

熱分解 GC 法による高分子分析について

(株)住化分析センター 中尾真次

1. 高分子分析における分析試験項目とその分析法

分析試験項目	分析法	備考
1.組成	IR,NMR(H^1 , C^{13}),PGC	
2.微細構造	IR,NMR(C , C^{13}),PGC	
3.分子量	GPC,光散乱法,極限粘度法,VPO法	
4.分子量分布	GPC,ガム分別法	
5.添加剤 1) 可塑剤 2) 酸化防止剤 3) 安定剤 4) 難燃剤 5) 滑剤 6) 界面活性剤 7) 帯電防止剤 8) 紫外線吸収剤 9) 充填剤	IR,GC,LC,TLC,NMR(H^1) IR,GC,GC-MS,TLC,LC TLC,GC,元素分析(P) IR,X-F,元素分析(Cl,Br,P) IR,TLC,LC IR,NMR(H^1),LC IR IR,GC,TLC IR,X-F,X-D	DBP,DOP BHT,#1010,WX-R アルキルフェニルケリト フォスフェート系,Sb系 ステアリルアミド ニオン系 好む界面活性剤 チビンP,327 シリカ,炭加,カー
6.残存モノマー	GC,GC-MS,ヘッドスペース GC	
7.その他 1) 残存溶剤 2) 金属 3) 結晶構造	GC,ヘッドスペース GC,PGC X-F,AA X-F	

2. PGC 法

高分子物質を数 100 以上に加熱して熱分解を起こさせ、生成した複数の熱分解物を GC で分離し、そのクロマトグラム(パイログラム)パターンから分析する方法。

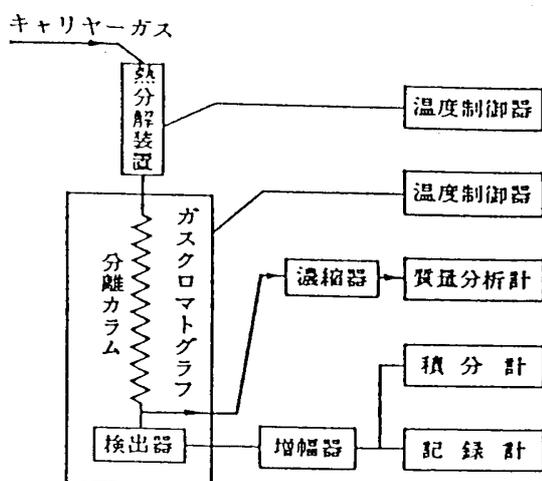
3. PGC の歴史

1954 Davison (英) 高分子の熱分解生成物を冷トラップに捕集し、GC で分析した。(PGC のスタート)

1960 ~

- 1) GC 用高性能カラムの開発
- 2) GC 用高感度検出器の開発
- 3) 昇温 GC の開発
- 4) 熱分解装置の開発
- 5) GC - MS の開発
- 6) GC 及び MS データ処理装置の開発

4. PGC とその周辺機器の構成図



竹内，柘植「高分子の熱分解ガスクロマトグラフィー」P.35 より

5. 熱分解装置（パイロライザー）の種類

加熱フィラメント法	1960	Strassburger ら
放電法	1961	Barlow ら
加熱炉法	1963	Ettre ら
高周波誘導加熱炉(カリホントロイザー)	1965	Simon ら
レーザー加熱法	1968	Wiley ら
赤外線イメージ炉法	1977	柘植 ら

現在では、高周波誘導加熱法、加熱フィラメント法、加熱炉法が広く用いられている。

6・PGC の特徴

- 試料量は少なくすむ。
- 前処理なしで分析可能。
- 配合添加剤の影響が少ない。
- 分析所要時間が短い。
- 3次元構造をもつ高分子の定性に有効。

7. 熱分解条件

- あらゆる形態の試料が、できるだけ瞬間的に、しかも再現性よく希望する温度まで加熱されること。
- 高分子の分子構造をできるだけ反映した、熱分解物が生成され、二次反応を起こさないこと。
- 熱分解温度が広範囲で、しかも、正確に制御できること。

8. 熱分解温度 590 における各種ポリマーの主熱分解温度熱分解生成物

ポリマー	熱分解生成物 (沸点)
ポリエチレン ポリプロピレン	メタン、C2~パラフィン、オレフィン、ジオレフィン類 プロピレン、2-メチル-1-ペンテン(61)、2,4ジメチル-1-ヘプテン
ポリスチレン	スチレン(145)
ポリブタジエン	ブタジエン(-4.4)、4-ビニル-1-シクロヘキセン(128)
ポリイソブチレン	イソブチレン(34)、リモネン(176)
ポリイソブチレン	イソブチレン、2,4,4-トリメチル-1-ペンテン(101) 2,4,4,6,6-ペンタメチル-1-ヘプテン(182)
ポリアクリロニトリル	アクリロニトリル(77)
ポリクロロプレン	クロロプレン(59)
ポリ塩化ビニル	ベンゼン(80)
ポリ塩化ビニリデン	塩化ビニリデン(31)、1,3,5-トリクロロベンゼン(208) (2,5-ジクロロベンゾニトリル)
ポリメタクリル酸メチル	メタクリル酸メチル(99)
ポリアクリル酸ブチル	ブテン、ブタノール(117)、アクリル酸ブチル(147)
ポリ酢酸ビニル	ベンゼン、酢酸(118)
ポリエチレングリコール	エチルビニルエーテル(36)、エチレングリコールモノビニルエーテル(140)
ポリフロピレングリコール	プロパン、フロピレン、イソプロピルプロピルエーテル(82)、アリルイソプロピルエーテル(82/735)
ポリメチルシリコン	ヘキサメチルシクロトリシロキサン(134)、オクタメチルシクロテトラシロキサン(175)
ポリエチレンテレフタレート	エチレンオキシド(10)、ベンゼン、安息香酸ビニル(203) 安息香酸(249)、テレフタル酸ジビニル
ポリカーボネート	フェノール(182)、イソプロピルフェノール(223)、 4-(2-メチル-2-フェニル)フェノール
ポリフェニレンオキシド	スチレン、0-クレゾール(191)、キシレノール(212)
ポリフェニレンスルフィド	チオフェノール(168/743)、フェニルスルフィド(296)
ポリアミド-6	-カプロラクタム(180/50)
ポリアミド6.6	シクロペンタノン(130)
フェノール樹脂	フェノール、クレゾール類(191-202)

(出展) 日本分析化学会 高分子分析研究懇談会
高分子分析技術講習会テキスト(1988)

9. 熱分解温度

分析の目的が、組成分析の場合は、500~600 が妥当である。

目的が微細構造(キャラクタリゼーション)の場合は400~900 程度。

いずれも経験からであり、使用するパイロライサーの特性に影響される。

10. キャリアーガス

検出器がFIDの場合は、N₂若しくはHeを用いる。パイロライザーが加熱炉型の場合は、熱伝導率の大きいHeを用いる方が良い。

11. GC条件の設定

熱分解生成物は一般に沸点範囲の広い混合系であるために、室温付近の低温から300位の高温まで、時間的にカラム温度を変化させる昇温ガスクロマトグラフィーの手法が用いられる。

従って分離カラムは、高温での熱安定性にすぐれたものを使用する必要がある。

代表的なものとして次のようなものが比較的良く用いられる。

固定相液体	液相濃度	液相	最高使用温度
SE - 30	1 ~ 5%	ポリメチルシロキサン	300
OV - 17	5 ~ 10%	フェニルメチルポリシロキサン	300
DC - 55 0	10 ~ 20%	フェニルメチルポリシロキサン	250
AP - L	15 ~ 20%	分岐飽和炭化水素混合物	300
PEG - 20M	" %	PEG Mn = 2 × 10 ⁴	220
DNDP	15 ~ 20%	ジノルマルデシルフタレート	150
Chromosorb101		ST - DVB 共重合体	250

12. 分析例の紹介

アクリル系樹脂

フェノール系樹脂

酢ビ系樹脂

その他

別表-1 参照

13. 標準 PGC 条件

熱分解装置 日本分析工業(株)製 JHP - 2 製 (高周波誘導加熱炉)

熱分析条件 590 ×3sec N₂中

GC 条件

A. アクリル系樹脂

- (その 1) カラム : 20% DNDP 3m
C・T : 60 150 5 /分
標準モノマー類のガスクロマトグラム ・ 別図 - 1
- (その 2) カラム : Chromnsorb101 2m
C・T : 120 240 5 /分
標準モノマー類のガスクロマトグラム ・ 別図 - 2
- (その 3) カラム : 10% OV 17 2m
C・T : 80 240 5 /分
標準モノマー類のガスクロマトグラム ・ 別図 - 3

B. フェノール系樹脂

- カラム : 10% OV - 17 2m
C・T : 80 240 10 /分
標準モノマー類のガスクロマトグラム ・ 別図 - 4

C. 合成ゴム

- (その 1) カラム : 20% AP - L 3ml
C・T : 80 240 :5 /分
- (その 2) カラム : Chromosorb101 2m
C・T : 120 240 5 /分

D. 酢ビ系樹脂

- カラム : Chromosorb101 2m
C・T : 120 240 5 /分

以 上

別表 1

分析テーマ	同定成分	備考
1. 紙用サイズ剤の組成分析	ジイソブチレン	
2. 繊維用加工樹脂のブレンド ポリマーの組成分析	1.4Bu-MMA-ST	ベースポリマー $\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CONH}_2}{\text{CH}} \right)_n$
3. 紙加工用樹脂の組成分析	NN-ジメチルアミノアルコ ール	
4. 離型紙加工薬剤の組成分析	アクリル酸	
5. 変形エポキシ樹脂の変性剤 の分析	メチルエチルケトンオキシ ム	
6. ブロック化ウレタンプレポリ マーのブロック剤の分析	メチルエチルケトンオキシ ム	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{N-OH} \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$
7. ウレタンアクリレートのア クリレート成分の分析	ヒドロキシエチルアクリレ ート	
8. UV 硬化剤インキの同定	標準品のパイログラムと同 パターン	
9. カーマット用バックグ用 樹脂の分析	1.4Bu-ST	
10. スチレン共重合体成分 の分析	アクリル酸	
11. フッ素系ポリマー共重合 成分の分析	2 - エチルヘキシルメタクリ レート	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\ \\ \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$
12. コンプレッサー付着物の 分析	ポリエチレン	
13. AI コーティング樹脂の分 析	ポリエチレン	
14. 成形ナイロンの組成分析	6 ナイロン, 6,6 ナイロン	
15. シリコンオイル中の配 合剤の分析	パラフィン系オイル	
16. 塗膜成分の分析	ビス系エポキシ	
17. 吸水ゲルの組成分析	イソプレン - 無水マレイン 酸系ゲル	標準品との対比
18. 異物の分析	ポリスチレン	
19. 紙加工用樹脂の組成分析	ST-メタクリル酸カリウム	
20. イオン交換樹脂架橋モノ マーの分析	DVB	

Gas Chromatogram (FID)

Date S. 62. 3. 6

Apparatus 日立 GC-163

Sample アクリル酸エステル類標準溶液
mg/ml of アセト / , 1 μl

Column ガラス, 3 mmφ x 2 m

Liquid Phase ;

Support Chromosorb. 101
60 - 80 mesh

Temp. 120 → 240 °C (5 °C/min)

Carrier, N₂, 50 ml/min, kg/cm²

Inj. & Det. Temp. 250 °C

H₂ ml/min, 1.0 kg/cm²

Air ml/min 0.6 kg/cm²

Sensitivity 10² x 128

Chart Speed 5 mm/min

Operator K.O

HOAc : 酢酸

MA : アクリル酸メチル

EA : アクリル酸エチル

MMA : メタアクリル酸メチル

MAA : メタアクリル酸

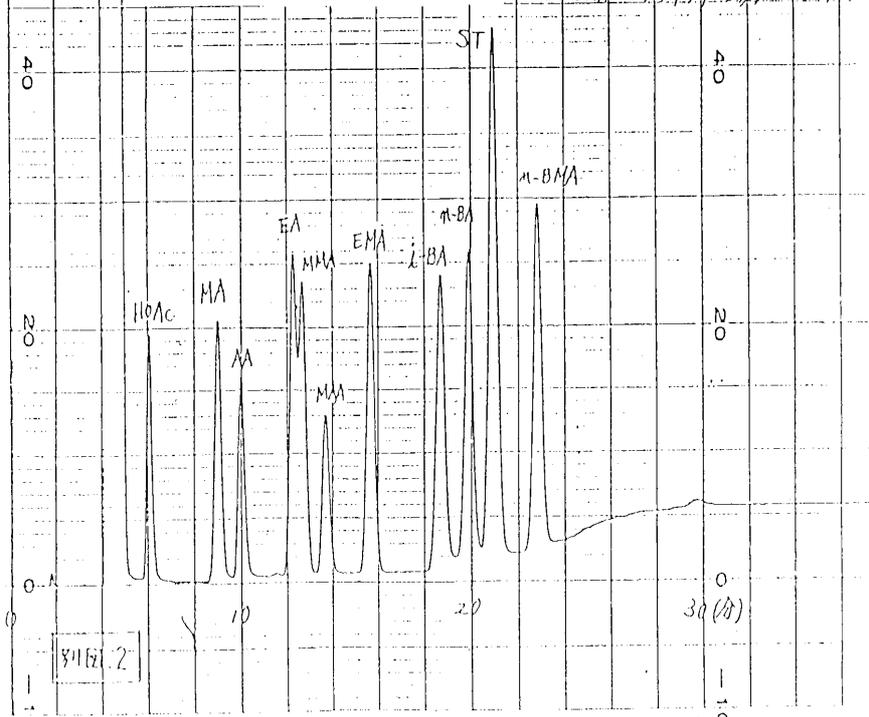
EMA : エタアクリル酸エチル

i-BA : アクリル酸イソブチル

n-BA : アクリル酸ノルマルブチル

ST : ステアリン

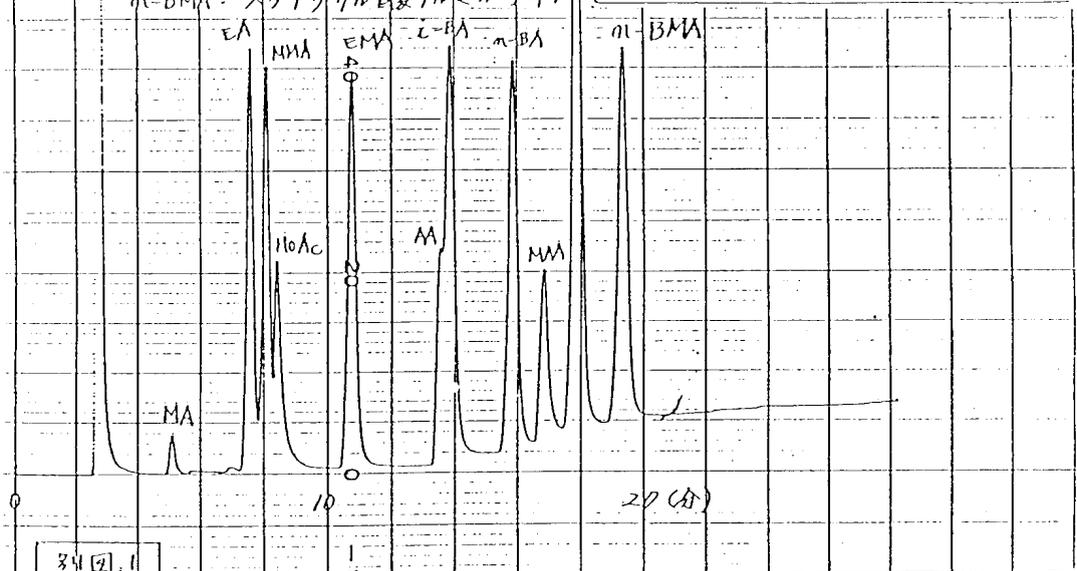
n-BMA : n-メタアクリル酸ノルマルブチル



標準アクリル酸エステル類の GC クロマトグラム

MA : アクリル酸メチル
 EA : アクリル酸エチル
 MMA : メタアクリル酸メチル
 HOAc : 酢酸
 EMA : エタアクリル酸メチル
 AA : アクリル酸 ST
 i-BA : イソブチルアクリレート
 n-BA : n-ブチルアクリレート
 MAA : メタアクリル酸
 ST : ステレン
 n-BMA : n-ブチルメタアクリレート

Gas Chromatogram (FID)
 Date 5.62.3.5
 Apparatus 日立 GC-163
 Sample アクリル酸エステル類標準溶液
 _____ mg/ml of テトン, 1.01
 Column ガラス, 3 mmφ x 3 m
 Liquid Phase 20% DNOP
 Support Chromosorb W, AW, DMCS
 60-80 mesh
 Temp. 60 → 130 °C (5 °C/min)
 Carrier, H₂, 50 ml/min, _____ kg/cm²
 Inj. & Det. Temp. 200 °C
 H₂ _____ ml/min, 1.0 kg/cm²
 Air _____ ml/min, 0.6 kg/cm²
 Sensitivity 10² x 128
 Chart Speed 5 mm/min
 Operator K.O



標準アクリル酸エステル類のGCクロマトグラム

CHART NO.

KOBAYASHI MICROSER