

新旧 “パラロイドParaloid B-72” の比較分析

著者	柘植 新, 園田 直子
雑誌名	国立民族学博物館調査報告
巻	36
ページ	183-194
発行年	2003-02-28
URL	http://doi.org/10.15021/00001963

新旧“パラロイドParaloid B-72”の比較分析

柘植 新*

名古屋大学大学院工学研究科

園田 直子

国立民族学博物館博物館民族学研究部

Comparative Analysis of Old and New “Paraloid B-72”

Shin Tsuge and Naoko Sonoda

- | | |
|----------|----------------------|
| 1 分析の目的 | 3.1 熱分解GC測定 |
| 2 実験条件 | 3.2 サイズ排除クロマトグラフィー測定 |
| 2.1 試料 | 3.3 熱重量測定 |
| 2.2 実験機器 | 4 考察 |
| 3 分析結果 | |

1 分析の目的

メタクリル酸エチルを主成分とするアクリル共重合体であり、ローム・アンド・ハース Rohm and Haas社から市販されているパラロイドParaloid B-72は、そのすぐれた透明性、機械的強度、接着性および化学的安定性などからクリアーコーティングや金属用塗料はもとより、美術・工芸品の修復や保存などの分野でも広く用いられている。

しかしながら、同一メーカーから同一商品名で供給されたものでも、1975年頃を境として樹脂の形状が変わり、使用上の特性に明らかな差異が認められることが指摘されている (De Witte et al. 1978)。また、わが国で市販されているパラロイドB-72の形状は、1990年代後半に再び変わっている。そこでここでは、購入時期の異なるパラロイドB-72樹脂を熱分解ガスクロマトグラフィー/質量分析法(PyGC/MS)、サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) および熱重量測定 (TG) などの各種分析手法により解析し、使用特性の差異に影響を与えている要因を検討した。

* 平成14(2002)年4月より、名古屋大学名誉教授

2 実験条件

2.1 試料

試料はパラロイド B-72 (メタクリル酸エチルを主成分とするアクリル共重合体) ローム・アンド・ハース Rohm and Haas 社製である。写真 1 は約 25 年前の製品, 写真 2 は 1980 年代後半の製品, そして写真 3 は 1990 年代後半の製品である。形状は異なるが, 後者 2 つの組成等は全く同等であることを確認したので, 以下では試料 N として一括して扱う。

試料 O: 約 25 年前の製品 (写真 1)

試料 N: 最近の製品 (写真 2, 3)

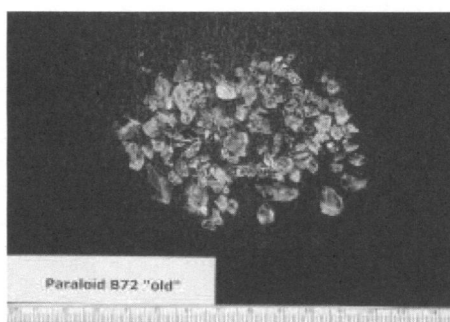


写真 1 約 25 年前のパラロイド B-72: 試料 O

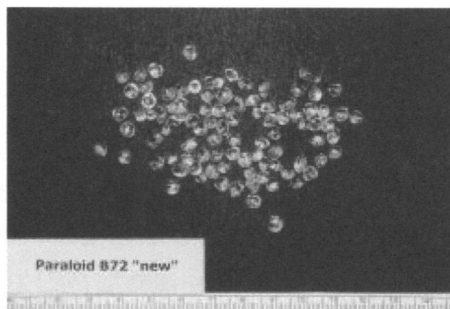


写真 2 1980 年代後半のパラロイド B-72: 試料 N

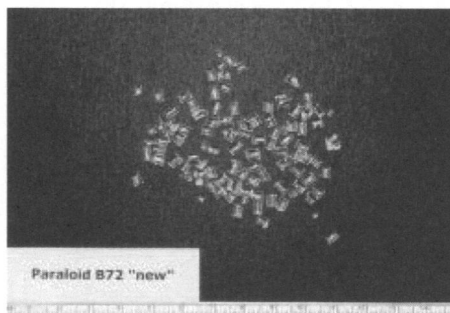


写真 3 1990 年代後半のパラロイド B-72: 試料 N

2.2 実験機器

熱分解GC測定 (PyGC)

ガスクロマトグラフ	HP6890
熱分解装置	Frontier Lab PY-2020D
分離カラム	HP-PONA (固定相: Crosslinked Methyl Siloxane) 長さ 50m×内径 0.2mm×膜厚 0.5 μ m
熱分解温度	500 $^{\circ}$ C
キャリアガス	ヘリウム 50 ml/min
スプリット比	50 : 1
昇温条件	50 $^{\circ}$ C \rightarrow 5 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 280 $^{\circ}$ C (30 min)
試料量	100 μ g

熱分解GC/MS測定 (PyGC/MS)

ガスクロマトグラフ	HP5890 II
質量分析計	JEOL Automass system 150
熱分解装置	Frontier Lab PY-2020D
イオン化法	EIモード (走査範囲 $m/z=30 - 600$) CIモード (反応ガス: イソブタン, 走査範囲 $m/z=100 - 600$)

サイズ排除クロマトグラフィー測定 (SEC)

SEC システム	日本分光 880-PU
カラム	Shodex K-803L
検出器	示差屈折計
移動相	クロロホルム 1 ml/min
カラム温度	40 $^{\circ}$ C
試料濃度	2.0 mg/ml
試料注入量	100 μ l
校正用標準試料	単分散ポリスチレン

熱重量測定 (TG)

熱天秤	理学電機 Thermo Plus TG 8120
雰囲気	窒素雰囲気 (100 ml/min)
試料量	5 mg
昇温条件	30 $^{\circ}$ C \rightarrow 10 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 800 $^{\circ}$ C

3 分析結果

3.1 熱分解GC測定

図1に、熱分解温度500℃における試料Nのパイログラム、表1に熱分解GC/質量分析計を用いて得られたパイログラム上のピークの帰属を示す。パイログラム上には、アクリル酸メチル（ピーク4）およびメタクリル酸エチル（ピーク9）の各モノマーのピークが、それぞれ保持時間6分および10分付近に主ピークとして観測されている。さらに、保持時間10分から30分に各モノマーのダイマー群および混成ダイマー群、保持時間40分付近にはアクリル酸メチルのトライマーおよび混成トライマー群も観測されている。この結果から、パラロイドB-72はアクリル酸メチル-メタクリル酸エチルのランダム共重合体であることが分かった。

次に、新旧試料のパイログラムを比較したところ、両者は極めてよく似かよっており、一方にのみ観測されるピークはほとんど認められなかった。図2に両者のパイログラム上の主なピークの相対強度を3回測定時の再現性を示すエラーバーと共に比較して示す。各ピークの強度についても、両者にそれほど大きな差異は認められなかったが、微量成分ではあるがメタクリル酸ブチルと推定されるピーク15の強度については、試料N（0.2モル%）の方が試料O（0.02モル%）よりもかなり大きくなっている。

次に、表2にこのパイログラム上のピーク1～32の各ピーク強度をモル感度補正した値から求めた、試料NおよびOの共重合組成を示す。また、文献値として、表3にド・ヴィットら（De Witte et al. 1978）が20年あまり前に発表した論文の中で報告されているパラロイドB-72の共重合組成を示す。表3中の試料（1978）は試料Nに、試料（1975）は試料Oにそれぞれ対応すると考えられる。なお、MAはアクリル酸メチル、EMAはメタクリル酸エチルをさす。

表2に示すように、試料NとOの組成は、前者の方がMAの相対量がわずかに多いことが分かった。この結果は、ド・ヴィットらの結果とは逆の傾向を示しているが、これはド・ヴィットらを使用した約20年前のNMRが比較的分解能および感度が低い90MHzの装置であり、必ずしも信頼性が高くない可能性があり、PyGCによる測定結果の方がより信頼性が大きいと考えている。NMR測定については、最近の高分解能かつ高感度な装置を用いて再測定を検討している。

一方、図2.2に示すように、MAトライマー（ピーク27）の相対ピーク強度は、試料Oの方が大きくなっており、ド・ヴィットらのPyGC測定においても、同様の傾向が観測されている。これは、試料Oは相対的にMAの含有量は少ないが、若干ブロック性が高いために、MAトライマーの生成量が多くなっているためであると考えられる。EMAトライマー（ピーク33）についても、同様に試料Oの方が相対強度は大きく、一方、混成トライマー（ピーク28-32）は試料Nの方が相対的に大きくなっており、いずれの試料も

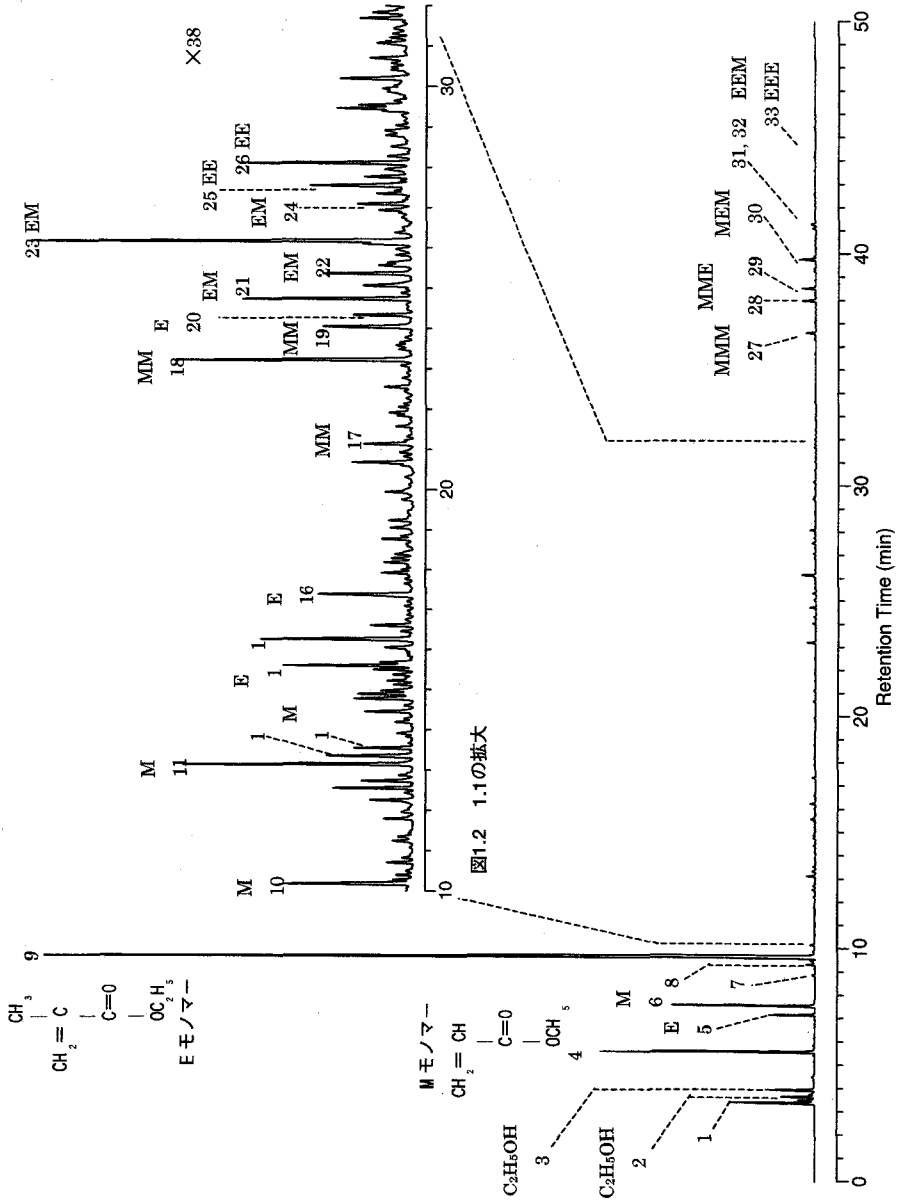


図1.1 試料Nのパイログラム

図1.2 1.1の拡大

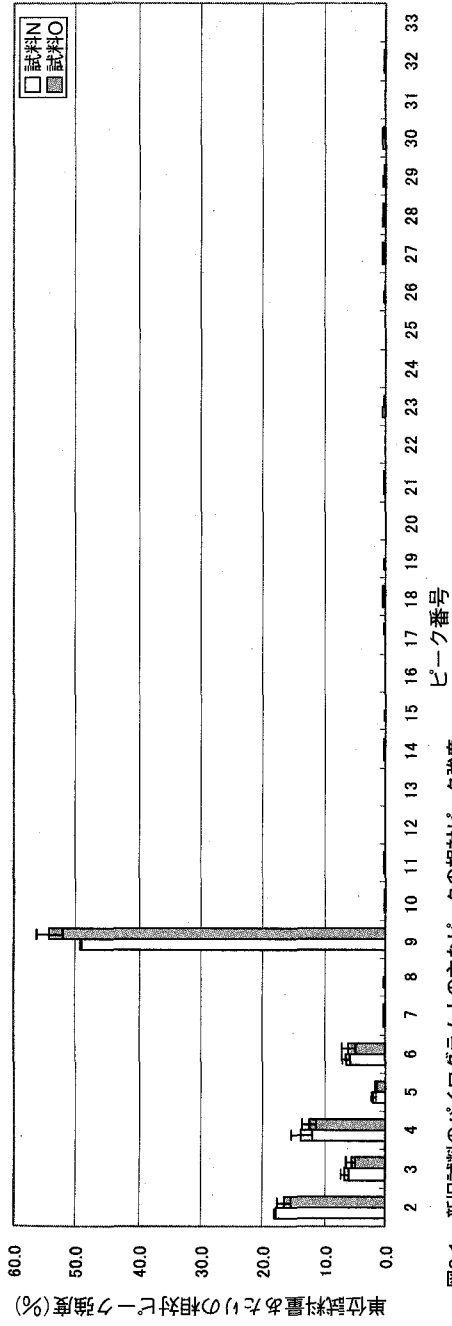


図2.1 新旧試料のバイログラム上の主なピークの相対ピーク強度

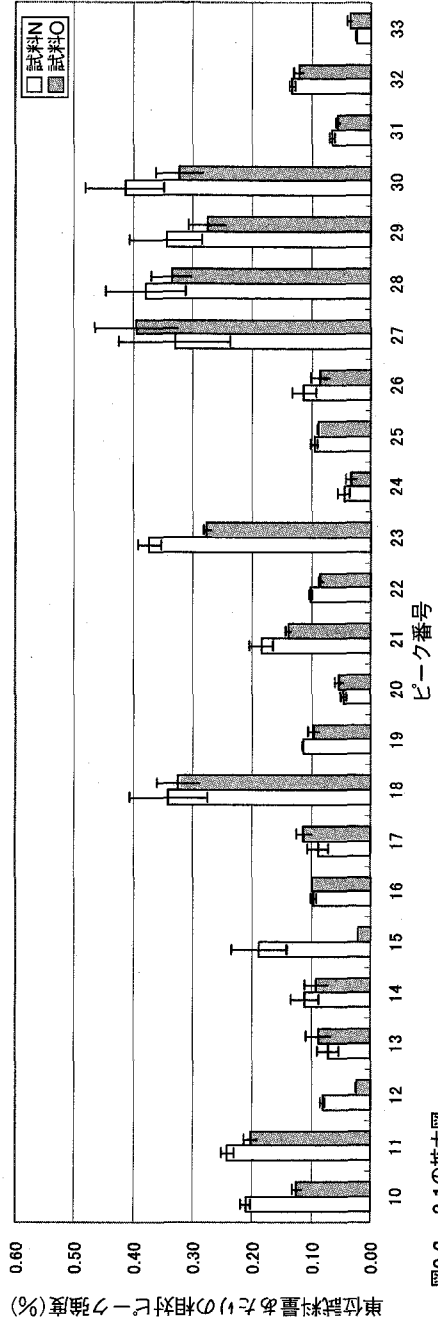


図2.2 2.1の拡大図

表1 パラロイド B-72の熱分解生成物の帰属



ピーク番号		分子量	ピーク番号		分子量
1	未同定	32	19	MM	186
2	CH ₃ OH M				
3	C ₂ H ₅ OH E	46	20	E	186
4	CH ₂ =CH C=O OCH ₃ M	86	21	EM	186
5	CH ₂ =CH C=O OC ₂ H ₅ E	100	22	EM	188
6	CH ₃ CH ₂ =C C=O OCH ₃ M	100	23	EM	200
7	CH ₃ CH ₃ -CH C=O OC ₂ H ₅ E	116	24	EM	214
8	CH ₃  E	92	25	EE	214
9	CH ₃ CH ₂ =C C=O OC ₂ H ₅ E	114	26	EE	228
10	CH ₃ CH ₂ =C-CH ₂ -CH ₃ C=O OCH ₃ M	114	27	MMM	258
11	CH ₃ CH ₃ -CH-CH=CH C=O OCH ₃ M	128	28	MME	286
12	CH=CH ₂  E	104	29	MME	286
13	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -C=CH ₂ C=O OCH ₃ M	128	30	MEM	286
14	CH ₃ -C=CH-CH ₂ -CH ₃ C=O OC ₂ H ₅ E	142	31	EEM	300
15	CH ₂ =C-O-CH ₃ C=O OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ E	142	32	EEM	314
16	CH ₃ CH ₃ -C-CH=CH-CH ₃ C=O OC ₂ H ₅ E	156	33	EEE	342
17	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ C=O OCH ₃ MM	160			
18	CH ₂ =C-CH ₂ -CH ₂ C=O OCH ₃ MM	172			

表2 パラロイド B-72の組成

試料	組成 (モル%)	
	MA	EMA
試料N	42.0 (3.0)	58.0 (2.2)
試料O	38.7 (2.2)	61.3 (1.4)

()内はCV値(%), n=3

表3 パラロイド B-72の組成 (文献値)*

試料	組成	
	MA	EMA
試料(1978)	30	70
試料(1975)	32	68

* ¹H-NMRによって求められた値

ランダム共重合体ではあるが、試料Oの方がブロック性が若干高いことを示唆している。

3.2 サイズ排除クロマトグラフィー測定

図3にサイズ排除クロマトグラフィー測定により求められた、新旧試料の分子量分布曲線を比較して示した。両者とも、見かけ上は二山の分子量分布を示しており、標準ポリスチレンを基準にした平均分子量の測定結果は、試料Nの方がやや高めではあるが、いずれについても数平均分子量(Mn)で約3万、重量平均分子量(Mw)で6~7万、また多分散度(Mw/Mn)で約2であった。一方、分子量分布曲線は新旧試料間で明らかに異なっており、試料Oでは低分子量成分の相対量がかかなり多いが、試料Nでは、低分子量成分が相対的に少なくなっていることが特徴的である。

3.3 熱重量測定

図4に試料NおよびOの熱重量測定曲線を示す。いずれも、見かけ上単純な一段階の分解曲線を示しているが、試料Nでは分解が300℃以下で始まり、比較的緩やかに進行しているのに対して、試料Oでは350℃付近までは安定でほとんど分解が起らず、その後急速に分解が進行していることが分かる。また、両試料とも400℃を少し超えたところで分解がほぼ完結するが、認められる分解残渣の量は、試料Nが約4.3%、Oが7.4%と後者の方がわずかに多かった。分解初期段階での両試料の挙動の違いは、前項の分子量分布測定の結果とあわせて考えると、この樹脂の場合には高分子量フラクションよりも低分子量フラクションの方が熱的に安定であることが示唆される。

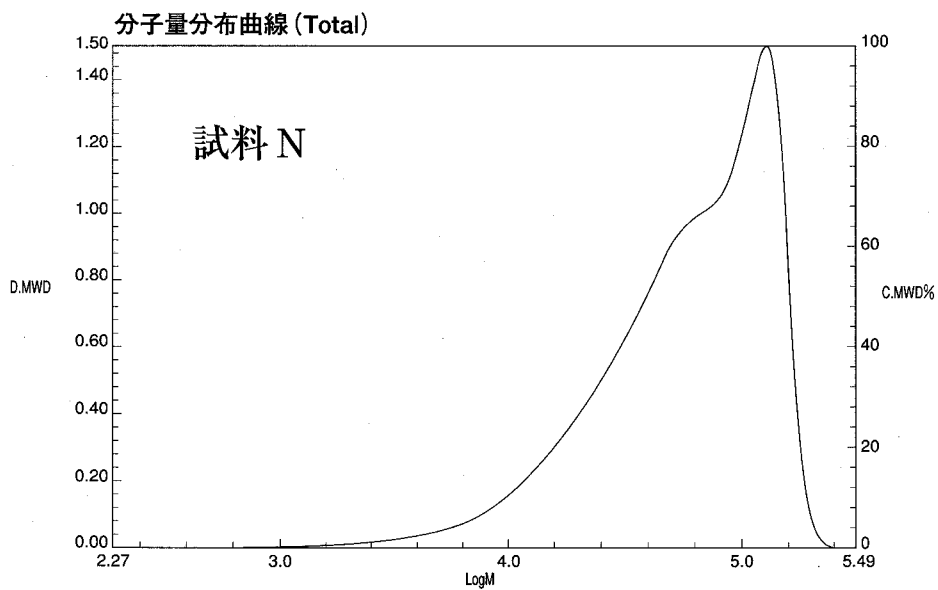
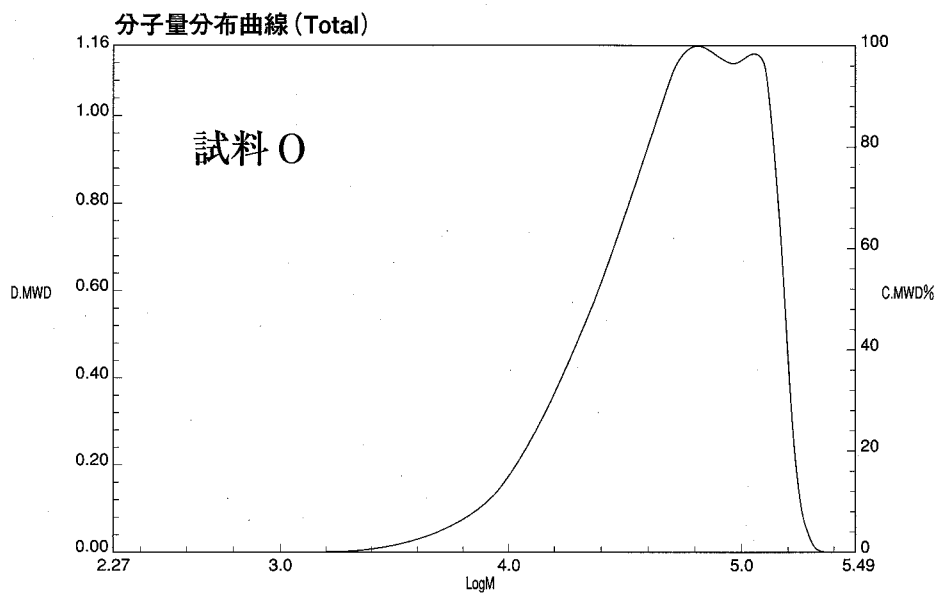


図3 サイズ排除クロマトグラフィーにより求めた新旧試料の分子量分布曲線
 SECシステム：日本分光880-PU 他, カラム：Shodex K-803L, 検出器：示差屈折計, 移動相：クロロホルム 1 ml/分, カラム温度：40 °C, 試料濃度：2.0 mg/ml, 試料注入量：100 μ l, 校正用標準試料：単分散ポリスチレン

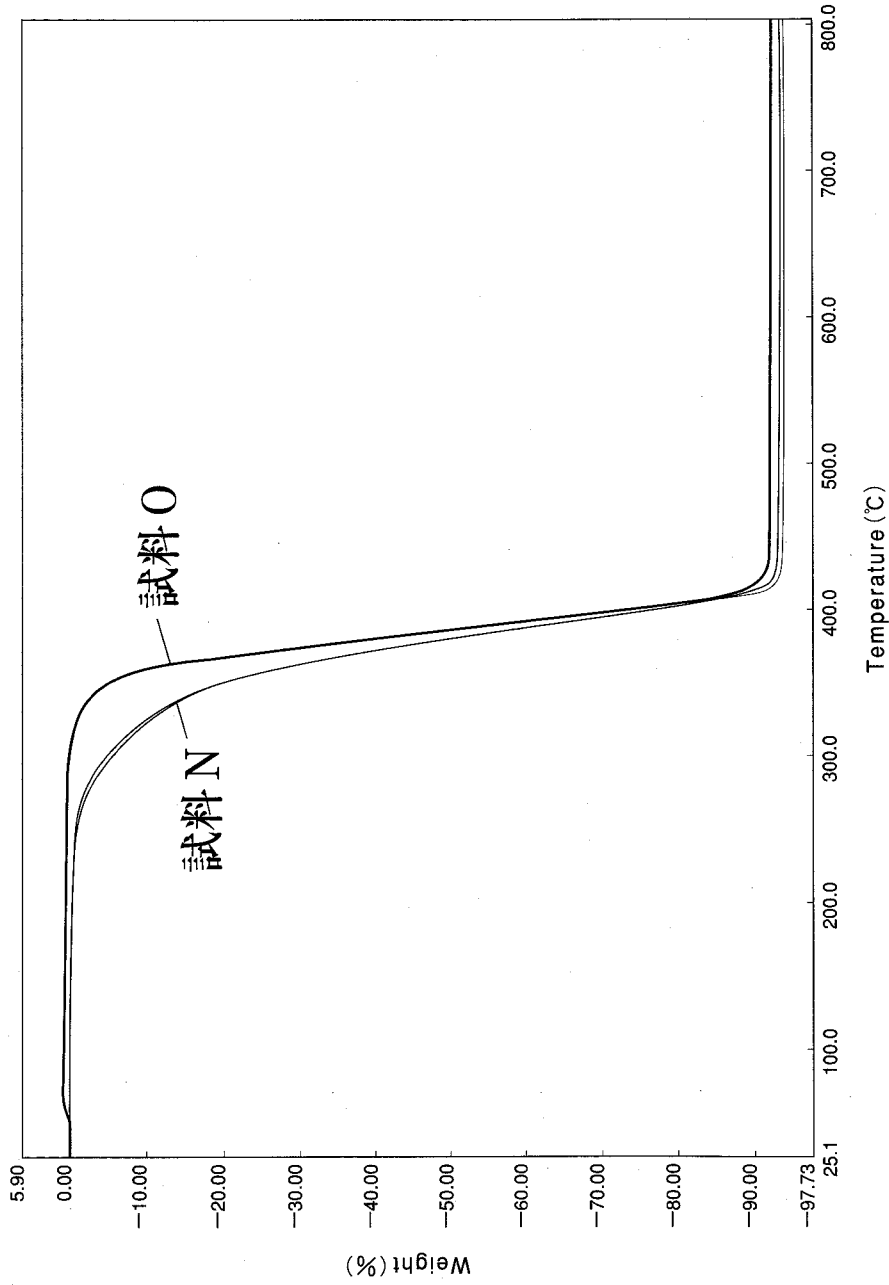


図4 新旧試料の熱重量測定曲線
熱天秤: 理学電機 Thermo Plus TG 8120, 分解雰囲気: 窒素 100 ml/分, 試料量: 5 mg, 昇温条件: 10 °C/分

4 考察

新旧パラロイド B-72 樹脂(試料Nと試料O)の特性の相違点を列挙する。

- 1) MA の相対量が、試料Nの方が試料Oよりもわずかに多い。
- 2) 極微量成分ではあるがメタクリル酸ブチルが、試料Nの方に多く含まれている。
- 3) 両試料とも基本的にはランダム共重合体ではあるが試料Oの方がブロック性が若干高いことが示唆される。
- 4) 両試料の平均分子量は近い値を示すが、試料Oでは低分子量成分が相対的に多い。
- 5) 両試料の全体的な熱分解挙動はよく似ているが、熱分解残渣は試料Oの方が若干多い。

文 献

E. de Witte, E., M. Grossens-Landrie, E. J. Goethals and R. Simonds

1978 The Structure of 'old' and 'new' Paraloid B72., In ICOM Committee for Conservation, 5th triennial Meeting, 78/16/3.