

# 1) キュリーポイント熱分解装置ーガスクロマトグラフィー 用パイロヒールサンプラーの開発

日本分析工業株式会社 大栗 直毅、大西 彰、遠藤 誠  
内野 滋己、原島 直人、金 暮高

## 1. 緒 言

キュリーポイント熱分解 - キャピラリーGC 法は、合成高分子【1】、ゴム【2】や塗料【3】のような不揮発性化合物を熱分解によって揮発性化合物、オリゴマーやその他の熱分解生成物として同定し、その知見をもとに、元の高分子化合物の組成分析、微細構造分析を行なう方法である。

熱分解 - GC 分析において良い再現性を得るには、実験条件が微妙に変化してはならない。特に定量分析を行なう場合は、可能なかぎり実験条件を一定にする必要がある。ところが、従来の装置では、一回ごとに装置に試料を設置しなければならず、多数の試料を分析する場合必ずしも実験条件が同一となっているとは限らない。さらに、使用者からは、多くの試料を自動的に分析する方法が要望されている。そこで、これらの点を改良するため、著者等は、パイロヒールサンプラー JPS - 220 型を開発し発表した【4】。今回オンカラム方式の JPS - 330 型を開発したのでオンカラム方式の JPS - 330 型を中心に、JPS - 220 型のデータも合わせて紹介する。この装置は、最高 20 種類の試料を最後までサンプルホルダー内に保持し、試料が熱変成もしくは重合させることなく保つことができる装置である。熱的に不安定な化合物を高温に保つと、熱分解を行なう前に試料自身が変性もしくは重合【6 - 7】してしまうが、本装置は他のオートサンプラー【5】でのこのような問題点を解決した装置である。

この装置を使うことによって、多成分系ポリマーの定量分析における実験条件が自然と標準化され、さらに手動による筑料導入分析よりも非常に再現性の良い結果が得られることが判明した。

## 2. 実 験

### 2.1 装置の構成

著者等の開発したパイロヒールサンプラー JPS - 330 型と熱分解装置 JHP - 3 型の概略図を Fig. 1 に示した。

試料をセットする方法および熱分解生成物の経路はつぎの通りである。まず、試料を個々のパイロヒールの上で秤量した後、試料とパイロヒールがよく接触するようにした包み込んだ後、試料を包み込んだパイロヒール (A) をマガジン (B) の上に並べ、そのマガジンを装置にセットする。

マガジン (B) の挿入口を閉じた後コントロール ユニット (K) の AIR PURGE スイ

ッチを押し FWC - 33 型フローコントローラからキャリアーガスを流して JPS - 330 機構部内のエアージェットを行なう。最初の試料は、エアージェットで駆動されるインジェクター ( ) によって熱分解室 (C) へと突き落とされる。熱分解終了後、電磁石 (E) が熱分解済みのパイロホイルを回収して上の元の位置にもどる。そこで、滑り台 (G) が熱分解済みのパイロホイルの下に設置され、このとき電磁石に供給している電源のスイッチが切られ、熱分解済みのパイロホイル (F) がトラップ (L) へ滑り落ちる。その際、パイロホイルの滑り落ちる通路に設けたホトセンサー (P) がホイルの通過を確認する。通過のない場合はさらに 2 回、パイロホイルの回収が繰り返される。その後、滑り台は、最初の位置に自動的に戻る。これらの一連の動作は、ユニット (K) によってコントロールされている。

第一番目の試料がガスクロマトグラフによって分析が完了すると、ホイルマガジンがモーター (M) によって、次の位置へ移動される。ガスクロマトグラフから READY シグナルがコントロールユニットに入力されると第二番目の試料が ( ) によって熱分析室 (C) へと突き落とされ、自動的に第二回目の分析が開始される。この試料導入動作によって、ひとつのマガジンで最高 20 個の試料を連続的に分析することができる。

前述のフローコントローラ FWC - 33 型の流路図を Fig . 2 に示した。マガジンを装置に設置したとき JPS - 330 型機構部内には約 600 ml のエアが入るのでこのエアをパージしキャリアーガスと置換する必要がある。この際キャリアーガスを定流量制御 (マスフローコントローラ) により供給してエアージェットをおこなうと、パージ後、流量が安定するのに 30 分以上を要する。

このため、エアージェットのスイッチが押されたとき、FWC - 33 型にある電磁バルブ

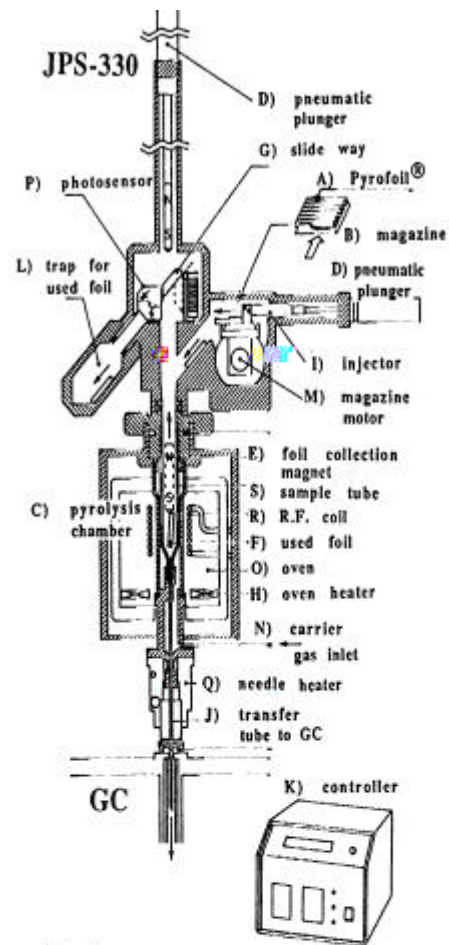


Fig. 1  
 The JPS-330 multichannel autosampler coupled with the JHP-3 Curie-point pyrolyzer

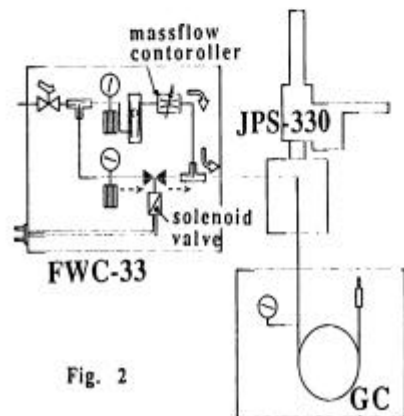


Fig. 2  
 The FWC-33 flow controller

が2分間開いて、その間定圧制御でエアージを行なうようにした。定圧制御の圧力をガスクロマトグラフのカラム入り口圧に調整することで、エアージが終われば、圧力はカラム入り口圧に復帰し、電磁バルブが閉じれば、ただちに安定な流量が回復するため、再現性の良いパイログラムを得ることができる。

## 2.2 熱分解 - GC の測定条件

0.2mg の試料をパイロヒールに包み込み、590 で3秒間熱分解を行なった。試料導入部と熱分解装置は HP5890A 型ガスクロマトグラフ (Hewlett - Packard) に直接接続し、3396A 型インテグレーター (Hewlett - Packard) を付属して使用した。GC の検出器は FID を用い、カラムは 30m × 0.25mm i.d. fused silica, 0.25 μm film, Polydimethylsilyoxane (DB - 1 : J & W, Folsom, CA, USA) を使用した。カラム温度は、50 で3分間ホールドした後、10 /min で250 まで昇温した後、10分間ホールドした。キャリアーガスはヘリウムを使用して合計流量を 50 ml/min に設定し、スプリット比は 50 : 1 とした。熱分解生成物の同定には、QP 2000A 型四重極質量分析計 (島津製作所) を用い、EI, 70 eV で使用した。

## 2.3 試料

コニシ製のビスフェノール A 型エポキシプレポリマーと変性ポリアミンの硬化剤アクリロニトリル (23%)、ブタジエン (13%)、スチレン (64%) よりなる東レ製の Toyolac 700, ABS 樹脂、プレッシャーケミカル社製のポリスチレン (Mw13, 000)、東都化成製のビスフェノール A 型エポキシプレポリマー YD - 014 および 1 - ヒドロキシー 3 - フェニルイソプロピルアクリレートポリマーを使用した。

## 3. 結果および考察

新しく開発したパイロヒールサンプラー付キューリーポイント熱分解装置を用いて、各種ポリマーの分析を行なった。その結果、この一連のシステムは、多数の試料が自動的に分析できることによってもたらされる省力化だけではなく、熱的に不安定な試料の定量分析を高精度で行なうことができることが判明した。

### 3.1 熱的に不安定な試料の分析

従来型の熱分解 GC 用オートサンプラーでは、熱分解生成物が熱分解室の内壁に凝固することを防止するために、試料ホルダーが高温のオープン内に設置されている【4】。

そのため、未硬化のエポキシ樹脂を高温のオープン内に設置すると、熱分解の順番を待つ間に試料が硬化してしまうことになる。すなわち、硬化反応の度合いは、オープ

ン温度、待ち時間、試料の大きさなどに大きく

影響され、このことは得られるパイログラムの再現性に重大な影響を与えることになる【7】。

これに対し JPS - 220 型の試料マガジンは、熱分解室より速く離れた位置に設置されるよう設計されているので、試料が加熱されず、熱的に不安定な試料を再現性良く分析することができる。

Fig. 3A に、エポキシ樹脂とアミン硬化剤を室温下で 1 : 1 で混合した試料のパイログラムを示した。このパイログラムは、試料を試料マガジン上に 60 分間放置した後それぞれ分析を行い得られたものであるが、パイログラムでは変化が見られなかった。同じ試料をあらかじめ 150 で 60 分間硬化させた後、熱分解を行ない、そのパイログラムを、Fig. 3B に示した。A と B のパイログラムを比較すると、フェノールのピークの高さはどちらも変わりがないが、ビスフェノール A のピークは、未硬化樹脂 (A) では高く、硬化樹脂では低くなっている。この相違は、アミン硬化剤によるエポキシ樹脂の硬化反応の度合いを反映している。いずれにせよ、この二つのパイログラムの相違から、JPS - 220 型と JPS - 330 型は熱的に不安定な試料の分析に適した装置であることがわかる。

### 3.2 再現性

CP-GC 分析におけるデータの再現性は、一連の分析過程における諸々の条件に左右されるが、特に試料のハンドリング技術に左右される度合いが大きい【7】。そこで、オートサンプラーによる再現性が、手動式による再現性とどのように異なるかを検討した。

すなわち、三元型共重合体として ABS 樹脂を試料とし、自動化試料導入と手動による試料導入による比較を行なった。Fig. 4 には、その結果を示している。モノマー (A, B と S)、タイマー (AS, SA と SS)、およびトリマー

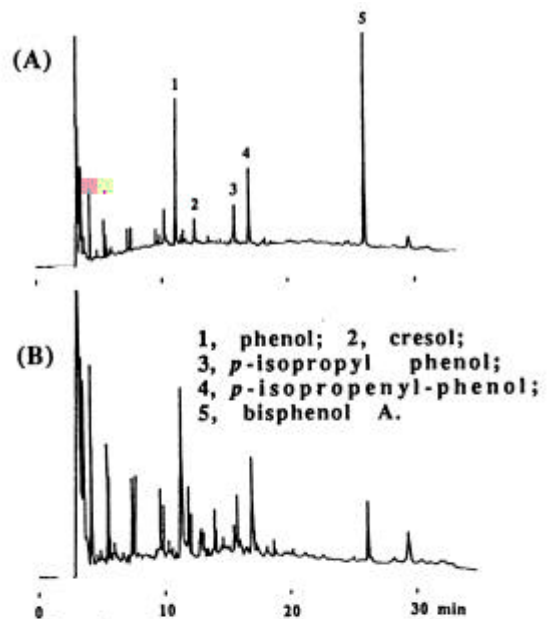


Fig. 3  
Pyrograms of (A) uncured epoxy resin mixed with hardener and stored in the sample magazine for 1 hr and (B) the epoxy resin cured at 150°C for 1 hr

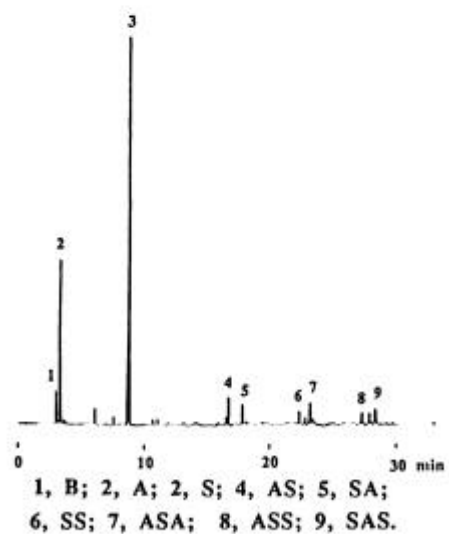


Fig. 4  
Pyrogram of ABS (acrylonitrile-butadiene-styrene) copolymer:

(ASA, ASS と SAS) のピーク高さは、共重合体の組成と構造上の情報を示す。

代表的な熱分解生成物の相対保持時間とピーク面積を、Table 1 および 2 にそれぞれ示した。ピーク面積と保持時間 (tr) の相対標準偏差 (CV%) との関係を図 5 に示した。CV% と tr データについて、オートサンプラーを使って得たデータと、一方、同一条件下手動による試料導入によって得たデータとをそれぞれ比較すると、オートサンプラーのほうが CV% で 1.3 倍、tr で 2.3 倍良いとの結果が得られた。これは、オートサンプラーのコントローラーによって、試料導入、熱分解、ガスクロマトグラフに伴う全ての分析操作条件が制御され、そのため、再現性が向上したものと推定される。また別の理由として、オートサンプラーの場合、キャリアーガスによって熱分解装置内の空気が除去されたのに対して、手動導入の場合は空気が試料導入時混入したため、分析値の再現性が悪くなったことが考えられる。

**Table 1**

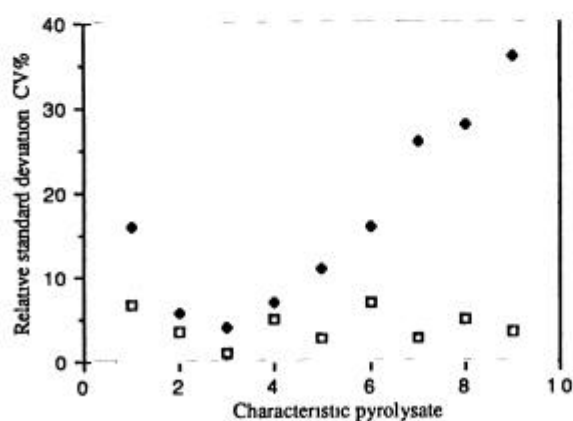
**Reproducibility of relative peak areas of the characteristic pyrolysates of an ABS copolymer.**

Injection model	Repeat No.	Relative peak areas. (%)								
		monomer			dimer			trimer		
		B	A	S	AS	SA	SS	ASA	ASS	SAS
<b>JPS-220</b>	1	2.11	12.54	65.16	3.32	2.89	2.37	4.79	2.67	4.10
	2	2.03	12.10	66.25	3.41	2.75	2.29	4.60	2.54	3.85
	3	2.17	12.36	66.46	3.28	2.70	2.02	4.46	2.58	3.93
	4	2.02	12.06	66.31	3.43	2.78	2.27	4.50	2.51	3.90
	5	1.81	11.47	67.22	3.72	2.72	2.45	4.54	2.32	3.71
	Ave.	2.03	12.10	66.28	3.43	2.77	2.28	4.58	2.52	3.90
	CV%	6.7	3.4	1.1	5.0	2.7	7.1	2.8	5.1	3.6
<b>Manual</b>	1	2.17	12.46	65.30	3.22	2.80	2.43	4.33	2.43	4.81
	2	2.11	12.70	69.41	3.16	2.70	2.25	2.99	1.71	2.88
	3	2.05	12.00	71.14	2.80	2.42	2.02	2.61	2.30	2.53
	4	1.45	10.96	65.34	3.30	2.80	2.69	3.91	3.32	6.19
	5	1.73	11.62	70.28	2.91	2.13	1.78	2.35	1.82	5.32
	Ave.	1.90	11.95	68.29	3.08	2.57	2.23	3.24	2.32	4.35
	CV%	16	5.8	4.1	6.9	11	16	26	28	36

**Table 2**

**Reproducibility on retention times of the characteristic pyrolysates**

Injection model	Repeat No	momomer			Retention time of the pyrolysate					
		B	A	S	dimer		trimer			
					AS	SA	SS	ASA	ASS	SAS
<b>JPS 220</b>	1	3 17	3 43	8 96	16 95	18 09	22 61	23 51	27 60	28 69
	2	3 08	3 33	8 81	16 77	17 90	22 40	23 28	27 31	28 36
	3	3 08	3 32	8 71	16 66	17 80	22 36	23 23	27 29	28 35
	4	3 19	3 45	8 91	16 85	17 99	22 49	23 38	27 44	28 51
	5	3 16	3 41	8 83	16 78	17 91	22 42	23 28	27 33	28 38
	Ave	3 13	3 38	8 84	16 80	17 93	22 45	23 33	27 39	28 45
	CV%	1 7	1 8	1 1	0 6	0 6	0 4	0 5	0 5	0 5
<b>Manual</b>	1	3 68	3 97	9 71	17 83	18 99	23 65	24 57	29 02	30 23
	2	3 58	3 87	9 57	17 64	18 80	23 41	24 33	28 71	29 89
	3	3 48	3 76	9 43	17 47	18 62	23 20	24 10	28 41	31 65
	4	3 26	3 53	9 15	17 18	18 56	22 87	23 77	27 95	29 08
	5	3 24	3 51	9 15	17 15	18 29	22 83	23 73	27 92	29 03
	Ave	3 44	3 72	9 40	17 45	18 65	23 19	24 1	28 40	29 97
	CV%	5 6	5 5	2 7	1 7	1 4	1 5	1 5	1 7	3 6



**Fig 5**  
**Distribution of relative standard deviation in peak areas of various characteristic pyrolysates of ABS resin resulted from automated ( □ ) and manual ( ◆ ) injection Py GC**

### 3.3 JPS - 220 型と JPS - 330 型の相異点

パイロヒールサンプラー-JPS - 220 型は、GC への接続が容易な JHP - 22 型キューリーポイントパイロライザーに取付けた。この JHP - 22 型キューリーポイントパイロライザーは 1m の保温パイプを有するため、この装置の長所として GC の機種を選ばずインジェクションポートへその保温パイプを通して熱分解ガスを導入することができ、保温パイプを外すだけで JHP - 22 型を撤去できるようになっている。さらに長所として試料管の交換時に、キャリアガスの遮断を防ぐために 6 方バルブが設けられている。

ところがこの反面この 6 方バルブの耐熱性が低いことが原因で 6 方バルブを収めた恒温槽の温度の上限が 200 に制限される欠点がある。さらに保温パイプが 1m と良いため高沸点、高極性の熱分解ガスの収量が低下する。

一方キューリーポイントパイロライザ

JHP - 22 型に対して JHP - 3 型は各種シール材の耐熱性の向上と 6 方バルブの廃止、および短い (全長 70mm) 保温パイプ (トランスファチューブ) で直接 GC のインジェクションポートへ熱分解ガスを導入することができるようになり、JHP - 22 型で起きる高沸点、の低下の問題が解決された。その実例を 3 点紹介する。

Fig. 6 は ABS 樹脂のパイログラムである。(A) は JPS - 330 型、(B) は JPS - 220 型で得られたクロマトグラムである。

Table 3 に、それぞれのピーク面積と相対標準偏差 (CV%) を図示した。

JPS - 330 型と、JPS - 220 型から得られた CV% を比較すると、JPS - 330 型のほうがブタジエンで 1.9 倍、スチレン 2 量体で 1.7 倍、スチレン 3 量体で 1.2 倍良いとの結果が得られた。

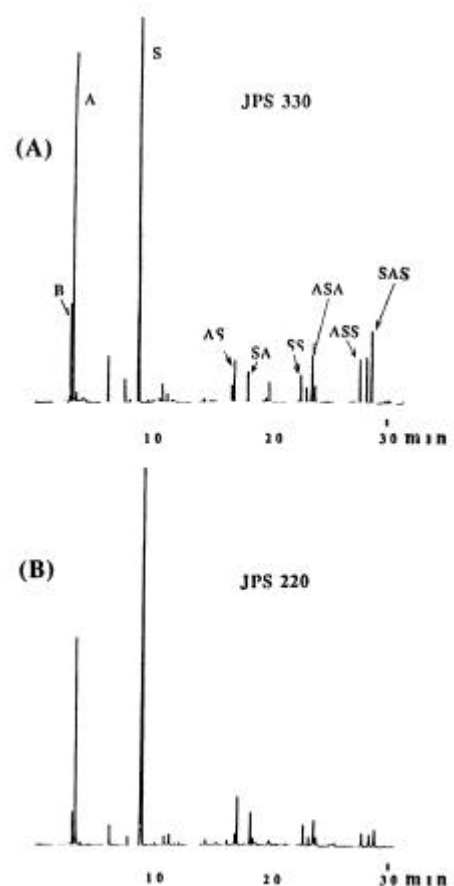


Fig 6  
Pyrogram of ABS  
(acrylonitrile butadiene  
styrene) copolymer

**Table 3**

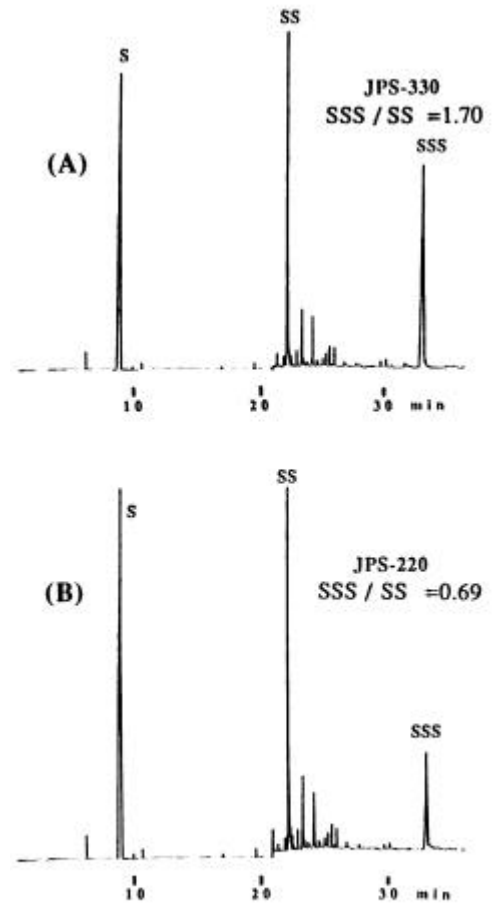
**Comparison between JPS-330 and JPS-220  
Reproducibility of relative peak areas of the characteristic pyrolysates  
of an ABS copolymer.**

Model	Relative peak areas, (%)									
	monomer			dimer			trimer			
	B	A	S	AS	SA	SS	ASA	ASS	SAS	
JPS-330	Ave.	2.23	8.86	57.92	2.14	1.69	1.50	3.76	2.58	4.86
	CV%	3.6	3.0	1.5	2.8	3.6	4.0	4.5	4.3	3.1
JPS-220	Ave.	2.03	12.10	66.28	3.43	2.77	2.28	4.58	2.52	3.90
	CV%	6.7	3.4	1.1	5.0	2.7	7.1	2.8	5.1	3.6

同様に、ポリスチレンを試料として 高沸点の熱分解生成物を比較するため JPS - 330 型 (A) と JPS - 220 型 (B) で比較して、そのクロマトグラム 2 量体と 3 量体の比を Fig . 7 に図示した。その結果、2 量体と 3 量体の比は JPS - 330 型では 1.70、JPS - 220 型では 0.69 と大きく異なり、JPS - 330 型で高沸点の熱分解ガスの収量が著しく改善されたことを示している。

次に高極性の熱分解ガスの収量を比較するためビスフェノール A 型エポキシプレポリマー YD - 14 のパイログラムを Fig . 8 に示した。JPS - 330 型では高極性のビスフェノール A の収率が 3.1% から 18.6% へと 6 倍に増加している。

さらに高極性の 2 - ヒドロキシ - 3 - フェニル - イソプロピルアクリレートポリマーのパイログラムを Fig . 9 に示した。JPS - 330 型ではモノマーの 2 - ヒドロキシ - 3 - フェニル - イソプロピルアクリレート の収率が 10.2% から 19.7% へと 1.9 倍に増加している上、JPS - 220 型ではテーリングが著しく見られる。



**Fig. 7**  
**Pyrogram of polystyrene.**



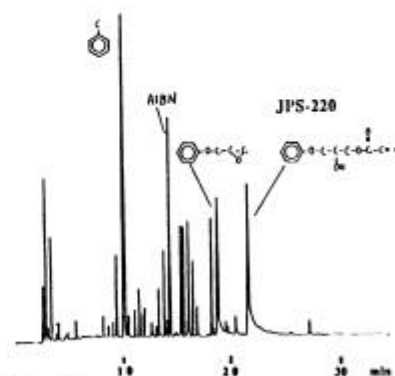
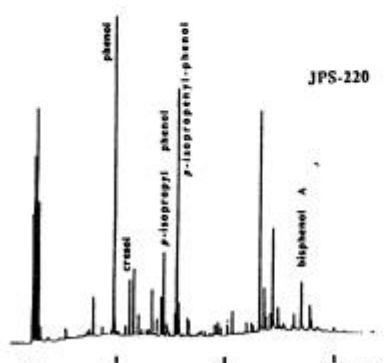
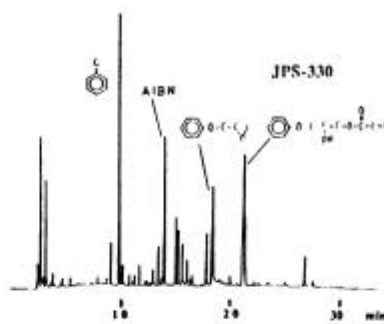
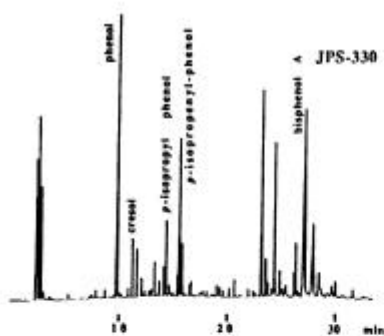


Fig. 8  
Pyrogram of epoxy-resin from  
bisphenol A.

Fig. 9  
Pyrogram of poly2-hydroxy-  
3-phenyl-iso-propyl-acrylate.

#### 4. ま と め

最高 20 種類の試料を連続的に熱分解できるキューリーポイント熱分解装置ガスクロマトグラフィー用パイロヒールサンプラーを開発した。熱的に不安定な試料を最後の試料まで装置内に保持しても、試料が熱変成もしくは反応が起こらず、すぐれた装置であるとの結論を得た。三元系共重合体の熱分解を行なったところ、熱分解生成物の相対ピーク面積と保持時間の標準偏差は、手動による試料導入分析よりもパイロヒールサンプラーによる自動試料導入の方が優れていることが判明した。

また高沸点、高極性の熱分解物を生ずる試料にはオンカラム方式の JPS - 330 型が JPS-220 型よりも優れていることが判明した。

#### References

1. S. Tsuge, *Chromatogr. Forum.* **44**, 1 (1986).
2. N. Nobuhira and S. Hirayanagi, *J. Soci. Rubb. Ind. Japan*, **62**, 77 (1989).
3. S. Yamaguchi, J. Hirano and Y. Isoda, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **16**, 159 (1989).
4. H. R. Schulten, W. G. Fischer and H. J. Wallstab, *J. High Resolut. Chromatogr.* **10**, 467 (1987).
5. Naoki Oguri, Akira Onishi, Toshihiko Hanai and Xigao Jin, *Journal of*

*High Resolution Chromatography*, **15**, 9 (1992)

6. S. Tsuge, H. Ohtani, H. Matsubara and M. Ohsawa, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **11**, 81 (1987).

7. H. Nakagawa and S. Tsuge and T. Koyama, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **12**, 97 (1987).

8. T. P. Wampler and E. J. Levy, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **12**, 75 (1987).