

キューリーポイントヘッドスペースサンプラーを利用した 高分子のキャラクタリゼーション

日本分析工業(株) 内野滋己

1. 緒言

高分子化合物の組成分析方法の一つに熱分解ガスクロマトグラフィー (Py - GC) 法がある。この分析法は 0.1mg ~ 0.3mg の試料に数秒間 (通常 3 ~ 5 秒間) 熱を加えることにより試料を分解し、発生した熱分解ガスを直接ガスクロマトグラフィーに導入し定性分析を行なう方法である。例えば、熱可塑性高分子の共重合体である ABS 樹脂を Py - GC 法により分析を行ない得られたパイログラムからは、ブタジエンに由来する 1,4 - ブタジエンの他に、アクリロニトリル、スチレンのピークを確認することができる。また、熱硬化性樹脂のフェノール樹脂を同様に Py - GC 法により分析した場合、モノマーであるフェノールの他に、クレゾールやキシレノール等のピークを確認することができ、これらのピーク情報を基に高分子化合物の組成解析を行なう。しかし、この Py - GC 法では分析に用いる試料量が 0.1mg ~ 0.3mg と微量のため試料中に数%含まれている微量添加剤の分析が困難である場合がある。そこで我々は、パージアンドトラップ方式のヘッドスペースサンプラー (JHS - 100 型) を使用して、高分子化合物中の添加剤及び微量揮発性成分の分離及び同定の検討を行なった。

2. キューリーポイント ヘッドスペースサンプラー JHS - 100 型

図 1 に我々の開発したキューリーポイントヘッドスペースサンプラー JHS - 100 型の構造を示す。JHS - 100 型は内蔵されたサンプルヒーターにより試料を加熱し、同時にパージガスで試料より発生した揮発性成分を、八方バルブを介して吸着剤にトラップする。次にこのようにしてトラップされた揮発性成分を、キューリーポイント加熱により吸着剤より熱脱着し GC へ導入することができる。

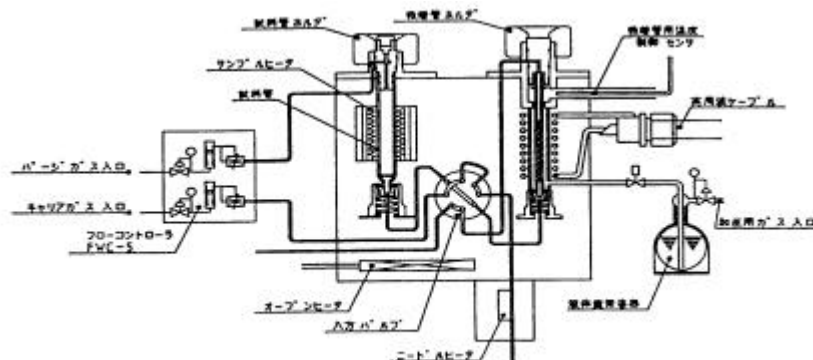


図 1 Schematic diagram of curie point head space sampler model JHS-100

3. ヘッドスペースサンプラーによるゴム中の加硫促進剤及び老化防止剤の分析

一般に、ゴムは鎖状のシス型構造を持つ弾性の大きなエラストマーである。しかし、この弾性は夏、冬の温度間で変化が著しく加工性や保存性等に問題を生じ易い。そこで加硫を行ないゴム中に -S-S- による架橋を行うことにより、一定の弾性を保つように改質を行なっている。更に加硫時には、加硫剤と共に加硫時間の短縮等のために、加硫促進剤も添加される。

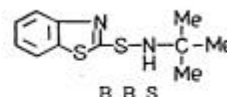
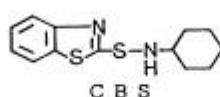
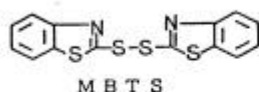
この加硫促進剤は、加硫過程で大部分が分解してしまうので、ゴム中に存在する加硫促進剤を直接分析することは困難である。一般に加硫促進剤の分析は、試料を薄く切断しアセトン等の溶媒に約 2 時間浸漬による液相抽出後、その抽出成分を TLC や、HPLC で分離しそれらの分解物の同定を行なっている。一方、ゴム試料中に含まれる老化防止剤の分析も同様に、メタノールで 4 時間浸漬を行ない、その後抽出成分を TLC や HPLC で分離し同定を行なっている。しかし、いずれの分析方法においても抽出時間や長い展開時間を要する。

そこで、我々は加硫後のゴム試料よりバージアンドトラップ方式のヘッドスペースサンプラーを使用して、加硫促進剤及び老化防止剤の熱抽出を行ない直接 GC へ導入しそれらの分析を行なった。

3 1. 試料及び分析法

SBR にチアゾール系加硫促進剤の 2-Benzothiazol disulfide (MBTS), N-cyclonexyl-2-benzothiazole sulfenamide (CBS), N-t-Butyl-2-benzothiazole sulfenamide (BBS) をそれぞれ個別に添加し加硫を行なった SBR の標準加硫ゴムを準備し、加硫促進剤分析用試料とした。また、老化防止剤分析用には、アミン系老化防止剤の Polymreized-2.2.4-trimethy-1.2-dihydroquinoline (TMDQ) を添加した SBR、要に N,N'-Dipheny-p-phenylenediamine (DPPD) と N-phenyl-N-(1.3-demethyl-butyl)-P-phenylenediamine(DMBPPD)及び TMDQ が添加された SBR の標準加硫ゴムを準備し試料とした。使用したそれぞれの添加剤を Table 1 に示した。

加硫促進剤



老化防止剤

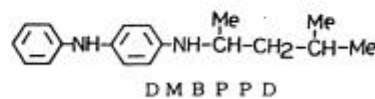
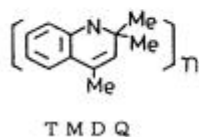
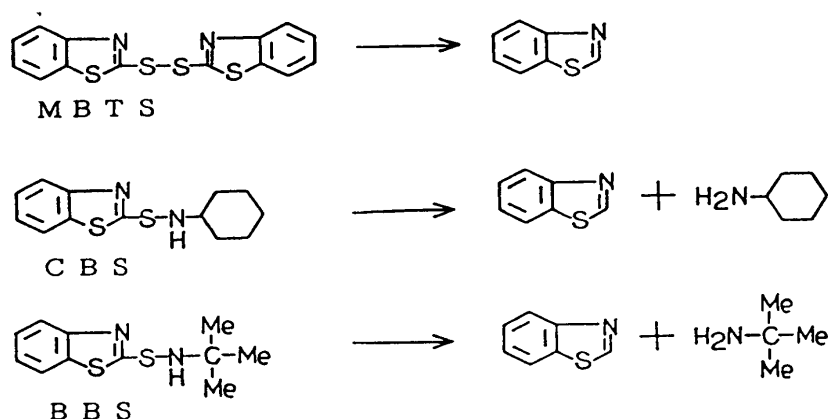


Table 1

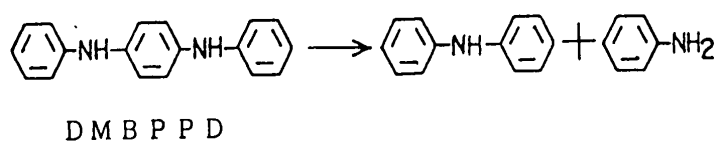
添加剤の熱抽出には、キューリーポイント ヘッドスペースサンプラー-JHS - 100 型を使用し、抽出ガスは He を用い、熱抽出温度は加硫温度よりやや低い 130 で 10 分間である。熱抽出された揮発性成分は - 40 に冷却した Tenax 吸着剤にいったん捕集後、キューリーポイント加熱法により 358 で 20 秒間加熱を行ない、揮発性成分を熱脱着させ、それをオンラインで GC へ導き分析を行なった。使用した GC は HP - 5890 型で FID 検出器を用い、無極性カラム NB - 1 で 40 で 3 分間保持後、300 まで 10 / min の昇温分析を行なった。また得られたクロマトグラム上の各ピークの同定には QP - 2000 型 GC / MS を使用した。

3 - 2 . 結果

図 2 ~ 6 に標準加硫ゴム及び工業用ゴム製品から得られたヘッドスペースクロマトグラムを示した。MBTS を含む標準ゴムから得られたクロマトグラム (図 2) では、MBTS が分解して、Benzothiazole を検出することができた。また、図 3 の CBS を添加した標準ゴムのクロマトグラムでは、Benzothiazole の他に Cyclohexanamine を検出できることが分かった。同様に、図 4 の BBS を添加した標準ゴムのクロマトグラムでは、Benzothiazole と t-Butylamine を検出できることが分かった。



一方、老化防止剤として TMDQ を添加した標準ゴムより得られたクロマトグラムを図 5 に示した。このクロマトグラムでは、モノマーの TMDQ とその分解物と、加硫促進剤 CBS と BBS の分解物と推定される Benzothiazole , Cyclohexanamine , t - Butylamine が検出されていることが分かった。また、TMDQ ・ DPPD ・ DMBPPD の三種類の老化防止剤を添加した試料からもそれぞれの老化防止剤とその分解物が検出されていることが分かった。



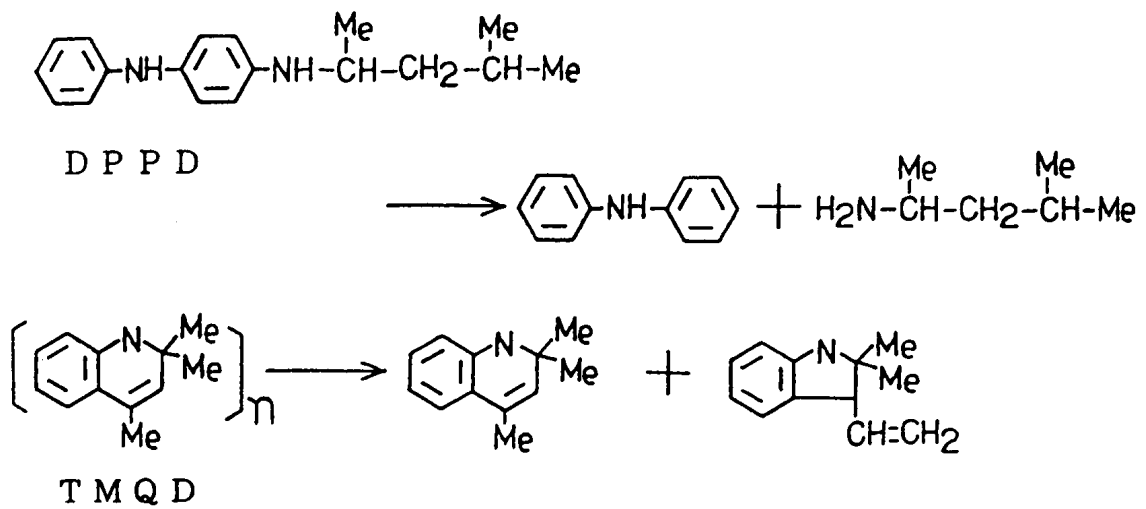
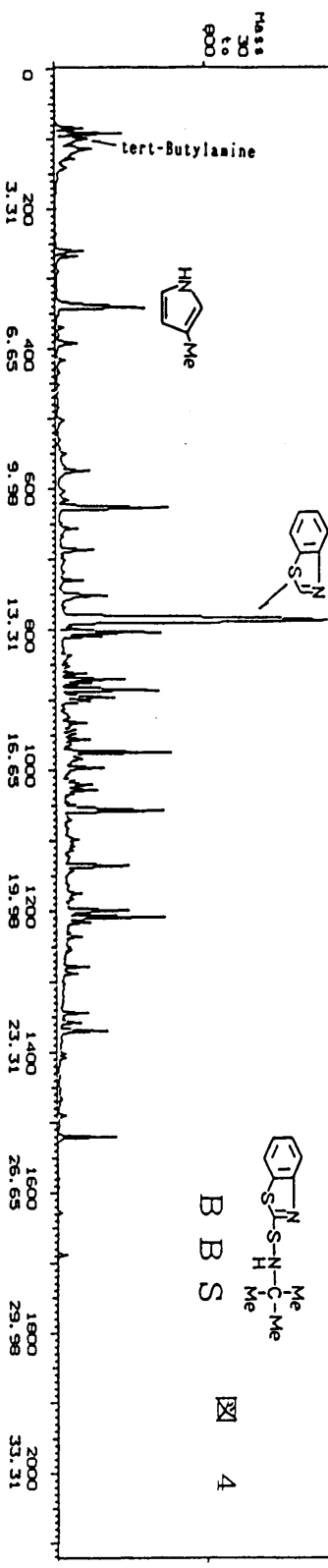
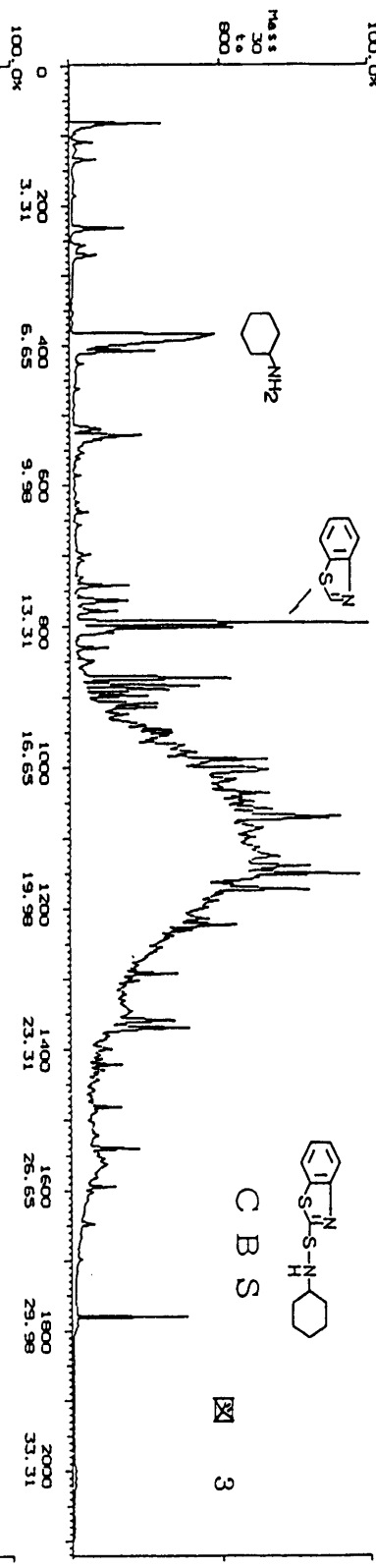
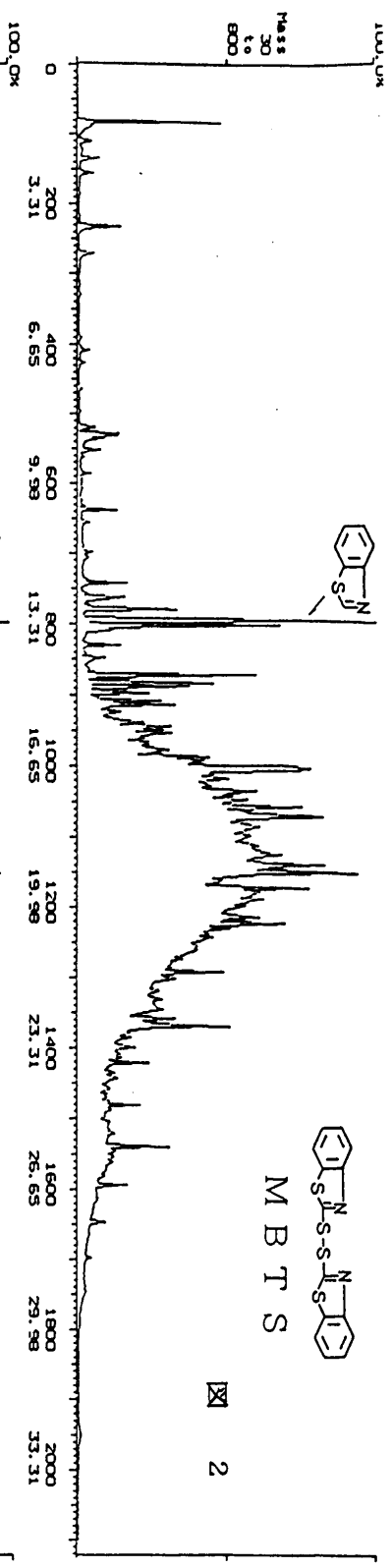


図 6 に工業用ゴム製品の分析例を示した。

この試料に使用されている加硫促進剤はベンゾチアゾール系であり、老化防止剤としては TMQD, DPPD, DMBPPD が添加されていることが分かった。

パーミアンドトラップ方式のヘッドスペースサンプラー/GC 法によって、加硫ゴム中の加硫促進剤及び老化防止剤を迅速に分析できることが判明した。なお、加硫促進剤は分解物の状態で検出することができ、それらの分解物から添加されていた加硫促進剤を推定することができた。



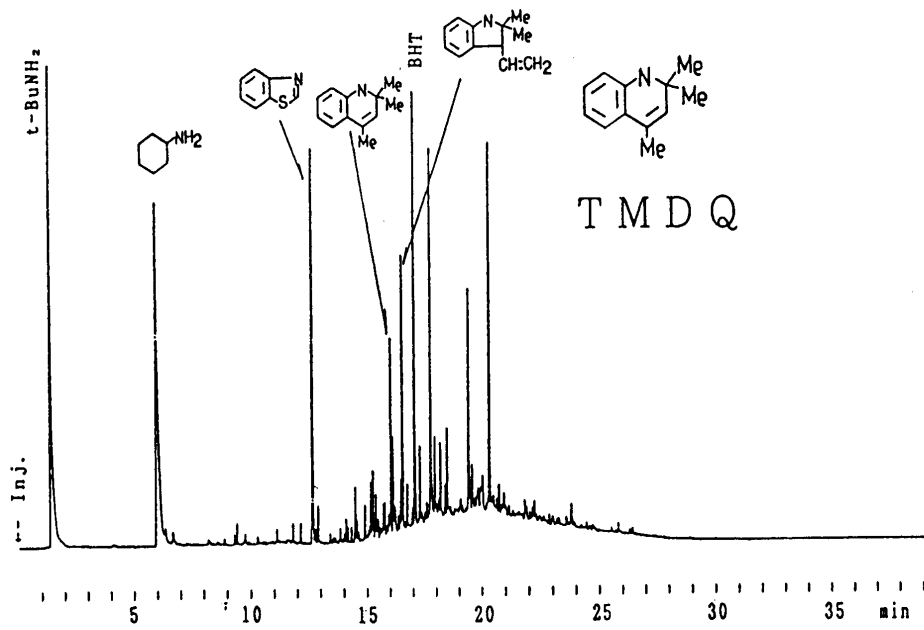


図 5 老化防止剤TMDQを添加したゴムのヘッドスペースクロマトグラム

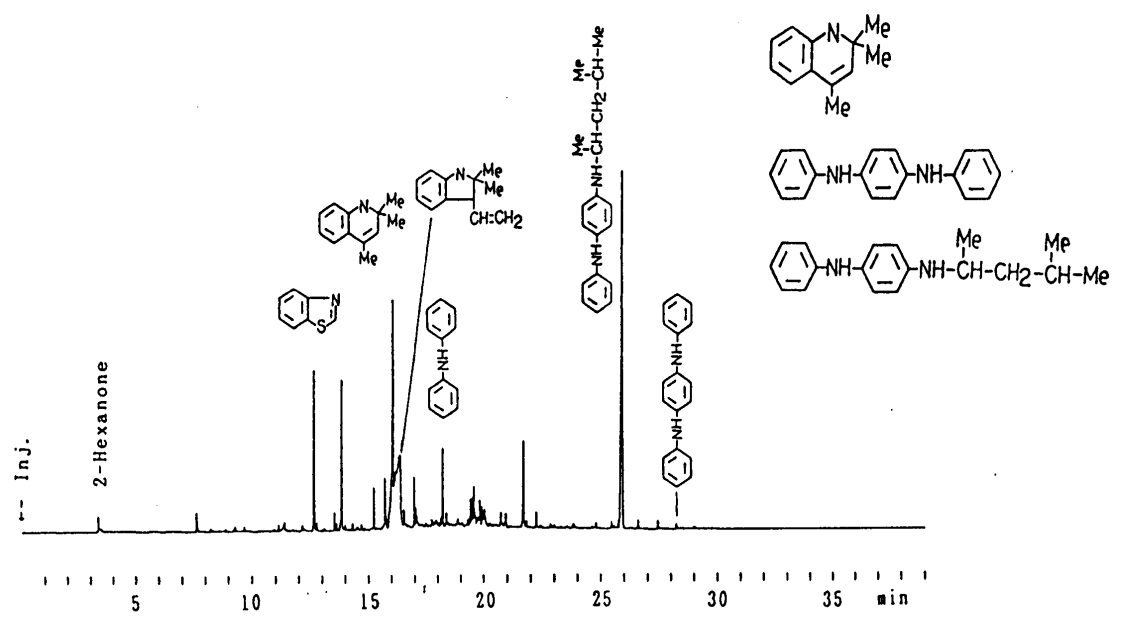


図 6 工業用ゴム製品のヘッドスペースクロマトグラム

4・ ポリブチレンテレフタレート中の添加剤分析

熱可塑性ポリエステルの一類であるポリブチレンテレフタレート（PBT）は、耐熱性、耐油性、耐衝撃、耐侯性にすぐれたポリマーで、電気電子部品や自動車部品等に使用されているポリマーで、ガラス繊維を複合することにより耐クリープ性が向上し、更に難燃化を行なっても機械的物性に影響を与えないなどの特徴を持つすぐれたエンジニアリングプラスチックである。

この PBT 中に含まれる離型剤及び難燃剤を、パーミアンドトラップ方式のヘッドスペースサンプラーを使用して、熱抽出分析を行ないこれらを簡易的に短時間で定性することが可能であるかを検討した。

4-1． 試料と分析法

離型剤分析用試料として、成形時にノズルが詰まる PBT と、そうでない PBT があり、この相違は PBT 中に含まれる離型剤にあると考えこの分析を行なった。また、難燃剤分析用試料としては、難燃剤が含有されている PBT ペレットを準備した。これらの試料を熱分解温度 590 で Py - GC 分析を行ない、得られたパイログラムを図 7 及び図 9 に示した。

試料約 300mg をヘッドスペースサンプラー JHS - 100 用のペースト用試料管に入れ、ヘリウムを流しながら試料が溶融する 280 で、10 分間熱抽出を行った。熱抽出された揮発性成分は、-40 に冷却した Tenax - TA を充填した吸着管で捕集した。次に、この吸着剤をキューリーポイント加熱法により、358 で 20 秒間加熱を行ない揮発性成分を熱脱著させ、それをオンラインで GC へ導き分析を行なった。

使用した GC は HP - 5890 型で、検出器は FID を用い、分離には無極性カラム NB - 1 を使用し、40 で 3 分間保持後、300 まで 10 / min の昇温分析を行なった。また得られたクロマトグラム上のピークの同定には QP - 2000 型 GC / MS を使用した。

4-2． PBT 中の離型剤の分析

図 7 は離型剤分析を行なった二つの試料のパイログラムである。パイログラムからは両者の相違を確認することはできなかった。

図 8 に成形時にノズルが詰まる樹脂と、そうでない樹脂から得られたヘッドスペースクロマトグラムを示す。両者のクロマトグラムの相違する点は、保持時間 15 分以後に現れるピークに相違があり、成形時にノズルが詰まらない樹脂から得られたクロマトグラム (B) のピークは、アゼライン酸、パルミチン酸、ステアリン酸等の脂肪酸であることから、この試料には脂肪族系の離型剤が使われていることが分かった。

4-3． PBT 中の難燃剤の分析

難燃剤の含有量が多い樹脂から得られたパイログラムを図 9A に示した。図 A かちは難燃剤に相当すると思われるピークを検出することができなかった。

一方、図 9B は同一樹脂のヘッドスペースクロマトグラムである。このクロマトグラムからは、トリプロモフェノールのピークが検出されていることが分かり、この化合物はブロム系難燃剤の分解物と推定される。要に、この試料のクロロホルム抽出物の DI/MS 分析を行なった結果、テトラプロモビスフェノール A の MS スペクトルを検出することができた。この結果、樹脂中の難燃剤は、テトラプロモビスフェノール A が添加されていることが分かった。

以上の分析結果より、パーミアンドトラップ方式のヘッドスペースサンプラーを使用して、PBT ペレット中の離型剤を短時間で分析できることが分かった。また、分子量の大きなブロム系難燃剤も、その分解物を検出することによって、分析できることが分かった。

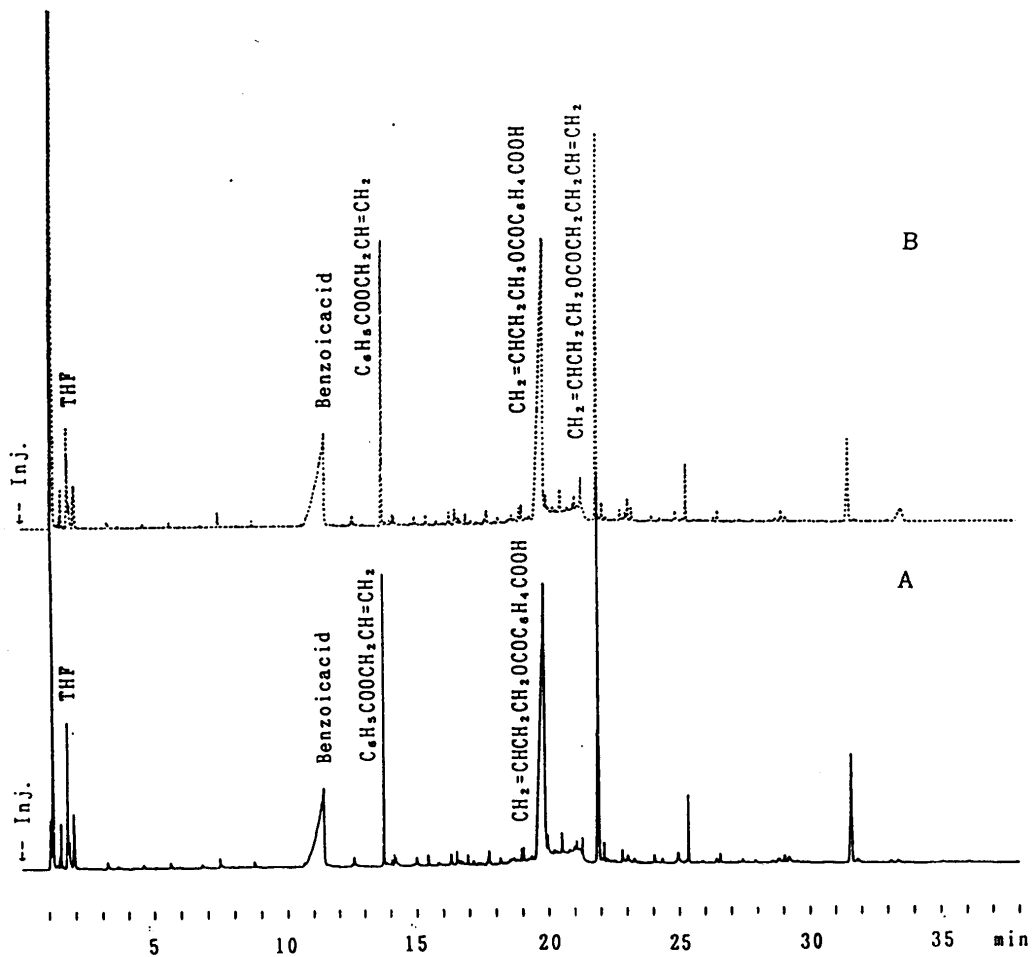


図 7 PBT のパイログラム

A : 成形時にノズルが詰まる PBT

B : 成形時にノズルが詰まらない PBT

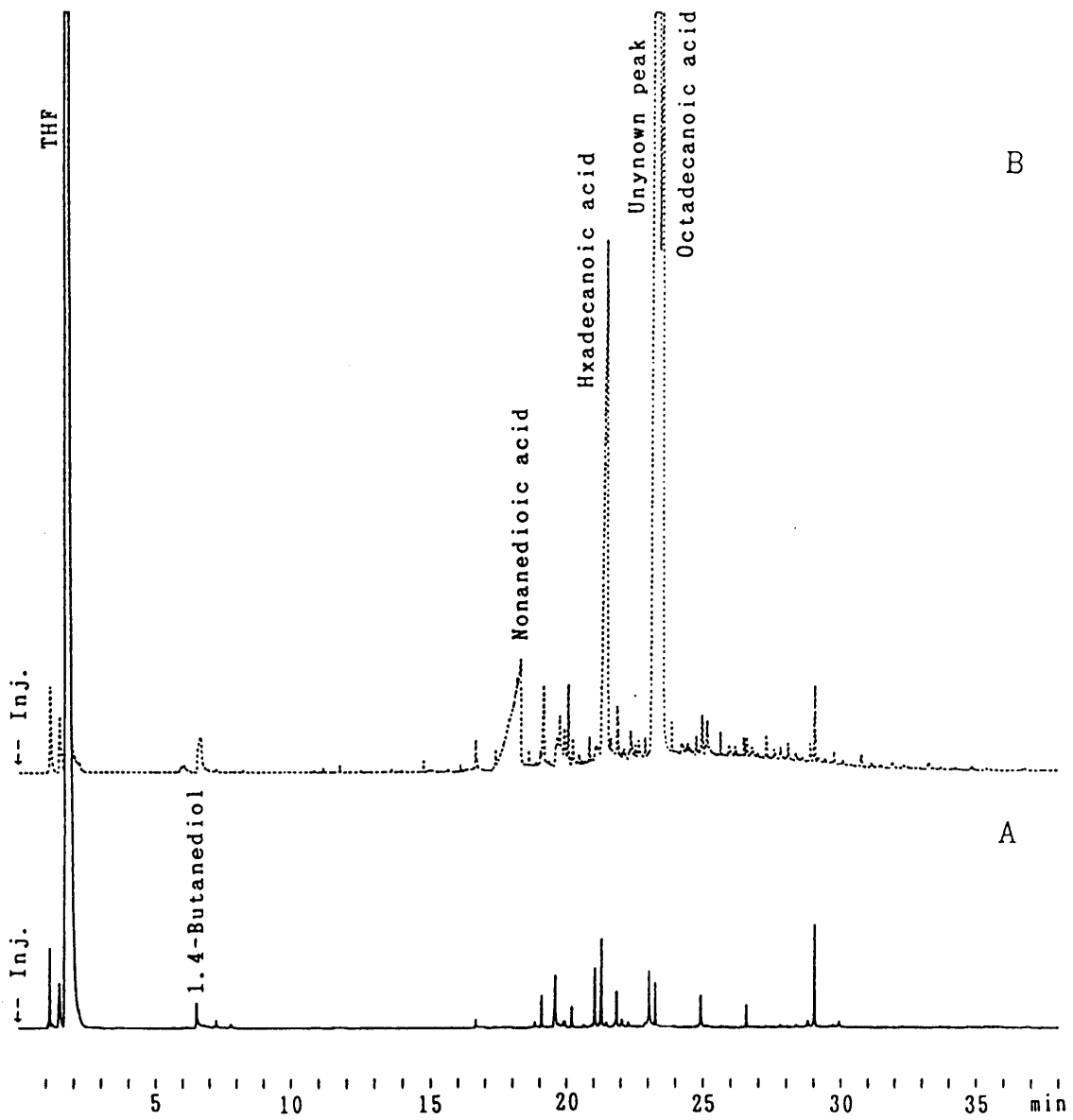


図 8 離型剤分析試料のヘッドスペースクロマトグラム

A : 成形時にノズルが詰まるPBT

B : 成形時にノズルが詰まらないPBT

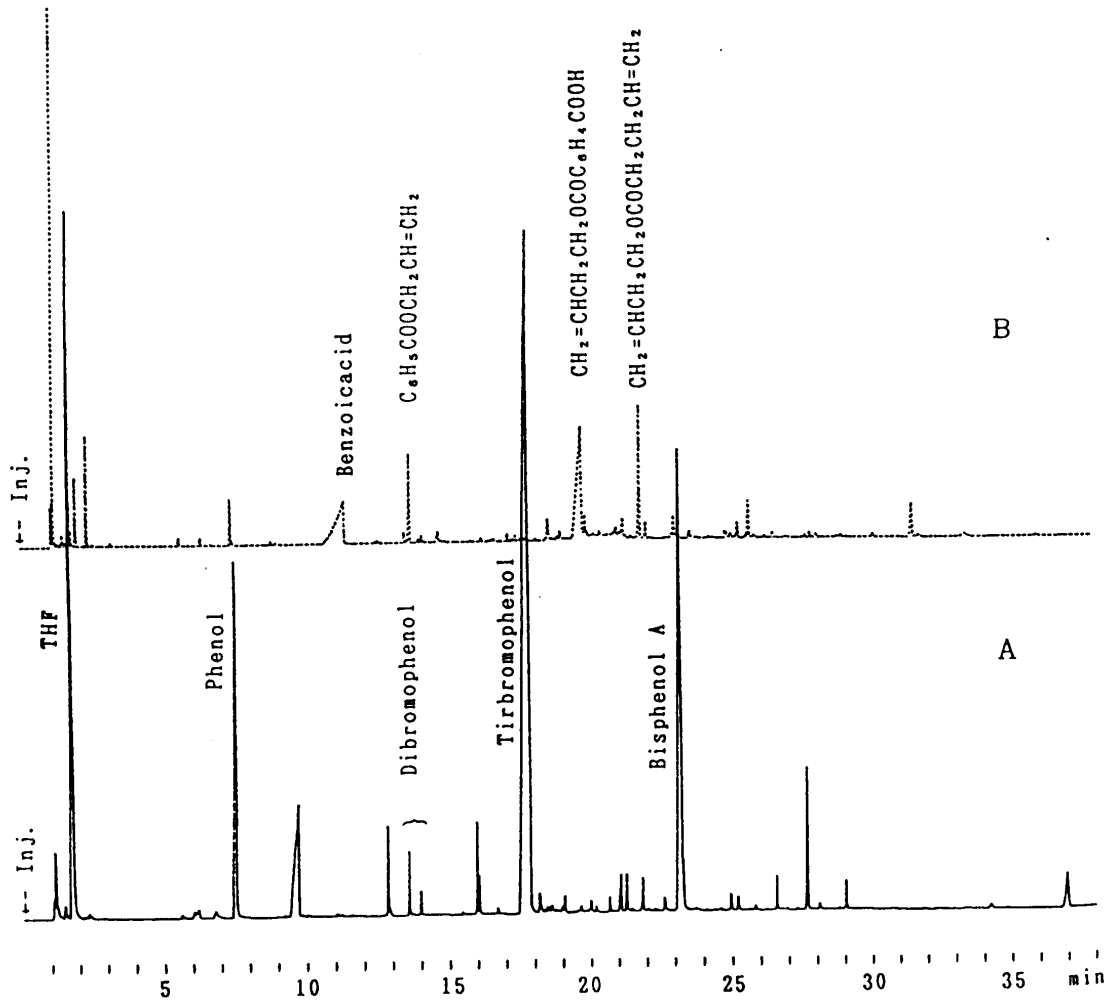


図 9 PBTのクロマトグラム

A : パイログラム

B : ヘッドスペースクロマトグラム

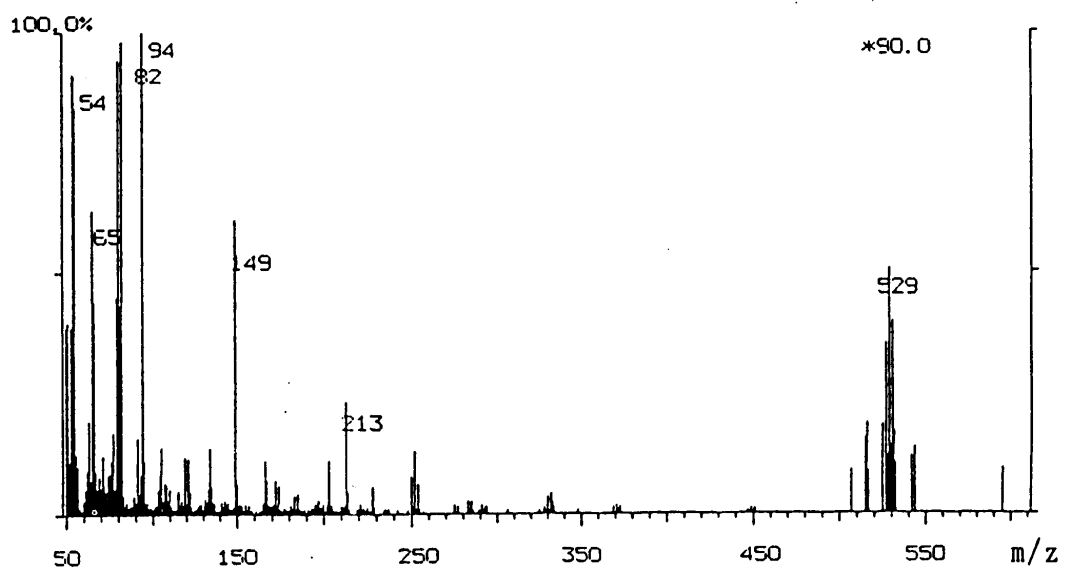


図 10 PBTをクロロホルム抽出して得られた抽出物のDI/MSスペクトル

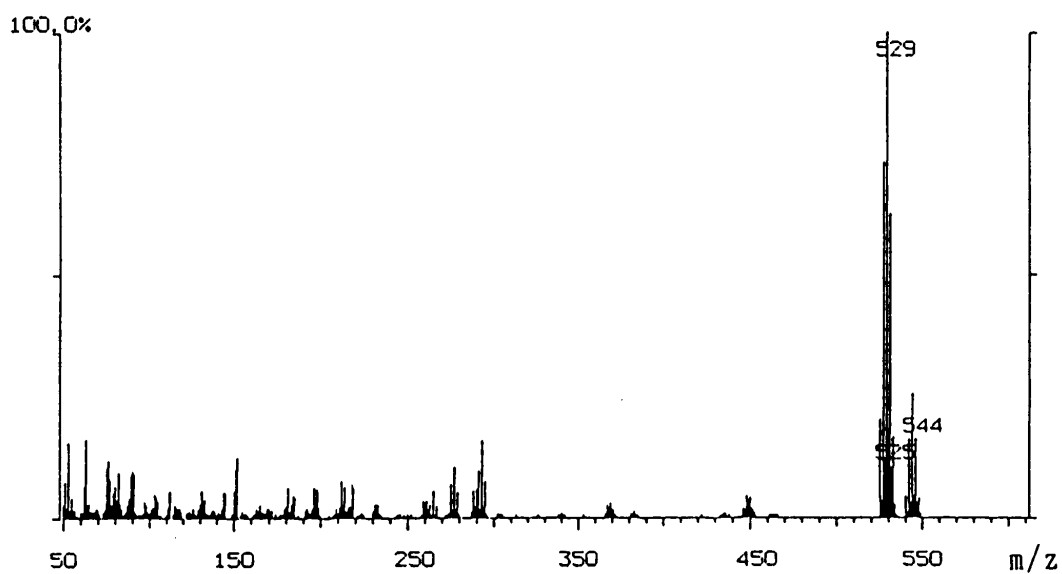


図 11 テトラブロモビスフェノール A のDI/MSスペクトル