

ポリクロロプレンゴム中の低分子化合物の分離

岡 田 忠 司
 岡 田 晴 男
 橋 本 勉

Separation of Low Molecular Weight Compounds in Polychloroprene Rubbers

Tadashi OKADA
 Haruo OKADA
 Tsutomu HASHIMOTO

Gel-permeation chromatographic (GPC) and liquid chromatographic (LC) separations were carried out on a model mixture of rosin acid (I), phenothiazine (II), 2, 6-di-t-butyl-4-methylphenol (III), and 4-t-butylcatechol in order to determine the optimum conditions.

Low molecular weight compounds were separated from commercial polychloroprene rubbers according to the above procedures and, besides I to III, several unidentified additives were detected.

1. 緒 言

最近高分子物質の品質管理、クレーム対策として、添加剤、充てん剤の分析法の必要性が増加している。しかしながら、高分子の製造工程中における添加剤の化学的、物理的变化から、これらの微量分析は非常に困難である。ポリクロロプレンゴム中の低分子化合物分析も同様に困難な問題がある。すなわち、低分子化合物の主成分であるロジン酸の含量に比較して、他成分が極微量であるため、これらの成分の同定、分離が難しい。

この報告では、ポリクロロプレンゴム中に添加されるロジン、フェノチアジン、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、*p*-*t*-ブチルカテコールのモデル混合物に対するゲルパーメーションクロマトグラフィー、液体クロマトグラフィーによる分離について検討し、さらにポリクロロプレンゴム中の低分子化合物について同様の検討をした。

2. 実 験

〔1〕装 置

GPC用・TSK-HLC 801型、およびスチレン

ゲルを充てんしたTSK-GEL Hタイプカラム (1 foot あたりの理論段数2000段) 2本

○TSK-HLC 807型、およびスチレンゲルを充てんしたTSK-GEL 分取タイプカラム (1 foot あたりの理論段数8,000段) 2本

LC用 ○TSK-HLC 802型、およびジエチレングリコールジメタアクリレートゲルを充てんしたTSK-GEL LSI40

〔2〕溶 媒

GPC用 市販1級クロロホルム、ベンゼン、テトラヒドロフラン (THF)

LC用 市販特級 n -ヘキサン、エタノール、エチルエーテル、クロロホルム、イソプロピルアルコール

〔3〕試 料

(1) モデル実験用

市販ロジン、フェノチアジン、*p*-*t*-ブチルカテコ

ール (TBC), 2, 6-ジ tert-ブチル-4-メチルフェノール (BHT)

(2) ポリクロロプレネゴム (市販汎用グレード)

[4] 試料調製

(1) モデル実験用

ロジン酸 (市販ロジンを, NaOH 水溶液で溶解した後, 塩酸処理での沈殿物質), フェノチアジン, BHT

およびTBCの各 200 mg を溶媒 10 ml に溶解させた。

(2) クロロプレネゴム中の低分子化合物の分離

図1の方法にそって, ゴムチップより低分子化合物を抽出した。

低分子化合物の主成分であるロジン酸をできるかぎり除去するため, NaOH イソプロパノール 溶液処理を行ない, ロジン酸をロジン酸ナトリウムとして除去した。

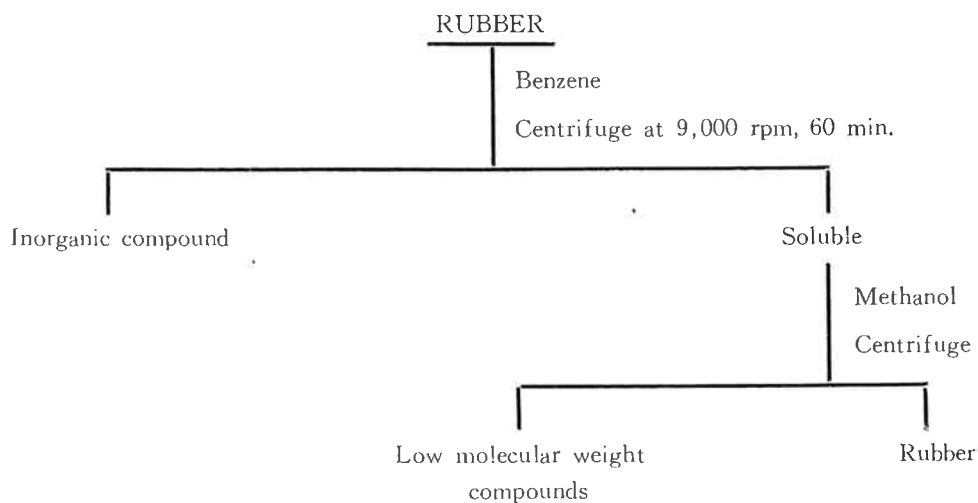


Fig. 1 Separation of low molecular weight compounds

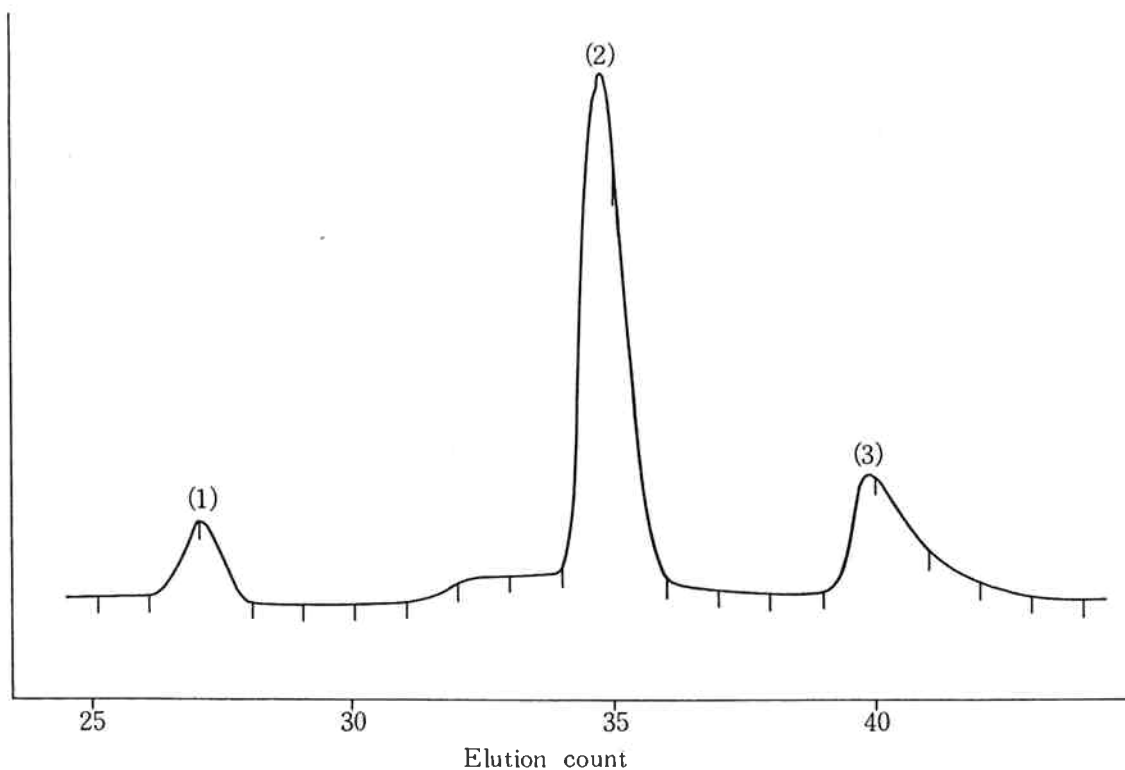


Fig. 2 GPC of model sample

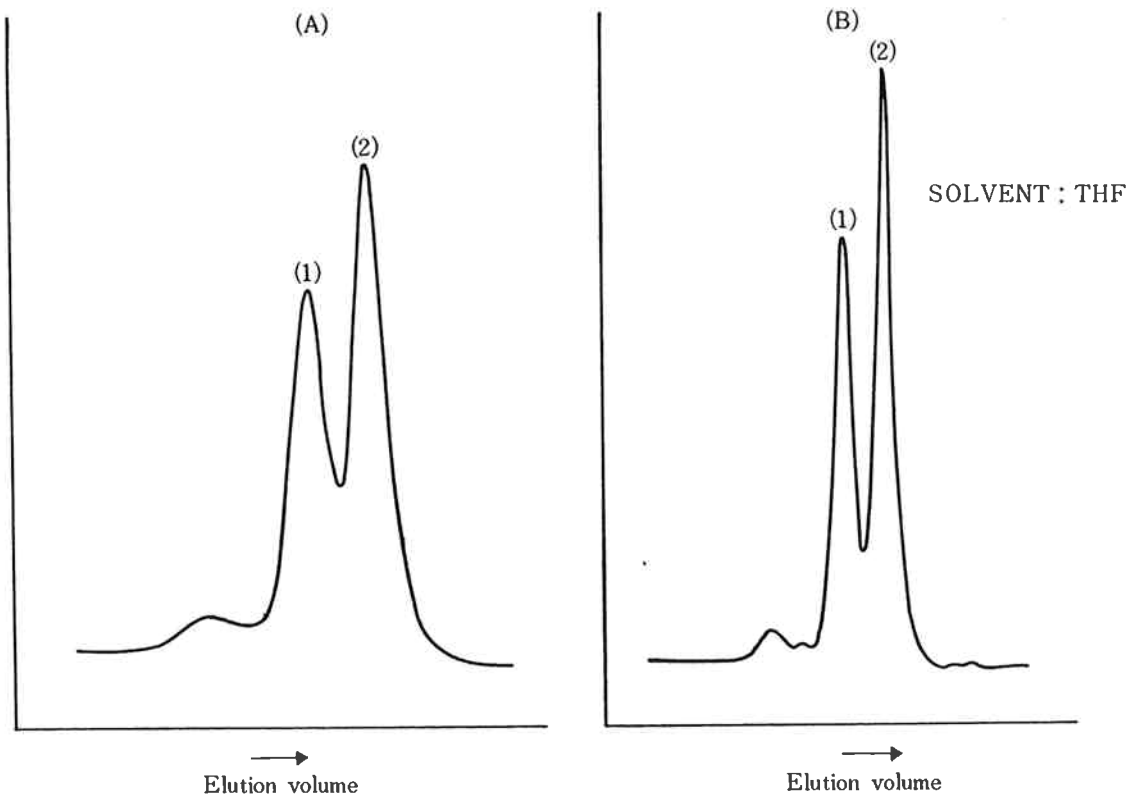


Fig. 3 Gel-permeation chromatographic separation of rozin acid and BHT

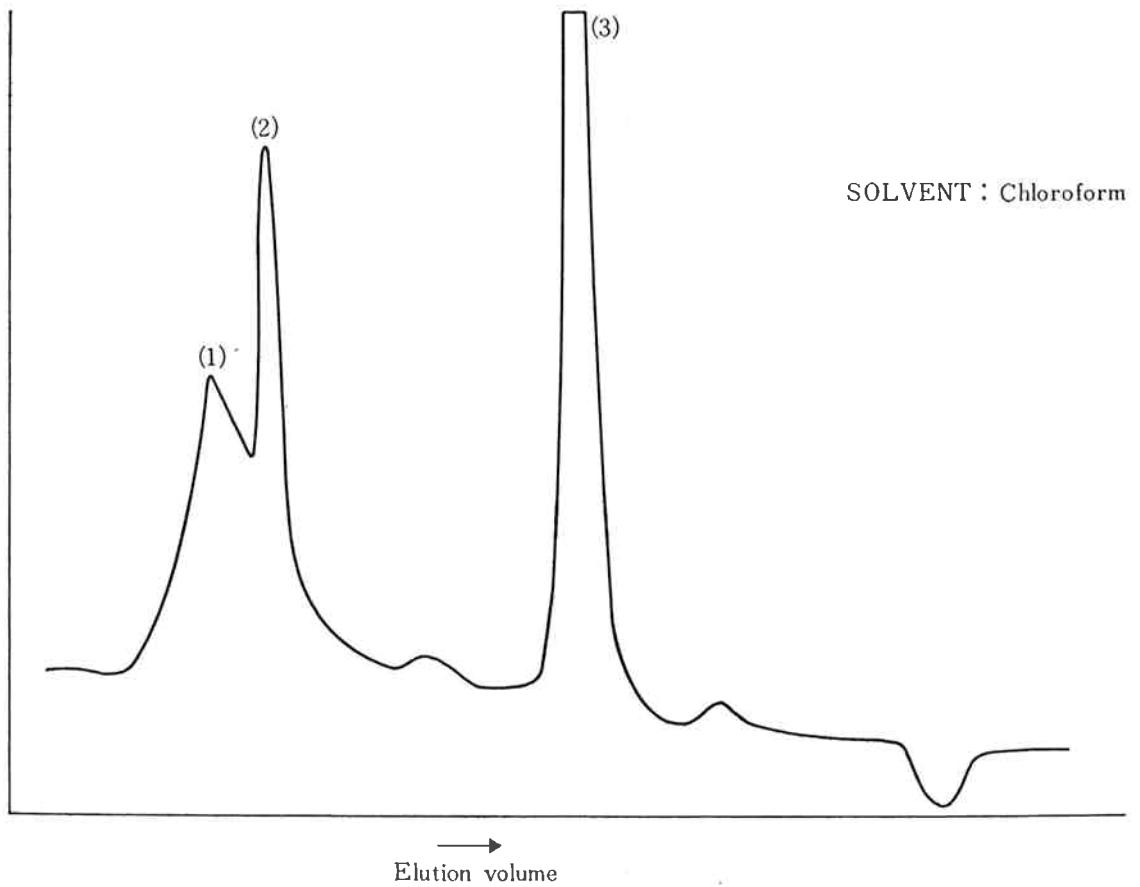


Fig. 4 Gel-permeation chromatographic separation of rozin acid, BHT and phenothiazine

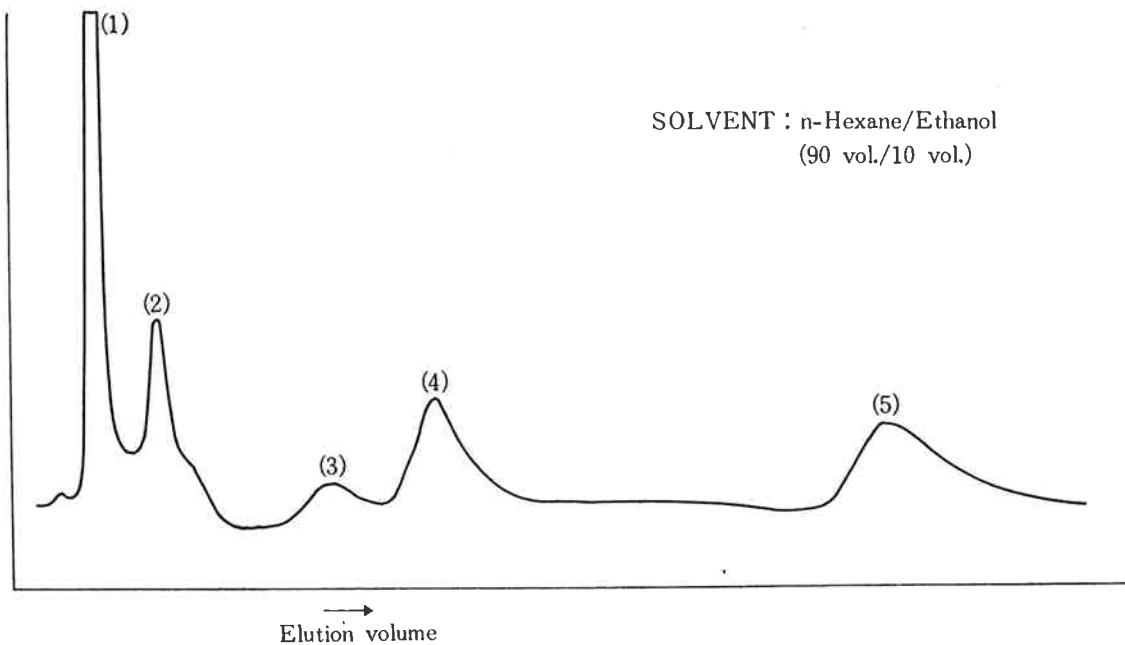


Fig. 5 Liquid chromatographic separation of model sample

〔5〕測定結果

i) モデル試料GPCの測定

HLC-801 装置で測定した結果を図2に示す。

図2においてピーク1はロジン酸およびBHT, ピーク2, 3はフェノチアジン, TBCに帰属される。

ii) HLC-807において, ロジン酸およびBHT混合物のGPC測定結果を図3に示す。

図3においてBはAを1回リサイクルさせた図である。Aにおいてピーク1, 2はロジン酸, BHTに帰属される。

iii) HLC-807 において, ロジン酸, BHTおよびフェノチアジン混合物のGPC測定結果を図4に示す。

図4においてピーク1, 2, 3はロジン酸, BHT, フェノチアジンに帰属される。

iv) モデル試料のLC測定

TSK-HLC 802装置で測定した結果を図5に示す。

図5においてピーク1はBHT, ピーク2, 3, 4はロジン酸, ピーク5はTBCに帰属される。フェノチアジンのピークは図6 (n-ヘキサン/エタノールVS溶出時間) からわかるように溶出時間 (Rt) が長いいため図5には示されていない。

また溶媒について, エチルエーテル, クロロホルム, n-ヘキサン-イソプロピルアルコール, n-ヘキサン-クロロホルム, n-ヘキサン-エタノールについてフェノチアジン, ロジン酸, BHTの分離能を調べた結果, n-ヘキサン-エタノールにおいて最ともよい結

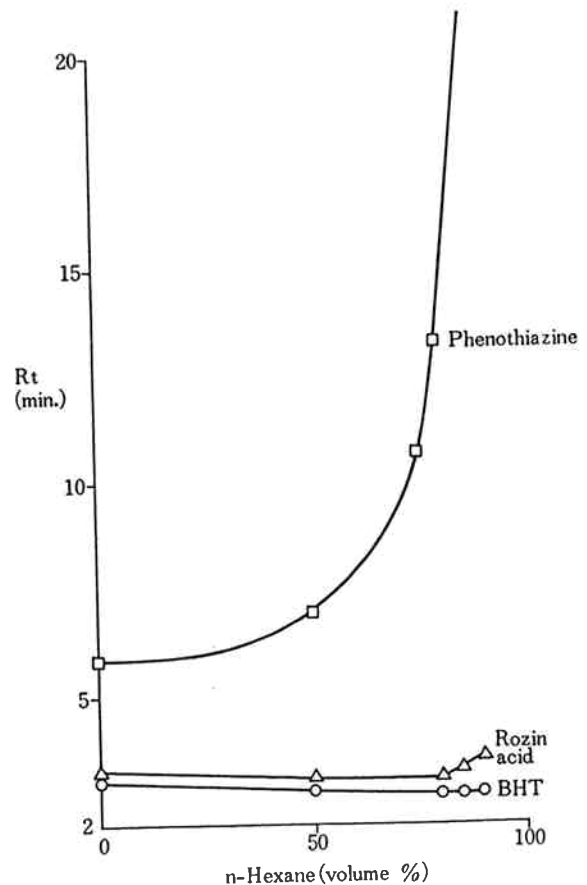


Fig. 6 Dependence of retention time on the volume ratio of n-hexane to ethanol

果を得た。更に図6に示されるようにn-ヘキサン, エタノールの混合比をかえて分離能を調べた結果, ロジン

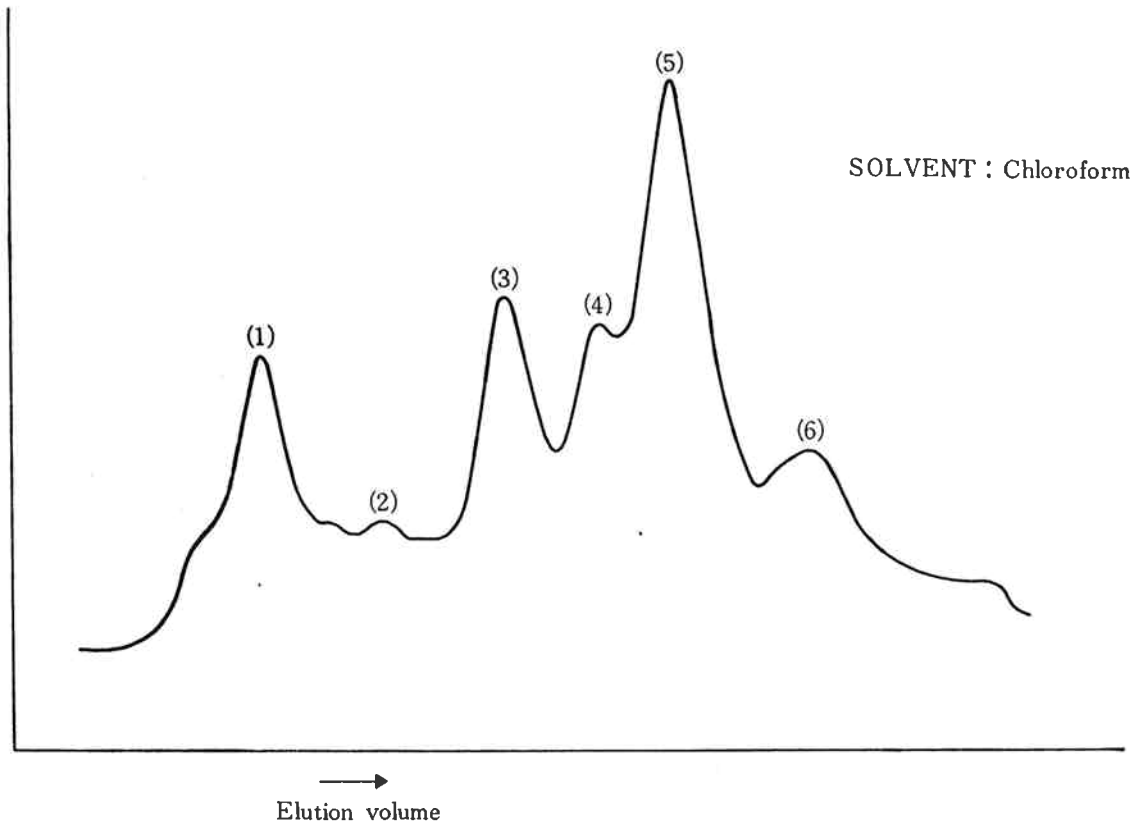


Fig. 7 Gel-permeation chromatographic separation of low molecular weight compounds in polychloroprene

酸とBHTの分離はn-ヘキサン/エタノールが容積比で9対1以上でよいことがわかった。

v) クロロプレンゴム中の低分子化合物のGPC測定
〔4〕 試料調製(2)において処理した試料をHLC-807で測定した結果を図7に示す。

図7においてピーク3, 4, 6はロジン酸, BHT, フェノチアジンに帰属されるが, その他1, 2, 5の未知ピークが検出された。

3. おわりに

この実験において, モデル化合物のGPC, LC測定においては各試料の良好な分離が得られたが, ゴム中の低分子化合物にはモデル化合物以外の成分が含まれており, 今後これらの成分の分離について検討する必要がある。