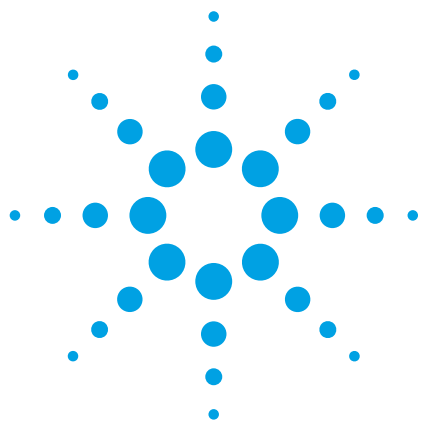




Cary 630 FTIR 分光光度計を使用した 共重合体の定量分析

アプリケーションノート

原料テストおよび研究

著者

Frank Higgins、Alan Rein

Agilent Technologies
Danbury, CT, USA



はじめに

ATR アタッチメントを採用した FTIR 分光光度計は、ポリマー原料の分析用として幅広く使われています。クラス最高の性能を非常にコンパクトな設計に組みこんだ新しい Agilent Cary 630 FTIR 分光光度計は、ポリマーの定量分析を迅速にかつ容易に行うことができます。

このアプリケーションノートでは、2 つの重要な共重合体原料中の主要な成分の量、スチレン・ブタジエンゴム (SBR) 中のスチレン含有量と、ポリエチレン酢酸ビニル (PEVA) ポリマー中のポリエチレン対酢酸ビニルの比を測定します。これらの測定には、一回反射型ダイヤモンド ATR アタッチメント (図 1) を備えた Cary 630 FTIR を使用します。



Agilent Technologies



図 1. 一回反射型ダイヤモンド ATR アタッチメントを備えた Agilent Cary 630 FTIR 分光光度計

SBR ポリマー中のスチレン濃度

スチレン・ブタジエンゴム (SBR) は最も一般的な合成ゴム原料です。その主な用途はタイヤの製造であり、生産量の 70 % を占めています。SBR ゴムの特性は、製造プロセスでスチレンとブタジエンのモノマーの比率を変えることにより変化させることができます。ブタジエンとスチレンの一般的な比率は 3:1 (25 % がスチレン) です。スチレン濃度が高くなるほど原料は硬くなりますが、弾性力は低下します。レーシングタイヤや特殊軍用タイヤなどの用途ではより高品質な SBR 製品が求められており、その結果、エンドユーザーとメーカーの両方による、より優れた品質保証/品質管理のニーズが高まっています。

ATR アタッチメントを備えた Cary 630 FTIR によるポリマーサンプルの測定はきわめて簡単です。ポリマー原料をダイヤモンドクリスタルの上に置き、サンプルに十分な圧力がかかるまで、サンプル圧力プレスを回転させて、Cary 630 のリアルタイム分析 MicroLab FTIR ソフトウェアでスペクトルを観察します (図 2)。リアルタイム分析モードではスペクトルが瞬時に更新されるため、使い始めたばかりのユーザーでも非常に再現性の高い結果を得ることができます。Cary 630 の ATR は締めすぎないように設計されているため、ダイヤモンドクリスタルを保護することができます。

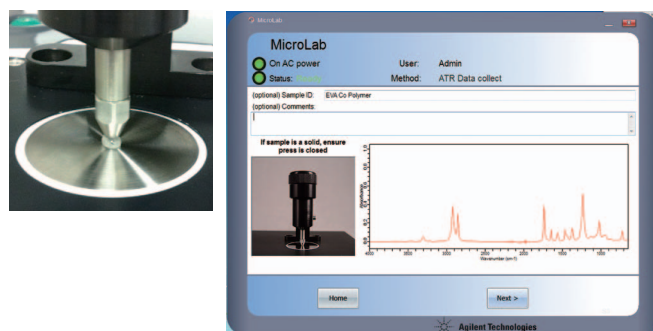


図 2. ポリマーを ATR アタッチメントの上に直接置きます。均一かつ一定の圧力がかかり、高品質スペクトルが確実に得られます。MicroLab ソフトウェアがスペクトルをすばやく表示します。

定量 FTIR メソッドを作成するには、ポリスチレン濃度が 0 %、5 %、23 %、および 45 % の市販の SBR 検量線用標準サンプルを、Cary 630 FTIR を使用して 3 回ずつ測定します。ポリスチレン (PS) 由来の吸収バンドは、 699 cm^{-1} 、 759 cm^{-1} 、 1031 cm^{-1} に見られます (図 3)。 911 cm^{-1} 、 964 cm^{-1} 、 995 cm^{-1} の吸収バンドは、不飽和ポリブタジエン (ビニル及びトランス CH の揺れ) に由来し、PS の吸収強度が増加すると、これらの吸収強度が減少します。純粋なポリブタジエンはこの例外で、架橋構造にならず液体のため、シス不飽和がその他のポリマーよりも大幅に多くなります。PS 由来の吸収バンドはベールの法則に従い、濃度に比例して大きくなるため、定量分析のための優れた着目ピークとなります。

PS 由来の吸収バンドのうち、最も強い 699 cm^{-1} のピーク高さ強度と濃度をプロットすると、優れた直線性 (相関係数 $R^2=0.999$) の検量線が得られます (図 4)。線形回帰の傾きと、このキャリブレーションからのオフセットを MicroLab FTIR ソフトウェアに入力することにより、未知サンプル中のポリスチレンの割合を自動的に計算できます。ブランクの繰り返しデータの標準偏差の 3 倍として計算すると ($\text{StDev} = 0.03\% \text{ PS}$)、SBR 中の PS の定量分析の検出下限は 0.09 % となります。

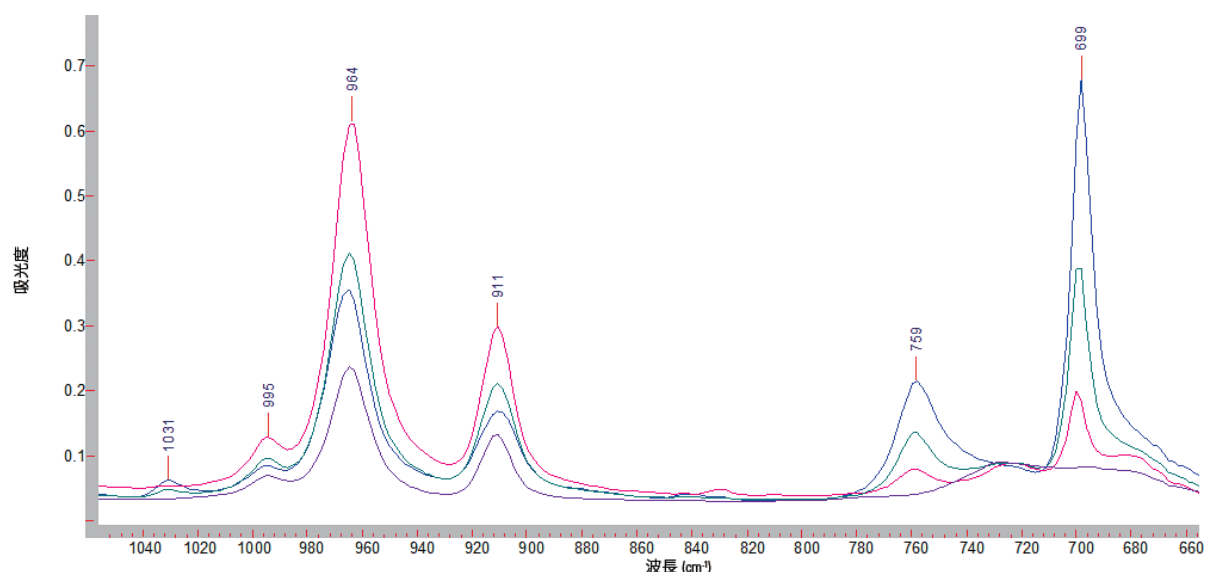


図 3. ポリスチレン濃度が 0 % (紫)、5 % (赤)、23 % (緑)、45 % (青) での SBR ゴムの FTIR スペクトル

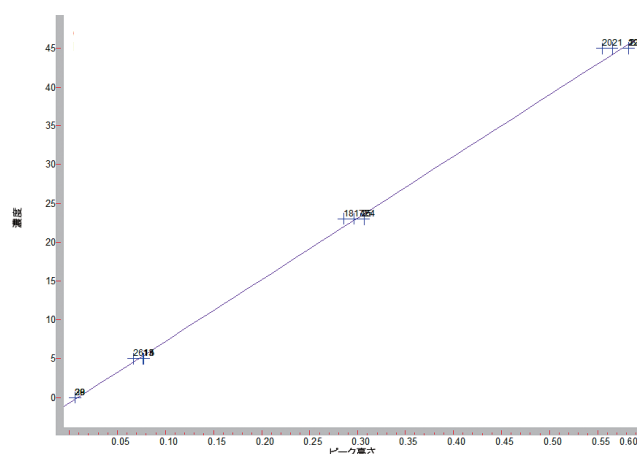


図 4. 699 cm^{-1} におけるピーク高さ強度を使用した、SBR ゴム中ポリスチレンの FTIR 検量線、 $R^2=0.999$

PEVA 中のポリエチレン対酢酸ビニルの比率

ポリエチレン酢酸ビニル (PEVA) は、家庭、スポーツ用品、産業および医療アプリケーションの一般的な製品で非常に頻繁に使用されています。医療アプリケーションでは、医薬品を溶液の状態で PEVA と混ぜ、この混合物を乾燥させることで、生物学的に不活性の放出速度の遅いプラスチック製移植組織や経皮パッチを製造することができます。

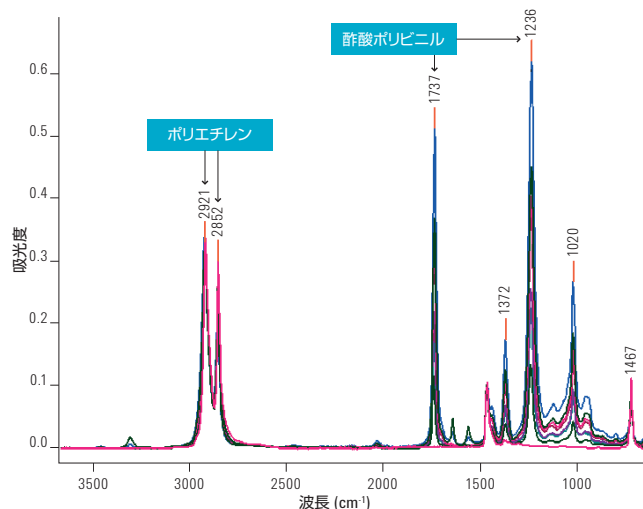
PEVA 中のポリエチレン (PE) と酢酸ビニル (VA) の比率は完成品の物理的特性に影響を与えることがあるため、これらの成分の迅速で容易な測定手順をメーカーが持っていることが重要です。前の例で示したように、一回反射型ダイヤモンド ATR を備えた Cary 630 FTIR 分光光度計がこの測定に理想的です。

この例では、7 種類の市販の PEVA 標準を Cary 630 FTIR システムで測定しました。使用した検量線用の標準サンプルは次のとおりです。

- ポリエチレン、低密度 (酢酸ビニル 0 %)
- エチレン/酢酸ビニルコポリマー #506 (酢酸ビニル 9 % (重量))
- エチレン/酢酸ビニルコポリマー #243 (酢酸ビニル 14 % (重量))
- エチレン/酢酸ビニルコポリマー #244 (酢酸ビニル 18 % (重量))
- エチレン/酢酸ビニルコポリマー #245 (酢酸ビニル 25 % (重量))
- エチレン/酢酸ビニルコポリマー #316 (酢酸ビニル 28 % (重量))
- エチレン/酢酸ビニルコポリマー #326 (酢酸ビニル 40 % (重量))

標準サンプルを、積算時間 1 分、波数分解能 4 cm^{-1} で測定しました。FTIR スペクトルは、酢酸ポリビニル (VA) の特徴的な吸収として、酢酸エステルのカルボニル由来の吸収が 1737 cm^{-1} に、エステル C-O 伸縮振動由来の吸収が 1236 cm^{-1} に見られます (図 5)。これらのいずれのバンドも、ポリエチレン (PE) マトリックス中の VA の定量分析に用いることができます。PE の特徴的な吸収は、 2921 cm^{-1} 、 2852 cm^{-1} 、 1467 cm^{-1} 、および 720 cm^{-1} に見られます。検量線は、 1236 cm^{-1} の VA 吸収バンドと、 1467 cm^{-1} の PE の吸収バンドのピーク面積の比によって求められます。このように吸光度の比をとることによって、ATR ダイアモンドクリスタル上のポリマーの接触圧力や接触面積など、測定に影響を与える可能性がある変数を補正します。信頼性の高い ATR 測定のためには、サンプルとダイアモンドとの間に十分な光学的接触が必要であり、硬く、丸いポリマービーズはダイアモンドの表面全体と接触しないことがあるため、この補正は重要です。

図 5. ポリエチレン酢酸ビニルのキャリブレーション標準のスペクトルを重ね合わせたもの。スペクトルは、すべてポリエチレンの吸光度に合わせて拡大/縮小しています。青いスペクトルは 40 % (重量) VA、赤いスペクトルは 0 % VA を示します



前述のピーク面積の比からは、相関係数が $R^2 = 0.999$ の優れた線形回帰検量線が得られます (図 6)。線形回帰の傾きとオフセットを MicroLab FTIR メソッドエディタに簡単に入力するだけで (図 6)、そのメソッドの検量線が作成されます。メソッドの堅牢性をテストするには、純粋な PE (VA は 0 %) 標準を使用して 9 % (重量) の VA を希釈す

ることでバリデーション用の標準サンプルを生成し、1 % および 0.55 % の VA サンプルを準備します。次にそのポリマーバリデーションサンプルをトルエンに溶解し、 $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで加熱して、すべてのポリマーを溶かします。このトルエン混合物を、 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ のホットプレート上に置いたアルミホイルの上に置いて薄膜にし、乾燥させます。ここで得られたポリマーバリデーションサンプルを、保存したメソッドを使用して測定しました。これらのバリデーションサンプルは、スペクトルのキャリブレーションセット (60 秒) よりも大幅に短いスキャン時間 (5 秒間) で測定しました。この結果、入手した生原料を非常に短時間で複数回測定できるようになります。この迅速なサンプル分析は、品質保証/品質管理 (QA/QC) 分析に重要です。この分析速度は、入手した生原料の分析にもメリットをもたらします。PEVA のバッチでは均一性が多少異なることがあるため、コンテナまたはモールド成型された部品の複数の場所からサンプリングする必要があります。この高速分析 (5 秒間) の結果により、バリデーションサンプルにおいて卓越した再現性と精度が得られます (表 1)。検出下限 (LOD) と定量下限 (LOQ) がそれぞれ 0.03 % (重量) VA および 0.10 % (重量) VA で、0.01 % VA (公称値) の標準偏差が得られました。このキャリブレーション済みの FTIR メソッドを使用してサンプルを分析し、その結果を、ユーザーが規定した仕様の範囲内サンプル (緑)、範囲限界のサンプル (黄)、範囲外のサンプル (赤) と色分けして表示することもできます (図 7)。この結果、オペレータは原料の品質をすばやく、視覚的に確認することができます。

表 1. ポリエチレン中の濃度が 0.55 % VA および 1.00 % VA のバリデーション標準について、すでに検量線があるメソッドから得られた VA の予測値。これらのバリデーションサンプルは、わずか 5 秒間で測定されました

バリデーションサンプ	0.55 % VA	1.00 % VA
繰り返し 1	0.53	0.97
繰り返し 2	0.54	0.96
繰り返し 3	0.55	0.96
繰り返し 4	0.56	0.96
繰り返し 5	0.55	0.99
標準偏差	0.0114	0.0130
平均値	0.55	0.97

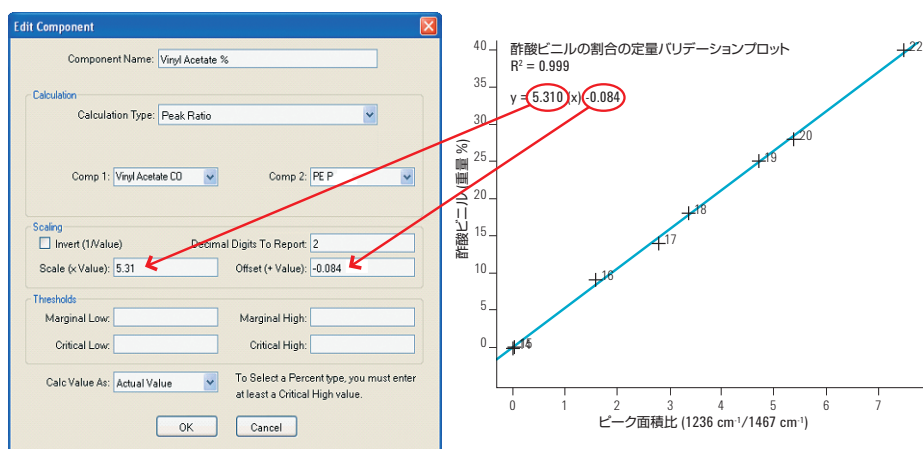


図 6. MicroLab FTIR ソフトウェアのメソッドエディタと PE に含まれる VA の検量線

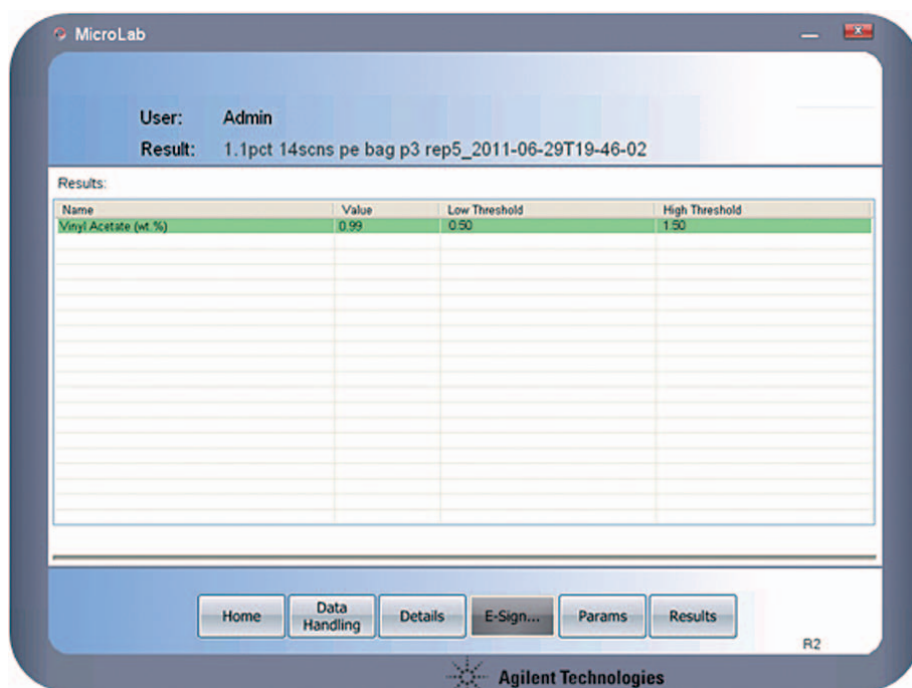


図 7. 1 % VA バリデーション標準の結果 — 緑色はユーザーが規定した仕様範囲内のサンプルであることを示します

結論

ATR を使用した Agilent Cary 630 FTIR は、共重合体を分析する効果的な分光光度計です。そのコンパクトなサイズ、サンプリング技術、性能、分析速度、直感的なソフトウェアの組み合わせにより、ポリマーの定量メソッドを迅速に作成して、品質保証/品質管理アプリケーションに導入することができます。SBR と PEVA の両方の共重合体測定は優れた定量精度と再現性を可能にします。

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。

本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。著作権法で許されている場合を除き、書面による事前の許可なく、本文書を複製、翻案、翻訳することは禁じられています。

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2011
Published September 1, 2011
5990-8676JAJP



Agilent Technologies