

ノート

ガスクロマトグラフィーおよび質量分析によるメチルポリシロキサンの分析

藤田桂一, 嶋田勝

1. 緒 言

鎖状および環状メチルポリシロキサンの混合物を、ガスクロマトグラフィーにより分析し、Si数2~12の鎖状メチルポリシロキサン、Si数3~6の環状メチルポリシロキサンの保持時間とSi数との関係を求めた。またガスクロマトグラフィーにより分離された鎖状メチルポリシロキサンの夫々についてマススペクトルを測定し、その開裂イオンについて検討したので報告する。

2. 試料と装置

使用した試料は加水分解法によって合成したメチルポリシロキサンの混合物であり、ガスクロマトグラフィーにより分離された各ピーク成分の構造確認は、マススペクトル、赤外吸収スペクトル、標準試料等により行なった。

装置は柳本ガスクロマトグラフ5DH、GCS-1000型分取装置、日立EPI-G₂型赤外分光器、日立RMU-6E型質量分析計（日立K-53型ガスクロマトグラフ直結）を使用した。

3. 実験方法

ガスクロマトグラフィーによる各成分の保持時間の測定は、FID、昇温装置を使用し次の条件で行なった。

カラム Silicone gum SE-30 2m 内径3mm

カラム温度 40° ~ 250° 12° /min

キャリヤーガス 20cc/min

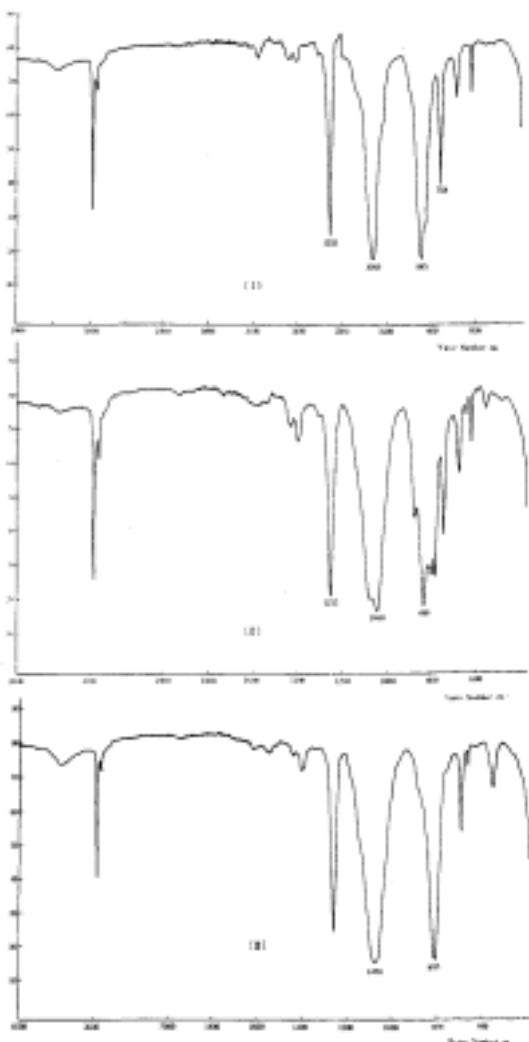
各成分の分取には、試料2ccづつ3回合計6ccを用し、分取装置によって、次の条件のもとで分取を行なった。

カラム Silicone gum SE 30 (40~60メッシュ)
40cm 内径1.4cm 6本

カラム温度 40~250 (4° /min)

キャリヤーガス He 2.4 kg/cm²

分取したメチルポリシロキサンは、更にガスクロマトグラフィーにより組成の確認を行なった。また分取試料については、KBr サンドイッチ法により赤外スペクトル⁵⁾を測定し(Fig 1), マススペクトル^{1), 2)}測定結果と合せ考え、構成成分の確認を行なった。



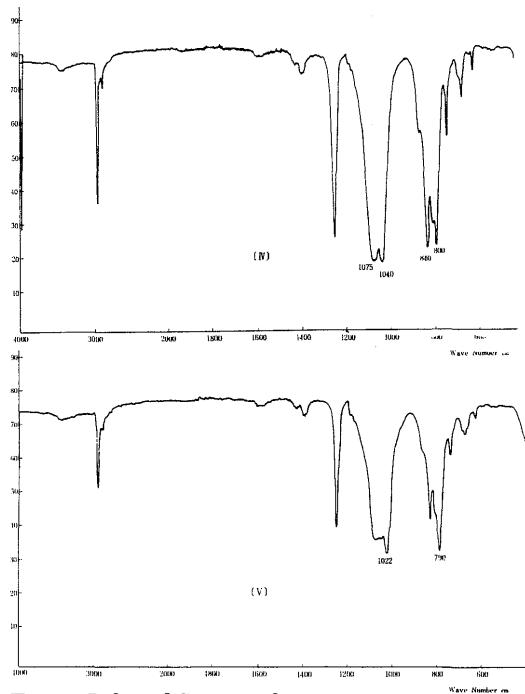


Fig. 1 Infrared Spectra of
Methylpolysiloxanes

- [] Fraction 1(Peak 1) $(CH_3)_3 SiOSi$
 $(CH_3)_3$
- [] " 2(" 3) $(CH_3)_3 SiOSi$
 $(CH_3)_2 OSi(CH_3)_3$
- [] " 3(" 4) $[(CH_3)_2 SiO]_4$
- [] " 4(" 5) $(CH_3)_3 Si [Osi$
 $(CH_3)_2]_2 OSi(CH_3)_3$
- [V] " 5(" 9) $(CH_3)_3 Si [Osi$
 $(CH_3)_2]_4 OSi(CH_3)_3$

マススペクトルは、質量分析計直結のガスクロマトグラフにより、次の条件で分離を行ない、分離された各メチルポリシロキサンについて測定した。

カラム Silicone gum SE30 2m 内径 3 mm
 カラム温度 40~250 (10 °C/min)
 キヤリヤーガス 0.3 kg/cm²

検知は質量分析計全イオンモニター検知器により、記録は自記式ペン記録計を使用した。

RMU - 6E 型質量分析計による質量スペクトルの測定は、イオン化電圧 70 ボルト、E.M. 電圧 0.75~1.5KV にて行なった。

4. 結果と考察

メチルポリシロキサン混合物のガスクロマトグラフィーは Fig.2 に示した。夫々の Si 数の鎖状、環状ポリシロキサンは、充填剤に Silicone gum SE - 30 を使用

することにより、40~250 の昇温ガスクロマトグラフィーのもとで、非常にシャープに分離を行なうことができた。またこれから得られたメチルポリシロキサンの保持時間と Si 数との関係は Fig.3 の如くであり、Si 数に応じた規則的な変化が認められた。従がってこの結果から鎖状、環状メチルポリシロキサンの構造を容易に予想することができる。同数の Si 数を持った鎖状と環状のメチルポリシロキサンの保持時間は、環状のものがいずれも小さく、環状メチルポリシロキサンのピークは、Si 数の等しい鎖状メチルポリシロキサンと、Si 数の 1 少ない鎖状メチルポリシロキサンとの間にあり、Si 数の増加するに従がい少しづつ Si 数の 1 少ない鎖状メチルポリシロキサンに近づく。

ガスクロマトグラフィーにより分離された主な成分を分取装置により分取し、更にそれを一定割合に混して、そのピーク強度を比較した。Table 1 は分取試料を再度ガスクロマトグラフィーによりその成分を検討したもので、組成は各ピークの面積強度比であらわしている。Table 2 はこれ等の分取成分を一定割合で混合して、そのピーク強度を比較してみたものである。

Table 1. Composition of Fractionated Sample
by Gaschromatography
(Area Intensity Ratio)

Structure Fraction	L ₂	C ₃	L ₃	C ₄	L ₄	C ₅	L ₅	C ₆	L ₆
2	2.7	4.8	100	—	—	—	—	—	—
3	0.3	0.2	11.4	100	2.8	—	—	—	—
4	—	—	4.1	23.9	100	—	—	—	—
7	—	—	—	2.7	2.5	2.1	4.3	5.2	100

Table 2. Gaschromatographic Area Intensity Ratio of Fraction Mixtures

Structure Sample (W%)	L ₂	C ₃	L ₃	C ₄	L ₄	C ₅	L ₅	C ₆	L ₆
Fraction 3 + 4 (100 : 39.3)	—	—	8.8	100	100	—	—	—	—
Fraction 2 + 7 (37 : 100)	2.2	2.8	80.8	3.1	2.4	2.2	3.9	4.7	100

この結果から、同一 Si 数の鎖状と環状ポリシロキサンの相対重量感度は、環状のものが非常に小さいことがわかった。また鎖状ポリシロキサンの Si 数 3 と 6 のものでは、Si 数の小さい程相対重量感度が大きくなることが認められた。

質量分析計直結のガスクロマトグラフィーによって分離されたメチルポリシロキサンの各成分についてマ

ノート クロマトグラフィーおよび質量分析によるメチルポリシロキサンの分析

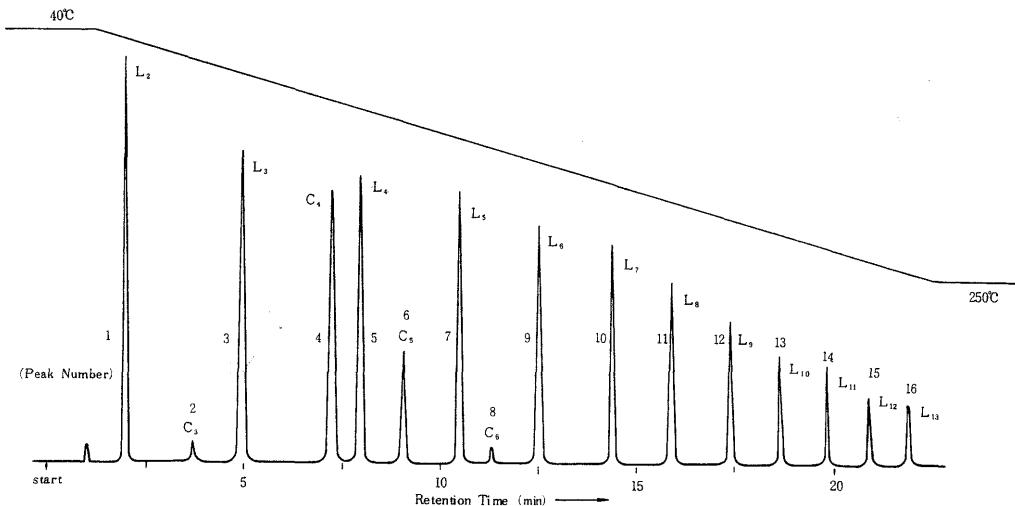


Fig.2 Gaschromatogramme of Linear (L) and Cyclic (C) Methylpolysiloxanes

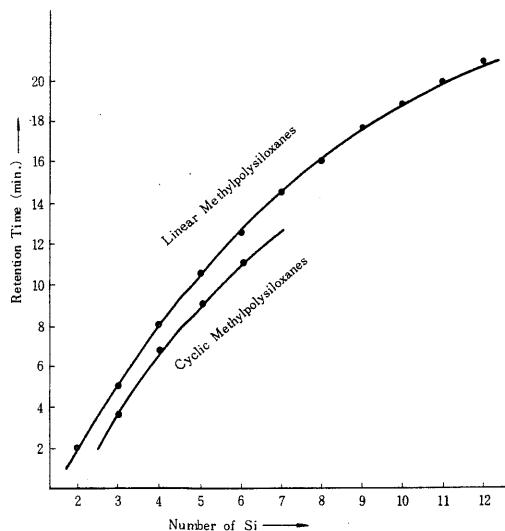


Fig.3 Retention Time of Linear and Cyclic Methylpolysiloxanes

スペクトルを測定した。Si 数 2 及び 6 のメチルポリシロキサンのスペクトルを Fig.4.5 に示す。Table 3 は各成分のマススペクトルについて、強度の大なるもの 10 ピークを夫々選び、それを表にしたものである。メチルポリシロキサンのマススペクトルにおける親ピークは、通常の測定では非常に弱く殆んど認められなか

なかつた。V. H. Dibeler¹⁾等によるとヘキサメチルジシロキサンで最大ピークの 0.03%、オクタメチルトリシロキサンで 0.02% と述べられている。従がって通常最高質量数のピークとしては、分子イオンから CH_3 の離脱した M - 15 が認められる。このピークはヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルトリシロキサンでは最大ピークとなるが、それより重合度の大なるに従がい開裂を起し易くなり、順次このピーク強度は他に比べて弱くなる。そして $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}$ 基の 1 個或は数個離脱した m/e 73 の $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$ 、 m/e 147 の $(\text{CH}_3)_5\text{OSi}_2^+$ m/e 207 の $(\text{CH}_3)_6\text{HO}_2\text{Si}_3^+$ と考察されるイオンピークが強くなる。また主要ピーク間の m/e の差は総て 14, 60 という数字の組合せであり、14 は CH_3 の離脱と H の再配列 60 は CH_3SiHO の離脱、74 は $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}$ の離脱、88 は $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}$ と CH_3 の離脱及び H の再配列と考えられる。これ等の結果から鎖状メチルポリシロキサンの主要イオンピークを Table 4 のように帰属した。

以上の如くメチルポリシロキサンの混合物は、ガスクロマトグラフィーの保持時間及びマススペクトルのフラグメントイオンを検討することにより、容易にその混合成分を確認し得ることができた。

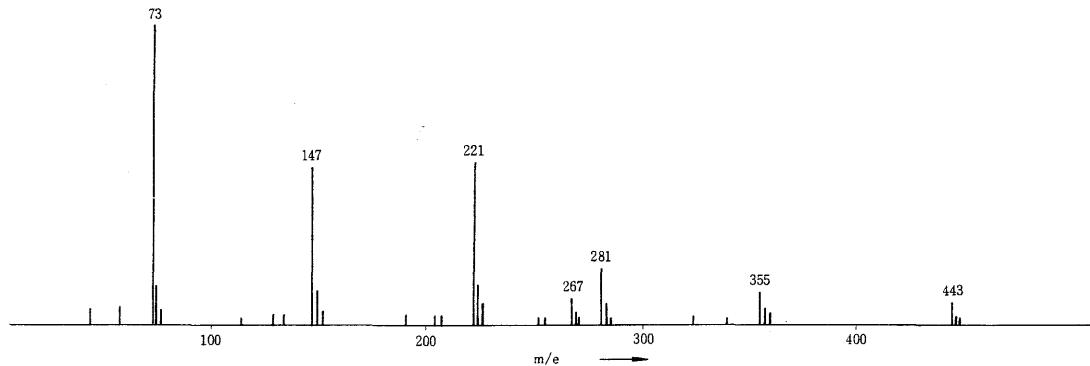
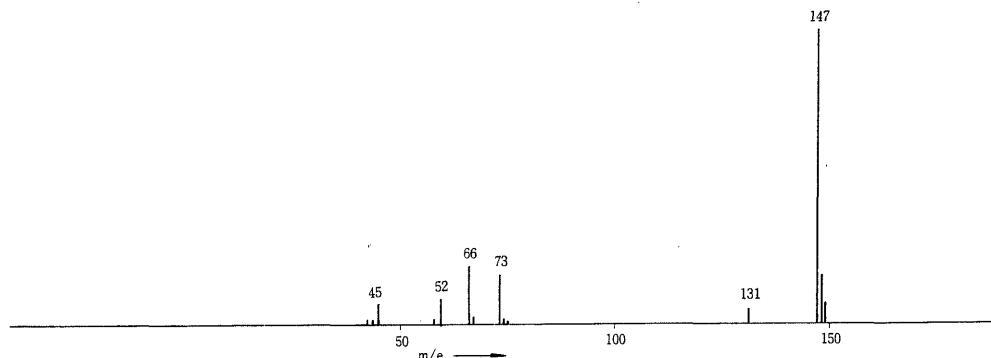
Fig. 4 Mass Spectrum of $(CH_3)_3 SiO [Si(CH_3)_2O]_4 Si(CH_3)_3$ Fig. 5 Mass Spectrum of $(CH_3)_3 SiOSi(CH_3)_3$

Table 3 Relative Intensity on Mass Spectra of Linear Methylpolysiloxanes

m/e Structure	43	45	52	59	66	73	74	103	131	133	147	148	149	191	205	207	208	209	221	222	223
L_2	2.7	6.5	5.2	7.2	15.6	13.6		4.1			100	15.1	7.0								
L_3		4.1		5.5		92	5.9	10.6			4.0				5.2			100	26.2	12.8	
L_4		5.5		4.0		100	7.2						4.1		93.8	17.8	10.9				
L_5		6.6				100					91.9	11.4	7.5								
L_6		5.3				100	8.8				57.5	8.6									
L_7						100					36.8										
L_8						100	5.6				3.8	5.6									

m/e Structure	267	281	282	283	295	296	341	355	369	429	443	503	517	591
L_2														
L_3														
L_4				19.3	5.8									
L_5		58.4	14.5	9.8			14.5							
L_6	7.2	13.7					9.0			4.1				
L_7			19.2	4.9	8.9	9.6		1.9			2.1			
L_8	11.6			17.2			5.1		1.6	0.2	0.3			

ノート ガスクロマトグラフィーおよび質量分析によるメチルポリシロキサンの分析

Table 4 Ions of Linear Methylpolysiloxanes

m/e	Ion	m/e	Ion
45	$^+ \text{SiH}_2\text{Me}$	221	$^+ \text{Si}_3\text{O}_2\text{Me}_7$
52	$^+ \text{Si}_2\text{OH}_2\text{Me}_2$	222	{ Isotope Ions
59	$^+ \text{SiHMe}_2$	223	
66	$^+ \text{Si}_2\text{OMe}_4$	267	$^+ \text{Si}_4\text{O}_8\text{Me}_7\text{H}_2$
73	$^+ \text{SiMe}_3$	281	$^+ \text{Si}_4\text{O}_8\text{Me}_8\text{H}$
74	Isotop Ion	282	{ Isotope Ions
103	$^+ (\text{CH}_3)_6\text{Si}_3\text{O}_2$	283	
131	$^+ \text{Si}_2\text{OMe}_3 : \text{CH}_2$	295	$^+ \text{Si}_4\text{O}_9\text{Me}_9$
133	$^+ \text{Si}_2\text{OMe}_4\text{H}$	296	Isotop Ion
147	$^+ \text{Si}_2\text{OMe}_5$	341	$^+ \text{Si}_5\text{O}_4\text{Me}_9\text{H}_2$
148	{ Isotope Ions	355	$^+ \text{Si}_5\text{O}_4\text{Me}_{10}\text{H}$
149		369	$^+ \text{Si}_5\text{O}_4\text{Me}_{11}$
191	$^+ \text{Si}_3\text{O}_2\text{Me}_4 : \text{CH}_2 \cdot \text{H}$	429	$^+ \text{Si}_6\text{O}_5\text{Me}_{12}\text{H}$
205	$\text{Si}_3\text{O}_2\text{Me}_5 : \text{CH}_2$	443	$^+ \text{Si}_6\text{O}_5\text{Me}_{13}$
207	$\text{Si}_3\text{O}_2\text{Me}_6\text{H}$	503	$^+ \text{Si}_7\text{O}_6\text{Me}_{14}\text{H}$
208	{ Isotope Ions	517	$^+ \text{Si}_7\text{O}_6\text{Me}_{15}$
209		591	$^+ \text{Si}_8\text{O}_7\text{Me}_{17}$

文 献

- (1) Diber, V. H., Mohler, F. L., Reese, R. M., : J. Chem. Phys. 21. 180 (1953)
- (2) A. L. Smith and J. A. McHard, : Anal. Chem. Vol.31. 7 1177 (1959)
- (3) A. G. Sharkey, R. A. Rriedel, S. H. Langer : Anal. Chem. 29. 770 (1957)
- (4) P. Capella and C. M. Zorzut ; Anal. Chem. 40. 1458 (1968)
- (5) Wright N., Hunter, M. J., : J. Am. Chem. Soc. 69, 803 (1947)

Analysis of Methylpolysiloxane by Gaschromatography and Mass Spectrometry.

Keiichi FUZITA

Masaru SHIMADA

The Central Customs Laboratory

531, Iwase Matsudo City

Received Sep. 30, 1969