ノ ー ト

(昭和49年9月30日受理)

熱分解ガスクロマトグラフィーによる セルロースアセテートの迅速分析

湘北短期大学 磯部恵以子
お茶の水女子大学 中島利誠

A RAPID ANALYSIS OF CELLULOSE ACETATE BY THE PYROLYSIS GAS CHROMATOGRAPHY

By Eiko Isobe* and Toshinari Nakajima**

* (North Shore College, Atsugi, 243 Japan)

** (Ochanomizu University, Tokyo, Japan)

The availability of the pyrolysis gas chromatography is reported for rapid analysis of the acetyl content of cellulose acetates. Cellulose triacetate were analysed by pyrolysis gas chromatography, and a linearity between acetic acid peak areas and sample weights was obtained within the range below 3mg. The data of acetyl contents derived from gas chromatograms of cellulose triacetate and amylose triacetate with different acetyl contents were in good agreement with results by the chemical analysis.

The pyrolysis gas chromatography is effective for the rapid and considerably accurate analysis of acetyl contents of cellulose acetates with different acetyl contents.

(Received September 30, 1974)

1. 緒 言

セルロースアセテートの酢化度は、従来一般に化学分析により求められているが、化学分析による方法は、試料を多量に必要とし、時間もかかる。また、微量定量による化学分析は終点の見極め方が難しく、失敗率も高い。エチレン-酢ビ共重合体の酢化度を熱分解ガスクロマトグラフィーを用いて定量した例¹⁾はあるが、セルロースアセテートの場合は、熱分解によりセルロースの骨格からの酢酸の生成も考えられるためか、熱分解ガスクロマトグラフィーを定量に適用した報告は見当たらない。しかし、熱分解ガスクロマトグラフィーによる微量定量法が、セルロース誘導体についても十分に適用できる事を認めたので報告する。

2. 実験方法

市販トリアセテートフィルム(富士写真フィルム製、厚さ38μm、以下TAと略す。)を精製して用いた。精製は、ベンゼンで1h、エタノールで30min、純水で50

minずつ3回常温で浸漬後、80~90℃の純水に3h浸漬してとり出し、ろ紙にはさんで自然乾燥後105℃で2hの乾燥を行ない、五酸化リンデシケータ中に保存した。2週間以上保存したものと再度乾燥を行ったものとをガスクロマトグラフにより分析した結果、保存による吸湿の影響がないことが確認されたので、五酸化リンデシケータ中に保存した試料を使用した。セルロース鎖の分解により生成する酢酸のアセチル基定量に対する障害の有無を確認するため、市販セロハン(東京セロハン製)を用いた。エチルエーテルで30min、エタノールで1h浸漬後水洗し、80℃純水で3h浸漬し自然乾燥後105℃で2h乾燥を行った。さらに、異なる試料での本分析法の適用性を検討するため、より酢化度の高いセルローストリアセテート粉末(CTA)とアミローストリアセテート(ATA)を用いた。乾燥保存はTAと同条件で行った。化学分析値は、ASTM法²⁾に準拠して求めた。

ガスクロマトグラフは島津製作所製GC-3BT型でこれに同社の加熱炉型熱分解装置を取付けた。カラムは内径3mm、長さ2mのコイル型ステンレス管で充填剤は日

本クロマト工業製 Diasolid S の 80~100mesh を担体とし、液相 EGSP-A を 5% 含浸させたものを用いた。キャリアガスはヘリウムで圧力 1 kg/cm^2 。カラムのエージングは 180°C で二昼夜行い測定時のカラム温度は 150°C とした。熱分解装置は、熱分解によりタール状物質が発生するため、石英ガラス製分解管の出口に石英ガラスウールを詰め導管の方に流れないようにつとめ、10 数回測定毎に分解管を洗浄したものと取替え、 800°C で 1 h 空焼きを行った後、所定の温度に持っていった。分解条件は、特にことわらない限りは、 450°C 、30 s で行った。導管の温度は 180°C とした。試料を強火のガスバーナーであらかじめ焼いた白金ボートに 1~2mg 測りとり、分解管内の低温の部分に入れて、密閉し、内部に混入した空気を十分追出した後、炉内に移し、所定の時間熱分解させ、再び低温の部分に引戻す。

このようにして得られたパイログラムで、保持時間 2~3 min (充填剤の詰め方により多少異なる。) 付近に出る 2 番目に大きなピークがアセチル基に基づく化合物すなわち酢酸であることを確認し、このピークの面積を比較した。テーリングが比較的大きいため、図 1 のような方法でテーリングした部分に接線を引き、斜線の部分を恒温恒湿室で調湿したトレーシングペーパーに写しとり、重量を測定し、一定感度に換算した値をピーク面積として用いた。

Fig. 1 Pyrogram of cellulose triacetate. Sample weight; 1.89mg, pyrolysis time; 30s, pyrolysis temp.; 450°C , sensitivity range; 64mV.

3. 実験結果及び考察

TA を数 mg のオーダーでサンプル量を変えてガスクロマトグラフにかけた結果図 2 が得られた。サンプル量と、ピーク面積 (数値はレンジ 32 に換算した時のトレーシングペーパーの g 数で示してある。) とはよい直線性を示しているが、サンプル量が 4mg 以上では直線からはずれている。このことはサンプル量 3mg 位までで測定

Fig. 2 Relation between peak areas and sample weights. Peak areas were displaced by weights of tracing papers whose values were reduced to the same sensitivity range 32mV.
+; cellulose triacetate, x; cellophane.

を行なう必要のあることを示している。

さらに、セルロース骨格の分解によって生じた酢酸が混在している可能性も考えられるため、セロハンについても実験を行った。セロハンでは酢酸ピークがほとんどあられず、感度をよくした場合に酢酸の保持時間のあたりに僅かに肩が現われる。しかし、値は非常にバラついており直線性は示さない。このデータを図 2 中にプロットするとほぼ横軸上に乗ってしまい、TA の誤差範囲内に十分入り、セルロース骨格の分解による酢酸の影響は無視しうることがわかった。

Fig. 3 Relation between peak areas and pyrolysis conditions for cellulose triacetate film. Peak areas were displaced by weights of tracing papers per 1mg sample whose values were reduced to the same sensitivity range 32mV.

Table 1 Combined acetic acid by the chemical method

Run No.	TA		CTA		ATA	
	Sample weight (g)	Combined acetic acid (%)	Sample weight (g)	Combined acetic acid (%)	Sample weight (g)	Combined acetic acid (%)
1	0.9965	59.48	0.1564	59.68	0.2624	48.34
2	1.0070	59.22	0.2016	60.49	0.2507	50.61
3	1.0092	59.57			0.2528	50.41
4	1.0943	59.32			0.2519	51.16
5	1.1616	59.39				
6	1.0666	59.93				
7	1.1047	59.69				
average* and range		59.514 ±0.223		60.088 ±5.146		50.130 ±1.963

* The provable errors were calculated with 95% confidence interval.

TAの熱分解ガスクロマトグラムを得るのに最も適した条件を求めるため、分解温度と時間を種々変えて行った。まず示差熱分析により、TAの分解点がほぼ380℃付近にあることがわかったので、分解温度を400℃、450℃、500℃、600℃とし、加熱時間は10s、20s、30s、40s、の4段階とした。その結果が図3である。400℃、10sでは酢酸は検出されないがそれ以上の時間では酢酸のピークがあらわれる。また、450℃から温度が隔たる程、ピーク面積が小さくなっている。これは400℃では分解が完了せず、また500℃、600℃では一次分解生成物の二次分解と、アセテートの分解様式が異って来るためと考えられる。このことは400℃では時間とともにピーク面積が増大し、600℃では逆に減少する傾向にあることから認められる。450℃、30sの分解では図2のような直線性が得られたので、この条件を採用した。

TAについてサンプル量3mgまでの範囲で定量分析に使えることが確認されたので、酢化度の異なる試料の定量に使うことを目的としてCTAとATAの分析を行った。TA、CTA、ATAの酢化度は化学分析により表1のような結果を得た。100%アセチル化しているとした時の理論値は62.50%である。ところで、TAについて、続けて測定を行った場合には順序をランダムにしても図2のような直線性が得られたが、カラムの詰め方、経時変化等によりこの傾きは一定でなかった。したがって酢化度の異なる他物質の定量には化学分析値のわかった基準物質を試料と同条件で分解し、両物質のピーク面積の比から酢化度を求めなければならない。すなわち

酢化度 = 基準物質の酢化度

$$\times \frac{\text{試料 1mg 当り ピーク面積}}{\text{基準 1mg 当り ピーク面積}}$$

である。本実験では基準をTAとし、化学分析値 59.51%を用いた。また基準1mg当りのピーク面積は1回の値でなく数回以上の平均値を求めて計算した。CTA及びATAについての分析値を表2に示した。この値を表

Table 2 Combined acetic acid by the gas chromatographic method

Run No.	CTA		ATA	
	Sample weight (mg)	Combined acetic acid (%)	Sample weight (mg)	Combined acetic acid (%)
1	1.78	60.573	1.78	49.968
2	1.71	65.911	1.34	48.059
3	1.38	69.247	1.11	51.800
4	1.15	65.134	1.03	52.257
5	1.04	66.132	1.03	56.654
6	1.11	70.336	1.17	51.543
7	1.29	63.320	1.08	49.230
8	1.26	62.746	1.68	52.485
9	1.30	63.018	1.52	52.371
10	1.21	59.968	1.57	52.424
average* and range		64.639 ±2.433		51.679 ±1.666

* The provable errors were calculated with 95% confidence interval.

1の化学分析値と比較してみると、化学分析値はCTA、ATAともサンプル量が少ないためあまりよい精度が得られていないが、ガスクロマトグラフィーより求めた値とはほぼ一致していると考えられる。表1、表2とも使ったサンプル量が示してあるが、化学分析に比べガスクロマトグラフィーによる場合はサンプル量が非常に少なくてもよいことがわかる。また化学分析では時間がかかるが、ガスクロマトグラフィーでは1試料1回につき15~20minで完了するので、基準物質と試料とで数時間あれば十分な測定が行える利点がある。

一部試料の作成、ご提供を頂いた東大工学部中村茂夫博士、熱分析を担当されたお茶の水女子大学河野幸枝助手、実験の一部を担当した石井節子嬢に感謝します。

文 献

- 1) 土原豊治; 「高分子加工別冊V, エチレン-酢ビ共重合樹脂」, 高分子刊行会, p.51(1969)
- 2) ASTM D871-61T