樹脂材料の分析・評価技術の飛躍的進化 ～構造と物性，添加剤分析～

山之上 巧*

1. はじめに

近年、樹脂材料の多様化が急速に進み、プラスチック製品は今や我々の生活にはなくてはならない存在となっている。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、自動車、医療、家電、住宅、日用品、食品包装に至るまで、その用途は多岐にわたる。樹脂材料は、コスト、軽量化、成形性、デザイン性の面で優れており、あらゆる分野で従来の金属材料からの置き換えが進んでいる。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。

樹脂材料の研究・開発において、実際に試作した製品が思惑通りの構造や物性となっているか、分析による確認作業は避けては通れない。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に対応可能な分析・評価技術を開発することが、我々、分析技術者に課せられた使命でもある。

本稿では、主としてポリオレフィンを対象とした、樹脂材料の構造と物性、添加剤分析について、これらの関係性や最近の技術動向も交えて紹介する。

2. 高分子の分子構造と諸物性との関係

一般に、高分子の分子構造と諸物性との間には密接な関係があり、ポリマー種が同じであっても、分子構造の違いが樹脂の成形加工特性や成形品の性能をも左右する。ポリオレフィンを例にこの関係を示した模式図を図1に示す。まず、成形性に最も大きく影響を与える因子として分子量がある。言うまでもないが、分子量が高くなれば溶融粘度

・一般に、高分子材料の分子構造と諸物性との間には密接な関係があり、分子構造の違いが樹脂の成形加工特性や成形品の性能をも左右する。

図1 高分子の分子構造と諸物性との関係

も高くなり、成形性は変化する。また、分子量の分布の広さや分布が単峰性か多峰性かによってもレオロジー特性は変わってくる。長鎖分岐もまた成形性に大きく影響を与え、特に、ブロー成形、フィルム成形、発泡成形など、伸長流動が支配的な成形に深く関わっている。短鎖分岐・組成分布は、もちろん成形性にも関わりはあるが、それに加えて、結晶性、透明性、強度、弾性率など、得られた成形品の性能に大きく影響する。実際には、樹脂材料が単独で利用されることは少なく、性質の異なる複数の樹脂を混合あるいは複合化するなどして、目的に応じた物性を実現する。さらに、多くの樹脂には各種添加剤が配合され、改質あるいは新たな機能が付与される。このようにして、樹脂材料の言わば“潜在能力”が決まることになる。このため、いわゆる“重合屋”は、分子設計・触媒開発を行うことで一次構造を制御し、如何にして潜在能力の高い樹脂材料を作るかに力を注ぎ、“成形屋”は、金型・スクリュー等の設計・選択、添加剤を含めた樹脂の配合比率、成形温度・成形速度といった諸条件を検討することで高次構造を制御し、如何にして樹脂材料の潜在能力を引き出すかに神経を集中させる。樹脂材料の分析・評価技術は、これら双方の立場において重要な役割を担っている。

3. 樹脂材料の分析・評価技術

3.1 概要

ポリオレフィンをはじめとする樹脂材料の代表的な分析・評価技術を表1にまとめた。樹脂材料を分析するにあ

Evolution of Analytical Techniques for Resin Materials :
Molecular Structure, Physical Properties, and Additive Analysis

* Yamanoue, Takumi

(株)三井化学分析センター 構造解析研究部 解析2グループ

袖ヶ浦市長浦 580-32 (〒299-0265)

Takumi.Yamanoue@mitsuichemicals.com

2019.10.7 受理

表1 樹脂材料の代表的な分析・評価技術

分析領域	分析法	備考
一次構造	IR	樹脂の特定、一次構造の把握
	NMR	一次構造の詳細解析
組成分布	GPC	分子量分布の解析
	TREF, CEF	結晶性の違いを利用した組成分布の解析
	TGIC	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	分子量-組成二次元分布解析
溶融物性 (レオロジー特性)	動的粘弾性	線形レオロジー
	一軸伸長粘度	非線形レオロジー
添加剤	FD-MS	添加剤の定性分析
	GC/MS, LC/MS	添加剤の定性分析
	LC, GC, ICP	添加剤の定量分析

たり、まずはある程度の樹脂の素性を知る必要がある。多くの場合、赤外分光法 (IR) により樹脂の特定が可能であり、混合組成物である場合でも、おおまかな構成成分の候補は絞り込むことができる。だが、より詳細な一次構造解析を行うためには、核磁気共鳴法 (NMR) を用いる必要がある。詳細は後ほど解説する。これらの分光学的手法は樹脂全体の平均組成を知るには極めて有用であるが、複数の成分から構成された樹脂組成物の配合比の情報までは得られない。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。そこで我々は、ポリオレフィンの各種クロマト分析技術を提案する。組成分布の評価法として古くから用いられ、近年目覚ましい進化を遂げている。また、溶融物性 (レオロジー特性) を評価する手法としては、キャピラリー型や回転型の各種レオメーターが一般的であるが、特に成形性に関連が深いとされる一軸伸長粘度を比較的簡単に測定できる手法が近年登場したので紹介する。最後に、樹脂材料中の添加剤分析について、前処理から定性・定量までの一連の流れを解説する。

3.2 一次構造解析 (NMR)

NMR¹⁾はポリマーの一次構造を知るための最も強力なツールである。ポリマー種の同定はもちろん、共重合体のコモノマー種の同定および定量、コモノマーの連鎖分布、立体規則性 (iso/syn/ata), 異種結合 (Head-Head/Tail-Tail), 部分構造 (分岐, 末端, 二重結合), 変性構造など、得られる情報は多い。

中でも連鎖構造や立体規則性, 異種結合は, NMR でき評価ができない。¹³C-NMR による連鎖構造解析の一例を図2に示す。図2(a)にエチレン (E)/プロピレン (P) 共重合体の¹³C-NMR スペクトルを帰属と共に示した。二つのギリシャ文字で表したシグナルは主鎖メチレン炭素に帰属され、当該メチレンの両隣に存在する分岐の位置を示している。例えばααシグナルはP-P連鎖に由来するメチレン、ββシグナルはP-E連鎖中に存在するメチレン、というように、どのような連鎖構造が存在するかが容易に分かる。図2(b)に示す数式に、各シグナルの積分強度を当

図2 エチレン/プロピレン共重合体の¹³C-NMR 測定

てはめれば、モノマー2連子および3連子の各組成を算出することができる。また、求めた2連子組成とそこから導かれるモノマー組成を用いると、ランダム性 (ブロック, ランダム, 交互) の指標を表すパラメータが求まる。その他にも、モノマー反応性比 r_1r_2 やモノマー平均連鎖長 L_n , 同一モノマーからなる連鎖の数 R (run number) など、連鎖分布を用いて多様な重合パラメータを算出することが可能である。これらのパラメータから共重合反応を詳細に理解でき、ポリマー設計者がポリマーの一次構造を自在にコントロールし、狙い通りの物性を発現するための大きな助けとなっている。

また、NMRの分析技術はハード的にも飛躍的に向上してきている。近年登場したクライオプローブは、検出コイル・プリアンプを極低温に冷却して熱ノイズを低減させることで、従来プローブよりも3~4倍感度が高くなった。これは、約1/16の積算回数で同等のデータが得られることを意味する。これにより、従来は長時間を要した¹³C-NMRの測定時間が大幅に短縮され、¹H-NMRのような手軽さも感じられるようになった。また、これまではノイズに埋もれ検出されなかった極微量の立体規則性エラーや異種結合を検出し、さらにはINADEQUATE (Incredible Natural Abundance Double QUAntum Transfer Experiment; ¹³C-¹³C直接結合を検出) 法のような超低感度測定が数日間で可能となったことも大きな進歩である。このように、NMRはより短時間で詳細な微細構造解析が可能なツールとなってきている。

3.3 組成分布解析 (高温液体クロマトグラフィー)

樹脂組成物の配合比・組成分布の評価には、クロマト分析技術が威力を発揮する。樹脂材料のクロマトグラフィーで最も一般的なのは、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) であり、分子量分布の評価法として良く知られる。通常、GPCには示差屈折率 (RI) 検出器が使用されるが、光散乱検出器あるいは粘度検出器を組み合わせて、長鎖分岐の評価も可能となる。また、近年登場した高感度の赤外 (IR) 検出器により、短鎖分岐の分子量依存性も比較的容易に評価できるようになった。一方、ポリオレフィンの組成分布の評価法としては、昇温溶出分別法 (TREF)²⁾

が古くから用いられてきた。だが、近年は、測定時間が短縮されてより進化した結晶化溶出分別法 (CEF)³⁾が主流になりつつある。グラファイトカーボンとの相互作用の違いを利用した高温液体クロマトグラフィー (高温 LC)^{4),5)}は、結晶性を持たないポリオレフィンの組成分布も評価できる新たな手法である。特に、カラム温度を連続的に変化させて測定する温度グラジエント法 (TGIC)⁶⁾は、CEFとは相補的な関係にあり、両手法を組み合わせることで、より複雑な組成を有する樹脂材料の評価が可能となる。さらに、これら組成分布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ィー (CFC) は、分子量-組成二次元分布解析が可能であり、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有効である。

PP コンパウンドの組成分布解析の例として、CEF および TGIC の測定結果を図 3 に示す。それぞれ、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。また、フィラー等の移動相 (ODCB) に不溶な成分は、事前にろ過して取り除く。まず、CEF において、 120°C 付近にメインピークが確認されたほか、 $0\sim 60^{\circ}\text{C}$ および $100\sim 110^{\circ}\text{C}$ 付近にサブピークがみられた。そのほか、測定開始直後に非晶性の溶出成分が確認された。一方、TGIC においては、同じく $110\sim 120^{\circ}\text{C}$ 付近にメインピークが確認され、 $-10\sim 40^{\circ}\text{C}$ および $150\sim 160^{\circ}\text{C}$ 付近にサブピークがみられた。CEF と TGIC を比較すると、メインピークはほぼ同じ温度で溶出しており、①PP 由来であることは言うまでもない。だが、各サブピークは TGIC ではより高温側へシフトしており、それ

ぞれがグラファイトカーボンと相互作用のあるエチレン系のポリマーと推定される。溶出温度と短鎖分岐度より、最も高温域で確認されたサブピークは②PE と帰属できるが、残り 2 成分は CEF, TGIC の結果だけでは判断できない。IR, NMR 等により得られる組成情報を基に総合的に解析することで、後添加の③EOR および④EPR と帰属することができた。ブロック PP 由来の重合ゴムの場合、通常このような溶出パターンは示さない。そのほか、TGIC 測定開始直後において僅かに確認された成分は、⑤ローポリマーや添加剤などとみられる。これら各成分は、ピーク面積からおおよその存在比率 (wt%) を見積もることができる。このようなクロマト分析技術の目覚ましい進化により、従来では困難であった複雑な組成を有する樹脂材料の組成分布解析が可能となってきた。

3.4 溶融物性 (レオロジー特性)

樹脂の成形加工性を議論する上でレオロジー特性は欠かせない。回転型レオメーターを用いた溶融体の動的粘弾性測定は、測定温度を一定とし周波数を段階的に変えながら測定する周波数分散が一般的である。いくつかの温度水準で測定して、いわゆる時間-温度換算則を適用しマスターカーブを作成することで、目的の温度・速度での成形可否を判断したり、粘度を予測したりと、様々な場面で活用できる。このような微小変形での線形レオロジーは、せん断や伸長などの変形モードには依存しない。しかし、材料を大変形させる非線形レオロジーの領域になると、変形モードによって特性は大きく異なってくる。中でも、一軸伸長粘度は、ブロー成形、フィルム成形、発泡成形などの成形性に密接に関係する重要な基礎物性のひとつである。しかし、以前は伸長粘度を測定できる装置がごく一部に限られ

図 3 PP コンパウンドの CEF および TGIC 測定

ており、一般にはほとんど普及してこなかった。だが、近年は回転型レオメーターを用いた簡便な測定方法が登場し、伸長粘度を活用した研究・開発がより身近なものとなってきている⁷⁾。その測定法の模式図を図4(a)に示す。専用の治具（ジオメトリー）に短冊状に切り出したシートを挟み、ロール状になっている両端を回転させることでシートを巻き取り伸長する。このとき、測定温度とロールの回転速度は一定とし、巻き取り時の応力を測定することで伸長粘度を得る。測定例として、長鎖分岐度の異なるポリエチレンの測定結果を図4(b)に示す。横軸は測定時間、縦軸は伸長粘度を表す。直鎖状のポリエチレンでは、伸長粘度は時間によらずほぼ一定であり、粘度の上昇はほとんどみられなかった。それに対し、長鎖分岐を有するポリエチレンでは、ある時間が経過したところでひずみ硬化と呼ばれる急激な粘度上昇がみられた。これは、伸長過程において、直鎖状ポリマーでは分子鎖の絡み合いがほぐれてしまうのに対し、長鎖分岐ポリマーでは絡み合いを維持し分岐鎖が応力伝達を担うためと考えられる。このようなひずみ硬化性を示す樹脂は、ブロー成形などの伸長流動を伴う成形の成形性が良好となることが知られている。伸長粘度やひずみ硬化性に影響を与える因子としては、長鎖分岐のほか高分子量成分の存在やフィラーの有無・種類などがある。

(a) 測定方法

(b) 測定例

図4 一軸伸長粘度の測定方法とポリエチレンの伸長粘度測定例

抽出方法には、溶解再沈殿法、ソックスレー法、高周波法などがあり、ポリエチレンやポリプロピレンをはじめとするポリオレフィン系樹脂はソックスレー法や高周波法により抽出する。この場合、あらかじめ凍結粉碎などにより樹脂を微細化して抽出効率をあげる工夫が必要である。

添加剤は抽出液中に混合物として存在するため、クロマトグラフィーによる分離分析が必須であるが、それらに先立ち電界脱離質量分析 (FD-MS) を行えば検出イオンよりあらかじめ添加剤を推定することが可能である。FD-MS

3.5 添加剤分析

多くの樹脂に配合されている添加剤は、樹脂材料の改質に大きく寄与している。添加剤分析^{8),9)}もまた樹脂材料を評価する上で必須の分析手段である。添加剤分析のおおまかな流れを図5(a)に示す。添加剤分析は、基質樹脂から添加剤成分を抽出する前処理工程と抽出液中の添加剤成分を定性および定量する工程に分けられる。各工程は樹脂や添加剤の種類に応じて適切な手法を選択することが必要である。

(a) 分析手順

(b) 分析例

図5 添加剤の分析手順とFD-MSによる各種添加剤の定性例

による各種添加剤の定性分析例を図5(b)に示す。これと各種の添加剤標準品の質量スペクトルとの比較により添加剤成分を推定することが可能である。クロマトグラフィーでは、化合物の蒸気圧あるいは化学構造によりガスクロマトグラフィー (GC) と液体クロマトグラフィー (LC) を使い分けることとなる。化合物によってはいずれの手法でも検出可能なものもあり、あらかじめ標準品を用いていくつかの分離条件を検討しておくことが望まれる。また、検出器に質量分析計を用いた GC/MS, LC/MS を用いれば質量スペクトルによる高い定性能が付加できる。また, GC/MS や LC/MS は化合物に特有のイオンを連続的に記録する選択イオンモニタリング法を用いられるため, あらかじめ標準品によるデータを取得しておけば保持時間の一致の程度で高選択性のある定性分析が可能となる。なお, クロマトグラフィーはカラムの性能向上により高速・高分離能分析が可能となった。分析時間は従来の 1/2~1/3 まで短縮できるため, このような高速分析技術を用いれば大幅な分析の効率化が図れる。

定量は定性に用いたクロマトグラフィーにより行えばよく, 定性分析においてピークの重複が認められない場合は安定性やダイナミックレンジの観点より GC では水素炎イオン化検出器, LC では紫外吸光光度検出器が有用である。定量下限は一般的な添加処方より 0.01% (wt/wt) 程度で十分であり, 実際の分析では前処理工程における希釈率や濃縮率に応じて測定時における定量下限を設定すればよいこととなる。我々は, 数百種の添加剤標準品を保有しており, 高精度かつ迅速な定性・定量分析が可能な環境を整備している。

4. おわりに

本稿では, 主としてポリオレフィンを対象とした, 樹脂

材料の構造と物性, 添加剤分析について, 各種の代表的な分析・評価技術を紹介した。樹脂材料の多能化・高機能化が急速に進む中, 分析・評価技術もまた飛躍的な進化を遂げている。これに対応した次世代の分析機器も次々と市販化されているが, 単に分析機器を導入しただけで新たな技術が手に入るわけもない。機器の能力を最大限に引き出すために, 試料の前処理, 測定, 解析の技術が必要不可欠となる。つまり, 如何に分析機器が進化したとしても, それを活用できるか否かは, 取り扱う研究者の技量次第ということである。材料の進化が止まらぬ限り, 我々, 分析技術者の探究に終わりは無い。

参 考 文 献

- 1) Mirau, P. A.: *A Practical Guide to Understanding the NMR of Polymers*, Wiley-Interscience (2005)
- 2) Wild, L.: *Adv. Polym. Sci.*, **98**, 1 (1990)
- 3) Monrabal, B., Sancho-Tello, J., Mayo, N. and Romero, L.: *Macromol. Symp.*, **257**, 71 (2007)
- 4) Macko, T., Brull, R., Alamo, R. G., Thomann, T. and Grumel, V.: *Polymer*, **50**, 5443 (2009)
- 5) Macko, T. and Pasch, H.: *Macromolecules*, **42**, 6063 (2009)
- 6) Cong, R., DeGroot, W., Parrott, A., Yau, W., Hazlitt, L., Brown, R., Miller, M. and Zhou, Z.: *Macromol. Symp.*, **312**, 108 (2012)
- 7) Sentmanat, M. L.: *Rheol. Acta*, **43**, 657 (2004)
- 8) 春名徹: 高分子添加剤ハンドブック, シーエムシー出版 (2010)
- 9) 皆川源信: プラスチック添加剤活用ノート, 工業調査会 (1996)