

熱分解-GC 法による

エマルションポリマー中のアクリル酸 (AA)・メタクリル酸 (MAA) の分析

大日本インキ 堺工場

分析センター 川角 節夫

1. はじめに

エマルションポリマーには強度アップ、安定性の付与、接着増強、表面改質等様々な観点からビニルカルボン酸のような有機酸が他の主モノマーと共に少量共重合されている。これらの有機酸として通常よく用いられるのがアクリル酸、メタクリル酸であるが、使用量が 0.5 - 7% と少量且つ重合しており、原料モノマーとして回収が難しい為か、機器分析による確実な定性・定量方法が余り報告されていない。一方、開発現場では従来からの酸/塩基滴定法を用い、その滴定量と曲線の分析により推定している様だが、この方法は粒子表面部での反応であり、粒子の形状や種顔によって滴定量が異なったりし、全酸が定量出来る直接的な分析方法ではない。その為に合成実験を繰り返し、性能面から情報収集しているのが現状ではなからうか。従って、この分析方法を開発することはエマルジョン開発の効率化に直結するものである。

AA, MAA の分析方法は、IR を用いた例もあるが、主モノマーの組成によって AA と MAA が分離しない物もあり、主に酸官能基存在の有無の判定に用いられている。他に¹³CNMR 法もあるが、エマルションポリマーは高分子量化しており測定溶媒に溶け難く、又溶けても高粘度の為に感度が悪く、少量酸モノマーの分析には適さない。

そこで最も有効な分析手段と言えるのが熱分解 GC 法である。熱分解 GC 法による AA、MAA 分析手法を調査した結果、種々の誘導体化法、直接法と多岐に渡って報告されており、これらのエマルションへの適応可否を論じ、更に我々の検討した方法の一端を述べる。

2. AA、MAA の誘導体化—熱分解 GC 法

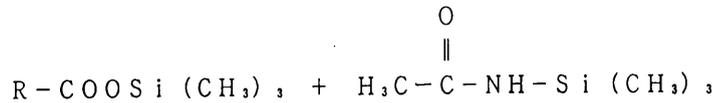
一般にエマルションポリマーの主モノマー成分の定性は熱分解 - GC 法が用いられ、定量は IR 法と併用して組成決定が行われている。主モノマーの熱分解時には当然 AA、MAA の少量酸も生成するが、主モノマーの分離カラムは無極性カラムを用いるので酸の形態では分離が悪かったり、主モノマーと重複したりで同時分析は不可能である。又、酸成分の熱分解は CO₂ や H₂O の形態に分解され易く回収が難しいとも言われている。こうした問題の回避に、一般には誘導体化—熱分解 GC 法が採用されている。以下に誘導体化法について述べるが詳細については文献を参照されたい。

2.1). 酸触媒エステル化法

古典的な方法であり、酸には硫酸、塩酸、三弗化ホウ素等が用いられる。この中でもメタノール硫酸法はエマルションソリッドの溶解性が高く期待されたが、MAA のエステル化率が低く、更に硫酸濃度を上げるとエステル交換が起こり、この方法にも限界があった。

2.2). ジアゾメタン法

誘導体化の代表的な方法はジアゾメタンによるメチル化が古くから行われていたがその毒性と爆発性から避けられて来た。しかし、安全なトリメチルシリルジアゾメタン法¹⁾が開発されてから又、復活している。それはジアゾメタンがアクリルポリマー中の MAA の様に立体障害下のメチルエステル化に最も優れ、しかもエステル交換等の副反応が起こらないからであろう。そこで我々もエマルションソリッドに適用してみた。しかし、石油系溶剤/メタノール系での溶媒ではエマルションソリッドが溶け難く定性には使えるが、定量には MAA のエステル化も完全ではなく適用出来なかった。



2.6). 誘導体化-熱分解法のまとめ

以上に各種誘導体化方法を述べたが、これらの比較検討結果を表-1に纏めた。これからエマルションの場合、誘導体化を完全にすることは溶解性・立体障害の面から不可能であり、その結果、分析法は定性に終始し定量まで至っていないのが現状であると推察された。

表-1 各種誘導体化方法の比較

誘導体化法	定性性	問題点	定量性
酸触媒 アルキル化		<ul style="list-style-type: none"> ・ MAAのエステル化率低い ・ エステル交換が起こり易い ・ 酸除去が必要 	×
TMS ジアゾメタン		Emの溶解性に劣る	×
DMF - DAA	-	Emの溶解性に劣る	
TAAH		<ul style="list-style-type: none"> ・ 中和が難しい ・ 試薬過剰で鹼化が起こる 	
TMS化	×	<ul style="list-style-type: none"> ・ TMS化物は不安定 ・ Emの溶解性に劣る 	×

3. 直接熱分解 GC 法

この様に誘導体化は通常溶剤に可溶性試料について主に検討されており、エマルションの様に不溶か又、溶けても高粘度で処理し難い試料中の AA、MAA の分析は誘導体化の適切な方法が見あたらない。従って、直接熱分解 GC による酸モノマーの測定法が考えられるが先に述べた如く、酸モノマーの CO₂ と H₂O への分解、或いはアクリレート、メタクリレートが副分解して AA・MAA を生成する等により定性定量性に疑問があり、検討はされているが報文にまで至っていないと推測される。その数少ない例として熱分解トラップ法と我々の検討した直接熱分解 GC 法を紹介する。

3.1). 熱分解トラップ法 - GC 法

Frank Cheng - Yu Wang 等⁶⁾はエマルションソリッドに直接分解 - トラップ法を採用した貴重な報文を出している。その報文では、生成した AA や MAA を直接 GC 分析する方法は他の分解物と重複するので、これを避ける為に水溶液にトラップし、その GC と LC 分析を行って定性の目的を達している。定量方法については検討が成されていない。詳細については文献を参照されたい。

3.2). 熱分解 GC 法

過去、我々の経験したエマルションソリッドは溶剤に溶けるものもあったが、一般に溶け難く、溶けない物を念頭に AA、MAA の分析法を検討した。この検討結果は文献に無いので以下に詳細を報告する。

3.2.1) 測定試料

アクリルエマルションポリマー16種について検討し、AA、MAA量は仕込値を採用した。

3.2.2). 熱分解 GC の測定条件

測定条件は表-1に示す。カラムの選定は測定対象物質が酸なので酸性度を有したFFAPを用い、他の条件は一般に用いられている条件を採用した。

表-1 熱分解 GC 測定条件

熱分解 GC : キュリーポイントパイロライザ - JHP - 3 (JAI) : GC - 14A (島津)
カラム : FFAP (長さ 30m、内径 0.53mm、膜厚 1µm)
カラム温度 : 50 - 220 (15min hold) 5 / min 昇温
分解温度 : 590
試料量 : 0.1 - 0.2mg

3.2.3). AA、MAA の定性の試み

本条件に従って GC 測定を行い AA、MAA の検出ピークから定性を試みた。その結果を表-2に示す。この表は検出された AA と MAA のピーク強度を***で示し、明らかにピークの大きい方を採用して定性結果とした。MAA系ではNO4がAAもかなり検出されMAAのみと断定出来なかったが、他の試料ではほぼ定性できている。一方、AA系では、NO7が定性では仕込と一致しているがMAA量も無視出来ず、又8-11でもMAAの方が多く間違った定性結果となった。これらの試料組成はSt/アクリレートにいずれも数十%のメタクリレート含有しており、これが何らかの作用をしているものと推定された。

表-2

試料 NO	酸モノマー種	仕込量%	AA ピーク	MAA ピーク	定性結果	評価
1	AA	3	***	*	AA	0
2	AA	2	**	*	AA	0
3	MAA	1	*****	*****	MAA	0
4	MAA	4	**	*****	MAA ?	
5	AA	2.5	**	*	AA	0
6	MAA	4	***	*****	MAA	
7	AA	2.5	*****	***	AA	
8	AA	1	***	*****	MAA	×
9	AA	2	***	****	MAA	×
10	AA	2	***	*****	MAA	×
11	AA	1	*****	*****	MAA	×
12	MAA	0.5	*****	*****	MAA	0
13	AA	2	**	*	AA	0
14	MAA	4	***	*****	MAA	0
15	MAA	3	*****	*****	MAA	0
16	MAA	2	**	*****	MAA	0

3.2.5) 標準試料の合成と系統別検量線の作成

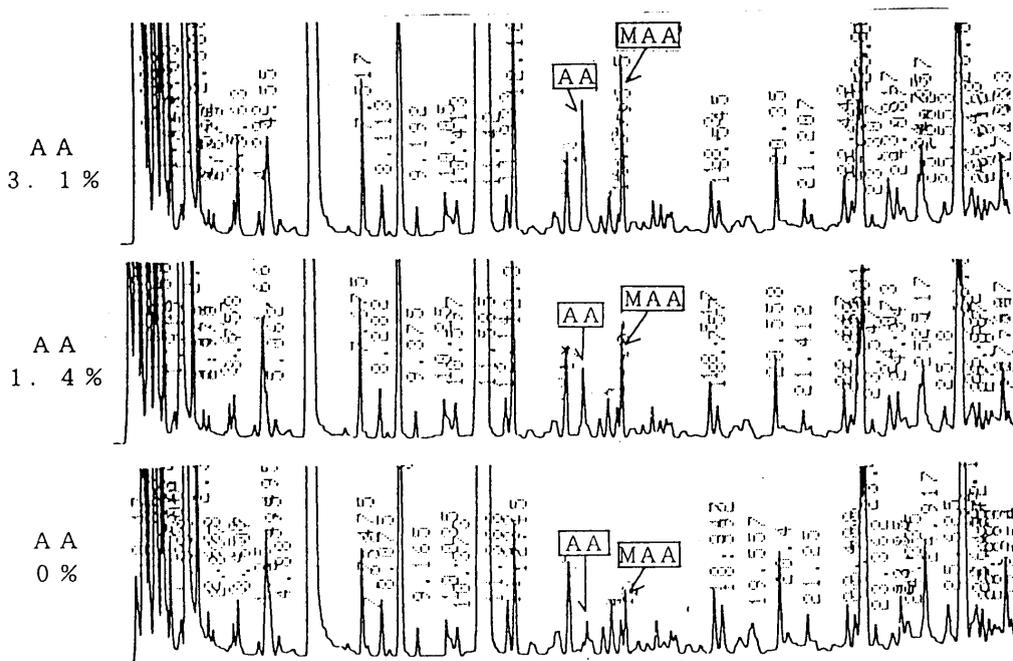
以上の検討結果から、MAA の定量は同一組成の検量線を作成すれば何とか定量的な分析が可能であると推測され先ず試みる事にした。同時に、難しい AA についても可能性は低いが試行することにした。しかし、エマルションの合成は 1 種でも大変な労力を要し、しかも数十種となると容易に対応する事は不可能である。そこで、簡易法として溶剤系での合成を試みる事にし、例えば、表 - 3 の 一 に示す如く組成系統別に AA 系と MAA 系について各 5 点を少量試験管中で合成し、所定の熱分解 GC 測定をして、図 - 3 と同様に検量線を作成した。

表-3 スチレン系系統別組成表 (数値は部数)

スチレン	0	30	50	20	30	20
アクリレート	100	70	50	10	30	40
メタクリレート	-	-	-	70	40	40
AA or MAA	0 - 7 を含む 5 点					

合成方法： の AAI% の例では 20ml 共栓試験管にスチレン 200mg、アクリレート 100mg、メタクリート 700mg、AAImg を秤り採り、更に n 酢酸ブチル 1000mg とパーブチル-0 2 滴、パーブチル-ZI 滴と沸石を入れ、エアコンデンサーを付けて 120 中で 8 時間反応した。

この溶剤型標準試料の PyGC 結果から検量線を作成する段において次の事実が判明した。1). メタクリレートを含む試料では AA の主に仕例して MAA の生成量が増加する。図 - 4 に組成系統 ⑤ の熱分解 GC クロマト事例を示す。



- 2). エマルション型の AA のブランク生成量は、溶剤型の約 2 倍量の生成が確認され、定量時にその補正が必要である。
- 3). 標準杭料（溶剤型）とそのエマルション型の MAA 検量線を比較すると、溶剤型の方が MAA の高生成率を示した。これについては、試作エマルション試料にも問題があり今回は考慮しなかった。

3.2.6) MAA、AA の定量方法

この様に作成した検量線を用いる定量方法について検討した結果、補正をする以下の定量マニュアルを作成した。但し、主モノマー組成は予め決定しておかなければならない。

- 1). 試料量約 0.2mg を磁性体に包み込み所定の条件下、PyGC 測定を行う。
- 2). 試料の組成から組成系統別検量線を選択し、AA と MAA のピークを把握して AA / アクルート, AA / St, MAA / アクリレート, MAA / St のクロマト比を求める。
- 3). AA の場合は、クロマト比からブランクを差引、その結果を用いて検量線から AA % を求める。
- 4). MAA の場合は、先ずクロマト比を用いて検量線から MAA % を求める。主モノマーにメタクリレートを含まない系ならば、その MAA 量を採用する。
主モノマーにメタクリレートを含む時は、AA 量に対応した MAA のブランク値をクロマト比から差引し、その値を用いて再度検量線から MAA % を求める。
- 5). 結果はアクリレートと St 検量線から二つ出るので主組成比に近いと差がないが、差がある場合は主モノマー量にズレがあるので差の少ない方を採用する。

3.2.7) 定量結果

以上に述べた定量法を用いて先のエマルション試料の AA・MAA の定量を行った。その結果を表 - 4 に示す。定性的にはこの定量結果から AA・MAA のどちらか一方の多い方を定性結果とすると全部仕込と一致した。定量的にはかなり誤差を有し、使用していないのに無視出来ない量が検出されている試料もあり、実際には判断に迷うことも考えられるので一応の目安と言える。

表 - 4 スチレン系エマルション中の AA、MAA の定量結果

試料 NO	酸モノマー種	仕込量 %	検量線 NO	AA 量 %	MAA 量 %	定性結果	評価
1	AA	3	①	0	0	AA	○
2	AA	2	③	0	0.3	AA	○
3	MAA	1	④	(-)	(-)	MAA	○
4	MAA	4	③	0.4, 0.4	0.4, 0.4	MAA	○
5	AA	2.5	③	0.2, 0.2	0.2, 0.2	AA	○
6	MAA	4	③	0.8, 0.9	0.8, 0.9	MAA	○
7	AA	2.5	③	0.0, 0.1	0.0, 0.1	AA	○
8	AA	1	⑥	(-)	(-)	AA	○
10	AA	2	⑤	(-)	(-)	AA	○
12	MAA	0.5	⑤	0.0, 0.1	0.0, 0.1	MAA	○
13	AA	2	②	(-)	(-)	AA	○
14	MAA	4	⑤	0.0, 0.2	0.0, 0.2	MAA	○
15	MAA	3	⑥	0.6, 0.5	0.6, 0.5	MAA	△

4. まとめ

エマルションポリマー中の少量酸モノマーの誘導体化分析は誘導体化が難しく、定性ならまだしも定量は出来そうになかった。そこで、AA, MAA そのままの状態での分析する方法を検討した結果、溶剤型反応による組成系統別検量線の作成により AA, MAA の定量法を提起した。しかし、定量精度はあまりいいとは言えず、種々の問題を有していることを把握した。

文献

- 1) ・ Hashimoto. : Chem Pharm. Bu11 . , 29 . 1475 (' 81)
- 2) . J . P . Thenot. : Ana1 . Letters 5 217(' 72)
- 3) ・ J.M. Challinor. : J . Ana1 . Appl. Pyrolysis 20 , 15 - 24 (' 91)
- 4) ・ G . J . Q . Peyl. : J . Ana1 . Appl . Pyrolysis 19 , 279 - 283 (' 91)
- 5) . V、 P . Senthil , : J . Anal . Appl . Pyrolysis 21 , 163 - 179 (' 91)
- 6) . F . C . Wang. : Anal . Chem 67 , 3681 - 3686 (' 95)
- 7) . D . T . Dowing , : Anal . Chem 39 . 218 - (' 67)
- 8) . D . T . Dowing Ana1 . Chem 40 . 827- (' 68)
- 9) . J . M . Challinor. : J . Anal . App1 . Pyrolysis 16 , 323 - 333 (' 89)