメントは、塩プレート上のキャストポリマーフィルムの測定に使用されます。

さらに、Cary 630 FTIR DialPath アタッチメントを用いると、フィルムの広い断片を短時間で測定できるため、より簡単で汎用的な新しいメソッドを開発できました。セルを開かずにポリマーフィルムを再配置でき、複数の領域で測定することができます。そのため、分析者は測定の際に適切なフィルム厚みを見つけることができます。

両方のメソッドは、優れたキャリブレーションと同一の R^2 値を生じます。PE:PP キャリブレーションは、Cary 630 FTIR ソフトウェアに追加されたひとつのメソッドの一部になっており、未知サンプル中のポリマー比率を、簡単に計算し表示することができます。

www.agilent.com/chem/jp

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる損害について一切免責とさせていただきます。

この出版物に記載されている情報、説明および仕様は、予告なしで変更されることがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2012
Published January 19, 2012
Publication number: 5990-9785JAJP

Agilent Technologies