

熱分解法による高分子分析の最近の話題

名古屋大学工学部

柘植 新

1 はじめ

最先端技術を支える諸材料の中で、種々の機能性高分子がそれぞれの特性を生かして活用されている。高分子の構造キヤラクタリセ-ンヨノは、高分子の機能や物性と高分子設計および高分子合成との間を橋渡しする役割を担うもので、高分子の基礎研究は勿論のこと、常に従来の高分子よりも優れた諸機能を有する新素材を開発することが要請されている高分子工業の発展にとって、その重要性は、これまでになく高まっている。

高分子のキヤラクタリセ-ンヨノでは、高分子の分子特性と関係して、平均分子量や分子重量分布、結晶化度、分岐度、立体規則性、モノマーの結合様式、末端基、そして共重合体における組成や組成分布およびモノマー単位の連鎖分布といった一次構造はもとより、機能発現とも関係する高次構造や表面状態など多岐にわたる項目が測定対象となる。特に加硫ゴム、エポキシ樹脂および機能性高分子膜など多くの実用高分子材料では、三次元の網目構造なども考慮の対象となってくる。

従来から、高分子の化学構造のキヤラクタリセ-ンヨノは、IRやNMRそしてX線回折や各種マイクロヒ-ム分析法などの分光学的手法をはじめとして、TGやDTAあるいはDSCなどの熱分析法、電気化学分析法、質量分析法などほとんどあらゆる分析手法が動員されてきた。しかしながら、日進月歩の、新しい手法の最高水準をもつてしても、今日素材として汎用されている高分子について、ある機能や物性と微細構造との対応を説明することは、必ずしも容易ではないといつよりはむしろ首尾よく解析することは限らない。

一方、微量(0.1mg前後)の高分子試料をキヤリヤ-ガス流中で500°C前後の高温で瞬時的に熱分解して生成するフラクメントをカスクロマトグラフで分離して得られるパイログラムから、もとの高分子の化学構造を解析する熱分解カスクロマトグラフィ- (pyrolysis GC, PyGC)の手法は、比較的簡単な装置で、しはしは他の手法では得難い独特な情報を与える。とかり、注目されている。しかしながら、

高分子試料のもとの化学構造を反映して瞬時的熱分解の制御、および複雑な熱分解生成物の完全分離や規則的なパイログラムの解析の困難さなどのため、PyGCは実験室間のデータの再現性や信頼性に問題があり、高分子の定性や組成分析の分野でIRやNMRの補助的な手法として用いられることが多かつ

しかならぬが a) 各種の原理に基づく優れた熱分解装置の開発と普及 b) 溶融シリカキャピラリーカラムの出現による複雑なピークで構成されるハイロクフムの分離能の著しい向上、そして c) PyGC-MS 直結システムの利用によるパイロクフム上のピーク同定の長足の進歩などによって、PyGC の手法は近年著しい進歩を遂げた。特に化学的に不活性な高純度溶融シリカのカラム内壁上に固定相炭体を化学結合あるいは架橋反応で被覆した高分解能溶融シリカキャピラリーカラムの実用化は PyGC に画期的かつ抜本的とも云うべき進歩を促し、これによって高性能化された PyGC の手法は従来 IR、NMR などとも解析することから困難であった種々の高分子の微細構造を解明することと可能にした。

本講ではまず PyGC の手法の高性能化に関係する、高分子試料のほとんどの化学構造を反映した熱分解および高分解能ハイロクフムを測定するための基礎条件などについて簡単に説明し、次に主として廣者りら最近報告してきた応用例をいくつか示しながら、高性能化した PyGC による高分子の構造キャラクタリゼーションの可能性と展望について概説する。

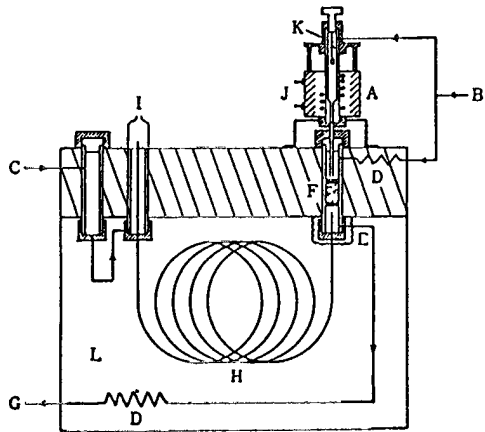
2. PyGC の測定システムの構成

PyGC における高分子試料の熱分解は TG や DSC などの他の熱分析法のように (数~数十 mg 程度の試料を用いて 10°C/min 程度の緩慢な昇温条件で加熱する場合とは著しく異なっている。後者のような熱分解条件の場合には、多くの高分子試料では分子内のみならず分子間の熱分解反応も関与して結果として得られる熱分解生成物は必ずしもほとんどの高分子の化学構造が反映されているとは限りない。これにより、PyGC では生成するフラグメントもほとんどの高分子の化学構造を反映させるため、GC の検出感度の許す限り微量 (1~100 μg 程度) の試料を用いて通常 400~900°C の高温に急速に加熱して試料全体から熱分解を均一にしかも瞬間的 (0.1~数秒以内) にしかも再現性よく達成されることが必要である。

PyGC の熱分解装置として今日頻用されている代表的なものとしては (A) ファイブメント型、(B) 誘導加熱型 (キューリータイプ) および (C) 加熱炉型があり、それぞれ一長一短の特徴をもっている。

PyGC の高性能化に大きな役割を果たした要因の一つは従来の充てん分離カラムに代る高分解能のキャピラリー分離カラムの発展と実用化であり、中でも光ファイバー技術の応用により誕生した溶融シリカキャピラリーカラム内壁上の SiO₂ の純度が著しく高い (ppm オーダーあるいはそれ以下の酸化物しか含まない) ため吸着性が低くしかもカラムの外壁をシリートやアルミニウムなどの耐熱性被膜で被覆してあるため、弾力性も富み機械的強度も強いこと、理論的にも実用的にも理想的に近い分離カラムとして脚光を浴び高分子の PyGC の飛躍的な高性能化に大きく貢献した。

図 11 廣者りら最近の研究で使用してきた溶融シリカキャピラリーカラムと縦型加熱炉方式の熱分解装置を用いた PyGC の測定装置系統図を示す⁵⁾。一般に内径 0.2~0.3 mm、長さ 20~50 m のキャピラリーカラムでは、1 ml/min 前後のキャリアーガスしか流すことはできない。一方熱分解装置には、いずれの方法の場合でも、熱分解室にかなりの死空間があるため、高温部で熱分解生成物が滞留して二次的な反応に関与するのを抑制するの、通常 30~60 ml/min 程度のキャリアーガスを流すことが必要である。従って熱分解装置とキャピラリーカラムの間にはスプリッターを挿入して 1/50 程度のキャリアーガスをキャピラリーカラムに導入す



る方式がとりわけている
測定されるハイロクフム上の特徴的なピークの同定は主として電子衝撃イオン化(EI)あるいは化学イオン化(CI)を用いるPyGC-MS直結システムにより行われる

図1 高分解能PyGCシステムの系統図⁵⁾
A 熱分解装置、B キャリヤガス入口 C スカベンジャガス入口 D 抵抗管 E:スリット(断絶制御装置) F カスタムコート(難揮発性成分のみ)を用いたシリカ層 C スリット出口 H 溶融シリカキャピラリーカラム I 検出器 J ヒート電源 K 試料ポット L GCポート

3 高分子の構造キヤクファリセーノへの応用

3.1 極性基をもつ高分子のハイロクフム測定

従来のPyGCでは主として分離カラムの限界と関係して種々の高分子について報告されているハイロクフムはいずれも比較的極性の低い、しかも沸点が水ほど高くはない分解生成物のピークで構成されている。しかしながら、天然高分子やポリマー、ポリエステルなど代表される極性基を多く含む高分子試料などでは、ハイロクフムの中程に多数の未分離の極性化合物ピークが由来する、いわゆる“ブロード状”のピークが出現してしまい、その重要な特性ピークの解釈はほとんどなし得なかつた。この事情はカフスキヤヒラリーカラムの出現で著しく改善されるに至った。この場合でも、アノキや脂肪酸などのような極性の大きな熱分解生成物は、かなりテーリングの大きなピークとなつたり、ときにはカラム内における不可逆的な吸着によって、ハイロクフム上には出現しない、ともあつた。しかしながら、溶融シリカキャピラリーカラムを用いるシステムにより事態は大幅に改善されるに至った。

その典型的な一例として、ナイロン126, $\text{ENH}(\text{CH}_2)_{12}\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_m$ を550°Cで熱分解温度にしたとき生成するフラグメントをいずれも、ポリメチルシリカノを固定相液体としたカフスキヤヒラリーと溶融シリカキャピラリーカラムで分離して得られたハイロクフムを比較して示す(図2)。カフスキヤヒラリーを用いて測定されたハイロクフム(A)では、ポリマーを構成するC12のシアノ基成分に対応したC12までの一連の炭化水素(HC)とアノキ基を含む一連のモノトリル(MN)およびアンヒド酸部分から生成するシクロペンタノ(CP)に加えて、保持時間30分および40分近く“ブロード状”のピーク群が見られる。これとは対照的に、溶融シリカキャピラリーカラムによるハイロクフム(B)では“ブロード状”のピーク群はほとんど分離されて、新しいC12までの一連のモノアノキ(MA)がはっきり観察されており、著しい改善がわかり、とわかる。

3.2 ポリオレフィンの微細構造

低密度ポリエチレン(LDPE)試料を650°Cで熱分解し、オンラインで水素添加をした後、溶融シリカキャピラリーカラムで分離して得られたハイロクフムを比較して示す(図3)。直鎖ハフフィンの主成分ピークの間には出現している分岐構造を反映したイノハフフィン類のピークの相対強度を、同一条件で測定された分岐構造既

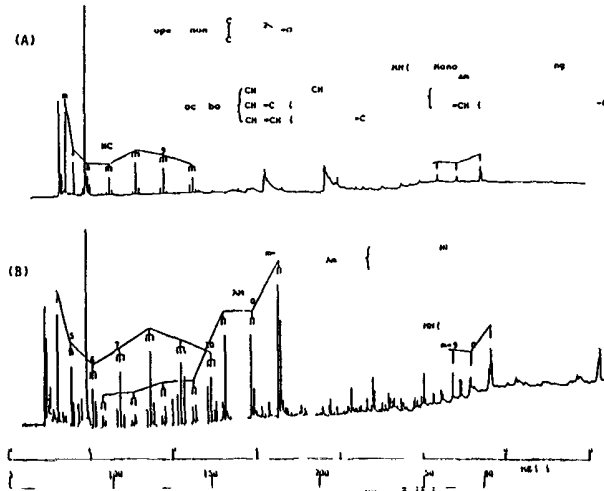


図2 1)11/126の550C1における高分能ハイロクム¹³C
 (A) カスタマビフリカフィルム (B) 熔融ポリカマビフリカフィルム

知のいくつかのフェル共重合体のハイロクムエの対応するピーク強度と比較するとより LDPEのC₁~C₆の短鎖分岐構造が0.5mg程度の微量試料を用いて、迅速に解析することが可能である

また、この方法が微量の試料量で測定可能である利点を生かしてある重合条件で合成されたLDPEの分子量分別して各フランクのPyGC測定から短鎖分岐構造の分子量依存性についての解析もなされている。図4 LDPEをカラム分別して得られる平均分子量の異なる16分画についてこの方法で測定して各分画の短鎖分岐の分布を不してLDPEの短鎖分岐で相対的に多いフチルおよびエチル分岐は平均分子量が大きくなると減少する傾向があり中でもエチル分岐は低分子画に著しく多いがメチルおよび、ル分岐はほとんど分子量依存性がないことがわかる

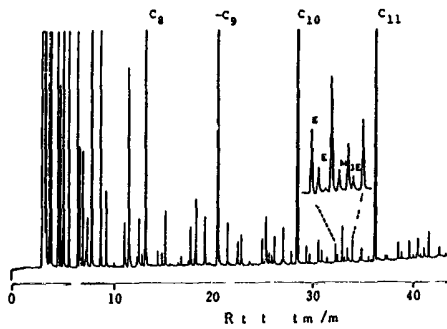


図3 低密度ポリエチレンの650C1における高分能ハイロクム¹³C
 n C₁₂は炭素数の直鎖入771/
 2M 3M 4M 5M 3E 4E 5EはC₁₁の1)771/

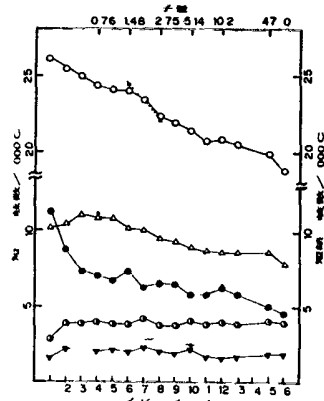


図4 LDPE中の短鎖分岐の分子量依存性
 - PyGCによる測定値
¹³C NMRによる測定値
 ○ 総短鎖分岐数 ● エチル分岐
 △ フチル分岐 ● メチル分岐
 ▼ ル分岐

3.3 共重合体の組成および連鎖分布
(A) 組成分析

10種類以上のアルキルメタクリレート共重合体は高分子カプラステック、塗料、セフ、ノクス、ハイノターおよび樹脂添加剤など多岐にわたる分野で活用されているが、多成分共重合体の全組成分析は非常に困難なことが多い。

図5は粘度指数向上添加剤として市販されている多成分アルキルメタクリレート共重合体を450、600および700℃で分解し得る水素ハロゲン化物を示した。450℃でのハロゲン化物(A)上の主ピークは共重合体を構成するメチルメタクリレート

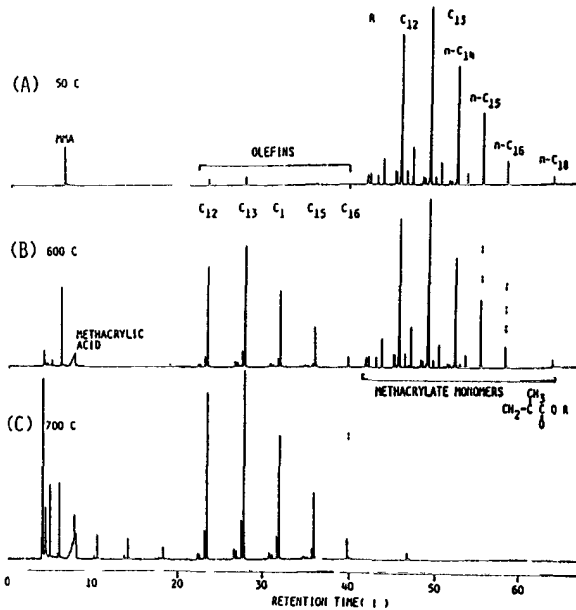


図5 アルキルメタクリレート共重合体の高分解能ハロゲン化物⁹⁾

(MMA)とアルキル基の炭素数が12~16および18で直鎖のメタクリレートのモノマーで主ピークの間に観測される微小ピーク群は、分岐したアルキル基をもつメタクリレートのものである。また熱分解温度が600℃になると、共重合体を構成するモノマーの解重合が加えて、モノマーのエステル結合の切断によって生成したオレフィン類が見られるようになる。700℃ではもはやモノマー類はほとんど見られなくなる。高温熱分解で観測される水素ハロゲン化物のオレフィン類は、もとのモノマーのアルキル基の構造についての情報を提供してくれる。この水素ハロゲン化物群およびモノオレフィンピーク群の相対的な強度から、この多成分共重合体の全組成分析を行うことができる。

(B) 連鎖分布

共重合体についてPyGCの手法で得られるハロゲン化物上の特徴的なタイム群およびトフィン群などの生成率から、各種のビニル型のフロン共重合体の連鎖分布の解析が行われてきた。また、最近になってポリノロキサノ系の共重合体についても、連鎖分布解析の手掛りとなる測定結果が報告されている¹⁰⁾。

図6は、ジメチルノロキサノ(DM)-メチルフェニルノロキサノ(MP)共重合体および関連する二つの単独重合体の600℃でのハロゲン化物を示した。共重合体のハロゲン化物(B)にはそれぞれ構成単位のトフィン、テトマーおよびヘンターを加えて共重合体特有な混成トフィン、テトマーおよびヘンターが観測されており、PyGCの手法でかなり長い連鎖分布についての情報が得られる。

3.4 高分子鎖の末端基の解析

一般にラジカル重合によりポリマーを合成する際に添加される重合開始剤や連鎖移動剤のうち、反応に関与したものは最終的にポリマー鎖の末端に取り込まれ残っている。水素の量や化学構造は得られるポリマーの熱安定性などとして微

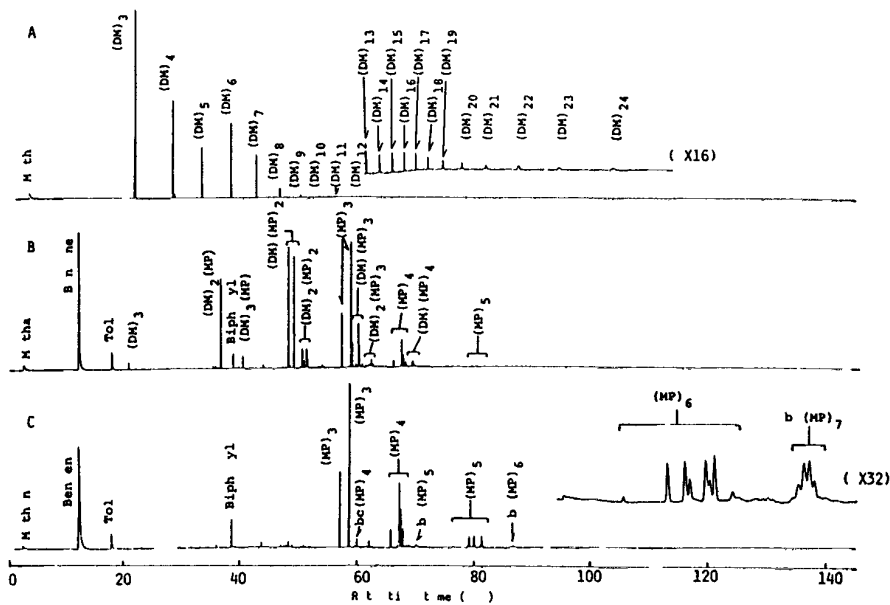


図 6 ポリロキサンの600C1における高分解能ハイログラム¹⁰⁾

A トリメチルロキサン B メチルロキサン(DM)メタルフェニルロキサン(MP)共重合体(DM/MP 30/70)
C オノメチルフェニルロキサン

妙影響する。また、末端基に関する情報は重合機構に関する有用な知見を与えるので、その解析は重要な課題となっている。しかしながら、一般には主鎖に対して極めて微量しか存在しないような末端構造を解析することはそれほど容易ではない。

図 7 (A) MMAモノマーに対し、開始剤として過酸化ベンゾイル(BPO)を0.3%連鎖移動剤(トテカンチオール)を1.5%加え、10/トルエン溶媒中で100°Cで1時間重合して得られたPMMA試料の460°Cにおけるハイログラムを示した¹¹⁾。PMMAは高温になると90%以上モノマーへと分解するが、感度を上げてハイログラムを測定すると、モノマー以外にも微小ピークが多数観察される。A~Iで示したピークは開始剤や連鎖移動剤を用いないで熱重合したPMMAのハイログラムでは観察されず、これらのピークは開始剤および連鎖移動剤を取り込んだ末端構造を反映して分解生成物である。と、GC-MS測定より帰属でき、重合機構の解析に関するよい情報が得られる¹²⁾。

3.5 三次元網目構造のキャラクタリゼーション

エポキシ樹脂、ポリウレタン、加硫ゴムなどのように三次元の橋かけ構造をもつ高分子材料は、溶媒に不溶であることから、高分解能NMRスペクトルの測定は通常困難であり、それらの化学構造のキャラクタリゼーションは難問題とされてきた。しかしながら、PyGCの手法では、より三次元高分子を含むあらゆる形態の試料をそのままの形で測定の前準備を必要とすることなく、最近になってスチレン¹³⁾、ビニルヘンセン共重合体¹⁴⁾、ポリウレタン¹⁵⁾、加硫ゴム¹⁶⁾、および硬化エポキシ樹脂¹⁷⁾などについての解析が行われ、以下に硬化エポキシ樹脂への応用例を紹介する。

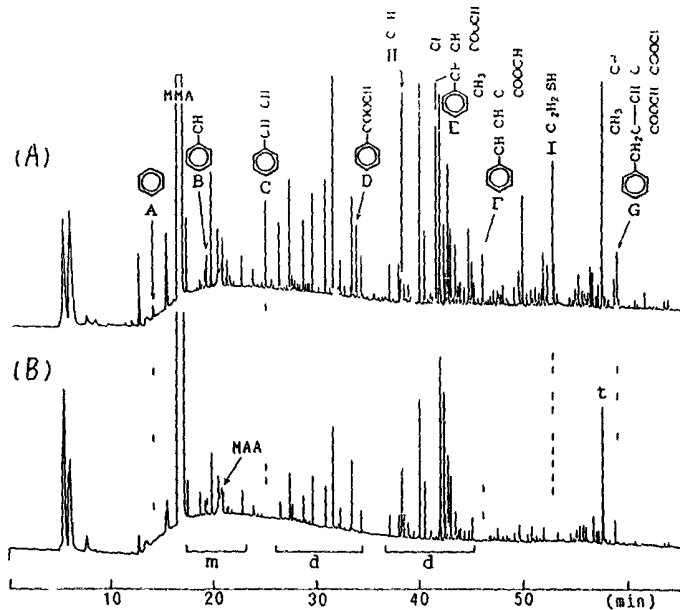


図7 ポリメチルメタクリレート の 460°C における高分解能HPLCクロマトグラム⁽¹⁾
 (A) 過酸化ヘノール14.03wt% / トリカチアル15wt%を用いたアクリル重合試料
 (B) 重合試料

図8 エポキシ樹脂とヒスフェノールAのノリノールエーテル(100部)を硬化剤(ヘキサヒドロフタル酸無水物(HHPA)(80部)と硬化促進剤(ヘノールメチルアノ(0.5部)を加えて100°Cで硬化時間を変化させて得られる3種類の試料を600°Cで熱分解して得られるハイロクサムを不揮発性エポキシ基のような反応性豊富な極性基を含む高沸点化合物のカスクロマトグラム

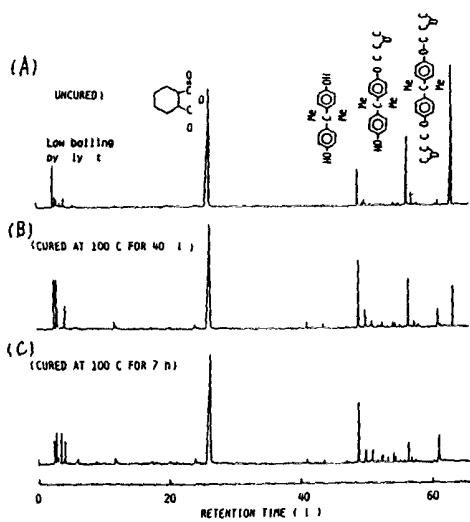


図8 硬化エポキシ樹脂の600°Cにおける高分解能ハイロクサム⁽¹⁾
 (A) 未硬化試料 (B) 100°C 40分硬化試料
 (C) 100°C 7時間硬化試料

上の観測は容易にリカキヤヒフリカフムによってはじめて実現したもので従来の充てんカラムは勿論カラスキヤヒラリーカフムでもそのままは測定できないと考られていてものである。硬化剤由来のHHPAピークは硬化時間に対してあまり大きな変動を示さないが、エポキシおよびモノエポキシ化合物は硬化時間と共に顕著な減少傾向を示している。一方ヒスフェノールAは硬化の進行と共に増加し硬化がほぼ完了したる〜3時間後にはほとんど一定値となる。このハイロクサム上の特性ピークの解析から硬化したエポキシ樹脂の化学構造の変化を追跡することが可能になっている。

4 おわり

本講では 容融シリカキャピラリーカラムの導入により飛躍的な高性能化がなされた PyGC の手法による高分子の構造解析について 筆者らの研究室で最近行なった PyGC の手法の概要を示しながら概説して、昨今 高分子工業の分野では IR や NMR などのスペクトル的手法と並んで PyGC の手法が有用である頻度が増大してきているが、欧米の現状と比較すると、高分子のキャピラリーセーノンの中心に占める PyGC の本邦での位置づけはそれ程高くないことを率直に認めざるを得ない。しかしながら 既存の分析手法が必ずしも一長一短の相補的な特徴をもち 時代の要請でもあるますます高度な微細構造解析に対して ある単一の手法だけでは限界はつきりしている現状では、趣味や偏見の次元を越えてありゆる分析手法を総合的に活用することやだめりあり、高性能化が PyGC が高分子キャピラリーセーノンの分野でとり活用されることを期待したい。

[文献]

- 1) S Tsuge *Chromatography Forum* 1 (4) 44 (1986)
- 2) 網屋繁俊 *高分子* 36 722 (1987)
- 3) H Ohtani S Tsuge "Applied Polymer Analysis and Characterization" p 217 ed by J Mitchell Jr Hanser Publisher (1981)
- 4) 柘植 新 *色材協会誌* 61 83 (1988)
- 5) H Ohtani T Kimura, S Tsuge *Anal Sci*, 2 179 (1986)
- 6) S Tsuge H Ohtani H Matsumura M Ohsawa *J Anal Appl Pyrolysis* 11 181 (1987)
- 7) H Ohtani S Tsuge T Usami *Macromolecules* 17 2557 (1984)
- 8) T Usami Y Gotoh S Takayama H Ohtani S Tsuge *Macromolecules* 20 1537 (1987)
- 9) H Ohtani T Asai S Tsuge *Macromolecules* 18 1148 (1985)
- 10) S Fujimoto H Ohtani S Tsuge *Z Anal Chem*, 331 342 (1988)
- 11) H Ohtani S Ishiguro M Tanaka S Tsuge *Polym J* 印刷中
- 12) H Ohtani M Tanaka S Tsuge *J Anal Appl Pyrolysis* 印刷中
- 13) H Nakagawa, S Tsuge *Macromolecules* 18 2068 (1985)
- 14) H Ohtani T Kimura K Okamoto S Tsuge Y Nagataki K Miyata *J Anal Appl Pyrolysis* 12 115 (1987)
- 15) H Nakagawa S Tsuge K Murakami *J Anal Appl Pyrolysis* 10 31 (1986)
- 16) H Nakagawa S Tsuge T Koyama *J Anal Appl Pyrolysis* 12, 97 (1987)
- 17) H Nakagawa S Wakatsuka S Tsuge, T Koyama *Polym J* 20 9 (1988)