

固体酸触媒共存下での反応Py-GCによる 共重合型ポリアセタールの連鎖分布解析

【背景】 硫酸コバルト(CoSO_4)を含む固体酸触媒共存下での反応Py-GCの手法は、ポリアセタール(PA)やセルロースなどの、主鎖中にエーテル結合を有する高分子材料のキャラクタリゼーションに活用されてきた。特に、共重合型ポリアセタール試料を硫酸コバルト共存下で反応熱分解すると、もとのポリマー中でのモノマー単位の連鎖分布を反映した、一連の環状エーテル類が優先的に生成することが報告されている。ここでは、この硫酸コバルト共存下での反応熱分解を利用して、共重合型ポリアセタールの連鎖分布および化学組成の解析を行った例を紹介する。

【実験】 試料には、主成分であるメチレンオキシド単位 $[(-\text{OCH}_2-)]$ (F) に対して、エチレンオキシド単位 $[(-\text{OCH}_2\text{CH}_2-)]$ (E) を1~9 mol%の範囲で導入した共重合型PAを用いた。このPA試料(200mg)を固体状態の $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (10mg)と共に、凍結粉碎機を用い、液体窒素温度で粉碎して混合粉末とした。この粉末試料の約 $100\mu\text{g}$ を試料ホルダーに採取し、 400°C においてPy-GC測定に供した。

【結果】 図1に、 400°C において共重合型PA試料(E単位含量: 約9%)を(a)硫酸コバルト無添加および(b)5wt%の硫酸コバルト共存下で熱分解して得られたパイログラムをそれぞれ示す。(a)のパイログラム上では、PA試料の主成分であるメチレンオキシド単位から生じたホルムアルデヒドのピークが、初期溶出物としてかなりの強度で観測されている。しかしながら、E単位を含む生成物のピークは極めて微弱であるため、このパイログラムから当該試料の連鎖構造を解析することはほとんど不可能である。これに対して、(b)に示した、硫酸コバルト共存下で得られたパイログラム上では、EおよびF単位から構成される一連の環状エーテル類が、もとのポリマー試料中でのE単位の連鎖構造を維持した状態で、明瞭に観測された。これらの環状エーテル類のピーク強度から、PA試料中のE単位含量だけでなく、それらの連鎖分布の解析も高精度に行うことができた。

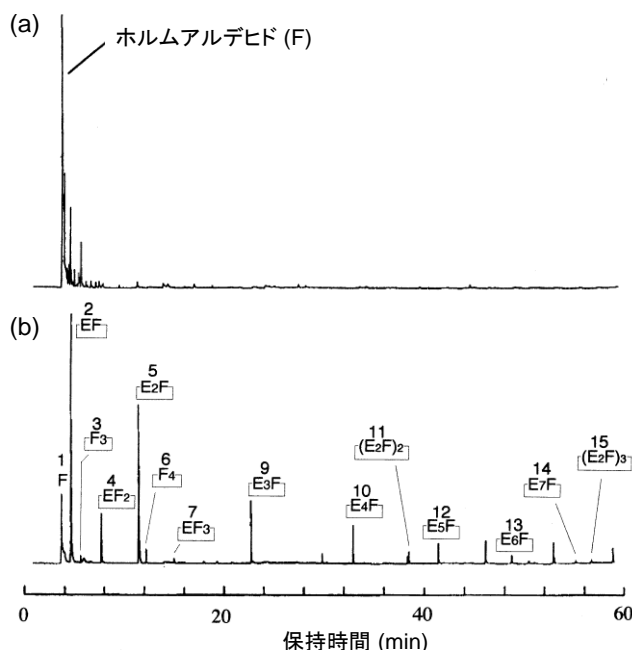


図 1. 共重合型ポリアセタールを 400°C で反応熱分解して得られたパイログラム
(a) 硫酸コバルト無添加、(b) 5 wt%の硫酸コバルト共存下

熱分解炉温度: 400°C , GCオープン温度: 50°C -($5^\circ\text{C}/\text{min}$)- 300°C , キャリヤーガス流量: $50\text{ ml}/\text{min}$
分離カラム: Poly(methylphenylsiloxane) 長さ 50 m 内径 0.25 mm 膜厚 $0.25\text{ }\mu\text{m}$, カラム流量: $1.0\text{ ml}/\text{min}$

* Y. Ishida, H. Ohtani, K. Abe, S. Tsuge, K. Yamamoto, K. Katoh, *Macromolecules* **1995**, 28, 6528-6532. より抜粋

Keywords: ポリアセタール, 反応Py-GC, 固体酸触媒, 硫酸コバルト, 連鎖分布解析

使用製品: 多機能パイロライザー

応用分野: ポリエーテル分析

関連テクニカルノート: PYA2-003

お問い合わせは、FAXまたはウェブサイトの問い合わせフォームをご利用ください。

研究開発・製造 **フロンティア・ラボ株式会社**
Tel: 024-935-5100 Fax: 024-935-5102
<http://www.frontier-lab.com/>