

ノート

ポリアミドとポリエーテル共重縮合物の重合比の測定について

藤 村 徹, 吉 田 紀 子*

Determination of Polyamide Content in Polyamide - Polyether Co - polycondensates

Toru FUJIMURA and Noriko YOSHIDA

Kobe Customs Laboratory

12 - 1, Shinko - cho, Chuo - ku, Kobe - shi, 650 Japan

Determination of polyamide content in polyamide - polyether co - polycondensates was examined. Polyamide - polyether co - polycondensates is polyamide thermoplastic elastomer including acid - amide group (NHCO) in molecular structure. So, nitrogen content in acid - amide groups (NHCO) were determined by Quantitative Analysis Method of Crude Protein 1975 (Central Customs Laboratory), and polyamide content was calculated.

Also, the infrared absorption spectra of co - polycondensates were measured. It was supposed that the correlation existed between determination value of polyamide and absorbance ratio of infrared absorption spectra.

1. 緒 言

分子構造中に酸アミド基 (NHCO) を含む樹脂, いわゆるポリアミド樹脂は, 繊維や成形材料としてはもとよりエンジニアリング・プラスチックとしても広く使用されている。なかでも, 熱可塑性エラストマーの一つとして開発されたポリアミド系エラストマーは, 弾力性に富み, 比重が小さく, 成形加工が容易である等の特徴を有しており, 広範囲な用途への可能性を持った材料である。

ポリアミド系エラストマーの一つであるポリアミド

とポリエーテル共重縮合物は, 関税率表上の分類においては, その構成成分からポリアミド (第 3908.90 号) とポリエーテル (第 3907.20 号) が考えられ, 関税率表第 39 類注 4 の規定により, コモノマーの重量割合が必要となる。

赤外吸収スペクトルによる共重合比の測定については, 今までに, エチレン-プロピレン¹⁾あるいはエチレン-アクリル酸²⁾等の研究があり, 税関分析における強力な分析方法の一つであるが, 共重合比の判明した標準品が必要である。また, NMR 法による定量³⁾も試みられているが, 各税関には, この装置は備えら

* 神戸税関業務部分析部門 〒650 神戸市中央区新港町 12 - 1

れていない。

今回、各税関においても比較的簡易に分析可能な方法として、従来から食品分析でタンパク質中の窒素の定量に用いられているケルダール法により、酸アミド中の窒素量を測定して、共重縮合物中のポリアミドの重量割合を求める方法について検討を行い、併せて、赤外吸収スペクトルによる吸収強度比を用いる方法についても検討したので報告する。

なお、ポリアミドとポリエーテル共重縮合物の構造式を Fig. 1 に示す。

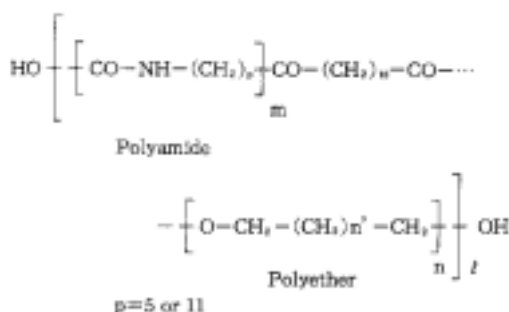


Fig. 1 Structural formula of polyamide - polyether co - polycondensates

2 実 験

2.1 試料

ポリアミド 3 種類 (ナイロン 6, 66, 12 の標準品)

ポリアミド共重縮物 4 種類 (国内品及び輸入品)

ポリアミドとポリエーテル共重縮物 4 種類 (輸入品)

ポリエチレングリコール (平均分子量 400, 平均重合度 8~9)

2.2 装置

マイクロケルダール窒素蒸留装置

赤外分光光度計 (日本分光 IR - 700)

2.3 ケルダール法による窒素量の測定

関税中央分析所参考分析法 No. 10 「粗たんぱく質の定量分析法」(1975) に準じて、ポリアミド、ポリ

アミド共重縮物、ポリアミドとポリエーテル共重縮物及びポリアミドとポリエーテルの混合物について、窒素量を測定した。また、窒素量測定値からポリアミドの重量割合を求めた。

2.4 赤外吸収スペクトルの測定

ポリアミドとポリエーテル共重縮物の赤外吸収スペクトルを、フィルム法により測定して、波数と吸光度から吸光度比を求めた。

フィルムの作成は、できる限り均質透明な被膜となるように注意し、5 回測定したものの平均値を用いた。

2.5 検量線の作成

ポリアミドとポリエーテル共重縮物について、ケルダール法より求めたポリアミドの重量割合と赤外吸収スペクトルより求めた吸光度比との間に相関関係が見いだせるか検討した。

3 結果及び考察

3.1 ポリアミドの窒素量の測定

ナイロン 6, 66 及び 12 について、試料採取量に対する分解触媒量及び分解時間をかえて窒素量を測定し、ケルダール法による分解条件を検討した結果、分解触媒量が対試料比 1, 分解時間約 25 時間以上について Table. 1 のような測定値を得た。測定値は 5 回の繰り返しの平均値である。Table. 2 に定量比率を算出の際に用いた各樹脂の窒素量 (理論含有量) を示す。

Table. 1 N. content of polyamides

	NYLON6	NYLON66	NYLON12
Found Value	11.65	12.12	7.00
S D	0.1018	0.0854	0.0089
C V	0.87	0.70	0.13
Calc. Value	12.39	12.39	7.11
Recovery(%)	94.0	97.8	98.5

Table. 2 Calculated Value of N. content

Polyamide6	12.39	Polyamide66	12.39
Polyamide612	9.03	Polyamide8	9.93
Polyamide11	7.65	Polyamide12	7.11

ケルダール法による窒素量の測定においては、蒸留出液を N / 10 水酸化ナトリウム標準溶液で滴定する際に、試料採取量 1g に対しての滴定数の 0.1cc 窒素量約 0.1% に相当するため、滴定はマイクロビュレットを使用して正確に行った。また、水分は殆んどなく、灰分も 0.1% 以下であり、定量数値に影響を与えないものと判断した。

今回、検討を行った共重縮合物は、申告及び赤外吸収スペクトルからポリアミド 12 と想定されることから、ケルダール法で求めた数値は以下の実験に於いて十分利用し得るものと考えられる。

3. 2 ポリアミドとポリエーテル共重縮合物中の窒素量

共重縮合物 4 種類（以下「試料 A, B, C, D」と記す）について、ケルダール法で測定した窒素量と、窒素量より求めた共重縮合物中のポリアミドの重量割合を Table. 3 に示した。測定値は 4 回の繰り返しの平均値である。

ポリアミドとポリエーテル共重縮合物については、ポリアミド成分の種類が確認できればポリエーテル成分の種類に関係なく、ケルダール法で窒素量を測定することにより、共重縮合物中のポリアミドの重量割合を求めることができた。また、試料 A, B, C 及び D のポリアミド成分は、いずれもポリアミド 12 であり、ポリエーテル成分とブロック状に結合したものと考えられる。共重縮合物は、このほかにも、樹脂の種類、重合度及び共重合比を変えることにより、各種のものが開発されている。

3. 3 ポリアミドとポリエーテル混合物中の窒素量 ポリアミド成分はナイロン 12 を、ポリエーテル成

Table. 3 N. content of polyamide - polyether co - polycondensates

	Sample A	Sample B	Sample C	Sample D
Found Value	2.73	5.40	4.36	1.45
Polyamide (%)	38.4	75.9	61.3	20.4
S. D	0.0947	0.0839	0.0527	0.0527
C. V	3.47	1.63	1.21	3.63
NMR 値 (%)	37.6	約 86	約 70	約 32

分はポリエチレンソグリコールを用いて、ポリアミド：ポリエーテルの混合比が 70 : 30, 50 : 50, 30 : 70 の 3 種類について、窒素量を測定した結果を Table. 4 に示した。測定値は 2 回の平均値である。

Table. 4 N. content of Mixture of polyamide and polyether

	100	70 : 30	50 : 50	30 : 70
Found Value	7.00	4.47	3.18	2.04
Calc. Value	7.11	4.97	3.55	2.13
Recovery (%)	98.5	89.9	89.6	95.8

混合比 70 : 30 及び 50 : 50 についての回収率が、約 90% と低い数値を示したが、これはポリアミドの分解時に、混合状態にある液状のポリエーテルが、何らかの形で分解遅延の要因となっているからと考えられ、さらに分解触媒量及び分解時間等を検討する必要がある。

3. 4 ポリアミド共重合物中の窒素量

ポリアミド 12 として輸入申告された物品（以下「試料 E, F, G, H」と記す）について赤外吸収スペクトルを測定した結果、いずれもポリアミド 6 とポリアミド 12 共重合物を示唆する吸収を示したので、窒素量を測定して、ポリアミドの窒素理論含有量との比較を行った（Table. 5）。ポリアミド 12 の理論含有量は 7.11 である。窒素量から、いずれもポリアミド 12 は 95% 未満と考えられる。

3. 5 赤外吸収スペクトル

ポリアミド 12 及びポリアミドとポリエーテル共重縮合物（試料 A, B, C, D）の各赤外吸収スペクトルを Fig. 2 示す。また、ポリアミド及びポリエーテルの各特性吸収について検討した結果、 1640cm^{-1} （アミドの $\text{C}=\text{O}$ ）の吸収と 1112cm^{-1} （エーテルの $\text{C}-\text{O}$ ）の吸収から吸光度比を求めた（Table. 6）。測定には装置付属のソフトである「定量プログラミング」を使用した。測定値は 5 回の繰り返しの平均値である。但し、これらの共重縮合物のポリアミド成分はいずれもポリアミド 12 であり、他のポリアミド成分のものについては、今回、試料が入手出来なかったため、今後検討することとしたい。

Table. 5 N. content of polyamide copolymer

Sample name	Found Value	Ratio of Polyamide12(%)	Composition
E	9.11	128.1	Copolyamide 6-12
F	8.93	125.6	Copolyamide 6-12
G	8.24	115.9	Copolyamide 6-12
H	8.41	118.3	Polyamide 8, 11 Copolyamide 6-12

Table. 6 Absorbance ratio of polyamide - polyether co - polycondensates

	Polyamide12	Sample B	Sample C	Sample A	Sample D
Found Value	27.024	14.361	3.171	1.628	0.299
S D	0.2591	0.0352	0.0861	0.0084	0.0012
C V	0.96	0.25	2.72	0.04	0.40

3.6 検量線

Table. 6 の吸光度比を縦軸に、ケルダール法により求めたポリアミドとポリエーテル共重縮合物中のポリアミドの重量割合を横軸にとり作成した検量線を Fig. 3 に示す。この検量線を用いれば、吸光度比が小さい40%以下を除き、赤外吸収スペクトルより求めた吸光度比から、ポリアミドの重量割合が推定できる。

但し、検量線は簡易法であり、重量比50%近辺のもの等、正確な重量割合が要求される場合は、ケルダール法による窒素量の測定からポリアミドの重量割合を

求めることが必要であると考えられる。

4 要 約

ポリアミドとポリエーテル共重縮合物中のポリアミドの重量割合を求める方法について検討した。

初めに、ポリアミド中の窒素量をケルダール法により測定した結果、ポリアミドについては、ポリアミド6とポリアミド66のような含有窒素量が同じものを除き、窒素量測定値からポリアミドの種類の判別が可能であり、また、共重縮合物か否かの判断にも利用できることが確認された。

次に、ポリアミドとポリエーテル共重縮合物について、同様に窒素量を測定して、共重縮合物中のポリアミドの重量割合を求めることができた。

また、共重縮合物について、赤外吸収スペクトルを測定して吸光度比を求め、ケルダール法で求めたポリアミドの重量割合と吸光度比から検量線を作成した。検量線は、重量比の測定にケルダール法を適用するかどうかの目安として使用可能であるが、現在までのところ試料数が少ないため、更にデータの積み重ねと検討が必要であると考えられる。

最後になりましたが、資料の提供、NMR の測定等に御尽力いただきました、関税中央分析所、佐藤室長及び池原技官に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) 関川義明, 矢ヶ崎国秀, 渡瀬順司: 第27回税関分析研究発表会講演要旨集, 49 (1991)
- 2) 樫村英昭, 武藤五生, 矢ヶ崎国秀: 本誌 29, 113 (1989)
- 3) 伊藤茂行, 樫村英昭, 矢ヶ崎国秀: 本誌 29, 109 (1989)

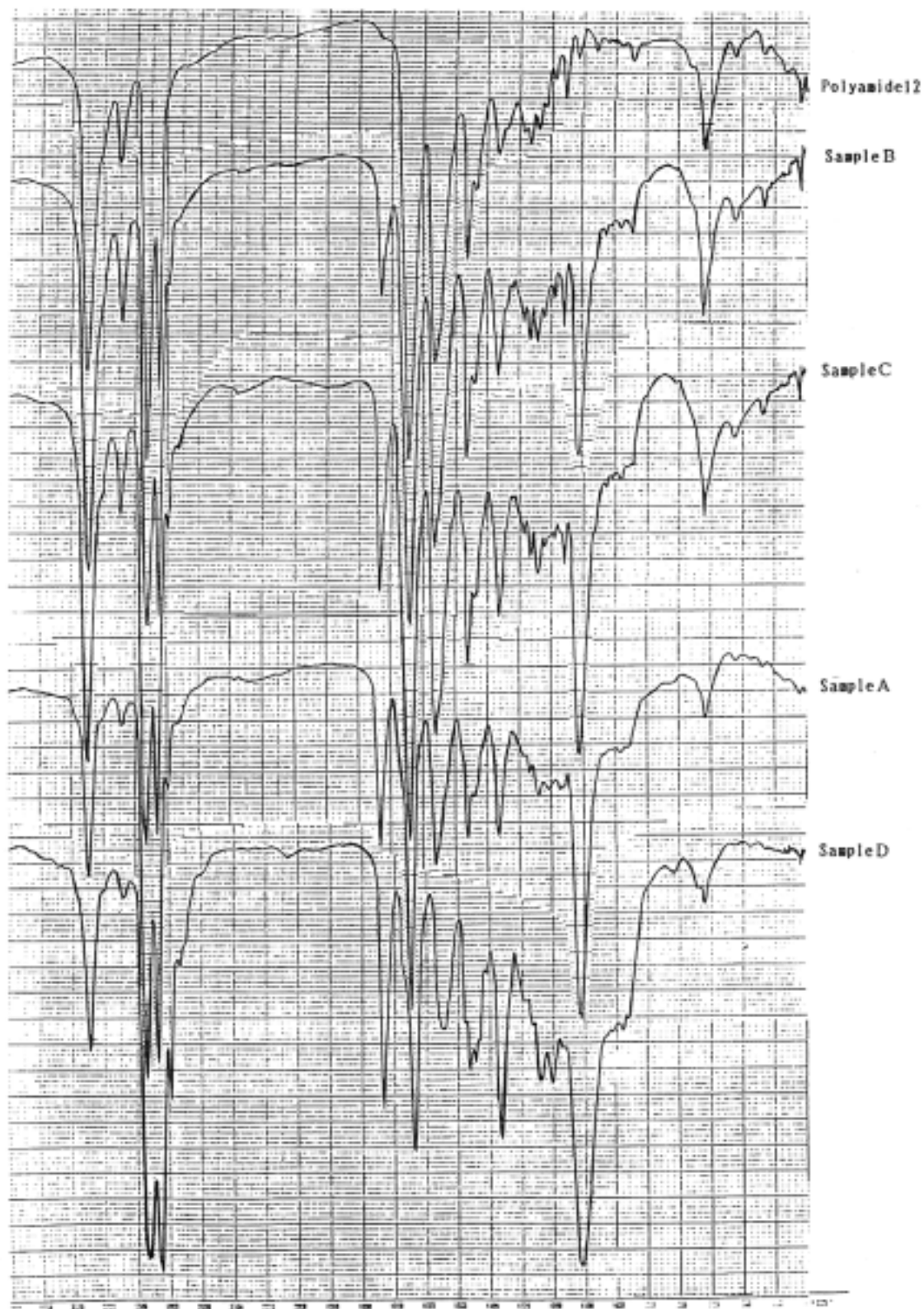


Fig. 2 Infrared spectra of polyamide and polyamide - polyether co polycondensates

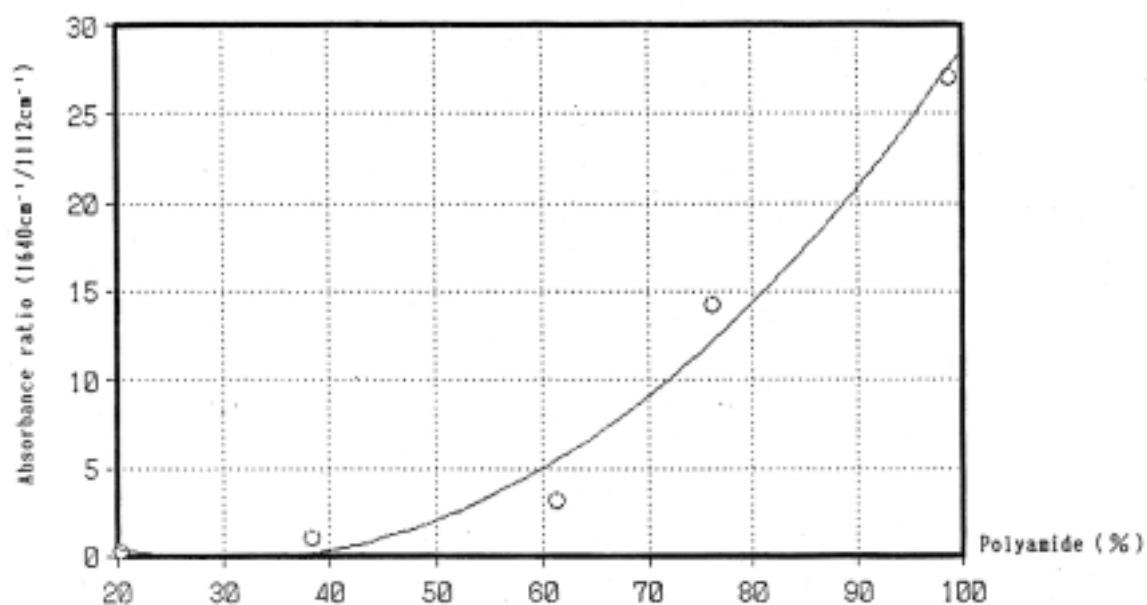


Fig. 3 Calibration curve of polyamide - polyether co - polycondensates