

熱分解 GC によるアクリル酸 / アクリル酸 エステル系共重合体の連鎖分布の分析

ライオン (株) 分析センター 山田 郁, 遠藤 善久,
吉村 晴夫

1. 緒言

アクリル酸 / アクリル酸エステル系共重合体は、近年、水溶性高分子、吸水性高分子、セラミツク形成用バインダー等への応用が広がってきている。

一方、より明確な機能、物性の高分子を合成する上で、あるいは市販 (既存) 品の性能を評価する上で高分子共重合体の連鎖分布を解析することが必要不可欠となっている。

現在、連鎖分布の分析法としては NMR 法や熱分解 GC 法がもっとも良く用いられている。我々の文献調査によると、NMR によるアクリル酸、アクリル酸エステルを含む共重合体の連鎖分布の解析例は A.Simons¹⁾ らの報告が唯一である。彼らはアクリル酸リチウム / アクリル酸エチル 2 元共重合体に対し、重ベンゼン / 重メタノール溶媒での ¹³C - NMR から連鎖分布を解析している。しかしこの方法では、溶解度の制限があり一般的な共重合体に適用することは難しい。また、熱分解 GC による連鎖分布解析の応用例は数多くみられるが、アクリル酸を含む共重合体の解析例は報告されていない。

今回は、アクリル酸 / アクリル酸エチル / アクリル酸ブチル 3 元共重合体の連鎖分布の解析を目的とした。

2. 実験

2.1. 装置

キューリーポイントパイロライザは日本分析工業の JHP - 3 型を使用した。

ガスクロマトグラフは Hewlett Packard 社の HP - 5890A を用いた。質量分析計は日本電子の JMS-DX303 を、NMR は日本電子の GSX - 400 を用いた。

2・2・ジアゾメタン法によるメチルエステル化

アクリル酸 / アクリル酸エステルの減圧乾燥したもの 10 ~ 20mg をメチルエステル化用試験管にとり、エチルエーテル / メタノール = 1 / 9 の溶媒に溶解し、常法²⁾によりジアゾメタンガスを吹き込む。アクリル酸部のメチルエステル化が進行すると親油性が増大し、白濁するので一旦吹き込みを止め、加温して溶媒を除去した後、エチルエーテル / メタノール = 9 / 1 の溶媒に変え、再びジアゾメタンを吹き込み完全にメチルエステル化を行う。反応液は溶媒を除去した後、分析に用いた。

3. 結果と考察

3.1. 分析条件の検討

3.1.1. ホモポリマー - の熱分解 GC

熱分解 GC 法を用いた連鎖分布の解析は、熱分解生成物であるモノマー、ダイマー、トリマー等の生成量を正確に定量し、そこから連鎖分布の情報を得るという方法である。従って、再現性のある良好なクロマトグラムが必要となる。このために、ホモポリマーを用いて、熱分解温度、GC 条件の最適化を行った。図 1 にポリアクリル酸エチルのパイログラムとその分析条件を示す。最も重要な条件である熱分解温度は、358 ~ 764 の範囲で検討し、生成したダイマーのピーク強度と熱分解率の両方を考慮し、445 とした。

3.1.2. アクリル酸 / アクリル酸エチル 2 元共立合体の熱分解 GC

次にアクリル酸 / アクリル酸エチル 2 元共立合体を熱分解 GC 分析した

(図2)。図中に各ピークのGC-MSによる固定結果を示したが、アクリル酸エチル由来のモノマー、ダイマー、トリマーは良好なピークを示すが、アクリル酸由来のピークは、モノマーが辛うじて幅広いピークを示すのみでダイマー、トリマーに関してはまったくピークを示さない。これは、アクリル酸部のカラムへの吸着性あるいは熱分解時の脱水反応などの副反応によるものと考えられる。ここで我々は、アクリル酸部を誘導体化することにより分析の可能性が生まれるのではないかと考えた。

3.1.3. 誘導体化の検討

カルボキシル基の誘導体化は、メチルエステル化、TMS化等が考えられるが、我々は古くから一般的に用いられ、さらに最もおだやかな誘導体化といわれているジアゾメタン法によるメチルエステル化を行った。ただし、ポリアクリル酸をメチルエステル化した際にジアゾメタン法で用いる溶媒(ジエチルエーテル)に溶解しないという問題が生じた。ジアゾメタン法はエーテルのような非極性溶媒中でないと反応が完全に進行しない。そこで、2段階のメチルエステル化を考案した。すなわち、まず、ポリアクリル酸が溶解するエーテル/メタノール=1/9の溶媒でメチルエステル化を行い、次にエチルエーテル/メタノール=9/1の溶媒で完全にメチルエステル化を行う方法である。詳細は実験の項に示した。

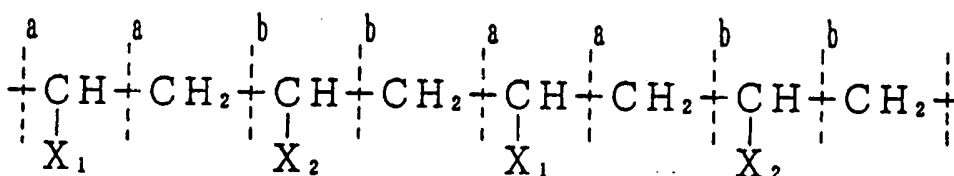
この方法によりメチルエステル化したポリアクリル酸の¹H-NMRスペクトルを図3に示す。積分値よりメチルエステル化はほぼ100%であることがわかる。

また、誘導体化によりエステル交換が生じる可能性も考えられる。そこで、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸ブチルについて、誘導体化処理を行いNMRにてエステル交換が生じないことを確認した(図4)。

図5にアクリル酸/アクリル酸エチル2元共重合体のメチルエステル化物の熱分解GC-MSのクロマトグラムを示す。メチルエステル化することによりアクリル酸を含む熱分解生成物も良好なピーク形状でトリマーまで出現した。

3.1.3. 熱分解生成ピークの GC 相対感度

ガスクロマトグラフを用いて定量分析する場合、各成分の相対感度が問題となる。そこで、熱分解生成物の類似化合物としてアクリル酸エステル、アジピン酸エステル、マレイン酸エステル、グルタル酸エステル、イタコン酸エステル類を選択し、活性炭素（総炭素数 - カルボニル炭素数）と相対モル感度の関係を求めたところ、図 6 に示すように良好な直線関係が得られた。そこで、この直線から締正係数を求め、GC ピーク面積を補正することにした。



熱分解生成ピークから連鎖分布を推定する際、a、b の非等価な結合の熱分解がランダムに生じるのか？という点が重要となる。もしも、ランダムに生じるのであれば、モノマー比が決まれば熱分解により生成するモノマー（ 1_1 、 2_1 ）ダイマー（ $1_1 1_1$ 、 $1_1 2_1$ 、 $2_1 2_1$ ）等の比率は数学的に求められる。この理論値と実測値との差がブロック性の程度を示すことになる。

これらを考察するため、モノマー比の異なる各種ランダム共重合体標準試料を合成し、熱分解 GC 分析して計算値と比較することにした。計算はモンテカルロシミュレーション法³⁾を用いた。

3.2.1.2 元共立合体

モノマー比の異なるランダム性の高いアクリル酸 / アクリル酸エチル 2 元共重合体を合成し、熱分解 GC で分析した。熱分解生成物の分布を図 7 に示した。実測を左側に、非等価な主鎖の分解が完全にランダムに生じると仮定

したシミュレーションの結果を右側に示した。

実測値と計算値が非常に良く一致した。このことは試料がほぼ完全にランダムに合成されていることと、この熱分解条件における主鎖の分解が全くランダムに起こっていることの両方を示している。

従って、連鎖分布が未知の2元共重合体の連鎖分布の解析は、まず NMR 等でモノマー比を求めておき、メチルエステル化後熱分解 GC 分析した結果とモノマー比からシミュレーションした結果を比較することにより可能となる。

3.2.2.3 元共重合体

ランダム性の高いアクリル酸 / アクリル酸エチル / アクリル酸ブチル 3 元共重合体を合成し、実測と計算値を比較した (表 1)。計算は非等価な主鎖の分解が完全にランダムに生じると仮定して行った。

トリマーを除きモノマー、ダイマー体の実測値は計算値とよく一致した。トリマーについては特に高分子側の一致度が低い。このことは GC 分析の補正係数が、モノマーとダイマー迄の関係を外挿して用いているためと推定される。

以上より、3 元重合体においても実測値と計算値を比較することにより連鎖分布を判断できることがわかった。

3.3. 応用例 ; 重合方法の異なる 3 元共重合体の連鎖分布の分析

これまでの検討結果を基に、重合条件の異なるアクリル酸 / アクリル酸エチル / アクリル酸ブチル 3 元共重合体の連鎖分布を分析した。結果を表 2 に示す。重合方法から $1 < 2 < 3 < 4 < 5$ の順にブロック性が高いと考えられる。分析結果もこの順番であり、分析法の妥当性が確認された。

4. 結論

アクリル酸 / アクリル酸エステル系共重合体の連鎖分布解析法として、ジアゾメタン法で 2 段階メチルエステル化後、熱分解 GC で分析する手法を開発した。

アクリル酸エステル系共重合体の熱分解挙動を把握するため、モノマー比の異なるランダム性の高い 2 元あるいは 3 元共重合体を合成し、熱分解 GC で分析した。これらの結果と熱分解シミュレーション解析から共重合体の主鎖の熱分厚 (445) は、ランダムに生じていると推定された。

参考文献

- 1) A.Simons, A . Natanson, J .Polym.Sc., Polym · Chem . Ed.,25 , 2221 (1987)
- 2) 舟阪波, 池川信夫, " 最新ガスクロマトグラフィー基礎と応用 応用掘 ", 廣川書店, 1965 , p.648
- 3) 日本化学会編, " 実験化学講座 3 基本操作 コンピュータ利用 ", 丸善 1991 , P.385

熱分解温度：445℃

熱分解時間：2秒

試料量：約0.1mg

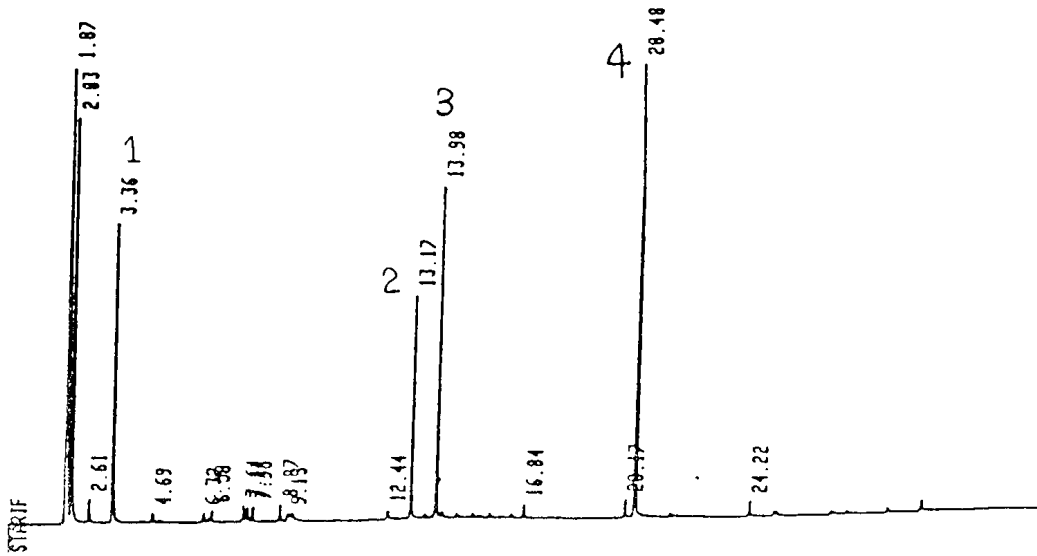
カラム：DB-1 (メチルシリコン)

0.32mm I. D. X30mL, X0.25µm film

温度：40-320℃ (10℃/min)

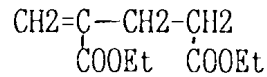
注入口：280℃ (スプリット 100:1)

検出器：FID (280℃)

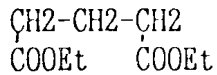


1: アクリル酸エチル ; E

3: アクリル酸エチルダイマー(2) ; EE



2: アクリル酸エチルダイマー(1) ; EE



4: アクリル酸エチルトリマー ; EEE

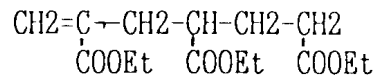
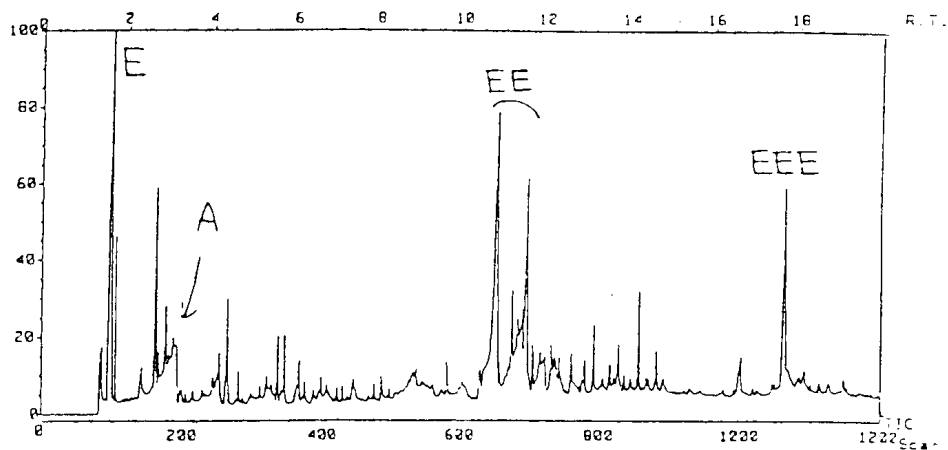


図1 ポリアクリル酸エチルのパイログラム



(A:アクリル酸 E:アクリル酸エチル)

図2 アクリル酸/アクリル酸エチル (1/1) 共重合体の
熱分解GC-MSクロマトグラム

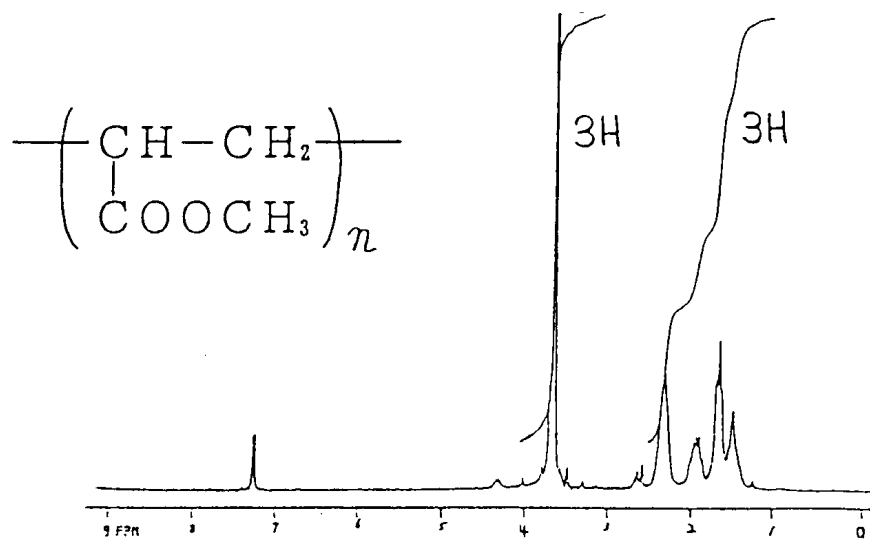


図3 ポリアクリル酸のメチルエステル化物の
¹H-NMRスペクトル

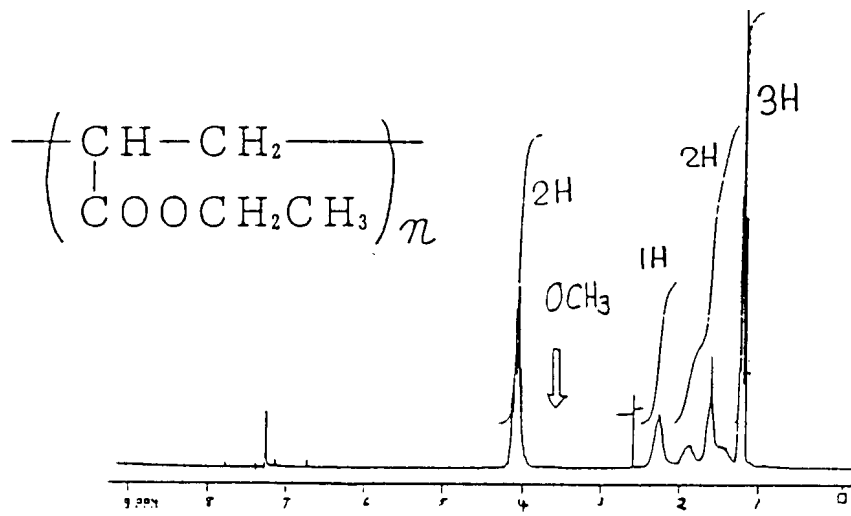


図4 ポリアクリル酸エチルのメチルエステル化処理物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル

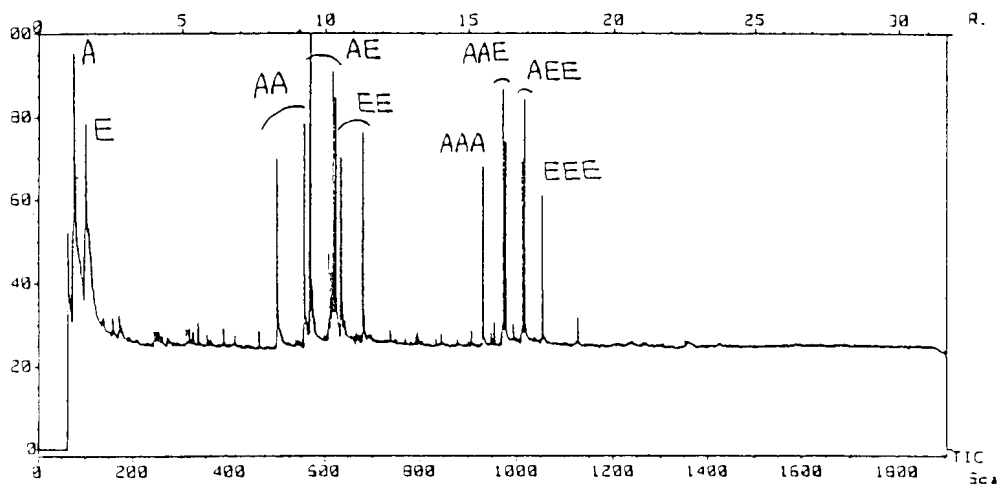
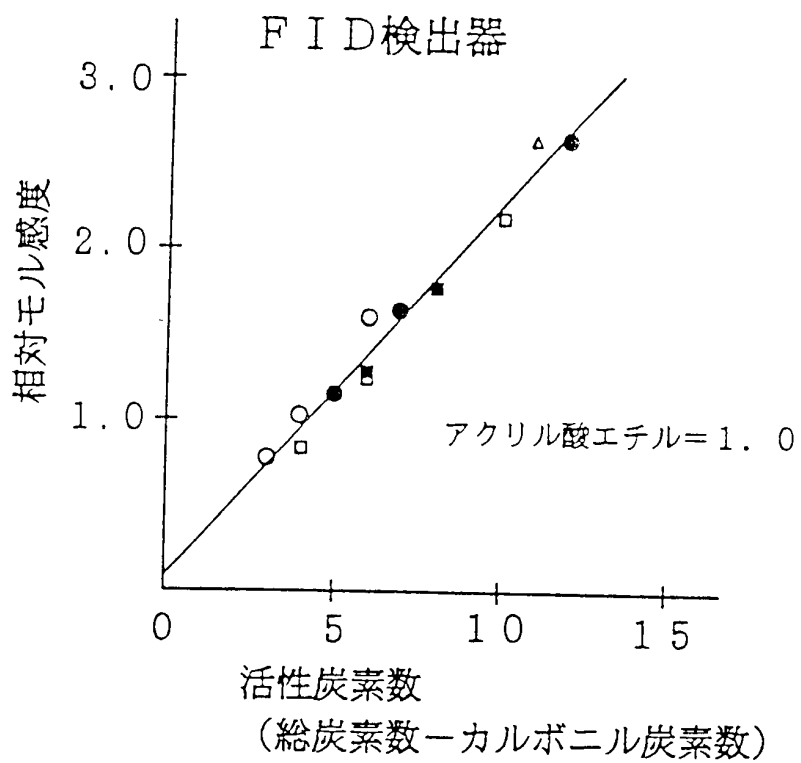


図5 アクリル酸/アクリル酸エチル (1/1) 共重合体のメチルエステル化物の熱分解GC-MSクロマトグラム



- アクリル酸エステル ● グルタール酸エステル
- アジピン酸エステル △ イタコン酸エステル
- マレイン酸エステル

図6 熱分解生成物のGC相対感度

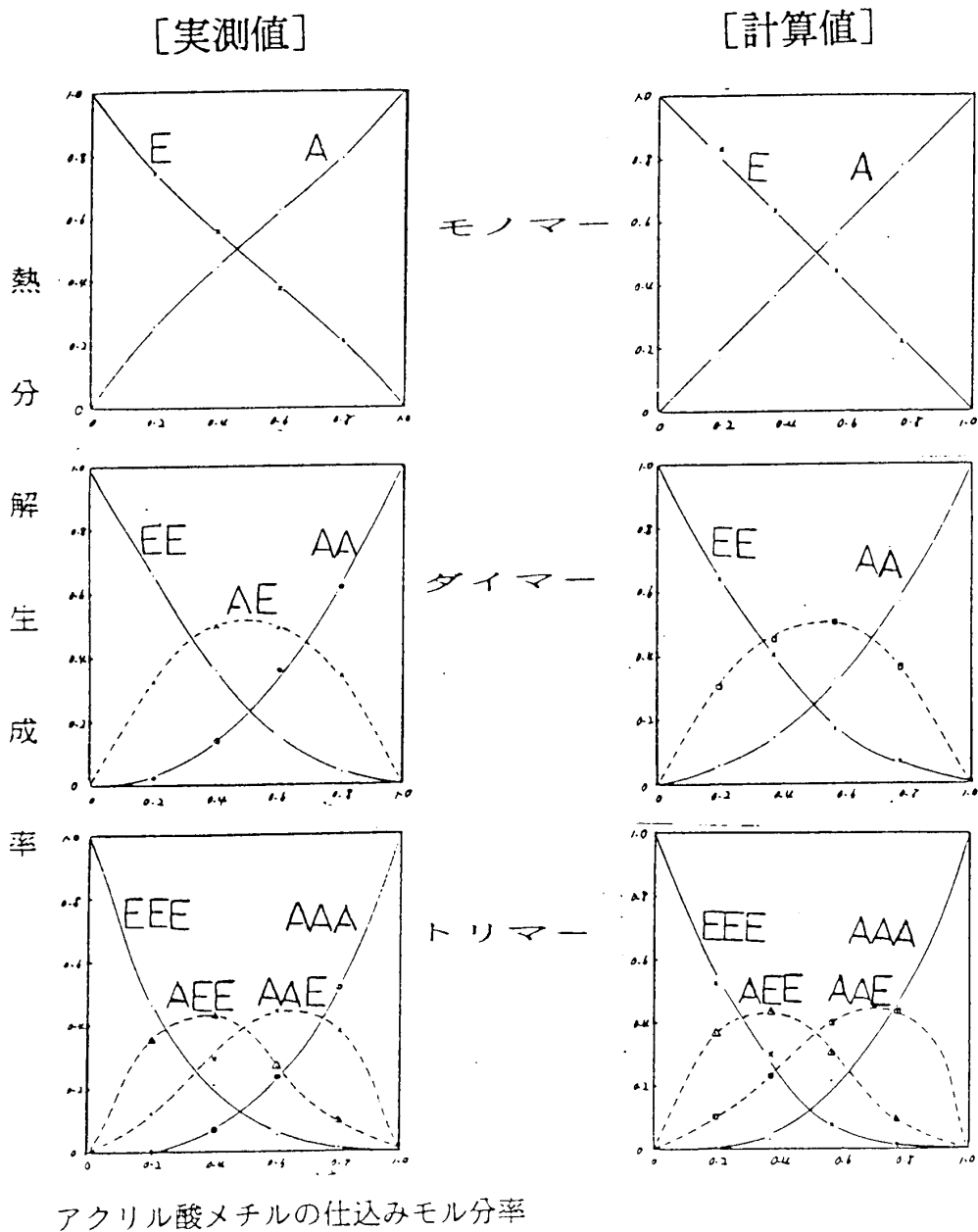


図 7 アクリル酸/アクリル酸エチル ランダム 2 元共重合体のモノマー仕込組成と熱分解生成物の分布

表1 アクリル酸/アクリル酸エチル/アクリル酸ブチル

ランダム 3 元共重合体のモノマー仕込み組成と熱分解生成物の分布

[mol%]

試料 peak	A/E/B=20.3/41.3/38.4		A/E/B=40.2/21.6/38.2		A/E/B=40.2/40/19.8	
	Obs.	Cal.	Obs.	Cal.	Obs.	Cal.
A	23.6	20.3	41.1	40.2	42.9	40.2
E	37.4	41.3	19.1	21.6	37.5	40.0
B	39.0	38.4	39.8	38.2	19.6	19.8
AA	4.0	4.1	17.5	16.2	16.0	16.2
AE	17.5	16.8	17.2	17.4	32.7	32.2
EE	17.5	17.1	4.8	4.7	16.0	16.0
AB	17.0	15.6	32.0	30.7	16.4	15.9
EB	30.5	31.7	15.1	16.5	15.4	15.8
BB	13.5	14.7	13.3	14.6	3.5	3.9
AAA	0.6	0.8	10.4	6.5	8.2	6.5
AAE	5.2	5.1	13.9	10.5	23.6	19.4
AEE	14.4	10.4	7.0	5.6	21.4	19.3
EEE	9.2	7.0	1.0	1.0	6.8	6.4
AAB	6.3	4.7	21.9	18.5	9.1	9.6
AEB	22.4	19.3	20.4	19.9	16.8	19.1
EEB	20.1	19.6	5.0	5.3	7.3	9.5
ABB	5.7	9.0	11.4	17.6	2.7	4.7
EBB	11.5	18.3	5.5	9.5	3.2	4.7
BBB	4.6	5.7	3.5	5.6	0.9	0.8

A:アクリル酸 E:アクリル酸エチル B:アクリル酸ブチル

表2 重合方法の異なるアクリル酸 / アクリル酸エチル / アクリル酸ブチル
3元共重合体の連鎖分布の分析結果

項目 \ 試料	1		2		3		4		5	
A/E/B m%	63/25/15		62/22/19		61/20/19		55/23/22		66/20/14	
重合方法	連続滴下		8分割滴下		4分割滴下		E+Bを2分割 Aを2分割 繰り返し4回		E+Bの60%を2分割, A+(E+Bの40%)6分割	
分析結果	Obs.	Cal.	Obs.	Cal.	Obs.	Cal.	Obs.	Cal.	Obs.	Cal.
AA	41.8	39.7	40.5	38.7	37.0	37.3	46.8	30.4	52.6	43.6
AE	27.6	27.8	27.2	26.7	27.7	24.3	12.3	25.2	20.9	26.7
EE	5.0	4.8	4.3	4.6	4.6	4.0	11.5	5.2	4.3	4.1
AB	18.8	19.0	20.6	20.3	21.5	23.3	6.8	24.2	15.4	18.2
EB	5.4	6.6	5.8	7.0	7.3	7.6	16.2	10.1	5.1	5.6
BB	1.5	2.3	1.6	2.7	1.9	3.6	6.4	4.8	1.7	1.9
相関係数	0.9990		0.9997		0.9913		0.5681		0.9731	
評価	ランダム性		ランダム性		ややブロック性		ブロック性		ブロック性	