

1. はじめに

高品位の時代といわれる今日では、様々な物性に優れ、特殊な機能を持つ素材や製品の開発が進められている。このような研究開発において、構成単位のモノマーを多成分用いる樹脂が開発されており、同時にそのキャラクタリゼーションの手法の確立が望まれている。そこで、本研究では、多成分系アクリル樹脂の熱分解ガスクロマトグラフィー (PyGC) による実用的な組成分析法の確立を目的にした。

PyGC は、高分子のキャラクタリゼーションに広く用いられている手法である¹⁾。アクリル樹脂の PyGC による分析は、アクリル樹脂は、一般に、熱分解により構成モノマー単位に分解し易いため、構成モノマーの種類と同定を目的に利用されている。しかし、構成モノマーの組成比の定量分析においては、()モノマーの構造によって熱分解挙動が異なること、さらに、()境界効果の影響があることにより、パイログラム上に観察される熱分解生成モノマー量の比より直接に組成比を求めることができず、特に、多成分系の場合に新しい組成分析法の確立が必要とされていた。

2. 三次元プロット図による多成分系アクリル樹脂の組成分析 (2.3)

アクリル系三元共重合体のモデル試料として、スチレン (St) -アクリル酸エチル (EA) -メタクリル酸エチル (EMA) 三元共重合体をモデル試料とし、熱分解生成モノマー量の比を用いる三元共重合体の組成分析法について検討した。実験は、試料を高周波誘導加熱装置 (JHP-2 型、日本分析工業株式会社製) を利用して 590 で熱分解し、パイログラムを測定した。Fig.1 に、St-EA-EMA 三元共重合体のパイログラムを示す。図中、パイログラム上には EA, EMA, および St の各モノマーのピーク、さらに、EA-EMA, EA-St, および St - St などのタイマーのピークなどが観察される。

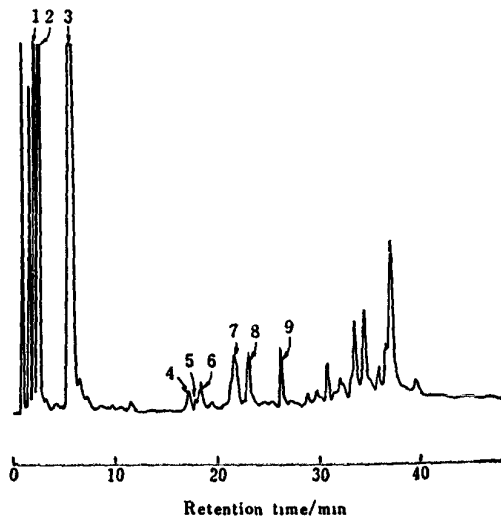
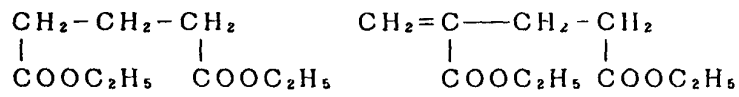


Fig 1 St-EA-EMA三元共重合体のハイログラム

ピーク 1 EA 2 EMA 3 St 4 EA-EMA dimer

5 EA-EA dimer(1) 6 EA-EA dimer(2)



7 EA-St dimer(1) 8 EA-St dimer(2) 9 St-St dimer

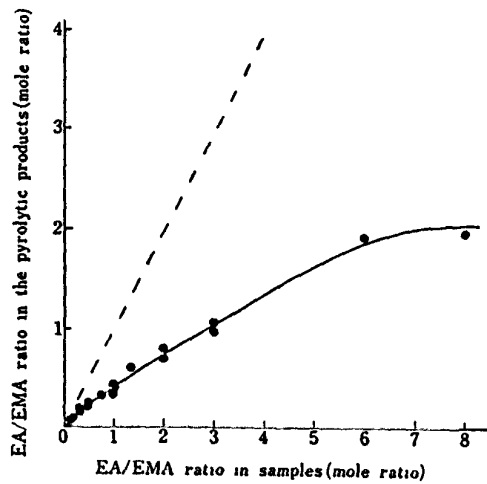


Fig 2 St-EA-EMA三元共重合体におけるEA/EMAの組成比と熱分解生成モノマー量の比との関係

Fig.2 に St-EA-EMA 三元共重合体を熱分解した時の EA/EMA 比の組成比と、熱分解によって生成するモノマー量の比との関係を示す。図中の破線は両者が等しい場合の関係を示している。Fig. 2 から分かるように、熱分解によって生成する EA/EMA のモノマー量の比は EA/EMA の組成比より小さく、したがって、組成比を求める場合、式(1)で示す補正係数を掛けて求める必要がある。

試料の組成比

$$= \text{補正係数} \times \frac{\text{熱分解生成 EA のモノマー量}}{\text{熱分解生成 EMA のモノマー量}} \quad \text{--式(1)}$$

さて、式(1)で示した補正係数は、Fig. 2 で、グラフが曲線であり、また、同じ EA/EMA の組成比の試料でも St が多いか少ないかで、熱分解によって生成する EA/EMA のモノマー量の比が変化していることから、試料中の各モノマーの組成比に対応して変化する値であると考えられる。

そこで、この補正係数を求めるため、Fig.3 に示す三次元プロット図を利用することを考えた。Fig.3 は、St-EA-EMA 三元共重合体の熱分解生成 EA/EMA のモノマー量の比、および、熱分解生成 St/EMA のモノマー量の比と式(1)の補正係数との関係を三次元プロット図により示した図である。図では、EA/EMA 量の比が大きくなる程、補正係数は大きくなり。また、St/EMA 量の比が大きくなる程、補正係数は小さくなっている。したがって、熱分解生成 EA/EMA 量の比、あるいは、St/EMA の比、それぞれ単独から補正係数を決定できないが、このような三次元プロット図を利用して、両者をパラメーターとすると補正係数を決定できることが分かった。

Table1 に、St-EA-EMA 三元共重合体試料を組成分析した結果を示した。これらの結果は、本法で試料の EA/EMA と St/EMA の組成比を求め、全体の組成を算出した結果である。表では、分析結果は、2%の誤差範囲内で組成比と一致しており。これらの結果より、本法で、St-EA-EMA 三元共重合体の実用的な分析が可能であることが分かった。

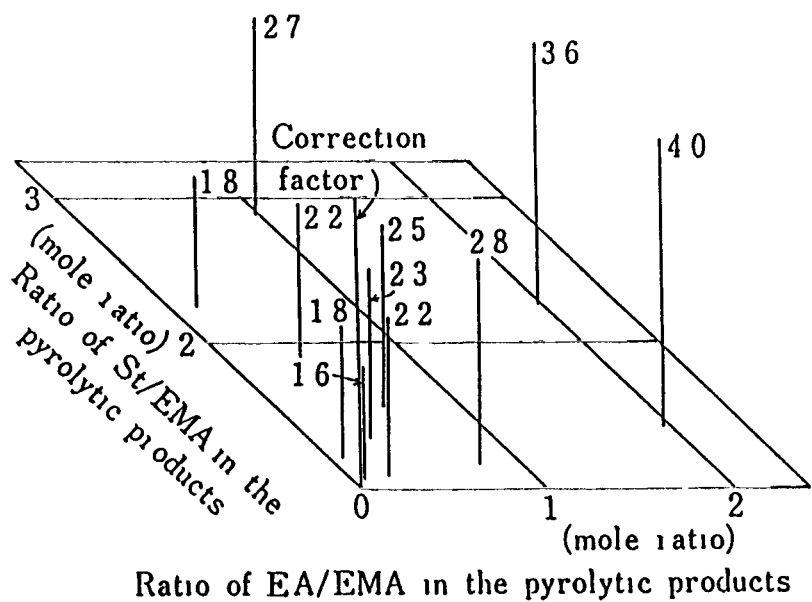


Fig 3 St-EA-EMA三元共重合体における [熱分解生成EA/EMAモノマー量の比 - St/EMAモノマー量の比 - 補正係数 (EA/EMA比)] 三次元プロット図
 図中の数字は補正係数の値を示す

Table 1 St-EA-EMA 三元共重合体の組成分析の結果

	Composition (mole %)			Result (mole %)		
	St	EA	EMA	St	EA	EMA
1	20	0	60	19	4	60
2	20	0	40	19	6	39
3	20	2	59	19	0	20
4	40	0	20	41	6	40
5	40	0	30	41	0	30
6	40	2	39	41	8	21

3. 重回帰式による多成分系アクリル樹脂の組成分析 4・5)

前項で、補正係数を熱分解生成モノマー比をパラメーターとして決定できたことにより、次に、補正係数の決定に、補正係数を従属関数とし、熱分解生成モノマー比を独立関数とした重回帰式モデルが適用できることを検討した。三次元プロット図は、独立関数の数が二つである場合に適用が限定されるが、一方、重回帰式では、独立関数の数に制限がないので構成モノマーの種類が四成分以上の多成分系アクリル樹脂の組成分析にも適用できる。

まず、St-EA-EMA 三元共重合体を用いて補正係数の決定に重回帰式モデルが適用できることを検討した。St - EA - EMA 三元共重合体の分析の際の補正係数を求めるための重回帰式は、式(2,3)に示される。

$$f(\text{St/EMA}) = 0.06 \times Y(\text{St})/Y(\text{EMA}) + 0.15 \times Y(\text{EA})/Y(\text{EMA}) + 1.04 \quad \text{---式(2)}$$

$$f(\text{EA/EMA}) = -0.08 \times Y(\text{St})/Y(\text{EMA}) + 1.15 \times Y(\text{EA})/Y(\text{EMA}) + 1.81 \quad \text{---式(3)}$$

$f < A/B$): 補正係数, $Y(A)$: モノマーの熱分解生成量

Fig. 4 に、実測した補正係数と式(2,3)で得られる補正係数との関係を示す。図では、両者はおよそ良好に一致しており、補正係数を式(2,3)より求められることが分かった。なお、この補正係数を利用し、試料を組成分析した結果は、前項の三次元プロット図を利用した場合とほぼ同程度であった。

次に、重回帰式を用いてメタクリル酸 2 - ヒドロキシエチル (HEHA) - アクリル酸ブチル (BA) -EMA-St 四元共重合体を組成分析した。この場合、補正係数を求める際の重回帰式は式(4~6)に示される。

$$f(\text{HEMA/EMA}) = -0.13 \times Y(\text{EMA})/Y(\text{EMA}) + 0.20 \times Y(\text{BA})/Y(\text{EMA}) + 0.01 \times Y(\text{St})/Y(\text{EMA}) + 1.48 \quad \text{- 式(4)}$$

$$f(\text{BA/EMA}) = -0.14 \times Y(\text{EMA})/Y(\text{EMA}) + 0.62 \times Y(\text{BA})/Y(\text{EMA}) + 0.04 \times Y(\text{St})/Y(\text{EMA}) + 1.89 \quad \text{- 式(5)}$$

$$f(\text{St/EMA}) = -0.03 \times Y(\text{EMA})/Y(\text{EMA}) + 0.03 \times Y(\text{BA})/Y(\text{EMA}) + 0.01 \times Y(\text{St})/Y(\text{EMA}) + 0.96 \quad \text{- 式(6)}$$

式(4~6)で得られる補正係数はそれぞれ実際の補正係数とおよそ良く一致した。Table 2に、HEMA-BA-EMA-St 四元共重合体を組成分析の結果を示す。表では、試料の組成比と分析値とは、およそ良く一致しており、本方法で四元共重合体を組成分析できることが分かった。

4. おわりに

三次元プロット図、あるいは、重回帰式などの関数的な手法を用いることにより、多成分系アクリル樹脂の組成分析を行うことができた。このような手法は、高分子のモノマーの連鎖分布の推定、あるいは、組成分布の推定などのキャラクタリゼーションにも応用できると考えている。

文献

1. 柘植新：分析化学，35，417（1987）
2. 山口茂彦，横山伸一：分析化学，34，539（1985）
3. 山口茂彦，平野二郎，磯田好弘：分析化学，35，111（1986）
4. 山口茂彦，平野二郎，磯田好弘：分析化学，35，941（1986）
5. 山口茂彦，平野二郎，磯田好弘：分析化学，36，495（1987）