

技術論文

キューリーポイントパイロライザーを用いるポリエステルの
熱分解メチル化法に及ぼすパイロホイルの材質と試料形態の
影響六 車 進^{®*}, 大栗 直毅^{**}, 内野 滋巳^{**}, 木地 實夫^{***}Surface-influence study of the Pyrofoil and the sample form for
a Curie-point pyrolyzer upon simultaneous pyrolysis and
methylation-GC analysisSusumu MUGURUMA^{*}, Naoki OGURI, Shigeki UCHINO^{**} and Jitsuo Kiji^{***}^{*} Osaka Laboratory, Japan Analytical Industry Co., Ltd., Unilife 303, 5-13-8, Higashimikuni, Yodogawa-ku, Osaka 532-0002^{**} Laboratory, Japan Analytical Industry Co., Ltd., 208, Musashi, Mizuho, Nishitama, Tokyo 190-1213^{***} Department of Materials Science, Tottori University, 4-101, Koyama-Minami, Tottori 680-0945

(Received 14 September 1998, Accepted 9 November 1998)

A ferromagnetic alloy foil (Pyrofoil) has been used in a Curie-point pyrolyzer as a heating source for pyrolysis. However, it has been reported that the yield ratio of the pyrolyzates varied depending on the composition of the inorganic substances on the surface of the Pyrofoil. Therefore, this investigation was performed in order to enhance the reproducibility of the simultaneous pyrolysis and methylation pyrolysis (SPM) using four testing methods: (1) the use of a gold-plated Pyrofoil (G-F), (2) the use of a platinum plated Pyrofoil (Pt-F), (3) a double-wrapping method {a sample previously the wrapped in aluminum foil is wrapped over with the Pyrofoil (Al-F)} and (4) use of non-treated Pyrofoil (N-F). Polybutylene terephthalate (PBT) was used as the standard sample. G-F showed the best RSD for the dimethyl terephthalate peak, less than 0.7 when measuring the relative peak ratios; further the order of the RSD was G-F < N-F < Pt-F < Al-F. Brief overviews of applications to the compositional analysis of another PBT (isophthalate : terephthalate = 15 : 85, PBi & t-T) and a liquid-crystalline aromatic polyester (Vectra) are also given.

Keywords : Curie-point pyrolyzer; pyrolysis-GC; simultaneous pyrolysis and methylation; polybutylene terephthalate.

^{*} 日本分析工業(株)大阪営業所分析室: 532-0002 大阪府大阪市淀川区東三国 5-13-8-303

^{**} 日本分析工業(株)研究所: 190-1213 東京都西多摩郡瑞穂町武蔵 208

^{***} 鳥取大学工学部物質工学科: 680-0945 鳥取県鳥取市湖山町南 4-101

1 緒 言

熱分解ガスクロマトグラフィー(Py-GC)法は、不揮発性の高分子試料などを不活性ガス中で熱分解し、生じたフラグメントをGCにより分離・同定・定量して元の

化学構造などを解析する方法である。熱分解装置の一種であるキューリーポイント型熱分解装置 (Cp) は、鉄、ニッケル、コバルトもしくは、それらの合金でできたはく片 (パイロホイル) が熱分解の加熱熱源として使用されている。このパイロホイルにあらかじめ分析試料を包み込んでおき、その外側から高周波エネルギーを供給することによってパイロホイルを誘導加熱し、パイロホイルの熱によって試料を熱分解することができる。この Cp¹⁾²⁾では、試料量 500 μg 程度までの幅広い試料量に対して安定した再現性が得られると報告³⁾されている。

近年、Chaliner により、熱分解メチル化分析法^{4)~6)}が提唱され、各種のポリマーの組成分析に適用された。この手法は、GC を接続したオンライン下でメチル化共存下におけるポリマーの熱分解を行い、それと同時に誘導体化を行う方法である。この方法は、縮合系ポリマーに極めて有効なことから、数々の報告^{7)~10)}がなされている。ところが、ポリブチレンテレフタレート (PBT) などの一方のモノマーが脂肪族多価アルコールから構成されるポリエステルを熱分解メチル化分析法で分析すると、多価アルコールのメチル化の度合いが微妙に変動するためか分解生成物収率の再現性が悪くなると言われている。著者らは、先に報告¹¹⁾した不活性化させたパイロホイルを用い、PBT を熱分解メチル化法で分析し、得られたパイログラムのピーク面積比の再現性を検討した。更に、試料を粉碎した後、メチル化剤を添加する試料調製法を開発し、ナフタレン骨格を導入した代表的な液晶ポリマーである Vectra を分析したところ、反応収率を上げることができたので報告する。

2 実験

2.1 パイロホイル

本実験に使用したパイロホイル (幅 9 × 長さ 20 mm, 厚さ 50 μm) は、試料を 590 $^{\circ}\text{C}$ に誘導加熱することができる F590 (Ni-Co 合金, N-F) であり、これをそのまま用いたほか、パイロホイルの表面を不活性にする目的で、F590 に厚さ 1 μm の電解金めっきをしたもの (G-F)、及び同様に 1 μm の白金めっきをしたもの (Pt-F) を作製し、使用した。又、杉木らの報告¹²⁾を参考にして、熱分解ガスがパイロホイルに接触する確率を低減させる目的で、あらかじめ試料を厚さ 15 μm でパイロホイルと同寸法のアルミホイルに包み込んだ後、それを更に外側から F590 で二重に包み込む方法 (Al-F) で分析を行った。

2.2 装置

実験に用いた Cp は、試料を自動的に導入することができる JPS-330 型¹¹⁾¹³⁾ (日本分析工業製) である。試料を粉碎するために冷凍粉碎機としては JFC-300 型 (日本分析工業製) を用いた。この装置は、内容積 12 ml のステンレス製の試料容器に試料とタングステンカーバイド製の鋼球を入れ、試料容器を液体窒素中に沈め、試料が凍結したところでモーターにより試料容器を往復運動させることにより、鋼球が試料を粉碎する方式の冷凍粉碎機である。

2.3 試料及び試料調製

試料には帝人製 PBT を用いた。又、イソフタル酸を少量共重合させたポリブチレンテレフタレート (PBi & t-T) を当該フタル酸類のジメチルエステルと 1,4-ブタンジオールのエステル交換法 (DMT 法)¹⁴⁾で合成した。更に、Vectra は Celanese 製のものを用いた。PBT をナイフで切断して、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール (東京化成製) に溶解し、濃度 10% の標準試料を作製した。N-F、Pt-F、Al-F と G-F のパイロホイルに試料量がポリマー換算で 50 μg となるようにマイクロシリンジで試料溶液をパイロホイル上に適宜注ぎ、60 $^{\circ}\text{C}$ で 30 分間放置し溶媒を除去した。それらの試料上に 3 μl の水酸化テトラメチルアンモニウム (25% メタノール溶液) (TMAH) (ナカライテスク製) を添加し、60 $^{\circ}\text{C}$ で 30 分間放置し溶媒を除去した後、常法¹⁾によりパイロホイルに包み込む方法を熱分解メチル化のための標準の方法とした。そのほか、ペレット状の Vectra を冷凍粉碎し、パイロホイル上に粉末のまま 100 μg をひょう量し、上記の標準の方法で試料調製した。

2.4 分析条件

Cp は、GC (Hewlett-Packard 製, HP-5890) にニードルを介して直接接続し、検出器は水素炎イオン化検出器 (FID)、Vectra 分析用のカラムとしては、NB-1 (ジエールサイエンス製) で、膜厚が 0.4 μm で長さ 30 m、ジメチルポリシロキサン液相のものを使用した。カラム温度は、40 $^{\circ}\text{C}$ で 3 分間保持した後、280 $^{\circ}\text{C}$ まで 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の速度で昇温させた。更に、PBT を分析するための分離カラムの検討を行ったところ、NB-1 ではブタンジオールとモノメトキシブタノールの分離が不十分であったため、PBT 分析用カラムとしては、膜厚が 0.25 μm で長さ 30 m、ポリエチレングリコール液相の DB-Wax (J & W 製) を使用した。カラム温度は、40 $^{\circ}\text{C}$ で 3 分間保持した後、250 $^{\circ}\text{C}$ まで 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の速度で昇温させた。

熱分解温度は 590℃ とし 5 秒間熱分解を行った。キャリアガスはヘリウムを使用し, 流量は 1 ml/min, スプリット比は 200 : 1 とした。得られたパイログラム上のピークの同定には, Cp を接続した, 島津製 GC/MS, QP-5000 型を用いた。電子衝撃イオン化電圧は 70 eV に設定した。

3 結果及び考察

3.1 PBT のパイログラム

G-F を用いて PBT を 590℃ で 5 秒間熱分解メチル化法で分析を行ったときの代表的なパイログラムを Fig. 1 に示す。保持時間 4.3 分に 1,4-ジメトキシブタン (DMB), 10.7 分に 4-メトキシ-1-ブタノール (MOB), 16.2 分にはメチル化されずに生成した 1,4-ブタンジオール (BD), 更に 19.5 分には *p*-ジメチルテレフタレート (DMT) をガスクロマトグラフィー/質量分析法 (GC/MS) によって同定した。これらの結果, ジカルボン酸はほぼ完全にメチルエステルに, BD は一部メチルエーテルに誘導体化されていることが判明した。

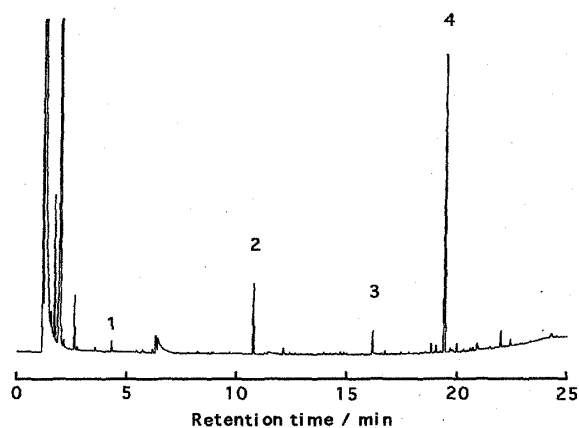


Fig. 1 Typical pyrogram obtained from PBT by using the gold plated Pyrofoil at 590℃ for 5 s

1: 1,4-dimethoxy butane; 2: 4-methoxy-1-butanol;
3: 1,4-butanediol; 4: dimethyl terephthalate

3.2 表面状態の異なるパイロホイルで PBT を熱分解メチル化法で分析した場合の主要ピークの再現性

PBT の試料量を 50 µg とし, 表面状態の異なるパイロホイル (N-F, Pt-F, Al-F, G-F) に TMAH を添加してセットし, それぞれ 8 回の繰り返し分析を行った。実験に使用した PBT の一方のモノマーが多価アルコールでありメチル化が不完全になることから, DMB, MOB, BD の和と DMT の相対ピーク面積比 $\{(DMB + MOB + BD) / (DMB + MOB + BD + DMT)\}$ 及び $\{DMT / (DMB + MOB + BD + DMT)\}$ について相対標準偏差 (RSD) ($n = 8$) をそれぞれ求め, その結果を Table 1 に示す。

各方法で得られた RSD 値は, 大筋で $G-F < N-F < Pt-F < Al-F$ の順序となり, G-F が試験に供したホイルの中で最も低い値を示した。特に, DMT では G-F を使用して, $\{DMT / (DMB + MOB + BD + DMT)\}$ で求めた RSD が 1 以下という良好な結果を示した。Al-F の RSD が 10.6 と極端に悪いのは, アルミニウムが両性金属であり, 容易に有機アルカリ (TMAH) と反応するため, 試料の熱分解メチル化反応に悪影響を及ぼしたものと考えられる。更に, Pt-F でも同様に再現性が悪いのは白金特有の触媒作用¹³⁾が働いたためと考えられる。このことは, パイロホイル表面を金で不活性化処理することにより熱分解生成物のピーク面積比の再現性を向上する方法が, 熱分解メチル化分析法にも適用でき, その分析法を高性能化できることを示している。

3.3 イソフタル酸を一部共重合させた PBT の熱分解メチル化法による共重合組成比の分析

食品や医薬品のフィルム状の包装材料に要求される重要な特性として, ガスバリアー性が挙げられる。フィルムの原料であるポリエステルを重合するときテレフタル酸の代わりに一部イソフタル酸を共重合させると, ポリエステルのガスバリアー性が向上¹⁵⁾するとされている。このことから, イソフタル酸とテレフタル酸の含有率を求めることは重要であり, ここでは予備的な基礎実

Table 1. Comparison of the reproducibility of the relative peak areas of the typical pyrolyzates of the PBT

	RSD (%) ($n = 8$)			
	Normal (N-F)	Aluminum (Al-F)	Platinum (Pt-F)	Gold plated (G-F)
$1 + 2 + 3 / 1 + 2 + 3 + 4$	5.6	10.6	10.6	4.2
$4 / 1 + 2 + 3 + 4$	1.6	3.2	2.4	0.8

1) 1,4-dimethoxybutane; 2) 4-methoxy-1-butanol; 3) 1,4-butanediol; 4) *p*-dimethyl terephthalate

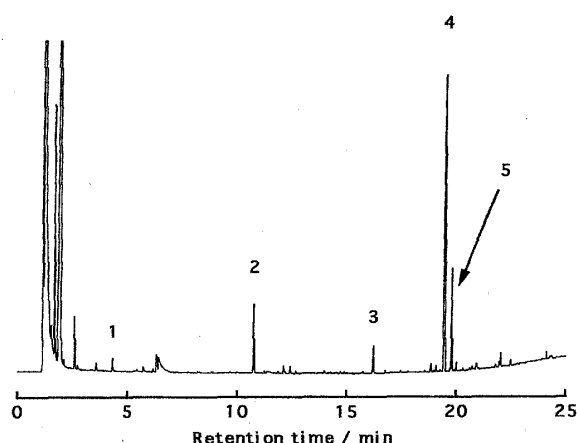


Fig. 2 Typical pyrogram obtained from PBT (isophthalate : terephthalate = 15 : 85) by using the gold plated Pyrofoil at 590°C for 5 s

Peak numbers correspond to those in Fig. 1; 5: dimethyl isophthalate

験を行った。

ここで、イソフタル酸が15%、テレフタル酸が85%のPBi & t-Tを合成し、実験に用いた。3・2の結果で示されたように、PBT試料に対してG-Fはほかのホイルよりも低いRSD値を示し、特にDMTではRSD値が1以下と良好な結果を示したことから、この分析にはG-Fを使用した。試料量がポリマー換算で50 µgとなるようにマイクロシリンジで試料溶液をパイロホイル上に適宜注ぎ、TMAHを添加した後590°Cで5秒間、熱分解メチル化法で分析を行った。得られたパイログラムをFig. 2に示す。保持時間19.5分にテレフタル酸ジメチル(DMT)、19.8分にイソフタル酸ジメチル(DMI)をGC/MSによって同定した。DMTとDMIのピーク面積値の比は、DMTが84%、DMIが16%と仕込み値とほぼ合致している。この結果から、ポリエステル類のガスバリアー性に関係するイソフタル酸とテレフタル酸の含有比率測定に本法が適用できることが分かった。

3・4 粉砕した試料に対する熱分解メチル化分析法

Vectraは耐薬品性が優れた液晶ポリマーであり、これを有機溶媒に溶かして溶液試料にすることは非常に困難である。そこで、Vectraをナイフで切断してパイロホイル上に100 µgひょう量した後、固体のまま標準の方法で試料調製し、熱分解メチル化分析を行った。得られたパイログラムをFig. 3(A)に示す。保持時間6.0分にメトキシベンゼン、7.8分にはフェノール、13.6分には

-

メトキシ安息香酸メチル、20.1分には2-メトキ

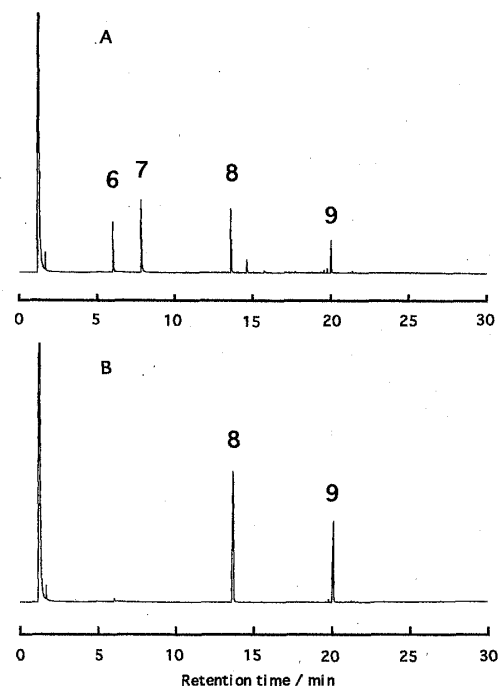


Fig. 3 Typical pyrograms obtained from Vectra

A: Vectra cut by a knife; B: Vectra crushed by the cryogenic crusher; 6: methoxybenzene; 7: phenol; 8: *p*-methoxy benzoic acid methyl ester; 9: 2-methoxy-6-naphthoic acid methyl ester

シ-6ナフトエ酸メチルをGC/MSによって同定した。パイログラム上には、Vectraの単量体構造に対応する誘導体化合物である

-

メトキシ安息香酸メチルや2-メトキシ-6ナフトエ酸メチルが観測されている。ところが、フェノールやメトキシベンゼンが観測されていることから、VectraとTMAHの混合が不十分であり、Vectraの一部がTMAHと反応する機会に恵まれなかったためメチル化反応より先に熱分解が進行したものと考えられる。そこで、Vectraを冷凍粉砕機によって平均粒径100 µmに粉砕したものを試料とし、粉末のまま熱分解メチル化法による分析を行った。得られたパイログラムをFig. 3(B)に示す。パイログラムからは、主として

-

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。このパイログラムは、熱分解メチル化反応が良好に進行しており、Ohtaniらの報告¹⁰⁾を実証できた。更に、Vectraを冷凍粉砕して試料とする熱分解メチル化法を8回繰り返し分析を行い、

-

メトキシ安息香酸メチルと2-メトキシ-6ナフトエ酸メチルの相対ピーク面積比のRSD ($n=8$)を求めた。その結果、それぞれRSD値が0.2、0.5と1以下であり良好な結果であった。このように、溶液試料にすることが

困難な試料を冷凍粉碎し, 熱分解メチル化法で分析することにより反応収率が向上し, 更に良好な再現性を得ることができた。

文 献

- 1) 寒川喜三郎, 大栗直毅編著: “熱分解ガスクロマトグラフィー入門”, p. 9 (1994), (技報堂).
- 2) N. Oguri, P. Kim: *Int. Lab.*, **19**, 58 (1989).
- 3) 平柳滋敏, 木村和代, 佐藤峰雄, 原田都弘: 日本ゴム協会誌, **55**, 112 (1981).
- 4) J. M. Chalinor: *J. Anal. Appl. Pyrolysis.*, **16**, 323 (1989).
- 5) J. M. Chalinor: *J. Anal. Appl. Pyrolysis.*, **20**, 15 (1991).
- 6) J. M. Chalinor: *J. Anal. Appl. Pyrolysis.*, **25**, 349 (1993).
- 7) 佐藤信幸: *The TRC News*, **41**, 30 (1992).
- 8) 堀 正典, 宮辻 恵, 田中 環: 日東技報, **31**, 76 (1993).
- 9) 岸 徹: 第 18 回 BMS 談話会要旨集, p. 56 (1991).
- 10) H. Ohtani, R. Fujii, S. Tsuge: *J. High Resolut. Chromatogr.*, **14**, 388 (1991).
- 11) 六車 進, 大栗直毅, 内野滋巳, 木地實夫: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **47**, 437 (1998).
- 12) 杉木正三, 山本慧介: 日本ゴム協会誌, **45**, 299 (1972).
- 13) A. Onishi, M. Endo, S. Uchino, N. Harashima, N. Oguri: *High Resol. Chromatogr.*, **16**, 353 (1993).
- 14) L. Yuvramendi, M. J. Barandiasan, J. M. Asua: *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A24**, 1357 (1987).
- 15) 葛良忠彦, 平 和雄著: “新しい包装材料”, p. 12 (1988), (共立出版).

要 旨

Chalinor により提唱された熱分解メチル化分析法をキュリーポイント熱分解装置 (Cp) を用いて, ポリエステルの組成分析に適用した. 熱分解メチル化法における分解生成物のピーク面積の再現性の向上を目的に, パイロホイルの表面を金めっき, 白金めっきしたもの, 試料が直接パイロホイルに接触することを防ぐために試料をあらかじめアルミホイルに包んだ後, それを更にその外側からパイロホイルで包む方法及び無処理のパイロホイルを使用する方法などの合計 4 種類の方法で同一試料の分析を行い, より良い再現性が得られる熱分解メチル化分析法の検討を行った. 試料としては, ポリブチレンテレフタレート (PBT) を使用した. それぞれの表面処理したパイロホイルで PBT を熱分解して得られた熱分解生成物の相対ピーク面積比を求めることによって各種パイロホイルによる再現性の検討を行ったところ, 金めっきしたパイロホイルが, テレフタル酸ジメチルピークで最も低い RSD 値 0.8 を示すことが判明した. 更に, 金めっきしたパイロホイルを用い, 液晶ポリマーである Vectra について熱分解メチル化分析法を行ったところ, メチル化されていないフェノールが一部検出されることから, メチル化された化合物の収率をより向上させるために Vectra を冷凍粉碎して微粒子化した後分析したところ, その化合物のメチル化収率を著しく向上させることができ, 再現性も良好であった. 熱分解メチル化分析法で有機溶媒に溶解しないポリエステル樹脂を分析するには, あらかじめ試料を冷凍粉碎しておき, 金めっきしたパイロホイルを使用すれば良いことが判明した.