

1) 新しい水熱分解 - GC 法による高分子のキャラクタリゼーション

日本分析工業株式会社 大栗直毅

1. 水熱分解・メチル化法による高分子のキャラクタリゼーション^{1,2)}

水熱分解法は、鉱石の分解、有機物の分解ではポリ塩素化ビフェニル、アルキルベンゼンスルホン酸や重油の水素脱硫などの研究がなされている。水熱条件下での反応では、人工鉱石の合成、塩素化炭化水素よりグラファイトの合成³⁻⁵⁾、工業的には発泡コンクリートの製造などにすでに応用されている技術である。

また一方、SFC で証明されている通り、常圧では不溶性化合物でも溶媒の臨界圧を越える温度条件下ではそれらを溶解させカラムによって分離することができる。そこで、演者らは合成高分子を SFC と同様に溶媒の臨界温度付近で合成高分子を適当な試薬と共に加熱し、選択的に化学結合を確実に切断する（例えば加水分解反応）ことが可能となれば、それによって得られた分解生成物をクロマトグラフィーにより分離を行なうことに上って、合成高分子のキャラクタリゼーションを行なうことができる。たとえば、縮合系高分子化合物を加水分解するには必ず水が必要となる。また演者らの加水分解は水の存在下溶媒の臨界温度付近で行なう分解法（水熱分解法）である。ところが、水熱分解法で縮合系ポリマーを分解すると、一般的には極性の高いカルボン酸と多価アルコールが生成する。これらは極性が高すぎて GC では検出困難なものが多い。このことから、水熱分解と同時にメチル化（Similtaneous Hydrothermal Decomposition and Methylation; SHM）を行ない、複雑な経路を経ることなく、それらを直接 GC で分析することができる分析法を水熱分解 - GC 法（SHM 法）と命名した。

3. 1SHM 分析法

図 - 1 に本実験の手順を図示した。一端を塞いだ、外径 2mm、内径 1mm、長さ 18mm の硬質ガラス管を、0.1mg の試料と反応試薬をいれ他端をバーナーで塞ぎカプセルを作る。次に、このカプセルの外側にパイロホイルを巻き付けキューリーポイント法でパイロホイルを 30 秒間誘導加熱してカプセル内部の試料の分解を行なった。

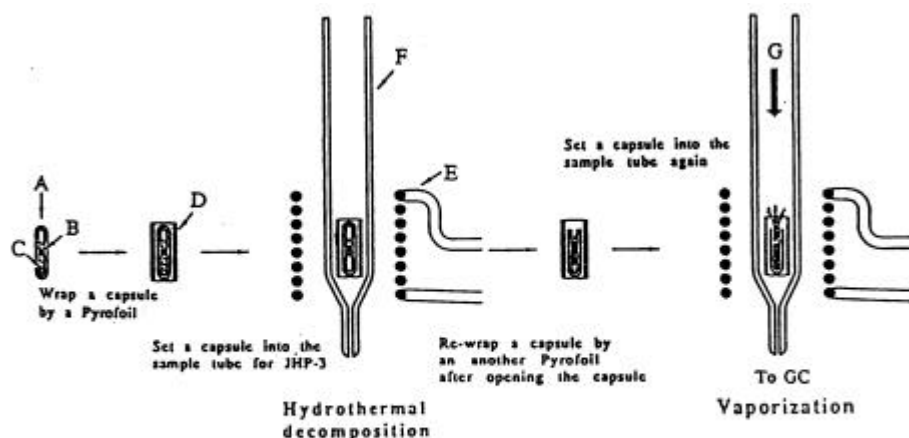


図-1 水熱分解 - GC 法の手順

A : カプセル; B : 試料; C : 反応剤; D : 水熱分解用パイロホイル; E : 誘導加熱コイル
F : 熱分解装置用試料管; G : キャリヤーガス

この分解の直後、ヤスリによりカプセルの一端を開封した後、よりキューリー点の高いパイロヒール (F423) を使ってカプセルを包み変えキューリーポイントパイロライザー (JHP - 3) の試料管の中にカプセルを入れ、キャリアーガスを流しながら再度 5 秒間誘導加熱を行ない、カプセルを瞬間加熱させ、分解生成物を GC に導き分析を行なった。本実験に使用した装置は熱分解装置：日本分析工業 JHP - 3 型, GC - MS: 島津 QP - 2000 型, カラム: DB - 1, 0.25mmx30m, 0.25 μ m, 50 (3 分間保持) to 300 (3 分間保持), 10 /min である。

3.2 ポリブチレンテレフタレート (PBT) と再現性

図 - 2A は PBT を Py - GC 法により 590 で熱分解を行ない得られたパイログラムである。

PBT の組成である 1, 4 - ブタンジオール及びテレフタル酸の存在を准定可能な分子量の大きなピークを認めることができるが、この方法ではモノマーを検出できなかった。これに対して、SHM (25% TMAH / メタノール溶液 3 μ l, 253 で 1 分間の分解) によって得られた図 - 2B には、組成を反映する 1 - メトキシ 4 - ブタノール (MOB) とジメチルテレフタレート (DMT) だけの単純なクロマトグラムを得ることができた。MOB のピーク高さが低いように見えるがこれは MS の EI 検出器の応答性によるもので、演者らは検出器を FID に変え、有効炭素数法⁶⁾による補正を行ない、10 回の繰り返し分析によって MOB のモル%の変動係数 (RSD) を求め表 - 1 に示した。表 - 1 より MOB のモル%は約 53% で、RSD 3.13% と再現性よく分析することができた。

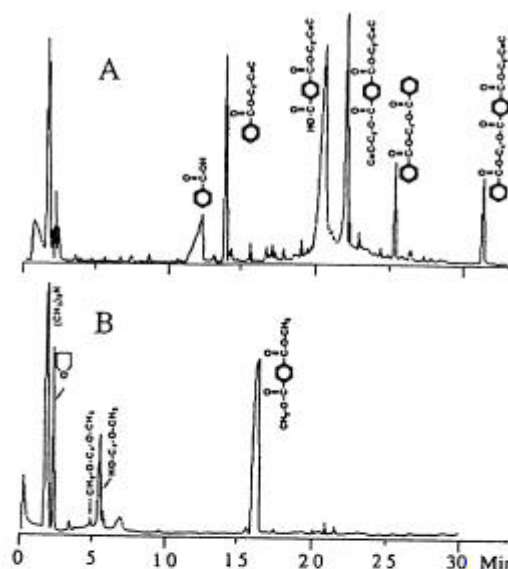


図-2 PBT の SHM 法及び Py-GC 法によるクロマトグラム
A: Py-GC 法 B: SHM 法

表-1 SHM 法によって得られた MOB 及び DMT の再現性

No.	mole intensity (a.u.)		mole fraction (%)
	MOB	DMT	
1	210,000	195,000	51.9
2	325,000	281,000	53.6
3	329,000	312,000	51.2
4	239,000	213,000	52.7
5	371,000	340,000	52.1
6	117,000	115,000	50.4
7	656,000	568,000	53.5
8	662,000	560,000	54.1
9	690,000	552,000	55.5
10	555,000	450,000	55.2
Average			53.0
RSD			3.13%

3.3 ポリカーボネート (PC)

図 - 3 に Py - GC 法及び SHM 法によって PC の分解を行ない得られたクロマトグラムを示した。図 - 3A は 590 で 3 秒間熱分解を行ない得られたパイログラムである。フェノール系の化合物が多数観察され、このクロマトグラム上には、ビスフェノール A が存在していることから、このポリマーは PC であると容易に同定することができる。

ところが、このパイログラムには多数のフェノール系化合物が観察されることから、ともしればフェノール系ポリマーであると誤認されがちなパイログラムであるといえる。これに対して 図 - 3

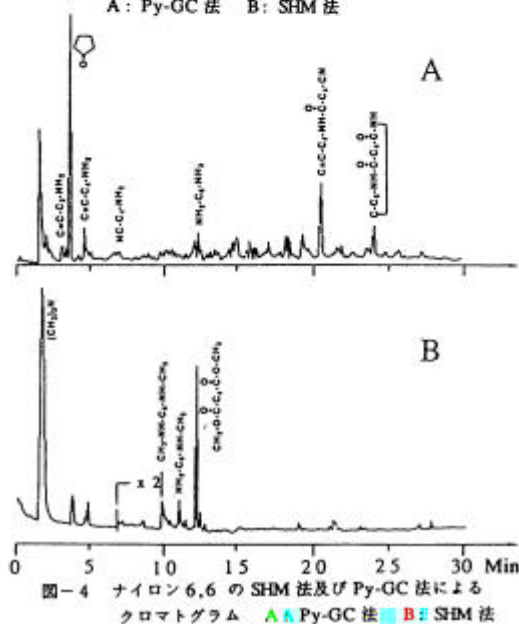
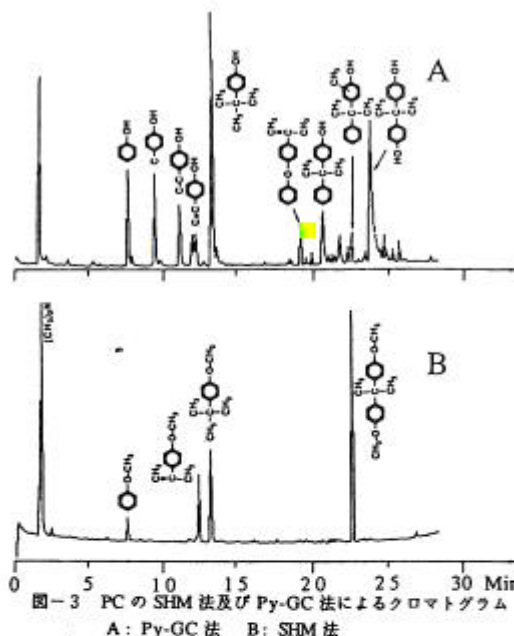
BはSHM法(20%KOH水溶液と25%TMAHメタノール溶液を1:1で混合したもの3 μ lを試料0.1mgに添加,255で3分間水熱分解)によって得られたクロマトグラムであり,PCの化学構造を反映するジメチルビスフェノールAが収率よく得られ,全体的に図-3Aに比べ単純なクロマトグラムとなり,このポリマーは容易にPCであることを判定することができる.尚,t-ブチルフェノール及びp-メトオキシトプシルベンゼンは溶液法PCの末端基を示す⁷⁾もので,この量からポリマーの分子量を算出することができる.

3.4 ナイロン6,6

図-4にPy-GC法及びSHM法によってナイロン6,6の分解を行ない得られたクロマトグラムを示した.図-4Aは590で3秒間熱分解を行ない得られたパイログラムである.アジピン酸の熱分解によって得られたシクロペンタノンが特長的に得られている,ところがヘキサメチレンジアミンのピークは小さくこのピーク周辺の多数のピークに埋もれがちで同定が困難である.これに対して,図-4BはSHM法(15%KOH水溶液と25%TMAHメタノール溶液を1:1で混合したもの3 μ lを試料0.1mgに添加,255で3分間水熱分解)によって得られたクロマトグラムであり,ナイロン6,6の化学構造を反映するアジピン酸ジメチル,N,N-ジメチルおよびN-メチルヘキサメチレンジアミンのピークを得ることができた.

この分解反応では,KOHの濃度もしくは分解時間を長くすると,加水分解反応が進みジアミン化合物のピークが高くなる.ところが一方,アジピン酸はK塩となりその収率が低下する.

また同時に,N,N-ジメチルヘキサメチレンジアミンおよび,N-メチルヘキサジアミンのピーク比率が変化したり,N,N-トリメチル体,N,N-テトラメチル体などを生成して,全体的に不安定なクロマトグラムとなる.このように再現性の面でなお問題は残されているが,ナイロン6,6の定性分析は十分可能であることが判明した.



3.5 ポリ-*P*-フェニレンテレフタルイミド (Eevlar)

Kevlar は耐熱性がよく強靱であることから、最近エンジニアリングプラスチックとして需要が拡大している樹脂（繊維）である。またこの樹脂は有機溶媒に溶解困難なために分析化学的にも組成分析が困難な樹脂の一つである。図-5 に Py-GC 法及び SHM 法によって Kevlar の分解を行ない得られたクロマトグラムを示した。図-5A に Py-GC 法 (590 °C, 3 秒) によるピログラムを示した。熱分解生成物として、アニリン、シアノベンゼン、*P*-フェニレンジアミン及び 4-アミノベンズアニリド等の多数の化合物が観察される。これらのピークからテレフタル酸の存在を推定することができるが、組成を表わす *P*-フェニレンジアミンのピークが低いこと、テレフタル酸のピークを検出できないなどの問題点がある。演者らはこの樹脂を熱分解メチル化法⁸⁻¹⁰⁾ (SPM 法) でも分析してみたが、テレフタル酸はジメチルエステルとして検出できたものの、*P*-フェニレンジアミンのピークを高くすることができなかった。

図-5B に SHM 法 (50% KOH 水溶液 + 25% TMAH メタノール溶液 : 1 : 1 で混合したもの 3 µl を試料 0.1 mg に添加, 255 °C で 15 分間水熱分解) によって得られたクロマトグラムである。*P*-フェニレンジアミン、とジメチルフェニレンジアミン及びジメチルテレフタレート等のピーク、合計 3 個からなる単純なクロマトグラムを得ることができた。なお、前述のとおり、この樹脂には適当な溶媒がないことから、常圧下で酸分解を行なうと、完全加水分解までに 2~3 日間¹¹⁾ を要するのに対して、SPM 法では、わずか 15 分間で加水分解・メチル化を行ない、迅速に定分析を行なうことができるが、Kevlar の場合もナイロン 6, 6 と同様に水熱分解時間、温度、アルカリ濃度によってピーク比率が変化するという問題点が残されている。

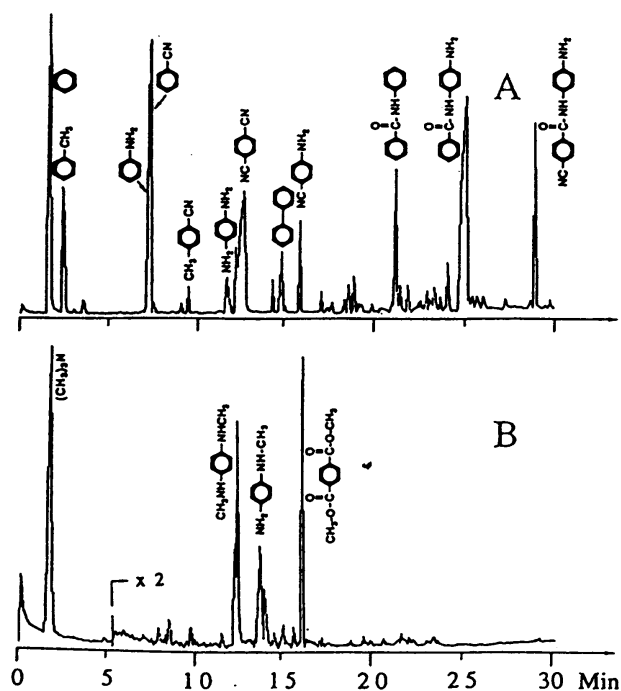


図-5 Kevlar の SHM 法 (A) 及び Py-GC 法 (B) によるクロマトグラム

参考文献

- 1) N. Oguri, A. Onishi, S. Uchino, K. Nakahashi, N. Yamasaki and X. Jin : *High Resol. Chromatogr.*, 投稿中
- 2) X. Jin, A. Onishi, S. Uchino and N. Oguri : *Anal. Chem.*, 投稿中
- 3) 山崎伸道, 叶原悟司, 柳沢和道, 松岡 清, 坪内正弘 : 高知大学水熱化学実験所報告, 5, No. 1, 1 (1983)
- 4) 山崎伸道, 叶原悟司, 松岡 清, 坪内正弘 : 日化, No. 11 1828 (1981)
- 5) 山崎伸道, 叶原悟司, 松岡 清, 坪内正弘 : 日化, No. 11 1909 (1988)
- 6) J. C. Sternberg, W. S. Gallaway and D. T. L. Jones, *Gas Chromatography*, ed. N. Brenner, et al., Acad. Press, N. Y. (1962).
- 7) H. Ohtani, 2nd Symp. on Py-GC Japan, Nagoya, Japan, March 15-16, 1993, Symp. Abs. 98-115.
- 8) J. M. Challinor : *J. Anal. and Appl. Pyrol.*, 16, 323 (1989).
- 9) J. M. Challinor : *J. Anal. and Appl. Pyrol.*, 20, 15 (1991).
- 10) 米森重明, 笹倉英史, 田口久美子 : *BUNSEKI KAGAKU*, 41, 655 (1992).
- 11) X Jin, H. Li and X Fu, *Polym. Commun.*, 2 (1979) 65.

2・酸による水熱分解・アセチル化法によるナイロン分析

SHM 法によって縮合系ポリマーのキャラクタリゼーションが行なえることについて前章で述べた。特にポリエステル系ポリマーについては、この方法は Py-GC 法に較べてより化学構造を反映する化合物が得られ、しかも再現性よく分析できることが判明した。ところが、ポリアミド系ポリマーについては定性分析にはこの方法を適用することができるものの、ピークの比率に再現性がないことから定量分析には適していない方法であった。

この問題を解決するために、酸による水熱分解を試みポリアミド系ポリマーについて良好な結果がえられたので以下報告する。

要 旨

前章で述べた分解方法をそのまま利用してこの実験を行なった。水熱分解条件としては、塩酸 (33.5% wt) とメタノール及び無水酢酸を 2.5 : 40 : 60 (重量比) の割合で溶液を作り、試料 0.1mg に対してその溶液 3 μ l を添加して内径外経長さのガラス管に入れキューリーポイント加熱によって 235 で水熱分解を行なった後、ガラス管を開封して、423 のパイロヒールに包み換え分解生成物を GC に接続したキューリーポイント熱分解装置 JHP - 3S 型内で水熱分解生成物を気化させ分析を行なった。ここで重要な点として、分解試薬に塩酸を使用していることから未反応の塩酸が GC カラムはかを劣化させることを防止するために、JHP - 3S 型試料管の下部に GC 用充填剤セライト 545 (80 - 100mesh) に 5%KOH 含浸させたものを設置して未反応の酸を中和させた。

ジアミン-ジカルボン酸型ナイロン

ジアミン-ジカルボン酸型ナイロンの水熱分解クロマトグラムを論文中の Fig. 2 に示した。試料として、ナイロン 6・6・ナイロン 6,9・ナイロン 6,10,ナイロン 6,12 及びナイロン 6,T を選び上述の方法で 235 で 5 分間水熱分解を行なった後、カプセルを開封して GC 分析を行なった。ヘキサメチレンジアミンはアセチル化されてジアセチルヘキサメチレンジアミンとなり、二塩基酸はメチル化され、それに相当するモノメチル二塩基酸及びジメチル二塩基酸が得られた。複雑な化学処理を経ることなくこれらの組成分析が可能であることが判明した。

また・論文中 Fig.4, Table 1 に示したように、ナイロン 6,6 とナイロン 6,10 のフレンドポリマーをこの条件で測定しピーク比の変動係数を求めたところ 2.9% - 4.3% の範囲であり再現性よく判定できることが判明した。

ーアミノカルボン酸型ナイロン

この型のナイロンとしてナイロン 6 を同じ方法で分解したところ、 - アセチルアミノカプロン酸メチルと - カプロラクタムの二個のピークが得られた (論文中 Fig.2)。 - カプロラクタムは水熱分解後・分解生成物を GC へ導入する際、前者が加熱されることによって生成したものと考えられる。

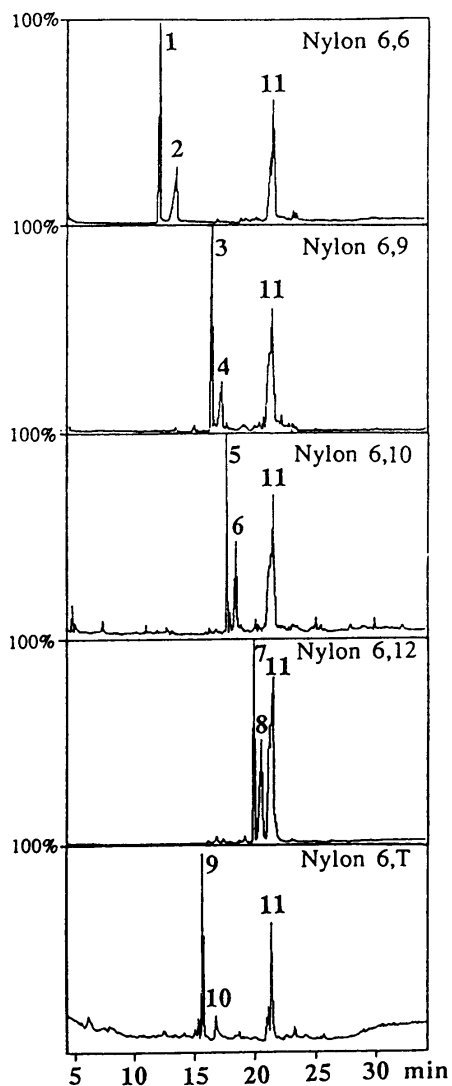


Figure 2. TIC chromatograms of hydrothermal decomposition-derivatizations of nylon 6,6 (A); nylon 6,9 (B); nylon 6,10 (C), nylon 6,12 (D); nylon 6, T (E). 1: dimethyl adipate; 2: methyl adipate; 3: dimethyl nonanodicarboxylate; 4: methyl nonanodicarboxylate; 5: dimethyl sebacate; 6: methyl sebacate; 7: dimethyl dodecanodicarboxylate; 8: methyl dodecanodicarboxylate; 9: dimethyl terephthalate; 10: methyl terephthalate; 11: diacetyl hexamethylene diamine.

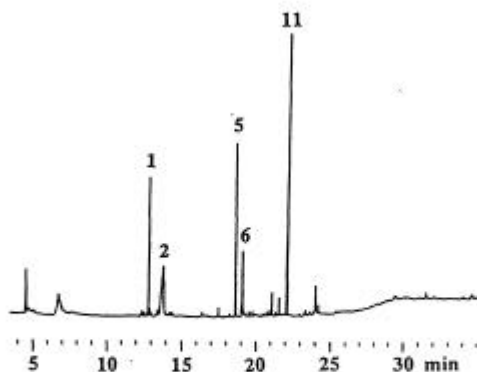


Figure 4. FID chromatograms of hydrothermal decomposition-derivatizations of the blend of nylon 6,6 and nylon 6,10 (1:1 by mol). 1: dimethyl adipate; 2: methyl adipate; 5: dimethyl sebacate; 6: methyl sebacate; 11: diacetyl hexamethylene diamine.

Table I Repeatability on relative yields of hydrothermal decomposition and derivatization products of nylon 6,6/6,10 blend (1:1 by mol)

No	dimethyl & methyl adipates, mol %*	dimethyl & methyl sebacates, mol %*	diacetyl hexamethylene-diamine, mol %*
1	26.75	27.82	45.43
2	27.12	24.36	48.52
3	24.95	26.31	48.74
4	27.44	25.61	46.95
5	26.37	24.60	49.03
6	27.08	26.67	46.25
average	26.62	25.89	47.49
rsd, %	3.5	4.3	2.9

*Effective carbon number of methyl adipate, dimethyl adipate, methyl sebacate, dimethyl sebacate and diacetyl hexamethylene-diamine are 4.15, 5.5, 8.15, 9.5, and 6.5, respectively.