

熱分解-ガスクロマトグラフィーによるポリエステルの組成分析における誘導体化法の検討

佐藤 貞幸*

(1991年9月21日受理)

Challinor により提唱された、熱分解-誘導体化-ガスクロマトグラフィーを *p*-ヒドロキシ安息香酸と 2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸から成るコポリエステルの組成分析に適用した。しかし、そのパイログラム上には未誘導体化物であるフェノールが検出され、誘導体化が十分起こっていないことが明らかとなった。そこで、著者はより高い誘導体化率を得るために、誘導体化条件の最適化検討を行い、最終的に、誘導体化試薬をマイクロシリンジで直接熱分解装置内に導く直接導入法を開発し、上述のポリエステルの主なフラグメントであるフェノールを 95 モル % 以上の誘導体化率でメトキシベンゼンに誘導体化できた。更に、本法を幾つかのポリマーの組成分析に適用し、十分な誘導体化率が得られることを明らかにした。

1 緒言

熱分解ガスクロマトグラフィー (pyrolysis-gas chromatography, Py-GC) は、ポリマーの組成分析に有効な手法であり、特にキャピラリーカラムを装着した高分解能 Py-GC 法は、従来の充てんカラムを使用した Py-GC と比較して、ポリマーの構造に関して、より有効な知見を与える¹⁾。

しかし、高分解能 Py-GC といえども、熱分解により高極性化合物、すなわちフェノール化合物やカルボン酸化合物を生成するポリマーの分析にはあまり有効とはいえない。これは、GC そのものが、この種の高極性化合物の分析に不向きであることによるものであり、通常の GC 分析では高極性化合物の分析のために、メチル誘導体化²⁾やトリメチルシリル誘導体化³⁾がよく用いられる。しかし、Py-GC では、熱分解生成物は即座に直接カラムに導かれるため、誘導体化試薬の導入が難しく、通常の誘導体化法は適用できない。

近年、Challinor により、Py-GC において、効果的な誘導体化試薬の添加法が開発され、各種のポリマーの組成分析に適用された⁴⁾。この手法では誘導体化試薬は試料と共に熱分解され、同時に分解生成物の誘導体化が行われる。

著者は、この手法を *p*-ヒドロキシ安息香酸と 2-ヒド

ロキシ-6-ナフトエ酸から合成されるコポリエステルの組成分析に適用した。従来の Py-GC により得られる主な熱分解生成物は、ベンゼン、フェノール、ナフタレン、2-ナフトールなどであり、それらの情報のみからこのポリエステルの構造を推定することは困難であった。それに対して、熱分解-誘導体化-ガスクロマトグラフィーでは、メトキシベンゼン、メトキシナフタレン、安息香酸メチルの他に *p*-メトキシ安息香酸メチルや 2-メトキシ-6-ナフトエ酸メチルも検出され、それらのフラグメントは直接このコポリエステルのモノマー構造に対応する。このことより、本手法がこの種のポリマーの組成分析のために有効であることが分かる。

しかし、Challinor の方法で得られたパイログラム上には、上述の化合物の他に未反応のフェノールも検出でき、本条件下では十分な誘導体化が起こっていないことが分かった。そこで、著者はより高い誘導体化率を得るために、誘導体化条件の最適化検討を行った。この報文では、本検討より開発されたより高い誘導体化率が得られる手法を提案すると共に、誘導体化の機構について若干の考察を行う。

2 実験

2.1 装置

熱分解は、キューリーポイントパイロライザー (日本分析工業製 JHP-3 型) をガスクロマトグラフ (日立製作所製 G-3000 型) に接続して行った。カラムは、溶融

* 出光石油化学(株)樹脂研究所: 299-01 千葉県市原市姉崎海岸 1-1

シリカキャピラリーカラム (GL サイエンス製 DB-1701 1.5 μm \times 0.25 mm i.d. \times 50 m) を用いた. 注入モードは, スプリット法を用いスプリット比を 1:50 とした. 温度プログラムは, 初期温度 40°C で 5 分間ホールドした後, 5°C/min の昇温速度で 280°C まで昇温した.

熱分解は, 分解温度 764°C, 分解時間 5 秒で行った.

すべての, 熱分解生成物はガスクロマトグラフに結合した質量分析計 (日本電子製 JEOL モデル JMS-AX505H) で同定した. MS の測定条件は, イオン化エネルギー 70 eV, エミッター電流 300 μA とした.

2.2 実験方法

試料 (約 0.1 mg) を, 764°C のパイロホイルに包み込み Fig. 1 に示す熱分解用プローブにセットした. 誘導体化試薬は, そのプローブに装着されたセプタムより, 所定のタイミングでマイクロシリンジを用いて直接熱分解炉内に導入した. 誘導体化試薬として, 水酸化テトラメチルアンモニウム [(CH₃)₄NOH] 25% w/w 水溶液を用い, その導入量は 3 μl とした.

2.3 試料

p-ヒドロキシ安息香酸と 2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸から合成されるコポリエステルは, ポリプラスチック製 Vectra-A-950 を用いた. その他, 市販のビスフェノー

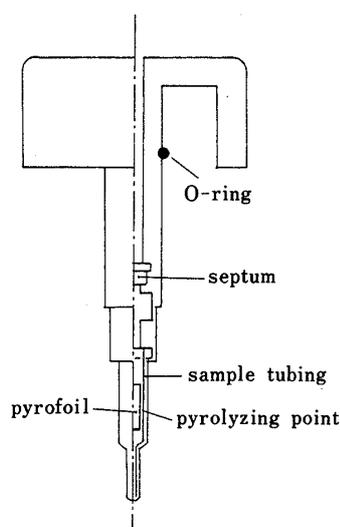


Fig. 1 Diagram of the probe of the Curie-point pyrolyzer used for the direct injection method
Alkylating reagent was injected through the septum into the pyrolyzing point.

ル-A 型ポリカーボネート, ポリフェニレンスルフィド, テレフタル酸, イソフタル酸, ビスフェノール-A から成るポリアリレートを用いた.

2.4 試薬

誘導体化試薬である, 水酸化テトラメチルアンモニウム 25% w/w 水溶液は, Aldrich Chemical 製を用いた.

3 結果と考察

3.1 Challinor 法のトレース

まず, 試料に誘導体化試薬を添加した後, 熱分解装置内に導入する Challinor の手法による熱分解-誘導体化-ガスクロマトグラフィーを *p*-ヒドロキシ安息香酸と 2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸から合成されるコポリエステルの組成分析にそのまま適用した. 分析条件で Challinor 法と異なる点は, 1) Challinor 法では試料量が 5 μg であるのに対し, ここでは 0.1 mg である. 2) Challinor 法では誘導体化試薬として水酸化テトラメチルアンモニウム 40% w/w 水溶液を用いているのに対し, こ

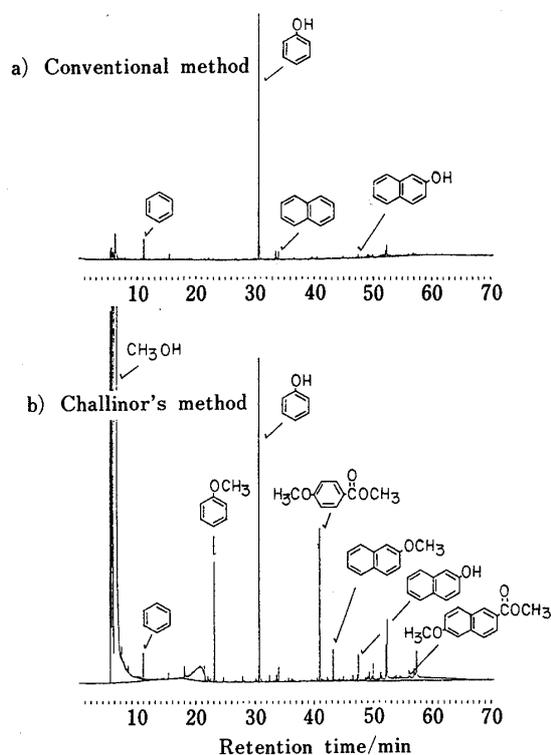


Fig. 2 Pyrograms of copolyester observed by a) conventional method (sample weight: ca. 0.1 mg) and b) Challinor's method (sample weight: ca. 0.1 mg)

Copolyester: 25% w/w tetramethylammonium hydroxide aqueous solution (3 μl)

ここでは 25% w/w 水溶液を用いた。

Fig. 2 にコポリエステル通常のパイログラムと、Challinor 法によるパイログラムを示した。通常の Py-GC により得られる主な熱分解生成物は、ベンゼン、フェノール、ナフタレン、2-ナフトールなどであり、それらの情報のみからこのポリエステルの構造を推定することは困難である。それに対して、Challinor 法では、メトキシベンゼン、メトキシナフタレン、安息香酸メチルの他に、直接このコポリエステルのモノマー構造に対応する *p*-メトキシ安息香酸メチルや 2-メトキシ-6-ナフトエ酸メチルも検出され、このことは、本手法がこの種のポリマーの組成分析に有効であることを示している。

しかし、得られたパイログラム上には、上述の化合物の他に未反応のフェノールも検出され、本条件下では十分な誘導体化が起こっていないことが分かった。そこで、著者はより高い誘導体化率を得るために、誘導体化条件の最適化検討を行った。

3・2 誘導体化試薬量の検討

著者は、試料量に対する誘導体化試薬量を増加させることにより、高い誘導体化率が得られると考え、誘導体化試薬量と誘導体化率との関係を検討した。しかし、誘導体化試薬は液体であり、パイロヒールに包み得る量には限界があるため、実際には誘導体化試薬量一定で、試料量を減少させることにより、誘導体化試薬量/試料量比を増加させた。

試料量に対する誘導体化試薬量のモル比は、式(1)のよ

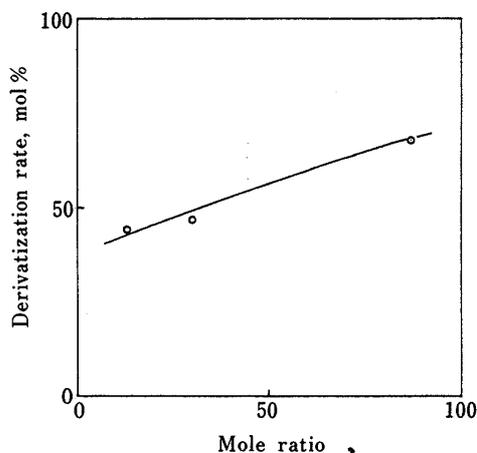


Fig. 3 Relationship between the ratio of alkylating reagent to sample and derivatization rate in Challinor's method

The mole ratio was varied by varying the sample weight at the constant reagent volume (3 μ l).

うに定義した。

$$\text{モル比} = \frac{[\text{誘導体化試薬のモル量}]}{[\text{試料中の } p\text{-メトキシ安息香酸ユニットのモル量}]} \quad (1)$$

誘導体化率は、式(2)のように定義した。

$$\begin{aligned} \text{[誘導体化率 (モル\%)]} \\ = \frac{[\text{メトキシベンゼンのモル量}]}{[\text{メトキシベンゼンのモル量}] + [\text{フェノールのモル量}]} \\ \times 100 \quad (2) \end{aligned}$$

Fig. 3 にモル比と誘導体化率の関係を示した。それより、モル比の増加に伴い、誘導体化率が増加しているのが分かる。

試料量 18 μ g, 誘導体化試薬量 3 μ l, モル比で約 87 の時、最大 70 モル % の誘導体化率が得られたが、まだ満足できる誘導体化率ではない。しかしこれ以上、試料量を減少させることは、FID の感度から適当ではないと考えられる。

3・3 直接導入法

本反応系においては、最初に熱分解が起こり、次いで誘導体化反応が起こっていると考えられる。よって、高い誘導体化率を得るためには、完全に熱分解が終了するまで、誘導体化試薬は系内に存在しなければならない。しかし、実際には誘導体化試薬はポリマーが完全に熱分

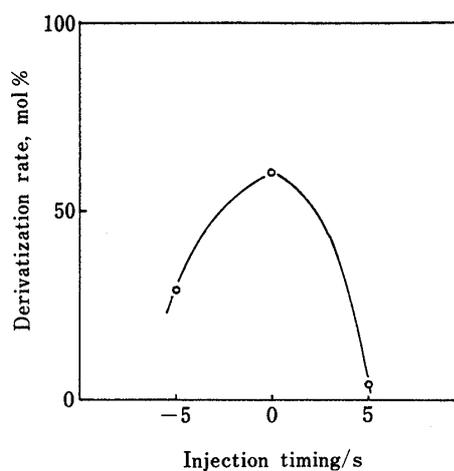


Fig. 4 Effect of the injection timing to the derivatization rate

-5 means that pyrolysis is carried out 5 second later than injection of the alkylating reagent. 0 means that pyrolysis is carried out just as reagent is injected.

解される前に、揮発又は分解して系内からカラムへ移行していると考えられる。

そこで、著者はこの誘導体化試薬が加熱されるタイミングをずらすために、Fig. 1 に示すような熱分解用プローブを使用した。このプローブでは、装着されたセプタムより、マイクロシリンジで誘導体化試薬を直接分解炉内に導入でき、更に熱分解と誘導体化試薬の導入のタイミングを自由に変化させることができる。

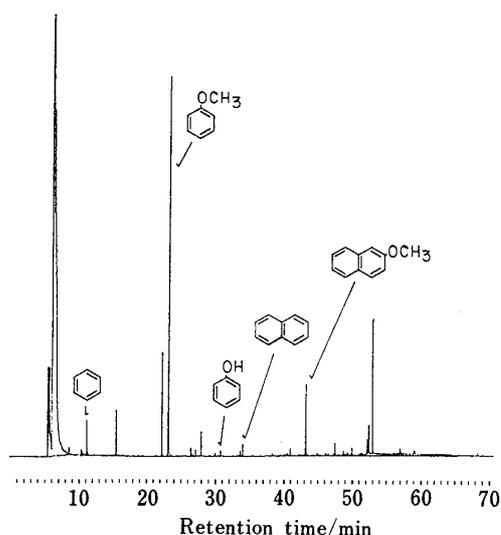


Fig. 5 Pyrogram of copolyester observed by the direct injection method

Sample weight: ca. 0.15 mg; Alkylating reagent: 3 μ l. The derivatization rate was 97 mol% for phenol.

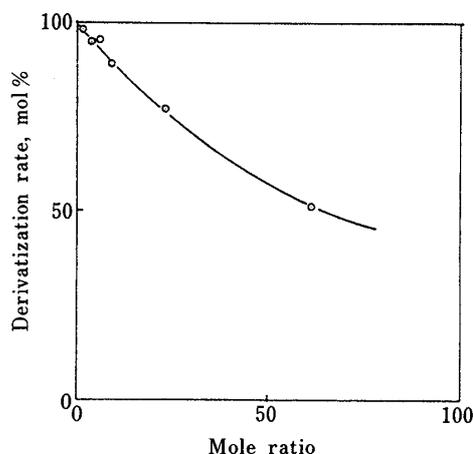


Fig. 6 Relationship between the ratio of alkylating reagent to sample and derivatization rate in the direct injection method

The mole ratio was varied by varying the sample weight at the constant reagent volume (3 μ l).

Fig. 4 に誘導体化試薬の注入のタイミングと誘導体化率の関係を示した。最大の誘導体化率は、熱分解と同時に誘導体化試薬を注入したときに得られている。しかし、この場合でも実際には Challinor 法と比較して、わずかに熱分解より遅れて誘導体化試薬が導入されていると考えられる。

Fig. 5 に、最大の誘導体化率が得られた、パイログラムを示したが、パイログラム上には未誘導体化合物、即ちフェノールはほとんど検出されない。

Fig. 6 には、試薬量一定の場合の誘導体化試薬と試料のモル比と誘導体化率の関係を示した。それより、モル比 8 のとき、最大 97 mol% の誘導体化率が得られることが分かる。

Fig. 6 は、更に非常に興味ある現象を示している。すなわち、試料に対する誘導体化試薬のモル比が増加するに従って、誘導体化率は減少している。Fig. 7 には、試料量一定で、誘導体化試薬を変化させたときの、誘導体化率を示した。この場合は、誘導体化試薬の増加に伴い、誘導体化率も増加している。そこで、著者らは Fig. 6 に示される誘導体化率の減少は、誘導体化試薬と試料量のモル比の増加によるものではなく、試料量の減少によるものと推察した。すなわち、試料量が少ない場合、熱分解も早く、更に熱分解生成物も即座にカラムに導入されるため、誘導体化試薬との混合、すなわち誘導体化反応が不十分であり、その結果誘導体化率が低下すると考えた。それに対し、試料量が多量の場合は、少量の場合と比較して、熱分解装置内に分解生成物が存在する時間も長く、十分な誘導体化反応が行われていると考えた。

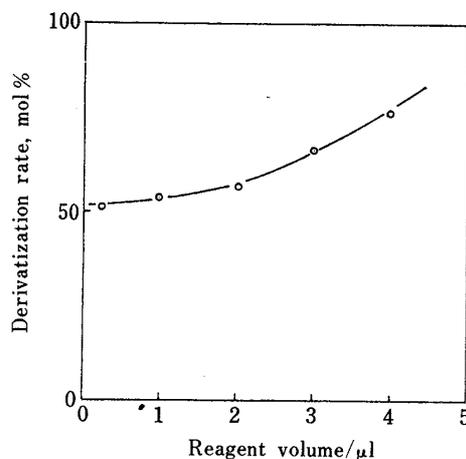


Fig. 7 Effect of volume of alkylating reagent to derivatization rate in the direct injection method
Sample weight: 0.05 mg

3・4 Challinor 法における誘導体化反応の機構に関する若干の考察

著者は、95 モル % 以上という高い誘導体化率を得たにもかかわらず、得られたピログラム上には、*p*-メトキシ安息香酸メチル及び 2-メトキシ-6-ナフトエ酸メチルが検出されない。この原因は、Ohtani らの研究⁵⁾を

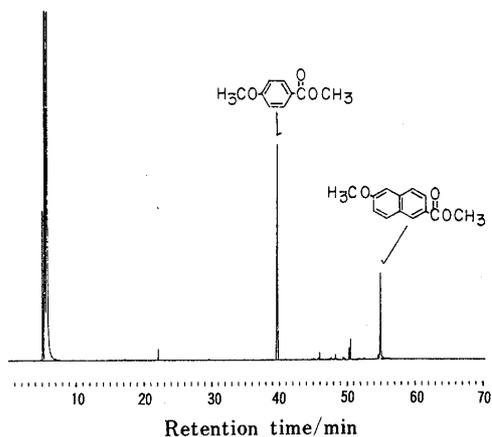


Fig. 8 Pyrogram of copolyester observed by Ohtani's method⁵⁾

Pyrolysis temperature: 358°C; Sample weight: ca. 0.1 mg. Volume of tetramethylammonium hydroxide: 3 µl

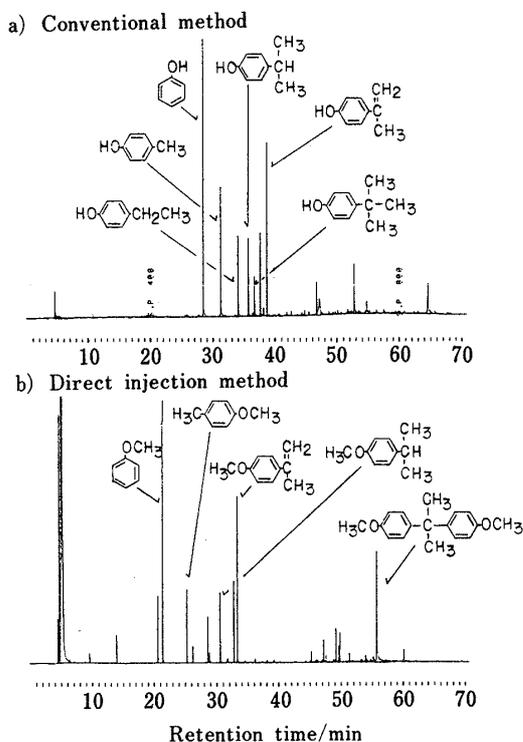


Fig. 9 Pyrograms of polycarbonate

Sample weight: ca. 0.1 mg; Pyrolysis temperature: 590°C

用いて説明できる。Ohtani らが報告しているように、同一のポリマーを用い、通常の Py-GC ではほとんど熱分解を起こさない比較的低い温度で、水酸化テトラメチルアンモニウムと反応させることより、Fig. 8 に示すように主として *p*-メトキシ安息香酸メチル及び 2-メトキシ-6-ナフトエ酸メチルのみが検出されている。この反応系では、熱分解というよりむしろ、エステル交換反応が起こっていると考えられる。

Challinor 法においても、同様の反応が起こっていることが予測できる。それに対して、直接導入法では、水酸化テトラメチルアンモニウムは直接高分子試料と接することがないので、エステル交換反応は起こらず、熱分解と誘導体化反応のみが起こっていると考えられる。この種の試料の熱分解では、脱炭酸反応が優先して、比較的 *p*-ヒドロキシ安息香酸や 2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸はフラグメントとして生成しにくく、その結果として直接導入法では *p*-メトキシ安息香酸メチル及び 2-メトキシ-6-ナフトエ酸メチルが検出されない。

3・5 幾つかのポリマーの定性分析への応用

Fig. 9 に、誘導体化試薬を直接導入する本法を用いて

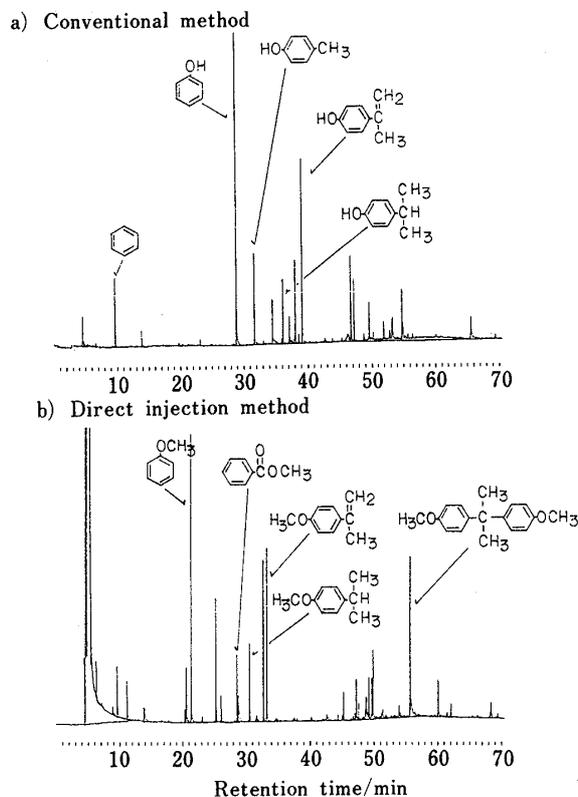


Fig. 10 Pyrograms of polyarylate

Sample weight: ca. 0.1 mg; Pyrolysis temperature: 590°C

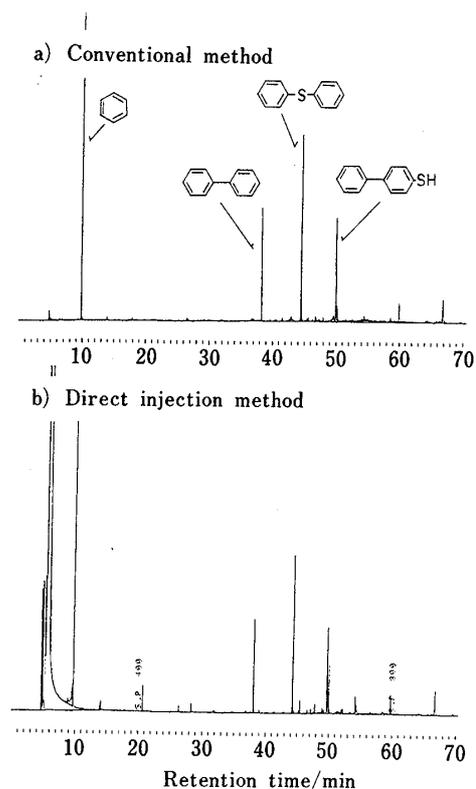


Fig. 11 Pyrograms of poly(phenylene sulfide)
 Sample weight: ca. 0.1 mg; Pyrolysis temperature:
 764°C

測定したポリカーボネートのパイログラムを示した。幾つかのフェノール化合物のメチル誘導体化物の他に、ビスフェノール-Aのメチル誘導体も検出される。Fig. 10にはポリアリレートについての測定結果を示した。幾つかのフェノール類及びビスフェノール-Aのメチル誘導体化物の他に、安息香酸メチルも検出されている。一方、どちらの場合もフェノール類は、ほとんど検出されないことより、誘導体化がほぼ完全であることが分かる。Fig. 11にはポリフェニレンスルフィドへの応用例を示した。この場合は、主要なピークは通常のPy-GCの場合とほとんど同一であり、フェノールとチオールがほぼ類似した性質を持つにもかかわらず、水酸化テトラメチルアンモニウムはチオール類を誘導体化しないことが分かる。このことは、熱分解生成物のタイプに応じて、誘導体化試薬を選択する必要性を暗示している。

文 献

- 1) 柘植 新: 分析化学, **35**, 417 (1986).
- 2) L. D. Metcalfe, C. N. Wang: *J. Chromatogr. Sci.*, **19**, 530 (1981).
- 3) J. F. Klebe, H. Finkbeiner: *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3390 (1966).
- 4) J. M. Challinor: *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **16**, 323 (1989), **18**, 233 (1991).
- 5) H. Ohtani, R. Fujii, S. Tsuge: *J. High Resolut. Chromatogr.*, **14**, 388 (1991).



Investigation of the derivatization method for the identification of copolyester by the pyrolysis-GC. Sadayuki SATOH (Polymer Research Laboratory, Idemitsu Petrochemical Co., Ltd., 1-1, Anesaki-kaigan, Ichihara-shi, Chiba 299-01)

Pyrolysis-derivatization-gas chromatography developed by J. M. Challinor was applied for the identification of copolyester formed from *p*-hydroxy benzoic acid and 2-hydroxy-6-naphthoic acid. By the proposed method of adding the alkylating reagent (tetramethyl ammonium hydroxide) to the polymer sample before pyrolysis, the derivatization efficiency was not high enough. Therefore, some modifications were made to attain optimum conditions. The quantitative derivatization of the pyrolysis products was able to get by introducing the reagent into the pyrolyzer during the pyrolysis. This modified method was applied to identify various synthetic polymers. The derivatization mechanism during pyrolysis was also discussed.

(Received September 21, 1991)

Keyword phrases

pyrolysis-derivatization-GC; identification of copolyester; direct injection of alkylating reagent; derivatization mechanism.