〔原著論文〕

炭素同素体が高分子材料の熱分解に与える影響

永井 義隆^{*1}・神谷 嘉美^{*2}・本多 貴之^{*3}

(受付 2017 年 12 月 20 日・審査終了 2018 年 2 月 15 日)

(早期公開 2018 年 4 月 10 日・DOI:10.1295/koron.2017-0085)

要 旨 本報では、炭素同素体が高分子材料の熱分解に与える影響の解明の一助とすべく、ポリスチレン (PS) およびポリエチレン (PE) に対して種々の炭素同素体共存下にて熱分解-ガスクロマトグラフィー/質量分析法 (Py-GC/MS) による測定を行った。また、それらの熱分解物に着目して通常の熱分解との比較を行った。多層カーボンナノチューブ (MWCNT) 共存下において、PS および PE ともに MWCNT の質量の増加に伴って、熱分解物の組成変化が顕著になることが確認された。また、MWCNT、単層カーボンナノチューブ、グラフェンナノプレートレットおよび松煙共存下での試料の熱分解物の組成変化を比較すると、すべてにおいて同様の傾向がみられた。また、炭素同素体共存下では、PS および PE に共通して末端二重結合を有する熱分解物のさらなる分解が確認された。

1 緒 言

現在、高分子分析分野において熱分解-ガスクロマトグラフィー/質量分析法 (Py-GC/MS) は広く利用されている¹⁾。この分析手法は、少量の溶媒に不溶な試料を前処理なしに、直接 GC/MS に導入することが可能である。また、この手法は高分子材料の単純な同定や組成分析の他にも、末端基や架橋構造、立体規則性などの詳細な構造分析にも利用することができる^{2)~5)}。さらに、多段階熱分解-GC/MS や誘導体化試薬を用いた反応熱分解-GC/MS など目的に応じてさまざまな測定法が開発されている^{6)~8)}。また、多層カーボンナノチューブ (MWCNT) のみで作られた粘着剤であるヤモリテープを用いた微量粉末試料を対象とする簡便なサンプリング手法なども研究されている⁹⁾。

近年、MWCNT やグラフェンなどの炭素同素体をカーボンナノファイラー (CNF) として高分子材料に添加

し、物性を向上させる研究が行われている^{10)~12)}。これらの CNF が添加されたナノコンポジットは、もとの高分子材料と比較して機械的、熱的、電気的特性の向上が期待される。ナノコンポジットの物性評価や分析はさまざまな分析装置によって行われているが、とくに熱的特性の分析においては熱重量分析 (TGA) や示差走査熱量測定 (DSC) に加えて、Py-GC/MS や同装置を用いた発生ガス分析 (EGA-MS) によって行われている。さらに、熱的特性の分析だけでなく、ナノコンポジットにおいて CNF が高分子材料の分解に与える影響なども研究されている^{13)~16)}。また、ナノファイラーとしてではなくても熱分解炉内に炭素同素体が高分子材料と共存する場合に熱分解物組成が変化することが報告されている。たとえば、熱分解炉内の高分子材料の熱分解残渣が熱分解反応に触媒的效果を及ぼすこと¹⁷⁾や、MWCNT のみで作られたヤモリテープ共存下では高分子材料の熱分解物組成が変化すること⁹⁾が報告されている。このように炭素同素体は高分子材料の熱分解反応に影響を与えているが、その機構や具体的な効果などは詳細には明らかになっていない。そこで本報では炭素同素体が高分子材料の熱分解に与える影響の解明の一助とすべく、構造が異なる二種類の高分子材料であるポリスチレン (PS) およびポリエチレン (PE) に対して種々の炭素同素体共存下

^{*1} 明治大学大学院理工学研究科応用化学専攻 (☎ 214-8571 川崎市多摩区東三田 1-1-1)

^{*2} 金沢大学人間社会研究域付属国際文化資源学研究センター (☎ 920-1192 金沢市角間町)

^{*3} 明治大学理工学部 (☎ 214-8571 川崎市多摩区東三田 1-1-1)

にて Py-GC/MS による測定を行った。通常の熱分解において、PS の熱分解物はおもにスチレン単量体、二量体、三量体、PE の熱分解物はおもにエチレン単量体よりも長鎖の直鎖炭化水素であることが報告されている¹⁾。したがって、炭素同素体共存下における PS および PE の熱分解物と通常の熱分解におけるそれらの熱分解物との比較を行った。

2 実 験

2.1 材料

試料の PS は UV1-4001 (フロンティア・ラボ (株) 製, マイクロ UV 照射装置用標準試料), PE は (株) サンプルテック製のものを使用した。また、炭素同素体としてはチューブ構造を有する単層カーボンナノチューブ (SWCNT, シート状, 純正化学 (株) 製), 平均直径 11 nm, 層数 3–20 層の MWCNT (粉末状, 純正化学 (株) 製) を用いた。さらに、チューブ構造を有さないグラフェンナノプレートレット (GNP, 粉末状, シグマアルドリッチ社製), 松煙 (CB, 粉末状) を用いた。炭素同素体の外観写真を Figure 1 に示す。

2.2 Py-GC/MS による炭素同素体に吸着された汚染物の同定および除去

熱分解装置は EGA/Py-3030D (フロンティア・ラボ (株) 製) を用い、熱分解炉の温度は 550°C、インターフェイス温度は 280°C に設定した。GC/MS は 7890B/5977A (Agilent 社製) を使用し、注入口温度 280°C、スプリット比 1:20 とした。雰囲気ガスは He を用い、ガス流量は 1 mL/min で一定とした。キャピラリーカラムは Ultra ALLOY-1 (HT/MS) (フロンティア・ラボ (株) 製, 長さ 30 m, 内径 0.25 mm, 厚さ 0.25 μ m) を使用し、オープン温度は初期温度 40°C (2 min), 昇温速度 12°C/min で

320°C (10 min) まで昇温させた。実験手順としては、炭素同素体約 2.000 mg をそれぞれサンプルカップに入れた後に 550°C で Py-GC/MS を行い、炭素同素体に吸着された汚染物の同定および除去を行った。測定後熱分解炉から一度サンプルカップを取り出した。さらに、サンプルカップに残った炭素同素体に対して再度 550°C で Py-GC/MS を行い、汚染物が完全に除去されているかを確認した。

2.3 Py-GC/MS による MWCNT の質量に対する熱分解物組成の変化の観察

熱分解温度は PS では 500°C, PE では 550°C とした。これらの熱分解温度は EGA-MS の結果 (Supplementary Files (電子付録: <http://doi.org/10.1295/koron.2017-0085>) 参照) に基づいて決定した。その他の測定条件は 2.2 節と同様に設定した。実験手順としてはサンプルカップに試料約 20 μ g を入れ、そこに汚染物を除去した MWCNT 約 0.020, 0.050, 0.100, 0.500, 1.000, 2.000 mg をそれぞれ加えた後に Py-GC/MS を行った。

2.4 Py-GC/MS による種々の炭素同素体が高分子材料の熱分解に与える影響の観察

熱分解温度は PS では 500°C, PE では 550°C とした。その他の測定条件は 2.2 節と同様に設定した。実験手順としてはサンプルカップに試料約 20 μ g を入れ、そこに汚染物を除去した炭素同素体約 2.000 mg をそれぞれ加えた後に Py-GC/MS を行った。

3 結果および考察

3.1 Py-GC/MS による炭素同素体に吸着された汚染物の同定および除去

炭素同素体である SWCNT, MWCNT, GNP, CB に対して、吸着された汚染物の同定および除去のために

Figure 1. Images of carbon allotropes. (a) Single-walled carbon nanotubes, (b) Multi-walled carbon nanotubes, (c) Graphene nanoplatelets, (d) Carbon black.

Py-GC/MS による測定を行い、さらに汚染物が除去されたことを確認するために再度 Py-GC/MS による測定を行った。測定結果を Figure 2 に示す。それぞれの炭素同素体の一度目の測定において、原料および製造の際の副生成物と考えられる炭化水素およびその他の化合物が検出された。SWCNT の場合は、飽和炭化水素、トルエン、ナフタレン、メチルナフタレン、アセナフチレンが検出された。MWCNT の場合は、ヘキサン、トルエンが検出された。GNP の場合は、トルエン、キシレン、4,4'-ジフルオロベンゾフェノン、アルキルベンゼン類が検出された。CB の場合は、トルエン、ナフタレンが検出された。また、すべての一度目の測定において二酸化炭素が検出された。これは、汚染物の熱分解によって生じた二酸化炭素、それぞれの炭素同素体に吸着された二酸化炭素、もしくは熱分解炉内に存在する微量な酸素と

炭素同素体の反応によって生じた二酸化炭素であると推測される。すべての炭素同素体の二度目の測定では、二酸化炭素およびカラム成分以外の化合物は検出されなかった。二度目の測定で検出された二酸化炭素は、一度目の測定後に熱分解炉からサンプルカップを取り出した際に、それぞれの炭素同素体に吸着された二酸化炭素、もしくは熱分解炉内に存在する微量な酸素と炭素同素体の反応によって生じた二酸化炭素であると推測される。以上より、ヘリウム気流下および温度 550°C にて加熱することにより汚染物の除去が可能であることが確認された。

3.2 Py-GC/MS による MWCNT の質量に対する熱分解物組成の変化の観察

筆者らの別の論文⁹⁾にて、高分子材料の熱分解物の組成が変化することが確認されている MWCNT を用いて、MWCNT の質量に対する熱分解物組成の変化について観察した。約 20 µg の PS に対して MWCNT を約 0.020, 0.050, 0.100, 0.500, 1.000, 2.000 mg 加えて、Py-GC/MS による測定を行った。測定結果を Figure 3 に示す。PS のみの結果では、スチレン三量体 (SSS)、二量体 (SS)、1,3-ジフェニルプロパン (ST)、 α -メチルスチレン (α S)、イソプロピルベンゼン (IPB)、スチレン単量体 (S)、エチルベンゼン (EB)、トルエン (T) が検出された。PS のみの結果と MWCNT 共存下における結果を比較すると、MWCNT の質量の増加に伴う SSS および SS のピーク強度の明らかな減少が確認された。SSS と SS はほとんど同様な挙動を示し、MWCNT の質量が約 0.020–0.100 mg の間でピーク強度が徐々に減少し、約 0.500 mg 以降ではピークが消失した。一方で、 α S、EB、T においては MWCNT の質量の増加に伴ってピーク強度が徐々に増加することが確認されている。また、ST においては MWCNT の質量が約 0.020–0.100 mg の間でピーク強度が徐々に増加したが、約 0.500 mg 以降でピーク強度の減少が確認された。さらに、IPB においては MWCNT の質量が約 0.500 mg 以降でピーク強度のわずかな増加が確認された。これらの熱分解物の組成変化は、試料から生じた熱分解物のガスと MWCNT の接触によって起こることが示されている⁹⁾。MWCNT はその表面に非常に豊富な π 電子を有しており、試料の熱分解物との間にファンデルワールス力が働くことで、MWCNT 表面で熱分解物の瞬間的な吸脱着が起こると考えられる。また、MWCNT の質量の増加に伴って熱分解物の組成変化が顕著になるのは、熱分解物が吸着される MWCNT の表面積が増加するためであると考えられる。さらに、減少した熱分解物と増加した熱分解物から考察すると、Figure 4 に示されるような熱分解機構が考えられる。高分子鎖の開裂によって生ずる水素ラジカルが、末端二重結合に対して攻撃し、それによって生ずるラジ

Figure 2. Pyrograms of carbon allotropes for decontamination.

Figure 3. Pyrograms of PS with MWCNT.

Figure 4. Reaction mechanisms for pyrolyzates.

カルのβ位の結合が開裂すると推定した。SSS, SSの減少およびαS, ST, Tの増加から、SSSからαSおよびST, SSからαSおよびTが生成すると推定した。また、IPBおよびEBの増加から、αSからIPB, SからEBが生成すると推定した。これらの反応物はすべて末端二重結合を有しており、MWCNT表面のπ電子と相互作用を起こすために、これらの反応が進行すると推定した。しかしながら、STは二重結合を有していないにもかかわらず、MWCNTの質量が約0.500 mg以降で明らかに減少した。これは、STの有する二つの芳香環がMWCNT表面に吸着される際に、芳香環をつなぐ結合にひずみが生じ、熱エネルギーによる結合の切断が起こる可能性を示唆している。また、芳香環をつなぐ結合の開裂によってSTからEBおよびTが生成すると考えられる。MWCNTの質量が約0.020–0.100 mgの間でSTのピーク強度が徐々に増加したのは、SSSの分解によるSTの生成がSTの分解を上回っているためであると考えられる。また、MWCNTの質量が約0.500 mg以降で明らかに減少したのは、STの供給源であるSSSの減少により、STの分解が生成を上回ったためであると示唆された。

約20 µgのPEに対してMWCNTを約0.020, 0.050, 0.100, 0.500, 1.000, 2.000 mg加えて、Py-GC/MSによる測定を行った。測定結果をFigure 5に示す。PEではPSよりも非常に多くの熱分解物が検出され、分析結果が複雑であったため、R.T. 約5–25分までに検出されたすべての熱分解物をTable 1に示した。R.T. 約5–25分以外の範囲ではピークが重なり合い、ピークを正確に同定できなかったため除外した。PEのみの結果では、おもに炭素数8–27の不飽和度が異なる鎖状炭化水素が検出された。炭素数8, 9においては末端アルケン、アルカン、炭素数10–15においては末端アルカジエン、末端アルケン、アルカン、炭素数16–27においては末端アルカジエン、末端アルケン、アルカン、アルケンのR.T. 順で検出された。PEのみの結果とMWCNT共存下における結果を比較すると、MWCNTの質量が約0.020 mgでは短鎖のアルケンの出現、MWCNTの質量が約0.050 mgではトルエンの出現、MWCNTの質量が約0.100 mgではキシレンといくつかのアルキルベンゼンの出現および長鎖末端アルカジエンの消失、MWCNTの質量が約0.500 mgではいくつかの2-アルキルトルエンの出現およびすべての末端アルカジエンの消失、MWCNTの質量が約1.000 mgではいくつかのアルキルベンゼンとアルケンの出現および長鎖のアルケンの消失、MWCNTの質量が約2.000 mgではいくつかのアルキルベンゼンの出現および長鎖の末端アルケンとアルカンの消失が確認された。これらの結果から、PEの場合、MWCNT共存下において末端アルカジエンおよび長鎖炭化水素が分解されやすいことが示された。また、通常の熱分解ではほとんど生成

Figure 5. Pyrograms of PE with MWCNT.

されないアルキルベンゼンおよび2-アルキルトルエンが検出された。これらの現象も、PSと同様にPEの熱分解物のMWCNT表面への吸着が原因として考えられる。PEの熱分解物である芳香環をもたない炭化水素においてもCNT上に吸着しうるとの報告がある¹⁸⁾。また、PSと同様にMWCNTの質量の増加に伴って熱分解物の組成変化が顕著になることが示された。

より詳細に分析結果を解析するためR.T. 10–15分を拡大した図をFigure 6に示した。この図から、異なる炭素数の熱分解物ごとに炭素数が同じ末端アルカジエン(◆), 末端アルケン(▼), アルカン(●), アルケン(▽), アルキルベンゼン(★), 2-アルキルトルエン(☆)のR.T. 順で熱分解物が検出されることが示された。また、R.T. 約5–25分までに検出されたすべての熱分解物のピーク

Table 1. The list of identified pyrolyzates in pyrograms of PE with MWCNT

Peak Notation	Compound name	Sample ^{a),b)}						
		a	b	c	d	e	f	g
C7	Toluene	—	—	○	○	○	○	○
	1-Octene	○	○	○	○	○	○	○
C8	Octane	○	○	○	○	○	○	○
	Ethylbenzene	—	—	—	—	—	○	○
	Xylene	—	—	—	○	○	○	○
C9	1-Nonene	○	○	○	○	○	○	○
	Nonane	○	○	○	○	○	○	○
	Nonene	—	—	—	—	—	○	○
	Propylbenzene	—	—	—	—	○	○	○
	2-Ethyltoluene	—	—	—	—	○	○	○
C10	1,9-Decadiene	○	○	○	○	—	—	—
	1-Decene	○	○	○	○	○	○	○
	Decane	○	○	○	○	○	○	○
	Decene	—	—	—	○	○	○	○
	Butylbenzene	—	—	—	—	○	○	○
	2-Propyltoluene	—	—	—	—	○	○	○
C11	1,10-Undecadiene	○	○	○	○	—	—	—
	1-Undecene	○	○	○	○	○	○	○
	Undecane	○	○	○	○	○	○	○
	Undecene	—	○	○	○	○	○	○
	Pentylbenzene	—	—	—	—	○	○	○
	2-Butyltoluene	—	—	—	—	○	○	○
C12	1,11-Dodecadiene	○	○	○	○	—	—	—
	1-Dodecene	○	○	○	○	○	○	○
	Dodecane	○	○	○	○	○	○	○
	Dodecene	—	○	○	○	○	○	○
	Hexylbenzene	—	—	—	—	○	○	○
	2-Pentyltoluene	—	—	—	—	○	○	○
C13	1,12-Tridecadiene	○	○	○	○	—	—	—
	1-Tridecene	○	○	○	○	○	○	○
	Tridecane	○	○	○	○	○	○	○
	Tridecene	—	○	○	○	○	○	○
	Heptylbenzene	—	—	—	—	○	○	○
	2-Hexyltoluene	—	—	—	—	○	○	○
C14	1,13-Tetradecadiene	○	○	○	○	—	—	—
	1-Tetradecene	○	○	○	○	○	○	○
	Tetradecane	○	○	○	○	○	○	○
	Tetradecene	—	○	○	○	○	○	○
	Octylbenzene	—	—	—	—	○	○	○
	2-Heptyltoluene	—	—	—	—	○	○	○
C15	1,14-Pentadecadiene	○	○	○	○	—	—	—
	1-Pentadecene	○	○	○	○	○	○	○
	Pentadecane	○	○	○	○	○	○	○
	Pentadecene	—	○	○	○	○	○	○
	Nonylbenzene	—	—	—	—	○	○	○
	2-Octyltoluene	—	—	—	—	○	○	○
C16	1,15-Hexadecadiene	○	○	○	○	—	—	—
	1-Hexadecene	○	○	○	○	○	○	○
	Hexadecane	○	○	○	○	○	○	○
	Hexadecene	○	○	○	○	○	○	○
	Decylbenzene	—	—	—	○	○	○	○
	2-Nonyltoluene	—	—	—	—	○	○	○

Continued on next page.

Continued.

Peak Notation	Compound name	Sample ^{a),b)}						
		a	b	c	d	e	f	g
C17	1,16-Heptadecadiene	○	○	○	○	—	—	—
	1-Heptadecene	○	○	○	○	○	○	○
	Heptadecane	○	○	○	○	○	○	○
	Heptadecene	○	○	○	○	○	○	—
	Undecylbenzene	—	—	—	○	○	○	○
	2-Decyltoluene	—	—	—	—	○	○	○
C18	1,17-Octadecadiene	○	○	○	○	—	—	—
	1-Octadecene	○	○	○	○	○	○	○
	Octadecane	○	○	○	○	○	○	○
	Octadecene	○	○	○	○	○	○	—
	Dodecylbenzene	—	—	—	—	—	○	○
	2-Undecyltoluene	—	—	—	—	—	○	○
C19	1,18-Nonadecadiene	○	○	○	○	—	—	—
	1-Nonadecene	○	○	○	○	○	○	○
	Nonadecane	○	○	○	○	○	○	○
	Nonadecene	○	○	○	○	○	○	—
	Tridecylbenzene	—	—	—	—	—	○	○
	2-Dodecyltoluene	—	—	—	—	—	○	○
C20	1,19-Icosadiene	○	○	○	○	—	—	—
	1-Icosene	○	○	○	○	○	○	—
	Icosane	○	○	○	○	○	○	○
	Icosene	○	○	○	○	○	○	—
	Tetradecylbenzene	—	—	—	—	—	○	○
	2-Tridecyltoluene	—	—	—	—	—	—	○
C21	1,20-Henicosadiene	○	○	○	○	—	—	—
	1-Henicosene	○	○	○	○	○	○	—
	Henicosane	○	○	○	○	○	○	○
	Henicosene	○	○	○	○	○	○	○
	Pentadecylbenzene	—	—	—	—	—	—	○
C22	1,21-Docosadiene	○	○	○	○	—	—	—
	1-Docosene	○	○	○	○	○	○	—
	Docosane	○	○	○	○	○	○	○
	Docosene	○	○	○	○	○	○	—
	Hexadecylbenzene	—	—	—	—	—	—	○
C23	1,22-Tricosadiene	○	○	○	○	—	—	—
	1-Tricosene	○	○	○	○	○	○	—
	Tricosane	○	○	○	○	○	○	○
	Tricosene	○	○	○	○	○	○	—
C24	1,23-Tetracosadiene	○	○	○	○	—	—	—
	1-Tetracosene	○	○	○	○	○	○	—
	Tetracosane	○	○	○	○	○	○	○
	Tetracosene	○	○	○	○	○	○	—
C25	1,24-Pentacosadiene	○	○	○	—	—	—	—
	1-Pentacosene	○	○	○	○	○	○	—
	Pentacosane	○	○	○	○	○	○	○
	Pentacosene	○	○	○	○	○	—	—
C26	1,25-Hexacosadiene	○	○	○	—	—	—	—
	1-Hexacosene	○	○	○	○	○	○	—
	Hexacosane	○	○	○	○	○	○	—
	Hexacosene	○	○	○	○	○	—	—

Continued on next column.

Continued.

Peak Notation	Compound name	Sample ^{a),b)}						
		a	b	c	d	e	f	g
C27	1,26-Heptacosadiene	○	○	○	—	—	—	—
	1-Heptacosene	○	○	○	○	○	○	—
	Heptacosane	○	○	○	○	○	○	—
	Heptacosene	○	○	○	○	○	—	—

a) a: PE 20 µg, b: PE 19 µg, MWCNT 0.020 mg, c: PE 18 µg, MWCNT 0.047 mg, d: PE 18 µg, MWCNT 0.104 mg, e: PE 19 µg, MWCNT 0.500 mg, f: PE 19 µg, MWCNT 1.004 mg, g: PE 21 µg, MWCNT 2.006 mg. b) —: not detected or not identified from mass spectrum.

面積値の総和およびそれぞれの熱分解物のピーク面積値から、末端アルカジエン、末端アルケン、アルカン、アルケン、アルキルベンゼンと2-アルキルトルエンを合わせた芳香族化合物のピーク面積値の割合を算出し、Table 2 に示した。この表から、MWCNT の質量の増加に伴って末端アルカジエンおよび末端アルケンの減少、芳香族化合物の増加が示された。アルカンにおいてはMWCNT の質量が約 0.020–0.100 mg の間で増加し、約 0.500 mg 以降で減少することが示された。また、アルケンにおいてはMWCNT の質量が約 2.000 mg で初めて減少に転じた。これらの結果から、MWCNT の質量が約 0.020–0.100 mg では末端アルカジエンや末端アルケンの分解によるアルカンの生成が優勢であり、MWCNT の質量が約 0.500, 1.000 mg でアルカンの分解が生成を上回り、最後に末端以外のアルケンの分解が優勢になると考えられる。末端アルカジエンや末端アルケンが末端以外のアルケンよりも分解されやすいのは、末端二重結合のほうに二重結合付近の立体的な障害が少なく、MWCNT 表面に吸着されやすいためであると推測した。また、PE の通常の熱分解において、芳香族化合物はPE から生じた熱分解物の二次的な反応により生成するという報告がなされている^{19)~22)}。MWCNT 共存下ではPE から生じた熱分解物のMWCNT 表面での吸着により、通常の熱分解よりも長く熱分解炉内に留まることになるために、二次的な反応が起こりやすいと推測した。

ここまでの結果から、PS および PE の二種類の高分子材料に共通して、共存させる MWCNT の質量の増加に伴い熱分解物の組成変化が顕著になることが示された。また、PS および PE に共通して MWCNT 共存下において末端二重結合を有する熱分解物はさらに分解されやすいことが示された。

3.3 Py-GC/MS による炭素同素体が高分子材料の熱分解に与える影響の観察

約 20 µg の PS に対して種々の炭素同素体を約 2 mg 加えて、Py-GC/MS による測定を行った。測定結果を Figure 7 に示す。PS のみの結果と比較して、すべての炭

Figure 6. Pyrograms of PE with MWCNT zooming from R.T. 10 min to 15 min. Symbols indicate the class of pyrolyzates: ◆, Terminal alkadiene; ▼, Terminal alkene; ●, Alkane; ▽, Alkene; ★, Alkylbenzene; ☆, 2-Alkyltoluene.

Table 2. Peak area ratio of pyrolyzates in pyrograms of PE with MWCNT

	Peak area ratio (%) ^{a)}						
	a	b	c	d	e	f	g
Terminal alkadienes	15.2	12.2	11.0	7.1	0.0	0.0	0.0
Terminal alkenes	61.0	61.9	60.0	52.6	45.3	40.3	30.2
Alkanes	22.8	24.4	26.7	36.0	41.8	33.3	29.0
Alkenes	1.0	1.5	1.9	3.1	4.6	5.3	5.1
Aromatics	0.0	0.0	0.4	1.1	8.3	21.1	35.8

^{a)} a: PE 20 µg, b: PE 19 µg, MWCNT 0.020 mg, c: PE 18 µg, MWCNT 0.047 mg, d: PE 18 µg, MWCNT 0.104 mg, e: PE 19 µg, MWCNT 0.500 mg, f: PE 19 µg, MWCNT 1.004 mg, g: PE 21 µg, MWCNT 2.006 mg.

Figure 7. Pyrograms of PS with carbon allotropes.

素同素体共存下において SSS, SS のピーク強度の減少, および α S, EB, T のピーク強度の増加といった一定の傾向が確認された。この結果からチューブ構造の有無にかかわらず, 炭素同素体が高分子材料の熱分解に与える影響がほとんど変わらないことが示された。また, この結果から高分子材料の熱分解物の組成変化は連続した sp^2 混成軌道を有するグラフェン面に起因することが示唆された。炭素同素体のグラフェン面に高分子材料の熱分解物が吸着された際に, 熱分解物に変化が生じ, 熱分解物組成が変化すると考えられる。しかしながら, ST においてはピーク強度の減少, 増加などの一定の傾向は確認されなかった。また, IPB においても, MWCNT および CB 共存下にてピーク強度がわずかに増加したが, SWCNT および GNP 共存下ではほとんど変化がなかった。これらの結果から, 同量の炭素同素体であっても試料の熱分解に与える影響の大きさが異なることが示された。この原因としては, 3.2 節において

Figure 8. Pyrograms of PE with carbon allotropes.

MWCNTの質量つまり熱分解物が吸着されうる表面積の増加に伴って熱分解物組成の変化が顕著になったのと同様に、熱分解物が吸着されると考えられるグラフェン面の表面積が、炭素同素体ごとに異なるためであると推測される。

約 20 µg の PE に対して種々の炭素同素体を約 2 mg 加えて、Py-GC/MS による測定を行った。測定結果を Figure 8 に示す。また、R.T. 約 5–25 分までに検出されたすべての熱分解物を Table 3 に示した。さらに、R.T. 約 5–25 分までに検出されたすべての熱分解物のピーク面積値の総和およびそれぞれの熱分解物のピーク面積値から、末端アルカジエン、末端アルケン、アルカン、アルケン、アルキルベンゼンと 2-アルキルトルエンを合わせた芳香族化合物のピーク面積値の割合を算出し、Table 4 に示した。Table 3 から PE のみの結果と比較して、すべての炭素同素体共存下において長鎖末端アルカ

Table 3. The list of identified pyrolyzates in pyrograms of PE with carbon allotropes

Peak Notation	Compound name	Sample ^{a),b)}				
		a	b	c	d	e
C7	Toluene	—	○	○	○	○
	1-Octene	○	○	○	○	○
	Octane	○	○	○	○	○
	Ethylbenzene	—	○	○	○	○
C8	Xylene	—	○	○	○	○
	1-Nonene	○	○	○	○	○
	Nonane	○	○	○	○	○
	Nonene	—	—	○	○	○
C9	Propylbenzene	—	○	○	○	○
	2-Ethyltoluene	—	○	○	○	○
C10	1,9-Decadiene	○	—	—	—	—
	1-Decene	○	○	○	○	○
	Decane	○	○	○	○	○
	Decene	—	○	○	○	○
	Butylbenzene	—	○	○	○	○
	2-Propyltoluene	—	○	○	○	○
C11	1,10-Undecadiene	○	—	—	—	—
	1-Undecene	○	○	○	○	○
	Undecane	○	○	○	○	○
	Undecene	—	○	○	○	○
	Pentylbenzene	—	○	○	○	○
	2-Butyltoluene	—	○	○	○	○
C12	1,11-Dodecadiene	○	—	—	○	—
	1-Dodecene	○	○	○	○	○
	Dodecane	○	○	○	○	○
	Dodecene	—	○	○	○	○
	Hexylbenzene	—	○	○	○	○
	2-Pentyltoluene	—	○	○	○	○
C13	1,12-Tridecadiene	○	—	—	○	—
	1-Tridecene	○	○	○	○	○
	Tridecane	○	○	○	○	○
	Tridecene	—	○	○	○	○
	Heptylbenzene	—	○	○	○	○
	2-Hexyltoluene	—	○	○	○	○
C14	1,13-Tetradecadiene	○	—	—	○	—
	1-Tetradecene	○	○	○	○	○
	Tetradecane	○	○	○	○	○
	Tetradecene	—	○	○	○	○
	Octylbenzene	—	○	○	○	○
	2-Heptyltoluene	—	○	○	○	○
C15	1,14-Pentadecadiene	○	—	—	○	—
	1-Pentadecene	○	○	○	○	○
	Pentadecane	○	○	○	○	○
	Pentadecene	—	○	○	○	○
	Nonylbenzene	—	○	○	○	○
	2-Octyltoluene	—	○	○	○	○
C16	1,15-Hexadecadiene	○	—	—	○	—
	1-Hexadecene	○	○	○	○	○
	Hexadecane	○	○	○	○	○
	Hexadecene	○	○	○	○	○
	Decylbenzene	—	○	○	○	○
	2-Nonyltoluene	—	○	○	○	○

Continued on next page.

Continued.

Peak Notation	Compound name	Sample ^{a),b)}				
		a	b	c	d	e
C17	1,16-Heptadecadiene	○	—	—	○	—
	1-Heptadecene	○	○	○	○	○
	Heptadecane	○	○	○	○	○
	Heptadecene	○	○	—	○	—
	Undecylbenzene	—	○	○	○	○
	2-Decyltoluene	—	○	○	○	○
C18	1,17-Octadecadiene	○	—	—	○	—
	1-Octadecene	○	○	○	○	○
	Octadecane	○	○	○	○	○
	Octadecene	○	—	—	○	—
	Dodecylbenzene	—	○	○	○	○
	2-Undecyltoluene	—	○	○	○	○
C19	1,18-Nonadecadiene	○	—	—	—	—
	1-Nonadecene	○	—	○	○	○
	Nonadecane	○	○	○	○	○
	Nonadecene	○	—	—	○	—
	Tridecylbenzene	—	○	○	○	○
	2-Dodecyltoluene	—	○	○	—	○
C20	1,19-Icosadiene	○	—	—	—	—
	1-Icosene	○	—	—	○	○
	Icosane	○	○	○	○	○
	Icosene	○	—	—	○	—
	Tetradecylbenzene	—	—	○	—	○
	2-Tridecyltoluene	—	—	○	—	—
C21	1,20-Henicosadiene	○	—	—	—	—
	1-Henicosene	○	—	—	○	○
	Henicosane	○	—	○	○	○
	Henicosene	○	—	—	○	—
	Pentadecylbenzene	—	—	○	—	○
C22	1,21-Docosadiene	○	—	—	—	—
	1-Docosene	○	—	—	○	—
	Docosane	○	—	○	○	○
	Docosene	○	—	—	○	—
	Hexadecylbenzene	—	—	○	—	○
C23	1,22-Tricosadiene	○	—	—	—	—
	1-Tricosene	○	—	—	○	—
	Tricosane	○	—	○	○	○
	Tricosene	○	—	—	○	—
C24	1,23-Tetracosadiene	○	—	—	—	—
	1-Tetracosene	○	—	—	○	—
	Tetracosane	○	—	○	○	○
	Tetracosene	○	—	—	○	—
C25	1,24-Pentacosadiene	○	—	—	—	—
	1-Pentacosene	○	—	—	○	—
	Pentacosane	○	—	○	○	—
	Pentacosene	○	—	—	○	—
C26	1,25-Hexacosadiene	○	—	—	—	—
	1-Hexacosene	○	—	—	○	—
	Hexacosane	○	—	—	○	—
	Hexacosene	○	—	—	○	—

Continued on next column.

Continued.

Peak Notation	Compound name	Sample ^{a),b)}				
		a	b	c	d	e
C27	1,26-Heptacosadiene	○	—	—	—	—
	1-Heptacosene	○	—	—	○	—
	Heptacosane	○	—	—	○	—
	Heptacosene	○	—	—	○	—

^{a)} a: PE 20 µg, b: PE 19 µg, SWCNT 2.003 mg, c: PE 21 µg, MWCNT 2.006 mg, d: PE 20 µg, GNP 2.009 mg, e: PE 18 µg, MWCNT 2.007 mg. ^{b)} —: not detected or not identified from mass spectrum.

Table 4. Peak area ratio of pyrolyzates in pyrograms of PE with carbon allotropes

	Peak area ratio (%) ^{a)}				
	a	b	c	d	e
Terminal alkadienes	15.2	0.0	0.0	2.4	0.0
Terminal alkenes	61.0	39.5	30.2	42.1	26.8
Alkanes	22.8	29.4	29.0	40.9	41.0
Alkenes	1.0	4.7	5.1	5.1	4.5
Aromatics	0.0	26.4	35.8	9.5	27.7

^{a)} a: PE 20 µg, b: PE 19 µg, SWCNT 2.003 mg, c: PE 21 µg, MWCNT 2.006 mg, d: PE 20 µg, GNP 2.009 mg, e: PE 18 µg, MWCNT 2.007 mg.

ジエンの消失, アルケン, アルキルベンゼンおよび2-アルキルトルエンの出現といった一定の傾向が確認された。この結果から, 3.2 節の結果と同様に炭素同素体共存下では長鎖かつ末端二重結合を有する化合物が最も分解されやすいと示された。また, アルケンや芳香族化合物の生成が促進されることも示された。これらの現象も, PS と同様に熱分解物が炭素同素体のグラフェン面に吸着されることが原因として考えられる。また, Table 4 からそれぞれの炭素同素体共存下における熱分解物の種類別のピーク面積値割合を比べると, それぞれのピーク面積値割合が異なることが確認された。これらの結果も PS と同様に, それぞれの炭素同素体の熱分解物を吸着しうるグラフェン面の表面積の大きさによるものであると考えられる。

ここまでの結果から, PS および PE ともにすべての炭素同素体共存下にて同様な熱分解物の組成変化が確認された。また, 共存する炭素同素体によって熱分解物の組成変化の程度が異なるのは, 熱分解物を吸着しうるグラフェン面の表面積の違いによるものであると推測した。

4 結 言

MWCNT 共存下において, MWCNT の質量の増加に伴い PS および PE に共通して, 熱分解物の組成変化が顕著になることが示された。また, MWCNT, SWCNT, GNP, CB 共存下での測定結果を比較すると, PS および

PE ともにすべての炭素同素体共存下で同様な熱分解物の組成変化が確認された。これらの現象は、炭素同素体が有するグラフェン面に試料の熱分解物が瞬間的に吸着されるためであると考えられる。

謝 辞 本研究はJSPS 科研費25282076, 科研費26282070の助成を受けたものです。また、明治大学2017年度新領域創成型研究・若手研究の助成を受けたものです。

文 献

- 1) S. Tsuge, H. Ohtani, and C. Watanabe, "Pyrolysis-GC/MS Data Book of Synthetic Polymers-Pyrograms Thermograms and MS of Pyrolyzates", Elsevier, Amsterdam (2011).
- 2) T. Nonobe, H. Ohtani, T. Usami, T. Mori, H. Fukumori, Y. Hirata, and S. Tsuge, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **33**, 121 (1995).
- 3) Y. Ito, H. Ogasawara, Y. Ishida, H. Ohtani, and S. Tsuge, *Polym. J.*, **28**, 1090 (1996).
- 4) K. Oba, Y. Ishida, Y. Ito, H. Ohtani, and S. Tsuge, *Macromolecules*, **33**, 8173 (2000).
- 5) H. Ohtani, K. Takeuchi, Y. Iiguni, A. Kaneko, M. Kiura, and H. Momose, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **124**, 677 (2017).
- 6) F. Shadkani and R. Helleur, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **89**, 2 (2010).
- 7) A. Hosaka, C. Watanabe, N. Teramae, and H. Ohtani, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **106**, 160 (2014).
- 8) K. Takeuchi, H. Aoi, and H. Ohtani, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **113**, 22 (2015).
- 9) Y. Nagai, Y. Kamiya, and T. Honda, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **122**, 422 (2016).
- 10) M. S. Z. M. Desa, A. Hassan, A. Arsad, R. Arjmandi, and N. N. B. Mohammad, *J. Appl. Polym. Sci.*, **133**, 44344 (2016).
- 11) N. Lotti, A. Munari, M. Gigli, M. Gazzano, V. Tsanakis, D. N. Bikiaris, and G. Z. Papageorgiou, *Polymer*, **103**, 288 (2016).
- 12) T. J. Yoo, E. Hwang, and Y. G. Jeong, *Compos. Part A: Applied Science and Manufacturing*, **91**, 77 (2016).
- 13) K. Chrissafis, E. Pavlidou, E. Vouvoudi, and D. Bikiaris, *Thermochim. Acta*, **583**, 15 (2014).
- 14) Z. Terzopoulou, D. N. Bikiaris, K. S. Triantafyllidis, G. Potsi, D. Gournis, G. Z. Papageorgiou, and P. Rudolf, *Thermochim. Acta*, **642**, 67 (2016).
- 15) M. Remanan, M. Kannan, R. S. Rao, S. Bhowmik, L. Varshney, M. Abraham, and K. Jayanarayanan, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, **27**, 1649 (2017).
- 16) Z. Terzopoulou, D. Patsiaoura, D. G. Papageorgiou, E. Pavlidou, K. Chrissafis, L. Tzounis, G. Z. Papageorgiou, and D. N. Bikiaris, *Thermochim. Acta*, **656**, 59 (2017).
- 17) S. Tsuge, H. Ohtani, H. Matsubara, and M. Ohsawa, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **11**, 181 (1987).
- 18) J. J. Cannon, T. J. H. Vlught, D. Dubbeldam, S. Maruyama, and J. Shiomi, *J. Phys. Chem. B*, **116**, 9812 (2012).
- 19) R. W. J. Westerhout, J. A. M. Kuipers, and W. P. M. van Swaaij, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 841 (1998).
- 20) H. Richter and J. B. Howard, *Prog. Energy Combust. Sci.*, **26**, 565 (2000).
- 21) J. F. Mastral, C. Berruoco, and J. Ceamanos, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **79**, 313 (2007).
- 22) S. E. Levine and L. J. Broadbelt, *Polym. Degrad. Stab.*, **94**, 810 (2009).

[Original Papers]

Analysis of the Effects of Carbon Allotropes on the Pyrolysis of Polymers by Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry

Yoshitaka NAGAI^{*1}, Yoshimi KAMIYA^{*2}, and Takayuki HONDA^{*3}

^{*1}Graduate School of Science and Technology, Meiji University (1-1-1 Higashimita, Tama-ku, Kawasaki 214-8571, Japan)

^{*2}Center for Cultural Resource Studies, Kanazawa University (Kakuma-machi, Kanazawa 920-1192, Japan)

^{*3}School of Science and Technology, Meiji University (1-1-1 Higashimita, Tama-ku, Kawasaki 214-8571, Japan)

In this paper, the effects of various carbon allotropes on the pyrolysis of two polymers, polystyrene (PS) and polyethylene (PE), was measured by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry (Py-GC/MS) and the results were compared with the results for samples without carbon allotropes. For both PS and PE, as the mass of added multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) increased, the change in the composition of pyrolysis products became more conspicuous. Furthermore, the compositional changes of pyrolyzates from PS and PE showed the same tendency for all investigated carbon allotropes (MWCNT, single-walled carbon nanotubes, graphene nanoplatelets and carbon black).

KEY WORDS Py-GC/MS / Analytical Pyrolysis / Carbon Nanotube / Graphene / Carbon Black /

(Received December 20, 2017; Accepted February 15, 2018; Advance Publication April 10, 2018) [*Kobunshi Ronbunshu*, **75**, 280—289 (2018)]

©2018, The Society of Polymer Science, Japan