

熱分解ガスクロマトグラフィー による合成高分子化合物の分析

藤 田 桂 一, 水 城 勝 美*

高周波誘導加熱装置を用い、数種の合成高分子化合物の熱分解ガスクロマトグラフィーによる分析を検討した。

アクリル酸エステル系ポリマーでは、熱分解温度と分解生成物の関係及び混合ポリマーを熱分解した場合のカラム充てん剤による分解生成物の分離効果を検討した。

耐衝撃性ポリスチレンについては、その中のブタジエン成分の定量分析を行う目的で、熱分解の再現性について検討した。その結果、標準偏差 0.03~0.05 及び変動係数 6~8%の値が得られた。

発泡性ポリスチレンについては、熱分解ガスクロマトグラフィーを利用することにより、ポリマー中の低分子炭化水素系発泡剤の確認が容易であることを知った。

ポリプロピレン・エチレン系ポリマーについては、プロピレンホモポリマー及びポリプロピレンを含む混合ポリマーの熱分解で生成する特徴ピークの一つが2, 4-ジメチル-1-ヘプテンであることを GC-Mass によって確認した。また、エチレンプロピレンゴムのようなランダム共重合物には、このピークはほとんど認められないことを知った。

イオン交換樹脂については、その基体ポリマー及び交換基の種類を鑑別するのにこの熱分解ガスクロマトグラフィーが役立つことがわかった。

1 緒 言

合成高分子化合物の構造分析及その組成分析に熱分解ガスクロマトグラフィーを応用することは、非常に有益なことであり、この種の分析に関する多くの報告^{1)~7)}もなされている。この熱分解ガスクロマトグラフィーの重要な部分をなしている熱分解装置も最近いろいろと改良、開発され、従来から広く使用されてきた加熱炉法、フィラメント加熱法のほかに、最近では高周波誘導加熱法 (curie point heating method) が採用されるようになってきた。この装置は、極めて短時間に分解温度に到達し、その温度の保持も精度よく行いうるため、再現性が良く、二次反応の生成物も少なく、優れた熱分解装置であるといわれている。

筆者らは、この高周波誘導加熱分解装置を利用し、数種の合成高分子化合物について熱分解ガスクロマトグラフィーを行ったので、その結果をまとめた。

アクリル酸エステル系ポリマーについては、フィラメント加熱法、加熱炉法による熱分解ガスクロマトグラフィーの報告^{8)~10)}がなされているが、筆者らは各種のアクリル酸エステル系ポリマーを合成し、その熱分解ガスクロマトグラフィーを行って、充てん剤の種類による熱分解生成物の分離能及び熱分解温度と熱分解生成物の関係を検討し、これ等のポリマーを使用した商品の分析にこの方法を利用した。

スチレン・ブタジエン系ポリマー中のブタジエン成分の定量分析には、赤外吸収スペクトル法¹¹⁾が広く利用されてきたが、熱分解ガスクロマトグラフィーによる方法¹²⁾は操作も簡単であり、赤外吸収スペクトル法ではスチレンの吸収と重なって定量が難しいシス1, 4ブタジエン成分も、他のブタジエン成分との含量として求めることができる。今回は耐衝撃性ポリスチレン中のブタジエン成分の定量にこの方法を応用し、特にその再現性について検討した。

発泡性ポリスチレン中に含まれる発泡剤の分析に熱分解ガスクロマトグラフィーを利用する報告はあまりみら

* 大蔵省関税中央分析所 千葉県松戸市岩瀬 531

れないが、これも、熱分解ガスクロマトグラフィーを利用することにより、発泡剤として使用されている揮発性炭化水素の有無及びその種類を容易に知ることが可能であり、また、その量については試料の乾燥減量から求めることができる。

エチレン・プロピレン系ポリマーについては、多くの研究者によってそのパイログラムが求められている^{13)~15)}。しかし、ポリプロピレン及びポリエチレン・ポリプロピレン混合ポリマーにみられる強い1本の特徴ピークについては余り解析がなされていない。またこのピークは、エチレン・プロピレンゴムの熱分解生成物の中にはほとんどみることができない。筆者らはこのピークのマススペクトルを測定し、解析を行った。その結果は、この種ポリマーのマイクロ構造を解析するに有用であると考えられる。

イオン交換樹脂の熱分解ガスクロマトグラフィーについては、個々のものについて若干の報告^{16)~19)}がなされているが、筆者らは各種イオン交換樹脂について熱分解ガスクロマトグラフィーを行い、ベースとなるポリマーの構造及び交換基の種類を同定する方法を検討した。

2 実 験

2・1 装置

- (1) 高周波誘導加熱装置：日本分析工業 JHP2 形
- (2) ガスクロマトグラフ：柳本 5DH 形
- (3) ガスクロマトグラフ：島津 GC-5A 形
- (4) デジタルインテグレーター：島津 ITG-2A 形
- (注) アクリル酸エステル系ポリマーの分析には柳本ガスクロマトグラフを使用し、他のポリマーの分析には島津ガスクロマトグラフを使用した。

2・2 試料

- (1) 試薬
 - a アクリル酸メチル (東京化成工業)
 - b アクリル酸エチル (")
 - c メタクリル酸メチル (")
 - d メタクリル酸エチル (")
 - e n-ブチルアルコール (和光純薬)
- (2) アクリル酸エステル系ポリマー
 - a ポリアクリル酸メチル
 - b ポリアクリル酸エチル
 - c ポリアクリル酸n-ブチル
 - d ポリメタクリル酸メチル
 - e ポリメタクリル酸エチル

f ポリメタクリル酸イソブチル

g Heveaplus MG 49 及び MG 30

(天然ゴムとメタクリル酸メチルのグラフト共重合物)

h 接着反射テープ

試料 a, b, c, e は筆者らが下記の方法により合成したものであり、d, f は東京化成工業から試薬として購入したものである。

[合成法]

小型の三口フラスコにかく拌機とコンデンサーと温度計をとりつける。そのフラスコに40mlの水と0.5gのエマールO(ラウリルスルホン酸ソーダ)と0.005gの過硫酸アンモンを入れる。溶液をかく拌し、20gの蒸留精製したアクリル酸エステルを注加する。反応容器を80~90℃に加熱する。30分その温度に保ち、重合を完結する。乳化液を水蒸気蒸留を行ってモノマーを除去し、これを2倍量の5%熱食塩水中へゆくりと注ぐ、ポリマーは細かく分散して粒子状に沈殿する。

アクリル酸ブチルは重合が進みにくいので、過硫酸アンモンの量を増加し、反応時間を長くした。

(3) 耐衝撃性ポリスチレン (Polysar Plastics Inc.)

(4) 発泡性ポリスチレン (積水化学株式会社)

発泡剤としてプロパン2%, ブタン5%を含んだものと及びペンタン8~9%含んだ2種の試料を使用した。

(5) エチレン・プロピレン系重合物

a ポリプロピレン (Hercules Corp.)

b ポリエチレン (Union Carbide Plastics Co.,)

c EPDM (Uniroyal Inc.)

d Thermoplastic Rubber* (Uniroyal Inc.)

※EPDM/ポリプロピレン 混合ポリマー

(6) イオン交換樹脂

a スチレン・ジビニルベンゼン系イオン交換樹脂

Amberlite IR-124 (カチオン交換樹脂)

Diaion SA-100 (アニオン交換樹脂)

Amberlite IRA-425 (アニオン交換樹脂)

b フェノール・ホルムアルデヒド系イオン交換樹脂

Duolite C-3 (カチオン交換樹脂)

Duolite A-7 (アニオン交換樹脂)

c メタクリル酸・ジビニルベンゼン系イオン交換樹脂

Diaion WK-11 (カチオン交換樹脂)

d エポキシ樹脂系イオン交換樹脂

Duolite A-30B (アニオン交換樹脂)

2・3 実験方法

高周波加熱誘導装置の加熱部分の図は Fig.1 であり、

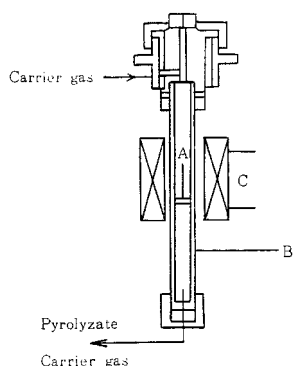


Fig.1 Pyrolyzer

- A : Sample
B : Quartz tube
C : Induction coil

図の中の石英試料管を取り出し、その中に試料を入れる。試料は幅1cm 長さ約3cm, 厚さ0.05mmのFe-Ni-Co合金ホイルに約0.5mg乗せ、ホイルを三つ折にたたみ、試料をその中に包み込む、スパチュラでホイルを強く圧して、ホイルと試料の接触を良くする。これを石英試料管内に入れ、一定時間(5~10秒)加熱する。加熱時間はタイマーによって自動的に設定することができる。加熱温度は、ホイルの合金組成によって定まるので適当な温度のものを選べばよい。熱分解装置で発生した分解ガスは、長さ約70cmの保温された導管でガスクロマトグラフに導かれ、分析が行われる。熱分解生成物の成分確認のために、熱分解生成物として予想されるアクリル酸エステル、メタクリル酸エステルモノマー及びn-ブチルアルコールをポリマーと同じ条件で熱分解ガスクロマトグラフィーを行い、その保持時間を求めた。液状試料は、熱分解装置の石英試料管の上端から注射器で注入できるようになっている。

3 結果と考察

3・1 アクリル酸エステル系ポリマーの熱分解ガスクロマトグラフィー

ポリアクリル酸エステルの熱分解では、もとのモノマー成分に分解される以外に、エステルを構成しているアルコールとlight gasを生成する。そしてメチル、エチル、n-ブチルエステルの順にエステル基の炭素数が大きくなるほど、もとのモノマー生成率は、小さくなっていく(Fig.2)。一方、ポリメタクリル酸エステルは、モノ

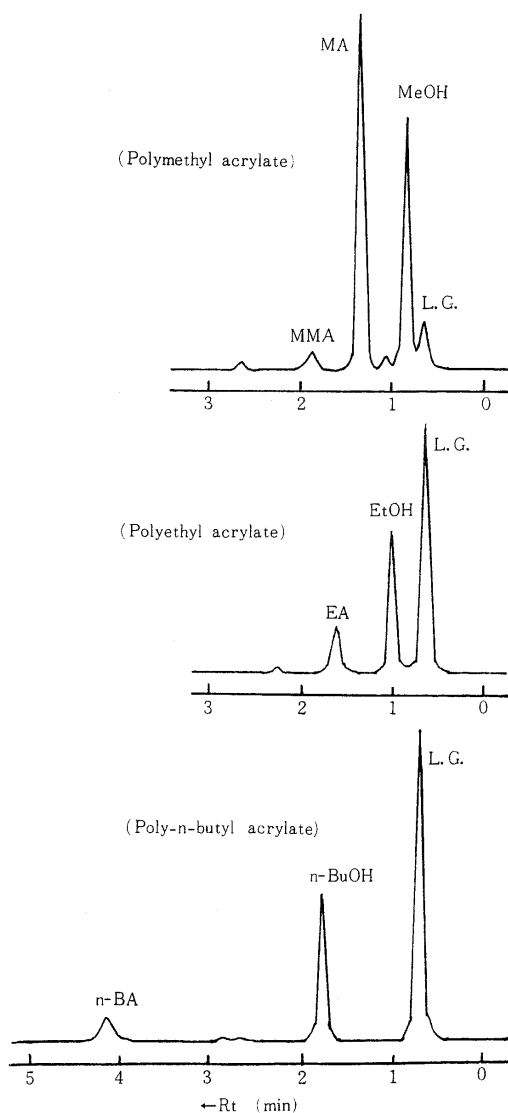


Fig.2 Pyrograms of acrylate polymers

MA : Methyl acrylate MeOH : Methyl alcohol
EA : Ethyl acrylate EtOH : Ethyl alcohol
n-BA : n-Butyl acrylate n-BuOH : n-Butyl alcohol
MMA : Methylmethacrylate L.G. : Light gas
(Above mentioned abbreviations are used in subsequent figures.)
Column packing : Dinonyl phthalate, 10%, 2m
Column temp. : 140°C
Carrier gas : He, 45ml/min
Detector : FID
Pyro. temp. : 590°C
Pyro. time : 5sec

マー成分に分解し易く、モノマーの収率が極めてよい (Fig.3)。メチル、エチル、イソブチルエステルは、いずれも 100%に近い値でモノマーが生成している。

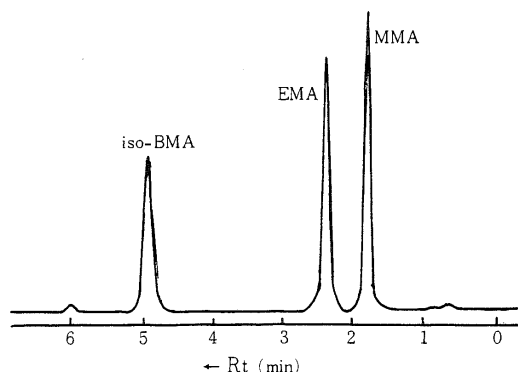


Fig.3 Pyrogram of a mixture from methacrylate polymers

(Polymethyl methacrylate, polyethyl methacrylate, poly-iso-butyl methacrylate)
MMA : Methyl methacrylate
EMA : Ethyl methacrylate
iso-BMA : iso-Butyl methacrylate
Column packing : Dinonyl phthalate, 10%, 2m
Column temp. : 140°C
Carrier gas : He, 45ml/min
Detector : FID
Pyro. temp. : 590°C
Pyro. time : 5 sec

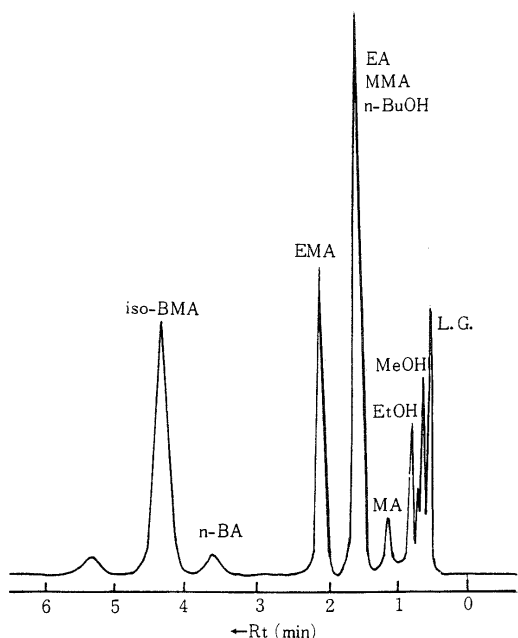


Fig.4 Pyrogram of a mixture from acrylate and methacrylate polymers

(Polymethyl acrylate, polyethyl acrylate, poly-n-butyl acrylate, polymethyl methacrylate, polyethyl methacrylate, poly-iso-butyl methacrylate)
Column packing : Dinonyl phthalate, 10%, 2m
Column temp. : 140°C
Carrier gas : He, 45ml/min
Detector : FID
Pyro. temp. : 590°C
Pyro. time : 5 sec

3・1・1 カラム充てん剤の相違による熱分解生成物の分離効果

ポリアクリル酸エステル及びポリメタクリル酸エステル6種を混合したものを、dinonyl phthalate 10%をカラム充てん剤とした 2m カラムで熱分解ガスクロマトグラフィーを行った。そのパイログラムは Fig.4 である。この場合アクリル酸エチルモノマー、メタクリル酸メチルモノマー及び n-ブチルアルコールは、ピークが重なって分離し難く、1本のピークとして観察されるので、特にこれ等の分解生成物の分離に注目し、二、三の充てん剤についてその分離挙動を検討した。

この目的のためには、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルモノマー及び n-ブチルアルコールを混合して、これを注射器によって石英試料管の液試料注入口より注入し、その分離効果を検討した。

カラム充てん剤として Diethylene glycol succinate を使用した場合には (Fig.5), n-ブチルアルコールは

かなり良く分離したが、アクリル酸エチルとメタクリル酸メチルの分離は難しく、dinonyl phthalate をカラム充てん剤として使用した場合には良く分離していたアクリル酸エチルとメタクリル酸メチルの分離が悪くなる。

カラム充てん剤として PEG 20M を使用した場合には (Fig.6), n-ブチルアルコールの分離は一層良いが、アクリル酸エチルとメタクリル酸メチルはやはり分離し難い。しかし、diethylene glycol succinate 充てん剤で分離が悪かったアクリル酸エチルとメタクリル酸メチルの分離は良くなった。

Silicone DC 550 では、ほかのカラム充てん剤では分離の難しかったアクリル酸エチル、メタクリル酸メチルのピークが比較的良好に分離することがわかった (Fig.7)。

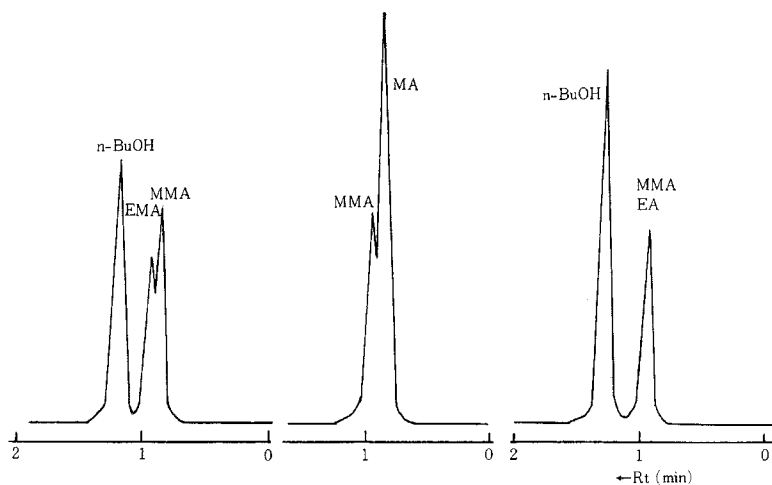


Fig.5 Separation of acrylates, methacrylates and n-butyl alcohol on a diethylene glycol succinate column

Column packing : Diethylene glycol succinate, 5%, 2 m
 Column temp. : 140°C
 Carrier gas : He, 45ml/min
 Detector : FID
 Pyro. temp. : 590°C
 Pyro. time : 5 sec

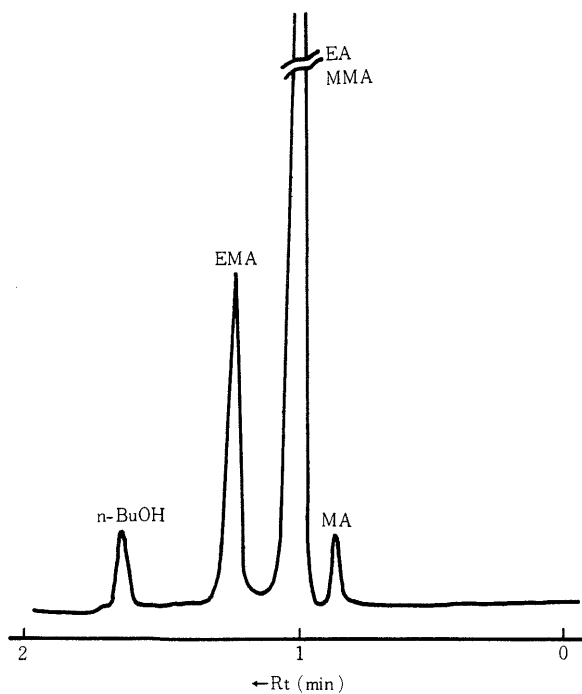


Fig.6 Separation of acrylates, methacrylates and n-butyl alcohol on a PEG 20M column

Column packing : Polyethylene glycol 20M
 5%, 2 m
 Column temp : 140°C
 Carrier gas : He, 45ml/min
 Detector : FID
 Pyro. temp. : 590°C
 Pyro. Time : 5 sec

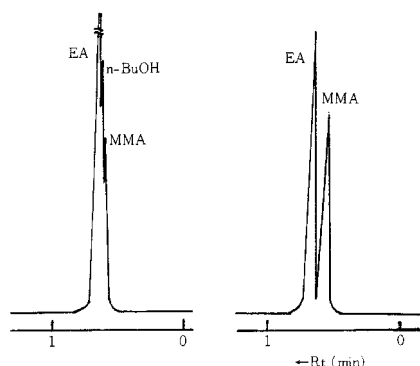


Fig.7 Separation of acrylates, methacrylates and n-butyl alcohol on a silicone DC 550 column

Column packing : Silicone DC 550 5%, 2 m
 Column temp. : 140°C
 Carrier gas : He, 45ml/min
 Detector : FID
 Pyro.temp. : 590°C
 Pyro. time : 5 sec

しかし、*n*-ブチルアルコールが存在すると、このピークがアクリル酸エチルとメタクリル酸メチルの間に現われ、互にピークのすそが重なって分離が少し悪くなる。

このように、ポリアクリル酸エステル系ポリマー数種が存在するときのピークの分離を、一種の充てん剤で行うことには難しい点もあるが、数種の充てん剤を利用し、それぞれのパイログラムの各々のピークの保持時間の相違から、ピークの帰属、ポリマー成分の確認を行えば、一層正確な分析を行うことができる。

3・1・2 熱分解温度と分解生成物の関係

カラム充てん剤として dinonyl phthalate を使用し、ポリアクリル酸エステル3種について、熱分解温度を 485°C, 590°C, 740°C と変えてそのパイログラムを求めた。450°C (分解時間 5 秒) では、試料の分解が不充分でホイル中に試料が残った。

ポリアクリル酸メチルのそれぞれの熱分解温度におけるパイログラム (Fig.8) では、分解温度が高くなるに従ってアクリル酸メチルの生成比率が多くなり、メチルアルコールの生成比率は少くなる。また熱分解温度 740°C まででは、light gas のピークは弱く、その生成比率は余り変らなかった。

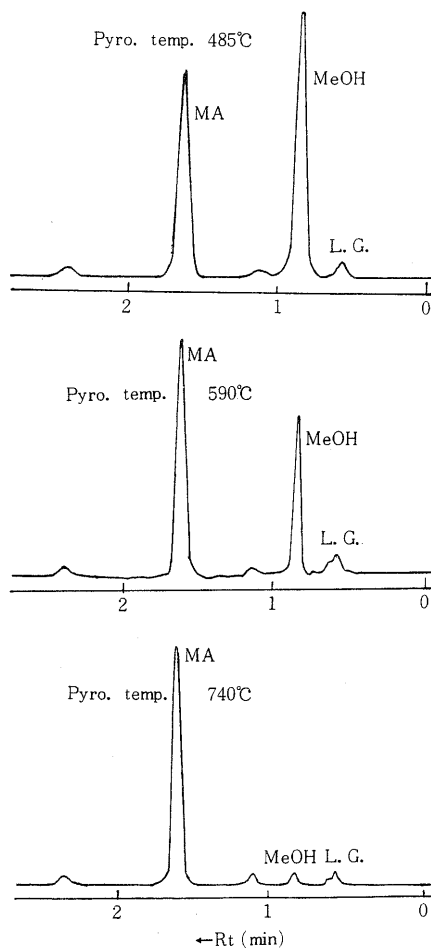


Fig.8 Relationship between pyrolyzates and pyrolysis temperature of polymethyl acrylate

Column packing : Dinonyl phthalate, 10%, 2 m
 Column temp. : 140°C
 Carrier gas : He, 45ml/min
 Detector : FID
 Pyro. temp. : 590°C
 Pyro. time : 5 sec

ポリアクリル酸エチルでは、熱分解温度が高くなるに従い生成する light gas の比率が大きくなり、エチルアルコールの生成量は少なくなる (Fig.9)、アクリル酸エチルモノマーの生成量は、メチルエステルの場合に比較して非常に少なく、分解温度による変化は余りない。

ポリアクリル酸 *n*-ブチルも熱分解温度が高くなるに従って、light gas の生成量が多くなり、*n*-ブチルアルコールの生成量が減少する。アクリル酸 *n*-ブチルの

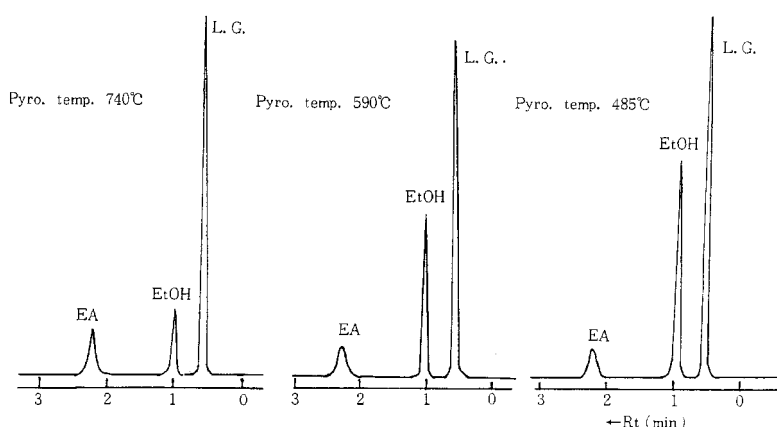


Fig.9 Relationship between pyrolyzate and pyrolysis temperature of polyethyl acrylate

Column packing : Dinonyl phthalate, 10%, 2 m
 Column temp. : 140°C
 Carrier gas : He, 45ml/min
 Detector : FID
 Pyro. temp. : 590°C
 Pyro. time : 5sec

生成量は、どの分解温度においても少なく、その生成量は余り変らない (Fig.10)。

このような結果から、アクリル酸エステル系ポリマーの熱分解温度は、light gas の生成量が比較的少なく、分解が完全に行われ、各分解生成物の特徴的なピークが明瞭のように認められる 500~600°C が適当と考えられる。

3・1・3 アクリル酸エステル系ポリマーを使用したプラスチック製品の分析

[Heveaplus MG 49 及び MG 30]

この製品は、天然ゴムにメタクリル酸メチルを約 49% (MG49) 及び 30% (MG30) グラフト共重合させた商品である。この商品のパイログラムは Fig.11 である。それぞれのピークはポリイソプレンの熱分解生成物のピーク及びメタクリル酸メチルのピークを重ね合わせたものに良く一致している。

Fig.12 は、ポリメタクリル酸メチルとポリイソプレンを種々の割合でクロロホルムに溶解混合し、調製した標準試料 3 点について熱分解ガスクロマトグラフィーを行い、メタクリル酸メチルのピークとイソプレンに相当するピークの面積強度比とメタクリル酸メチル含有量の関係を示したものである。これによって Heveaplus MG 49 及び MG30 のメタクリル酸メチル成分の量を求めると M

G49 では約 51%, MG30 では約 27% の値が得られた。標準試料は単なる物理的混合物であり、Heveaplus はグラフト共重合物であるといった構造上の相違もあるが、ポリマー組成の推定に役立つことがわかる。

[接着反射テープの分析]

この製品は表面に透明なプラスチックの層があり、中間層は白色、下層はかつ色の接着層で、いずれもプラスチック又はゴム状の薄いシートである。この三つの層をそれぞれはぎ取り、熱分解ガスクロマトグラフィーによる分析を行った。その結果 Fig.13 のようなパイログラムが得られた。

表面透明層、中間白色層は、そのパイログラム (Fig.13) にみられるように、ピークの保持時間がポリメタクリル酸メチルと一致し、その他には特別ピークが認められず、この単純な分解機構から考え、この両層はポリメタクリル酸メチルの単一ポリマーと認められる。下層のパイログラムにみられるピークは、メタクリル酸エチルとブタジエン・アクリロニトリル共重合物の熱分解生成物のピークとよく一致し、この層はポリメタクリル酸エチルとブタジエン・アクリロニトリル共重合物の混合物又はメタクリル酸エチル、ブタジエン及びアクリロニトリル三元共重合物のいずれかであることがわかる。このように熱分解ガスクロマトグラフィーは高分子製品の分析、

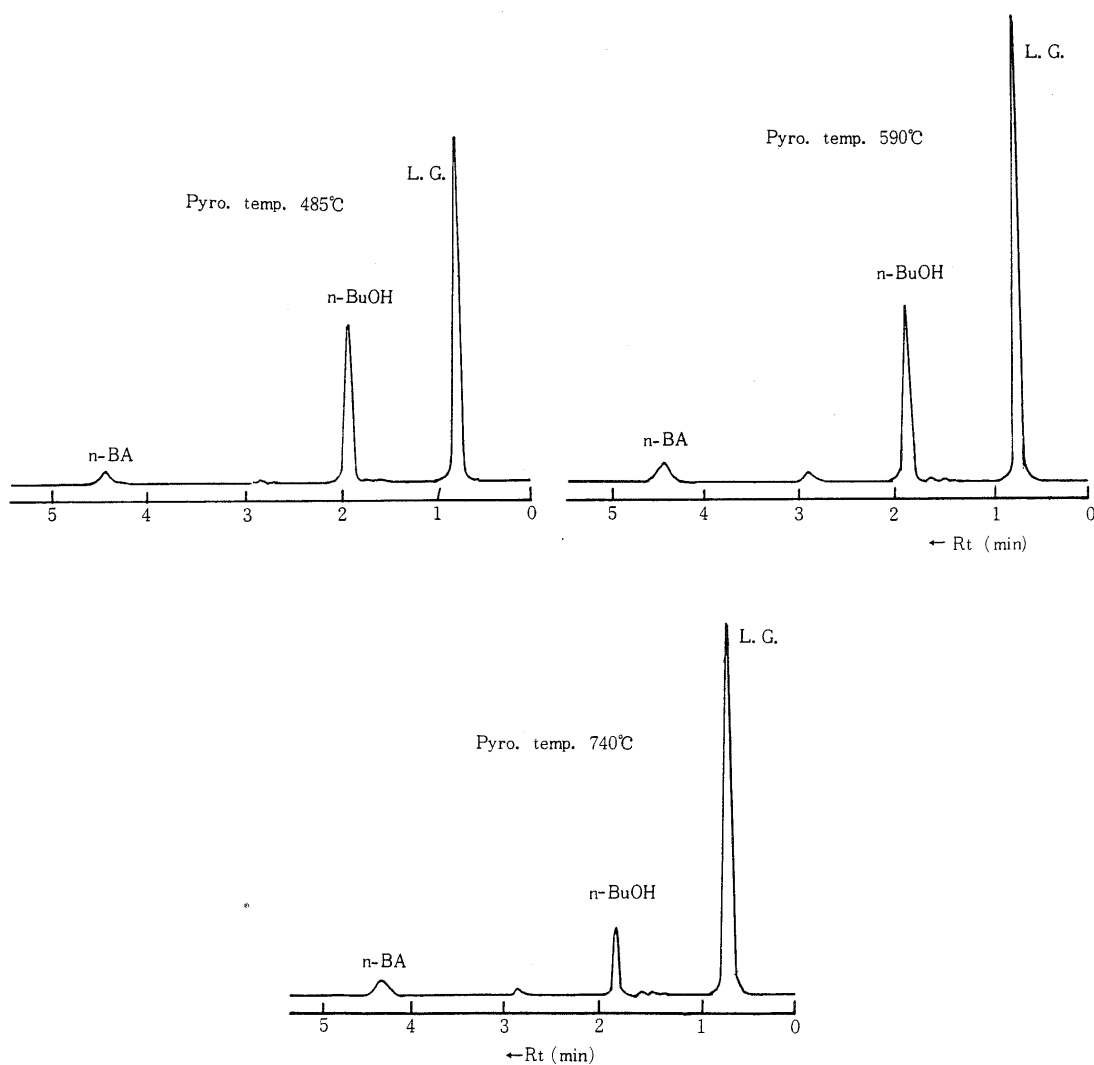


Fig.10 Relationship between pyrolyzate and pyrolysis temperature of poly-n-butyl acrylate

Column packing : Dinonyl phthalate, 10%,
 2m
 Column temp. : 140°C
 Carrier gas : He, 45ml/min
 Detector : FID
 Pyro. Time : 5 sec

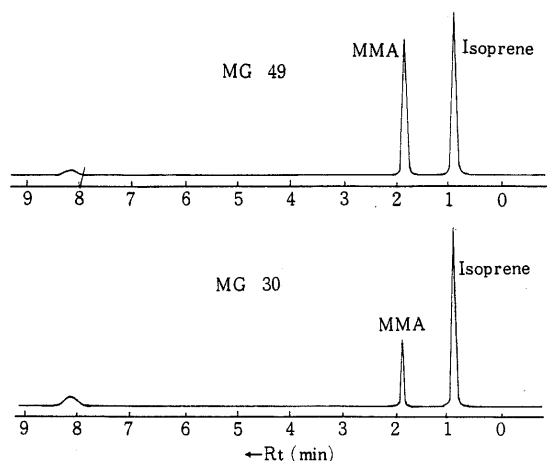


Fig.11 Pyrograms of natural rubber and methyl methacrylate graft copolymer

Column packing : Dinonyl phthalate, 10%,
2m
Column temp. : 140°C
Carrier gas : He, 45ml/min
Detector : FID
Pyro. temp. : 590°C
Pyro. Time : 5 sec

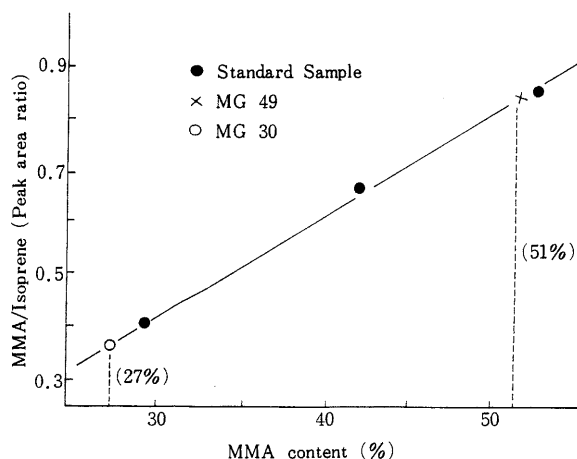


Fig.12 Calibration curve of methyl methacrylate in mixture of natural rubber and methyl methacrylate

特に溶剤に難溶なもの、無機化合物を充てん剤として配合しているものの分析に便利であると思われる。

3・2 耐衝撃性ポリスチレンの熱分解ガスクロマトグラフィー

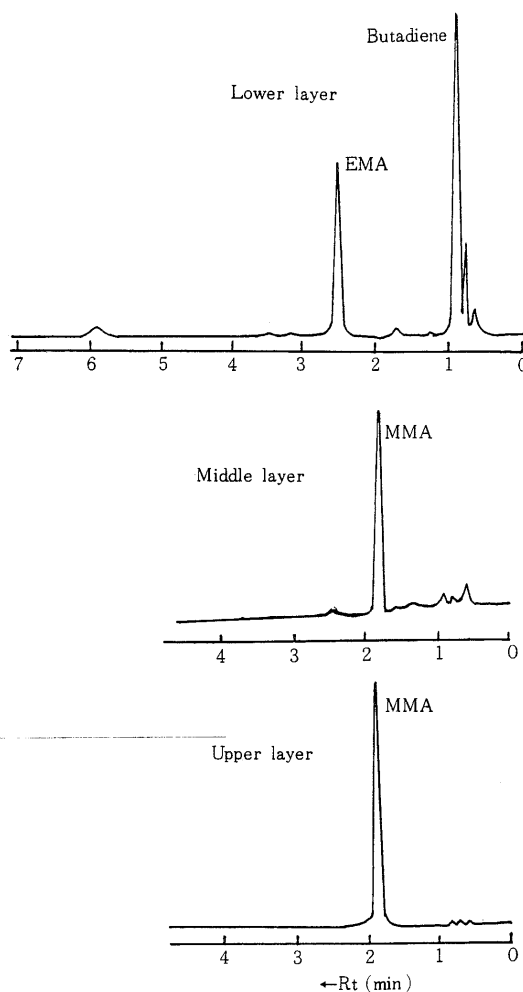


Fig.13 Pyrograms of adhesive tape

Column packing : Dinonyl phthalate, 10%, 2m
Column temp. : 140°C
Carrier gas : He, 45ml/min
Detector : FID
Pyro. temp. : 590°C
Pyro. Time : 5 sec

耐衝撃性ポリスチレン (HIPS) は、初期の段階ではポリスチレンとスチレンブタジエンゴム (SBR) 又はブタジエンゴム (BR) を混合して製造されていたが、最近では、スチレンモノマー中に SBR 又は BR を分散させ、スチレンモノマーを重合させて製造している。この HIPS 製造の際に混合する SBR 中のブタジエン成分又はポリブタジエンが総てトランス 1・4 タイプのものであれば、 965cm^{-1} の不飽和結合による面外振動を利用して、赤外吸収スペクトルから容易にブタジエン成分

を定量することもできるが、耐衝撃性を与えるためにはシス 1・4 ブタジエンのものも使用されている。このような場合には、シス 1・4 ブタジエンポリマーの面外振動吸収がスチレンポリマーの吸収と重なり、赤外吸収スペクトルからブタジエン量を求めることが難しくなる。HIPS の組成分析に熱分解ガスクロマトグラフィーを用いることは、適当な標準試料さえあれば方法が簡便で、極めて有用な方法である。

HIPS のパイログラムは Fig.14 である。ブタジエン

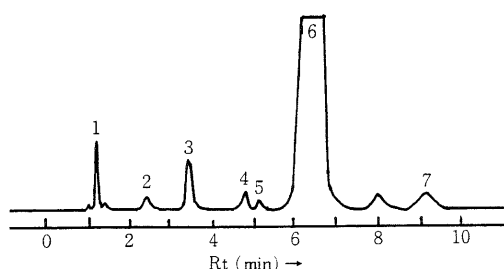


Fig.14 Pyrogram of HIPS

1 C₄ Hydrocarbon 5 Ethyl benzene

2 Benzene 6 Styrene

3 Toluene 7 Methyl toluene

4 C₈ Hydrocarbon

Column packing : SE-30, 20%, 2 m

Column temp. : 110°C

Carrier gas : He, 60ml/min

Detector : FID

Pyro. temp. : 590°C

Pyro.time : 7 sec

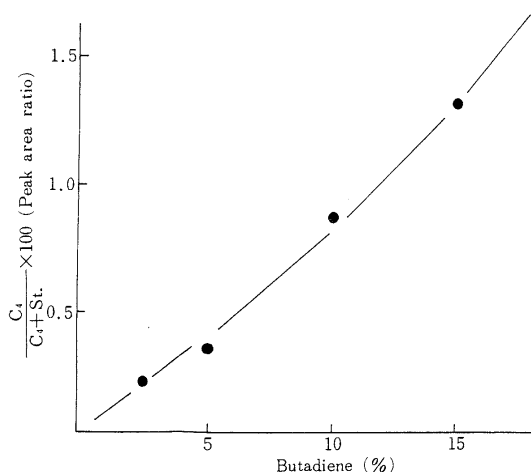


Fig.15 Calibration curve by polybutadiene / polystyrene blend

成分による C₄ ピークとスチレン成分によるピークの面積比は、HIPS 中のブタジエン成分の量と比較的良好な相関関係にあり (Fig.15), その精度 (Table 1) もこの種の分析としては十分活用し得るものといえる。

Table 1 Reproducibility of butadiene peak area ratio when HIPS was pyrolyzed at 590°C

		C ₄ / (C ₄ + Styrene) × 100 (%) ±	
		Sample A	Sample B
Pyrolysis No.	1	0.41	0.73
	2	0.43	0.78
	3	0.50	0.75
	4	0.43	0.68
	5	0.43	0.76
	6	0.40	0.77
σ		0.42	0.76
σ		0.031	0.048
σ% × 100 (%)		7.4	6.6
(%) As butadiene		6	9

※ Peak area ratio

しかし、この方法においても標準試料は必要であり、その調製には問題がある。単なるブレンドポリマーによって作った標準試料では、試料の均質性が悪く、測定の再現性は、あまり良くなかった。これを改善するためには、ブタジエン含有量のわかった、そして類似のミクロ構造をもった HIPS を標準試料として使用することが望ましい。

3・3 発泡性ポリスチレン

発泡性ポリスチレンは、スチレンモノマーを重合させる際に、発泡剤として低級脂肪族炭化水素を含浸させるものと重合したポリスチレンの粒子を水中に分散させて加熱、かく拌、加圧下で発泡剤を吸収させる方法とある。発泡剤としては C₃~C₇ 程度の揮発性炭化水素が用いられ、その含有量は 2~3% の低いものから、9~10% 程度の高いものまである。発泡倍数は、発泡剤含有量 2~3% 程度のもので約 10 倍、5~6% 程度のもので約 50 倍といわれている。

このような発泡性ポリスチレン中の発泡剤含有の有無及び発泡剤の種類は、熱分解ガスクロマトグラフィーによって容易に確認することができる。Fig.16 はプロパン及びブタンを約 7% 含有するものと及びペンタン 8~9% を含む 2 種の発泡性ポリスチレンのパイログラムである。

熱分解温度は 170°C であり、この温度では通常のポリスチレンは全く分解ガスを発生しない。しかし、分解温度を 340°C まで上げるとポリスチレン自身の分解ガスも発生する。

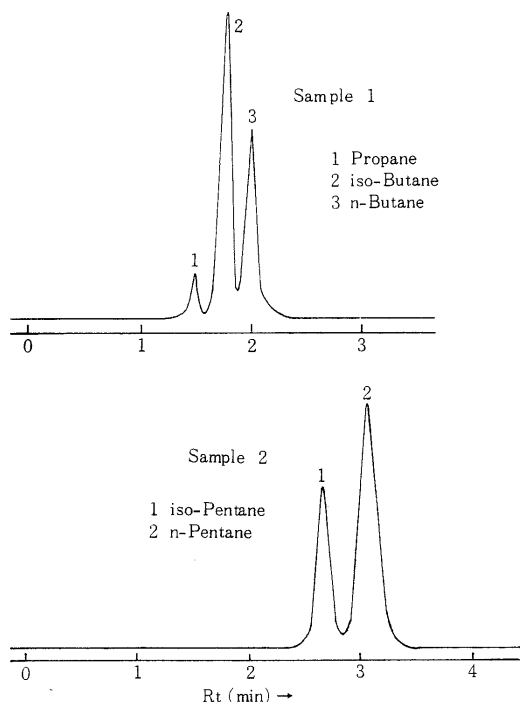


Fig.16 Pyrograms of foaming-in-place polystyrene

Column packing : SE-30, 20%, 2 m
 Column temp. : Room temp.(25°C)
 Carrier gas : He, 55ml/mm
 Detector : FID
 Pyro. temp. : 170°C
 Pyro. time : 20sec

3・4 エチレンプロピレン系ポリマーの熱分解ガスクロマトグラフィー

Fig.17 はエチレン・プロピレン系ポリマーのパイログラムを示している。これ等の系統のポリマーは近似したパイログラムを示すが、ポリプロピレン及びポリブチレンを混合しているポリマーでは、保持時間 20 分付近に特徴的な強いピーク (Fig.17 ピーク A) がみられる。このピークはポリエチレン及びエチレン・プロピレンのランダム共重合体である EPDM (エチレン・プロピレングム) のパイログラムにはほとんどみることができない。また、EPDM とポリプロピレンの混合物 (商品名 Thermoplastic Rubber) でも、ポリプロピレンの含有量に

よってそのピーク強度は異なるが、ポリプロピレンによる特徴ピークが明らかに認められる。

このポリプロピレンの熱分解生成物にみられる特徴ピークの成分を確認するため、ポリプロピレンをナス型フラスコ (容量 30ml) 中で乾留し、留出液について GC-Mass を測定し、ピーク A の化学構造を確認した。

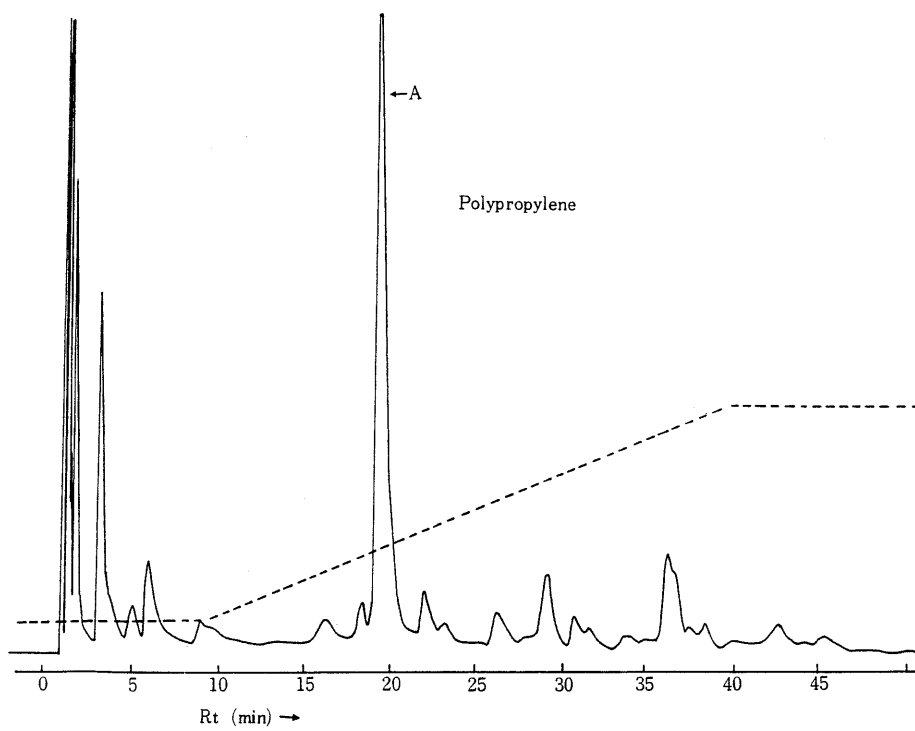
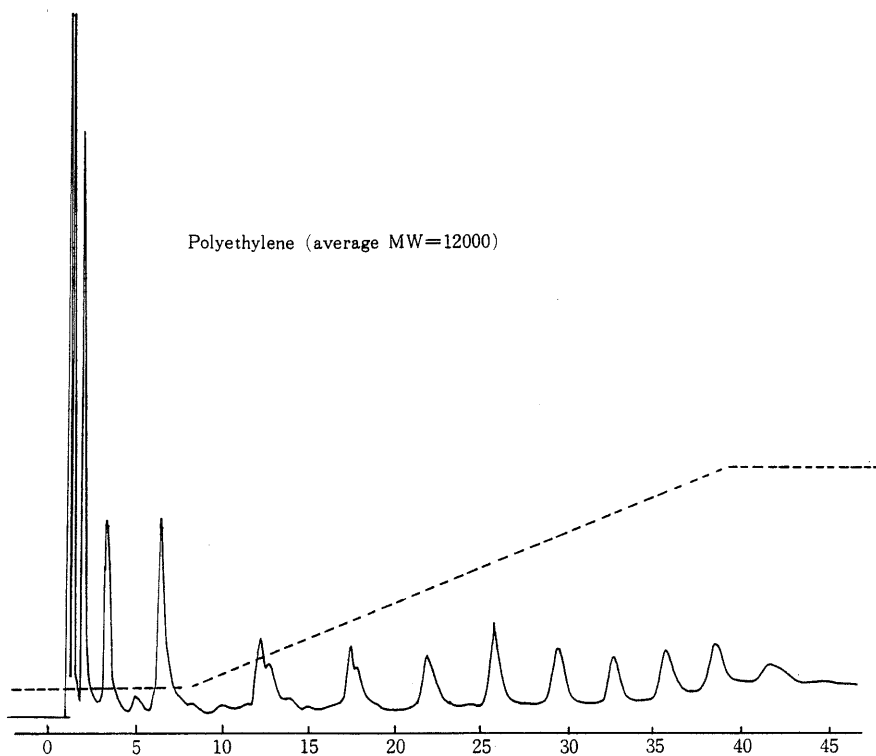
Fig.18 は A ピークのマスマスペクトルであり、Fig.19 はそのフラグメントイオンの帰属を示したものである。これ等の帰属から、ポリプロピレンの熱分解生成物の特徴ピークは、2, 4-ジメチル-1-ヘプテンと認められ、プロピレン連鎖 $\cdots\text{P-P-P}\cdots$ の切断によって生成するものと考えられる。従って、ポリプロピレン、ポリプロピレンを混合したブレンドポリマー、エチレン・プロピレンブロック共重合物には必ずこのピークが現れるはずである。一方、エチレン・プロピレングム (プロピレン含有量 40~60%) のように、エチレンとプロピレンがランダム共重合したようなものでは $\cdots\text{P-P-P}\cdots$ の連鎖が存在しないか又は極めて少なく、ポリプロピレンにみられる特徴ピークはほとんどみられないものと考えられる。

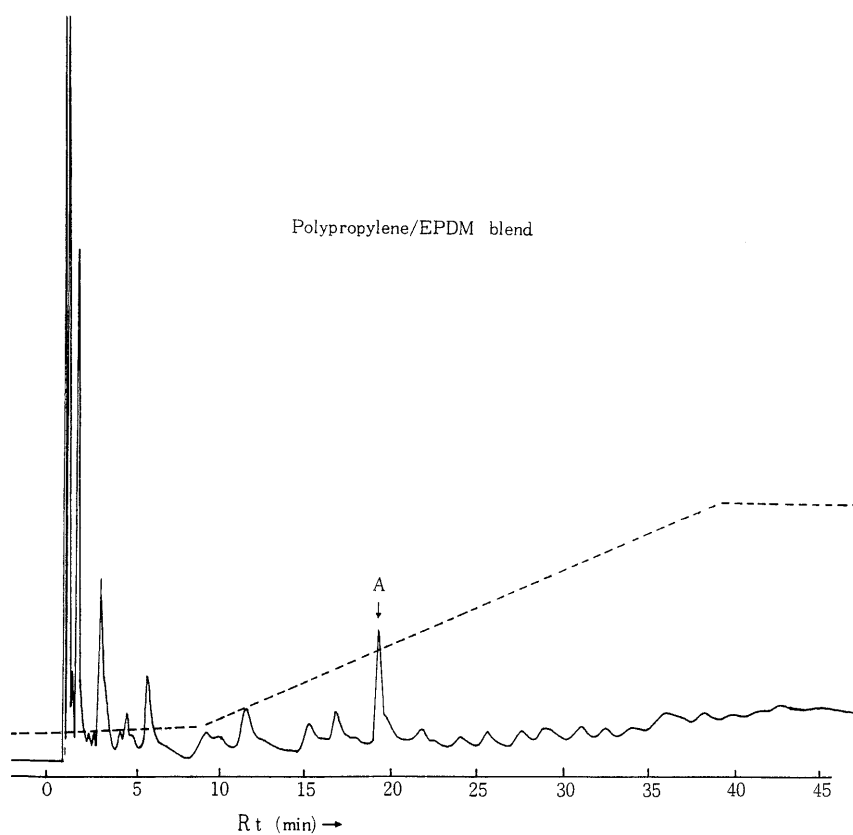
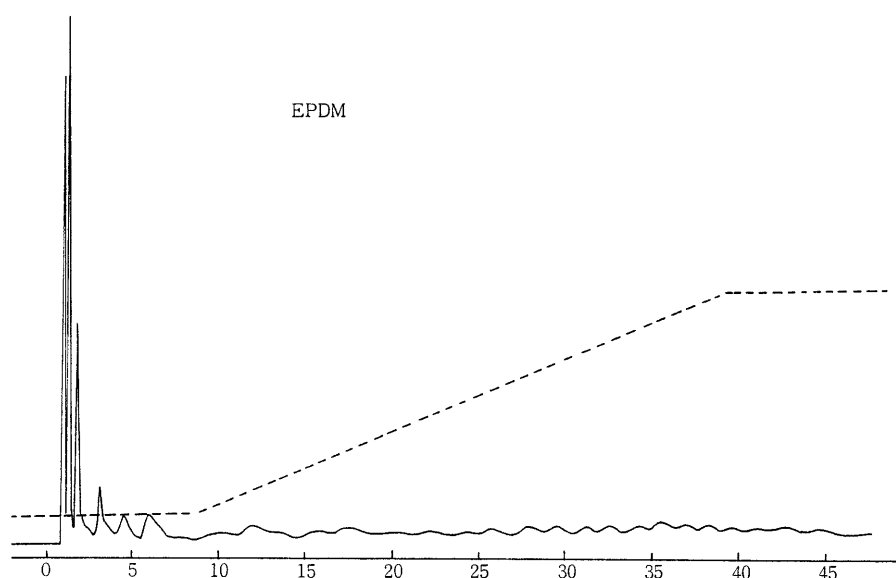
3・5 イオン交換樹脂の熱分解ガスクロマトグラフィー

イオン交換樹脂の熱分解ガスクロマトグラフィーに関する文献は、比較的少ない。筆者らは、各種イオン交換樹脂について熱分解ガスクロマトグラフィーを行った。その結果、それぞれのベースポリマー及び交換基の種類によって特徴的なパイログラムが得られ、それからイオン交換樹脂の種類を確認することも可能であることがわかった。

ポリスチレン系のイオン交換樹脂は、590°C 付近でほとんど完全に分解するが (Fig.20)、フェノール・ホルマリン縮合物系のイオン交換樹脂は熱分解温度が高く 590°C では熱分解が不完全であり、740°C でかなり分解が進み、920°C でほとんど完全に分解する (Fig.21)。

Fig.22 は、各種イオン交換樹脂を 740°C で熱分解したときのパイログラムである。スチレン・ジビニルベンゼン系のものは、スチレン又はスチレン類似化合物によると思われる強いピークが保持時間 20 分付近のところに現れるのが特徴であり、フェノール・ホルマリン縮合物系のもの及びその他のものでは、この付近に、これに相当するような強いピークを持つイオン交換樹脂はみられなかった。また、スチレン・ジビニルベンゼン系のカチオン交換性のものは、保持時間 0~3 分付近の低沸点成分は非常に少ないが、アニオン交換性のものは、この低沸点成分が多い。また、メタクリル酸とジビニルベンゼン





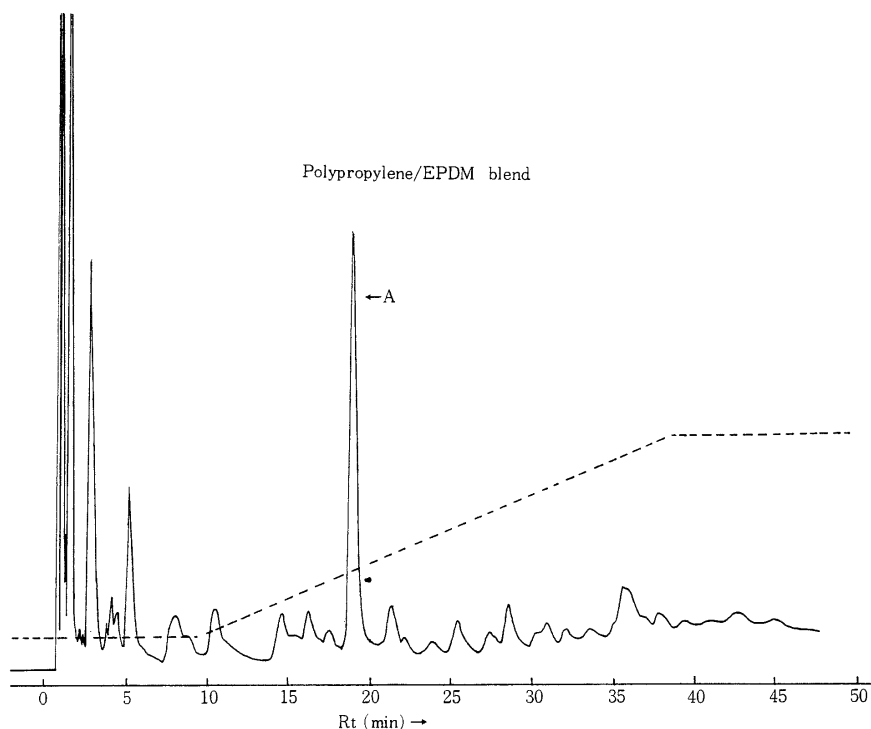


Fig.17 Pyrograms of ethylene and propylene polymers

Column packing : SE-30, 20%, 2 m
 Column temp. : 40→200°C, 5°C/min
 Carrier gas : He, 55ml/min
 Detector : FID
 Pyro. temp. : 590°C
 Pyro. time : 7 sec

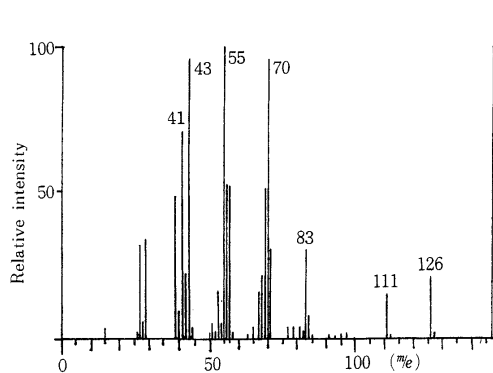


Fig.18 Mass spectrum of the characteristic pyrolyzate of polypropylene

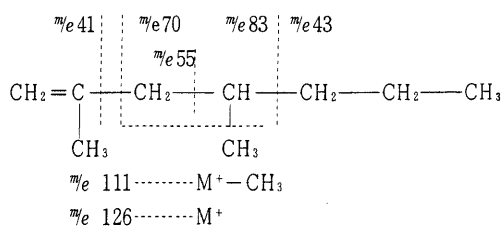


Fig.19 Fragment ion of 2,4-dimethyl-1-heptene

の共重合物を用いたイオン交換樹脂及びエポキシ樹脂をベースポリマーとするイオン交換樹脂のパイログラムも他とは違った特徴的なパイログラムを示す。

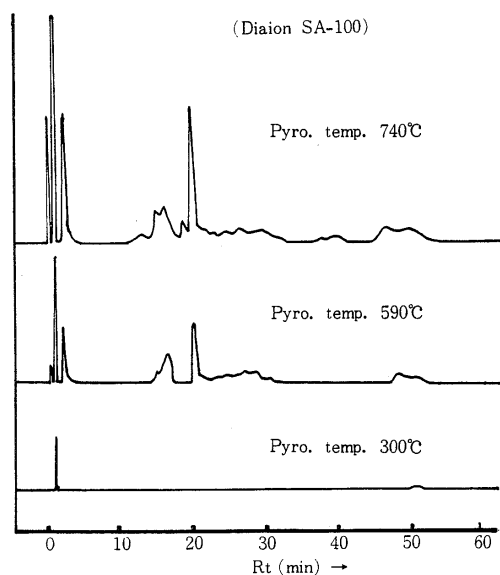


Fig.20 Relationship between pyrolyzates and
Pyrolysis temperature of styrene-divinyl-
benzene ion-exchange resin

Column packing : SE-30, 20%, 2 m
Column temp. : 50→250°C, 5°C/min
Carrier gas : He, 60ml/min
Detector : FID
Pyro. time : 5 sec

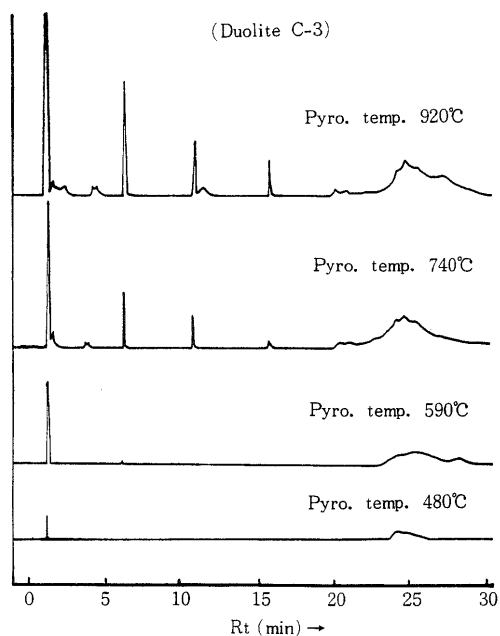
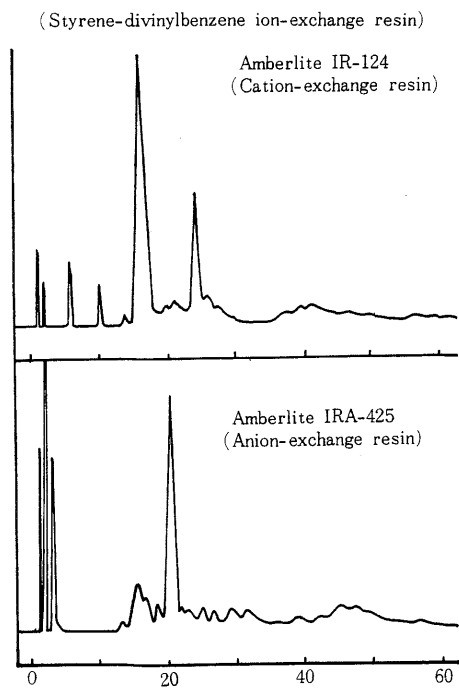
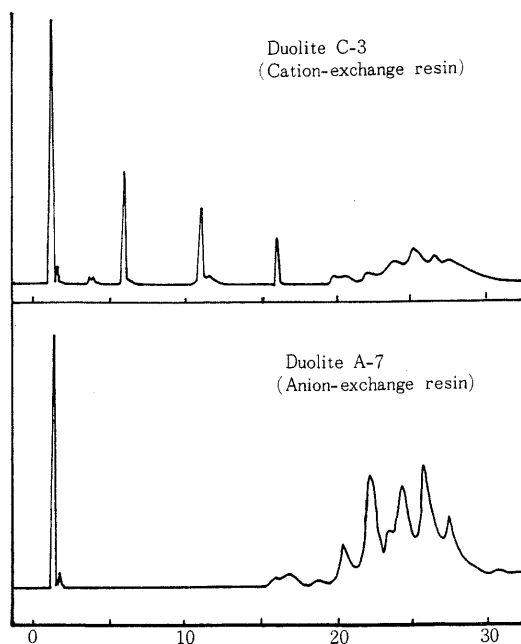


Fig.21 Relationship between pyrolyzates and
pyrolysis temperature of phenol-
formaldehyde ion-exchange resin

Column packing : SE-30, 20%, 2 m
Column temp. : 50→250°C, 5°C/min
Carrier gas : He, 60ml/min
Detector : FID
Pyro. time : 5 sec



(Phenol-formaldehyde ion-exchange resin)



(Methacrylate-divinylbenzene ion-exchange resin)

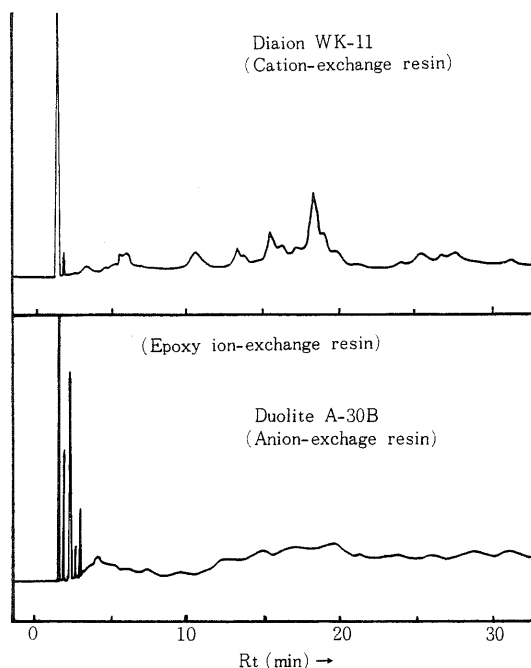


Fig.22 Pyrograms of various ion-exchange resins

Column packing : SE-30, 20%, 2 m
 Column temp. : 50→250°C 5°C/min
 Carrier gas : He, 60ml/min
 Detector : FID
 Pyro. temp. : 740°C
 Pyro. Time : 5 sec

4 結 論

熱分解ガスクロマトグラフィーは、熱分解という反応を利用するため、赤外吸収スペクトル、NMR スペクトルなどでは得られない知見を得ることもでき、高周波誘導加熱装置を用いることによって、操作も簡単になり、パイログラムの再現性も非常にようになった。

筆者らは各種高分子化合物について実験を行ってみたが、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステルでは、熱分解の際の二次反応も少なく、分解生成物の再現性もよく、この種の重合体に他の重合体添加剤などを加えたプラスチック製品の定性、定量分析にこの方法は重要な役割を果たすものと考えられる。スチレン・ブタジエン系のポリマーは、主に定量分析にこの方法が利用されるものと思われ、類似のマイクロ構造を持ったものについては、その測定値の再現性も極めてよいことが確認され、これ等の重合体の組成分析に、今後、本法が大いに利用されていくものと思われる。発泡性ポリスチレン中の発泡剤の分析はこの種のプラスチックに限られたものではなく、他の発泡性プラスチック中の発泡剤の分析のためにも活用できるものと思われ、定性的な分析だけではなく、発泡剤の含有量を同時に推定することも可能ではないかと思われる。プロピレン・エチレン系のポリマーはそのマイクロ構造の相違によってパイログラムも異なってくるが、プロピレンホモポリマーでは必ず1本の特徴的に強いピークが認められる。このピークが2, 4-ジメチル-1-ヘプテンであることを確認したが、これを利用することにより、エチレン・プロピレン系ポリマー中のプロピレンホモポリマー又はプロピレン連鎖を持つ部分の量的関係を知ることもできるのではないかと思われる。イオン交換樹脂もそのベースポリマー及びイオン交換基の種類によって、試料の分解温度やパイログラムが異なってくる。これはイオン交換樹脂の種類の判別に大いに役立つことがわかった。

熱分解ガスクロマトグラフィーの再現性の向上に伴って、これによる高分子化合物の定性及び定量分析が広く行われるようになってきた。特に最近では、ポリマーのマイクロ構造の解析にまで応用されてきている。このことは、その分析法の容易さ、溶剤に難溶のものも同様に分析できるという特徴と、最近では、GC と Mass が直結されて、複雑な分解生成物の同定も容易になってきたということに原因があると考えられる。これによって得られる分解生成物からの新しい知見は、今後の高分子化合物の分析に大きな貢献をなすものと考えられる。

文 献

- 1) H. McCormick : *J. Gas Chromatog.*, **40**, 1 (1969).
- 2) G. M. Brauer : *J. Polym. Sci., Part C*, No.8, 3 (1965).
- 3) B. Groten : *Anal. Chem.*, **36** (7), 1206 (1964).
- 4) K. Ettre and P. F. Varadi : *ibid.*, **35** (1) 69 (1963).
- 5) 奥本忠興, 武内次夫 : 日化, No.1, 71 (1972).

- 6) 益子洋一郎, 越前 昭, 仲尾 敦: 工化, **68** (7), 1206 (1965).
- 7) 舟阪 渡, 池川信夫: “最新ガスクロマトグラフィー〔II〕” 応用編, P. 829~839, 広川書店 (1965).
- 8) E. M. Barrall, R. S. Porter and J. F. Tohnson: *Anal. Chem.*, **35** (1), 73 (1963).
- 9) J. Strassburger, G. M. Brauer, M. Tryon and A. F. Forziat: *ibid.*, **32** (4), 454 (1960).
- 10) E. A. Radell and C. H. Strutz: *ibid.*, **31** (11), 1890 (1959).
- 11) 古川淳二, 鶴田禎二, 川崎明裕: “化学の領域増刊”, 37号, P. 158, 南江堂 (1963).
- 12) F. Armitage: *J. Chromatog. Sci.*, **9**, 245 (1971).
- 13) A. Krishen: *Anal. Chem.*, **44** (3), 494 (1972).
- 14) 武内次夫, 村瀬啓: 工化, **70** (4), 454 (1967).
- 15) 武内次夫, 角五正弘: *ibid.*, **68** (6), 1066 (1965).
- 16) E. Blasius, H. Lohdeund Häusler: *Z. Anal. Chem.*, **264**, 278 (1973).
- 17) T. L. Chang and T. E. Mead: *Anal. Chem.*, **43**, 534 (1971).
- 18) S. Siggia and L. R. Withelock: *ibid.*, **42**, 1719 (1970).
- 19) F. A. Le hmann and G. M. Bauer: *ibid.*, **33**, 673 (1961).

Analysis of Polymers by Pyrolysis-Gas Chromatography

Keiichi FUJITA, Katsumi MIZUKI

Central Customs Laboratory, Ministry of Finance, 531, Iwase, Matsudo-shi, Chiba-ken, Japan

Several polymers were examined by means of pyrolysis gas chromatography using high frequency heating pyrolyzer.

To analyse polyacrylate and polymethacrylate, it was investigated that the relation between the temperature of pyrolysis and the pyrolyzates, and the separation effect of the pyrolyzates on several kinds of column packing. Applying above mentioned results, these plastic products were analysed.

Reproducibility of pyrogram was investigated for the determination of butadiene component in high impact polystyrene. It gave good results with 0.03~0.05 of standard deviation and 6—8% of coefficient of variation.

To analysis the agent in foaming-in-place polystyrene, volatile hydrocarbons used as the foaming agent were easily detected and confirmed by pyrolysis gas chromatography.

On the examination of propylene-ethylene polymers, one characteristic peak in the pyrograms of polypropylene or polymer blend containing polypropylene was observed, and it was confirmed as 2,4-dimethyl-1-heptene by GC-mass spectrometry. The peak was undetected or slightly detected in ethylene-propylene rubber such as ethylene-propylene random copolymers.

For the examination of ion-exchange resins, pyrolysis gas chromatography was very helpful to identify the base polymer and the functional group in ion-exchange resins.

—Received Sep., 14, 1974—