

ポリトリメチレンテレフタレートに係る分析方法の検討

安藤 利典*, 小曾根 一欽*

Examination of effective analysis methods for discrimination of polytrimethylene terephthalate

Toshinori ANDO* and Kazuyoshi KOSONE*

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance, 6-3-5, Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-0882 Japan

Tariff classification and the tariff rate of polytrimethylene terephthalate (PTT) is different from its chemical structure analogs, polybutylene terephthalate (PBT) and polyethylene terephthalate (PET). Therefore, we examined effective analysis methods for discrimination of these substances. As a result, it is difficult to discriminate these substances clearly by FT-IR. We concluded that effective analysis methods are NMR and detecting of pyrolysis.

1. 緒 言

主に繊維製品に使用されるポリエステル「ポリトリメチレンテレフタレート（以下「PTT」という.）」については国内生産者が存在せず、ほとんどを中国からの輸入に依存しているものの、平成 30 年 4 月の特惠適用除外措置により、中国産の PTT は、特惠無税に代えて、3.1 % (協定税率) の関税が課されることとなった。平成 31 年度関税改正要望において、PTT への関税賦課に伴うコスト増は国内繊維業の価格競争力の低下等をもたらすとして、その基本税率（4.6 %）を無税化する要望が出され、平成 31 年度関税改正において関税率表に細分が新設された。

そのため PTT とその他のポリエステルは関税率表上の分類及び税率が異なるので、分析によりこれらの識別を確実に行う必要がある。特に、PTT の構造類似物であるポリブチレンテレフタレート（以下「PBT」という.）とポリエチレンテレフタレート（以下「PET」という.）については、PTT との識別が困難になる可能性が高いと考えられる。

本研究では PTT とその構造類似ポリエステル（PBT 及び PET）を識別するために有効な分析手法の検討を行った。

2. 実 験

2.1 試料及び試薬

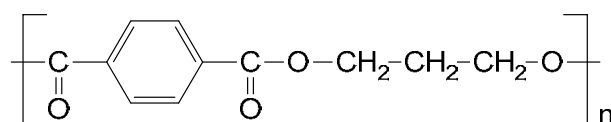
2.1.1 試料

PTT
PBT
PET

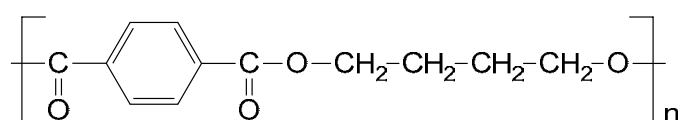
PTT はデュボン・スペシャルティ・プロダクツ株式会社から提供を受けたもの、PBT は東レ株式会社から提供を受けたもの、PET はシグマ アルドリッチ社から購入したものをそれぞれ使用した。

試料はいずれもペレット状であり、その化学構造式を Fig.1 に示す。

(a) PTT



(b) PBT



(c) PET

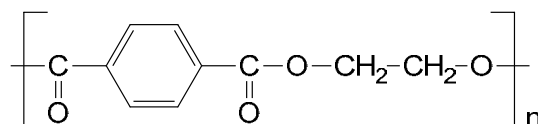


Fig. 1 Chemical structures of polyesters.

2.1.2 試薬

クロロホルム（富士フイルム和光純薬株式会社）
重トリフルオロ酢酸（東京化成工業株式会社）
テトラメチルシラン（和光純薬株式会社）

2.2 装置及び測定条件

2.2.1 赤外分光法

装置：赤外分光光度計 NICOLET 6700 FT-IR (Thermo Fisher Scientific 社製)

測定波数：4000～600 cm^{-1}

積算回数：32 回

測定法：ATR 法

2.2.2 核磁気共鳴法

装置：核磁気共鳴装置 JNM-ECZ500R (日本電子株式会社製)

溶媒：重トリフルオロ酢酸

測定核種： ^{13}C

測定温度：25 $^{\circ}\text{C}$

積算回数：8 回

2.2.3 熱分解物の分析 (ガスクロマトグラフ質量分析法)

2.2.3.1 ガスクロマトグラフ質量分析計

装置：7890B/5977B (アジレント・テクノロジー株式会社製)

カラム：UA-5 (30 m $\times$ 0.25 mm i.d. 膜厚 0.25 μm) (フロンティア・ラボ株式会社製)

昇温条件：40 $^{\circ}\text{C}$ (2 min hold)-昇温[10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$]-400 $^{\circ}\text{C}$ (10 min hold)

注入口：スプリット

スプリット比：50:1 (熱分解装置使用時)

5:1 (ガスバーナー使用時)

注入口温度：320 $^{\circ}\text{C}$

注入量：1 μL

インターフェース温度：320 $^{\circ}\text{C}$

イオン源温度：230 $^{\circ}\text{C}$

四重極温度：150 $^{\circ}\text{C}$

キャリアガス：ヘリウム

キャリアガス平均線速度：36.3 cm/sec

イオン化法：EI 法

2.2.3.2 熱分解装置

装置：EGA-PY-3030D (フロンティア・ラボ株式会社製)

熱分解温度：600 $^{\circ}\text{C}$

2.3 測定方法

2.3.1 赤外分光法

試料を切断し、切断面について測定を行った。

2.3.2 核磁気共鳴法

試料約 100 mg を重トリフルオロ酢酸に溶解させ基準物質として少量のテトラメチルシランを加え、5 mmNMR 試料管に移し入れて測定を行った。

2.3.3 熱分解物の分析

2.3.3.1 熱分解装置を用いた熱分解物の分析

試料約 50 μg を熱分解装置用試料カップに採取し測定を行った。

2.3.3.2 ガスバーナーを用いた熱分解物の分析

試料約 30 mg を試験管の中に採取し、ガスバーナーの火力を調整後加熱した (炎の高さは 2～3 cm 程度で、外炎上部に褐色炎がわずかに存在する程度)。試料が黒みを帯び煙が発生し始めたら加熱をやめて冷却した。クロロホルム約 1 mL を試験管の中に加え

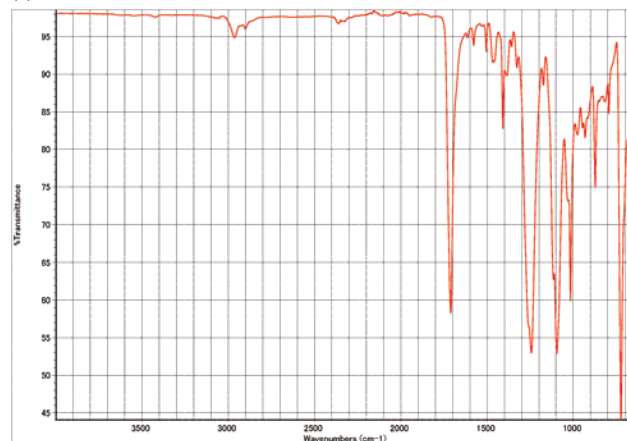
て抽出し、抽出液をメンブレンフィルターでろ過後に測定を行った。

3. 結果及び考察

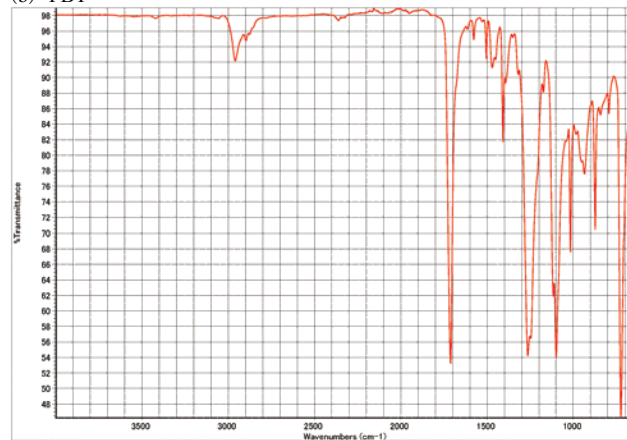
3.1 赤外分光法

PTT, PBT 及び PET の赤外吸収スペクトルを Fig.2 に示す。これより PTT とその構造類似ポリエステルが識別可能か否かについて検討を行った。

(a) PTT



(b) PBT



(c) PET



Fig. 2 IR Spectra of polyesters.

試料の赤外吸収スペクトルには、いずれも 1710 cm^{-1} 付近に $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動, 1260 cm^{-1} 付近に $=\text{C}-\text{O}$ 伸縮振動, 1100 cm^{-1} 付近に $\text{C}-\text{O}$ 伸縮振動, 1020 及び 720 cm^{-1} 付近にベンゼン環の変角振動による吸収が認められる¹⁾。各試料の赤外吸収スペクトルを比較すると、若干の差異は認められるものの、これらの識別を確実に進める程顕著な差異は認められなかったことから、他の分析手法についても検討することとした。

3.2 核磁気共鳴法

PTT, PBT 及び PET の NMR スペクトルを Fig.3 に示す。これより PTT とその構造類似ポリエステルが識別可能か否かについて検討を行った。

各試料の NMR スペクトルの 20~70 ppm の範囲において、PTT にはエステルを形成するプロパンジオール由来の炭素シグナル (シグナル A 及び B) が 29 ppm 及び 65 ppm に 2 本確認される。一方、PBT にはエステルを形成するブタンジオール由来の炭素シグナル (シグナル A 及び B) が 27 ppm 及び 69 ppm に 2 本、PET にはエステルを形成するエチレングリコール由来の炭素シグナル (シグナル A) が 66 ppm に 1 本確認される。よって、エステルを形成するアルコール由来の炭素シグナルの数が異なることから PTT と PET は識別可能である。また、PTT と PBT は、エステルを形成するアルコール由来の炭素シグナルの数は同じであるがその位置が異なることから識別可能である。

3.3 熱分解物の分析

3.3.1 熱分解装置を用いた熱分解物の分析

PTT, PBT 及び PET のパイログラムを Fig.4, 検出された主な熱分解物を Table 1 にそれぞれ示す。検出された熱分解物から PTT とその構造類似ポリエステルが識別可能か否かについて検討を行った。

PTT の熱分解物としてプロパンジオールのエステル, PBT の熱分解物としてブタンジオールのエステル, PET の熱分解物としてエチレングリコールのエステルが多数検出された。PTT, PBT 及び PET は、テレフタル酸とアルコールでエステルを形成して製造されており、製造に使用されるアルコールはエステルごとに異なっている。熱分解物として製造に使用されたアルコールのエステルが多数検出され、試料ごとに異なっていることから熱分解物を確認することにより PTT の識別は可能である。

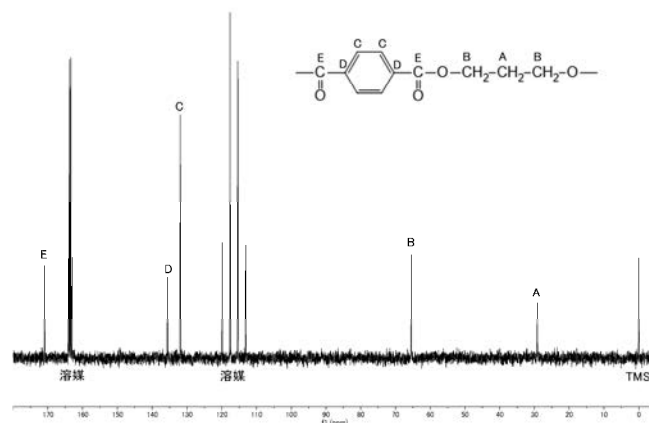
3.3.2 ガスバーナーを用いた熱分解物の分析

熱分解装置を所有していない分析所でも PTT の識別ができることが望ましいことから、熱分解装置の代わりに所有率の高いガスバーナーを用いて、熱分解物から PTT とその構造類似ポリエステルが識別可能か否かについて検討を行った。PTT, PBT 及び PET のパイログラムを Fig.5, 検出された主な熱分解物を Table 2 にそれぞれ示す。

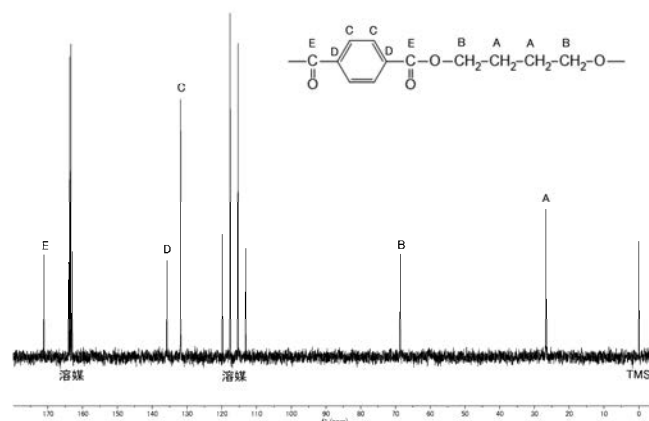
熱分解装置を用いた場合と同様、PTT の熱分解物としてプロパンジオールのエステル, PBT の熱分解物としてブタンジオールのエステル, PET の熱分解物としてエチレングリコールのエステルが多数検出され、ガスバーナーを用いた場合も熱分解物を確認す

ることにより PTT の識別は可能であった。

(a) PTT



(b) PBT



(c) PET

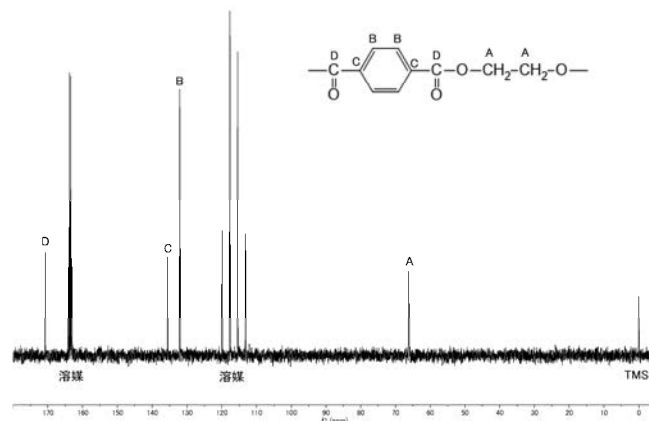
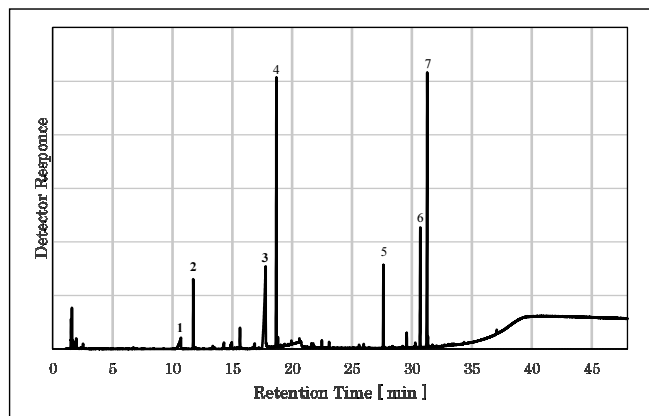
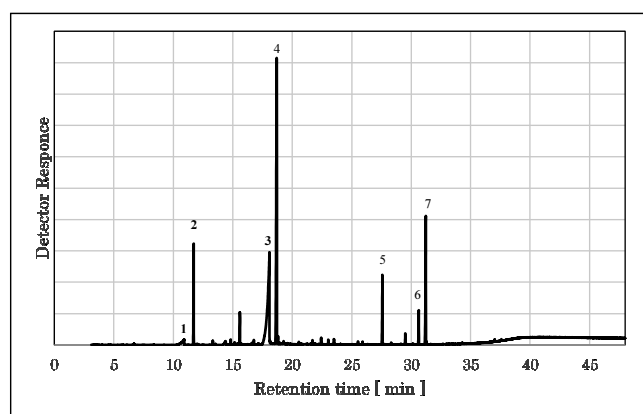


Fig. 3 ^{13}C NMR Spectra of polyesters.

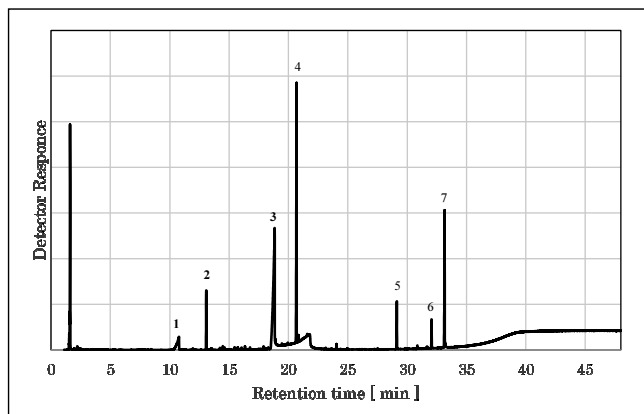
(a) PTT



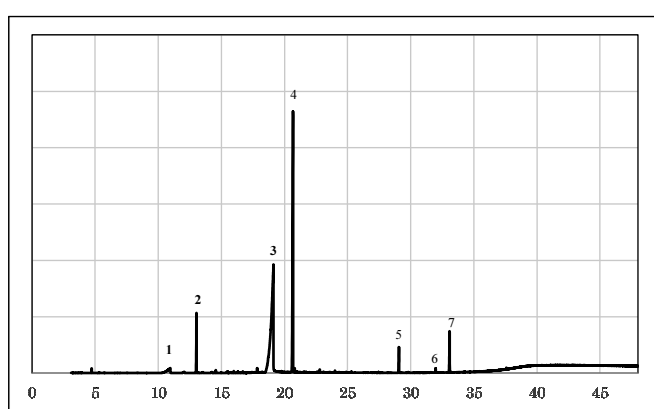
(a) PTT



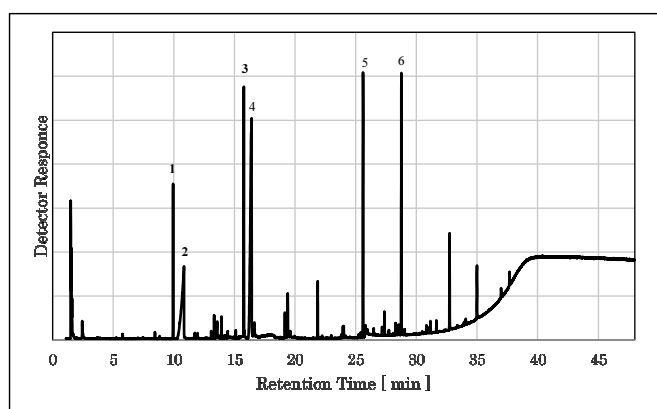
(b) PBT



(b) PBT



(c) PET



(c) PET

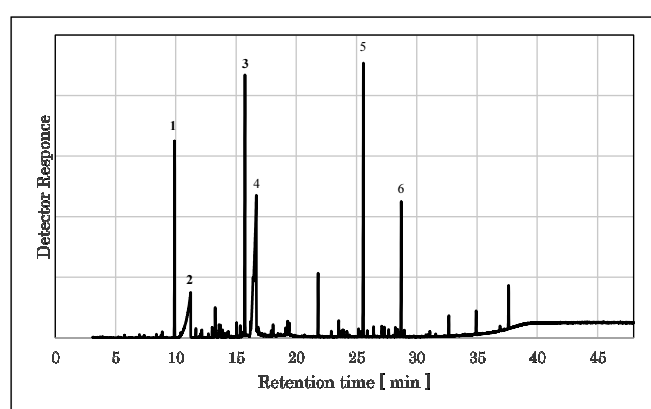
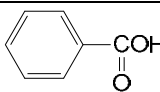
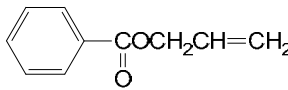
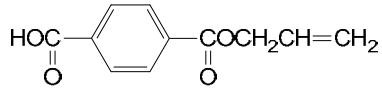
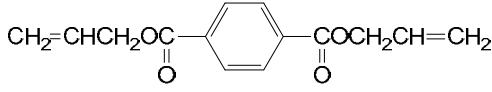
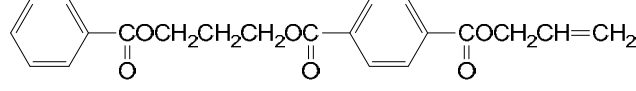
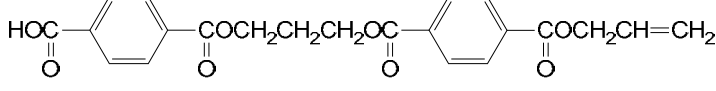
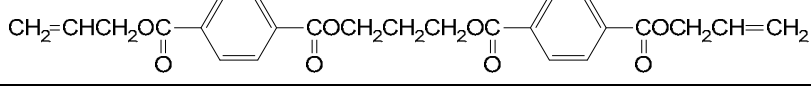


Fig. 4 Pyrograms measured by GC-MS with pyrolyzer.

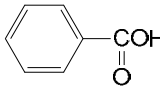
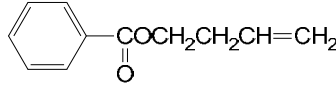
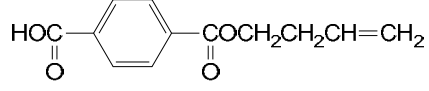
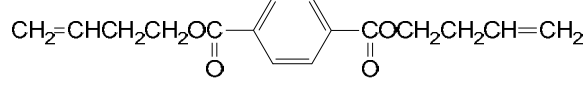
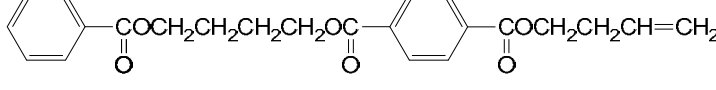
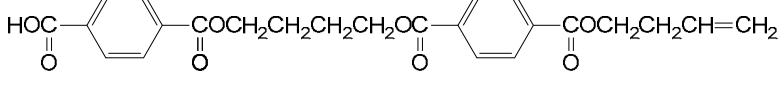
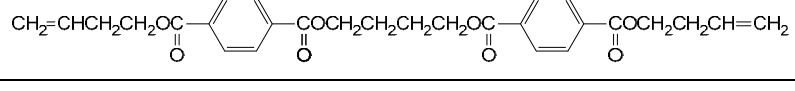
Fig. 5 Pyrograms measured by GC-MS with pyrolysis by gas burner.

Table 1 Compounds identified in the pyrograms of PTT, PBT and PET measured by GC-MS with pyrolyzer.

(a) PTT

Peak	Retention time [min]	Compound
1	10.7	
2	11.7	
3	17.8	
4	18.7	
5	27.6	
6	30.6	
7	31.2	

(b) PBT

Peak	Retention time [min]	Compound
1	10.7	
2	13.0	
3	18.8	
4	20.7	
5	29.1	
6	32.0	
7	33.1	

(c) PET

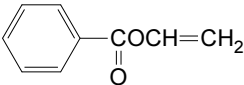
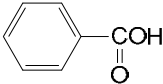
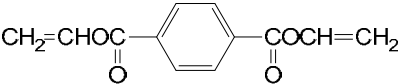
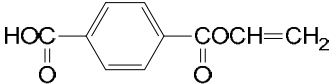
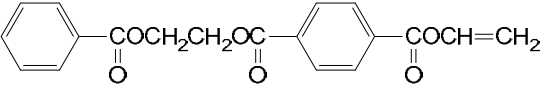
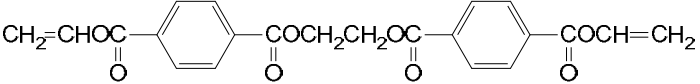
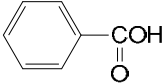
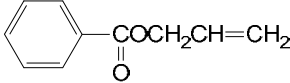
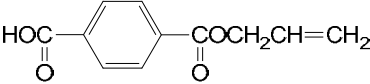
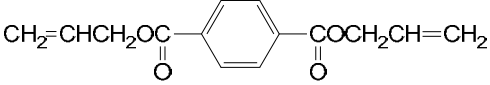
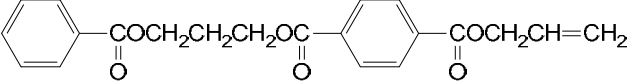
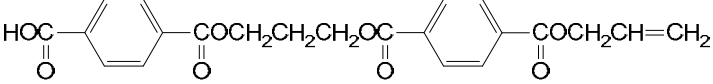
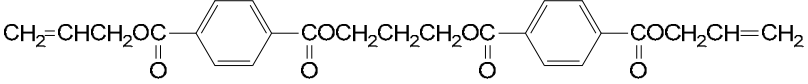
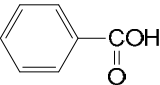
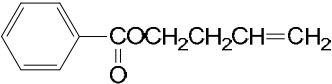
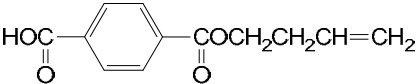
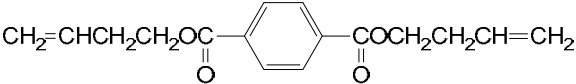
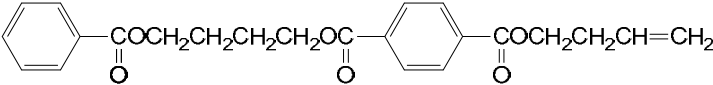
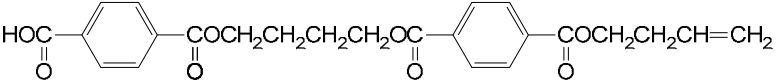
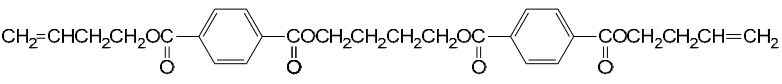
Peak	Retention time [min]	Compound
1	9.9	
2	10.7	
3	15.7	
4	16.4	
5	25.6	
6	28.7	

Table 2 Compounds identified in the pyrograms of PTT, PBT and PET measured by GC-MS with pyrolysis by gas burner.

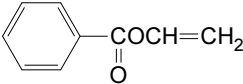
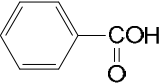
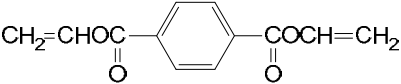
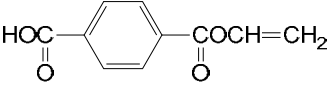
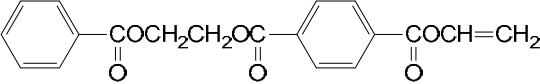
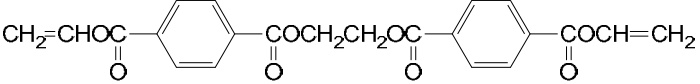
(a) PTT

Peak	Retention time [min]	Compound
1	10.7	
2	11.7	
3	17.8	
4	18.7	
5	27.6	
6	30.6	
7	31.2	

(b) PBT

Peak	Retention time [min]	Compound
1	10.7	
2	13.0	
3	18.8	
4	20.7	
5	29.1	
6	32.0	
7	33.1	

(c) PET

Peak	Retention time [min]	Compound
1	9.9	
2	10.7	
3	15.7	
4	16.4	
5	25.6	
6	28.7	

4. 要 約

本研究では PTT とその構造類似ポリエステル (PBT 及び PET) を識別するために有効な分析手法の検討を行った。

赤外分光法では、ポリエステルごとに若干の差異は認められるものの、これらの識別を確実にできる程顕著な差異は認められなかった。核磁気共鳴法では、エステルを形成するアルコール由来

の炭素シグナルの数や位置が異なることから PTT は識別可能である。熱分解物の分析では、熱分解に熱分解装置、ガスバーナーいずれを用いた場合も検出される熱分解物はポリエステルごとに異なることから PTT は識別可能である。

以上のことから、PTT とその構造類似ポリエステルの識別には、核磁気共鳴法や熱分解物の分析が有効である。

文 献

- 1) 社団法人日本分析化学会高分子分析研究懇談会：高分子分析ハンドブック，P497. (2008)，(朝倉書店)。