

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。

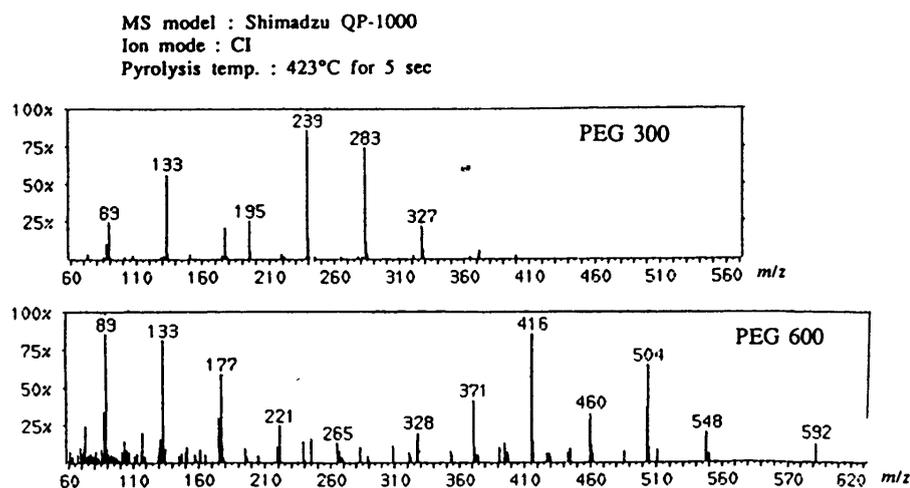


Fig.1 ポリエチレングリコール 300 および 600 の MS スペクトル

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。

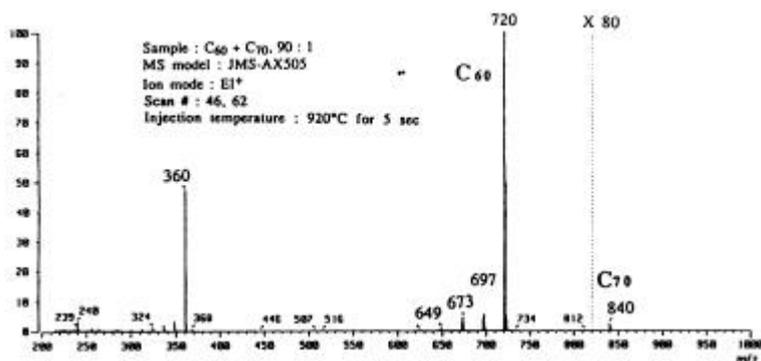


Fig. 3 はスチレン-MMA ランダム共重合体を 445℃, 3 分間熱分解して得られた MS パイログラムである。共重合体の微細構造を物語るダイアド、トライアドなどを検出することができた。次に、この試料を順次希釈して MS スペクトルの変化を調べたが、試料量 1ng まで Fig. 3 と同様のスペクトルが得られた。

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。

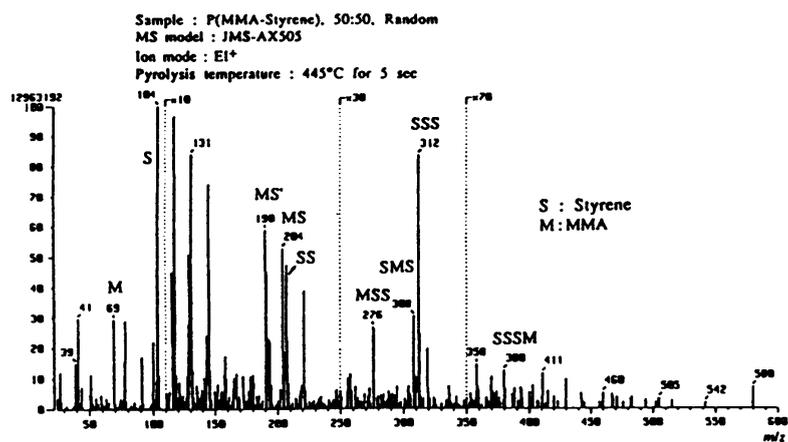


Fig. 3 スチレン - MMA ランダム共重合体の Py-MS パイログラム

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。

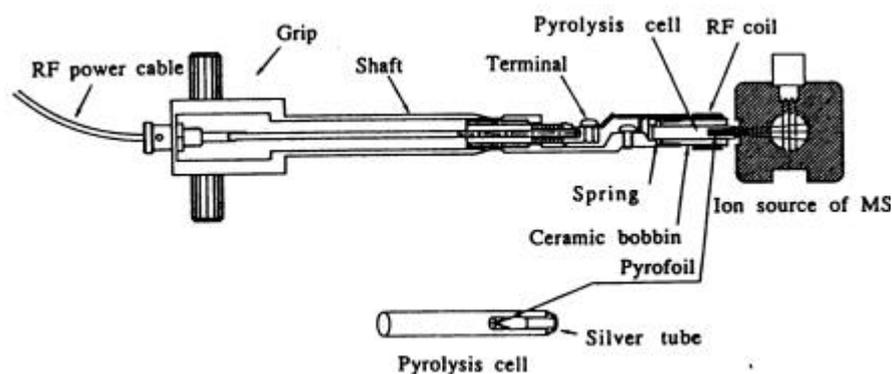


Fig.1 Schematic view of the Curie-point direct injection probe.

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°C 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 °C 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°C から $1,040^\circ\text{C}$ 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 $\pm 1.0^\circ\text{C}$ 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, 70eV 、イオンソースの温度は 250°C 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 サイエンズ社製で、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 ER01 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°C 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°C 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。

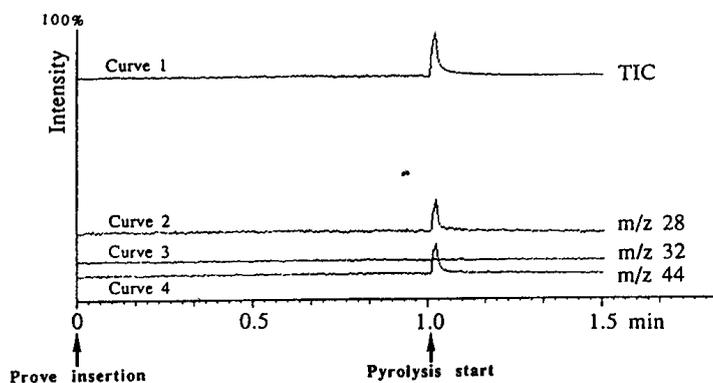


Fig. 2 The total ion current (curve 1) and mass ion currents for a single monitoring at m/z of 28 (curve 2), m/z 44 (curve 4) heated at 445°C for 3 sec without sample.

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) にならい、この実験では 70eV で行なった。

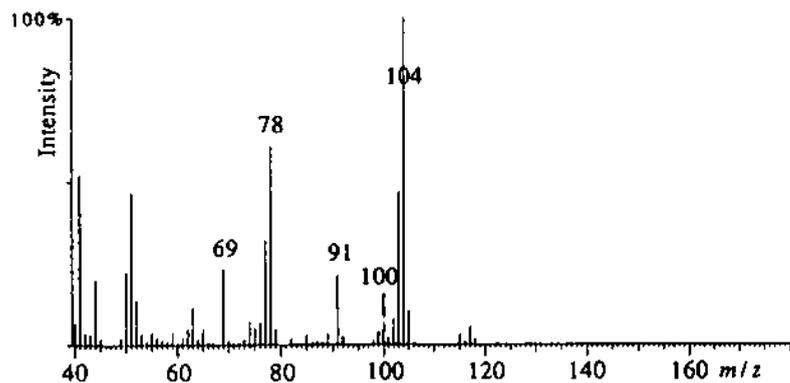


Fig. 3 A MS spectrum obtained from 1 μ g of (styrene-methyl methacrylate) copolymer pyrolyzed at 500°C for 3 sec by Curie-point DI probe.

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 $m/z = 78\{\text{ベンゼンの}[\text{M}]^+\}$ 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。

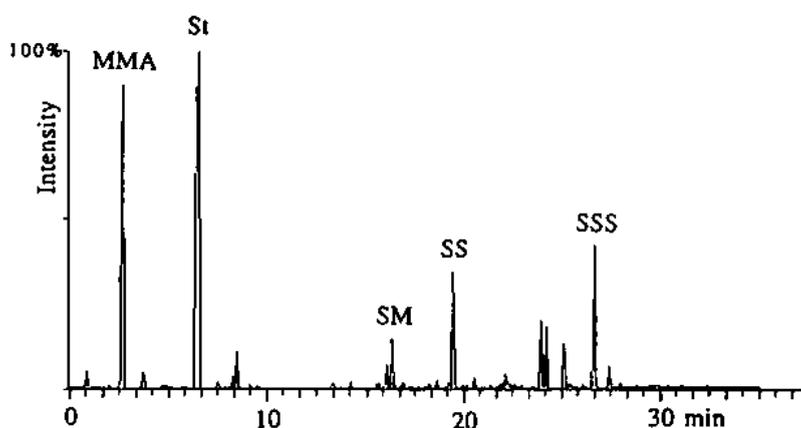


Fig. 4 A Py-GC spectrum obtained from 0.2 mg of (styrene-methyl methacrylate) copolymer pyrolyzed at 500°C for 3 sec.

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℃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。

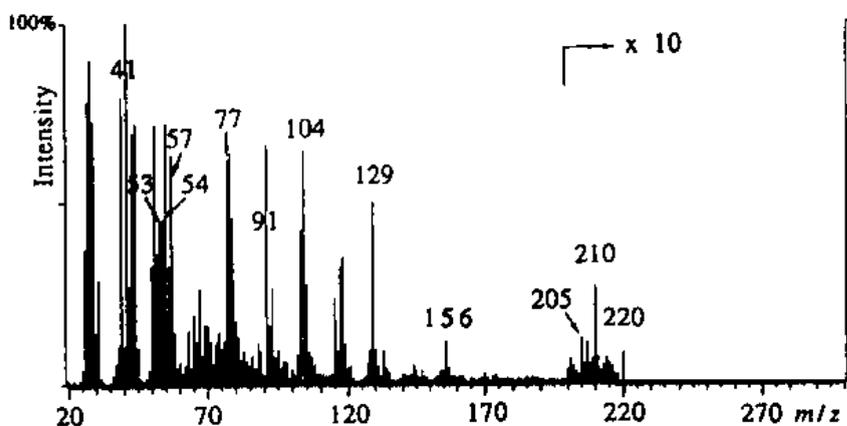


Fig. 5 A Py-MS spectrum of ABS resin pyrolyzed at 500°C for 5 sec by the Curie-point DI probe.

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-ブチル-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℃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秒同加熱をおこない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分析法によって、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。

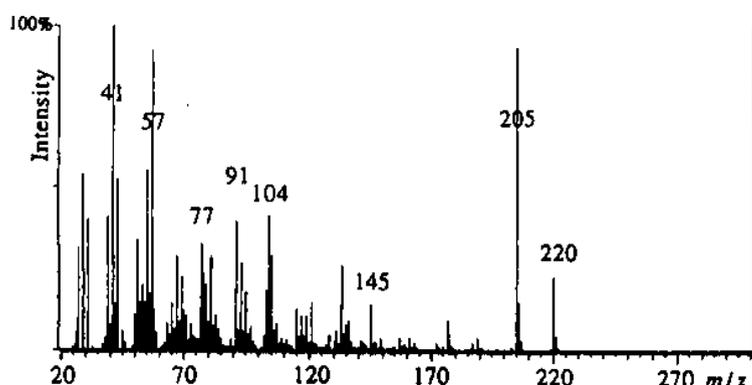


Fig. 6 A MS spectrum of volatile components from industrial ABS resin.

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-フルオロスチレン) 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。

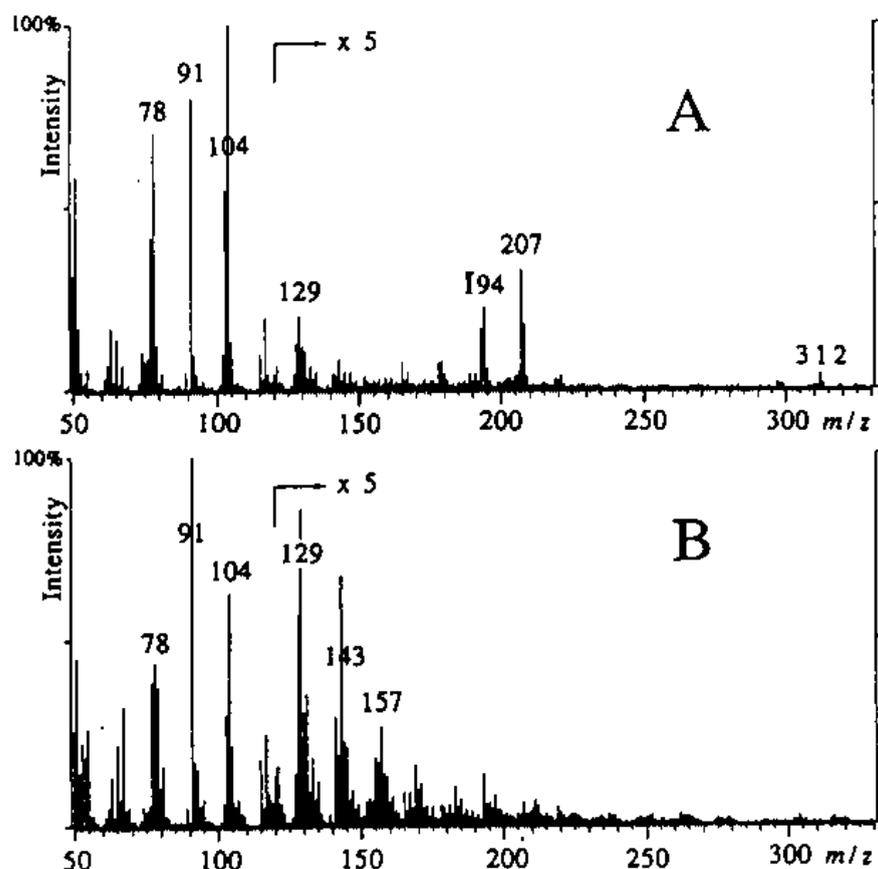


Fig. 7 Py-MS spectra of SBR and the related blend of polystyrene and polybutadiene, pyrolyzed at 590°C for 5 sec. A: blend polymer; B: SBR;
 78: benzene; 91: [toluene-1]⁺; 104: styrene;
 129: estimated as [CH₂=C(Ph)-CH=CH₂-1]⁺;
 143: estimated as [CH₂=C(Ph)-CH₂-CH=CH₂-1]⁺;
 157: estimated as [CH₂=C(Ph)-CH₂-CH=CH-CH₂]⁺;
 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=128)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-PPPS 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。

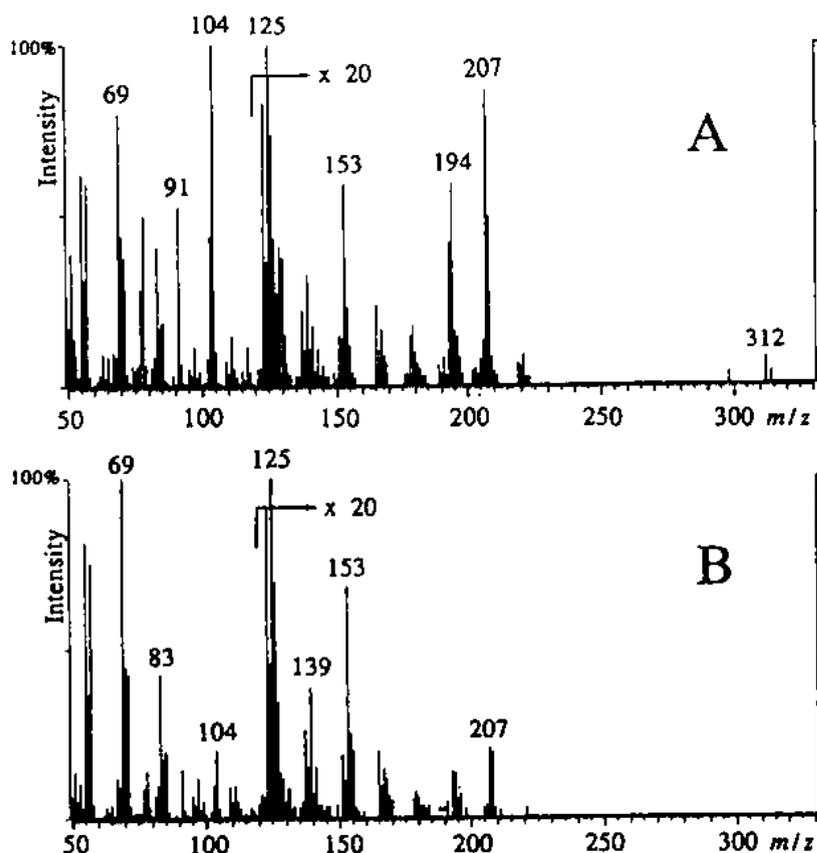


Fig. 8 Py-MS spectra of styrene grafted polypropylene and the related blend of polystyrene and polypropylene, pyrolyzed at 445°C for 5 sec. A: blend polymer; B: styrene grafted polypropylene;

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 (ISt) との比 (I_{st}/I_{125} , 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 $I_{st}/I_{125} = 12.2$ 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. Gree, *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. Noguera, *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.