

PGC 法による高分子材料の分析

(財)化学物質評価研究機構 植田新二

1. はじめに

当機構では 1979 年 6 月に初めて日本分析工業株式会社より、キューリーポイントパイロライザー JHP-2 型を導入して以来、JHP-3 型、JHP-3S 型、JHP-22 型と順じ導入している。その主な目的はゴムを中心とする高分子材料のポリマーを定性することであるが、これ以外にもアクリロニトリルブタジエンゴム(NBR)中のアクリロニトリル(AN)量の定量、粉じん中のゴム量の定量、プラスチック製品の劣化評価等にも使用している。

そこで、今講演では当機構におけるキューリーポイントパイロライザーの有効な分析例について紹介する。



2. ポリマーの定性分析

ポリマーの定性分析は通常、赤外分光分析(IR 分析)で行う場合が多い。ゴムについては JIS K 6230:1998「ゴム - 赤外分光分析による同定」で規格化されており、この JIS には 30 種類以上のポリマーについて生ゴムの IR スペクトルや加硫ゴムの熱分解物の IR スペクトルが標準スペクトルとして掲載されている。単一ポリマーの場合、この方法だけでも充分定性は可能であるが、ポリマーブレンドの場合にはこの方法だけでは定性できないことが多々ある。この場合、キューリーポイントパイロライザーを使用する熱分解ガスクロマトグラフ法(PGC 法)が非常に有効である。

このキューリーポイントパイロライザーを使用する PGC 法は 1998 年に制定された JIS K 6231:1998「ゴム - 熱分解ガスクロマトグラフ法による同定(単一ポリマー及びポリマーブレンド)」に採用されている。

< PGC 分析条件 >

熱分解装置：JHP-2 型 (日本分析工業社製)

熱分解温度：590

熱分解時間：3 秒

試料量：ゴム量として 0.5mg 以下

カラム：ガラス 3mm ×3m
液相 Silicone DC710 20%
担体 Diasolid M(60～80メッシュ)
カラム温度：160
キャリアガス：窒素
検出器：水素炎イオン化検出器(FID)

(例)エチレンプロピレンゴム(EPDM)とブチルゴム(IIR)のブレンド

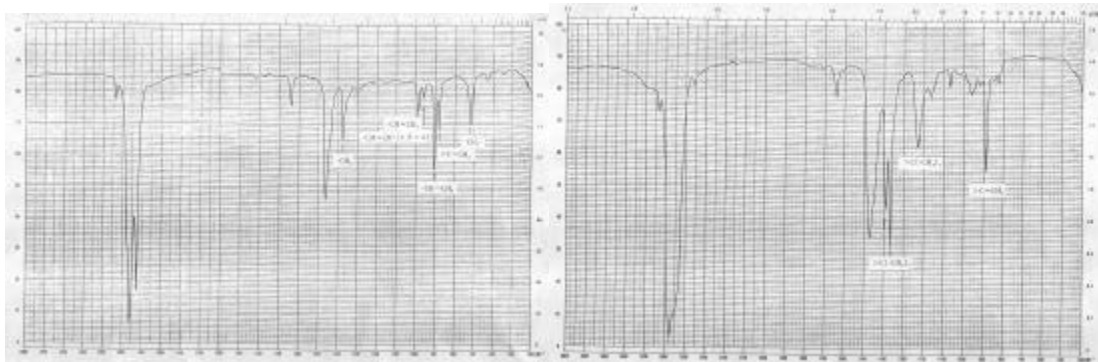


図 - 1 (EPDM)

図 - 2 (IIR)

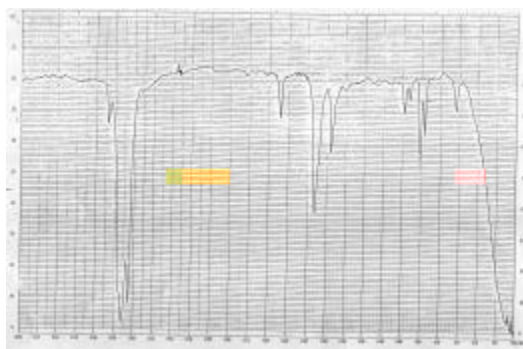


図 - 3 (EPDM:IIR=70:30)

図 - 1 と図 - 2 は EPDM と IIR の単一ポリマーの IR スペクトル ,図 - 3 は EPDM:IIR= 70 : 30 のポリマーブレンドの IR スペクトルである。ポリマーブレンドにおいてはどちらかのポリマーが極端に多くなると IR スペクトルのみでは定性できない。この EPDM と IIR のポリマーブレンドにおいては IIR が 30%以下の場合、IR スペクトルでは IIR の存在が明確ではない。

次頁の図 - 4 ～図 - 7 はそれぞれ EPDM , IIR , EPDM : IIR= 70 : 30 , EPDM : IIR= 90 : 10 の PGC パイログラムである。IIR の特徴はリテンションタイム(RT) 2.2分にイソブテンのピークが出現することであるが、IR スペクトルでは EPDM 単独のスペクトルと同じように見える EPDM:IIR=70:30 はもちろんのこと、EPDM:IIR=90:10 においてもイソブテンのピークが明確に現れている。

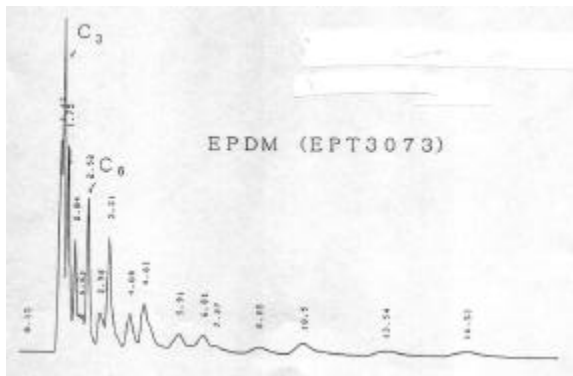


図 - 4 (EPDM)

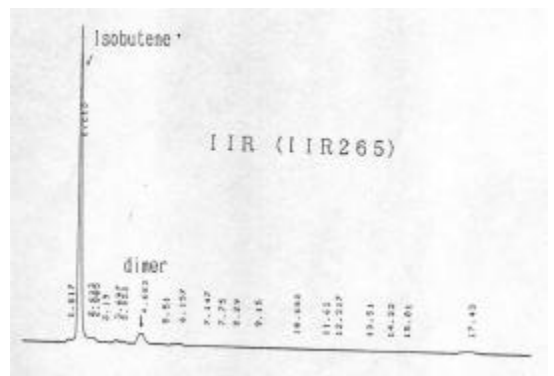


図 - 5 (IIR)

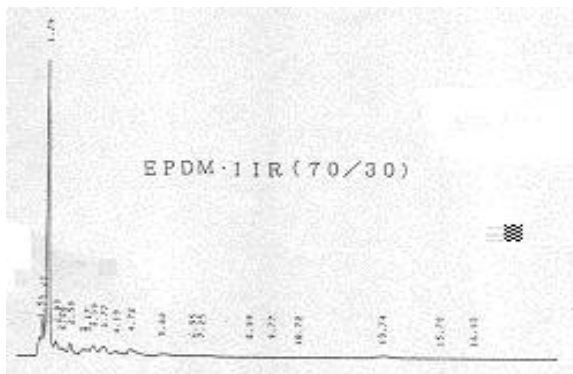


図 - 6 (EPDM:IIR=70:30)

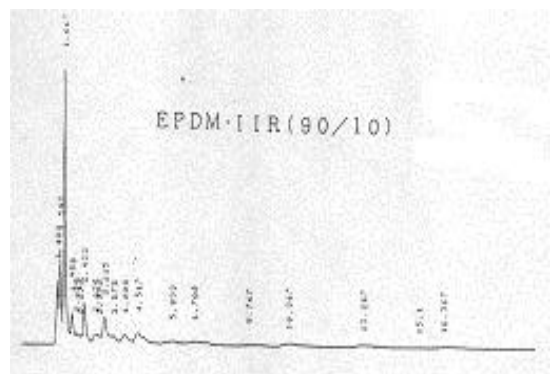


図 - 7 (EPDM:IIR=90:10)

2 . NBR 加硫ゴム中のアクリロニトリル含有量の定量

通常、NBR 加硫ゴム中のアクリロニトリル量を求める場合、試料を溶媒抽出した後、熱重量分析法(TG 法)によりポリマー量(NBR 量)を求め、その後、ケルダール法によって窒素量を求めてアクリロニトリル量に換算し、ポリマー中のアクリロニトリル量を算出する方法が用いられる。しかし、この方法ではグラム単位の試料が必要であり、非常に操作が煩雑なケルダール法で窒素量を求めなければならない。しかし、PGC 法では 1 mg 以下の試料量で、しかも簡単な操作で加硫ゴム中のアクリロニトリル量を求めることが可能である。

図 - 8 に NBR 加硫ゴムの PGC パイログラムを示す。

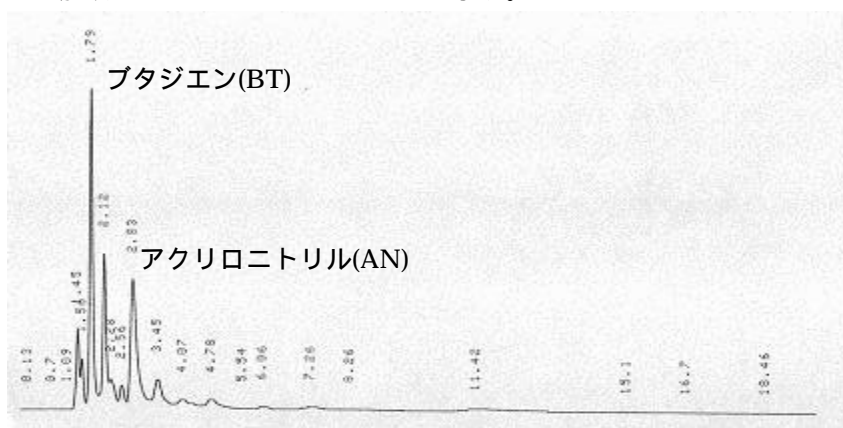


図 - 8 NBR 加硫ゴムの PGC パイログラム

方法は次のとおりである。

アクリロニトリル量が既知の標準試料数点を PGC で分析する。

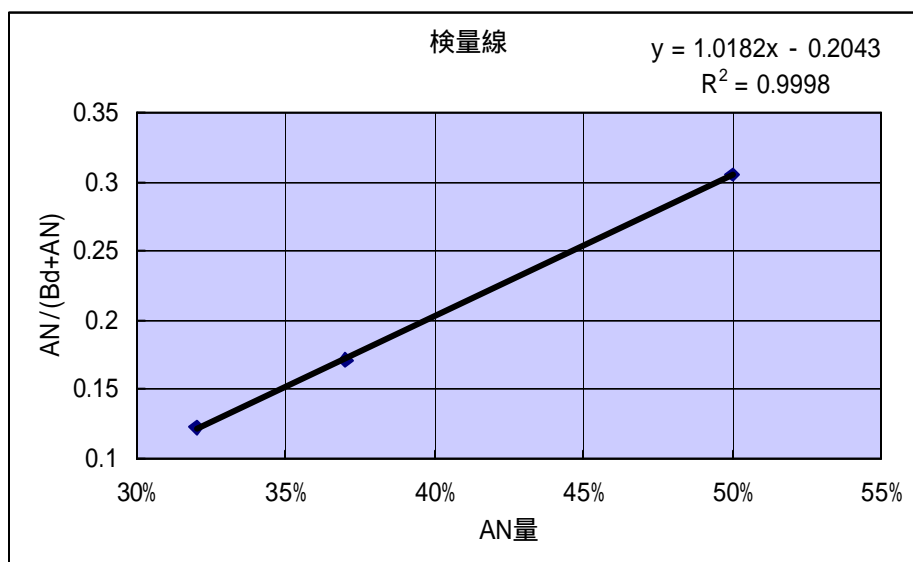
PGC パイログラムからブタジエン (BD) 及びアクリロニトリル (AN) のピーク面積 (又はピーク高さ) を読み取る。

縦軸は AN/(BD+AN) , 横軸は AN のピーク面積 (又はピーク高さ) として検量線を作成する。

溶媒抽出後の試料を PGC 分析し , AN 及び BD のピーク面積 (又はピーク高さ) を読み取り , AN/(BD+AN) を計算する。

検量線からアクリロニトリル量を求める。

サンプル	BD (高さ)	AN (高さ)	AN/(AN+BD)
AN 量 32%	401005	56057	0.123
AN 量 37%	189398	39064	0.171
AN 量 50%	86137	37848	0.305



3 . ABS 樹脂の組成分析

ABS 樹脂はアクリロニトリル (AN) とスチレン (ST) の共重合体を連続相とし , ポリブタジエン (BD) を分散相に持つグラフト型多相構造を持っている熱可塑性樹脂であり , 成形性が良く , 機械的な特性のバランスがとれているため , ハウジング材を中心に年間 50 万トン以上も使用されている。

アクリロニトリル , スチレン , ブタジエンの共重合比が変わると , 当然のことながらその性質は大きく変化する。ブタジエンの比率が多くなると耐衝撃性は向上するが , ブタジエンはオゾンに侵されやすいため , 耐熱性 , 耐候性が悪くなる。逆に , ブタジエンの比率が少なくなると , 成形品中の残留ひずみが増加し , ソルベントクラックも生じやすくなる。従って , ABS 中のこれらの比率を求めることは ABS 樹脂の特性を知ることのできる大きな手段である。

図 - 9 は ABS 樹脂の PGC パイログラムである。アクリロニトリル , ブタジエン , スチレンの各ピークの面積からその比率を求めることができる。

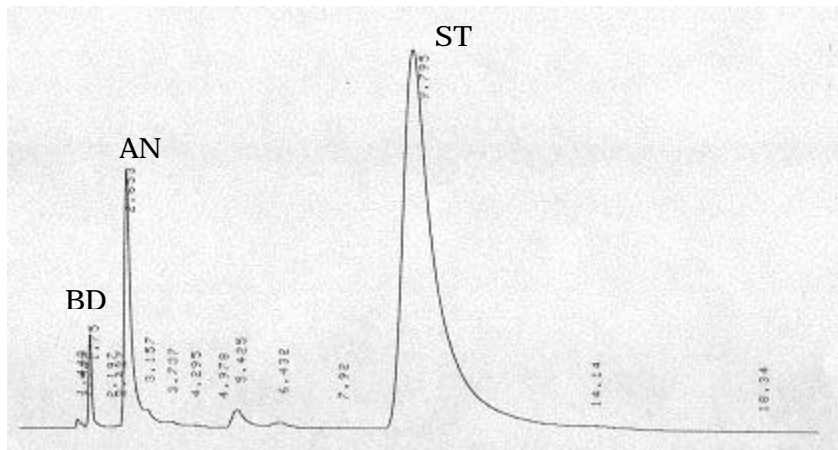


図 - 9 ABS樹脂のPGCパイログラム

面積	BD	AN	ST
	143512	914747	5497206
比率	$BD/(BD+AN+ST)$	$AN/(BD+AN+ST)$	$ST/(BD+AN+ST)$
	2.2	14.0	83.8

最後に、今回このような講演の場をいただきました日本分析工業株式会社に感謝する。

参考文献

- 続・材料トラブル調査ファイル（古川睦久，大武義人著）
- プラスチック活用ノート三訂版（大井秀三郎・広田 愼著）