

Topics 2

樹脂材料の総合的な分析・評価技術と
組成分布解析法の日覚ましい進化Yamanoue Takumi
株三井化学分析センター 山之上 巧構造解析研究部 分析ユニット 主席研究員
〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32
☎0438-64-2403

はじめに

近年、自動車材料は、コスト、軽量化、成形性、デザイン性の観点から、金属材料から樹脂材料への置き換えが急速に進んでいる。特に、ポリエチレン(PE)やポリプロピレン(PP)をはじめとするポリオレフィン材料は、燃料タンク、バンパー、ドアトリム、内装材など様々な用途で用いられる。用途に応じ要求される物性は異なることから、それぞれの用途に特化した樹脂銘柄の開発が各社で行われている。

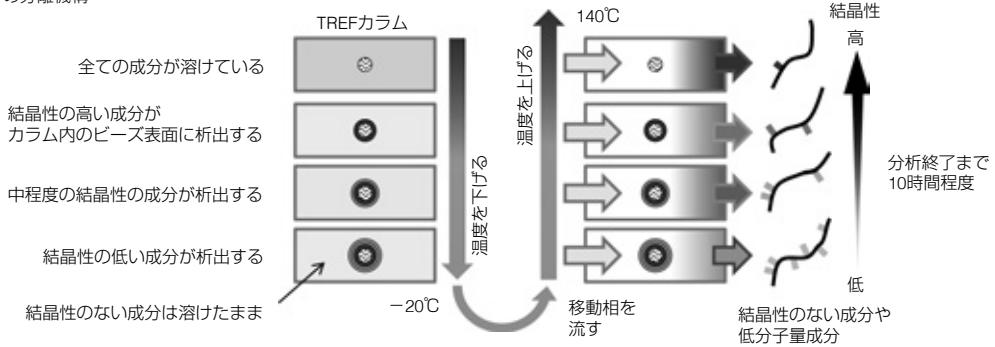
樹脂材料の開発において、分析・評価技術は欠かすことができない要素のひとつである。われわれは、樹脂材料を総合的に分析・評価できる研究環境を整備し、社内外の樹脂材料の研究開発に大きく貢献してきた。具体的には、樹脂の組成解析として、赤外分光法(IR)や核磁気共鳴法(NMR)に代表される分光学的手法を用い、樹脂の種類、モノマー種、立体規則性などを評価している。また、結晶構造解析として、広角X線回折(WAXD)や小角X線散乱(SAXS)を用い、結晶化度、配向度、長周期などの情報を得ている。樹脂中の添加剤分析には、各種クロマトグラフィーおよび質量分析を用い、450種を超える標準試料による迅速かつ正確な分析を行っている。形態観察には、光学顕微鏡(OM)、電子顕微鏡(SEM, TEMなど)、走査型プローブ顕微鏡(SPM)、顕微IRおよびnano IR

などを駆使し、モルフォロジーの解析や異物分析を行っている。物性評価としては、耐久性、機械物性、電気物性、熱物性、粘弾性、表面物性など各種試験機・装置を取り揃え、あらゆる試験項目を網羅している。

しかし、近年は樹脂材料の高機能化が飛躍的に進み、それに伴い樹脂組成が複雑化してキャラクター化が困難となっている現状がある。その背景として、既存の汎用ポリオレフィン樹脂だけではこのような高機能化は困難であり、これを低コストで実現するために、異種ポリマーとの共重合化やコンパウンドの技術が発展してきたことにある。このような複雑な組成を有する樹脂材料は、従来のIRやNMRだけでは組成解析が困難なケースが多々ある。なぜなら、これらの分析結果から得られるのは樹脂全体の平均組成の情報のみであり、組成分布の情報までは得られないからである。これには頭を抱えている研究者も多いのではないだろうか。

そこでわれわれは、ポリオレフィンのクロマト分析技術を提案する。樹脂材料のクロマトグラフィーといえば、分子量分布の評価法としてよく知られるゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を思い浮かべる人が多いかもしれないが、組成分布の評価法としても古くから用いられ、近年目覚ましい進化を遂げている。ここでは、クロマト分析技術を利用したポリオレフィンの組成分布解析を取

(a) TREFの分離機構



(b) CEFの分離機構

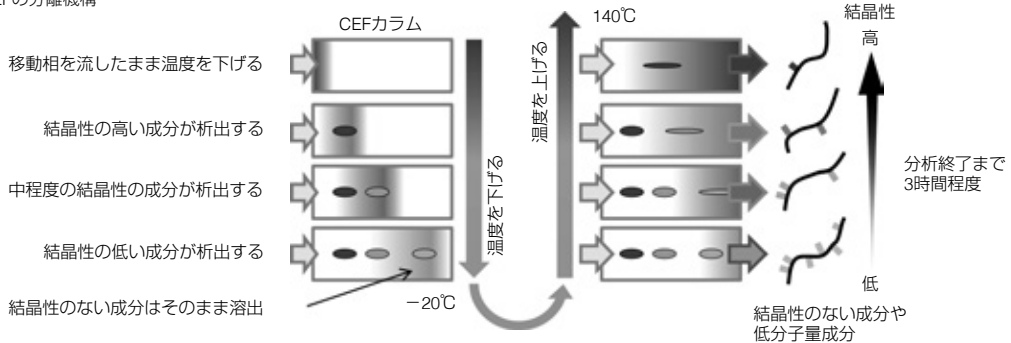


図 1 TREFおよびCEFの分離機構

り上げ詳しく解説する。

ポリオレフィンの組成分布解析の概要

ポリオレフィンの組成分布の評価法としては、従来から昇温溶出分別(TREF: Temperature Rising Elution Fractionation)¹⁾が知られている。TREFの分離機構を図1(a)に示す。移動相として α -ジクロロベンゼン(ODCB)や1,2,4-トリクロロベンゼン(TCB)が用いられ、まず、加熱溶解させた試料溶液をステンレスあるいはガラス製のビーズが充填されたカラムに導入して静置状態で徐冷し結晶化させる。その後、徐々に加熱しながら順次溶出させることで、結晶性の低いものから高いものへと分離する。例えば、PEの場合はコモノマー量が多いほど、PPの場合はコモノマー量のほか、立体規則性が低くなるほど結晶性が低くなり、これらの違いをTREF曲線の溶出温度の違いから評価することができる。ただし、結晶化過程における降温速度を遅くしなければ高い分離能が

期待できないため、1測定あたりの分析時間は10時間程度、場合によっては数日にも及ぶことがある。この弱点を克服すべく登場した結晶化溶出分別(CEF: Crystallization Elution Fractionation)²⁾は、結晶化分別と溶出分別を組み合わせた分別法である。分離機構を図1(b)に示す。試料溶液をカラムの入口付近に導入して移動相をわずかに流しながら降温させることで結晶化過程においても効果的に分離が行われ、1測定あたりわずか数時間程度で従来TREFに匹敵する溶出曲線が得られる。このCEFは、TREFに代わる次世代の組成分布評価技術として注目されている。

だが、これら結晶性の違いを利用した分別法には大きな欠点があり、結晶性をもたないポリオレフィンの組成分布を評価することはできない。そこで、近年登場したのが、グラファイトカーボンカラムとの相互作用の違いを利用した高温LC(HTLC: High Temperature Liquid Chromatography)^{3), 4)}である。高温LCの分離機構を図2に

高温LC 相互作用による分離機構モデル

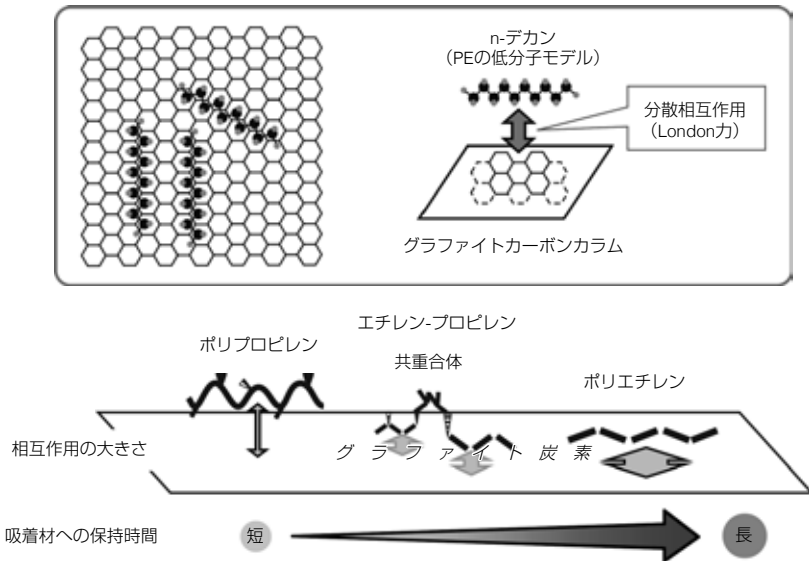


図2 高温LC (SGIC, TGIC) の分離機構

示す。詳しい分離機構は明らかになっていない点もあるが、PEのように単純なエチレン鎖のみを有するポリマーは、グラファイト表面に吸着し保持されるのに対し、PPなどの非エチレン系ポリマーは短鎖分岐がグラファイト表面に対する吸着を阻害して保持されにくくなる。このような違いを利用してポリオレフィンを分離する。TREFやCEFとは異なり、結晶性をもたないポリマーでも分離することができる。この高温LC法には、カラム温度を一定にして溶媒組成を連続的に変化させる溶媒グラジエント法(SGIC: Solvent Gradient Interaction Chromatography)と溶媒組成は変えずカラム温度のみを変化させる温度グラジエント法(TGIC: Thermal Gradient Interaction Chromatography)⁵⁾があるが、ここでは主にTGICを取り上げる。このTGICは2013年には装置が市販化されており、CEF装置に軽微な変更を加えるだけでTGIC装置としても使用できる。両者の違いは使用するカラムのみである。細かな測定条件は異なるものの、降昇温プロセスはほぼ同等で1測定あたりの分析時間はわずか数時間程度である。CEFとTGICは相補的な関係にあり、それぞれ目的に応じて使い分けることが重要となる。

さらに、これら組成分布の評価法と分子量分布の評価法を組み合わせたクロス分別クロマトグラフ(CFC: Cross Fractionation Chromatography)が従来から知られており、主にTREFとGPCの組み合わせで用いられている。分子量・組成二次元分布解析が可能で、鳥瞰図や等高線図など、詳細な一次構造解析を行いたい場合に威力を発揮する。ただし、一段目をTREFで分離するため、結晶性をもたないポリマーの評価はできない。TGICとGPCの組み合わせであれば、非結晶性ポリマーの評価も可能であるが、いまだ一般には普及していない。

以上がポリオレフィンの組成分布解析の概要である。今回取り上げた分析法の一覧を表1にまとめた。いずれの分析も数10~数100mg程度の試料量があれば測定可能である。次項では、組成分布解析に特化したCEFおよびTGICに注目し、いくつかの解析事例を紹介する。

ポリオレフィンの組成分布解析例

1. 事例1: エチレン-プロピレン共重合体 測定例
まず、モデル試料として、組成比の異なるエチレン-プロピレンランダム共重合体6試料(エチレ

表 1 ポリオレフィンの組成分布の分析法一覧

適用範囲	分析法	分析項目	分析時間	備考
結晶性ポリマー 限定	TREF	組成分布	10h	結晶性の違いを利用した組成分布の解析
	CEF		3h	結晶性の違いを利用した組成分布の高速解析
	CFC (TREF-GPC)	分子量-組成分布	15-20h	結晶性の違いを利用した分子量-組成二次元分布解析
非晶性ポリマー および 結晶性ポリマー	SGIC	組成分布	1-2h	相互作用の違いを利用した溶媒グラジエント組成分布解析
	TGIC		3h	相互作用の違いを利用した温度グラジエント組成分布解析
	CFC (TGIC-GPC)	分子量-組成分布	15-20h	相互作用の違いを利用した分子量-組成二次元分布解析

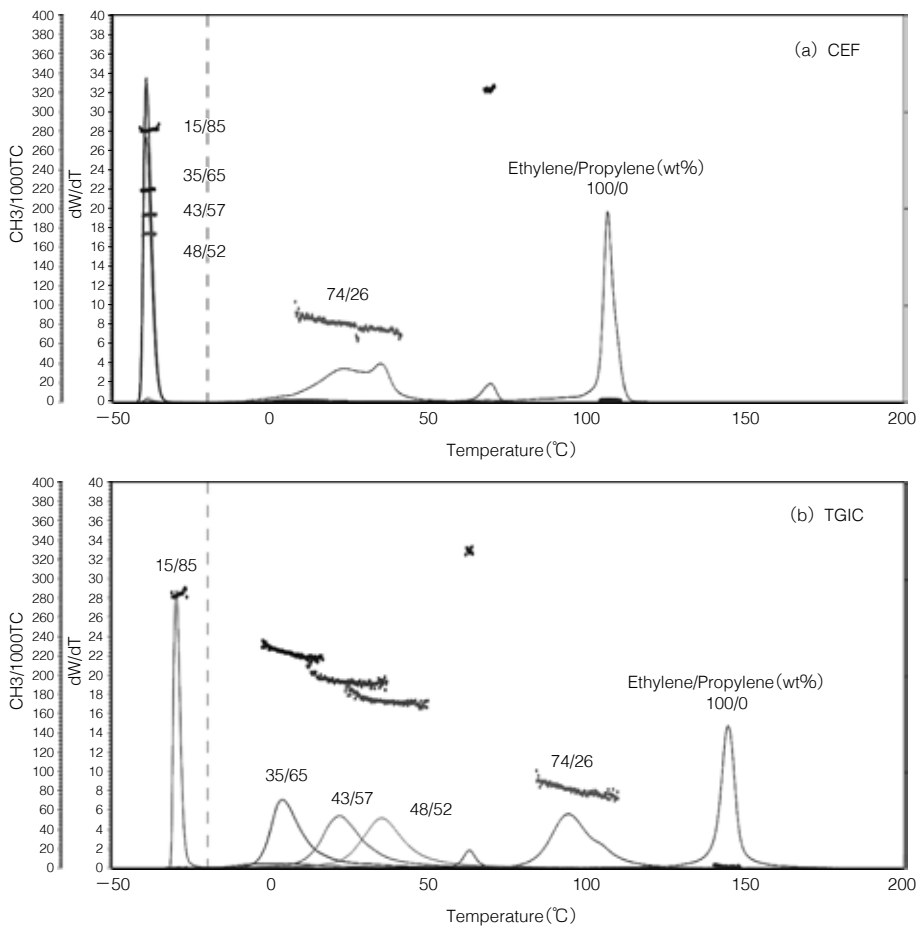


図 3 エチレン-プロピレンランダム共重合体のCEFおよびTGIC測定例

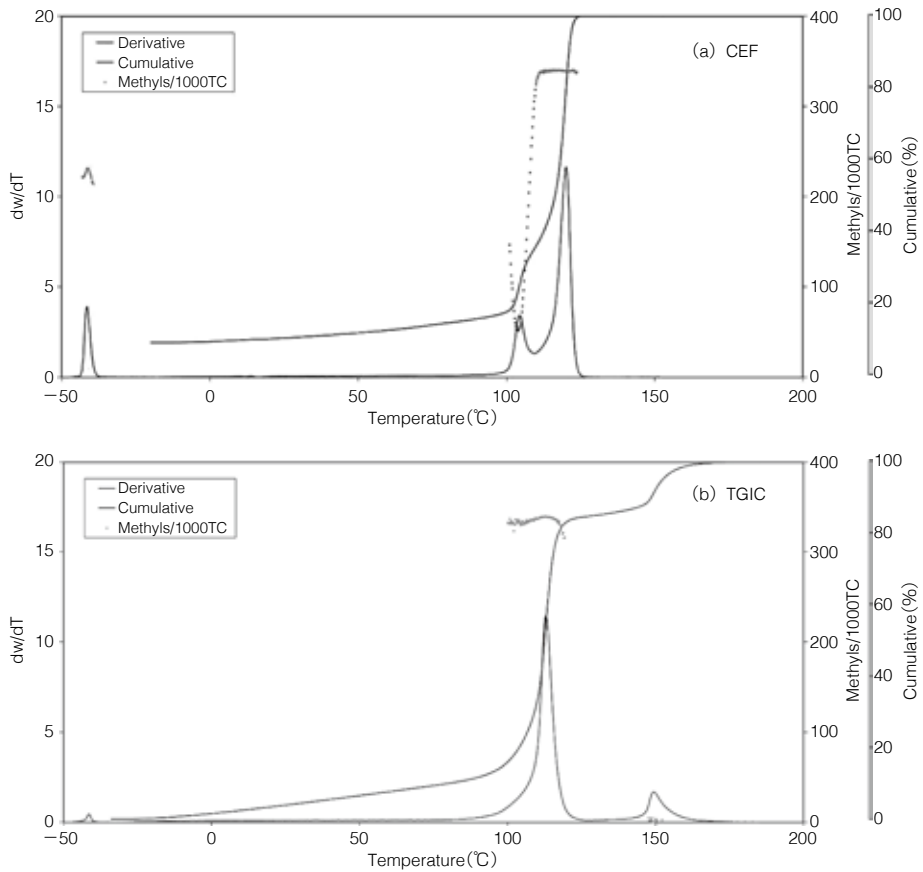


図4 ブロックPPのCEFおよびTGIC測定例

ン含量：15, 35, 43, 48, 74, 100wt%)をCEFおよびTGICにて測定した。その結果を図3に示す。図の横軸は溶出温度、縦軸はIR検出器の応答強度および短鎖分岐度(1000炭素原子あたりの末端メチル数)を表す。なお、 -20°C 以下の成分は、測定開始直後に溶出した成分を表しており、温度表示に意味はない。結晶性の違いを利用するCEFでは、結晶性をもたない組成域(エチレン含量：15, 35, 43, 48wt%)の試料は、測定開始直後に全て溶出してしまい、これらを分離することはできなかった。それに対し、グラファイトカラムとの相互作用の違いを利用するTGICでは、これら結晶性をもたない組成域を含む全ての領域で異なる溶出ピークを示し、組成分離できていることがわかる。TGICでは、エチレン含量の減少に伴い溶出温度が低下する傾向があり、これは相互作用の

程度がエチレン含量に依存していることを意味する。また、TGICはCEFと比較して全体的に溶出温度が高くなっており、これはエチレン系ポリマーがカラムに保持されていることを示す。しかし、プロピレンリッチな組成域で同様の測定を行っても、溶出温度はCEFとほとんど変わらない。この組成域ではカラムに保持されないため、CEFと同様、結晶性の違いによる分離が起こると考えられる。

2. 事例2：ブロックPP測定例

続いて、実材料系として、市販のブロックPPをCEFおよびTGICで測定した結果を図4に示す。本図には溶出曲線や短鎖分岐度に加えて累積重量分率も併記してある。CEFにおいて、 120°C 付近にメインピークが確認されたほか、 $100\sim 110^{\circ}\text{C}$ 付近にサブピークが見られた。そのほか、

測定開始直後には非晶性の成分が10%程度検出された。メインピークはPP由来であることはいうまでもないが、サブピークの帰属は溶出曲線だけでは判断できない。そこで、短鎖分岐度(1000炭素原子あたりの末端メチル数)に注目すると、120℃付近ではPPの理論値(333)にほぼ対応した値になっているが、100~110℃のサブピーク付近では極めて低い値を示していることがわかる。これは、ブロックPP中のPE成分がメインピークと重なっているためと考えられる。なお、非晶成分はエチレン-プロピレン共重合体(EPR)と考えられ、これは短鎖分岐度の結果にも矛盾しない。一方、TGICにおいては、PP由来のメインピークがCEFとほぼ変わらない110~120℃付近で見られた。それに対し、PE由来のサブピークはCEFと比較して40~50℃高い150℃付近に確認された。短鎖分岐がほとんど検出されなかった結果ともよく一致している。このように、TGICではグラフアイトカラムとの相互作用の違いでPPとPEのピークが完全に分離された。しかし、EPR成分は低温領域で徐々に溶出しているためか明瞭なピークが確認されなかった。結晶性をもたないゴム成分の存在を確認するという意味ではCEFの方が適しているといえる。CEFとTGICはそれぞれ目的に応じて使い分ける必要がある。

おわりに

ここでは、樹脂組成が複雑化した高機能材料の組成分布解析法として、主にポリオレフィンを測定対象とする各種の最新クロマト分析技術を紹介した。分析装置はすでに市販化されており、測定操作自体もそう難しいものではない。得られた結果をどのように解析し解釈するかが、樹脂材料を研究開発する上では最も重要となる。CEFおよびTGICから得られる情報量は非常に多く、結果の解釈には常に困難が付きまとう。しかし、われわれには、長年培った樹脂材料の研究ノウハウと膨大なバックデータがあり、総合的に分析・評価できる研究環境もある。このクロマト分析技術も含めた総合力で、われわれはこれからも樹脂材料の研究開発に大きく貢献する。

参考文献

- 1) L. Wild : *Adv. Polym. Sci.* 1990, 98, pp.1~47.
- 2) B. Monrabal, J. Sancho-Tello, N. Mayo, L. Romero : *Macromol. Symp.* 2007, 257, pp.71~79.
- 3) T. Macko, R. Brull, R. G. Alamo, T. Thomann, V. Grumel : *Polymer*, 2009, 50, pp.5443~5544.
- 4) T. Macko, H. Pasch : *Macromolecules*, 2009, 42, pp.6063~6067.
- 5) R. Cong, W. DeGroot, A. Parrott, W. Yau, L. Hazlitt, R. Brown, M. Miller, and Z. Zhou : *Macromol. Symp.* 2012, 312, pp.108~114