必要になると思われる。

5.2 毛管凝縮

テフロン毛管の代りに、ステンレス製、内径 0.1 mm、長さ 30 cm のものを使用すると、昇温過程で安定な試料量-温度曲線は描かれなかった。この原因は曲線の形より考えて、毛管凝縮により毛管内に液体を生じ、それが沸点以下の温度で流出してきたためと考えられる。

テフロンは多くの有機液体との親和性が小さいので、凝縮の核となりにくく、また加熱部は毛管部分の熱容量を小とし、この部分は試料容器より少し高温になった状態で昇温するようにしたので、テフロン毛管を使用した場合は常に安定な試料量-温度曲線

が得られた。

6 結 言

ガス発生分析を応用し、微量試料の沸点を測定する方法につき検討を加えた。その結果、この方法で 5 μ l 程度の微量試料で $\pm 2^\circ\text{C}$ の精度で沸点を測定できることが分った。本法で測定精度をさらに上げることができれば、検出器の感度は十分なのでこれより微量の試料でも沸点測定が可能になると思われる。

終りに種々御討論いただいた当所益子洋一郎第二部長、佐々木和子技官に感謝いたします。

アクリロニトリル-スチレン共重合体の熱分解ガスクロマトグラフィー におよぼす熱分解装置の構造と試料形態の影響

(昭和 43 年 6 月 8 日 受理)

柘 植 新・奥 本 忠 興・武 内 次 夫^{*1}

熱分解ガスクロマトグラフィーには、加熱炉型かあるいは、フィラメント型の分解装置が一般によく用いられる。これまでに、いろいろな角度からそれぞれの長所と短所に関する報告が見られるが、いずれも多くの問題点を残している。本報では、前者の加熱炉型の装置を用いて、高分子化合物の熱分解のさい有害となる二次反応を抑制し、再現性のよい結果を得るための基礎的な知見を、アクリロニトリル-スチレン共重合体の試料について得られた結果をもとにして報告する。市販の熱分解装置では、熱容量の大きい試料ホルダーにかなり問題があり、これを熱容量の極めて小さいものに改良し、試料はできる限り薄いフィルム状にして熱分解を行なったところ、二次反応がかなり抑制された再現性のよいパイログラムを得ることができた。

1 緒 言

熱分解ガスクロマトグラフィーによる高分子化合物の研究に関する報告は近年かなり多くみられるようになった。しかしながら熱分解の場合には、マススペクトルの高真空中でのエネルギーを一定に規制した衝撃電子による場合よりも、かなり複雑なフラグメンテーションが起り、分解生成物をもとの構造と対応させることは困難なことが多い。すなわち熱分解では化合物の熱エネルギーによる一次開裂によって生じたラジカルやフラグメント相互での一連の二次反応が引き続いて起り、最終生成物はもとの化合物の構造との対応性が悪くなる。

この点を改良するために熱分解についていろいろな角度から研究がなされている¹⁻⁷⁾。

Barlow ら⁸⁾ は、ポリメタクリル酸メチルをフィラメント法に

より熱分解した場合の熱分解速度は試料フィルムの厚さ 225 Å 以下ではほとんど変化しないが、厚くなると分解速度が低下することを報告している。Jones ら⁹⁾ もフィラメント法を用いてポリスチレンを熱分解した場合、試料量をミクログラムのオーダーに下げると得られるパイログラム上の二次分解生成物のピークが非常に減少することを報告している。これらの報告は試料の形状については厚いフィルムおよびペレットの小片などでは試料中に温度勾配を生ずるので、均一でしかも瞬間的な分解を行なうにはできるだけ薄いフィルム状のものとし、試料量はガスクロマトグラフの感度の許す限り少量であることが望ましいことを物語っている。装置の面からは試料を瞬間的に目的とする熱分解温度まで上昇させるため、理想的には温度-時間の関係がク形波状に変化することが望まれる。この観点からいろいろなパルスの加熱法が研究されているが^{1,2)}、熱容量、試料設置など多くの未解決の問題が残され、まだ広く応用されるに至っていない。

この他一次分解生成物の二次反応を抑制するためには、一般に不活性キャリアーガス（ヘリウム、窒素、アルゴン等）を流しながら分解を行ない、分解生成物を連続的に分離カラムで分離して検出することが行なわれている。この場合でも、キャリアーガスの流速が分解に影響を与えることも考えなければならないが、キャリアーガスの流速は分離カラムの長さ、担体の粒子の大きさ、温度、キャリアーガスの種類などの諸条件から適用範囲はかなり規制される。

本報では現在最も広く用いられている、加熱炉型の分解装置と

*1 Shin TSUGE, Tadaaki OKUMOTO, Tsugio TAKEUCHI
名古屋大学工学部合成化学科：名古屋市千種区不老町。

1) R. L. Levy, *J. Gas Chromatog.*, 5, 107 (1967).

2) D. A. Vassallo, *Anal. Chem.*, 33, 1823 (1961).

3) A. Barlow, R. S. Lehle, J. C. Robb, *Makromol. Chem.*, 54, 230 (1962).

4) R. S. Lehle, J. C. Robb, *Nature*, 183, 1671 (1959).

5) R. S. Lehle, J. C. Robb, *J. Gas Chromatog.*, 5, 89 (1967).

6) C. E. R. Jones, A. F. Moyles, *Nature*, 191, 663 (1961).

7) A. Barlow, R. S. Lehle, J. C. Robb, *Polymer*, 2, 27 (1961).

フィラメント法の分解装置のうち、市販されている前者の装置を用いて、これまで述べてきた二次反応を抑制し、もとの化合物と対応性のあるしかも再現性のよいパイログラムを得るために、熱分解装置内の試料ホルダーを改良し、また試料のフィルム厚さを変えて結果を比較検討した。その結果、従来の加熱炉型の熱分解装置を用いても、試料をできる限り薄いフィルム状（あるいは微粉末状）にして、熱容量のできるだけ小さい針状のホルダー（粉末の場合は微小皿状のホルダー）で保持して、不活性キャリアガスを流しながら適正な温度で瞬間的な熱分解を行えば、二次分解を抑制し、もとの化合物の構造と対応性のある、しかも再現性のよいパイログラムが得られることがたしかめられたので報告する。また著者らはこの方法を他の高分子化合物に応用しかなりよい結果を得ているがこれらは別に報告する。

2 実 験

2.1 試 料

ポリスチレン (St) は熱分解のさい、モノマー生成率が高いが、一方ポリアクリロニトリル (AN) はモノマー生成率は低いことが知られている。この実験では両者のランダム共重合体を用いて、それらの熱分解の条件を変化させて、それぞれのモノマー、それらの誘導体、および種々の二次反応生成物の生成率の変化を調べた。用いた共重合体は素素の元素分析の結果では St (71 wt%), AN (29 wt%) の組成のもので、試料ペレットをアルミ箔に包んで加熱プレスで、210°C、1分間処理して、18, 60, 140, 300, および 430 μ の5段階の厚さのフィルムにして用いた。

2.2 熱分解装置とガスクロマトグラフィーの条件

熱分解装置は市販の柳本製作所製の GP-1000 を用いた。

その構造は図1に示す。この装置は加熱炉型のもので、電気炉の中心に設置された石英管 (10 mm ϕ $\times$ 136 mm) 中でキャリアガスを流しながら熱分解を行なうもので、石英管の一端はガスクロマトグラフの入口に直結されている。石英管の加熱中心部へ試料を挿入するホルダーは市販のものでは図2の (C) に示すステンレス製のものであるが、これはホルダーの先端部分だけでも 1.38 g もあり、熱容量が大きいため、均一な瞬間分解という点からは問題がある。

そこで著者らは図2の (A), (B) に示す、木綿針をガラス棒に封じたもの (A), および粉末試料用には木綿針の先に白金の微小皿を銀ろう付けしたもの (B) を作製して、(C) のものと比較した。(A) の針は重量 35 mg, (B) の白金皿は 100 mg 程度である。

ガスクロマトグラフはダブルフレイムイオン化検出器のついた柳本製作所製の GCG-550 F 型を用いた。ガスクロマトグラフィーの条件は次のようである。

図1 熱分解装置

A: 試料挿入棒, B: 熱分解炉ヒーター, C: プレカットヒーター

図2 熱分解ホルダー

(A): 針, (B): 白金製微小皿, (C): ステンレス製微小皿
a: ガラス棒, b: 木綿棒, c: 白金 (厚さ 0.1 mm), d: ステンレス筒 (厚さ 0.5 mm)

分離カラム: 銅パイプ (3 mm i.d. $\times$ 2 m)

充填物: 10% アビエソングリッス L を含浸させたダイヤソリッド L (80~100 メッシュ)

カラム温度: 50~250°C (16°C/min 昇温) 以後 250°C 恒温

キャリアガス: N_2 0.85 kg/cm² (カラム入口圧) (50°C で 35 ml/min)

水素フレイム: H_2 30 ml/min, 空気 0.9 l/min

試料量: 0.1~0.3 mg

熱分解温度: 510~720°C

3 結果と考察

3.1 熱分解生成物の同定

アクリロニトリル-スチレン共重合体および単独重合体であるポリアクリロニトリル、ポリスチレンの熱分解温度 580°C におけるパイログラムをそれぞれ図3, 4, 5 に示す。試料は共重合体およびポリアクリロニトリルは 18 μ のフィルム状のものを用い、試料ホルダーは図2の (A) の針を用いた。ポリスチレンはランダム共重合体中のスチレンセグメントが短いことと対応させるため分子量 900 ($\approx$ 9 量体) のものを用いた。このポリスチレンはフィルム状にすることは困難であったので、粉末状のものについて図2の (B) の白金の微小皿を用いて分解を行なった。パイロ

図 4 ポリアクリロニトリルのパイログラム

図 5 ポリスチレンのパイログラム

グラムの各ピークの同定および推定はこれら三つのパイログラムの比較、純粋物質の添加、同族体の沸点-保持時間の関係、およびトラップした熱分解生成物のマススペクトルを用いて行なった。

アビエゾングリース L のカラムは極性が小さく、同族体では、ほぼ沸点順にピークが出現することから、AN のパイログラムに現われる未同定のピーク 9, 9' をアクリロニトリルの同族体であるとし、カラム温度を 100°C の一定温度に保って得たパイログラムのアクリロニトリル、メタクロトニトリルおよび、イソクロトニトリルの保持時間の対数値と、それぞれの沸点の値の関係を外挿して沸点を推定した。一方 St のパイログラムに現われる未同定のピークについては、いずれもスチレンの誘導体であると考え、50~250°C (160°C/min) の昇温で得られたパイログラムと、同一条件下で得られた既知化合物の混合試料のガスクロマトグラムの比較から得た図 6 に示す沸点と保持時間の関係から沸点を推定した。表 1 に共重合体のパイログラムの同定物質および推定物質をまとめて示す。

3・2 試料ホルダーの熱容量と分解温度

図 2 の (A), (B) および (C) に示した試料ホルダーは先端部分は鋼鉄製および白金製であり、市販のもの (C) は著しく大きな熱容量をもっているが、試作した (A), (B) はいずれも (C) に比べて 1/10 あるいはそれ以下の重量である。したがって 0.1~0.3 mg 程度の高分子化合物の試料を保持して電気炉の加熱部分に挿入したとき、(C) のものではまずホルダーの金属部分が予熱されるのに一定の熱量と時間が必要とされ、したがってホルダ

図 6 クロマトグラムの保持時間と沸点の関係

○, ●: PS の分解生成物 (○: 同定物質, ●: 未同定物質)

△: 既知炭化水素 (a: ナフタリン, b: ジフェニルメタン, c: アセナフテン, d: フェナントレン)

図中の数字は表 1 のピーク No. と同じ

表 1 パイログラムの各ピークの同定 (推定) と沸点

ピーク No.	同定物質(推定物質)	沸 点 (°C)	同定(推定)物質の出所
1	エチレン+プロピレン		S
2	アクリロニトリル	77~79	A
3	メタクロトニトリル	91.5	A
4	イソクロトニトリル	107~108	A
5	ベンゼン	80.3	S
6	トルエン	110.8	S
7	エチルベンゼン	136.2	S
8	スチレン	145.8	S
9, 9'	未 同 定	(139~143)	A
10	α -メチルスチレン	167~170	S
11	β -メチルスチレン	176~177	S
12	(ブチルベンゼン)	(180~190)	S
13	未 同 定		A
14	(ペンチルベンゼン)	(200~210)	S
15	未 同 定		A-S
16	"	(220~230)	S
17	"		A-S
18	"		A-S
19	ジフェニルプロパン およびジフェニル タン同族体	(270~280)	S
20	未 同 定		A-S
21	スチレン 2 量体	(290~320)	S

() は推定物質および推定沸点を示す。

S: ポリスチレンに起因するもの。

A: ポリアクリロニトリルに起因するもの。

A-S: 共重合体に特有なもの。

図 7 試料温度の時間変化に及ぼす試料ホルダーの熱容量の効果

$T_3 > T_2 > T_1$ = 電気炉の設定温度

(a): ホルダー (C) の場合, (b): ホルダー (A), (B) の場合

ーに保持されている高分子化合物は図 7 の (a) に示すような温度-時間変化することが予想される。そのため電気炉の設定温度が高い場合 (T_3)、試料が設定温度まで上昇するのにかなりの時

間がかかり、分解が不均一となったり、二次分解反応がより起こりやすい結果をまねく。電気炉の設定温度を上げて行くと設定温度にまで到達する時間は長くなる。一般に高分子の分解にあまり高い温度を用いると、ランダムな C-C 結合の開裂が優勢となり、もとの分子構造と対応した分解生成物が生じにくくなるため、温度上昇にはおのずから限界がある。一方、熱容量の小さいホルダーの場合には図 7 の (b) に示すように非常に短時間で電気炉の設定温度まで試料が加熱される。特に薄いフィルムの試料をホルダー (A) の針にさして挿入した場合にはほとんどホルダーの熱容量を無視することができる。したがって試料を均一に加熱分解し、二次分解をかなり抑制することが可能であると考察えられる。

そこでこの 3 種類のホルダーについて、各種の分解温度 (電気炉の設定温度) における共重合体試料の熱分解物の生成率^{*2}を調べた。ホルダー (A), (B) の場合、550°C 以下ではホルダーに未分解物が残留し、パイログラム上の低沸点物のピークがブロードになる。一方ホルダー (C) の場合、この未分解物の残る現象は 100°C 高い 650°C までみられ、ホルダーの熱容量の大きさが影響していることがわかる。したがってホルダー (A), (B) については 580~740°C、ホルダー (C) については 660~740°C について検討した。分解生成物はそれぞれのモノマーであるスチレン (a) とアクリロニトリル (b)、およびモノマーの二次反応物 (c) であるトルエン、 α -メチルスチレンおよびメタクロトニトリル (β -メチルスチレン、イソクロトニトリルは量的に少ないのでその他に含めた) およびその他 (d) の 4 種類に分けて表 2 に示した。試料は 18 μ の薄いフィルム状の共重合体約 0.1 mg を用いた。生成率の値は 3 回の測定結果の平均値である。

スチレンの生成率およびアクリロニトリルの生成率は 580, 660, 740°C の分解温度ではあまり変化しない。しかしながらモノマーの二次反応物 (c) はいずれも分解温度とともに増大の傾向にある。またモノマー生成率が低いとされているアクリロニトリルではいずれの温度の場合でも、ホルダー (A)、次にホルダー (B) が良い結果を示している。これらの結果から二次分解を抑制して、試料を均一分解するにはホルダー (A), (B) がホルダー (C) よりもかなり優れていることがわかる。

表 2 熱分解物の生成率の試料ホルダーおよび分解温度による変化

分解温度 (°C)	ホルダー	熱分解物の生成率 (wt%)			
		a	b	c	d
		スチレン	アクリロニトリル	メタクロトニトリル、トルエン、 α -メチルスチレン	その他
580	A	51.7	23.4	5.4	19.5
	B	54.1	19.0	5.2	21.7
	C	—	—	—	—
660	A	51.0	25.2	7.4	16.4
	B	50.7	22.7	7.3	19.0
	C	55.7	17.4	7.6	19.3
740	A	52.2	21.9	14.1	11.8
	B	53.1	20.0	12.6	14.3
	C	50.8	18.8	13.4	17.0

*2 パイログラムに現われたスチレン 2 量体までの生成物について感度補正を行ない、全重量を 100% としたときの相対生成率。

表 3 St-AN 共重合体の組成分析結果

分解温度 (°C)	ホルダー	相 対 (wt%)	
		スチレン	アクリロニトリル
660	A	67.0	33.0
	B	69.1	30.9
	C	76.2	23.8
740	A	70.5	29.5
	B	72.5	27.5
	C	73.1	26.9

組成分析を簡単に行なうために、パイログラム上に現われるピークのうち、スチレンとアクリロニトリルの二つのみ注目した場合の分析結果を表 3 に示す。

元素分析の結果は、スチレン：アクリロニトリル=71：29 (相対 wt%) であるから、(A) あるいは (B) のホルダーを用いれば、他の二次分解生成物のピークを無視してもかなりの精度で組成分析が可能であるが、一方ホルダー (C) では一般にアクリロニトリルが低い値に出る傾向があることがわかる。

3.3 熱分解の再現性とフィルム厚さの影響

次に、この熱分解の再現性をそれぞれのホルダーについて試料フィルムの厚さを 18~430 μ の間で変化させて検討した。熱分解温度はホルダー (A), (B) の場合は 580°C、ホルダー (C) の場合は 660°C を用いた。各試料について得られた 3 回測定の生成率の値の範囲 (range) はそれぞれ (A) の場合 0.4~1.8%、(B) の場合 0.7~1.9%、(C) の場合 0.2~5.7% で、(A), (B) では大差なく、再現性はかなり良いといえる。(C) を用いた場合には異常値を生ずることがあった。フィルム厚さの影響は検討した 18~430 μ の間では薄いほどスチレンの生成率が高くなり、二次反応生成物も少なくなることがわかった。しかしながらアクリロニトリルの生成率は逆にフィルムが厚いほど、わずかではあるが上昇し、一方共重合物に特有な分解生成物であるピーク 15, 17 (図 3 および表 1 を参照) の生成率が低下する現象が観察された。この現象は先に述べた熱分解温度を高くするとアクリロニトリルの生成率が若干上昇する現象とあわせて目下検討中であるが、ポリアクリロニトリルセグメントからのモノマー生成がかなり複雑な過程を経ていることが考えられる。例えば一次分解による生成機構、およびまずピーク 15, 17 のようなアクリロニトリルとスチレンの両者の混成化合物と推定されるものになってから、再びこれらが分解されてアクリロニトリルを生ずる機構とが競合して、分解温度が高くなったり、試料フィルムが厚くなったりすると後者の機構がより多く関与して、アクリロニトリルの生成率が上昇することが推定される。

全体としては試料フィルムの厚さの影響はアクリロニトリル-スチレン共重合体では予想したほどに顕著ではなかった。これは実験に用いた電気炉は 300~500 W で使用され、供給されている熱量はホルダーの熱容量さえ小さければ、かなり厚いフィルムでも試料中の温度勾配を無視しうるほど迅速に加熱するに十分であり、フィラメント法などのような熱供給量の小さい分解装置の場合に見られる顕著なフィルム厚さによる影響は観察されないことが一因として考えられる。しかしながらこの点については今後、さらに多くの別の高分子化合物についての検討を行なって結論すべきであろう。