

樹脂添加剤の組成分析

帝人（株）東京研究センター

田 中 鍛

1. はじめに

樹脂は電子機器、カメラ等の精密機器部品、自動車部品等の従来金属が使われていた分野にまで最近は使用されており、これらの用途に適した樹脂の開発が要請されている。これらの多様化したニーズに対応するために、新規高機能性・樹脂の開発及び汎用樹脂の改質、改良が進められており、樹脂の多銘柄化は避けられないのが現状である。

樹脂にはその使用目的に応じて、紫外線吸収剤、熱安定剤、酸化防止剤、難燃剤、難燃助剤、結晶化促進剤、可塑剤、無機添加剤等の各種の添加剤が使用され、10種類以上添加されている場合も多い。これらの組成分析をより迅速に正確に分析する手段として有機添加剤は抽出物の分離分析が必要となる。分離手段としては古典的な液々抽出から、GPC、LC、GC、SFC（超臨界流体クロマト）等が使用され、分析法としてNMR（FT-NMR）、IR（FT-IR）、MS（GC、FD、LC）等が用いられる。

又、ベースポリマーの分析法はほとんどの場合IR分析で同定は可能であるがコポリマーの場合はNMR分析が必要となってくる。不溶不融ポリマーや架橋、硬化型ポリマーの場合は、固体NMR、Py/GC-MS分析が必要となる。その他無機添加剤の分析法としてはFX、DX、MA等も使用される。

有機物の構造を定める手段としてNMRの場合、標準試料なしに構造が決定出来る場合が多いため以下、ポリエステル樹脂について主に分取液クロマト NMR を使用した分析例を紹介する

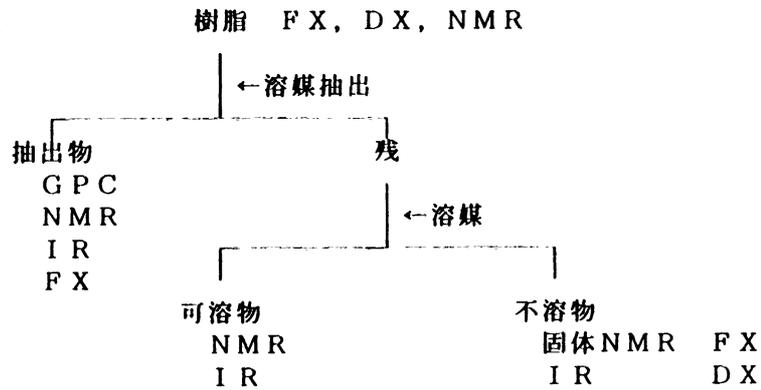
2. 樹脂の組成分析方法と分析例

表1において、まず樹脂の全体像を把握するためにFX分析では無機元素の半定量分析を行ない無機添加剤などを推定する。

DX分析では、FXの結果と回折X線チャートから無機添加剤の固定を行ない、NMR分析では主にベースポリマーの分析を行なう。

次に樹脂をクロロホルム等の溶媒で抽出し、抽出物と残分に分け、抽出側の有機添加剤は主にGPCで分取後、NMR、MS、IR等で分析する。抽出残分は、ポリエステルに良溶媒であるオルトクロロフェノール等で溶解物と不溶物に分離し、可溶物はNMR、不溶物は固体NMR、Py-GC/MS、IR、FX等で分析を行なっていく。

表-1



以下個々の例について紹介する。

(1) 蛍光線による無機元素の分析

サンプル中にどのような無機物を含有しているかを分析した例を表2, 3に示す。数値はFX強度(cps)と半定量値(vt%)を表しているが、樹脂に比較してクロロホルム抽出物の量は1/100以下と少ない量での測定である。

表-2

		P	S	Ca	Ti	Cu	Zn	Sn
樹脂	cps	1079	578	220	282	357	424	4005
	wt%	0.041	0.015	tr	0.016	tr	tr	0.010
クロロホルム抽出物	cps	23510	20963					
	wt%	1.30	0.6					

表-3

		Na	Mg	Al	Si	P	S	K
樹脂	cps	271	77	13537	35880	792	97	497
	wt%	0.17	0.024	2.1	44	0.18	0.016	0.46
クロロホルム抽出物	cps				21	864		
	wt%				tr	0.034		

Ca	Fe	As	Br	Sb
----	----	----	----	----

69663	1650	663	344550	57540
8.4	0.11	0.011	35	4.3
			381420	
			4.6	

表-2 から Ti、S n は触媒が予想され、樹脂と抽出物とを比較した場合抽出物中に P、S 化合物が濃縮されていることが判る。このことからこの樹脂中に、は P、S 系の有機添加剤を含有していることが推定出来る。

表 - 3 から Si、Ca、Al、K 等の元素が存在し、ガラス繊維を含有していることが判定できる。Br は可溶性難燃剤、S b は難燃助剤を含有していることが判定出来る。ここで Na に注目するとガラス繊維中の Na は通常数 10cps の強度であるがこの場合 271cps と強いことから NaSbO₃ も含有していることが予想出来る。その他の元素はガラス繊維中のものである。

図 - 1 に蛍光 線による Br、S b、P の検量線を示す。この検量線は化学分析等により定量した結果を検量線とし用いたもので、これを使い樹脂中の Br、S b、P の定量分析を行なう。

2) 回折 線による無機化合物の同定

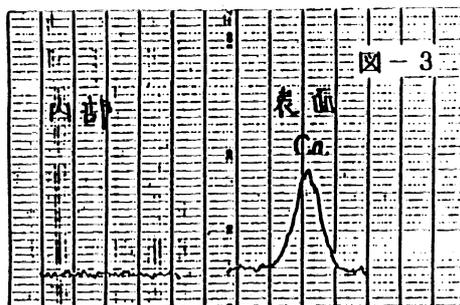
図 - 2 に樹脂を冷凍粉碎したサンプルの回折 線チャートを示す。図 - 2 (1) は NaS bO₃ と S bO₆ · 4H₂O が混在しており、更に 10 近辺に小さいピークが観測されているがこれはタルクのピークである。

図-2 (2) (3) は NaS bO₃、S b₂O₃ (SENARMONITE) の回折図である。このように樹脂、ガラス繊維の存在下でもこのような無機

(3) XMA による外部添加剤の分析

チップの流動性をよくするために PEG にステアリン酸 Ca 等を分散させ、これらを表面に塗布する場合があります。

図 - 3 はチップの表面と内面を MA 分析し、表面から Ca が検出されたものである。Ca の化合物、有機物の同定には IR、NMR 等を用いる。



(4) ベースポリマーの分析

サンプル全体の溶解物の ¹H - NMR による分析例を図 - 4 . 5 に紹介する。測定溶媒は、C F₃COOD / CDCl₃ = 1 : 1 の混合溶媒

である。

図 - 4 ポリブチレンテレフタレート（以下 PBT）とポリエチレンテレ

フタレート（以下 PBT）のブレンド樹脂

2.11, 4.59ppm	1.4 ブタンジオール（以下 TMG）
4.86ppm	エチレングリコール（以下 EG）
8.20ppm	テレフタル酸（以下 TA）のピーク

その他のピークは抽出、再沈ポリマー等の処理により添加剤からなるピークであることがわかる。尚、PBT と PET は熱溶融ブレンドすることによりエステル交換反応することが知られている。

図-5 PBT にポリカーボネート（以下 PC）をブレンドした樹脂

2.10, 4.57, 8.19ppm	PBT
1.72, 7.18, 7.33ppm	PC
7.50ppm	Br 化 PC の樞燃刺

その他の微小ピークは添加剤からのものである。

(5) 有機添加剤の分析

樹脂中の添加剤の抽出方法は一般的には樹脂に対して貧溶媒で抽出する方法、樹脂を良溶媒で溶解後、貧溶媒中に滴下して樹脂と添加剤を分別する方法等がある。

ポリエステル樹脂の場合、一般的にクロロホルム抽出を行ない、抽出物全体を NMR 測定し、次に分取型 LC で各ピークのフラクション全てを分取し、NMR, MS, IR 等の分析機器を用いて添加剤の分析を行っている。

分取型 LC の測定条件は以下の通りである。

装置	: 日本分析工業（株）製 LC - 20
カラム	: JAIGEL - 2fFX 4
溶出液	: クロロホルム 信越化学工業（株） 99.5%
流量	: 3.5ml
試料量	: 150mg / 3ml
検出機器	: UV 245nm (UV - 3702) RI (RI-3HC)

図 - 6、7 にポリエステル樹脂のクロロホルム抽出物の分取型 LC チャートを示す。図 - 6 は分子量分布を持つ難燃剤を含む抽出物、図 - 7 はポリマー配合剤を含む抽出物の LC チャートである。

(5)-1 ポリマー配合剤の分析例

図 - 8~9 は LC - 20 で分取した高分子側ピークの NMR チャートである。

図 - 8 TA - IA - EG - NPG からなるポリエステル 1H - NMR チャート

8.09ppm	TA
7.51、8.20、8.67ppm	IA
1.17、4.62ppm	NPG

図 - 9 TA - IA - EG - NPG からなるポリエステル¹³C-NMR
R チャート

129.6 . 129.8 . 165.5ppm	TA
128.8 . 130.7 . 130.4 . 134.1ppm	IA
63.0 ppm	EG
22.0 , 35.4 , 70.2ppm	NPG

(5) - 2 酸化防止剤の分析例

図 - 10 ~ 11 は LC - 20 で分取した低分子領域ピークの NMR チャ
ートである

図 - 10 Iruganox 1076 の NMR チャート

0.88 (t) . 1.26 (s) . 1.43 (s) . 1.62 (l) . 2.59 (t)
2.87 (t) , 4.07 (t) . 5.06 (s) , 6.99 (s) ppm のピーク

図 - 11 Mark AO - 412S の NMR チャート

0.88 (t) . 1.26 (s) . 1.55 (m) . 2.51 (t) , 2.62 (t)
2.76 (t) . 4.16 (s) ppm のピーク

(5) - 3 難燃剤の分析例

図 - 12 ~ 13 は LC - 20 で分取した高分子 ~ 低分子領域に検出
したピークの NMR チャートである .

図 - 12 Br 化ビスフェノール A 型エポキシ系難燃剤の NMR
のチャート

1.60 (s) . 7.31 (s) , 2.74 , 2.90 , 4.09 , 4.18
4.27 , 4.35 . 4.55ppm のピーク

この中の主成分は Br 化ポリカーボネートの難燃剤で、1.66p
pm . 7.41ppm , 1.32ppm のピークがそれである .

図 - 13 Br 化ポリカーボネートで末端が ter - ブチルフェノール
の NMR チャート

1.324 (s) , 1.660 (s) . 7.23 (d) . 7.39 (d) . 7.42 (s) ppm

(5) - 4 その他の分析例

図 - 14 ~ 17 は LC - 20 で分取した低分子領域に検出したピー
クの NMR チャートである .

図 - 14 ジ - (2 - エチルヘキサノイックアシド) PEG エステルの ¹H - NMR チャート

0.89 (m) , 1.28 (m) , 1.46 ~ 1.68 (m) . 2.30 (m)
3.65 (s) , 3.70 (t) , 4.25 (t) ppm

図 - 15 ジ - (2 - エルヘキナノイックアシド) PEG エステルの ¹³C-NMR チャート

11.79 (CH₃), 13.95 (CH₃), 22.65 (CH₂), 25.46 (CH₂)
29.60 (CH₂), 31.72 (CH₂), 47.22 (CH), 63.08 (CH₂)
69.34 (CH₂), 70.64 (CH₂) ppm

図-16 ジシクロヘキシルフタレートの ¹H - NMR チャート

1.2~2.1, 5.0 (m), 7.49 (q), 7.67 (q) ppm

図-17 ジシクロヘキシルフタレートの ¹³C - NMR チャート

23.8 (CH₂), 25.4 (CH₂), 31.5 (CH₂), 74.0 (CH), 128.8 (CH)
130.7 (CH), 132.8 (C), 167.0 (COO) ppm

(6) 高速遠心浮遊物の分析

オレフィン系化合物は一般的に通常の溶媒では溶解しないのが特徴でありその場合 固体 NMR による分析を行なう。以下に例を示す。

図-18 はよく知られている C PMA S 法 (Cross - Polarization Magic Angle Spinning Method) であって、強度の弱い ¹³C のシグナルをエンハンスして検出する方法で測定したスペクトルである。このチャートを解析した結果ではベースポリマーの PBT のシグナルは溶液の NMR のシグナルと一致している。それ以外にメチレン連鎖と分岐部に相当するシグナルが検出されている。図中の c と d のピークはメチレン連鎖の結晶と非晶部に相当するシグナルと予想される。

図-19 は上記サンプルを 100 に昇温してプロトン飽和させ NOE を利用して検出した ¹³C のスペクトルであり、分子運動性の高い部分を選択的に検出したものである。ベースポリマーは分子運動性が低いため検出されず、メチレン連鎖部分は分子運動性が高くシャープなシグナルとして検出される。この場合、図 - 18 の結晶ピーク d、非晶ピーク c は等価となり一本のシャープなピークとして検出されている。この方法は Pulse Saturation 法と呼んでいる。

3. まとめ

添加剤を含めた樹脂の分析法は、FX, DX, NMR, IR, MS, 分収-LC 等の分析機器を用いれば紫外線吸収剤、安定剤、酸化防止剤、難燃剤、結晶化促進剤等の有機添加剤、難燃助剤、無機顔料等の無機添加剤はほとんどの場合分析可能である。

しかし、上記の方法で全てが分析出来るものではなく、添加剤が分解している場合の NMR チャートの解析法、三次元化した難燃剤の分析方法、溶媒に不溶なオレフィン系化合物が混合している場合の詳細な構造決定等問題が残っており、これらのことは今後の課題である。

Fig1 Br-calibration curve 40KV-20mA

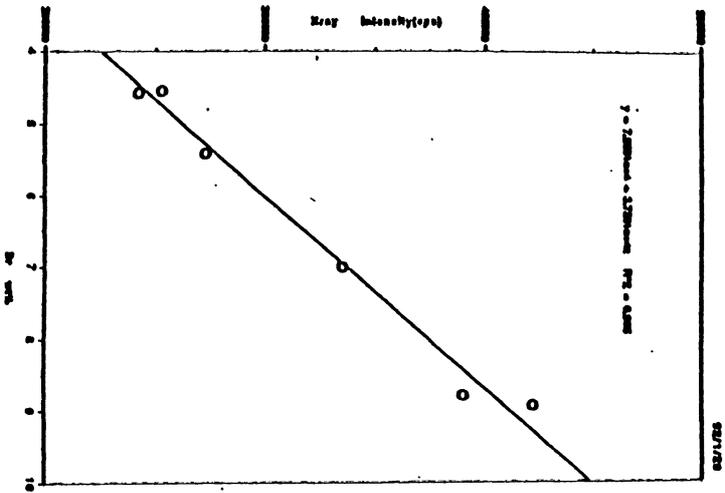


Fig2 Sb-calibration curve 50KV-50mA

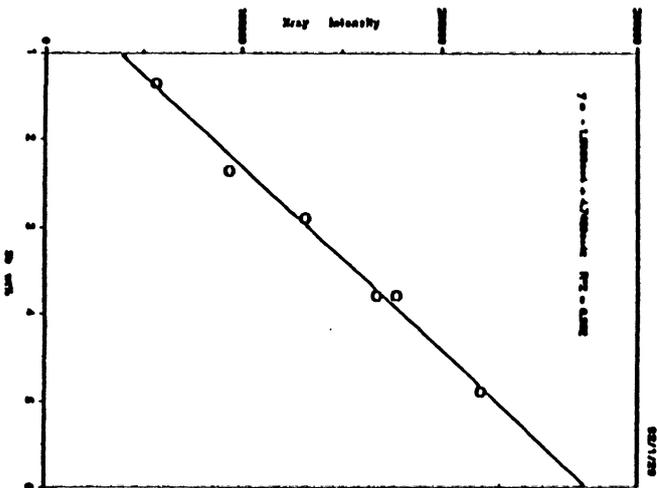


Fig3 P-calibration curve 50KV-50mA

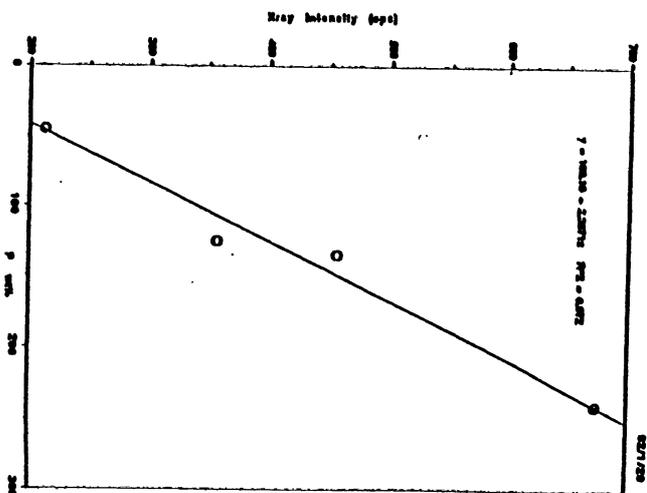
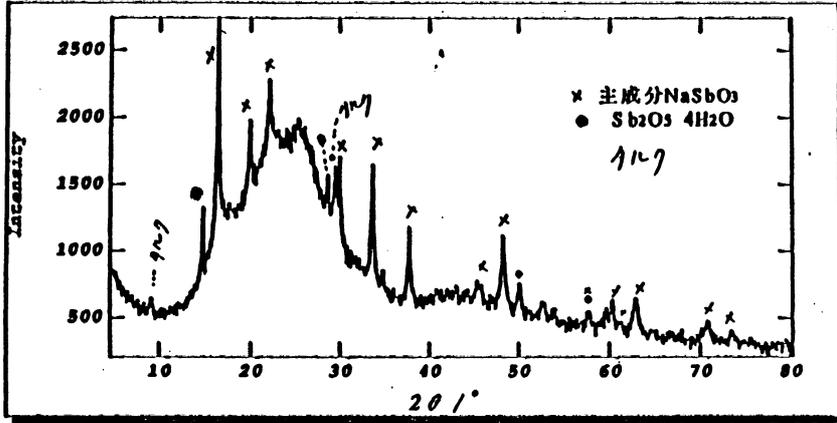
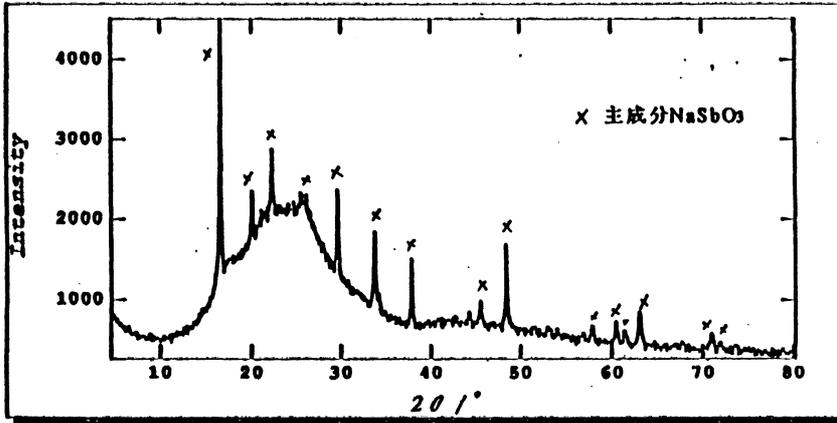


图-2 DX pattern

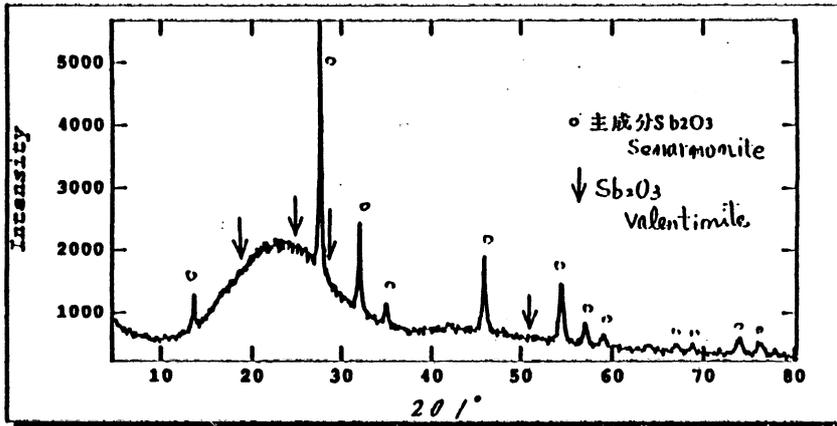
(1)

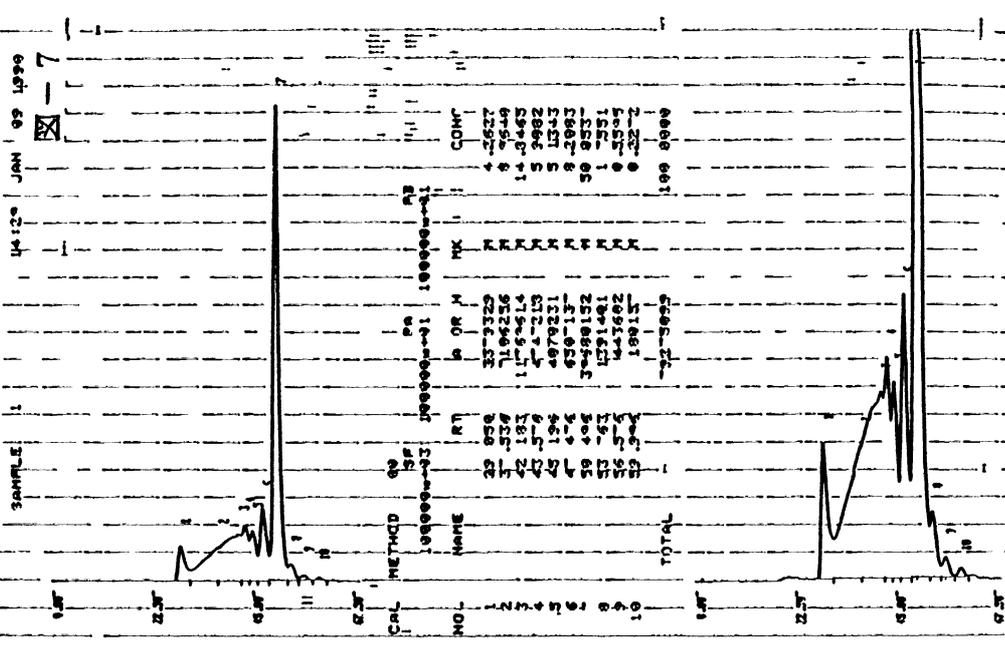
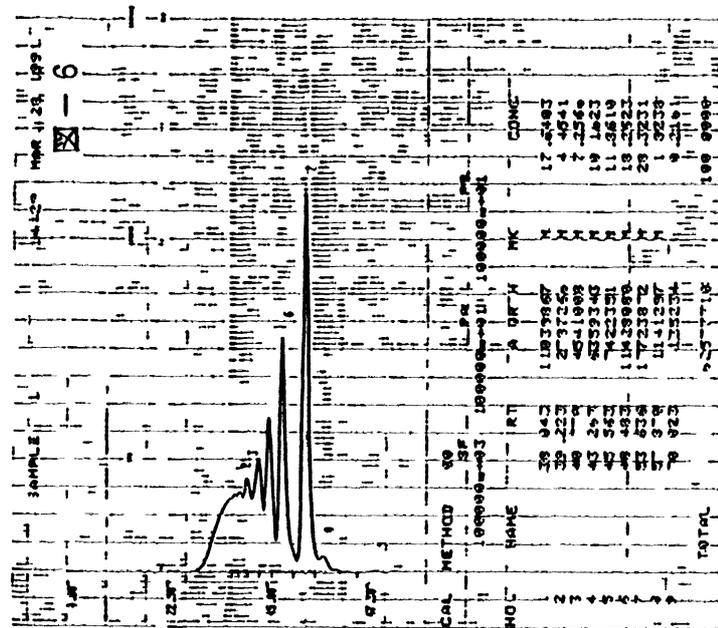


(2)



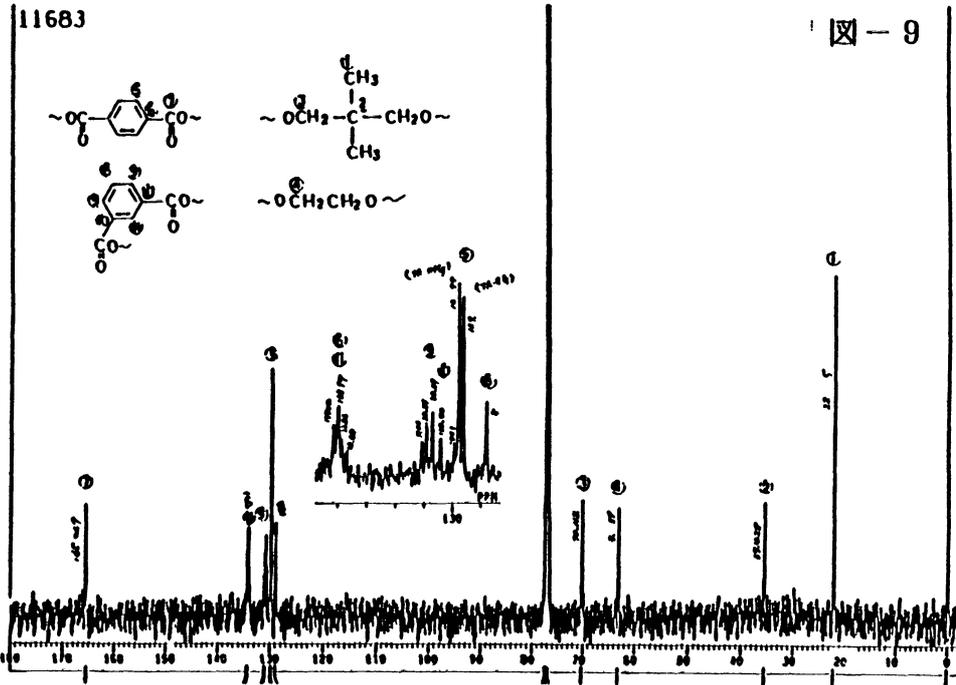
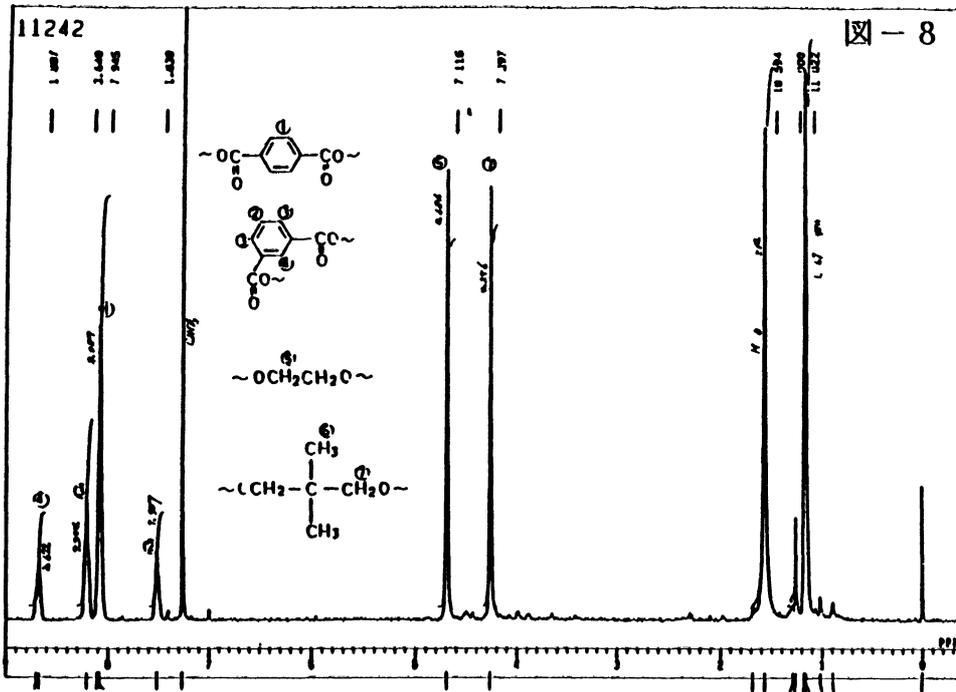
(3)





096

277



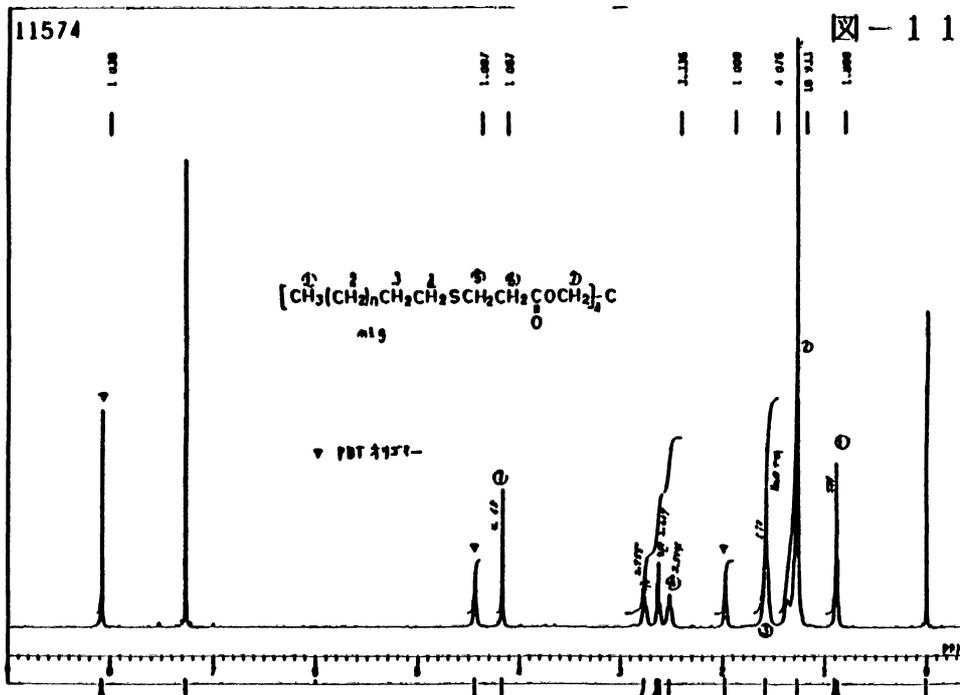
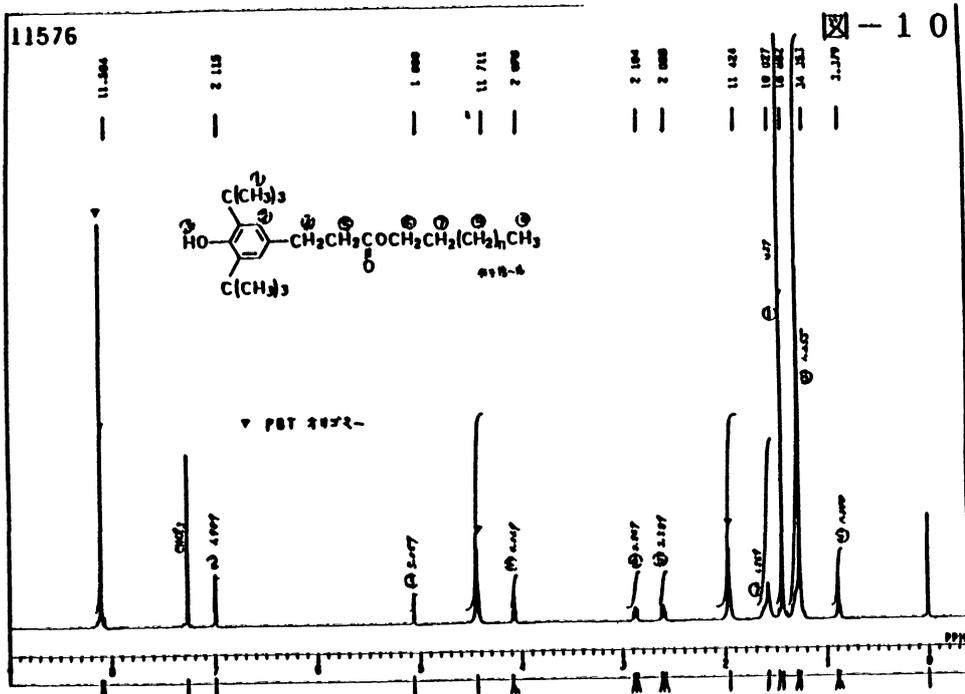


图-18

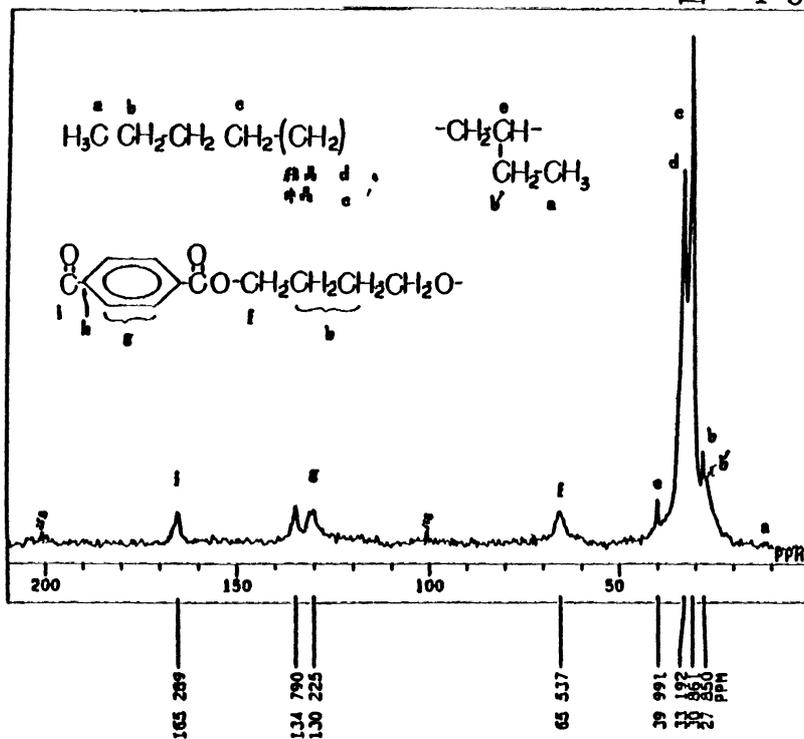


图-19

