

燃焼ガス分析を含むオンライン誘導体化 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, 大西 彰, 内野滋己

1. 水熱分解・誘導体 - GC 分析法 (SHD - GC 法)

1.1 SHD-GC 法の必要性, 手法

付加重合によってできたポリマーは, その主鎖が炭素骨格であることが多い, そのポリマーに側鎖が存在しなければ, 解重合エネルギーが等価な炭素-炭素結合が連続していることになる. ここで, 主鎖になにがしかの側鎖が存在すると, 側鎖が結合している炭素の近くの炭素-炭素結合のエネルギーが, 通常のそれに比べて低い箇所が生じてくる. このようなポリマーを Py - GC 法で分析すると, 代表的な 位解裂などによって, 化学構造を反映する化合物が得られることが多い. すなわち, 付加重合ポリマーの組成分析には, Py - GC 分析法が適しているといえる.

ところが, 天然あるいは合成高分子のなかには, アミド基, エーテル基, エステル基などのようなヘテロ原子を含む原子団が主鎖の一部に入っているものがある. これらの高分子の熱分解では, 一般にヘテロ原子と炭素原子の結合が炭素-炭素結合に比べて弱いことから, 表 1 に例を示したような分子中の, より切断しやすい結合 (表中の α または β) が優先的に切断される¹⁾.

表 1 主鎖にヘテロ原子を含む高分子鎖中の弱い結合

高分子名	分子鎖中のより切断されやすい結合 (α または β)
ポリアミド	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \\ \parallel \quad \\ \sim\text{C}-\text{C}-\text{N}-\text{C}\sim \\ \alpha \quad \beta \end{array}$
ポリエステル	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \sim\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{C}\sim \\ \alpha \quad \beta \end{array}$
ポリエーテル	$\begin{array}{c} \sim\text{C}-\text{O}-\text{C}\sim \\ \alpha \quad \alpha \end{array}$
ポリカーボネート	$\begin{array}{c} \sim\text{C}-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{C}\sim \\ \beta \quad \alpha \quad \alpha \quad \beta \end{array}$

このようにヘテロ原子を含む高分子 (合成高分子では縮合系ポリマー) では, 表中, α で示した位置で分解が開始され, その後の反応が連鎖的に起こるとは限らない. すなわち, β で示した位置で分解が開始され, 分子末端のヘテロ原子がどこからか水素引き抜きを行なって安定化するか, もしくはヘテロ原子の一部を放出または熱分解生成物自身が環化することによって安定化するとされている.

このような理由によって、縮合系ポリマーを Py - GC 法で分析を行なうとポリマーの化学構造を反映した熱分解生成物が得られない訳であるが、幸いにも、SPM 法によって、ポリエステル、ポリエーテル、ポリカーポネートなど一部の縮合系ポリマーの化学構造がそれなりに分かるようになってきた。

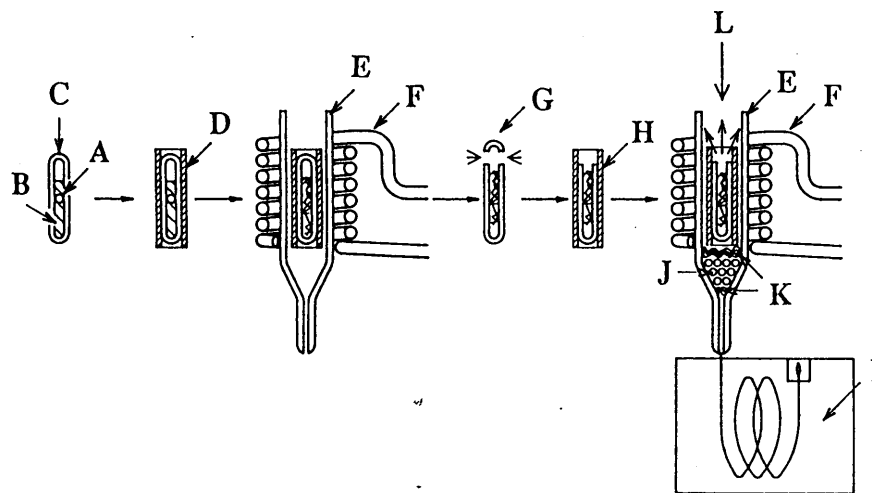
ここで、それなりに分かるについて説明をすると、SPM 法では、カルボン酸類はほぼ 90%以上メチル化が起きるのに対して、多価アルコールのメチル化率は 20%以下であり、さらに低分子のアルコールに至っては、ごくわずかしかメチル化されない。すなわち、分解によってアルコール基だけが分子末端に存在する分解生成物が生じるポリマーでは、定性分析はできても、定量分析を行なうには問題が残されている。

また一方、SPM 法では、熱分解によって生じた生成物がメチル化される反応と、熱分解よりもエステル交換反応が先行する場合、さらに複雑に両者の反応が同時進行する場合とがあり、とくに反応が同時進行すると考えられるポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリブチレンテレフタレート (PBT) などではメチル化の度合いが微妙に変動して、それらのピーク面積比の再現性が悪いクロマトグラムが得られることが多い。

さらに、SPM 法の最大の問題点として、ポリアミドを分解して得られるアミン化合物をメチル化できないなどの点が残されている。

SPM - GC 法には、上述のような諸問題点が残されており、著者らはこの諸問題を解決する目的で水熱分解 - GC 法 (Simultaneous Hydrothermal Derivatization - GC, SHD - GC 法) の研究を行ない報告²⁻⁴⁾した。

図 1 に SHD - GC 法の手順を图示した。



A: 試料; B: 反応液; C: 水熱分解チューブ; D: 水熱分解用パイロヒール; E: 試料管; F: 誘導加熱コイル; G: 水熱分解チューブの閉封; H: 試料気化用パイロヒール; I: GC; J: 苛性カリを 5% 含浸させたカラム充填剤; K: ガラスウール; L: キャリヤーガス

図 1 水熱分解-GC 法の手順

水熱分解チューブ（C 外径 2mm，内径 1mm，長さ 18mm の硬質ガラス管）に 0.1mg の試料と後述の反応試薬 3 μ l を入れた後バーナーで塞ぎ，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（D）を巻き付け，キューリーポイント法でパイロホイルを誘導加熱してカプセル内部の試料を分解する。

分解終了後，カプセルの一端をヤスリで開封した後，よりキューリー点の高いパイロホイル（H 例えば，F423）を使ってカプセルをもう一度包み込み，キューリーポイントパイロライザー（JHP - 3S）の試料管中にそのカプセルを入れ，キャリアーガスを流しながら誘導加熱を行ない，分解生成物を GC に導き分析を行なう。

図中の J は酸による SHD - GC 法のと看にのみ使用する中和剤で，アルカリによる SHD - GC 法のと看には使用しない。

本実験に使用した装置は熱分解装置：日本分析工業 JHP - 3S 型，GC - MS：島津 QP - 2000 型，カラム：DB - 1，0.25mm x 30m，0.25 μ m，50（3 分間保持）～ 300（3 分間保持），100C / min である。

1.2 水熱分解について

超臨界領域を含む水熱分解法は，鉱石の分解，有機物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の分解，ゴムやプラスチックの分解，汚泥や石炭の油化などの報告がある。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⁵⁻⁶⁾，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，著者らは合成高分子を SFC と同様に，溶媒の臨界温度付近で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のクロマトグラフィーによる分離によって，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ものと考えた。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。また著者らの加水分解は水の存在下，溶媒の臨界温度付近で行う分解法（水熱分解法）である。ところが，水熱分解法でポリエステルを苛性カリなどのアルカリで分解すると，気化しないカルボン酸金属塩と極性の高い多価アルコールが生成する。これらはいずれも GC で分析困難なことが多い。ところが，著者らの方法による水熱分解と同時に GC では分析可能な誘導体化をはかることができ，複雑な化学処理の工程を経ることなく，縮合系ポリマーを GC によって 1 ステップで分析することができるようになった。著者らは，この分析法を水熱分解 - GC 法（SHD-GC 法）と命名した。

1.3 酸による SHD-GC 分析法⁷⁻⁸⁾

この分析法の手順は，図 1 と同一手順で行なうことができる。ただし，酸加水分解に使用する塩酸が GC へ流れることを防止するため，苛性カリを含浸させた中和剤及び専用の試料管を使用しなければならない。

この実験に使用した熱分解装置 JHP - 3S 型はガスクロマトグラフィー四重極質量分析計 (QP - 1100 型島津製作所製) を接続して使用した。キヤピラリーカラムは長さ 30 m × 内径 0.25mm で DB - 1, 0.25 μ を用いた。GC は FID を装備したヒューレットパッカード社製 HP-5890 型を使用した。

従来からの化学分解法, すなわち, 大気圧下でのポリアミドの酸加水分解には, 酸が過剰に必要とされている。たとえば, ジアミン-ジカルボン酸型ポリアミド 0.1g あたりの加水分解に, 6N の塩酸 10ml が必要である⁹⁾。この場合, 分解生成物のジアミンは塩酸と反応して塩酸塩を形成する。それらの塩酸塩は, あらかじめアルカリを用いて中和しておかなければ, GC に注入することができない¹⁰⁻¹³⁾。

著者らは, SHD - GC 法によるポリアミドの分析を行なうため, 従来の酸加水分解法に従い, 過剰な酸とメタノールを反応試薬として用いた。その結果, ポリアミドの加水分解は完全に進行したが, アミンの塩酸塩が生成したため, 加水分解物を誘導体化することは不可能であった。そこで塩酸塩を生成させず, 遊離したアミンが得られるよう, 塩酸量をできる限り少量にすることを検討した。その結果, 以下に述べるように, 中和を行なわなくても誘導体化が同時に起こる塩酸量を見い出すことができた。

まず, 塩酸の量と加水分解物のメチル化について検討を行なった。濃塩酸とメタノールの混合比は 1 : 1 ~ 1 : 16 の間で, 水熱分解チューブ中において 235 °C, 5 分間でどのポリアミドをも完全に分解することができた。すなわち, この条件下ではジカルボン酸は同時にメチル化され, ジメチルエステルとモノメチルエステルとして検出された。ただし, 濃塩酸の濃度を低くすると, クロマトグラム上のジメチルエステルとモノメチルエステル比は, 塩酸の濃度に比例して減少した。さらに塩酸の濃度を 6N まで下げると, 両方のエステルピークを検出することができなくなった。一方, 分解によって得られたジアミンについては, 塩酸/メタノール系あるいは, ほかの試薬を用いても Anton¹⁰⁾ 及び Harken ら⁹⁾ と同様にジアミンをメチルエステル化することができなかった。

従来の加水分解法においては, 加水分解生成物の蒸発乾燥や溶媒抽出の操作が必要であり, 例えば, Warthen ら¹⁴⁾ の研究でも, カルボン酸のエステル化の前処理として, 加水分解によって得られたカルボン酸溶液を完全に蒸発乾燥した後, それをエステル化している。またもう一方のジアミンをアセチル化するための前処理として溶媒抽出の操作などが不可欠であった。

また, ジアミンをアセチル化するには, 反応性の強い試薬として無水三弗化酢酸を用い 0.5 ~ 2 時間かけてアセチル化を行なう方法などがある。

これに対して, 著者らは, SHD - GC 法により誘導体化が 1 ステップでしかも短時間で行なえることを目標に反応試薬の検討を行った。検討の結果, ジアミンのアセチル化には可能な限り微量の濃塩酸とメタノールに, 無水酢酸を過剰に添加するだけで, 短時間でしかも 1 ステップで誘導体化させることができた。

1 ステップでアセチル化が完了した理由としては, 過剰の無水酢酸が水と反応することによって, 塩酸中の水を除去することができたため, ジアミンのアセチル化が行われ

たものと推察される。

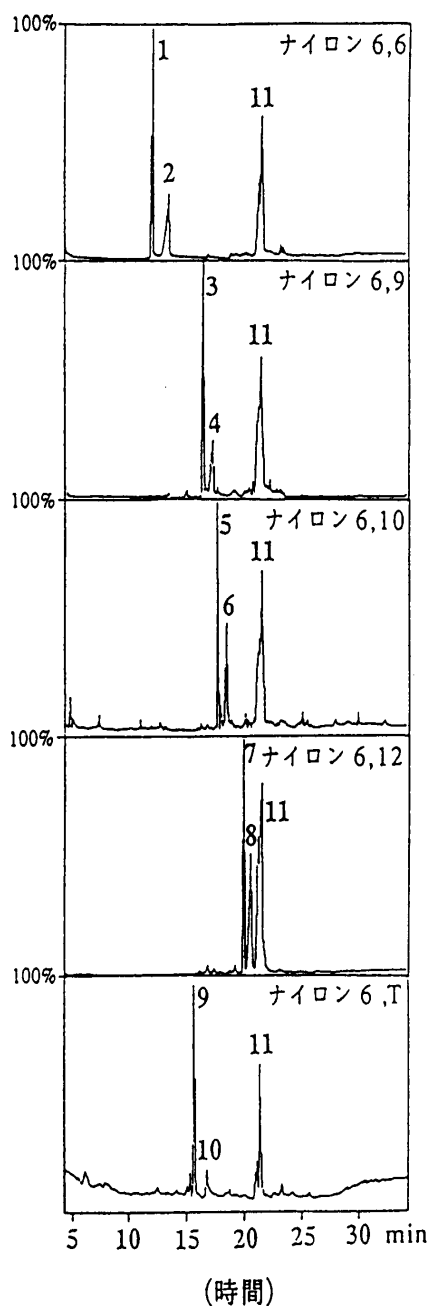
さらに反応試薬について、その混合比の検討を行った結果、塩酸（33.5 重量%）、メタノール、無水酢酸（2.5：40：60 重量比）が、ポリアミド分析のための最適条件であることが判明した。

図 2 に前述の最適条件下での SHD - GC 法によって得られたナイロン 6.6、ナイロン 6.9、ナイロン 6.10、ナイロン 6.12、ナイロン 6,T のクロマトグラムをそれぞれ示した。いずれのクロマトグラムも、それぞれポリアミドの化学組成を反映しており、3 つの特性ピーク、すなわちジカルボン酸ジメチルとジカルボン酸モノメチルのピーク、ジアセチルジアミンのピークがそれぞれのクロマトグラム上に観察される。

このポリアミドを熱分解 GC 法で分析すると、炭水化物やニトリルなど多数のピークが出現して図 2 のような単純なクロマトグラムを得ることができない¹⁵⁾。

また、アルカリ分解法での SHD - GC クロマトグラムでは、ジカルボン酸のメチル化物のピークとアミンのメチル化物のピーク比が常に変動して、再現性の良いクロマトグラムを得ることができなかった。

ところが、酸による SHD - GC 法を用いれば、ジアミン-ジカルボン酸型ポリアミドの組成を反映し、ピーク高さの変動もなく再現性のよいクロマトグラムが得られた。



1 : アジピン酸ジメチル ; 2 : アジピン酸モノメチル ; 3 : ノナン二酸ジメチル ; 4 : ノナン二酸モノメチル ; 5 : セバシン酸ジメチル ; 6 : セバシン酸モノメチル ; 7 : デカン二酸ジメチル ; 8 : デカン二酸モノメチル ; 9 : テレフタル酸ジメチル ; 10 : テレフタル酸モノメチル ; 11 : ヘキサメチレンジアミンジアセチル

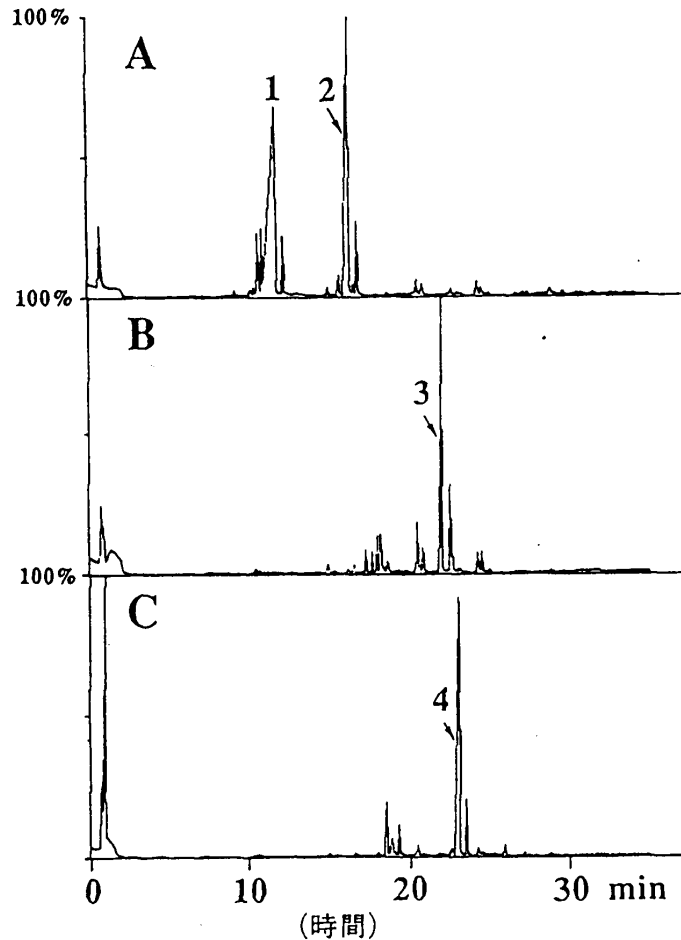
図 2 SHD-GC 法によるジアミン-ジカルボン酸型
ポリアミドのクロマトグラム

図 10.3 は 一アミノアルカン酸型ポリアミドを上述の条件による SHD - GC 法によって得られたクロマトグラムである。

図 A は、ナイロン 6 のクロマトグラムである。クロマトグラム上に観察される二個のピークは、すでに報告¹⁶⁻¹⁸⁾されている環状と直鎖状の ϵ -カプロラクタムと γ -ア

セチルアミノメチルカプロエートであった。

図 B と C はそれぞれナイロン 11, ナイロン 12 を SHD - GC 法で分析して得られたクロマトグラムである。ナイロン 11 からは ω -アセチルアミノウンデカン酸メチル, ナイロン 12 からは ω -アセチルアミノドデカン酸メチルのピークが得られた。



A: ナイロン 6 ; B: ナイロン 11 ; C: ナイロン 12 ; 1 : ϵ -
-カプロラクタム ; 2 : ω -アセチルアミノメチルカプロエート ;
3 : ω -アセチルアミノウンデカン酸メチル ; 4 : ω -アセチルア
ミノドデカン酸メチル

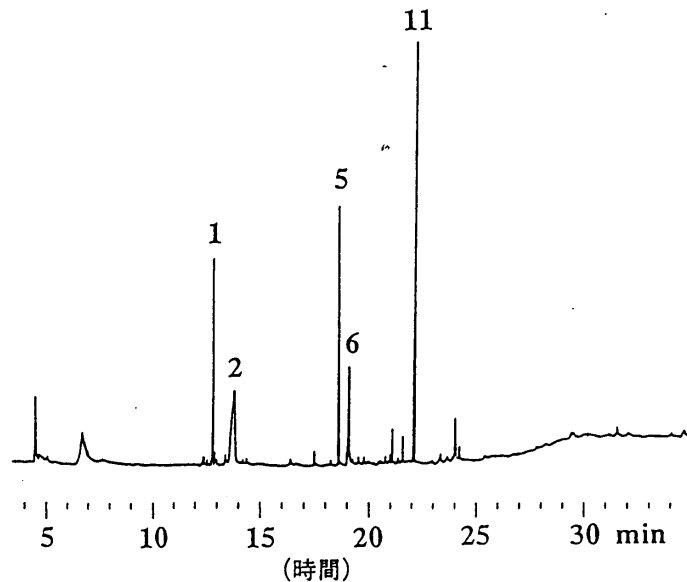
図 3 SHD-GC 法による ω -アミノアルカン酸型ポ
リアミドのクロマトグラム

以上のことから ω -アミノアルカン酸型ポリアミドが完全に加水分解されると同時に酸末端はメチル化され, アミノ末端はアセチル化されていることが分かった。

ポリアミドの SHD - GC 法による定量分析の再現性について検討を行なった。ナイロン 6.6 とナイロン 6.10 をそれぞれギ酸に溶解し, モル比で 1 : 1 にブレンドしたのち成形し, 真空乾燥したものを定量分析用の試料とした。

図 4 はこの定量分析用の試料を上述の試薬を使って 235 °C で 5 分間, SHD - GC (FID) 法により得られたクロマトグラムである。ナイロン 6, 6 からは, アジピン酸ジメチルとアジピン酸モノメチルが得られている。同様に, ナイロン 6, 10 からは, セバシ

ン酸ジメチル及びセバシン酸モノメチル，ナイロン 6，6 及びナイロン 6，10 の両方から，ヘキサメチレンジアミンジアセチルが得られている．アジピン酸とセバシン酸のメチル化物とアセチル化物のモル比は，ピーク面積と有効炭素数法¹⁹⁾によって算出し，表 2 にまとめた．この表では，ジカルボン酸の収量はそのジメチルエステルとモノメチルエステルの定量値を合算している．



1 : アジピン酸ジメチル ; 2 : アジピン酸モノメチル ; 5 : セバシン酸ジメチル ; 6 : セバシン酸モノメチル ; 11 : ヘキサメチレンジアミンジアセチル

図 4 SHD-GC 法によるブレンドポリマー(ナイロン 6,6+ナイロン 6,10) のクロマトグラム

表 2 SHD-GC 法によるブレンドポリマー (ナイロン 6,6 + ナイロン 6,10, モル比 1:1) 分析の再現性

Run No.	モル %		
	A	S	H
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
平均値	26.62	25.89	47.49
変動係数 %	3.5	4.3	2.9

A : アジピン酸ジメチルとアジピン酸モノメチルのピーク面積をそれぞれ有効炭素数法で求めた値の和から算出したモル比 ; S : セバシン酸のピーク面積から同様に求めたモル比 ; H : ヘキサメチレンジアミンのピーク面積から同様に求めたモル比

アジピン酸 (A), セバシン酸 (S), ヘキサメチレンジアミン (H) に由来するピーク面積平均値から得られたモル比は, それぞれ 26.6 : 25.9 : 47.5%であった. この値はブレンドモル比 25 : 25 : 50%とほぼ一致した値を示した. このことは, 試料が SHD - GC 法によって 5 分間で完全に分解し, 1 ステップで分析が完了したことを示している.

なお, この試料の 6 回の繰り返し分析で得られたモル分率の標準偏差値は 2.9 ~ 4.3%であった.

結論として, 酸による SHD-GC 分析法は, ポリアミドの分析を行なううえで, 複雑な工程を要した従来の化学分解法に比べ 1 ステップで水熱分解と同時誘導体化が行なえ, 化学構造を反映する単純なクロマトグラムが得られる分析方法であることが判明した. また, ナイロン 6, 6 とナイロン 6, 10 の混合試料は, 定量分析が可能であることが判明した.

2. 燃焼ガス GC 分析法

2.1 二段トラップ法による SB ラテックスの臭気分析

多量の水, エタノールなどが共存する試料中の揮発性成分分析は困難なことが多い. すなわち, 多量の水またはエタノールがコールドトラップ部で凝固してキャリアガスが流れなくなったり, それらが濃縮管 (吸着管) 内に充填した吸着剤の吸着効率を著しく低下させるため, このような試料に対しては, 再現性のないクロマトグラムしか得られないという問題点があった.

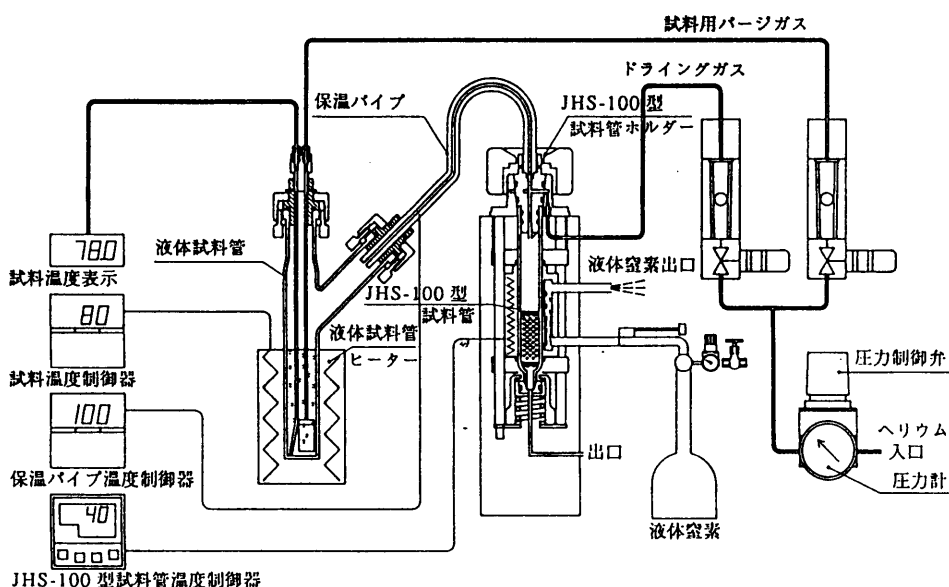
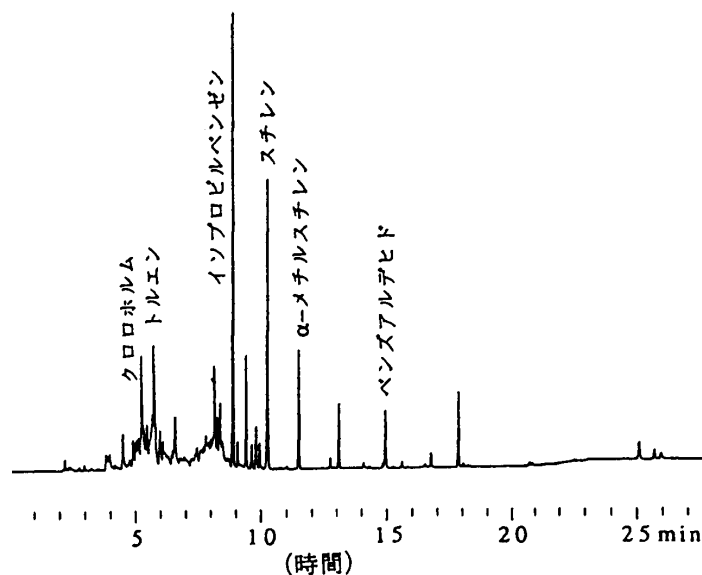


図 5 ヘッドスペースサンブラ-用第一段トラップ装置の構成図

このような親水性溶媒を多量に含んだ試料中の揮発性成分分析用に、ヘッドスペースサンプラーの前処理装置として、第一段トラップ装置 (AQ - 200 型) を新たに開発²⁰⁾した。その構成図を図 5 に示した。

AQ - 200 型は、前述の問題点を克服した装置で、JHS-100 型試料管に 500mg ~ 1g の TenaxGR または TenaxTA を充填して図のようにセットする。このように JHS-100 型試料管には多量の吸着剤が充填されているので、親水性溶媒が JHS-100 型試料管に入ってきて、捕集能力が低下しないことから揮発性成分を濃縮することができる。濃縮終了後、JHS-100 型試料管をそのまま AQ - 200 型に設置しておき、ドライイングガス (ヘリウム) を流すことによって親水性溶媒 (除去可能な溶媒として、水、メタノール、エタノール、アセトンなど) を完全に除去してから、次の脱着工程に進む。すなわち、この段階で完全に親水性溶媒を除去しておかないと検出器に MS を使用した場合、MS のフィラメント電流が自動的にカットダウンされたり、ピークの分離が悪くなる原因となる。

第一段トラップ装置でのサンプリングの後、この JHS-100 型試料管を JHS - 100 型に取付け、それをサンプルヒーターで加熱し、揮発性成分をガス化させ、それをもう一度 JHS-100 型内の吸着剤 (微量、約 40mg) にトラップさせる。すなわち、二段階目のトラップ (フオーカシング) を行ない、フオーカシングした揮発性成分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。



カラム：DB-WAX, 0.25 mm x 30 m, 0.25 μm, 35°C (3 分間) ~ 230°C, 10°C/min; 試料温度：50°C; 一次トラップ温度：25°C; 二次トラップ温度：-40°C; サンプルヒーター (一次脱着) 温度：250°C; 二次 (キューリーポイント) 脱着温度：358°C

図 6 二段トラップ法による SB ラテックスの臭気分析

図 6 に二段トラップ法による SB ラテックスの臭気分析²¹⁾の例を示した。このラテックスは、薄手袋用に製造されたもので、手袋として成形した後も芳香族系の異臭がすることから その原料である SB ラテックスの揮発性成分分析を行なった。

まず、第一段トラップ装置を使用して、試料を 50 で加熱し、パージガスとしてヘリウムを 50ml/min, 15 分間流し、揮発性物質を JHS - 100 型試料管 (Tenax TA) にトラップさせた。このトラップの後に、ドライイングガス (150ml/min) を流すことによって、ラテックスより発生した水を完全に除去してから、この JHS - 100 型試料管を JHS - 100 型のサンプルヒーター部にセットして、揮発性物質を気化させ、さらにそれを JHS - 100 型内の (第二段目のトラップ) 吸着管に再吸着させ、キューリーポイント加熱によって、255 で加熱してこのクロマトグラムを得た。

クロマトグラム上にはクロロホルム、トルエン、イソプロピルベンゼン、スチレン、
ーメチルスチレン及びペンジアルデヒドなどが観察される。トルエン、スチレン及び
ーメチルスチレンはスチレン-ブタジエン共重合体 (主剤) に起因する物質で、未
反応モノマーおよび主剤からの熱分解生成物であることは、Py - GC 法で分析すること
によって確認することができた。クロロホルム及びペンズアルデヒドについては、由来
を知ることができなかったが、イソプロピルベンゼンは架橋剤ジビニルベンゼン中に不
純物として混入していたものと推定することができた。

また、薄手袋を切断して、同様にヘッドスペース-GC 分析を行なったが、はは同一の
クロマトグラムを得た。このことから、芳香族系の異臭を放つ原因物質は、トルエン、
イソプロピルベンゼン、スチレン、
ーメチルスチレン及びペンズアルデヒドである
ことが判明した。

このように二段トラップ方式のヘッドスペース-GC 法及び Py - GC 法を併用すれば、
臭気の原因物質の組成分析とその由来を知ることができる。

2.2 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（場合によっては倒鎖も含めて）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可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．燃焼ガスは，JHS-100 型試料管に捕集した後，燃焼によって発生した水，二酸化炭素，一酸化炭素及び空気を十分に除去した後，ヘッドスペースサンプラーに移して燃焼ガスを分析することが出来る．

2.3 燃焼ガス分析装置

図 7 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。

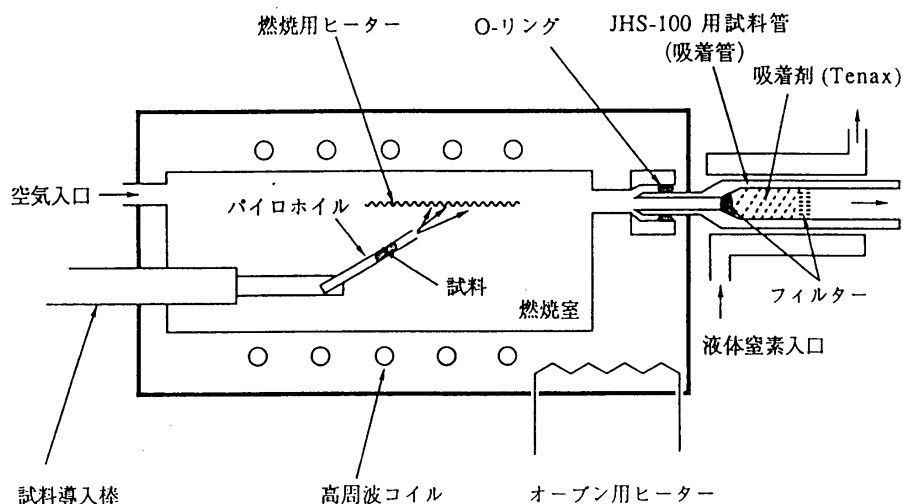


図 7 燃焼ガス分析装置用燃焼部・トラップ部の概略図

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、有機ガスの捕集には 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ヒー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、パイロヒールの一端はガスが噴出しないうり曲げて塞いでおいたほうがよい。

パイロヒー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きており、1 試料分析毎に容易に交換することができる。

2.4 ポリスチレンの燃焼ガス分析

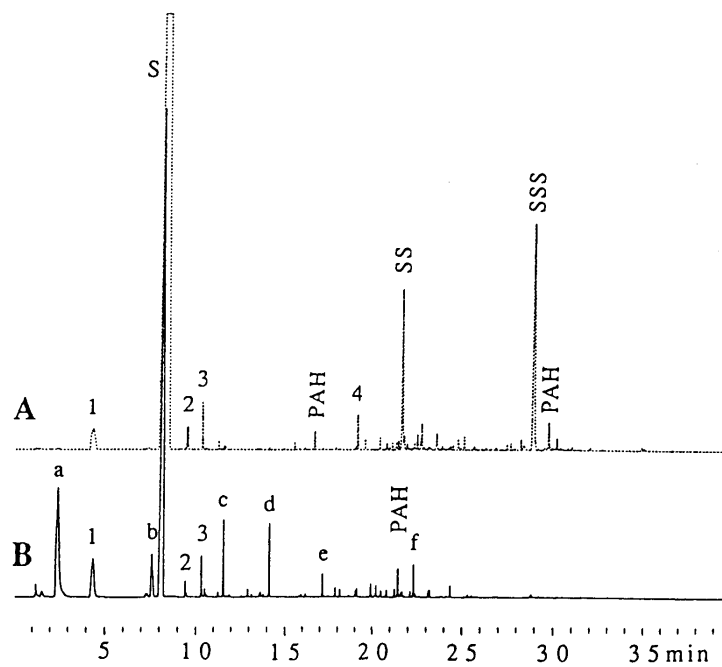
ポリマーの燃焼に関する報告は、環境問題に結びついたものが多い、すなわち、プラスチックの燃焼あるいは熱分解によってどのような有害化学物質が生成するのか？ということが一つの関心の的になっている。現実には、タイオキシソンの研究が突出していて、他の部分については十分なデータが得られていないのが現状である。

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、その炎にガラス枚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、空气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8 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つた。

2.5 エポキシ樹脂の燃焼ガス分析及び再現性

図9にビスフェノールA型エポキシ樹脂EP-1001, 1mgのピログラムを図Aに燃焼ガスクロマトグラムを図Bにそれぞれ示した。

このピログラムも空気中で熱分解したもので、柘植らのピ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。

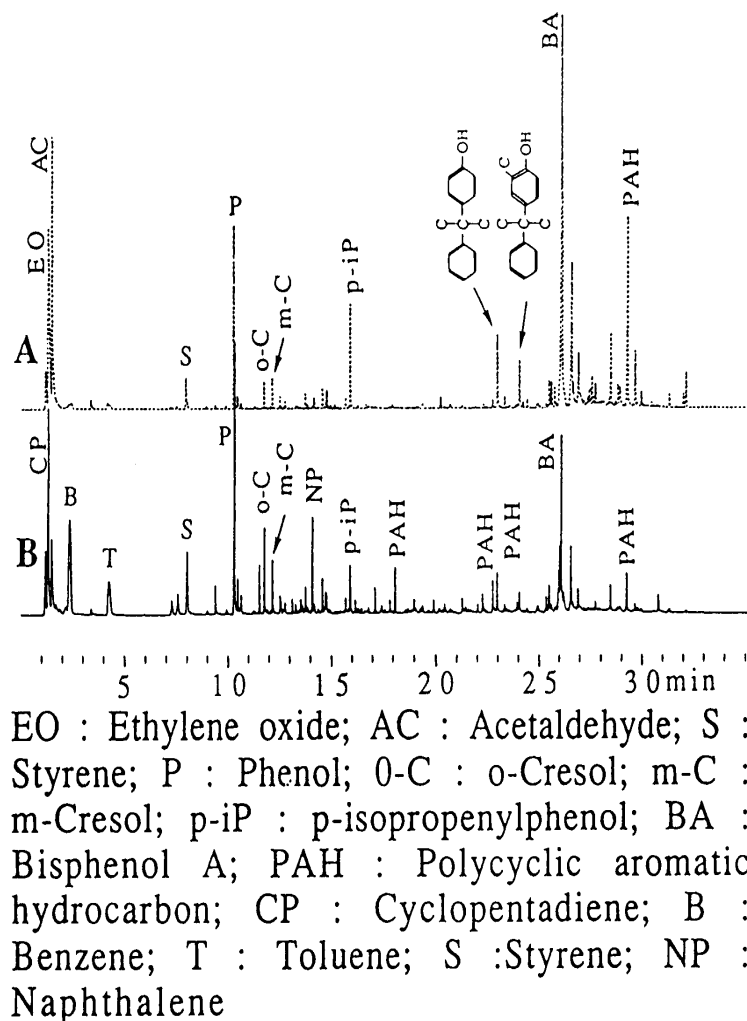


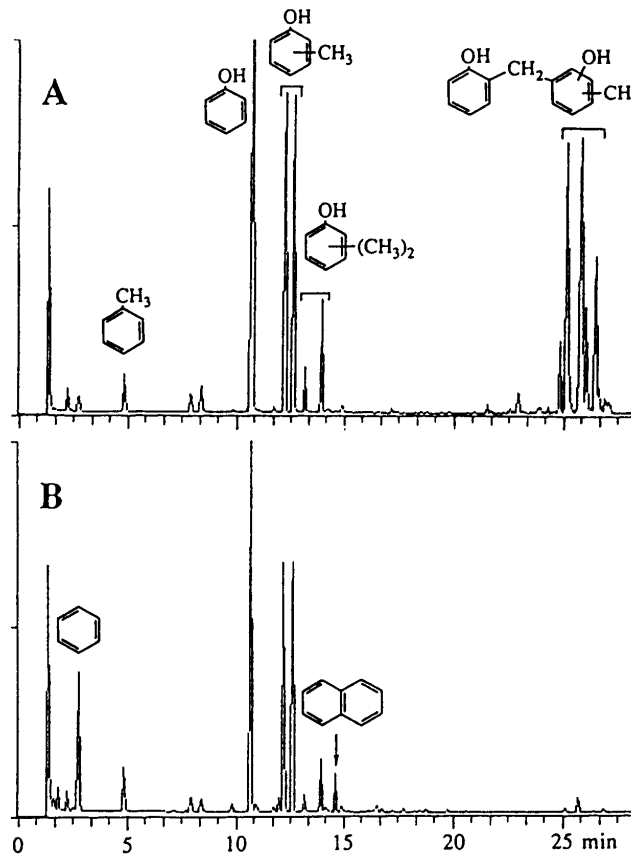
図9 エポキシ樹脂EP-1001のピログラムと燃焼ガスクロマトグラム
 検出器をFIDに替えて、5回の繰り返し分析を行い、主要ピークの面積について変動係数を求めたところ、ベンゼン(9.3%)、トルエン(1.9%)、スチレン(4.9%)、フェノール(16.7%)、ナフタリン(7.0%)、PAH(TR:18.2分)(8.3%)、ビス

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。

2.6 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、空気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。

燃焼ガス-GC 分析法は、水熱分解-GC 分析法及び二段トラップ法のヘッドスペース-GC 分析法と同様に、厳密にはオンライン誘導体化-GC 法ではないが、いずれの分析法も複雑な分析工程を経ることなく、オンラインに近い分析法であると考えている。

これらの分析法は先人が培ってきた経験別を体系化したものの上になり立っているものであると考えている。

また、燃焼ガス-GC 分析法については、いまだ商品化に至っておらず、あくまでも試行的なものであり、用語の上でも妥当なものとは限らない。今後諸賢のご意見をお聞かせいただき改善をしていきたいと考えている。

3. オンライン熱分解-水素還元法による高分子分析

3.1 ポリエチレンの分析

熱分解生成物をオンライン下で化学反応が行えることを目的に、反応炉を試作した。その概略図を図 11 に熱分解装置と共に示した。この炉は、内径 6.5mm、長さ 25mm で図のように JHP - 3 型のニードルヒーターの下部（ニードルヒーターと GC 注入口の間）に設置することができる。

この炉に水素還元触媒を充填し、熱分解生成物をはじめヘッドスペースサンプラーなどから GC へ導かれる

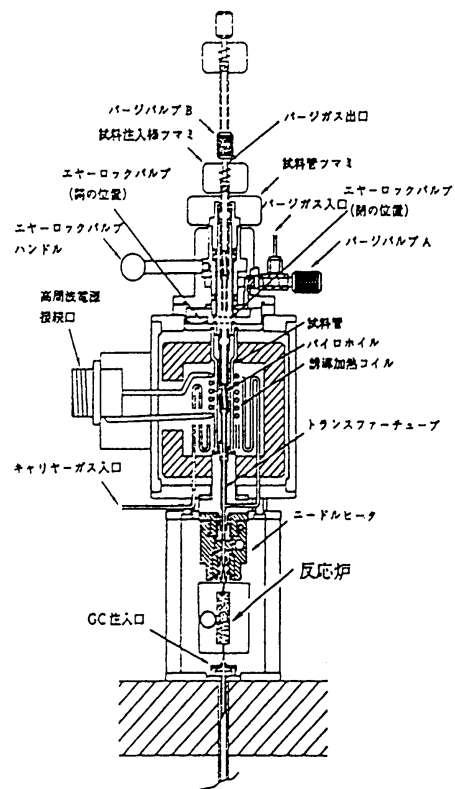


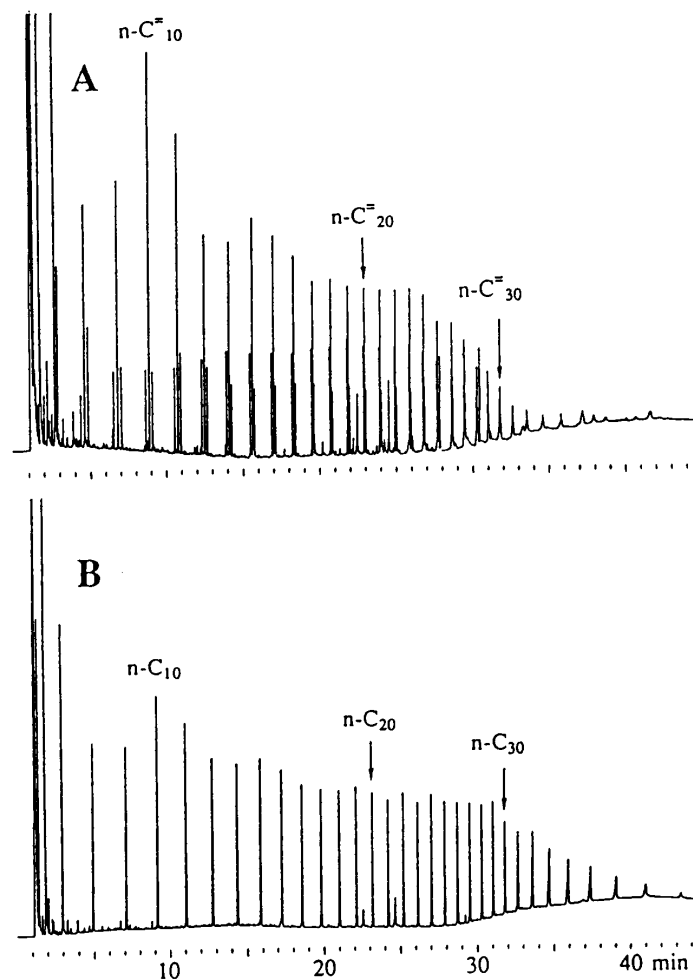
図 11 反応炉を装備した熱分解装置

Analytes (分析対象物) を水素還元することができる。文末に記載したようにこの炉を水素還元炉として使用すると危険性が伴うことから、日本分析工業株式会社としては、この炉を水素還元炉として使用することを一切禁止する。

以下の報告は、日本分析工業の営業活動に関係するものではなく、純粋な学術研究報告として理解願いたい。

水素還元触媒としては、2%パラリュームを GC 充填剤 (60 - 80 メッシュ) に塗布したものを使用した。

熱分解生成物をオンライン下で水素還元した後、GC で分析する方法 (Py - Hy - GC) は、古くからある手法で Michajlov²⁶⁻²⁷⁾ ら及び Tsuge らによって報告²⁸⁻³⁵⁾ されている。



熱分解：764°C, 5 秒間；還元炉温度：230°C；カラム：NB-1, 0.25 mm x 3.0 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

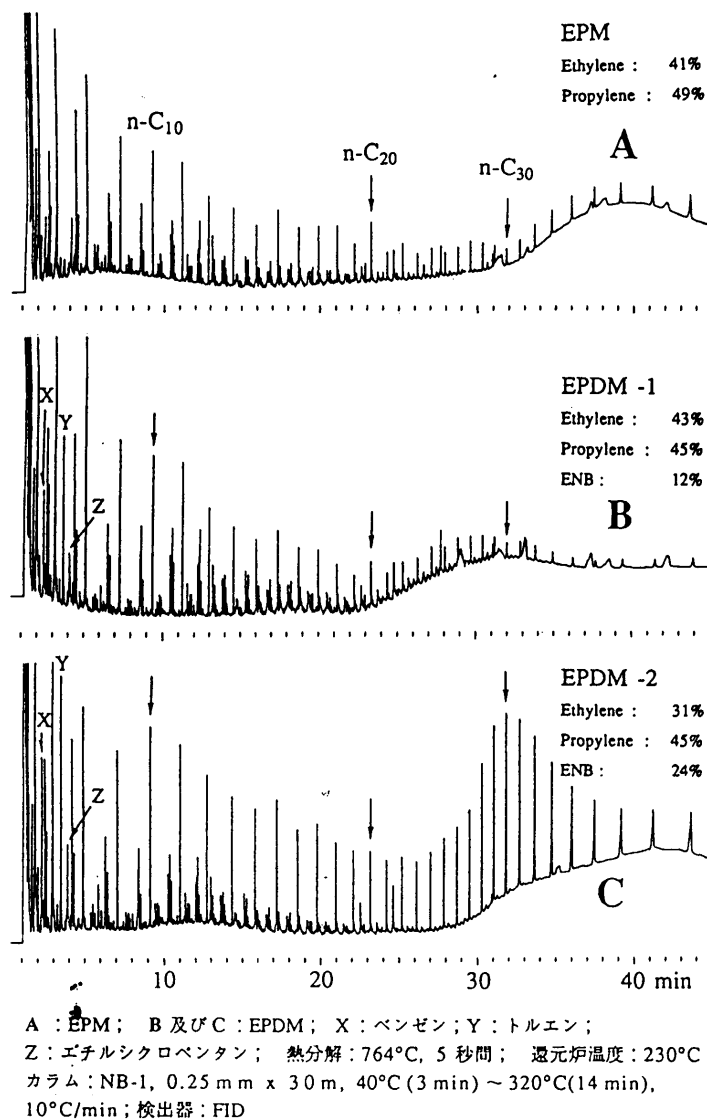


図 13 EPM,及び EPDM の Py-Hy-GC 法によるパイログラム

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⁾。

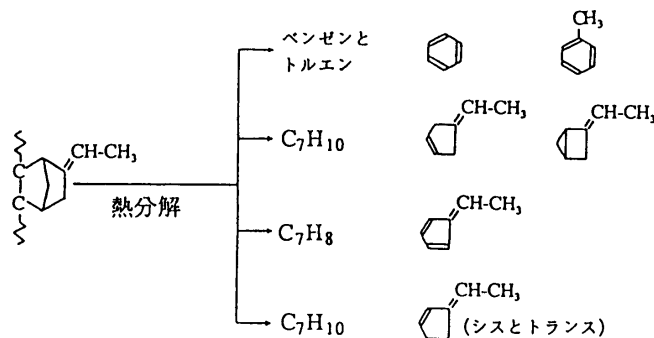


図 B 及び図 C 上の X, Y, Z ピークは、上記の特徴的な熱分解成分に相当するピークである。すなわち、ベンゼン及びトルエンは還元されることなくベンゼンはピーク、トルエンは Y ピークとして明確に検出することができた。C₇H₁₀, C₇H₈ の化学式を示す化合物はすべて還元されエチルシクロペンタン (ピーク番号 Z) として検出されることが判明した。

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).