

製品紹介

HLC-801 データー集 (その2)

目次

はじめに

1. スチレン系オリゴマー
2. ロジン系接着剤
3. キシレン-ホルマリン樹脂
4. クマロン樹脂系粘着付与剤
5. グリセリン脂肪酸エステル
6. ノボラック型フェノール樹脂
7. ポリエチレンテレフタレート及び
ポリアミド

はじめに

ゲル浸透クロマトグラフィー (以下GPCと略記) は多孔性の粒子を分離担体として用いこの粒子内への試料成分の浸透性の難易により分離が行なわれる一種の液体クロマトグラフィーである。

近來高分子化学工業の発展に伴い高分子物質の平均分子量、分子量分布測定にはGPCが主要な測定装置となったのは衆知のことである。しかしながらカラム効率が良くなかったために、長いカラムが必要であり、高分子物質の分子量分布測定には数時間、低分子物質の単離には数十時間を要し、多数の類似した試料を短時間内に測定しなければならぬ工程管理、品質管理等には不便な面が多く、大学、研究所等の高度な専門技術を修得している人達のみに使われていた汎用性のない測定装置であった。

1972年東洋ソーダ(株)が新しく開発した高速液体クロマトグラフィシステム、HLC-801はデッドボリュームの小さい検出器、および脈流のない高圧ポンプが採用され、その上コンパクトにかつ測定操作が簡単で誰でも使用出来る様設計された画期的なGPC測置である。また付属のカラムはカラム効率(グレードにより 6,000 TP/F ~ 15,000 TP/F) が非常に良く、さきのHLC-801 データー集に示した様に高分子の分子量分布は従来の所要測定時間の1/6即ち30 min. で測定終了出来、低分子物質のもので1.5Åの分子サイズの差があれば約30 min. の

分析時間内で完全に分離することが出来る。したがって工程管理等の迅速に測定結果を得たい場合には有効な装置である。

すでにHLC-801 データー集にてもっともありふれたポリマー、オリゴマー、低分子物質について報告しているので今回は今まで比較的測定が困難とされていたポリエステル、ポリアミド、およびGPC以外分析手段としてあまり適するものが少ないと思われる各種ポリマー添加剤、フェノール樹脂のゲル浸透クロマトグラフィーについて報告する。

1. スチレン系オリゴマー

印刷インキ、紙、熱可塑性樹脂等に添加され、粘着付与剤として多用されているスチレン系オリゴマーを同一カラム系にて測定したGPCパターンを Fig. 1~Fig. 4 に示す。Sample A, B, Cは同一メーカー品でグレードのみ異なるものであり、軟化点温度はまったく差がない。しかしながら Fig. 1~Fig. 3 に示される様に溶出位置に差があり、平均分子量及び分子量分布には大差がある。また Sample A, B, Cのどれも重合度別に非常に良い分離が得られている。

Fig. 4 に α -メチルスチレンとビニルトルエンの共重合オリゴマーのGPCパターンを示す。この共重合オリゴマーを酢ビ-エチレンコポリマーを主成分とする接着剤に添加するとアルミ板への接着力が未添加のものと比較して3倍近く増加すると云われている。Sample D, Eは同一グレードでロットのみ異なり軟化点はどちらも92°Cであるにもかかわらず、接着剤の透明性、接着力に大差を与え、Sample Eは接着剤フィルムの透明性を非常に損う。Fig. 4 より Sample Eの高分子領域の存在が透明性を悪くする原因であると予想される。

今まではリングアンドボールによる軟化点測定がこれら粘着付与剤の唯一の分析手段であり、これら付与剤の添加量及びグレードの決定に関してはこまかに検討が出来ず品質管理には多年の熟練と経験を必要としていた。今後、GPCの応用により品質管理、工程管理が簡便化、迅速されると期待される。

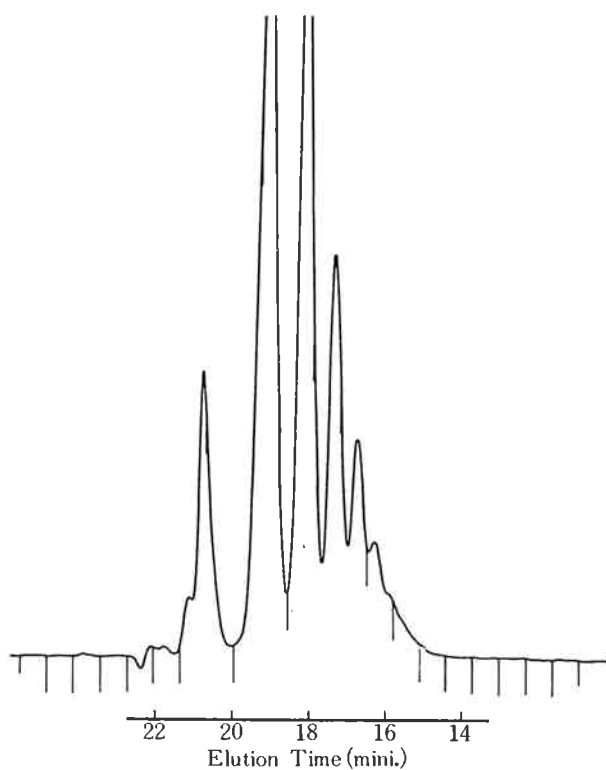


Fig. 1 スチレン系オリゴマー (Sample A)

Column	G2000H×2
Column Temp.	RT
Solvent	THF
Inj. Vol.	60 μ l
Sample Conc.	2.5%
Flow Rate	1.65 ml/mini.
Column Press.	50 kg/cm ²
Detector	RI
Sensitivity	32
Chart Speed	10 mm/mini.

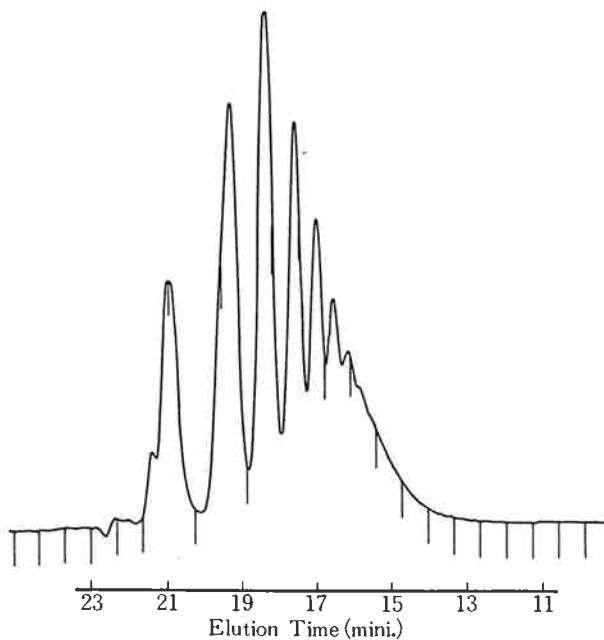
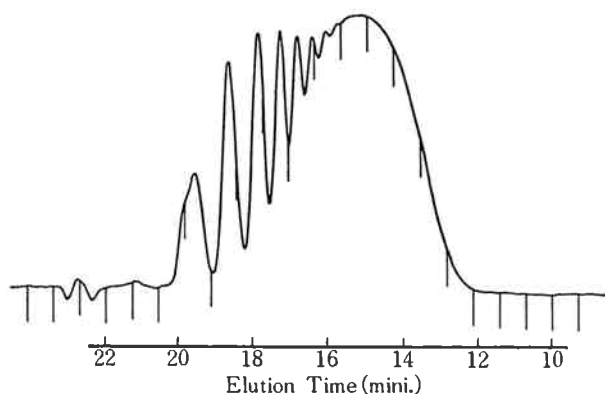


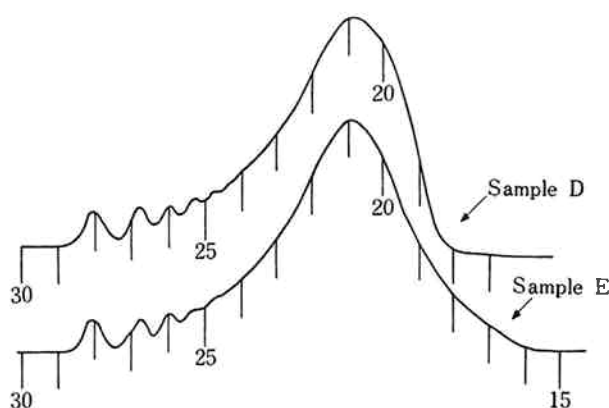
Fig. 2 スチレン系オリゴマー (Sample B)

Column	G2000H×2
Column Temp.	RT
Solvent	THF
Inj. Vol.	60 μ l
Sample Conc.	2.5%
Flow Rate	1.65 ml/mini.
Column Press.	50 kg/cm ²
Detector	RI
Sensitivity	32
Chart Speed	10 mm/mini.



Column	G2000H×2
Column Temp.	RT
Solvent	THF
Inj. Vol.	60 μl
Sample Conc.	2.5%
Flow Rate	1.65 ml/mini.
Column Press.	50 kg/cm ²
Detector	RI
Sensitivity	32
Chart Speed	10 mm/mini.

Fig. 3 スチレン系オリゴマー (Sample C)



Column	G3000H×6, G2000H×8
Column Temp.	RT
Solvent	THF
Inj. Vol.	60 μl
Sample Conc.	2.5%
Flow Rate	1.5 cc/mini.
Column Pressure	45 kg/cm ²
Detector	RI

Fig. 4 スチレン系粘着付与剤のGPC (Sample D, E)

2. ロジン系接着付与剤

ロジンは淡黄色ないし黒褐色の塊で松から採った含油樹脂からテレピン油を蒸留し去ったものである。用途としては紙のサイズ用、石ケン、染料等広い応用範囲がある。ロジンの主成分であるアビエチン酸のメチル、エチル、グリセリンエステルは防水ペイント、ワニス、およびニトロセルローズ被覆に用いられる。

Fig. 5, 6 は A社及びB社製のロジングリセリンエステルである。モノ、ジ、トリ、グリセリドと思われる物質の存在がピーク位置より推定される。

Fig. 7 は C社製のロジンを180°Cにて100時間熱処理した試料と未処理の試料のGPCチャートである。熱処理により低分子領域の物質が蒸発してなくなり、高分子領域の物質が生成されている様子がよくわかる。

Fig. 8 に C社製のロジングリセリンエステルをロジンと同様に熱処理したものと未処理のものとのGPCパターンを示す。ロジンと同様熱処理による変性の様子がよくわかる。

Fig. 9 に マレイン酸変性ロジンのGPCパターンを示す。

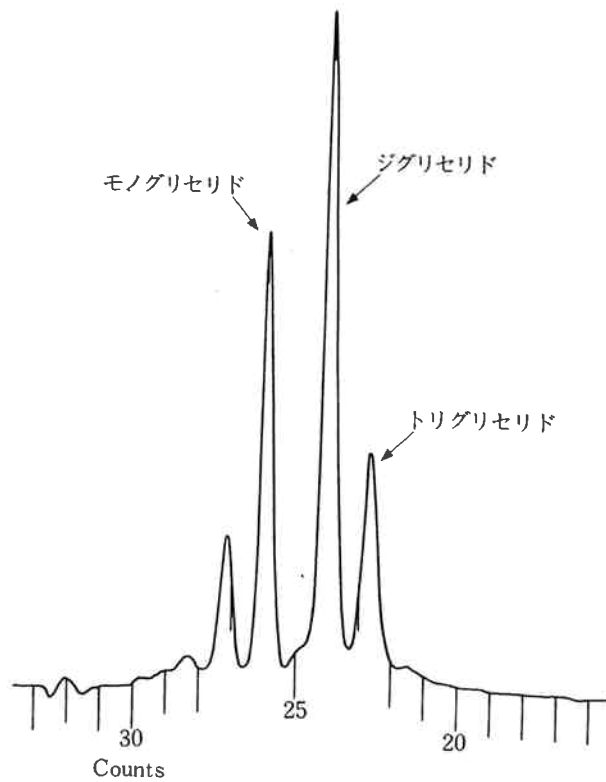


Fig. 5 ロジングリセリンエステル (その1)

Column	G2000H×2
Column Temp.	RT
Solvent	THF
Inj. Vol.	60 μℓ
Sample Conc.	2.5%
Flow Rate	1.65 cc/mini.
Column Press.	50 kg/cm ²
Detector	RI
Sensitivity	32
Chart Speed	10 mm/mini.

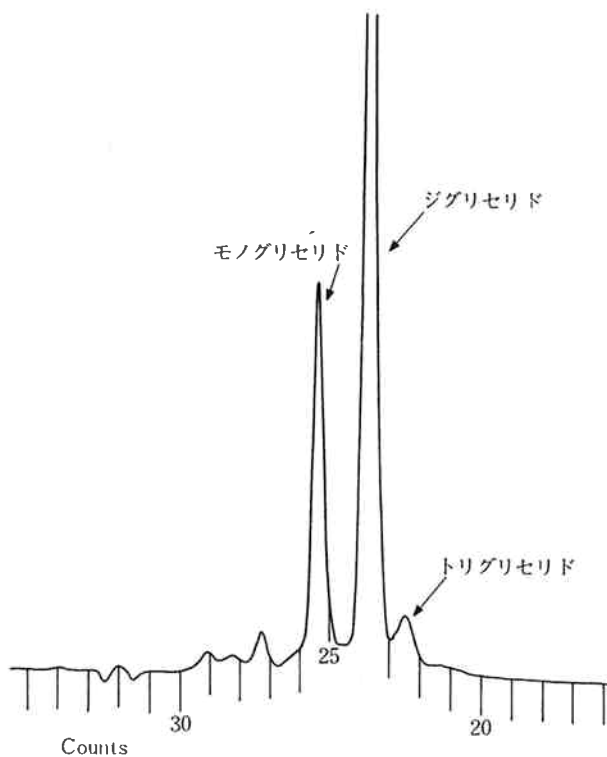


Fig. 6 ロジングリセリンエステル (その2)

Column	G2000H×2
Column Temp.	RT
Solvent	THF
Inj. Vol.	60 μℓ
Sample Conc.	2.5%
Flow Rate	1.65 cc/mini.
Column Press.	50 kg/cm ²
Detector	RI
Sensitivity	32
Chart Speed	10 mm/mini.

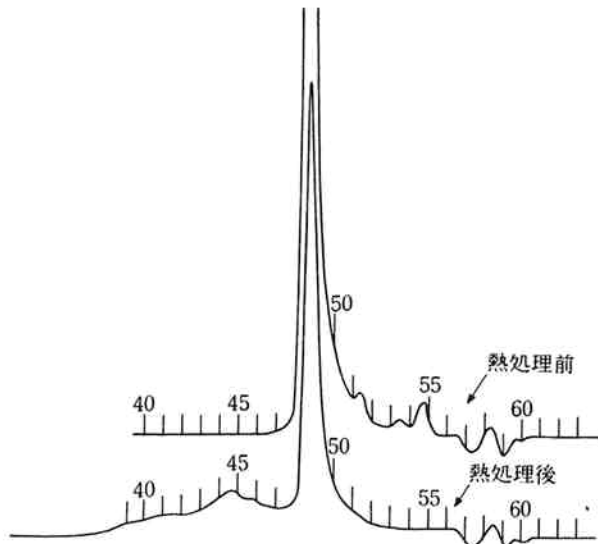


Fig. 7 ロジンの熱劣化試料の測定

Column	G2000H×3, G1000H×1
Column Temp.	RT
Inj. Vol.	100 μ l
Sample Conc.	2%
Flow Rate	1.5 cc/mini.
Column Press.	45 kg/cm ²
Detector	RI
Sensitivity	16
Chart Speed	5 mm/mini.

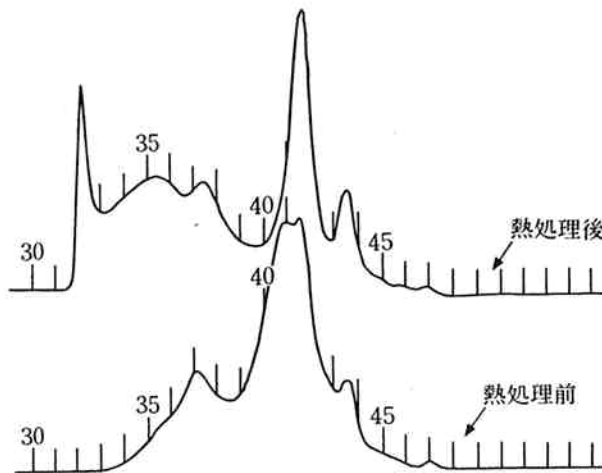


Fig. 8 ロジンエステルの熱劣化試料の測定

Column	G2000H×3, G1000H×1
Column Temp.	RT
Solvent	THF
Inj. Vol.	100 μ l
Sample Conc.	2%
Flow Rate	1.5 cc/mini.
Column Press.	45 kg/cm ²
Detector	RI

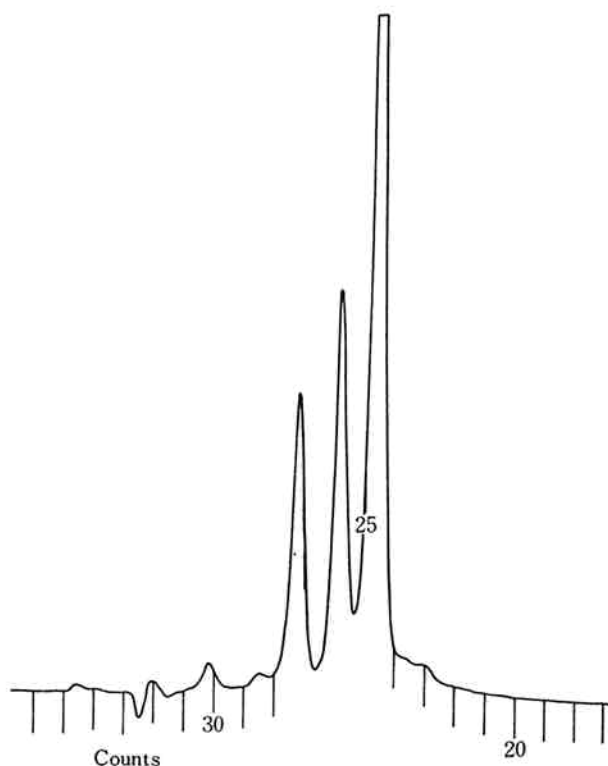


Fig. 9 マレイン酸変性ロジン

Column	G2000H×2
Column Temp.	RT
Solvent	THF
Inj. Vol.	60 μ l
Sample Conc.	2.5%
Flow Rate	1.65 cc/mini.
Column Press.	50 kg/cm ²
Detector	RI
Sensitivity	32
Chart Speed	10 mm/mini.

3. キシレン—ホルマリン樹脂

スチレンオリゴマーと同様高分子接着剤の粘着付与剤として用いられる。ノボラックフェノール樹脂と同じ様に広い分子量分布をもっていると同時に多種多様な異性体が存在している。粘着付与剤としての特性は分子量、

分子量分布と同様に官能基の影響もあると思われるので特性評価のためにはGPCとLLCの両方の測定を行なう必要がある。ここではGPC測定による分子量分布の相違のみに注目した。

Fig. 10 に示す様、グレードの相違により非常に平均分子量、分子量分布が異なることがわかる。

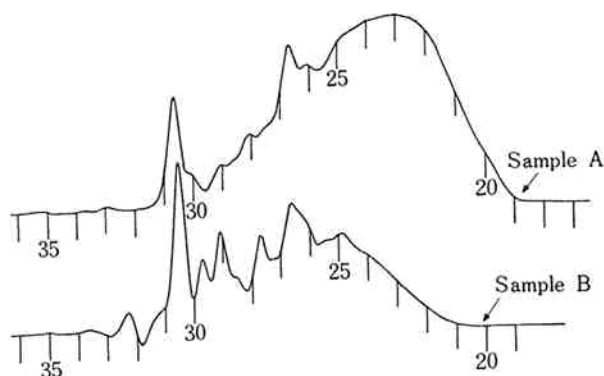


Fig. 10 キシレンホルマリン系樹脂

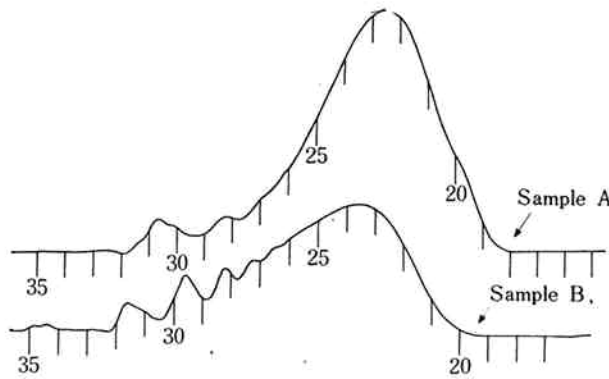
Column	G3000H×6, G2000H×8
Column Temp.	RT
Solvent	THF
Inj. Vol.	60 μ l
Sample Conc.	5%
Flow Rate	1.5 cc/mini.
Column Press.	45 kg/cm ²
Detector	RI
Sensitivity	16
Chart Speed	10 mm/mini.

4. 石炭系粘着附与剂

クマロン樹脂はコールタールの160~180°Cの留分に含まれるクマロンを重合したもので軟化点50~130°Cの熱可塑性樹脂である。これは他の天然樹脂、合成樹脂と相溶性が良く、粘着付与剂、塗料、印刷インキの原料と

して使われる。合成条件により添加剤としての特性が非常に異なり、この相違は平均分子量、分子量分布の相違に対応していると云われている。

Fig. 11 にクマロン樹脂のGPCパターンを示す。グレードにより分子量、分子量分布に大差がある。



Column	G3000H×6, G2000H×8
Column Temp.	RT
Solvent	THF
Inj. Vol.	60 μl
Sample Conc.	2.5%
Flow Rate	1.5 cc/mini.
Column Press.	45 kg/cm ²
Detector	RI
Sensitivity	16
Chart Speed	10 mm/mini.

Fig. 11 クマロン樹脂

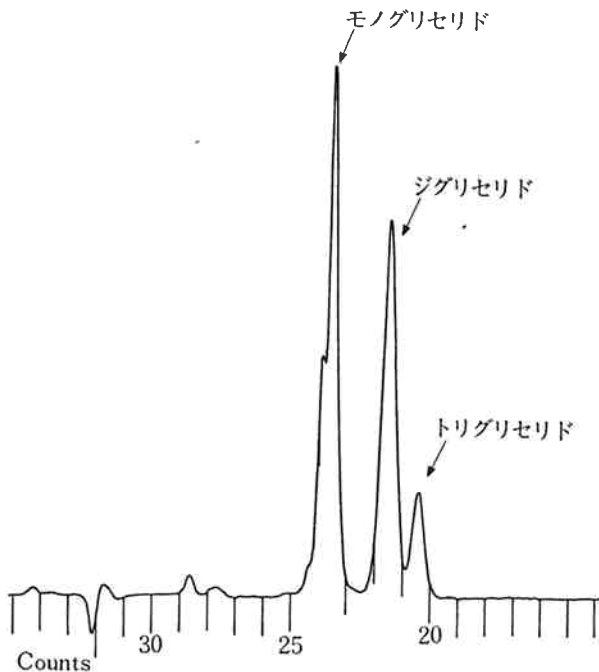
5. グリセリン脂肪酸エステル

グリセリン脂肪酸エステルは天然食用油に含まれ、食品用乳化剤として以前から使用されている。最近食品用乳化剤としてのみならずプラスチック改質剤として広く使用されるようになった。

これらグリセリン脂肪酸エステルはモノグリセリド

以外にジ及びトリグリセリドが副生されるが添加剤として有効なものはモノグリセリドである。最近分子蒸留の技術が発展し純度90%以上のモノグリセリドが製造される様になった。

Fig. 12 は分子蒸留する前の反応モノグリセリドと云われるものでモノグリセリドが50%程度のものである。また Fig. 13 は精製モノグリセリドと云われるもので反



Column	G2000H×2
Column Temp.	RT
Solvent	THF
Inj. Vol.	60 μl
Sample Conc.	2.5%
Flow Rate	1.65 cc/mini.
Column Press.	50 kg/cm ²
Detector	RI
Sensitivity	32
Chart Speed	10 mm/mini.

Fig. 12 反応モノグリセリド

応モノグリセリドを分子蒸留して、ジ、トリグリセリドを除いたものである。

これらグリセリド以外にソルビタンエステル、ポリオキシエチレンモノステアレート等も高分子添加剤として使用され、その分子量、分子量分布の程度が添加剤としての特性に影響を与えると云われている。

Fig. 14 はステアリン酸ソルビタンエステルを 2 feet カラム 2 本にて、Fig. 15 は 2 feet カラム 4 本にて分離を試みたものである。Fig. 16 はポリオキシエチレンモノステアレートの GPC パターンである。主ピーク以外に 4-3 カウントあたりから副生のポリエチレングリコール同族種の多くのピークの存在が認められる。

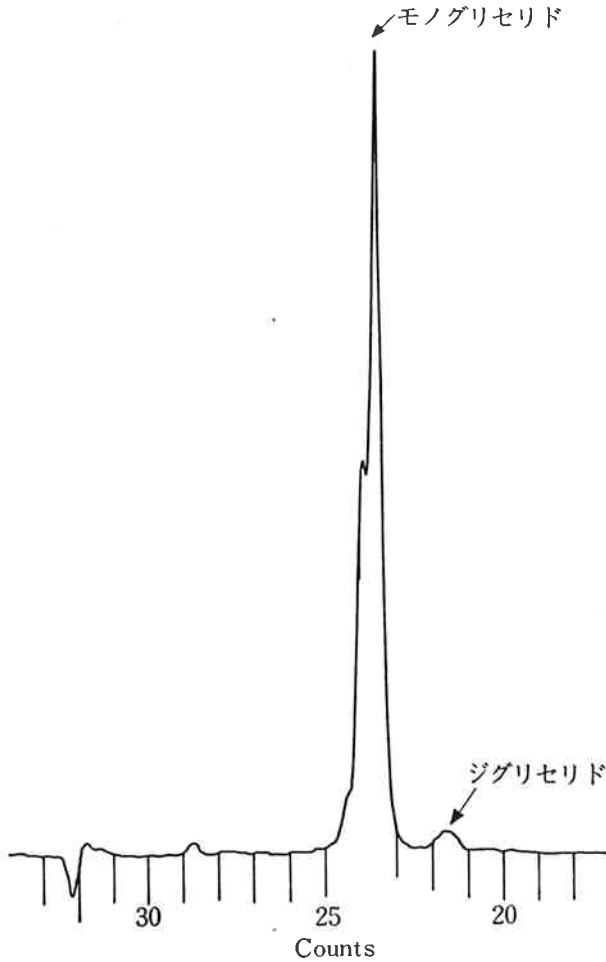


Fig. 13 精製モノグリセリド

Column	G2000H × 2
Column Temp.	RT
Solvent	THF
Inj. Vol.	60 μ l
Sample Conc.	2.5%
Flow Rate	1.65 cc/mini.
Column Press.	50 kg/cm ²
Detector	RI
Sensitivity	32
Chart Speed	10 mm/mini.

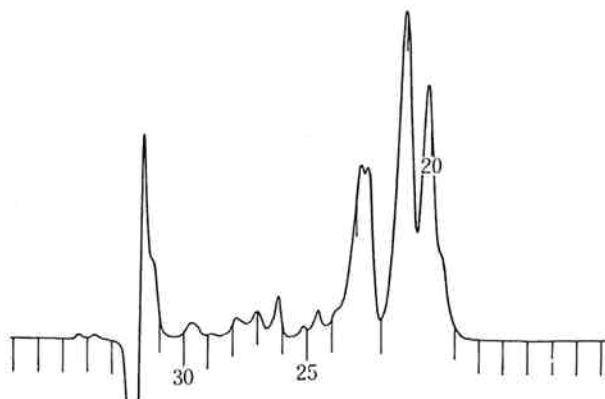


Fig. 14 ステアリン酸ソルビタンエステル (その1)

Column	G2000H × 2
Column Temp.	RT
Solvent	THF
Inj. Vol.	60 μ l
Sample Conc.	2.5%
Flow Rate	1.65 cc/mini.
Column Press.	50 kg/cm ²
Detector	RI
Sensitivity	32
Chart Speed	10 mm/mini.

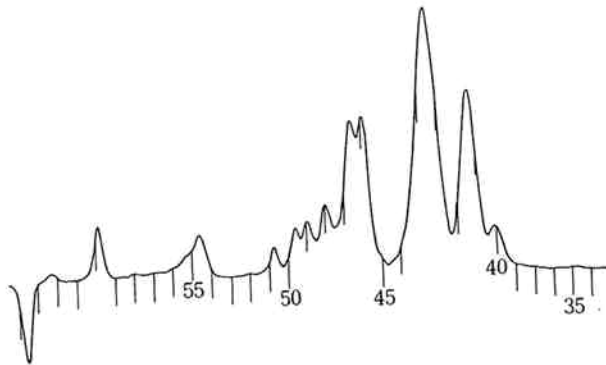


Fig. 15 ステアリン酸ソルビタンエステル(その2)

Instrument	HLC-801
Sample	Sorbitan Monostearate
Column	G2000H8×4
Column Temp.	RT
Solvent	THF
Inj. Vol.	60
Sample Conc.	5%
Flow Rate	0.9 cc/mini.
Column Press.	111 kg/cm ²
Detector	Ri
Sensitivity	32
Chart Speed	5 mm/mini.

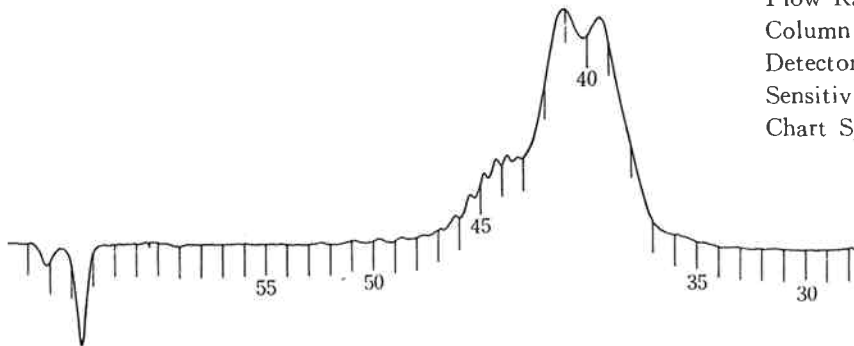


Fig. 16 ポリオキシエチレンモノステアレート

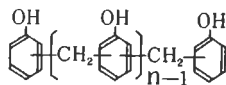
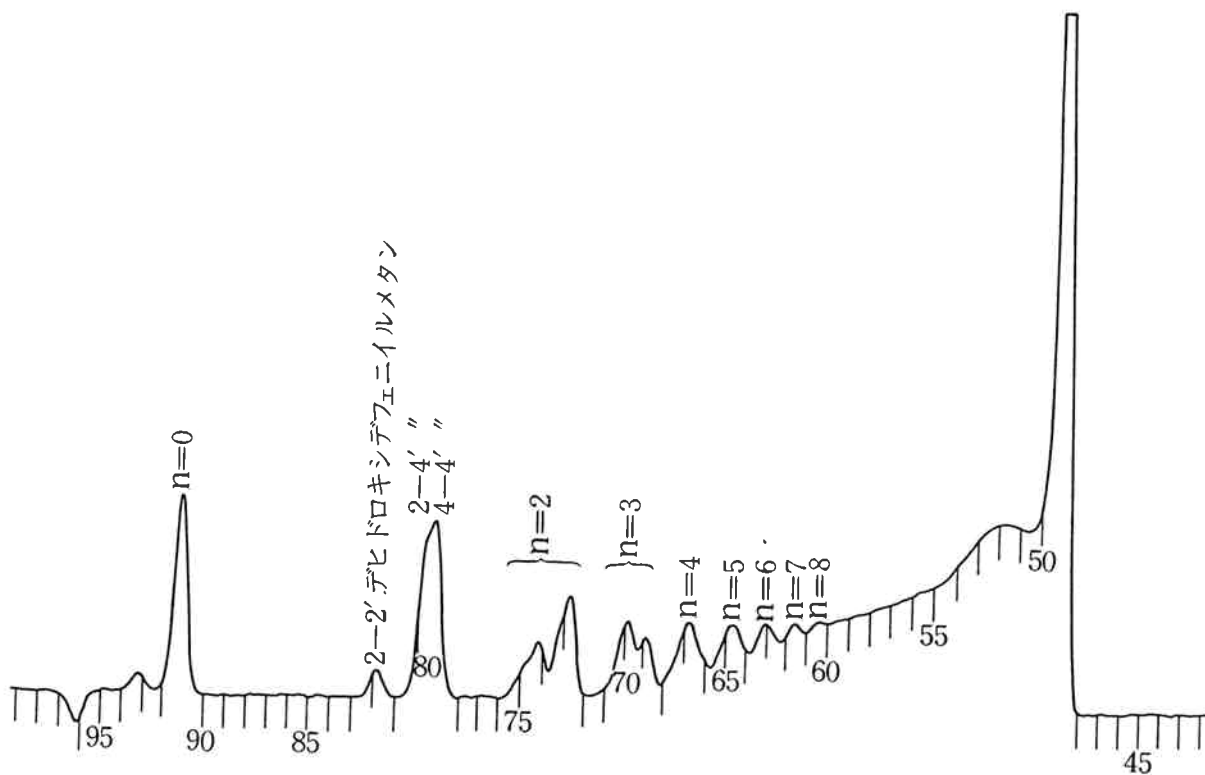
Instrument	HLC-801
Sample	Polyoxyethylene (20) Monooleate
Column	G2000H8×4
Column Temp.	RT
Solvent	THF
Inj. Vol.	60
Sample Conc.	5%
Flow Rate	0.9 cc/mini.
Column Press.	111 kg/cm ²
Detector	Ri
Sensitivity	32
Chart Speed	5 mm/mini.

6. ノボラック型フェノール樹脂

ノボラックフェノール樹脂はフェノールとホルマリンをモル比に1以下にて合成したもので電気器具の絶縁材料、塗料、接着剤等広い用途のある汎用樹脂である。

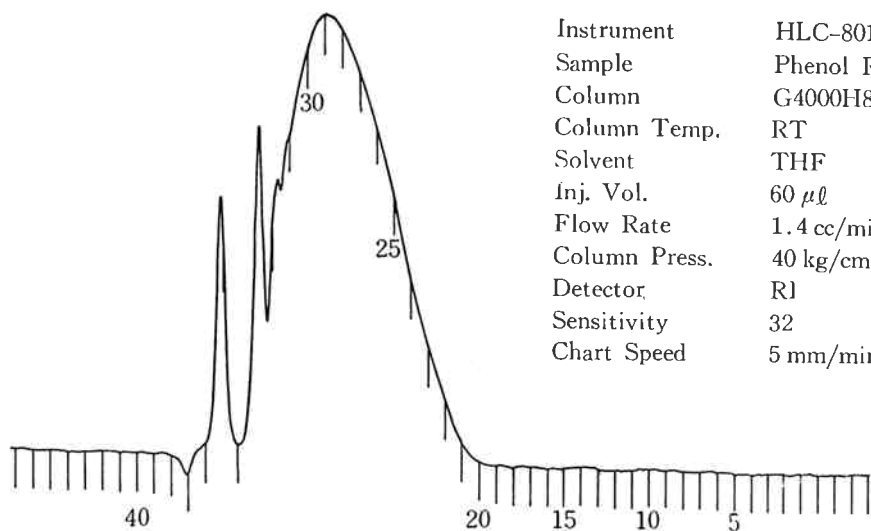
この樹脂は多種多様な化学構造をもち広い分子量分布を有するポリマーであり、特にOH基を有しており低分子においても気化しにくくガスクロマトグラフィー、マ

ススペクトログラフィーで測定しにくい物質の1つである。今まで唯一の分析手段としてペーパークロマトグラフィーがあるが定量性の面で問題があった。前述のキシレンホルマリン樹脂と同様GPCとLLCの並用による分離及びNMRによる同定がもっとも適した分析手段と思える。Fig. 17に2 feet カラム6本によるGPC測定結果を、Fig. 18に2 feet カラム2本によるGPC測定結果を示す。



Instrument	HLC-801	Flow Rate	0.74 cc/mini.
Sample	Phenol Resin (nobolac type)	Column Press.	110 kg/cm ²
Column	G2000H8 × 6	Detector	R1
Column Temp.	RT	Sensitivity	32
Solvent	THF	Chart Speed	3 mm/mini.
Inj. Vol.	60 μl		

Fig. 17 ノボラック型フェノール樹脂 (その1)



Instrument	HLC-801
Sample	Phenol Resin
Column	G4000H8, G3000H8
Column Temp.	RT
Solvent	THF
Inj. Vol.	60 μl
Flow Rate	1.4 cc/mini.
Column Press.	40 kg/cm ²
Detector	R1
Sensitivity	32
Chart Speed	5 mm/mini.

Fig. 18 ノボラック型フェノール樹脂 (その2)

7. ポリエチレンテレフタレート (PETP) 及び
ポリアミド

ポリエチレンテレフタレート (以下 PETP と略記) 及びナイロンは結晶性高く機械的性質のすぐれた樹脂で合成繊維用として広く製造されている。

繊維加工の条件は一般のプラスチック成形加工条件と比較してきわめて狭く、微妙な平均分子量、分子量分布

の差が成形加工性の良否にきわめて強く影響を与える。

Fig. 19, 20 に市販ポリエステル繊維のGPCパターンを示す。Fig. 21 に繊維用ナイロンのGPCパターンを示す。Fig. 22 は 19, 20, 21 と同一条件にて単分散ポリスチレンを測定して作成した検量線を示す。

Fig. 23, 24 は ポリエステルオリゴマーのGPCパターンである。

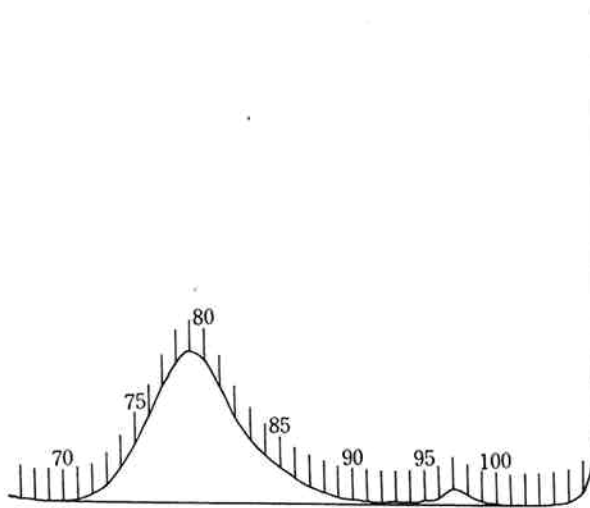


Fig. 19 市販ポリエステル繊維 (その1)

Column	G6000H, G5000H, G3000H, G2000H
Column Temp.	40°C
Solvent	m-cresol/CHCl ₃
Inj. Vol.	1000 μl
Sample Conc.	0.5%
Flow Rate	1.1 cc/mini.
Column Press.	60 kg/cm ²
Detector	RI
Sensitivity	16
Chart Speed	5 mm/mini.

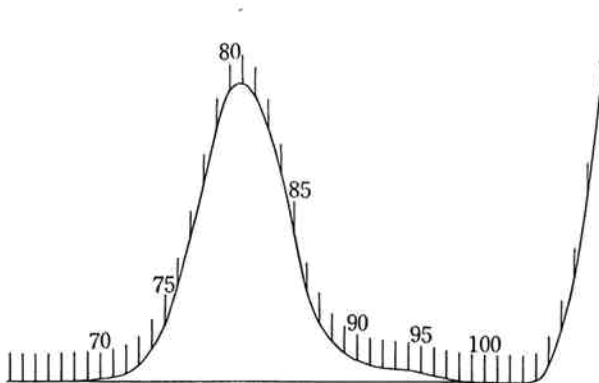


Fig. 20 市販ポリエステル繊維 (その2)

Column	G6000H, G5000H, G3000H, G2000H
Column Temp.	40°C
Solvent	m-cresol/CHCl ₃
Inj. Vol.	1000 μl
Sample Conc.	0.5%
Flow Rate	1.1 cc/mini.
Column Press.	60 kg/cm ²
Detector	RI
Sensitivity	16
Chart Speed	5 mm/mini.

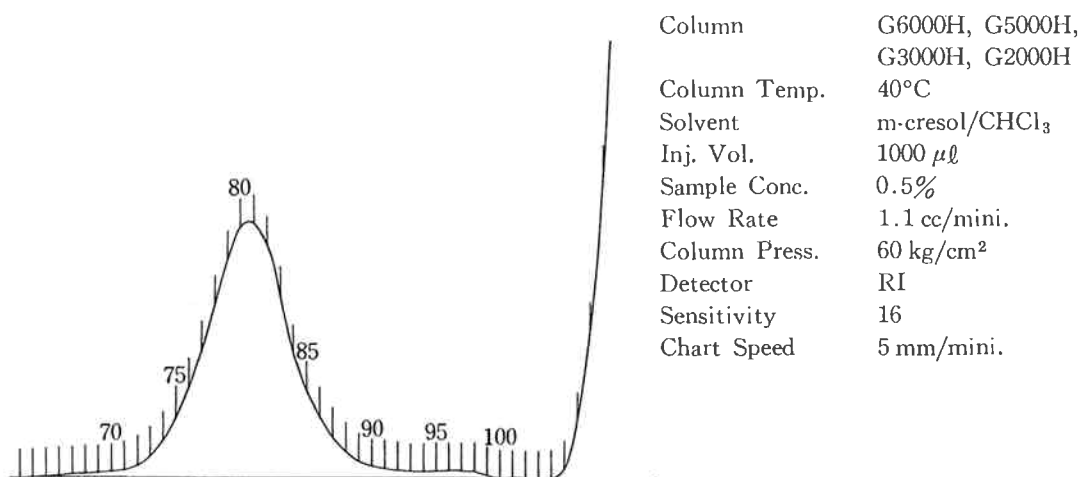


Fig. 21 市販ナイロン繊維

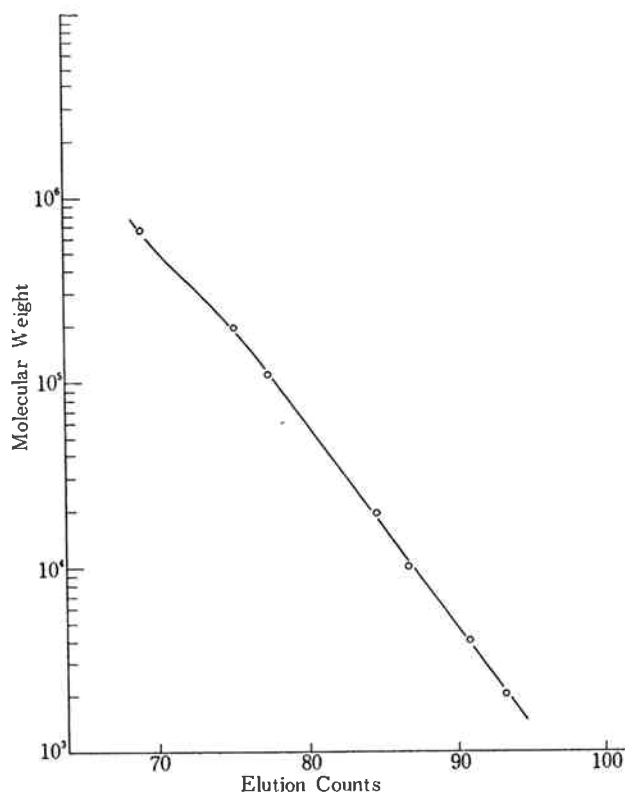
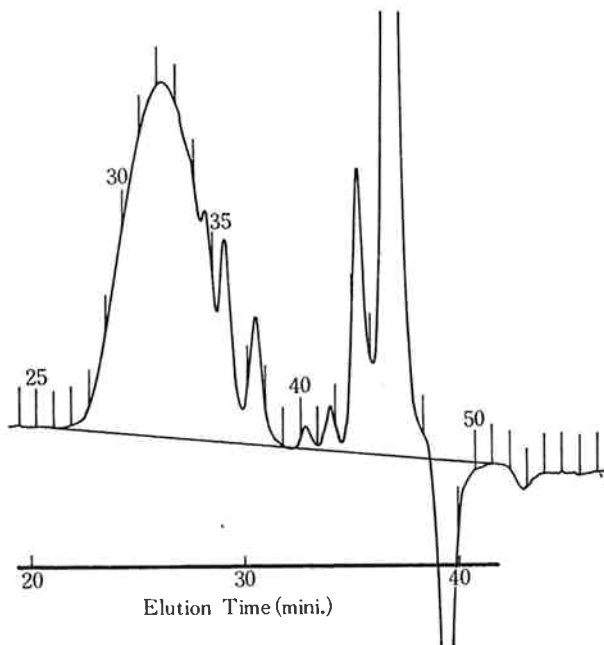
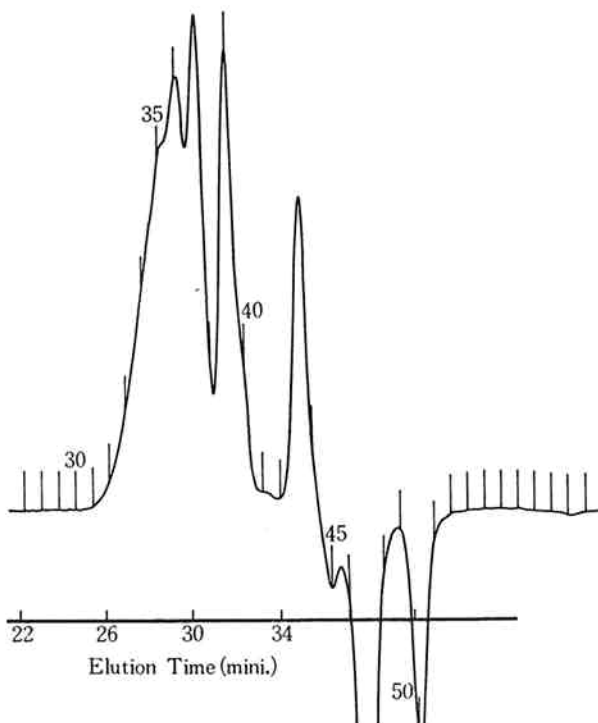


Fig. 22 単分散ポリスチレンによる検量線



Column	G3000H × 2
Column Temp.	RT
Solvent	m-cresol/CHCl ₃
Inj. Vol.	100 μl
Sample Conc.	2.0%
Flow Rate	1.1 ml/mini.
Column Press.	52 kg/cm ²
Detector	RI
Sensitivity	16
Chart Speed	10 mm/mini.

Fig. 23 ポリエステルオリゴマー (その1)



Column	G3000H × 2
Column Temp.	RT
Solvent	m-cresol/CHCl ₃
Inj. Vol.	100 μl
Sample Conc.	2.0%
Flow Rate	1.1 ml/mini.
Column Press.	52 kg/cm ²
Detector	RI
Sensitivity	16
Chart Speed	10 mm/mini.

Fig. 24 ポリエステルオリゴマー (その2)