

# 熱分解ガスクロマトグラフィーによるPVCコン パウンド中のメタクリル系ポリマーの定量

長 井 義 巳  
岸 岡 禎 乃  
瀬 川 定 夫

## Determination of Methacrylic Polymer in PVC Compounds by Pyrolysis Gas Chromatography

Yoshimi NAGAI  
Yoshino KISHIOKA  
Sadao SEGAWA

A pyrolysis gas chromatographic method for the determination of methacrylic polymer in PVC compounds is described. A sample is pyrolyzed at 500°C for 5 sec with a Curie-point pyrolyzer and the degradation products are analysed by gas chromatography (column: Silicone DC-710 20% on Diasolid M 3 mm $\phi$ ×3 m). The relative intensity ratio of toluene/MMA on the pyrogram allows a rapid quantitative estimation of methacrylic polymer present. Samples are analysed with relative standard deviation of 6.7% and detection limits of 0.2%.

### 1. はじめに

硬質ポリ塩化ビニル (PVC) コンパウンドでは、加工性改良のためにアクリル系加工助剤としてポリメタクリル酸メチル (PMMA) 及び PMMA 系共重合体が配合されることが多い<sup>1)</sup>。

これらのポリマー型添加剤は他の添加剤と異なり、PVC との分離がむずかしく、分離分析が困難である。従って、現在、これらの分析は PVC の定量値から間接的に求める方法や赤外法 (C=O 伸縮振動) 等が使われているが、これらの方法では成分の同定が不可能であり、夾雑物が存在する場合には定量性が悪い<sup>2)3)</sup>。

一方、PMMA 系ポリマーは解重合型ポリマーであり、熱分解すると効率良くモノマーを生成することから、熱分解ガスクロマトグラフィー (PGC) による分析例が多い<sup>4)5)6)</sup>。

著者らは PVC コンパウンド中のアクリル系加工助剤の迅速な分析方法として、PGC を採用し、PVC の熱分

解により生成するトルエンとアクリル系加工助剤の熱分解により生成する MMA との比率から定量を試みたところ、良好な結果を得たので報告する。

### 2. 装置及び試料

#### (1) 装置

ガスクロマトグラフィー質量分析計 (GC-MS) : ヒューレットパッカード社製5993C型、ガスクロマトグラ

Table 1 Typical acrylic processing aids

Trade name	Maker
PA-20	Kanegafuchi Chemical Co.
PA-100	"
P-501	Mitsubishi Rayon Co.
P-700	"
K-120N	Rohm & Haas Co.

フ (GC): 日立製作所製 663-50型, 熱分解装置: キューリーポイント型; 日本分析工業製 JHP-3 型, 加熱炉型; 柳本製作所製 GP-1018 型。

## (2) 試料

実験に使用した代表的なアクリル系加工助剤を Table 1 に示す。他に PVC として 700D 及び 800BL (当社製) を使用した。

## 3. 実験及び結果

### (1) 各種アクリル系加工助剤の熱分解生成物の分析

Table 1 に示した試料について PGC-MS により, 熱分解生成物の同定を行った。PGC-MS 条件を Table 2 に示し, 得られた熱分解ガスクロマトグラム (パイログラム) を Fig. 1 に示す。

Fig. 1 から, PA-20, P-501 及び K-120N は MMA がほぼ単独であり, PA-100 は MMA, スチレン (St), アクリル酸ブチル (BA) 及び  $\alpha$ -メチルスチレン ( $\alpha$ MS) の四成分系, P-700 は MMA, St 及び BA の三成分系であることがわかった。又, 熱分解生成物の主成分は各試料共, MMA であることがわかったので, 定量分析のターゲットとして MMA を選んだ。尚, K-120N は P-501 とほぼ同じ組成であったので, 以下の実験では省略した。

### (2) PGC 条件の検討

#### (1) 熱分解試料の作製方法

PGC 条件を検討するために次の様に試料を作製した。50 ml のメスフラスコに PA-20 を 0.025 g 及び 700D を 2.5 g 秤り取り, THF で溶解し, 定容とした。その  $3 \mu\text{l}$  (0.15 mg 分) をパイロホイル (キューリーポイント型) 又は白金ボート (加熱炉型) に取り, ドライヤーで乾燥して熱分解試料とした。

#### (2) カラム充填剤の選定

PA-20 を PVC に対して 1 PHR (PVC100 に対する部数) の割合で THF で溶液ブレンドした上記試料を用いてカラム充填剤の選定を行った。カラム充填剤として

は Silicone DC-710, Ucon oil LB-550 及び Silicone DC-11 の三種類について検討を行った。PGC 条件を Table 3 に, 得られたパイログラムを Fig. 2 に示す。

Fig. 2 に見られる様に, PVC の熱分解生成物と MMA の分離及びピーク形状は Silicone DC-710 が最も良かったので, 以下の実験では Silicone DC-710 をカラム充填剤として採用した。

### (3) 熱分解温度の検討

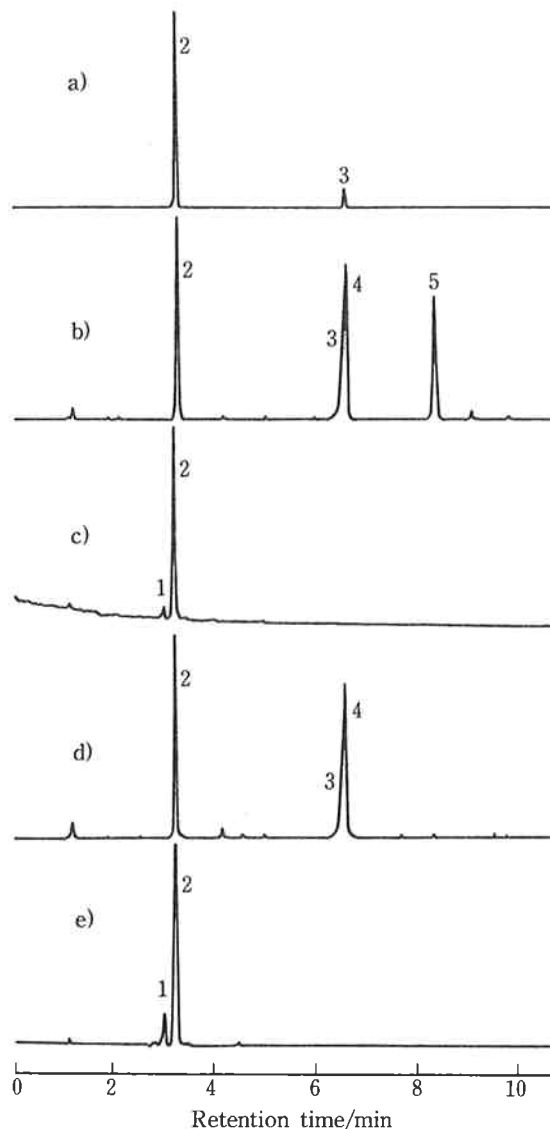


Fig. 1 Pyrograms of typical acrylic processing aid by PGC-MS

Samples: a) PA-20; b) PA-100; c) P-501; d) P-700; e) K-120N

Peaks: 1. EA (Ethyl acrylate); 2. MMA (Methyl methacrylate); 3. BA (Butyl acrylate); 4. St (Styrene); 5.  $\alpha$ MS ( $\alpha$ -Methyl Styrene)

Table 2 PGC-MS conditions

Pyrolyzer: Curie point type
Pyrolysis temp.: 590°C
Pyrolysis time: 5 sec
Sample taken: 0.2~0.3 mg
Column: Crosslinked phenyl methyl silicone 0.31 mm $\phi$ × 25 m
Column temp.: Programmed from 40°C to 200°C at 10°C/min
Splitting ratio: 1/35

Table 3 PGC Conditions

Pyrolyzer: Curie point type
Pyrolysis temp.: 500°C
Pyrolysis time: 5 sec
Sample taken: 0.15 mg
Carrier gas: He 50 ml/min
Detector: FID
Attenuation: $32 \times 10^2$
Column Conditions: a) Silicone DC-710 50→250°C at 5°C/min
b) Ucon oil LB-550 70→200°C at 5°C/min
c) Silicone DC-11 100→200°C at 5°C/min

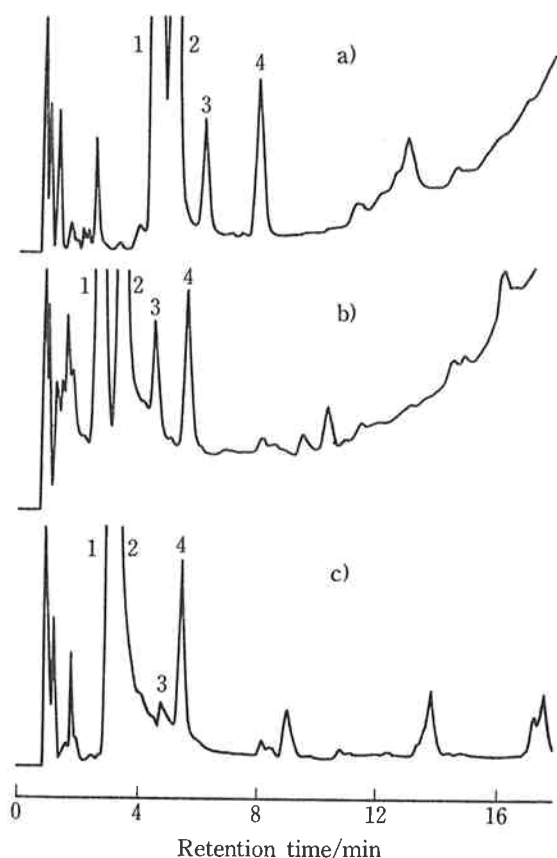


Fig. 2 Pyrograms obtained by various column packings

Column packings: a) Silicone DC-710 20% on Diasolid M 3 mm $\phi$ ×3 m, b) Ucon oil LB-550 15% on Celite 545 3 mm $\phi$ ×3 m, c) Silicone DC-11 5% on Gaschrom Q 3 mm $\phi$ ×3 m

Peaks: 1. Residual THF; 2. Benzene; 3. MMA; 4. Toluene

アクリル系加工助剤の分析を PGC で行う場合、MMA の生成量が最も多くなる熱分解温度が望ましい。そこで前記ブレンド試料を用いて熱分解温度と MMA 生成量との関係を求め、Fig. 3(A) に示した。Fig. 3(A) より明らかな様に熱分解によって生成する MMA の量は 500~550°C に極大を示し、文献値と一致した<sup>4)</sup>。従って、以下の実験では熱分解温度を 500°C とした。

#### (4) 熱分解装置の選定

熱分解装置として加熱炉型とキューリーポイント型について、前述の PA-20/700D 溶液ブレンド試料を用いて再現性の比較を行った。その結果、加熱炉型では生成 MMA 量の相対標準偏差は 8.0% (n=5) であった。一方、キューリーポイント型での生成 MMA 量の相対標準偏差は 4.7% であった。

上記の結果から、熱分解装置の再現性としてはキューリーポイント型の方が良いと考えられたので、以下の実験ではキューリーポイント型を使用して検討を行った。

#### (3) 分析方法

##### (i) 定性分析

Table 1 で示した各種アクリル系加工助剤が PVC に配合された場合を想定して、定性分析の検討を行った。試料は各加工助剤を PVC に対して 1 PHR の割合で前述の方法で溶液ブレンドしたものを用いた。得られたパイログラムを Fig. 4 に示す。尚、PGC 条件は Table 3 と同じである。Fig. 4 のパイログラムから、PA-20 と P-501 は Fig. 1 の場合と同様に両者を区別することは

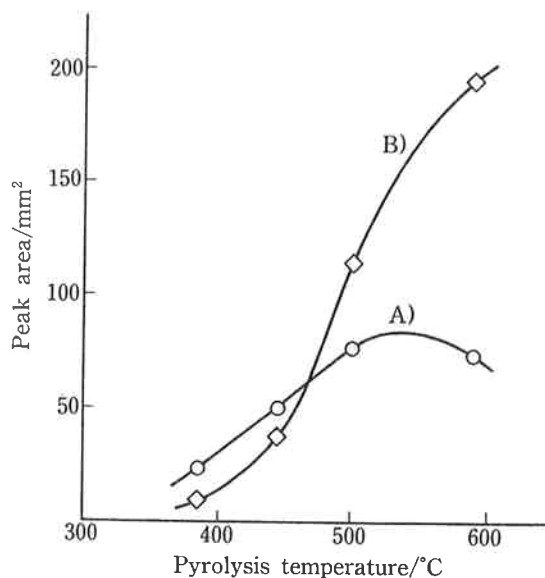


Fig. 3 Effect of pyrolysis temperature on amount of products of MMA and toluene

○ : MMA produced by PA-20

◇ : Toluene produced by PVC

困難であったが、PA-100 及び P-700 は MMA, BA, St 及び  $\alpha$ MS のそれぞれの生成量比から、定性分析ができることがわかった。

## (2) 定量分析

### 1) 検量線法による定量方法

PVC に対して PA-20 を 0.05, 0.1, 0.5, 1 及び 2 PHR 添加したブレンド溶液から作製した試料を用い、

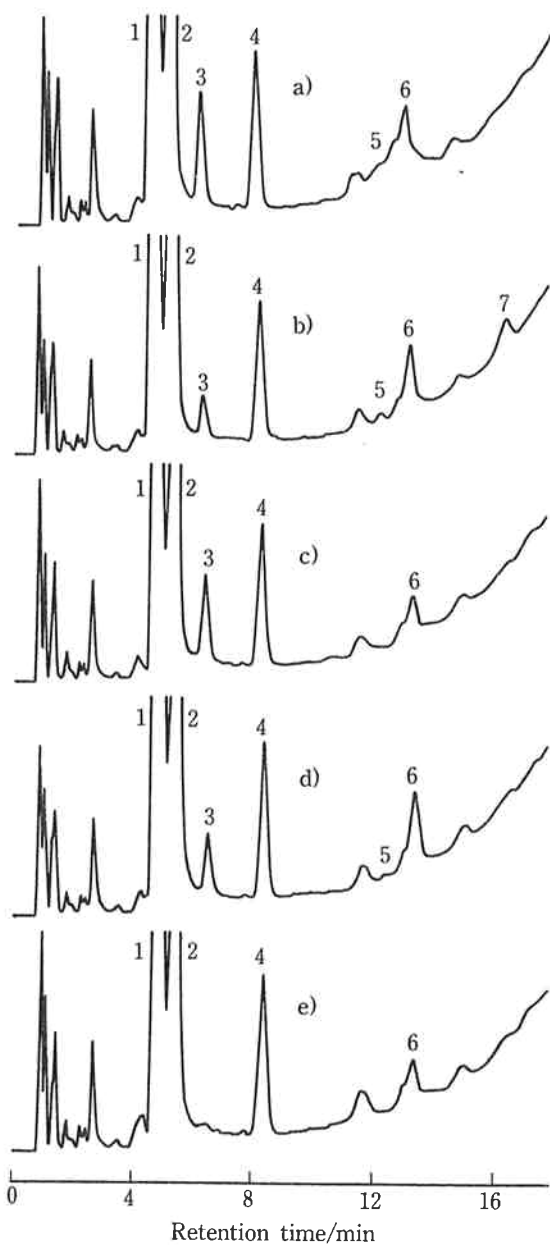


Fig. 4 Pyrograms of various acrylic processing aid in PVC

Samples: a) PA-20; b) PA-100; c) P-501; d) P-700; each 1 PHR in PVC (700D); e) only PVC

Peaks: 1. Residual THF; 2. Benzene; 3. MMA; 4. Toluene; 5. BA; 6. St; 7.  $\alpha$ MS

Table 3 の条件に従って PGC を行った。得られた検量線を Fig. 5 に示す。この検量線を用いて PA-20 を PVC に対して 1 PHR 添加した溶液ブレンド試料について測定を行った結果、相対標準偏差は 4.7% と良好であった。しかし、この方法では測定のたびに検量線を作成しなければならず簡便な方法とはいえなかった。

### 2) トルエンを内部標準とする定量方法

PVC は熱分解によって脱 HCl を起こし、ベンゼンやトルエン等の芳香族炭化水素を生成することが知られている<sup>7)</sup>。そこで、保持時間が MMA に近く、ピーク面積も MMA に近いトルエンを内部標準として、定量する方法について、PA-20 を PVC に対して 1 PHR 添加した溶液ブレンド試料を用いて検討を行った。トルエンは熱分解温度の上昇に伴って生成量も増加する [Fig. 3(B)] が、熱分解温度を 500°C で一定にした場合、トルエンの生成量の相対標準偏差は 6.6% (n=6) であった。また、MMA/トルエンの生成比の相対標準偏差は 6.7% (n=6) であった。

以上の結果から、トルエンを内部標準とする定量方法は検量線を作る必要がなく、簡便であり、再現性についてもほぼ満足できる値が得られたことから、迅速な分析方法として採用できることがわかった。

そこで、Table 1 に示した各種アクリル系加工助剤について検討した結果、次の関係式が得られた。

$$\begin{aligned} \text{PA-20 (PHR)} &= 1.7 \times [A(M)/A(T)] \\ \text{PA-100 (PHR)} &= 3.6 \quad \text{"} \\ \text{P-501 (PHR)} &= 1.8 \quad \text{"} \\ \text{P-700 (PHR)} &= 3.0 \quad \text{"} \end{aligned} \quad (1)$$

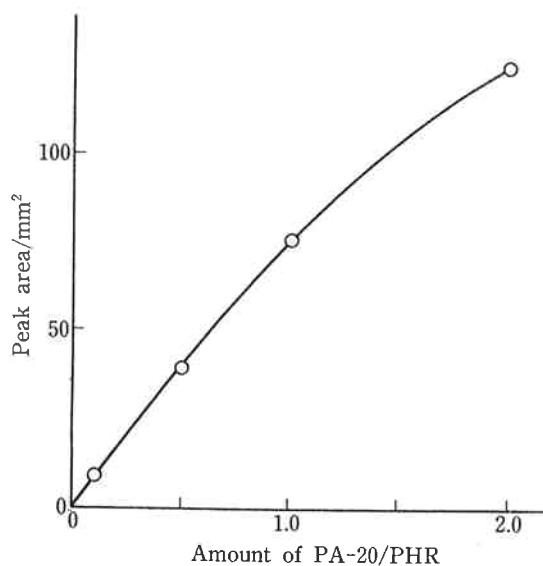


Fig. 5 Calibration curve of MMA obtained by pyrolysis of solution blend sample

A(M) : MMA のピーク面積

A(T) : トルエンのピーク面積

単位については、配合剤の添加量を PVC に対する部数で表すことが多いので、ここでは PHR で示した。

又、本法での定量下限は Fig. 4(e) で見られる様に、PVC の熱分解生成物によるバックグラウンドとの関係から、MMA として約0.2%であった。

### (3) 実用配合試料の分析

PVC と各種アクリル系加工助剤との溶液ブレンド試料の検討結果が良好であったので、実用配合試料について検討を行った。試料は塩ビ開発室に依頼して作製したもので、その配合を Table 4 に示す。これらの試料を THF に直接溶解し、Table 3 の条件に従って PGC を行った。得られたパイログラムを Fig. 6(a) 及び (b) に示す。これらのパイログラムに見られる様に MMA のピークとはほぼ同じ保持時間に妨害ピークが認められたので、試料に配合された他の添加剤を調べた結果、スズ系安定剤からの成分であることがわかった。

そこで、ヘキサン及びメタノールによりポリマーの再沈精製を行った後、PGC により定量を行った。その結果、ヘキサンにより精製した試料のパイログラムはピークがテーリングしており、精製が不十分であった。一方、メタノールにより精製した試料のパイログラムはピーク形状が良好であり、妨害成分の影響を除去することができた [Fig. 6(c)(d)]。

これらのパイログラムから(1)式を用いて定量を行った結果を Table 5 に示す。Table 5 に示す様に PA-20 を 0.5 PHR 配合した試料で 0.47 PHR, 1.0 PHR 配合した試料で 0.93 PHR それぞれ検出され、再沈精製操作を含めた回収率は94%であった。

## 4. ま と め

熱分解ガスクロマトグラフィーによる PVC コンパウンド中のアクリル系加工助剤の分析法の検討を行い、次の結果を得た。

Table 4 Formulation of practical sample

	Trade name	Component	PHR
Resin	Ryuron 800BL	PVC	100
Stabilizer	TVS #8831	Organic tin	2
"	TVS #8813	"	1
Lubricant	Kalcohol 86	Higher alcohol	0.3
"	Wax OP	Higher ester	0.3
Processing aid	PA-20	Methacrylic polymer	A : 0.5 B : 1.0

1) 各種アクリル系加工助剤を熱分解することにより、MMA を主成分とする熱分解生成物が得られた。

2) 熱分解装置としてキューリーポイント型を用い、熱分解温度を 500°C に定め、カラム充填剤に Silicone

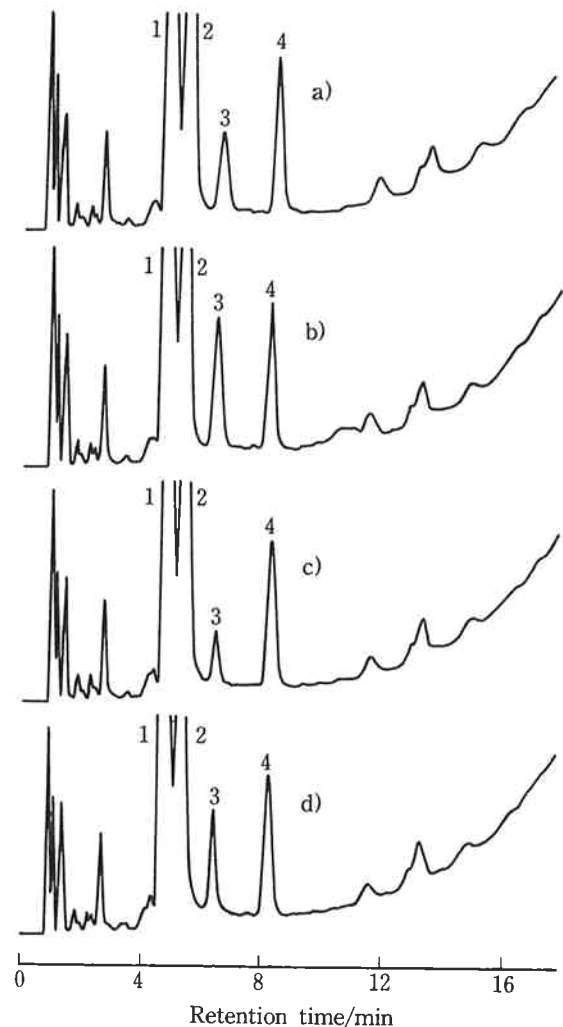


Fig. 6 Pyrograms of practical sample

Samples: a) 0.5 PHR PA-20; b) 1.0 PHR PA-20; c) 0.5 PHR PA-20 after purification; d) 1.0 PHR PA-20 after purification  
Peaks: See Fig. 4

Table 5 Analytical values for practical sample

sample	PA-20		
	Added/PHR	Found/PHR	Recovery (%)
A	0.5	0.46	92
		0.48	96
B	1.0	0.95	95
		0.91	91
		Average	94

DC-710 を採用することにより、再現性良く、MMA のピーク形状の良好なパイログラムを得ることができた。

3) 各種アクリル系加工助剤の熱分解生成物の生成比が異なり、それぞれのパイログラムから定性分析が可能であった。

4) アクリル系加工助剤の主成分である MMA と PVC の熱分解により生成するトルエンとの生成比から、迅速にアクリル系加工助剤を定量する方法を確立した。

本法の相対標準偏差は6.7%、定量下限は MMA として、0.2%であり分析時間は再沈精製操作を除き、約30分であった。

## 文 献

- 1) 井手文雄, 岡野賢治; “高分子改質剤による樹脂高機能化の展望”, シーエムシー
- 2) 高分子研究懇談会, 日本分析化学会編; “高分子分析ハンドブック”, 朝倉書房 (1985)
- 3) 塩ビ食品衛生協議会編; “プラスチック添加剤の衛生性”, 幸書房 (1972)
- 4) J. K. Haken, T. R. Macky; *Anal. Chem.*, **45**, 1251 (1973)
- 5) 山口茂彦, 横山伸一; “分析化学”, **34**, 539 (1985)
- 6) D. O. Hummel et al; *Spectrochimica Acta*, **41A**, No. 1/2, 279 (1985)
- 7) M. Suzuki, S. Tsuge, T. Takeuchi; *J. Polym. sci.*, **10**, 1051 (1972)