

赤外分光法によるポリプロピレン中のグリセロールモノステアレートの濃度測定

分析方法

ポリマー

著者

Dr. Wayne Collins*, John Seelenbinder†
and Frank Higgins†

Agilent Technologies
* Wilmington, DE, USA
† Danbury, CT, USA



はじめに

このメソッドでは、添加剤パッケージが知られているポリプロピレン中のグリセロールモノステアレート (GMS) や化学的に同質な帯電防止剤を測定します。他の多くの添加剤と同様に、このメソッドでは、エステルカルボニルバンドの特徴的な吸収を用います。他の添加剤が測定に干渉するバンドを含んでいないことを確認するため、全ての添加剤パッケージを知る必要があります。このメソッドは、主に添加剤を添加する工程管理に用いられます。充填剤あるいは色素性の樹脂の測定には勧められません。このメソッドは、0.05 % から 0.8 % の GMS 含有量について検証されており、粉体あるいはペレットサンプルのいずれかに使用されます。イルガノックス 1010 およびイルガノックス 3114 のようなエステルバンドがある酸化防止剤は、測定する際に干渉があることが知られています。そのため、添加剤が含まれている樹脂についての補正係数が必要になります。ポリマー中の GMS 添加剤の純度は、モノグリセリドの含有量が 40 から 95 % の範囲です。ポリマーに含める原料の添加剤量を決めるため、補正を行います。分析を行う前に、サンプルをフィルム中あるいは、切り取り試片中に入れ加圧します。



Agilent Technologies

概要

分析用のポリプロピレンサンプルを 0.4 から 0.7 mm の厚みのフィルムに成形します。樹脂が 250 °C 以上の温度で 2、3 分以上加熱されることがなく、フィルムの表面が平坦で均質ならば、成形条件はこのメソッドにて得られる結果に対して重要ではありません。フィルムを赤外分光光度計に置き、 4 cm^{-1} あるいは、それ以上の波数分解能でスペクトルを測定します。Agilent DialPath または TumbIR アクセサリを用いて、フィルムまたは切り取り試片を上方および下方の結晶の間に挿入します (図 1)。これらのアクセサリは、アジレント独自のもので、薄いポリマーフィルムあるいは液体を測定できる革新的な新しい手法を提供します。水平マウントは、簡単に迅速かつ再現性の高い手法を提供します。また、サンプルを簡単に下方に押し下げて、測定位置にまで結晶を回転させてサンプルをマウントすることができます。これにより、誤差が除去され、正確で信頼性の高い結果がすばやく得られます。GMS 添加剤に由来するエステル 1739 cm^{-1} の吸収強度を測定します。また、光路長またはフィルムの厚みを補正するために、 1044 cm^{-1} のポリプロピレン由来の吸収強度をリファレンスとして測定します。サンプル中の添加剤の濃度を得るために、リファレンスバンドとエステル GMS バンドとの比率を、あらかじめ準備された既知の添加剤濃度の標準を用いて作成された線形回帰校正式に代入します。この Beer の法則に基づく校正は 0.05 から 0.8 % GMS の範囲で線形となります。ただし、サンプル表面の汚れによって、非線形となることが観測されています。表面の汚れを取り除くためにドライリントフリーワイプでフィルム表面をクリーニングします。3 枚のフィルムを測定し、その平均値を結果とします。



図 1. 切り取り試片またはフィルムのポリマー分析に使用される Agilent DialPath 透過セル

装置

- 1000 μm の光路長の DialPath あるいは、TumbIR サンプルインターフェースが組み込まれた Agilent Cary 630 FTIR 分光光度計で測定します。可搬型あるいは携帯型の Agilent 5500/4500 シリーズのような FTIR 分光光度計も使用できます。
- 油圧プレス – 200 °C で保温でき、25,000 ポンドのラム圧を維持できる加熱プラテンが装備されています。
- 型枠 – 厚みを制御します (オプション)。
- アルミニウムシート – 0.05~0.18 mm 厚

校正

ポリプロピレン粉末中に既知の量の GMS を標準として混合し、完全に混合されるまで窒素雰囲気下で混ぜ合わせます。校正を行うため、このメソッドの要件に従って、各標準樹脂について少なくとも 3 枚のフィルムを用意して分析します。校正されたすべての吸光度値および予測される測定値を 1.6 Abs 未満にします。すべてのデータポイントを用いて、標準化された吸光度と試料濃度値についての線形最小二乗回帰を行います。ただし、原点はデータポイントに含めません。

試片の厚みを規格化するため、GMS エステルに由来するピーク高さをリファレンスのポリプロピレンに由来するピーク高さの比を計算します。

この実験で用いられる標準の校正式を以下に示します。

$$\text{Wt\% GMS} = M \times (A_{1739}/A_{1044}) + N$$

変数の意味：

Wt% GMS = ポリプロピレン中の GMS 濃度 (重量 %)

A_{1739} = GMS 由来の 1739 cm^{-1} 吸収強度

A_{1044} = ポリプロピレン由来の 1044 cm^{-1} の吸収強度

M = キャリブレーション定数

N = 切片

この実験で使用された標準におけるポリプロピレン中 GMS の測定の検量線を図 2 に示します。

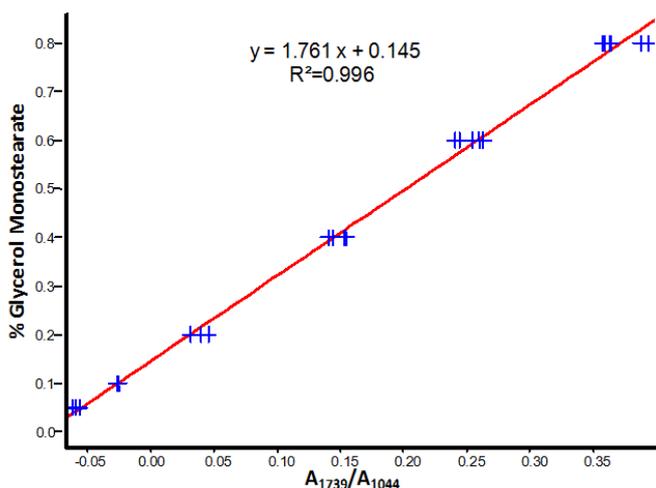


図 2. ポリプロピレン中の %GMS の検量線

手順

サンプル前処理

サンプル前処理における成形手法および条件は、樹脂が $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上の温度で 2、3 分以上加熱されることがなく、フィルムの表面が平坦で均質ならば、このメソッドで得られる結果に影響を及ぼしません。典型的な処理手順を以下に示します。

分析用に代表的な樹脂サンプルを用意します。統計的なサンプリング手法 (コーンおよびクォーター手法、シュートスプリッタ、ロータリースプリッタ、ロトリフラーなど) を推奨します。アルミニウムシート上に型枠を置き、型枠の中のそれぞれのくぼみの中に樹脂を少しあふれるくらい充填します。もう 1 枚のアルミニウムシートをその上に置き、 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ に加熱されたプラテンが取り付けられたプレス中にそのスタックを置きます。サンプルが溶解している 1、2 分の間、プレスを閉じて、最小の圧力を加えます。プレスを $25,000$ ポンドにまで加圧し、約 30 秒の間、保持した後、開放します。次にスタックを、プレスから取り外しベンチの上で冷却します。アルミニウムシートは型枠からはがされ、フィルムはくぼみから押し出されて、はみ出し部分を取り除くため切り取られます。サンプルの表面に欠陥がないかどうかを調べ、厚みが 0.4 から 0.7mm になっていることを確認します。欠陥があるサンプルまたは指定範囲外の厚みのあるサンプルを破棄します。分析のためには、少なくとも 3 枚の適切なフィルムが必要です。

測定条件

分析を開始する前に、分光光度計を少なくとも 15 分間、通電しておきます。分解能は、少なくとも 4 cm^{-1} に設定します。

3 枚の各フィルムサンプルについて、最低 30 秒 (74 スキャン) 測定します。

メソッドの構成

GMS 濃度を測定するため、 1764 と 1722 cm^{-1} の間で引かれたベースラインと垂直に交差しているラインの 1739 cm^{-1} の位置で測定した GMS についてのピーク高さの吸光度を測定します。指定ピーク高さとベースラインのポイントは、Agilent MicroLab PC FTIR ソフトウェアのメソッドで容易に設定することができます。それぞれのピーク測定はコンポーネントと呼ばれ、そのベースラインの範囲を、図 3 に示されるように容易に設定できます。[Peak Height with Duel Baseline]ピークタイプを最初に設定します。次に、 1068 と 949 cm^{-1} (図 4) の間で引かれたベースラインに対しての 1044 cm^{-1} におけるポリプロピレンに由来するピーク高さの測定パラメータを設定します。[Peak Stop] フィールドは、ピーク高さ測定の場合、空白にします。コンポーネントは、図 3 および図 4 で示されるように小数点以下が 5 桁の吸光度値まで設定できます。

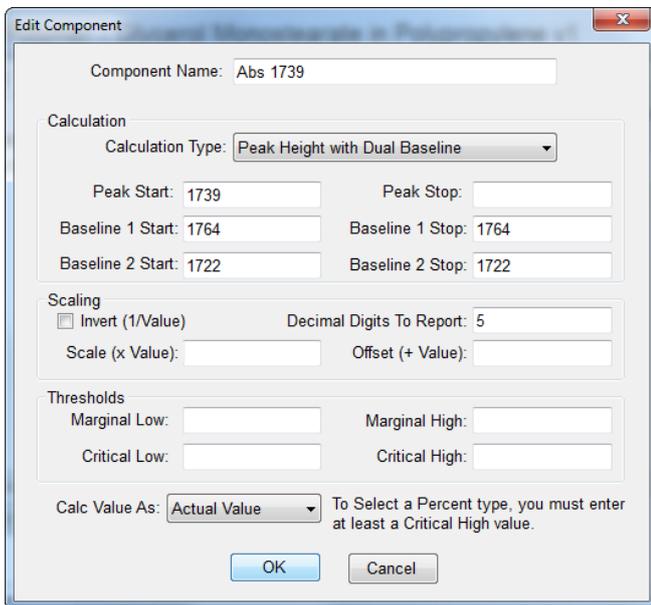


図 3. MicroLab PC FTIR ソフトウェアの 1739 cm⁻¹ における GMS ピーク高さ吸光度 (コンポーネント) の測定。ピークスタートは、ピーク高さが測定される最大のピーク位置を示しています。シングルポイントのベースラインの場合、同じベースラインのスタートおよびストップポイントを設定します

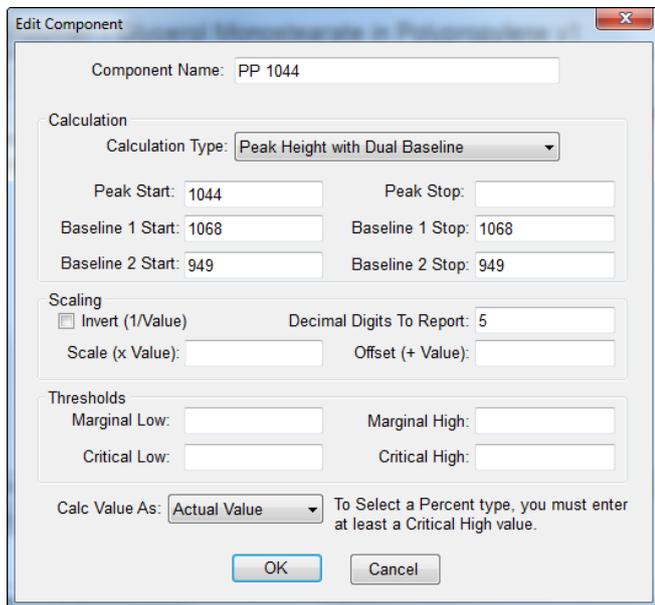


図 4. MicroLab PC FTIR ソフトウェアを使用したポリプロピレンリファレンスコンポーネントの追加

リファレンス吸光度バンドに対する分析対象の比率が、この分析の校正に用いられます。

GMS 方程式 :

$$\text{Wt\% GMS} = M \times (A_{1739}/A_{1044}) + N$$

GMS 校正結果値 :

$$\text{Wt\% GMS} = 1.761 \times (A_{1739}/A_{1044}) + 0.145$$

ここで M と N は、キャリブレーションの項で決められます。

MicroLab PC FTIR ソフトウェアでは、ピークレシオ計算を容易にセットアップすることができます。2 つの新しいコンポーネントを追加し、[Peak Ratio] 計算タイプを選択してメソッドを編集します。次に比率が得られるようピークコンポーネントを追加します (図 5)。

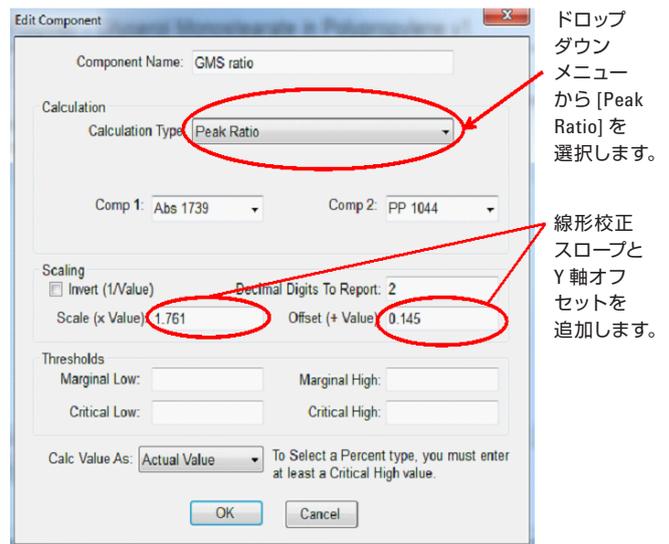


図 5. MicroLab PC FTIR ソフトウェアによる校正用のピーク比率コンポーネントの追加。0.05 – 8 % GMS 校正データのプロットの後で、線形回帰ラインのスロープを [Scale] フィールドに入力し、Y 軸オフセットを [Offset] フィールドに入力します

分析

サンプルを、サンプルコンパートメントに置き、スペクトルを測定します。図 6 では、2200 – 1500 cm⁻¹ の範囲での典型的なスペクトルを重ね合わせています。1745 cm⁻¹ における吸収バンドの存在は、イルガノックス 1010 およびイルガノックス 3114 のようなエステル基がある酸化防止剤の存在を示唆しています。酸化防止剤の存在が確認された場合には、GMS 測定で酸化防止剤の吸光度を補正する必要があります。

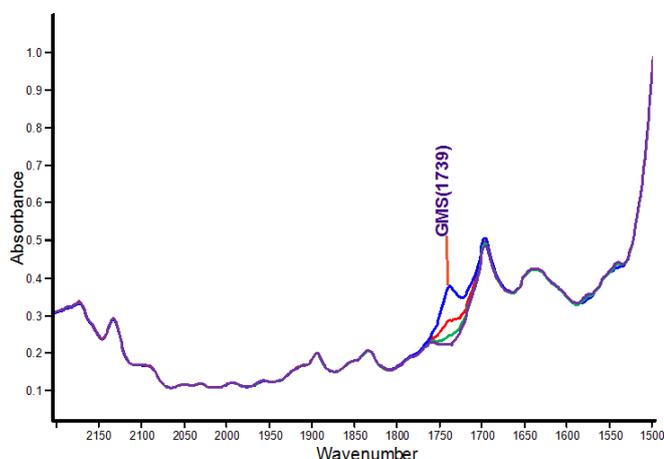


図 6. ポリプロピレン中のグリセロールモノステアレートについての典型的なエステルカルボニル吸光度

「メソッドの構成」の項で決められた比率を用いて、それぞれの校正用標準で少なくとも 3 回の測定を行うために新しいメソッドを用意します。

含有量未知のポリマーサンプルを、その周辺で少なくとも 3 回測定します。この作業は、DialPath または TumbIIR 透過セルを用いて簡単かつ便利に行うことができます。リアルタイムで正確な測定箇所を見ることができ、繰り返し測定する際にすばやくサンプルを再配置することができます。

GMS 濃度の相対的な比率についての測定値をプロットし (図 2)、図 5 と図 6 で示されるように、メソッドにスロープ値とオフセット値を入力します。スロープ値とオフセット値が入力されると、MicroLab PC FTIR ソフトウェアのメソッドは、GMS 濃度を表示します。

MicroLab PC FTIR ソフトウェアのメソッド (ポリマー - ポリプロピレン v1 中グリセロールモノステアレート) には、図 2 に示される校正データが含まれます。この校正メソッドには Agilent 5500 および 4500 シリーズ DialPath、TumbIIR FTIR 分光光度計、Cary 630 FTIR 分光光度計を利用できます。このメソッドおよびソフトウェアでは、すべての計算が自動的に行われ、グリセロールモノステアレート濃度の最終結果が報告されます (図 7)。

3 回の測定から得られた値は、最終的に報告される濃度を得るために平均する必要があります。

結論

この分析メソッドは、Agilent Cary 630 FTIR がポリマーの薄いフィルムを容易かつ正確に測定できることを示しています。DialPath および TumbIIR の比類のないサンプリング性能により、サンプルを簡単にマウントすることができます。段階的に処理されるメソッド駆動型のソフトウェアと、色分けされた扱いやすい結果によって、最小限の労力で高精度の分析を行うことができます。



図 7. ポリプロピレンに含まれる 0.1 % GMS の MicroLab PC FTIR ソフトウェアによる予測値

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. 2012
Published May 11, 2012
5991-0467JAJP



Agilent Technologies