

報 文

ガスクロマトグラフィーによるポリプロピレン グリコールオリゴマーの平均重合度の測定

有 銘 政 昭 , 杉 本 成 子 , 嶋 田 勝*

Determination of the Weight Average Degree of Polymerization of Oligopropylene Glycol by Gas Liquid Chromatography

Masaaki ARIME , Shigeko SUGIMOTO and Masaru SHIMADA*

*Central Customs Laboratory , Ministry of Finance
531 , Iwase , Matsudo-shi , Chiba-ken , 271 Japan

Gas liquid chromatographic (GLC) determination of the average degree of polymerization of oligopropylene glycol (OPG) was investigated. Each constituent below dodecamer of OPG were clearly separated under the following GLC conditions; Column : OV-101 5% on chromosorb WAW-DMCS , 3mm I.D. × 2m , Temp. : 70 ~ 340 . n-Eicosane was used as an internal standard , because its peak appears between diacetate of tetrapropylene glycol and diacetate of pentapropylene glycol on gas liquid chromatogram. The correction factor was calculated by the ordinary method. There was a linear relationship between the correction factor (F) and the degree of polymerization (N) of OPG as shown in following equations.

$$F = 0.13498N + 1.2979 \text{ (by acetylation method)}$$

$$F = 0.21369N + 0.34211 \text{ (by trimethyl silylation method)}$$

The weight average degree of polymerization of OPG was calculated by weight percent (corrected) of each constituent of OPG and its degree of polymerization. It was found that GLC was useful for the determination of weight average degree of polymerization of OPG.

- Received June 18 , 1984 -

1 緒 言

界面活性剤原料等として輸入されることが多く、比較的分子量の液状ポリプロピレングリコール (PPG) オリゴマー始め重縮合物、重合物等は重合度により関税率表の取扱いが異なる場合が多いので、税関分析においては、これらの重合度の測定が

必要であり、低重合度のものについては精度良く測定する必要がある。

ポリマー等の税関分析にはゲルパーミューションクロマトグラフィー (GPC) が有用であると藤田¹⁾及び門坂²⁾らにより報告されている。

この GPC によるポリマー類の重合度の測定については分取用の GPC を用いて分画後、各画分につ

*大蔵省関税中央分析所 〒271 千葉県松戸市岩瀬 531

いて、 $^1\text{H-NMR}$ 等で重合度を確認し、最終的に GPC 回収量割合と各画分の重合度から算出する方法が行われてきた。しかし、この方法は操作が煩雑であり、低分子量の PPG オリゴマーについては、GPC での分離が不十分であるため、精度の面で満足な結果が得難いものである。

ここでは、比較的低分子量の PPG オリゴマーについて、ガスクロマトグラフィーによる重量平均重合度の測定法について検討し、得られた知見を報告する。

2 実験

2・1 試薬及び試料

プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、TMS-HT（以上東京化成）、ヘプタプロピレングリコール（SPP 社製 PPG（平均分子量 425）から GPC により分離精製したもの）、無水酢酸、無水酢酸ナトリウム（和光純薬）、ジエチルエーテル（関東化学）PPG 輸入品。

2・2 装置及び条件

2・2・1 ガスクロマトグラフィ

装 置：島津 GC-7A

カラム：OV 101 3% on Chromosorb
WAW-DMCS 80 ~ 100 mesh, 3
mm \times 2 m

カラム温度：70 ~ 350 , 6 /min. 昇温

注入口温度：360

キャリアーガス：He, 50ml/min.

検出器：FID

2・2・2 GPC

装 置：日本分析工業 LC-08 型

カラム：JAIGEL1H

検出器：RI

溶 離 液：クロロホルム

2・3 試料の調製

試料はガスクロマトグラフに注入する前にアセチル化及び TMS 化を行った。

2・3・1 アセチル化

試料約 0.5 g に 3 ~ 5 倍量の無水酢酸及び少量の無水酢酸ナトリウムを加え、還流冷却管を付して、約 2 時間加熱還流させ、いったん冷却した後、過剰の水を加えて未反応の無水酢酸を分解し、ジエチルエーテル抽出後、無水硫酸ナトリウムで脱水し、その後検体とした。アセチル化の確認は赤外吸収スペクトルで行った。

2・3・2 TMS 化

内容量 5ml のバイアルびんに試料約 0.5g と過剰の TMS 化剤（TMS-HT）を採り、密栓後、湯浴上で 5 分程度加熱反応させた後、上澄液を検体とした。

2・4 GPC による標準品の分離精製

プロピレングリコール類の標準品のうち、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコールについては市販品を用いたが、4 量体以上のものについては市販されていないので、実験室において、SPP 社製 PPG（平均分子量 425）から GPC を用いて、重なりあったピーク群をリサイクル及びシェーピングを繰り返すことにより、最多成分であるヘプタプロピレングリコールを高純度（約 98%以上）に分離精製したものを利用した。

2・5 内部標準物質及び面積補正係数

内部標準物質には、PPG オリゴマーの 4 量体と 5 量体の間に独立したピークで現れる n-エイコサンを用いた。面積補正係数（Correction Factor）は次式により求めた

$$F_i = \frac{A_s}{W_s} \times \frac{W_i}{A_i} \quad \dots\dots\dots(1)$$

F_i ：面積補正係数

A_s ：内部標準のピーク面積

W_s ：内部標準の重量

A_i ：試料のピーク面積

W_i ：試料の重量

3 結果及び考察

3・1 標準品のガスクロマトグラフィー

標準品のアセチル化物及び TMS 化物のガスクロマトグラムを Fig.1 及び Fig.2 に示した。低沸点側からプロピレングリコール, ジプロピレングリコール, トリプロピレングリコール, n-エイコサン, ヘプタプロピレングリコールで, 各ピークの間隔は良好であった。

3・2 輸入品のガスクロマトグラフィー

実際の輸入品のガスクロマトグラムは Fig.3 お

よび Fig.4 に示す。各種重合度に相当するピークの間隔は良好であり, 3・1 の標準品の保持時間との比較から約 12 量体までのピークの同定が可能であった。

3・3 面積補正係数と重合度の関係

(1)式から求めた標準試料の面積補正係数と重合度との関係について検討した結果を Fig.5 及び Fig.6 に示す。アセチル化物及び TMS 化物のいずれにおいても, 面積補正係数と重合度(約 12 量体まで)

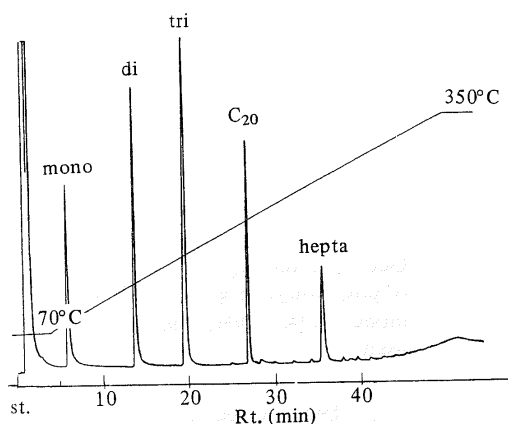


Fig.1 Gas chromatogram of mono, di, tri, heptapropylene glycol diacetate and n-eicosane (internal standard)

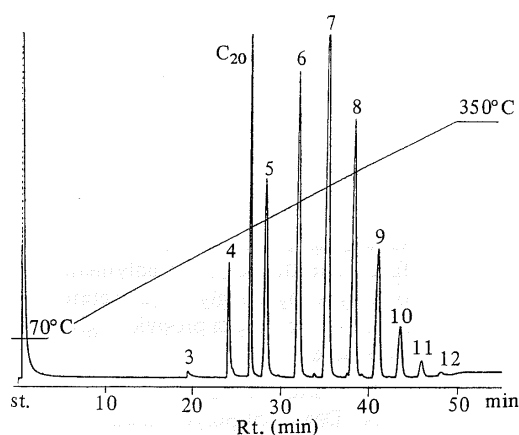


Fig.3 Gas chromatogram of diacetate of the imported oligopropylene glycol and n-eicosane (internal standard)

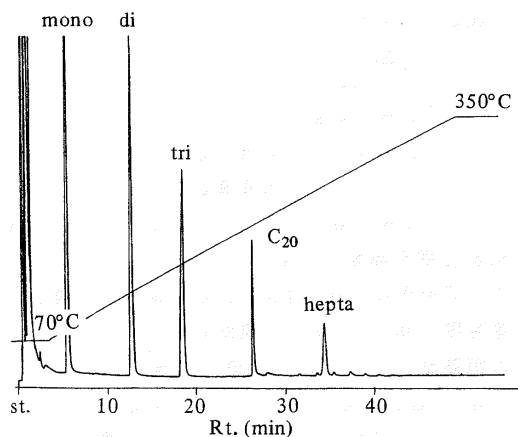


Fig.2 Gas chromatogram of mono, di, tri, heptapropylene glycol TMS ether and n-eicosane (internal standard)

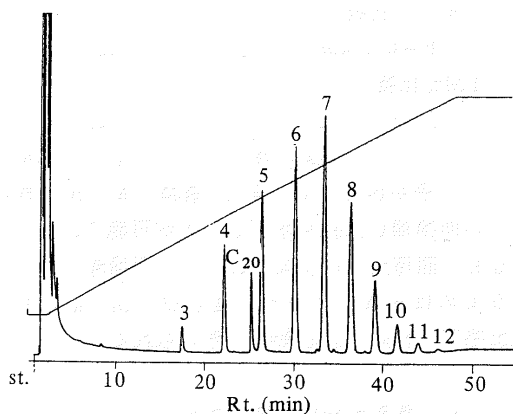


Fig.4 Gas chromatogram of TMS ether of the imported oligopropylene glycol and n-eicosane

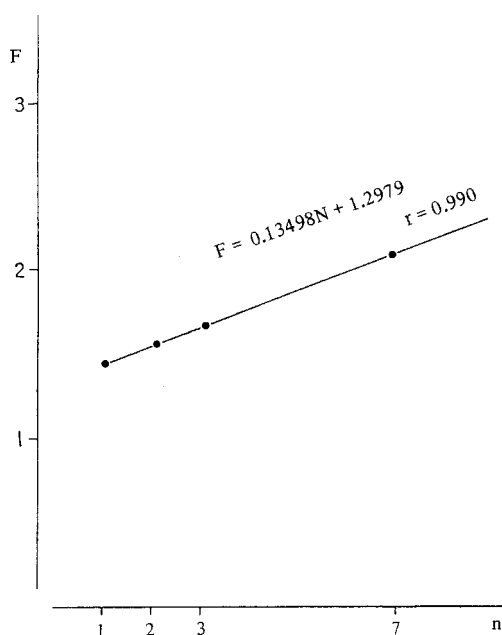


Fig.5 Relationship between the correction factor and the degree of polymerization of polypropylene glycol (diacetate of mono, di, tri, hepta propylene glycol were used)

F : Correction factor

N : Degree of polymerization

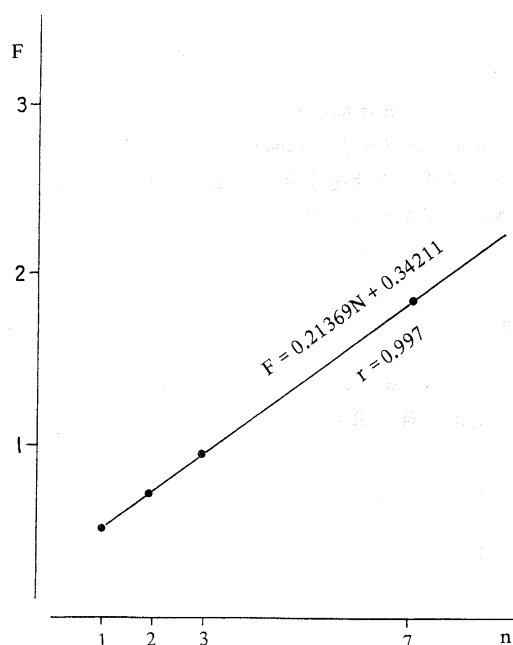


Fig.6 Relationship between the correction factor and the degree of polymerization of polypropylene glycol (TMS ether of mono, di, tri, heptapropylene glycol were used)

F : Correction factor

N : Degree of polymerization

との間には直線関係が成り立つことが分かった。すなわち、オリゴマーの重合度(N)と面積補正係数(F)の直線回帰式を次式に示す。

アセチル化物

$$F = 0.13498N + 1.2979 \quad (r = 0.990) \dots (2)$$

TMS 化物

$$F = 0.21369N + 0.34211 \quad (r = 0.997) \dots (3)$$

よって、(2)及び(3)式を用いることにより、標準品として入手が困難である約 12 量体 (重合度) 程度までの面積補正係数を求めることが可能である。

なお、回帰式(2)及び(3)において、回帰線の傾きが異なるのは末端のアセチル基及び TMS 基の FID 検出感度の相違による影響と考えられる。

3・4 重量平均重合度の測定

3・3 で求めた各ピーク (各重合度) の面積補正係数をガスクロマトグラフィーの相対面積強度に乘

じることにより実際の重量割合を算出し、それに対応するピークの重合度等から次式により平均重合度の測定ができた。

$$A_w = \frac{\sum A_i \cdot C_i}{100} \dots (4)$$

A_w : 重量平均重合度

A_i : ピーク i の重合度

C_i : ピーク i の重量割合

次に、実際の輸入品について(4)式を用いて重量平均重合度を測定した結果は Fig.7 に示したとおりで、アセチル化法、TMS 化法の両法共、重量平均重合度 7.02 と一致した値が得られた。また、試料の調製法については、迅速かつ簡単に行える点で TMS 化法が良法と考えられた。本法で検討したガスクロマトグラフィーは従来の GPC 等に比較して簡易迅速かつ精度よく測定することが可能であり、税関分析において、有効な方法であることが分かった

報文 ガスクロマトグラフィーによるポリプロピレングリコールオリゴマーの平均重合度の測定

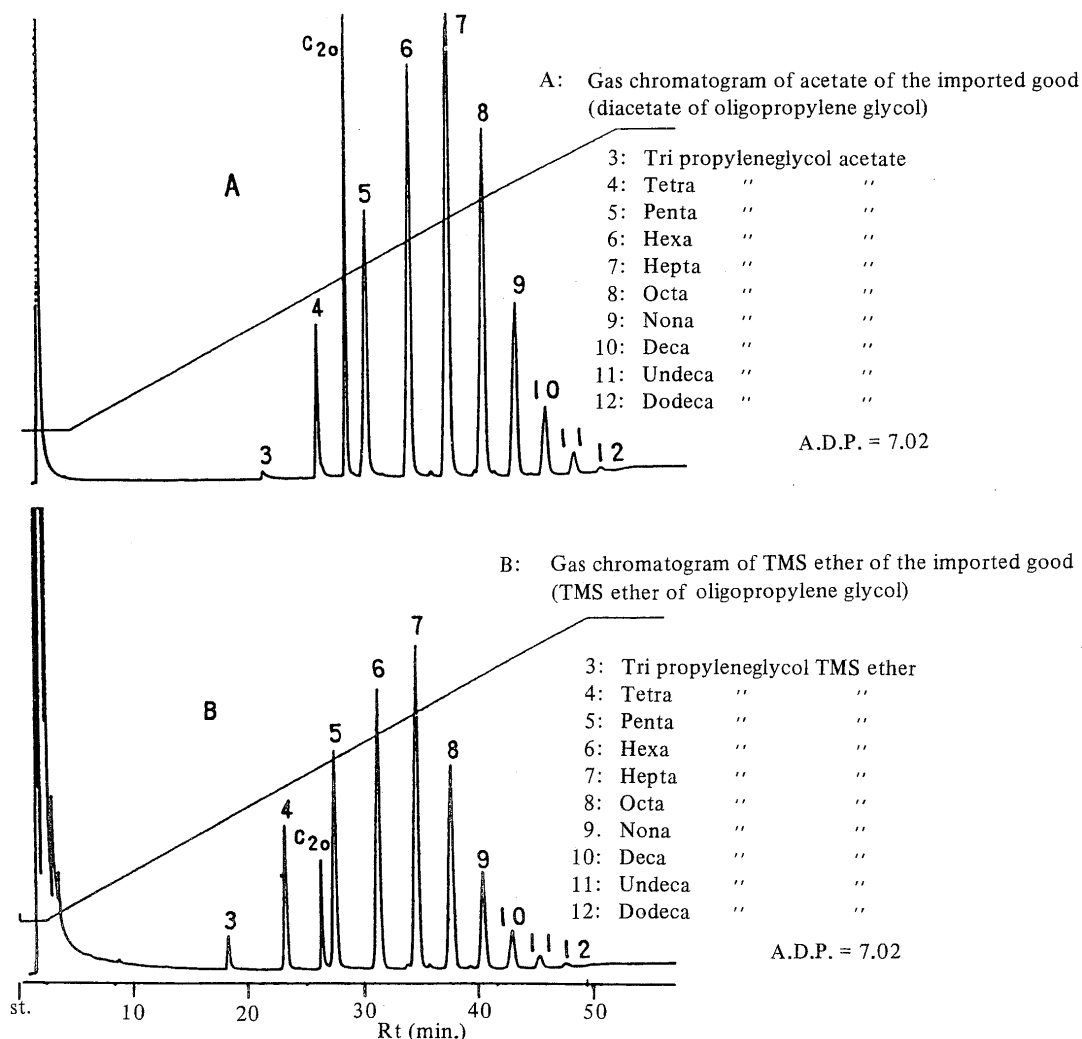


Fig.7 Determination of the average degree of polymerization of the imported good by Gas chromatography.

A.D.P.: weight average degree of polymerization

4 要 約

ガスクロマトグラフィーによる PPG オリゴマーの重量平均重合度の測定について検討した結果、重合度 12 程度までの PPG オリゴマーについて精度よく、かつ簡易迅速に測定できることが分かった。また、*n*-エイコサンを内部標準とした時、オリゴ

マーの任意の重合度(*N*)とその面積補正係数(*F*)との間には次式が成立した。

$$F = 0.13498N + 1.29798 \text{ (アセチル化物)}$$

$$F = 0.21369N + 0.34207 \text{ (TMS 化物)}$$

この式を応用して、輸入試料(PPGオリゴマー)についてガスクロマトグラフィーによる重量平均重合度の測定を行ったところ良好な結果が得られた。

文 献

- 1) 藤田桂一：本誌，16，9(1976)
- 2) 門坂忠雄：本誌，21，85(1980)