

保持指標の概念を活用した 反応Py-GC測定における分解生成物の一義的な同定

【背景】 ガスクロマトグラフィーでしばしば用いられる保持指標(RI)の概念は、Py-GC測定における 1) 分解物ピークの一義的な同定、および 2) 生成が予想される分解物の保持時間の推定などにも有用である。ここでは、RIの活用例として、ポリカーボネート(PC)の熱処理時に生じる異常構造の一種「キサントン構造」に由来する、特徴的な反応熱分解生成物を、RIにより一義的に同定した例を紹介する。

【実験】 溶融法により工業的に合成されたPC試料を、400℃で1時間、電気炉を用いて空气中で熱処理し、その後、当該試料中に生じた異常構造を調べた。熱処理後のPC試料を凍結粉碎し、その約100 μgに対して、水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)溶液を2 μl添加した後、400℃において反応Py-GC測定に供した。また、パイログラム上に観測される、一連の分解生成物に対するRIの算出には、同じ分離カラムを用いて同一条件で、ポリエチレンを600℃でPy-GC測定して検出された、直鎖アルカン類の保持時間を基準に用いた。

【結果】 PC試料のパイログラム上には、元のPC主鎖および末端部から生じた分解物に加えて、キサントン構造に由来すると思われる、ある特徴的な分解生成物(ピークA)が、一連の異常構造関連のピーク群(ピーク1~7)と共に明瞭に観測された。図1に、それらの熱分解生成物とRIとの関係を示す。ここで図中の●は、主鎖と末端を反映した生成物(それぞれbとa)、および上記のピーク1~7に対するプロットであり、実線はそれらのプロットについて最小二乗法により求めた回帰直線である。一方、○はキサントン構造由来と推定したピークA、さらに□は参照物質として同様の条件でGC測定を行った、キサントンのモノマーに対応するプロットである。この図において、●を付した各分解物のプロットは、比較的良好な直線関係を示しているのに対して、ピークAのプロットは、この実線からやや逸脱している。さらに、キサントンのモノマーとピークAに対するプロットを結んだ破線は、ほぼ原点を通っている。これらの結果は、ピークAが、ほかの生成物群(ピーク1~7)とは異なる基本骨格を有しており、キサントン単位を含む化合物であることを強く支持している。このように、RIの概念を活用することにより、反応熱分解生成物の同定を、より一層高い確度で行うことができた。

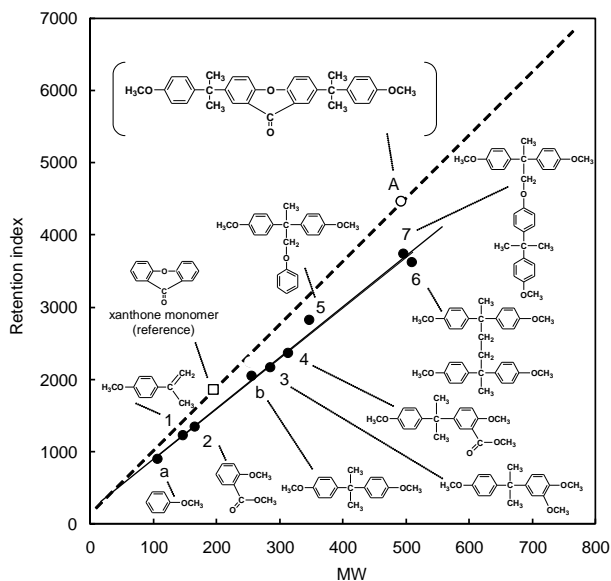


図 1. 熱処理したPC試料のパイログラム上に観測された、熱分解生成物の分子量と保持指標の関係

* K. Oba, H. Ohtani, S. Tsuge, *Polymer Degradation Stab.* **2001**, 74, 171-176. より抜粋

Keywords: 保持指標、同定、反応Py-GC, TMAH, ポリカーボネート, キサントン構造

使用製品: 多機能パイロライザー

応用分野: 縮合系ポリマー分析、GC分析全般

関連テクニカルノート:

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/