

熱分解GC法によるアクリル系ポリマーの定性分析

大日本イノキ化学工業(株)堺工場 川角 節夫

1 はじめに

分化学業界は国際化、ニーズの多様化に伴う市場の拡大 更には
 求人難から研究開発と各種サービスの迅速化が企業の存続のキーとなる
 点の面で注目 持つ素材メーカーとしては分析技術力も、この点の根幹である
 分析技術の進歩と迅速化が図られてきた。この点要求に応えるための
 分析機器の一つとしてヤマトインスト PyGC があり、私は昨年10月に
 JHP3型を導入し、アクリル樹脂の迅速分析のために検討したので
 この一歩を紹介させてもらう

2 装置

表-1 当社の PyGC の装置の変遷を示すが '79年に JHP2型 を導入して

表1 PyGC の変遷

購入年	1960年	1966年	1979年	1988年
分析装置	電気社 PYRIA		JHP2型	JHP3型
GC	GC4A*		GC-5A*	GC9A*
データ処理機	E1A*		CRIA*	CR4AX*

*島津製

10年近く使用してきた GC を含めた装置の自動化と JHP2型の連続1170分
 長時間の分析に向き合うための GC の導入と自動化という向かい合いがあり、その
 の導入と自動化。今では自動化の向かい合いは、連続分析の自動化あり、更に自動化
 分析の必要と GC の自動化 今の自動化は、自動化の自動化である。

3 アクリル樹脂

現在アクリル樹脂は利用される汎用材料は30種類であるが、最近では
 多岐にわたる用途、用途の多岐にわたる用途、用途の多岐にわたる用途と
 用途の多岐にわたる用途、用途の多岐にわたる用途と用途の多岐にわたる用途
 用途の多岐にわたる用途、用途の多岐にわたる用途と用途の多岐にわたる用途

能であり、得る管理面では1回/回の連続パイプの流しが必要である

表3 GC 測定条件

項目	設定条件
充填剤	25% SF96(120) / カラム内径 60-80 mesh
カラム	φ3mm x 3m カラム数
カラム温度	60°C ~ 280°C 10/min 8mm hold
検出器温度	300°C
連続パイプ	300°C

5 分解条件

アクリル樹脂は分解条件によってモノマーの回収率が異なるのでモノマー別の分解条件と把握し、最適な分解条件を決定し、併せて以下の通り、全てのモノマーについて同時に分解する困難なため、表4に示す6種のモノマーを選択してアクリル樹脂を合成してこれを分解条件の検討試験とした。

表4 アクリル樹脂の組成割合

モノマー分類	選択モノマー	割合 (重量)	分解生成物
アクリル	EA	15	EA EtOH
アクリル	MMA	15	MMA
アクリル	HEMA	15	HEMA
アクリル	SLMA	20	SLI2 SLI3
アクリル	ZEHA	20	ZEHA ZEH1 ZEHAL
その他	ST	15	ST

分解条件は分解温度、試料量、磁性体形状、分解時間等の4因子と見做し、実験計画法にて2⁴で分析した結果、分解生成物のみが著しく存在する。分解温度は500°C, 590°C, 670°Cにおけるモノマーの回収率は以下の通りである。

- EA - 590°C / 670°C > 500°C
- MMA --- 590°C ≧ 670°C >> 500°C
- HEMA 590°C > 500°C >>> 670°C
- SLMA --- 590°C > 670°C >> 500°C
- ZEHA 590°C > 500°C = 670°C
- ST - 670°C > 590°C >> 500°C

、の結晶リウSオとP、にて他付金2590Cか、最適であるとの
 のカト、7Lに検付と80000(アクリル樹脂の標準分解条件は
 表5に設定した

表5 標準熱分解条件

要因	係数	条件	水準
分解温度	A	590C	2
試料量	C	1~2mg	1~2
酸化雰囲気	D	惰気	1
分解時間	F	3分	2

6 分解生成物

アクリル樹脂を熱分解するに於て熱分解の生成物成分の把握と行う
 とか必要である(この時の14の成分で定めた)と相場合は副生成物の
 2量体, 3量体等を用いるとかなり是性の決め手となる。この生成
 物のRTを求めたために、モノマーと表2で MMAとStの使用頻度の
 高いモノから、この2成分系でのポリマーを合成し分解生成物を測定
 した。これを表6に示す。

表6 アクリル樹脂の熱分解生成物

アクリル樹脂	主生成物	副生成物
MMA, EMA, SLMA nBMA, nBA, 二環 GMA, BHEA HEMA, AN	モノマー	なし
MA, EA, nBA iBA	モノマー	アルコール 2量体
ZEHA, ZEHMA	モノマー	ZEH (70%)
tBA, tBMA	*1	なし
VAc	酢酸	なし
Veova	11量体	なし
DBF	モノマー	*1, *2, *3
CHMA	モノマー	*1, *2
1,4-ビニルピリジン	モノマー	*1, *2

* 未同定物

上記の分析は他樹種との複合分析が最も行われ多く行われている。これらの樹種は熱分解生成物をもしモノレとの区別がつかない他の手段との併用が必要であるので、これからその検討を行って小を表す。

表7 各種樹種の分解生成物

樹種名	分解生成物
天然ゴム	117V, 117V-
木質材	200V, 117V-
アクリル	417V, 117V-
塩化ビニル	ヘセノ
CAB	酢酸と酢酸
アクリル	酢酸と酢酸
糖和	酢酸と酢酸
エチレン	170, 171
アクリル	170, 171
6610	170, 171
6610	170, 171
71	ヘセノ
71	170, 171

7 定址方法

一般にGCによる定址は極性、無極性カラム1つ別して標準物とのRT比較によって定址する。GCMSによる定址の方がはるかに速い。今回の我々の方法は球分析を補助手段としてGCによる定址方法である(但し球分析は省略)

この方法より先に述べた分解生成物の管理は大変難しく、この定址方法の簡便性を計る為、① RT係数表の作成 ② 定址はCR4Aを用いた簡便な手段の方法を検討した。

① RT係数の求め方

a 未だ行われておらず本方法で分離可能な標準物質の混合物を作成した。小の表8に示す34種である。

表8 標準物質の混合物 34種

NO	N A M E	NO	N A M E
1	メタン	18	MeSt
2	エタン	19	VT
3	1,2-ジオキサン	20	2EHA1
4	アクリル	21	1,3-ジブチルアクリレート
5	VAc	22	1,4-ジブチルアクリレート
6	iBuOH	23	CHMA
7	nBuOH	24	2EHA
8	EA	25	2EHMA
9	MMA	26	BzMA
10	1,4-ジオキサン	27	1,4-ジオキサン
11	EMA	28	1,4-ジオキサン
12	2EHA-1	29	DIBF
13	iBA	30	DBM
14	nBA	31	DBF
15	St	32	LMA
16	iBMA	33	St 17-
17	nBMA	34	MeSt 17-

の持込 RT 係数を用い、メモリ カラムの劣化や測定条件の変更があっても計算レベルの RT と算出 RT の差を最小限に抑えることが可能であると表す。

② CR4A1 による分析プログラム

図 2 に CR4A と同じレベルで分析の測定から定性及び標準の打ち込みをフローチャート表示するプログラムと Run 中の GC 9A に測定条件を送り、TCD の出力を待つ (40 分) (b) 34 種成分の標準エラーを測定し (c) の RT を用い RT 係数から全成分の RT を決定する。計算は下式で行われる。

$$SRT = X_{RT} + (SP - X) (Y_{RT} - X_{RT})$$

この場合の標準エラーのグラフを図-3に、又 RT 表を表-10 に示す。これは GC の冷却時間内に計算 打ち込みを行

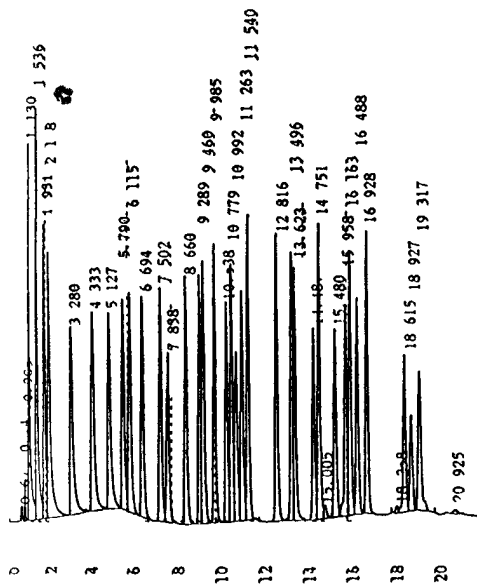


図 3 34 種成分物の
ピークパターン

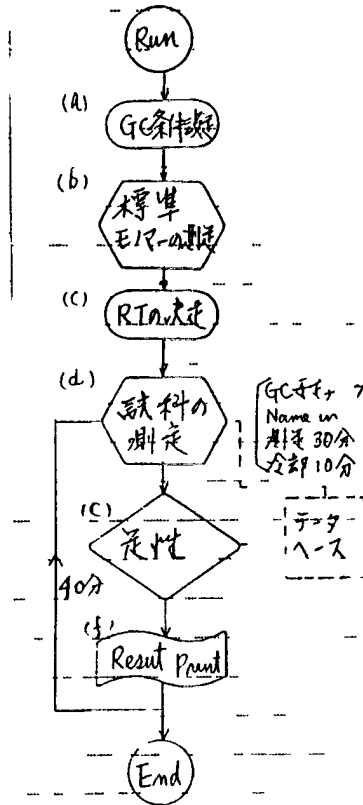


図 2 Pj GC 分析フローチャート

次に (d) の試料の測定と (e) の RT 表の RT と $\pm RT/30$ の範囲で比較を行い、該当するものを打ち出す式で行い、この際 RT 差の 1/3 程度に又二重検とアノイ以外の検出からの分解は異なる際、打ち出すこと。

表-10 RT表
Cal R tai lio

NO	N A M E	R T (min)	NO	N A M E	R T (min)
1	111	1 13	37	7 to 777	12 816
2	111	1 536	38	111 0777777	12 843
3	17 0A / 4	1 931	39	HPMA 7t	12 942
4	777 17A	2 158	40	Leo a 1	13 265
5	VAc	3 28	41	CHMA	13 496
6	1B OH	4 333	42	Ve o a 2	13 55
7	nBuOH	5 127	43	2EHA	13 623
8	^ / t /	5 453	44	111 111 111 111	13 751
9	EA	5 79	45	EGDMA	14 373
10	MMA	6 115	46	2EHMA	14 487
11	17 0t 7777	6 694	47	NP GDA	14 632
12	111 /	7 469	48	BzMA	14 751
13	EMA	7 502	49	^ / 111 111 111	14 815
14	17 0A / 111	7 561	50	111 7777	15 48
15	2EHA 1	7 838	51	1 3BGDMA	15 654
16	1BA	8 66	52	7 111 111 111	15 958
17	111 111 /	9 118	53	DIBF	16 163
18	BA	9 289	54	C E 1	16 355
19	111 111 111	9 459	55	111 7777	16 373
20	St	9 46	56	DBH	16 488
21	HEA	9 879	57	C E 2	16 631
22	1BMA	9 985	58	1 6HGDA	16 873
23	HPA	10 295	59	DBF	16 928
24	BMA	10 538	60	cPODEA	17 045
25	H St	10 779	61	LMA	18 615
26	VT	10 992	62	nC12MA	18 718
27	HEMA	11 009	63	TMPTA 1	18 901
28	2EHA 1	11 263	64	St 17	18 927
29	HPMA	11 413	65	111 111 111 111 111 111	18 952
30	111 111 111 111	11 54	66	TMPTA 2	19 125
31	HPA 7t	11 575	67	MeSt 17	19 317
32	GMA	11 635	68	C13MA	19 703
33	MGMA	11 959	69	C14MA	20 881
34	HPA 7t	11 974	70	nC15MA	22 311
35	HEMA 7t	12 578	71	C16MA	24 069
36	1 4BG 111 111 111	12 731	72	nC18MA	28 898

上記に述べた方法により、10分間 40分間にて測定から処理 打ち出しを
行っている。その内容は測定に 30分 合計に 10分 間においてあり、装置の
折れも述べたように、合計時間がかかる。1道まであり、14A 717 E と 5分
で装置の折れを小さくする。一方、打ち出し終了の前より、測定は分析者の
副産物や工量体系も考慮して、最終測定を下す訳である。若手の
熟練が要求される。向の測定に際して、プログラムは全てベリを
用いて自作したものである。

8 定量性について

一般に用いられる定量方法は、モノマーと添加して分析する内相
標準法と、重量測定を行って分析する系列検量線法を用いられてる。
これらの方法は、煩雑且つ熟練を要し、多量多量の試料には対応し
て、我々の材料分析に十分な適用に乏しい。故に、
検測に用いた試料は表11に示す。分析条件に用いたモノマー種で、測定
を変えた6種を示した。この試料を、その分析条件に、10分間分析を行
い、その結果の測定値(%)と、理論値との割合を算出した。但し、

のピークは副産物を念のため
値を11.1.

$$EA_0 = EA_{10} + EA$$

$$2EHA - 2EHA_{10} + 1HMA + 2EHA$$

$$SLMA \quad C_{12}MA + C_{13}MA$$

面積比と配合比の検量線
を10-4に示す。STとMMAは
両者の比が1に近い結果と
なるが EA HMA 2EHA
はカーブの上昇が著しい。これは
低分子量の単体の分解回数が多い
といえることである。しかし
これらの回帰式を求めると
表11の結果となり相関係
数が0.98以上又検定率96%
と高い値を示している。各単
体の分解率は規則的である
と云える。本試料は極端な
組成組成配合であり、その
検量には用いた低分子アクリル
樹脂を個別に回帰式を求め
れば定量的分析が可能とい
う。これを先の創発プログラム
を組み込むことによって Pj GC
によるアクリル樹脂の自動化
に一步前進することになる。

表10 検量線用標準試料の配合組成

試料 S.No	MMA	ST	EA	HEMA	2EHA	SLMA
NO-1	13.29	24.26	9.74	24.15	18.54	10.00
NO-2	5.93	16.04	17.27	12.99	22.53	18.64
NO-3	18.50	5.68	29.16	7.01	11.08	28.56
NO-4	4.48	39.94	6.24	4.70	4.87	33.77
NO-5	39.92	4.52	4.70	6.57	39.75	4.36
NO-6	3.52	33.18	50.66	3.47	2.23	6.55

(WT%)

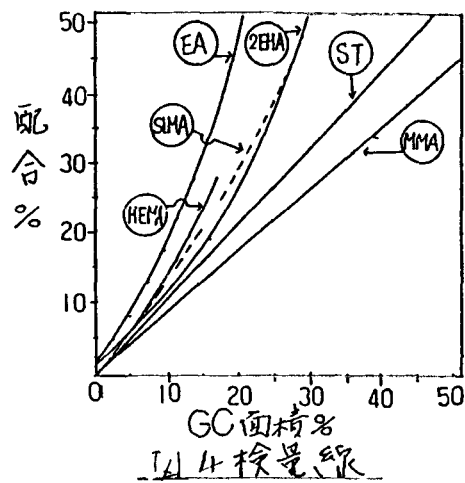


表11 検量線の回帰式と相関係数

モノマー	回帰式	r
MMA	$Y_1 = 0.111 + 0.884x_1$	0.992
ST	$Y_2 = 0.753 + 1.004x_2$	0.996
EA	$Y_3 = 2.453 + 1.187x_3 + 0.055x_3^2$	0.991
HEMA	$Y_4 = 0.563 + 1.106x_4 + 0.033x_4^2$	0.99
2EHA	$Y_5 = 0.016 + 1.134x_5 + 0.017x_5^2$	0.996
SLMA	$Y_6 = 2.451 + 0.47x_6 + 0.036x_6^2$	0.983

今後の課題

ポリサチン 分析装置、2台76cm使用GCを組み合せアクリル樹脂
の自動分析プログラムを作る