博士論文要録

高分子分析用熱分解装置の開発と応用に関する研究

大 西 彰

学位授与：近畿大学（1995 年 3 月 25 日）

我が国のプラスチック業界は、化学構造の簡単なはん用プラスチックの生産から、より高い付加価値をもったエンジニアリングプラスチックや機能性高分子の生産へと移行している。業界からは、これら複雑な構造を持つ共重合体や多元重合体、あるいは溶媒に不溶な縮合系ポリマーなどを分析する新規キャラクタリゼーション法の開発が要求されている。そこで、本研究では、これらポリマーの分析を目的として、キューリーポイント熱分解ガスクロマトグラフ (CpPy-GC) 装置の開発、質量分析装置 (MS) 用熱分解装置の開発、サイズ排除クロマトグラフ (SEC) 法による縮合系ポリマー分析法の開発、及び水熱分解-同時誘導体化法による縮合系ポリマー分析法の開発を行った。

第 1 部では、CpPy-GC 用熱分解装置の高性能化と自動化に関する研究を行い、3 章に分けて記述した。

第 1 章では、分子量の大きい熱分解生成物を再現性良く分析するための装置改良の研究について記述した。従来の CpPy-GC 法においては、時として分子量の大きい熱分解生成物の再現性に乏しいという短所があった。これは、熱分解が起こる位置から GC のカラムに至る部分 (メンテナンス部) の温度管理の不備に起因するものと考え、一定温度となるようにメンテナンス部を改良した。その結果再現性が向上することが明らかになった。

第 2 章では、熱的に不安定な試料を再現性良く分析できる新しい試料導入装置 (パイオプローブ) を開発した。従来の CpPy では、熱分解生成物の凝固を防ぐ目的で、キューリーポイント熱分解装置内にオープンヒーターが設けられている。ところが、熱的に不安定な試料は、このヒーターからの熱によって、熱分解を行う前に試料の化学構造が変化し、再現性の良い分析結果が得られなかった。そこでこの点を改善するため、新しくパイオプローブを開発したところ、優れた再現性が得られることが判明した。

第 3 章では、大きな分子量を有する熱分解生成物の

分析を対象とした新規自動キューリーポイント熱分解装置を開発した。すなわち、以前著者らが開発したオートサンプラー (JPS-220 型) は、最高使用温度が 200°C に制限されるため、分子量の大きな熱分解生成物のピークの再現性に問題が残されていた。そこで、熱分解オープン及びメンテナンス部の温度が最高 300°C まで使用可能なオートサンプラーを装備した Py-GC システム (Auto 330 型) を開発した。その結果、再現性の良いピークが得られることが明らかになった。

第 2 部においては、MS 用熱分解装置の開発と応用に関する研究について記述した。

第 1 部で述べた CpPy-GC 分析法では、熱分解をキャリアーガス中で行うため、再結合や二次反応が起こることがある。そこで、真空中で熱分解を行えば、再結合の確率が低くなり、より精度の高い分析ができるものと考え、MS 用真空熱分解装置を開発し、その有用性を明らかにした。

第 3 部では、困難の伴う縮合系ポリマーのキャラクタリゼーションについて検討し、3 章に分けて述べた。

第 1 章では、SEC 法による縮合系ポリマーの分離の改善法について述べた。縮合系ポリマーの分子量分布を SEC 法によって測定しようとする、ポリマー中の極性基による分子間又は分子内相互作用の変化によって測定値が大幅に変動することがある。そこで、アミン系の溶媒を微量添加した移動相を使用すれば、これら相互作用が抑えられて、測定値の変動が少なくなるものと考えた。実際にこの方法によって測定を行ったところ、再現性の良い結果が得られた。

第 2 章、第 3 章では、縮合系ポリマーを 1 ボットで分析する画期的方法として、水熱分解-同時誘導体化法 (SHD-GC 法) を開発し、その有用性を明らかにした。現在、縮合系ポリマーの一般的なキャラクタリゼーションとして、古典的な化学分解法が使われている。すなわち、まず試料を化学的に分解し、更に誘導体化して GC で分析する手法であり、この一連の複雑な分析工程には、多くの手順と時間を要する。著者の開発した SHD-GC 法は、縮合系ポリマーを誘導体化試薬とともにガラス封管内に封入し、溶媒の臨界条件に近い温度圧

力下, 1 ステップで誘導体化する方法であり, 短時間で多くの試料を分析できる。

第2章では SHD-GC 法による芳香族ポリエステル及びポリカーボネートの分析法について記述した。すなわち, アルカリ性メタノール溶媒中, テトラメチルアンモニウムヒドロキシドを誘導体化試薬として添加して SHD-GC 法を行ったところ, 試料ポリマーの特長を反映したメチルエステルのピークから成るクロマトグラムが得られることが明らかになった。

第3章では, 塩酸, メタノール及び無水酢酸 (2.5 : 40 : 60) 中, 種々のポリアミドの SHD-GC 分解を行い, これらポリアミドの定量分析ができることを明らかにした。

公表論文

- 1) N. Oguri, A. Onishi: *LC. GC International*, **6**, 562 (1993).
- 2) A. Onishi, N. Oguri, P. Kim: *J. Chromatogr. Sci.*, **31**, 380 (1993).
- 3) A. Onishi, M. Endo, S. Uchino, N. Harashima, N. Oguri: *J. High Resolut. Chromatogr.*, **16**, 353 (1993).
- 4) 大栗直毅, 大西 彰, 内野滋己: クロマトグラフィ, **14**, 1R (1993).
- 5) 大栗直毅, 大西 彰, 中橋計治, 内野滋己: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **42**, T37 (1993).
- 6) N. Oguri, A. Onishi, S. Uchino, K. Nakahashi, N. Yamasaki, X. Jin: *J. High Resolut. Chromatogr.*, **16**, 597 (1993).
- 7) A. Onishi, S. Uchino, N. Oguri, X. Jin: *Anal. Sci.*, **10**, 271 (1994).

Digest of Doctoral Dissertation

Study on Development and Application of Pyrolyzer for Polymer Characterization.

Akira ONISHI

Japan Analytical Industry Co., Ltd.,

208, Musashi, Mizuho-cho, Nishitama-gun, Tokyo 190-12

(Awarded by Kinki University dated March 25, 1995)

A new Curie-point pyrolyzer with a revised maintenance oven for pyrolysis gas chromatography (Py-GC) and a new autosampler, model Auto 330 for Curie-point Py-GC (CpPy-GC) were developed to analyze high molecular weight pyrolyzates. Data using the Auto 330 showed better reproducibility than that observed with the old type autosampler. A new injection system, called a Bio-Probe, was developed to analyze thermally labile samples using a CpPy-GC without thermal degradation or reaction in the pyrolyzer. A Curie-point direct injection probe for mass spectrometry was applied to the discrimination between a copolymer and a blended polymer containing the same monomer ratio as the copolymer. Addition of 0.5% triethylamine to chloroform as the mobile phase to depress the molecular interaction between the sample and the column packing resulted in improved reproducibility in size exclusion chromatography (SEC) of polar condensation polymers. Simultaneous hydrothermal decomposition-derivatization (SHD) of inert condensation polymers with tetramethylammonium hydroxide in alkaline solutions or with an acidic medium of hydrochloric acid (35 wt%)/methanol/acetic anhydride under near-critical pressures and temperatures was investigated by Curie-point heating GC/MS. The derivatives from condensation polymers using SHD provided simple chromatograms, greater structural information and good reproducibility.

(Received May 19, 1995)

Keywords pyrolysis GC, Curie-point pyrolyzer, condensation polymers, size exclusion chromatography, simultaneous hydrothermal decomposition-derivatization.