Py-GC法によるブレンドゴムの組成分析における分離条件の分析精度への影響

[背景] Py-GC法は、各種ブレンドポリマーの迅速かつ簡便な組成分析手法として有効である[1)]。しかし、ここで得られるパイログラム上には、組成分析に用いる各構成単位のモノマー以外に、種々の副生成物のピークが観測されるため、しばしば各モノマー成分のピークと重なり合い、分析精度の低下の原因となる。 例えば、ポリブタジエン（PB）ーポリイソプレン（PI）ーポリスチレン（PS）の三元で構成されるブレンドゴムのパイログラムでは、分析条件によっては、PBのモノマーであるブタジエンと、PIの副熱分解生成物であるイソブテンのピークが分離されない場合がある。ここでは、その分析精度への影響について調べた。

[方法] Py-GCシステムは、GCのスプリット／スプリットレス注入口に直結した、ダブルショット・パイロライザー® をキャピラリー分離カラムを介して、FIDに接続して用いた。 GC分離条件には、ISO7270で推奨される条件（条件A）と、イソブテンとブタジエンを分離するために検討した条件（条件B）を用い、組成比の異なる3点の標準試料から作成した検量線から未知試料の組成比を求めた。

[結果] 条件Aによって測定したPB-PI-PSブレンドゴムのパイログラム例を図1に、条件Bで測定したパイログラム例を図2に示す。いずれのパイログラム上にも各構成ポリマーのモノマーであるブタジエン（BD）、イソプレン（IP）およびスチレン（ST）が主ピークとして観測されるが、条件Aで測定したパイログラムでは、イソブテン（IB）とBDのピークがほとんど分離されておらず、垂直分割によって積分し、各々のピーク面積を求めることが困難である。 そのため、組成比の算出に際しては、二つのピークの合算値をBDのピーク面積値として用いることになる。 これに対し、条件Bで測定したパイログラムでは、イソブテンとブタジエンが、かなりの程度分離されているために、垂直分割して、各々のピーク面積を求めた。 それぞれの条件を用いて求めた、未知試料の仕込み組成比と、測定組成比を表1に示す。 条件Aによる測定結果でも、ある程度の精度で組成比が求められているが、PBに関しては、-0.8wt.%と大きな負の誤差を示している。一方、条件Bによる定量値は、最大の誤差が生じているPSに関しても、+0.2wt.%であり、いずれの場合についても、より精度の高い定量値が得られている。

表1. 未知試料Dの定量値と仕込み組成比（wt. %）

	PB	PI	PS
仕込み組成比	37.2	25.0	37.8
条件Aによる測定組成比	36.4	25.2	38.4
（誤差）	(-0.8)	(+0.2)	(+0.6)
条件Bによる測定組成比	37.1	24.9	38.0
（誤差）	(-0.1)	(-0.1)	(+0.2)

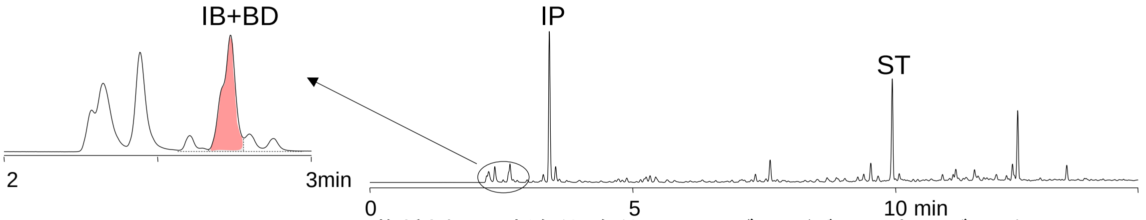

図1. ISO7270で推奨される分析条件（条件A）によるブレンドゴムのパイログラム例

熱分解温度: 550ºC, 検出器: FID, 分離カラム: Ultra ALLOY+-5（5%ジフェニル95%ジメチルポリシロキサン）長さ 30m, 内径 0.25mm, 膜厚 1.0µm
GCオーブン温度: 50ºC (2min hold) – 280ºC (10ºC/min), 注入口圧力: 175kPa, スプリット比: 1/60, 試料量: 約200µg

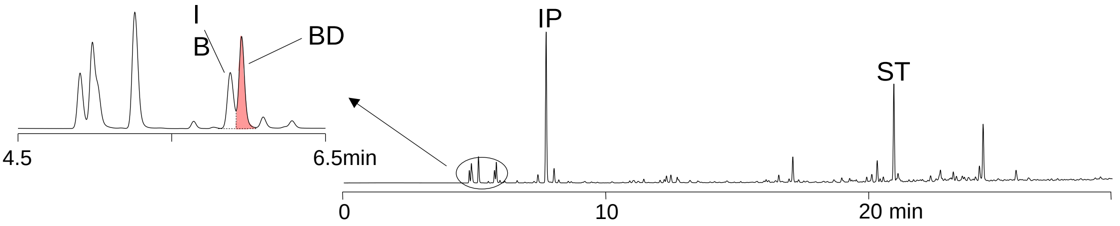

図2. 新たに検討した分析条件（条件B）によるブレンドゴムのパイログラム例

分離カラム: Ultra ALLOY+-5（5%ジフェニル95%ジメチルポリシロキサン）長さ 60m, 内径 0.25mm, 膜厚 1.0µm
GCオーブン温度: 50ºC (7min hold) – 280ºC (10ºC/min), その他の条件は図1と同じ

Keywords : ブレンドゴム, 組成分析, ブタジエン, イソプレン, スチレン

使用製品： 多機能パイロライザー, UA-5

応用分野： ゴム業界

関連テクニカルノート： PYA-047

お問い合わせは、FAXまたはウェブサイトの問い合わせフォームをご利用ください。

研究開発・製造 **フロンティア・ラボ株式会社**
Tel: 024-935-5100 Fax: 024-935-5102
http://www.frontier-lab.com/

®: フロンティア・ラボ株式会社の登録商標