

## JMS-T100GCV Application Data

## 熱分解 GC/MS 測定及び、誘導体化熱分解 GC/MS 測定 による高分子量臭素化難燃剤測定例

## 【はじめに】

テトラプロモビスフェノールA(以下 TBBP-A)はプラスチック材料の難燃剤として広く使用され、また、TBBP-Aを重合した TBBP-A 型臭素化ポリカーボネート (以下 FRPC)は、高分子量難燃剤としてプラスチック材料の添加剤として利用されている。臭素化難燃剤の分解物は有害性が懸念されているが、高分子量臭素化難燃剤の詳細な化学構造の解析事例は、文献検索の限りでは報告されていない。

そこで今回、熱分解GC/MS及び誘導体化熱分解GC/MS測定により、市販FRPCの構造に関する有用な知見が得られたので報告する<sup>1)</sup>。

## 【試料及び条件】

試料には、芳香族系ポリマー材料用の代表的な難燃剤であるFRPCを用いた。このFRPCは、TBBP-Aがカーボネート結合により高分子量化した化学構造を有することは既知であるが、その末端基化学構造、副生成物の有無、分子量分布などは不明である。試料はTHFに溶かして調整した(10mg/mL)。また誘導体化試薬は、水酸化テトラメチルアンモニウム(以下TMAH)の25%メタノール溶液を用いた。熱分解GC/MS測定は、FRPC溶液のみを2 $\mu$ L導入し、誘導体化熱分解GC/MS測定はFRPC溶液とTMAHを共に2 $\mu$ L導入し実施した。Fig.1にFRPCの構造式を、Table1に測定条件を示す。

Table 1 Measurement conditions.

Instrument	JMS-T100GCV (JEOL Ltd.)
	PY2020D (Frontier Laboratories Ltd.)
Pyrolysis temp.	600
Injection mode	Split 200:1
Injection temp.	320
Oven temp. program	50 (1 min) 20 /min 320 (5.5 min)
Injection volume	FRPC: 2 $\mu$ L, TMAH: 2 $\mu$ L
GC column	DB-1HT, 15m $\times$ 0.25mm, 0.1 $\mu$ m
Carrier gas	He, 1.2mL/min (Constant flow mode)
Ionization mode	EI+ (70eV, 300 $\mu$ A)
m/z range	m/z 45-1000
Data acquisition speed	0.3 sec

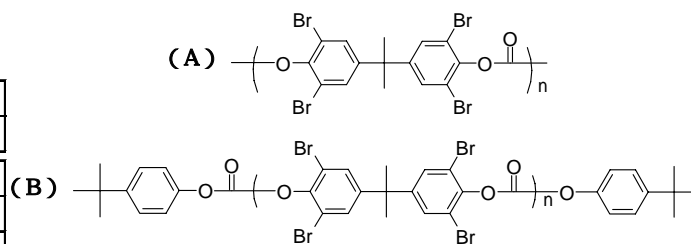


Fig.1 Structural formula of sample compounds.

(A): Sample (main chain structure)

(B): Typical structure of FRPC

**【結果及び考察】**

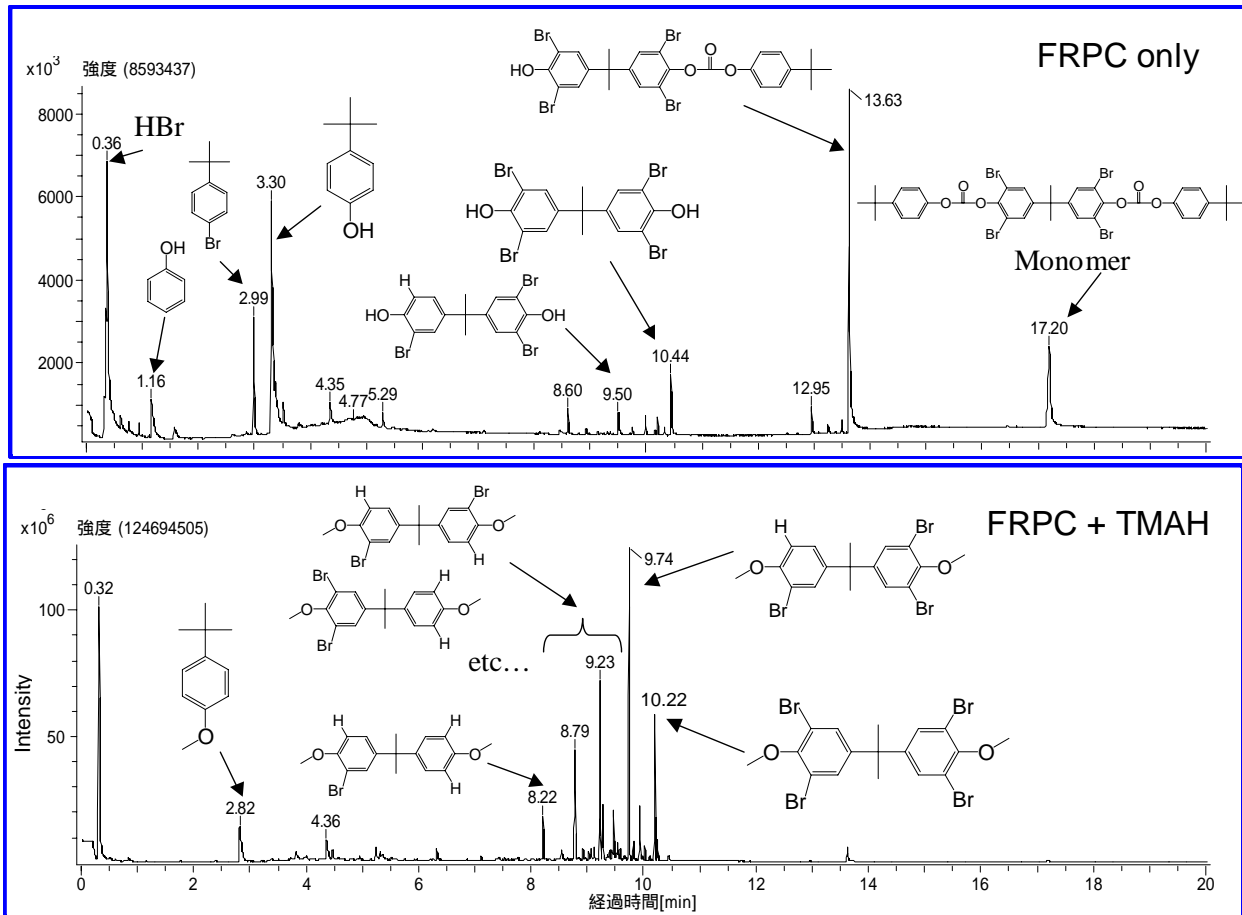


Fig.2 TIC Chromatograms

(Upper: Pyrolysis GC/MS, Lower: Derivatization-pyrolysis GC/MS)

Fig.2 上段はFRPCの熱分解GC/MS測定のためのTICクロマトグラムであり、下段はFRPCとTMAHを共に導入した誘導体化熱分解GC/MSによって得られたTICクロマトグラムである。

上段のTICクロマトグラムでは、保持時間17.20分付近にFig.1に示した典型的なFRPCのモノマーと思われるピークが観測され、さらに保持時間の早い時間帯ではTBBA-P由来の熱分解生成物が多数観測された。

TMAHを用いた誘導体化熱分解法では、試料中のエステル結合、アミド結合、エーテル結合が切断され、同時にメチル誘導体化が行われる。今回の試料であるFRPC中にはエステル結合が存在しており、それが切断することによって、種々のメチル誘導体化物が生じたものと推察された。下段誘導体化熱分解GC/MSのTICクロマトグラムでは、保持時間2.82分付近にFRPCの末端構造を示す1-tert-Butyl-4-methoxybenzeneや、TBBA-P由来のメチル誘導体化物が多数観測された。

以上から今回測定した市販のFRPCの構造は、Fig.1(B)であることを強く示唆する結果が得られており、高分子量臭素化難燃剤の詳細な化学構造解析に、熱分解GC/MS測定及び誘導体化熱分解GC/MS測定が有効であった。特にTMAHによる誘導体化熱分解GC/MS測定は、試料とTMAHを共に熱分解炉に供するだけの簡単な測定手法に関わらず、構造に関する多くの知見が得られており、高分子量化合物の構造解析において簡便で有用な手法であった。

**【参考文献】**

- 1) 佐藤 浩昭ら, 第14回高分子分析討論会 講演要旨集 - 18 (2009).

**【謝辞】**

FRPCの熱分解GC/MS測定及び誘導体化熱分解GC/MS測定に際し、試料の御提供並びに御指導をいただきました独立行政法人産業技術総合研究所 佐藤 浩昭 様に深謝致します。