

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、常庄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。

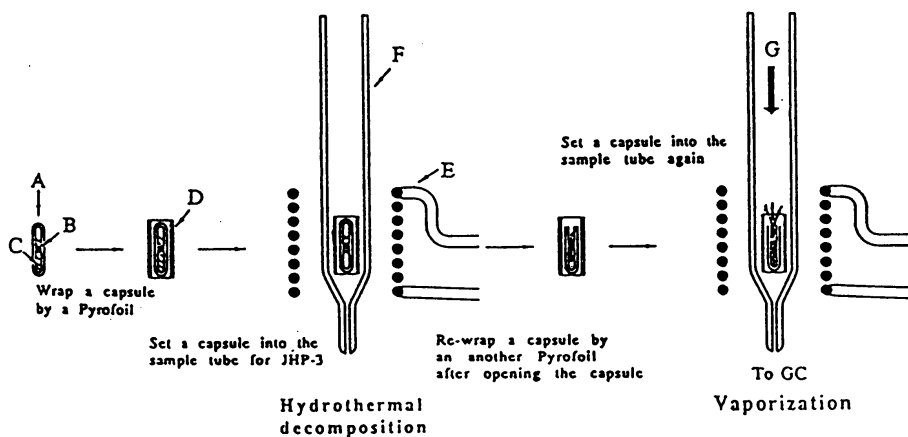


図-1 水熱分解 - GC 法の手順

A : カプセル; B : 試料; C : 反応液; 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 : キャリヤースト

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、キヤリヤ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 μm, 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 μl, 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。

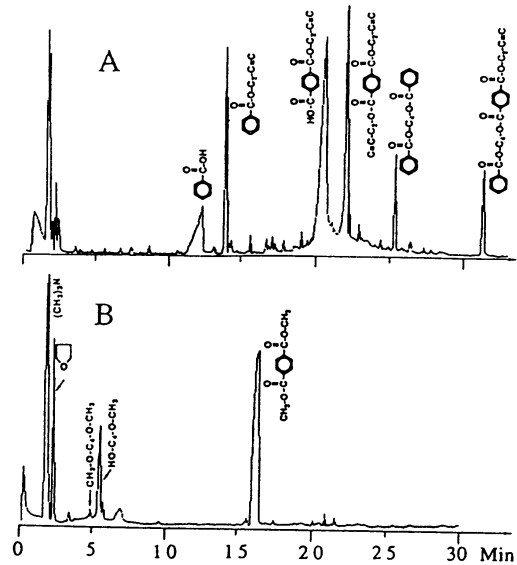


図 - 2 PBT の SHM 法及び Py-GC 法によるクロマトグラム
A: Py-GC 法 B: SHM 法

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	MOB/(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、ともす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に較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点は残されているが, 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.

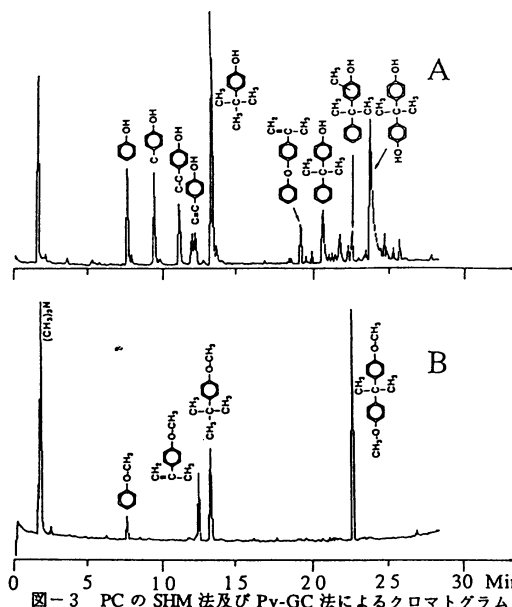


図-3 PCのSHM法及びPy-GC法によるクロマトグラム

A: Py-GC法 B: SHM法

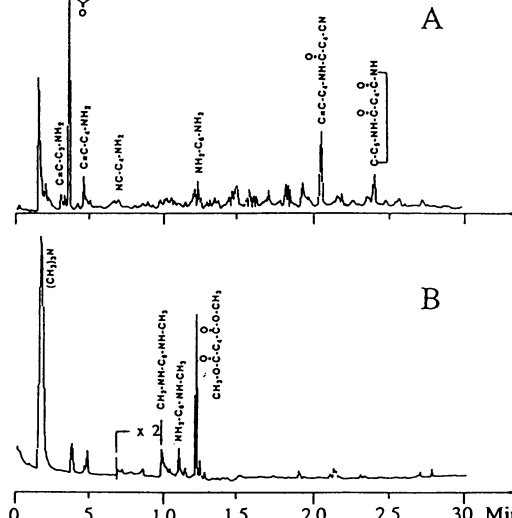


図-4 ナイロン6,6のSHM法及びPy-GC法によるクロマトグラム

A: Py-GC法 B: SHM法

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℃, 3秒)によるパイログラムを示した。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3μlを試料0.1mgに添加, 255℃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(4)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、迅速に定佐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。

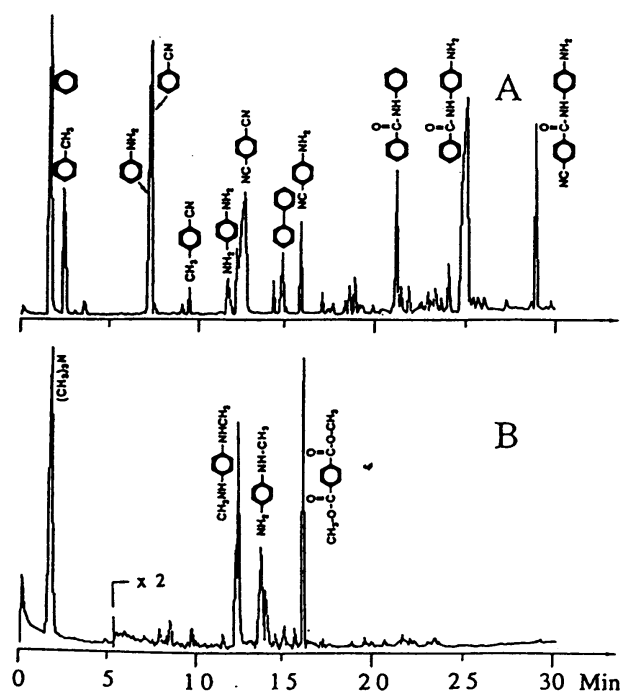


図-5 Kevlar の SHM 法 (A) 及び Py-GC 法 (B) によるクロマトグラム

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。

一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、 β -アセチルアミノカプロン酸メチルと γ -カプロラクタムの二個のピークが得られた（論文中 Fig.2）。 γ -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。

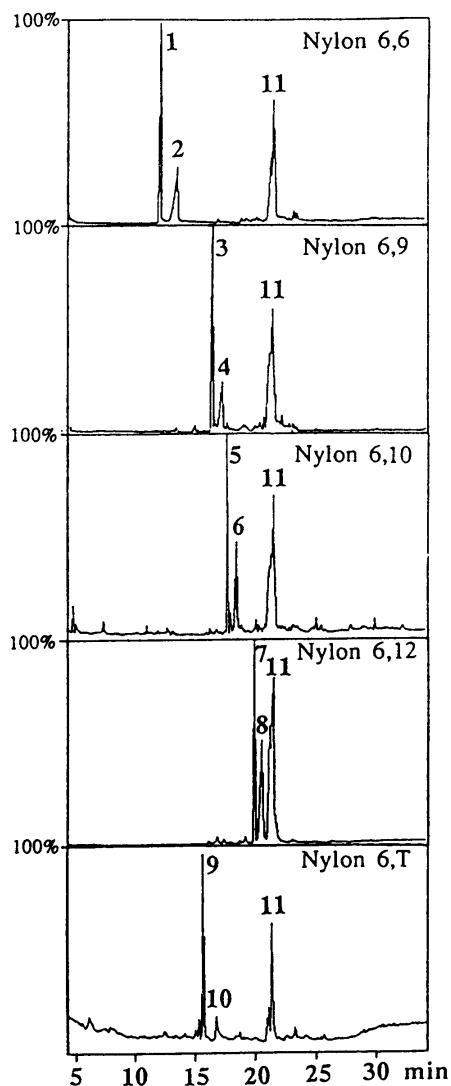


Figure 2. TIC chromatograms of hydrothermal decomposition-derivatizations of nylon 6,6 (A); nylon 6,9 (B); nylon 6,10 (C), nylon 6,12 (D); nylon 6, T (E). 1: dimethyl adipate; 2: methyl adipate; 3: dimethyl nonanodicarboxylate; 4: methyl nonanodicarboxylate; 5: dimethyl sebacate; 6: methyl sebacate;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

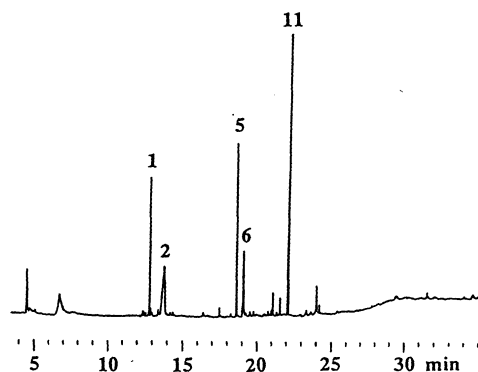


Figure 4. FID chromatograms of hydrothermal decomposition-derivatizations of the blend of nylon 6,6 and nylon 6,10 (1:1 by mol). 1: dimethyl adipate; 2: methyl adipate; 5: dimethyl sebacate; 6: methyl sebacate; 11: diacetyl hexamethylene diamine.

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.

2) キュリーポイント直接導入装置による高分子分析

1. はじめに

従来型の加熱炉型の MS 用直接導入プローブは、最高加熱温度が 300 内外と低く、熱分解目的のプローブとしては不十分である。また、熱分解セルと加熱源との距離が離れていたり、その間に熱伝導性の悪い材料が使われているため、加熱時、平衡温度に到達する時間 (TRT) が遅いなどの問題点があった。

キュリーポイント型の MS 用直接導入プローブ (JDI-800) は、イオン化室と熱分解セルが密着するように設計されているため、熱分解時に発生する高沸点の熱分解生成物を濃縮させることなくそれらをイオン化室に導くことができる。なお、イオンソースの汚染を防止するには試料量を 2 μg 以下にすることが望ましい。

一方、熱分解 - MS (Py - MS) 分析法は、熱分解 - GC (Py-GC) 分析法と較べていくらかの優れた点がある。たとえば、Py - GC 法では、熱分解生成物をカラムで分離するのに約 50 分の分析時間を要するのに対し、Py - MS 法の場合、熱分解生成物をカラムを通す事なく直接 MS に導入されることから短時間で分析ができること、Py - GC 法よりもより分子量の大きい熱分解生成物を検出することができるなどの点である。さらに優れた点としては、PY-GC 法では共重合体とブレンドポリマーを識別できなかったのに対し、この方法ではこれらを区別することができた。

2. JDI-800 と島津 MS との接続

JDI-800 と QP - 2000 型との接続を皮切りに、その後も開発研究を続けた結果、現在では QP - 1000 型、QP - 2000 型にも接続可能なものが完成されている。Fig. 1 は QP - 1000 型でイオン源として CI を使用して、ポリエチレングリコール (PEG) の 300 および 600 を 423 で導入して得られた MS スペクトルである。EI では分子量の大きい化合物を検出することができなかったが、このように CI を使用すれば分子量の大きなものまで検出できるようになった。二つの MS チャートはそれぞれ PEG の一部が分解しているが大筋では分子量分布を示している。この分析法は、極く短時間 (3 分以内) にしかも極く微量の試料 (10 μg 以下) で測定できる利点がある。

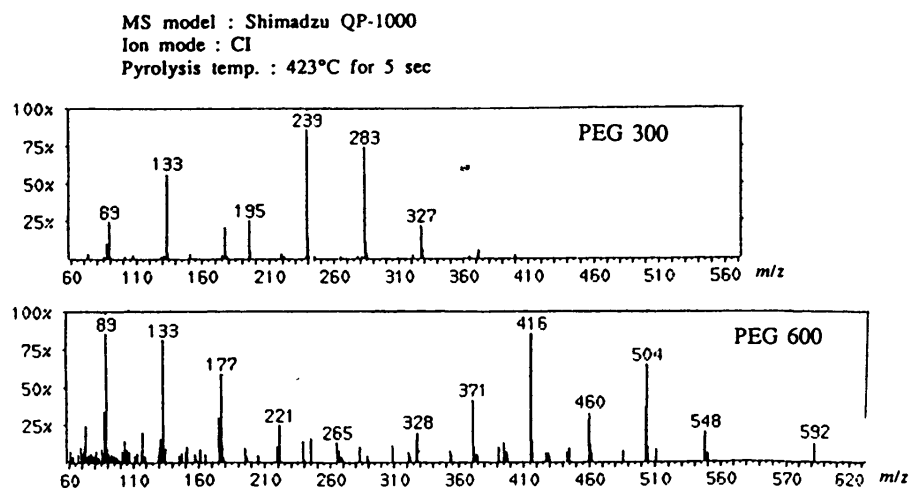


Fig.1 ポリエチレングリコール 300 および 600 の MS スペクトル

3. JDI-800 と日本電子 JMS - AX - 505 シリーズ MS との接続

日本電子 JMS - AX - 505 シリーズで, AX - 505WA 及び AX - 505HA のいずれにも JDI-800 が接続が可能となった. また, EI 及び CI の検出時にも試料導入が可能で, 高い加速電圧下 (現在の試験結果では最高 10KV) でも使用可能である.

Fig. 2 は AX - 505 (EI) を使用してカーボンフラーレン C₆₀ 及び C₇₀ 混合物の MS スペクトルである. それぞれの親イオンである m/z 720 及び m/z 840, C₆₀ の半分の分子量である m/z 360 をはっきりと検出することができた. 更に興味ある点として, C₆₀ より炭素原子 2 個ずつが脱離してできた m/z 697, m/z 673 及び m/z 649 などが観察されている.

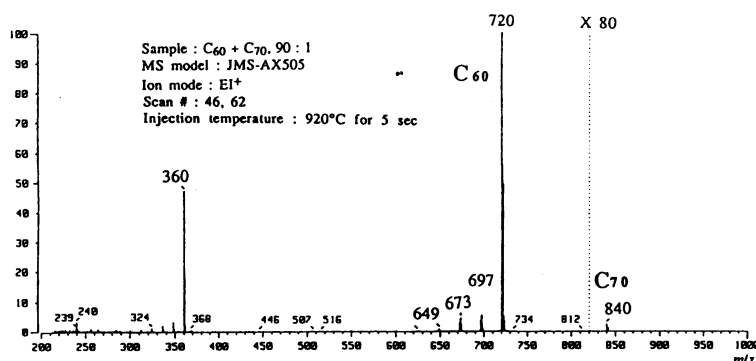


Fig. 3 はスチレン-MMA ランダム共重合体を 445 °C, 3 分間熱分解して得られた MS パイログラムである. 共重合体の微細構造を物語るダイアド, トライアドなどを検出することができた. 次に, この試料を順次希釈して MS スペクトルの変化を調べたが, 試料量 1ng まで Fig. 3 と同様のスペクトルが得られた.

この分析法は試料量が軽微量であっても再現性のあるスペクトルが得られることから, ポリマーの局所分析に有効な手段であるといえる. すなわち, Py - GC 法では検出限界以下の試料であってもこの分析法では検出が可能となることが十分に考えられる. またこの方法と顕微赤外との複合分析を行なうと, 局所の組成分析がより発展するものと期待される.

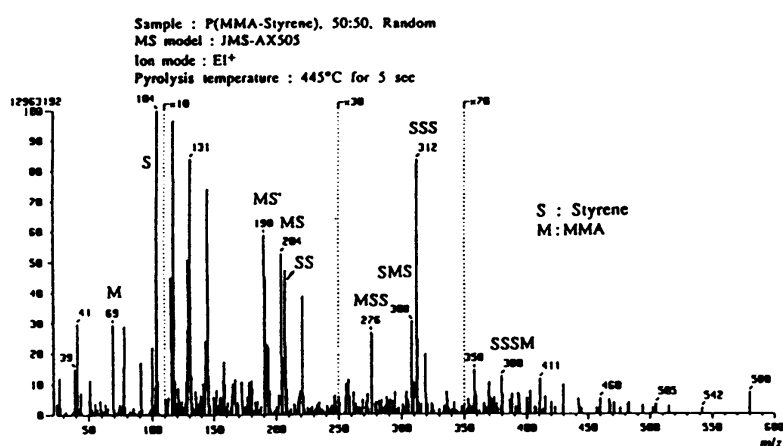


Fig. 3 スチレン-MMA ランダム共重合体の Py-MS パイログラム

ORIGINAL RESEARCH REPORT

質量分析装置用キューリーポイント熱分解装置の開発と合成
高分子分析への応用

大栗 直毅、大西 彰、内野 滋己
日本分析工業株式会社
〒190-12 東京都西多摩郡瑞穂町武蔵 208

Development of a Curie-Point pyrolyzer for mass spectrometry and application to Synthetic polymer analysis
Naoki Oguri , Akira Onishi and Sigeki Uchino
Japan Analytical Industry Co., Ltd. , 208 Musashi, Mizuho, Nishitama, Tokyo 190-12, Japan

ABSTRACT

A Curie-Point direct injection probe that can be used as an injector for mass Spectrometry is described . The probe consists of an injection probe and a radio frequency power supply (48 W , 10 MHz). The pyrolysis part of the injection Probe is made from ceramic and metals without using organic material around The Curie-Point heating area for decreasing a signal noise. The induction period for reaching constant temperature and the heating period of the probe are 0.2 sec and 0.1-10 sec , respectively . The detail of the construction and its evaluation of the proposed injection probe are described . Pyrolysis - mass Spectrometry by using this device is applied for the discrimination between a blended polymer , the corresponding a grafted polymer of (polypropylene - Polystyrene and polypropylene - Styrene grafted polymer) .
Keywords Curie - Point direct injection probe , mass spectrometry , Pyrolysis , Copolymer , blend polymer , graft polymer

要 旨

質量分析装置 (MS) へ試料の熱分解導入が可能なキューリーポイント直接試料導入プローブを開発した . この直接試料導入プローブは , プローブと高周波電源より構成されている . プローブのキューリーポイント加熱部は , 分析時ノイズ発生を防止するために , 材料として有機物を使わず , セラミックスと金属のみにて作られている . 高周波電源は , 10 MHz , 48 W で平衡温度に到達する時間が 0.2 秒 , 加熱時間は , 0.1 ~ 10 秒間可変である . この論文では , プローブの構成とその再現性評価 , ポリプロピレンとポリスチレンのブレンドポリマーおよびポリプロピレン-スチレン ブロックポリマー等を識別できることなどの応用例について述べた .

緒 言

熱分解 - MS (Py - MS) 分析法は , 溶媒に不溶で不揮発性の素材 (1) , バイオポリマー (2) , 合成ポリマー (3) , バクテリア (4) , などのキャラクタリゼーションに大変有効な手段である . Py-MS 法
Chromatography . 14 (1993) 1R ~ 10R
(ISSN 0917 - 3048)

は、熱分解 - GC (Py - GC) 分析法と較べていくらかの優れた点がある。たとえば、Py-GC 法では、熱分解生成物をカラムで分離するのに約 50 分の分析時間を要するのに対し、Py-MS 法の場合・熱分解生成物をカラムを通す事なく直接 MS に導入されることから短時間で分析ができること、Py-GC 法よりもより分子量の大きい熱分解生成物を検出することができるなどの点である。さらに優れた点としては、Py-GC 法では共重合体とブレンドポリマーを識別できなかったのに対し、この方法ではこれらを区別することができた (5)。

従来型の加熱炉型の MS 用直接導入プローブは、最高加熱温度が 300 内外と低く・熱分解目的のプローブとしては不十分である。また、熱分解セルと加熱源との距離が離れていたり、その間に熱伝導性の悪い材料が使われているため、加熱時、平衡温度に到達する時間 (TRT) が遅いなどの問題点があった。

それらの問題点に対して、キューリーポイント熱分解法は、温度が正確で、再現性がよいことから、すでに Py - MS 装置についての報告がある (6 - 10)・しかしながら、それらの報告では、熱分解セル全体が十分に保温されていなかったり、熱分解セルとイオン化室との間にバッファー部が設けられているため、熱分解生成物が熱分解セルの内壁、バッファー部やイオン化室に凝縮するために、 m/z 値でせいぜい 200 以下の化合物しか検出することができなかった。

この論文は、 m/z 値で 200 以上の分子量の熱分解生成物を再現性良く測定できるキューリーポイント直接試料導入プローブ (JDI-800) の構造と、その合成高分子分析への応用例について述べた。

実験

1. 装置

我々が開発したキューリーポイント直接試料導入装置 (5, 12, 17), JDI-800 の構成を Fig.1 に示した。JDI - 800 は、導入プローブと高周波電源より構成されている。金メッキされた真鍮のシャフトの直径は 12.7mm, 長さは約 280mm である。それらの寸法を変えることによって他の MS の機種にも対応させることができる。

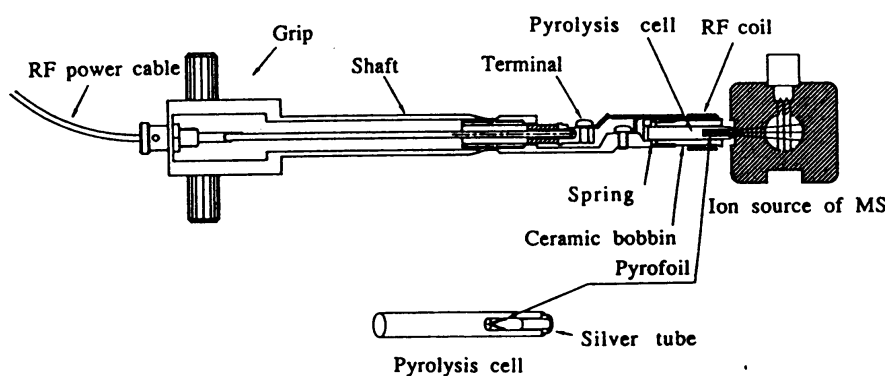


Fig.1 Schematic view of the Curie-point direct injection probe.

熱分解セル先端の銀のチューブは、イオン化室と熱分解セルを密着させておりイオン化室の熱を熱分解セルに伝える熱媒体として作用し熱分解セルの温度をイオン化室温度とほぼ同一に保つので、熱分解時に高沸点の熱分解生成物の凝縮を防止することができる。そのほかパイロヒールを誘導加熱効

率の最も良い高周波コイルの中心部に常に保つ働きをしている。

キューリーポイント加熱部は、ノイズ発生を防止するために一切有機材料を使わず、セラミックスと金属材料だけでできている。高周波コイルは、直径 0.3mm の金線で螺旋のはいたセラミックスポビンの上に 15 回巻き付けられている。

石英製の熱分解セルの内寸法は、直径 2mm、長さ 9mm で、このセルの中に後述の方法で試料を装填した後、高周波誘導加熱によって試料を熱分解することができる。キューリーポイント加熱部より遠く離れた位置にあるスプリングによって熱分解セルを常に再現性よく保持させることができる。

イオンソースの汚染を防止するには試料量を $2\mu\text{g}$ 以下にすることが望ましい。溶媒に溶ける試料の場合、約 0.1% (vol/wt) の試料溶液 $1\mu\text{l}$ をパイロホイルの中心部にマイクロシリンジを使用して滴下した後、80 の真空乾燥炉内で乾燥させてから、試料を付着させたパイロホイルを熱分解セルの中心に設置する。溶媒に溶けない試料や固体の試料は、パイロホイルをその中心で折り曲げ試料がパイロホイルによく接触するように包み込んだ後、同様に熱分解セルの中心に設置する (12, 17)。

高周波電源は 10MHz、48W で、加熱時間は 0.1 ~ 10 秒間で任意に選ぶことができる。コールド ジャンクション付きの直径 0.05 mm のアルメルクロメル熱電対とオシロスコープ (ソニー / テクトロニクス製、335 型) (11) を使用して、445 での JDI-800 型の TRT は、約 0.2 秒であった。熱分解温度もしくは加熱導入温度は 160 から 1,040 まで幅広くパイロホイルを選択することによって温度を選ぶことができる。その温度精度は ± 1.0 以内で、再現性よく試料を加熱することができる。

本研究では、JDI-800 型を島津製作所製の QP - 2000A 型の MS に接続してイオン化法は EI、70 eV、イオンソースの温度は 250 で測定した。

2. 試薬

スチレン (St) - メタアクリル酸メチル (MMA) 共重合体 (PSMMA) は、ゼネラル サイエンス社製で、モル比で St 70%, MMA 30% のものを使用した。アクリロニトリル-ブタジエンスチレン樹胎 (ABS) は扇風機の羽根に使用されたもので、Py - GC と元素分析の結果、重量比で約アクリロニトリル 10%, ブタジエン 30%, St 60% のものを使用した。ポリプロピレン (PP) はアイソタクチック PP で三井石油化学製。ポリスチレン (PS) は米国の Pressure Chemical 製で $M_n = 110,000$ の標準ポリスチレンをそれぞれ使用した。ポリブタジエン (BR) は cis - 1,4 BR で日本合成ゴム製の ERO1 を使用した。スチレンブタジエンゴム (SBR) は加硫ゴムで Py - GC 分析の結果では St を 43% (w/w) 含むハイスチレンゴムを使用した。PS と BR をブレンドした (B - PSBR) は重量比で St を 43% BR を 57% 調合し、クロロホルムに完全溶解させたものを 100 で 2 時間乾燥させたものを使用した。PP と PS のブレンドポリマー (B - PPS) は 9 : 1 の比率で混合した後、0 - ジクロロベンゼンで溶解し、乾燥させたものを使用した。グラフトポリマー (G - PPS) は PP 9 に対して St 1 をグラフトした中国の北京合成樹脂製のものを使用した。

結果及び考察

1. 熱分解温度におけるノイズ測定

Fig. 2 は、試料を入れていない空のパイロホイルを 445 で 3 秒間加熱して Py - MS システムのノイズを測定したものである。プローブを時間軸で 0 分の位置で MS に導入した。その後、1.15 分の位置で空のパイロホイルを加熱した。TIC (全イオン電流, Curve 1), $m/z = 44$ (CO_2 Curve 4), $m/z = 32$ (O_2 Curve 3), $m/z = 28$ (N_2 Curve 2) について SIM (Selected Ion Monitoring) によるイオン電流の変化を熱分解の前後で観察した。

TIC トレース上のピークの成分は、イオン強度の比率で 55.5% が窒素、0.5% が酸素、44% が二酸化炭素であった。これらの化合物はパイロヒールに吸着していたものがキューリーポイント加熱によって脱着されノイズとして検出されたものと推定される。また検出されたノイズはイオン電流でわずかしがなく、この値は通常の Py - MS を行なう上で無視できる値であることが判明した。なおパイロヒール加熱時間をさらに長く（10 秒間）しても同結果を与えた。

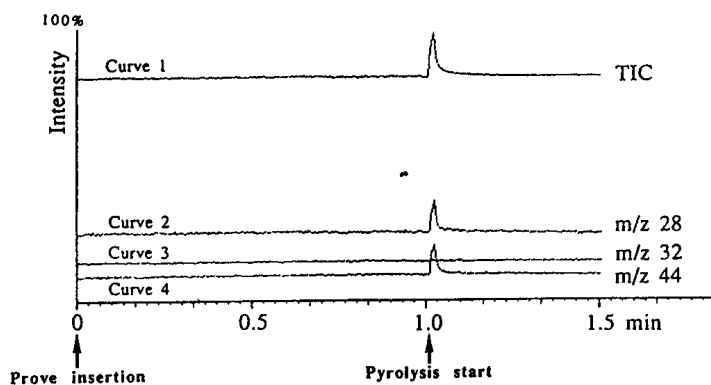


Fig. 2 The total ion current (curve 1) and mass ion currents for a single monitoring at m/z of 28 (curve 2), m/z 44 (curve 4) heated at 445°C for 3 sec without sample.

2. 再現性

Py - MS によるパイログラムの再現性は、色々な要因によって影響される。高電圧での EI によるイオン化は、かなりのフラグメンテーションをおこす。70eV が最も多くフラグメントを生成したとの報告（16）にならない、この実験では 70eV で行なった。

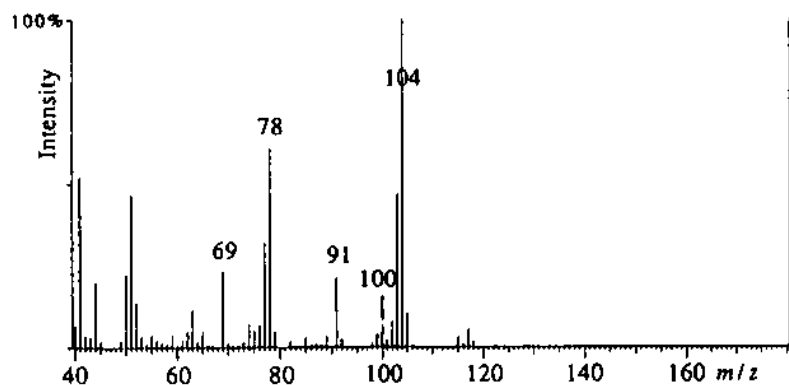


Fig. 3 A MS spectrum obtained from 1 µg of (styrene-methyl methacrylate) copolymer pyrolyzed at 500°C for 3 sec by Curie-point DI probe.

Fig. 3 に 764 で 3 秒間、約 1 μ g の PSMMA を熱分解して得られた Py - MS パイログラムを示した。このパイログラム上の代表的なシグナルは、MMA に由来する $m/z = 69$ ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}^+\text{O}$)、MMA の $\{\text{M}\}^+$ ($m/z = 100$)、スチレンに由来する $m/z = 78$ (ベンゼンの $[\text{M}]^+$) および $m/z = 91$ (トロピリウムイオン) とスチレンの $[\text{M}]^+$ ($m/z = 104$) が観察された。

熱分解温度を変えて PSMMA の組成を反映する 2 個のシグナル ($m/z = 69$ と 104) の相対強度を求めるところ、500 の熱分解時に相対強度が最も高い値を示したので、この温度を用いて本法の再現性を求めた。約 1 μ g の PSMMA を 500 で 3 秒間熱分解を行ない、5 回の繰り返し分析を行なったところ、 $m/z = 69$ と 104 の強度比の相対標準偏差 (変動係数) は 4.3% であった。

また一方、この試料の Py - GC 分析を行ないそのパイログラムを Fig. 4 に示した。

パイログラム上の St と MMA のピーク比の変動係数 ($n = 5$) を求めたところ 3.1% であった。

Py - MS 分析のほうが Py - GC 分析よりも変動係数で少し劣る値であったが、4.3% という値は十分に合成高分子の定性分析が可能であることを示している。

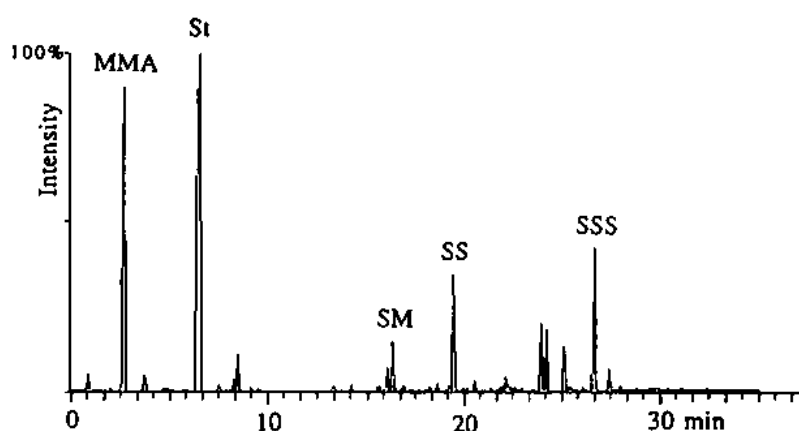


Fig. 4 A Py-GC spectrum obtained from 0.2 mg of (styrene-methyl methacrylate) copolymer pyrolyzed at 500°C for 3 sec.

SM : styrene-MMA; SS : styrene dimer; SSS : styrene trimer;

Pyrolysis was conducted using a Model JHP-3 Curie-point pyrolyzer (Japan Analytical Industry Co. Ltd.), which was combined with a on-line GC-MS, model QP-2000 (Shimadzu). The GC system was equipped with a high resolution fused-silica capillary column (J & W Sci., DB-5, 0.25 mm i.d. x 30 m) coated with immobilized 5% phenylmethylsiloxane, 0.25 μ m thick.

The column temperature was initially maintained at 50°C for 3 min, programmed to 250°C at 10°C/min and finally held for 10 min. The carrier gas of helium, 50 ml/min was split on a ratio of 50/1.

Py - MS 分析法は、迅速に合成高分子の分析が行なえるなどの多数の利点 (12) がある。たとえば Fig. 3 の分析所要時間は 3 分間であるのに対して、Fig. 4 でのそれは 30 分である。また、キャピラリーカラムを使った Py - GC 分析では約 99% の熱分解生成物をスプリッターより排出させる方式に対して、Py - MS 分析では全量の熱分解生成物を MS に導入できることから、Py - GC 分析に較べ検出感度が約 100 倍高くなるなどの利点がある。なお、Fig. 4 上の SM, SS 及び SSS などに相当するスペクトルが Fig. 3 上に現われないのは EI によるフラグメンテーションによってそれらが低分子化したためと推定される。

3. 三元重合体分析

Py - MS 分析法は、Py - GC と異なり熱分解生成物を分離するカラムを装備していない分析法である。このことから、多成分系試料を Py - MS 分析法で分析すると多数の熱分解生成物および MS 内で熱分解生成物がさらにフラグメンテーションを起こして複雑なパイログラムとなることから、コンピュータによる解析なしでは多成分系試料の分析は困難であるとされている(7)。

Fig.5 は、JDI - 800 によって ABS を 500 °C で 5 秒間加熱して得られた Py - MS パイログラムを示している。ABS の組成であるアクリロニトリル (AN)、ブタジエン (Bu) および St はそれぞれ Py - MS パイログラム上 $m/z = 53$, $m/z = 54$, $m/z = 104$ に相当する。更にこのほか、St と Bu が含まれているポリマー (例えば Fig. 7 の SBR) に特徴的に現る $m/z = 129$ { $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{Ph})-\text{CH}=\text{CH}_2-1]^+$ と推定 }、AN と St のハイブリッドダイマーである $m/z = 156$ { 例えば、 $[\text{C}=\text{C}(\text{CN})-\text{C}-\text{CPh}-1]^+$ }、ならびに St 1 分子と AN 2 分子との結合を示す $m/z = 210$ { 例えば $[\text{C}=\text{C}(\text{CN})-\text{C}-\text{C}(\text{CN})-\text{C}-\text{C}-\text{Ph}]^+$ } が観察される。

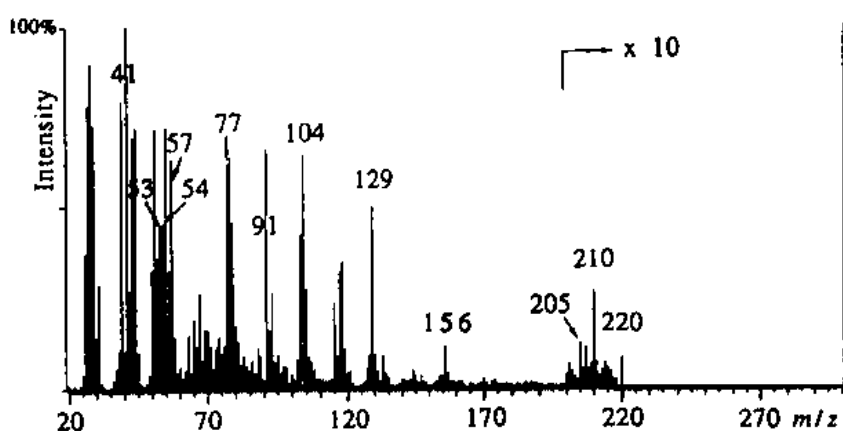


Fig. 5 A Py-MS spectrum of ABS resin pyrolyzed at 500°C for 5 sec by the Curie-point DI probe.

これらのイオンを検出できたことによって、この三元重合体をコンピュータによる解析なしで、しかも短時間(3分間)で組成分析を行なうことができた。なお、AN や Bu のシグナル強度が St のそれに比べ低く検出されているのは、AN や Bu が EI によってイオン化される時に更にそれらが解裂したため検出感度が低下したものと推定される。

一方、このパイログラム上に、 $m/z = 205$ および 220 がわずかながら観察されることから。この樹脂に抗酸化剤として 2, 6 - ジ tert - プチル - 4 - メチルフェノール (BHT) が添加されていることが考えられる。BHT が添加されているかどうかを検証する目的で、ABS 樹脂が熱分解されない温度として 315 °C のパイロヒールを選び、それに 1mg の ABS 樹脂を包み込み MS 内で 10 秒間加熱をおこない ABS 樹脂中に含まれる揮発生成物の分析を行なった。得られた MS スペクトルを Fig.6 に示した。

Fig. 6 の MS スペクトル上には、BHT の $[\text{M}]^+$ ($m/z = 220$)、 $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ ($m/z = 205$) および $[\text{M}-75]^+$ ($m/z = 145$) がよりはっきりと観察され、BHT が添加されていることが判明した。

その他の揮発性物質として、St モノマーの存在を示す $m/z = 104$, 91, および 78 が観察された。この場合以上の方法により、Py - MS 分析法に上って、迅速に三元重合体の組成分析およびそれに合

まれる微量の揮発性成分として BHT 及びスチレンを検出できることが分かった。

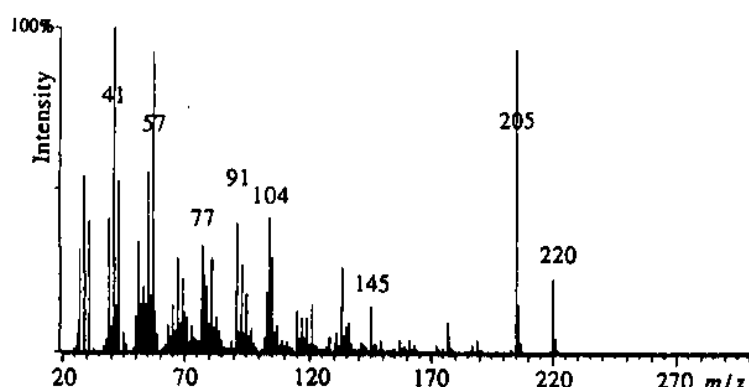


Fig. 6 A MS spectrum of volatile components from industrial ABS resin.

d. ブレンドポリマーと共重合体の識別

Oguri ら (7) は, Py - GC 分析法ではブレンドポリマー (ポリスチレン + ポリフロオロスチレン) と (スチレン - フロオロスチレン) 共重合体を区別することができなかったが, Py - MS 分析法ではそれを区別できることを先に報告した. この試料はスチレン系試料のために容易に解重合される樹脂 (13) であり, また熱分解が真空中で行なわれたためほぼ完全に熱分解生成物の二次反応を抑止されるため Py - MS 分析法ではハイブリッドダイマーが生成せず, このために共重合体とブレンドポリマーを容易に MS スペクトル上から区別することができた.

Fig. 7 B に上述のスチレン系試料よりも熱分解開始温度のより高いポリマーとして, SBR を選び Py - MS 分析法で分析を行なった. 同一条件で PS と BR をブレンドした B - PSBR の Py - MS パイログラムを A に示した.

A のパイログラムには, St ($m/z=104$) および St に由来するベンゼン ($m/z=77$), トルエン ($m/z=91$), スチレンダイマー ($m/z=207$) 及びスチレントリマー ($m/z=312$) が観察される. ところが, Py - GC 分析法で観察される (14) ブタジエン及び 4 - ビニルシクロヘキセンに相当するシグナルを観察することができなかった. このことは, 熱分解によって生成したブタジエン及び 4 - ビニルシクロヘキセンが EI によってイオン化される時に更にそれらが解裂したため検出できなかったものと推定される.

一方, B のパイログラムには A と同様に St ($m/z=104$) および St に由来するベンゼン ($m/z=77$), トルエン ($m/z=91$) が検出されている. ところが, スチレンダイマー ($m/z=207$) 及びスチレントリマー ($m/z=312$) は検出されていない. このことは SBR が交互重合体であるためにスチレン連鎖が存在しないか, もしくはほとんど連鎖が存在していないことを示している.

また, B のパイログラムには, 共重合体であることを示唆するハイブリッドダイマーとして $m/z=129$, $m/z=143$, $m/z=157$ 及びハイブリッドトリマー $m/z=262$ を A のパイログラムのこれらよりもより 4~5 倍の強度で明確に検出することができた. A のパイログラム上のこれらの m/z 値のイオンはハイブリッドダイマー及びハイブリッドトリマーではなく, BR のオレフィン連鎖の熱分解生成物を検出したものと推定される.

このように, ブレンドポリマーと共重合体の識別は, 共重合体の場合はハイブリッドダイマー及び

ハイブリットリマーを検出することができることから、同種のブレンドポリマーを区別できることが判明した。

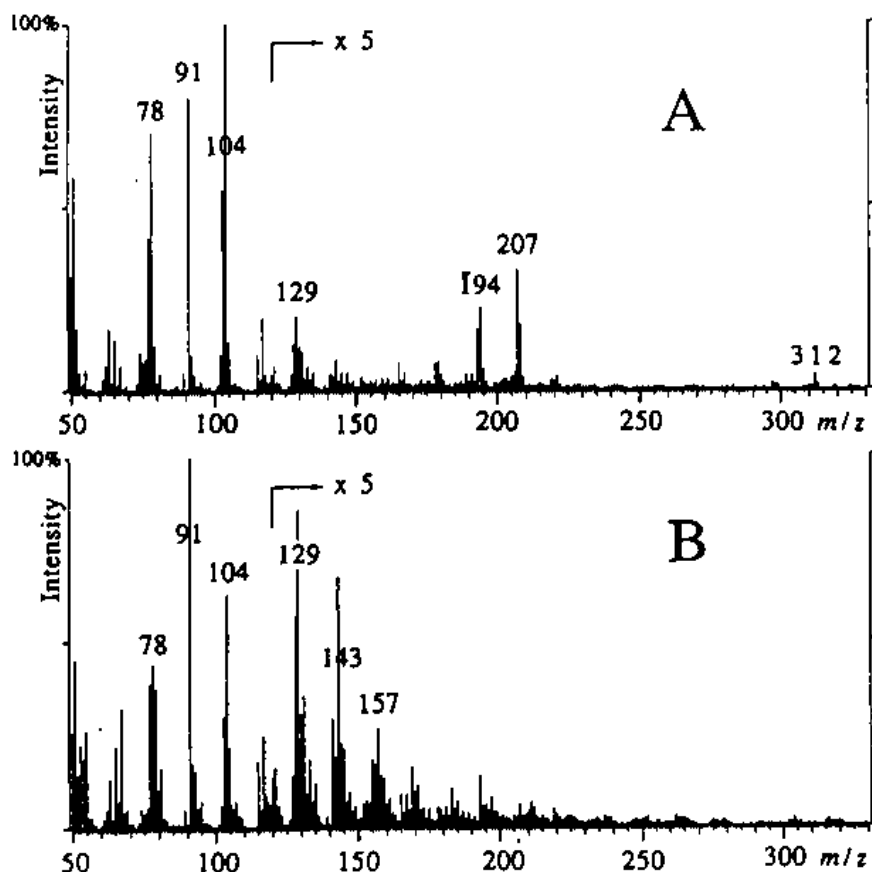


Fig. 7 Py-MS spectra of SBR and the related blend of polystyrene and polybutadiene, pyrolyzed at 590°C for 5 sec. A: blend polymer; B: SBR;
 78: benzene; 91: [toluene-1]⁺; 104: styrene;
 129: estimated as [CH₂=C(Ph)-CH=CH₂-1]⁺;
 143: estimated as [CH₂=C(Ph)-CH₂-CH=CH₂-1]⁺;
 157: estimated as [CH₂=C(Ph)-CH₂-CH=CH-CH₂]⁺;
 207: [styrene dimer-1]⁺; 312: styrene trimer;

5. ブレンドポリマーとグラフトポリマーの馳別

PP と PS のブレンドポリマー (B - PPPS) を 445 で 5 秒間熱分解を行ない縛られた Py - MS パイログラムを Fig. 8A に示した。

上述 (4.) のブレンドポリマーと同様に、PS の熱分解生成物として St (m/z=104) および St に由来するベンゼン (m/z=77), トルエン (m/z=91), スチレンタイマー (m/z=207) 及びスチレントリマー (m/z=312) が観察される。PP 上りの熱分解生成物として、2 - メチル - 1 - ペンテンの [M - 1]⁺ (m/z=83), 2, 4 - ジメチル - 1 - ヘプテンの [M - 1]⁺ (m/z=125) および 2, 4, 6

トリメチル - 1 - ノネンの [M - (CH₃ + 1)]⁺ (m/z=153) などが検出された。

Fig. 8B はグラフトポリマー (G - PPS) を同一条件で熱分野を行ない得られたものである。A 及び B のパイログラムを比較すると、上述 (4・) のブレンドポリマーと共重合体の識別分析について得られた結果と同様に、ブレンドポリマーのパイログラム A にはスチレントリマー ($m/z = 312$) はわずかながら検出された。一方、パイログラム B にはグラフトされたスチレン部からはその連鎖が短いためスチレントリマーを検出することができなかったが、この一連の試料についてはスチレントリマーの生成の有無を確認することによってブレンドポリマーとグラフトポリマーとの相異を区別することができることが判明した。

ところが、St の含有量がより少ない B - PPS 試料の場合、スチレントリマーのシグナルがより微小となり、この方法ではそれら相異を区別することができなくなることが考えられるため、更に考察を進めた。

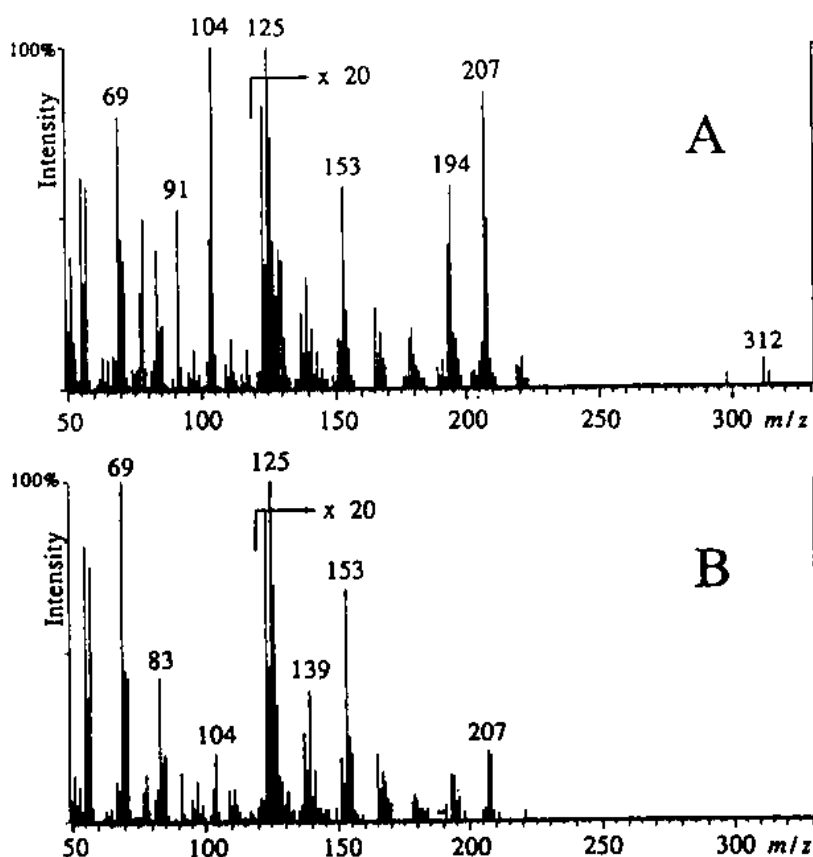


Fig. 8 Py-MS spectra of styrene grafted polypropylene and the related blend of polystyrene and polypropylene, pyrolyzed at 445°C for 5 sec. A: blend polymer; B: styrene grafted polypropylene;

PP を Py - GC 法で分析すると、PP の三量体である 2, 4 - ジメチル-1-ヘプテンが最大ピークとして特徴的に得られると報告 (15) されている。また、PP がグラフトポリマーの主鎖を形成してい

ることから、PP を代表する $m/z = 125$ のイオン強度 (I_{125}) を基準にしてグラフトされたスチレ

ン部より得られる St のイオン強度 (I_{St}) との比 (I_{St}/I₁₂₅, デジタル値での比) を求めたところ・ブレンドポリマーの場合 I_{St}/I₁₂₅ = 12.2 に対して, グラフトポリマーのその値はわずか 2.0 しかなく, しかも同一試料の繰り返し分析では再現性よくこの値を得ることができた. このように, ブレンドポリマーとグラフトポリマーの相異を分析するには, PP を代表する m/z = 125 のイオン強度を基準にして St のイオン強度との比を求めればよいことが分かった.

参考文献

1. W. Windig, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **17**, 283 (1990).
2. A.C. Tas, A. Kerkenaar, G.F. LaVOS and J.V.D. Greece, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **15** 55 (1989).
3. N. Oguri, A. Onishi, S. Uchino, K. Nakahashi and X. Jin, *Anal. Sci.*, **8**, 57 (1992).
4. K. J. Voorhees, S. J. DeLuca and A. Noguerola, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **24**, 1 (1992).
5. N. Oguri, A. Onishi, S. Uchino, K. Nakahashi and X. Jin : *Mass Spectrosc.*, **40**, 41 (1992).
6. T. I. Eglinton, S. R. Larter and J. J. Boon : *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **20**, 25 (1991).
7. W. J. Irwin: "*Chromatogr. Sci. Series 22, Analytical Pyrolysis*" ed., p.222, Dekker, New York, 1982.
8. F. H. Cottee and I. G. Blackwell : *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **11**, 549 (1978).
9. A. P. Snyder, J. H. Kremer, H. L. C. Meuzelaar and W. Winding : *Anal. Chem.*, **9**, 1945 (1987).
10. H. L. C. Meuzelaar and P. G. Kistemaker : *Anal. Chem.*, **45**, 587 (1973).
11. A. Onishi : *JAI NEWS*, : **6**, 1 (1985).
12. N. Oguri, A. Onishi, S. Uchino, K. Nakahashi and X. Jin : *Mass Spectrosc.*, **40**, 33 (1992).
13. 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", p. 13 (1979), (化学同人).
14. 平柳滋敏, 木村和代, 佐藤峰雄, 原田都弘: 日本ゴム協会誌, **55**, 241 (1982).
15. H. Ohtani, S. Tsuge, T. Ogawa, H.-G. Elias : *Macromolecules* **17**, 465 (1984).
16. M. Kleen and G. Gellerstedt, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, Part 1, **19**, 139 (1991).
17. N. Oguri, A. Onishi, S. Uchino and X. Jin : *J. of Japan Colour Material*, **65**, 421 (1992).

Received for review January 25, 1993. Accepted February 20, 1993.