

1. 高分子の燃焼ガス分析装置の開発とその応用について

日本分析工業(株) 大栗直毅, 大西 彰, 内野 滋巳

1.1 燃焼ガスとその分析について

燃焼とは、光と熱の発生をともなう化学反応で、ふつうは物質と酸素との結合から生じる反応である。一般に燃焼の主反応は気相中で起こるが、固体表面が触媒作用をもつ場合に主反応が固体表面で起こることもある。また、燃焼は爆発反応であって、燃焼ガスの組成は、同じ可燃性物質を燃焼させても、支燃性物質（酸素など）の濃度、線速度及び燃焼室での対流などによって、大きく左右される。

低分子の可燃性物質を完全に燃焼させるには、元素分析装置のように長い燃焼管を使用するか、もしくは、FID の炎中にそれを導入すれば完全燃焼させることができるが、これでは燃焼ガス分析にはならない。

一方、プラスチックの燃焼ガスを測定するには、すでに JIS で定められたプラスチック燃焼試験機が市販されている。この試験機での燃焼ガス捕集法は、塩化水素、シアン化水素、アンモニアなどの水溶性ガスは、それぞれに適した吸収液中に捕集して、比色法など規定の方法で分析を行なっている。タール状物質、粒状物質などは、規定のフィルターを燃焼ガス出口に設けておきそれらを捕集している。

なお、有機ガスの捕集には、ナイロン系ラミネートフィルムでできたバッグに常温下で捕集を行なっている。分析に際しては、このバッグよりとりだして、次の分析系へ供給しているが、分子量の大きな有機ガスはバッグ内に吸収・吸着してしまい、次の分析系へ供給することができないのが現状である。

ここでポリマーの燃焼について考えてみたい、著者が就学まもない頃、すなわち第二次大戦後まもない頃であるが、停電は日常茶飯事、常にローソクを手放せない毎日であった。マッチでローソクの芯（木綿）に点火すると、ほんの短い間だけ木綿は燃え、その後は炎が大きくなり明るくなり過ぎたためか、木綿の燃焼を確認できず、子供心で何故ローソクの中にある木綿は燃えないのだろうか？と不審に思ったものである。

さて、木綿の燃焼はさておき、著者は燃焼ガス-GC 分析法の研究を進めるうえで、ポリマーの燃焼はローソクの口と炎の関係で考えてみたい。すなわち、炎の熱によって口が融解または一部熱分解されて液化したものが、芯を伝わり、気化した後燃焼する。

この現象にならって、第一段階でまずポリマーを熱分解、すなわち、ポリマー主鎖（場合によっては側鎖も含めて）の切断をして低分子化されたガス及びゾルなどを発生させる。この低分子化されたものが、第二段階目の反応として激しく支燃性物質と反応させる方法である。

このように燃焼を二段階で考えると、再現性のある燃焼ガス分析が可能であると考えている。第一段階目の熱分解反応は、熱分解温度に再現性があるキューリーポイント型の熱分解装置を使用し、第二段階目の燃焼反応は、約 1,000 に加熱したフィラメント表面で燃焼を開始させる装置を開発した。

また一方、高分子化合物の燃焼ガスを直接 GC で分析（オンライン分析）するには、次の

問題点がある。

1. 高分子化合物を支燃ガス（空気，酸素）で燃焼させると多量の水が発生する。
燃焼時に発生したガスの内水分と支燃ガスだけを除去する必要がある
2. 燃焼室に拡散した燃焼ガスをフォーカシングしないと，GC へ理想的な試料導入
ができない
3. 支燃ガスは，GC のキャリアーガスとして使用できない。

そこで上記の諸問題を解決する方法として，ヘッドスペースサンプラー（JHS - 100 型）に使用される水除去を目的に作られた前処理装置（AQ - 200 型）と同じ考え方に
基づき，水分及び支燃ガスを除去した燃焼ガスの濃縮が行なえる燃焼ガスサンプラー（
GC - 77 型）を開発した。

2.3 燃焼ガス分析装置

図 1 に燃焼ガス分析装置用燃焼部・トラップ部の概略図を示した。

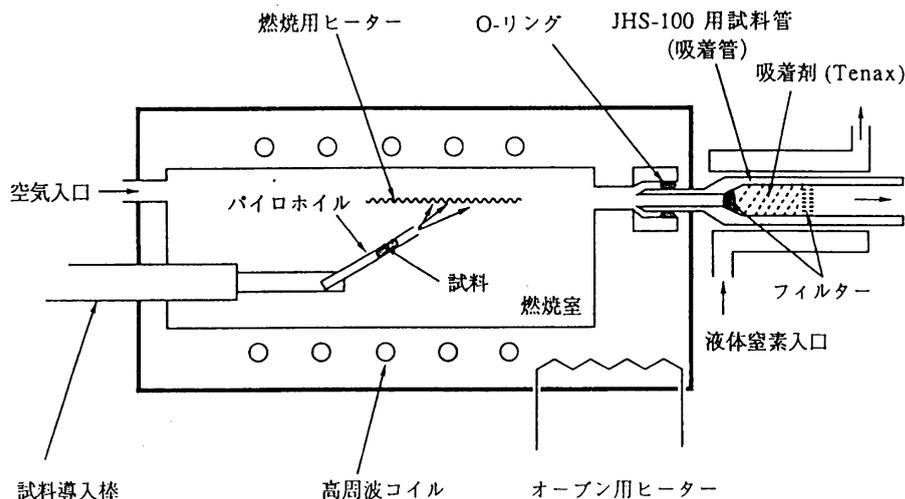


図 1 燃焼ガス分析装置用燃焼部・トラップ部の概略図

支燃性物質としては，脱水した空気を，通常 200ml / min 程度の流速（完全燃焼時）
で流しておく。JHS-100 型試料管に充填する吸着剤は分析目的によって選ぶ。たとえ
ば，有機ガスの揃集には Tenax を充填する。低分子有機ガスをより確実に捕集したい
場合は，JHS-100 型試料管全体を液体窒素で冷却することができる。また，無機ガス
の捕集には，モレキュラーシーブを使用する。

試料量約 1mg のポリマーを Py - GC 分析と同様にパイロホイルに包み込み試料導入
棒にセットして図の位置まで挿入する。ただし，パイロホイルの一端はガスが噴出しな
いようおり曲げて塞いでおいたほうがよい。

パイロホイル中の試料の熱分解を行なう 4 秒前に，燃焼用ヒーターに通電し，ヒー

ター温度が一定になったところで、高周波コイルにも通電して、熱分解生成物を燃焼用ヒーターに向けて噴出させ、燃焼させる。燃焼終了後、空気入口よりヘリウムを 100 ml/min の流速で 1 分間流す。燃焼室の内容積は、約 10ml であるにもかかわらず、ヘリウムを 1 分間も流すのは、燃焼ガス中の分子量の大きい化合物を可能な限り JHS - 100 型試料管へ導くことと、JHS - 100 型試料管内で燃焼生成物どうしの反応を防止すること、燃焼時に発生した水、無機ガス及び支燃ガスを除去するためである。

燃焼生成物を捕集した HIS-100 型試料管を取り外して、ヘッドスペースサンプラーに取付けて、サンプルヒーターで加熱し、吸着している燃焼生成物を再度ガス化させ吸着剤より脱着させる。ガス化させた成分を、もう一度微量の吸着剤にトラップ、すなわち、フオーカシングを行ない、それをキューリーポイント加熱法によって加熱脱着させ、GC へ導き分析を行なう。

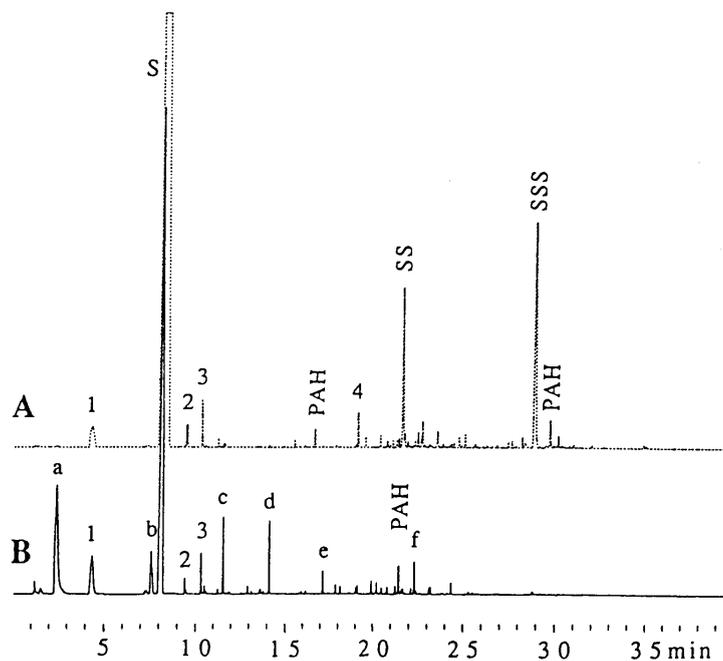
なお、燃焼室はガラス管でできており、1 試料分析毎に容易に交換することができる。

1.3 ポリスチレンの燃焼ガス分析

ポリマーの燃焼に関する報告は、環境問題に結びついたものが多い、すなわち、プラスチックの燃焼あるいは熱分解によってどのような有害化学物質が生成するのか？ということが一つの関心の的になっている。現実には、タイオキシソンの研究が突出していて、他の部分については十分なデータが得られていないのが現状である。

ポリスチレンに関する最近の報告では、燃焼ガス分析¹⁾及び高津らの燃焼時に発生した煤²⁻³⁾などの報告がある。前者は燃焼を VCI 燃焼装置で燃焼させたもので、後者は、火災を想定してプラスチックに炎を近づけて着火燃焼させ、その炎にガラス板を当てて煤を採取したものを、キューリーポイント Py - GC 法で分析を行なったものである。これらの報告はいずれも、ポリマーを直接（一段階で）燃焼させている。

これに対して、著者らの二段階法で熱分解-燃焼させて得られた燃焼クロマトグラムとパイログラムを図 2 に示した。すなわち、スチレン樹脂 1mg をまず 740℃、5 秒間熱分解し、ただちに熱分解ガスを燃焼させて得られた燃焼ガスクロマトグラムを図 B に、同じ燃焼装置を使って空気を供給しながら着火させない方法（フィラメントに通電しない）でポリスチレンを熱分解して得られたパイログラム図 A に示した。着火させないで得られたパイログラム（図 A）は、通常の Py - GC 法で得られる柘植らのパイログラム⁴⁾とはほぼ同一であることが分かる。柘植らのパイログラムと異なる点は、空気中で熱分解を行なったために発生した多環式化合物（PAH）のピークが 2 個見られる点である。



1 : Toluene; S : Styrene; 2 : Allylbenzene; 3 : α -methyl styrene; PAH : Polycyclic aromatic hydrocarbon; 4 : Diphenylethane; SS : Styrene dimer; SSS : Styrene trimer; a : Benzene; b : Dimethylbenzene; c : Indene; d : Naphthalene; e : Biphenyl; f : Phenanthrene
 図2 ポリスチレンのパイログラムと燃焼ガスクロマトグラム

このクロマトグラムと図 B のクロマトグラムを比較すると、スチレンのピーク面積が面積比で 71%減少し、スチレン二量体及びスチレン三量体は、検出することができなかつた。また、図 B のトルエンピークについてもピーク面積比で 22%の減少がみられた。ところがベンゼンのピーク面積は逆に 51 倍増加しており、シクロペンタジエンのほか、ナフタリン、フェナントレンなどの PAH が観察されるようになった。なお、両者のクロマトグラムの合計面積から、熱分解によって発生したパイログラム上の化合物は、60%が燃焼によって無機化合物（水、二酸化炭素、一酸化炭素、煤など）となることが分かった。すなわち、ポリスチレンの燃焼率は 60%であることが判明した。

この実験は、二段階法で燃焼ガスを分析した結果であるが、前述の燃焼ガス分析³⁾と同様のクロマトグラムを得ることができた。なお、燃焼時に発生する煤については、発生を視認することができるが、サンプリングに困難がともない分析することができなかった。

1.4 エポキシ樹脂の燃焼ガス分析及び再現性

図 3 にビスフェノール A 型エポキシ樹脂 EP - 1001, 1mg のパイログラムを図 A

に 燃焼ガスクロマトグラムを図 B にそれぞれ示した .

このパイログラムも空气中で熱分解したもので、柘植らのパイログラムとほぼ同様なクロマトグラムを示した . 図 A と図 B を比較すると、燃焼によってビスフェノール A 及びそれに似通った化合物及びエチレンオキシド、アセトアルデヒドなどのピークが極端に低くなり、これに反して、ベンゼンのピーク面積は 22 倍増加した . また、ビスフェノール A は燃焼によって、96% 減少することが分かった . ポリスチレンの場合と同様に、PAH が多数観察される . なお、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂の燃焼率をポリスチレンの燃焼率を求めた方法で求めると、25% であることが判明した .

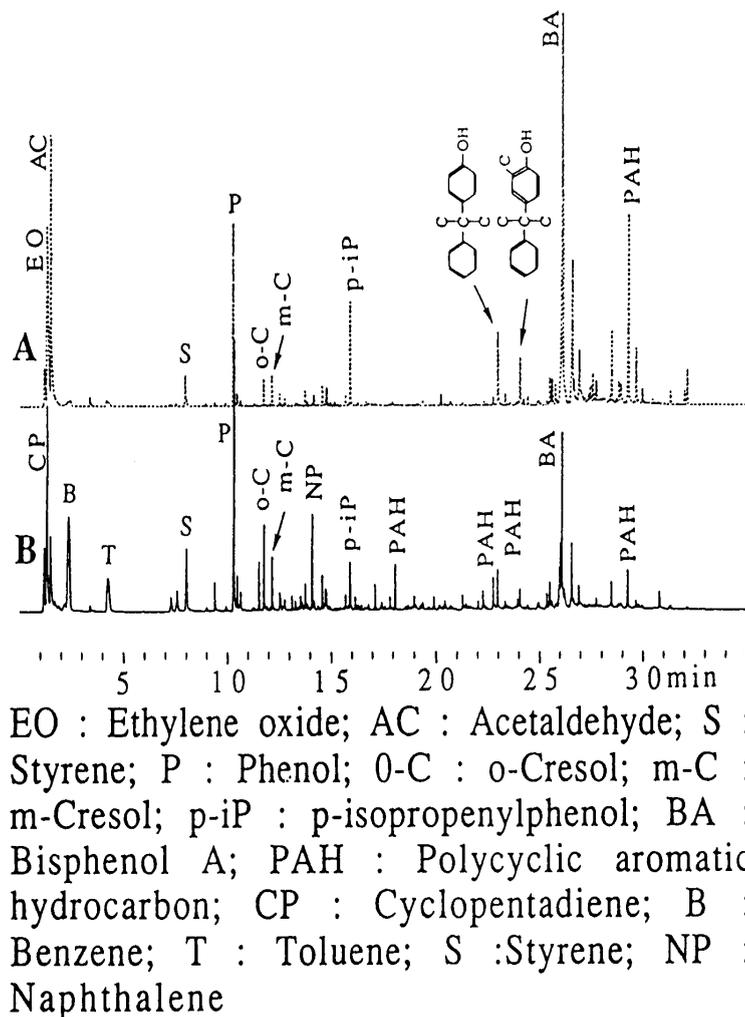


図 3 エポキシ樹脂 EP-1001 のパイログラムと燃焼ガスクロマトグラム
 検出器を FID に替えて、5 回の繰り返し分析を行い、主要ピークについて変動係数を求めたところ、ベンゼン (9.3%)、トルエン (1.9%)、スチレン (4.9%)、フェノール (16.7%)、ナフタリン (7.0%)、PAH (TR : 18.2 分) (8.3%)、ビスフェノール A (27.4%) であった .

フェノール及びビスフェノール A などの極性の高い化合物については、再現性が得られなかったが、その他の化合物については、変動係数 10 以下の値が得られ、分析が

可能であることが判明した。

一方、ビスフェノール A モノマーが燃焼時にどのような化合物に変化するかをとめたパイログラムを図 4A に、燃焼ガスクロマトグラムを図 4B にそれぞれ示した。このパイログラム及び燃焼ガスクロマトグラムは、ビスフェノール A ポリマーのそれらのクロマトグラム（図 4）と基本的には類似したものであることが判明した。

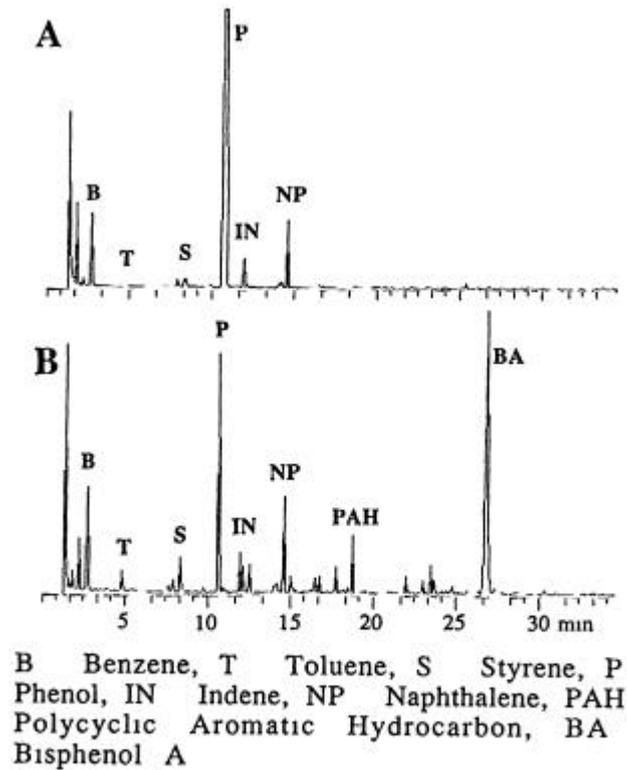
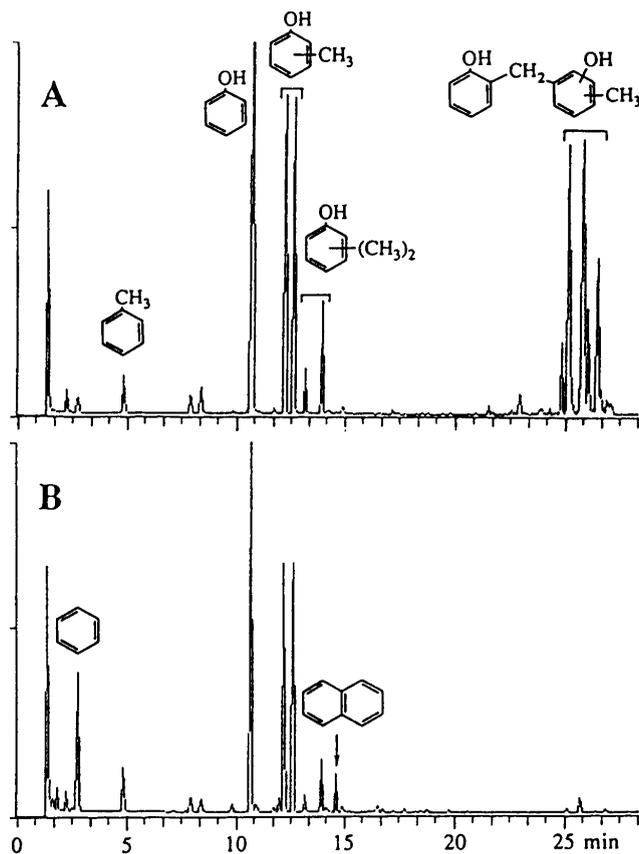


図 4 ビスフェノール A モノマーのパイログラム (A) 及び燃焼ガスクロマトグラム (B)

1.5 フェノール樹脂の燃焼ガス分析

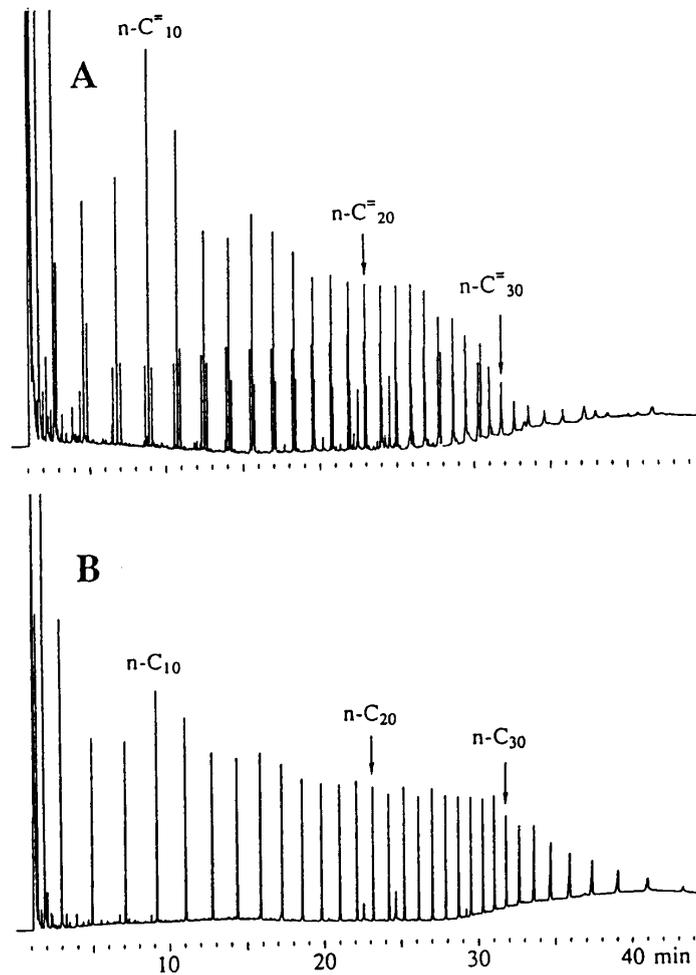
図 10 にフェノール樹脂のパイログラムを図 A に、燃焼ガスクロマトグラムを図 8 にそれぞれ示した。



この樹脂は、ランダムノボラック樹脂で、GPC による分子量分布測定では、数平均分子量で 880、重量平均分子量で 11,000 であり、NMR 測定によるオルト率は、53% のものである。図 A のパイログラムは、空气中でこの樹脂を熱分解して得られたものであるが、通常のヘリウムガス気流中でのパイログラムとはは同様なクロマトグラムを示している。

これに対して図 B の燃焼クロマトグラムでは、フェノール 2 核体のピークはほぼ完全に消滅しており、図 A では見られなかったベンゼン、ナフタリンなどが見られる。また、両者のクロマトグラムのピーク面積比から、フェノール、0-クレゾール、P-クレゾールは燃焼によって、それぞれ 47%、49%、50% 減少することが分かった。なお、フェノール樹脂の 67% が燃焼し、33% が未燃ガスとして大気中に放出されることが判明した。

いる。



熱分解：764°C, 5 秒間；還元炉温度：230°C；カラム：NB-1, 0.25 mm x 30 m, 40°C (3 min) ~ 320°C (14 min), 10°C/min；検出器：FID

図2 高密度ポリエチレンのPy-GC法によるパイログラム(A)とPy-Hy-GC法によるパイログラム(B)

図12に高密度ポリエチレンの通常のPy-GC法によるパイログラム(A)とPy-Hy-GC法によるパイログラム(B)を示した。

パイログラム(A)では、ジオレフィン、モノオレフィン及びパラフィンの三重線の繰り返しであるが、(B)ではジオレフィン及びモノオレフィンが全て還元され一本のn-アルカンピークとして検出されている。

アルカンの微小ピーク群の相対強度から、ポリエチレンの短鎖分岐構造を論ずることができるようになる。

3.2 エチレン-プロピレン共重合体の分析

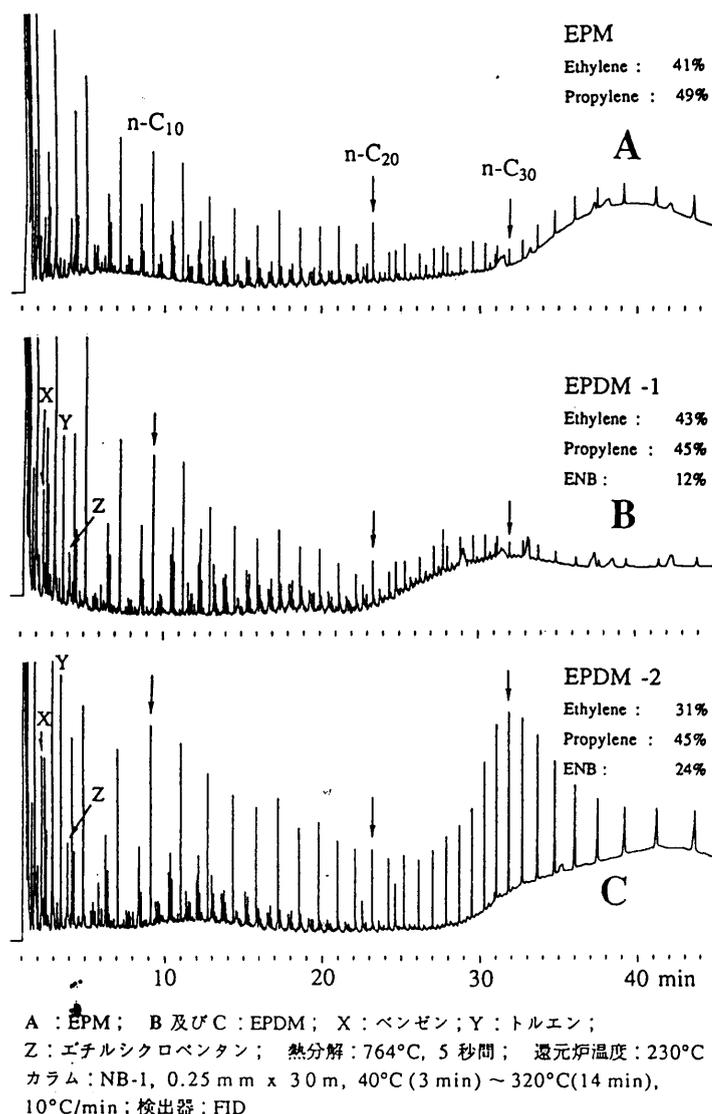


図 13 EPM,及び EPDM の Py-Hy-GC 法によるパイログラム

山田らは、エチレン-プロピレン共重合体 (EPM), エチレン-プロピレン-ジエンゴム (EPDM) 及びそれらの加硫ゴムの Py - GC 法によるキャラクタリゼーションについて報告³⁶⁻³⁸⁾している。

Py - GC 法による EPM 及び EPDM のパイログラムは前述のポリエチレンのパイログラムよりも更に複雑になる。

著者らもこのポリマーの Py - Hy - GC 法による分析を試みた。この方法によるパイログラムは Py - GC 法によるパイログラムよりもより単純なものが得られることから、エチレン及びプロピレンの連鎖分布測定ならびにジエン化合物の定量分析が可能であると考へ試行的な実験を行った。

図 13 は EPM 及び EPDM の Py - Hy - GC 法によるパイログラムである。

図 A はエチレン 41%、プロピレン 49%からなる EPM のパイログラムである。プロピレン連鎖からは、n - アルカンピークから、同様に連鎖分布及び短鎖分岐構造を求めることができる。

図 B 及び図 C は EPDM の Py - Hy - GC 法によるパイログラムである。EPDM の化学組成は、パイログラム上に示した。なお、ENB はエチリデンノルボルネンである。

EPDM 中の ENB は次のような熱分解反応が起こる³⁸⁾。

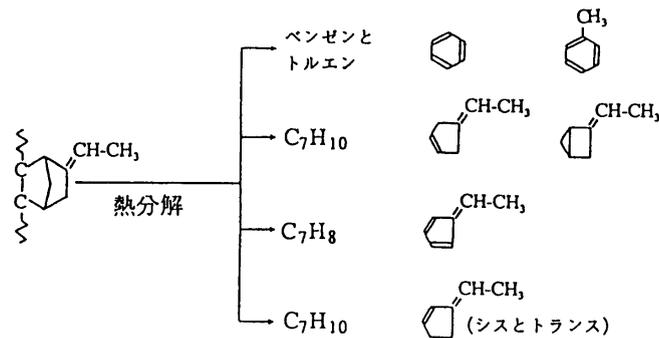


図 B 及び図 C 上の X, Y, Z ピークは、上記の特徴的な熱分解成分に相当するピークである。すなわち、ベンゼン及びトルエンは還元されることなくベンゼンはピーク、トルエンは Y ピークとして明確に検出することができた。C₇H₁₀, C₇H₈ の化学式を示す化合物はすべて還元されエチルシクロペンタン（ピーク番号 Z）として検出されることが判明した。

図 B と図 C を比較すると、ENB の含有量は X, Y, Z のピーク高さより、その含有量を反映したものであることが分かる。また、n - アルカンピーク高さの変化から、エチレン連鎖の全く異なるものであることが分かる。例えば、図 C の EPDM では、図 B に

比べ、n - C₃₀ のピークを中心にして n - アルカンの分布が見られる。すなわち、この EPDM は図 B のエチレン連鎖と同様な連鎖のはかに、エチレンの 15 量体を中心としたものでできていることが分かる。

反応炉を水素還元炉として使用すると、キヤリヤーガスに使用する水素が引火もしくは爆発の危険性がありますので、日本分析工業（株）では、それらの事故に対して一切保証いたしません。

無保証覚悟で実験をされる方には、スプリット出口及びパージガス出口から排出される水素を、引火の心配のない方

法で屋外に導かれることをお勧めいたします。

参考文献

- 1) 武内次夫, 柘植 新: 高分子の熱分解ガスクロマトグラフィー, 化学同人, (1979), P.19.
- 2) N. Oguri, A. Onishi, S. Uchino, K. Nakahashi, N. Yamasaki, and X. Jin : *J. High Resol. Chromatogr.*, **16**, 597 (1993).
- 3) 大栗直毅, 大西 彰, 内野滋己, 金 憲高: 日本分析化学会第 42 年会講演要旨集, (1993), P.393.
- 4) A. Onishi, S. Uchino, N. Oguri, and X. Jin : *Anal. Sci.*, 印刷中
- 5) 山崎仲道, 叶原悟司, 松岡 清, 坪内正弘: 日化, 1828 (1981)
- 6) 山崎仲道, 叶原悟司, 松岡 清, 坪内正弘: 日化, 1909 (1988)
- 7) 大栗直毅: '93 分析機器展新技術説明会要旨集, (1993) p. 1.
- 8) A. Onishi, S. Uchino, N. Oguri, and X. Jin : *Analytical Sci.*, **10**, 271 (1994).
- 9) J. K. Haken: *Trends Anal. Chem.*, **9**, 14 (1990).
- 10) A. Anton: *Anal. Chem.*, **40**, 1116-1118 (1968).
- 11) S. Mori, M. Furusawa and T. Takeuchi : *Anal. Chem.*, **42**, 138 (1970).
- 12) S. Mori, M. Furusawa and T. Takeuchi : *Anal. Chem.*, **42**, 959 (1970).
- 13) H. Tengler : *Plastverarbeiter*, **22**, 329 (1971).
- 14) R. Warthen: *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 3167 (1979).
- 15) H. Ohtani, T. Nagaya, Y. Sugimoto, and S. Tsuge: *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **4**, 117 (1982).
- 16) I. Lüderwald, F. Merz and M. Rothe: *Angew Makromol. Chem.*, **56**, 173 (1978).
- 17) I. Lüderwald and F. Merz: *Angew Makromol. Chem.*, **74**, 193 (1978).
- 18) H. Senoo, S. Tsuge and T. Takeuchi: *J. Chromatogr. Sci.*, **9**, 315 (1971).
- 19) J. C. Sternberg, W. S. Gallaway and D. T. Jones : "Gas Chromatography", Chapter 2, ed. N. Brenner et. al., Academic. Press, New York (1962).

- 20) 大栗直毅, 大西 彰, 内野滋己: '92 分析機器展新技術説明会要旨集, (1992) p. 18.
- 21) 内野滋己, 大栗直毅: 第 15・16 回 JAI セミナー要旨集, (1993) p. 65.
- 22) A. Hauk, M. Sklorz, G. Bergmann, and O. Hutzinger: *J. Anal. and Appl. Pyrol.*, **28**, 1 (1994).
- 23) 高津正久, 山本忠弘: *日化誌*, **1**, 188 (1993).
- 24) 高津正久, 山本忠弘: *分析化学*, **42**, 543 (1993).
- 25) 柘植 新, 大谷 肇: *高分子の熱分解ガスクロマトグラフィー基礎及びデータ集*, テクノシステム, (1989) P 98.
- 26) L. Michajlov, P. Zugenmaier, and H.-J. Cantow : *Polymer*, **9**, 325 (1971)
- 27) L. Michajlov, P. Zugenmaier, and H.-J. Cantow : *Polymer*, **12**, 70 (1971)
- 28) Y. Sugimura, and S. Tsuge : *Macromolecules*, **12**, 512 (1979).
- 29) Y. Sugimura, T. Nagaya, S. Tsuge, T. Murata, and T. Takeda : *Macromolecules*, **13**, 928 (1980).
- 30) S. Tsuge, Y. Sugimura, and T. Nagaya : *J. Anal. and Appl. Pyrolysis*, **1**, 221 (1980).
- 31) Y. Sugimura, T. Usami, T. Nagaya, and S. Tsuge : *Macromolecules*, **14**, 1787 (1981).
- 32) H. Ohtani, S. Tsuge, T. Ogawa, and H.-G. Elias, : *Macromolecules*, **13**, 928 (1980).
- 33) H. Ohtani, S. Tsuge, and T. Usami, : *Macromolecules*, **17**, 2557 (1984).
- 34) T. Usami, Y. Gotoh, S. Takayama, H. Ohtani, and S. Tsuge : *Macromolecules*, **20**, 1557 (1987).
- 35) 柘植 新 : *分析化学*, **35**, 417 (1986).
- 36) 山田隆男 : 第 1 回熱分解ガスクロマトグラフィー研究会, 512 (1992) p. 35.
- 47) T. Yamada, T. Okumoto, H. Ohtani and S. Tsuge, *Rubber Chem. Technol.*, **63**, 191 (1990).
- 48) T. Yamada, T. Okumoto, H. Ohtani and S. Tsuge, *ibidem*, **64**, 708 (1991).