ガスクロマトグラフィーによる高分子分析

(昭和39年12月22日受理)

益子 洋一郎*・越 膳 昭**・仲 尾 敦***

天然および合成高分子物質は蒸気圧が低いので通常のガスクロマトグラフ分析法の対象とならないが、それらを熱分解すれば各高分子物質に特有の分解生成物がえられるので、生成物のクロマトグラムからもとの高分子物質の同定が可能である。

著者らはフィラメント状電気抵抗体をコイルに巻き、その中に試料数 mg をおき、電熱によりこれを熱分解してクロマトグラムをえる方法により、約 30 種の試料について実験を行なった。その結果、各高分子物質に特有のクロマトグラムがえられ、この方法により同定が可能であることがわかった。さらにこれらのデータより未知物質の検索を容易にするために、クロマトグラムのピークを大きさの順に3つ選んで表示する方法を案出した。

1 緒 言

ガスクロマトグラフィーにおいては試料をガス状にし、これをキャリヤガスにより分離管を通してクロマトグラフィーを行なわせるので、実験温度において蒸気圧の小さい高分子量物質や高分子物質をその測定対象とすることができない。しかしながら、これらの物質を適当な方法によって分解し、低分子量の分解生成物をうれば、ガスクロマトグラフ分析法の対象となしうる。

著者らは各種高分子物質を不活性キャリヤガス中で熱分解して、発生するガス体をガスクロマトグラフにより分析し、えられる個々の分解生成物の定性は行わずに、クロマトグラム全体の形(以下パターンという)からもとの高分子が何であるかを同定する方法を研究した。この方法はあたかも高分子の種類とその赤外吸収スペクトルが1対1の対応を示し、特定の高分子物質はつねに特定の赤外スペクトルをもつことと似た関係にある。

このような方法が高分子分析に応用可能であるためには、

- (i) 高分子物質の種類とクロマトグラム・パターンが1対1の対応を示すこと
- (ii) 一定の実験条件でクロマトグラム・パターンに再現性が保証されること、

が必要である。

以下のべるようにこれらの点を種々検討した結果、

- (i) 高分子物質の種類が異なればパターンが異なり、
- (ii) パターンの再現性は良好で、
- (iii) 必要試料量は数 mg~10 数 mg の少量で十分であり、
- (iv) 試料の前処理は不要で、
- (v) 測定時間はおおむね5分以内で

確実に高分子分析ができることがわかった。さらに、

(vi) 実験条件を適当に定め、各高分子物質について標準パターンあるいはコードを作成しておけば、分析は簡単に行なわれる、など種々の点で赤外吸収スペクトル法よりすぐれた特徴を有していることがわかった。

このような方法は諸外国においても最近行なわれているが¹⁾、特定の高分子物質の分解温度と生成物の関係、あるいは分解生成物の分析による分解機構の解明のための研究が多く、また各種高

分子物質の熱分解パターンの報告はあるが²⁾、同定のための検索まで考察したものはない。著者らの研究はこの方面でわが国ではもっとも初期のものであり、また上記の (vi) に特徴を有していると考ええる。

2 実 験

2-1 装置および試料導入法

高分子分析に必要な装置は試料熱分解装置だけである。試料の熱分解には、これをガスクロマトグラフの流路系外で行なう方法と、系内で行なう方法があるが³⁾、前者は熱分解に要する時間がかかり、また熱分解生成物の採取の手間とその際の誤差の導入等により良好な方法とはいえない。後者の方法には本報告に用いたようなフィラメント状電気抵抗体を使用する方法と、加熱炉中に試料を急速に導入する方法があるが、実験法として後者は正確な熱分解が行なえるが、装置が簡単ではない。

図1 熱分解装置

A: キャリヤガス, B: シリコーンゴム, C: ニクロム線, D: 分離管

- 1) S. G. Perry, *J. of Gas Chromatog.* 2, 54 (1964) はこの方面の研究の最近の総説
- 2) B. C. Cox, B. Ellis, *Anal. Chem.* 36, 90 (1964); B. Groten, *ibid.* 36, 1206 (1964) は最近の研究である。
- 3) 益子, 日本化学会編, 続実験化学講座V, ガスクロマトグラフィー, 熱分解分析, 丸善 (1965) p. 429.

* Yo-ichiro MASHIKO 工業技術院東京工業試験所: 東京都渋谷区本町。

** Akira ECHIZEN 横浜税関: 神奈川県横浜市中区海岸通り。

*** Atsushi NAKAO 東京税関: 東京都千代田区内幸町。

著者らは実験の簡便さから図1に示した装置を用いた。これは島津製作所製ガスクロマトグラフ GC 2 A の試料導入部のシリコンゴムを通して、300 W 用ニクロム線 5 cm、または径 0.5 mm の白金線 10 cm をコイル状に巻いたものを銅線に接続して装着したものである。これを 2 V 蓄電池に接続し、通電は試料導入とともに混入した空気をキャリアガスで完全に追い出してから行なった。

試料はコイル内に入る程度の大きさの粒状とし、1 粒あるいは数粒をえらび、これをピンセットによりコイル上におく。図1には省略したが、ピンセットはコイルの周囲をかこむ壁にあげられた丸穴より入れる。多くの粒を入れるときは両端に大きい粒をつめてふたとした。

2・2 分解温度

熱分解法において分解温度は分解機構の重要な因子となる。通常数 100°C が適当であり、余り低温であると分解が不完全で、また試料の熱容量の関係で瞬間的な分解が起こらず、2 次反応の生成などのおそれがあり、また余り高温であると低分子量物質の生成が多くなり、各高分子特有の分解生成物がえられない。本報告ではこれを 400°C に定めた。図2は熱分解

図2 コイル温度上昇曲線

○：空気中，×：ヘリウム気流中

装置のコイル内に薄い磁製碍子で保護した熱電対を挿入して、コイル内の温度を測定した結果であるが、図示したように熱伝導度の大きいヘリウム気流中では、空気中の場合にくらべて同一の電流を通じても上昇温度が低い。しかしながら、空気中では一定温度 700°C になるのに約 40 秒間要するのに対し、ヘリウム気流中では 450°C になるのに約半分の 20 秒である。

2・3 分解時間

図3にフィラメント抵抗体への通電時間のクロマトグラムへ及ぼす影響を示す。試料量は任意にえらんだが大差はない。これはポリビニルブチラールの熱分解パターンである。このように通電時間の大小にかかわらずパターンが一定であることは、試料の実際の分解温度は比較的低く数秒間で完全に分解しているためか、

図3 分解時間のクロマトグラムへの影響(ポリビニルブチラール)

あるいは試料が直接コイルにふれているため、熱電対で測定した場合よりも試料は実際には早く高温になって分解するためと思われる。図は省略するが、クロルスルホン化ポリエチレンについても分解時間の影響を調べて同様の結果をえた。

2・4 再現性

以上の条件でクロマトグラム・パターンの再現性をブタジエン-アクリロニトリル共重合体およびアクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体について検討した。図4に前者についての結果を示す。このようにパターンの再現性は試料量の大小にかかわらず非常に良好である。ただし試料量が異なればパターンが相似的にかわることは、あたかも赤外吸収スペクトルにおいて、高分子フィルムの厚さによって同一の吸収帯に大小があるのと全く同様である。

なお、熱分解の際不揮発性の樹脂状生成物がガスクロマトグラフの流路を汚染するおそれがあるが、本報告での実験ではその影響は顕著には認められなかった。本報の実験では熱分解後コイル内に試料が残存することはほとんどなかったが、残存する場合は空気中で加熱燃焼すれば取除くことができる。またコイルから脱落するものは試料導入部に付属している液体試料用の皿にたまるので実験上問題とならない。さらに、多くの市販高分子物には各種無機物が混合されているが、これらの影響も認められなかった。

以上の検討により、本報告に使用した熱分解装置およびガスク

図4 クロマトグラムの再現性
(ブタジエンアクリロニトリル共重合物)

ロマトグラフの実験条件をまとめると下記の通りである。

試料量	3~10 mg
熱分解時間	10 sec
熱分解温度	400°C
キャリアガス	ヘリウム 35 ml/min
分離管および充填物	銅 (4.5 mm×3 m) ポリエチレングリ コール 25 wt%/Shimalite (30~60 メッシュ)
分離管温度	160°C
記録紙送り速度	10 mm/min

2.5 応用例

図 5, 6, 7 に応用例を示す。図よりわかるように、高分子物質はそれぞれ特有な熱分解パターンを示すことがわかった。

図5 合成高分子および共重合体の熱分解クロマトグラム
(ピーク上の数字は出現時間(分)を示す)

3 データ整理とコード

以上の方法によって各種の高分子物質について多くのパターンを得た。これを整理保存しておけば、未知試料の場合に同一条件でのパターンを比較することにより直ちに同定が行なえるわけであるが、数多くのパターンからの検索を容易にするためには当然パターンを構成するピーク位置に注目することが考えられる。これは赤外吸収スペクトルで行なわれている最大吸収の波数値をパンチ・カードにパンチする方法に相当する。

ここではさらに検索を簡単にするため、パターン中から高さの順に三つのピークをえらんで 1, 2, 3 とし、それらの横軸上のピーク位置を 1 分毎に目盛った区分の欄内に配列する方法をとった。すなわち一番高いピークが 45 秒で現われれば第 1 の 0 分の

欄に 1 と記入し、2 番目のピーク位置が 2 分半であれば第 3 の 2 分の欄に 2 と記入し、同様に 3 番目のピーク位置を相当した欄に 3 と記入する方法である。

表 1~4 に示すように各種物質についてのデータを記入する。これにより未知物質の熱分解生成物のクロマトグラムよりピークを高い順に三つえらび、そのピーク位置から表中よりそれが何であるかを迅速に推定できる。

この方式のコードでは異なった物質が同一のコードを与える可能性があるが、コードのみならず、さらにパターンの形状を比較すれば同定は完全となる。本報告の場合同一のコードを与える物質がきわ

表 1

合成高分子	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ポリエチレン	1	2,3								
クロロスルホン化ポリエチレン(Hyparon)	1	3	2							
ポリプロピレン	1	3,2								
ポリスチレン		2	3			1				
ポリ塩化ビニル		2	3	1						
ポリビニルアルコール		1,3	2							
ポリアクリル酸エステル	3	2	1							
ポリメタクリル酸メチル		2	1							
ポリアセタール		2	1							
ポリビニルブチラール		1,2	3							
ポリエチレンテレフタレート(Mylar)	1	2	3							
ポリウレタン(Texin 280)	1	2			3					
ポリウレタン(Genthan S)	1	3			2					

表 2

共重合物	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ブタジエン-メタクリル酸メチル(Butakon MI-50)	3	2	1							
ブタジエン-アクリロニトリル	3	1	2							
ブタジエン-スチレン(Hycar 2057 C)	3	1				2				
スチレン-アクリロニトリル		3	2			1				
メタクリル酸メチル-メチルスチレン(Bavick 11 HT)		3	1				2			
アクリル酸エチル-2-クロルエチルビニルエーテル(Hycar 4021)	1	2	3							
アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン(Krarastic resin)		3	2			1				
ポリ塩化ビニル-ポリ酢酸ビニル	1		2							

(3)*

* 3 のピークが 10 分以後に出現することを示す。

図6 天然および合成ゴムの熱分解クロマトグラム
(ピーク上の数字は出現時間(分)を示す)

図7 樹脂および繊維の熱分解クロマトグラム
(ピーク上の数字は出現時間(分)を示す)

表 3

天然および合成ゴム	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
生 ゴ ム	2	1			3					
ポリイソブレン	2	1			3					
ポリイソブチレン (Oppanol B 200)	2	1,3								
ポリクロロブレン (Neopren GR-1)	1	2,3								
シリコンゴム		3,1,2								
ポリアルキレンスルフィ ド (Thiokol FA)	1	2			3					

表 4

樹脂および繊維	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
クマロン-インデン	2							3		(1)*
フェノール-ホルム アルデヒド	1	2,3								
セ ラ ッ ク	1	2								
酢酸酪酸セルロース	1,3	2								
アセテートレーヨン	1	2		3						
ビスコースレーヨン	1	2	3							
ポリアクリロニトリ ル (Orlon)	2	1	3							
ポリエステル (Dacron)	1	2	3							
ポリアミド(Nylon)	1	2								

* 1のピークが10分以後に出現することを示す。

めて少ないことは本法が有効な方法であることを示す。なお、生ゴムとポリイソブレンが同一のコードを与えていることは、それらの分子構造より考えて当然であり興味深い。

なお図は省略したが、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体である Krarastic resin のパターンは 5, 2, 1 の欄にピークをもつ(表2)が、構成要素であるポリスチレン、アクリロニトリルがそれぞれ 5, 1 の欄に最大ピークを有する(表1, 表4)ことは、本法が共重合物の重合比決定にも有効であることを示唆している。

4 結 言

本報告の熱分解クロマトグラム・パターンは分解温度、加熱速度および時間、キャリアーガスの種類および流速、分離管充填物、その他熱分解装置、ガスクロマトグラフの構造等の因子により左右され、赤外吸収スペクトルのように普遍性のある情報ではない。しかしながら、同一の装置、同一の条件では必要試料量が少なく、短時間で再現性よいデータがえられ、高分子分析法としてきわめて良好な方法であることがわかった。

(昭和 37 年, 日本化学会第 15 年会講演, The Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy 講演 (1963))

終りに本研究に助言を戴いた当所富田 弘, 竹田 一郎両技官に謝意を表する。