

## 熱分解 GC 法によるゴム合成樹脂の定性、定量分析について

日本合成ゴム(株)

平柳滋敏

### 1. はじめに

高分子物質は、繊維、ゴム、プラスチック、塗料などとしてわれわれの日常生活に、あるいは工業材料として必要不可欠になっている。このような時代の要求に応えるため、新しい高分子材料の研究や加工技術の開発などが活発に行われている。一方、これら高分子物質を分析する手法も、古典的な化学分析をはじめ最新の分析機器を用いたものまで様々考案されている。

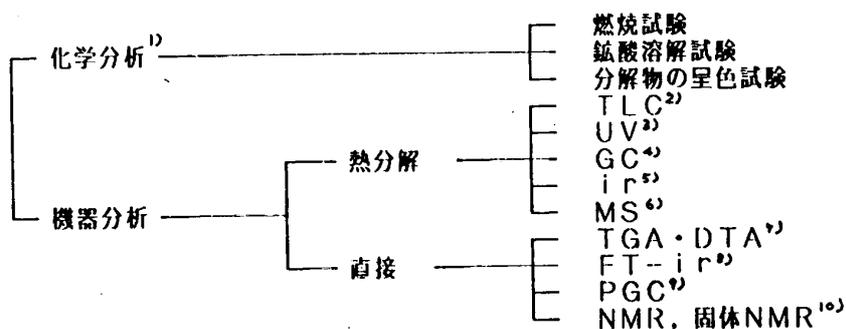


図1 高分子物質の分析法

図1に示した各種の分析法は、それぞれ特徴を持っており、分析の目的や分析対象物質の状態により使い分けられている。この中で熱分解ガスクロマトグラフィ - (PGC)は、他の分析法に比べて 配合材の影響が少ない、 分析必要量が少ない、 分析所要時間が短い等の特徴があり広く利用されている。ここでは、PGCを用いた高分子分析法について述べる。

### 2. PGC 分析条件の設定<sup>1)</sup>

PGCは、高分子物質を熱により低分子量物質に破壊して得た熱分解生成物をガスクロマトグラフ(GC)で分離分析する手法である。したがって、非破壊分析法に比べて、分析条件の設定に十分な注意を払う必要がある。以下にPGC条件を設定する上で留意すべき点を列挙する。

- : 熱分解温度の再現性 熱分解温度によって分解生成物の種類や量比が異なる場合が多いので、再現性の良い熱分解装置を選択する必要がある(図2)。
- : 熱分解試料量 熱分解装置によって、その熱容量の関係から試料負荷量それぞれ異なる。使用する熱分解装置の試料負荷量以内で分析する必要がある。(図3)。

： 分離カラム GC の分離カラムは、分析の対象となる高分子物質の熱分解生成物の極性、沸点などを参考に選択する。代表的な高分子物質の熱分解生成物を表 1 に示す。

： その他の GC 条件 カラム液相濃度、カラム長さ、カラム温度、キャリアガス流速の変化により保持時間も変動するので、これらの条件も厳密にコントロールする必要がある。

演者らが加硫ゴムの分析に使和してきた PGC 条件を表 2 に示す。

表 2 PGC の分析条件

GC	日立製作所 163 型
カラム	20% Silicone DC710 Diasolid M(60/80) Stainless steel column (3mm × 3m)
カラム温度	165
キャリアガス	He、30ml / min
検出器	水素炎イオン化検出器 (FID)
熱分解装置	日本分析工業製 JHP - 2 型 (高周波誘導加熱)
熱分解試料量	0.5 ± 0.05mg
熱分析条件	590、5 秒

上記分析条件による分析サイクルタイムは、約 30 分である。

### 3. PGC による定性分析<sup>11)12)</sup>

PGC による高分子物質の定性は、一般に図 4 に示すような分析プロセスで行われている。したがって、定性の可否は、同一条件で測定した標準パイログラムの集積度によって決まる。参考例として図 5 に表 2 の PGC 分析条件で測定し各種ポリマーのパイログラム、図 6 に同一条件で測定した各種ポリマーの比較図を示す。また、図 7 には、最近演者等が検討しているキャピラリーカラム使用のパイログラムの例を示す。

ただし、PGC 法は、共重合体とフレンド物の違いを区別できない場合があるので、判断に迷う場合は他の分析法を併用すると良い。

ポリマー種の定性分析に FID 検出器と共に特殊検出器を使用する例もある。例えば電子捕獲型検出器 (ECD) の併用により含ハロゲン系のポリマーの定性が<sup>12) 13)</sup>、光イオン化検出器 (PID) の利用により EPDM のジエンモノマーの種類定性が、窒素・燐検出器

器 (NPD) の利用で含窒素系ポリマー含有の有無の判定が容易となる。<sup>15)</sup>

#### 4. PGC による定量分析<sup>16)</sup>

PGC は、共重合体のモノマー組成、あるいはフレンド系ポリマーのポリマー・組成の定単に利用できる。SBR 系ブレンドゴム (図 8) を例にとり、定量分析のあらましを説明する。定量には、各々のポリマーのキーピークを選択する必要がある。キーピークは、それぞれのポリマーに特徴的な熱分解生成物で、相互に重複せず、熱分解生成量が近似している物の中から選択する。図の例では、SBR の減量に伴いスチレン (St) のピークが減少し、反対に BR のビニルシクロヘキサン (VCH)、NBR のアクリロニトリル (AN)、NR のリモネン (Li) のピークが増加していることが分る。したがって、これらのピークを定量分析のキーピークとして使用できる。なお、SBR/NR 系では、SBR からのブタジエン (BD)、NR からのイソプレン (IP) もキーピークとして使用できる。

これらのキーピークを用いる定量法には、a) 絶対検量線法、b) 相対面積法の二つの方法が使用されている。

a) 絶対検量線法：ポリマーごとに、熱分解試料量とキーピークの生成量 (面積) の関係を求めておき、分析試料のキーピークの面積から熱分解試料量を定量する方法。

b) 相対面積法：組成があきらかな試料を用いて、フレンド組成比と相互のキーピークの面積強度比の関係を検量線とする方法。

いずれの方法も一長一短があり、状況に応じて使い分ける必要があろう。参考として SBR/NR ブレンド試料を絶対検量線で定量した結果を表 3 に、同フレンド系の相対面積による検量線を図 9 に示す。絶対検量線の結果で、使用したキーピークによって定量結果が異なるのは、相互のポリマーにキーピークと同一保持時間に重複するピークがあることによる。高分解能のキャピラリーカラムを使用すれば充填カラムに比べ定量精度を幾分改善できる。

なお、両定量法に共通して、標準試料に比べ分析試料のミクロ構造、モノマー連鎖長、あるいは架橋度などが異なるといずれも分析誤差となる点に留意されたい。

#### 5. おわりに

PGC によるポリマー分析の概要について述べたが、分離カラムを始めその他の GC 付加装置あるいは、コンピューター等を有効に使用することで益々応用分野を広げることが可能であると考えられる。

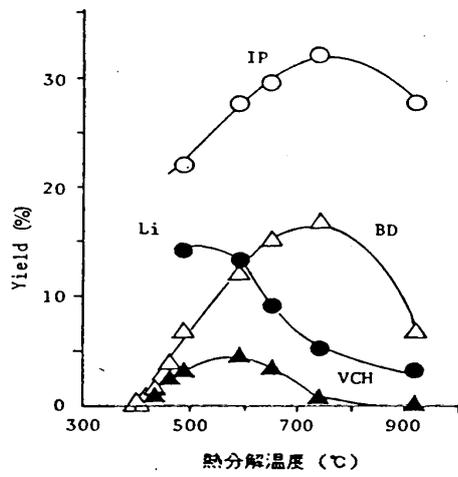


図2 熱分解温度と熱分解生成量の関係  
(試料: NR および BR)

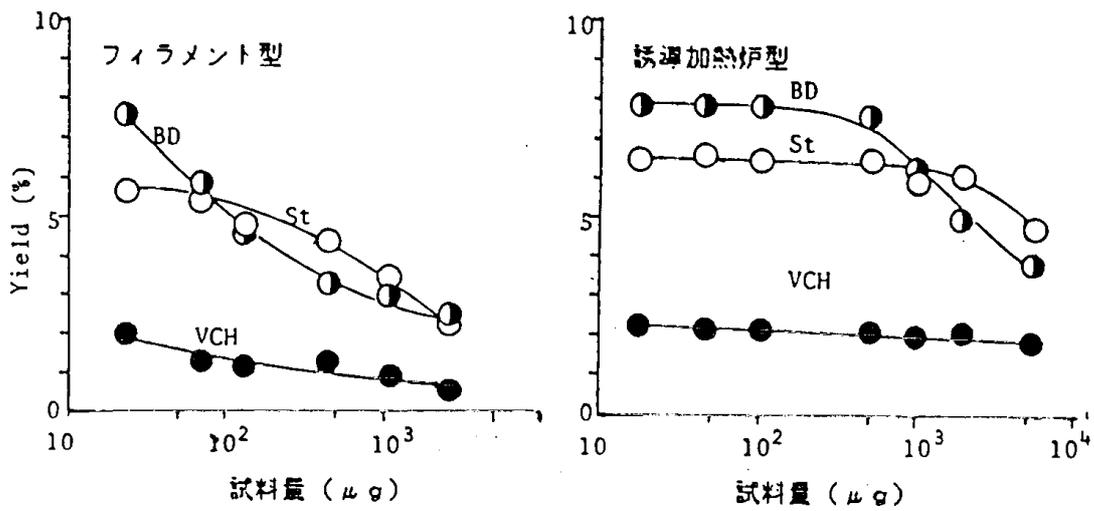


図3 熱分解負荷量と熱分解生成量の関係

表1 熱分解温度 590 における各種ポリマーの主熱分解生成物

ポリマー	熱分解生成物 (沸点)
ポリエチレン	メタン、C2~パラフィン、オレフィン、ジオレフィン類
ポリプロピレン	プロピレン、2-メチル-1-ペンテン(61)、2.4-ジメチル-1-ヘプテン(128)
ポリスチレン	スチレン(145)
ポリブタジエン	ブタジエン(-4.4)、4-ビニル-1-シクロヘキセン(128)
ポリイソプレン	イソプレン(34)リモネン(176)
ポリイソブチレン	イブチレン、2.4.4-トリメチル-1-ペンテン(101) 2.4.4.6.6-ペンタメチル-1-ヘプテン(182)
ポリアクリロニトリル	アクリロニトリル(77)
ポリクロロプレン	クロロプレン
ポリ塩化ビニル	ベンゼン
ポリ塩化ビニリデン	塩化ビニリデン(31)、1.3.5-トリクロロベンゼン(208) (2.5-ジクロロベンゾニトリル)
ポリメタクリル酸メチル	メタクリル酸メチル(99)
ポリアクリル酸ブチル	ブテン、ブタノール(117)、アクリル酸ブチル(147)
ポリ酢酸ビニル	ベンゼン、酢酸(118)
ポリエチレングリコール	エチルビニルエーテル(36)、エチレングリコールモノ ビニルエーテル(140)
ポリプロピレングリコール	プロパン、プロピレン、イソプロピルプロピルエーテル (82)、アリルイソプロピルエーテル(82/735)
ポリメチルシリコン	ヘキサメチルシクロトリシロキサン(134)、オクタメチ ルシクロテトラシロキサン
ポリエチレンテレフタレート	エチレンオキシド(10)、ベンゼン、安息香酸ビニル(203) 安息香酸(249)、テレフタル酸ジビニル
ポリカーボネート	フェノール(182)、イソプロペニルフェノール(223)、4-(2- メチル-2-フェニル)、フェノール
ポリフェニレンオキシド	スチレン、o-クレゾール(191)、キシレノール(212)
ポリフェニレンスルフィド	チオフェノール(168/743)フェニレンスルフィド(296)
ポリアミド-6	-カプロラクタム(180/50)
ポリアミド-6.6	シクロペンタノン(130)
フェノール樹脂	フェノール、クレゾール類(191-202)

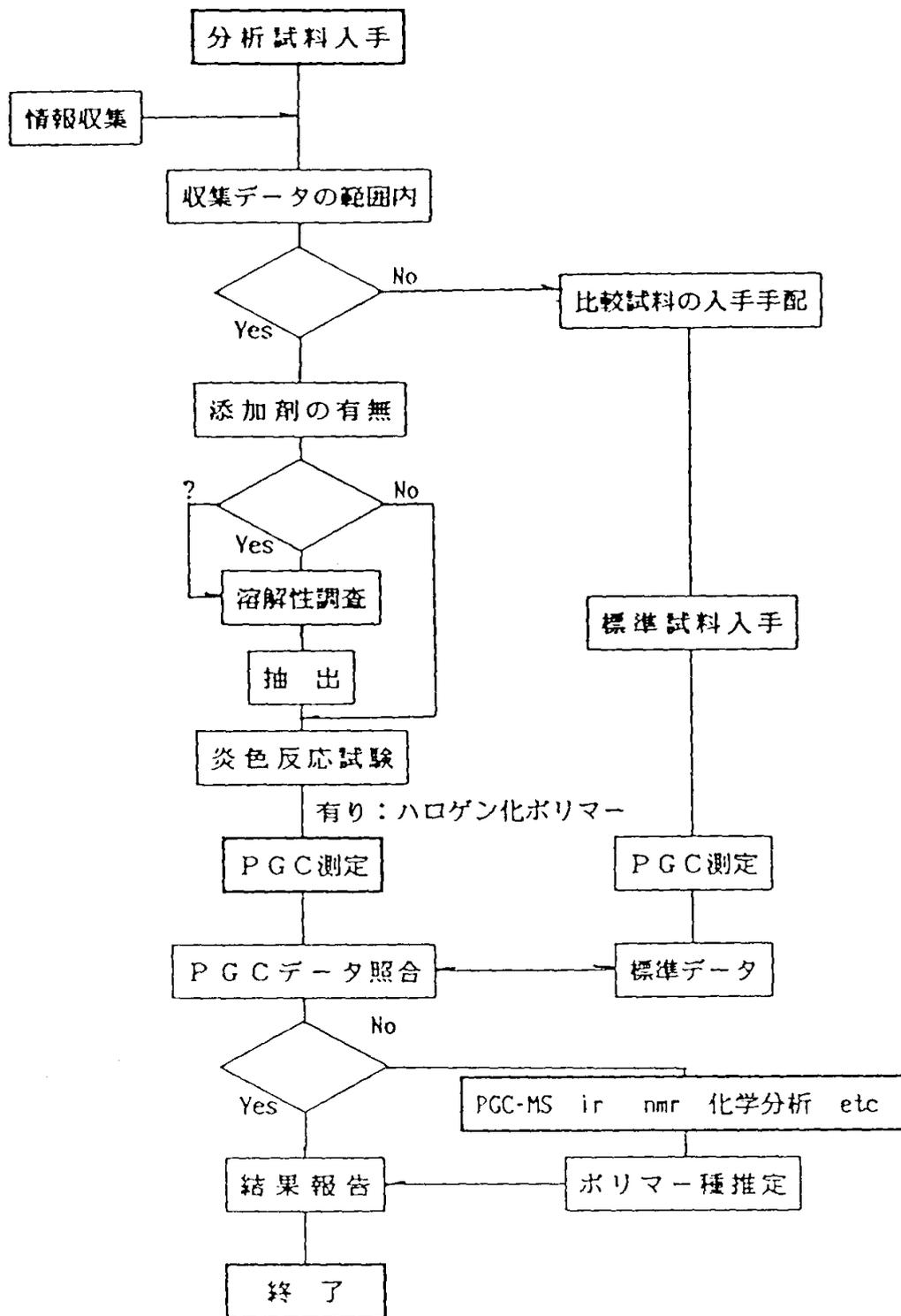
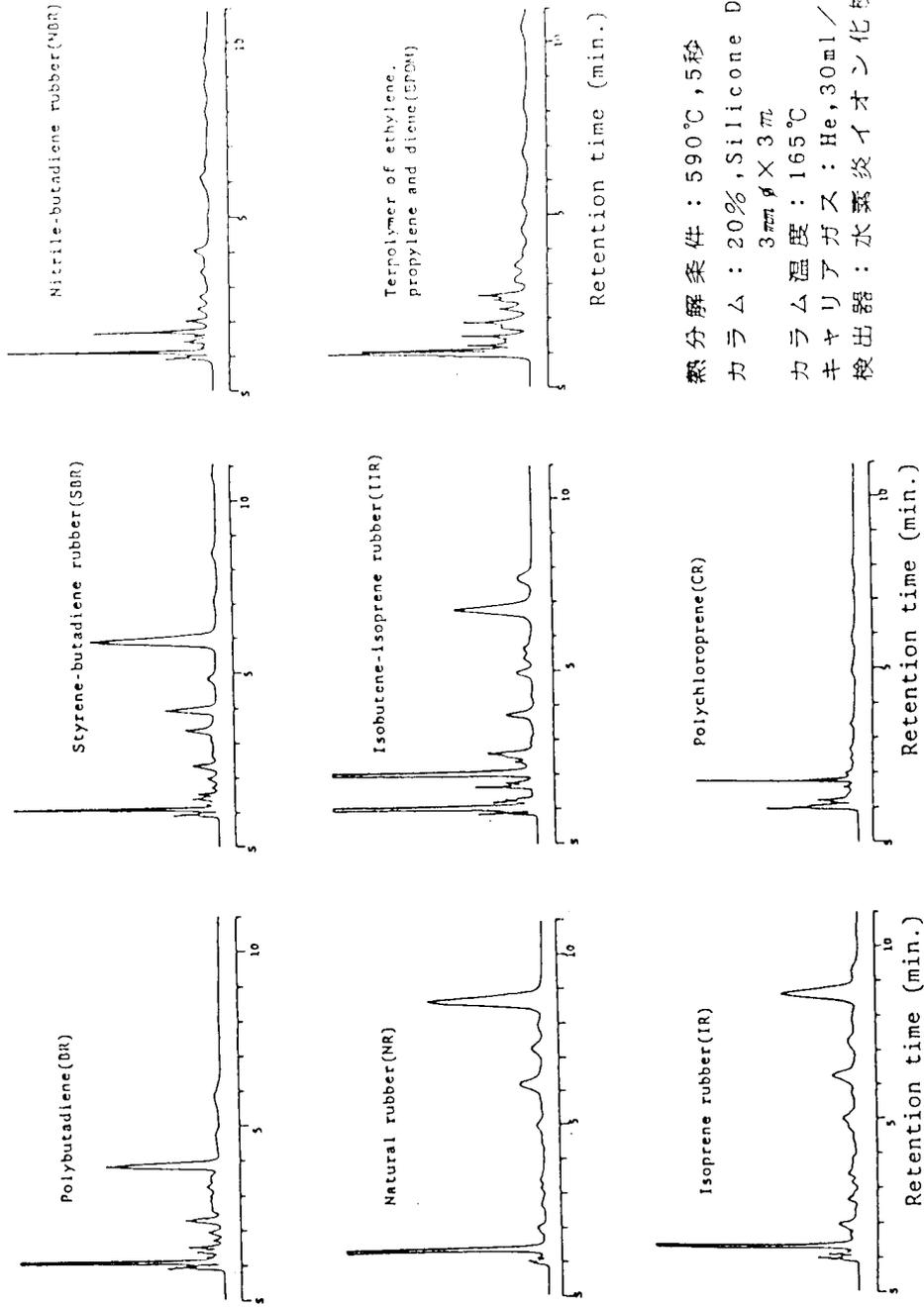


図4 PGC 法による未知試料分析のフローチャート



熱分解条件：590°C，5秒  
 カラム：20% Silicone DC710  
 3mmφ×3m  
 カラム温度：165°C  
 キャリアガス：He，30ml/min  
 検出器：水素炎イオン化検出器

図5 各種ゴムのパイログラム

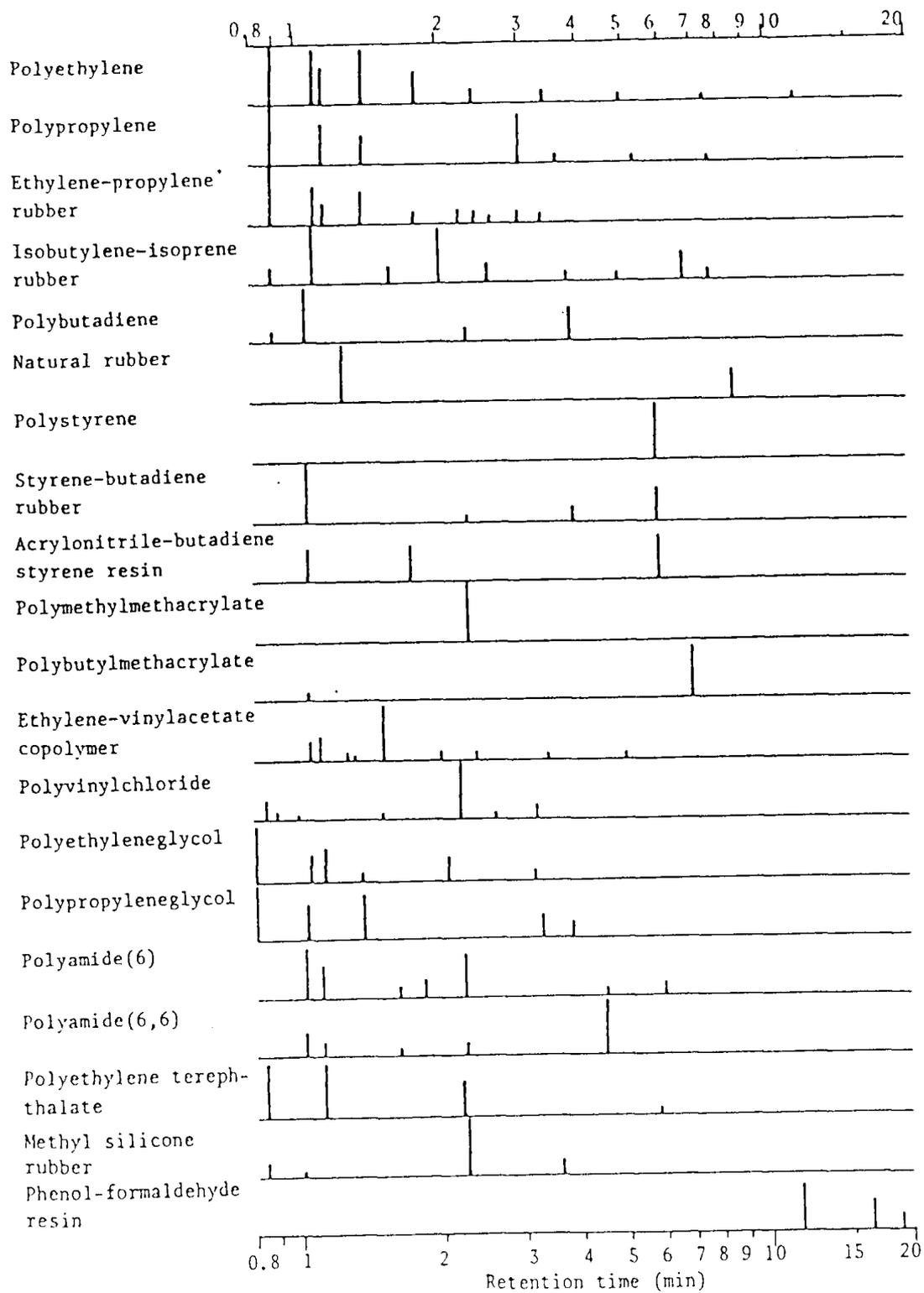


図 6 各種ポリマーのバイログラム比較図<sup>16)</sup>

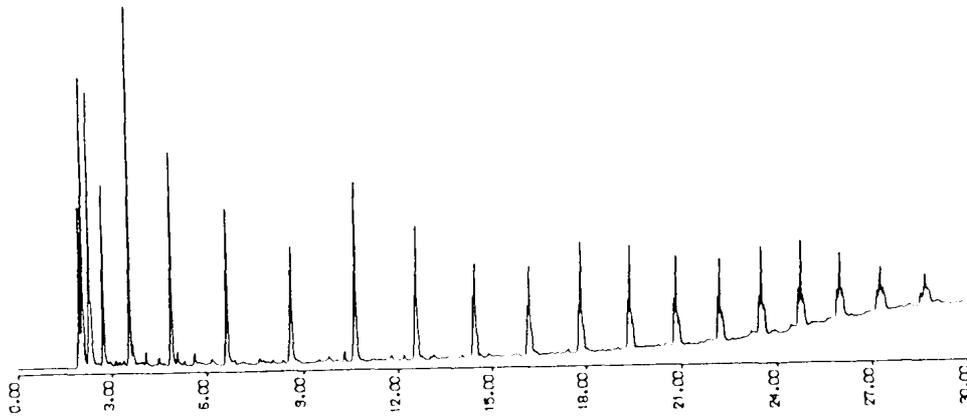


Chart No. a860515003 (attn113)

Polyethylene

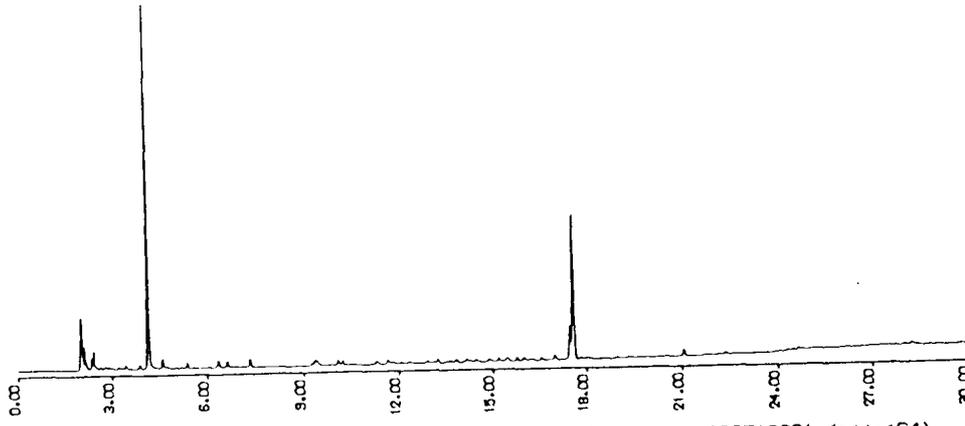


Chart No. a860718001 (attn164)

Chloroprene rubber

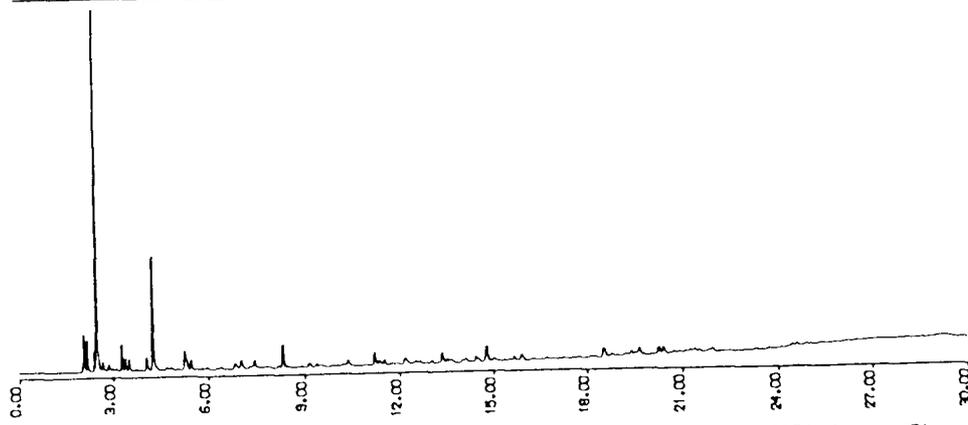
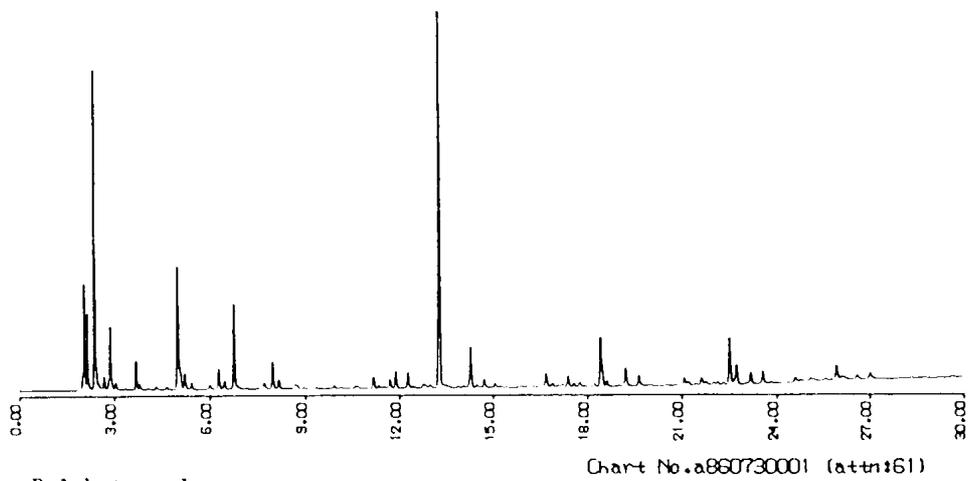


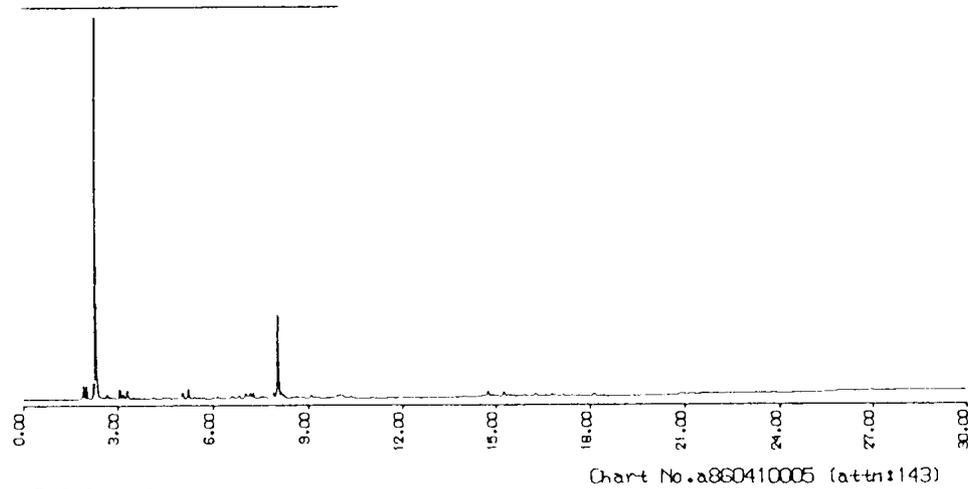
Chart No. a860917001 (attn149)

Acrylonitrile-butadiene rubber

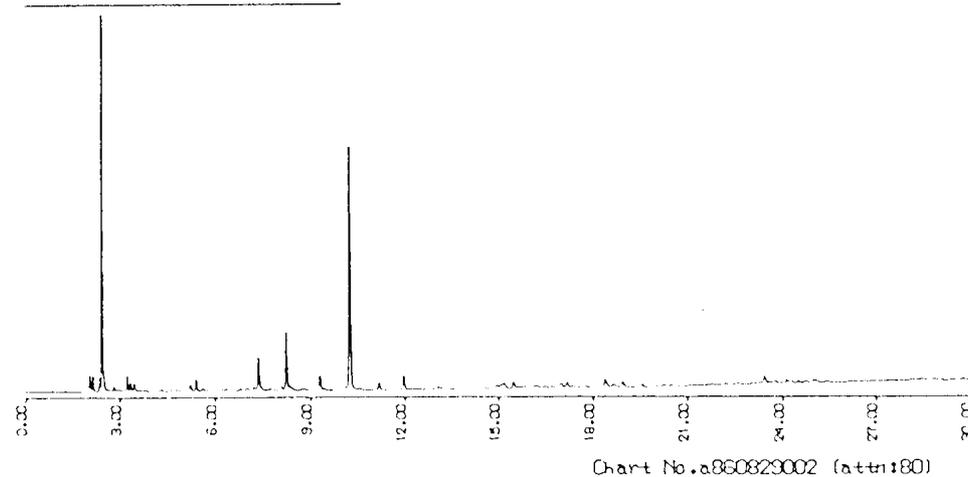
図7-1 トリポリマーカラムによるパイログラムの例



Polybutene-1

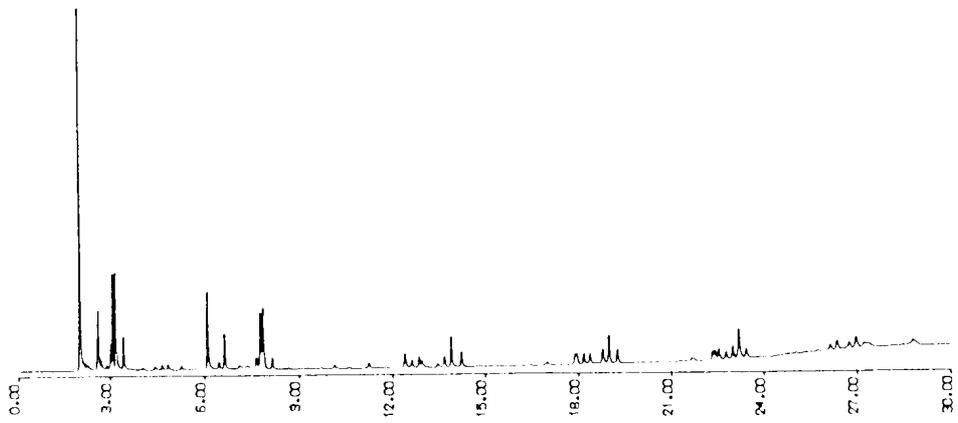


Polybutadiene



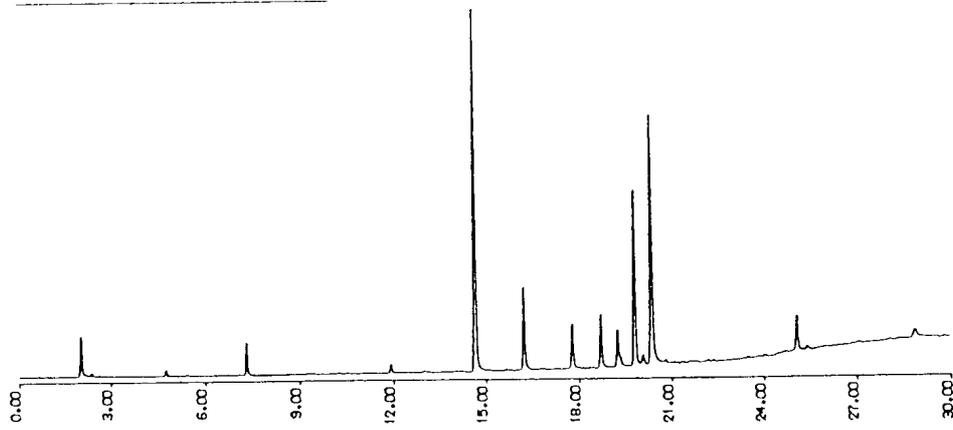
Styrene-butadiene rubber

図7 2 ヲビリンカラムによるパイログラムの例



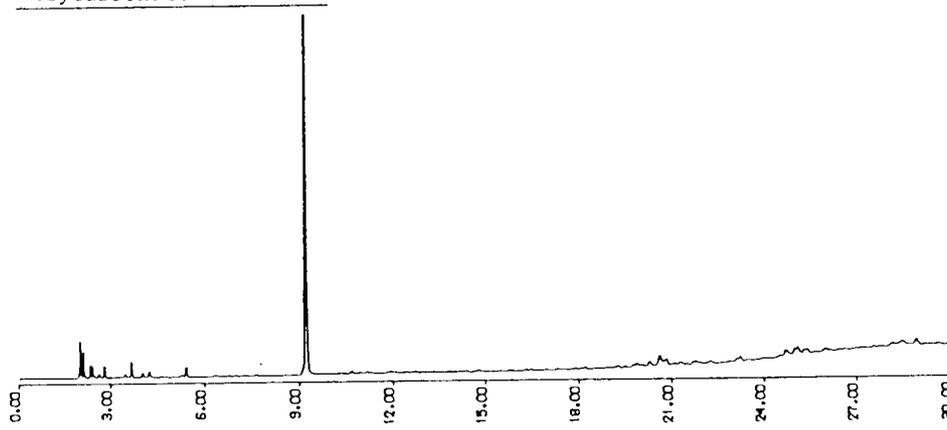
Polyethyleneglycol

Chart No. a860729004 (attn:130)



Polycarbonate

Chart No. a860729002 (attn:119)



Polyamide-6,6

Chart No. a860707001 (attn:133)

図7-3 キャピラリーカラムによるパイログラムの例

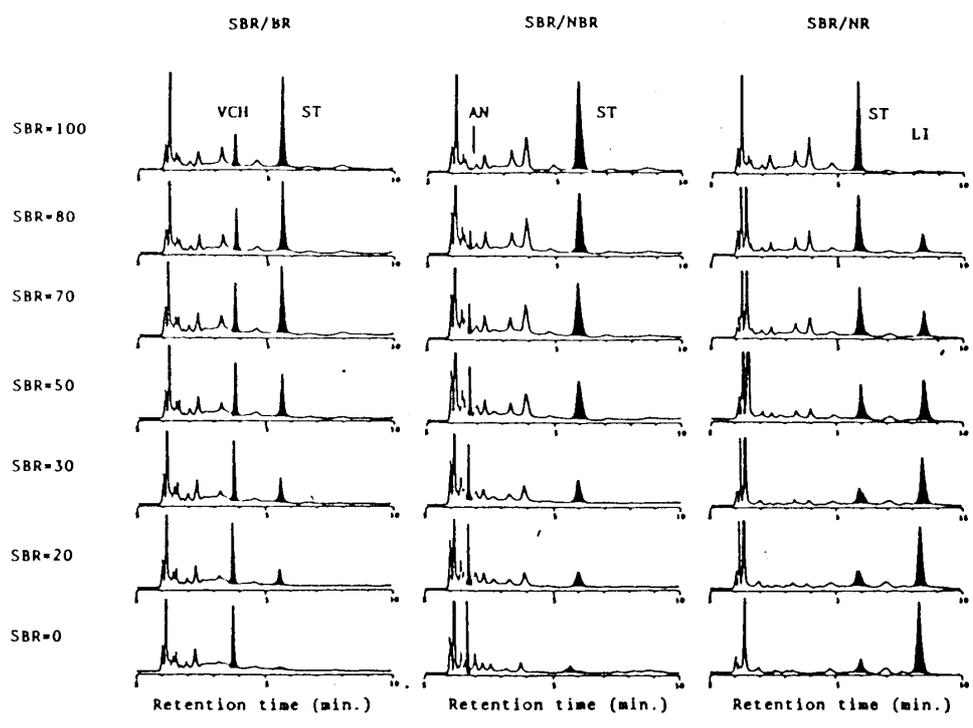
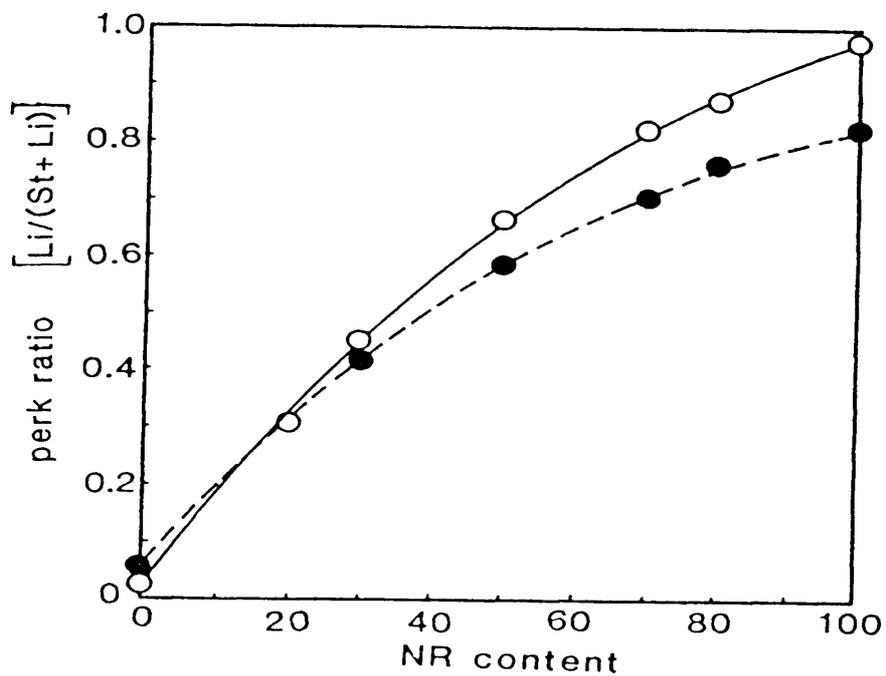
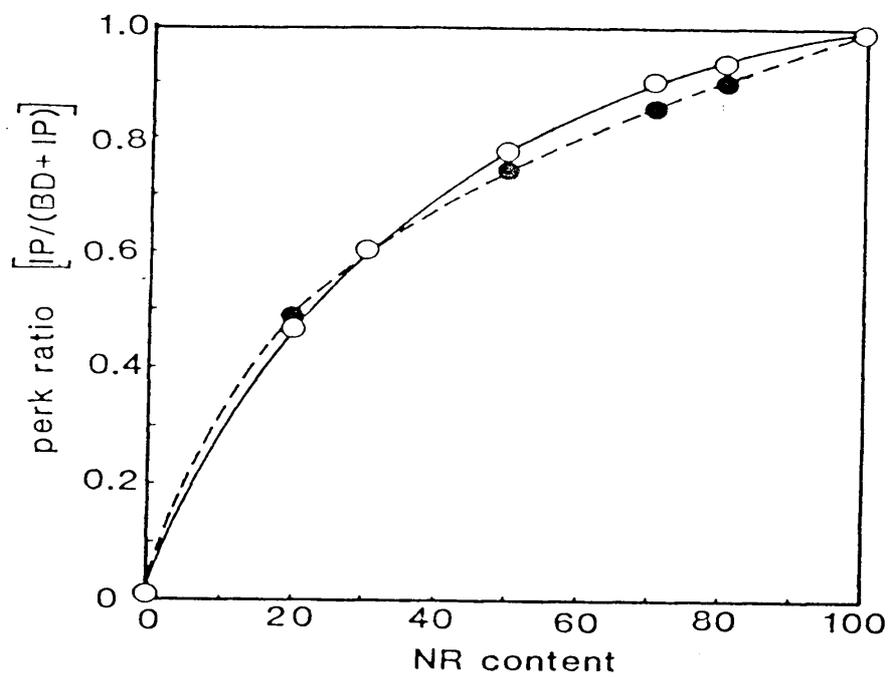


図 8 SBR系ブレンドゴムのパイログラム例

表3 絶対検量線法によるSBR/NRの定量

SBR 計算値 (%)	キーピーク	SBR(BD),NR(IP)		SBR(St),NR(Li)	
	カラム	充填 カラム	Capillary	充填 カラム	Capillary
100		100	99	72	95
80		80	79	63	76
70		70	71	53	69
50		56	48	43	48
30		40	30	28	28
20		31	20	20	17
0		2	0	3	1



⊗ 9 Calibration curves for NR/SBR blend rubber

—○— OV-1701 capillary column  
 - -●- - DC-710 packed column

#### 引用文献

- 1) 日本分析化学会、高分子研究懇談会：“高分子分析ハンドブック”、PP. 515 . (1985)。(朝倉書店)
- 2) G . Pastuska : Gummi Asbest kunststoffe,22, 718.(1969)
- 3) 植田 賢一、古賀 日義：日ゴム協会誌 , 29 , 83 ( 1956 )
- 4) W.H.T Davison . S . Slanly, A.L.Wragg ; Chem.Ind.,(London),1356(1954)
- 5) JIS K6350 ( 6 . 12 . 2 ) , ASIM D3677-78
- 6) G . P . Happ , D . P . Maier ; Anal . Chem . , 36 , 1678 ( 1973 )
- 7) I . C . McNeil : Eur. Polymer J . , 3 , 409 ( 1967 )
- 8) 小林 雅通：日ゴム協誌 , 54 , 425 ( 1981 )
- 9) 柘植 新 , 竹内 次夫：“高分子の熱分析ガスクロマトグラフィー”,(1977)(化学同人)
- 10) D . J . Patterson , J . L . Koenig , J . R . S . Helton; Rubber Chem . Technol., 56 , 971 ( 1983 )
- 11) 平柳 滋敏、木村 和代、佐藤 峰雄、原田 都弘：日ゴム協誌 . 55 , 112 ( 1982 )
- 12) 平柳 滋敏、木村 和代、佐藤 峰雄、原田 都弘：日ゴム協誌 . 55 , 241 ( 1982 )
- 13) H . M . Cole , D . L . Patterson . V . A . Sltaku : Rubber Chem . Technol . , 39 , 259 ( 1966 )
- 14) 平柳 滋敏、信平 和代、原田 都弘；日本ゴム協会第 51 回通常総会研究発表講演会 要旨集 , PP.34(1984)
- 15) “ 島津アプリケーションニュース ”. ガスクロマトグラフィー・63
- 16) 平柳 滋敏、木村 和代、佐藤 峰雄、原田 都弘；日ゴム協誌 . 55 , 302 ( 1982 )