

ノート

サーモフラクトグラフィーの高分子分析への応用

関 川 義 明, 和 田 一 夫*, 門 坂 忠 雄**

Applicatio of Thermofractography to Polymer Analysis

Yoshiaki SEKIKAWA, Kazuo WADA* and Tadao KADOSAKA**

* Central Customs Laboratory, Ministry of Finance,
531, Iwase, Matsudo - Shi, Chiba - Ken, 271 Japan** Osaka Customs Laboratory,
4 - 10 - 3, Chikko, Minato - Ku, Osaka - Shi, 552 Japan

Thermofractography (TFG) was applied to the multifarious samples in order to discriminate, e. g., ion exchange resin (as a solvent insoluble substance), diplomorpha and edgeworthia in bast fiber (as a natural product), and dimer acid (as a liquid substance). As the result, it was found that discrimination was done very well since thermofractograms showed reproducible paterns.

It has been clear that TFG has many advantages as follows.

- 1) This analysis is very simple and is carried out in a short time.
- 2) It is possible to discriminate multifarious samples with small quantity.
- 3) There is no necessity for doing previous treatment.
- 4) From this principle and technique, this would be applicable to the separation and detection in wide fields.

- Received Sep. 7, 1981 -

1 緒 言

多数の無機及び有機化合物は、加熱により気化、昇華、熱分解され、混合物にあってはその構成成分を反映した化合物を生ずるため、これらを分析することにより組成分析が可能となるものがある。

サーモフラクトグラフィー (Thermofractography: 以下 TFG と略) は^{1) 2) 3)}、加熱炉に挿入された試料を等速度昇温で加熱し、気化、昇華、熱分解によって生じたガス (熱分離された成分) を不活性キ

ャリヤーガスにより薄層板上に吹きつけ凝縮させ同時に薄層板を一定の速度で移動させ、発生したガスを分解温度にしたがって薄層板上に添加される装置である。次に、試料を添加した薄層板は通常の TLC により分離検出を行う。このように熱処理と TLC の組み合わせにより得られるクロマトグラムがサーモフラクトグラム (TFG 図) である。

この方法は、試料の前処理を必要とせず、溶剤不溶性試料でも分析できる利点がある。

ここでは、この方法により、難溶性、難揮発性物質であるイオン交換樹脂、靱皮、ダイマー酸等の鑑別を試み、若干の知見を得たので報告する。

* 大蔵省関税中央分析所 271 千葉県松戸市岩瀬 531

** 大阪税関輸入部分析室 552 大阪市港区築港 4 - 10 - 3

2 実 験

2・1 試料

- 1) 溶剤不溶性試料として、数種のイオン交換樹脂
- 2) 天然物への応用として、日本産、中国産、フィリピン産の雁皮及び日本産、中国産の三桠
- 3) 液体試料への応用として、オレイン酸、リノレン酸、ダイマー酸、輸入試料

2・2 装置及び実験条件

装置は理学電機社製のサーモフラクトグラフ TA-SOMAT を用いて行った。TFG の条件は、昇温速度：8 /min，測定温度範囲：100～450，キャリアガス流速：He，15ml/min，TLC 板移動速度：0.5cm/min である。

なお、装置の概略図を Fig. 1 に示す。

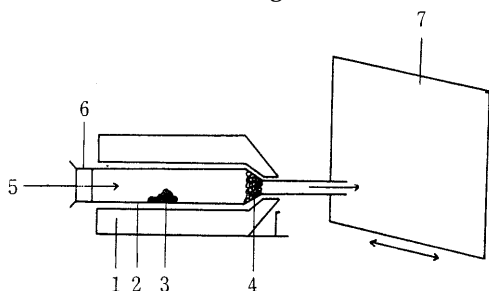


Fig. 1 Schematic TFG apparatus used in analysis

- 1 : Furnace 2 : Glass tube 3 : Sample
4 : Glass wool 5 : Carrier gas 6 : Silicone seal
7 : TLC plate

2・3 TLC

TLC 板は、メルク社製シリカゲルプレート（厚さ：0.25 mm，蛍光剤含浸）20cm×20cm を用いて行った。TLC 条件は、展開剤：溶剤不溶性試料及び液体試料への応用の場合はクロロホルム，天然物への応用の場合はベンゼン - 酢酸エチル - 石油エーテル（4:3:2 v/v），検出：よう素蒸気，紫外線（2,540，3,600）である。

2・4 実験条件

溶剤不溶性試料及び天然物は，前処理をしない試料

数 mg をアルミホイルに包み，Fig. 1 のガラス管に挿入し加熱を行った。

液体試料は，前処理をせず数 mg を十分に加熱乾燥した石英粉末と混合し，アルミホイルに包み，Fig. 1 のガラス管に挿入し，加熱を行った。

3 結果と考察

3・1 溶剤不溶性試料への応用

輸入品におけるイオン交換樹脂の分析では，イオン交換能の他に，基体の種類鑑別を行う必要がある。一般に，イオン交換樹脂は有機溶剤に不溶であるため赤外線吸収スペクトルは KBr 錠剤法により測定しているが，交換基の吸収が著しく強く現われ基体の鑑別は困難な場合が多い。そのため藤田ら⁴⁾は熱分解ガスクロマトグラフィーによる基体の鑑別法を報告している。

2，3 のイオン交換樹脂についての TFG の結果を Fig. 2，3 に示す。Fig. 2，3 に示したように基体がスチレン系樹脂のものでは，多数のゾーンが現われている。一方，フェノール系樹脂のイオン交換樹脂では，熱分解生成物がシリカゲルに強く吸着するため，200～450 の分解温度領域において，原点にのみゾー

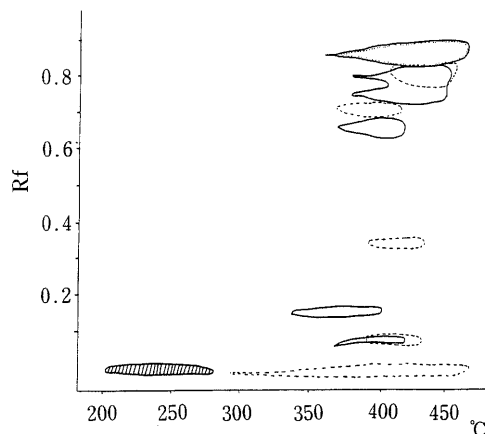


Fig. 2 Chromatogram of ion exchange resin
(Amberlite IRA - 40 : styren basis)

Developing solvent : Chloroform

Detection : I₂ vapor 2540 Å 3600 Å

ンを示す。

このように、スチレン系樹脂とフェノール系樹脂のイオン交換樹脂では TFG 図が異なり、容易に両者の鑑別が可能であった。

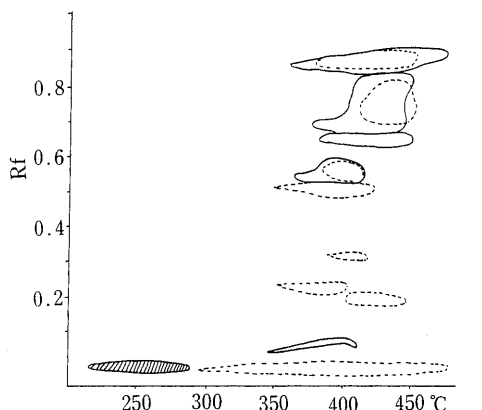


Fig. 3 Chromatogram of ion exchange resin (Diaion SA - 10A : styren basis)

Developing solvent : Chloroform
Detection : I₂ vapor 2540 Å
 3600 Å

3・2 天然物への応用

TFG の天然物への応用として、製紙用靱皮の種類の鑑別に適応した。

製紙用靱皮として輸入されるものは、主に雁皮、三桠、楮である。植物学上、雁皮及び三桠はジンチョウゲ科に、楮はクワ科に属している。

従来、これらの鑑別は、17.5%水酸化ナトリウム溶液による形態変化及び C 染色液による呈色を顕微鏡観察によって行っている^{5) 6)}。楮は前記の方法により容易に、雁皮及び三桠とは区別することができる。雁皮と三桠の鑑別については、前記の方法による試験結果が非常に類似し、判定に苦慮するが多い⁶⁾。

そこで、TFG による雁皮と三桠の鑑別について検討した。

3・2・1 連続昇温による鑑別

中国産雁皮の TFG 図を Fig. 4, フィリピン産雁皮の TFG 図を Fig. 5, 6, 日本産三桠の TFG 図を Fig. 7, 8, 中国産三桠の TFG 図を Fig. 9 に示す。雁皮を三桠

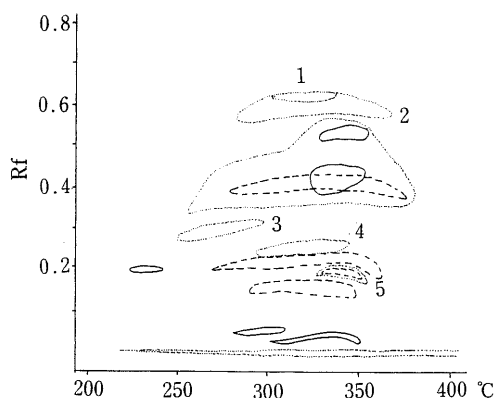


Fig. 4 Chromatogram of chinese diplomorpha (Kurokawa)

Developing solvent : benzene-ethyl acetate-petroleum ether (4 : 3 : 2)

Detection : 2540 Å 3600 Å

: These zones appeared characteristic color after developing

1 : Pink, 2 : Orange, 3 : Pink, 4 : Red, 5 : Brownish purple

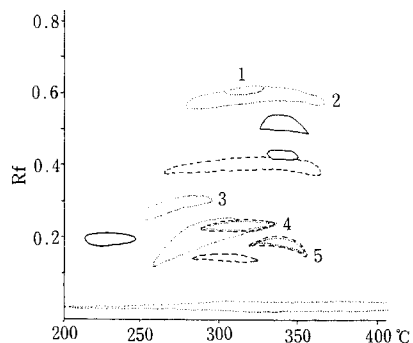


Fig. 5 Chromatogram of Philippine diplomorpha (Kurokawa)

Developing solvent : benzene-ethyl acetate-petroleum ether (4 : 3 : 2)

Detection : 2540 Å 3600 Å

: These zones appeared characteric kolor after developing

1 : Pink 2 : Orange 3 : Pink 4 : Red 5 : Brownish purple

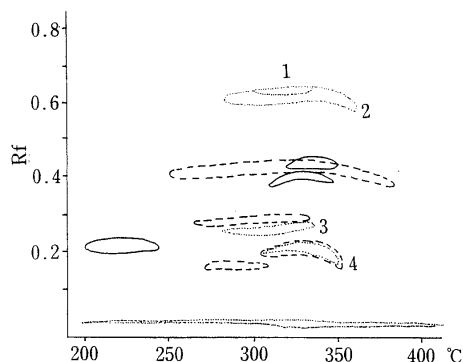


Fig. 6 Chromatogram of Philippin diplomorpha (Shirokawa)

Developing solvent : benzene-ethyl acetate-
petroleum ether (4 : 3 : 2)

Detection : ○ 2540 Å ○ 3600 Å

○ : These zones appeared characteristic
color after developing

1 : Pink 2 : Orange 3 : Red 4 :
Brownish purple

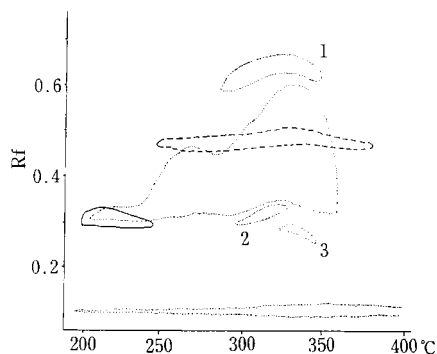


Fig. 7 Chromatogram of Japanese edgeworthia (Kurokawa)

Developing solvent : benzene-ethyl-acetate
petroleum ether (4 : 3 : 2)

Detection : ○ 2540 Å ○ 3600 Å

○ : These zones appeared characteristic
color after developing

1 : Yellow 2 : Pink 3 : Brownish
purple

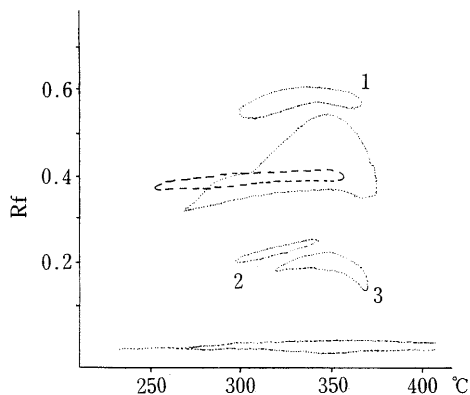


Fig. 8 Chromatogram of Japanese edgeworthia (Shirokawa)

Developing solvent : benzene-ethylacetate-
petroleum ether (4 : 3 : 2)

Detection : ○ 3600 Å

○ : These zones appeared characteristic
color after developing

1 : Yellow 2 : Pink 3 : Brownish
purple

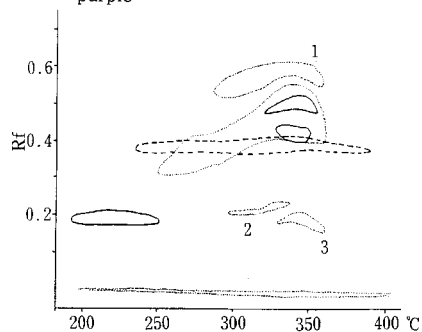


Fig. 9 Chromatogram of Chinese edgeworthia (Kurokawa)

Developing solvent : benzene-ethyl acetate-
petroleum ether (4 : 3 : 2)

Detection : ○ 2540 Å ○ 3600 Å

○ : These zones appeared characteristic
color after developing

1 : Yellow 2 : Pink 3 : Brownish
purple

のTFG図は非常に異なっており、クロマトグラム上の数個のゾーンは両者の間で特徴ある呈色を示す。すなわち、雁皮では中国産及びフィリピン産共に、 R_f 値約 0.6 のゾーン (280~370) は淡橙色で中央に小さな桃色のゾーンが見られるが、三桠ではこの R_f 値に相当するゾーンは黄色である。

このように、雁皮と三桠の TFG 図及び展開後の色調が著しく異なっていることより、TFG により両者を容易に鑑別することができた。

3・2・2 再現性

TFG は熱分析の一種であり、熱分析においてクロマトグラムの再現性は重要な問題のひとつである。

Fig. 10 に、中国産雁皮及び日本産三桠を用いて、等温加熱 (320) によるクロマトグラムの再現性を検討した結果を示す。いずれの場合も、再現性の非常に良いクロマトグラムを示す。また、連続昇温による TFG 図も同様に再現性の良いクロマトグラムを示した。

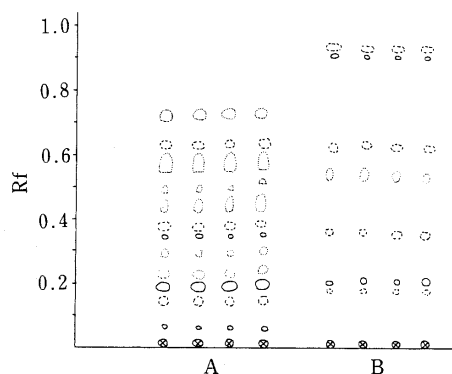


Fig. 10 Result of reproducibility of chromatograms on pyrolysis products (Isothermal)

A : Philippin dipromorpha (shirokawa)

B : Japanese edgeworthia (sarashi)

Pyrolysis temperature : 320 Pyrolysis time : 2 min.

Developing solvent : benzene - ethyl acetate - petroleum ether (4 : 3 : 2)

Detection : U . V .

3・2・3 等温加熱による雁皮と三桠の鑑別

等温加熱 (320) により、雁皮と三桠の鑑別を行っ

た結果を Fig. 11 に示す。Fig. 11 からわかるように、日本産雁皮のクロマトグラムは、中国産及びフィリピン産雁皮のクロマトグラムと異なっている。この結果は、外国産雁皮が C 染色液で黄色系統の色調に染色され、日本産雁皮が淡い灰緑色に染色される結果と対応している⁹⁾。TFG 図及び C 染色液の呈色結果から、日本産雁皮と外国産雁皮とでは、微量成分に相違があるものと考えられる。

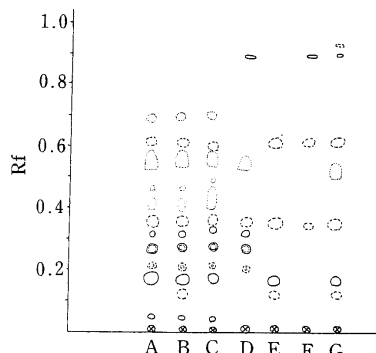


Fig. 11 Chromatograms of diplomorpha and edgeworthia at isothermal pyrolysis

A : Philippin diplomorpha (kurokawa)

B : Philippin diplomorpha (shirokawa)

C : Chinese diplomorpha (kurokawa)

D : Japanese diplomorpha (kurokawa)

E : Chinese edgeworthia (kurokawa)

F : Japanese edgeworthia (kurokawa)

G : Japanese edgeworthia (sarashi)

Pyrolysis temperature : 320

Pyrolysis time : 2 min.

Developing solvent : benzene - ethyl acetate - petroleum ether (4 : 3 : 2)

Detection : U . V .

3・3 液体試料への応用

TFG の液体試料への応用として、ダイマー酸の分析に適用した。

ダイマー酸は、オレイン酸、リノレン酸等の不飽和脂肪酸を重合して製造され、合成樹脂の原料として広く用いられている。

ダイマー酸の赤外線吸収スペクトルは、オレイン酸、

リノレン酸等の不飽和脂肪酸の赤外線吸収スペクトルと同様のスペクトルを示し、赤外線吸収スペクトルからは重要な情報は得ることはできない。

ダイマー酸については、出来らゝが詳細に検討を行っているが、ここでは TFG による適用を試みた。

Fig. 12, 13 にオレイン酸, リノレン酸の TFG 図を示す。オレイン酸は 150~250 に大きなゾーンがあらわれており, リノレン酸は 160~300, 340~400 に

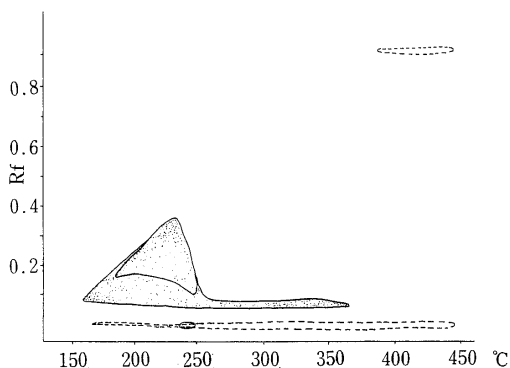


Fig. 12 Chromatogram of oleic acid

2 つのゾーンがあらわれている。このように不飽和脂肪酸の種類により異なる TFG 図を示すことがわかる。

Fig. 14 に, ダイマー酸の TFG 図を示す。オレイン酸及びリノレン酸等の不飽和脂肪酸の TFG 図と異なり, 高温部に多数のゾーンがあらわれている。

Fig. 15 は, 合成樹脂の原料として輸入されたダイマー酸と称する物品の TFG 図を示す。前記のダイマー酸と類似の TFG 図を示す。

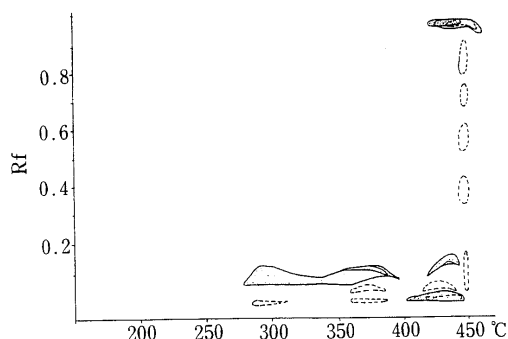


Fig. 14 Chromatogram of dimer acid

Developing solvent : Chloroform
Detection : I₂ vapor 2540 Å
 3600 Å

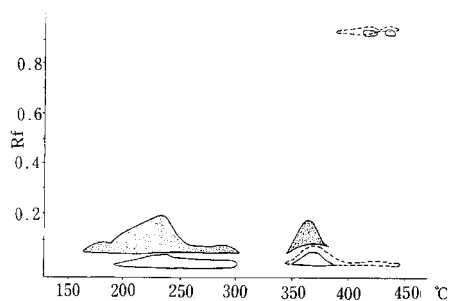


Fig. 13 Chromatogram of linoleic acid

Developing solvent : chloroform
Detection : I₂ vapor 2540 Å
 3600 Å

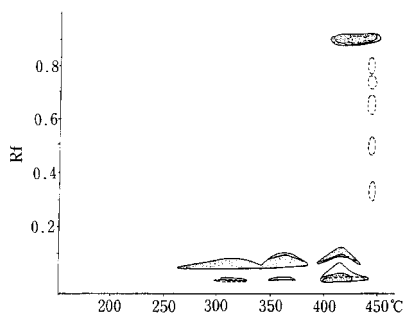


Fig. 15 Chromatogram of imported good as dimer acid

Developing solvent : chlontform
Detection : I₂ vapor 2540 Å
 3600 Å

Developing solvent : chloroform
Detection : I₂ vapor 2540 Å
 3600 Å

3・4 TFGのゾーン成分の定性分析

TFG 図にあらわれているゾーン成分を定性的に分析するため、赤外吸収スペクトルによる確認を試みた。ダイマー酸についての結果を Fig. 16 に示す。

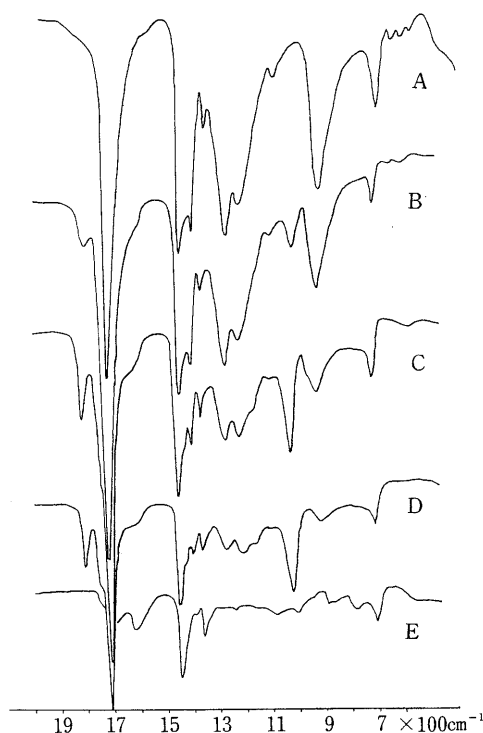


Fig. 16 IR spectra of pyrolysis products of dimer acid at various temperatures

A : Original B : 300 C : 370 D :
420 E : 450
Pyrolysis time : 5 min .

実験方法は、加熱炉の先端に KBr 粉末を入れた短いガラス管を取り付け、加熱により生じた生成物を KBr 粉末に吸着させ、錠剤法により赤外線吸収スペクトルを測定した。加熱温度は Fig. 14 に示したように 300, 370, 420 及び 450 °C で行い、加熱時間は 5 分間とした。Fig. 16 は、加熱に伴うダイマー酸の変化を示したものであり、分解温度が高温になるにしたがい、面外変角 930cm^{-1} の吸収強度が弱くなり、それと対応して酸無水物の $\text{C}=\text{O}$ による $1,820\text{cm}^{-1}$ の吸収強度及び $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ の $1,020\text{cm}^{-1}$ の吸収強度が強くなり、加熱により酸無水物が生成しているところを示している。

今後、加熱による生成物について、GC, NMR 等により検討することを課題としている。

4 要 約

TFG は、溶剤不溶性高分子化合物、液体試料、天然物などの少量試料を、前処理なしに短時間で分析することができるので、イオン交換樹脂、靱皮、ダイマー酸の鑑別に適用した結果、各試料の TFG 図は、再現性の良い特有のパターンを示し、標準品と対応することにより鑑別が容易であり、高分子化合物の分析に重要な知見を与えてくれることを明らかにした。

文 献

- 1) E. Stahl : Fresenius' Z. Anal. Chem., **261**, 11, (1972).
- 2) E. Stahl : Analyst, **94**, 723, (1969).
- 3) E. Stahl, 山崎豊 : 分析化学, **23**, 1245, (1974).
- 4) 藤田桂一, 水城勝美 : 本誌, **15**, 57, (1975).
- 5) JIS P - 8210(1976) "紙の繊維組成試験方法"
- 6) 関川義明, 桑田信一郎, 門坂忠雄, 前田宏 : 本誌, **20**, 133, (1980).
- 7) 出来三男, 大野幸雄 : 本誌, **8**, 55, (1969).