

技術論文

各種メチル化剤を用いる反応熱分解ガスクロマトグラフィー/
質量分析法によるロジングリセロールエステルの分析における
熱分解温度の検討雲岡 義雄¹A study on the pyrolysis temperature of reactive pyrolysis-gas chromatography/
mass spectrometry in the presence of various methylation
reagents applied for the analysis of rosin glycerolesterYoshio KUMOOKA¹¹ National Research Institute of Police Science, 6-3-1, Kashiwanoha, Kashiwa-shi, Chiba 277-0882

(Received 15 December 2003, Accepted 22 February 2004)

Reactive pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry of a rosin-glycerol ester (RG) in the presence of tetramethylammonium hydroxide (TMAH), trimethylsulfonium hydroxide (TMSH), trimethyl(α, α, α -trifluoro-*m*-tolyl) ammonium hydroxide (TMTFTH) or tetramethylammonium acetate (TMAAc) was studied. It was found that the most effective ester exchange reagent was TMAH and the optimum pyrolysis temperature was above 350°C. TMSH, TMTFTH and TMAAc were noneffective in the transesterification of RG.

Keywords : reactive pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry; abietic acid; rosin-glycerol ester; tetramethylammonium hydroxide (TMAH).

1 緒 言

ゴム系粘着剤の主成分はゴムと粘着付与剤である。粘着剤に使用されているゴムは、生ゴム、スチレンイソプレンスチレンブロック共重合体 (SIS)、スチレンブタジエンゴム (SBR) 等である。粘着付与剤としては、天然物を原料とするロジン系樹脂やテルペン樹脂、石油を原料とする石油樹脂等が使用されている。粘着付与剤として市販されている主なロジンエステルは、ロジングリセロールエステル (RG) とロジンペンタエリトリールエステル (RP) である。ロジンの主成分はアビエチン酸 (AB) であるが、AB は酸化されやすいので、AB を脱水素化して得られるデヒドロアビエチン酸 (DHA) を原料とした不均化ロジンエステルや水素添加したロジンを原料とした水添ロジンエステルも市販されている。Fig. 1 に AB と DHA の化学

構造式を、Fig. 2 にトリアビエチン酸グリセロール (GTAB) の化学構造式を示した。このようにロジン系粘着付与剤は多種類あるので、ゴム系粘着剤を識別する際には、ロジン系粘着付与剤を識別することが重要である。

熱分解ガスクロマトグラフィー/質量分析法 (Py-GC/MS) は、合成高分子の分析によく用いられる分析法である。また、分析操作が簡便なので、法化学においても活用され、粘着剤の識別にも利用されている¹⁾。しかし、Py-GC/MS でロジンエステルの分析を行っても、検出感度が良い特徴的な熱分解生成物が得られない。また、RG や RP の分子量は 900 以上であるので、直接に GC/MS で分析することは困難である。すなわち、粘着剤中のロジンエステルを簡便に Py-GC/MS で検出することはできない。

Challinor が水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) と水酸化テトラブチルアンモニウムを用いた反応熱分解ガスクロマトグラフィー (反応 Py-GC) を報告して以降²⁾、主として TMAH のポリエステル、脂質、天然樹脂、リグ

¹ 科学警察研究所: 277-0882 千葉県柏市柏の葉 6-3-1

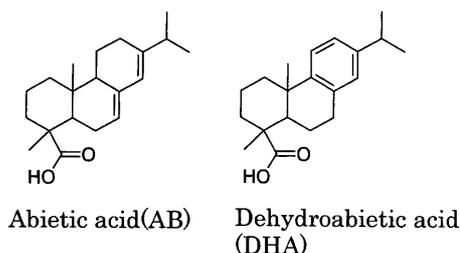


Fig. 1 Chemical structures of abietic acid (AB) and dehydroabietic acid (DHA)

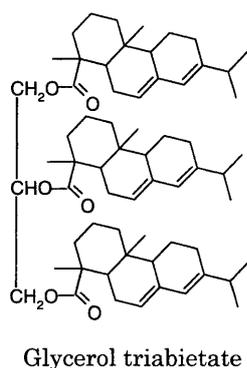


Fig. 2 Chemical structure of glycerol triabietate

ニン等への多岐にわたる応用が研究され、総説も報告されている³⁾⁴⁾。ロジンエステルについては、ロジン変成アルキド樹脂⁵⁾、フェノールホルムアルデヒド変成ロジン樹脂⁶⁾及び強化ロジングリセロールエステルサイズ剤⁷⁾への応用例が報告されている。高温下で、ロジンエステルがTMAHにより加水分解し、更に反応してロジン酸メチルが生成する。したがって、TMAHを用いたPy-GC/MSをRGに適用すると、RGのロジン酸基を感度良くロジン酸メチルとして検出できると考えられるので、粘着剤中のロジン酸及びロジンエステルの存在を簡便に証明できると予想される。

反応Py-GC/MSに使用される主なメチル化試薬は、TMAH、水酸化トリメチルスルホニウム (TMSH)、水酸化トリメチル(α,α,α -トリフッロ-*m*-トリル)アンモニウム (TMTFTH) 及び酢酸テトラメチルアンモニウム (TMAAc) である。TMSH、TMTFTH 及び TMAAc は不飽和脂肪酸を異性化しないメチル化試薬であり、TMAAc はエステル交換反応をしないと報告されている^{8)~10)}。本報告では、RG分析の指標となるABの高感度検出のためのメチル化試薬を比較検討するために、これらの4種類のメチル化剤についてRGの反応Py-GC/MSを行い、それらの最適な反応Py-GC/MS条件について検討した。また、粘着剤中のロジンエステルへの応用例を示した。

2 実 験

2.1 試薬及び試料

TMAHは東京化成製10%メタノール溶液を、TMSHは同社製0.2 mol/lメタノール溶液を、TMTFTHは同社製5%メタノール溶液をそのまま用いた。TMAAcは東京化成製を特級試薬メタノールに溶解し10%に調製した。ABは東京化成製試薬を、RGはハリマ化成製ハリエスターTFをそれぞれ特級試薬アセトンに溶解し、5 mg/mlに調製した。グリセロールは和光純薬製試薬特級を用いた。

2.2 装 置

2.2.1 熱分解ガスクロマトグラフ質量分析装置 フロンティア・ラボ製熱分解装置 (PY2020D, SS-1010E) をアジレント製質量選択型検出器ガスクロマトグラフ (6890plus, 5973N) に接続して、反応Py-GC/MSを行った。反応Py-GC/MSの分析条件は以下のとおりである。

熱分解温度: 500°C, サプリング時間: 6秒, 注入口温度: 300°C, 試料注入: スプリット法 (50:1), カラム: ウルトラアロイ-5⁺ (フロンティア・ラボ製, 長さ30m, 内径0.25mm, 膜厚0.25 μ m, 5%ジフェニルジメチルポリシロキサン), カラム温度: 40°Cで2分間保持, 10°C/minで200°Cまで昇温, その後20°C/minで300°Cまで昇温, 5分間保持, キャリヤガス及び流量: ヘリウム, 1.0 ml/min, トランスファーライン温度: 280°C, イオン化法: 電子衝撃イオン化法 (EI), イオン化電圧: 70 eV, 測定質量範囲: m/z 29-500 (スキャン法), イオン源温度: 230°C。

2.2.2 全反射赤外分光光度計 ニコレー・ジャパン製赤外分光光度計 (NEXUS670) にSensIR Technologies製ダイヤモンド全反射セル (DuraScope) を装着した。

2.3 実験方法

2.3.1 Py-GC/MS 試料アセトン溶液1 μ l (5 μ g) をステンレス製熱分解用試料容器に滴下し、アセトンが自然蒸発した後に、メチル化試薬2 μ lを滴下して、Py-GC/MSを行った。熱分解温度は、250, 350, 450と550°Cであった。

2.3.2 粘着剤のアセトン抽出 粘着テープからかき取った約250 mgの粘着剤を料理用アルミニウムはくにごうに包んだ後、ソックスレー抽出器を用いて、アセトンで8時間抽出した。

3 結果と考察

3.1 RGの反応Py-GC/MS

TMAH又はTMAAcを使用したRGのPy-GC/MSの全イオンクロマトグラム (TIC) をFig. 3に示した。RGか

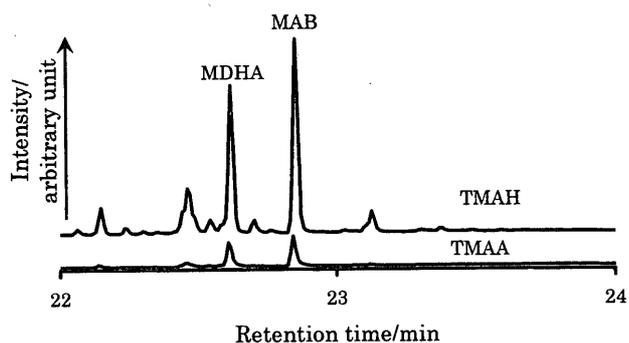


Fig. 3 TICs of the reactive Py-GC of RG with TMAH and TMAAc at 350°C

らアビエチン酸メチル (MAB) とデヒドロアビエチン酸メチル (MDHA) が生成した。MAB は、アビエチン酸について同一方法で行って得られた MAB ピークの保持時間と NIST02 質量スペクトルライブラリー中の MAB の質量スペクトルとの一致から、確認した。MDHA は、NIST02 質量スペクトルライブラリー中の MDHA の質量スペクトルとの一致から確認した。試料として用いた RG のロジン酸基は、AB と AB が脱水素化した DHA の混合物であると考えられた。

各メチル化試薬について、MAB 又は MDHA の生成量と熱分解温度との関係を Fig. 4 と Fig. 5 に示した。TMAH は、250°C では他のメチル化試薬とはほぼ同量の MAB 又は MDHA を生成し、350°C 以上では他のメチル化試薬の約 7 倍のメチルエステルを生成した。一方、TMSH、TMTFTH 及び TMAAc は、熱分解温度の上昇とともにメチルエステルの生成量がわずかに増加した。以上の結果から、RG のエステル交換では、熱分解温度 350°C 以上での TMAH の使用が有効であることが分かった。また、TMSH 及び TMTFTH も RG のエステル交換反応には TMAAc と同様に効果的ではなかった。

トリアビエチン酸グリセロールの分子量は 945 であり、トリデヒドロアビエチン酸グリセロールの分子量は 939 であるので、RG は平均分子量が約 950 のグリセロールのトリエステルの混合物である。したがって、RG の分析はトリグリセリドの分析方法で行えるが、蒸気圧が低いので、直接に GC で分析することはできない。トリグリセリドの脂肪酸組成の分析法として、加水分解後にメチルエステル化し、GC で分析する方法がある¹¹⁾。本報告の反応 Py-GC/MS も、加水分解して生成したロジン酸をロジン酸メチルとして分析した。本法は、同一容器に入れた反応試薬と分析試料を熱分解し、生成したロジン酸メチルをそのまま GC/MS で分析するので、簡便な分析方法であり、かつ μg 単位の試料量で分析できることから、特に法科学分野において有効な分析方法である。

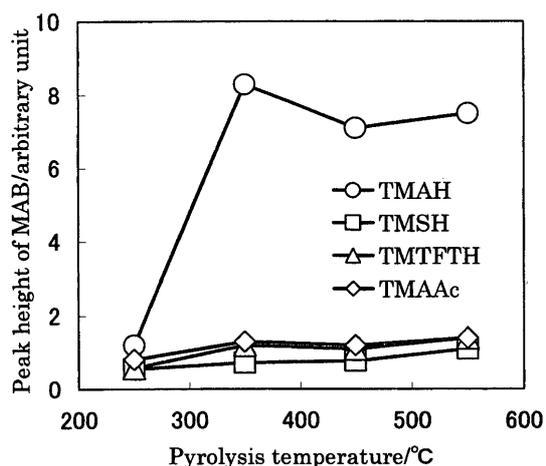


Fig. 4 Effect of the pyrolysis temperature on the formation of MAB by reactive Py-GC of RG

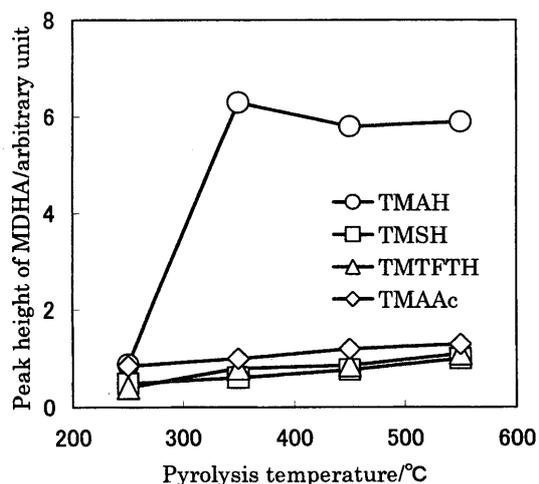


Fig. 5 Effect of the pyrolysis temperature on the formation of MDHA by reactive Py-GC of RG

3・2 粘着剤への応用例

ゴム系粘着剤は、生ゴム等のゴム、粘着付与剤と添加剤の混合物である。ゴム系粘着剤をそのまま Py-GC/MS すると、イソプレンやリモネン等ゴム由来の熱分解生成物が感度良く検出される。しかし、ロジンエステルは検出感度が良い特徴的な熱分解生成物が検出されないため、ロジンエステルの確認が困難である。

ある布粘着テープの全反射赤外吸収スペクトルを測定したところ、Fig. 6 が得られた。1731 cm^{-1} の吸収はカルボニル基の吸収と矛盾しない。粘着剤の主原料でカルボニル基をもつものは、ロジンエステルと可塑剤であるので、ロジンエステルが配合されている可能性が考えられる。そこで、生ゴムはアセトンで抽出されないため、そのゴム系粘着剤をかき取り、アセトン抽出し、そのアセトン抽出物を熱分解温度 500°C において Py-Gc/MS した。Fig. 7 に示し

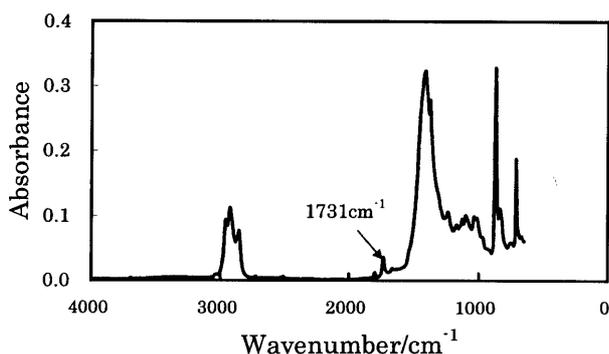


Fig. 6 Attenuated total reflectance Fourier transform infrared(ATR/FT-IR) spectra of a pressure sensitive adhesive

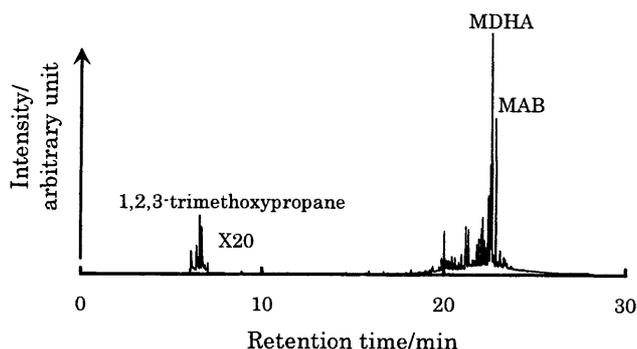


Fig. 8 TIC of the reactive Py-GC of an acetone extract of a pressure sensitive adhesive with TMAH at 350°C

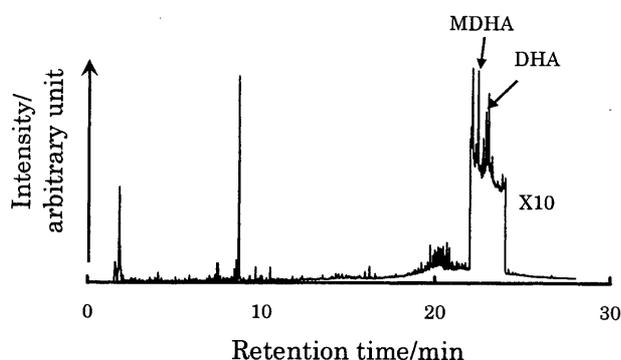


Fig. 7 TIC of Py-GC of an acetone extract of a pressure sensitive adhesive at 500°C

たように、TICに小さいピークながら、ロジンエステルに由来すると考えられるMDHAとDHAが検出された。MDHAであることは、Fig. 3のMDHAの保持時間とNIST02質量スペクトルライブラリー中のMDHAの質量スペクトルとの一致から、確認した。DHAについては、NIST02質量スペクトルライブラリー中のDHAの質量スペクトルとの一致から確認した。本報告で用いたRG及び他社製のRGについて反応Py-GC/MSを行っても、同様にMDHAとDHAが検出されるので、これらの物質はRG中の不純物か、熱分解により生成したと考えられる。次に、アセトン抽出物にTMAHを加えて、350°Cで反応Py-GC/MSしたところ、Fig. 8に示したように、MDHAとMABが感度良く検出された。反応Py-GC/MSでは、熱分解温度が低いため、ゴム等の熱分解生成物が見られないので、1,2,3-トリメトキシプロパンが検出された。1,2,3-トリメトキシプロパンであることは、グリセロールを同条件で

反応Py-GC/MSを行って得られた保持時間とNIST02質量スペクトルライブラリー中の1,2,3-トリメトキシプロパンの質量スペクトルとの一致から、確認した。反応Py-GC/MSから、MAB、MDHAと1,2,3-トリメトキシプロパンが検出されたことから、この粘着剤にはRGが配合されていると推定された。

4 結 語

TMAHを用いた反応Py-GC/MSをロジンエステルに適用することにより、ロジンエステルを構成するロジン酸をロジン酸メチルとして検出することができるので、本法はロジンエステルの種類の識別に有効であると考えられる。

文 献

- 1) M. Sakayanagi, Y. Konda, K. Watanabe, Y. Harigaya: *J. Forensic Sci.*, **48**, 1 (2003).
- 2) J. M. Challinor: *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **16**, 323 (1989).
- 3) 石田康行, 大谷 肇, 柘植 新: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **47**, 673 (1998).
- 4) J. M. Challinor: *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **61**, 3 (2001).
- 5) J. M. Challinor: *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **18**, 233 (1991).
- 6) J. M. Challinor: *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **25**, 349 (1993).
- 7) L. Wang, Y. Ishida, H. Ohtani, S. Tsuge: *Anal. Sci.*, **14**, 431 (1998).
- 8) Y. Ishida, S. Wakamatsu, H. Yokoi, H. Ohtani, S. Tsuge: *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **49**, 267 (1999).
- 9) D. K. McCreary, W. C. Kossa, S. Ramachandran, R. R. Kurtz: *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **16**, 329 (1978).
- 10) H-L. Hardell, N-O. Nilvebrant: *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **52**, 1 (1999).
- 11) 日本油化学会編: “基準油脂分析試験法 (I)”, 1996年版 (2), 2.4.2 (1996), (日本油化学会).

要 旨

水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH), 水酸化トリメチルスルホニウム (TMSH), 水酸化トリメチル(α,α,α -トリフクロ-*m*-トリル)アンモニウム (TMTFTH) 及び酢酸テトラメチルアンモニウム (TMAAc) の4種類のメチル化試薬について, ロジングリセロールエステル (RG) の反応熱分解ガスクロマトグラフィー/質量分析法 (反応 Py-GC/MS) による分析を行った. RG の TMAH を用いた反応 Py-GC/MS は, 350°C 以上の熱分解温度が有効であった. TMSH, TMTFTH 及び TMAAc はあまり効果的ではなかった. 粘着剤について, TMAH を用いた反応 Py-GC/MS の応用例を示した.