

熱分解ガスクロマトグラフィーによるスチレン-アクリル酸エチル-メタクリル酸エチル三元共重合体中の連鎖分布の推定

山口 茂彦[®], 平野 二郎, 磯田 好弘*

(1987 年 9 月 16 日受理)

熱分解ガスクロマトグラフィーによる三元共重合体のモノマーの連鎖分布について検討した。組成の異なる 18 種類のスチレン (St)-アクリル酸エチル (EA)-メタクリル酸エチル (EMA) 三元共重合体をモデル化合物とし、EA のダイアッドの連鎖分布について検討した。 $P_2(\text{EA-EA})/P_1(\text{EA})$ 比を EA の連鎖分布を調べる一つのパラメーターとして考え、パイログラムより、この比を求めることを検討した。モノマーの連鎖分布の違いにより、EA/EMA の組成比を求める際に必要な補正係数、あるいは EA の熱分解生成モノマー/ダイマー比は変化する。しかし、それぞれ単独では $P_2(\text{EA-EA})/P_1(\text{EA})$ 比を一義的に求められない。一方、両者を同時にプロットした三次元プロット図あるいは、両者を独立変数とした重回帰分析では精度良く求められることが分かった。重回帰式を用いて合成法の異なる St-EA-EMA 三元共重合体の連鎖分布の偏りの違いを検討した。

1 緒 言

熱分解ガスクロマトグラフィー (PyGC) は、高分子化合物の構成モノマーの同定、定量及び微細構造の推定に広く用いられている手法である¹⁾²⁾。しかし、これまでの報告は構成モノマーの種類が 2 成分の場合がほとんどで多成分系に関する報告は少ない³⁾。

著者らは、先に塗料などに利用されるスチレン-アクリル酸エステル-メタクリル酸エステル三元共重合体の組成分析について報告した⁴⁾。このとき、アクリル酸エステル/メタクリル酸エステルの熱分解組成比は、アクリル酸エステルの結合状態によって変化し、アクリル酸エステルの熱分解生成モノマー/ダイマー比も同様に変化することから、組成比を求めるために必要な補正係数をモノマー/ダイマー比を利用して求めることを提案した。

本報告では、スチレン (St)-アクリル酸エチル (EA)-メタクリル酸エチル (EMA) 三元共重合体をモデル化合物とし、モノマーの連鎖分布を推測することを検討した。

アクリル酸エステルの熱分解挙動は、結合状態によ

て大きく変化する⁴⁾。この事実に着目し、本実験では EA の結合状態を推測することとした。 $P_2(\text{EA-EA})$ を EA ダイアッドの濃度、 $P_1(\text{EA})$ を EA のモル組成、 $P_{\text{EA-EA}}$ を EA-EA 結合が形成される確率としたとき、 $P_2(\text{EA-EA}) = P_1(\text{EA}) \times P_{\text{EA-EA}}$ の関係が成り立つ。すべての各モノマーの反応性比が 1 であるとき $P_{\text{EA-EA}} = P_1(\text{EA})$ となり、 $P_2(\text{EA-EA}) = P_1(\text{EA}) \times P_1(\text{EA})$ の関係が成り立つ。従って、 $P_2(\text{EA-EA})/P_1(\text{EA})$ 比をパラメーターとし、各モノマーの反応性比が 1 であるときの値である $P_1(\text{EA})$ と比較したとき、重合時の実際の EA の連鎖分布の偏りを調べることができる。本報告では、パイログラム上のピークの面積比より $P_2(\text{EA-EA})/P_1(\text{EA})$ 比を求めた。更に合成法の異なる 5 種類の St-EA-EMA 三元共重合体の EA の連鎖分布の偏りを分析したので報告する。

2 実 験

2.1 試 料

標準試料 18 種は既報⁴⁾と同様にモノマー混合溶液に重合開始剤を 1 時間で滴下して合成した。Table 1 に試料の組成及び EA ダイアッドの理論式による連鎖分布を示す。連鎖分布は、仕込みモノマーの 1 モル % ごとにポリマーが、Mayo-Lewis の式にて、生成すると考

* 日本油脂(株)筑波研究所: 300-26 茨城県つくば市東光台-5-10

Table 1 Samples

No.	Composition (mol%)			Diad distribution			R	Observed	
	St	EA	EMA	$P_2(\text{EA-St})$	$P_2(\text{EA-EA})$	$P_2(\text{EA-EMA})$		C. F.	M/D
1	10.0	10.0	80.0	0.01	0.01	0.08	0.10	1.6	35.8
2	10.0	30.0	60.0	0.02	0.09	0.18	0.30	2.2	15.6
3	11.3	60.9	27.8	0.06	0.38	0.17	0.62	2.8	3.3
4	10.0	80.0	10.0	0.08	0.64	0.08	0.80	4.0	2.1
5	20.2	59.5	20.3	0.12	0.37	0.11	0.62	3.0	5.1
6	20.0	40.0	40.0	0.07	0.17	0.16	0.43	2.4	8.3
7	20.0	20.0	60.0	0.03	0.04	0.12	0.20	2.1	23.5
8	30.0	10.0	60.0	0.03	0.01	0.06	0.10	1.8	—
9	30.0	30.0	40.0	0.09	0.10	0.11	0.33	2.3	12.8
10	32.8	49.9	27.3	0.14	0.17	0.09	0.43	2.5	7.4
11	32.9	58.8	8.2	0.22	0.33	0.04	0.56	3.8	3.9
12	40.0	20.0	40.0	0.08	0.05	0.07	0.25	2.2	22.7
13	40.0	30.0	30.0	0.13	0.10	0.07	0.33	2.1	15.6
14	40.2	39.4	20.4	0.18	0.16	0.06	0.41	2.9	9.5
15	60.2	7.9	31.9	0.06	0.01	0.01	0.13	1.6	—
16	60.6	19.3	20.1	0.15	0.03	0.02	0.10	2.2	—
17	60.0	30.0	10.0	0.22	0.06	0.02	0.07	2.7	—
18	78.9	10.6	10.5	0.10	0	0	0	2.9	—

Diad distribution : Theoretical values calculated according to the Mayo-Lewis equation in every 1 mol% conversion of the polymerization process. $R = P_2(\text{EA-EA})/P_1(\text{EA})$; C. F. : Correction factor for EA/EMA ratio analysis; M/D : EA monomer/dimer ratio in the pyrolytic products; — : EA monomer/dimer ratio can not be obtained owing to the small amount of EA dimer product

え、繰り返し計算により求めた。このとき、各モノマーの反応性比は、 Q 値 (モノマーの反応性に比例), e 値 (電荷を示す量) の文献値⁹⁾ (St : $Q=1.0$, $e=-0.8$; EA : $Q=0.52$, $e=0.22$; EMA : $Q=0.73$, $e=0.52$) より計算して求めた。

又、St/EA/EMA=20/60/20 (モル%) の試料を St と EMA とのモノマー混合溶液中に、EA と重合開始剤との混合溶液を 15, 30, 45, 60 分間で滴下し連鎖分布の異なる試料を合成した。

試料は、溶液状態で高周波誘導加熱装置用ホイルにサンプリング (試料として 0.1 mg 以下) し、溶剤のキシレンを揮散させた後、分析に供した。

2.2 装置と測定条件

高周波誘導加熱装置 (日本分析工業製, JHP-2 型) をガスクロマトグラフ (日立製作所製, 163 型) に接続し、熱分解温度 590 °C でパイログラムを測定した。パイログラムのピーク面積は積分計 (島津製作所製, C-R1A 型) より求めた。カラム液相は 10% の Silar 10C (ステンレス鋼カラム, 2 m×3 mm i. d.) で 50 °C から 220 °C まで 5 °C/min で昇温した。PyGC の他の条件は既報⁴⁾ と同じである。

3 結果及び考察

既報⁴⁾で St-EA-EMA 三元共重合体の連鎖分布の違

いにより、EA/EMA の組成比を求めるために必要な補正係数及び EA の熱分解生成モノマー/ダイマー比が変化することを述べた。ここで、補正係数とは、

$$\text{組成モノマー比} = \text{補正係数} \times \text{熱分解生成モノマー比} \quad (1)$$

で定義される。

そこで、Fig. 1 に Table 1 の試料について $P_2(\text{EA-EA})/P_1(\text{EA})$ 比の理論値と式(1)の補正係数との関係、又、Fig. 2 に $P_2(\text{EA-EA})/P_1(\text{EA})$ 比と EA の熱分解生成モノマー/ダイマー比との関係を調べた。

$P_2(\text{EA-EA})/P_1(\text{EA})$ 比の変化により、補正係数及び熱分解生成モノマー/ダイマー比が変化していることが分かる。しかし、Fig. 1, 2 ともプロット点のばらつきが大きく (相関係数: $r=0.73$ と 0.90)、補正係数あるいは熱分解生成モノマー/ダイマー比より一義的に、 $P_2(\text{EA-EA})/P_1(\text{EA})$ 比を求めることは難しいと思われる。この理由として、 $P_2(\text{EA-EA})$ 以外の EA の関係するダイアッドである $P_2(\text{EA-EMA})$ 及び $P_2(\text{EA-St})$ について、Fig. 1, 2 では考慮していない点が考えられる。

3.2 三次元プロット図を用いた推定

Fig. 1, 2 の結果より、 $P_2(\text{EA-EA})/P_1(\text{EA})$ 比を求める際、 $P_2(\text{EA-EMA})$, $P_2(\text{EA-St})$ ダイアッドの濃度

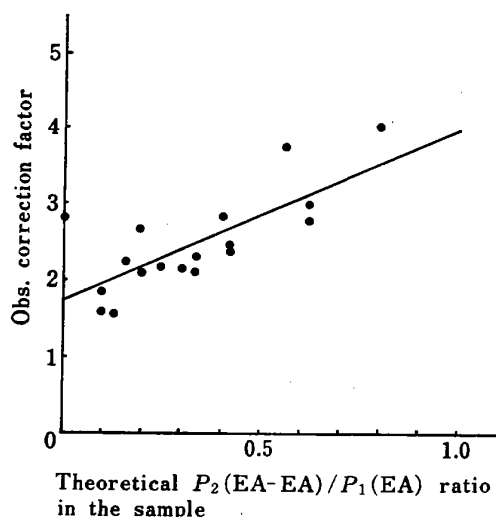


Fig. 1 Relationship between the correction factors for the compositional ethyl acrylate (EA)/ethyl methacrylate (EMA) ratio analysis and the theoretical concentration ratio of $P_2(\text{EA-EA})/P_1(\text{EA})$ in the sample

$R=0.73$

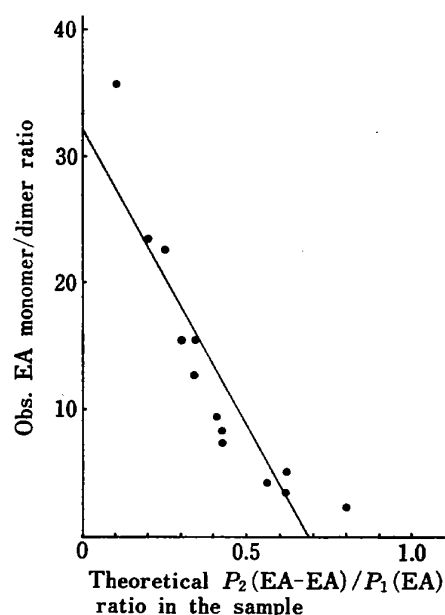


Fig. 2 Relationship between the ratio of related EA monomer/dimer ratio in the pyrolytic products and the theoretical concentration ratio of $P_2(\text{EA-EA})/P_1(\text{EA})$ in the sample

$R=0.90$

を考慮する必要がある。そこで、以下のことを考えた。
ダイアッドの濃度には下記の関係が考えられる。

$$P_1(\text{EA}) = P_2(\text{EA-St}) + P_2(\text{EA-EA}) + P_2(\text{EA-EMA}) \quad (2)$$

$$\text{補正係数} = f_1\{P_2(\text{EA-St}), P_2(\text{EA-EA}), P_2(\text{EA-EMA})\} \quad (3)$$

熱分解生成モノマー/ダイマー比

$$= f_2\{P_2(\text{EA-St}), P_2(\text{EA-EA}), P_2(\text{EA-EMA})\} \quad (4)$$

$f(a, b, c)$ は, a, b, c を変数とした関数である。

三元方程式の解は三つの独立した方程式より求められることから, $P_1(\text{EA})$, 補正係数, 熱分解生成モノマー/ダイマー比の値が既知のとき, $P_2(\text{EA-St})$, $P_2(\text{EA-EA})$, $P_2(\text{EA-EMA})$ の各変数の濃度を求められる可能性がある。従って, 補正係数, 熱分解生成モノマー/ダイマー比を実測したとき一義的に $P_2(\text{EA-EA})/P_1(\text{EA})$ 比を求められるかもしれない。そこで, Fig. 3 に補正係数, 熱分解生成モノマー/ダイマー比と $P_2(\text{EA-EA})/P_1(\text{EA})$ 比との三次元的な関係を示した。 $P_2(\text{EA-EA})/P_1(\text{EA})$ 比は補正係数が大きくなるとき, 更に熱分解生成モノマー/ダイマー比が小さくなるときに, 大きくなり, 補正係数と熱分解生成モノマー/ダイマー比より一義的に求められることが分かった。

又, 重回帰分析により

$$\begin{aligned} P_2(\text{EA-EA})/P_1(\text{EA}) \text{ 比} \\ = 0.13 \times (\text{補正係数}) - 0.01 \times (\text{熱分解生成} \\ \text{モノマー/ダイマー比}) + 0.21 \quad (5) \end{aligned}$$

の関係が求められた。

Fig. 4 に, 式(5) で求めた推定値と実際の値との関

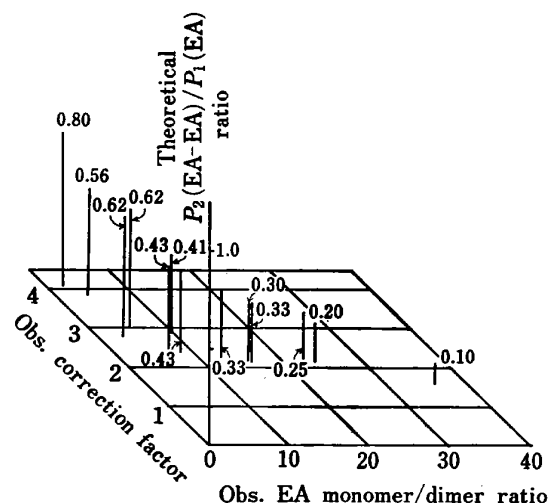


Fig. 3 Three dimensional plots between correction factor for EA/EMA ratio, EA monomer/dimer ratio and theoretical $P_2(\text{EA-EA})/P_1(\text{EA})$ ratio
Numerical value is $P_2(\text{EA-EA})/P_1(\text{EA})$ ratio.

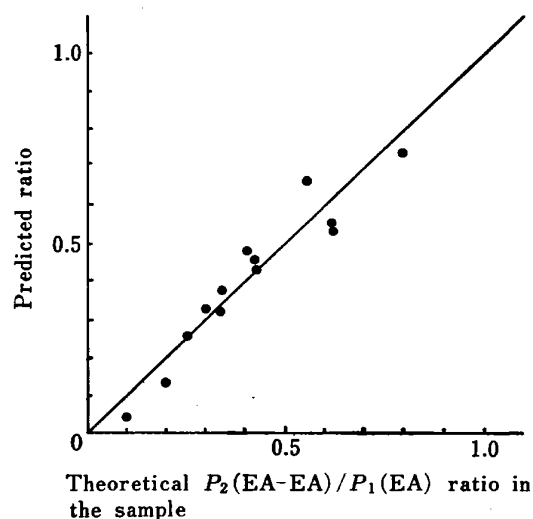


Fig. 4 The relationship between theoretical concentration ratio of $P_2(\text{EA-EA})/P_1(\text{EA})$ in the sample and the predicted ratio by the multiple regression analysis
 $R=0.95$

係を示す。式(5)より、 $P_2(\text{EA-EA})/P_1(\text{EA})$ 比を求めることができることが分かる。

3.3 EAの連鎖分布の偏りの分析

St/EA/EMA比が20/60/20(モル比)の試料について、EAの添加時間と試料中のEAの連鎖分布の偏りの関係を調べた。共重合の理論⁴⁾では、添加時間が長くなると、 $P_2(\text{EA-EA})/P_1(\text{EA})$ 比が大きくなることが考えられる。Fig. 5に、EAの添加時間と補正係数、Fig. 6に、熱分解生成モノマー/ダイマー比との関係を示す。添加時間により補正係数及び熱分解生成モノマー/ダイマー比が変化し、連鎖分布が変化していること

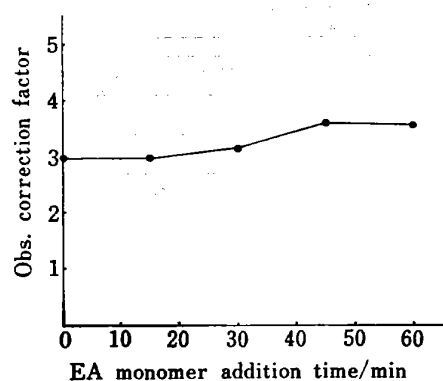


Fig. 5 The variation of correction factor for compositional EA/EMA ratio analysis with the EA monomer addition time

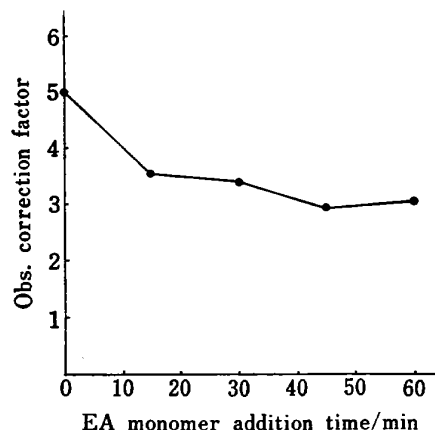


Fig. 6 The variation of EA monomer/dimer ratio in the pyrolytic products with the EA monomer addition time

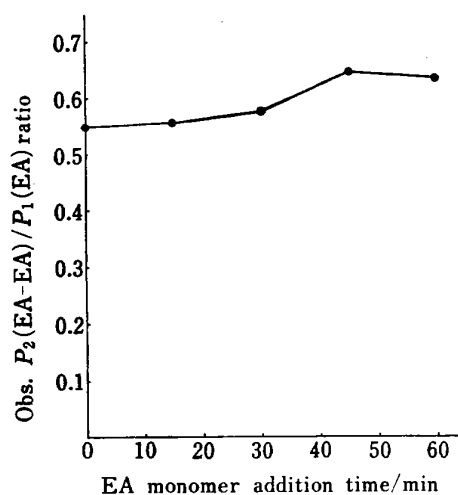


Fig. 7 The variation of the predicted $P_2(\text{EA-EA})/P_1(\text{EA})$ ratio by the multiple regression analysis with the EA monomer addition time

が分かる。Fig. 7は式(5)により求めた $P_2(\text{EA-EA})/P_1(\text{EA})$ 比の変化である。Fig. 7より、添加時間が長くなるほど、 $P_2(\text{EA-EA})/P_1(\text{EA})$ 比が増加し、EAモノマーのブロック性が増し、連鎖分布に偏りが生じてくることが分かる。

文 献

- 1) 柘植 新：分析化学，**35**，417 (1986)。
- 2) S. Yamaguchi, J. Hirano, Y. Isoda : *Polymer J.*, **17**, 1105 (1985)。
- 3) 山口茂彦，平野二郎，磯田好弘：分析化学，**35**，941 (1986)。
- 4) 山口茂彦，横山伸一：分析化学，**34**，539 (1985)。
- 5) J. Brandrup, E. H. Immergut : "*Polymer Handbook*", 2nd Ed., p. 1 (1975), (John Wiley &

Sons, Inc., New York).

- 6) 高分子学会編: “共重合 1”, p. 387 (1975), (培風館).

☆

Pyrolysis gas chromatographic evaluation of sequence distributions in styrene-ethyl acrylate-ethyl methacrylate terpolymer. Shigehiko YAMAGUCHI, Jiro HIRANO and Yoshihiro ISODA (Nippon Oil & Fats Co., Tsukuba Research Laboratory, 5-10, Tokodai, Tsukuba-shi, Ibaraki 300-26)

Sequence distributions of styrene(St)-ethyl acrylate(EA)-ethyl methacrylate(EMA) terpolymer were evaluated. Pyrolysis was performed at 590 °C using a Curie point pyrolyzer. A parameter $P_2(\text{EA-EA})/P_1(\text{EA})$ ratio, where $P_2(\text{EA-EA})$ was EA-EA diad and $P_1(\text{EA})$ was EA monomer concentration, was applied to evaluate the sequence distribution of EA monomer units. $P_2(\text{EA-EA})/P_1(\text{EA})$ ratio could not be obtained by the correction factors for EA/EMA ratio analysis and the

EA monomer/dimer ratio in the pyrolytic products, respectively. But, by three dimensional plots between correction factor, EA monomer/dimer ratio and $P_2(\text{EA-EA})/P_1(\text{EA})$ ratio, $P_2(\text{EA-EA})/P_1(\text{EA})$ ratio could be obtained, and also could be calculated by the multiple regression analysis from the correction factor and EA monomer/dimer ratio. Furthermore, the sequence distributions in St-EA-EMA terpolymers {St/EA/EMA = 20/60/20(mole ratio)} synthesized in other ways were evaluated. Then the $P_2(\text{EA-EA})/P_1(\text{EA})$ ratio varied with EA monomer addition time and the block of EA monomer units in the polymer increased as EA monomer addition time was longer.

(Received September 16, 1987)

Keyword phrases

sequence distributions in terpolymers; styrene-ethyl acrylate-ethyl methacrylate terpolymers; pyrolysis GC; Curie point pyrolyzer.